

nitiative zur Förderung einer umweltverträglichen nachhaltigen Ressourcenbewirtschaftung

Ressourcen Management Agentur

Abwasserrelevante Silberstoffströme in Wien

Konkretisierung der Ursachen bzw. Verursacher von Silberemissionen in die Kanalisation und Maßnahmenvorschläge zur Vermeidung

(Projekt AgWin)

Endbericht



nitiative zur Förderung einer umweltverträglichen nachhaltigen Ressourcenbewirtschaftung

Ressourcen Management Agentur

Abwasserrelevante Silberstoffströme in Wien

Konkretisierung der Ursachen bzw. Verursacher von Silberemissionen in die Kanalisation und Maßnahmenvorschläge zur Vermeidung

(Projekt AgWin)

Endbericht

(Vers. 1.7b)

Hans Daxbeck Stefan Neumayer Roman Smutny

Im Auftrag der Magistratsabteilung 22 – Umweltschutz der Stadt Wien

Wien, Dezember 2000



Projektleitung:

Hans Daxbeck

Projektsachbearbeitung:

Hans Daxbeck, Stefan Neumayer, Roman Smutny

Grafische Gestaltung und Layout:

Hans Daxbeck

Impressum:

Ressourcen Management Agentur (RMA) Initiative zur Förderung einer umweltverträglichen nachhaltigen Ressourcenbewirtschaftung

Argentinierstrasse 48/2 A-1040 Wien Tel./Fax: +43 1/913 22 52

Email: rm.agentur@eudoramail.com

Danksagung

Unser besonderer Dank für wichtige Anregungen und Informationen geht an folgende Firmen und Personen (in alphabetischer Reihenfolge):

Agfa-Gaevert GesmbH (Hr. Rijs, Hr. Rojs)

Akademie für den radiologisch-technischen Dienst am AKH (Fr. Dir. Kriegl, Fr. Böck)

Fernwärme Wien GesmbH (Fr. Dr. Papp)

Fuji-Europe in Düsseldorf (Hr. Zauner)

Glaserei Josef Ocko

Illford Imaging GesmbH (Hr. Neugebauer)

Kodak Fotoservice GesmbH (Hr. DI Mögelin, Hr. Häuseler, Hr. Ing. Drobinc, Hr. Ing. Miciak)

MA 22 (Hr. DI Oppenauer, Hr. Novak, Hr. Ing. Kreiner, Fr. Mag. Stocker)

MA 30 (Hr. Ing. Kreyci)

Metasys Umwelttechnik GmbH

Ordination für Radiologie und Ultraschall (Hr. Dr. Mladek)

ÖSTAB AbfallbeseitigungsgesmbH & Co KG

Rethmann Kreislaufwirtschaft Austria GesmbH (Hr. DI Zak)

BK Oberflächentechnik



Summary

In the City of Vienna, the municipal sewage sludge is incinerated in the Fernwärme Wien GmbH - former Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS), and the resulting bottom ash is land-filled. The current silver concentrations of the bottom ash range close to 50 mg/kg DM. The landfill ordinance defines a limit of 50 mg/kg DM of the material for landfilling. Therefore, after 2004 bottom ash with more than 50 mg/kg DM will not be approved for landfilling any longer.

The goal of this project is to provide a silver balance for the City of Vienna, whereby a special attention is paid to those silver loads which flow into the sewerage.

The initial point for this study is the silver load in the sewage sludge (910 kg Ag/a), which has been determined in the main wastewater treatment plant. This silver load is compared with the most important application ranges of goods containing silver. By identifying the central processes of origin and goods, a substantial part of the silver load in the wastewater can be determined (720 kg Ag/a). Considering the interval width, the origin of the total silver load in the sewage sludge can be explained (300 – 1.600 kg Ag/a).

From the results, the following **conclusions** can be drawn:

- The application branch "photo development" determines the silver household of the City of Vienna. Representing a part of 46 % of the total, the printing offices, reproduction institutes, photographic laboratories, radiologists and hospitals prove a substantial influence on the silver load in the wastewater. Because of the high participation of small and medium-size enterprises, measures can be set efficiently only within an industrial sector level and not by concentrating on individual enterprises.
- Out of 851 t fixing baths used annually in Vienna, 72 % (without big finisher) are deposited with release notes and thus conducted to a controlled disposal. The remaining amount of fixing baths is released directly into the sewerage.
- The indirect discharge ordinance (IEV) has not been completely implemented in Vienna yet. At present-day, (status: December 2000) only a third of the enterprises applicable meet their obligatory of registration, and approx. 10 % of the enterprises meet their obligation of monitoring their wastewater data. The indirect discharge register (IEK) has not been issued yet. The data of the IEK and their evaluation represent however an important assessment and control instrument.
- The control of the adherence to the valid limit values applying the wastewater emission ordinance (AEV) is extremely difficult because of the large number of notable indirect dischargers. In housing areas, an unequivocal allocation of the wastewater contents is difficult. Therefore, new methods must be developed and tested allowing for an efficient control of the indirect discharges and ensuring the adherence to the limit values.
- The release note system must be developed further or supplemented. The release note system does not allow for detecting if the waste quantity disposed corresponds to the

Silberbilanz Wien VII

quantity of raw materials used. The collection, respectively the evaluation, of the substance composition of the wastes is at present not possible.

- The silver load in the sewage sludge indicates a falling tendency from 1996 to 1999. This trend is likely to hold on within the next years due to the intensified application of digital technology and, possibly, due to a more efficient collection of photographic waste or the local silver separation. On the other hand, the improved separation system by expanding the main sewage treatment plant Simmering and a possible augmented application of silver in other sectors, e.g. in the water disinfection, may lead to a striking increase of the silver load in the sewage.
- The material flow analysis (MFA) and substance flow analysis (SFA) enable not only an
 efficient control of the current urban metabolism situation but also build the basis for an
 early estimation of possible future effects of new technologies on the entire city. The implementation of a regional material bookkeeping system would facilitate both control and
 monitoring.

The following **recommendations for action** for the City of Vienna are suggested:

Incentives for enterprises (above all for printing offices, radiologists and photographers)
are to be elaborated, in order to stimulate the separate collection of fixing and developer
baths and to promote the use of electrolyse devices with developing machines. The reduction potential of these measures, as an average value, represents one third compared
to the current annual load in the sewage sludge.

The indirect discharge ordinance (IEV) is to be implemented. The enterprises should be subject to adhering to their obligation for registration and monitoring according to IEV.

- In the future, already existing new technologies are to be applied for communicating and data transferring between enterprises and authorities. This way, the enterprises could convey their data more rapidly, more economically, standardised and more simply. The appropriate registers could obtain a high degree of actuality.
- The input-output analysis is already state of the art in waste management. It must be thus applied in a stricter manner in the waste and sewage management in the future. The results of the input-output balances (substance balances) would allow for more realistic data about the actual situation, as presently, to both enterprises and authorities. The practical application of these control mechanisms would strongly reduce the necessity of wastewater measurements. The data of the waste data network could be examined efficiently for their plausibility.

Silberbilanz Wien VIII

Kurzfassung

In der Stadt Wien wird der anfallende Klärschlamm in der Fernwärme Wien GmbH - ehem. Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS) verbrannt und die anfallende Asche deponiert. Die gegenwärtigen Silberkonzentrationen bewegen sich in der Nähe von 50 mg/kg TS Asche. In der Deponieverordnung wird für die Massenabfalldeponie ein Grenzwert von 50 mg/kg TS im Deponiegut festgeschrieben. Aschen mit über 50 mg/kg TS könnten also ab 2004 nicht mehr auf einer Massenabfalldeponie abgelagert werden.

Das Ziel dieses Projektes ist es, eine Silberbilanz für die Stadt Wien zu erstellen, wobei das Hauptaugenmerk auf jene Silberfrachten gelegt wird, welche in das Abwasser gelangen.

Ausgangspunkt der Studie ist die Silberfracht im Klärschlamm (910 kg Ag/a), die in der Hauptkläranlage bestimmt wurde. Dieser Silberfracht werden die wichtigsten Verwendungsbereiche von silberhältigen Gütern gegenübergestellt. Durch Identifizierung der zentralen Herkunftsprozesse und Güter kann ein wesentlicher Teil der gesuchten Silberfracht im Abwasser bestimmt werden (720 kg Ag/a). Unter Berücksichtigung der Bandbreiten kann die Herkunft der gesamten Silberfracht im Klärschlamm beschrieben werden (300 – 1.600 kg Ag/a).

Aus den Ergebnissen können folgende **Schlussfolgerungen** gezogen werden:

- Der Einsatzbereich "Fotoentwicklung" bestimmt den Silberhaushalt der Stadt Wien. Druckereien, Reproanstalten, Fotofachlabors, Radiologen und Krankenhäuser haben mit einem Anteil von 46 % einen wesentlichen Einfluss auf die Silberfracht im Abwasser. Wegen des hohen Anteils an klein- und mittelständischen Unternehmen können Maßnahmen effizient nur auf der Ebene der Branchen gesetzt werden und nicht durch die Konzentration auf einzelne Betriebe.
- Von der jährlich in Wien verbrauchten Menge an Fixierbädern (851 t) werden 72 % (ohne Großfinisher) mit Begleitscheinen entsorgt und damit einer kontrollierten Entsorgung zugeführt. Die restliche Menge wird direkt in die Kanalisation eingeleitet.
- Die Indirekteinleiterverordnung (IEV) wurde in Wien noch nicht umgesetzt. Da bisher (Stand: Dezember 2000) erst etwa ein Drittel der in Frage kommenden Betriebe der Meldepflicht und ca. 10 % der Betriebe der Überwachungspflicht ihrer Abwasserdaten nachgekommen sind, konnte der Indirekteinleiterkataster (IEK) bis heute nicht erstellt werden. Die Daten des IEK und deren Auswertung stellen jedoch ein wichtiges Beurteilungs- und Kontrollinstrument dar.
- Die Kontrolle der Einhaltung der geltenden Grenzwerte It. Abwasseremissionsverordnung (AEV) gestaltet sich wegen der großen Zahl der meldepflichtigen Indirekteinleiter äußerst schwierig. Im Verbund mit Wohnungen ist eine eindeutige Zuordnung von Abwasserinhaltstoffen erschwert. Es müssen deshalb neue Methoden entwickelt und erprobt werden, die eine effiziente Kontrolle der Indirekteinleiter mit einem vertretbaren finanziellen Aufwand ermöglichen und die Einhaltung der Grenzwerte gewährleisten.



- Das Begleitscheinsystem muss weiterentwickelt oder ergänzt werden. Es ist mit dem Begleitscheinsystem nicht möglich festzustellen, ob die entsorgte Abfallmenge auch der Menge des eingesetzten Rohstoffes entspricht. Die Erfassung bzw. Auswertung der stofflichen Zusammensetzung der Abfälle ist zur Zeit nicht möglich.
- Die Silberfracht im Klärschlamm weist von 1996 bis 1999 eine fallende Tendenz auf. Der verstärkte Einsatz digitaler Technik und eventuell eine effizientere Sammlung von Fotoabfällen oder durch Entsilberung vor Ort wird diese Tendenz vermutlich in den nächsten Jahren fortsetzen. Auf der anderen Seite können die verbesserte Abscheideleistung durch den Ausbau der Hauptkläranlage Simmering und ein möglicher verstärkter zukünftiger Einsatz von Silber in neuen Bereichen, wie z.B. in der Wasserdesinfektion, zu einer markanten Erhöhung der Silberfracht im Klärschlamm führen.
- Der Einsatz von Güter- und Stoffbilanzen ermöglicht nicht nur eine effiziente Kontrolle der IST-Situation des Stoffhaushaltes einer Stadt sondern bildet auch die Grundlage für eine frühzeitige Abschätzung möglicher zukünftiger Auswirkungen von neuen Technologien für die gesamte Stadt. Die Implementierung eines regionalen Stoffbuchhaltungssystems würde sowohl eine Kontrolle als auch ein Monitoring erleichtern.

Folgende **Handlungsempfehlungen** für die Stadt Wien werden vorgeschlagen:

- Es sollen Anreize für Unternehmen (v.a. Druckereien, Radiologen und Fotografen) geschaffen werden, um die getrennte Sammlung von Fixier- und Entwicklerbäder zu forcieren und den Einsatz von Elektrolysegeräten bei Entwicklungsmaschinen zu fördern. Das Reduktionspotential dieser Maßnahmen liegt im Durchschnitt bei einem Drittel der jährlich Fracht im Klärschlamm.
- Die Bestimmungen der Indirekteinleiterverordnung (IEV) sollen umgesetzt werden. Die Unternehmen sind auf die Einhaltung der Melde- und Überwachungspflicht laut IEV zu drängen.
- Zukünftig sollen bereits vorhandene neue Technologien zur Kommunikation und Datenübertragung zwischen den Unternehmen und den Behörden eingesetzt werden. Auf diese Weise könnten die Unternehmen die zu meldenden Daten rascher, kostengünstiger, normiert und einfacher übermitteln und die entsprechenden Kataster könnten einen sehr hohen Aktualisierungsgrad erzielen.
- Die in der Abfallwirtschaft bereits dem Stand der Technik entsprechende Input-Output-Analyse muss zukünftig verstärkt in der Abfall- und Abwasserwirtschaft eingesetzt werden. Sowohl das Unternehmen als auch die Behörde würden mit Hilfe von Input-Output-Bilanzen (Stoffbilanzen) realistischere Werte über die tatsächliche Situation erhalten, als dies gegenwärtig der Fall ist. Die praktische Anwendung dieser Kontrollmechanismen würde die Notwendigkeit beispielsweise von Abwassermessungen stark reduzieren. Die Daten des Abfalldatenverbundes könnten effizient auf ihre Plausibilität geprüft werden.



Inhaltsverzeichnis

VII113599
13599
1 5 9 10
1 5 9 10
3 5 9 10
5 9 10
9 9 10
9 10
10
11
17
17
18
19
20
21
21
21
21
22
22
24
27
27
29
33
35



5.3		Behandl	ung von fotografischen Abfällen	42
		5.3.1	Sammlung von fotografischen Abfällen	42
		5.3.2	Aufarbeitung von fotografischen Abfällen	43
	5.4	Galvanik	<	45
		5.4.1	Belegung von Spiegeln	45
		5.4.2	Metallveredelung	46
		5.4.3	Berechnung der Silberfrachten durch galvanische Prozesse	47
	5.5	Wasserd	desinfektion mittels Silber-Ionen (Silberung)	49
		5.5.1	Das Tarn-Pure™-Verfahren	49
		5.5.1.1	Funktionsweise der Tarn-Pure Anlage	49
		5.5.1.2	Annahmen für die Abschätzung des Silbereintrags	50
		5.5.1.3	Möglicher Silbereintrag durch das Tarn-Pure™-Verfahren	51
	5.6	Silberniti	rat als Haarfärbemittel	51
	5.7	Reinigur	ng von Silberbestecken und anderen Gebrauchsgegenständen	52
	5.8	Amalgan	n in der Dentaltechnik	52
	5.9	Kanalisation und Abwasserbehandlung		55
		5.9.1	Kanalisation	55
		5.9.2	Silbereintrag durch Regenwasser	56
		5.9.3	Hauptkläranlage (HKA) Wien-Simmering	58
		5.9.4	Wirbelschichtofen	59
		5.9.4.1	Ganglinie der Silberkonzentrationen 1999	60
		5.9.4.2	Ganglinie der Silberkonzentrationen 1996-1999	61
6			DLOGIEN UND IHRE AUSWIRKUNGEN AUF DEN	65
	6.1		nche	
		6.1.1	Die Digitalfotografie	
		6.1.2	Silbergehalt in Filmen	
	6.2	Druckere	ei	66
	6.3	Radiolog	ŋie	66
		6.3.1	Einsatz digitaler Verfahren bei Aufnahmen mit Röntgenstrah- lung	66
		6.3.1.1	Digitale Lumineszenz Radiografie (DLR)	
		6.3.1.2	Digitale Selen Technik	
		6.3.1.3	Flachbild Detektor	
		6.3.2	Verfahren zur Herstellung von Bildern ohne Silberemissio- nen ins Abwasser	



		6.3.2.1	Fotothermografie	69
		6.3.2.2	Adherografie	70
		6.3.2.3	Direkte Thermografie	70
		6.3.2.4	Mikrokapsel Verfahren	71
		6.3.3	Notwendige Infrastruktur für die Benützung digitaler Systeme im medizinischen Bereich	71
		6.3.4	Zusammenfassung, mögliche Reduktion des Silbereintrags in der Radiologie	71
	6.4	Tendenz	zen im Filmverbrauch	72
7	RESU	LTATE		73
	7.1	Teilsyste	em "Industrie, Gewerbe, Dienstleistung und Konsum"	73
	7.2		em "Abfallwirtschaft"	
	7.3	-	em "Abwasserwirtschaft"	
	7.4		samtsystem "Einzugsgebiet der HKA Simmering"	
	7.5	Mögliche	e zukünftige Entwicklung ausgewählter Silberflüsse	81
	7.6			
	7.7	•	ortung der Fragestellungen	
		7.7.1	Welche Güter und Prozesse sind hauptverantwortlich?	
		7.7.2	Kommt es bei der Entsorgung von Fotochemikalien zu Emissionen?	
		7.7.3	Stimmt der Input mit der Silberfracht im Abwasser überein?	
		7.7.4	Welche Maßnahmen können getroffen werden, um die Silberfracht zu reduzieren?	87
		7.7.5	Welche Bedeutung haben alternative Verfahren?	87
		7.7.6	Wie ist die geltende Rechtslage zu beurteilen?	88
8	SCHL	USSFOL	GERUNGEN	89
9	HAND	LUNGSE	MPFEHLUNGEN FÜR DIE STADT WIEN	93
10	ZUSA	MMENFA	SSUNG	95
	10.1	Zielsetzu	ung	95
			sches Vorgehen	
			e	
	10.4	Schlussf	folgerungen	99
			gsempfehlungen für die Stadt Wien	
11	I LITER	ATURVE	RZEICHNIS	103

Inhaltsverzeichnis



NG		109
Silberko	nzentrationen in Klärschlamm und Wirbelschichtasche	109
12.1.1	Messwerte Klärschlamm	109
12.1.2	Messwerte Wirbelschichtasche	113
12.1.3	Ganglinien der Silberkonzentration in Klärschlamm und Wirbelschichtasche	114
Filmfläc	hen und Flächengewichte	115
Verbrau	ch an Fotomaterialien in Österreich	116
Abfallda	tenverbund	116
Abwass	erreinigungsanlagen	117
Silbereir	ntrag durch Wasserdesinfektion	118
Laborbe	ericht der MA22	119
Auswert	ungen der Analysen	123
	Silberko 12.1.1 12.1.2 12.1.3 Filmfläc Verbrau Abfallda Abwass Silbereii Laborbe	12.1.2 Messwerte Wirbelschichtasche

1 Einleitung

Die Fernwärme Wien GmbH - ehem. Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS) ist mit der Tatsache konfrontiert, dass die abgeschiedenen Aschen aus der Klärschlammverbrennung einen hohen Silbergehalt aufweisen. Die gegenwärtigen Silberkonzentrationen bewegen sich in der Nähe von 50 mg/kg TS Asche. In der Deponieverordnung wird für die Massenabfalldeponie ein Grenzwert von 50 mg/kg TS im Deponiegut festgeschrieben. Güter mit Silbergehalten über 50 mg/kg TS könnten also ab 2004 nicht mehr auf einer Massenabfalldeponie abgelagert werden.

Bevor ein alternatives Ablagerungsszenario entworfen wird, sollte geklärt werden, woher diese Emissionen resultieren, ob und mit welchem Aufwand sie reduzier- bzw. vermeidbar sind und wie sie sich in den nächsten Jahren entwickeln könnten.

Es stellen sich daher die Fragen: Woher kommt das Silber, werden die gesetzlichen Vorschriften eingehalten und gibt es Möglichkeiten den Silberfluss in das Abwasser zu reduzieren? Daran anschließend können entsprechende Steuerungsmaßnahmen getroffen werden.

Der überwiegende Teil der in Wien anfallenden Abwässer wird in der Hauptkläranlage Wien Simmering behandelt. Dabei wird die Anlage derzeit mit ca. 3,4 Mio. Einwohnerwerten (EW) belastet. Bei der Reinigung von 186 Mio. m³ Abwasser fielen im Jahr 1997 66.099 t TS Klärschlamm an. Dieser Schlamm wird von 5,7 % TS auf 33 % TS entwässert und durch die benachbarte Fernwärme Wien (ehem. Entsorgungsbetrieben Simmering - EbS) in zwei Wirbelschichtöfen verbrannt. Die dabei entstehende Asche wird in einem Elektrofilter abgeschieden und nach einer Aufbereitung in der Behandlungsanlage für Verbrennungsrückstände der MA48 als Deponiebaustoff auf der Deponie Rautenweg eingesetzt.

Wie gelangt das Silber ins Abwasser?

Der fotografische Bereich steht im Mittelpunkt der Betrachtungen. Silber kommt dort in Form von löslichen Salzen zum Einsatz. Als Silberhalogenid bildet es die lichtempfindliche Schicht des Fotomaterials. Durch die Ausarbeitung wird das Silber, bei schwarz-weiß Filmen teilweise, bei Farbfilmen vollständig, ausgewaschen.

Im Branchenkonzept "Fotografische Abfälle und Abwässer in Österreich" wird errechnet, dass österreichweit 65 % der Fotochemikalien keiner ordnungsgemäßen Entsorgung zugeführt werden und es wird die Zielsetzung formuliert, dass bis zum Jahr 2000 etwa 90 % dieser Abwässer einer geregelten Entsorgung zugeführt werden sollten. In einer weiteren Studie ergab eine Gegenüberstellung von eingekauften und entsorgten Mengen an Entwicklern und Fixierern Fehlmengen von über 50 % gegenüber dem Einkauf.

Während kleinere Anlagen in der Regel abwasserfrei betrieben werden (dann benötigen sie keine Genehmigung nach Gewerberecht), können größere Anlagen die Einleitung von Teilströmen in die Kanalisation genehmigt bekommen, wenn die entsprechenden Grenzwerte eingehalten werden. Dies gilt insbesondere für die Spülwässer dieser Anlagen. Auch bei korrekter Entsorgung der konzentrierten Fotochemikalien kann es zu einer Verschleppung von Silber über die Spülwässer in das Abwasser kommen. Diese Spülwässer können unter Einhaltung eines Grenzwertes von 0,5 mg Ag/l (Kanalgrenzwertverordnung) in die Kanalisation eingeleitet werden.



Bevor jedoch entsprechende organisatorische, technische oder technologische Maßnahmen gesetzt werden können, ist es notwendig, jene Bereiche, Branchen oder Betriebe zu identifizieren welche die Hauptverursacher der Silberfracht im Abwasser sein können.



2 Zielsetzung und Fragestellungen

Das Ziel dieses Projektes ist es, eine Silberbilanz für die Stadt Wien zu erstellen, wobei das Hauptaugenmerk auf jene Silberfrachten gelegt wird, welche in das Abwasser gelangen.

Die Silberbilanz stellt die Grundlage für ein Entsorgungs- bzw. Recyclingkonzept, unter besonderer Berücksichtigung der Herkunftsprozesse, dar. Neben der Erfassung des Silberhaushaltes der Stadt Wien sollen Möglichkeiten der Steuerung ausgewählter Verursacher (sowohl Branchen als auch Güter) evaluiert werden, mit dem Ziel die Silberfracht im Abwasser zu reduzieren.

Die zu beantwortenden Fragen sind:

- 1. Welches sind die zentralen Herkunftsprozesse für Silberfrachten im Abwasser? Welche Güter sind hauptverantwortlich für die Silberfrachten im Abwasser?
- 2. Kommt es bei ordnungsgemäßer Entsorgung von Fotochemikalien durch den Anwender, bzw. bei der Aufarbeitung durch den Entsorger zu Emissionen? Können die großen Fehlmengen einer unsachgemäßen Entsorgung zugeschrieben werden, oder werden sie durch den Prozessablauf bedingt (Spülwasser, Verdunstung)?
- 3. Stimmt der errechnete Input mit den Frachten im Abwasser übereinein? Wenn nein, können mögliche auftretende Lücken geschlossen werden? Sind die Silberfrachten im Klärschlamm aus dem Vergleich des Inputs und der Fracht im Abwasser erklärbar? Gibt es andere Möglichkeiten eines Eintrags von Silber in die ARA bzw. in die EbS?
- 4. Welche kurz- und mittelfristigen Maßnahmen können getroffen werden, um die Silberfracht im Abwasser zu reduzieren?
- 5. Welche Bedeutung können alternative, silberfreie Verfahren (Digitalfotografie) bzw. alternative Entsorgungstechnologien (Inline-Elektrolyse) für den Silbereintrag haben?
- 6. Wie ist der derzeitige Stand im Hinblick auf die geltende Rechtslage zu beurteilen?





3 Geltende gesetzliche Rahmenbedingungen

Wasserrechtsgesetz 1959

Im Wasserrechtsgesetz 1959 (WRG 1959) wird der Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft beauftragt, Grenzwerte für Abwasserinhaltsstoffe per Verordnung festzulegen. In diesen Verordnungen sind auch die Verfahren zur Bestimmung der Grenzwerte anzugeben und es werden die Rahmenbedingungen bei einer Indirekteinleitung von Abwässern festgelegt. Weiters wird der Minister mit dem Erlass von Verordnungen zur genaueren Regelung der Indirekteinleitung ermächtigt [BGBI II 215, 1959]¹.

Allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentliche Kanalisationen (AAEV)

Diese Verordnung wurden auf Grundlage des WRG 1959 vom Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft erlassen. Sie behandelt die Grundsätze der Abwasserbehandlung, die Anforderungen an die Abwasserbehandlung, die allgemeinen Grenzwerte für Abwasseremissionen und Regelungen für die Überwachung der Grenzwerte. Weiters werden jene Herkunftsbereiche aufgezählt, für die mittels gesonderter Verordnungen spezielle Grenzwerte definiert werden. Für jene Messwerte für die in diesen spezifischen Verordnungen keine Grenzwerte definiert sind, gelten die allgemeinen Grenzwerte

Für dieses Projekt sind die folgenden spezifischen Verordnungen relevant:

Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Abwasserreinigungsanlagen für Siedlungsgebiete (1. AEV für kommunales Abwasser)

Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus grafische oder fotografische Prozesse anwendenden Betrieben

Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Betrieben zur Behandlung und Beschichtung von metallischen Oberflächen

Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Laboratorien (AEV Laboratorien)

Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Krankenanstalten, Pflegeanstalten, Kuranstalten und Heilbädern (AEV für den medizinischen Bereich)

Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Herstellung und Weiterverarbeitung von Edelmetallen sowie aus der Herstellung von Quecksilbermetall (AEV Edelmetalle und Quecksilber)

Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der physikalischchemischen oder biologischen Abfallbehandlung (AEV Abfallbehandlung)

Die Grenzwerte für Betriebe die sich mit der Aufarbeitung von fotografischen Bädern beschäftigen, sind in der Verordnung für grafische oder fotografische Prozesse anwendende Betriebe zu finden. Sollte in der spezifischen Verordnung kein Grenzwert definiert sein, so gilt der Grenzwert der AAEV.

Silberbilanz Wien 5

-

¹ §33b Abs. 3,4,5,7 und § 32b



In den oben angeführten Verordnungen werden für die Silberkonzentrationen im Abwasser die folgenden Grenzwerte festgelegt:

Taballa O 1. Oilbananaann anta in dana	A b
Tabelle 3-1: Silbergrenzwerte in den A	Anwasseremissionsveroraniinaen
rabbile o 1: Chborgronzworte in den 7	10 Waccor Chinecion Cret Chanangen

Verordnung	Grenzwert für bei Einleitung in eine	
AAEV		0,1 mg/l
AEV für kommunales Abwasser		k.A.
AEV f. graphische und fotografische Betr.	Druckerei	1,0 mg/l
	Foto- u. Röntgenentwicklung	30 / 50 / 100 mg/m ^{2 (1}
	Fotobadaufarbeitung	0,5 mg/l
AEV f. Betriebe zur Beschichtung v. Oberfl.		0,1 mg/l
AEV Laboratorien		k.A.
AEV für den medizinischen Bereich		0,1 mg/l
AEV Edelmetalle und Quecksilber		0,1 mg/l
AEV Abfallbehandlung		0,1 mg/l

¹⁾ für einen Film- u. Fotopapierverbrauch von mehr als 30.000 m².a / mehr als 1.000 aber unter 30.000 m².a / weniger als 1.000 m².a

Für Zahnärzte und Dentisten ist in der AEV für den medizinischen Bereich nur ein Grenzwert für Quecksilber (Hg) von 0,1 mg/l angegeben. Quecksilber ist zwar nicht Gegenstand dieser Studie, jedoch wird es in der Dentaltechnik in Verbindung mit Silber als festes Amalgam eingesetzt. Der Hg-Grenzwert gilt für Abwässer die im wesentlichen von einem Behandlungsplatz mit Amalgamanfall stammen, unabhängig von der tatsächlichen Beladung, als eingehalten, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt werden:

- Das Abwasser wird über einen Amalgamabscheider geleitet, der 95 % des Amalgams abscheidet
- Die Abscheideleistung von 95 % muss vor dem erstmaligen Einbau und danach in regelmäßigen Abständen von max. 5 Jahren von einem Sachverständigen überprüft werden
- Die Wartung muss regelmäßig von einem Fachbetrieb durchgeführt werden und die Aufzeichnungen bezüglich der Wartung und der Entsorgung des Räumgutes sind jährlich der Wasserrechtsbehörde vorzulegen.

Indirekteinleiterverordnung (IEV)

Diese VO ist 1998 in Kraft getreten. Indirekteinleitung bezeichnet die Einleitung von Abwasser in die wasserrechtlich genehmigte Kanalisation eines anderen. Die IEV regelt welche Indirekteinleitung einer wasserrechtlichen Genehmigung bedarf und sie regelt die Dokumentations-, Mitteilungs- und Überwachungspflichten des Indirekteinleiters und des Kanalisationsbetreibers.

Jede Indirekteinleitung ist vor der ersten Einleitung vom Verursacher dem Kanalisationsunternehmen zu melden. Diese Meldung hat u.a. Angaben über die eingeleiteten Abwassermengen und Stofffrachten zu enthalten. Diese Angaben sind durch Eigen- und Fremdüberwachung zu verifizieren und die Ergebnisse dem Kanalisationsbetreiber in einem Zweijahresrhythmus mitzuteilen. Für bestehende Indirekteinleitungen hat die Meldung an den Kanalisationsbetreiber innerhalb eines Jahres nach Inkrafttreten der IEV zu erfolgen. Die Daten der

k.A. = keine Angabe; es gilt der Grenzwert der AAEV



Indirekteinleiter sind vom Kanalisationsbetreiber im Indirekteinleiterkataster zu erfassen. Der Kanalisationsbetreiber ist gegenüber der Wasserrechtsbehörde berichtspflichtig (erstmals 12. 7. 2001). Aufgrund grober Abschätzungen sind bis zum Nov. 2000 etwa ein Drittel der in Frage kommenden Betriebe der Meldepflicht und ca. 10 % der Betriebe der Überwachungspflicht ihrer Abwasserdaten nachgekommen [Kreyci, 2000].

Weiters werden jene Bereiche aufgelistet, die zur Einleitung von Abwässern, unabhängig von der Anzeigenpflicht, in jedem Fall eine wasserrechtliche Genehmigung benötigen. Alle übrigen Betriebe brauchen dann eine wasserrechtliche Genehmigung, wenn sie die angegebenen Schwellenwerte überschreiten. Diese Schwellenwerte sind abhängig von der Größe der angeschlossenen Kläranlage.

Für die ARA Simmering ist für die Silberfracht ein

Schwellenwert von $0.2 \text{ g/d} \times 250 = 50 \text{ g/d}$

maßgeblich. Dies bedeutet, dass ein Betrieb erst dann nach dem Wasserrechtsgesetz genehmigungspflichtig ist, wenn er im Falle von Silber diesen Schwellenwert überschreitet. Umgerechnet auf ein Jahr ergibt dies eine Fracht von 18,25 kg/a die ein Unternehmen ohne wasserrechtliche Genehmigung in das Kanalnetz einleiten darf. Die Mitteilungspflicht des Einleiters an das Kanalisationsunternehmen besteht jedoch unabhängig von der Genehmigungspflicht. Die Tatsache, dass der Schwellenwert von der Größe der Kläranlage, an die ein Einleiter angeschlossen ist abhängt, hat zur Folge, dass je nach Standort unterschiedlich strenge Bestimmungen zur Anwendung kommen. Da Wien neben der Hauptkläranlage Simmering auch noch die wesentlich kleinere Kläranlage Blumental betreibt, benötigen Betriebe im Einzugsgebiet dieser Kläranlage schon bei niedrigeren Emissionen eine wasserrechtliche Bewilligung als gleichartige Betriebe im Einzugsbereich der HKA Simmering. Der Schwellenwert ist auch bei nicht bewilligungspflichtigen Einleitern in deren Überwachung miteinzubeziehen, sodass die Tagesfracht im Rahmen der Fremd- bzw. Eigenüberwachung zu bestimmen ist.

Kanalgrenzwert VO Wien (1989)

Die Wiener Landesregierung legt auf Grund des Gesetz über Kanalanlagen und Einmündungsgebühren i.d.F. 18. 9. 1996 in der Kanalgrenzwertverordnung 1989 für Silber einen

Grenzwert von **0,5 mg/l** fest.

Die Summe aller im Abwasser gelöst oder ungelöst enthaltenen Schwermetalle, außer Eisen, darf 10 mg/l nicht überschreiten.





4 Methodisches Vorgehen

4.1 Die Stoffflussanalyse

Als Methode zur Systembeschreibung wird die Stoffflussanalyse [Baccini & Brunner, 1991], [Daxbeck & Brunner, 1993] verwendet. Mit Hilfe einer Systemanalyse werden die komplexen Vorgänge von der Entstehung des Abwassers bis zur Entsorgung des Klärschlamms auf ein handhabbares Maß reduziert. Es werden die räumlichen und zeitlichen Systemgrenzen gezogen. Im Zuge der Systemanalyse werden weiters die wichtigsten Prozesse und Güter definiert.

Ein Prozess ist ein Transport, eine Lagerung oder eine Transformation von Gütern. Der Prozess selbst wird als Black Box verstanden, d.h. die Vorgänge innerhalb des Prozesses werden nicht untersucht. Mit einer Ausnahme – ein etwaiges Lager fließt durch die Betrachtung des Lagerbestandes und der Lagerveränderung ein.

Die einzelnen Prozesse werden über Güterflüsse miteinander verknüpft, wobei jedes Gut über einen Herkunfts- und Zielprozess verfügt. Als Güter bezeichnet man handelbare Substanzen, bestehend aus einem oder mehreren Stoffen. Der Handelswert kann sowohl positiv (z.B. Filme, Silber u. Silberverbindungen) als auch negativ (z.B. silberhältige Abfälle) sein. Importe bzw. Exporte sind Güterflüsse, die in ein bzw. aus einem System fließen. Die Transferfunktion beschreibt die Verteilung eines Inputgutes und damit die Transformation innerhalb eines Prozesses auf verschiedene Outputgüter (der Transferkoeffizient kann auch als Verteilungskoeffizient bezeichnet werden).

In einem Subsystem werden mehrere Prozesse zusammengefasst. Subsysteme sind in einer Stoffflussanalyse nicht unbedingt notwendig, können jedoch bei komplexen Systemen, wie z.B. einer Stadt, wesentlich zur Überschaubarkeit eines Systems beitragen.

Der nächste Schritt nach der Systemanalyse ist die Erstellung einer ersten, provisorischen Bilanz. Zuerst sind die Güterflüsse zu bestimmen, daraus kann eine Güterbilanz erstellt werden. Mit Hilfe der provisorischen Bilanz können nun die für das System sensiblen Prozesse und Güter erkannt werden. Bei dieser Sensitivitätsuntersuchung werden jene Güterflüsse identifiziert, bei deren Änderung das System am heftigsten reagiert.

Die erhaltenen Daten sollten ausreichen, um einerseits eine IST-Situation darzustellen und andererseits mit Hilfe von Szenarien, die Auswirkungen von Maßnahmen aber auch technischen Entwicklungen auf die Silberfrachten im Abwasser abschätzen zu können.

4.2 Strukturierung des Systems

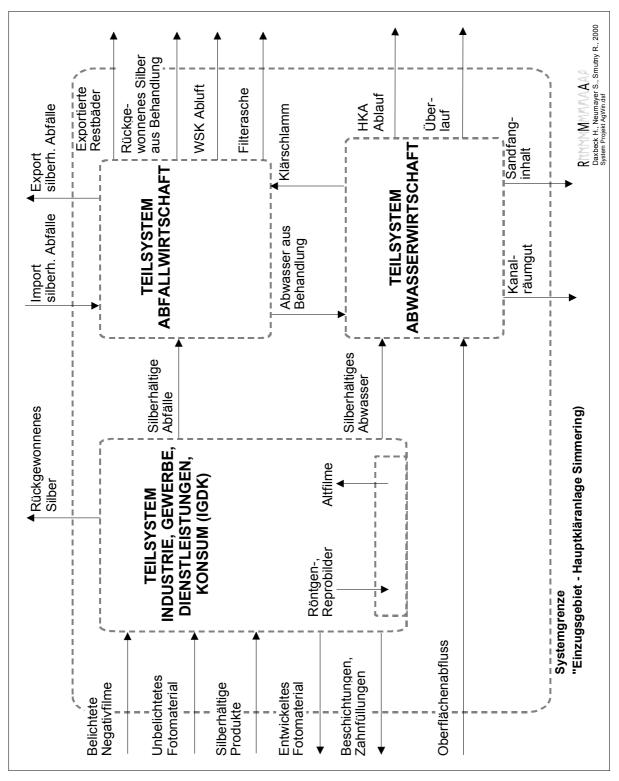


Abbildung 4-1: Systemanalyse der Silberbilanz von Wien

4.2.1 Das System

Im Zentrum der Betrachtungen stehen die Herkunftsprozesse von silberhältigem Abwasser, in Kanalisation und Hauptkläranlage-Simmering (HKA) und die Klärschlammverbrennung in den drei Wirbelschichtkesseln (WSK) in Simmering. Es werden nur solche silberhältige Güter betrachtet, die selbst in das Abwasser gelangen, oder deren Verwendung einen Silbereintrag hervorrufen. Im zweiten Fall wird nur jener Anteil weiter verfolgt, welcher ins Abwasser gelangt.

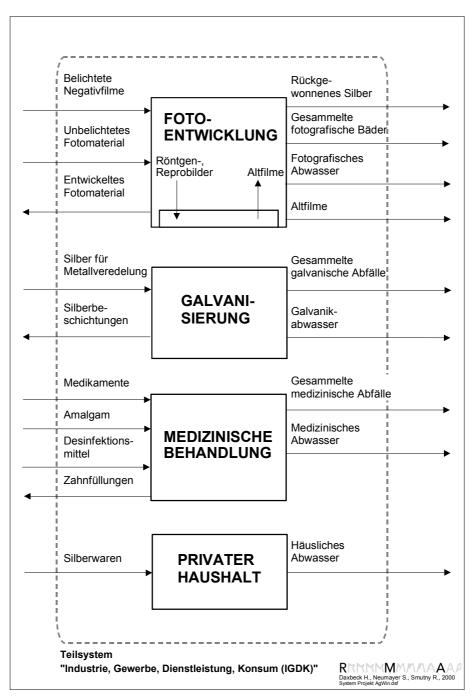


Abbildung 4-2: Systemanalyse des Teilsystems IGDK (Industrie, Gewerbe, Dienstleistung und Konsum)



Das Gesamtsystem "Einzugsgebiet – Hauptkläranlage Simmering" wird in drei Teilsysteme aufgegliedert:

- IGDK: Teilbereiche von Industrie, Gewerbe, Dienstleistung und Konsum, in welchen silberhältige Rohstoffe und Produkte umgesetzt werden und einen Silbereintrag in das Kanalsystem verursachen können.
- Abfallwirtschaft: Sammlung, Behandlung und Verwertung von silberhältigen Abfällen
- Abwasserwirtschaft: Kanalisation, Kläranlage und Klärschlammverbrennung

Im **Teilsystem IGDK** werden alle Produktions-, Dienstleistungs- und Nutzungsprozesse betrachtet, die einen Silbereintrag in das Abwasser verursachen könnten. Folgende Prozesse und Güter wurden in diesem Teilsystem betrachtet:

Tabelle 4-1: Teilsystem IGDK (Industrie, Gewerbe, Dienstleistung und Konsum)

Prozess Fotoentwicklung			
Dieser Prozess beinhaltet die Entwicklung von lichtempfindlichen Materialien in den Bereichen Röntgen (Krankenhäuser, Radiologen, Zahn- und Tierärzte), Druckerei (Reprofilme), Fotolabor und Hobbyfotografie in Wien. Das Lager in diesem Prozess umfasst die Lagerung entwickelter Repro- und Röntgenfilme.			
INPUT-Güter			
Belichtete Negativfilme	Belichteter Dia-, SW- und Farbnegativfilm.Import		
Unbelichtetes Fotomaterial	Fotopapier, Reprofilm, Röntgenfilm und Spezialfilm (Mikrofilm). Importgut		
OUTPUT-Güter			
Entwickelte SW-Bilder	Exportgut		
Rückgewonnenes Silber	Kathodensilber aus elektrolytischer Entsilberung und Zementatonsschlamm von Stahlwolletöpfen. Exportgut		
Gesammelte fotografische Bäder	Fixierbäder (SN 52707) und Entwicklerbäder (SN 52723) die begleitscheinpflichtig als gefährlicher Abfall übergeben werden. Zielprozess Sammlung		
Gesammelte Altfilme	Ausschuss, Fehlbilder, Altbilder und abgelaufene Röntgen- und Reprofilme aus dem Lager. Zielprozess Sammlung		
Fotografisches Abwasser	Fixierbäder die indirekt über Verschleppung in das Spülwasser oder direkt in das Kanalsystem (Zielprozess) eingeleitet werden.		
LAGER	, , , , ,		
Röntgen- und Reprobilder	Lagerzuwachs durch entwickelte Röntgen- und Reprobilder		
Gesammelte Altfilme	Lagerabnahme durch Sammlung von Altfilmen (siehe Outputgut)		
Prozess Galvanisierung			
	e Produktion von Silberbeschichtungen in Wien.		
INPUT- Güter			
Silber für Metallveredelung	Rohstoff für die Silberbeschichtung (Silbernitrat). Importgut		
OUTPUT-Güter	Tronocon for the Onberbesonichtung (Onbernitrat). Importgat		
Silberbeschichtungen	Exportgut		
Gesammelte galvanische Abfälle	Silberhältige Galvanikschlämme die begleitscheinpflichtig als gefährlicher Abfall übergeben werden. Zielprozess Sammlung.		
Galvanikabwasser	Silberhältiges Abwasser aus der Galvanisierung. Zielprozess Kanalsystem.		



Prozess Medizinische Behandlung

Dieser Prozess umfasst:

- Einsatz von silberhältigen Medikamenten.
- Zahnkonservierung mittels Amalgam: Einbau und Ausbohren von Amalgamplomben in Zahnarztpraxen und in Krankenanstalten.
- Einsatz silberhältiger Desinfektionsmittel zur (Warm-) Wasserbehandlung gegen Legionellenbildung (Tarn-Pure-Anlagen) in öffentlichen Gebäuden (z.B. Bäder, Krankenanstalten).

INPUT-Güter		
Medikamente	Augentropfen und Medikamente zur Darmspülung und für die Hautbehandlung. Importgut	
Amalgam	Dentamalgam. Importgut	
Desinfektionsmittel	Silberhältige Elektroden für Tarn-Pure-Anlagen	
OUTPUT-Güter		
Zahnfüllungen	Amalgamplomben	
Gesammelte medizinische Abfälle	Amalgam aus Amalgamabscheidern und Reste aus der Verarbeitung. Begleitscheinpflichtig als gefährlicher Abfall unter der Schlüsselnummer SN 35326 übergeben. Zielprozess Sammlung.	
Medizinisches Abwasser	Ausgeschiedene Medikamente, Amalgam in zahnärztlichen Abwässern und Silber aus der Legionellenbekämpfung. Zielprozess Kanalsystem.	
Prozess PHH (privater Haus	shalt)	
Dieser Prozess umfasst die Reinigung von silberhältigen Gebrauchsgegenständen, wie z.B. Silberbesteck, und die damit verbundenen Silbereinträge in das Kanalsystem.		
INPUT - Silberwaren	Gebrauchsgegenstände aus reinem Silber oder mit Silberbeschichtung. Importgut	
OUTPUT - Häusliches Abwasser	Durch Reinigung in das Kanalsystem (Zielprozess) eingetragenes Silber.	
LAGER - Silberwaren	Lagerung von silberhältigen Gebrauchsgegenständen.	

Das **Teilsystem Abfallwirtschaft** beschreibt die Sammlungs- und Behandlungsprozesse silberhältiger Abfälle und Altstoffe in Wien und die Klärschlammverbrennung. Die Deponierung der Filterasche aus der Verbrennung liegt außerhalb des Systems, die Deponie wird nicht betrachtet.

Tabelle 4-2: Teilsystem Abfallwirtschaft

Prozess Sammlung		
Dieser Prozess umfasst die Sammlung silberhältiger Abfälle (fotografische Bäder, Altfilme, Amalgam, Galvanikschlamm), welche in Wien anfallen und die in Wien behandelt, verwertet und exportiert werden.		
INPUT-Güter		
Gesammelte Altfilme	Herkunftsprozess Fotoentwicklung	
Gesammelte fotografische Bäder	Herkunftsprozess Fotoentwicklung	
Gesammelte galvanische Abfälle	Herkunftsprozess Galvanisierung	
Gesammelte medizinische Abfälle	Herkunftsprozess Medizinische Behandlung	
Import silberhältige Abfälle	Importierte silberhältige Abfälle sind Abfälle und Altstoffe, die aus dem Umland von Wien stammen und in Wien Behandelt und Verwertet werden. Importgut	



OUTPUT- Güter	
Export silberhältige Abfälle	Silberhältige Abfälle und Altstoffe, die in Wien anfallen und in
	Anlagen außerhalb von Wien behandelt werden. Exportgut
Behandelte silberhältige Abfälle	Silberhältige Abfälle und Altstoffe, die in Wien behandelt
· ·	werden. Zielprozess Behandlung und Verwertung
Prozess Behandlung und Verwert	ung
	lung und Verwertung silberhältiger Abfälle (fotografische Bäder,
Amalgam, Galvanikschlamm) in CP	A-Anlagen (Chemisch-physikalische Behandlungsanlage für an-
	dlungsverfahren sind Elektrolyse, Zementation, Fällung und
Filtrierung.	
INPUT-Güter	
Behandelte fotografische Abfälle	Herkunftsprozess Sammlung
OUTPUT- Güter	
Exportierte Restbäder	Sekundäre Abfälle (Abfälle aus Behandlungsanlagen) aus
	CPA-Anlagen, z.B. Schlammwasser aus der Fällschlamm-
	trocknung und Filterwasser aus der Rückspülung der Fein-
	stofffilter, welche in externen Anlagen aufgearbeitet werden.
	Exportgut
Rückgewonnenes Silber aus der	Kathodensilber aus elektrolytischer Entsilberung und Zemen-
Behandlung	tationsschlamm von Stahlwolletöpfen. Exportgut
Abwasser aus der Behandlung	Abwasser aus CPA-Anlagen. Zielprozess Kanalsystem
Drozoco WSK Wisheleshichtkooos	I Cimmouing
Prozess WSK Wirbelschichtkesse	
	nung von Klärschlamm der HKA-Simmering in den drei Wirbel-
) und die anschließende Abgasbehandlung. Nach der Verbrenlich in Filterasche und Abluft. Da die Silberfrachten im Filterku-
	sen Rauchgasreinigung im Vergleich dazu vernachlässigbar
klein sind, wurden diese Outputgüte	
INPUT-Güter	This between the transfer of t
Klärschlamm	Klärschlamm der HKA-Simmering. Herkunftsprozess HKA
- Haroomanini	Transcending doi: 1111 / Chilling Transcendent December 1111 /
OUTPUT- Güter	
Filterasche	Filterasche aus der Rauchgasreinigung der Abgase der Wir-
	belschichtkesseln. Exportgut. Wird in der Deponie Rauten-
	weg als Deponiebaustoff (Schlackenbeton für den Randwall)
	verwendet.
WSK-Abluft	Abluft aus den Wirbelschichtkesseln. Exportgut

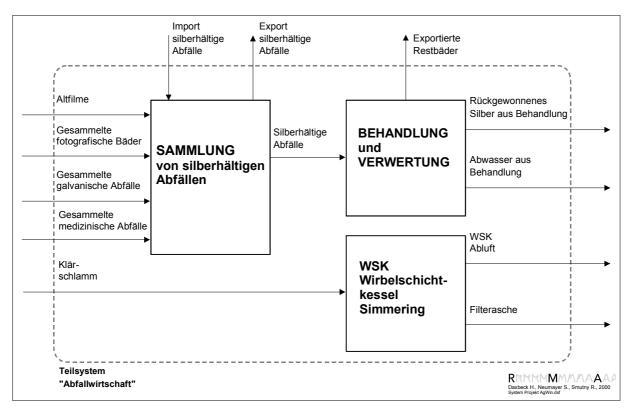


Abbildung 4-3: Systemanalyse des Teilsystems Abfallwirtschaft

Im **Teilsystem Abwasserwirtschaft** wird die Kanalisation und Behandlung von Abwässern in der Hauptkläranlage Simmering (inkl. Schlammtrocknung) betrachtet.

Tabelle 4-3: Teilsystem Abwasserwirtschaft

Prozess Kanalsystem		
Dieser Prozess umfasst die Kanalisation zur Sammlung von Abwässern aus privaten Haushalten, Industrie und Gewerbe sowie den Oberflächenabfluss.		
INPUT- Güter		
Oberflächenabfluss	Niederschläge auf versiegelte Flächen im Einzugsgebiet der HKA. Importgut	
Fotografisches Abwasser	Herkunftsprozess Fotoentwicklung	
Galvanikabwasser	Herkunftsprozess Galvanisierung	
Medizinisches Abwasser	Herkunftsprozess Medizinische Behandlung	
Häusliches Abwasser	Herkunftsprozess privater Haushalt	
Abwasser aus Behandlung	Herkunftsprozess Behandlung und Verwertung	
OUTPUT- Güter		
Kanalräumgut	Aus dem Lager. Exportgut	
Überlauf	Überlauf aus dem Kanalsystem bei Starkregenereignissen. Export- fluss in den Vorfluter	
HKA Zulauf	Zulauf der Kläranlage HKA-Simmering (Zielprozess).	

LAGER	
Kanalablagerung	Ablagerungen von festen Abwasserpartikeln im Kanalsystem (z.T. in Sandfängen).
Kanalräumgut	Aus den Sandfängen im Kanalsystem ausgeräumte Ablagerungen.
Prozess HKA (Hauptklärai	nlage) – Simmering
Dieser Prozess umfasst die Klärung von Abwässern in der HKA (Hauptkläranlage) – Simmering, bestehend aus Sand- und Schotterfang, mehreren Klärbecken, Schlammabscheidung und Schlammtrocknung. Der Sand- und Schotterfang wird nicht als Lager im Prozess betrachtet, da d von ausgegangen wird, dass die jährlich ausgeräumte Menge der abgelagerten Menge entspricht	
INPUT- Güter	
HKA Zulauf	Herkunftsprozess Kanalsystem
OUTPUT- Güter	
Sandfanginhalt	Aus dem Sand- und Schotterfang ausgeräumte Menge. Exportgut
HKA Ablauf	Ablauf in den Vorfluter. Exportgut
Klärschlamm	Getrockneter Klärschlamm. Zielprozess WSK Wirbelschichtkessel Simmering.

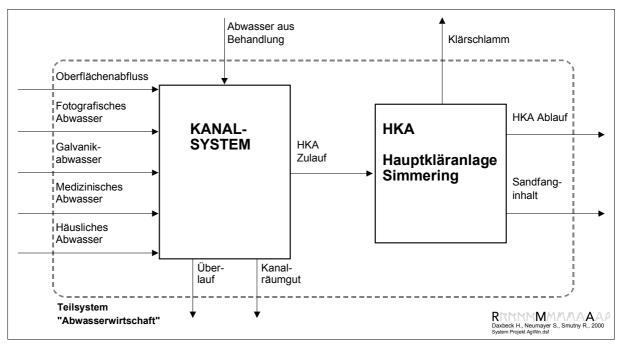


Abbildung 4-4: Systemanalyse des Teilsystems Abwasserwirtschaft



Die Import- und Exportgüter werden nachfolgend noch zusammenfassend dargestellt:

Tabelle 4-4: Import- und Exportgüter

System "Einzugsgebiet HKA (Hauptkläranlage) - Simmering		
Import- Güter	Zielprozesse	
Belichtete Negativfilme	Fotoentwicklung	
Fotomaterial	Fotoentwicklung	
Silberhältige Produkte (Medikamente, Amalgam)	Galvanisierung, Medizinische Behandlung	
Importierte silberhältige Abfälle	Sammlung	
Oberflächenabfluss	Kanalsystem	
Export- Güter	Herkunftsprozesse	
Entwickelte SW-Bilder	Fotoentwicklung	
Beschichtungen, Zahnfüllungen	Galvanisierung, Medizinische Behandlung	
Rückgewonnenes Silber	Fotoentwicklung	
Exportierte silberhältige Abfälle	Sammlung	
Rückgewonnenes Silber aus Behandlung	Behandlung und Verwertung	
Exportierte Restbäder	Behandlung und Verwertung	
Kanalräumgut	Kanalsystem	
Überlauf (des Kanals bei Starkregenereignissen)	Kanalsystem	
Sandfanginhalt	HKA (Hauptkläranlage) – Simmering	
HKA-Ablauf	HKA (Hauptkläranlage) – Simmering	
WSK-Abluft	WSK Wirbelschichtkessel Simmering	
Filterasche	WSK Wirbelschichtkessel Simmering	

4.2.2 Systemgrenzen

Das betrachtete System wird räumlich durch das Einzugsgebiet der Hauptkläranlage (HKA) Wien begrenzt. In Wien befinden sich zwei Kläranlagen – Simmering und Blumental - wobei die HKA in Simmering etwa 90 % der anfallenden Abwässer aufbereitet. Das Einzugsgebiet der HKA umfasst ein Gebiet von etwa 25.000 ha, wovon etwa 7.600 ha undurchlässige Fläche (Straßen, Gebäude) sind. Im Einzugsgebiet wohnen etwa 1,542 Mio. Einwohner. Zusätzlich zum Großteil des Wiener Stadtgebietes entwässern noch Teilgebiete von angrenzenden NÖ-Gemeinden (Langenzersdorf, Gerasdorf und Hagenbrunn, Purkersdorf) im Ausmaß von etwa 36.500 Einwohnergleichwerten zur HKA [MA30, 1997].

Die zeitliche Systemgrenze ist ein Jahr. Als Bezugsjahr wird 1999 herangezogen.

4.3 Daten

Nach Möglichkeit wurden Daten des Jahres 1999 verwendet. Da für den fotografischen Bereich in Österreich keine offiziellen Statistiken über Produktion, Handel und Verbrauch von fotografischem Material vorhanden sind, wurden entsprechende Firmenbefragungen durchgeführt.



4.3.1 Datenquellen

Indirekteinleiterkataster

Die Erstellung des, in der IEV geforderten, Indirekteinleiterkatasters durch den Kanalisationsbetreiber – im Falle von Wien der MA 30 – ist zur Zeit noch nicht abgeschlossen. Von den geschätzten 4.000 Indirekteinleitern haben erst ca. 1.200 ihre Meldung gem. IEV abgegeben. Von diesen wiederum haben nur ein Teil (ca. 10 %) die Angaben von Stofffrachten, – konzentrationen und Abwassermengen durch Messungen verifiziert. Die Meldungen der Direkteinleiter liegen zur Zeit nur in Papierform vor. Eine Arbeitsgruppe ist zur Zeit mit der Erstellung einer EDV-Software beschäftigt, welche die Erfassung und Auswertung der Daten des Indirekteinleiterkatasters ermöglichen soll. Der Indirekteinleiterkataster wird In dieser Form in 1,5 – 2 Jahren verfügbar sein.

Messungen der MA 30

Die MA 30 führt stichprobenartige Messungen bei Indirekteinleitern am Ort der Einleitung durch. Dabei werden nur die Stoffkonzentrationen im Abwasser bestimmt. Sollte bei einer Stichprobe eine Überschreitung der Grenzwerte festgestellt werden, wird dieser Einleiter verstärkt überwacht.

Die Messdaten dieser unregelmäßigen Überprüfungen werden in einer Datenbank "Labmanager" abgelegt. In dieser Datenbank sind den einzelnen Einleitern Branchencodes zugeordnet, sodass eine Abfrage der Messdaten nach Branchen möglich ist.

Messungen der Fernwärme Wien GmbH (ehem. EbS Simmering GmbH)

Die Fernwärme Wien analysiert laufend Klärschlamm und Wirbelschichtasche. Unter anderem wird dabei auch die Silberkonzentration bestimmt. Der Klärschlamm wird in Intervallen von 2 bis 5 Tagen beprobt. Für die Asche wird der Silberwert monatlich aus dem Mittelwert von 4 Proben ermittelt.

Abfalldatenverbund

Der Abfalldatenverbund ist eine Datenbank, die vom Umweltbundesamt geführt wird. Darin werden die Angaben aller Begleitscheine in Österreich erfasst. Mit Begleitscheinen wird die Übernahme bzw. Übergabe von gefährlichen Abfällen dokumentiert und somit die Nachvollziehbarkeit des Verbleibs dieser Abfälle gewährleistet. Die MA 22 gibt die Daten der, von Wiener Sammlern und Behandlern übernommenen Begleitscheine ein und hat Zugriffsmöglichkeit auf diese Datenbank. So wurden die Mengen der in Wien entsorgten und behandelten silberhältigen Abfälle abgefragt.

Im Abfalldatenverbund werden die Abfallübergeber in Branchen eingeteilt. Folgende Branchen wurden ausgewertet und zu Gruppen zusammengefasst:

Tabelle 4-5: Branchenbezeichnungen im Abfalldatenverbund

Branchengruppe	Branchen- nummer	Branchenbezeichnung
Krankenhäuser	9612	Kranken-, Heil- u. Pflegeanstalten
Ordinationen	9611	Ärztliche Ordinationen und medizinische Labors
(Radiologen, Zahn+ Tierärzte)	9620	Veterinärwesen
Fotolabor	4230	Filmentwicklungs- und Kopieranstalten
	9360	Fotografie



Branchengruppe	Branchen- nummer	Branchenbezeichnung
Druckerei	4210	Druckerei
	4200	Druckerei und Vervielfältigung
Druckerei (Fortsetzung)	4550	Erzeugung von (Druck)Farben, Anstrichmittel
	5440	Erzeugung von Papier-, Druck-, Buchbinde-,waren
	4123	Erzeugung von Verpackungen aus Papier
	4300	Verlagswesen
	9351	Werbe- und Messewesen
	9350	Werbe-, Messewesen u.a. wirtsch. Di.

Den Abfällen sind laut ÖNORM S2100 Kategorien mit Schlüsselnummern zugeordnet unter denen sie entsorgt werden. Folgende Schlüsselnummern wurden abgefragt:

- 35326 Hg, Hg-haltige Rückstände, Hg-Dampflampen (Amalgam)
- 52707 Fixierbäder
- 52722 Spül- Waschwasser, metallsalzhaltig
- 52723 Entwicklerbäder
- 52716 Konzentrate, metallsalzhältig (Nitratlösungen, ...)
- 52725 Sonstige wässrige Konzentrate

4.3.2 Genauigkeit der Daten

Die Qualität der Angaben der Firmen im Indirekteinleiterkataster ist sehr unterschiedlich. Da eine Messung von Konzentrationen und Frachten erst zwei Jahre nach der erfolgten Meldung notwendig ist, beruhen die Angaben oft auf Erfahrungswerten, Abschätzungen oder alten Messungen. Nur in seltenen Fällen liegen zur Zeit Werte vor, die durch Messungen von beauftragten Gutachtern ermittelt wurden.

Die Messungen der MA 30 werden im eigenen Labor ausgewertet. Jedoch werden lediglich Stoffkonzentrationen im Abwasser ermittelt. Die, für die Bestimmung von Stofffrachten, notwendige Abwassermenge wird nicht dokumentiert. Da für die meisten Firmen lediglich zwei Werte pro Jahr aufgenommen wurden, kann ein Verlauf der Silberkonzentration im Abwasser nicht ermittelt werden. Die erhaltenen Messwerte können somit nur als Orientierungspunkte herangezogen werden.

Im Abfalldatenverbund (ADV) ist die Auswertung der Angaben der Begleitscheine nach Bundesländern möglich. Für die Zuordnung der Begleitscheine zu einem Bundesland ist alleine der Sitz der Übernehmer- bzw. Übergeberfirma unabhängig vom Ort der Behandlung maßgeblich. Bei Firmen mit mehreren Standorten in verschiedenen Bundesländern ist aus dem Abfalldatenverbund nicht erkennbar, an welchem Standort welche Abfallmenge behandelt worden ist. Daher wurden in diesem Fall die Daten direkt bei der Firma erhoben.

Die Ermittlung des Silbereintrags durch die Foto- und Filmentwicklung in die Kanalisation basiert auf Herstellerangaben, Literaturwerten, Messungen der MA 22 und Angaben der Branchenvertretungen über die in Verwendung stehenden Gerätschaften. Diese Datengrundlagen besitzen eine Schwankungsbreite von etwa einer Zehnerpotenz und werden folgendermaßen zusammengefasst:



- Best Case: Minimaler Silbereintrag in die Kanalisation
- Mittelwert: Mittlerer Silbereintrag in die Kanalisation
- Worst Case: Maximaler Silbereintrag in die Kanalisation

4.4 Nachweisgrenze von Silber

Die Art der Analyse und die Probenvorbereitung können bei der Bestimmung des Silbergehaltes einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis haben.

Für die Bestimmung der Silbergehalte im Klärschlamm und Wirbelschichtasche, sowie bei der durch die MA22 durchgeführten Probenahme, werden die Silbergehalte durch Analyse mittels ICP-MS bestimmt. Dabei wird eine wässrige Lösung der Probe in eine Plasmafackel eingedüst und mittels Spektrometrie ausgewertet. Es kann nur jene Silbermenge bestimmt werden, die in wasserlöslicher Form vorliegt. Um ungelöste Anteile von Silber erfassen zu können ist es notwendig, diese Verbindungen durch Aufschließen in eine wasserlösliche Form überzuführen. Sollten sich jedoch in der Probe Halogene oder halogenhältige Verbindungen befinden (z.B. Cl aus Kochsalz, Br aus fotografischen Abwässern) dann kommt es beim Aufschluss zur Bildung von praktisch unlöslichen Silberhalogeniden, die auch durch die Anwendung von Säureaufschluss unter Mikrowellen nicht in Lösung zu bringen sind. (siehe auch Anhang Analysenbericht MA 22)

Dies bedeutet, dass bei Anwesenheit von freien Halogenidionen ein Teil des Silbers beim Aufschluss in Form von Silberhalogeniden gebunden wird und dieser Anteil mit den herkömmlichen Aufschlussmethoden nicht wieder in Lösung gebracht werden kann. Dieser Umstand kann dann bedeutungsvoll werden, wenn ein wesentlicher Anteil an Silber in einer Probe in Form von unlöslichen Bestandteilen vorliegt (siehe Kapitel 5.9.1). Es kann somit nicht ausgeschlossen werden, dass die in der Literatur angegebene Silbergehalte unter den tatsächlich vorhandenen Konzentrationen liegen.



5 Anwendungsbereiche und Abfallbehandlung

Die folgenden Anwendungsbereiche von silberhältigen Gütern wurden im Rahmen der Studie geprüft und näher untersucht:

- Foto (Druckereien, Krankenhäuser, Radiologen, Tierärzte, Fachärzte, Filmhersteller, Fotolabors, Hobbyfotografen)
- Krankenhäuser (Medikamente zur Darmspülung)
- Zahnärzte (Amalgam-Zahnfüllungen)
- Galvanik (Spiegelbeschichtung, Thermosbehälter, Christbaumschmuck)
- Wasserdesinfektion (Schwimmbäder, Getränkeabfüller)
- Reinigung von Silberwaren (Besteck)
- Landwirtschaft (Silberjodit als Spritzmittel)
- Behandlung und Verwertung von silberhältigen Abfällen (Fixierbäder, Entwicklerbäder, Negative)

5.1 Grundsätzliches

5.1.1 Chemische u. physikalische Eigenschaften von Silber

Silber, Argentum, Symbol Ag; chemisches Element aus der I. Nebengruppe, Edelmetall, Ordnungszahl 47; relative Atommasse 107,868; Wertigkeit I seltener II,III; Dichte 10,491 g/cm³; Schmelztemperatur 960,8°C; Siedetemperatur 2.212°C;

Kristallisiert oktaedrisch in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter; sehr gut verformungsfähig; höchste elektrische und Wärmeleitfähigkeit; große Affinität zu Schwefel; Schwefelwasserstoffspuren führen zu schwärzlichem Anlaufen des Metalls an Luft; wird von nichtoxidierenden Säuren (z.B. Salzsäure) nicht angegriffen; in oxidierenden Säuren (z.B. Salpetersäure) jedoch leicht löslich.

5.1.2 Verwendung

Als legiertes Metall wird Silber für Münzen, Gebrauchsgegenstände, als Kontaktmetall in der Elektroindustrie und für Anoden in der Galvanikindustrie eingesetzt. In Mischung mit Quecksilber entsteht Silberamalgam, das für Zahnfüllungen in der Dentaltechnik verwendet wird. Wegen der antimikrobiellen Wirkung werden Ag⁺-Ionen für die Trinkwasserentkeimung, die Schwimmbadpflege, die Desinfektion von Abfüllanlagen, die Flaschensterilisierung und zur Algenbekämpfung in Klimaanlagen und Bädern eingesetzt (Silberung). Silbernitrat, als wichtigstes Silbersalz, wird in der Galvanikindustrie zur Herstellung von versilberten Oberflächen bei Spiegeln, Christbaumschmuck, Thermosbehältern u.dgl. eingesetzt. Weiters wird es zur Herstellung unauslöschbarer Tinten verwendet. Silberhalogenide bilden die lichtempfindlichen Schichten der fotografischen Materialien.

In den USA wurden im Jahr 1994 4.190 t Silber in den folgenden Sparten verbraucht: Fotoindustrie 2.109 t, Elektrotechnik 756 t, Münzen 255 t, Gebrauchsgegenstände 293 t, Schmuck 165 t, Katalysatoren 124 t, Spiegel 44 t, andere Produkte 444 t [Falbe & Regitz, 1992]; [Jakubke & Karcher, 1999].



Eine andere Quelle (<u>www.silvercouncil.org</u>) gibt die aktuelle Anwendung von Silber in Amerika wie folgt an:

- 40% Fotomaterial
- 30% Elektr(on)ische Produkte, Legierungen, Lote
- 22% Silberbeschichtungen und Sterling Silber (Schmuck, Münzen u.ä.)
- 6% Katalysatoren in der Chemieindustrie
- 2% Medizin (u.a. Zahnfüllungen, silberhältige Salben für die Behandlung von Verbrennungen)

5.2 Foto- und Filmindustrie

In diesem Kapitel wird die Fotobranche beschrieben, die konsumierten Mengen an Fotomaterialien quantifiziert und die Bereiche Röntgen, Druckerei und Fotolabor detailliert betrachtet.

Die Datenbeschaffung gestaltete sich äußerst schwierig und aufwendig, da für Österreich keine offiziellen Statistiken der Fotobranche vorhanden sind. Es wurden daher Firmenbefragungen durchgeführt. Allgemeine Informationen und Eckdaten sowie Anteile der Betriebsgruppen sind entnommen aus:

- "Branchenkonzept Fotografische Abfälle und Abwässer in Österreich" [Sobotka & Danzl, 1996],
- "Fotochemikalien" [Baumann, 1994] und
- "Emission Szenario Document Photographic Industry" [Baumann et al., 2000].

5.2.1 Fotografischer Entwicklungsprozess

Die lichtempfindliche Schicht der fotografischen Filme und Papiere enthält Kristalle eines Silberhalogenids (meistens AgBr). Unter der Einwirkung von Strahlung kommt es bei den Br-Ionen zu einer Anhebung eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband. Die Vereinigung mehrerer e mit mehreren Ag⁺-Ionen lässt ein Silberaggregat, den Latentbildkeim, entstehen.

Bei der Entwicklung wird das Ag⁺-lon zu Ag reduziert, wobei die Reduktion an den Stellen einsetzt, wo sich Latentbildkeime gebildet haben. Durch diese Reaktion erhält man die Schwärzung des Filmmaterials an den belichteten Stellen. Die Reduktion erfolgt an stärker belichteten und somit Silber-Keim-reichen Stellen rascher, als an weniger belichteten, Silber-Keim-ärmeren Stellen wodurch sich unterschiedlich starke Schwärzungen ausbilden.

Bei der Farbentwicklung werden zum Teil Bleichchemikalien eingesetzt um die Entwicklungstätigkeit zu beenden. Nach beendeter Entwicklung wird das nichtreduzierte Silberhalogenid beim Fixieren in einer Thiosulfatlösung ausgewaschen. Dabei werden wasserlösliche Silberkomplexe gebildet. Zwischen Entwickeln und Fixieren und nach Beendigung der Ausarbeitung wird das Filmmaterial mit Wasser gespült. Dies geschieht, um ein Verschleppen von Chemikalien durch das Filmmaterial in den nachfolgenden Prozess zu verhindern bzw. um Veränderungen durch zurückbleibende Chemikalien im fertigen Produkt zu vermeiden [Falbe & Regitz, 1992].



Bei abwasserfreien Minilabors wird die Zwischenwässerung durch ein Bleichbad vermieden und die Endwässerung durch ein Stabilisatorbad ersetzt. Die Stabilisierung erfolgt u.a. durch Freisetzen von Formaldehyd [Drobinc, 2000]. Eine abwasserfreie Entwicklung von konventionellen (silberhältigen) Röntgenbildern gibt es derzeit nicht, jedoch müsste es laut Experten technisch machbar sein [Drobinc, 2000].

Silber gelangt ausschließlich durch Film- und Fotopapier in den Entwicklungsprozess. Bei Farbentwicklungen wird Silber zur Gänze ausgewaschen, bei SW-Entwicklungen (inkl. Repro- und Röntgenbilder) nur zu etwa ²/₃. Das ausgewaschene Silber befindet sich so gut wie zur Gänze im Fixierbad. Die Silberkonzentration von Entwicklerbädern beträgt nur etwa ein Tausendstel der Silberkonzentration von Fixierbädern (siehe Tabelle 5-17). Ein kleiner Teil der Fixierbäder wird durch den Entwicklungsprozess in die Spülwässer (Endspülung) oder Stabilisatorbäder verschleppt. Die Silberkonzentration in Stabilisatorbädern beträgt etwa ein Zehntel der Silberkonzentration von Fixierbädern [Kodak Eastman, 2000b]². Die verschleppte Fixierbadmenge hängt ab vom

- Alter der Entwicklungsgeräte: Große technologische Fortschritte im letzten Jahrzehnt [Zauner, 2000]
- Wartung der Entwicklungsgeräte: Die Abstreif- oder Abquetschwalzen und die Anpressfedern für die Walzen sind Verschleißteile, die in regelmäßigen Abständen (etwa 1 Jahr) gewechselt werden (lt. Firmenmitteilungen). Diese Teile haben einen entscheidenden Einfluss auf die Verschleppungsrate.
- Breite der Entwicklungsgeräte: Je breiter ein Gerät, desto mehr wird verschleppt.

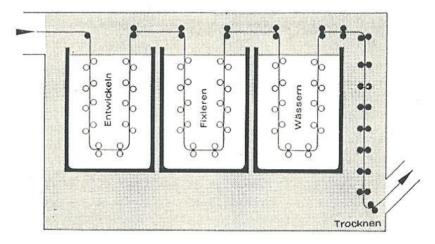


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung einer Röntgenentwicklungsmaschine [Felix & Ramm, 1988]

Rollen sorgen für den Filmtransport; zwischen Entwickler und Fixierer gibt es, im Gegensatz zu Fotoentwicklungsmaschinen, keine Zwischenwässerung; die Abquetschwalzen verhindern eine Verschleppung der Chemikalien durch den Film

² J-215



5.2.2 Silberrückgewinnung und Regenerierung von fotografischen Bädern vor Ort

Die Silberrückgewinnung und Regenerierung von fotografischen Bädern ist laut Firmeninformationen bei so gut wie allen Entwicklungsmaschinen technisch möglich.

Die Regenerierung der Chemikalien erfolgt durch Auffrischung der im Kreislauf geführten Bäder mittels Frischchemikalien und zum Teil auch durch Oxidation. Die Regenerierrate (Replenishment Rate) ist die zugeführte Menge an Frischchemikalien pro m² oder Laufmeter entwickelten Film. Die Regenerierrate von Fixierchemikalien kann durch Inline-Elektrolyse (Erklärung siehe unten) gesenkt werden [Kodak Eastman, 2000b]; [Rijs, 2000]. Detaillierte Beschreibung der Regenerierungen finden sich im Branchenkonzept für fotografische Abfälle [Sobotka & Danzl, 1996].

Zur Silberrückgewinnung wird vor Allem das Elektrolyseverfahren angewandt, welches zum Teil mit einer Zementation ergänzt wird. Die rückgewonnenen Silberprodukte werden von Edelmetallscheideanstalten (z.B. ÖGUSSA) zu Silberbarren verarbeitet.

- Terminal-Elektrolyse [Sobotka & Danzl, 1996]³, (siehe Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3): Die Terminalelektrolyse ist ein unkompliziertes Verfahren, das den Überlauf des Fixierbadkreislaufs entsilbert. Der Überlauf des Fixierbades gelangt in einen Tank in dem zwei Elektroden unter 1-2 V Spannung stehen. An der Kathode scheidet sich reines Silber und Silbersulfid ab und kann von dort "geerntet" werden. Etwa 90 98 % des Silbers im Überlauf kann auf diese Weise rückgewonnen werden. Für die Berechnung wird eine mittlere Rückgewinnungsrate von 95 % zugrundegelegt. Durch mehrstufige Elektrolyseapparaturen mit geteilten Zellen kann die Rückgewinnungsrate deutlich erhöht werden. Höhere Stromspannungen bewirken höhere Rückgewinnungsraten aber auch ein Verschwefeln der Elektroden (Silbersulfid).
- **Zementation** [Sobotka & Danzl, 1996]⁴ (Abbildung 5-3): Die Zementation erfolgt durch Behälter mit einem Volumen von etwa 20 I die mit Stahlwolle gefüllt sind, auch Stahlwolletopf genannt. Es können Fixierbadüberlauf und Waschwasser entsilbert werden. Das Verfahren beruht auf dem Prinzip, dass ein unedles Metall, wenn es mit einer Lösung eines edleren Metalls in Kontakt kommt, dieses Metall reduziert und dabei selbst in adäquater Menge in Lösung geht. Der englische Ausdruck für dieses Verfahren ist "Metallic Replacement Cartridge". Da die Stahlwolle während der Entsilberung in Lösung geht, ist die Abscheideeinheit nach einiger Zeit erschöpft und muss ausgetauscht werden. In der Praxis hat sich laut Firmenangaben das Zementationsverfahren nicht durchgesetzt, da es einerseits manchmal Probleme durch Aufquellen der Stahlwolle, Platzen der Behälter oder Verstopfen der Leitungen gab und andererseits die Kosten für einen neuen Stahlwolletopf etwa bei den Rückvergütungen für den alten Topf liegen. Ein weiterer Nachteil des Stahlwolletopfs liegt in der Ungewissheit wann der Topf durch einen neuen zu ersetzen ist. Kodak [Kodak Eastman, 2000b]⁵ gibt eine optimale Silberrückgewinnungsrate von >95 % an. die jedoch in der Praxis meist tiefer liegt. Da die Rückgewinnungsrate stark abhängig ist von der ursprünglichen Silberkonzentration, der Durchflussgeschwindigkeit und des Alters des Topfes wird für die Berechnung eine mittlere Rückgewinnungsrate von 80 % und eine minimale Rückgewinnungsrate von 50 % zugrundegelegt (siehe Tabelle 5-1).

³ S.37ff

⁴ S.41f

⁵ J-215



• Inline-Elektrolyse [Sobotka & Danzl, 1996]⁶ (siehe Abbildung 5-2 und Abbildung 5-3): Die Inline-Elektrolyse befindet sich im Gegensatz zur Terminal-Elektrolyse nicht im Überlauf des Fixierers sondern im Fixiererkreislauf. Dies hat den Vorteil, dass das ins Waschwasser verschleppte Fixierbad eine bedeutend geringere Silberfracht mit sich führt. Die Funktionsweise ist ähnlich der Terminal-Elektrolyse, jedoch muss das Abscheiden von Silbersulfid vermieden werden um die Chemie nicht zu beeinträchtigen. Dies wird durch eine geringere Spannung (< 1,5 V) und eine automatische Selbstabschaltung bei niedrigen Silberkonzentrationen bewerkstelligt. Die Inline-Elektrolyse wird vor Allem bei Entwicklungsgeräten angewendet, welche kontinuierlich in Betrieb sind, wie z.B. bei Radiologen und in Krankenhäusern. Der Restsilbergehalt im entsilberten Fixierbad liegt bei 0,5 - 1,0 g/l. Da der ursprüngliche Silbergehalt in Fixierbädern bei etwa 5 g/l liegt, wird mit einer Silberrückgewinnungsrate von 80 % - 90 %, im Mittel 85 %, gerechnet (siehe Tabelle 5-1).

Bei großen Filmentwicklern (Großfinisher, Großdruckereien) können auch andere Verfahren wie Waschwasser-Elektrolyse (Festbettelektrolyse), Ionenaustausch, Fällung, Filtrierung etc. zur Anwendung kommen. Eine detaillierte Beschreibung aller Verfahren findet sich im Branchenkonzept für fotografische Abfälle [Sobotka & Danzl, 1996], auf der Website von Kodak unter Environmental Services [Kodak Eastman, 2000b]⁷ und auf der Website des Silver Councils [The Silver Council, 2000].

Tabelle 5-1: Silberrückgewinnungsraten (Berechnungsgrundlagen)

Rückgewinnungsverfahren	Silberrückgewinnungsrate [%]						
	Best case	Mittelwert	Worst case				
Terminal-Elektrolyse	95 %	95 %	95 %				
Zementation (Stahlwolletopf)	95 %	80 %	50 %				
Inline-Elektrolyse	90 %	85 %	80 %				

Die Abbildung 5-2 zeigt Rückgewinnungsverfahren bei Foto- und Filmentwicklungsgeräten. Der "Prozessor" ist ein konventionelles Entwicklungsgerät, in dem der Film über Walzen vom Entwicklerbad über das Zwischenwaschbad ins Fixierbad und dann in das Endwaschbad ("Wash Tank") transportiert wird. Der Inhalt des Fixiertanks wird über eine Inline-Elektrolyse entsilbert. Dadurch reduziert sich die Silberverschleppung ("silver carry-out") in den Endwaschtank. Der Fixierbadüberlauf ("Tank Overflow") kann noch durch eine Terminal-Elektrolyse und/oder einen Stahlwolletopf weiter entsilbert werden.

Silberbilanz Wien 25

_

⁶ S.37ff

⁷ Publications J-210 bis J-217

In-Line Electrolytic Fixer Recirculation

PROCESSOR Reduced fixer Reduced silver replenishment carry-out to the rate wash tank Wash Fixer Tank Tank **Tank Overflow to Terminal Silver** Recovery In-Line **Electrolytic** Recovery

Abbildung 5-2: Silberrückgewinnungsverfahren bei Entwicklungsgeräten

Abbildung 5-3 zeigt einen schematischen Schnitt durch die zwei häufigst verwendeten Silberrückgewinnungsverfahren.

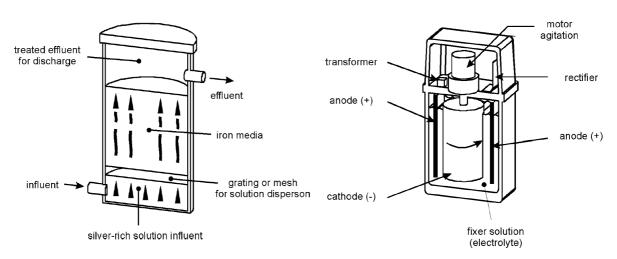


Abbildung 5-3: Zementation (links) und Elektrolyse (rechts) zur Silberrückgewinnung



5.2.3 Branchenstruktur

Tabelle 5-2: Anzahl der fotoentwickelnden Betriebe in Österreich und Wien

	Österreich Wenn nicht anders angegeben, laut Branchenkonzept f. fotogr. Abf. [Sobotka & Danzl, 1996] ⁸	Wien
Gewerbliche Fotolaborbetriebe	ca. 180-270	ca. 36-54 ⁽¹⁾
Fachlaborbetriebe	18	ca. 4 ⁽¹⁾
Großfinisher (Kopieranstalten)	8	1
Minilabs	ca. 150-180	ca. 30-36 ⁽¹⁾
Private Heimlabors	ca. 20.000	ca. 4.000 ⁽¹⁾
Grafische Betriebe + Druckereien ⁽²⁾	ca. 670	ca. 201 ⁽³⁾
Krankenanstalten (Betten) {Personal}	330 (74.810) {71.849} ⁽⁴⁾	60 (20.540) {21.113} ⁽⁴⁾
Röntgenentwicklungsmaschinen in Krankenanstalten	ca. 800 ⁽⁵⁾	ca. 228 ⁽⁶⁾
Radiologen	874 ⁽⁴⁾	310 ⁽⁴⁾
Zahnärzte	3.257 ⁽⁸⁾	898 ⁽⁸⁾
Tierärzte	1.414	ca. 280 ⁽⁷⁾

- (1) Die Anzahl der Fotolabors wurde aufgrund Empfehlung der Bundesinnung für Fotografen mit der Fotografen-Datenbank [Bundesinnung für Fotografen, 2000] abgeschätzt. Dort ist angeben, dass sich in Wien 20 % aller österreichischen Fotolabors für Eigenausarbeitung befinden.
- (2) Ca. 75 % der grafischen Betriebe (Druckereien) werden lichtempfindliche Materialien verarbeitet [Sobotka & Danzl, 1996]⁹.
- (3) Laut Angaben des Hauptverbandes des grafischen Gewerbes beträgt der Umsatz der Druckereien in Wien etwa ein Drittel bis ein Viertel des Umsatzes aller österreichischen Druckereien. Als Rechenwert wurde 30 % verwendet.
- (4) Statistisches Jahrbuch für die Republik Österreich 2001 [Statistik Österreich, 2000]
- (5) In Österreich befinden sich 330 Krankenanstalten von denen 240 mit eigener Röntgenabteilung ausgestattet sind, worin ca. 800 Röntgenentwicklungsmaschinen eingesetzt werden [Sobotka & Danzl, 1996]¹⁰.
- (6) Grobe Abschätzung, durch Umrechnung der Anzahl von Röntgenentwicklungsmaschinen von Österreich auf Wien mittels Vergleich der Betten- und Personalzahlen Wien-Österreich.
- (7) Grobe Abschätzung, mittels Vergleich der Bevölkerungszahlen Wien:Österreich = 1:5.
- (8) Zahnärzte, Fachärzte für ZMK und Dentisten laut Angaben der österreichischen Ärztekammer [Sinabel, 2000]. Ältere Statistiken weisen höhere Zahlen auf, da dort alle Mitglieder der Ärztekammer (auch Wohnsitz-Ärzte und PensionistInnen) mitbetrachtet wurden.

5.2.4 Verbrauchte Film- und Fotomengen und deren Silberkonzentration

Die Silberkonzentrationen in vielen Filmen sind im Laufe der letzten Jahre und Jahrzehnte bedeutend gesunken. Durch Firmenbefragungen konnten Werte für derzeit am Markt befindliche Filme ermittelt werden. Die in Tabelle 5-3 fett gedruckten Werte wurden zur Berechnung verwendet.

⁸ S.16f

⁹ S.16f

¹⁰ S.16f

Silber [g/m²]	SW neg	Col neg	SW pos	Col	Repro (Line +Lith)	Um- kehr Film	Um- kehr Pap.	Sofort bild	Rönt- gen	Spezial film
[Sobotka & Danzl, 1996] ¹¹	5,5	8	1,65	0,85	ca. 4	4,5	1,2	Siehe Spezial film	5	0,2 - 6,0 (3,1)
[Zauner, 2000] Tendenz		5,0 ⁽¹⁾ konst.		0,5 konst.	4,0 fallend (2,0)				4,0 fallend (3,0)	
Firmenangaben ([Drobinc, 2000]; [Rijs, 2000];		5,0		0,5	3,0				3,5	

Tabelle 5-3: Mittlere Silberkonzentration von Fotomaterialien laut verschiedenen Quellen

Aufgrund der österreichischen Verbrauchsmengen 1994 [Sobotka & Danzl, 1996] und der durchschnittlichen Silberkonzentrationen ergibt sich die Bedeutung der Filmarten hinsichtlich Flächen- und Silberanteils.

Tabelle 5-4: Anteile der 1994 in Österreich verbrauchten Film- und Fotosorten an Gesamtfläche, Gesamtsilberinhalt und gesamt ausgewaschener Silbermenge (berechnet aus Tabelle 5-3 und [Sobotka & Danzl, 1996])

Filmart	Anteil entwickelter Film- +Fotoflächen (Österreich 1994)	Anteile Silberin- halt am gesamten Silberinhalt	Anteile ausgewaschene Sil- bermenge an gesamter aus- gewaschener Silbermenge
Farbnegativfilm	5 %	12 %	16 %
Farbfotopapier	51 %	14 %	18 %
Röntgenfilm	27 %	50 %	43 %
Reprofilm (Line+Lithfilm)	13 %	18 %	16 %
Umkehrfilm+papier	2 %	2 %	3 %
SW-Negativfilm und -papier	1 %	2 %	2 %
Spezial Filme	1 %	2 %	3 %
Summe	100 %	100 %	100 %

Durch die Statistiken und Firmenbefragungen konnten aktuelle Verbrauchszahlen von ausgewählten Fotomaterialien (Farbfilm + -papier, Röntgen- + Reprofilm) für Österreich erhoben werden und eine Abschätzung für den Verbrauch in Wien getroffen werden, wie nachfolgende Tabelle zeigt.

Tabelle 5-5: Entwickelte Foto- und Filmflächen 1999 in Österreich und Wien

Foto/Filmart	Verbrauch 1999 In Österreich	Umrechnungs- Faktor	Verbrauch 1999 in Wien
Farbfotonegativfilm	0,656 Mio. m² ⁽¹⁾	0,38	0,246 Mio. m² ⁽³⁾
Farbfotopapier	8,5 Mio. m² ⁽²⁾	0,37	3,175 Mio. m ^{2 (3)}
Sonstige Filme (SW, Umkehr, Spezialfilme) (4)	0,656 Mio. m²	0,38	0,246 Mio. m²
Reprofilm	1,55 Mio. m² ⁽⁵⁾	0,30 ⁽⁶⁾	0,465 Mio. m²

¹¹ S.19+36

⁽¹⁾ Für einen durchschnittlichen Film (200 ASA).

Foto/Filmart	Verbrauch 1999 In Österreich	Umrechnungs- Faktor	Verbrauch 1999 in Wien
Röntgenfilm in Kliniken	1,16 Mio. m² ⁽⁸⁾	0,285 ⁽⁹⁾	0,331 Mio. m ²
Röntgenfilm bei Radiologen	0,68 Mio. m² ⁽⁸⁾	0,355 ⁽⁹⁾	0,243 Mio. m ²
Röntgenfilm bei Zahnärzten	0,06 Mio. m ^{2 (8)}	0,276 ⁹⁾	0,017 Mio. m ²
Röntgenfilm bei Tierärzten	0,02 Mio. m ^{2 (8)}	0,20 ⁽⁹⁾	0,004 Mio. m ²
Röntgenfilm total	1,93 Mio. m² ⁽⁷⁾		0,595 Mio. m²

Aus den gesamtösterreichischen Verbräuchen wurden die Verbräuche in Wien abgeschätzt.

- (1) [Lutzky, 2000] (lt. Fuji [Irnesberger, 2000]: 17 Mio. Stk.) Bei Farbfotonegativfilmen wird von einem durchschnittlichen Film ausgegangen, mit einer Empfindlichkeit von 200 ASA und einer Anzahl von 30 Bildern, was einer Filmfläche von etwa 0,04 m² pro Film entspricht.
- (2) [Lutzky, 2000]
- (3) Laut Firmenangaben und Abschätzungen (siehe Kapitel 5.2.7)
- (4) Die Gruppe sonstiger Filme umfasst SW-Filme, Umkehrfilme und Spezialfilme. Aufgrund der geringen Anteile dieser Filme (siehe Tabelle 5-4) wurden keine aktuellen Verbrauchszahlen erhoben. Laut Branchenkonzept [Sobotka & Danzl, 1996] wurde im Jahr 1994 dieselbe Menge dieser sonstigen Filme wie Farbnegativfilme konsumiert. Dies wurde auch für das Jahr 1999 und den Verbrauch in Wien angenommen.
- (5) [Suster, 2000]
- (6) Schätzung des Anteils am österreichischen Produktionsvolumen (Hauptverband des grafischen Gewerbes).
- (7) [Statistik Österreich, 2000] (lt. Fuji [Irnesberger, 2000] 1,5 bis 2 Mio. m²)
- (8) Anteile der Röntgenfilmverbraucher am Gesamtröntgenfilmverbrauch laut Branchenkonzept [Sobotka & Danzl, 1996].
- (9) Der Umrechnungsfaktor ergibt sich aus Tabelle 5-2.

5.2.5 Röntgenfilmentwicklung

Röntgenfilme werden zu 96 % für medizinische Zwecke eingesetzt [Statistik Österreich, 2000]. Wie folgende Tabelle zeigt, haben die Kliniken und Radiologen den größten Anteil am Verbrauch von Röntgenfilm.

Tabelle 5-6: Anteil der medizinischen Bereiche an der gesamten in Wien entwickelten Menge Röntgenfilm 1999 (aus Tabelle 5-5)

Branchen	Anteile an der Menge entwickelten Röntgenfilms in Wien 1999
Kliniken, Krankenhäuser	56 %
Radiologen	41 %
Zahnärzte	2,8 %
Tierärzte	0,68 %
Summe entwickelter Röntgenfilm in Wien	100 %

Der Verbrauch von Röntgenfilm wurde aufgrund der Außenhandelsstatistik bestimmt. Der durchschnittliche Silbergehalt von Röntgenfilmen konnte durch Firmenbefragungen ermittelt werden und liegt bei etwa 2,2 bis 4,5 g/m² im Mittel bei etwa 3,5 g/m². Im entwickelten Film verbleiben je nach Schwärzungsgrad etwa 25 % bis 50 %, im Mittel etwa 35 % [Baumann, 1994]; [Drobinc, 2000]. Das Flächengewicht von entwickelten Röntgenbildern beträgt etwa 0,27 kg/m² [Daxbeck et al., 1999]. Im Gegensatz zu anderen silberhältigen Filmen ist Röntgenfilm (außer für die Mammografie) doppelseitig silberbeschichtet.

Aufgrund fehlender Informationen bezüglich der verwendeten Geräte und der Entsorgungsgepflogenheiten (getrennte oder gemeinsame Sammeltanks) wurden, aufbauend auf Firmeninformationen und dem Abfalldatenverbund, Abschätzungen und Annahmen für die Berechnung getroffen. Weiters wurden durch die MA 22 begleitend Fixierer und Spülwasser von Entwicklungsmaschinen in Krankenhäusern beprobt, um die Annahmen bezüglich Silberkon-



zentrationen und Verschleppungsraten zu prüfen. Diese Grundlagen für die Berechnung sind in Tabelle 5-8 zusammengefasst.

Die größten Gerätehersteller (Agfa, Kodak) geben an, dass in Wien keine Röntgenentwicklungsgeräte mit Elektrolyseeinheiten ihrer Firma in Betrieb sind. Es sind jedoch etliche Elektrolysegeräte in Wien in Verwendung, die von Entsorgungsfirmen beigestellt, gewartet und geerntet werden.

Die Firma Agfa schätzt, dass aufgrund von Kundenwünschen bei fast der Hälfte der Entwicklungsmaschinen die Fixierbadüberläufe zusammen mit Spülwasser in den Kanal geleitet werden. Das heißt, es wird nur das Fixierbad entsorgt, welches bei der Wartung ausgetauscht wird (Ein Fixierbadtank fasst etwa 20 Liter).

Krankenhäuser:

Etwa 20 % der Entwicklungsmaschinen in Krankenhäusern arbeiten mit elektrolytischer Entsilberung ([Zak, 2000]; [Rijs, 2000]). Es wird angenommen, dass es sich dabei ausschließlich um Inline-Elektrolyse handelt. Bei Überprüfungen der MA 22 in einem Spital (AKH-Wien) wurde festgestellt, dass die Hälfte der vorhandenen Inline-Elektrolysegeräte abgeschaltet waren, da sie Probleme bei der Röntgenbildentwicklung verursacht hatten. Für die Worst-Case-Abschätzung wird angenommen, dass nur 10 % der Entwicklungsmaschinen in Krankenhäusern mit elektrolytischer Entsilberung auch tatsächlich arbeiten.

Der Silbergehalt von Fixierbädern beträgt etwa 2,5 g/l bzw. etwa 0,5 g/l bei elektrolytischer Entsilberung ([Zak, 2000]; Messungen der MA22- siehe Anhang Kapitel 12.7). Die Verschleppungsraten von Fixierbad ins Spülwasser betragen je nach Alter und Wartung 10 bis 100 ml Fixierbad pro m² entwickeltem Film ([Drobinc, 2000]; [Rijs, 2000]; [Rojs, 2000]; [Zauner, 2000]; [Flöser, 1999], Messungen der MA22 – siehe Anhang Kapitel 12.7). Als Mittelwert wurde 50 ml/m² angegeben [Zauner, 2000]. Der Anteil Silber welcher in das Spülwasser verschleppt wird, wurde aus Verschleppungsrate und Fixierbadregenerierrate errechnet und beträgt im Mittel 6,7 %. Die Auswertung der Messungen der MA22 ergab einen Silberverschleppungsanteil von 5,2 % und konnte daher den berechneten Wert bestätigen (siehe Tabelle 5-8).

Der Verbrauch von Fixierchemikalien (Fixierbadregenerierrate) beträgt laut Firmenangaben $500-850 \text{ ml/m}^2$ und laut einer Inputanalyse eines Spitals (AKH-Wien) 790 ml/m² [Daxbeck et al., 2000]. Gerechnet wurde mit 790 ml/m². Aufgrund der Ergebnisse einer Umfrage der MA 22 in Wiener Spitälern konnte das Verbrauchsverhältnis Fixierer: Entwickler mit etwa 53:47 bestimmt werden.

Bei Überprüfungen der MA22 im AKH-Wien wurde festgestellt, dass 5 % der Entwicklungsmaschinen die Fixierbadüberläufe ohne Entsilberung in das Kanalsystem einleiten. Aufgrund der Gegenüberstellung verbrauchter und entsorgter Fixierbäder in Spitälern ergab sich ebenfalls eine Fehlmenge von 5 %. Die Auswertung der Abfalldaten der Fixier- und Entwicklerbäder ergab weiters, dass etwa 4 % der Fixierbäder als Fixier-Entwickler-Gemisch unter der Schlüsselnummer 52723 "Entwicklerbäder" entsorgt wurden.

In Wiener Krankenhäusern wird vierteljährlich eine Wartung der Entwicklungsgeräte durchgeführt, wobei unter anderem die Chemikalien (Fixier- und Entwicklerbäder) zur Gänze ausgetauscht werden. Die Abquetschwalzen, welche unter anderem für die Verschleppung des Fixierbades in das Spülwasser verantwortlich sind, werden je nach Filmumsatz des Gerätes halb- bis eineinhalbjährlich getauscht. Eine grobe Überprüfung der mechanischen Teile der Maschine erfolgt im Rahmen der täglichen Qualitätskontrolle durch den



Maschine erfolgt im Rahmen der täglichen Qualitätskontrolle durch den radiologischtechnischen Assistenten (RTA).

Elektrolysegeräte werden 1-4 mal pro Jahr geprüft. Dabei wird das Kathodensilber geerntet und zur Scheideanstalt gebracht. Die rückgewonnene Silbermenge beträgt im Durchschnitt etwa 6 kg pro Maschine und Jahr und ist abhängig vom Filmdurchsatz des Entwicklungsgerätes.

Radiologen:

Ein Abschätzung von Herr Dr. Mladeck (Ansprechpartner der Fachgruppe Radiologie der Wiener Ärztekammer für technische Fragen) ergab, dass sich in Wien etwa 80 radiologische Ordinationen befinden [Mladek, 2000]. Im Telefonbuch (Herold) finden sich unter FachärztInnen-Allgemeine Radiologie 113 Adressen. Wie im Fall der Zahnärzte kann davon ausgegangen werden, dass ein paar Adressen von bereits aufgelassenen Praxen dabei sind. Laut dem Statistischen Jahrbuch für Österreich [Statistik Österreich, 2000] befinden sich in Wien 301 Radiologen.

Es gibt in Wien keine Radiologen, die ausschließlich digital arbeiten. Der Anteil der Digitalentwicklung bei Radiologen wird auf unter 5 % geschätzt [Mladek, 2000].

Der Bereich Ultraschall macht etwa 20 % der Radiologie aus. Bei Radiologen erfolgte in den meisten Ordinationen ein Umstieg von der konventionellen Matrixkamera mit silberhältigen Filmen auf Thermoverfahren mit Thermoprinter. Thermofilme sind sehr ähnlich dem Faxpapier. In Krankenanstalten erfolgte dieser Umstieg kaum, hier werden noch immer häufig konventionelle Filme eingesetzt [Mladek, 2000].

Das Thermoverfahren konnte sich in anderen Bereichen nicht durchsetzen, da die Qualität der Bilder (Mitteltöne fehlen) mangelhaft ist. Der Bereich Computertomografie benützt fast ausschließlich Matrixkameras und silberhältige Filme [Mladek, 2000].

Die Verbrauchsmenge von Fixier- und Entwicklungschemikalien pro m² Film (= Regenerierrate) ist bei Radiologen und Krankenhäusern recht unterschiedlich, wie folgende Tabelle zeigt. In der Ordination von Dr. Mladek sind die Regenerierraten aufgrund jahrelanger Erfahrung hinsichtlich minimalem Verbrauch optimiert worden. Es kann jedoch nicht davon ausgegangen werden, dass alle Radiologen in Wien eine dermaßen geringe Regenerierrate aufweisen, da diese recht komplizierten Einstellungen zumeist nur von Wartungsunternehmen durchgeführt werden, welche sich an die Einstellungsempfehlungen der Chemikalienhersteller halten.

Tabelle 5-7: Spezifischer Chemikalienverbrauch für den Bereich Röntgenfilmentwicklung

Regenerierraten [ml/m²]	Fixierchemikalien	Entwicklerchemikalien
Krankenhäuser (siehe oben)	750	665
Firmenempfehlung Agfa [Rojs, 2000]	600	400
Ökobilanz Röntgenentwicklungsgerät [Drobinc, 1997]	532	365
Firmenempfehlung Kodak [Kodak Eastman, 2000b]	465	332
Radiologe [Mladek, 2000]	332	239

Im Gegensatz zu Krankenhäusern wird für die radiologischen Praxen mit einer Fixierer-Regenerierrate von 500 ml/m² und einem Verbrauchsverhältnis Fixierer: Entwickler von 60: 40 gerechnet (siehe Tabelle 5-7, siehe auch Tabelle 5-10).



Bei der Wartung der Entwicklungsgeräte werden etwa Lager, Walzen und Anpressfedern jährlich gewechselt. Die Chemikalientanks (Fixierbad 40 Liter) werden in der Ordination Mladek im Gegensatz zu früher bei der Wartung nicht getauscht, d.h. entsorgt und neu angesetzt, weil die frisch angesetzte Chemie Probleme bei der Entwicklung bereitet. Deshalb wurde früher eine Starterlösung zur Frischchemie beigegeben, um diese künstlich zu altern. Nun erspart man sich die begleitscheinpflichtige Entsorgung der Altchemikalien und die Starterlösungen dazu. Damit kann, im Gegensatz zur Handhabung in Krankenhäusern, die Nutzungsdauer der Chemie wesentlich verlängert werden, ohne dass Qualitätsmängel bei den entwickelten Bildern festzustellen sind [Mladek, 2000].

Dr. Mladek gibt an, dass in seiner Ordination etwa 1 % aller entwickelten Bilder Fehlbilder sind, werden dem Chemielieferanten zur Silberrückgewinnung mitgegeben werden. Die Fehlerquellen konnte er wie folgt angeben:

- 60 % anatomische Eigenheiten des Patienten
- 20 % falsche Belichtung
- 1 % Maschinenfehler
- 19 % andere Gründe

In der Ordination Mladek waren und sind folgende Silberrückgewinnungsverfahren im Einsatz (nähere Beschreibung der Verfahren siehe Kapitel 5.2).

Die Terminal-Elektrolyse am Fixierbadüberlauf war das erste Silberrückgewinnungsverfahren, welches in der Ordination eingebaut wurde und ist auch das derzeit meist verwendete Verfahren bei Wiener Radiologen. Um die Silberkonzentration unter dem vorgeschriebenen Grenzwert von 0,5 mg/l zu bringen wurde in der Ordination Mladek ein Stahlwolletopf (Zementationsverfahren) am Kanaleinlauf eingebaut. Dieser wurde halbjährlich von der Scheideanstalt rückgenommen und gegen einen neuen getauscht. Da die Kosten des neuen Topfs bei etwa den Rückvergütungen für den alten Topf lagen und es durch Ablagerungen in den Schläuchen Betriebsprobleme gab, entschied man sich für eine Inline-Elektrolyse (im Fixierbadkreislauf), die den Stahlwolletopf ersetzte. Diese Verfahrenskombination ist relativ betriebssicher und bringt die Silberkonzentrationen unter den vorgeschriebenen Grenzwert, jedoch wird sie in Wien nur von sehr wenigen Radiologen (2 - 5) angewandt [Mladek, 2000].

Zahn- und Tierärzte:

Für Röntgenentwicklungen bei Zahn- und Tierärzten wurden mit denselben Regenerierraten und Verbrauchsverhältnissen wie bei Radiologen gerechnet (siehe Tabelle 5-8). Diese Vereinfachung ist jedoch nur im Rahmen dieser Studie anwendbar, da der Verbrauch von Röntgenfilm bei Zahn- und Tierärzten im Vergleich zum Gesamtverbrauch sehr gering ist (2,5 % laut Tabelle 5-6). Weitere Annahmen für die Berechnung siehe Tabelle 5-8:

Zusammenfassung der Annahmen:

Tabelle 5-8: Berechnungsgrundlagen für den Bereich Röntgenfilmentwicklung

Berechnungsgrundlagen	Krankenhaus		Radiologen			Zahn- + Tierärzte			
Entsorgung		Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max
Getrennte Entsorgung	91%	91%	91%	34%	34%	34%	62%	59%	56%
Gemischte Entsorgung	4%	4%	4%	18%	18%	18%	33%	31%	29%
Kanalisation mit Elektrolyse	2,5%	1%	0%	44%	39%	34%	0%	0%	0%
Kanalisation ohne Elektrolyse		4%	5%	5%	10%	15%	5%	10%	15%
TOTAL	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%



Berechnungsgrundlagen	Kra	nkenh	aus	Radiologen			Zahn- + Tierärzte		
Silberrückgewinnung		Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max
Terminal+Inline-Elektrolyse	0%	0%	0%	3%	3%	3%	0%	0%	0%
Terminal-El.+Zementation	0%	0%	0%	20%	20%	20%	0%	0%	0%
nur Terminal-Elektrolyse	0%	0%	0%	60%	50%	40%	0%	0%	0%
Inline-El.+Zementation	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
nur Inline-Elektrolyse	20%	20%	10%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Summe Silberrückgew. Vor Ort		20%	10%	83%	73%	63%	0%	0%	0%
keine Silberrückgewinnung	80%	80%	90%	17%	27%	37%	100%	100%	100%
TOTAL	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Berechnungsgrundlagen	Krankenhaus		Ra	diolog	en	Zahn	- + Tier	rärzte	
Fixierbadverschleppung	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max
Regenerierrate [ml/m²]	500	750	850	330	500	600	330	500	600
Verschleppungsrate [ml/m²]		50	100	10	50	100	10	50	100
Verschleppungsanteil [%]	1,5%	6,7%	20%	2%	10%	20%	2%	10%	20%

Min: Best-Case-Abschätzung oder Minimalabschätzung für einen minimalen Silbereintrag in die Kanalisation. Med: Der Mittelwert, der dem tatsächlichen Zustand am nächsten kommt. Kein arithmetisches Mittel. Max: Worst-Case-Abschätzung oder Maximalabschätzung für einen maximalen Silbereintrag in die Kanalisation.

Bemerkungen zu obiger Tabelle:

- Die ersten zwei Tabellenteile (Entsorgung und Silberrückgewinnung) zeigen die prozentuellen Anteile aller Wiener Krankenhäuser bzw. Radiologen bzw. Zahn- und Tierärzte an der jeweiligen Rückgewinnungs- und Entsorgungsart. Die Anteile getrennte und gemischte Entsorgung, sowie die Summe beider, konnten durch Auswertungen des Abfalldatenverbundes ermittelt werden [MA22, 2000a]. Die Berechnung befindet sich im Anhang. Die Anteile Kanalisation mit und ohne Elektrolyse sowie die Berechnungsgrundlagen für die Silberrückgewinnung (Zweiter Tabellenteil) konnten zum Teil durch Firmenbefragungen und MA22-Erhebungen ermittelt werden und zum anderen Teil handelt es sich um eigene Annahmen (¹).
- Berechnungsgrundlagen Fixierbadverschleppung: Der dritte Tabellenteil zeigt den Anteil verschlepptes Fixierbad bezogen auf zugeführtes Fixierbad, berechnet aus der Regenerierrate und der Verschleppungsrate. Die Regenerier- und Verschleppungsraten stammen aus Literaturquellen und Firmenbefragungen ([Baumann et al., 2000]; [Drobinc, 2000]; [Flöser, 1999]; [Hietl, 2000]; [Kodak Eastman, 2000b]; [Rijs, 2000]; [Rojs, 2000]; [Zauner, 2000]). Minimale Verschleppungsraten sind bei relativ neuen und frisch gewarteten Maschinen vorzufinden. Maximale Verschleppungsraten treten bei schlecht gewarteten Maschinen durch abgenützte Abquetschwalzen und Anpressfedern auf. Minimal- und Maximalabschätzungen werden hier eher nur auf einige wenige Geräte zutreffen, jedoch kann die Minimalabschätzung durch optimale Wartung an allen Einsatzstellen erreicht werden. Die Auswertungen der Messungen der MA 22 im Krankenhausbereich ergaben für den Verschleppungsanteil eine nahezu idente Bandbreite und Mittelwert wie in obiger Tabelle und konnten daher die Annahmen in diesem Bereich bestätigen.

5.2.6 Druckerei (Repro)

Im Bereich Druckerei werden die Druck- und Vervielfältigungsbranchen betrachtet.



Im grafischen Gewerbe wurden im Jahr 1999 in Österreich etwa 1,55 Mio. m² Reprofilm und etwa 1,75 Mio. m² Reproplatten verbraucht. Da der Anteil silberhältiger Reproplatten äußerst gering ist, wird dieses Gut hier nicht weiter betrachtet. Der Verbrauch von Reprofilmen (Line-und Lithfilme) ist etwa 10 % geringer als im Vorjahr und beträgt etwa die Hälfte als vor einem Jahrzehnt. Diese Technologie ist stark rückläufig, da sie durch digitale Verfahren (CTP: Computer to Plate, Direktbelichtung der Druckplatten) zunehmend ersetzt wird ([Suster, 2000]; [Rijs, 2000]).

Der Silbergehalt von Reprofilmen ist in den letzten Jahren stark gesunken. Früher wurden Negativfilme mit 7 - 11 g Silber pro m² verwendet. Derzeit sind Positivfilme mit maximal 2,5 - 3,5 g/m² in Verwendung. Je nach Schwärzung verbleiben etwa 20 % - 40 % des Silberinhalts im entwickelten Bild.

Die Repro-Entwicklungsmaschinen sind den Röntgenentwicklungsmaschinen sehr ähnlich. Die meisten Maschinen sind mit einer Elektrolyse zur Silberrückgewinnung ausgestattet. Da bei Zeitungsdruckereien die Entwicklungsmaschinen täglich nur wenige Stunden in Betrieb sind, wird dort zumeist eine Terminal-Elektrolyse für die Fixierbadüberläufe angewandt. In Wien sind etwa 300 Repro-Entwicklungsmaschinen im Einsatz, wovon etwa 40 % mit Elektrolyse ausgestattet sind [Rijs, 2000]. Die Zementation zur Silberabscheidung bei Waschwasserkreisläufen hat sich in der Praxis nicht durchgesetzt.

Die Fixierbadüberläufe gelangen in einen Sammeltank oder werden nach einer elektrolytischen Entsilberung in das Kanalsystem eingeleitet. Laut einer groben Schätzung sammelt etwa die Hälfte der Betriebe die Überläufe in einem Tank [Hietl, 2000].

Der Bedarf an Fixierer pro m² entwickeltem Film beträgt laut einem Betrieb, der Wartungsarbeiten an den Geräten durchführt, etwa 0,4 l/m² [Hietl, 2000]. Ein Maschinen- und Chemikalienhersteller [Rijs, 2000] gibt an, dass der Fixiererbedarf früher bei etwa 0,5 l/m² lag. Durch Inline-Entsilberung, mit der einige neue Geräte serienmäßig ausgestattet sind, kann dieser Bedarf auf bis zu 0,3 l/m² gesenkt werden. Im Mittel kann für die derzeit in Betrieb befindlichen Geräte mit etwa 0,4 l/m² gerechnet werden.

Die Lebenszeit der Entwicklungsmaschinen beträgt laut Maschinenhersteller etwa 10 Jahre [Rijs, 2000]. Neuere Maschinen haben eine geringere Lebenszeit [Hietl, 2000]. Die Geräte werden vierteljährlich gewartet, sofern ein Servicevertrag besteht. Die Abquetschwalzen, welche unter anderem für die Verschleppung des Fixierbades in das Spülwasser verantwortlich sind, werden je nach Filmumsatz des Gerätes halb- bis eineinhalbjährlich getauscht.

Die mittleren Silbergehalte der Fixierbäder betragen etwa 5 - 8 g/l [Rijs, 2000] bzw. 4 g/l [Zak, 2000] und 0,5 - 1,5 g/l bei Entsilberung [Zak, 2000].

Es wird angenommen, dass die Verschleppungsraten von Fixierbad ins Spülwasser jenem im Röntgenbereich entsprechen, da die Geräte sehr ähnlich sind: Je nach Alter und Wartung 12 bis 180 ml Fixierbad pro m² entwickelten Film [Rijs, 2000]; [Zauner, 2000]; [Baumann et al., 2000]. Als Mittelwert wurde 50 ml/m² angenommen [Zauner, 2000].

Die Datengrundlagen für die Berechnung sind in Tabelle 5-10 zusammengefasst.



5.2.7 Fotolabors

In den Bereich Fotolabors fallen Großfinisher (= Großentwicklungslabors), Fotofachlabors (Minilabs und andere) und Hobbyfotografen.

Großfinisher:

Bei Großfinishern in Wien wurden 1999 etwa 0,204 Mio. m² Fotonegativfilm und 2,7 Mio. m² Farbpapier entwickelt. Die Fixierbäder (Bleichfixierbäder) und Spülwässer werden im Kreislauf geführt und betriebsintern durch Inline-Elektrolyse, Terminal-Elektrolyse und Zementation (4 Stahlwolletöpfe) entsilbert. Gering belastetes Spülwasser war früher eine Ursache für Grenzwertüberschreitungen und wird daher seitdem mittels Festbettelektrolyse entsilbert. Die silberhältigen Rückstände aus der Festbettelektrolyse werden einmal jährlich abgeschieden und bei der ÖGUSSA aufbereitet. Die Erlöse daraus sind geringer als die Kosten.

Das Abwasser besteht aus Waschwässern von allen Prozessen (teilweise nach vorheriger Elektrolyse) und aus silberfreien, verbrauchten Fotochemikalien, nach vorheriger oxidativer Behandlung in Oxidationskaskade und Klärbecken.

Die durch interne Elektrolyse rückgewonnene Silbermenge beträgt etwa 2,5 t/a. In das Abwasser werden etwa 13 kg/a eingeleitet.

Fotofachlabors:

Zu den Fotofachlabors werden alle gewerblichen Labors mit Fotoausarbeitung gezählt. Laut der Fotografendatenbank der Bundesinnung für Fotografen [Bundesinnung für Fotografen, 2000] und dem elektronischen Telefonbuch, gibt es in Wien etwa 150-300 Fotofachlabors. Da keine Filmumsätze für Wiener Fotofachlabors erhoben werden konnten, wurde die Verbrauchsmenge eines durchschnittlichen Fotofachlabors von etwa 3.165 m² Farbfotopapier, etwa 278 m² Farbnegativfilm und etwa 278 m² sonstigen Film (Umkehrfilm, SW-Film) [Sobotka & Danzl, 1996]¹² als Abschätzung herangezogen. Dies ergibt etwa 475.000-950.000 m² Farbfotopapier, 42.000-84.000 m² Farbnegativfilm in Wiener Fotofachlabors und 42.000-84.000 m² sonstigen Film.

Laut Firmeninformationen arbeiten die meisten Minilabs mit Kreislaufführung der Chemikalien und ohne Abwasseranfall. Die Tabelle 5-9 gibt die Verbrauchsrate an Fixierchemikalien pro m² Film an. Die erschöpften Chemikalienlösungen werden einige Male im Jahr entsorgt und durch neue ersetzt. Bei einem abwasserfreien Minilab sind von den anfallenden Chemikalien etwa 28 % Fixierbäder und Bleichfixierbäder, 27 % Entwicklerbäder und 45 % Stabilisierbäder [Drobinc, 2000]. Die Silbergehalte von Fixierbädern bei kleinen fotografischen Betrieben liegen laut Angaben der Entsorger bei bis zu 20 g/l [Zak, 2000], da die Bäder dort sehr oft im Kreis geführt werden.

Die Verschleppung von Fixierbad ins Spülwasser beträgt laut Branchenkonzept [Sobotka & Danzl, 1996]¹³ 80 ml/m² für Film, 60 ml/m² für Fotofarbpapier und 100 – 150 ml/m² bei Hängermaschinen. Diese Werte sind für 1999 als zu hoch anzusehen, da sie vor etwa 10 Jahren erhoben wurden und seitdem in diesem Bereich einige technologische Entwicklungen stattgefunden haben. Neue Maschinen haben eine Verschleppungsrate von etwa 10 ml/m² [Zauner, 2000]. In einer aktuellen Studie für das deutsche UBA wird mit einer mittleren Verschleppungsrate von 40 ml/m² gerechnet [Zauner, 2000].

¹² S. 18

¹³ S. 18

Entwickeltes Ma- terial	Datenquelle: [Kodak Eastman, 2000b]	Anteil am gesamt ent- wickelten Fotomaterial	Fixierer-Reger [ml/m²	
			Bandbreite	Mittelwert
Farbfotonegativfilm	Z-131, Z-100	10%	860-1150	1000
Farbfotopapier	Z-130	90%	(54) 108-215	160
Gesamt	-	100%	183 – 308	250

Tabelle 5-9: Regenerierrate für Fixierchemikalien in Fotofachlabors (Minilabs)

Es konnte nicht erhoben werden, wieviele von den Wiener Fotolabors als Minilabs arbeiten oder wieviele vor Ort Silber rückgewinnen. Aufgrund fehlender Informationen bezüglich der verwendeten Geräte (abwasserfreie Minilabs) und der Entsorgungsgepflogenheiten (getrennte oder gemeinsame Sammeltanks) wurden, aufbauend auf Firmeninformationen und dem Abfalldatenverbund, einige Abschätzungen und Annahmen für die Berechnung getroffen. Im Abfalldatenverbund ist die Trennung in die Branchen Druckerei und Fotolabor nicht eindeutig, da es grafische Betriebe gibt die sowohl zu Druckereien als auch zu Fotofachlabors gezählt werden können. Bei der Auswertung der ADV-Daten wurden daher die Bereiche Druckerei und Fotografie zusammengezählt. Die Grundlagen für die Berechnung sind in Tabelle 5-10 zusammengefasst.

Hobbyfotografen:

Der Bereich Hobbyfotografie betrachtet jene Amateurfotografen welche ihre Filme und Fotos selber, zumeist im eigenen Haushalt, entwickeln. Die verbrauchten Chemikalien werden entweder direkt in die Kanalisation eingeleitet oder zu öffentlichen Problemstoffsammelstellen gebracht.

Um den Silberumsatz von Hobbyfotografen abzuschätzen, wurde von den Vertriebsfirmen die Menge an verkauften Fixierbädern in Kleinstpackungen (< 5 l) erhoben und mit den Fixiererverbrauchsraten für Fotofachlabors auf die eingesetzte Filmmenge rückgerechnet. Diese rückgerechnete Filmmenge ist eine Maximalabschätzung (Worst-Case-Abschätzung), da natürlich nicht auszuschließen ist, dass auch kleine Fotofachlabors Fixierer-Kleinstpackungen verwenden. Für den durchschnittlichen Fall bzw. für die Minimalabschätzung (Best-Case-Abschätzung) wird die Hälfte bzw. ein Zehntel der rückgerechneten Filmmenge angenommen. Es wird weiters angenommen, dass sich die errechnete Filmmenge aus etwa der Hälfte SW-Film und Papier und etwa der Hälfte Fotofarbfilm und –papier zusammensetzt.

Bei Problemstoffsammelstellen der MA48 wurden 1999 etwa 0,7 t Fotochemikalien abgegeben. Es wird angenommen, dass diese Fotochemikalien zu 60 % aus Fixierbädern bestehen und dass sie von Hobbyfotografen stammen.

Zusammenfassung der Annahmen:

Tabelle 5-10: Berechnungsgrundlagen für die Bereiche Druckerei und Fotografie

Berechnungsgrundlagen	Druckerei		ei	Fotofachlabor			Hobbyfotografen		
Entsorgung	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max
Getrennte Entsorgung	24%	24%	24%	4%	4%	4%	0%	0%	0%
Gemischte Entsorgung	45%	45%	45%	59%	59%	59%	1%	1%	1%
Kanalisation mit Elektrolyse	26%	21%	16%	33%	28%	23%	0%	0%	0%
Kanalisation ohne Elektrolyse	5%	10%	15%	5%	10%	15%	99%	99%	99%
TOTAL	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%



Berechnungsgrundlagen	D	rucker	ei	Fot	ofachla	bor	Hobbyfotografen		
Silberrückgewinnung	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max
Terminal+Inline-Elektrolyse	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Terminal-El.+Zementation	10%	10%	10%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
nur Terminal-Elektrolyse	15%	10%	10%	40%	35%	30%	0%	0%	0%
Inline-EI.+Zementation	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
nur Inline-Elektrolyse	25%	20%	10%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Berechnungsgrundlagen	Druckerei		Fotofachlabor			Hobbyfotografen			
Silberrückgewinnung	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max
Summe Silberrückgew. vor Ort	50%	40%	30%	40%	35%	30%	0%	0%	0%
keine Silberrückgewinnung	50%	60%	70%	60%	65%	70%	100%	100%	100%
TOTAL	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Berechnungsgrundlagen	D	rucker	ei	Fot	ofachla	bor	Hobbyfotografen		
Fixierbadverschleppung	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max
Regenerierrate [ml/m²]	300	400	600	54	250	1150	54	250	1150
Verschleppungsrate [ml/m²]	12	50	180	10	40	150	10	40	100
Verschleppungsanteil [%]	3%	13%	25%	5%	16%	30%	5%	16%	25%

Min: Best-Case-Abschätzung oder Minimalabschätzung für einen minimalen Silbereintrag in die Kanalisation. Med: Der Mittelwert, der dem tatsächlichen Zustand am nächsten kommt. Kein arithmetisches Mittel. Max: Worst-Case-Abschätzung oder Maximalabschätzung für einen maximalen Silbereintrag in die Kanalisation.

Bemerkungen zu obiger Tabelle:

- Die ersten zwei Tabellenteile (Entsorgung und Silberrückgewinnung) zeigen die prozentuellen Anteile aller Wiener Druckereien bzw. Fotofachlabors bzw. Hobbyfotografen an der jeweiligen Rückgewinnungs- und Entsorgungsart. Die Anteile getrennte und gemischte Entsorgung, sowie die Summe beider, konnten durch Auswertungen des Abfalldatenverbundes ermittelt werden [MA22, 2000a]. Eine detaillierte Berechnung befindet sich im Anhang. Die Anteile Kanalisation mit und ohne Elektrolyse sowie die Berechnungsgrundlagen für die Silberrückgewinnung (Zweiter Tabellenteil) konnten zum Teil durch Firmenbefragungen und MA 22-Erhebungen ermittelt werden und zum anderen Teil handelt es sich um eigene Annahmen.
- Berechnungsgrundlagen Fixierbadverschleppung: Der dritte Tabellenteil zeigt den Anteil verschlepptes Fixierbad bezogen auf zugeführtes Fixierbad, berechnet aus der Regenerierrate und der Verschleppungsrate. Die Regenerier- und Verschleppungsraten stammen aus Literaturquellen und Firmenbefragungen ([Drobinc, 2000]; [Kodak Eastman, 2000b]; [Rijs, 2000]; [Zauner, 2000]; [Baumann et al., 2000]). Minimale Verschleppungsraten sind bei relativ neuen und frisch gewarteten Maschinen vorzufinden. Maximale Verschleppungsraten treten bei schlecht gewarteten Maschinen durch abgenützte Abquetschwalzen und erschöpfte Anpressfedern auf. Minimal- und Maximalabschätzungen werden hier eher nur auf einige wenige Geräte zutreffen, jedoch kann die Minimalabschätzung durch optimale Wartung an allen Einsatzstellen erreicht werden.

5.2.8 Berechnung der Silberfrachten in der Foto- und Filmindustrie

Der Silberinput und Silberoutput der Foto- und Filmindustrie ist in Tabelle 5-14 dargestellt. Zur Berechnung dieser Frachten wurde der Anteil gemischt gesammelter fotografischer Bäder und der Anteil Fixiererfehlmenge berücksichtigt. Die Ermittlung dieser Anteile zeigen Tabelle 5-11 und Tabelle 5-12.



Die mit Begleitschein entsorgten fotografischen Bäder werden entweder getrennt oder als Mischung verschiedener Bäder gesammelt. Der Anteil vermischt gesammelter Bäder ist in den Branchen sehr unterschiedlich, wie folgende Tabelle zeigt. Die Silberfracht in gesammelten Fixierbädern (SN 52707) beträgt etwa 1.050 kg Silber (aus Tabelle 5-11 und Tabelle 5-17) und wird zum Großteil wiedergewonnen. Die Silberfracht in den gesammelten Entwicklerbädern (SN 52723) beträgt aufgrund der vermischten Sammlung etwa 730 kg (aus Tabelle 5-11 und Tabelle 5-17) und wird nur minimal zurückgewonnen, da die geringe Silberkonzentration der Mischbäder die Silberrückgewinnung unwirtschaftlich macht.

In Krankenanstalten werden nur sehr geringe Mengen gemischt gesammelt. Bei Radiologen besteht etwa die Hälfte der unter SN 52723 gesammelten Bäder aus Gemischen. Bei Druckereien und Fotografen und besteht der Großteil (80 - 90 %) der unter SN 52723 gesammelten Bäder aus Gemischen und es werden bedeutend weniger Fixierbäder in reiner als in gemischter Form gesammelt.

	_					
Gesammelte Fotografische Bäder	Verbrauchs- verhältnis	SN 52707 Fixierbäder		SN 52723 wicklerbäd	er	Anteil Gemisch in SN 52723
Wien 1999 [t/a]	Fixierer : Entwickl.	Gesamt	gesamt	reine Entwickler	Ge- misch	%-Gemisch
Krankenhäuser	53% : 47%	225	219	200	20	9%
Ordinationen (Radiologen, Zahn+ Tierärzte)	60% : 40%	47	73	32	41	57%
Fotografen	28% : 72%	5	275	29	246	90%
Druckerei	60% : 40%	87	324	58	266	82%
Andere Branchen	60% : 40%	57	296	38	258	87%
TOTAL	-	420	1.186	355	831	70%

Tabelle 5-11: Gesammelte fotografische Bäder in Wien 1999 [t/a]

Durch die Verbrauchszahlen von Foto- und Filmflächen und durch die Regenerierraten von Fixierchemikalien konnten die verbrauchten Fixierbäder ermittelt werden und den mittels Begleitscheinen geregelt entsorgten Fixierbädern gegenübergestellt werden. Daraus wurde die Sammelrate und der Anteil der Fehlmenge von fotografischen Bädern ermittelt. Die Sammelrate von verbrauchten fotografischen Bädern wird auf die eingesetzte Menge an Chemikalien bezogen. Die in Tabelle 5-12 angegebene Sammelrate klammert den Bereich Großfinisher aus, da dort eigene Aufbereitungsanlagen für verbrauchte fotografische Bäder betrieben werden. Die Sammelraten sind für Fixierbäder angegeben, gelten jedoch auch im selben Maße für Entwicklerbäder und die gesamten fotografischen Bäder. Der Anteil der Fehlmenge von fotografischen Bädern ist komplementär zur Sammelrate.

In Krankenanstalten wird annähernd die gesamte Menge eingesetzter Fixierer gesammelt. Bei Druckereien und Fotografen nur etwa zwei Drittel und bei Radiologen nur etwa die Hälfte.

Sammel-Bilanz Ver-Gesammelter Fehl-**Anteil Fixierer-Entwickelte** Fixierbrauchter **Fixierer** fehlmenge an verrate Fimenge Filmmenge **Fixierer** brauchtem Fixierer xierbäder chemikalien **Fixierer** (vermischt und rein) Branchen [m²/a] [kg/a] [kg/a] [kg/a] [%] [%] Krankenhäuser 248.012 12.574 5% 95% 330.682 235.438 Radiologen 242.938 121.469 62.527 58.942 49% 51% Zahn+Tierärzte 20.960 10.480 9.432 1.048 10% 90% Druckerei und Fo-145.533 1.583.000 465.500 319.967 31% 69% tografie 28.980 117.600 29.400 420 1% Hobby-Fotografen 99% Gesamt⁽¹⁾ 247.077 72% 2.295.180 874.861 627.784 28%

Tabelle 5-12: Verbrauchte und gesammelte Fixierbäder in Wien 1999

Anmerkungen: (1) Ohne Großfinisher und ohne andere Branchen

In der Foto- und Filmindustrie gibt es unterschiedliche Verfahrenskombinationen um Silber aus dem Fotoentwicklungsprozess rückzugewinnen. Die Verfahren wurden in Tabelle 5-13 hinsichtlich des Silbereintrages in das Abwasser bei radiologischen Ordinationen verglichen. Als Vergleichsbasis wurde eine reine Sammlung der Fixierbäder ohne Silberrückgewinnung gegenübergestellt. Für diesen Vergleich wurde angenommen, dass bei Anwendung der Silberrückgewinnungsverfahren alle Abwässer in das Kanalsystem eingeleitet werden. Sollten die Fixierbadüberläufe jedoch gesammelt und entsorgt werden, verringert sich der Silber-Transferkoeffizient auf den Eintrag durch Fixierbadverschleppungen (Spalte "Kanal – Fixierbadverschleppung).

Bei einem Umstieg von einer reinen Sammlung auf eine Silberrückgewinnung, ist die abwasserseitig günstigste Verfahrensweise eine Kombination von Terminal-Elektrolyse und Inline-Elektrolyse. Damit kann der Silbereintrag in das Kanalsystem auf fast ein Fünftel des ursprünglichen Wertes gesenkt werden.

Tabelle 5-13: Silber-Transferkoeffizienten in das Kanalsystem von radiologischen Ordinationen mit unterschiedlichen Silberrückgewinnungsverfahren

Silbereintrag in das Kanalsystem bei Röntgenfilmentwicklung (bezogen auf Silberinput im Röntgenfilm)		Kanalsystem Fixierbad- Verschleppung	Fixierbad- Fixierbad-		Vergleich der mittleren Trans- ferkoeffizienten
Sammlung ohne	Minimal	0,013	0,000	0,013	
Silberrückgewinnung	Mittel	0,065	0,000	0,065	100%
vor Ort	Maximal	0,130	0,000	0,130	
Terminal- und Inline-	Minimal	0,001	0,003	0,004	
Elektrolyse	Mittel	0,010	0,004	0,014	22%
	Maximal	0,026	0,005	0,031	
Terminal-Elektrolyse und	Minimal	0,001	0,002	0,002	
Zementation	Mittel	0,013	0,006	0,019	29%
	Maximal	0,065	0,013	0,078	
Inline-Elektrolyse und	Minimal	0,000	0,013	0,013	
Zementation	Mittel	0,002	0,018	0,020	30%
	Maximal	0,005	0,021	0,026	



Silbereintrag in das Kanalsystem bei Röntgenfilmentwicklung (bezogen auf Silberinput im Röntgenfilm)		Kanalsystem Fixierbad- Verschleppung	Kanalsystem Fixierbad- überlauf	Kanalsystem Gesamt	Vergleich der mittleren Trans- ferkoeffizienten
Terminal-Elektrolyse	Minimal	0,013	0,032	0,045	
	Mittel	0,065	0,029	0,094	145%
	Maximal	0,130	0,026	0,156	
Inline-Elektrolyse	Minimal	0,001	0,064	0,065	
	Mittel	0,010	0,088	0,098	150%
	Maximal	0,026	0,104	0,130	

Annahmen siehe Tabelle 5-1 und Tabelle 5-8

Minimal: Best-Case-Abschätzung oder Minimalabschätzung für einen minimalen Silbereintrag in die Kanalisation.

Mittel: Der Mittelwert, der dem tatsächlichen Zustand am nächsten kommt. Kein arithmetisches Mittel.

Maximal: Worst-Case-Abschätzung oder Maximalabschätzung für einen maximalen Silbereintrag in die Kanalisation.

Um die tatsächlich eingeleitete Silberfracht zu bestimmen, muss der Silbertransferkoeffizienten in das Kanalsystem mit dem Silberinput (Silbermasse im Röntgenfilm) multipliziert werden. Der Silbertransferkoeffizienten im entwickelten Bild beträgt etwa 0,350, in Kathodensilber etwa 0,494-0,646 (Mittel 0,570) und in Zementationsschlamm etwa 0,043-0,104 (Mittel 0,077).

Folgende Tabelle fasst die berechneten Silberfrachten zusammen.

Tabelle 5-14: Silberfrachten im Teilsystem "Ind., Gewerbe, Dienstleistung & Konsum" [kg/a]

Silberfrachten	Input Film + Foto	Entwi ckelte Bilder	Entsorgte Fixierbä- der	Rückge- wonne- nes Sil- ber	Verschleppte Fixierbäder in das Kanalsys- tem		überla	ierba auf in alsyst	das	Gesamter Silber- eintrag in das Kanalsystem			
kg Silber / Jahr				Med	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min	Med	Max
Krankenhäuser	1.157	405	553	128	9	42	138	21	30	31	30	71	169
Radiologen	850	298	93	360	9	45	97	33	55	71	42	100	168
Zahnärzte	59	21	31	0	1	4	8	2	3	5	3	7	12
Tierärzte	14	5	7	0	0	1	2	0	1	1	1	2	3
Summe Röntgen	2.081	728	685	488	19	91	245	56	89	107	75	180	352
Druckereien	1.395	419	451	342	20	92	212	56	92	114	76	184	326
Großfinisher	2.897	42	0	2.842	6	6	6	6	6	6	13	13	13
Fotofachlabor	556	28	247	148	26	85	317	32	49	117	58	134	434
Hobbyfotogr.	18	3	1	0	0	2	7	3	12	21	3	14	28
Summe Fotola- bors	3.471	72	248	2.990	33	93	331	41	67	144	74	160	475
SUBTOTAL Fotoentwicklung	6.947	1.219	1.384	3.819	72	276	788	153	248	365	224	524	1.153
Galvanisierung	n.b.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	80	154
Zahnbehandlung	n.b.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	50	60
Wasserdesinfekt.	n.b.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0
SUBTOTAL Andere Bereiche	1	-	-	-	1	1	1	-	-	-	14	130	214
TOTAL	•	•	-	-	•	-	-	•	-	-	238	654	1.367

n.b.: nicht bestimmt



Die Tabelle 5-14 zeigt die umgesetzten Silbermengen der Prozesse im Teilsystem "Industrie, Gewerbe, Dienstleistung und Konsum".

Die erste Datenspalte gibt den gesamten Silberinput im verarbeiteten Fotomaterial an. Dieser besteht aus belichteten Negativfilmen und unbelichteten Fotopapieren und Filmen. Die nächsten drei Spalten betreffen den Output und zeigen:

- die in den entwickelten Bildern (SW-, Röntgen und Reprobilder) verbleibende Silbermenge.
- den Silberinhalt in Fixier- und Entwicklerbädern und
- die durch Elektrolyse und Zementation rückgewonnene Silbermenge (am Ort der Fotoentwicklung).

Die letzten neun Spalten betreffen den Silbereintrag in das Kanalsystem, der sich aus Fixierbadverschleppung und Fixierbadüberlauf zusammensetzt und für den jeweils eine Bandbreite und ein Mittelwert angegeben ist:

- Verschleppte Fixierbäder in das Kanalsystem: Silber wird durch den Entwicklungsvorgang vom Fixierbadtank in den Spülwassertank verschleppt und anschließend in den
 Kanal eingeleitet. Ein kleiner Teil des Spülwassers wird vor der Einleitung noch teilentsilbert. Der Mittelwert gibt die durchschnittliche Silberverschleppung an. Bei neuen Entwicklungsmaschinen liegt der Wert etwa beim Minimum, bei alten oder schlecht gewarteten
 Maschinen ist der Maximalwert relevant.
- Fixierbadüberlauf in das Kanalsystem: Silbereintrag in das Abwasser durch Direkteinleitung des Fixierbades. Ein Teil des Fixierbades wird zuvor durch Elektrolyse und Zementation teilentsilbert.
- **Gesamter Silbereintrag in das Kanalsystem:** Summe aus verschleppte Fixierbäder und Fixierbadüberlauf. Die Bandbreite des Silbereintrages resultiert vor allem aus den unterschiedlich hohen Verschleppungsraten.

Die Aufteilung des Silberinputs des Filmmaterials auf die verschiedenen Güter wurde in Tabelle 5-14 rechnerisch auf Grundlage der getroffenen Annahmen vorgenommen. Im Falle der Fixierbäder besteht durch die Angaben aus dem Abfalldatenverbund die Möglichkeit, diese Silberfracht direkt (ohne Umweg über den Filmverbrauch) abzuschätzen.

Tabelle 5-15: Aus den Angaben des Abfalldatenverbundes berechnete Silberfracht der fotografischen Bäder im Teilsystem "Industrie, Gewerbe, Dienstleistung und Konsum" [kg/a]

Entsorgte Fotografische	Reine Fixierbäder			Gemisch Entwickler- Fixierbäder			SUMME		
Abfälle in Wien 1999	Min	Med	Max	Min	Med	Max	Min Med		Max
Silberkonzentration [g/kg]	2,0	2,5	3,0	0,5	0,875	1,25			
Silberfrachten [kg/a]									
Krankenhäuser	450	562	675	10	17	25	460	580	700
Ordinationen	95	118	142	21	36	51	115	154	193
Fotografen	9	12	14	123	216	308	133	227	322
Druckerei und Repro	174	217	260	133	233	332	307	450	593
Rest	113	142	170	129	226	323	242	367	492
TOTAL	841	1.051	1.261	415	727	1.039	1.256	1.778	2.300



Mit den Angaben der Menge an Fixierbäder und der Menge an Gemischen von Entwicklerund Fixierbädern in Tabelle 5-11 kann unter Annahme von entsprechenden Silberkonzentrationen in den Bädern der Silberfluss durch fotografische Bäder in Tabelle 5-15 berechnet werden.

Aus den Angaben des Abfalldatenverbundes ergibt sich mit der Annahme eines Silbergehaltes von 2,5 g/kg für Fixierbäder bzw. 0,875 g/kg für Gemische eine Silberfracht von etwa 1.800 kg/a. Da dieser Wert aus den realen Abfalldaten des Abfalldatenverbundes ermittelt werden konnte, erscheint er aussagekräftiger als der Wert von 1.400 kg/a aus Tabelle 5-14, der über den Weg des Fotoentwicklungsprozesses aus dem Filmverbrauch errechnet wurde. Deshalb wird in Folge der Silbergehalt der gesammelten fotografischen Bäder mit 1.800 kg/a angenommen.

5.3 Behandlung von fotografischen Abfällen

Fotografische Abfälle sind Altfilme und fotografische Bäder (Fixier-, Entwickler- und Stabilisatorbäder).

Altfilme sind meist Repro- und Röntgenfilme die entweder unbelichtet (Ausschuss und abgelaufene Filme) oder belichtet sind (Fehlbilder und nicht mehr gebrauchte Bilder). Altfilme zählen nicht zu den gefährlichen Abfällen. Die anfallenden Mengen in Wien konnten nicht bestimmt werden. Die behandelten Mengen konnten aufgrund der Angaben der Entsorger bestimmt werden.

Fotografische Bäder zählen laut Abfalldatenverbund zu gefährlichen Abfällen und sind laut ÖNORM S 2100 der Abfallgruppe 52 "Abfälle von Säuren, Laugen, Konzentraten" Untergruppe 527 "Konzentrate" zugeordnet.

5.3.1 Sammlung von fotografischen Abfällen

Laut Abfalldatenverbund fielen in Wien folgende Massen an Primärabfällen an:

Tabelle 5-16: Anfallende Massen [t/a] an Fotoentwicklungsabfällen in Wien [UBA Wien, 2000]

Schlüssel- nummer	Abfälle [t/a]	1999	1998	1997	1996	1995
52707	Fixierbäder	420	413	387	373	157
52715	Bleichbäder	0,4	k.A.	0,2	6,2	2,1
52722	Spül- und Waschwasser, metallsalz- haltig	1,9	11,9	k.A.	k.A.	k.A.
52723	Entwicklerbäder	1.184	1.155	1.182	1.211	1.446
52725	Sonstige wäßrige Konzentrate	(739)	(429)	(56)	(6,5)	(4,7)

Bemerkung: k.A.: keine Angabe; eingeklammerte Werte: Abfälle stammen nicht aus der Fotobranche.

Unter der Schlüsselnummer SN 52723 werden nicht nur reine Entwicklerbäder sondern auch Gemische aus Entwicklerbädern und Fixierbädern entsorgt. Die Menge gemischt entsorgter Bäder konnte durch die Verbrauchsraten der Chemikalien ermittelt werden (siehe Kapitel 7).



Unter der Schlüsselnummer SN 52725 werden Stabilisatorbäder aus abwasserfreien Minilabs entsorgt [Drobinc, 2000]. Auswertungen des Abfalldatenverbund [MA22, 2000a] ergaben, dass keine der anfallenden Abfälle der Schlüsselnummer SN 52725 aus foto- und filmentwickelnden Branchen stammen. Daher wurde angenommen, dass die Stabilisatorbäder ebenfalls unter der Schlüsselnummer SN 52723 entsorgt werden.

In Wiener Problemstoffsammelstellen wurden im Vorjahr 0,7 t Fotochemikalien und 1,7 t Röntgenbilder abgegeben [MA48, 2000a]. Laut Mitteilungen der MA 22 wurden in Wien im Vorjahr 128 t Röntgenbilder gesammelt.

Die Konzentration der Fixierbäder hängt nicht vom Modell der Entwicklungsmaschine ab, sondern vom Filmumsatz und von der Fixierer-Regenerierrate. Die Regenerierrate kann nicht nur vom Servicetechniker sondern auch vom Kunden individuell eingestellt werden.

Tabelle 5-17: Silberkonzentrationen von Fotoentwicklungsabfällen aus Fotolabors, Druckereien und dem Röntgenbereich laut verschiedenen Quellen

Silberhaltige fotografische Ab- fälle [g/kg]	Umweltche- mikalien [Roth et al., 1998]	Branchenkon- zept [Sobotka & Danzl, 1996]		Messungen der MA 22	Entsorgungsbe- trieb [Zak, 2000]	Rechen- werte
Entwicklerbad	<0,01	<0,01			0,002-0,010	0,01
Bleichbad (Silberfarbbleiche)	<0,3					n.b.
Fixierbad allgemein	0,5-20	3-5; <15	4-5 ⁽¹⁾		2-3	2,5
Bleichfixierbad	<10	6			1-2	n.b.
Fixierbad Repro		3-7	5-8 ⁽²⁾			n.b.
Fixierbad Röntgen		2-15		2,5-5,5		n.b.
Vorentsilberte Fixierbäder				0,15-0,45	0,1-0,5	0,3
Gemisch Entwickler-Fixierer					0,5 (-1,25)	0,875
Wässerungsbad normal		>0,002				n.b.
Wässerungsbad Röntgen		0,01-0,02		0,0001-0,0045		n.b.
Stabilisatorbäder (Minilab)			0,1-1 ⁽³⁾			n.b.
Röntgenbilder					26,0	26,0
Reprobilder					17,6	17,6

n.b.: nicht bestimmt, da für die Berechnung nicht benötigt.

- (1) [Flöser, 1999]
- (2) [Rijs, 2000]
- (3) [Kodak Eastman, 2000b]

5.3.2 Aufarbeitung von fotografischen Abfällen

Die Fa. ÖSTAB [Bohrer, 2000] betreibt eine CPA-Anlage (Chemisch-physikalische Behandlungsanlage für anorganische Abfälle), in der silberhältige Abfälle aufgearbeitet werden. Abfälle mit einem Silbergehalt von über 0,5 g/l werden elektrolytisch aufgearbeitet. Bei einer Konzentration von unter 0,5 g/l wird eine Fällung durchgeführt und der entstehende Schlamm mit Natriumsulfid für die Deponierung stabilisiert (laut firmeneigenen Angaben).

Fa. Rethmann Kreislaufwirtschaft (ehem. Chemozak) [Zak, 2000] betreibt eine Aufbereitungsanlage (CPA), die auf fotografische Abfälle spezialisiert ist und nimmt ebenfalls unbelichtetes Filmmaterial (Ausschuss) von Röntgen- und Reprofilmen zur Entsilberung (Filmwaschmaschine) an. Im Folgenden wird die Aufbereitungsanlage der Fa. Rethmann Kreislaufwirtschaft beschrieben, welche im Rahmen der Studie besichtigt wurde. Die Anlage läuft 6 Tage in der Woche kontinuierlich, setzt stündlich etwa 200 I fotografische Bäder um und besteht aus:



- Auswaschung: Unbelichtetes Filmmaterial wird mittels entsilberten Fixierbädern gewaschen, welche anschließend elektrolytisch entsilbert werden. Diese Auswaschungen wurden im Jahr 2000 eingestellt und die gesammelten Altfilme werden zu einer anderen Aufbereitungsanlage im Ausland transportiert.
- Elektrolyse: Die Elektrolyse erfolgt in sieben hintereinander geschalteten Elektrolyseeinheiten (Verfahrensbeschreibung siehe Kapitel 5.2) in denen die Silberkonzentration von Fixierbädern schrittweise (bei zunehmender Spannung) gesenkt wird. Nach der Elektrolyse der Fixierbäder beträgt die Silberkonzentration etwa 20 30 mg/l. Früher wurden Fixierbäder und Bleifixierbäder gemeinsam behandelt, dies bereitete jedoch durch die Eisensalze in den Bleichfixierbädern Probleme bei der Elektrolyse. Nunmehr werden die Bleichfixierbäder zu einer anderen Anlage im Ausland transportiert. Die Silberkonzentration von Kathodensilber liegt normalerweise bei 85 99 %, jedoch können sehr verschwefelte Kathoden auch eine Konzentration von nur 50 % aufweisen.
- Zementation (Stahlwolletopf): Das Zementationsverfahren beruht auf Metallaustausch und wird in Kapitel 5.2 ausführlich beschrieben. Unter optimalen Bedingungen können durch Elektrolyse und nachgeschaltene Zementation Restsibergehalte von unter 1 mg/l für Spülwässer und etwa 10 mg/l für Fixierbäder erreicht werden. Im praktischen Betrieb liegen die Werte für Fixierbäder mit 80 mg/l deutlich höher. Die Silberkonzentration von Zementationsschlamm liegt bei 5 10 %. Dieser Verfahrensabschnitt war bis Ende des Jahres 1999 in Verwendung. Im Jahr 2000 wurde die Anlage renoviert und seither ohne Zementation betrieben.
- Metallfällung: Durch Komplexbilder auf Schwefelbasis, Flockungsmittel, Absetztank und Feinstofffilter werden eine Reihe von Metallen aus dem Abwasser entfernt. Vor der Fällung werden etwa 1:1 Entwicklerbäder zugegeben, um den pH-Wert knapp unter 9 zu halten. Nach der Filtrierung wird der pH-Wert mittels Essigsäure auf etwa 7,5 eingestellt. Der anfallende Fällschlamm wird getrocknet und einer Metallscheideanstalt zur Aufbereitung übergeben. Der Fällschlamm hat eine Silberkonzentration von 10 20 % Ag TS (= bezogen auf Trockensubstanz), der Restsilbergehalt im Abwasser liegt unterhalb des Grenzwertes von 0,5 mg/l.

Die Daten der umgesetzten Mengen in der Behandlung fotografischer Abfälle stammen aus dem Abfalldatenverbund [MA22, 2000a] und aus Angaben der Abfallbehandler [Zak, 2000]. Die Silberkonzentrationen der Behandlungsprodukte stammen aus Angaben der Abfallbehandler. Die Silberfrachten im Abwasser wurden durch Firmenangaben, MA 30-Messungen und IEV-Meldungen (Indirekteinleiter-VO) ermittelt. Daraus ergeben sich die Silberfrachten und Silbertransferkoeffizienten, wie folgende Tabellen zeigen:

Tabelle 5-18: Behandlung fotografischer Abfälle in Wien 1999 [kg/a]

Input - Silberfrachten	Output - Silberfrachten		
Fixierbäder	685	Kathodensilber	835
Entwicklerbäder	8	Zementationsschlamm	4
Mischung aus Fixier+ Entwicklerbädern	294	Fällschlamm	416
Röntgenfilme	262	Restbäder (Schlammwasser)	5
Reprofilme	30	Eingeleitete Abwässer	19
Summe Silberinput	1.279	Summe Silberoutput	1.279



Tabelle 5-19: Silbertransferkoeffizienten der Behandlung fotografischer Abfälle in Wien 1999

Summe Silberoutput	1,000
Kathodensilber	0,653
Zementationsschlamm	0,003
Fällschlamm	0,325
Restbäder (Schlammwasser)	0,004
Eingeleitete Abwässer	0,015

Rückgewonnenes Silber in Form von Kathodensilber und silberhaltigen Schlämmen wird an Silberscheideanstalten (Argentina, ÖGUSSA, Metalor) zur Weiterverarbeitung übergeben. Laut eigenen Angaben gewinnt die Scheideanstalt ÖGUSSA jährlich etwa 15 t Silber zurück, wobei etwa 95 % aus Kathodensilber stammen. Restbäder sind flüssige Abfälle, die aus der Behandlung entstehen, wie z.B. Schlammwasser aus der Schlammtrocknung und Filterspülwasser aus der Rückspülung der Filtrieranlage. Diese werden an andere Entsorger oder an die Zementindustrie weitergegeben.

Andere Behandlungsmethoden (für Restbäder) [Baumann, 1994]:

- Vakuumverdampfen: Bereits elektrolytisch entsilberte fotografische B\u00e4der werden zwecks Volumenreduktion auf 10 - 30 % des Ursprungsvolumens eingedampft und anschlie\u00dfend verbrannt oder deponiert (Untertagedeponie). Das Destillat muss in der Regel mittels Ionenaustauscher oder Umkehrosmose behandelt werden, damit es in die Kanalisation eingeleitet werden darf. Diese Technik wurde in Salzburg angewandt. Da jedoch die R\u00fcckst\u00e4nde nur deponiert werden konnten, wurde das Verfahren wieder eingestellt [Zak, 2000].
- **Druckfiltration**: Ultrafiltration oder Umkehrosmose. Für Waschwässer (bei Fotofinishern) und Destillate aus der Eindampfung [Baumann et al., 2000]. Ein derzeit noch nicht am Markt befindliches Abwasserbehandlungssystem, basierend auf Umkehrosmose, wurde kürzlich von Kodak-Frankreich vorgestellt [Drobinc, 2000].
- Oxidation: Zur Auffrischung der Fotochemikalien. Hat für die Silberbilanz keine Bedeutung.
- Verbrennung: In verschiedenen Müllverbrennungsanlagen und in Verbrennungsanlagen bei Zementwerken werden Entwicklerbäder, vermischte oder verschmutzte Fotobäder, entsilberte Fixierbäder oder Restbäder aus der Behandlung, deren weitere Aufarbeitung (Silberrückgewinnung) unrentabel ist, eingedüst und mitverbrannt.

5.4 Galvanik

5.4.1 Belegung von Spiegeln

Für die Herstellung der reflektierenden Schicht für Glasspiegel wird eine Silbernitratlösung verwendet. Mit Hilfe eines Reduktionsmittels wird aus der Silbernitratlösung auf eine gereinigte Glasplatte eine gleichmäßige Silberschicht abgeschieden. Pro m² Spiegel werden etwa 10 g Silbernitrat benötigt [Ocko, 2000].



Die Herstellung von Spiegeln erfolgt in größeren Produktionsstätten außerhalb von Wien. Laut Firmenauskünften gibt es in Wien nur noch einen kleinen Betrieb welcher Spiegeln "belegt". Da die dort jährlich umgesetzten Silbermengen im Vergleich zum fotografischen Gewerbe vernachlässigbar klein sind (etwa 4 kg Silbernitrat pro Jahr [Ocko, 2000]), wird dieser Bereich in der Studie nicht weiter betrachtet.

5.4.2 Metallveredelung

Unter Galvanisieren im engeren Sinn wird die elektrolytische Metallabscheidung auf anderen Metallen oder Nichtmetallen mit metallisierter Oberfläche verstanden. Wenn sie in Verbindung mit galvanischen Verfahren eingesetzt werden, sind auch Verfahren der stromlosen Metallabscheidung, oberflächenabtragende und oberflächenumwandelnde Verfahren der Galvanik zuzurechnen. Galvanische Verfahren werden in vielen Bereiche der metallverarbeitenden Industrie eingesetzt. Die Größe von Galvanikbetrieben reicht deshalb von Abteilungen innerhalb eines größeren Betriebes bis zu eigenständigen Firmen, welche im Auftrag von Kunden Oberflächenbehandlungen vornehmen (Lohngalvaniken). [Förster et al., 1999] Versilberte Oberflächen sind z.B. im Dekorativen Bereich wie Schmuck, Ziergegenstände, Christbaumschmuck, bei Thermosbehältern oder in der Elektronikindustrie zu finden.

Verfahren der galvanischen Metallabscheidung:

Bei der Galvanisierung erfolgt die Metallabscheidung in einem Bad von wässriger Metallsalzlösung mit Hilfe von Gleichstrom. Die zu beschichtende Ware bildet die Katode (neg. Pol), an der die positiv geladenen Metallkationen zu neutralen Metallatomen umgewandelt werden und die gewünschte Metallschicht bilden. Mit diesem Verfahren sind Schichtdicken von einem Bruchteil eines Mikrometers bis zu mehreren Mikrometer möglich. Für das Versilbern werden wässrige Lösungen als Elektrolyte verwendet. In zusammenhängenden Schichten lässt sich Silber nur aus komplexen Silberverbindungen abscheiden. Überwiegend werden cyanidische Komplexe auf Natrium oder Kaliumbasis verwendet ("Alkalidicyanoargentat") [Förster et al., 1999].

Abwasserbehandlung:

Nach jedem Oberflächenbehandlungsschritt ist ein Spülen der Werkstücke notwendig, um ein Verschleppen der Badinhaltsstoffe in die Folgebäder bzw. ein Verbleiben der zum Teil gefährlichen Stoffe an der Oberfläche des Fertigproduktes zu verhindern. Die verschleppten Mengen sind stark abhängig von der Geometrie der Werkstücke, der Art der Einbringung der Werkstück in das Elektrolytbad und von den physikalischen Eigenschaften (Viskosität, Oberflächenspannung, Konzentration) des Bades. Es ist mit Verschleppungsverlusten von ca. 70 – 200 ml/m² Oberfläche zu rechnen. Durch entsprechende technische Maßnahmen (z.B. Kaskaden- od. Kreislaufführung) kann die, zum Entfernen der Stoffe notwendige Wassermenge, auf ein Minimum reduziert werden. Die Stoffmenge selbst wird dadurch nicht reduziert sondern die Konzentration im Spülwasser erhöht sich. So werden in einer Standspüle¹⁴ unmittelbar nach dem Elektrolysebad ca. 80 – 90 % des Elektrolyten zurückgehalten. In einem Galvanikbetrieb wurden in der Standspüle nach der Versilberung Silberkonzentrationen von durchschnittlich 6 g/l gemessen, weshalb der Einbau einer Elektrolyse zur Silberrückgewinnung vorgenommen wurde.

Die Spülwässer sind durch Verschleppung der Elektrolyte aus dem Elektrolysebad mit den verwendeten Metallsalzresten belastet und müssen vor einer Einleitung in die Kanalisation in

Silberbilanz Wien 46

-

¹⁴ Als Standspüle wird ein Bad bezeichnet, das nicht ständig mit Wasser durchflossen ist.



einer Abwasseraufbereitungsanlage behandelt werden. Dabei werden durch Oxidation, Reduktion, Neutralisation und Metallfällung die gefährlichen Inhaltstoffe entweder umgewandelt oder in eine schwer lösliche Form übergeführt. Unter Einsatz von Flockungshilfsmittel werden die unlöslichen Bestandteile in Absetzbecken, Schräg- oder Lammellenklärern oder diversen Filterapparaten als Galvanikschlamm abgeschieden. Als Endreinigungsstufe wird zur weiteren Entfernung von Feststoffpartikel aus der Fällung mechanische Filter verwendet. Gelöste Stoffe werden mit Selektivionentauscheranlagen, bei denen die Ionen an Ionenaustauscherharze gebunden werden, aus dem Abwasser entfernt.

Der Galvanikschlamm aus der Abwasserbehandlung und verbrauchte Elektrolysebäder sind als begleitscheinpflichtige Abfälle zu entsorgen [Förster et al., 1999].

Galvanische Betriebe mit Silberverarbeitung in Wien:

Da, wie oben erläutert, galvanische Verfahren in vielen verschiedenen Bereichen der metallverarbeitenden Branchen zu finden sind, differieren die Angaben über die Zahl der Galvanischen Betriebe in Wien, die Silber verarbeiten.

Im Verzeichnis der Landesinnung der Metallschleifer und Galvaniseure, das ausschließlich Gewerbebetriebe erfasst, sind 6 Betriebe angeführt. Im Liefer- und Leistungsverzeichnis der Österreichischen Gesellschaft für Oberflächentechnik sind 5 Betriebe zu finden, die galvanisch Versilbern. Gheybi [Gheybi et al., 1999] führt 33 Betriebe in Österreich an, die Silber verarbeiten. Von diesen befinden sich 12 in Wien. Im Telefonbuch konnten unter der Bezeichnung "Galvanik" oder "Oberflächentechnik" 25 Betriebe gefunden werden.

Bei der MA 30 scheinen 1999 47 Betriebe unter der Bezeichnung "Galvanik" auf, deren Abwasser stichprobenartig auf Silber überprüft wurde. Bei 24 Firmen wurde Silber in unterschiedlichen Konzentrationen gefunden.

5.4.3 Berechnung der Silberfrachten durch galvanische Prozesse

Von den sieben Galvanikbetrieben, die bis Dezember 1999 eine Indirekteinleitermeldung abgegeben haben, konnten nur drei Angaben bezüglich der, im Abwasser enthaltenen Silberfracht machen. Die Angaben der Frachten beruhen nicht auf Messungen, sondern wurden aus dem Wasserverbrauch und dem zulässigen Grenzwert von 0,1 mg/l errechnet.

Die stichprobenartigen Überprüfungen der MA 30 mit ca.1 bis 4 Messungen pro Jahr und Betrieb, ergaben Silberkonzentrationen die zum Großteil unterhalb des Grenzwertes von 0,1 mg/l lagen. Von den 126 Analysen der Abwässer hatten 12 einen Silbergehalt größer 0,1 mg/l. Nur zwei Messwerte lagen über 0,5 mg/l. Auf Grund der wenigen Messungen sind diese Analysen jedoch keine geeignete Datengrundlage um auf Tages- oder Jahresfrachten einzelner Betriebe schließen zu können.

Die oben beschriebene Endreinigung entspricht dem Stand der Technik und es kann angenommen werden, dass solche Endreinigungsstufen in den meisten Galvanikbetrieben im Einsatz sind, um die vorgeschriebenen Grenzwerte einhalten zu können [Moran, 2000]. Da Silber als Rohstoff im Einkauf relativ teuer ist, besteht bei den Betrieben großes Interesse, die eingesetzten Chemikalien bestmöglich zu nutzen bzw. Silber aus unvermeidbaren Abfällen (Spülbäder) rückzugewinnen [Milovanovic, 2000].



Es konnte nicht ermittelt werden, wieviel Silber in metallveredelnden Betrieben im Einzugsgebiet der HKA eingesetzt und emittiert wird. Um trotzdem einen Richtwert für den Silbereintrag dieser Brache ermitteln zu können wurde folgende Vorgangsweise gewählt:

- Für die Betrachtung werden all jene Betriebe herangezogen, die von der MA 30 als galvanische Betriebe stichprobenweise Überprüft werden.
- Es wird der Wasserverbrauch dieser Betriebe, in Kooperation mit der MA4, ermittelt.
- Auf Grundlage des Wasserverbrauchs wird jene Silberfracht im Abwasser errechnet, die bei Erreichen des Grenzwerts von 0,1 mg/l (lt. AEV) bzw. 0,5 mg/l (lt. Kanalgrenzwert VO) anfallen würde.

Aus Gründen des Datenschutzes wurde die Menge des verbrauchten Wassers von der MA 4 nur als Summe angegeben. Es wurden zwei Verbrauchsmengen erhoben. Jene 48 Betriebe, die von der MA 30 als Galvanikbetriebe überwacht werden, verbrauchten in Summe 308.600 m³ Wasser Jahr 1999. Bei 9 Firmen konnte von der MA 4 dem Firmennamen kein Wasserverbrauch zugeordnet werden. Bei der Hälfte der überwachten Betriebe wurde Silber in unterschiedlicher Konzentration im Abwasser nachgewiesen. Auf diese 24 Betriebe entfällt ein Wasserverbrauch von 117.800 m³ pro Jahr. Es wurde sowohl die Wassermenge aus der Wasserleitung, wie auch die Menge aus eigener Aufbringung (z.B. durch eigenen Brunnen) berücksichtigt.

In Tabelle 5-20 wird unter den getroffenen Annahmen jene Silbermenge errechnet, die emittiert wird, wenn die betrachteten Betriebe die Möglichkeit der zulässigen Emission innerhalb der Grenzwerte voll ausschöpfen. Zum Vergleich wurde der Mittelwert der bei den Stichproben durch die MA 30 gemessenen Konzentrationen ausgewertet.

	von der MA 3 galvan. E	Betriebe .	Galvan. Betriebe mit Silber im Abwas ser bei Prüfung durch die MA 30			
	(308.600 m^3) (117.800 m^3)			5)		
	Konzentration [mg/l]	Silberfracht [kg]	Konzentration [mg/l]	Silberfracht [kg]		
GW It. IEV	0,1	31	0,1	12		
GW It. KanalGW VO	0,5	154	0,5	59		
Mittelwert der Stichproben der berücksichtigten Betriebe	0,02	6	0,08	9		

Tabelle 5-20: Berechnung der Silberfracht der galvanischen Betriebe

Bei Ausschöpfung der Grenzwerte ergibt sich ein Beitrag der galvanischen Betriebe zwischen 12 kg und 154 kg Silber pro Jahr. Bei der Angabe der Stofffrachten im Rahmen der Indirekteinleitermeldung errechneten alle drei Firmen die Werte unter Ausnützung des Grenzwertes. Es kann daraus geschlossen werden, dass eine laufende Überwachung der Grenzwerte nicht stattfindet und dass das Potential, welches die Grenzwerte zulassen nach Möglichkeit ausgeschöpft wird. Die Aussagekraft des Mittelwerts ist als gering einzustufen, weil ca. 2 Messungen pro Betrieb und Jahr zu wenig sind um auf einen durchschnittlichen Konzentrationsverlauf schließen zu können.



5.5 Wasserdesinfektion mittels Silber-Ionen (Silberung)

Schwermetallspuren haben eine wachstumshemmende bzw. abtötende Wirkung auf Mikroorganismen (Oligodynamie). Dieser oligodynamische Effekt wird deshalb zur Desinfektion und Konservierung von Flüssigkeiten wie Trink-, Bade- und Brauchwasser eingesetzt. Man verwendet Ag[†]-Ionen auch zur bakteriologischen Sanierung von wasserführenden Betriebsanlagen, Wasserkammern, Abfüll- u. Dosieranlagen und zur Algenbekämpfung in Klimaanlagen und Bädern.

Bei der Silberung werden kolloidale Dispersionen von metallischem Silber mit einem aktivierenden Edelmetall auf Trägerstoffe aufgebracht. Oder es werden mit Hilfe von schwachem Strom aus ins Wasser eintauchenden Silber-Kathoden Ag^+ -Ionen erzeugt. Damit kann eine Silber-Ionen-Konzentration von 5 - 100 µg/l erzeugt werden. Die toxische Grenzkonzentration (TGK) von Silber-Ionen gegenüber Trinkwasser-Mikroorganismen liegt bei 5 - 75 µg/l. Erst wenn die Silber-Ionen-Konzentration des behandelten Wassers über der TGK liegt ist mit einer Abtötung der Organismen zu rechnen ([Falbe & Regitz, 1992]; [Jakubke & Karcher, 1999]).

Trinkwasser darf nach der Verordnung "Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch" (1998) einen maximalen Silbergehalt von 0,010 mg/l aufweisen. Nur bei der Lagerung von Wasser in Behältern für Notfälle ist ein erhöhter Silberwert von maximal 0,080 mg/l erlaubt.

In der Bäderhygieneverordnung [BGBI II 420, 1998] sind all jene Stoffe aufgezählt, die zur Desinfektion im Bereich von Badeanlagen verwendet werden dürfen. Nach dieser Verordnung ist eine Verwendung von Silber-Ionen zur Aufbereitung von Badewasser in Österreich nicht zulässig. Daher sind aus diesem Bereich keine Silberemissionen zu erwarten.

5.5.1 Das Tarn-Pure™-Verfahren

Zur Bekämpfung von Bakterien, im Besonderen Legionellen, in Warmwasserleitungen wurden in einigen Wiener Spitälern Tarn-Pure™ Anlagen zur Wasserdesinfektion installiert. Es wird auch an den Einsatz dieser Anlagen im Bereich der öffentlichen Bäder gedacht. [Prüfert, 2000].

5.5.1.1 Funktionsweise der Tarn-Pure Anlage

Legionellen wachsen am besten in Wasser zwischen 30° und 50° Celsius. Diese Temperatur bietet den Keimen ideale Lebensbedingungen. Legionellen können zwar in kaltem Wasser vorkommen und damit auch im Trinkwasser, denn sie sind gegenüber Chlor tolerant. Bei niedrigen Temperaturen sind sie aber nicht in der Lage, sich nennenswert zu vermehren. Auch Wasser ab 50° Celsius hemmt ihr Wachstum. Bei Temperaturen über 60 Grad sind sie nicht lebensfähig. Deshalb werden Legionellen vor allem in Warmwasserleitungen gefunden, die von der Warmwassererzeugung weiter entfernt sind. Die Bakterien werden hauptsächlich durch das Einatmen von Wassertröpfchen aufgenommen (Duschen oder in klimatisierten Räumen) und verursachen eine Lungen- oder Rippenfellentzündung die in 15 % der Fälle tödlich endet [Almeda, 2000].



Die Anlagen arbeiten unter Ausnutzung der Oligodynamie von Schwermetallionen. Mit Hilfe von Gleichstrom werden aus einer, im Wasserstrom befindlichen, Kupfer/Silber-Elektrode dem Wasser die entsprechenden Ionen zugesetzt. Das Verhältnis Kupfer/Silber ist von der Wasserbeschaffenheit abhängig. Üblich sind Silbergehalte von 30 %, 50 % und 70 %. Die Gehalte an freien Ionen werden von der Vertriebsfirma mit 10 - 25 μg/l für Silber und 100 - 300 μg/l für Kupfer angegeben. Dieses Verhältnis von ca. 1 : 10 ergibt sich u.a. aus der Bindung der Silberionen an die im Trinkwasser enthaltenen Chloridionen (Die VO Qualität von Trinkwasser f. d. menschl. Gebrauch gibt als Richtwert einen Chloridgehalt von 25 mg/l an und erlaubt geogen bedingte Werte bis 200 mg/l) [Arcana Hygienesysteme, 2000]. In der derzeit in Ausarbeitung befindlichen Novelle der erwähnten Verordnung, die bisher den Gehalt an Silber im Wasser mit 10 μg/l begrenzt, soll eine Unterscheidung von Trinkwasser (<25°C) und Warmwasser (>25°C) getroffen werden. Für Warmwasser soll in der Neufassung ein höherer Grenzwert für Silber zulässig sein [Appeldauer, 2000].

5.5.1.2 Annahmen für die Abschätzung des Silbereintrags

Da Silberionen gebunden werden, muss von der Kupferkonzentration ausgegangen werden, um die Menge des freigesetzten Silbers ermitteln zu können. Von der Fa. Arcana wird für die Kontrolle der Funktionsweise bei eingefahrenen Betrieb nur die einfachere Bestimmung der Kupferkonzentration empfohlen. Durch das konstante Verhältnis Cu/Ag liegt bei einem korrektem Kupferwert ein ebenfalls korrekter Silbergehalt vor. Für die Berechnung wird angenommen, dass Silber- und Kupferionen im selben Verhältnis abgegeben werden, wie Silber und Kupfer in der Elektrode vorhanden ist. Der resultierende Silbereintrag ist in Tabelle 5-21 ersichtlich.

Tabelle 5-21: Kupfereintrag durch Tarn-Pure[™] und daraus resultierender Silbereintrag in Abhängigkeit von der Elektrodenzusammensetzung [Arcana Hygienesysteme, 2000]

Silbereintrag durch Tarn-Pure™	Min	Max
(relativ, nach Firmenangaben)	[µg/l]	[µg/l]
Kupfereintrag (lt. Firmenangaben)	100	300
Silbereintrag (errechnet) bei Elektrode mit:		
Silbergehalt 30%	43	129
Silbergehalt 50%	100	300
Silbergehalt 70%	233	700

Zur Zeit sind nur wenige Anlagen in Spitälern installiert. Es stellt sich jedoch die Frage, wie bedeutend der Silbereintrag wäre, wenn diese Technologie flächedeckenden zum Einsatz kommen würde?

Der Bedarf an Warmwasser in allen Wiener Spitälern wurde nicht erhoben. Deshalb wird der Wasserverbrauch aller Wiener Spitäler aus dem Wasserverbrauch des Wiener AKH unter Verwendung des Verhältnisses der Pflegetage abgeschätzt. Der Einsatz in anderen Bereichen (z.B. Bäder, Öffentliche Gebäude) wird nicht berücksichtigt. Unter der Vorraussetzung, das die Desinfektion nur für das Warmwasser vorgenommen wird, wird angenommen, dass die Hälfte des Wasserverbrauches als Warmwasser genutzt und mit Silber dotiert ist (siehe Tabelle 5-22).



Tabelle 5-22: Abschätzung des Warmwasseranteils am Wasserverbrauch [MA31, 2000]

Durchschnittlicher Wasserverbrauch	[l/d]	
Gesamtverbrauch pro Person	150	
davon Duschen	43	
davon Wäsche	18	
davon Körperpflege	9	
davon Geschirr	6	
Anteil Warmwasser am Gesamtverbrauch	76	51%

5.5.1.3 Möglicher Silbereintrag durch das Tarn-Pure™-Verfahren

In Tabelle 5-23 sind jene Silbermengen aufgeführt, die unter den getroffenen Annahmen in das Abwasser gelangen würden. Ein Szenario geht davon aus, dass ausschließlich Warmwasser in allen Wiener Spitälern mit Silber versetzt wird. Bei der zweiten Berechnung wird angenommen, dass auch das Kaltwasser behandelt wird. Durch die Bandbreite der Silberkonzentrationen und durch die Möglichkeit des Einsatzes von Elektroden mit unterschiedlichem Silbergehalt, ergeben sich pro gewählter Wassermenge sechs Silberfrachten.

Tabelle 5-23: Mögliche Silberfracht bei Einsatz von Wasserdesinfektionsanlagen im Spitalsbereich

	Alle Wiener Spitäler (50 % des Wassers behandelt)		Alle Wiener Spitäler (100 % des Wassers behandelt)		
Wasserverbrauch	6.780 m ³ /d		13.560 m ³ /d		
	Min Max		Min	Max	
	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	
Silberelektrode 30%	106	318	212	636	
Silberelektrode 50%	248	742	495	1.485	
Silberelektrode 70%	577	1.732	1.155	3.465	

In Herstellerunterlagen der Firma Arcana [Arcana Hygienesysteme, 2000] wird der Einbau eines Tarn-Pure™-Systems in einem Deutschen Krankenhaus detailliert beschrieben. Dort wurden Elektroden mit 60 % Silbergehalt gewählt. Deshalb wurden für eine Beurteilung der Auswirkungen, die Werte bei der Verwendung einer Elektrode mit 50 % Silber verwendet.

Eine Fracht von ca. 250 kg/a zeigt, dass selbst unter den günstigsten Annahmen, mit zusätzlichen Mengen an Silber gerechnet werden muss. Damit können die erzielten Einsparungen in anderen Bereichen durchaus kompensiert werden. Die Berechnung zeigt jene Größenordnung auf, mit der bei einem großflächigem Einsatz dieser Technologie gerechnet werden muss.

5.6 Silbernitrat als Haarfärbemittel

Die Verwendung von Silbernitrat in Haarfärbemitteln war früher üblich. Jedoch wird diese Anwendung in der Kosmetikverordnung auf die Verwendung für Wimpern und Augenbrauen beschränkt. Silbernitrat wird in Haarcolorationen nicht mehr verwendet [Bötker, 2000]. Daher sind aus diesem Bereich keine Silberemissionen zu erwarten.



5.7 Reinigung von Silberbestecken und anderen Gebrauchsgegenständen

Gegenstände aus Silber bilden bei Lagerung an Luft einen schwarzen Belag aus (Anlaufen). Dies ist die Bildung von Silbersulfid mit in der Luft vorhandenen Schwefelverbindungen. Diese Beläge werden durch Putzen mit Silberputzmittel entfernt. Die Silberputzmittel enthalten Schleifmittel zur mechanischen Entfernung des Belags und weiters ammoniakalische Bestandteile, die das Silber in wasserlösliche Silbernitrate überführen. Untersuchungen über die Lösung von Silber durch das Geschirrspülen sind nicht bekannt. Geschirrspülmittel für Geschirrspülmaschinen enthalten Silberschutzmittel, die eine Korrosion des Silbers beim Spülvorgang verhindern [Nitsch, 2000].

Silberputzmittel haben eine starke abrasive Wirkung. Auch werden damit vor allem Gegenstände mit großen Oberflächen, wie Platten, Kannen und dgl., behandelt. Untersuchungen über die Mobilisierung von Silber durch Silberputzmittel und durch Spülmittel sind nicht bekannt.

Eine Studie [Koppe & Stozek, 1999] gibt eine Silberkonzentration von 0,01 mg/l in kommunalen Abwässern an. Da keine genaueren Angaben erhoben werden konnten, wurde für eine grobe Abschätzung dieser Wert herangezogen und mit einer Abwassermenge von 150 l/a und Einwohner gerechnet. Bei etwa 1,5 Mio. Einwohner im Einzugsgebiet der HKA ergibt dies eine jährliche Silberfracht von 2,3 kg/a.

5.8 Amalgam in der Dentaltechnik

In der Dentaltechnik wird die feste Lösung von Quecksilber und Silber als Silberamalgam für das Füllen von Zahnbohrungen verwendet. Das in der Dentaltechnik eingesetzte Amalgam besteht zu 50 % aus Hg. Die übrigen 50 % bestehen zu 41 % – 70 % aus Ag sowie aus unterschiedlichen Anteilen von anderen Metallen wie Zn, Cu, Sn und liegen vor der Mischung mit Quecksilber als Pulver vor [König, 2000]. Angaben über Zusammensetzungen von Amalgam mit einem wesentlich niedrigeren Quecksilbergehalt (z.B. mind. 75 % Ag, max. 3 % Hg in [Falbe & Regitz, 1992]) sind so zu erklären, dass die Komponente der Metallpulvermischung als Handelsprodukt neben der Bezeichnung "Alloy" auch unter den Namen "Amalgam" gehandelt wird. Je nach gewünschter Qualität enthalten diese Pulvermischungen einen unterschiedlichen Silberanteil, wobei die besseren Qualitäten einen höheren Silberanteil aufweisen. Die meist verwendete Standardqualität des Metallpulvers weist einen Silbergehalt von 70 % auf [König, 2000]. Hergestellt wird die Füllmasse durch Mischen des Metallpulvers mit Quecksilber unmittelbar vor der Füllung der Kavität durch den Zahnarzt. Diese knetbare Masse härtet unter Volumenzunahme in kurzer Zeit aus.

Dieser Feststoff wird beim Aufbohren von alten und der Anpassung von neuen Zahnfüllungen als feinverteiltes Amalgam mit dem Spülwasserstrom abtransportiert. Um einen Eintrag in das Abwasser zu verhindern, werden in der AEV für den medizinischen Bereich Amalgamabscheider für Zahnärzte und Dentisten vorgeschrieben. Diese müssen eine Abscheideleistung von mehr als 95 % pro Behandlungsplatz aufweisen. Die Abscheider müssen von einem Fachbetrieb regelmäßig gewartet und entleert werden. Ihre Abscheideleistung ist in einem Intervall von längstens 5 Jahren von einem Sachverständigen zu überprüfen.

Die Amalgamabscheidung kann durch Sedimentation (alleine nicht leistungsfähig genug), zentrifugal (Fa. Siemens, Fa. Dürr), einer Kombination aus Beiden (Fa. Metasys) oder durch



Filterung mit verschiedenen Filtermedien erfolgen. Der Nachweis des geforderten Abscheidegrades von 95 % erfolgt bei einem Wasserstrom von 4,5 l/min. Der durchschnittliche Wasseranfall an einem Behandlungsplatz kann mit etwa 0,5 l/min angenommen werden. Der Wirkungsgrad der Abscheider ist umgekehrt proportional zur anfallenden Wassermenge, d.h. dass der Abscheidegrad mit sinkendem Wasserstrom steigt. Der Rheinisch-Westfälische TÜV ermittelte bei der Überprüfung eines Amalgamabscheider bei einem Füllgrad von 100 % einen Wirkungsgrad von 97,4 %. Es ist auch ein Amalgamabscheider mit einer umgekehrten Charakteristik am Markt (Fa. Katani). Dieser erfüllt das 95 %-Kriterium bei einem Wasserstrom von. 4,5 l/min und größer. Bei geringeren Wassermengen sinkt die Abscheideleistung jedoch ab. Dieser Abscheider ist jedoch in Österreich kaum in Verwendung.

Eine Überprüfung der Abscheideleistung des Gerätes ist im eingebauten Zustand durch Messung nicht möglich. Es kann lediglich mit Hilfe der Anzeigen des Gerätes der korrekte Betrieb des Abscheiders überwacht werden [Hoffmann, 2000].

Erst seit ca. 1992 werden Zahnarztpraxen standardmäßig mit Amalgamabscheidern ausgestattet. Die Wiener Gebietskrankenkasse förderte den Einbau von Amalgamabscheider mit ATS 10.000,-- pro Praxis. 536 der 898 Zahnärzte und Dentisten nahmen diese Förderung in Anspruch. Für die Zeit vor 1992 ist mit Amalgamablagerungen in Rohrleitungen der Zahnarztpraxen mit geringem Gefälle zu rechnen. Durch die Einwirkung von Desinfektions- und Reinigungsmittel ist eine Mobilisierung der Schwermetalle des Amalgams zu mindest denkbar [Hoffmann, 2000]. Behandlungsplätze, an denen kein Amalgam verwendet wird (z.B. f. Mundhygiene) müssen keine Abscheider installiert werden. Diese Plätze sind speziell gekennzeichnet, unterscheiden sich aber sonst nicht von anderen Behandlungsplätzen. Auf Grund der geltenden Bestimmungen sind Zahnärzte zur Installation von Amalgamabscheidern verpflichtet. Die Einhaltung dieser Verpflichtung kann jedoch nur mittels persönlicher Kontrollen nachgeprüft werden. Da der Abscheidegrad des Amalgamabscheiders im installierten Zustand nicht überprüft werden kann, gibt es keine Angaben über die Abhängigkeit der Abscheideleistung vom Betriebs- und Wartungszustand [MA22, 2000b]. Laut Information von Wartungsfirmen verzichten ca. 10 % der Ärzte aus Kostenüberlegungen auf die Installation von Amalgamabscheider und bei ca. 5 % werden Systeme mit ungenügender Abscheideleistung eingesetzt.

Die Recyclingfirma Metasys) [Hoffmann, 2000] schätzt, dass das unter der SN 35326 gesammelte und von der Fa Metasys verwertete Amalgam zu ca. 80 % aus Amalgamabscheidern stammt. Der Rest von max. 20 % sind Stopfreste, das sind Abfälle, die von der Zubereitung und dem Einbau der Füllmasse stammen.

Amalgam ist als gefährlicher Abfall eingestuft und muss mit Begleitschein unter der Schlüsselnummer SN 35326 zusammen mit anderen quecksilberhältigen Abfällen entsorgt werden. Laut ADV (Abfalldatenverbund) wurden 1999 von Ordinationen und Krankenanstalten 684 kg Amalgam entsorgt. Da die Abscheider ein relativ großes Sammelvolumen besitzen und manche Ordinationen nur einige Stunden in der Woche betrieben werden, entsorgen einige Ordinationen nur alle 3 Jahre oder noch seltener. In den letzten 3 Jahren entsorgten 536 Ordinationen durchschnittlich 1,07 kg Amalgam pro Ordination und pro Jahr [MA22, 2000a].

Die Zahl der entsorgenden Zahnärzte mag sich noch geringfügig erhöhen, da laut Abfalldatenverbund pro Jahr etwa 29 – 41 Abfallübergeber als unbekannter Abfallbesitzer quecksilberhältige Abfälle entsorgen [MA22, 2000a]. Die Übergeber sind unbekannte Abfallbesitzer ohne Branchenzugehörigkeit, da sie nicht um eine Abfallbesitzernummer angesucht haben.



Aufgrund von Schätzungen der Ärztekammer gibt es etwa 750 Zahnarztpraxen in Wien. Einige Zahnarztpraxen betreiben keine zahnkonservierende Arbeit, sondern nur Kieferchirurgie oder Kieferorthopädie, und daher fällt dort kein Amalgamabfall an. In den konventionellen Ordinationen gibt es durchschnittlich 2,2 Behandlungsplätze pro Praxis wovon etwa 19 % keinen Amalgamabscheider aufweisen, da dort laut Auskunft der Ärzte kein Amalgam verarbeitet wird [MA22, 2000b].

Tabelle 5-24: Entsorgte Amalgammengen von Zahnarztpraxen in Wien [MA22, 2000a]

Jahr	1998 ⁽¹⁾	1999	2000	1999+2000	1998+1999+2000
Amalgam [kg]	697	578	449	1.027	1.724
Ordinationen	372	341	323	443	536
Ärzte und Dentisten in Ordinationen	394	366	342	471	570

Anmerkung: Betrachtet wurden hier lediglich Zahnarztpraxen, keine Krankenanstalten. Bis zum Jahr 1998 fielen unter die SN 35326 ebenfalls alle Leuchtstoffröhren. Daher können die für 1998 angegebenen Werte etwas zu hoch sein. Die Werte für das Jahr 2000 sind möglicherweise unterschätzt, da noch nicht alle Begleitscheine ausgewertet wurden.

Zur Abschätzung der jährlichen Silberfracht in das Abwasser werden folgende (Tabelle 5-25) Daten herangezogen und Annahmen getroffen.

Tabelle 5-25: Annahmen zur Abschätzung des Amalgameintrags 1999 in das Abwasser

Durch Abscheider hindurchgehende Amalgam- und Sil- bermengen	Silberkonzentra- tion von Amal- gamzahnfüllun- gen	Entsorgte Amalgam- menge [MA22, 2000a]	Davon aus Abschei- dern (80%)	Ab- scheide- leistung	Amal- gam- eintrag	Silber- eintrag
	%	kg/a	kg/a	%	kg/a	kg/a
Minimal möglich	21 %	684	547	98%	11	2,3
Durchschnitt	35 % ⁽²⁾	684	547	96%	23	8,0
Maximal möglich	38 %	684	547	90%	61	23,1

⁽¹⁾ Maximalwert aus Differenz gemeldeter Ärzte minus Ärzte die laut Abfalldatenverbund ADV [MA22, 2000a] entsorgen.

Zur Abschätzung des maximal möglichen Silbereintrags wird zusätzlich angenommen, dass an den Behandlungsplätzen ohne Amalgamabscheider ebenfalls Amalgam verarbeitet wird. Dies ergibt einen zusätzlichen, maximal möglichen Eintrag von etwa 136 kg Amalgam bzw. **47 kg** Silber pro Jahr.

Es wurde festgestellt, dass Desinfektions- und Reinigungsmittel, die oxidierende Komponenten enthalten, Amalgame angreifen und so die chemisch nicht aneinander gebundenen Bestandteile des Amalgams freisetzen ([Kielbassa et al., 1995]; [Kümmerer, 1999]). Deshalb werden von den Herstellern von Amalgamabscheidern Desinfektionsmittel zur Reinigung des Arbeitsplatzes empfohlen, die keine oxidativ wirkenden Substanzen enthalten [Geiger, 2000]. Die Mobilisierung der Amalgambestandteile betrifft auch die, vor der Einführung von Amalgamabscheidern, entstandenen Ablagerungen im Rohrleitungs- bzw. Kanalsystem beim Kontakt mit Reinigungsmitteln des häuslichen Abwassers. Der Grad der Mobilisierung ist, neben der Konzentration und Stärke der oxidierenden Substanzen, auch abhängig von der Größe der aktiven Oberfläche des Amalgams [Geiger, 2000]. Der Silbereintrag in das Kanalsystem aus Ablagerungen in Rohrleitungen der Zahnärzte konnte nicht quantifiziert werden.

Ebenfalls nicht berücksichtigt wurde die Tatsache, dass die Grobsiebe (für Korngrößen über 0,5 mm), die vor den Abscheidern angebracht sind, generell über dem Waschbecken rück-

⁽²⁾ Laut Angaben der Firma ÖĞUSSA [König, 2000]



gespült werden. Laut Information der MA 22 [MA22, 2000b] schätzte ein Entsorger, der in einigen Ordinationen bei den Waschbecken Spezialsiphone einbauen ließ, dass sich in den Siphonen jährlich etwa 0.25-0.50~kg Amalgam pro Praxis sammelt. Dieser Wert erscheint jedoch im Vergleich zur abgeschiedenen Menge verhältnismäßig groß und wird daher für die Berechnungen nicht verwendet.

Daher ist die hier angegebene Silberfracht möglicherweise unterschätzt worden.

Eine weitere Möglichkeit die Amalgameinträge in das Abwasser abzuschätzen, ist die Bestimmung der Quecksilberfracht im Klärschlamm und die Annahme, dass im extremsten Fall das gesamte Quecksilber aus Amalgam stammt. Aus dem Mittelwert von 97 Proben des Jahres 1999 konnte die Quecksilberfracht mit 85 kg bestimmt werden. Mit der oben angegebenen Zusammensetzung von Amalgam errechnet sich daraus der maximale Silbereintrag von etwa 60 kg. Der mittlere Silbereintrag durch Amalgam wird mit **50 kg** angenommen.

In der in Wien entsorgten Amalgammenge befinden sich etwa 239 kg Silber. Amalgam wird zum größten Teil außerhalb von Wien aufbereitet. In Wien werden geringe Mengen Amalgam von der ÖGUSSA aufbereitet, jedoch liegen keine genauen Daten vor.

5.9 Kanalisation und Abwasserbehandlung

5.9.1 Kanalisation

Das Abwasser gelangt über die Kanalisation in die Hauptkläranlage. Wegen der schweren Löslichkeit mancher Silbersalze kann es zur Ablagerung von Silber im Kanalsystem kommen. Die abgesetzten Partikel werden bei größeren Niederschlägen wieder ausgewaschen oder durch regelmäßige Kanalsäuberungen ausgeräumt. Es wird angenommen, dass jährlich genauso viel ausgewaschen und ausgeräumt wird, wie sich abgesetzt hat, das heißt, dass das Lager konstant bleibt. Das Kanalräumgut wird zur Gänze im Drehrohrofen der Fernwärme Wien GmbH (ehem. EBS Simmering GmbH) in Simmering thermisch entsorgt.

Im Jahr 1999 wurden von der MA 48 4.701 t Sandfanginhalt aus dem Kanalsystem entfernt und anschließend aufbereitet bzw. deponiert [MA48, 2000a]. Die Analyse einer Probe ergab eine Silberkonzentration von 3,3 mg/kg TS [MA48, 2000b].

Laut Messungen bei einer Versuchsanlage [Leonhard & Pfeiffer, 1985] ging der Gehalt an gelöstem Silber in der Kanalisation um etwa 43 % zurück. Auch bei der Untersuchung der Pilotkläranlage in Wien [Hohenblum et al., 2000] wurde zwischen filtrierter und unfiltrierter Probe eine große Differenz im Silbergehalt festgestellt. Dies bedeutet, dass ein Großteil des Silbers in ungelöster Form vorliegt. Grund dafür ist, dass Silbersalze, mit Ausnahme von Nitrat, Sulfat und Acetat schwer löslich sind. Weiters bildet Silber mit Schwefelwasserstoff und allgemein mit Verbindungen, die Thiol-Gruppen besitzen, unlösliche Verbindungen [Koppe & Stozek, 1999]. Bei Anwesenheit von freien Halogeniden (z.B. Chlor aus Speisesalz) werden lösliche Silbersalze in schwer lösliche Silberhalogenide umgewandelt. Durch diese Reaktionen fällt Silber aus und bindet sich an die Schwebstoffe.



5.9.2 Silbereintrag durch Regenwasser

Im Einzugsgebiet der HKA Simmering befinden sich 7.600 ha an versiegelter Fläche (z.B. Dachflächen, Straßen). Der Niederschlag, der auf diese Flächen fällt, wird in das Kanalsystem geleitet und gemeinsam mit den häuslichen Abwässern in der Kläranlage behandelt (Mischkanalisation). In den letzten Jahren wurde das Kanalsystem und das Abwassermanagement ausgebaut. Damit konnte erreicht werden, dass selbst bei Starkregenereignissen kein Wasser über Überläufe unbehandelt in Vorfluter abgeleitet werden muss. Es wird deshalb angenommen, dass der gesamte Niederschlag in die Kläranlage gelangt.

Die Konzentration von Silber im Niederschlag wird in [Koppe & Stozek, 1999] mit "meist unter 5 µg/l" angegeben. Bischofsberger [Bischofsberger, 1981] führte in München eine Messkampagne über 1,5 Jahre durch, bei der Schwermetalle im Niederschlag gemessen wurden. Der Mittelwert aller Messstellen liegt bei <5 µg/l mit einem Maximalwert von 118 µg/l. Für Dresden wird ein Wert von 5 µg/l angegeben. Im Oberflächenabfluss wurde in München ebenfalls eine Silberkonzentration von durchschnittlich <5 µg/l gemessen. Daraus kann geschlossen werden, dass über Staub oder Korrosion von Oberflächen kein zusätzlicher Eintrag an Silber zu erwarten ist. Weiters wird in [Bischofsberger, 1981] erwähnt, dass der Wert von 5 µg/l die Nachweisgrenze für Silber darstellt.

Tabelle 5-26: Mittlere Jahresniederschlagsmenge in Wien [MA45, 2000]

	Jahresmittel über 10 Jahre		
Station	Niederschlag [mm]	Periode	
Rathauspark	565	1981-1990	
Mauerbach	809	1986-1995	
Rosenhügel	614	1981-1990	
Inselpumpwerk	501	1981-1990	
Kagran	528	1981-1990	
Neu Essling	510	1986-1995	
Mittelwert	588		

Tabelle 5-27: Silberfracht im Niederschlag

Undurchlässige Fläche:7.600 ha					
Abwasser durch Niederschlag: 44.675.333 m3					
Konzentration [µg/l]	5	4	3	2	1
Fracht [kg/a]	223	179	134	89	45

Für Wien bzw. Österreich konnten keine Silbermesswerte von Niederschlag oder Oberflächenabfluss gefunden werden und daher kann die Silberfracht im Oberflächenabfluss nicht exakt bestimmt werden. Als grobe Näherung wird mit einer Bandbreite der Silberkonzentration im Niederschlag von 1-5 μ g/l (im Mittel 3 μ g/l) gerechnet.

In Wien werden Konzentrationen einiger Schwermetalle (z.B.: Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) im Niederschlag im Rahmen des österreichweiten Niederschlagsmessnetzes regelmäßig gemessen [Kalina & Puxbaum, 1999]. Vier WADOS-Messstellen (wet and dry only precipitation sampler) befinden sich in Wien. Die Bestimmung von Silber ist in diesem Messprogramm



standardmäßig nicht vorgesehen. Daher wurde durch das Labor der MA 22 einmalig auch der Silbergehalt der Proben bestimmt (siehe Tabelle 5-28).

Tabelle 5-28: Silberkonzentration im Niederschlag von vier Wiener Messstellen des österreichweiten Niederschlagsmessnetzes [Kreiner, 2000]

Ag im Regenwasser aus WADOS [μg/l]					
Naßwald	Lainz	Bisamberg	Lobau		
0,97	0,24	< 0,1	< 0,1		
	1,08	< 0,1	< 0,1		
	0,67	< 0,1	< 0,1		
	0,70	< 0,1	< 0,1		
	0,58	< 0,1	< 0,1		
	0,66		< 0,1		
	0,26		< 0,1		
	0,10		< 0,1		
	0,28				
	Mittelwert 0,51				

In den beiden Stationen "Bisamberg" und "Lobau" konnte kein Silber im Niederschlag nachgewiesen werden. Die 9 Werte der Station "Lainz" bewegen sich in einem Bereich von 0,1 μ g/l bis 1,08 μ g/l mit einem Mittelwert von 0,51 μ g/l. Alle vier Messstationen liegen in wenig verbauten Gebiet am Rande der Stadt. Durch [Bischofsberger, 1981] wurde beim Vergleich von durch Straßenverkehr stark belasteten Gebieten mit Flächen mit geringem Verkehrsaufkommen eine 10-mal höhere Schwermetallbelastung des Regenablaufs festgestellt. Auch aus Tabelle 5-28 kann eine Erhöhung der Silbergehalte zwischen den Waldgebieten "Lobau" bzw. "Bisamberg" und dem Stadtrand "Lainz" abgelesen werden.

Die Werte der von [Kalina & Puxbaum, 1999] in Wien bestimmten Schwermetalle liegen um 1-2 Zehnerpotenzen tiefer als jene, die in [Bischofsberger, 1981] für München 1980 bestimmt wurden. Für den Schwermetalleintrag in die Kanalisation über das Regenwasser sind vor allem die innerstädtischen Gebiete mit dem hohen Anteil an versiegelter Fläche maßgeblich, für die jedoch keine Messwerte vorliegen. Daher wird angenommen, dass die derzeitige Silberkonzentration für Wien unter jener von München liegt, aber vermutlich die Messwerte der Tabelle 5-28 übersteigt. Deshalb wird für die Abschätzung der tatsächlichen Silberfracht mit einem Wert von 1 µg/l gerechnet.

Im Durchschnitt fallen in Wien 588 l/m² Regen im Jahresdurchschnitt (Tabelle 5-26). Durch Berücksichtigung von 7.600 ha undurchlässiger Fläche im Einzugsgebiet der HKA ergibt sich daraus ein jährlicher Regenwasseranfall von 44,68 Mio. m^3 . Unter Annahme einer Silberkonzentration von 1 μ g/l im Regenwasser errechnet sich ein Silbereintrag durch Regenwasser von 45 kg. Der Silbereintrag bei höheren Konzentrationen ist Tabelle 5-27 zu entnehmen.



5.9.3 Hauptkläranlage (HKA) Wien-Simmering

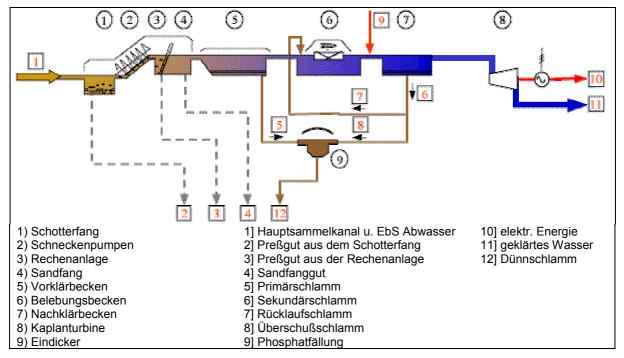


Abbildung 5-4: Hauptkläranlage Simmering

In der Hauptkläranlage wird das Abwasser mechanisch, biologisch und chemisch behandelt und verlässt als gereinigtes Abwasser das System. Der bei der biologischen Reinigung gebildete Klärschlamm wird entwässert und in Wirbelschichtöfen verbrannt. Das Abwasser aus der Entwässerung wird der Kläranlage zugeführt.

Die Hauptkläranlage Simmering ist auf 2,5 Mio. Einwohnergleichwerte (EGW60) ausgelegt und reinigt etwa 95 % der Wiener Abwässer. Im Jahr 1999 wurden 203 Mio. m³ Abwasser mit einer Schmutzfracht von rund 3,4 Mio. EGW geklärt. Dabei fielen 1,94 Mio. m³ Klärschlamm (FS) mit 3,6 % TS und einem Gewicht von 67.200 kg TS an [EbS, 2000].

Die abgesetzten Schmutzpartikel aus Sandfang, Rechenanlage und Schotterfang werden entwässert, gepresst und im Drehrohrofen der Fernwärme Wien GmbH in Simmering thermisch entsorgt. Laut persönlichen Mitteilungen von Hr. Klager (EbS) [Klager, 2000] wurden im Jahr 1999 etwa 2.020 m³ aus Sandfanginhalt und etwa 1.540 m³ Schotterfanginhalt aus der HKA entfernt und im Drehrohrofen in Simmering verbrannt. Als grobe Abschätzung wird für beide Güter mit einer Dichte von 2 t/m³ und einer Silberkonzentration wie für den Sandfanginhalt des Kanalsystems gerechnet.

Die MA 15 (Institut für Umweltmedizin) führt wasserrechtlich vorgeschriebene Untersuchungen bei der HKA durch. Silbermessungen werden seit 2000 durchgeführt.

Generell sind Schwermetallmessungen in Zu- und Ablauf von Kläranlagen mit hohen Unsicherheiten behaftet, da es sich um Stichprobenmessungen handelt und die Konzentrationen stark schwanken. Metallfrachten sollten nicht aus diesen Konzentrationen abgeleitet werden, sondern über den Klärschlamm bestimmt werden.



[Hohenblum et al., 2000] Pilot-KA Simmering

Die Werte der Pilotkläranlage in der Tabelle 5-29 sind aus Messungen des unfiltrierten Zuund Ablaufs abgeleitet. Laut Auskünften des Instituts für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU-Wien würden in einer Großanlage mehr Schwebstoffe durch den Überschussschlamm ausgeschieden werden als in der Pilot-Kläranlage. Da Silber im Ablauf zu etwa 99,98 % an Schwebstoffe gebunden ist, kann die Silberkonzentration für die derzeitige und zukünftige HKA durch den Quotienten der jeweiligen Schwebstoffgehalte umgerechnet werden (siehe Tabelle 5-29). Der Schwebstoffgehalt im Ablauf der Pilot-Kläranlage, der derzeitigen Anlage und der zukünftigen Anlage liegt bei etwa 142 mg/l (+- 25 %), 50 mg/l [Klager, 2000] und 15 mg/l [Schaar, 1996] in obiger Reihenfolge.

Abwasserreinigungsanlage Klärschlamm Ablauf Kläranlage [Schaar, 1996] 0.740 - 0.9200.080 - 0.260Kläranlage München [Bischofsberger, 1981] 0.560 - 0.6500.350 - 0.4400,100 - 0,250Kläranlage München [Leonhard & Pfeiffer, 1985] 0,750 - 0,900Pilot-KA Simmering [Hohenblum et al., 2000] ca. 0,550 ca. 0,450 HKA Simmering, derzeit (berechnet) ca. 0,840 ca. 0,160 HKA Simmering, neue Anlage (berechnet) ca. 0,950 ca. 0,050

Tabelle 5-29: Silber-Transferkoeffizienten (Ag-TK) für Abwasserreinigungsanlagen

Laut einer Studie für München [Bischofsberger, 1981] sind die Silberkonzentrationen im Abwasser bei Regenwetter und Trockenwetter etwa gleich hoch.

5.9.4 Wirbelschichtofen

Die Fernwärme Wien GmbH (ehem. EbS Simmering GmbH) betreibt in Wien Simmering drei Wirbelschichtöfen in denen ausschließlich vorgetrockneter Klärschlamm verbrannt wird. Der Klärschlamm aus der Hauptkläranlage mit einem Trockensubstanzgehalt von ca. 5 % TS wird mit Zentrifugen auf ca. 33 % TS entwässert und der Wirbelschicht als Brennstoff zugeführt. Die Abgase werden nach dem Dampferzeuger mit einem Elektrofilter, einer nassen Rauchgasreinigung (NRR) und einem Aktivkoksfilter gereinigt. Jeder der drei Wirbelschichtöfen besitzt eine eigene Rauchgasreinigung.

Die aus dem Elektrofilter abgeschiedene Asche wird in der Deponie Rautenweg als Deponiebaustoff (Schlackenbeton für den Randwall) verwendet [MA48, 2000a]. Das Abwasser der nassen Rauchgasreinigung wird durch eine Filterpresse geschickt. Im Filterkuchen befinden sich jährlich etwa 6,4 g Silber. Da diese Fracht im Vergleich zu den anderen Outputfrachten vernachlässigbar klein ist, wird dieses Gut hier nicht weiter betrachtet. Der angereicherte Aktivkoks wird in die Verbrennungsanlage rückgeführt.

Sowohl der Klärschlamm wie auch die abgeschiedene Asche der Wirbelschicht werden laufend analysiert. Mengenmäßig werden jedoch alle anfallenden Aschen nur in Summe erfasst. Als Verteilungsschlüssel wird ein Verhältnis zwischen Wirbelschichtasche und Asche aus dem Drehrohrofen von 9:1 angenommen. Die Menge der Asche die aus der Verbrennung des Klärschlamms stammt, kann somit nur geschätzt werden. Die Menge an Klärschlamm kann genau bestimmt werden.

Transferkoeffizienten:

In der Asche des Abhitzekessels ist praktisch kein und im Abwasser der nassen Rauchgasreinigung ist kein Silber nachgewiesen worden. Der Filterkuchen enthält 8 mg Ag/kg bei einer



Jahresmenge von ca. 800 kg. Er enthält somit 6,4 g Silber. Es kann somit angenommen werden, dass das gesamte Silber des Klärschlammes in der Wirbelschichtasche zu finden ist.

Tabelle 5-30: Silber-Transferkoeffizienten für Verbrennungsanlagen in Promille

Verbrennungsanlage	Abluft	Kesselasche	Filterasche	Schlacke
KVA-Goeppingen (nur Staubfilter)	12	12	213	763
Wirbelschichtkessel Simmering	1	0,007	999	keine

Schneider [Zimmermann et al., 1996] gibt für die KVA Goeppingen (D) mit Staubfilter ohne weitergehende Rauchgasreinigung Transferkoeffizienten It. Tabelle 5-30 an. Für den Wirbelschichtofen in Simmering liegen keine direkten Silbermesswerte der Abluft vor. Da jedoch der Wirbelschichtofen an eine nasse Rauchgasreinigung angeschlossen ist bei der das Abgas weit unter den Schmelzpunkt abgekühlt wird und auch feine Partikel zurückgehalten werden, wird angenommen, dass der Transferkoeffizient in die Abluft eine Größenordnung kleiner ist, als bei der KVA Goeppingen.

5.9.4.1 Ganglinie der Silberkonzentrationen 1999

Die Messdaten stammen aus der routinemäßigen Überprüfung von Klärschlamm und Asche der Fernwärme Wien GmbH (ehem. EBS Simmering GmbH). Für die Asche wird pro Monat ein Wert angegeben. Dieser ergibt sich aus Mittelung der Analyseergebnisse von einer Stichprobe Asche pro Wirbelschichtofen und Monat. Für die Jahresmenge an Asche wird nur ein Schätzwert auf Grund der Oben erläuterten Annahme angegeben. Beim Klärschlamm werden Stichproben in variablen Intervallen von ungefähr 2 - 5 Tagen genommen (insgesamt 97 Proben im Jahr 1999). Für jede Probe werden Trockensubstanzgehalt (TS) und Silbermenge (bezogen auf die TS) angegeben. Weiters ist die Jahresmenge an Klärschlamm in TS angegeben.

Abbildung 5-5 zeigt das Schwanken der Konzentration der Asche um den zukünftigen Silbergrenzwert von 50 mg/kg TS. Der monatliche Messwert der Kurve "Asche" wurde dem letzten Tag des jeweiligen Monats zugewiesen. Da für den Klärschlamm wesentlich mehr Proben ausgewertet werden, zeigt die Kurve "Schlamm" einen stärker schwankenden Verlauf. Um einen besseren Vergleich mit den Werten der Asche ziehen zu können, wurden die Werte des Schlammes zu Monatsmittelwerten zusammengefasst (Kurve "Schlamm MW"). Diese arithmetischen Mittelwerte wurden auch dem letzten Tag des betreffenden Monats zugeordnet.

Da der jährliche Anfall an Klärschlamm im Gegensatz zur Asche genau bekannt ist, werden für die Berechnung der Silberfracht die Messwerte der Klärschlammanalysen herangezogen. Um aus den Konzentrationsangaben die entsprechenden Massenflüsse abzuleiten wird von einem konstanten Massenflüss an Klärschlamm ausgegangen. Weiters wird unterstellt, dass die Konzentration an Silber zwischen zwei Messungen konstant ist und dem Wert des späteren der beiden Messpunkte entspricht. Unter diesen Vorraussetzungen wird die Silbermenge zwischen zwei Messungen berechnet. Die Jahresmenge ergibt sich aus der Addition aller Einzelwerte.

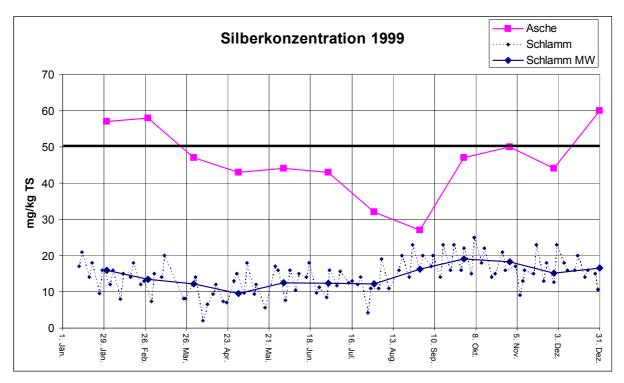


Abbildung 5-5: Ganglinie der Silberkonzentration in Wirbelschichtasche und Klärschlamm für 1999

Mit dem Klärschlammanfall von 67.210 kg TS errechnet sich aus den 97 Einzelanalysen eine Silbermenge von **912 kg** für das Jahr 1999.

5.9.4.2 Ganglinie der Silberkonzentrationen 1996-1999

Um die Entwicklung der Silberkonzentrationen besser verfolgen zu können, wurden die Messwerte ab dem Jahr 1996 ebenfalls ausgewertet. Da mit 1996 die Analysemethode geändert wurde – es wurde Druckaufschluss eingeführt und von AS auf ICP-MS umgestelltsind die Analysewerte vor 1996 mit jenen ab 1996 nicht vergleichbar (siehe auch Kapitel 4.4). Deshalb waren die Messwerte vor 1996 für diese Studie nicht verfügbar.

Die Angaben und deren Auswertung erfolgte analog zum beschriebenen Vorgehen für das Jahr 1999. Für den Klärschlamm standen 1996 69 Messwerte, 1997 92 Messwerte und 1998 98 Messwerte zu Verfügung.

Abbildung 5-6 zeigt die Ganglinien für die gesamte Zeitspanne. Die Darstellungen der einzelnen Jahre sind im Anhang zu finden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden für die Ganglinie des Klärschlamms nur die Monatsmittelwerte verwendet. Zusätzlich wurden die linearen Trendlinien der Ganglinien hinzugefügt.

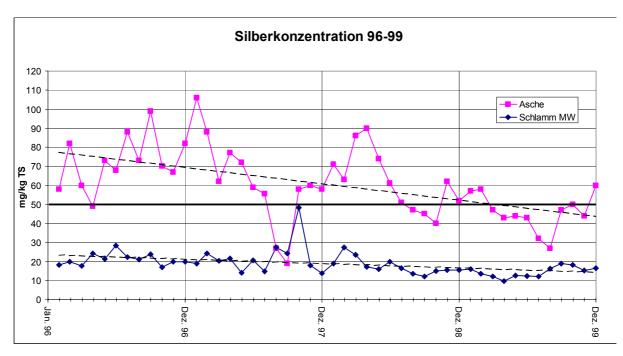


Abbildung 5-6: Ganglinie der Silberkonzentration in Wirbelschichtasche und Klärschlamm für die Jahre 1996-1999

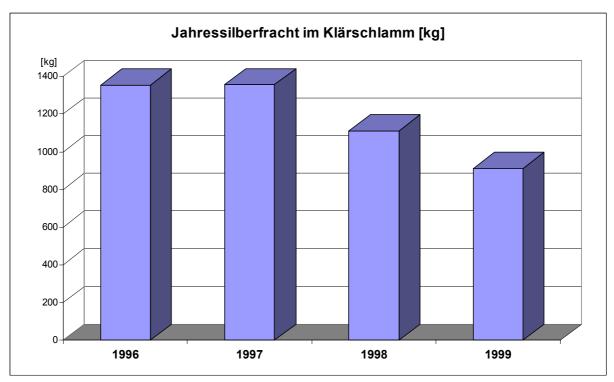


Abbildung 5-7: Silberfracht im Klärschlamm der HKA Simmering für die Jahre 1996 - 1999

Die Silberkonzentrationen weisen sowohl im Klärschlamm wie auch in der Asche fallende Tendenz auf. Die Trendlinie der Asche liegt nach dem ersten Quartal 99 unterhalb des Grenzwertes von 50 mg/kgTS. In beiden Fällen nahm die Silberkonzentration zwischen Jänner 1996 und Dezember um etwa 40 % gegenüber Jänner 1996 ab. Obwohl dieser Zusam-



menhang die Plausibilität der Messwerte bestätigt, ist aus dem Vergleich des Verlaufes der beiden Kurven ein Zusammenhang zwischen Asche und Schlamm kaum erkennbar. Zu begründen ist dies mit der geringen Anzahl der Ascheproben (1 pro Wirbelschichtofen und Monat). Mit diesen Daten ist, wie die Grafik zeigt, die Erstellung einer repräsentativen Ganglinie der Asche nicht möglich.

Die Menge an Klärschlamm stieg in den Jahren 1996 – 1999 von 63.611 t/a auf 67.210 t/a an (1997: 66.099 t; 1998: 66.815 t). Wie für das Jahr 1999 wurde auch für die vorangegangenen Jahre durch die Kombination von Klärschlammmenge und Silberkonzentration im Klärschlamm die Jahresfracht an Silber berechnet. Abbildung 5-7 zeigt, dass seit dem Jahr 1997 eine Abnahme der Silberfracht im Klärschlamm zu verzeichnen ist. Wurde im Jahr 1997 noch die Abnahme der Silberkonzentration durch die Zunahme an Klärschlammmenge und durch einen Spitzenwert der Silberkonzentration im Oktober kompensiert, so erhält man ab 1997 trotz steigender Klärschlammmenge sinkende Silberfrachten. So reduzierte sich der Silberaustrag aus der HKA Simmering mit dem Klärschlamm zwischen 1996 und 1999 um 443 kg bzw. 32 %.





6 Neue Technologien und ihre Auswirkungen auf den Silbereintrag

6.1 Fotobranche

6.1.1 Die Digitalfotografie

Die Technik

Bei den Digitalkameras werden ähnliche Bildsensoren eingesetzt, wie sie auch in der Fernseh- und Videotechnik zum Einsatz kommen (CCD-Bildaufnehmer). Diese Aufnehmer werden aus Einkristallen auf Siliziumbasis hergestellt. Die Oberfläche ist in einzelne Bildpunkte (Pixel) aufgeteilt. Das einfallende Licht erzeugt eine Ladung in den einzelnen Elementen, die seriell ausgelesen und als digitale Information weiterverarbeitet werden kann [Ewen, 1998].

Mögliches Reduktionspotential

Nach einer persönlichen Einschätzung von DI Mögelin [Mögelin, 2000], muss durch das starke Sinken der Preise für Digitalkameras bei gleichzeitiger Steigerung der Aufnahmequalität in den letzten Jahren mit einem verstärken Einsatz dieser Technologie auch im privaten Bereich gerechnet werden. Der Bestand an herkömmlichen Kameras kann für Österreich mit einigen Millionen Stück angenommen werden. Angesichts dieser großen Zahl ist anzunehmen, dass sich der Austausch dieser Apparate gegen neue Digitalkameras eher langsam vollziehen wird. Deshalb ist mit einem langsamen sinken des Verbrauchs an Negativfilmen zu rechnen. Im Bereich des Fotopapierverbrauches wird nicht mit einem Abnehmen der Nachfrage durch den verstärkten Einsatz der Digitaltechnik gerechnet. Man nimmt an, dass auch weiterhin Papierpositive, gegenüber der Betrachtung auf dem Bildschirm, vom Kunden bevorzugt werden. An Stelle des analogen Negatives wird in Zukunft das digitale Datenfile treten.

6.1.2 Silbergehalt in Filmen

Sinkender Silbergehalt

Silber als Edelmetall ist ein relativ teurer Rohstoff. Schwankungen im Silberpreis haben somit großen Einfluss auf den Preis der Filme. So führten Silberspekulation in den 80er Jahren zu einem Ansteigen des Silberpreises. Daraufhin gelang es den Filmproduzenten durch die Umsetzung von Forschungsergebnissen die Silberkonzentrationen in Filmen signifikant zu senken. Bis heute ist die Silberkonzentration in den Filmen auf durchschnittlich ein Drittel des Ursprungswertes gesunken. Diese Tendenz zur Reduktion des Silbergehaltes hält auch weiterhin an. Die Reduktionen konnten durch die folgenden Verbesserungen erreicht werden [Mladek, 2000]:

- Konventionelle grobe Silberkristallkörner wurden durch speziell gezüchtete Silberflachkristalle (T-MAT-Filme von Kodak) ersetzt.
- Dünnere Filmschichten. Dies führte auch zu einer höheren Anfälligkeit der Filme für Kratzer und Fehlbelichtung.
- Silber konnte teilweise durch Sensibilisatoren ersetzt werden



Silberfreie Filme

Baumann [Baumann, 1994] erwähnt spezielle Eiweißstoffe, sogenannte Bakteriorhopzine, für deren Erforschung 1988 der Nobelpreis verliehen wurde, als möglichen Ersatzstoff für Silberhalogenide. Filme aus diesem Material lassen sich beliebig oft belichten und wieder löschen und weisen eine extrem hohe Dichte an Bildpunkten auf.

Ob diese Entwicklung zur Serienreife geführt wurde ist nicht bekannt. Andere silberfreie Technologien im Bereich der Fotografie konnten nicht erhoben werden.

6.2 Druckerei

Im graphischen Gewerbe werden seit Jahren verstärkt Computer bei der Herstellung von Druckwerken eingesetzt. Das führt dazu, dass in vielen Betrieben der Umweg über den Reprofilm nicht mehr notwendig ist. Mit dem CTP-Verfahren (Computer to Plate) werden die Druckvorlagen direkt auf die Druckplatten übertragen. Deshalb kann bei den Druckereien zur Zeit eine Abnahme des Filmverbrauches von ca. 10 % pro Jahr beobachtet werden [Rijs, 2000].

6.3 Radiologie

Um den Vorteil der Nachbearbeitung von Bilder nützen zu können, wurden im Bereich der klassischen Radiologie Verfahren entwickelt, die beim Einsatz von Röntgenstrahlung ein digitales Bild erzeugen. Dadurch ist es möglich die Strahlenbelastung des Patienten zu minimieren. Weiters hat die Verbreitung von bildgebenden Verfahren für die medizinische Diagnose, die nicht auf dem Prinzip der Röntgenaufnahme beruhen, wie z.B. Ultraschall, Magnetresonanz, Computertomografie, in den letzten Jahren zugenommen. Diese Geräte liefern Ergebnisse in elektronischer Form.

Wegen mangelnder Speicherkapazitäten und ungewisser Lebensdauer der Medien - medizinische Unterlagen müssen 30 Jahre lang aufbewahrt werden - und der oft fehlenden Kompatibilität der verschiedenen Systeme werden die digital aufgenommenen Bilder auf herkömmlichen Film belichtet (z.B. mit Laser) und nass entwickelt. So betrug die Abnahme der verbrauchten Menge von Röntgenfilmen im Zeitraum von 1994 – 1999 etwa 7 % bezogen auf das Jahr 1994.

In den folgenden Kapiteln werden jene Verfahren beschrieben, die eine Digitalisierung von Röntgenaufnahmen erlauben. Weiters werden Systeme vorgestellt, welche die Herstellung von Bildern ohne Silbereintrag in das Abwasser erlauben.

6.3.1 Einsatz digitaler Verfahren bei Aufnahmen mit Röntgenstrahlung

6.3.1.1 Digitale Lumineszenz Radiografie (DLR)

An Stelle des Röntgenfilms tritt eine Folie, die mit Halbleiterkristallen beschichtet ist. Bei der Belichtung mit Röntgenstrahlen werden die Elektronen im Kristallgitter angehoben und in Haftstellen (traps) festgehalten. Dieses gespeicherte latente Bild muss in einem darauffolgenden Schritt mit Laser ausgelesen werden. Dabei werden die Elektronen zeilenweise mit einem Laserstrahl angeregt und fallen in den energetischen Grundzustand zurück. Die dabei

als sichtbares Licht freiwerdende Energie wird von einem Fotomultiplier detektiert, elektrisch verstärkt und in digitale Werte umgewandelt. Vor einer erneuten Verwendung der Speicherfolie wird diese durch Bestrahlung mit Licht vollständig gelöscht [Ewen, 1998].

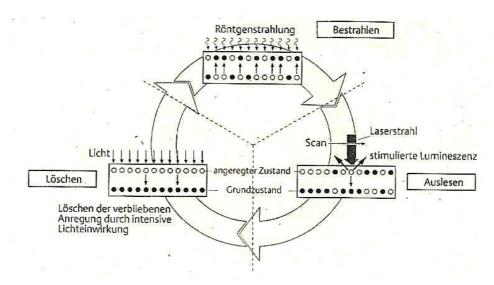


Abbildung 6-1: Zyklus der Verwendung einer Speicherfolie [Ewen, 1998]

Die Speicherfolien können wie herkömmliche Röntgenfilme in allen Aufnahmegeräten eingesetzt werden. Eine Folie kann bei sorgfältiger Behandlung mehrere tausend Aufnahme/Lösch-Zyklen durchlaufen [Morneburg, 1995].

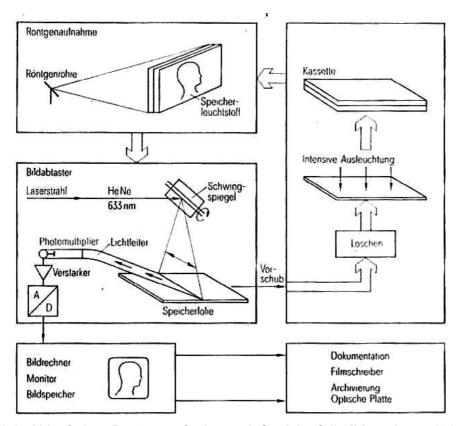


Abbildung 6-2: Ablauf einer Röntgenaufnahme mit Speicherfolie [Morneburg, 1995]

6.3.1.2 Digitale Selen Technik

Bei diesem Verfahren werden die Röntgenstahlen ohne den Umweg über sichtbares Licht in elektrische Signale gewandelt. Als Bildempfänger dient eine Schicht aus amorphen Selen. Die Oberfläche der Selenschicht wird vor der Aufnahme elektrisch aufgeladen. Durch die Röntgenstrahlung wird diese Ladung teilweise abgebaut, wodurch das Röntgenbild in Form eines elektrischen Ladungsmusters entsteht. Dieses Ladungsmuster wird von kleinen Messsonden abgetastet und ergibt das Digitale Bild. [Ewen, 1998]

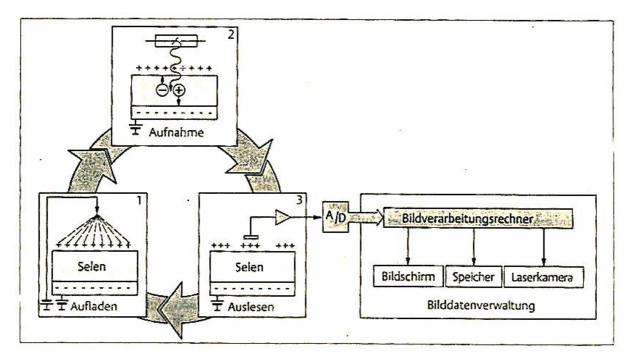


Abbildung 6-3: Röntgenaufnahme mit einem Selen-Detektor [Ewen, 1998]

6.3.1.3 Flachbild Detektor

Da die, in der herkömmlichen Videoaufnahmetechnik eingesetzten CCD-Bausteine für Röntgenstrahlen zu wenig empfindlich sind, ist eine Übernahme dieser Technologie nur nach einer entsprechenden Modifikation möglich, die Röntgenstrahlen in sichtbares Licht umwandeln. Da die Aufnahmefläche bei Röntgenuntersuchungen meistens um ein Vielfaches größer ist als die Größe der CCD-Bausteine der Videotechnik, wurden mehrere Bausteine zu der gewünschten Größe zusammengeschalten. Die "blinden" Stellen, die dort entstehen, wo die einzelnen Elemente aneinander stoßen, wurden durch Interpolation am fertigen Bild ergänzt. [Böck, 2000]

Eine neue Entwicklung stellen Detektoren dar, die in der Größe eines Röntgenbildes hergestellt werden können und dadurch keine blinden Stellen mehr aufweisen

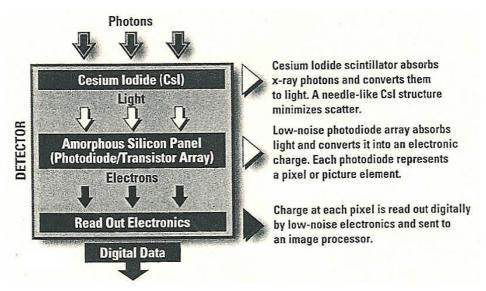


Abbildung 6-4: Schema eines Flachbild Detektors [General Electric, 2000]

6.3.2 Verfahren zur Herstellung von Bildern ohne Silberemissionen ins Abwasser

Für die Ausarbeitung von digitalen Bildern stehen Verfahren zu Verfügung die Bilder ohne nasse Entwicklung herstellen können [Kodak Eastman, 2000a].

6.3.2.1 Fotothermografie

Laserlicht wird im Film von den Silberhalogenid-Kristallen (Silberbehenat), die in der Emulsionsschicht enthalten sind, adsorbiert und bildet ein latentes Bild. Durch Wärmeeinwirkung wird das latente Bild in ein sichtbares Bild umgewandelt.

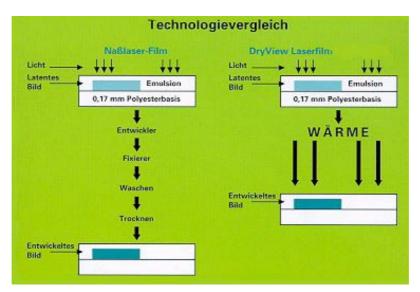


Abbildung 6-5: Verfahrensvergleich Laser Nassverfahren und Fotothermografie ("DryView") [Kodak Eastman, 2000b]

6.3.2.2 Adherografie

Das Filmmaterial dieses Verfahrens kommt ohne die Verwendung von silberhältigen Bestandteilen aus. Der farbgebende Stoff ist eine Kohlenstoffschicht, die zwischen dem Trägermedium und einer Trennfolie aufgebracht ist. Der Film ist tageslichtunempfindlich. Bei der Belichtung mit einem Laser verbindet sich an den belichteten Stellen die Trennfolie mit dem darunterliegenden Kohlenstoff. Beim Abziehen der Trennfolie von dem Trägermedium wird der schwarze Kohlenstoff an den belichteten Stellen mit abgezogen. Auf dem Trägermedium entsteht so das Positiv. Auf der Trennfolie ist das Negativ zu sehen. Die Trennfolie wird mit dem Hausmüll entsorgt.

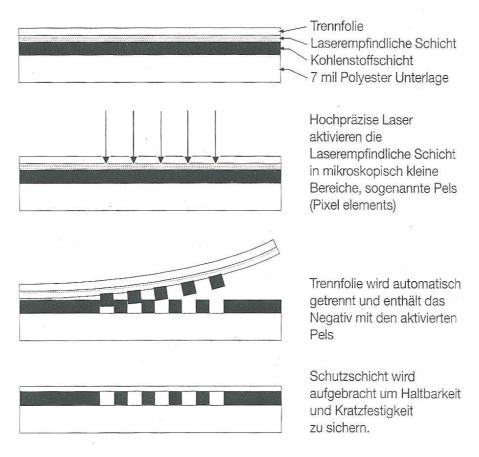


Abbildung 6-6: Schema der Adherografie [Polaroid, 2000]

6.3.2.3 Direkte Thermografie

Bei diesem Verfahren wird der Film unter einem beheizten Druckkopf vorbeibewegt. Eine auf Silber basierende Schicht (Silberbehenat) reagiert auf hohe Temperaturen mit entsprechender Schwärzung. So entstehen unter Umgehung eines latenten Zwischenbildes Aufnahmen, die wie herkömmliche Röntgenbilder verwendet werden können.



6.3.2.4 Mikrokapsel Verfahren

In der Filmschicht ist Entwickler enthalten, der durch die Hitze eines Druckkopfes in Mikrokapseln gelangt. Dort werden die in den Kapseln enthaltenen Farbstoffe aktiviert. Aus der unterschiedlichen Anzahl an aktivierten Mikrokapseln ergibt sich eine Abstufung in Graustufen. Die Kapseln erhärten bei Abkühlung und ergeben so ein stabiles Bild.

6.3.3 Notwendige Infrastruktur für die Benützung digitaler Systeme im medizinischen Bereich

Laut Morneburg [Morneburg, 1995] ist bei einem stationären Patienten für die Dauer des Aufenthaltes mit einem Bilddatenvolumen von durchschnittlich 30 MB zu rechnen. Bei der Radiologieabteilung eines 700-Betten Spitals fallen pro Tag ca. 10 GB an Daten an. Um die Zugriffszeiten auf die Dateien kurz zu halten ist ein leistungsfähiges Netzwerk innerhalb des Spitals notwendig. Die Speicherung der Daten erfolgt meistens auf optischen Bildplattenspeichern in sogenannten "Jukeboxen".

Weiters ist die Kompatibilität aller in Verwendung stehenden Geräte eine Bedingung, um auf Ausdrucke verzichten zu können. Aus diesem Grund wurde von den Geräteherstellern Anfang der 90er Jahre ein einheitlicher Standard (DICOM Digital Imaging and COmmunications in Medicine) entwickelt. Er ermöglicht den Datenaustausch zwischen allen Systemen innerhalb der bildgebenden Diagnostik. [Ewen, 1998]

Der Datenaustausch mit Ärzten außerhalb des jeweiligen Spitals oder zwischen verschiedenen Spitälern erfordert Verbindungen mit hohem Datendurchsatz (Glasfaserkabel). Über normale Telefonleitungen ist eine Datenübertragung nicht möglich.

6.3.4 Zusammenfassung, mögliche Reduktion des Silbereintrags in der Radiologie

In der Fachwelt gibt es unterschiedliche Meinungen, ob die Qualität der aktuellen Digitaltechnik der konventionellen Entwicklung bereits überlegen ist. Trotz der zunehmenden Verbreitung von digitalen bildgebenden Verfahren hat sich die Menge an verwendeten Röntgenfilm praktisch nicht vermindert. Ein Grund dafür ist die Tatsache, dass die anfallenden Datenmengen in der Regel nur in Form von realen Bildern ausgetauscht und archiviert werden können. Ein weiterer Grund ist, dass zur Zeit nicht sicher gesagt werden kann, ob die gegenwärtig verwendeten Speichermedien die vorgeschriebene Archivierung der Daten über einen Zeitraum von 30 Jahren garantieren können. Deshalb werden die Daten in einem Intervall von fünf Jahren neu überspielt. [Böck, 2000]

Die technischen Vorraussetzungen für die breite Anwendung von digitalen bildgebenden Verfahren in der Radiologie sind vorhanden. Einer rascheren Verbreitung dieser Technologie stehen die hohen Investitionskosten entgegen. Denn neben dem Auf- oder Ausbau eines Netzwerkes ist, wegen der fehlenden Kompatibilität älterer Geräte, ein Umbau des Maschinenparks oft notwendig. So erfolgt der Umstieg bevorzugt in Krankenhäusern.

Laut den 14 Rückmeldungen einer Umfrage der MA 22 unter allen Spitälern des Wiener Krankenanstaltenverbundes, sind mit Beginn des Jahres 2000 zwei Spitäler (SMZ-Ost, Pflegeheim Baumgarten) vollständig auf ein digitales System umgestiegen. Nasse Entwicklungs-



verfahren werden nicht mehr eingesetzt. Ein Spital hat die Radiologie geschlossen. 7 Spitäler planen zur Zeit keinen Umstieg bzw. können keine Angaben dazu machen. Die übrigen 4 Spitäler planen einen, meist vollständigen, Umstieg in den nächsten Jahren.

Niedergelassene Radiologen werden auch in naher Zukunft weiter Röntgenentwicklungsmaschinen einsetzen. Da die Nutzungsdauer einer solchen Maschine mit mindestens 10 Jahren angenommen werden kann, ist zu erwarten, dass eine komplette Umstellung im Bereich der Radiologie auf digitale Verfahren mindestens 15 – 20 Jahre in Anspruch nehmen wird [Rojs, 2000].

In Bezug auf den Silbereintrag in das Abwasser ist festzustellen, dass erst der Einsatz von digitalen Verfahren die Verwendung von Filmmaterial ermöglicht, das trocken entwickelt werden kann. Darunter sind auch Technologien zu finden, die vollkommen ohne Silber auskommen. Da für die Ausarbeitung von digitalen Bildern sowohl nasse wie trockene Verfahren verwendet werden können, ist selbst bei verstärktem Einsatz von digitaler Technik nicht zwingend mit einem Rückgang des Silbereintrages durch Röntgenbilder zu rechnen. Einen nicht unwesentlichen Einfluss können neue Entwicklungen im Telekommunikationsbereich und im Bereich der Datenspeicherung haben.

6.4 Tendenzen im Filmverbrauch

Der Verbrauch von Farbfilm und -papier wird in den nächsten Jahren noch leicht steigen [Mögelin, 2000]. Der Verbrauch von Reprofilm nimmt derzeit jährlich 10 % ab [Rijs, 2000].

Es wird angenommen, dass im Jahr 2009 der Verbrauch von Reprofilm auf 35 % des derzeitigen Wertes gesunken ist, und dass die Hälfte aller Krankenanstalten, Zahnärzte und Tierärzte von konventionellen Filmen auf digitale Entwicklungstechniken umgestiegen sind.

Tahalla 6-1.	Tendenz des	Foto- und	Filmverhrau	chas in	Östarraich
rabelle b- i	TENOPHY OPS		CIITIVETOTALI	CHESTIL	SIEHEILH

Filmart	Entwickeltes Foto- und Filmmaterial In Österreich 1994 (It. [Sobotka & Danzl, 1996] [Mio. m² pro Jahr]	Entwickeltes Foto- und Filmmaterial In Österreich 1999	Unterschied [%] Bezogen auf 1994
Farbnegativfilm	0,64	0,656	+ 3 %
Farbpapier	7,23	8,5	+ 18 %
Röntgen	2,08 ⁽¹⁾	1,93	- 7 %
Reprofilme	1,84	1,55	- 16 %

(1) Laut Außenhandelsstatistik [Statistik Österreich, 2000] und folgender Annahmen: 0,27 kg/m² Flächengewicht und 95% medizinische Verwendung)

7 Resultate

In diesem Kapitel werden die Resultate dieser Studie dargestellt. Neben einer gesamten Silberbilanz von Wien, werden drei Teilsysteme (Industrie, Gewerbe, Dienstleistung und Konsum, Abfall- und Abwasserwirtschaft) erläutert. Die Zahlenangaben in den Abbildungen der Kap. 7.1-7.4 stellen die jeweiligen Mittelwerte dar. Die jeweiligen Bandbreiten dieser Flüsse sind aus den beigefügten Tabellen ersichtlich. Weiters wird in einem Kapitel die Wirksamkeit der geltenden gesetzlichen Bestimmungen beurteilt und ein Ausblick über mögliche zukünftige Entwicklungen der Silberfrachten in der Stadt Wien gegeben.

7.1 Teilsystem "Industrie, Gewerbe, Dienstleistung und Konsum"

Dieses Teilsystem umfasst ausgewählte Branchen bzw. Bereiche des Produktionssektors (Oberflächentechnik), des Dienstleistungssektors (Foto-, Röntgenentwicklung und Zahnärzte) und die privaten Haushalte.

In das Teilsystem gelangen jährlich knapp 7.000 kg Silber und knapp 10.000 kg Silber verlassen das System. Die Differenz zwischen Im- und Export von 2.200 kg ergibt sich einerseits aus der Reduzierung des Lagers an Altfilmen. Die restlichen 800 kg (d.s. 12 % des Imports) sind auf die Unsicherheiten der Daten zurückzuführen. Eine weitere Einflussgröße sind die oft sehr großen Bandbreiten der einzelnen Flüsse.

Der Prozess "Fotoentwicklung" beinhaltet alle Anwendungen, in denen Techniken auf Basis von fotochemischen Prozessen eingesetzt werden. Dies umfasst den Bereich der kommerziellen wie der privaten Fotoentwicklung, die Filmausarbeitung im grafischen Gewerbe und den Einsatz von Röntgenfilmen in der Medizin. Das Lager, dessen Größe nicht bestimmt wurde, enthält die archivierten Röntgen- und Repro-Filme. Der Prozess "Fotoentwicklung" ist der zentrale Prozess des Teilsystems mit den größten Silberfrachten. Die Importdaten im Fotobereich beruhen auf Angaben für Österreich die auf Wien umgerechnet wurden. Der gesamte erfassbare Importmassenfluss entfällt auf diesen Prozess. Im unbelichteten Fotomaterial befinden sich 5.700 kg Silber. Dazu kommen noch 1.200 kg Silber in belichteten Negativ-filmen.

Im eigentlichen Produkt, dem entwickelten Film, sind nach der Entwicklung nur 18 % des ursprünglichen Silbers zu finden. Dieses Silber befindet sich ausschließlich in Schwarz-Weiß-Aufnahmen – 72 kg als Export im entwickelten Fotomaterial. Weitere 1.100 kg Silber werden jährlich als Röntgen- u. Reprofilme gelagert. Aus diesem Lager (Archive) wurden 1999 etwa 3.300 kg Silber in den Altfilmen der Abfallwirtschaft zugeführt. Daher verminderte sich der Bestand im Lager 1999 um 2.200 kg. 55 % des eingesetzten Silbers werden im Rahmen des Entwicklungsvorganges mit Hilfe von Elektrolyse oder Zementation abgeschieden und verlassen als rückgewonnenes Silber den Prozess. 26 % des Silbers befinden sich in den, als gefährlicher Abfall, gesammelten fotografischen Bädern. In das Abwasser gelangen 8 % des eingesetzten Silbers, dies entspricht einer Menge von 520 kg Silber. Die Bandbreite für Silber im fotografischen Abwasser ist mit 224 – 1.150 kg Ag/a (siehe Tabelle 7-1) sehr groß.

Unter "Galvanisierung" werden Verfahren zusammengefasst, mit denen auf chemischen oder elektrolytischem Wege Silberoberflächen erzeugt werden können. Diese Verfahren zur Ober-



flächenbehandlung werden in den verschiedenen Branchen eingesetzt. Die Importflüsse in die Prozesse "Galvanisierung", "medizinische Behandlung" und "privater Haushalt" und einige Exporte der Galvanisierung und der medizinischen Behandlung konnten auf Grund von fehlenden statistischen Daten nicht erfasst werden.

Als einziger Massenfluss im Prozess "Galvanisierung" konnte mit 80 kg/Ag.a der Silbereintrag ins Abwasser erfasst werden. Wie aus der großen Bandbreite von 6 – 154 kg Ag/a zu ersehen ist (siehe Tabelle 7-1), ist dieser Fluss sehr unsicher, da er nur über den Umweg des Wasserverbrauches und der Grenzwerte bestimmt werden konnte. Da Silber ein teurer Rohstoff ist, kann davon ausgegangen werden, dass das eingesetzte Silber ("Silber für Metallveredelung") zum überwiegenden Teil den Prozess als "Silberbeschichtung" und nicht als Galvanikabwasser verlässt.

Der Prozess "Medizinische Behandlung" umfasst den Einsatz von silberhältigen Medikamenten und die Verarbeitung von Amalgam in der Dentalbehandlung, wobei Silber in Medikamenten nur in Ausnahmefällen vorkommt und nicht berücksichtigt wurde. Silber als Desinfektionsmittel für Trinkwasser ist zur Zeit nicht zulässig. Es ist daher aus dieser Quelle derzeit kein wesentlicher Fluss möglich. Die Exportflüsse des Prozesses "Medizinische Behandlung" stammen daher vollständig vom Silberanteil der ausgebohrten Zahnfüllungen. Nur ca. 20 % der gesammelten medizinischen Abfälle stammen aus der Zubereitung von neuen Füllungen. Die restlichen 80 % sowie das Silber im medizinischen Abwasser werden aus dem Lager bestehender Zahnfüllungen in den Patienten ausgebohrt. Der überwiegende Anteil des Amalgamimports verlässt das System als Zahnfüllung und vergrößert das Lager im menschlichen Körper. Die Größe der Mobilisierung von Silber aus diesem Lager bzw. aus vorhandenen Altlasten in Rohrleitungssystemen kann nicht quantifiziert werden.

Der Beitrag der privaten Haushalte zur Silberbilanz Wien ist mit 2 kg Ag/a vernachlässigbar klein. Die privat entwickelten Fotos sind dem Prozess "Fotoentwicklung" zugerechnet, ihre Bedeutung wird jedoch mit 14 kg Ag/a ebenfalls als gering eingeschätzt.

Tabelle 7-1: Silberbilanz Wien; Teilsystem "Industrie, Gewerbe, Dienstleistung und Konsum"; 1999

GÜTER	FLÜSSE [kg Ag/a]			
GOTER	Minimum	Mittelwert	Maximum	
Teilsystem-Import	6.940	6.950	7.540	
Teilsystem-Export	7.160	9.890	13.290	
Belichtete Negativfilme	1.230	1.230	1.470	
Unbelichtetes Fotomaterial	5.710	5.710	6.070	
Entwickeltes Fotomaterial	70	72	103	
Rückgewonnenes Silber	3.630	3.820	4.060	
Gesammelte fotografische Bäder	1.250	1.770	2.290	
Fotografisches Abwasser	224	524	1.150	
Röntgen- und Reprobilder	1.150	1.150	1.150	
Gesammelte Altfilme (Röntgen)	1.830	3.330	5.210	
Galvanikabwasser	6	80	154	
Desinfektionsmittel	0	0	0	
Gesammelte medizinische Abfälle	144	239	260	
Medizinisches Abwasser (Amalgam)	8	50	60	
Häusliches Abwasser	2	2	2	

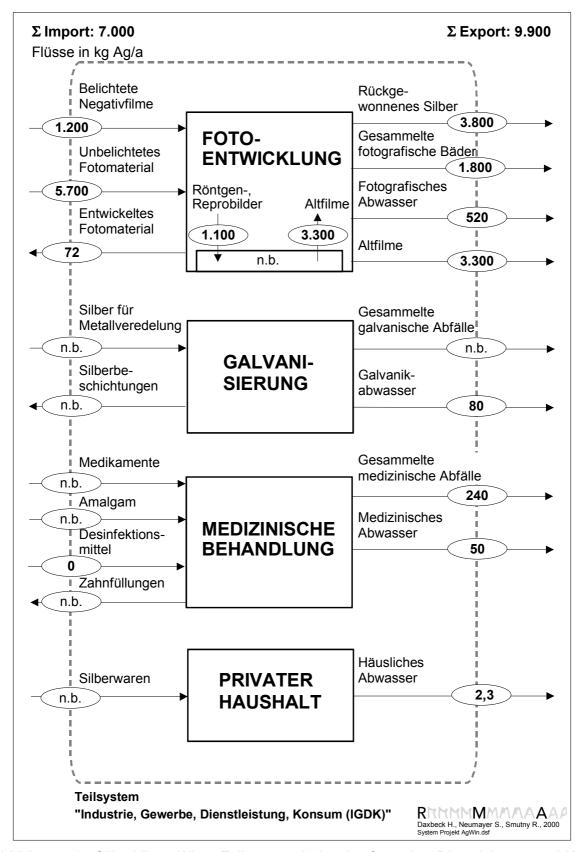


Abbildung 7-1: Silberbilanz Wien; Teilsystem "Industrie, Gewerbe, Dienstleistung und Konsum"; 1999, Flüsse in kg Ag/a



7.2 Teilsystem "Abfallwirtschaft"

Das Teilsystem "Abfallwirtschaft" umfasst die Sammlung von silberhältigen Abfällen (Prozesse "Sammlung"), und die Behandlung bzw. Verwertung dieser Abfälle (Prozess "Behandlung und Verwertung". Weiters ist die Klärschlammverbrennung (Prozess "WSK Wirbelschichtkessel Simmering") in diesem Teilsystem angesiedelt.

Da zwischen den Bundesländern ein Handel mit Abfällen stattfindet und nicht alle Sammler auch Verwerter sind bzw. Verwerter aus Wien auch Abfälle aus anderen Bundesländern verarbeiten ist es nicht möglich, die genaue Größe von Import und Export von silberhältigen Abfällen direkt aus dem Abfälldatenverbund zu bestimmen. Aus den verfügbaren Daten ergibt sich ein Durchfluss von etwa 6.300 kg Silber pro Jahr.

In Wien werden etwa 5.400 kg Silber gesammelt, wovon der Grossteil (über 60 %) in Form von Altfilmen aus dem Lager (Archiven) stammt. Damit ist die Silberfracht in den Altfilmen fast doppelt so hoch wie in den fotografischen Bädern. Bedingt durch den unterschiedlichen Silbergehalt auf Grund des Alters und der Verwendung der Filme weist diese Silberfracht eine große Bandbreite auf. Der Fluss bewegt sich zwischen 1.800 kg und 5.200 kg Silber (siehe Tabelle 7-2). Nur ein Viertel der in Wien anfallenden silberhältigen Abfälle wird auch in Wien behandelt bzw. verwertet, der Rest wird exportiert.

Die innerhalb von Wien behandelte Menge an silberhältigen Abfällen beträgt etwa 1.300 kg pro Jahr. Bei der Behandlung und Verwertung der fotografischen Abfälle gelingt es das enthaltene Silber fast vollständig rückzugewinnen, d.h. 1.300 kg Silber werden einer Wiederverwertung zugeführt. Nur etwas mehr als 1 % der behandelten Menge gelangt in das Abwasser, d.s. etwa 19 kg.

Mit dem Klärschlamm gelangen 910 kg Silber in die Verbrennungsanlage. Das im Klärschlamm befindliche Silber gelangt durch die Verbrennung im Wirbelschichtofen praktisch vollständig in die Asche und wird anschließend deponiert.

Tabelle 7-2	Silberbilanz Wien.	Teilsystem	Abfallwirtschaft"	1999
I UDCIIC I Z.	Chachananz vvicn.	1 0110 1 310111	wianvintschart .	1000

GÜTER	FLÜSSE [kg Ag/a]			
GOTEK	Minimum	Mittelwert	Maximum	
Teilsystem-Import	4.140	6.250	8.670	
Teilsystem-Export	4.140	6.250	8.670	
Altfilme	1.830	3.330	5.210	
Gesammelte fotografische Bäder	1.250	1.770	2.290	
Gesammelte medizinische Abfälle (Amalgam)	144	239	260	
Export silberhältige Abfälle (min)	2.090	4.060	5.900	
Behandelte silberhältige Abfälle	1.140	1.280	1.860	
Exportierte Restbäder	4	5	7	
Rückgewonnenes Silber aus der Behandlung	1120	1260	1820	
Abwasser aus der Behandlung	17	19	28	
Klärschlamm ¹⁾	912	912	912	
Filterasche ¹⁾	911	911	911	
WSK-Abluft ¹⁾	1	1	1	

¹⁾ wurde aus den Messwerten der Fernwärme Wien errechnet; diese enthielten keine Angabe der Bandbreite

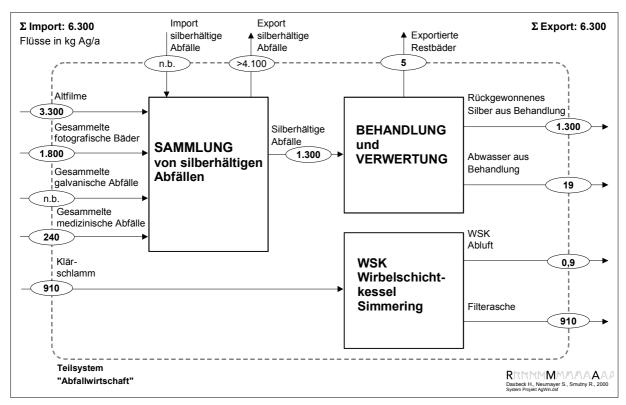


Abbildung 7-2: Silberbilanz Wien; Teilsystem "Abfallwirtschaft"; 1999, Flüsse in kg Ag/a

7.3 Teilsystem "Abwasserwirtschaft"

Das Teilsystem "Abwasserwirtschaft" umfasst das gesamte Kanalisationsnetz im Einzugsgebiet der HKA Simmering und die Kläranlage selbst. Als Importgüter finden sich die Abwässer aus den anderen Teilsystemen sowie der Oberflächenabfluss durch den Niederschlag auf die versiegelten Flächen des Stadtgebietes. Für die Exportgüter sind keine Bandbreiten verfügbar. Da das Kanalsystem regelmäßig (mind. 1x pro Jahr) geräumt wird, wird keine Lagerbildung durch Ablagerungen im Kanal angenommen.

Der Import errechnet sich aus der Bilanzierung der Teilsysteme "IGDK" und "Abfallwirtschaft" mit 300 – 1.600 kg Silber und weist eine sehr große Bandbreite und damit auch eine hohe Unsicherheit auf. Im Mittel ergibt sich somit ein Importfluss von etwa 720 kg/a. Aus den Klärschlammanalysen und unter Berücksichtigung der Abscheideleistung der HKA kann errechnet werden, dass in die Hauptkläranlage jährlich etwa 1.100 kg Silber¹⁵ gelangen. Damit konnten etwa 64 % dieser Silberfracht Gütern oder Branchen mit Hilfe der Stoffflussanalyse zugeordnet werden.

In die Kanalisation gelangen It. Bilanzierung 720 kg Silber pro Jahr, wovon der Grossteil (73 %) des Silberimports dem fotografischen Abwasser zuzuschreiben ist. Diese 520 kg Silber in den fotografischen Abwässern stammen zu 35 % aus dem medizinischen Bereich

Silberbilanz Wien 77

_

¹⁵ Silbermenge im Klärschlamm: 912 kg (siehe Kapitel 5.9.4); Transferkoeffizient Abwasser/Klärschlamm: 0,84; Transferkoeffizient Abwasser/Ablauf: 0,16 (siehe Kap. 5.9.3); Kanalräumgut: 16 kg; Sandfanginhalt: 23 kg. In Summe ergibt dies: 912 + 912/0,84*0,16 + 16 + 23 = 1.125 kg; Gerundet: 1.100 kg

Kanalräumgut

Überlauf

HKA Zulauf

HKA Ablauf

Klärschlamm

Sandfanginhalt

FI ÜSSE Ika Aa/al

16

0

1.109

174

912

23

16

1.109

174

912

23

0

16

0

1.109 174

912

23

(Röntgen), zu 36 % von Druckereien und Reproanstalten und zu 31 % von Fotoentwicklungen. Die restlichen identifizierten Silberflüsse in die Kanalisation stammen aus den Bereichen Galvanik (11 %), Zahnbehandlung (Amalgam) (7 %) und dem Oberflächenabfluss (6 %).

GÜTER	FLUSSE [kg Ag/a]				
GOTEK	Minimum	Mittelwert	Maximum	ausgewählt	
Teilsystem-Import	302	809	1.617	720 ¹⁾	
Teilsystem-Export	1.125	1.125	1.125		
Oberflächenabfluss	45	134	220	45 ¹⁾	
Fotografisches Abwasser	224	524	1.153	524	
Galvanikabwasser	6	80	154	80	
Medizinisches Abwasser (Amal-					
gam)	8	50	60	50	
Häusliches Abwasser	2,3	2,3	2,3	2,3	
Abwasser aus Behandlung	17	19	28	19	

Tabelle 7-3: Silberbilanz Wien; Teilsystems "Abwasserwirtschaft"; 1999

16

0

1.109

174

912

23

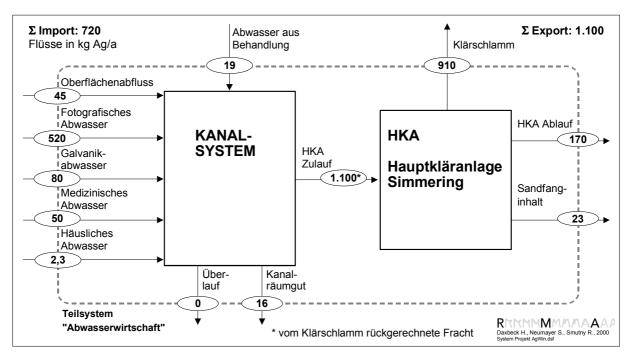


Abbildung 7-3: Silberbilanz Wien; Teilsystem "Abwasserwirtschaft"; 1999, Flüsse in kg Ag/a

in den folgenden Abbildungen und Interpretationen werden mit Ausnahme des Oberflächenabflusses die Mittelwerte der Silberflüsse verwendet. Im Falle des Oberflächenabflusses wird der Minimalwert herangezogen; siehe Kapitel 5.9.2.



Durch das optimierte Abwassermanagement der MA 30 kommt es bei Starkregenereignissen zu keinem Regenüberlauf in den Vorfluter mehr. Im Kanalräumgut befindet sich etwa 2 % des importierten Silbers. Das Silber der Abwässer und des Niederschlags gelangt somit fast vollständig in die Kläranlage. Dort scheiden sich 82 % des Silbers mit dem Klärschlamm ab. 15 % gelangen über den Ablauf in den Vorfluter und die übrigen 2 % sedimentieren im Sandfang.

7.4 Das Gesamtsystem "Einzugsgebiet der HKA Simmering"

Im Silberhaushalt der Stadt Wien werden jährlich etwa 10.000 kg Silber umgesetzt, wovon mindestens 40 % als silberhältiger Abfall exportiert wird und etwa 50 % die Stadt in Form von rückgewonnen Silber verlassen. Drei Viertel dieses rückgewonnen Silbers wird in den Betrieben selbst zurückgewonnen. Das restliche Viertel wird von Entsorgern aus den silberhältigen Abfällen gewonnen.

Zu 97 % gelangt das Silber durch diverses Fotomaterial in die Stadt Wien. Obwohl der Silberimport in Form von silberhältigen Produkten durch Galvanik, medizinische Behandlung und die privaten Haushalte direkt nicht bestimmt werden konnte, kann aufgrund der jeweiligen Outputflüsse aus den einzelnen Prozessen der Beitrag der restlichen silberhältigen Produkte für den Eintrag in das Abwasser als unbedeutend abgeschätzt werden.

Aufgrund des sinkenden Silbergehaltes des Fotomaterials kommt es auch zu einem Lagerabbau von Silber in den Archiven. Etwa 1.100 kg Silber wird pro Jahr archiviert und 3.300 kg Silber verlassen die Archive jährlich in Richtung Abfallwirtschaft.

Vom Teilsystem "Industrie, Gewerbe, Dienstleistungen, Konsum (IGDK)" gelangen 52 % des Silberoutputs (5.300 kg) in die Abfallwirtschaft, 10 % des Silbers (1.100 kg) gelangen ins Abwasser und 37 % des Silbers wird direkt in andere Bundesländer exportiert. Die Silberfracht im Abwasser von 1.100 kg wurde aus den Konzentrationen im Klärschlamm und der Abscheideleistung der Kläranlage errechnet und unterscheidet sich von der Summe aus fotografischem, galvanischem, medizinischen und häuslichen Abwässer (240 – 1.370 kg Silber) aus dem Teilsystem "IGDK". Der Wert aus dem Klärschlamm liegt jedoch innerhalb der Bandbreite der Summe dieser Abwässer.

In der Kläranlage werden 84 % des Silbers aus Abwasser und Oberflächenabfluss entfernt. Der Klärschlamm (910 kg Silber) wird im Wirbelschichtofen verbrannt, wobei praktisch die gesamte Fracht in die Filterasche gelangt. Lediglich 1,6 % des gesamten Silberexports verlassen über den Vorfluter des das System. Die Filterasche wird schlussendlich deponiert.

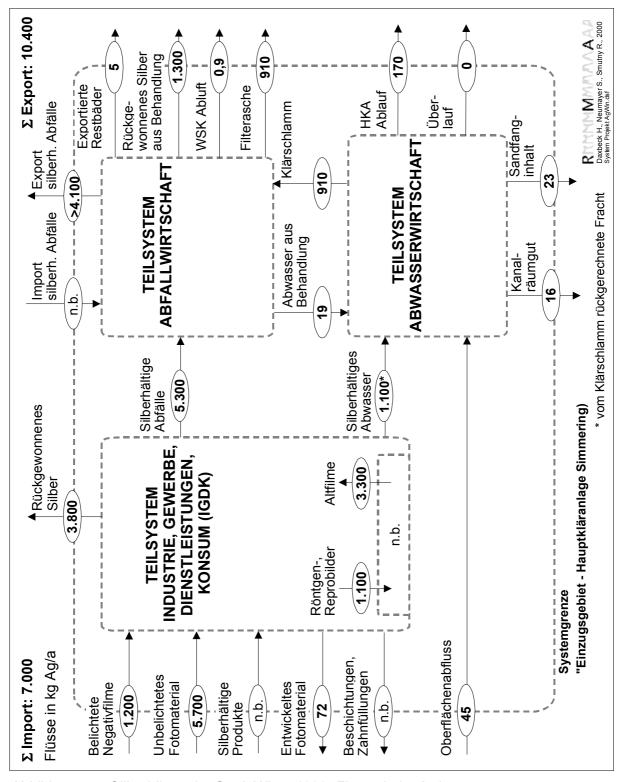


Abbildung 7-4: Silberbilanz der Stadt Wien; 1999, Flüsse in kg Ag/a

7.5 Mögliche zukünftige Entwicklung ausgewählter Silberflüsse

Für die zukünftige Entwicklung der Silberflüsse werden einige derzeitige Tendenzen extrapoliert, neue Verwendungsgebiete von silberhältigen Produkten abgeschätzt und der Einfluss spezieller Maßnahmen berücksichtigt. Die Entwicklung der Silberbilanz wird ausgehende vom IST-Zustand des Jahres 1999 den möglichen Veränderungen im Jahr 2009 gegenübergestellt. Die möglichen Entwicklungen und Tendenzen werden jeweils soweit wie möglich unabhängig voneinander betrachtet, um sie gegenseitig vergleichen zu können. Die einzelnen Veränderungen der Silberflüsse können nicht aufsummiert werden, da sich die Auswirkungen der unterschiedlichen Entwicklungen beeinflussen.

Die betrachteten Tendenzen und Entwicklungen sind:

- Umstieg auf digitale Entwicklungsverfahren (DIGITAL): Aufgrund derzeitiger Tendenzen wird angenommen, dass im Jahr 2009 der Verbrauch von Reprofilmen auf 35 % des derzeitigen Wertes gesunken ist, und dass die Hälfte aller Krankenanstalten, Zahnärzte und Tierärzte und 10 % aller Radiologen von konventionellen Filmen auf digitale Entwicklungstechniken umgestiegen sind.
 - Effekt 2009: Rückgang der Silberfracht um 170 kg Ag/a (Bandbreite: 70 320 kg Ag/a).
- Abnahme des Silbergehalts in Foto- und Filmmaterialien (FILM): Bei Röntgen- und Reprofilmen wird erwartet, dass sich deren Silbergehalt in den nächsten 10 Jahren um etwa ein Drittel reduziert.
 - Effekt 2009: Rückgang der Silberfracht um 120 kg Ag/a (Bandbreite: 50 230 kg Ag/a).
- Verbesserung der Abscheideleistung der Kläranlage (HKA): Durch den derzeitigen Umbau der Hauptkläranlage (HKA) Simmering wird sich die Abscheideleistung für Silber von 84 % auf 95 % erhöhen.
 - Effekt 2009: Erhöhung der Silberfracht um 120 kg Ag/a.
- Erhöhung der Sammelrate für Fixierbäder (SAMMLUNG): Sammlung der Fixierbadüberläufe aller Entwicklungsapparate, ausgenommen aus den Bereichen Hobbyfotografie
 und Großfinisher, wo die Silberfrachten des Ist-Zustandes miteinbezogen wurden. Dies
 entspricht einer Erhöhung der Sammelrate fotografischer Bäder (ohne Großfinisher) von
 74 % auf 99 %.
 - Effekt 2009: Rückgang der Silberfracht um 230 kg Ag/a (Bandbreite: 140 330 kg Ag/a).
- Inline-Elektrolyse (INLINE-EL): Erhöhung des derzeitigen Anteils von Inline-Elektrolysegeräten bei Entwicklungsapparaten auf 70 % in allen Bereichen. Ausgenommen davon sind Zahnärzte, Tierärzte, Großfinisher und Hobbyfotografen, wo die Silberfrachten des Ist-Zustandes miteinbezogen wurden.
 - Effekt 2009: Rückgang der Silberfracht um 260 kg Ag/a (Bandbreite: 120 550 kg Ag/a).
- Warmwasserdesinfektion gegen Legionellenbildung (DESINF): Es wird angenommen, dass das Warmwasser (= ca. 50 % des gesamten Wasserverbrauchs) in allen Wiener Krankenhäusern mittels Dotierung mit Silberionen bei Verwendung einer durchschnittlichen Elektrode (50 % Silbergehalt) desinfiziert wird. Eine mögliche Warmwasserbehandlung in anderen öffentlichen Gebäuden (z.B. Schwimmbäder) wird nicht berücksichtigt.
 - Effekt 2009: Erhöhung der Silberfracht um 500 kg Ag/a (Bandbreite: 250 740 kg Ag/a.

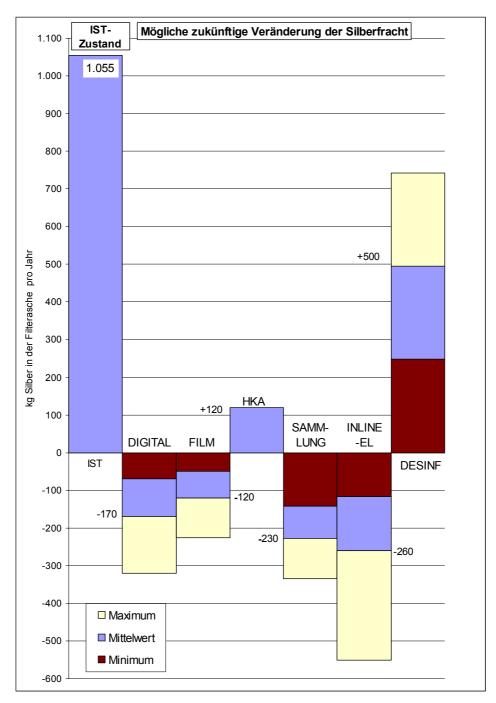


Abbildung 7-5: Der Einfluss verschiedener Entwicklungen auf die Silberfracht in der Filterasche, Basis 1999, Entwicklung 2009; [kg Ag/a]

Anmerkung: Die dargestellten Werte entsprechen den gerundeten Mittelwerten der Veränderung der Silber-

fracht. Die Veränderungen aus den einzelnen zukünftigen Entwicklungen können nicht zusammen-

addiert werden, da sie sich gegenseitig überlagern.

Legende: IST Ist-Zustand 1999

DIGITAL Digitale Entwicklungsverfahren, Prognose 2009.

FILM Silberärmere Filme, Prognose 2009.

HKA Höherer Abscheidegrad der Hauptkläranlage in der vollen Ausbaustufe.

SAMMLUNG Erhöhung der Sammelrate für Fixierbäder auf 99 %.

INLINE-EL Inline-Elektrolyse bei 70 % aller Foto- und Filmentwicklungsgeräte. DESINF Warmwasserdesinfektion in Krankenhäusern mittels Silberionen.



7.6 Beurteilung der Wirksamkeit der geltenden gesetzlichen Bestimmungen

Wasserrechtsgesetz

Das Wasserrechtsgesetz (WRG) regelt u.a. den Schutz der Gewässer und den Ablauf des Bewilligungsverfahrens und bildet die Grundlage für den Erlass der Abwasseremissions- und der Indirekteinleiter-Verordnung. Diese Verordnungen berücksichtigen den Stand der Abwasserreinigungstechnik und schreiben Emissionsbegrenzungen in Form von Grenz- oder Mittelwerten von Konzentrationen oder spezifischen Frachtbegrenzungen vor. Eine Verdünnung zur Erreichung der Grenzwerte ist verboten (§ 33b Abs. 8 WRG). Bei einer notwendigen wasserrechtlichen Bewilligung muss der Antrag, wie bei der Meldung der Indirekteinleitung, Angaben über die Fracht und Konzentration der Abwässer enthalten.

Die Regelung, beispielweise von Grenzwerten, mittels Verordnungen gewährleistet ein rascheres Reagieren auf technische Neuerungen oder geänderte Rahmenbedingungen. Durch die Begrenzung der Emissionen auf Konzentrationen bzw. spezifische Frachten im WRG ist es jedoch nur bedingt möglich, die Größe der Gesamtfracht durch die Grenzwerte der Verordnungen zu steuern.

Abwasser-Emissions-Verordnung (AEV)

In der AEV werden die Grenzwerte zur Begrenzung der Emissionen festgelegt. Neben der allgemeinen AEV (AAEV) gibt es für bestimmte Branchen branchenspezifische Emissionsverordnungen. Weiters werden am Beginn der AAEV gewisse Begriffe der Abwasserwirtschaft definiert. So wird beispielsweise eine Unterscheidung zwischen "Verdünnung" und "Vermischung" (§1 Abs. 3 Z 17/16 AAEV) getroffen.

In den verschiedenen spezifischen AEV werden fast ausschließlich Konzentrationsangaben zur Festlegung von Emissionsbegrenzungen verwendet. Für Silber wird, bei allen betrachteten Branchen, mit Ausnahme der grafischen und fotografischen Betriebe, wie in der AAEV ein Wert von 0,1 mg/l festgelegt. Die AEV für grafische und fotografische Betriebe sieht für Foto- und Röntgenentwicklungsbetriebe spezifische Frachtbegrenzungen vor. Betrieben zur Fotobadaufarbeitung wird ein Grenzwert von 0,5 mg/l, Druckereien ein Grenzwert von 1 mg/l zugestanden. Die Druckereien mit dem höchsten Grenzwert sind auch jene Branche mit dem höchsten Anteil an der Silberbilanz. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Vorgaben der Verordnungen lenkenden Einfluss auf die Höhe des Silberflusses haben.

In der Abwasserwirtschaft wird Wasser als Transportmittel der Abfallstoffe eingesetzt. Um einen Transport dieser Abfallstoffe im Kanalsystem zu gewährleisten, ist eine Mindestmenge an Wasser notwendig. Im Wasserrechtsgesetz wird zwar eine Verdünnung zur Erreichung der Grenzwerte verboten (§33b Abs. 8 WRG), praktisch erscheint eine Unterscheidung zwischen erlaubter, verfahrensbedingter "Vermischung" und verbotener "Verdünnung", (§1 Abs. 3 AAEV) nur schwer möglich. Weiters ist eine Überprüfung der Konzentrationen bei kleinen Anlagen im Verbund mit privaten Haushalten (Bsp. Zahnarztpraxis im Wohnhaus) praktisch nicht möglich. Denn durch die Verdünnung mit den Abwässern der privaten Haushalte, werden die Grenzwerte an der Stelle, wo eine Probenahme möglich ist, praktisch immer eingehalten.

Obwohl im Wasserrechtsgesetz vorgesehen, werden in den Verordnungen überwiegend Konzentrationsangaben und selten Angaben von Frachten zur Begrenzung der Emissionen verwendet. Dabei erscheint die Bestimmung der eingeleiteten Fracht über den Weg einer In-



put-Output-Analyse des Betriebes, unabhängig von der Betriebsgröße, ein effizienteres Vorgehen zu sein, als durch Bestimmungen von Konzentrationen im Abwasserstrom.

Indirekteinleiter-Verordnung (IEV)

Die IEV regelt Überwachungs-, Dokumentations- und Mitteilungspflichten des Indirekteinleiters und des Kanalisationsbetreibers und bestimmt welche Indirekteinleitung einer Genehmigung nach dem WRG bedarf. Indirekteinleiter haben, unabhängig von einer wasserrechtlichen Genehmigungspflicht, die Abwasserdaten an den Kanalisationsbetreiber zu melden und müssen die Einhaltung der Grenzwerte nachweisen. Der Kanalisationsbetreiber verwaltet diese Daten im Indirekteinleiterkataster (IEK) und berichtet der Wasserrechtsbehörde (erstmals 12. 7. 2001).

Die Frist zur Meldung einer bestehenden Indirekteinleitung endete mit 12. 7. 1999. Laut Angaben der MA30 sind bis zum Nov. 2000 etwa ein Drittel der Indirekteinleiter ihrer Meldepflicht und ca. 10 % ihrer Überwachungspflicht nachgekommen. Die Indirekteinleitermeldung verlangt neben der Eigen- und Fremdüberwachung auch nach einer Angabe über die eingeleitete Fracht. Dies ist deshalb sinnvoll, da Messungen eine Beurteilung der Situation zum Analysezeitpunkt wiedergeben und von kurzzeitigen Schwankungen beeinflusst werden können. Aus der Angabe der Jahresfrachten ist hingegen die mittlere Einhaltung der Grenzwerte beurteilbar. Weiters kann aus der Summe der Angaben aller Betriebe die tatsächlich eingeleitete Fracht ermittelt werden. In den vorhandenen Meldungen wurden bisher die Frachten von den Betrieben mittels Wasserverbrauch und Grenzwert überschlägig bestimmt. Da die Fracht jedoch auch ein Parameter zur Kontrolle der Einhaltung der Grenzwerte ist, sollte die Bestimmung der Fracht mit derselben Sorgfalt wie die Bestimmung der Konzentrationen durchgeführt werden.

Kanalgrenzwert-Verordnung

Die Kanalgrenzwert-Verordnung ist eine Verordnung der Wiener Landesregierung. Sie setzt den Grenzwert für Silber mit 0,5 mg/l ohne Unterscheidung nach Verursachern fest.

Bis auf den Bereich der Druckereien erlaubt diese Landesverordnung einen höheren Grenzwert als die AEV des Bundes. Vermutlich ist dieser Widerspruch in dem früheren Erscheinen der Kanalgrenzwert-VO begründet. Eine Novellierung der (Wiener) Kanalgrenzwert-Verordnung mit einer Angleichung der Grenzwerte an die Bestimmungen der AEV des Bundes erscheint sinnvoll.

Abfallwirtschaftsgesetz (AWG)

Das AWG regelt die Erfassung und Entsorgung von Abfällen und ist die Grundlage für die Erstellung des Abfalldatenverbundes. Jedoch unterliegen Stoffe, die auf Grund einer wasserrechtlichen Bewilligung in Gewässer eingebracht werden nicht dem AWG.

Durch das Abfallwirtschaftsgesetz (AWG) wurde mit der Einrichtung des Abfalldatenverbundes ein wirksames Werkzeug geschaffen, um den Anfall und den Verbleib von gefährlichen Abfällen zu verfolgen Es kann jedoch mit Hilfe des Abfalldatenverbundes nicht beurteilt werden, ob die Menge an gefährlichen Abfall der Menge an eingesetzten gefährlichen Stoffen entspricht. Der Abfalldatenverbund dokumentiert die korrekte Entsorgung der Abfälle durch die Abfallwirtschaft und nicht die korrekte Entsorgung der Artikel durch die Anwender. Ein dem Abfalldatenverbund vergleichbares inputseitiges Instrument würde, bei einer Verknüpfung mit dem Abfalldatenverbund, dies ermöglichen und Entsorgungsdefizite aufspüren.



Im AWG (§10 Abs. 2) wird der Bundesminister aufgefordert, eine getrennte Sammlung von Abfällen anzuordnen. Im Fotobereich wird eine große Menge von Entwickler und Fixierer als gemischte Fraktion gesammelt obwohl eine getrennte Sammlung technisch möglich ist. Eine getrennte Sammlung würde eine Verwertung dieser Abfälle erleichtern.

Zusammenfassung

Die betrachteten Gesetze und Verordnungen begrenzen den Eintrag von Silber ins Abwasser durch die Festsetzung von maximalen Konzentrationen oder maximalen spezifischen Frachten. Überwiegend sind sie auf die Verwendung von Konzentrationen ausgerichtet. Eine absolute Beschränkung der Silberfracht ist auf Grundlage der Bestimmungen nicht möglich.

Besonders im Abwasserbereich sind Konzentrationen nicht immer ein geeignetes Mittel, um die Emission von Stoffen zu begrenzen. So hat sich im Zusammenhang mit der Bestimmung von Stofffrachten in diesem Projekt gezeigt, dass selbst geringste Konzentrationen, wie z.B. im Niederschlag, bei entsprechend großen (Ab)Wassermengen nicht vernachlässigbare Stofffrachten verursachen. Dies sollte auch bei der Novellierung der Verordnung "Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch" beachtet werden, wo eine Unterscheidung zwischen Trink- und Warmwasser mit einem höheren zulässigen Silbergehalt im Warmwasser erwogen wird und dadurch der Einsatz von Silber zur Wasserdesinfektion ermöglicht wird.

WRG und IEV ermöglichen bzw. verlangen die Begrenzung oder die Angabe von Stofffrachten. Diese Möglichkeiten sollten in Zukunft verstärkt genutzt werden, um so den Bezug zu Stoffflüssen leichter herstellen zu können. Weiters fällt auf, dass Stofffrachten auf betrieblicher Ebene zwar auf Basis der Kostenrechnung bestimmt werden könnten, aber keine Anleitungen in Form von Normen, Regelblättern oder Richtlinien vorhanden sind, die eine Anwendung dieser Methodik im betrieblichen Alltag ermöglichen.

7.7 Beantwortung der Fragestellungen

7.7.1 Welche Güter und Prozesse sind hauptverantwortlich?

Welches sind die zentralen Herkunftsprozesse für Silberfrachten im Abwasser? Welche Güter sind hauptverantwortlich für die Silberfrachten im Abwasser?

Die Herkunft der Silberfrachten im Abwasser kann keiner einzelnen Branche zugeschrieben werden, sondern resultiert aus mehreren Branchen, wobei den größten Anteil Druckereien, Fotofachlabors und Radiologen haben. Der zentrale Prozess ist die Fotoentwicklung und das wichtigste Gut ist das Fotomaterial. Fast 50 % der gesamten Silberfracht im Abwasser stammt aus der Entwicklung von Fotomaterial (Druckereien, Fotofachlabor, Radiologen, Krankenhäuser, Hobbyfotografen, Großfinisher, Zahn- u. Tierärzte), wobei die Bereiche Druckerei, Röntgen (Radiologen, Krankenhäuser, Zahn- und Tierärzte) und Fotografie (Fotofachlabor, Großfinisher, Hobbyfotografen) nahezu gleich hohe Anteile von jeweils etwa 15 % verursachen.

Abfallbehandler

Großfinisher

Hobbyfotografen

Zahn- undTierärzte

Nicht identifizierter Rest

Gesamter Silbereintrag in das Kanalsystem

14

13

9

406

1.125⁽¹⁾

1,7 %

1,2 %

1,2 %

0,8 % 36 %

100 %

Quellen der Silberfrachten im Abwasser	Silberfrachten (Mittelwerte) [kg Ag/a]	Anteile [%]
Druckereien	184	16 %
Fotofachlabor	134	12 %
Radiologen	100	9 %
Galvanisierung	80	7 %
Krankenhäuser (Röntgen)	71	6 %
Zahnbehandlung (Amalgam)	50	4 %
Niederschlag (Oberflächenabfluss)	45	4 %

Tabelle 7-4: Zentrale Herkunftsprozesse bzw. Bereiche für Silberfrachten im Abwasser

7.7.2 Kommt es bei der Entsorgung von Fotochemikalien zu Emissionen?

Kommt es bei ordnungsgemäßer Entsorgung von Fotochemikalien durch den Anwender, bzw. bei der Aufarbeitung durch den Entsorger zu Emissionen? Können die großen Fehlmengen einer unsachgemäßen Entsorgung zugeschrieben werden, oder werden sie durch den Prozessablauf bedingt (Spülwasser, Verdunstung)?

Aus der Entwicklung von silberhältigen Filmen insgesamt, resultieren etwa 46 % der tatsächlichen Silberfracht im Abwasser. Selbst bei einer ordnungsgemäßen Sammlung aller Fotochemikalien würden bei der Fotoentwicklung noch etwa 280 kg Silber (25 % der Gesamtfracht) aufgrund Fixierbadverschleppungen über das Spülwasser in das Kanalsystem eingetragen werden.

7.7.3 Stimmt der Input mit der Silberfracht im Abwasser überein?

Stimmt der errechnete Input mit den Frachten im Abwasser überein? Wenn nein, können mögliche auftretende Lücken geschlossen werden? Sind die Silberfrachten im Klärschlamm aus dem Vergleich des Inputs und der Fracht im Abwasser erklärbar? Gibt es andere Möglichkeiten eines Eintrags von Silber in die ARA bzw. in die EbS?

Der Quellen der Silberfracht im Abwasser wurden durch Bilanzierung von Produktions- und Dienstleistungsprozessen sowie durch Abschätzung des Oberflächenabflusses ermittelt. Die so errechnete Silberfracht im Abwasser beträgt 300 – 1.600kg Silber pro Jahr, im Mittel 720 kg pro Jahr, und liegt im Durchschnitt somit etwa 35 % unter der tatsächlichen, in die Kläranlage gelangenden, Silberfracht von etwa 1.100 kg.

⁽¹⁾ Tatsächliche Silberfracht, rückgerechnet aus der Silberfracht im Klärschlamm



Die Silberfrachten im Klärschlamm liegen innerhalb der Bandbreite der möglichen Frachten im Abwasser und können im wesentlichen durch die identifizierten Güter erklärt werden. Zusätzliche Möglichkeiten des Eintrag von Silber in die ARA konnten nicht identifiziert werden.

7.7.4 Welche Maßnahmen können getroffen werden, um die Silberfracht zu reduzieren?

Welche kurz- und mittelfristigen Maßnahmen können getroffen werden, um die Silberfracht im Abwasser zu reduzieren?

In der Abbildung 7-5 wird der Einfluss unterschiedlicher Entwicklungen und Maßnahmen gegenübergestellt. Diese Szenarien hängen teilweise von einander ab, und können daher nicht addiert werden.

Zu den effizientesten Maßnahmen zählt der Einbau von Inline-Elektrolysegeräten bei Entwicklungsapparaten. Der Anteil an Elektrolysegeräten bei Entwicklungsapparaten liegt derzeit bei etwa 40 %. Diese Maßnahme könnte die Silberfracht im Klärschlamm um ein Drittel reduzieren. Eine Erhöhung der Sammelrate von Fixierbädern auf beispielsweise 99 %, sie liegt derzeit bei 74 %, würde zu einer Reduktion der Silberfracht um ein Viertel führen.

Folgende Entwicklungen werden die Silberfracht ebenfalls reduzieren: Der Umstieg auf digitale Technik in den Bereichen Repro, Radiologie und Fotografie innerhalb der nächsten zehn Jahre wird die Silberfracht um ein Fünftel reduzieren und die Abnahme des Silbergehaltes der Filme wird eine Reduktion um ein Siebentel bewirken.

7.7.5 Welche Bedeutung haben alternative Verfahren?

Welche Bedeutung können alternative, silberfreie Verfahren (Digitalfotografie) bzw. alternative Entsorgungstechnologien (Inline-Elektrolyse) für den Silbereintrag haben?

Der Bereich "Fotoentwicklung" liefert den größten Beitrag zur Silberfracht im Klärschlamm. Durch eine Verwendung von Elektrolyseverfahren (Inline- und Terminal-Elektrolyse) können die größten Mengen an Silber (im Mittel 340 kg/a) vom Abwasser ferngehalten werden. Auch die Sammlung aller Fixierbäder kann mit ca. 230 kg/a einen wesentlichen Beitrag zur Silberentfrachtung des Abwassers liefern. Diese beiden Maßnahmen verwenden bekannte Technologien, deren Einsatz von den Anwendern keine großen Investitionen erfordert. Sie sind daher kurzfristig umsetzbar.

Die digitale Technik trägt im Bereich der Druckereien schon jetzt zur Reduktion des Silbereintrags bei. Im Bereich der Medizin ermöglicht erst die Digitalisierung den Einsatz silberfreier Verfahren zur Erstellung von Röntgenbildern. Auf die Ausarbeitung von Bildern bei der digitalen Radiologie wird man jedoch erst dann verzichten können, wenn die Frage der Datenspeicherung und des Datenaustausches zufriedenstellend gelöst ist. Im Bereich der privaten Fotografie kann mit einer eher langsamen Abnahme des Filmverbrauches bei zunehmender Verbreitung von Digitalkameras gerechnet werden. Der digitalen Technik sind langfristige positive Auswirkungen auf den Silbereintrag zuzuordnen.



7.7.6 Wie ist die geltende Rechtslage zu beurteilen?

Wie ist der derzeitige Stand im Hinblick auf die geltende Rechtslage zu beurteilen?

Die Abwasseremissionsverordnung (AEV) begrenzt den Silberfluss in das Abwasser durch die Festlegung von Grenzwerten in Form von Konzentrationen oder spezifischen Frachten. Eine Begrenzung der Silberfracht kann durch die AEV nicht erreicht werden. Die Grenzwerte in der Deponieverordnung (DVO) und in der AEV sind nicht auf einander abgestimmt, sodass es bei Einhaltung der Abwassergrenzwerte trotzdem zu einer Überschrei-

tung der Grenzwerte für die Massenabfalldeponie in der Klärschlammasche kommen kann.

Die Indirekteinleiterverordnung verpflichtet die Indirekteinleiter zur Meldung ihrer Abwasserdaten. Mit diesen Daten hat der Kanalisationsbetreiber den Indirekteinleiterkataster aufzubauen, der ein Instrument zur Kontrolle der Einhaltung der Grenzwerte darstellt. Der Indirekteinleiterkataster in Wien ist noch nicht vollständig aufgebaut (Stand: Dez. 2000).

8 Schlussfolgerungen

In diesem Projekt wird eine Silberbilanz für das Einzugsgebiet der Hauptkläranlage Wien Simmering erstellt. Ausgangspunkt der Studie ist die Silberfracht im Klärschlamm (910 kg Ag/a), die in der Hauptkläranlage bestimmt wurde. Dieser Silberfracht werden die wichtigsten Verwendungsbereiche von silberhältigen Gütern gegenübergestellt. Durch Identifizierung der zentralen Herkunftsprozesse und Güter kann ein wesentlicher Teil der gesuchten Silberfracht im Abwasser bestimmt werden (720 kg Ag/a). Unter Berücksichtigung der Bandbreiten kann die Herkunft der gesamten Silberfracht im Klärschlamm beschrieben werden (300 – 1.600 kg Ag/a).

Aufgrund der gegenwärtigen IST-Situation (Stand 1999) wird versucht, Aussagen über mögliche zukünftige Entwicklungen einzelner silberhältiger Güter zu treffen und ihre Auswirkung auf die gesamte Silberbilanz Wien abzuschätzen.

Aus den Resultaten können folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

 Der Einsatzbereich "Fotoentwicklung" bestimmt den Silberhaushalt der Stadt Wien wesentlich. Etwa 520 kg Ag gelangen durch fotografische Prozesse in das Abwasser.

Jene Branchen in denen fotografische Verfahren eingesetzt werden, haben mit einem Anteil von 46 % einen wesentlichen Einfluss auf die Silberfracht im Abwasser. Dazu zählen v.a. Druckereien, Reproanstalten, Fotofachlabors, Radiologen und Krankenhäuser. Zwischen 20 % und 100 % des Silbermassenflusses in das Abwasser können diesen Branchen zugerechnet werden.

Selbst bei einer ordnungsgemäßen Sammlung aller Fotochemikalien würden bei der Fotoentwicklung noch etwa 280 kg Silber (25 % der Gesamtfracht) aufgrund Fixierbadverschleppungen über das Spülwasser in das Kanalsystem eingetragen werden.

• Drei Viertel der jährlich anfallenden Fixierbäder werden durch Abfallbehandler erfasst. Der Rest wird über das Abwasser entsorgt.

Von der jährlich in Wien verbrauchten Menge an Fixierbädern (851 t) werden 72 % (ohne Großfinisher) einer kontrollierten Entsorgung zugeführt. Die restliche Menge wird in Entwicklungsmaschinen mit einem direkten Anschluss des Fixierbadüberlaufes an die Kanalisation verarbeitet. Diese Geräte enthalten nur teilweise eine Elektrolyse zur Silberrückgewinnung vor Ort. Dadurch gelangen etwa 250 kg Ag/a (Bandbreite: 150 – 370 kg Ag/a) in die Kanalisation und sind damit für eine Verwertung endgültig verloren.

 Die Umsetzung und die Kontrolle der Einhaltung der geltenden Verordnungen (IEV, AEV) erfolgt nur unzureichend.

Die Indirekteinleiterverordnung (IEV) wurde in Wien noch nicht umgesetzt. Nur ca. 30 % der Betriebe sind bisher ihrer Meldepflicht, nur etwa 10 % der Betriebe ihrer Überwachungspflicht laut Indirekteinleiter-Verordnung (IEV) nachgekommen. Der IEK als wichtiges Beurteilungs- und Kontrollinstrument konnte daher bis heute (Stand: Dezember 2000)



nicht erstellt werden. Die Daten des IEK und deren Auswertung stellen jedoch ein wichtiges Beurteilungs- und Kontrollinstrument dar.

Die Kontrolle der Einhaltung der geltenden Grenzwerte laut Abwasseremissionsverordnung (AEV) gestaltet sich äußerst schwierig. Im Einzugsgebiet der Hauptkläranlage Simmering befinden sich mehrere Tausend meldepflichtige Indirekteinleiter. Eine lückenlose Kontrolle dieser Indirekteinleiter auf Einhaltung der Grenzwerte ist auf Grund dieser großen Zahl praktisch unmöglich.

Erschwerend kommt hinzu, dass kleinere Betriebe meist im Verbund mit Wohnungen angesiedelt sind und die Vermischung der Abwässer eine eindeutige Zuordnung von Abwasserinhaltstoffen erschwert.

 Maßnahmen zur Verringerung der Silberfracht müssen auf Branchenebene gesetzt werden.

Die Anwender silberhältiger Produkte weisen einen hohen Anteil an klein- und mittelständischen Unternehmen auf. Deshalb können Maßnahmen effizient nur auf der Ebene der Branchen gesetzt werden und nicht durch die Konzentration auf einzelne Betriebe. Es müssen neue Methoden entwickelt und erprobt werden, die es auch kleinen Unternehmen mit einem vertretbaren finanziellen Aufwand ermöglicht, die Einhaltung der Grenzwerte zu Kontrollieren und ihren Meldepflichten vollständig nachzukommen.

 Das Begleitscheinsystem dokumentiert, dass die begleitscheinpflichtigen Abfälle einer geregelten Entsorgung zugeführt werden. Es erlaubt jedoch keine Aussagen darüber, ob damit auch alle begleitscheinpflichtigen Abfälle ordnungsgemäß entsorg werden.

Mit Hilfe des Begleitscheinsystems werden die Menge und der Verbleib des Abfalls nachvollziehbar dokumentiert. Die Erfassung bzw. Auswertung der Konzentration jener Stoffe in den Abfällen, die den Abfall zu einem gefährlichen, begleitscheinpflichtigen Abfall machen, ist zur Zeit nicht möglich.

Daten über den massemäßigen Verbrauch von Produktionsmitteln oder den massemäßigen Umsatz von Produkten werden in Österreich entweder statistisch nicht erhoben oder aus Gründen des Datenschutzes nicht freigegeben. Es ist daher mit dem Begleitscheinsystem nicht möglich festzustellen, ob die entsorgte Abfallmenge auch der Menge des eingesetzten Rohstoffes entspricht.

Das Begleitscheinsystem muss daher in folgenden Punkten weiterentwickelt oder ergänzt werden:

- Angaben über den Rohststoffeinsatz: Dadurch wird eine Überprüfung der Plausibilität der abgegebenen Begleitscheine ermöglicht, da die Abfall- den Rohstoffdaten gegenübergestellt werden können.
- 2. **Berücksichtigung von Stoffkonzentrationen**: Durch Aufnahme von Stoffkonzentrationen in den Auswertungsroutinen können Stoffbilanzen auf regionaler und nationaler Ebene für den Bereich der gefährlichen Abfälle erstellt werden.
- Die Grenzwerte in den Abwasseremissionsverordnungen (AEV) und in der zukünftigen Deponieverordnung (DVO) sind nicht aufeinander abgestimmt.

Obwohl die Indirekteinleiter im Normalfall die in der AEV geltenden Grenzwerte für Silber einhalten, führt die Verbrennung des Klärschlamms und die damit verbundene Aufkon-



zentrierung von Stoffen dazu, dass die durch die Verbrennung entstehende Asche gemäß dem Grenzwert für Silber der zukünftigen Deponieverordnung nicht mehr auf einer Massenabfalldeponie deponiert werden darf. Durch die Verbrennung des Klärschlamms wird jedoch ein Ziel des Abfallwirtschaftsgesetzes - Schonung von Deponievolumen erreicht. Es sind daher beide Grenzwerte dahingehend zu überprüfen, welcher Grenzwert der Erreichung der Ziele des Abfallwirtschaftsgesetzes besser gerecht wird.

• Die mögliche zukünftige Entwicklung des Silberhaushalts der Stadt Wien weist zwei gegenläufige Tendenzen auf, die schlussendlich eventuell zu einer signifikanten Zunahme der Silberfrachten im Abwasser führen könnten.

Sowohl die Silberkonzentration wie auch die Silberfracht im Klärschlamm weisen von 1996 bis 1999 eine fallende Tendenz auf. So verringerte sich die Silberfracht von 1.360 kg auf 910 kg. Dies ist u.a. durch den verminderten Einsatz von Filmen im Druckereigewerbe und durch sinkende Silbergehalte in den Fotomaterialien begründet. Der verstärkte Einsatz digitaler Technik und eventuell einer effizienteren Sammlung von Fotoabfällen oder durch Entsilberung vor Ort wird diese Tendenz vermutlich in den nächsten Jahren fortsetzen.

Auf der anderen Seite können die verbesserte Abscheideleistung durch den Ausbau der Hauptkläranlage Simmering und ein möglicher verstärkter zukünftiger Einsatz von Silber in neuen Bereichen, wie z.B. in der Wasserdesinfektion, zu einer markanten Erhöhung der Silberfracht im Klärschlamm führen.





9 Handlungsempfehlungen für die Stadt Wien

Aus den Resultaten und Schlussfolgerungen dieses Projektes ergeben sich die folgenden **Handlungsempfehlungen** für die Stadt Wien:

• Es sollen Anreize für Unternehmen geschaffen werden, um die getrennte Sammlung von Fixier- und Entwicklerbäder zu forcieren und den Einsatz von Elektrolysegeräten bei Entwicklungsmaschinen zu fördern.

Druckereien, Radiologen und Fotografen entsorgen teilweise ihre Fotochemikalien (etwa 1.200 t) als Gemische. Die Silberfracht dieser gemischt entsorgten Fotochemikalien beträgt 730 kg Silber (Bandbreite 400 – 1.000 kg). Durch die Verdünnung des (silberreichen) Fixierers mit dem (silberarmen) Entwickler wird eine Rückgewinnung von Silber erschwert. So kann nur ein geringer Teil dieses Silbers rückgewonnen werden. Der überwiegende Teil ist jedoch für eine Wiederverwertung verloren.

In Bezug auf §10 Abs. 2 AWG (Verpflichtung zur getrennten Sammlung) und im Sinne von §17 Abs. 1a AWG (Vermischungsverbot) ist auf eine getrennte Sammlung der Chemikalien hinzuwirken.

Trotzdem die getrennte Sammlung von Entwicklern und Fixieren und der Einsatz von Elektrolysegeräten einander beeinflussen, kann gezeigt werden, dass die Umsetzung dieser beiden Maßnahmen zu einer entscheidenden Reduktion der Silberfracht im Klärschlamm führt (siehe Abbildung 7-5).

Die Technologie ist bereits erprobt und die Kostenbelastung für die Unternehmen ist gering, da die anfallenden Kosten in der Regel durch den Verkauf des gewonnen Silbers kompensiert werden können.

Die Bestimmungen der Indirekteinleiterverordnung (IEV) sollen umgesetzt werden.
 Die Unternehmen sind auf die Einhaltung der Melde- und Überwachungspflicht laut IEV zu drängen.

Der Meldepflicht It. IEV sind bis Nov. 2000 nur etwa ein Drittel der Unternehmen nachgekommen. Neben der Tatsache, dass bei etwa 90 % der Unternehmen keine Messwerte der Abwasserdaten vorliegen, sind die zur Verfügung stehenden Daten teilweise unvollständig. Die Aussagekraft des Indirekteinleiterkatasters als wichtiges Kontroll- und Beurteilungsinstrument ist jedoch von der Qualität der Angaben der Betriebe abhängig.

Gemäß IEV hat die Indirekteinleitermeldung die Angabe der Stofffrachten mit einzuschließen (Anlage C Z 12). Dies ist häufig nicht der Fall. Außerdem wurden in den bisher vorhandenen Meldungen die Frachten von den Betrieben nur überschlägig durch Multiplikation des Wasserverbrauches mit dem jeweiligen Grenzwert bestimmt. Die Quantifizierung der Frachten soll mit der selben Sorgfalt erfolgen, wie dies bei der Ermittlung der Konzentrationsangaben üblich ist.

 Zukünftig sollen bereits vorhandene neue Technologien zur Kommunikation und Datenübertragung zwischen den Unternehmen und den Behörden eingesetzt werden.



Unternehmen müssen eine Vielzahl unterschiedlicher Daten an die öffentlichen Verwaltung liefern. Dies geschieht im Normalfall auf dem Papierweg. Es existieren jedoch bereits sehr effiziente elektronische Übermittlungswege (email, WWW, Modem). Die Übermittlung von Daten wie beispielsweise Begleitscheinen könnte mit Hilfe dieser neuen Technologien rascher, kostengünstiger, genormter und einfacher die entsprechenden Datenbanken eingebracht werden. Eine Möglichkeit wäre eine Datenerfassungsmaske im Internet Browser. Auf diese Weise könnten die entsprechenden Kataster einen sehr hohen Aktualisierungsgrad erzielen.

 Die in der Abfallwirtschaft bereits dem Stand der Technik entsprechende Input-Output-Analyse muss zukünftig verstärkt in der Abfall- und Abwasserwirtschaft eingesetzt werden.

Der Nachweis einer ordnungsgemäßen Entsorgung der Abfälle genügt nicht. Die Effizienz der Abfallwirtschaft eines Unternehmens kann mit dieser Information alleine nicht beurteilt werden. Erst durch einfache Gegenüberstellung der entsorgten Abfälle mit den eingekauften bzw. im Betrieb umgesetzten Roh-, Halb- und Fertigerzeugnissen ist es für die Behörde einfacher nachzuvollziehen, ob mit der entsorgten Abfallmenge auch tatsächlich alle angefallenen Abfälle entsorgt wurden. Die praktische Anwendung dieser Kontrollmechanismen würde die Notwendigkeit beispielsweise von Abwassermessungen stark reduzieren.

Sowohl das Unternehmen als auch die Behörde würden mit Hilfe von Input-Output-Bilanzen (Stoffbilanzen) realistischere Werte über die tatsächliche Situation erhalten, als dies gegenwärtig der Fall ist. Die Daten des Abfalldatenverbundes könnten effizient auf ihre Plausibilität geprüft werden.

 Zur frühzeitigen Abschätzung möglicher zukünftiger Auswirkungen von neuen Technologien auf den Stoffhaushalt der gesamten Stadt und zur effizienten Kontrolle der IST-Situation müssen verstärkt Güter- und Stoffbilanzen eingesetzt werden.

Am Beispiel der geplanten Verwendung von Silber als Desinfektionsmittel in Warmwasserleitungen wird die Notwendigkeit einer Vorsorge auf stofflicher Ebene deutlich. Durch eine umfassende Betrachtung in Form einer regionalen Silberbilanz können die Auswirkungen des Einsatzes von neuen Technologien bereits vor einem großflächigen Einsatz beurteilt und bewertet werden. Die Implementierung eines regionalen Stoffbuchhaltungssystems würde sowohl eine Kontrolle als auch ein Monitoring erleichtern.

10 Zusammenfassung

10.1 Zielsetzung

Das Ziel dieses Projektes ist es, eine Silberbilanz für die Stadt Wien zu erstellen, wobei das Hauptaugenmerk auf jene Silberfrachten gelegt wird, welche in das Abwasser gelangen.

Es werden jene Herkunftsprozesse und Güter identifiziert, welche hauptverantwortlich für die Silberfrachten im Abwasser sind. Weiters wird der zukünftige Einsatz neuer Technologien oder Produkte evaluiert und deren Wirkung auf die Höhe der Silberfracht im Abwasser abgeschätzt. Schlussendlich wird Effizienz der gegenwärtigen Rechtslage überprüft.

10.2 Methodisches Vorgehen

Als Methode zur Systembeschreibung wird die Stoffflussanalyse [Baccini & Brunner, 1991], [Daxbeck & Brunner, 1993] verwendet. Im Zentrum der Betrachtungen stehen die Herkunftsprozesse von silberhältigem Abwasser, in Kanalisation und Hauptkläranlage-Simmering (HKA) und die Klärschlammverbrennung. Es werden nur solche silberhältige Güter betrachtet, die selbst in das Abwasser gelangen, oder deren Verwendung einen Silbereintrag hervorrufen. Im zweiten Fall wird nur jener Anteil weiter verfolgt, welcher ins Abwasser gelangt. Das Gesamtsystem wird in die Teilsysteme "Industrie, Gewerbe, Dienstleistung und Konsum", "Abfallwirtschaft" und "Abwasserwirtschaft" unterteilt. Als Bezugsjahr wird 1999 gewählt.

Als Datenquellen werden Messergebnisse der Fernwärme Wien, Messungen der MA 22 und MA 30, Angaben im Indirekteinleiterkataster der MA 30, Auswertungen aus dem Abfalldatenverbund, offizielle Statistiken, eigene Recherchen bei Firmen und Literaturdaten verwendet. Um realistische Annahmen im Bereich der Röntgenentwicklungsmaschinen treffen zu können, wurde von der MA 22 eine Messreihe in drei Krankenhäusern und eine Erhebung mittels Fragebogen innerhalb des Krankenanstaltenverbundes durchgeführt.

Silber wird im Bereich der Fotografie in Form von lichtempfindlichen Silberhalogeniden eingesetzt. Durch das Fixierbad wird das Silber ganz (Farbentwicklung) oder teilweise (SW-Entwicklung) aus dem Fotomaterial ausgewaschen. Um das Silber beim Entwicklungsprozess wiederzugewinnen, werden Verfahren auf Basis der Elektrolyse und der Zementation eingesetzt.

Fotografische Verfahren werden nicht nur im Bereich der klassischen Fotografie sondern auch in den Bereichen Medizin (Radiologie) und Druckerei/Repro eingesetzt. So werden in Wien etwa 4,5 Mio. m² fotografisches Material verbraucht, wovon ca. 3,4 Mio. m² auf den Bereich der Fotografie entfallen und überwiegend in Großlabors ausgearbeitet werden. Auf Basis dieser Filmmengen wurde unter Berücksichtigung der verschiedenen Silberkonzentrationen in den Filmen und der unterschiedlichen Ausstattung der Entwicklungsmaschinen die Verteilung der Silbermenge im Film auf Fixierbad, Abwasserstrom und Film ermittelt.

Durch die Betrachtung der Behandlungsanlagen für fotografischen Abfälle wurden rückgewonnenes Silber, silberhältige Abfälle und Abwässer identifiziert.



In galvanischen Prozessen werden elektrolytisch Silberüberzüge auf Oberflächen hergestellt. Da für diesen Bereich keine Inputdaten verfügbar sind, wurde der Silbereintrag ins Abwasser über den Wasserverbrauch der galvanischen Betriebe in Wien unter Anwendung der zulässigen Grenzwerte grob ermittelt.

In Verbindung mit Quecksilber wird Silber in Form von Amalgam in der Dentalbehandlung verwendet. Beim Aufbohren von alten Zahnfüllungen werden die Späne mit Wasser weggespült. Mit einem Abscheidegrad des Amalgamabscheiders von 95 % und unter der Annahme, dass nicht alle Behandlungsplätze mit einer Abscheidung ausgestattet sind, wurde der Silbereintrag ins Abwasser durch Amalgam berechnet.

Die bakterientötende Wirkung von Silberionen (Oligodynamie) wird von einem in Österreich neuen Verfahren zur Desinfektion von Warmwasser ausgenützt, das Wasser mit Silber anreichert. Einige Anlagen wurden bereits in Wiener Spitälern probeweise installiert. Da ein genereller Einsatz in Spitäler und in anderen öffentlichen Bereichern erwogen wird, wurden die Auswirkungen, bei einem umfassenden Einsatz im Spitalsbereich abgeschätzt.

In der Kanalisation werden die Abwässer gesammelt und in die Hauptkläranlage-Simmering (HKA) weitergeleitet. Dort wird ein Großteil der Schwermetalle im Klärschlamm gebunden und abgeschieden. Der entwässerte Schlamm wird in Wirbelschichtöfen verbrannt und das enthaltenen Silber scheidet sich nahezu vollständig mit der Asche im Filter ab. Die Silberkonzentrationen im Schlamm werden zwei Mal pro Woche und in der Asche monatlich gemessen. Ein Zusammenhang zwischen den beiden Ganglinien ist nicht herstellbar. Beide weisen jedoch in den Jahren 96 – 99 eine fallende Tendenz auf. Die jährlich anfallende Silberfracht wurde mit den Analysedaten des Klärschlamms ermittelt.

Der Eintrag durch Regenwasser – durch den Ausbau des Kanalsystems kann praktisch der gesamte Niederschlag in die HKA abgeleitet werden – wird mit der durchschnittlichen Jahresniederschlagsmenge und der undurchlässigen Fläche im Einzugsgebiet errechnet. Für den Silbergehalt im Niederschlag liegen nur Messwerte aus den 80er-Jahren vor, sodass mehrere Annahmen berücksichtigt werden.

Im Bereich der Fotografie werden, neue Technologien beschrieben und deren Auswirkungen auf den gesamten Silberhaushalt beurteilt. So werden durch die Verbreitung von digitalen Fotoapparaten und "Computer to Plate"-Verfahren in den Druckereien Silbereinsparungen erwartet. Im Bereich der Radiologie werden die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von digitalen Bildern kurz erläutert. Auch werden erprobte Verfahren vorgestellt, mit denen Röntgenbilder ohne Silberemissionen hergestellt werden können.

Die Digitaltechnik in der klassischen Fotografie wird nur langsam zur Verringerung des Filmumsatzes führen. Die Verringerung des Silbergehaltes in den Filmen aller Bereiche stellt jedoch eine wichtige Einflussgröße dar. Im Bereich der Druckereien bewirkt der Einsatz von digitalen Techniken schon jetzt ein Sinken des Filmverbrauches von ca. 10 % pro Jahr. In der Medizin werden zunehmend digitale Verfahren verwendet. Jedoch werden zur Herstellung von dauerhaften, archivierbaren Bildern herkömmliche, silberhältige Filme verwendet. Schon jetzt gibt es zahlreiche silberfreie Verfahren zur Herstellung von Röntgenbildern. Ein Verzicht auf Bilder ist nur in Verbindung mit der Lösung des Problems der Speicherung und des Austausch von großen Bilddatenmengen wahrscheinlich.



Durch eine Auswertung des Foto- und Filmverbrauchs zwischen 1994 und 1999 ist zu erkennen, dass der Verbrauch im Bereich der Farbfotoentwicklung, vor allem bei Fotopapier, zugenommen und bei Röntgen- und besonders bei Reprofilmen abgenommen hat.

10.3 Resultate

Die Streuung der Ausgangsdaten ist groß, wodurch manche Silberflüsse eine große Bandbreite aufweisen. Der Anteil des nichtidentifizierten Restes in Tabelle 10-1 ist daher variabel. Die Herkunft der Silberfrachten im Abwasser kann keiner einzelnen Branche zugeschrieben werden, sondern resultiert aus mehreren Bereichen, wobei den größten Anteil Druckereien, Fotofachlabors und Radiologen haben. Der zentrale Prozess ist die Fotoentwicklung und das wichtigste Gut ist das Fotomaterial. Fast 50 % der gesamten Silberfracht im Abwasser stammt aus der Entwicklung von Fotomaterial (Druckereien, Fotofachlabor, Radiologen, Krankenhäuser, Hobbyfotografen, Großfinisher, Zahn- u. Tierärzte), wobei die Bereiche Druckerei, Röntgen und Fotografie nahezu gleich hohe Anteile von jeweils etwa 15 % verursachen.

Tabelle 10-1: Zentrale Herkunftsprozesse bzw. Bereiche für Silberfrachten im Abwasser

Quellen der Silberfrachten im Abwasser	Silberfrachten (Mittelwerte) [kg Ag/a]	Anteile [%]
Druckereien	184	16 %
Fotofachlabor	134	12 %
Radiologen	100	9 %
Galvanisierung	80	7 %
Krankenhäuser (Röntgen)	71	6 %
Zahnbehandlung (Amalgam)	50	4 %
Niederschlag (Oberflächenabfluss)	45	4 %
Abfallbehandler	19	1,7 %
Hobbyfotografen	14	1,2 %
Großfinisher	13	1,2 %
Zahn+Tierärzte	9	0,8 %
Nicht identifizierter Rest	406	36 %
Gesamter Silbereintrag in das Kanalsystem	1.125 ⁽¹⁾	100 %

⁽¹⁾ Tatsächliche Silberfracht, rückgerechnet aus der Silberfracht im Klärschlamm

Durch silberhältige Produkte gelangen jährlich 7.000 kg Silber, überwiegend in Form von Fotomaterialien, in die Stadt Wien. Mit 3.800 kg/a kann mehr als die Hälfte des eingesetzten Silbers nach der Nutzung rückgewonnen werden. Weitere 6.300 kg/a verlassen das System über die Abfallwirtschaft. Nur 170 kg Silber gelangen jährlich über den Ablauf der Hauptkläranlage in den Vorfluter.

Die Größe des Lagers im Teilsystem "Industrie, Gewerbe, Dienstleistungen, Konsum", das in Form von (Röntgen)Bildern in Archiven aufbewahrt wird, konnte nicht eruiert werden. Da jedoch dreimal so viele Filme das Lager verlassen als jährlich hinzu kommen, verringert sich der Lagerbestand um 2.200 kg Ag/a. Zusammen mit diesen Altfilmen werden von der Abfallwirtschaft 5.300 kg Silber in silberhältigen Abfällen gesammelt. Über den Klärschlamm werden nochmals 910 kg Ag/a in die Abfallwirtschaft eingebracht.

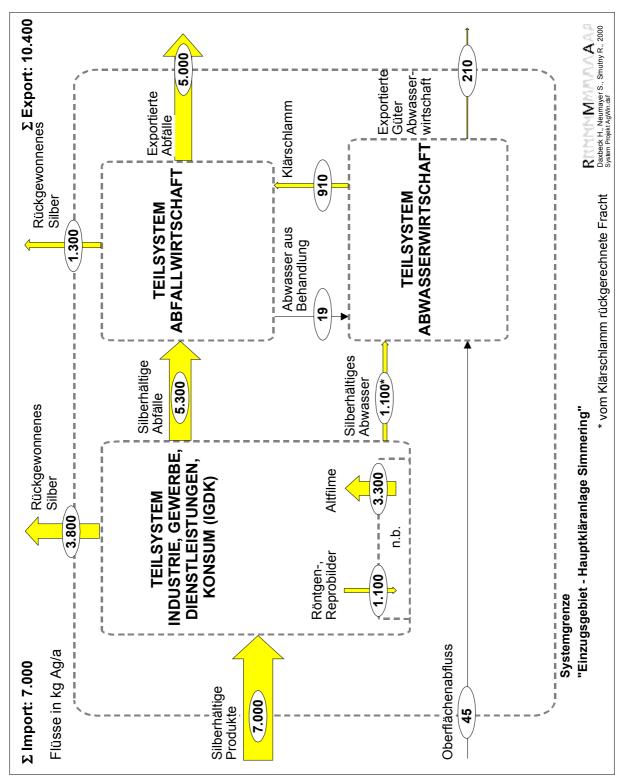


Abbildung 10-1: Silberbilanz der Stadt Wien; 1999, Flüsse in kg Ag/a



Mindestens 65 % des Silbers in silberhältigen Abfällen wird außerhalb von Wien behandelt, 20 % wird in Wien rückgewonnen. Das Abwasser aus dieser Aufbereitung enthält nur 19 kg Silber. Mit ca. 1.100 kg Ag/a gelangen 15 % des eingesetzten Silbers in das Abwasser. Der Oberflächenabfluss erhöht diesen Betrag um etwa 45 kg Ag/a. Im Rahmen der Abwasserbehandlung ist es möglich, über 80 % des Silbers im Abwasser mit dem Klärschlamm abzuscheiden und nach der Verbrennung in der Asche zu deponieren.

Ein Vergleich der IST-Situation von 1999 mit möglichen Entwicklungen bis zum Jahr 2009 zeigt, dass eine verstärkte Sammlung von fotografischen Abfällen und ein forcierter Einsatz von Elektrolyseeinheiten bei Entwicklungsmaschinen ein größeres Einsparungspotential an Silberfracht aufweisen, als die stärkere Verbreitung der Digitaltechnik oder der sinkende Silbergehalt im Filmmaterial vermuten lassen. Zu einer sicheren Erhöhung der Silberfracht im Klärschlamm trägt die bessere Abscheideleistung der Kläranlage nach ihrem Ausbau bei. Der mögliche Einsatz von Silber zur Wasserdesinfektion kann die Silberfracht signifikant erhöhen.

Das Wasserrechtsgesetz (WRG) und die darauf aufbauenden Abwasseremissionsverordnungen (AEV) und die Indirekteinleiterverordnung (IEV) regeln abwasserrechtliche Belange. Eine absolute Beschränkung der Silberfracht ist auf Grundlage dieser Bestimmungen nicht möglich, da diese Emissionen über Konzentrationen bzw. spezifische Frachten begrenzen und große Massenströme bei geringen Konzentrationen relevante Silberflüsse verursachen können. Die IEV fordert von den Betrieben auch die Angabe von Frachten. Für die einfache und realitätsnahe Ermittlung von Frachten beispielsweise mit Hilfe der Daten der Kostenrechnung sind jedoch keine Anleitungen in Form von entsprechenden Normen vorhanden.

10.4 Schlussfolgerungen

In diesem Projekt wird eine Silberbilanz für das Einzugsgebiet der Hauptkläranlage Wien Simmering erstellt. Ausgangspunkt der Studie ist die Silberfracht im Klärschlamm (910 kg Ag/a), die in der Hauptkläranlage bestimmt wurde. Dieser Silberfracht werden die wichtigsten Verwendungsbereiche von silberhältigen Gütern gegenübergestellt. Durch Identifizierung der zentralen Herkunftsprozesse und Güter kann ein wesentlicher Teil der gesuchten Silberfracht im Abwasser bestimmt werden (720 kg Ag/a). Unter Berücksichtigung der Bandbreiten kann die Herkunft der gesamten Silberfracht im Klärschlamm beschrieben werden (300 – 1.600 kg Ag/a).

Aufgrund der gegenwärtigen IST-Situation (Stand 1999) wird versucht, Aussagen über mögliche zukünftige Entwicklungen einzelner silberhältiger Güter zu treffen und ihre Auswirkung auf die gesamte Silberbilanz Wien abzuschätzen.

Aus den Resultaten können folgende **Schlussfolgerungen** abgeleitet werden:

Der Einsatzbereich "Fotoentwicklung" bestimmt den Silberhaushalt der Stadt Wien. Druckereien, Reproanstalten, Fotofachlabors, Radiologen und Krankenhäuser haben mit einem Anteil von 46 % (520 kg Ag/a) einen wesentlichen Einfluss auf die Silberfracht im Abwasser. Wegen des hohen Anteils an klein- und mittelständischen Unternehmen können Maßnahmen effizient nur auf der Ebene der Branchen gesetzt werden und nicht durch die Konzentration auf einzelne Betriebe.



- Von der jährlich in Wien verbrauchten Menge an Fixierbädern (851 t) werden 72 % (ohne Großfinisher) mit Begleitscheinen entsorgt und damit einer kontrollierten Entsorgung zugeführt. Die restliche Menge wird direkt in die Kanalisation eingeleitet.
- Die Indirekteinleiterverordnung (IEV) wurde in Wien noch nicht umgesetzt. Da bisher (Stand: Dezember 2000) erst etwa ein Drittel der in Frage kommenden Betriebe der Meldepflicht und ca. 10 % der Betriebe der Überwachungspflicht ihrer Abwasserdaten nachgekommen sind, konnte der Indirekteinleiterkataster (IEK) bis heute nicht erstellt werden. Die Daten des IEK und deren Auswertung stellen jedoch ein wichtiges Beurteilungs- und Kontrollinstrument dar.
- Die Kontrolle der Einhaltung der geltenden Grenzwerte It. Abwasseremissionsverordnung (AEV) gestaltet sich wegen der großen Zahl der meldepflichtigen Indirekteinleiter äußerst schwierig. Im Verbund mit Wohnungen ist eine eindeutige Zuordnung von Abwasserinhaltstoffen erschwert. Es müssen deshalb neue Methoden entwickelt und erprobt werden, die eine effiziente Kontrolle der Indirekteinleiter mit einem vertretbaren finanziellen Aufwand ermöglichen und die Einhaltung der Grenzwerte gewährleisten.
- Das Begleitscheinsystem dokumentiert, dass die begleitscheinpflichtigen Abfälle einer geregelten Entsorgung zugeführt werden. Es ist jedoch mit dem Begleitscheinsystem nicht möglich festzustellen, ob die entsorgte Abfallmenge auch der Menge des eingesetzten Rohstoffes entspricht. Die Erfassung bzw. Auswertung der Konzentration jener Stoffe in den Abfällen, die den Abfall zu einem gefährlichen, begleitscheinpflichtigen Abfall machen, ist zur Zeit nicht möglich. Das Begleitscheinsystem muss daher weiterentwickelt oder ergänzt werden.
- Die Silberfracht im Klärschlamm weist von 1996 bis 1999 eine fallende Tendenz auf. Der verstärkte Einsatz digitaler Technik und eventuell einer effizienteren Sammlung von Fotoabfällen oder durch Entsilberung vor Ort wird diese Tendenz vermutlich in den nächsten Jahren fortsetzen. Auf der anderen Seite können die verbesserte Abscheideleistung durch den Ausbau der Hauptkläranlage Simmering und ein möglicher verstärkter zukünftiger Einsatz von Silber in neuen Bereichen, wie z.B. in der Wasserdesinfektion, zu einer markanten Erhöhung der Silberfracht im Klärschlamm führen.
- Der Einsatz von Güter- und Stoffbilanzen ermöglicht nicht nur eine effiziente Kontrolle der IST-Situation des Stoffhaushaltes einer Stadt sondern bildet auch die Grundlage für eine frühzeitige Abschätzung möglicher zukünftiger Auswirkungen von neuen Technologien für die gesamte Stadt. Die Implementierung eines regionalen Stoffbuchhaltungssystems würde würde sowohl eine Kontrolle als auch ein Monitoring erleichtern.

10.5 Handlungsempfehlungen für die Stadt Wien

Aus den Resultaten und Schlussfolgerungen dieses Projektes ergeben sich die folgenden **Handlungsempfehlungen**:

 Es sollen Anreize für Unternehmen (v.a. Druckereien, Radiologen und Fotografen) geschaffen werden, um die getrennte Sammlung von Fixier- und Entwicklerbädern zu for-



cieren und den Einsatz von Elektrolysegeräten bei Entwicklungsmaschinen zu fördern. Das Reduktionspotential dieser Maßnahmen liegt im Durchschnitt bei einem Drittel der jährlich Fracht im Klärschlamm.

- Die Bestimmungen der Indirekteinleiterverordnung (IEV) sollen umgesetzt werden. Die Unternehmen sind auf die Einhaltung der Melde- und Überwachungspflicht laut IEV zu drängen.
- Zukünftig sollen bereits vorhandene neue Technologien zur Kommunikation und Datenübertragung zwischen den Unternehmen und den Behörden eingesetzt werden. Auf diese Weise könnten die Unternehmen die zu meldenden Daten rascher, kostengünstiger, genormter und einfacher übermitteln und die entsprechenden Kataster könnten einen sehr hohen Aktualisierungsgrad erzielen.
- Die in der Abfallwirtschaft bereits dem Stand der Technik entsprechende Input-Output-Analyse muss zukünftig verstärkt in der Abfall- und Abwasserwirtschaft eingesetzt werden. Sowohl das Unternehmen als auch die Behörde würden mit Hilfe von Input-Output-Bilanzen (Stoffbilanzen) realitätsnahe Werte über die tatsächliche Situation erhalten, als dies gegenwärtig der Fall ist. Die praktische Anwendung dieser Kontrollmechanismen würde die Notwendigkeit beispielsweise von Abwassermessungen stark reduzieren. Die Daten des Abfalldatenverbundes könnten effizient auf ihre Plausibilität geprüft werden.
- Zur frühzeitigen Abschätzung möglicher zukünftiger Auswirkungen von neuen Technologien auf den Stoffhaushalt der gesamten Stadt und zur effizienten Kontrolle der IST-Situation müssen verstärkt Güter- und Stoffbilanzen eingesetzt werden. Am Beispiel der geplanten Verwendung von Silber als Desinfektionsmittel in Warmwasserleitungen wird die Notwendigkeit einer Vorsorge auf stofflicher Ebene deutlich. Durch eine umfassende Betrachtung in Form einer regionalen Silberbilanz können die Auswirkungen des Einsatzes von neuen Technologien bereits vor einem großflächigen Einsatz beurteilt und bewertet werden. Die Implementierung eines regionalen Stoffbuchhaltungssystems würde würde sowohl eine Kontrolle als auch ein Monitoring erleichtern.



11 Literaturverzeichnis

- Almeda (2000) Warmes Wasser: Tummelplatz für Legionellen. ArztPartner almeda AG,. 15.1.01. http://www.almeda.de/almeda/fh/0,1332,2776,00.html.
- Appeldauer (2000) Persönliche Mitteilung. Arcana Hygienesysteme. Wien.
- Arcana Hygienesysteme (2000) Tarn-Pure, Schach dem Legionellen-Risiko in Ihrem Warmwasser-System. Wien.
- Baccini, P.; Brunner, P. H. (1991) Metabolism of the anthroposphere. Berlin, New York, Springer-Verlag.
- Baumann, W. (1994) Fotochemikalien: Daten und Fakten zum Umweltschutz. Berlin, Springer-Verlag.
- Baumann, W.; Gräfen, M.; Pollkläsner, D. (2000) Emission Scenario Document Photografic Industry IC10. Beurteilung der Umweltexposition von Fotochemikalien. Umweltbundesamt Berlin, Institut für Umweltforschung (INFU), Universität Dortmund. 20.11.2000. www.oekopro.de.
- BGBI II 215 (1959) Wasserrechtsgesetz. idgF. Wien.
- BGBI II 420 (1998) Bäderhygieneverordnung BHygV: Verordnung der Bundesministerin für Arbeit, Gesundheit und Soziales über Hygiene in Bädern, Sauna-Anlagen, Warmluft- und Dampfbädern sowie Kleinbadeteichen und die an Badestellen zu stellenden Anforderungen.
- Bischofsberger, W., Hrsg. (1981) Herkunft und Verbleib von Schwermetallen im Abwasser und Klärschlamm der Landeshauptstadt München. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen; 34. München, TU-München Institut für Bauingenieurwesen Lehrstuhl und Prüfamt für Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen.
- Böck, L. (2000) Persönliche Mitteilung. Akademie für den radiologisch-technischen Dienst (AKH-Wien). Bereich Radiologie. Wien.
- Bohrer (2000) Persönliche Mitteilung. Bzgl. Aufbereitungsanlage, Güterumsatz, Silberkonzentrationen, Silberrecyclingverfahren. ÖSTAB Abfallbeseitigungs-GesmbH. Wien.
- Bötker (2000) Persönliche Mitteilung. Bzgl. Haarfärbemittel. Henkel. Wien.
- Bundesinnung für Fotografen (2000) Auswertungen aus der Fotografen-Datenbank. www.photographer.at. 15.1.01. www.photographer.at.
- Daxbeck, H.; Brunner, P. H. (1993) Stoffflußanalysen als Grundlagen für effizienten Umweltschutz. Oesterreichische Wasserwirtschaft 45 (3/4): S. 90-96.
- Daxbeck, H.; Neumayer, S.; Brunner, P. H. (1999) Entwicklung von Grundlagen zur Institutionalisierung von Stoffstromanalysen in Krankenhäusern (Projekt AKIN-B). Technische



- Universität Wien, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Abteilung Abfallwirtschaft. Wien.
- Daxbeck, H.; Neumayer, S.; Brunner, P. H. (2000) AKH-Inputanalyse. (Projekt AKIN-A). Technische Universität Wien, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Abteilung Abfallwirtschaft. Wien.
- Drobinc, O. (1997) Ökobilanz Kodak RP X-OMAT M6 Entwicklungsmaschine. Konsulent für Gesundheit, Sicherheit und Umweltschutz. Wien.
- Drobinc, O. (2000) Persönliche Mitteilung des (ehem.) Umweltbeauftragten. Eastman Kodak. Wien.
- EbS (2000) Hauptkläranlage Simmering. EbS Entsorgungsbetriebe Simmering,. Wien.
- Ewen, K., Hrsg. (1998) Moderne Bildgebung, Physik, Gerätetechnik, Bildbearbeitung und kommunikation, Strahlenschutz, Qualitätskontrolle. Referenz-Reihe Radiologische Diagnostik. Stuttgart, Georg Thieme Verlag.
- Falbe, J.; Regitz, M. (1992) Römpp-Chemie-Lexikon. Stuttgart, Georg Thieme Verlag.
- Felix, R.; Ramm, B. (1988) Das Röntgenbild. Stuttgart, Georg Thieme Verlag.
- Flöser, V., Hrsg. (1999) Krankenhausabwasser / Beschaffenheit Behandlung Maßnahmen zur Reduzierung von Schadstoffen hygienische Aspekte. Kontakt & Studium ; 593. Renningen-Malmsheim, Expert-Verlag.
- Förster, H.; Moran, R.; Hartinger, L.; Karigl, B.; Waginger, H.; Huger, P. (1999) Branchen-konzept Oberflächentechnik. Bericht Nr. 25/1999, Schriftenreihe des Bundesministeriums f. Umwelt, Jugend u. Familie. Bundesministeriums f. Umwelt, Jugend u. Familie, Sektion III. Wien.
- Geiger (2000) Persönliche Mitteilung. Bzgl. Amalgam im Abwasser. Metasys. Rum/Innsbruck.
- General Electric (2000) Firmenprospekt.
- Gheybi, P.; Förster, H.; Kocsa, A.; Fuchs, S. (1999) Branchenkonzept Oberflächentechnik Anhang Dokumentation. Bundesministeriums f. Umwelt, Jugend u. Familie, Sektion III. Wien.
- Hietl, F. (2000) Persönliche Mitteilung. Serviceunternehmen für Repro- und Röntgenentwicklungsmaschinen. Wien.
- Hoffmann (2000) Persönliche Mitteilung. Bzgl. Amalgamabscheider. Metasys. Rum/Innsbruck.
- Hohenblum, P.; Sattelberger, R.; Scharf, S. (2000) Abwasser- und Klärschlammuntersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS). Bericht Nr. 121, UBA-Monographien. Umweltbundesamt Wien. Wien.



- Irnesberger (2000) Persönliche Mitteilung. Filmverbrauch Ö 1999. Fuji Film Österreich,. Wien.
- Jakubke, H. D.; Karcher, R. (1999) Lexikon der Chemie. Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag.
- Kalina, M.; Puxbaum, H. (1999) Nasse Deposition im Land Wien; Oktober 98 September 99. Bericht Nr. 14/99. Technische Universität Wien, Institut für analytische Chemie, Abt. Umweltanalytik. Wien.
- Kielbassa, A. M.; Attin, T.; Kümmerer, K.; Hellwig, E. (1995) Quecksilberfreisetzung aus abgeschiedenem Amalgam nach Anwendung unterschiedlicher Desinfektionsmitteln. In: Schweizer Monatsschrift Zahnmedizin. Jahrgang 105. Nummer 12. S. 1534-1538.
- Klager (2000) Persönliche Mitteilung. Betreffend Hauptkläranlage Simmering. EbS Entsorgungsbetriebe Simmering.
- Kodak Eastman (2000a) Firmenprospekt.
- Kodak Eastman (2000b) Kodak Environmental Services. 2000/12/24. www.kodak.com/go/kes (J-210 J-217).
- König (2000) Persönliche Mitteilung. Bzgl. Amalgam. Ögussa.
- Koppe, P.; Stozek, A. (1999) Kommunales Abwasser: seine Inhaltsstoffe nach Herkunft, Zusammensetzung und Reaktionen im Reinigungsprozeß einschließlich Klärschlämme. Essen, Vulkan-Verlag.
- Kreiner (2000) Persönliche Mitteilung. Betreffend Silber im Niederschlag. Unveröffentlicht. MA22 Magistrat der Stadt Wien: Umweltschutz. Wien.
- Kreyci, E. (2000) Persönliche Mitteilung. MA30 Magistrat der Stadt Wien: Kanalisation Abteilung Chemie. Wien.
- Kümmerer, K. (1999) Biologische Abbaubarkeit von Desinfektionsmitteln. Krankenhausabwasser / Beschaffenheit Behandlung Maßnahmen zur Reduzierung von Schadstoffen hygienische Aspekte. V. Flöser. Renningen-Malmsheim, Expert-Verlag. S. 118-129.
- Leonhard, K.; Pfeiffer, W. (1985) Die Wirkung von Silber auf die Schlammfaulung in Kläranlagen. Die Wirkung von Schwermetallen im Klärschlamm Kupfer, Zink und Silber. W. Bischofsberger. München, TU-München, Institut für Bauingenieurwesen, Lehrstuhl und Prüfamt für Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen. S. 252.
- Lutzky, W. (2000) Persönliche Mitteilung. Foto- & Filmverbrauch 1999. Agfa Gevaert. Wien.
- MA22 (2000a) Abfragen aus dem Abfalldatenverbund (ADV). Exceltabellen. Amalgam auch 1998 und 2000 (tlw.). MA22 Magistrat der Stadt Wien: Umweltschutz. Wien.
- MA22 (2000b) Akten über MA22-Kontrollen von 84 Wiener Zahnarztpraxen 1994, 1997, 1998 durchgeführt von Hr. Hundstorfer u.a. MA22 Magistrat der Stadt Wien: Umweltschutz. Wien.



- MA30 (1997) Abwasserentsorgung und Gewässerschutz für Wien Wasserrechtliches Einreichprojekt 1997 Teil 1: Gesamtbericht. MA30 Magistrat der Stadt Wien: Kanalisation. Wien.
- MA31 (2000) Durchschnittlicher Wasserverbrauch pro Person. Magistrat der Stadt Wien MA 31: Wasserwerke. 15.1.01. http://www.wien.gv.at/ma31/statis.gif.
- MA45 (2000) Niederschlagsmengen in Wien 1999. Magistrat der Stadt Wien, MA 45: Wasserbau. 15.1.01. http://www.wien.gv.at/wasserbau/hydrojahr.htm.
- MA48 (2000a) Leistungsbericht 1999 der Betriebsabteilung 4.0 Abfallwirtschaft. MA48 Magistrat der Stadt Wien: Abfallwirtschaft, Straßenreinigung und Fuhrpark. Wien.
- MA48 (2000b) Messung von Kanalräumgut auf Deponie Rautenweg. Anlage 1 zur Gesamtbeurteilung I/m001315. Probe 1181/00/1. MA48 Magistrat der Stadt Wien: Abfallwirtschaft, Straßenreinigung und Fuhrpark. Wien.
- Milovanovic, D. (2000) Persönliche Mitteilung. Fa. Collini Skolnik. Wien.
- Mladek, M. P. (2000) Persönliche Mitteilung. Ordination f. Radiologie und Ultraschall. Wien.
- Mögelin, R. (2000) Persönliche Mitteilung des Operations Managers. Kodak Fotoservice. Wien.
- Moran, R. (2000) Persönliche Mitteilung. Arbeitsgemeinschaft Galvanik Österreich. Wien.
- Morneburg, H. (1995) Bildgebende Systeme für die medizinische Diagnostik Röntgendiagnostik und Angiographie, Computertomographie, Nuklearmedizin, Magnetresonanztomographie, Sonographie, integrierte Informationssysteme. Erlangen, Publicis MCD.
- Nitsch, C. (2000) Persönliche Mitteilung. Bzgl. Geschirrspülmittel. Henkel. Düsseldorf.
- Ocko (2000) Persönliche Mitteilung. Silberbelegerei Josef Ocko. Wien.
- Polaroid (2000) Firmenprospekt.
- Prüfert, U. (2000) Persönliche Mitteilung. Bzgl. Tarn-Pure. MA15 Magistrat der Stadt Wien: Gesundheitswesen. IFUM Institut für Umweltmedizin. Wien.
- Rijs, W. (2000) Persönliche Mitteilung. (Repro). Agfa Gevaert. Wien.
- Rojs, C. (2000) Persönliche Mitteilung. Technischer Kundendienst, Röntgen bzw. Medical Imaging. Agfa Gevaert. Wien.
- Roth, L.; Rupp, G.; Eck, J. (1998) Fotochemikalien: Eigenschaften, Vorkommen, Verwendung, Arbeitsschutz, Umwelt, Entsorgung, Lagerung, Toxizität, Diagnostik, Therapie. Landsberg, Lech (DE), Ecomed.



- Schaar, W. (1996) Untersuchung von Schwermetallflüssen in kommunalen Abwasserreinigungsanlagen. Diplomarbeit. Technische Universität Wien. Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Abteilung Wassergüte. Wien.
- Sinabel (2000) Persönliche Mitteilung. Bzgl. Anzahl praktizierender Zahnärzte in Wien. Österreichische Ärztekammer. Wien.
- Sobotka, W.; Danzl, B. (1996) Branchenkonzept Fotografische Abfälle und Abwässer in Österreich. BMfUJF, Abt. III/3. Wien.
- Statistik Österreich (2000) Fernschriftliche Auskunft der Handelsstatistik 1999: Code 37. Wien.
- Suster (2000) Persönliche Mitteilung. Umsatz von Reprofilm in Österreich 1999. Bauer & Bauer. Wien.
- The Silver Council (2000) Codes of practice. www.silvercouncil.org. 15.1.01. www.silvercouncil.org.
- UBA Wien (2000) Abfalldatenverbund. Umweltbundesamt Wien. 15.1.01. http://www.ubavie.gv.at/umweltsituation/abfall/index.htm. www.ubavie.gv.at/umweltsituation/abfall.
- Wätzl (2000) Persönliche Mitteilung. Bzgl. Silbergehalt von Röntgenfilmen. Edelmetallscheideanstalt Degussa.
- Zak, T. (2000) Persönliche Mitteilung. Bzgl. Güterumsatz, Silberkonzentrationen, Silberrecyclingverfahren. Führung durch die CPA-Anlage. Rethmann Kreislaufwirtschaft. Wien.
- Zauner, J. (2000) Persönliche Mitteilung des Umweltbeauftragten. Fujifilm-Europe. Dortmund.
- Zimmermann, P.; Doka, G.; Huber, F.; Labhardt, A.; Ménard, M.; Kröger, W.; Suter, P. (1996) Ökoinventare von Entsorgungsprozessen - Grundlagen zur Integration der Entsorgung in Ökobilanzen. Zürich, ETH-Zürich.



12 Anhang

12.1 Silberkonzentrationen in Klärschlamm und Wirbelschichtasche

12.1.1 Messwerte Klärschlamm

Messungen der Fernwärme Wien GmbH (ehem. EbS Simmering GmbH)

Tabelle 12-1: Silbergehalte des Klärschlamms 1996 lt. EbS mit Berechung der Silberfracht

	Datum	Einheiten	Mi	in i	Mittel	Max		mme -31.12.	02.Jän.96	04.Jän.	.96	08.Jän.96	11.Jän.96	16.Jän.96	25.Jän.96
	Probe				-	-			ZF4 16h	ZF3 8	h	ZF14 8h	ZF 13 8h	ZF 13 16h	ZF 2 8h
	Nr	Summe =	9		-	-			1	2		3	4	5	6
	TS	%	26		34,0	46,9			30,00	34,00)	30,70	39,90	32,50	35,70
lber	Ag	mg/kgTS	11	,0	20,5	35			16	19		19	21	24,0	19
enge tTS =															
natsmittel		mg/kgTS							18				_	_	
bermasser	w. d. Messur				1306			365 355	6	7		13	3 11	5 21	9 30
Dermasser	illuss	kg			1300	Т		355		Τ΄		13		21	30
28.Jän.96	31.Jän.9	6 06.F	eb.96	08.Feb.96	13.Feb.96	15.Fe	b.96	27.Feb.96	29.Feb.9	6 07.	Mär.96	12.Mär.96	14.Mär.96	19.Mär.96	21.Mär.9
ZF 1 16h	ZF 1 0h	ZF	1 8h	ZF 1 8h	ZF 1 8h	ZF 1		ZF 1 8h	ZF 1 8h	ı Zi	F 1 8h	ZF1 8h	ZF1 8h	ZF9 8h	ZF7 8h
7	8		9	10	11	12		13	14		15	16	17	18	19
29,60	28,80		9,90	31,50	29,30	28,		34,10	36,70		37,40	38,00	38,30	38,40	36,90
12	16	_	16	18	21	17	′	20	28		27,0	21	18	19	16,0
	1		20			-					18	+	+		+
3	3		6	2	5	2		12	2		7	5	2	5	2
6	8		17	6	18	6		41	10		33	18	6	17	6
26.Mär.96	27.Mär.9		Apr.96	04.Apr.96	09.Apr.96			19.Apr.96	23.Apr.9	ıc 25	.Apr.96	30.Apr.96	02.Mai.96	07.Mai.96	10.Mai.9
ZF4 0h	ZF3 16h		3 8h	ZF3 16h	ZF4 8h	ZF5		ZF1 8h	ZF1 8h		.Apr.96 F1 8h	ZF2 8h	ZF1 0h	2F1 0h	ZF1 8h
20	21 3 101		22	23	24	25		26	27		28	29	30	31	32
39,90	34,60		7,90	39,10	40,90	37,4		35,80	35,70	3	32,40	41,80	34,50	38,00	46,90
11,0	12	<	14,0	28,0	20,0	26	3	28,0	30,0		28	19	25,0	24	20,0
			24										21		
5	1		6	2	5	2		8	4		2	5	2	5	3
10	2		15	10	17	9		39	21		10	17	9	21	10
14.Mai.96	17.Mai.9		Лаі.96	23.Mai.96	28.Mai.96			26.Jun.96	28.Jun.9		.Jul.96	11.Jul.96	16.Jul.96	18.Jul.96	05.Aug.
ZF1 8h	ZF1 0h		1 0h	ZF1 0h	ZF7 8h	ZF2		ZF3 8h	ZF3 0h	Z	F2 8h	ZF11 8h	ZF3 16h	ZF9 0h	ZF1 0h
33 37,20	34 33,70		35 7,10	36	37 46,20	30,		39 33,70	40 34,10	-	41 31,60	42	43 27,90	44 31,30	45 32,70
21	25,0		16	35,90 22	17,0	30,		26	29		22	30,70 27	19,0	21	21,0
21	25,0		10	22	17,0	- 30	'	20	25		22	21	19,0	21	21,0
						28	3				22				21
4	3		4	2	5	23		6	2		11	2	5	2	18
15	13		11	8	15	12	0	27	10		42	9	17	7	66
08.Aug.96	03.Sep.9	ıe 05.9	Sep.96	17.Sep.96	19.Sep.96	01.Ok	+ 9E	03.Okt.96	09.Okt.9	ıs 10	.Okt.96	23.Okt.96	27.Okt.96	29.Okt.96	31.Okt.9
ZF1 8h	ZF6 8h		5 8h	ZF 1 8h	ZF 1 8h	ZF 14		ZF 1 8h	ZF 3 8h		F 1 8h	ZF 1 0h	ZF 1 0h	ZF1 8h	ZF 1 8
46	47		48	49	50	51		52	53		54	55	56	57	58
36,00	27,60		0,20	29,40	37,40	34,	20	34,10	30,36	3	30,60	39,09	38,16	41,09	37,29
21	22		26	28	19	31	1	19	17,0		12	14	11	12	19
	24				+	17	7		1			+			1
3	26		2	12	2	12	2	2	6		1	13	4	2	2
11	100		9	59	7	65	5	7	18		2	32	8	4	7
05.Nov.96 ZF 8 8h 59 30,39	07.Nov.9 ZF 6 8h 60 26,10	ZF	lov.96 5 8h 61 7,62	14.Nov.96 ZF 1 8h 62 33,19	28.Nov.96 ZF 1 4h 63 28,38	29.No ZF 1 6 ²	4h 4	10.Dez.96 ZF 1 20h 65 29,44	12.Dez.9 ZF 1 4h 66 28,27	ı Zi	.Dez.96 F 1 8h 67 27,65	20.Dez.96 ZF 1 12h 68 28,41	30.Dez.96	RMA: Annahme da Messwert vorhanden	kein
16	17		18	24	22	22	2	14	16		14	35	21		
20								20						_	
5 14	2		6	1	14	1		11 27	6		5 12	3 18	10	_	
	6		19	4	54	4							36		

Tabelle 12-2: Silbergehalte des Klärschlamms 1997 lt. EbS mit Berechung der Silberfracht

	Datum Probe Nr	Einheiten	M i		Mittel - -	Ma -		Summe 1.131.12.	02.Jän.97 ZF1 8h 1		03.Jän.97 ZF1 8h 2	07.Jän.97 ZF1 8h 3	09.Jän.97 ZF1 8h 4	14.Jän.97 ZF1 12h 5	16.Jän.9 ZF1 4h
	TS	%	19		32,1	42,	1		28,30		29,20	30,43	31,44	28,95	28,95
er at C = 4	Ag	mg/kgTS	8,	1	22,8	265	,0		12	-	22	14	25	18,0	22
ge tTS = 0 atsmittelw		mg/kgTS							19	+					
spanne zw	. d. Messun	gen						364	2		1	4	2	5	2
ermassent	luss	kg			1508			1356	4		4	10	9	16	8
		_													
.Jän.97 !F1 8h	23.Jän.9 ZF1 8h		län.97 1 0h	30.Jän. ZF1 10			07.Feb.97 ZF1 8h	7 11.Feb.			25.Feb.97 ZF4 16h	06.Mär.97 ZF1 16h	11.Mär.97 ZF1 8h	13.Mär.97 ZF1 8h	18.Mär. ZF1 8l
7	8		9	10	1	1	12	13	1-	4	15	16	17	18	19
29,29 32	29,06 43		0,71 26	29,13 25		. 93 5	29,10 25	28,65 39	30,		33,84 17,0	29,83 20	29,07 14	22,89 27	35,81 15,0
- OL											17,0				10,0
5	2	-	5	2	2		4	4	2	,	12	20 9	5	2	5
29	16		24	9	1		18	28	9		37	33	13	10	14
).Mär.97	25.Mär.9	7 27.1	∕/är.97	03.Apr.	97 08.A	or.97	10.Apr.97	15.Apr.	7 18.A	or.97	22.Apr.97	24.Apr.97	29.Apr.97	01.Mai.97	06.Mai.
ZF1 8h	ZF 1 8h	ZF	1 8h	ZF 3 0	h ZF1	l 8h	ZF 1 8h	ZF 2 8	n ZF 2	8h	ZF 1 8h	ZF 1 8h	ZF 1 8h	ZF 1 8h	ZF 1 0
20 33,38	21 30,87		22 1,41	23 33,54	33,		25 31,49	26 31,32	32,		28 32,84	29 30,41	30 30,71	31 31,86	32 28,67
19,0	21		27,0	20,0			22	25,0	27		18	18	18,0	16	14,0
				22	-							+		14	+
2	5		2	7			2	5	3		4	2	5	2	5
7	19		10	25	2	2	8	23	1:	5	13	7	16	6	13
.Mai.97 .F 1 8h	13.Mai.9		Mai.97 1 8h	20.Mai. ZF 3 8			27.Mai.97 ZF 2 0h	7 03.Jun.			10.Jun.97 ZF 3 8h	17.Jun.97 ZF 1 8h	24.Jun.97 ZF 2 8h	26.Jun.97 ZF2 8h	08.Jul.
33	2F 9 8n		1 8N 35	2F 3 8	n 2F 1		2F 2 Un 38	2F 1 8	1 ZF1		2F 3 8N 41	2F 1 8N 42	2F 2 8N 43	2F2 8N 44	2F6 16
33,43	38,99	3	1,53	30,14	31,	68	31,52	31,40	32,	70	31,19	33,07	28,77	33,08	36,69
15	13,0		15	11	14	,0	14	16	2	3	19	17	18,2	30	8,9
								21							15
8	9		5	5 10	1 3		6 15	7 20	3		14	7 22	7 23	11	12 19
	-				Ì			20		_					1.0
).Jul.97	15.Jul.97	, 17	Jul.97	22.Jul.	97 24.Jı	11 97	31.Jul.97	06.Aug.	97 08.Au	ıa 97	12.Aug.97	14.Aug.97	19.Aug.97	21.Aug.97	26.Aug.
F1 0h	ZF8 8h		1 8h	ZF3 8			ZF1 8h	ZF4 8h			ZF2 8h	ZF2 0h	ZF1 8h	ZF1 8h	ZF1 8
46 37,32	47 33,62		48 1,51	49 30,59	36,		51 32,62	52 35,58	5 33,		54 38,42	55 33,21	56 31,42	57 28,30	58 31,70
10	11		12	23		7	22	23	26		26	33,21	26	30	28
								07							
2	5		2	5	- 2	2	7	27 6	2	!	4	2	5	2	5
4	10		4	20	6	3	28	25	1)	19	12	24	11	25
.Aug.97	02.Sep.9		Sep.97	09.Sep.			17.Sep.9				25.Sep.97	30.Sep.97		07.Okt.97	09.Okt.
ZF1 8h 59	ZF1 8h 60		8 8h 61	ZF1 8 62	h ZF1		ZF1 8h 64	ZF1 8l 65	1 ZF1		ZF1 Oh 67	ZF1 8h 68	ZF3 8h 69	ZF9 8h 70	ZF1 16
31,70	33,37	3	7,05	34,99	34,	17	32,91	27,94	33,	39	31,81	33,55	34,55	31,85	32,75
28	23		22	18	3	4	34	28	1	9	22	18	18	17	265
	24												48		
10	5 21		8	5 16	1	2	6 37	10	1-		2 8	5 16	7	5 15	96
	21			10			- 31	10	,			10		10	33
I.Okt.97	16.Okt.9	7 24 4	Okt.97	23.Okt.	97 28.O	kt 97	30.Okt.97	7 04.Nov.	97 06.No	w 07	13.Nov.97	18.Nov.97	20.Nov.97	28.Nov.97	04.Dez.
ZF1 8h	ZF2 8h		1 8h	ZF1 0			ZF1 8h	ZF1 8h			ZF 1 8h	ZF 1 8h	ZF 1 8h	ZF 1 8h	ZF 3 8
72	73		74	75	7		77	78	7	9	80	81	82	83	84
28,99 19	31,00 14		1,4 15	31,0 19		8	29,19 31	19,82 22	21,		31,23 13	31,47 12,0	29,12 15	30,64 17	40,27 16
5	2		5	2		5	2	18 5	2	!	7	5	2	8	14
17	5		14	7		6	11	20	1		16	11	5	25	17
5.Dez.97	10.Dez.9		Dez.97	16.Dez			23.Dez.9			ez.97	_				
F 3 8h 85	ZF 3 8h 86		3 8h 87	ZF 3 8		4 8h 9	ZF 5 8h 90	ZF 9 8 91	h ZF (8h	_				
41,63	38,48		8 <i>7</i> 2,07	41,03		,02	36,61	29,36			_				
20	12		13	13		5	13	14		3	_				
					+						_				
1	5		2	4	1	2	5	2		5	_				

Tabelle 12-3: Silbergehalte des Klärschlamms 1997 lt. EbS mit Berechung der Silberfracht

1330 K	(lärschlar	nmanalyse	Schwerm	etallanalytil	(
					s	umme						
		Einheiten	Min I	Mittel			02.Jän.98	07.Jän.98	13.Jän.98	15.Jän.98	20.Jän.98	22.Jän.98
	Probe		-	-	-		ZF 6 8h	ZF 1 8h	ZF 3 8h	ZF1 8h	ZF1 8h	ZF1 8h
	Nr S	Summe = %	98 26,7	34,6	- 43,3		1 30,47	2 26,66	3 33,46	4 29,46	5 28,26	6 31,22
ilber		mg/kgTS		17,5	48		10	7	12	32	24,0	24
lenge tTS = 6				1							,	
/lonatsmittelwe		mg/kgTS					19					
eitspanne zw.				1168		364 1112	4	5 7	6 13	12	5 22	2
Silbermassenfl	luss	kg		1100		1112	4	,	13	12	22	9
28.Jän.98	10.Feb.98			19.Feb.98	24.Feb.98	26.Feb.98	04.Mär.98			11.Mär.98	12.Mär.98	16.Mär.98
ZF8 2h 7	ZF 1 14h 8	ZF1 2h	ZF1 2h 10	ZF2 2h 11	ZF1 2h 12	ZF5 2h 13	ZF5 2h 14	ZF11 2h 15	ZF5 2h 16	ZF5 14h 17	ZF5 2h 18	ZF11 2h 19
32,49	27,69	31,58	32,73	37,07	32,17	36,23	34,55	39,09	31,61	35,11	34,33	37,90
23	20	18	19	32	37	38	34	33,0	22	22	26	19,0
	27						23					
6	13	3	5	1	5	2	6	1	5	1	1	4
25	48	10	17	6	34	14	37	6	20	4	5	14
19.Mär.98	24.Mär.98	25.Mär.98	31.Mär.98	02.Apr.98	06.Apr.98	14.Apr.98	21.Apr.98	3 22.Apr.98	28.Apr.98	30.Apr.98	05.Mai.98	07.Mai.98
ZF11 2h	ZF3 2h	ZF3 2h	ZF3 2h	ZF3 2h	ZF3 14h	ZF3 2h	ZF3 2h	ZF3 2h	ZF3 14h	ZF3 2h	ZF4 14h	ZF5 14h
20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
35,04 17,0	38,93 18	39,03 < 21,0	40,42 22,0	43,26	41,02	37,63 16,0	31,80 20,0	40,08 23	42,87 15	42,30 20,0	34,48 15	37,41 18,0
11,0	10	< Z1,U	22,0	18,0	8	10,0	20,0	23	15	20,0	10	10,0
				17							16	
3	5	1	6	2	4	8	7	1	6	2	5	2
9	16	4	24	7	6	23	26	4	16	7	14	7
							1					
12.Mai.98	14.Mai.98			26.Mai.98	28.Mai.98	28.Mai.98	29.Mai.98			09.Jun.98	11.Jun.98	16.Jun.98
ZF3 2h	ZF3 2h	ZF3 2h	ZF3 2h	ZF3 2h	ZF3 2h	ZF3 14h	ZF3 2h	ZF1 2h	ZF1 14h	ZF1 2h	ZF1 2h	ZF1 2h
33 39,20	34 41,37	35 35,84	36 36,63	37 36,88	38 33,32	39 32,48	40 31,50	41 31,63	42 33,48	43 33,27	44 32,98	45 29,45
15	17,0	14	14	12,0	16	20	19	12	18	18,0	18	13,0
5	2	5	1	6	2	0	1	20	2	5	2	5
14	6	13	3	13	6	0	3	9	7	16	7	12
						İ		İ	ĺ			İ
40 1 00	23.Jun.98	05 1 00	30.Jun.98	02.Jul.98	07.Jul.98	09.Jul.98	14.Jul.98	16.Jul.98	21.Jul.98	23.Jul.98	28.Jul.98	30.Jul.98
18.Jun.98 ZF1 2h	ZF1 2h	25.Jun.98 ZF1 2h	30.Jun.98 ZF4 2h	ZF3 16h	2F3 2h	ZF3 2h	ZF5 2h	ZF5 2h	ZF3 2h	ZF3 2h	ZF3 2h	30.Jul.98 ZF3 2h
46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
29,91	34,62	33,68	36,96	31,29	33,79	36,84	31,28	32,84	38,08	37,11	39,04	33,12
19	14	18	48	24	17	14	16,0	19	16	18	9	15
				16								
2	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5	2
7	13	7	44	9	16	5	15	7	15	7	8	5
							1					
04.Aug.98	06.Aug.98	11.Aug.98	13.Aug.98	18.Aug.98	20.Aug.98	27.Aug.98		8 08.Sep.98		15.Sep.98	17.Sep.98	22.Sep.98
ZF4 2h	ZF5 2h	ZF5 2h	ZF5 2h	ZF5 2h	ZF5 2h	ZF10 14h	ZF3 2h	ZF2 2h	ZF1 14h	ZF1 2h	ZF1 2h	ZF1 2h
59 37,91	60 34,41	61 34,40	62 33,86	63 34,05	64 33,98	65 31,51	66 32,78	67 32,57	68 31,16	69 30,13	70 30,65	71 31,09
11	15	14	19	7	16	14	8	15	8	13	20	9
14 5	-			-	,	7	12 5	7	6	1	2	_
10	5	5 13	7	5	6	7 18	8	7 19	8	2	7	5 8
04.0	20.00.00	00.011.55	00.011.55	13.Okt.98	45.01.00	23.Okt.98	24.Okt.98		20 21:55	00.11. 05	05.11. 05	40.11. 22
	29.Sep.98	06.Okt.98 ZF3 2h	08.Okt.98 ZF 3 2h	13.Okt.98 ZF3 2h	15.Okt.98 ZF3 2h	ZF9 14h	ZF9 2h	27.Okt.98 ZF4 2h	29.Okt.98 ZF1 2h	03.Nov.98 ZF1 2h	05.Nov.98 ZF1 2h	10.Nov.98 ZF1 2h
24.Sep.98 ZF1.2h	7F1 2h	1 417411	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84
24.Sep.98 ZF1 2h 72	ZF1 2h 73	74		39,1	33,78	32,02	31,28	36,91	35,93	36,77	38,28	34,77
ZF1 2h 72 30,28	73 32,86	32,6	31,2			25	17	7	16,0	10	17	13
ZF1 2h 72	73			9	21							
ZF1 2h 72 30,28	73 32,86	32,6	31,2		21					15		
ZF1 2h 72 30,28 16	73 32,86 8	32,6 13 15 7	31,2 13	9 5	2	8	1	3	2	5	2	5
ZF1 2h 72 30,28 16	73 32,86 8	32,6 13	31,2 13	9			1 3	3 4	2 6		2 6	5 12
ZF1 2h 72 30,28 16	73 32,86 8	32,6 13 15 7	31,2 13	9 5	2	8				5		
ZF1 2h 72 30,28 16	73 32,86 8	32,6 13 15 7 17	31,2 13 2 5	9 5	2	8	3	4	6	5		
ZF1 2h 72 30,28 16 2 6 12.Nov.98 ZF1 2h	73 32,86 8 5 7 12.Nov.98 ZF1 14h	32,6 13 15 7 17 17.Nov.90 ZF1 2h	31,2 13 2 5 19.Nov.98 ZF1 2h	9 5 8 24.Nov.98 ZF1 2h	2 8 26.Nov.98 ZF1 2h	8 37 01.Dez.98 ZF1 2h	03.Dez.98 ZF1 2h	4 3 10.Dez.98 ZF1 2h	6 15.Dez.98 ZF3 2h	5 9 17.Dez.98 ZF4 2h	6 22.Dez.98 ZF3 14h	12 24.Dez.98 ZF1 14h
ZF1 2h 72 30,28 16 2 6 12.Nov.98 ZF1 2h 85	73 32,86 8 5 7 12.Nov.98 ZF1 14h	32,6 13 15 7 17 17 17.Nov.98 ZF1 2h	31,2 13 2 5 19.Nov.98 ZF1 2h 88	9 5 8 24.Nov.98 ZF1 2h 89	2 8 26.Nov.98 ZF1 2h 90	8 37 01.Dez.98 ZF1 2h 91	3 03.Dez.98 ZF1 2h 92	4 3 10.Dez.98 ZF1 2h 93	6 15.Dez.98 ZF3 2h 94	5 9 17.Dez.98 ZF4 2h 95	6 22.Dez.98 ZF3 14h 96	12 24.Dez.98 ZF1 14h 97
ZF1 2h 72 30,28 16 2 6 12.Nov.98 ZF1 2h 85 37,40	73 32,86 8 5 7 12.Nov.98 ZF1 14h 86 39,35	32,6 13 15 7 17 17.Nov.9 ZF1 2h 87 33,74	31,2 13 2 5 19.Nov.98 2F1 2h 88 35,74	9 5 8 24.Nov.98 ZF1 2h 89 33,72	2 8 26.Nov.98 ZF1 2h 90 32,07	8 37 01.Dez.98 ZF1 2h 91 38,36	3 03.Dez.98 ZF1 2h 92 32,92	4 3 10.Dez.98 ZF1 2h 93 36,39	6 15.Dez.98 ZF3 2h 94 36,50	5 9 17.Dez.98 ZF4 2h 95 39,46	22.Dez.98 ZF3 14h 96 37,85	12 24.Dez.98 ZF1 14h 97 28,71
ZF1 2h 72 30,28 16 2 6 12.Nov.98 ZF1 2h 85	73 32,86 8 5 7 12.Nov.98 ZF1 14h	32,6 13 15 7 17 17 17.Nov.98 ZF1 2h	31,2 13 2 5 19.Nov.98 ZF1 2h 88	9 5 8 24.Nov.98 ZF1 2h 89	2 8 26.Nov.98 ZF1 2h 90	8 37 01.Dez.98 ZF1 2h 91	3 03.Dez.98 ZF1 2h 92	4 3 10.Dez.98 ZF1 2h 93	6 15.Dez.98 ZF3 2h 94	5 9 17.Dez.98 ZF4 2h 95	6 22.Dez.98 ZF3 14h 96	12 24.Dez.98 ZF1 14h 97
ZF1 2h 72 30,28 16 2 6 12.Nov.98 ZF1 2h 85 37,40	73 32,86 8 5 7 12.Nov.98 ZF1 14h 86 39,35	32,6 13 15 7 17 17.Nov.9 ZF1 2h 87 33,74	31,2 13 2 5 19.Nov.98 2F1 2h 88 35,74	9 5 8 24.Nov.98 ZF1 2h 89 33,72	2 8 26.Nov.98 ZF1 2h 90 32,07	8 37 01.Dez.98 ZF1 2h 91 38,36	3 03.Dez.98 ZF1 2h 92 32,92	4 3 10.Dez.98 ZF1 2h 93 36,39	6 15.Dez.98 ZF3 2h 94 36,50	5 9 17.Dez.98 ZF4 2h 95 39,46	22.Dez.98 ZF3 14h 96 37,85	12 24.Dez.98 ZF1 14h 97 28,71

30.Dez.98 ZF1 2h 98 35,33 13.0 6 14

Tabelle 12-4: Silbergehalte des Klärschlamms 1997 lt. EbS mit Berechung der Silberfracht

l l							Sumi	mo						
	Datum	Einheiter	М	in I	Mittel	Max	1.131		2.Jän.99	14.Jän.99	19.Jän.99	21.Jän.99	26.Jän.99	28.Jän.99
	Probe				•	-			ZF1 2h	ZF1 2h	ZF3 2h	ZF3 2h	ZF1 2h	ZF1 2h
	Nr TS	Summe =			-	-			1 00.00	2	3	4 30,89	5	6
lber	Ag	% mg/kgTS	27		36,1 14,5	44,0 25			38,98 17	36,71 21	27,67	18	33,83 9,5	37,20 16
enge tTS = (67.210				- 1								- 7.7	
onatsmittely		mg/kgTS					364		16 12	2	5	2	5	2
bermassent	/. d. Messun	kg			972		912		38	8	13	7	9	6
02.Feb.99	04.Feb.99	9 09.	Feb.99	11.Feb.99	16.Feb.99	18.Fel	.99 2	23.Feb.99	25.Feb.9	9 02.Mär	.99 04.Mär.9	9 09.Mär.99	11.Mär.99	24.Mär.99
ZF1 2h	ZF1 2h		15 2h	ZF15 2h	ZF15 2h	ZF15	2h	ZF24 2h	ZF23 2h	ZF26 2			ZF10 2h	ZF26 2h
7 37,91	8 39,88	3	9 5,45	10 37,31	11 35,24	12 34,8		13 39,21	14 35,16	15 39,96	16 31,83	17 38,59	18 28,88	19 40,72
12	16		8	15	14	18		12	13	7,4	15	14	20	8,2
14										12				
5	2		5	2	5	2		5	2	5	2	5	2	13
11	6		7	6	13	7		11	5	7	6	13	7	20
					1									
25.Mär.99	01.Apr.99		Apr.99	09.Apr.99	13.Apr.99	15.Ap		20.Apr.99	22.Apr.99				06.Mai.99	11.Mai.99
ZF18 2h 20	ZF1 2h 21	ZF	18 2h 22	ZF26 2h 23	ZF17 2h 24	ZF25 25		ZF5 2h 26	ZF10 2h	ZF16 2	2h ZF26 2l 29	n ZF25 2h	ZF26 2h 31	ZF12 2h 32
38,42	32,25		8,92	39,24	34,30	37,€	6	36,50	31,60	35,41	30,97	39,80	30,11	35,77
8,2	14	+	2,0	6,6	9,4	12		7,3	7,1	13	15	9,7	18	9,4
	10											13		
2	7 18		5	3	7	2		5 7	3	5 12	6	5 9	7	5
	10		_	7	,	4			3	12	0	9	,	
12.Mai.99	18.Mai.99	, ,,,	Mai.99	27.Mai.99	01.Jun.99	04.Jui		08.Jun.99	10.Jun.9	9 15.Jun	.99 17.Jun.9	9 22.Jun.99	24.Jun.99	29.Jun.99
ZF3 2h	78.Mai.99		24 2h	ZF17 2h	ZF18 2h	ZF17		ZF17 2h	ZF15 2h				ZF24 2h	ZF15 2h
33	34		35	36	37	38		39	40	41	42	43	44	45
33,70 12	34,95 5,7	3	7,04 17	32,99 16	37,34 7,7	34,7		33,09	36,60	32,35 14	36,27 18	38,07 9,7	36,23	40,40 8,4
1	6		7	2	12 5	3	-	4	2	5	2	5	2	5
2	6		22	6	7	9		8	6	13	7	9	4	8
01.Jul.99	06.Jul.99		Jul.99	14.Jul.99	16.Jul.99	20.Ju		22.Jul.99	27.Jul.99				10.Aug.99	17.Aug.99
ZF1 2h 46	ZF15 2h 47	ZF	24 2h 48	ZF1 2h 49	ZF1 2h 50	ZF24 51	2h	ZF18 2h 52	ZF15 2h 53	ZF15 2	2h ZF24 2l 55	n ZF23 2h 56	ZF1 2h 57	ZF17 2h 58
40,84	39,10	3	5,63	41,19	39,74	33,2	2	38,72	43,56	38,34		38,01	39,69	39,32
16	12		16	13	13	12		14	4,2	11	11	19	11	16
12											16			
2	5		2	6	2	4		2	5	2	5	2	5	7
6	11		6	14	5	9		5	4	4	10	7	10	21
	l	_			1					_				
19.Aug.99 ZF17 2h	24.Aug.9		Aug.99 15 2h	31.Aug.99 ZF15 2h	02.Sep.99 ZF15 2h	08.Sep ZF23		09.Sep.99 ZF26 2h	14.Sep.9				28.Sep.99 ZF13 2h	30.Sep.99 ZF14 2h
59	60		61	62	63	64		65	66	67	68	69	70	71
38,60 20	35,34	4	0,64 23	38,89 16	36,81 20	36,7		35,87 20	40,90	37,9 1	1 41,52	31,27 23	30,65	44,03 22
20	17			10		''			17	23	10	2.5	10	
2	5		2	5	19	6		1	5	2	5	2	5	2
7	13		8	15	7	19		4	13	8	15	8	15	8
05.Okt.99	07.Okt.99	12.	Okt.99	14.Okt.99	19.Okt.99	21.Ok	t.99	26.Okt.99	28.Okt.9	9 04.Nov	.99 07.Nov.9	9 09.Nov.99	10.Nov.99	16.Nov.99
ZF1 2h	ZF1 2h		-1 2h	ZF3 2h	ZF1 2h	ZF1	2h	Mis.M.2h	ZF2 2h	ZF1 2	h Mis.M.	ZF17 2h	Mis.M.	ZF23 2h
72 33,79	73 30,83	-	74 32,3	75 32,0	76 37,8	77 36,9		78 38,11	79 36,68	80 33,16	81 36,50	82 39,28	83 37,36	84 33,00
15	25		18	22	14	15		21	16	17	9,1	13	16	15
18		+			1		-			15				
5	2		5	2	5	2		5	2	7	3	2	1	6
14	9		17	8	13	6		19	6	22	5	5	3	17
					1									
18.Nov.99	23.Nov.9		Nov.99	30.Nov.99	02.Dez.99	07.De:		09.Dez.99	14.Dez.9				28.Dez.99	30.Dez.99
ZF1 2h 85	ZF24 2h 86		17 2h 87	ZF1 2h 88	ZF18 2h 89	ZF1:		ZF5 2h 91	ZF17 2h 92	ZF18 2	2h ZF1 2h 94	ZF1 2h 95	ZF 18 2h 96	ZF 15 2h 97
39,52	33,75		7,08	32,50	31,96	31,2	6	27,89	34,21	33,38	28,95	30,37	40,35	39,03
23	13		18	13	23	18		16	16	20	14	16	15	11
					17									
2 8	5 12		2	5 12	8	5 17		2	5	2	5	2	5	2

Tabelle 12-5: Silbergehalte des Klärschlamms 1997 lt. EbS mit Berechung der Silberfracht

1999	Klärschla	ammanal	yse Schw	ermetallana	ılytik
	Datum	Einheiten	Min	Mittel	Max
	Probe		-	-	-
	Nr	Summe =	97	-	-
	TS	%	27,7	36,1	44,0
Quecksilber	Hg	mg/kgTS		1,27	
Menge tTS = 6	37.210				
Quecksilberma	assenfluss	kg		85	

12.1.2 Messwerte Wirbelschichtasche

Tabelle 12-6: Silbergehalte der Wirbelschichtasche 1996 lt. EbS mit Berechnung der Silberfracht

Wirbels	schichtasche 96		MIN	MITTEL	MAX		Jan	Feb	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug	Sept	Okt	Nov	Dez
Gesam	tinhalt																	
Silber	Ag	mg/kg	49	72	99		58	82	60	49	73	68	88	73	99	70	67	82
Menge t = 16.4	470 (Schätzwert)																	
Zeitspanne zw	v. d. Messungen						31	28	31	30	31	30	31	31	30	31	30	31
Silbermassenf	ge t = 16.470 (Schätzwert) spanne zw. d. Messungen			1193		1192	81	104	84	66	102	92	123	102	134	98	91	115

Tabelle 12-7: Silbergehalte der Wirbelschichtasche 1997 lt. EbS mit Berechnung der Silberfracht

Wirbels	schichtasche 97		MIN	MITTEL	MAX		Jan	Feb	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug	Sept	Okt	Nov	Dez
Gesam	tinhalt																	
Silber	Ag	mg/kg	19	62	106		106	88	62	77	72	59	55	27	19	58	60	58
Menge t = 15.	990 (Schätzwert)																	
Zeitspanne zw	v. d. Messungen						31	28	31	30	31	30	31	31	30	31	30	31
Silbermassen	fluss	kg		988		986	144	108	84	101	98	78	75	37	25	79	79	79

Tabelle 12-8: Silbergehalte der Wirbelschichtasche 1998 lt. EbS mit Berechnung der Silberfracht

Wirbels	schichtasche 98 tinhalt		MIN	MITTEL	MAX		Jan	Feb	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug	Sept	Okt	Nov	Dez
Silber	Ag	mg/kg	40	62	90		71	63	86	90	74	61	51	47	45	40	62	52
Menge t = 15.	700 (Schätzwert)																	
Zeitspanne zw	v. d. Messungen						31	28	31	30	31	30	31	31	30	31	30	31
Silbermassenf	ge t = 15.700 (Schätzwert) spanne zw. d. Messungen			971		970	95	76	115	116	99	79	68	63	58	53	80	69

Tabelle 12-9: Silbergehalte der Wirbelschichtasche 1996 lt. EbS mit Berechnung der Silberfracht

Wirbels	schichtasche 99		MIN	MITTEL	MAX		Jan	Feb	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug	Sept	Okt	Nov	Dez
Gesam	tinhalt						1-4	5-8	9-13	14-17	18-21	22-26	27-30	31-34	35-39	40-43	44-47	48-52
Silber	Ag	mg/kg	27	46	60		57	58	47	43	44	43	32	27	47	50	44	60
Menge t = 16	.860 (Schätzwert)																	
Zeitspanne zv	v. d. Messungen						31	28	31	30	31	30	31	31	30	31	30	31
Silbermassen	fluss	kg		776		774	82	75	67	60	63	60	46	39	65	72	61	86

12.1.3 Ganglinien der Silberkonzentration in Klärschlamm und Wirbelschichtasche

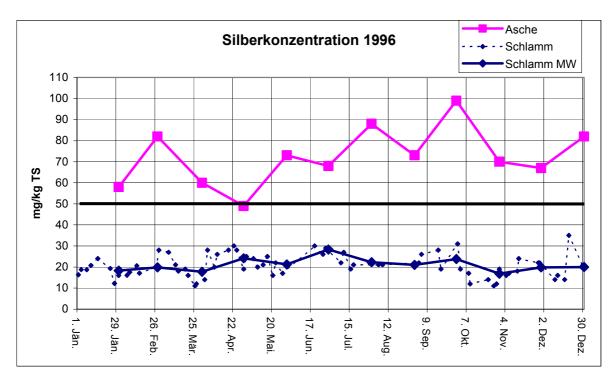


Abbildung 12-1: Ganglinien der Silberkonzentration in Wirbelschichtasche und Klärschlamm 1996; (Rohdaten: EbS)

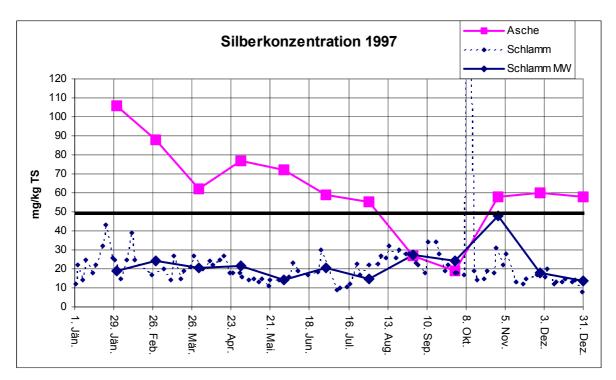


Abbildung 12-2: Ganglinien der Silberkonzentration in Wirbelschichtasche und Klärschlamm 1997; (Rohdaten: EbS)

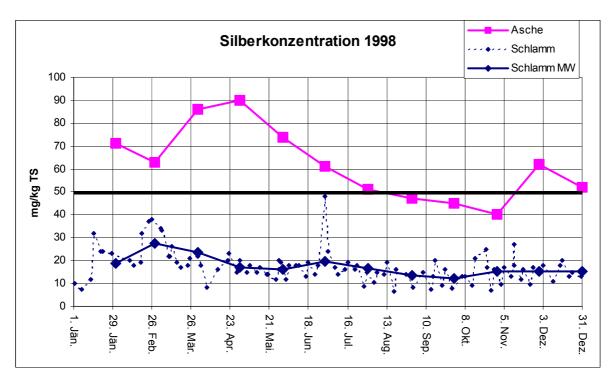


Abbildung 12-3: Ganglinien der Silberkonzentration in Wirbelschichtasche und Klärschlamm 1998; (Rohdaten: EbS)

12.2 Filmflächen und Flächengewichte

Farbfotonegativfilme:

Es wird ausgegangen vom meistverwendeten Bildformat und einer durchschnittlichen Bildanzahl von 30 Bildern.

Bildformat: 24x36 mm

Bildformat mit Rand: 32x37 mm = 1184 mm² Bilder plus Vor- und Nachspann: 34 Bilder pro Film

Filmfläche: ca. 0,04 m²

Röntgenfilme:

Flächengewicht [Daxbeck et al., 1999] 0,27 kg/m² entwickelter Film Silbergehalt It. DEGUSSA [Wätzl, 2000]: Rohfilm: 16-19 (17,5) kg/t,

Entwickelte Bilder: 10-11 (10,5) kg/t -> 60% des Silbers bleibt im Bild!!

Dies steht im Widerspruch zu Literatur und Firmenangaben.

Aufgearbeitete Filme sind z.T. abgelaufene Filme mit einem Alter von bis zu 20 Jahren. Silbergehalte dieser Filme betragen bis zum Fünffachen von am Markt befindlichen Filmen (lt. Info von Fa. Rethmann [Zak, 2000]).

Es ist wahrscheinlich, dass der Silbergehalt von bei der DEGUSSA aufgearbeitetem Rohfilm höher ist als der Silbergehalt von derzeit am Markt befindlichen Film.

12.3 Verbrauch an Fotomaterialien in Österreich

Das Branchenkonzept für fotographische Abfälle gibt folgende Verbräuche an.

Tabelle 12-10: Verbrauch an Fotomaterialien in **Österreich** pro Jahr [Sobotka & Danzl, 1996]¹⁶

Branche	Anz. der Betr.	SW neg km²	Col neg km²	SW pos km²	Col pos km²	Repro (Line +Lith) km²	Um- kehr film km²	Um- kehr Pap. km²	Sofort bild km²	Rönt- gen km²	Spe- zial km²	Summe km²
Fotostudio	251	0,01	0,64	0,05	7,23	0,00	0,04	0,21	0,00			8,18
Graf. Betrieb	670	0,03		0,03		1,84	0,04	0,01	0,00		0,19	2,15
Radiologen	312									1,34		1,34
Kliniken	240	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00		0,00	2,27	0,00	2,29
Zahnärzte	2439									0,12		0,12
Tierärzte	1414									0,04		0,04
Gesamt	km²	0,05	0,64	0,10	7,23	1,84	0,08	0,22	0,00	3,77	0,19	14,12
Mittlere Silber- konzentration	t/km²	5,5	5	1,65	0,5	2,5	4,5	1,2	3,1	3,5	3,1	
Silberanteil	t	0,28	3,20	0,17	3,62	4,60	0,36	0,26	0,00	13,20	0,59	26,26
Verbleibende Silbermenge im Bild	%	30%	0%	30%	0%	30%	0%	0%	100%	35%	0%	-
Ausge- waschene Silbermenge	t	0,19	3,20	0,12	3,62	3,22	0,36	0,26	0,00	8,58	0,59	20,13

12.4 Abfalldatenverbund

Laut Abfalldatenverbund (Auswertungen 10.8.2000) können folgende Mengen Fotoentwicklungsabfälle für Wien bestimmt werden [UBA Wien, 2000].

Tabelle 12-11: Anfallende Massen an Fotoentwicklungsabfällen in Wien [t/a]

P/S	Abfälle	SN	1999	1998	1997	1996	1995
Р	Fixierbäder	52707	420	413	387	373	157
Р	Bleichbäder	52715	0,4	k.A.	0,2	6,2	2,1
Р	Spül- und Waschwasser, metallsalzhaltig	52722	1,9	11,9	k.A.	k.A.	k.A.
Р	Entwicklerbäder	52723	1.184	1.155	1.182	1.211	1.446
S	Fixierbäder	52707	0,79	1,37	0,04	k.A.	k.A.
S	Entwicklerbäder	52723	0,88	1,41	10,10	92,35	44,10
P+S	Total Fotographische I	Bäder	1.608	1.583	1.579	1.683	1.649

P/S: Primärabfälle/Sekundärabfälle.

In der dritten Abfallkategorie "Innerbetrieblich behandelte Abfälle" fallen für die obig betrachteten Abfälle in Wien keine Massen an.

¹⁶ S.19+36

Tabelle 12-12: Anfallende Massen an Fixier- und Entwicklerbäder in Österreich [kg/a] [UBA Wien, 2000]

AbfDV 1999	Primä	rabfälle	Sekund	lärabfälle
Anfallend kg/a	Fixierbäder	Entwicklerbäder	Fixierbäder	Entwicklerbäder
Burgenland	17.073	61.725	0	0
Kärnten	63.294	183.201	0	0
Niederösterreich	194.732	557.947	4.760	2.256
Oberösterreich	160.695	493.439	0	0
Salzburg	164.848	328.516	0	186.340
Steiermark	73.801	386.906	370.000	141.340
Tirol	213.689	342.193	0	0
Vorarlberg	54.810	232.248	0	30.460
Wien	420.486	1.184.064	790	880
Summe	1.363.427	3.770.238	375.550	361.276

Tabelle 12-13: Unter SN 52723 (Entwickler) rein und gemischt entsorgte fotografische Bäder

Wien '99 anfallend [kg/a]	420.486 SN 52707 Fix. 1.184.064 SN52723 Entw.	Wien
	1.604.550 Gesamt	also von 1.184 t SN 52723 (Entwickler) sind
It. Verbrauch	802.275 Fixierer	64% 763.578 kg Gemisch Entw.+Fix und
Fix :Entw = 1:1	802.275 Entwickler	36% 420.486 kg reiner Entwickler
Ö '99 anfallend [kg/a]	1.363.427 SN 52707 Fix. 3.770.238 SN52723 Entw.	Österreich
	5.133.665 Gesamt	also von 3.770 t SN 52723 (Entwickler) sind
lt. Verbrauch	2.566.833 Fixierer	64% 2.406.811 kg Gemisch Entw.+Fix und
Fix :Entw = 1:1	2.566.833 Entwickler	36% 1.363.427 kg reiner Entwickler

12.5 Abwasserreinigungsanlagen

ARA in München:

Laut einer Studie für München [Bischofsberger, 1981] sind die Silberkonzentrationen im Abwasser bei Regenwetter und Trockenwetter etwa gleich hoch.

Bandbreite der Daten: Konzentrationen +-30%, Frachten +-50%

Silber im Abwasser aus Siedlungsgebieten: 0,003 mg/l bzw. 0,53 g/E.a (schwankt stark in

Teileinzugsgebieten: 0,1 – 4 g/E.a)

Mittlerer ARA-Zulauf: Trockenwetter/Regenwetter 0,011 / 0,013 mg/l

Mittlerer ARA-Ablauf: 0,006 mg/l

Silber im Faulschlamm: 12-78; MW 46 mg/kg TS Trinkwasser-Grenzwert (EU 1980) 0,01 mg/l

Verglichen mit der Silberfracht des ARA-Zulaufs gehen etwa 12 % Silber über Regenausläs-

se in den Vorfluter.



Einzugsgebiet: Entwässerte Fläche 13.600 ha, Netto-Fläche 6.000 ha, jährliche Niederschlagsmenge, EW 1,4 Mio, EGW 2,3 Mio.

Wasserbilanz (m³/a): Komm.+Gewerbl. Abwasser (151), Oberflächenabfluss (48), Grundwasser (95), Regenauslässe bzw. Überlauf (28), ARA-Zulauf (266), ARA-Ablauf (265), Schlamm (1)

[Koppe & Stozek, 1999]

Mittlere Silberkonzentration von 0,01 mg/l in kommunalen Abwässern. Tritt überwiegend in ungelöster Form auf. Mittlere Silberkonzentration von 40 mg/kg TS im Faulschlamm. Im Niederschlag liegen die Silberwerte unter der Nachweisgrenze (0,005 mg/l).

12.6 Silbereintrag durch Wasserdesinfektion

			Quelle: http://www.wien.gv.at/ma	31/statis.gif	
Silbereintrag durch Tarn-Pure	Min	Max	Wasserverbrauch:		
(relativ, Firmenangaben)	[µg/l]	[µg/l]	Summe	150	
Kupfereintrag (lt. Firmenangaben)	100	300	davon Duschen	43	
Silbereintrag (errechnet) bei Elektrod	le mit		davon Wäsche	18	
Silbergehalt 30%	43	129	davon Körperpflege	9	
Silbergehalt 50%	100	300	davon Geschirr	6	
Silbergehalt 70%	233	700	Anteil Warmwasser	76	51%
Ergibt Gehalt an freien Ag-Ionen It. Firmenangaben	10	25			
Pflegetage Wien	3.582.909				
Pflegetage AKH	697.328	19%			
Wasserverbrauch AKH					
Summe	1.300.000	m3/a			
davon Verdunstung -	- 118.000	m3/a			
davon Befeuchtung -	174.000	m3/a			
davon Bewässerung -	- 18.000	m3/a			
Wasser zum Verbrauch AKH	990.000	m3/a			
	2.712	m3/d			
Wasserverbrauch Wien	13.560				
geschätzter Silbereintrag i	ins Abwass	er			
bei Verwendung von Silbe			tion		

•				
	Wien (50% I	pehandelt)	Wien (100	% behandelt)
Wasserverbrauch [m3/d]	6.780		13.560	
	Min	Max	Min	Max
	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]
Silberelektrode 30%	106,1	318,2	212,1	636,4
Silberelektrode 50%	247,5	742,4	494,9	1484,8
Silberelektrode 70%	577,4	1732,3	1154,9	3464,6
Annahmen:				
Betrieb 365 d/a				

Spital 1 Küche Spital 1 Pav 23		Spital 2 (50% behandelt)		Spital 2 (100% behandelt)		Spital 3 (50%	behandelt)	Spital 3 (100% behandelt)			
53		25		49		97		1.356		2.712	
Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]	[kg/a]
0,8	2,5	0,4	1,2	0,8	2,3	1,5	4,6	21,2	63,6	42,4	127,3
1,9	5,8	0,9	2,7	1,8	5,3	3,5	10,6	49,5	148,5	99,0	297,0
4,5	13,5	2,1	6,4	4,1	12,4	8,3	24,8	115,5	346,5	231,0	692,9

12.7 Laborbericht der MA22



Magistrat der Stadt Wien MA 22-Umweltschutz

A-1082 Wien Ebendorferstraße 4 tel [01] 4000-88215 fax [01] 4000-99-88215 e-mail post@m22.magwien.gv.at



MA 22 - Labor Untersuchung von fotografischen Bädern

Wien; 15.Jänner 2001

Auftraggeber:

MA 22 / Ref. 6 Hr. D.I. Oppenauer

ANALYSENBERICHT

1.) Problemstellung:

Untersuchungen des Kläranlagenzulaufes haben überraschend hohe Silbergehalte, vor allem im Gesamtgehalt (incl. Schwebstoffe) gezeigt. Im Zuge einer Stoffstromanalyse sollte daher geklärt werden, inwieweit die von Foto-bzw. Röntgenlabors stammenden Abwässer zur Silberfracht im Zulauf der Kläranlage beitragen. Mit der Durchführung der Stoffstromanalyse wurde die RMA-Ressourcen Management Agentur, mit der Durchführung der dazu notwendigen Analysen wurde das Umweltlabor der MA 22 beauftragt.

2.) Probenahme:

Die Probenahme erfolgte durch einen Vertreter der RMA und der MA 22/Ref. 6. Die leeren Probengebinde wurden dem Labor der MA 22 vor der Probenahme überbracht und entsprechend den Qualitätsstandards des Umweltlabors gereinigt an die Probenehmer übergeben.

Die Proben wurden in zwei Durchgängen überbracht und im Labor wie folgt protokolliert:

Datum	Proben-Nr.:	Bezeichnung	Beschreibung			
15.12.2000	00/303/01	A1	Spülwasser			
	00/303/02	A2	entsilberter Fixierer			
	00/303/03	A3	Spülwasser			
	00/303/04	A4	Fixierer			
	00/303/05	A5	Entwicklertank			



	00/303/06	A6	Fixiertank
	00/303/07	A7	Spülwasser
	00/303/08	A8	Fixierer
	00/303/09	A9	Spülwasser
	00/303/10	A10	Fixierbad
	00/303/11	A11	Spülwasser
	00/303/12	A12	Fixierbad
	00/303/13	A13	Spülwasser
27.12.2000	00/308/01	B1	Fixierer
	00/308/02	B2	Spülwasser
	00/308/03	B3	Spülwasser
	00/308/04	B4	Fixierer
	00/308/05	B5	Spülwasser
	00/308/06	B6	Fixierer
	00/308/07	B7	Spülwasser
	00/308/08	B8	Fixierer
	00/308/09	B9	Spülwasser
	00/308/10	B10	Fixierbad

3.) Probenvorbereitung:

Die Proben wurden mittels Membranfilter (<0,45µm) filtriert und nach entsprechender Verdünnung mittels ICP-MS (Perkin Elmer – ELAN 5000) im Modus "quantitative" analysiert.

Bezüglich der Bestimmung des Gesamtgehaltes durch Säureaufschluß siehe Pkt. 5 – Kommentar.

4.) Resultate:

Die Analysenresultate können aus der Analysentabelle auf Seite 4 entnommen werden. Dort sind auch die zusätzlich gewünschten Volumina der Fixierbadproben angegeben.

5.) Kommentar:

Die Gehalte an gelöstem Silber bewegen sich in allen Proben im erwarteten Bereich.

Bezüglich der Bestimmung der Gesamtgehalte durch Säureaufschluß ist folgendes festzustellen:

Beim Fixierprozess sollen die nicht entwickelten Silberhalogenide aus der fotografischen Schicht entfernt werden. Dabei werden sie mit Thiosulfat (vorzugsweise dem

Silberbilanz Wien Seite 2/4



Ammoniumsalz) zu schwer löslichem Silberthiosulfat umgesetzt (Gl.1), das mit dem überschüssigen Thiosulfat zu einem gut in Wasser löslichen Komplex reagiert (Gl.2).

GI.1) 2 AgX +
$$(NH4)_2S_2O_3 \rightarrow Ag_2S_2O_3 + 2 NH4X$$
 X steht für Halogen (Br^-, Cl^-) GI.2) $Ag_2S_2O_{3+} + (NH4)_2S_2O_3 \rightarrow (NH_4)_2[Ag_2(S_2O_3)_2]$

Beim Säureaufschluß (Kochen mit konzentrierter Säure) wird der Komplex zerstört und in der Lösung liegen freie Silberionen (äquimolar zum Anion aus der Aufschlußsäure – z.B.: HNO3) vor. Diese reagieren aber jetzt mit den, ebenfalls noch vorliegenden Halogenen aus GI.1 wieder zu unlöslichem Silberhalogenid (GI.3).

GI.3) AgNO₃ + NH₄X
$$\rightarrow$$
 AgX + NH₄NO₃

Silberhalogenide sind selbst bei Säureaufschlüssen im Mikrowellensystem nicht in Lösung zu bringen.

Da in den Kanalsträngen sicher ebenfalls freie Halogenidionen (Salz aus Speiseresten bzw. Schweiß...) vorliegen, muss angenommen werden, dass auch sonstige, in die Kanalisation gelangte lösliche Silbersalze zumindest zum Teil in unlösliches Silberhalogenid umgewandelt und somit analytisch (sowohl als lösliche Verbindungen als auch im Gesamtaufschluß) nicht erfasst werden.

Die Tatsache, dass in den Kläranlagenzuläufen aber deutlich höhere Silbergehalte im Gesamtaufschluss als im gelösten Anteil gefunden wurden lässt den Schluss zu, dass Silber in der Kanalisation entweder Elementar (aus Amalgamen in kolloider Form) oder als andere wasserunlösliche, aber säurelösliche Verbindung vorliegt.

ACHTUNG: Die Resultate und die daraus gezogenen Folgerungen basieren ausschließlich auf dem Inhalt der, dem Umweltlabor übergebenen Probengebinde und den dazu mündlich oder schriftlich übermittelten Informationen.

Ing. Peter Kreiner

4000/88271

E-Mail: kre@m22.magwien.gv.at

Beilage: Analysentabelle

Silberbilanz Wien Seite 3/4



Proben- Nr.:	Bezeichnung	Ag gel. [mg/l]	Probenvol. [ml]
00/303/01	A1	1,0	
00/303/02	A2	450	170
00/303/03	A3	3,1	
00/303/04	A4	5.460	145
00/303/05	A5	0,1	
00/303/06	A6	1.660	
00/303/07	A7	2,1	
00/303/08	A8	1.190	575
00/303/09	A9	0,3	
00/303/10	A10	146	190
00/303/11	A11	6,6	
00/303/12	A12	2.360	205
00/303/13	A13	4,5	
00/308/01	B1	3.790	230
00/308/02	B2	1,3	
00/308/03	B3	2,3	
00/308/04	B4	2.180	
00/308/05	B5	0,15	
00/308/06	B6	2.030	145
00/308/07	B7	0,11	
00/308/08	B8	1.530	240
00/308/09	B9	0,75	
00/308/10	B10	3.540	215

Silberbilanz Wien Seite 4/4



12.8 Auswertungen der Analysen

Prob	ennahme: 1.Session (A1-A13): 13.+14.12.00;		Berechnung									
						Ag	Silber- Auf- Ver-			Verschlepp-	Fixierbad- Überlaufs-	Spül- wasser-
Nr.	Gerät	Probe	Film	Volumen	Volumen	gelöst			schleppt	ungsrate	rate	rate
	00.00		[m²]	[ml]	[L]	[mg/L]	[mg]	[%]	[ml]	[ml/m²]	[ml/m²]	[l/m²]
A1	Kodak RP X-OMAT M6B + Inline-Elektrolyse (R	Spülwasser	0.7525		24,500	1,0	24,5	24,3%	54	72		33
A2		Fixierer entsilbert	0.7525	170	0.170	450	76.5	75,7%			226	
A3	Kodak RP X-OMAT M6B	Spülwasser	0,7525		21,500	3,1	66.7	7,8%	12	16		29
A4		Fixierer	0.7525	145	0,145	5460	791.7	92,2%			193	
A5	Sammeltank	Entwickler	0,7525			0,1						
A6	Sammeltank	Fixierer	0,7525			1660						
A7	Agfa Curix 402 IR (Elektrolyse ausgeschalten)	Spülwasser	0,7525		5,200	2,1	10,9	1,6%	9	12		6,9
A8		Fixierer	0,7525	575	0,575	1190	684,3	98,4%			764	
A9	Agfa Curix 402 IR + Inline-Elektrolyse (Rethman	Spülwasser	0,7525		4,500	0,3	1,4	4,6%	9	12		6,0
A10		Fixierer entsilbert	0,7525	190	0,190	146	27,7	95,4%			252	
	Agfa Curix HT530	Fix+Spülwasser	0,7525		8,000	6,6	52,8					
A12	Agfa Curix Matrix LR 3300	Fixierer	0,4900	205	0,205	2360	483,8	94,1%			418	
A13		Spülwasser	0,4900		6,700	4,5	30,2	5,9%	13	26		14
	DuPont CDS 400		0,1937	230	0,230	3790	871,7	98,9%			1187	
B2		Spülwasser	0,1937		7,500	1,3	9,8	1,1%	2,6	13		39
	DuPont DP 250 (Daylight Process)	Spülwasser	?		?	2,3	?	?				
B4			?		?	2180	?	?				
	Kodak RP X-OMAT M7B-E	Spülwasser	0,3010		9,560	0,15	1,4	0,5%	0,7	2		32
B6			0,3010	145	0,145	2030	294,4	99,5%			482	i
	DuPont CDS 400	Spülwasser	0,1937		9,880	0,11	1,1	0,3%	0,7	4		51
B8			0,1937	240	0,240	1530	367,2	99,7%			1239	
	Kodak X-OMAT 5000 RA Prozessor	Spülwasser	0,2640		12,840	0,75	9,6	1,2%	2,7	10		49
B10			0,2640	215	0,215	3540	761,1	98,8%			814	
Mitte	lwerte									19	620	29
	Fixierbad-Verschleppungsraten	[ml/m²]			Fixierbad-\			teile		[%]		
	Mittelwert Probesession A:	28			Mittelwert F					8,8%		
	Mittelwert Probesession B:	7	L		Mittelwert F		sion B:			0,8%		
	Mittelwert Gesamt	19	ļ		Mittelwert					5,2%		
	ml/m² Verschlepptes Fixierbad pro m² entwic	kelter Film I			100% = Au	s dem Fil	m ausge	wascher	nes Silber			
	Mittlere Silberkonzentrationen [mg/l]	ohne Elektrolyse	mit Elektr	olyse								
	Spülwasser	1,79	0,65									
	Fixierbad	2760	298									
	Fixierbad (ohne A8)	2984										