

**Charakterisierung von Galvanikschlämmen
und pyrometallurgische Verarbeitung
zur Verbesserung ihrer Umweltverträglichkeit**

vorgelegt von

M.Sc. Andréa Moura Bernardes

aus Porto Alegre, RS, Brasilien

Vom Fachbereich 06

- Verfahrenstechnik, Umwelttechnik, Werkstoffwissenschaften -

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Ingenieurwissenschaften

- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Gerhard Bartsch

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Wuth ←

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Roland Kammel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20. Februar 1997

Berlin 1997

D83

Zusammenfassung

Andréa Moura Bernardes

Charakterisierung von Galvanikschlämmen und pyrometallurgische Verarbeitung zur Verbesserung ihrer Umweltverträglichkeit

Elf verschiedene Galvanikschlämme wurden chemisch und physikalisch charakterisiert und anschließend thermisch behandelt. Zum Einsatz kommen die Kalzination und das Einschmelzen unter Herstellung einer schmelzfähigen Schlacke im Elektroofen sowie im Flash-Ofen. Alle Einsatzstoffe, die Produkte thermischer Vorbehandlungsprozesse und entstandene Reststoffe wurden hinsichtlich ihrer Umweltrelevanz anhand des deutschen Standard DIN 38.414-Teil 4 und nach brasilianischen Normen (Eluierungsverfahren) beurteilt.

Unbehandelte Galvanikschlämme sowie Produkte thermischer Vorbehandlung wie Trockenschlamm, Glührückstand und kalzinierter Schlamm sind durchweg nicht kostengünstig in Deponieklasse 1 (Deponievorschriften Nordrhein-Westfalens) einzustufen. Hingegen erbringen Hochtemperaturprozesse unter Verwendung von Zuschlägen neben verkaufsfähigen metallischen Produkten auch umweltsichere Schlacken, die anhand der Ergebnisse der Eluierung bedenkenlos als Recyclingbaustoff verwendet werden können.

Die hierbei anfallenden Flugstäube enthalten im wesentlichen Blei- und Zinkoxid, im Flash-Ofen werden Cu-Ni-Legierungen, je nach Chromgehalt auch mit Chrom, erschmolzen, der stärker reduzierende Elektroofen erbringt kupferhaltige Ferrolegierungen. Daher müssen die Produkte zur Weiterverarbeitung an Betriebe der Sekundärmetallurgie abgegeben werden.

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

Abstract

Andréa Moura Bernardes

Characterisation of Galvanic Sludges and Pyrometallurgical Treatment for Environmental Compatibility

Eleven different galvanic sludges have been chemically and physically analysed and finally thermally treated. Calcining and smelting in an arc- or flash-furnace with the production of molten slag were considered. The environmental compatibility of each inset material, of the products of thermal pre-treatment, and of the generated wastes was investigated according to the German standard DIN 38.414 - Part 4, as well as by Brazilian Standards (leaching tests).

Untreated galvanic sludges as well as the products of thermal pre-treatment, e.g. dried, glowed and calcined sludge, are not classified into the low-costs disposal class 1 (standards from Nordrhein-Westfalen, Germany). Besides saleable metallic products, high temperature processes under utilisation of slag-formatives generate environmental agreeable slags, which according to the results of leaching tests may be used without problems as a recycling construction material.

The produced flue dust contains chiefly lead and zinc oxides; in the flash-furnace Cu-Ni-alloys, in dependence on the Cr-content also with Cr, are melted; the arc-furnace, with higher reducing capability, produces ferroalloys containing Cu, too. Therefore these products have to be fed to secondary processes for further treatment.

Inhaltsverzeichnis

1	Entwicklungsstand und Ziele.....	1
1.1	Entwicklungsstand der Verwertung von Galvanikschlammern	5
1.1.1	Zusammensetzung von Galvanikschlammern	7
1.1.2	Deponierung als letzte Möglichkeit	11
1.1.3	Minimierung des Abfallaufkommens	19
1.1.4	Aufarbeitungsmöglichkeiten für Galvanikschlammern	21
1.1.4.1	Hydrometallurgische Verwertungsverfahren	22
1.1.4.2	Pyrometallurgische Verwertungsverfahren.....	27
1.1.4.3	Pyro-Hydrometallurgische Verwertungsverfahren.....	40
1.2	Zielsetzung.....	42
2	Ausgangsmaterialien.....	43
2.1	Vorbereitung und Charakterisierung der Schlammern	43
2.2	Zuschlagstoffe zur Schmelzversuchen	48
3	Untersuchungen zur pyrometallurgischen Verwertung von Galvanikschlammern.....	49
3.1	Apparaturen	51
3.1.1	DTA/TGA-Anlage	51
3.1.2	Drehrohrforn	52
3.1.3	Elektroforn	54
3.1.4	Flash-Ofen	56
3.1.5	Umwälzmaschine	58
3.2	Versuchsdurchführung.....	58
3.2.1	Durchführung in der DTA/TGA-Anlage	60
3.2.2	Durchführung im Drehrohrforn.....	61
3.2.3	Durchführung beim Schmelzen	62
3.2.3.1	Durchführung im E-Ofen	63
3.2.3.2	Durchführung im Flash-Ofen	64
3.2.4	Durchführung der Eluierungsversuche	65
3.2.4.1	Eluierung nach DIN-Norm	66
3.2.4.2	Eluierung nach brasilianischen Normen	67

4	Ergebnisse	70
4.1	Glühen in der DTA/TGA-Anlage.....	70
4.2	Kalzination im Drehrohrofen	73
4.3	Schmelzen im E-Ofen.....	74
4.3.1	Massenverteilung	75
4.3.2	Metallverteilung	77
4.3.3	Filterstaub	79
4.3.4	Schlacke.....	80
4.3.5	Legierung.....	86
4.4	Schmelzen im Flash-Ofen.....	88
4.4.1	Massenverteilung	88
4.4.2	Metallverteilung	90
4.4.3	Filterstaub	90
4.4.4	Schlacke.....	92
4.4.5	Legierung.....	96
4.5	Eluierung.....	98
4.5.1	Eluierung nach DIN-Norm	98
4.5.2	Eluierung nach brasilianischen Normen	107
5	Auswertung.....	111
5.1	Gewichtsverlust und Volumenverringerung von thermischen behandelten Galvanikschlämmen	111
5.2	Verteilung der Metalle beim Schmelzen: Erzeugung von Ferro-Legierungen und Cu-Basis Legierungen.....	114
5.3	Umweltverträglichkeit der Produkte	119
5.4	Pyrometallurgische Verfahrensvorschläge	122
5.5	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	123
6	Verwendete Abkürzungen und Symbole	127
7	Literaturverzeichnis.....	129

1 Entwicklungsstand und Ziele

Die Oberflächenbehandlungsprozesse sollten abfallfrei sein. Solange aber Metalloberflächen sowohl durch materialauftragende als auch materialabtragende Verfahren in wäßrigen Systemen behandelt werden, ist dies mit Emissionen, d.h. mit Abluft, Abwasser und Abfall verbunden. Null-Emissions-Prozesse und -Technologien sind daher a priori nicht möglich. Im Falle einer emissions-, d.h. abwasser- und abfallarmen Galvanik, eingebunden in eine ökologisch orientierte, regionale Kreislaufwirtschaft, sollte allerdings neben den gewünschten Produkten nur noch ein Minimum an verwertbaren bzw. deponiefähigen Stoffen anfallen¹. In den Abwasserbehandlungsanlagen galvanotechnischer Betriebe fallen derzeit noch große Mengen an Schlamm an, die überwiegend als Sonderabfälle zu entsorgen sind².

Die Chancen für die weitere Entwicklung zur Vermeidung von Abwasser und Abfall bei der Oberflächenbehandlung von Metallen hängen von zahlreichen Faktoren ab. Es ist z.B. sicher, daß die Kosten für Frischwasserbezug, Abwasserbehandlung, Abwasserableitung und Schlammbeseitigung weiter zunehmen werden. Diese Faktoren werden eine erhebliche Mehrbelastung der Oberflächenbehandlungsbetriebe ergeben. An die Stelle der Beseitigungs-

technologie, bei der Abwasser behandelt, abgeleitet und Schlamm auf die Deponie verbracht wird, tritt in dieser Situation eine Minderungstechnologie mit dem Ziel, die Abwassermenge wirksam herabzusetzen und damit auch die Wertstoffverluste durch Schlamm zu reduzieren. Im Zuge dieser Entwicklung wird der Wasserverbrauch immer weiter eingeschränkt, bis schließlich kaum noch Abwasser und Schlamm entstehen^{3,4}, wie Bild 1 zeigt. Der Schritt von der Beseitigungs- zur Vermeidungstechnologie, für den die technologischen Voraussetzungen in jüngster Zeit geschaffen worden sind, wird sich aber nicht kurzfristig und besonders nicht schnell genug in den wenig entwickelten Industrieregionen anderer Länder vollziehen. Deshalb wird in den kommenden Jahren auch weiterhin Sonderabfall entstehen, und Abwasser wird überwiegend nach den Standardverfahren zu behandeln sein⁴.

Die anfallende Menge an Hydroxidschlämmen, als stichfester Schlamm von Filterpressen mit 30 bis 40% Trockensubstanz, wird in den alten Bundesländern mit 250.000 bis 300.000 t/a angegeben⁵, dabei werden 50.000 bis 100.000 t/a dem Bereich Galvanotechnik zugeordnet^{5,6,7}.

Z.B. fallen in Baden-Württemberg derzeit jährlich rund 20.000 t Galvanikschlämme an, davon sind ca. 35% zink-, 20% kupfer-, etwa 15% chrom- und 13% nickelhaltig⁸. Auf alle nordrhein-westfälischen Galvaniken bezogen ergibt sich eine Menge von rund 40.000 t Schlamm, davon werden nahezu 50% unter dem Begriff „sonstige Metallhydroxidschlämme“ entsorgt. Weitere mengenmäßig bedeutsame Abfallarten sind zink- (28%) und nickelhaltige (13,5%) Galvanikschlämme⁹.

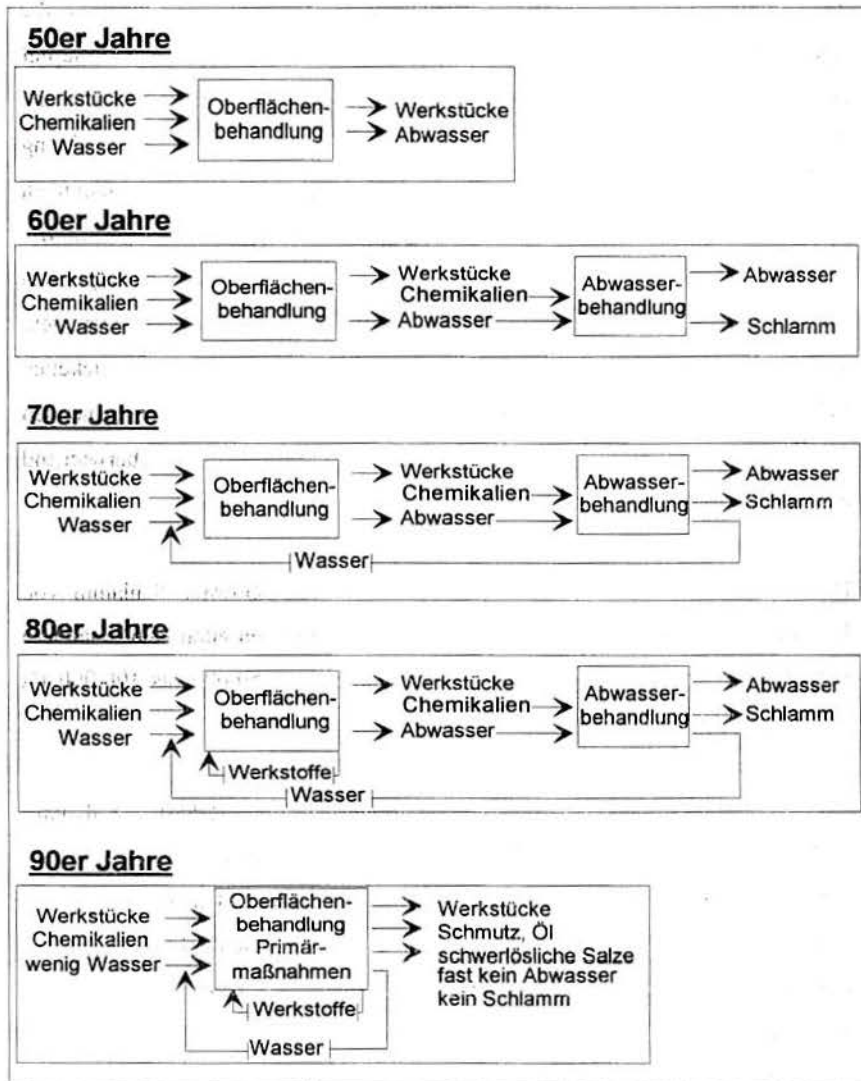


Bild 1: Entwicklung der Entsorgungstechnik galvanischer Betriebe während eines Zeitraums von fünf Jahrzehnten⁴.

In den neuen Bundesländern betrug die jährlich anfallende Schlammmenge vor dem 1. Juli 1990 ca. 100.000 t/a. Mit dem Rückgang der produzierenden Galvanikbetriebe von über 1.000 auf 200 - 300 ist allerdings dieses Reststoffaufkommen dort stark zurückgegangen⁵.

In den Ländern Berlin und Brandenburg arbeiten mehr als 100 Galvaniken, Beizeereien, Feuerverzinkereien, Anodisierbetriebe und Leitplattenhersteller. Zwei Drittel davon sind galvanische Betriebe, die 1991 ein Aufkommen von 2.000 bis 2.100 t/a Galvanikschlamm verursachten. Hinzu kamen noch mindestens 500 bis 600 t Schlamm aus anderen Branchen, die unter der Bezeichnung "Galvanikschlamm" entsorgt worden sind¹⁰. Bei einem durchschnittlichen Metallgehalt von 10% ergibt sich eine große Menge an Wertstoffen, die jährlich deponiert werden und so dem Wirtschaftskreislauf verlorengehen. Zudem beträgt die Deponiegebühr für Galvanikschlamm in Berlin 3000 DM/t mit steigender Tendenz¹¹. In Baden-Württemberg sind die Deponierungskosten pro Tonne innerhalb von drei Jahren um über 110% gestiegen¹².

Die Investitionen der Industrie in Anlagen zur Wasseraufbereitung, Abwasser- und Schlammbehandlung in Westeuropa beliefen sich 1993 auf rund 7,6 Mrd. DM und werden bis zum Jahre 2005 auf etwa 13,7 Mrd. DM steigen. Diese Daten beziehen sich auf Investitionen in Anlagen ohne laufende Kosten der Betreibung und ohne Baukosten, Grundstücke etc. Dies ist das Ergebnis einer Studie, die die Helmut-Kaiser-Unternehmensberatung in Tübingen kürzlich unter dem Titel „Der Markt für Wasser-, Abwasser- und Schlammbehandlung in der Industrie in Westeuropa 1993-2005“¹³ veröffentlicht hat. Den größten Anteil am Markt für industrielle Wasserbehandlung hat mit etwa 5,8 Mrd. DM die Abwasserbehandlung, gefolgt von der Wasseraufbereitung (Brauch-, Kühl-, Prozeß- und Reinstwasser) mit nahezu 1,6 Mrd. DM, das kleinste Segment ist

heute die Behandlung von Schlämmen aus der industriellen Abwasserbehandlung (vgl. Bild 2).

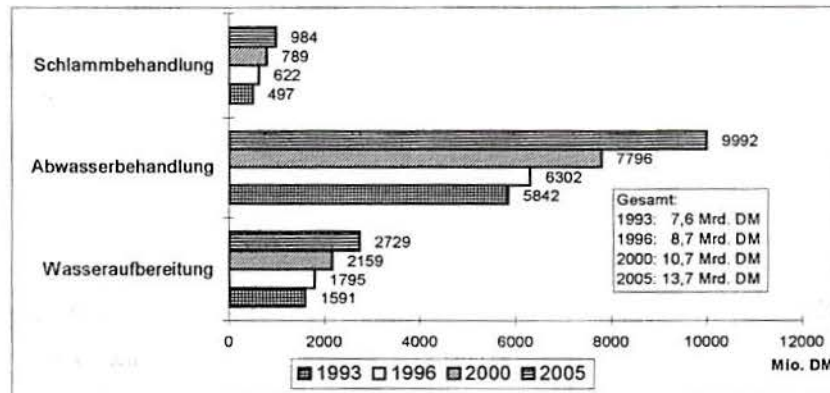


Bild 2: Der Markt für Wasser-, Abwasser- und Schlammbehandlung (Investitionen) in Westeuropa 1993-2005¹³.

1.1 Entwicklungsstand der Verwertung von Galvanikschlämmen

Unter der Annahme, daß alle betrieblichen Möglichkeiten der Abwasserreduzierung und Metallrückhaltung ausgeschöpft werden, fällt in jeder Galvanik aufgrund von Spülprozessen und der Entsorgung kurzlebiger Prozeßbäder Prozeßwasser an, das vor der Ableitung gereinigt werden muß^{7,11,14,15,16}. Feste Rückstände entstehen als Folge der Abwasserreinigung, die schematisch in Bild 3 dargestellt ist. Danach werden die einzelnen Teilströme, soweit erforderlich, nach entsprechender Vorbehandlung (Cyanidoxidation, Chromatreduktion) in einer Vorneutralisation zusammengeführt, wobei sich alkalische und saure Teilströme neutralisieren.

In einer anschließenden Fällungsreaktion werden durch Zugabe von Kalkmilch oder Natronlauge sowie gegebenenfalls Flockungshilfsmitteln die im Wasser gelösten Schwermetalle zu schwerlöslichen Hydroxiden oder Oxidhydraten umgesetzt. Diese bilden den sogenannten Galvanikschlamm, der anschließend mechanisch entwässert und auf Sonderabfalldeponien gelagert wird⁸ oder gegebenenfalls weiterverarbeitet wird.

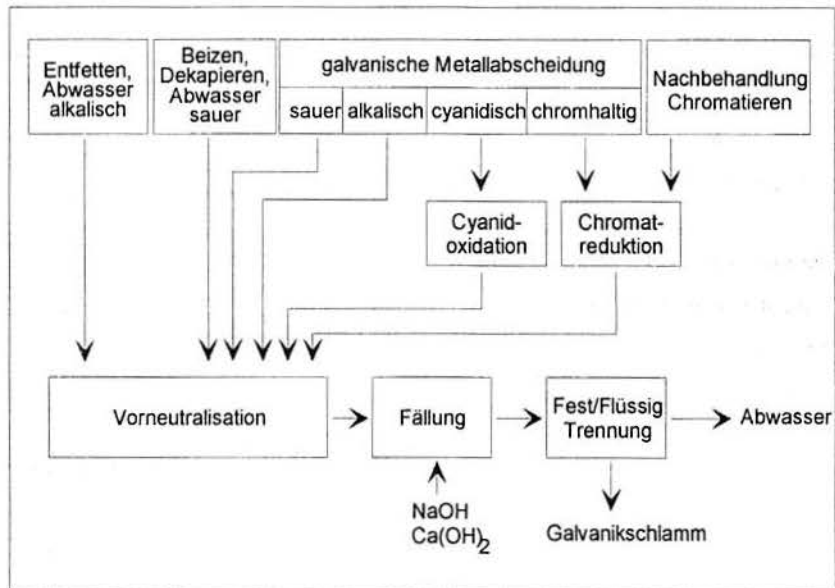


Bild 3: Schematische Darstellung der Abwasserreinigungsanlage einer Galvanik nach dem Stand der Technik¹⁴.

1.1.1 Zusammensetzung von Galvanikschlamm

Die allgemein als Hydroxidschlamm bezeichneten Rückstände, die in der Regel nach der Entwässerung durch Kammerfilterpressen mit Wassergehalten zwischen 60 und 75% anfallen, können Feststoffe in vielfältiger Form enthalten^{14,17,18,19,20,21}.

Die Schlamm enthalten Hydroxide, Oxidhydrate und basische Salze der jeweils ins Abwasser gelangten Metalle (Kupfer, Zink, Nickel, Cadmium, Blei, Zinn, Eisen, Aluminium und Chrom) sowie schwerlösliche Eisensalze von Molybdat, Vanadat und Wolframat (Edelstahlbeizereien). Hinzu kommen schwerlösliche Calciumverbindungen mit Fluoriden, Sulfaten, Phosphaten und Carbonaten, wenn mit Kalkmilch neutralisiert wird. Phosphat ist in Anwesenheit von Metallen auch als sehr schwerlösliches Metallphosphat bzw. basisches Metallphosphat vorhanden¹⁷.

Inertmaterial, vor allem Kieselsäure, die den Alkalisilikaten von Reinigungsbädern, den unlöslichen Anteilen des Calciumoxidhydrats bei Einsatz von Kalkmilch und silikatischem Schmutz entstammt, kann über die Bodenabwässer in das Abwasser gelangen¹⁷.

Die Rückstände können auch schwerlösliche Metallcyanide in geringen Mengen enthalten, wenn die Cyanidentgiftung in Durchlaufanlagen durchgeführt wird^{17,18,20,21}. Ruml stellt fest, daß Schlamm aus Betrieben mit cyanidhaltigen Elektrolyten auch bei einwandfreier Cyanidentgiftung bis zu 20 mg Cyanidionen pro kg Schlamm bei 30% Feststoffgehalt enthalten. Die Ursache hierfür sind die bei der Cyanidentgiftung intermediär entstehenden schwerlöslichen Metallcyanide. Sie können in andere Niederschläge wie Calciumcarbonat und Metallhydroxide, die gleichzeitig entstehen, eingebaut und somit der Entgiftung entzogen werden. Eine weitere Ursache für die Anwesenheit von Cyaniden sind die mit

Chlor nicht oxidierbaren komplexen Eisencyanide und eventuell auch die des Nickels, die sich gelöst im Wasseranteil des Rückstandes befinden, sowie schwerlösliches Eisen-Hexacyanoferrat²⁰.

Es gibt auch Stoffe, die an den aktiven Oberflächen der Hydroxide und basischen Salze adsorptiv gebunden sind, dies sind vor allem organische Stoffe wie Öle, Fette, Tenside und weitere organische Elektrolytzusätze^{17,18,20,21}.

In dem Zeitraum von August 1985 bis Juli 1987 wurden beim Zweckverband Sondermüllplätze Mittelfranken (ZVSMM) Möglichkeiten zur Rückführung von Buntmetallen aus Hydroxidschlamm untersucht. In umfangreichen analytischen Untersuchungen wurden ca. 95% der beim ZVSMM angelieferten Metall-Hydroxidschlamm erfaßt und aus dem Datenmaterial eine Wertstoffbilanz erstellt. Neben im Mittel 68 Gew.% Wasser bilden Calcium, Eisen, Zink, Kupfer, Chrom und Nickel die Hauptmenge der Metalle in den Galvanikschlämmen. Die Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung²².

Tabelle 1: Durchschnittliche Metallkonzentration in Galvanikschlämmen, bezogen auf die Trockensubstanz²².

Metall	Gehalt in Gew.%	Metall	Gehalt in Gew.%
Al	0,74	Mn	0,18
Ca	10,7	Na	2,1
Cd	0,04	Ni	2,1
Co	0,15	Pb	0,33
Cr	2,2	Sn	0,22
Cu	2,8	Va	0,003
Fe	11,0	Zn	7,5
K	0,21		

Hydroxidschlamm aus Galvanisierbetrieben unterscheiden sich sowohl bezüglich ihrer Inhaltstoffe als auch ihrer Mengenverhältnisse grundsätzlich voneinander^{17,20,23,24,25}. Die Zusammensetzung hängt von den technologischen

Bedingungen in den Galvanisierbetrieben, d.h. von der Zusammensetzung der zu reinigenden Lösung (Mischabwasser, reiner Teilstrom, chloridisch, sulfatisch usw.), dem Neutralisationsmittel (z.B. NaOH, Kalk), dem Fällungsverfahren (Hydroxid-, Sulfid-, Kollektorfällung) und dem Filtrationsverfahren (Filterpresse, Zusatz von Flockungs- oder Filterhilfsmitteln) ab^{11,20,26}. Unterschiedliche Zusammensetzungen der Schlämme kommen selbst innerhalb des gleichen Betriebes vor, da die Gleichzeitigkeit der Nutzung verschiedener Prozeßbäder, die Verschleppung durch den Wechsel der Werkstücke und die Standzeiten kurzlebiger Prozeßbäder zeitlich ständigen Schwankungen unterworfen sind. Meist gilt dies sogar von einer Füllung der Kammerfilterpresse zur nächsten¹⁷.

Die Tabelle 2 gibt die Zusammensetzung einer Auswahl untersuchter Galvanikschlammproben unterschiedlicher Provenienz wieder^{11,26}.

Tabelle 2: Zusammensetzung ausgewählter Galvanikschlämme (Trockensubstanz, Angaben in Gew.%)^{11,26}.

Probe Nr.	2	4	12	19	22	26	30
Pb	0,11	0,13		0,02	0,20	3,60	0,06
Fe	3,7	2,2	23,3	1,55	5,6	2,0	29,0
Cd	0,01	0,01			0,02	1,00	0,01
Cr	28,0	17,5	0,8	0,05	10,5	4,4	0,45
Ni	1,20	4,32	0,48	5,90	0,01	0,60	1,11
Cu	0,27	1,07		5,54	0,02	2,20	0,01
Ca	4,6	8,1	5,3	19,6	13,8	21,0	11,95
Zn	1,2	0,41	20,1	2,1	8,3	3,00	1,02
SiO₂	3,6	1,4	4,7	8,4	2,8	1,6	
Na	0,55	0,70	1,60	1,17	0,20	0,71	
C_{gesamt}	2,2	2,4	4,7	8,1	5,2	5,9	
S_{gesamt}	2,10	3,2	0,63	5,39	1,56	3,60	
S²⁻	0,35	0,30	<0,05	0,77	0,13	0,38	
PO₄³⁻	2,85	10,32	2,16	0,16	0,54	0,76	
Cl	0,23	0,11	1,70	0,94	0,21	0,36	

Es ist deutlich, daß die Wertmetallinhalte der Schlämme in weiten Grenzen schwanken können^{11,26}, wobei das Beschichtungsmetall nicht unbedingt die Hauptkomponente sein muß²⁷. Je nach Herkunft ergeben sich für einige Stoffe deutliche Anreicherungen, die einen möglichen Aufarbeitungs- oder Verwertungsprozeß vorgeben. Probe 2 könnte etwa aus einer Hartverchromungslinie stammen, Probe 12 aus der Verzinkung. Probe 30 ist vermutlich aus der Nachreinigung oder Behandlung von Mischwässern entstanden^{11,26}.

Die unterschiedlich hohen Gehalte an Eisen und Calcium geben einen Hinweis auf die verwendeten Fällverfahren. So wurde die Neutralisation jeweils mit Kalk durchgeführt, was jedoch nicht zwangsläufig zu einem hohen Gipsanteil im Schlamm führen muß, da die Bäder nicht immer sulfatischer Natur sind. Dies verdeutlicht der sehr niedrige Gehalt an Gesamtschwefel. Überdies liegt im Fällschlamm Calcium wegen der hohen Kalkmilch-Überschußmenge weiterhin als Kalkhydrat vor^{11,26}.

Eisen kann aus Spülwässern der Beize stammen (vgl. Probe 12), vom Einsatz als Reduktionsmittel für die Chromatentgiftung oder von Massenfällmitteln (Kollektorfällung) herrühren. In jedem Fall führt es zusammen mit dem zugesetzten Kalk nicht nur zu einer drastischen Erhöhung der Schlammmenge, sondern auch zu einer Verdünnung der Wertstoffinhalte^{11,26}.

Bemerkenswert sind die hohen Gehalte an SiO_2 und Kohlenstoff. Läßt SiO_2 auf Wasserglaszusätze schließen, rührt der Kohlenstoff von galvanotechnisch üblichen organischen Zusätzen wie Glanzbildner, Inhibitoren, Flockungsmitteln u.ä. her^{11,26}.

1.1.2 Deponierung als letzte Möglichkeit

Bild 4 zeigt einen Überblick verschiedener Methoden zur Identifizierung von Abfällen in Deutschland, USA und Brasilien. Das Bild zeigt zwei Beispiele der Zuordnung von Abfällen in Deutschland: die Verordnung TA-Abfall²⁸ und die Abfallgesetzgebung des Bundeslandes Nordrhein-Westfalen²⁹. Im Anhang C der TA-Abfall vom 10. April 1990 werden Galvanikschlämme zu den besonders überwachungsbedürftigen Abfällen gerechnet (vgl. Tabelle 3, S.13). Auch die brasilianischen (NBR 10004)³⁰ und die amerikanischen (Resource Conservation and Recovery Act - RCRA)^{31,32} Gesetze zählen Galvanikschlämme zu den Sonderabfällen mit dem gleichen Abfallschlüssel F006.

Zur Abschätzung des Gefahrenpotentials ist es notwendig, Kenntnisse über das Verhalten von Abfällen bei ihrer Behandlung, Ablagerung und Verwertung zu gewinnen. Zur Beurteilung möglicher Umweltgefährdungen, die beim Kontakt des Abfalls mit Wässern erfolgen können, werden Elutionsversuche durchgeführt³³. In der Bundesrepublik Deutschland ist der Elutionstest nach DIN 38.414 - Teil 4³⁴ zur Beurteilung des Elutionsverhaltens von Schadstoffen aus Abfall- und Reststoffen maßgeblich.

Da die Schlämme zum Teil gefährliche Stoffe in unlöslicher Form enthalten, müssen sie in der Regel auf Sonderabfalldeponien verbracht werden^{17,35,36}. Anlieferungen zur Sonderabfalldeponie müssen in Deutschland den Kriterien des Anhangs D der TA-Abfall²⁸ entsprechen (vgl. Tabelle 4, S.13, und Tabelle 5, S. 14).

Dies bedeutet zum einen, daß im Eluat bestimmte Schadstoffe die vorgegebenen Grenzwerte nicht bzw. nicht wesentlich überschreiten dürfen, zum anderen, daß auch andere Kriterien wie Rücklöslichkeit, Entwässerungsgrad (Festigkeit des Materials) strengen Reglementierungen unterliegen³⁶.

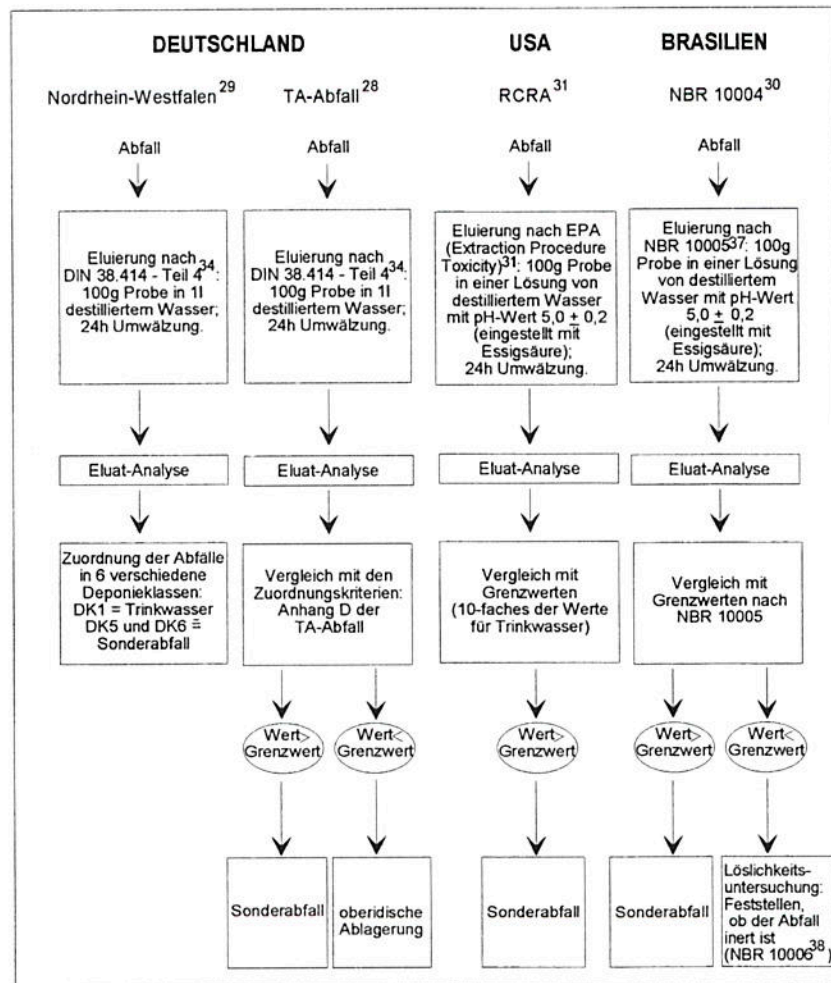


Bild 4: Methoden zur Identifizierung von Abfällen.

Tabelle 3: Galvanikschlämme im Katalog der besonders überwachungsbedürftigen Abfälle (Anhang C der TA-Abfall).

Abfallschlüssel	
511	Galvanikschlämme, Metallhydroxidschlämme
51101	Cyanidhaltiger Galvanikschlamm
51102	Chrom-VI-haltiger Galvanikschlamm
51103	Chrom-III-haltiger Galvanikschlamm
51104	Kupferhaltiger Galvanikschlamm
51105	Zinkhaltiger Galvanikschlamm
51106	Cadmiumhaltiger Galvanikschlamm
51107	Nickelhaltiger Galvanikschlamm
51108	Kobalthaltiger Galvanikschlamm
51111	Blei- oder Zinnhaltiger Galvanikschlamm
51112	Sonstige Galvanikschlämme
51113	Sonstige Metallhydroxidschlämme

Tabelle 4: Anhang D der TA-Sonderabfall Zuordnungskriterien für die Sonderabfalldeponie²⁸.

Nr.	Parameter ^{a)}	Zuordnungswert
D1	Festigkeit ^{b)}	
D1.01	Flügelschärfestigkeit	> 25 kN/m ²
D1.02	Axiale Verformung	< 2 %
D1.03	Bruchfestigkeit	> 50 kN/m ²
D2	Glühverluste des Trockenrückstandes der Originalsubstanz	< 10 Gew. %
D3	Extrahierbare lipophile Stoffe	< 4 Gew. %
D4	Eluatkriterien	
D4.01	pH-Wert	4-13
D4.02	Leitfähigkeit	< 100000 µS/cm
D4.03	TOC	< 200 mg/l
D4.04	Phenole	< 100 mg/l
D4.05	Arsen	< 1 mg/l
D4.06	Blei	< 2 mg/l
D4.07	Cadmium	< 0,5 mg/l
D4.08	Chrom-VI	< 0,5 mg/l
D4.09	Kupfer	< 10 mg/l
D4.10	Nickel	< 2 mg/l
D4.11	Quecksilber	< 0,1 mg/l
D4.12	Zink	< 10 mg/l
D4.13	Fluorid	< 50 mg/l
D4.14	Ammonium	< 1000 mg/l
D4.15	Chlorid	< 6000 mg/l
D4.16	Cyanide, leicht freisetzbar	< 1 mg/l
D4.17	Sulfat	< 5000 mg/l
D4.18	Nitrit	< 30 mg/l
D4.19	AOX	< 3 mg/l
D4.20	Wasserlöslicher Anteil	< 10 Gew. %

i) Analysevorschriften siehe Anhang B

ii) D1.01 ist maßgebend. D1.02 kann gemeinsam mit D1.03 als Alternativnachweis erbracht werden.

Tabelle 5: Beispiele für Metallgrenzwerte entsprechend verschiedener Gesetze.

Metall	World Health Organization	EG	Deutschland			USA	Brasilien		
			Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen ²⁹	Trinkwasser ⁴¹	TA-Abfall ²⁸		EPA ³²	NBR 10004 ³⁰	
			Trinkwasser ³⁹	Trinkwasser ⁴⁰	Deponieklasse 1	Kriterium zur oberirdischen Ablagerung	Kriterium zur Zuordnung des Abfalls als „nicht Sonderabfall“	Kriterium zur Zuordnung des Abfalls als „nicht Sonderabfall“	Kriterium zur Zuordnung des Abfalls als „Inert“
			mg/l						
Cd	≤0,005	≤0,001	≤0,005	≤0,005	≤0,5	≤0,10	≤0,50	≤0,005	
Cr	≤0,05	≤0,05	≤0,05	≤0,05	≤0,5	≤0,50	≤5,0	≤0,05	
Cu	≤1,0	≤0,02	≤0,1	NG	≤10	NG	NG	≤1,0	
Fe	≤0,3	≤0,1	≤1,0	≤0,2	NG	NG	NG	≤0,3	
Mn	≤0,1	≤0,05	≤0,5	≤0,05	NG	NG	NG	≤0,1	
Ni	NG	NG	≤0,05	≤0,05	≤2	NG	NG	NG	
Pb	≤0,05	≤0,05	≤0,05	≤0,04	≤2	≤0,50	≤5,0	≤0,05	
Sn	≤0,5	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	
Zn	≤5	≤0,5	≤0,1	NG	≤10	NG	NG	≤5,0	

NG =kein Grenzwert vorgegeben

In Brasilien sind drei Normen zur Identifizierung von Abfällen gültig: NBR 10.004 (Zuordnung von Abfällen)³⁰, NBR 10.005³⁷ und NBR 10.006³⁸ (Eluierung von Abfällen). Die Norm NBR 10.004³⁰ zählt Galvanikschlämme zu den Sonderabfällen (in Brasilien: Deponieklasse I). Wenn der Abfall in dieser Norm nicht aufgeführt ist, ist eine Eluierung nach NBR 10.005³⁷ durchzuführen. Bestimmte Schadstoffe im Eluat dürfen die vorgegebenen Grenzwerte nicht überschreiten, um die Kriterien der Deponieklasse II ("Abfall nicht inert") zu erreichen (vgl. Tabelle 5, S. 14). Wenn die Analyse der Eluate Werte unterhalb der Grenzwerte ergibt, d.h. der Abfall kein Sonderabfall ist, muß eine Eluierung nach NBR 10.006³⁸ durchgeführt und bestimmte Schadstoffgehalte noch einmal mit Grenzwerten verglichen werden (vgl. Tabelle 5). Nach diesen Methoden ist der Abfall den Gruppen "nicht inert" oder "inert" zuzuordnen. Bild 5 zeigt die Verfahrensweise zur Identifizierung von Abfällen nach den brasilianischen Normen.

Die Löslichkeit der im Schlamm enthaltenen Stoffe in Wasser ist das wichtigste Kriterium für ihre Deponierung. Hartinger¹⁸ hat eine Extraktion mit Galvanikschlämmen vorgeführt. 50g Einwaage wurde mit 500ml destilliertem Wasser versetzt und 15 Stunden lang geschüttelt. Danach wurde filtriert, das Filtrat einer Analyse unterworfen und der Rückstand erneut extrahiert. Dies wurde mehrfach wiederholt. Für die summarischen Ermittlungen wurde die Leitfähigkeit untersucht. Außerdem wurden Analysen auf die jeweiligen im Schlamm enthaltenen Metalle und auf die wichtigsten Anionen (Sulfat, Chlorid, Phosphat und Cyanid) durchgeführt. Bild 6 zeigt diese Ergebnisse.

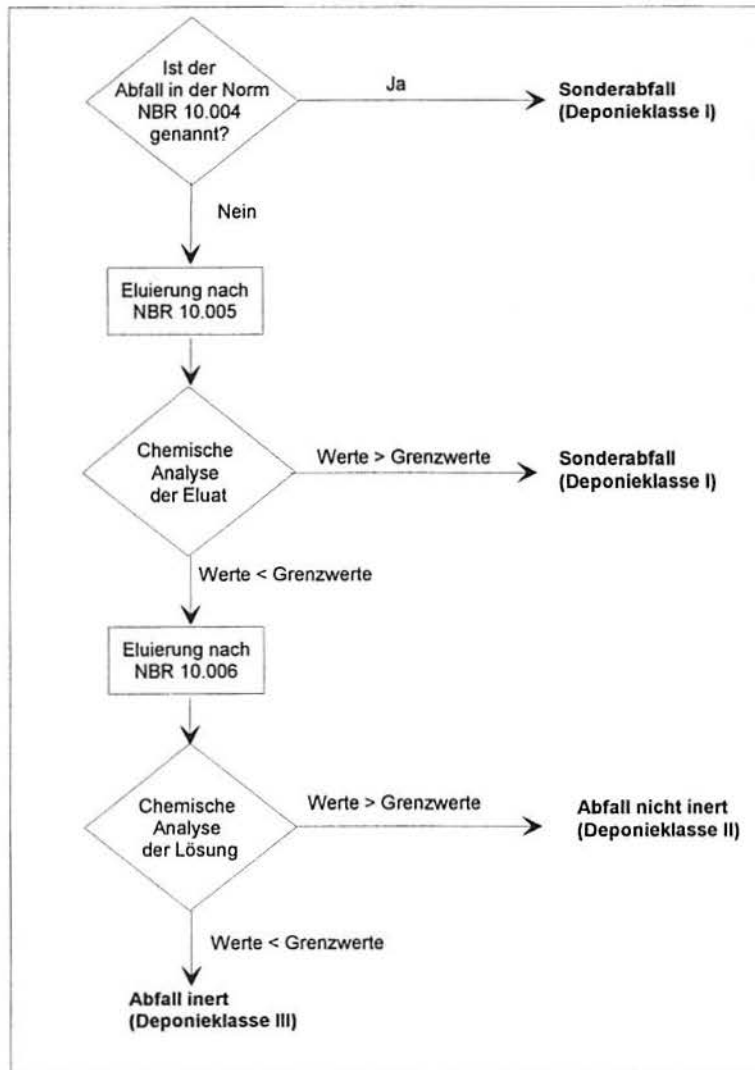


Bild 5: Identifizierung der Abfälle nach den brasilianischen Normen.

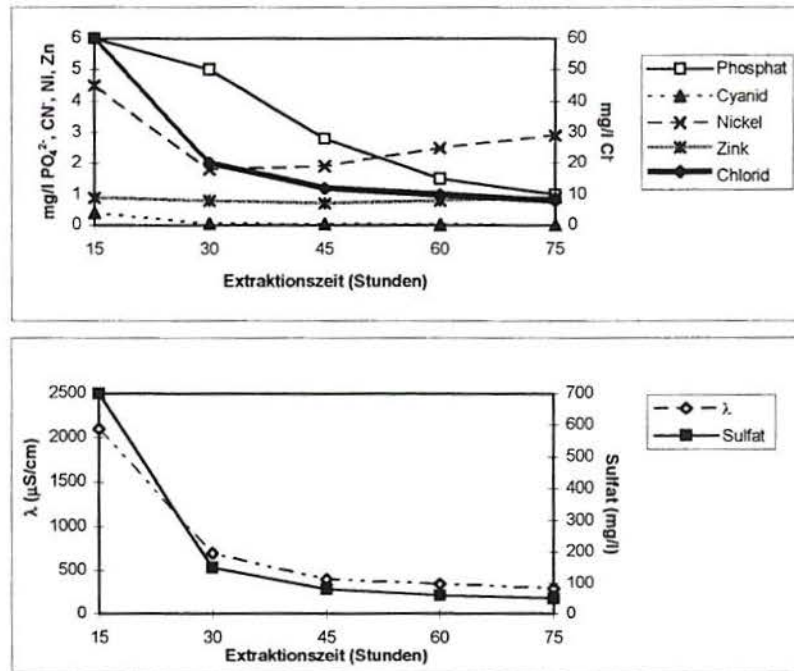


Bild 6: Extraktionskurven eines Galvanikschlammes mit 33% Trockensubstanz¹⁸.

Schöller berichtet über Eluierungsversuche nach DIN 38414 - Teil 4³⁴. Bei den Analysen auf den pH-Wert aus dem Eluat verschiedener Schlämme, die von Galvanikanstalten angeliefert wurden, sowie im Gegensatz dazu von Schlämmen, die über Sonderabfallsammler abgeladen wurden, zeigt sich, daß die Anforderung (pH-Wert zwischen 6,5 und 10,0) fast immer erfüllt wurde²¹.

Raub und Ott berichten über die Eluierung von Schadstoffen aus Galvanik- und Härterei-Schlämmen beim Langzeitversuch mit einer speziell für diesen Zweck gebauten Apparatur. Bei den Untersuchungen wurde die Eluierung im Durchlauf- und Umlaufverfahren unter Verwendung verschiedener wäßriger Elutionsmittel bestimmt. Die Ergebnisse der Eluierungsversuche im Durchlaufverfahren zeigen,

daß die Leitfähigkeit des Eluats, die am Anfang der Versuche bei 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ lag, am Ende (nach 220 Tagen) kleiner als 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ist. Die pH-Werte verschiedener Proben bleiben zwischen 7,5 und 9,6. Bei dem Umlaufverfahren zeigte sich ein Wechsel im pH-Wert zwischen 7,0 und 9,8. Die Konzentration an gelösten Schadstoffen im Eluat war stark abhängig von der Zusammensetzung des Elutionsmittels⁴².

Tesch und Moergeli haben die Eluatwerte nach DIN 38414 - Teil 4³⁴ von getrocknetem Metallhydroxidschlamm mit den Grenzwerten der deutschen Deponiekategorie II verglichen. Die Deponiekriterien sind aufgrund der hohen Löslichkeit von Kupfer und Nickel nicht erfüllt⁴³.

Geeignete Orte zur Errichtung von Sonderabfalldeponien sind begrenzt. Daraus resultiert die Verpflichtung, den Anfall der zu deponierenden Rückstände möglichst zu vermeiden und wo sie unvermeidbar sind, durch geeignete Maßnahmen (Aufarbeitung und Wiederverwertung) zu vermindern¹⁷. Rund 90% der Schlämme aus Baden-Württemberg z.B. werden derzeit auf der einzigen Abfalldeponie des Landes in Billigheim/Neckar-Odenwald-Kreis deponiert. Die Deponie wird in etwa zehn Jahren gefüllt sein, ein neuer Standort läßt sich wegen fehlender Akzeptanz offensichtlich kaum durchsetzen. Es bleibt der Weg, den Sonderabfall zu reduzieren⁸.

Die Deponierung der Schlämme erfordert u.a. wegen der thixotropen Eigenschaften besondere Maßnahmen. Die für die Standsicherheit erforderliche Stabilität wird durch Mischen der wertstoffhaltigen Galvanikschlämme mit z.B. Erdreich, Sand etc. erreicht, schließt dadurch aber eine künftige Verwertung dieser Schlämme aus. Die Gefahr der Remobilisierung der Schwermetalle in den Schlämmen durch Reaktionen mit Sickerwasser-Inhaltsstoffen und dadurch langfristig eine Gefährdung des Bodens und Grundwassers ist nicht auszuschließen²².

Die Eigenschaften angelieferter, noch nicht gealterter Schlämme entsprechen auch nicht annähernd denen der frisch gefällten. Bis die Rückstände zur Deponie gelangen, haben sie bereits Veränderungen hinter sich, die im wesentlichen auf Alterungsprozesse und vor allem auf die Entwässerung zurückzuführen sind. Sie bestehen vor allem im Verlust ihrer großen Oberfläche. Da dies auch einen Energieverlust bedeutet, ist ihre Löslichkeit in Wasser weiter herabgesetzt. Mit der Oberflächeneinbuße geht aber auch die Adsorptionsfähigkeit zurück. Das bedeutet, daß adsorbierte Stoffe zum Teil wieder desorbiert werden¹⁷.

1.1.3 Minimierung des Abfallaufkommens

Die Grundvoraussetzung für eine umweltverträgliche zukunftsorientierte Abfallwirtschaft, die die gesamten Stoff- und Energiekreisläufe in einer tendenziellen Annäherung an eine Kreislaufwirtschaft miteinschließt, lauten⁴⁴:

- I. Primärmaßnahmen: Vermeiden und Vermindern,
- II. Sekundärmaßnahmen: Verwerten,
- III. Tertiärmaßnahmen: umweltverträglich entsorgen, d.h. nicht verwertbare Reststoffe, Rückstände und Abfälle (mit oder ohne weitere Behandlungsschritte) auf hohem umwelttechnischen Niveau auf Deponie entsorgen (Schadstoffentfrachtung, Inertisieren, Immobilisieren und Deponieren als Tertiärmaßnahmen).

Grundsätzlich verbleiben der Metallindustrie zwei Alternativen zur Reduzierung ihrer Abfälle^{45,46,47}:

- die optimale Ausschöpfung innerbetrieblicher Vermeidungs- und Verwertungsmaßnahmen,
- die Herstellung eines Rückstandes, der metallurgisch verwertet werden kann.

Der Abwasser- als auch Schlammanfall muß soweit reduziert werden, wie es technisch möglich und ökonomisch sinnvoll ist. Das Abwasser- bzw. Abfallaufkommen kann durch Installation modernster Spültechnik, weitestgehender betriebsinterner Stoffrückführung sowie elektrolytischer Abtrennung der Nichteisenmetalle aus den Spülwässern in großem Maße reduziert werden⁴⁵.

Die Reduzierung von Abwasser und Abfall wird erreicht durch z.B.⁴⁵:

- verbesserte Spültechnik,
- Einsatz von Kaskadenspülen und anschließenden Fließspülen mit Ionenaustauschern,
- separate Ionenaustauscher für jede Prozeßstufe, um die Vermischung von Schwermetallen zu vermeiden und
- Reinigung und Rückführung von verschleppten Lösungen aus den Prozeßbädern, z.T. als Ausgleich für Verdunstungsverluste.

In einer neu erstellten Anlage mit diesen innerbetrieblichen Vermeidungs- und Verwertungsmaßnahmen tragen zum Abwasser lediglich die verbrauchten Prozeßbäder, Eluate von Ionenaustauschern und Spülwässer bei. Auffallend ist, daß die Hauptmenge des Galvanikschlammes aus der Vorbehandlung und nicht aus den Prozeßbädern stammt und überwiegend aus Eisenhydroxid besteht⁴⁵.

Es werden auch künftig noch buntmetallhaltige Schlämme anfallen²² (vgl. Tabelle 6)⁴⁵.

Tabelle 6: Abfallmengen der konventionellen und abwasserfreien Galvanik⁴⁵.

Rückstand	Volumen in m ³ /a	
	konventionelle Galvanik	abwasserfreie Galvanik
Verbrauchte Beizsäuren	50	0
Verbrauchte Chromatierlösungen	16	0
Verbrauchte Entkupferungslösungen	30	0
Verbrauchte Entfettungslösungen	6	2
Salze	0	20
Phosphatschlamm	4	1,5*
Galvanikschlamm	130	24*
Sonstige Abfälle (Filterrückstände, Aktivkohle, etc.)	2	5
	238	52,5

* getrockneter Rückstand

1.1.4 Aufarbeitungsmöglichkeiten für Galvanikschlämme

Prinzipiell stehen sowohl hydrometallurgische als auch pyrometallurgische Verwertungsverfahren für die Aufarbeitung von Galvanikschlämmen zur Verfügung⁴⁸. Das Bild 7 zeigt einen Überblick dieser Möglichkeiten. Die Verwertungsquote ist jedoch immer noch relativ gering¹². Verwerter für Galvanikschlämme fordern im wesentlichen Monoschlämme oder wenigstens relativ reine Schlämme⁴⁹. Monoschlämme, die hauptsächlich nur ein Metall enthalten, entstehen aus einzelnen galvanischen Prozeßschritten, während andere Metalle nur als Verunreinigung anwesend sind⁵⁰. Die größte Menge der erzeugten Galvanikschlämme sind Mischschlämme, die die Voraussetzungen für eine einfache Verarbeitung nicht erfüllen. Eine Studie aus Baden-Württemberg zeigt, daß nahezu alle Betriebe (97,9%) Mischschlämmen erzeugen, ein geringer Teil dieser Betriebe erzeugt neben Mischschlämmen auch Monoschlämme (8,5%). Dies dürfte u.a. auch an dem hohen investiven Aufwand liegen, der für eine solche Umstruktuirung der Produktion notwendig ist. Der Anteil der Betriebe, die nur metallhaltige Monoschlämme erzeugen, ist mit 2,1% gering¹². Bei einer

hydrometallurgische Aufarbeitung muß besonderer Wert auf die Zusammensetzung des Schlammes gelegt werden, da dieses Verfahren in der Regel weniger „verunreinigungstolerant“ als ein pyrometallurgische Prozeß ist⁴⁹.

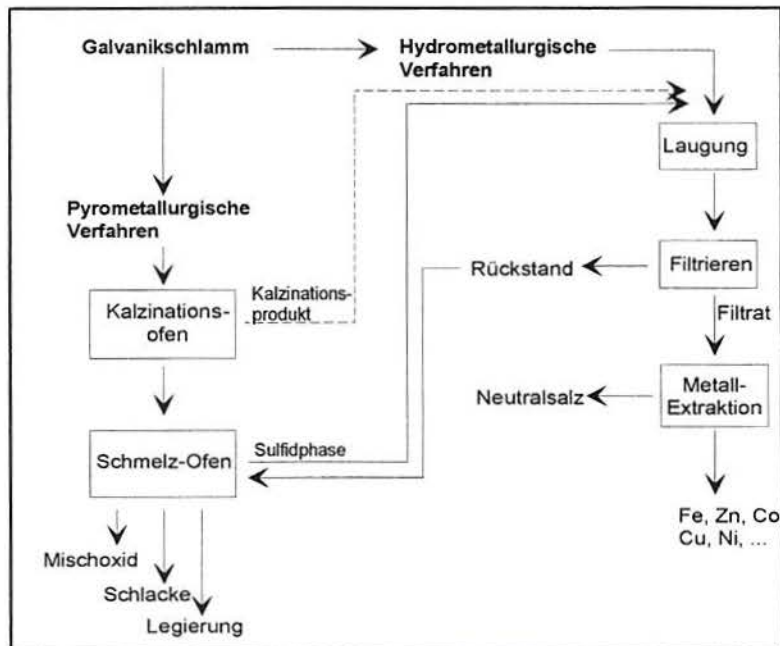


Bild 7: Aufarbeitungsmöglichkeiten für Galvanikschlamm.

1.1.4.1 Hydrometallurgische Verwertungsverfahren

Ausgehend vom hohen Wassergehalt der Galvanikschlammes liegt es nahe, durch Laugung eine Rückgewinnung der Metalle zu erzielen, da so auf eine kostenintensive Trocknung verzichtet werden kann. Andererseits könnte auch eine hydrometallurgische Verarbeitung nach dem Trocknen oder der Kalzination sinnvoll sein, da die Metallkonzentration im Rohstoff bzw. im Eluat größer ist.

Außerdem kann eine Modifikation der Oxidationsstufen der Metallverbindungen den hydrometallurgischen Prozeß begünstigen. Durch Trennmethode n wie Festbettionenaustausch und Solventextraktion ist es möglich, eine selektive Abtrennung der bei der Laugung in Lösung überführten Metallionen zu erreichen. Produkte sollten ein inerte r Rückstand für die Hausmülldeponie sowie Metalle in reiner Form oder deren reine Salze sein^{11,26,48,51}. Allerdings ist dieses Ziel nur erreichbar durch eine aufwendige, d.h. vielstufige Technik^{11,26}.

Die Basis der Verfahrensvorschläge bildet daher im wesentlichen eine saure oder basische Laugung (schwefelsaure, ammoniakalische oder oxidierende schwefelsaure Laugung) sowie die anschließende Trennung durch Ionenaustauscher oder Solventextraktion mit nachgeschalteter Metallektrolyse oder Metallsalzgewinnung^{11,22,24,26,52}. Im Falle der schwefelsauren Laugung werden Laugungsgrade für z.B. Cu, Ni und Zn bis 95% und größer erzielt. Durch eine entsprechende Optimierung der Laugungsbedingungen können bis zu einem gewissen Grad unterschiedliche Selektivitäten und der Laugungsgrad beeinflusst werden, um z.B. unerwünschte Begleit- und Störelemente wie Al, Pb, Cr, Fe u.a. für die Filtration, Flüssig/Fest- und Flüssig/Flüssig-Extraktion mit einer geringeren oder höheren Ausbeute in Lösung zu bringen⁵³.

Die Rückstände (Fe-, Ca- und Si-reich) sind nach der schwefelsauren Laugungs-, Filtrations- und Waschstufe neutral, inert, weitgehend frei von organischen Verunreinigungen und weitestgehend unlöslich⁵³.

Die Verarbeitung sortenreiner Schlämme mit möglichst hohem Wertmetallgehalt (Monoschlämme) ist auch hier verfahrenstechnisch und wirtschaftlich gesehen günstig^{11,26}.

An labortechnisch erprobten Verfahren sind u.a. zu nennen^{11,22,24,26,52}:

– das MAR-Verfahren,

- das TNO-Verfahren,
- das Goldschmidt-Verfahren und
- das Verfahren der ZVSSM.

Die Bilder 8 bis 11 zeigen schematische Darstellungen dieser Verfahren:

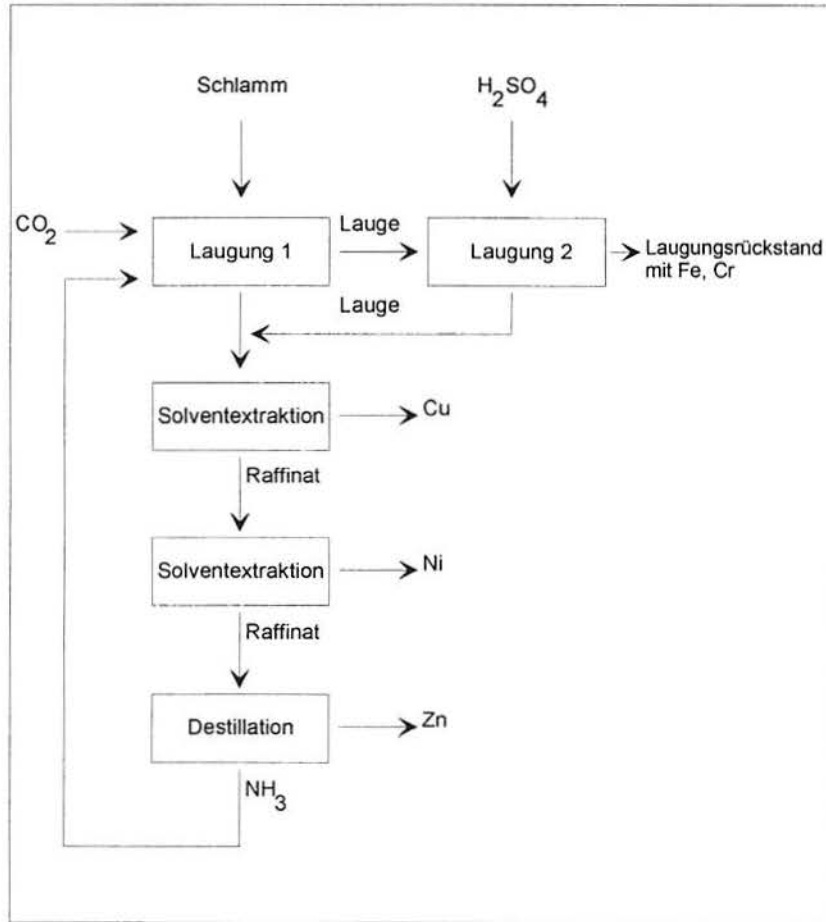
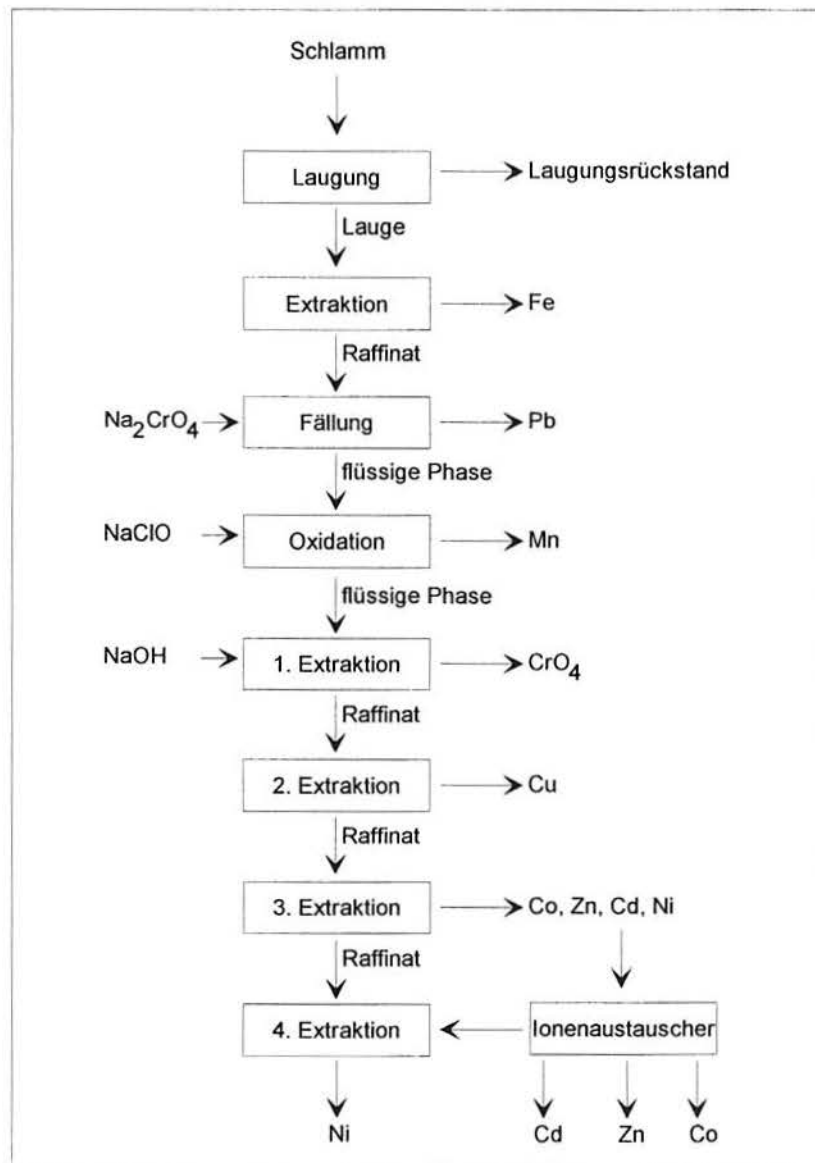


Bild 8: Schematische Darstellung des MAR-Prozesses^{22,24,45}.

Bild 9: Schematische Darstellung des TNO-Prozesses²².

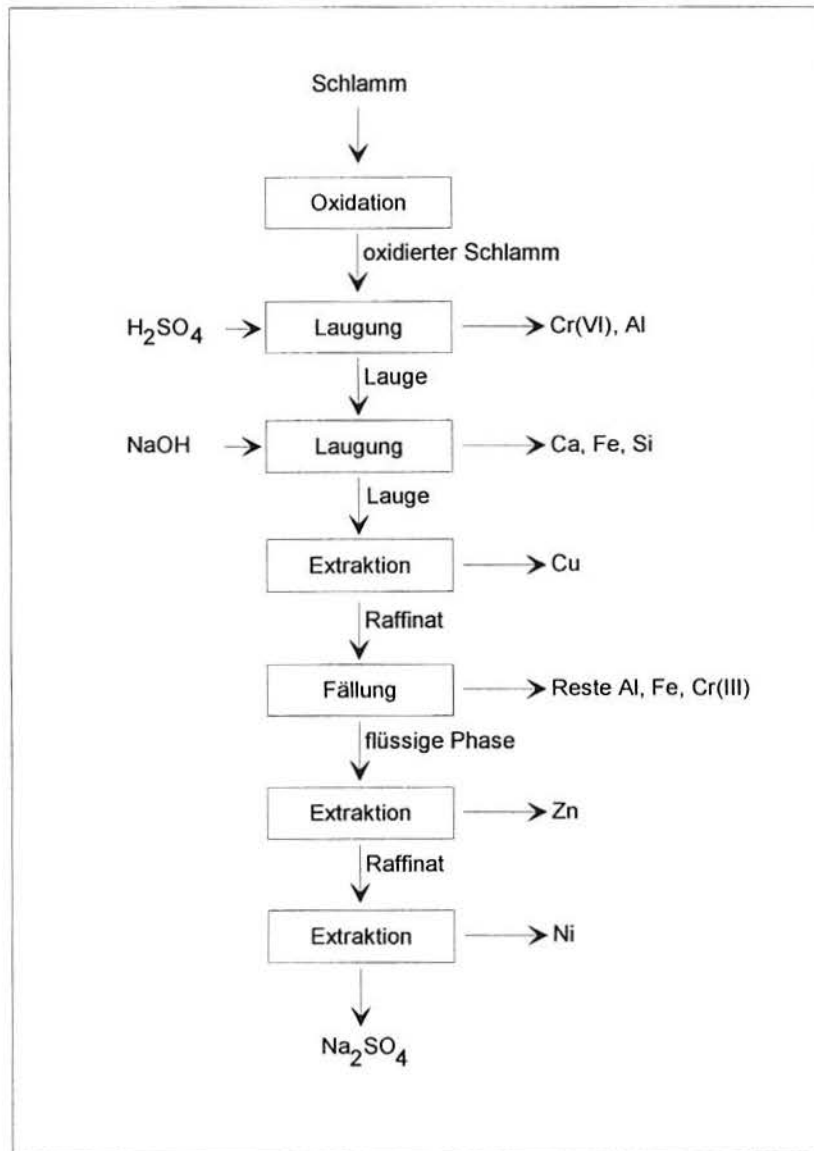
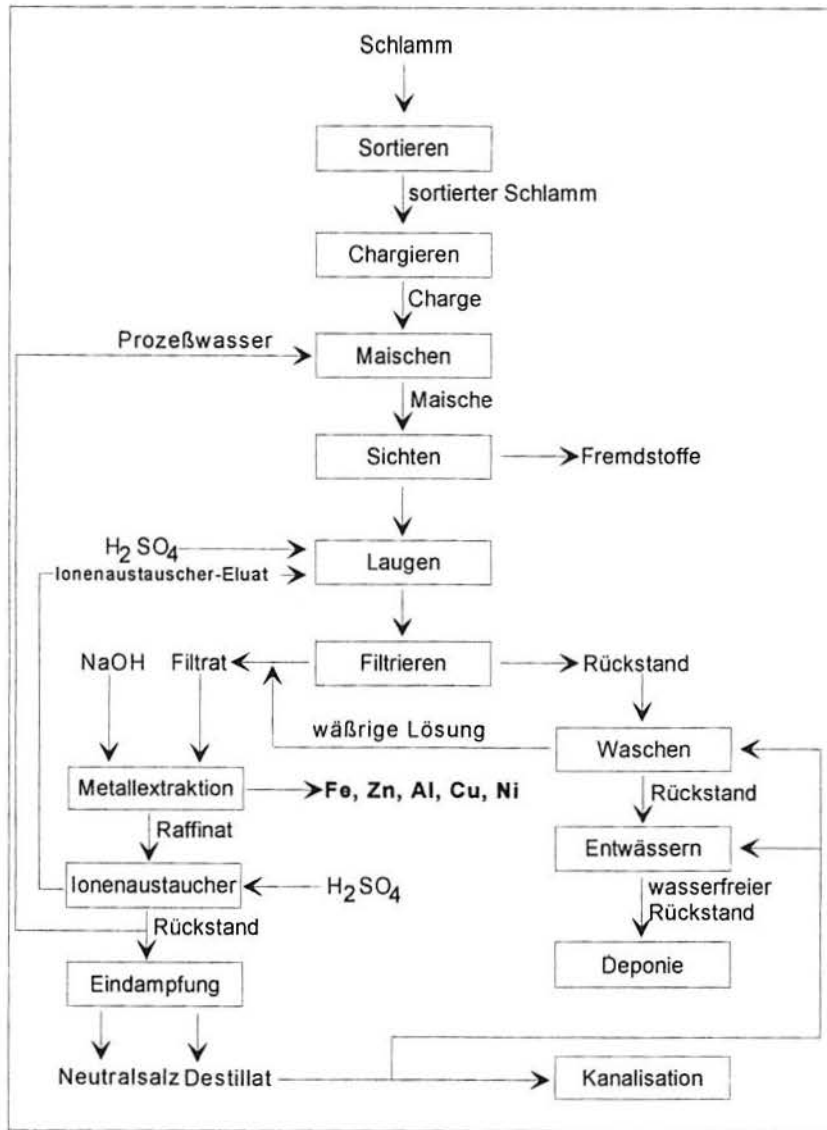


Bild 10: Schematische Darstellung des Goldschmidt-Prozesses^{22,45}.

Bild 11: Schematische Darstellung des ZVSSM-Verfahrens^{11,26,27}.

1.1.4.2 Pyrometallurgische Verwertungsverfahren

Für die Verwertung von Galvanikschlämmen kommen im wesentlichen pyrometallurgische Verfahren in Frage. Der Vorteil dieser Verfahren gegenüber hydrometallurgischen Prozessen liegt darin, daß die Wertmetalle selektiv als Legierung gewonnen werden können, während sämtliche anderen Begleitstoffe in die Hüttenschlacke eingebunden werden^{7,45}. Beim Aufschmelzen treten keine Abwasserprobleme auf. Nachteilig wirken sich hohe Energiekosten sowie unreine Produkte in Form von Mischoxiden und Legierungen aus. Reine Monoschlämme sind in der Verwertung daher kostengünstiger als Mischschlämme^{49, 50}.

Die hohen Wasser- und niedrigen Buntmetallgehalte der Schlämme schließen eine wirtschaftliche Aufarbeitung ohne Vorbehandlung innerhalb der bestehenden hüttentechnischen Prozesse aus²².

Die ersten Überlegungen zur Deponieentlastung bzw. zur Minderung der Schädlichkeit metallhaltiger Schlämme gingen von thermischer Behandlung aus. Dabei unterschied man zwischen Trocknen bei Temperaturen unter 200°C und Kalzination bei höheren Temperaturen¹⁷.

Beim Trocknen der Schlämme tritt eine Volumenverminderung ein, wobei ein Schlamm aus einer Kammerfilterpresse mit ca. 30 Gew.% Trockensubstanz^{7,14, 17,54,55} etwa 60 Vol.% seines ursprünglichen Volumens verliert, wenn die verbackenen Konglomerate zerkleinert werden. Ab einem Feststoffgehalt von ca. 80% werden Schlämme als trocken bezeichnet¹⁷. Die Volumenreduzierung von Metallhydroxidschlämmen ist aufgrund des immer knapper werdenden Deponieraumes in Deutschland von besonderer Bedeutung. Auch alternative Entsorgungswege, wie die pyrometallurgische oder naßchemische Aufarbeitung von Galvanikschlamm setzen einen erhöhten Metall- und einen reduzierten Wassergehalt voraus, wenn die Entsorgung wirtschaftlich erfolgen soll⁵⁶.

Rechnet man den Wassergehalt auf die Analysen des Trockenrückstandes hoch, so liegt der effektive Metallgehalt des feuchten Rohstoffes Galvanikschlamm lediglich bei einem Drittel der in Tabelle 2 (vgl. S. 9) angegebenen Werte. Eine weitere Absenkung des Wassergehaltes des preßfeuchten Schlammes ist nur durch thermische Trocknung möglich, wie in Bild 12 verdeutlicht wird^{11,26}. Da der in Kammerfilterpressen entwässerte Schlamm nur rund 30 Gew.% Trockensubstanz aufweist, werden ohne zusätzliche Maßnahmen paradoxerweise vor allem für die Entsorgung von Wasser hohe Gebühren auf den Deponien bezahlt^{11,54,56}.

Das mechanische Abtrennen von Hohlräum-, Adhäsions- und Kapillarwasser, z.B. durch Eindicken und Abpressen in einer Filterpresse, führt zwar zu einer Volumenreduzierung des Schlammes von über 90%, jedoch sinkt der Wassergehalt im Filterkuchen nur auf 65 bis 70%. Das unmittelbar an der Teilchenoberflächen gebundene Adsorptionswasser ist wegen der wirkenden starken Molekularkräfte ebenso wie Innen- und Hydratwasser mechanisch nicht mehr entfernbar^{11,26}.

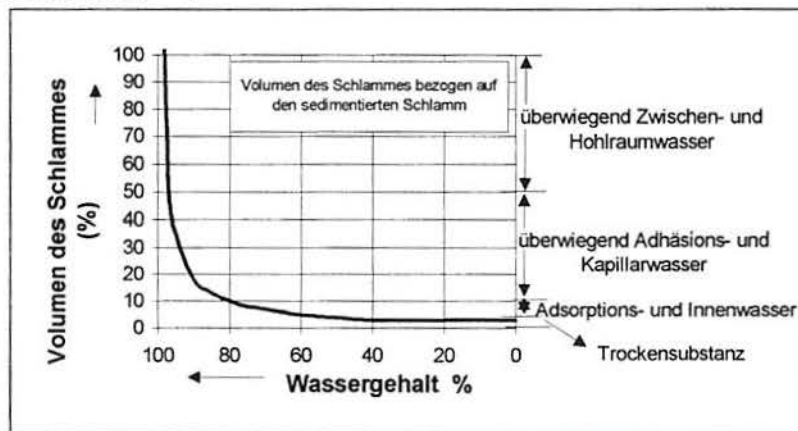


Bild 12: Volumen eines Metallhydroxidschlammes in Abhängigkeit seines Wassergehaltes^{11,26}.

Im Anhang D der TA-Abfall ist für die Zuordnung zur oberirdischen Ablagerung u.a. der Parameter Glühverlust des Trockenrückstandes der Originalsubstanz mit $\leq 10\%$ und der Parameter DOC (gelöster organischer Kohlenstoff) mit < 200 mg/l begrenzt²⁸. Nach Dietl⁵⁷ liegen die DOC-Werte im Eluat sämtlicher untersuchter Galvanikschlämme unter dem 200 mg/l-Grenzwert, die Glühverluste bewegen sich zwischen 10 und 25%. Sie sind im wesentlichen auf den Verlust von Kondensations-, Hydrat- und Kristallwasser zurückzuführen und nicht auf vornehmlich organische Inhaltsstoffe^{57,58}. Dieser Effekt macht sich besonders bei Galvanikschlammern bemerkbar, beschränkt sich jedoch nicht auf diese Abfallgruppe, da z.B. Eisensalze sich als nahezu universelles Konditionierungsmittel in der Abwasserbehandlung in Form von Eisenhydroxid in den Reststoffen wiederfinden. Ein weiteres Beispiel ist Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), der rein rechnerisch durch Verlust des Kristallwassers einen Glühverlust von 21 Gew.% ergibt⁵⁸.

Eine Reihe von anorganischen Stoffen verflüchtigen oder zersetzen sich bei erhöhter Temperatur. Die praktische Relevanz derartiger Vorgänge kann derzeit nicht abgeschätzt werden. Die Aufzählung, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, läßt bereits erkennen, daß der Glühverlust neben organischen auch durch eine Reihe von genuin anorganischen Inhaltsstoffen beeinflusst wird⁵⁸.

Nietz hat sich mit der Verglühung von chromhaltigen Schlammern beschäftigt. Für die Versuche wurden 100 Versuchskörper hergestellt und in Schritten von jeweils 100 Grad ab 100°C erhitzt, wobei jeder Temperaturstufe eine gleichmäßige Stückzahl zur Bestimmung des partiellen Glühverlustes entnommen wurde. Die Zusammensetzung der Versuchsmischung war 95% Al_2O_3 ; 4,7% CaCO_3 ; 0,3% Cr_2O_3 ; 0,25% $\text{Ca}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$ und 5% Methylcellulose. Die Ergebnisse dieser Versuche sind im Bild 13 dargestellt⁵⁹.

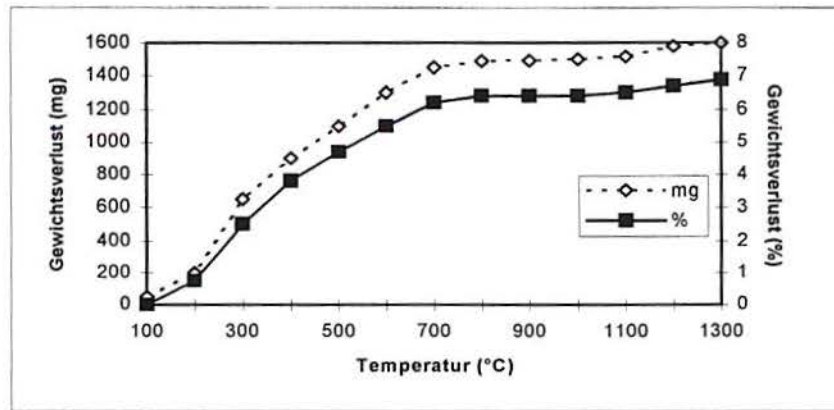


Bild 13: Durchschnittlicher Gewichtsverlust
im System $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaCO}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ ⁵⁹.

Tesch und Moergeli haben sich mit der thermische Behandlung von Hydroxidschlamm beschäftigt. Bild 14 zeigt eine Thermogravimetrie von getrockneten Metallhydroxidschlamm. Das Gewicht nimmt bei der Aufheizung je nach Probe zwischen 15 und 30% ab. Die vorliegende Probe besaß einen Organikaanteil von etwa 5% und wurde wiederum unter Spülung von Argon aufgeheizt. Erkennbar ist die Dehydratisierung der Metallhydroxide bei einer Temperatur bis 300°C. Im Bereich zwischen 300 und 600°C werden die organischen Bestandteile entgast und zwischen 600 und 800°C die Carbonate abgespalten⁴³.

Die thermische Behandlung bei höheren Temperaturen entspricht eher einer Kalzination. Die Metallverbindungen werden dabei in Oxide überführt, deren Löslichkeit mit der Temperatur immer weiter zurückgehen soll¹⁷. Banski erwähnt, daß die Eluierbarkeit aus dem Trockensubstanzanteil von Galvanikschlamm bei Glühprozessen bereits oberhalb von etwa 700°C drastisch abnimmt, da die Granulate sintern⁷. Da die Schlamm Sulfide, aber auch basische Salze und

adsorbierte Neutralsalze enthalten, kann es zu Emissionen von Schwefeldioxid, Salzsäure, Flußsäure und Stickoxiden kommen. Außerdem können Dämpfe von Metallen und ihren Salzen insbesondere bei höheren Temperaturen entstehen und Stäube anfallen. Entsprechende Abgasreinigungen sind deshalb vorzusehen. Eine Volumenverringering gegenüber dem getrockneten Schlamm ist praktisch nicht mehr feststellbar¹⁷.

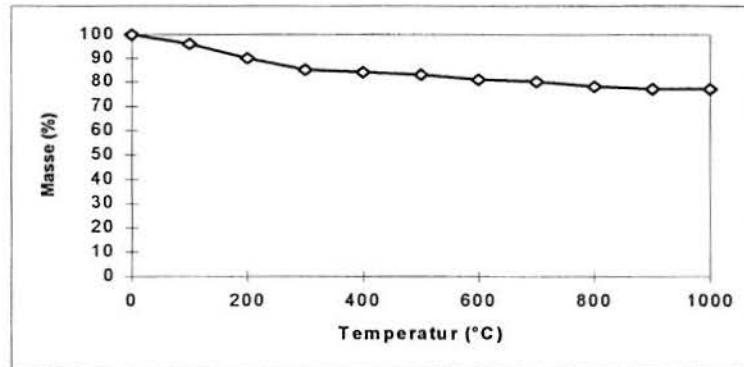


Bild 14: Thermogravimetrie von Metallhydroxidschlämmen unter Argon (Aufheizgeschwindigkeit 20°C/min)⁴³.

Metallhaltige Schlämme sind durch alkalisches Zwischenwasser, adsorbierte Alkalien und ungelöstes Calciumoxid in der Regel alkalisch. Enthalten sie Chrom(III)-verbindungen, werden diese unter Einwirkung der zugeführten Verbrennungsluft zu Chromaten oxidiert^{16,17,43,59,60,61}. Schon beim Trocknen von chromhydroxidhaltigen Schlämmen bei 105°C hat Jong Chromat nachgewiesen⁶². Im Falle von Chromverbindungen in den Schlämmen ist daher darauf zu achten, daß die Atmosphäre in den Prozeßräumen reduzierend eingestellt wird⁷.

Betrachtet man die stoffliche Zusammensetzung ausgewählter Galvanikschlämme, so fällt auf, daß sie NE-Metallgehalte aufweisen, die häufig über dem natürlicher Erze liegen. Die eigentlich naheliegende stoffliche Verwertung dieser Schlämme in Anlagen der NE-Metallindustrie findet jedoch nur in Ausnahmefällen statt⁴⁵, da die meisten metallurgischen Verfahren auf der Basis gewachsener Erze entwickelt wurden. Bekanntlich ist die Zusammensetzung von Galvanikschlammern zum einen sehr heterogen, zum anderen weisen die Schlämme Metallkombinationen auf, die in natürlichen Erzen nicht vorkommen und für die daher bislang keine metallurgischen Verfahren existieren^{6,14,45}. Hinzu kommt, daß metallurgische Anlagen zur Erzeugung von Nichteisenmetallen mit Einsatzmengen von einigen hunderttausend t/a und einem Metallausstoß in der Größenordnung von 50.000 bis 300.000 t/a arbeiten, im Vergleich fallen in Galvaniken höchstens einige 100 t/a Schlamm an^{14,45}.

Die Verwertungsbetriebe sind in der Regel nicht auf Verarbeitung von Galvanikabfällen angewiesen. Sie nehmen diese nur an, wenn sich Art und Zusammensetzung der Abfälle nicht störend auf den normalen Hüttenbetrieb auswirken. Je nach Metallgewinnungsverfahren und der anlagentechnischen Ausstattung können die Verwertungsbetriebe monometallhaltige oder speziell zusammengesetzte Galvanikabfälle einsetzen⁶³. Galvanikschlämme, die für eine Verwertung in der NE-Metallindustrie vorgesehen sind, müssen so vorbehandelt werden, daß sie nahtlos in die laufende Produktion eingeschleust werden können⁴⁵. Der unmittelbare Einsatz gemischter Galvanikschlämme in Verfahren der NE-Metallindustrie ist in der Regel nicht möglich wegen^{45,64}:

1. der heterogenen, häufig nicht bekannten Zusammensetzung,
2. der Kombination hüttentechnisch unverträglicher Metalle,
3. der Art und Menge der Begleitelemente.

Diese Faktoren führen in metallurgischen Anlagen zu Beeinträchtigungen der Produktion aus verfahrenstechnischen, umwelttechnischen und metallurgischen Gründen, die im folgenden näher erläutert werden^{14,25,45,64}.

Aus verfahrenstechnischen Gründen müssen die Begleitelemente Natrium, Kalium, Calcium sowie Chlor und Fluor begrenzt werden.

Calcium stört in zu großen Mengen das Schlackengleichgewicht, durch Zusätze von SiO₂-Trägern ließe sich dieses Gleichgewicht wieder herstellen, jedoch würde sich dadurch die Schlackenmenge in unerwünschtem Maß erhöhen, die Schmelzleistung des Ofens würde sinken. Wertmetalle haben eine gewisse Löslichkeit in der Schlacke, d.h. bei steigender Schlackenmenge ist der Verlustanteil entsprechend höher. Da metallurgische Anlagen das Ziel maximer Metallproduktion haben, besteht das Ziel der Minimierung der Schlackenmenge, so daß die Begrenzung von Calcium notwendig ist.

Die Alkalihalogenide bzw. andere Alkaliverbindungen sind bei den in metallurgischen Reaktoren herrschenden Temperaturen leicht flüchtig. Durch Reaktionen mit der Ausmauerung und alternativ mit ausgetragenen Staub können sich Verbindungen bilden, die ein Zusetzen der Aggregate und speziell der Heißgasleitungen bewirken, die dann entsprechend mühevoll gereinigt werden müssen^{14,25,45,64}.

Umwelttechnische Gründe: Metallurgische Anlagen sind in bezug auf Emissionen sowohl in die Atmosphäre als auch in das Abwasser stark limitiert. Neben Schwermetallen sind auch Chlor, Fluor und Schwefel im Abgas begrenzt. Die Verwertung der Schlacke ist für eine Hütte von lebenswichtiger Bedeutung. Die Verwertungsmöglichkeiten werden durch das Eluatverhalten der Schlacke maßgeblich beeinflusst. Die Aufnahme eluatverschlechterter Schwermetalle,

z.B. Chrom, Nickel und Kupfer, führt zu nicht vertretbaren Risiken, so daß diese Elemente begrenzt werden müssen^{14,25,45,64}.

Metallurgische Gründe: Bestimmte Metalle können als Verunreinigung die Eigenschaften der gewonnenen Metalle oder Legierungen stark verschlechtern. Ein Beispiel ist Kupfer in Stahl oder Stahllegierungen. Da es in vielen Fällen metallurgisch außerordentlich schwierig ist, diese störenden Metalle abzutrennen, muß von vornherein sichergestellt werden, daß sie nicht in den Prozeß gelangen. Aus diesen Gründen eignen sich die im folgenden aufgeführten metallurgischen Prozesse immer nur für Galvanikschlämme mit bestimmten Kombinationen von Metallen^{14,25,45,64}.

Für die pyrometallurgische Behandlung kommen folgende Öfen in Betracht: Drehrohröfen, Flash-Öfen und Schmelzzyklone, Schlackewiderstandsöfen und Plasmaöfen.

Alle pyrometallurgischen Verfahren bewirken die Überführung verflüchtigbarer Metalle wie Zink, Blei, Zinn, Cadmium, Antimon usw. in das Mischoxid, so daß sich die nichtflüchtigen Schwermetalle wie Kupfer, Nickel, Eisen, Chrom, Mangan usw. auf Schlacke und Legierungen verteilen. Je nach Reduktionskraft des pyrometallurgischen Reaktors (Drehrohröfen gering, Plasmaöfen groß) werden diese Metalle entsprechend den Reaktionsenthalpien unterschiedlich auf Schlacke und Metalle verteilt. In ihrer Arbeit lassen Tesch und Moergeli die starke Abhängigkeit der Metallmenge von der Atmosphäre während des Aufschmelzens erkennen⁴³.

Im Flashofen, der nur eine mittlere Reduktionswirkung besitzt, können deshalb nur Legierungen mit relativ edlen Metallen erzeugt werden, wie Kupfer-, Nickel- und Eisenlegierungen. In den beiden Elektroöfen-Arten können Ferrolegierungen erwartet werden, die sich dadurch auszeichnen, daß auch die unedleren Metalle

wie Chrom, Mangan und Silizium enthalten sind, d.h. daß bei stark reduzierenden Bedingungen ein Großteil der vorhandenen Schwermetalle in einer separaten Metallphase auftritt⁴³.

Das Ausbringen des umweltgefährdenden Chroms (Cr-VI) in Form einer Ferrolegierung kann als vorteilhaft angesehen werden, jedoch lassen die herkömmlichen Legierungsnormen die Anwesenheit von Kupfer nicht zu, so daß kupferhaltige Schlämme besser so verarbeitet werden, daß das Chrom mit der Schlacke ausgetragen wird, um eine Kupferlegierung zu erhalten. Wenn ein Aufschmelzen von Galvanikschlämmen das Ziel hat, eine verwertbare Legierung zu erzeugen, ist daher z.B. zu beachten, daß:

- Kupfer-Nickel-Legierungen die Anwesenheit von Chrom nicht gestatten⁶⁵,
- Nickel-Chrom-Legierungen eine maximale Konzentration von 0,15% Kupfer erlauben⁶⁵,
- Ferrolegierungen maximal 0,35% Kupfer gestatten⁶⁶.

Wenn Gangartbestandteile oder in diesem Fall umweltschädliche Bestandteile in einer umweltverträglichen Schlacke ausgebracht werden sollen, müssen Zuschläge gegeben werden. Hierfür kommen Kalk und Quarz, sowie Tonerde und Eisenoxide in Betracht, wobei die letzten beiden Zuschlagstoffe in Hinsicht auf eine eluatsichere Schlacke bzw. eine mehr oder weniger eisenreiche Ferrolegierung als verfügbare Einflußparameter anzusehen sind.

Die „Verglasung“ hat den Vorteil, daß das Volumen des Hauptproduktes, des „Glases“, sehr stark gegenüber dem Ausgangsvolumen verringert wird. Tesch und Moergeli⁴³ haben durch Verglasung von Metallhydroxidschlämmen mit Zugabe von Silikaten und Phosphaten eine Massenreduktion von 50 bis 70% und eine Volumenreduktion zwischen 70 und 80% gegenüber dem vorgetrockneten Produkt festgestellt. Außerdem hat das Produkt eine kleine spezifische

Oberfläche, wodurch nur die Elemente, die sich an der Oberfläche befinden, eluiert werden können⁶⁷.

Der Schmelzbereich des Gemisches aus SiO_2 , Al_2O_3 und CaO kann dem Dreistoff-System entnommen werden. Entsprechend den üblichen Anteilen obiger Oxide läge er in der Nähe von 1300 bis 1400°C. Durch weitere Beimischungen, vor allem Alkalimetallen und Eisenoxiden, wird der Schmelzpunkt nicht unerheblich herabgesetzt, in der Praxis erhält man daher Werte um etwa 1200°C⁶⁸.

Es ist zu beachten, daß Alkalimetalle die Eluierbarkeit der Schlacke erhöhen können. Die Mehrzahl der Verwitterungsprozesse von Silikaten und Aluminosilikaten sind irreversible Lösungsreaktionen. Die Haupttendenzen der Reaktionen bestehen in einer relativen Verarmung der Ausgangsmaterialien an Alkalien und Erdalkalien sowie Kieselsäure, die bevorzugt in Lösung gehen^{69,70}. Die Reaktionen an der Phasengrenze Silikat-Lösung stellen einen komplizierten Mechanismus dar, der in mehreren Stufen über metastabile Zwischenzustände führt. Der erste Schritt besteht aus einem Austausch von Protonen der Lösung gegen Kationen der Silikate (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), dieser Protonentransfer bildet die Voraussetzung für den Gesamtprozeß⁶⁹.

Aufgrund dieser angeführten Voraussetzungen bzw. Bedingungen zur pyrometallurgischen Verarbeitung gab es bis vor wenigen Jahren in Deutschland praktisch keine metallurgischen Anlagen, die in der Lage waren, Galvanikschlämme zu verarbeiten. Die Ausnahme bildeten einige Firmen, die hochwertige nickel- und kupferhaltige Monoschlämme und Konzentrate aufnehmen konnten. Gegenwärtig gehen aber immer mehr metallurgische Betriebe an diesen Markt und bringen Galvanikschlamm als Sekundärrohstoff in ihren Prozeß ein¹⁴. So können z.B. Kupfer-, Zink- und Bleihütten unter gewissen

Bedingungen bestimmte Mengen und Sorten an Galvanikschlämmen in ihren Verhüttungsprozessen einschleusen⁷¹. Einige Verfahren, die zunächst für andere Sekundärrohstoffe als Galvanikschlämme entwickelt wurden, eignen sich auch für die Verwertung geeigneter Galvanikschlämme. Zur Zeit stehen u.a. folgende pyrometallurgische Anlagen zur Verfügung^{14,45,72}:

- Wälzprozeß: Verwertung von cadmium-, blei-, zink- und eisenhaltigen Galvanikschlämmen;
- Plasmaschmelzofen: Verwertung von nickel-, chrom- und eisenhaltigen Galvanikschlämmen;
- Elektroöfen: Verwertung von kupfer- und nickelhaltigen Galvanikschlämmen.

Das Wälzverfahren wurde in Sekundärhütten zur Aufarbeitung vorwiegend zinkhaltiger Stäube aus der Eisen- und Stahlindustrie eingesetzt. Ziel des Verfahrens ist es, Rückstände mit niedrigem Zinkgehalt ($[Zn] > 20\%$) in ein verhüttbares Oxidgemisch und eine inerte Schlacke aufzutrennen. Kernstück der Anlage ist ein Drehrohrofen, in dem die zinkhaltigen Reststoffe mit Koks vermischt im Gegenstrom zur Verbrennungsluft geführt werden^{14,45,72}.

Bei Temperaturen von mehr als 1000°C verflüchtigen sich die Elemente Zink, Blei und Cadmium, die in den nachfolgenden Anlagenteilen als Oxide abgeschieden werden. Die übrigen Bestandteile der Eingangsstoffe werden in eine wasserunlösliche Schlacke eingebunden. Das Oxidgemisch kann direkt als Rohstoff zur Zinkproduktion eingesetzt werden. Dabei stören Blei und Cadmium nicht, da sie im Verhüttungsprozeß abgetrennt und ebenfalls als Metall gewonnen werden. Für die Verwertung im Wälzprozeß eignen sich insbesondere Galvanikschlämme aus Verzinkereien, wobei jedoch zu beachten ist, daß die Chromatierbäder getrennt zu behandeln sind, um sicherzustellen, daß der Schlamm aus den Zinkbädern und Spülen möglichst wenig Chrom enthält (vgl. Tabelle 7, S. 39)^{14,45,72,73}.

Das Plasmaschmelzverfahren ist ein Hochtemperaturverfahren, das zur Verwertung von Stäuben und Schlämmen aus der Edelstahlproduktion entwickelt wurde. Aus den chrom-, nickel- und eisenhaltigen Reststoffen werden Ferrolegierungen hergestellt, die als Vorprodukte für die Edelstahlherstellung dienen. Aufgrund der speziellen Eintragstechnik ist es möglich, auch feinkörniges Material direkt in den Prozeß einzuschleusen. Für die Verwertung im Plasmaofen eignen sich chrom- und nickelhaltige Galvanikschlämme mit möglichst hohen Chrom- und Nickelgehalten (vgl. Tabelle 7)^{14,45,72,74}. Das Institut für technologische Forschung (IPT - São Paulo - Brasilien) untersucht zur Zeit die Verarbeitung von zink- bzw. chromhaltigen Schlämmen in einem Laborplasmaofen.

Das Elektroofenverfahren wurde bei der Norddeutschen Affinerie AG für die Verwertung von kupferhaltigen Reststoffen eingesetzt. Tabelle 7 zeigt die Begrenzungen der Begleitelemente⁵⁸.

Tabelle 7: Anforderungen an die Qualität von Galvanikschlämmen für die Verwertung im Wälzrohr, Plasma- und Elektroofen.

	Wälzverfahren ^{45,72,74}	Plasmaschmelzverfahren ^{45,72,74}	Elektroofen ⁵⁸
Ca	< 5%	< 5,0%	< 10%
Cl	< 1%	< 0,5%	-
Cr	< 0,3%	-	< 1%
Fe:Cr	-	≤ 5:1	-
Cu	< 0,3%	< 0,3%	>20%
F	< 0,1%	< 1%	-
K	< 0,60%	< 0,75%	< 1%
Na	< 0,75%	< 0,75%	< 1%
Ni	< 0,3%	-	<2%
Fe:Ni	-	≤ 7:1	-
Pb	-	< 0,5%	-
S	< 1%	< 1%	Offen
Zn	> 20%	< 1,5%	Offen

Hanewald berichtet über eine pyrometallurgische Verarbeitung von chrom-nickelhaltigen Schlämmen im Elektroofen, um Stahllegierungen zu erschmelzen⁷⁵. Für diesen Prozeß muß der Kupfer- und Phosphorgehalt im Einsatz begrenzt werden, da sonst eine Mischlegierung erzeugt wird.

1.1.4.3 Pyro-Hydrometallurgische Verwertungsverfahren

Die Nickelhütte Aue hat ein Verfahren zur Aufarbeitung von Hydroxidschlämmen entwickelt, das aus einer Kombination von pyro- und hydrometallurgischen Prozessen besteht. Die Aufarbeitung kann je nach Qualität für Ni-, Co-, Cu-, Zn- und Cr-haltige Galvanikrückstände erfolgen. In einem speziellen Schmelzprozeß werden gemischte Schlämme gemeinsam mit Schwefelverbindungen (Pyrit und Anhydrit) eingebracht. Die Schmelzbedingungen werden so eingestellt, daß Kupfer, Kobalt und Nickel zu Sulfid umgesetzt werden, die im Schmelzprozeß eine eigene Phase bilden und abgetrennt werden können. Die anderen Metalle, insbesondere Eisen und Chrom, werden in einer wasserunlöslichen Ofenschlacke eingeschmolzen. Cadmium, Zink und Blei verflüchtigen sich, werden in der Abgasreinigung abgeschieden und können als Rohstoff im Wälzprozeß eingesetzt werden. Kupfer-, Kobalt- und Nickelsulfid werden fein gemahlen und in einer Sauerstoffdrucklaugung zu Sulfat oxidiert. Die Trennung von Kupfer, Kobalt und Nickel erfolgt elektrolytisch. Das Verfahren hat den Vorteil, daß reine Kupfer- und Nickelhydroxidschlämme direkt in die hydrometallurgische Verfahrensstufe eingeschleust werden können. Nachteilig ist, daß das Chrom nicht verwertet, sondern verschlackt wird, und Zink nur als Vorprodukt für eine nachgeschaltete Verwertung anfällt. Diese Elemente sollten dann nicht die Hauptbestandteile des eingesetzten Schlammes sein^{14,45,72}.

Die vorgestellten Verfahren beschreiben die aktuelle Situation der Verwertungsmöglichkeiten von Galvanikschlämmen in bestehenden metallurgischen Anlagen. Theoretisch ließen sich somit alle derzeit anfallenden Kupfer-, Nickel-, Chrom-

und Zinkschlämme verwerten. In der Praxis ist das leider nicht der Fall^{14,45}. Die Zusammensetzung der Galvanikschlämme läßt sich in vielen Fällen, insbesondere in Mischgalvaniken, nicht gezielt einhalten - schließlich ist das Ziel einer Galvanik nicht die Herstellung eines Abwasserschlammes bestimmter Zusammensetzung, sondern die qualitativ einwandfreie Oberflächenbeschichtung unter Erfüllung bestimmter Kundenwünsche. So ist es in vielen Fällen wohl kaum möglich, einen Schlamm mit $>20\%$ Zn und $< 0,5\%$ Cr zu erzielen, da gerade das Verzinken in der Regel auch mit einer Chromatierung verbunden ist. Im Rahmen der Horden-Entmetallisierung fällt dann eine Lösung, und daraus resultierend auch ein entsprechender Schlamm mit Chrom- und Zinkgehalten an, der kaum die genannten Kriterien erfüllt⁷⁴.

Im Rahmen des Projektes „Vermeidung und Verwertung von Abfällen bei galvanischen und artverwandten Prozessen“ führte der Abfallentsorgungsverband AAV Nordrhein-Westfalen 1995 in 120 Galvanikunternehmen eine Befragung durch. Bei circa 50% der befragten Betriebe handelt sich um sogenannte Lohngalvaniken. Diese Betriebe verfügen in der Regel über eine breite Palette verschiedener Galvanisierverfahren, um flexibel auf Kundenwünsche reagieren zu können. Es fallen daher häufig Mischschlämme an. Bei den übrigen Betrieben handelt es sich um Industriegalvaniken. Die in diesen Betrieben galvanisierten Werkstücke stammen in der Regel aus der eigenen Produktion. 13 der befragten Industriegalvaniken übernehmen zusätzlich auch Lohnaufträge. Die Entsorgung z.B. der nordrhein-westfälischen Galvanikschlämme erfolgt überwiegend auf Deponien (83%). Der Anteil an Galvanikschlamm, der einer Verwertung zugeführt wird, ist mit weniger als einem Prozent vernachlässigbar gering, es handelt sich hier um nickel- und kupferhaltige Galvanikschlämme⁹.

1.2 Zielsetzung

Nach den bisher vorliegenden Kenntnissen ist festzustellen, daß Galvanikschlämme, sofern es sich nicht um Monoschlämme handelt, wegen ihrer Deponierung ein Problem darstellen, so daß eine Schlammaufarbeitung bzw. -verwertung ökologische und ökonomische Bedeutung hat. Bei einer thermischen Verarbeitung von Mischschlammern müssen folgende Ziele verfolgt werden¹¹:

- Anreicherung flüchtiger Metalle bzw. der Metallverbindungen in einem verwertbaren Flugstaub,
- Erzeugung einer verwertbaren oder inerten, d.h. eluationsbeständigen und deponierbaren Schlacke,
- Erzeugung eines verwertbaren Metallproduktes, Mischmetalles oder Steines zur Weiterverarbeitung.

In dieser Arbeit werden 11 Galvanikschlämme untersucht. Nach Charakterisierung der verschiedenen Galvanikschlämme durch chemische Analyse, Trocknung, Glühung, Dichtebestimmung und Kalzination als Vorbereitung für die Schmelzversuche stehen folgende Ziele an:

- Bestimmung der Umweltverträglichkeit der Schlacke durch Einschmelzen der Galvanikschlämme unter Zugabe verschiedener Zuschläge (Kalk, Quarz, Tonerde und Schwefelverbindungen). Feststellung der Eluierbarkeit der Schlacke in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Galvanikschlämme (Art und Menge von Elementen wie Chrom, Alkalien, Tonerde).
- Feststellung der Erzeugungsmöglichkeiten von DIN-Legierungen oder Vorlegierungen in Abhängigkeit von der Art des pyrometallurgischen Reaktors und der Zusammensetzung der Galvanikschlämme. Die Schlämme sollen so verarbeitet werden, daß Kupfer-Nickel-Legierungen ohne Chrom, Nickel-Chrom-Legierungen mit wenig Kupfer oder Ferrolegerungen ohne Kupfer erzeugt werden können.

2 Ausgangsmaterialien

Elf verschiedene Galvanikschlämme wurden untersucht. Für die pyrometallurgische Behandlung der Schlämme wurden Schlackenbildner und Reduktionsmittel zugegeben.

2.1 Vorbereitung und Charakterisierung der Schlämme

Jeder Schlamm wurde nach dem folgenden, in Bild 15 gezeigten Schema zur Versuchsdurchführung vorbereitet.

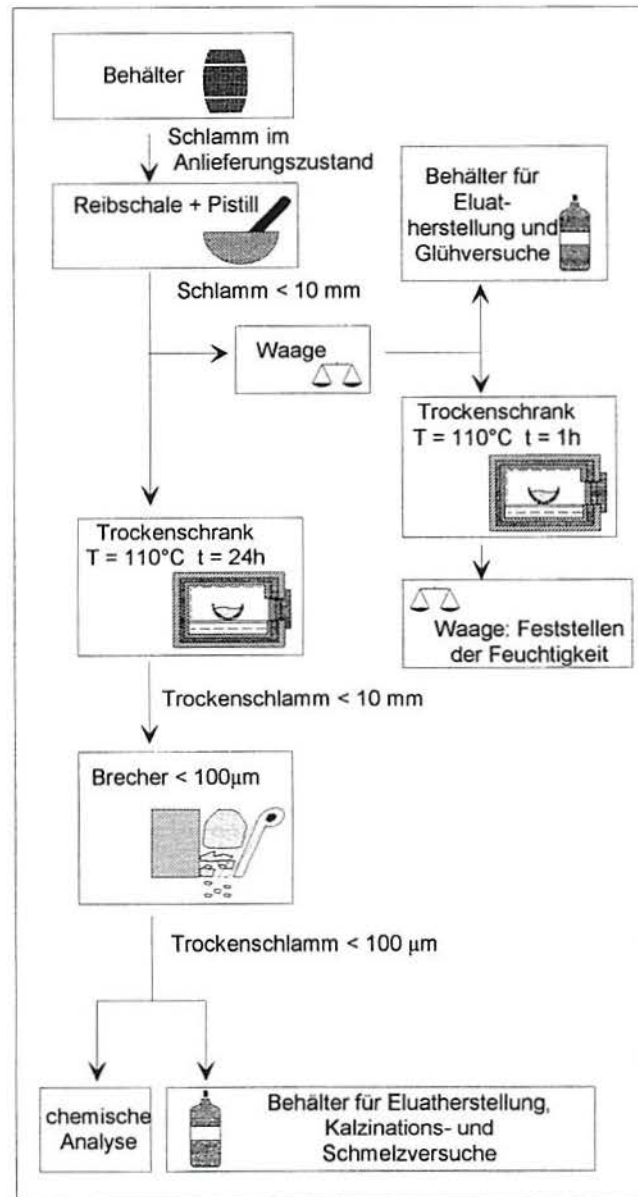


Bild 15: Übersicht der Vorbereitung der Galvanikschlamme.

Tabelle 8 zeigt eine Liste der eingesetzten Schlämme mit Datum der Anlieferung jedes Schlammes im Institut und der jeweils festgestellten Feuchtigkeit.

Tabelle 8: Eingesetzte Galvanikschlämme und Feuchtigkeitsgehalte der Schlämme im Anlieferungszustand.

Probe Nr.	Datum der Anlieferung	Feuchtigkeitsgehalte im Anlieferungszustand (%)
7100	30.04.1993	21,4
7200	30.04.1993	16,4
7300	1991	45,9
7400	1991	33,4
7500	25.02.1975	62,5
7600	19.02.1991	1,1
7700	07.07.1993	63,6
7800	10.12.1993	24,1
7900	18.02.1994	26,0
8000	18.02.1994	55,3
8100	25.03.1994	70,0

Tabelle 9 zeigt eine Übersicht der chemischen Analysen bereits getrockneter Schlämme. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß der Schlamm 7300 als Nickel-Schlamm anzusehen ist, und daß die pyrometallurgische Behandlung dieses Schlammes günstiger als der Behandlung anderer Schlämme sein wird. Die überwiegende Anzahl der Schlämme sind jedoch Mischschlämme, die sich sowohl bezüglich ihrer Inhaltsstoffe als auch deren Mengenverhältnissen zueinander grundsätzlich voneinander unterscheiden. Die Zusammensetzung hängt von den technischen Bedingungen in den Galvanisierbetrieben ab.

Tabelle 9: Übersicht eingesetzter Trockenschlämme (Angaben in Gew. %).

Elemente Oxide	Probe Nr.										
	7100	7200	7300	7400	7500	7600	7700	7800	7900	8000	8100
C	0,76	0,60	0,698	0,55	0,42	0,47	0,39	0,50	0,46	0,38	0,47
Cd	0,34	0,07	0,002	0,0015	0,002	<0,0001	0,001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0087
Cr	2,1	0,5	0,353	0,925	0,071	0,33	7,61	5,4	0,47	5,9	1,1
Cu	0,75	0,9	0,42	7,8	0,66	12,1	1,3	0,12	0,59	4,3	2,7
Fe	3,8	2,7	0,37	5,7	10,7	16,0	10,4	4,3	25,8	5,0	29,4
K	0,105	0,200	0,076	0,153	0,102	0,234	0,118	0,133	0,0876	0,083	0,072
Mn	0,25	1,4	0,014	0,056	0,149	0,111	0,028	0,052	0,217	0,317	0,442
Na	0,49	0,40	5,35	2,93	1,76	1,79	3,88	9,48	0,498	0,840	1,35
Ni	2,3	1,7	28,1	20,0	7,0	3,9	2,3	0,24	0,29	1,7	8,7
Pb	3,0	0,38	0,034	0,011	0,057	<0,0001	0,067	<0,0001	0,011	0,0536	0,088
S	0,061	0,074	0,049	0,039	0,030	0,045	0,213	0,515	9,40	6,15	0,917
Sn	0,10	0,08	<0,001	0,012	0,004	0,098	0,026	<0,001	<0,001	0,203	<0,001
Zn	4,5	2,0	0,22	0,15	4,5	9,2	0,68	21,1	0,39	0,46	4,78
Cl ⁻	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	4,24	<0,1	<0,1	2,21	1,98	4,32
NO ₃ ²⁻	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
PO ₄ ²⁻	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,6	3,1	5,0
Al ₂ O ₃	11,6	11,6	0,8	0,2	1,3	0,3	0,4	0,7	0,2	0,1	0,4
CaO	16,7	24,3	2,9	2,9	6,1	4,4	2,4	1,0	14,0	18,5	3,8
SiO ₂	3,3	17,3	1,2	11,8	34,4	6,5	14,2	4,9	1,2	2,2	3,2

Die folgende Tabelle 10 zeigt die Bezeichnungen der elf eingesetzten Galvanikschlammern nach den Ergebnissen der chemische Analyse (vgl. Tabelle 9). Die Konzentrationen der für eine einfache pyrometallurgische Verarbeitung hinderlichen Elemente sind ebenfalls aufgeführt.

Tabelle 10: Bezeichnungen der eingesetzten Galvanikschlammungen in Bezug auf die Hauptbestandteile

Probe Nr.	Galvanikschlamm- Bezeichnung	Konzentration der Störelemente
7100	Cu-Ni-Fe-haltiger	Cr = 2,1 Gew.%
7200	Cu-Ni-Fe-haltiger	Cr = 0,5 Gew.%
7300	Ni-haltiger	-
7400	Cu-Ni-Fe-haltiger	Cr = 0,9 Gew.%
7500	Cu-Ni-Fe-haltiger	Cr = 0,07 Gew.%
7600	Cu-Ni-Fe-haltiger	Cr = 0,3 Gew.%
7700	Ni-Cr-Fe-haltiger	Cu = 1,3 Gew.%
7800	Zn-Cr-Fe-haltiger	Cu = 0,1 Gew.%
7900	Fe-haltiger	Cu = 2,1 Gew.%
8000	Cu-Ni-Fe-haltiger	Cr = 5,9 Gew.%
8100	Cu-Ni-Fe-haltiger	Cr = 1,1 Gew.%

Die Schlämme wurden nach dem Wert ihres Metallgehaltes eingestuft und miteinander verglichen. Bild 16 zeigt, daß z.B. die Schlämme Nr. 7300 und 7400 aufgrund ihres Gehaltes an Nickel einen höheren Metallwert hätten, wenn der reine Verkaufswert des enthaltenen Metalls angesetzt werden würde. Die Berechnung wurde nach LME⁷⁶ durchgeführt.

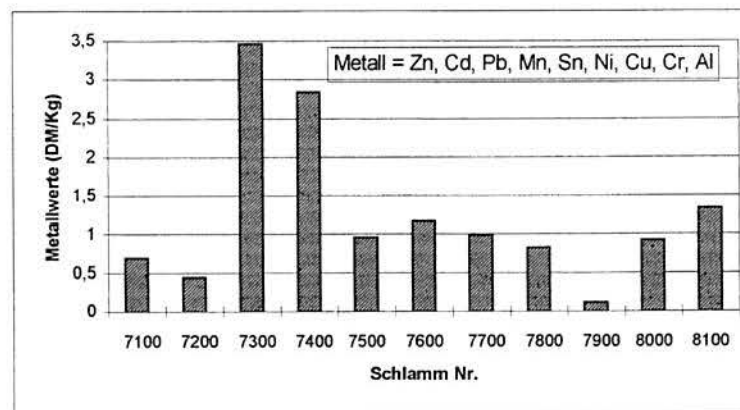


Bild 16: Metallwert der Trockenschlämme nach LME (28.12.1995).

2.2 Zuschlagstoffe zur Schmelzversuchen

Für die Einstellung flüssiger Schlacken wurden Schlackenbildner, die aus Pulvermischungen von Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , Fe , Fe_3O_4 (um die Bildung von FeO zu begünstigen) und CaSO_4 bestanden, eingesetzt. Die Berechnungen verschiedener Zusammensetzungen der Pulvermischungen erfolgten unter Berücksichtigung der aus dem Galvanikschlamm stammenden Al_2O_3 -, CaO -, SiO_2 -, FeO -, Cr_2O_3 - und Na_2O -Gehalte. Als Reduktionsmittel wurde pulverförmige Fettkohle ($d < 100 \mu\text{m}$) verwendet. Tabelle 11 zeigt die Beschreibung der Zuschlagstoffe.

Tabelle 11: Beschreibung der Zuschlagstoffe

	Hersteller	Reinheitsgrad
Al_2O_3	Riedel	Rein
CaO	Riedel	Rein
SiO_2	Merck	Reinst
Fe	Merck	zur Analyse
Fe_3O_4	Riedel	Reinst
CaSO_4	Merck	Reinst
C	Gramtoth	Reinst

3 Untersuchungen zur pyrometallurgischen Verwertung von Galvanikschlämmen

Die Galvanikschlämme wurden pyrometallurgisch behandelt. Elutionen sowohl mit den Schlämmen im Anlieferungszustand als auch den entstandenen Abprodukten der thermischen Behandlungen wurden durchgeführt, um festzustellen, welcher Deponieklasse die Reststoffe zuzuordnen sind. Bild 17 zeigt ein Schema der verwendeten Apparaturen.

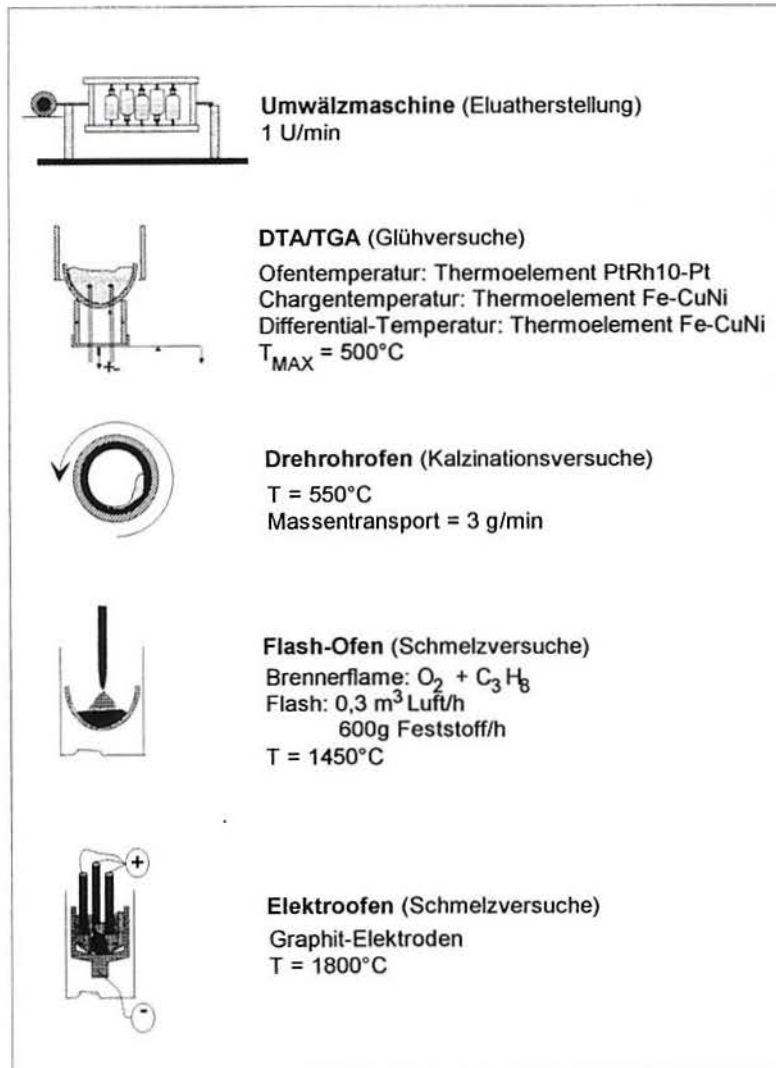


Bild 17: Schema der verwendeten Apparaturen.

3.1 Apparaturen

Die Galvanikschlämme wurden mit Hilfe der in den Abschnitten 3.1.1 bis 3.1.5 beschriebenen Anlagen untersucht, um Feuchtigkeitsgehalt, Glühverlust und Schmelzmöglichkeiten zu bestimmen.

3.1.1 DTA/TGA-Anlage

Nach der Vorbereitung (vgl. Bild 15, S. 44) wurde zur Bestimmung des Wassergehaltes der Galvanikschlämme eine Differential-Thermo-Analyse/Thermo-Gravimetrische-Analyse (DTA/TGA) Anlage verwendet.

Die DTA/TGA-Anlage besteht im wesentlichen aus einem Elektroofen, verbunden mit einer Waage. Im Bild 18 ist ein Schema der Anlage dargestellt.

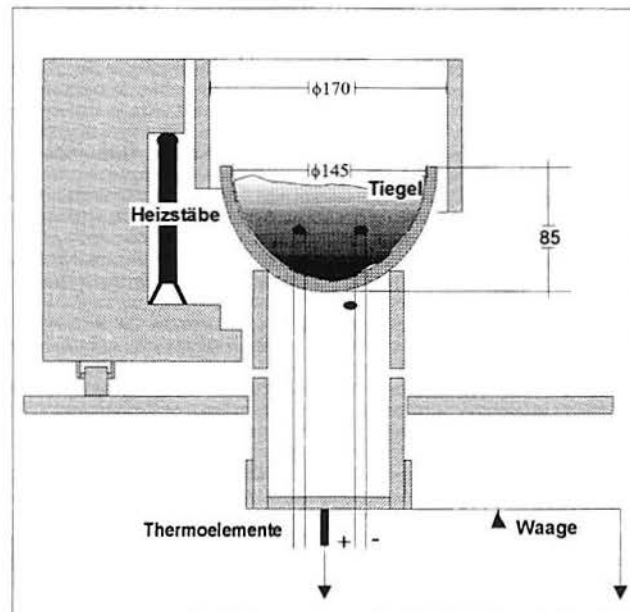


Bild 18: Schematische Darstellung der DTA/TGA-Anlage.

Der Ofen ist ein Widerstandsofen mit Heizelementen der Firma A. B. Kanthal, Schweden. Diese Heizelemente weisen einen elektrischen Widerstand von $0,021 \Omega$ im Kaltzustand und $0,25 \Omega$ im warmen Zustand auf. Bei einer Ofenspannung von 35 V entspricht das einer elektrischen Heizleistung von $4,9 \text{ kW}$, die ausreicht, um den Ofen in vier Stunden auf 1400°C aufzuheizen.

Drei Thermoelemente, die mit einem Rohr aus Aluminiumoxid geschützt sind, wurden verwendet. Eines davon ist ein PtRh10-Pt-Thermoelement zur Messung der Ofentemperatur, die anderen beiden Thermoelemente bestanden aus Eisen-Konstantan (Fe-CuNi) zur Messung der Chargentemperatur und der Differential-Temperatur ΔT . Der Massenverlust Δm wurde mittels einer Waage gemessen. Die drei verschiedenen Temperaturen (Ofen-, Chargen- und Differential-Temperatur) sowie der Massenverlust wurden auf einen Schreiber aufgezeichnet.

3.1.2 Drehrohrofen

Vor dem Einschmelzen des Galvanikschlammes wurde eine Kalzination im Drehrohrofen durchgeführt.

Der Labordrehrohrofen enthält ein hitzebeständiges Stahlrohr (Hersteller: Fa. Sandvik) mit folgenden Charakteristiken:

- Werkstoffnummer: 1.4749
- Kurzname: X18CrN28
- Abmessungen: $D_i = 80 \text{ mm}$; $D_a = 89 \text{ mm}$; $l = 1100 \text{ mm}$.

Der Reaktor wird von einem Wechselstrommotor angetrieben, die Ofendrehzahl ist in weiten Grenzen variierbar ($0,5 - 250 \text{ U/min}$). Im Ofen ist ein Thermoelement vorhanden (Ni-NiCr), das in einem Schutzrohr angebracht ist.

Der mittlere Teil des Ofens wird auf einer Länge von 650 mm durch einen Kanthal A1 Heizelement beheizt. Ein kleines Fenster aus Quarzglas am Ofenkopf ermöglicht die Beobachtung des Ofeninneren.

Als Dosiereinrichtung für den Feststoff dient eine Förderschnecke, die über einen Gleichstrommotor mit nachgeschaltetem Planetengetriebe angetrieben wird. Über der Schnecke befindet sich ein Vorratsbehälter. Der Massenstrom läßt sich über die Schneckengeschwindigkeit regulieren. Nach dem Durchlaufen des Ofens fallen die Partikel durch das Auslaufrohr in einen Auffangbehälter.

Eine schematische Darstellung des Kalzinationsofens ist in Bild 19 gegeben:

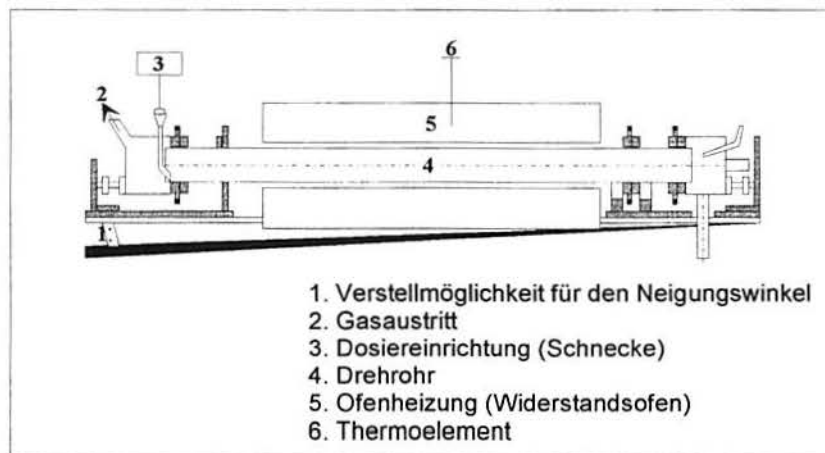


Bild 19: Schematische Darstellung des Drehrohrofens.

3.1.3 Elektrofen

Der Schlamm im Anlieferungszustand bzw. der kalzinierten Schlamm wurde in einem Elektrofen bzw. Flash-Ofen eingeschmolzen.

Die Versuchsanlage besteht im wesentlichen aus zwei Gerätegruppen: Gleichstromofen und Regelungsvorrichtung.

Zur Durchführung der Versuche ist wegen der Verflüssigung der entstehenden Phasen Schlacke und Metall eine Arbeitstemperatur von ca. 1400°C notwendig. Diese Temperatur wird in einem Elektrowiderstandsofen, der in Kapitel 3.1.1 (DTA/TGA-Anlage) beschrieben wurde, sowie durch Schlackenwiderstand Erhitzung, erzeugt. Die Ofentemperatur wird mittels eines PtRh10-Pt-Thermoelements gemessen, auf einem Schreiber aufgezeichnet und kann geregelt werden. Das Thermoelement ist mit einem Schutzrohr aus Aluminiumoxid verkleidet und dicht neben den Heizstäben des Ofens angebracht.

Der gewünschte Elektrodenabstand kann über entsprechende Regler und die Elektrodenbewegungseinheit präzise eingestellt werden. In dieser Untersuchung wurden Graphittiegel ($D_i = 140$ mm; Tiefe = 75 mm) mit eingeschrumpfter Bodenelektrode (ebenfalls aus Graphit) und drei ringförmig angeordneten, in vertikaler Richtung fahrbaren Graphit-Elektroden (je $D = 30$ mm; $h = 300$ mm) verwendet. Die Bodenelektrode war als Kathode, die drei absenkbaren Elektroden waren parallel und anodisch geschaltet. Durch einen Kurzschluß zwischen Kathode und Anode wird ein Lichtbogen gezündet, der die Schmelztemperatur für das einzusetzende Material liefert. Ein Gleichrichter sorgt für den nötigen Strom und die erforderliche Spannung für das Schmelzen. Die höchste Leistungsabgabe des Gleichrichters beträgt zwar 30 kW, jedoch soll die Ausgangsleistung bei kontinuierlichem Betrieb sicherheitshalber 25 kW nicht überschreiten. Die stufenlos regulierbaren Bereiche für Spannung und

Stromstärke liegen jeweils bei 0 bis 25 V und 0 bis 1200 A. In dieser Untersuchung erfolgt die Regulierung der Stromstärke bei konstanter Spannung (20 V) durch Einstellung des Elektrodenabstandes.

Abgase und Flugstäube wurden über eine Doppel-Teller-Filteranlage geleitet, aus der Flugstaubproben während der Versuche entnommen werden konnten. Das Abgassystem besteht im wesentlichen aus einer ringförmigen Absaughaube, Filtern aus Glasfaser (Sartorius SM 13.400), von denen Niederschlag abgeholt und analysiert wurde, und einer Vakuumpumpe.

Eine schematische Darstellung der Ofenanlage ist in Bild 20 gezeigt.

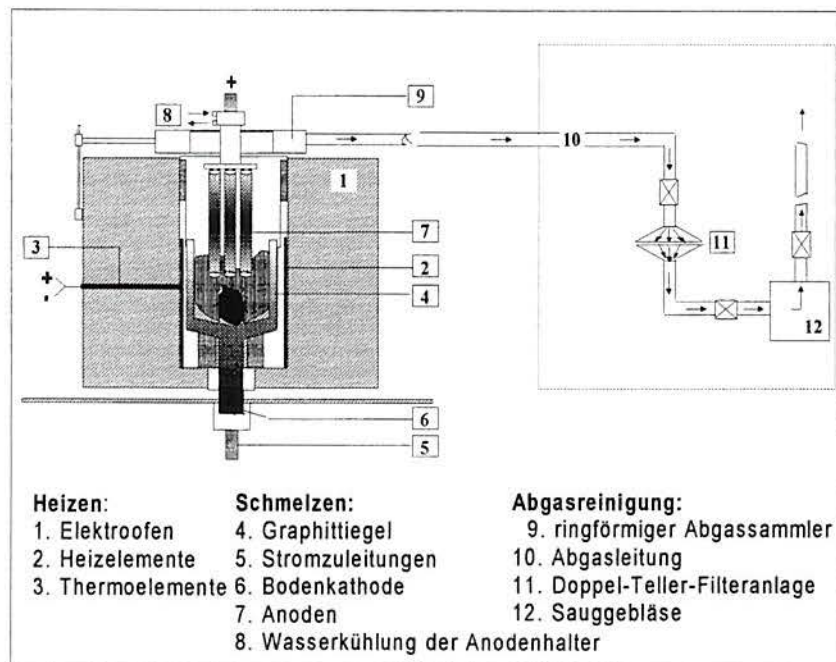


Bild 20: Schematische Darstellung des Elektroofens.

3.1.4 Flash-Ofen

Die Versuchsanlage besteht auch hier aus zwei Gerätegruppen: einen Elektrowiderstandsofen (beschrieben in Kapitel 3.1.1 - DTA/TGA-Anlage) und dem Aufblasreaktor. Die Versuche sind in zwei unterschiedliche Versuchsabschnitte zu unterteilen: Vorheizen mit dem Elektrowiderstandsofen und Schmelzen mit der Labortechnik des Aufblasens.

Wesentliches Element des Aufblasreaktors ist die Blaslanze mit Wasserkühlung. Der Brennerkopf der verwendeten Lanze bestand aus 10 ringförmig um eine zentrale Reaktionsgasdüse ($D = 3 \text{ mm}$) angeordneten Brenngasschächten. Das Aufblasen kann mit unterschiedlichen Oxidationspotentialen bzw. Sauerstoff-Brennstoff-Gemischen durchgeführt werden. Brenngas, Reaktionsgas und Höhe der Düse können unterschiedlich eingestellt werden. In dieser Untersuchung wurde das Brenngas auf $1,6 \text{ m}^3/\text{h}$ Sauerstoff und $0,45 \text{ m}^3/\text{h}$ Propan eingestellt, während das Reaktionsgemisch auf $0,3 \text{ m}^3/\text{h}$ Luft und ca. 60 g/h pulverförmigen Kohlenstoff eingestellt wurde. Die Reaktionsmischung, bestehend aus Luft und fester Charge (pulverförmig), wurde durch die zentrale Düse in den Tiegel eingeblasen. Der hier verwendete Tiegel bestand aus Alsint. Der Düsenmund des Brenners war 150 mm oberhalb des Tiegelbodens positioniert.

Als Dosierungsapparat für den Feststoff dient hier wie bei dem Drehrohrföfen eine Förderschnecke mit Vorratsbehälter. Der Massenstrom läßt sich über die Schneckengeschwindigkeit regulieren. Bei diesen Versuchen wurde sie zwischen 50 und 65 U/min eingestellt.

Zwei Thermoelemente (PtRh10-Pt) wurden verwendet, um die Ofen- und Tiegeltemperatur zu messen, die Werte wurden auf einem Schreiber aufgezeichnet.

Abgase und Flugstäube wurden über eine Filteranlage geleitet.

Bild 21 zeigt eine schematische Darstellung der Anlage:

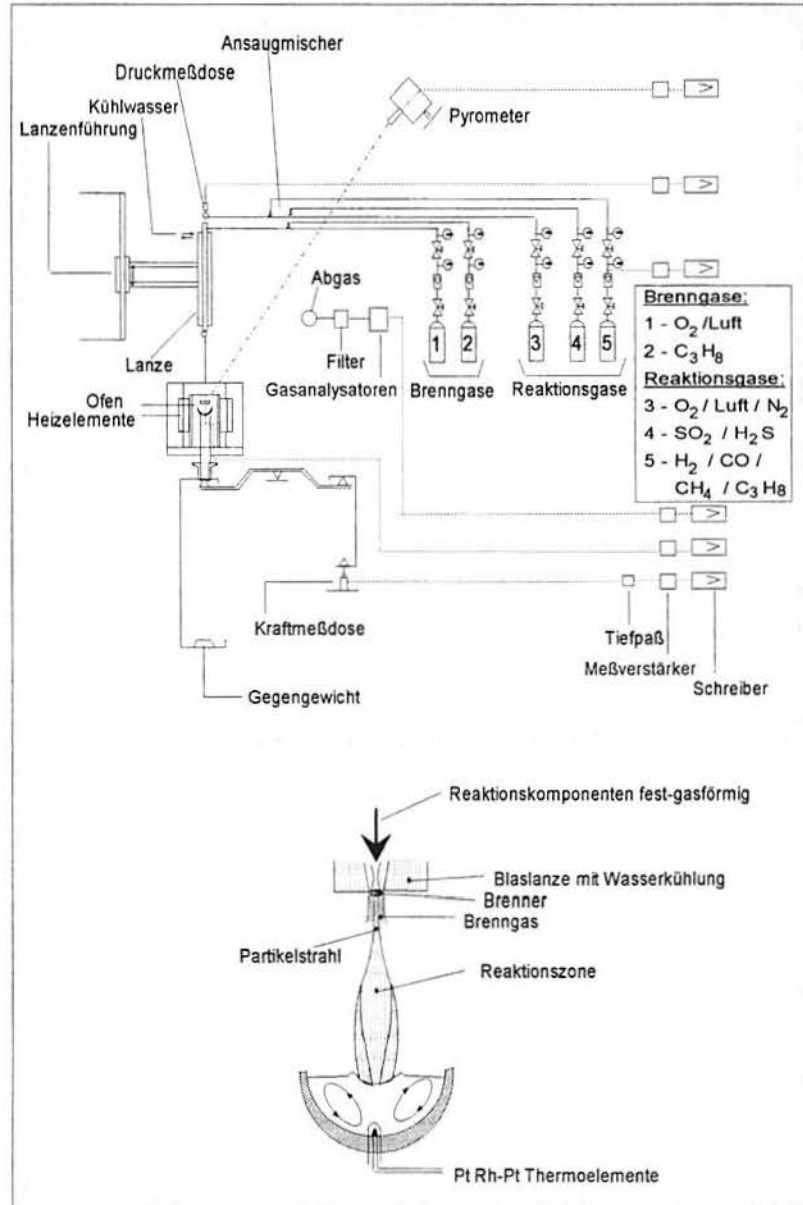


Bild 21: Schematische Darstellung des Flash-Ofens.

3.1.5 Umwälzmaschine

Die eingesetzte Umwälzmaschine kann pro Untersuchungsgang 2 x 5 Flaschen aufnehmen. Die Flaschen werden auf einer Kreisbahn von 36 cm Durchmesser (Abstand angetriebene Welle-Flaschenboden) um die Welle der Maschine angeordnet. Die Achsen der Flaschen stehen dabei senkrecht zu der angetriebenen Wellen, d.h. die Flaschen werden über den Flaschenkopf gedreht. Die Geschwindigkeit ist zwischen 0 - 100 U/min elektrisch einstellbar. Bei den Untersuchungen wurde die Geschwindigkeit 1 U/min gewählt.

3.2 Versuchsdurchführung

Nach der Vorbereitung (vgl. Bild 15, S. 44) wurde jeder Schlamm wie in Bild 22 schematisch gezeigt, verarbeitet.

Alle Produkte der thermischen Behandlung und der Eluierungsversuche wurden nach verschiedenen Methoden chemisch analysiert (vgl. Tabelle 12). Ein Aufschluß der Festprodukte wurde vor der chemische Analyse durchgeführt. Ein alkalischer Aufschluß mit Na_2O_2 für die Hauptelemente (Konzentration > 1%) und ein saurer Aufschluß mit HNO_3 , HCl , HF , HClO_4 für die Spurenelemente wurden durchgeführt.

Tabelle 12: Liste der eingesetzten analytischen Methoden.

Elemente	analytische Methode
Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, Si, Sn, Zn	Atomabsorptionsspektralanalyse
C, S	Infrarotspektroskopie
Cl^- , P, PO_4^{2-}	Gravimetrie - Photometrie
CN^- , NO_3^{2-}	Photometrie
SO_4^{2-}	Gravimetrie

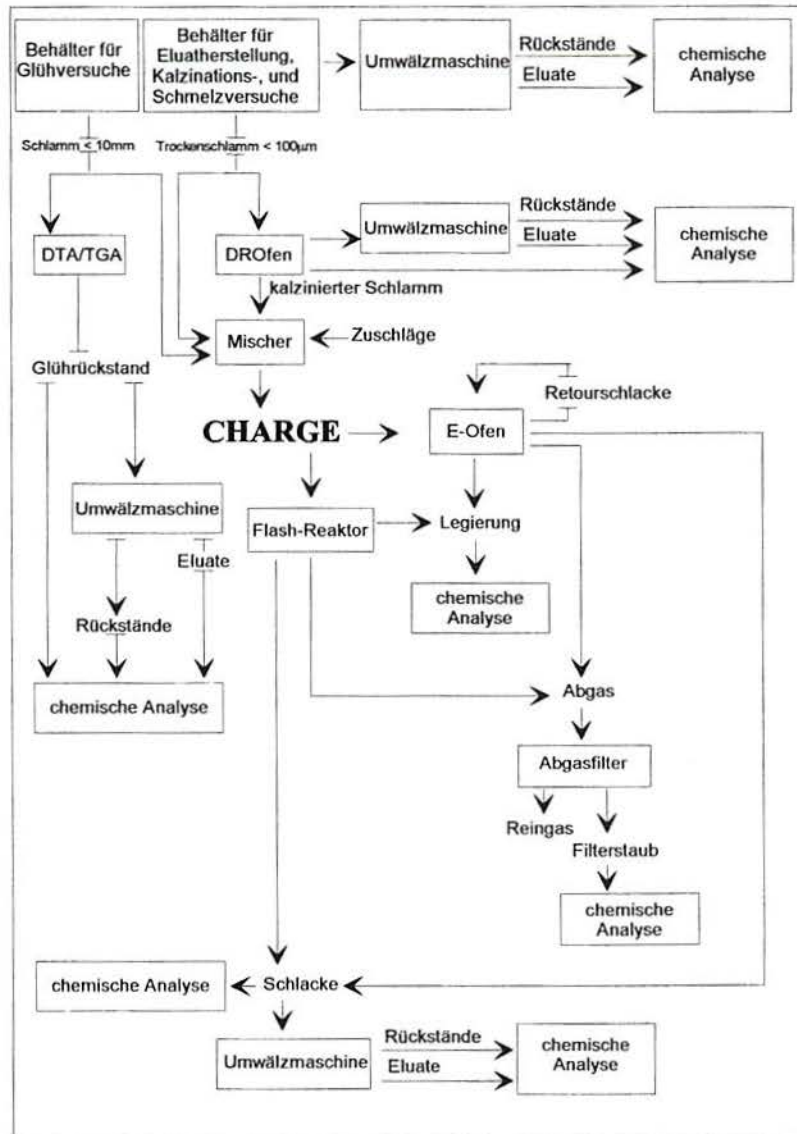


Bild 22: Schema der Versuchsdurchführung bei der Verarbeitung von Galvanikschlamm

3.2.1 Durchführung in der DTA/TGA-Anlage

Nach der Vorbereitung (vgl. Bild 15, S. 44) wurde der Schlamm in einer DTA/TGA-Anlage untersucht, um den Wassergehalt (Feuchte und Kristallwasser) sowie für spätere Untersuchungen die Temperatur, bei der der jeweilige Schlamm völlig wasserfrei ist, zu bestimmen.

Einsatzmaterial waren jeweils 400 g Schlamm im Anlieferungszustand mit Korngrößen $d < 10$ mm. Der Schlamm wurde in den kalten Tiegel (Alsint-Tiegel) chargiert. Der Ofen wurde geheizt und die Ofen-, Chargen- und Differential-Temperatur sowie der Massenverlust gemessen. Der Versuch wurde erst dann beendet, wenn das Gewicht unverändert blieb (maximal 12 Stunden, $T_{MAX} = 500^{\circ}C$). Bild 23 zeigt die Aufheizkurve der DTA/TGA-Anlage bei vier verschiedenen Versuchen.

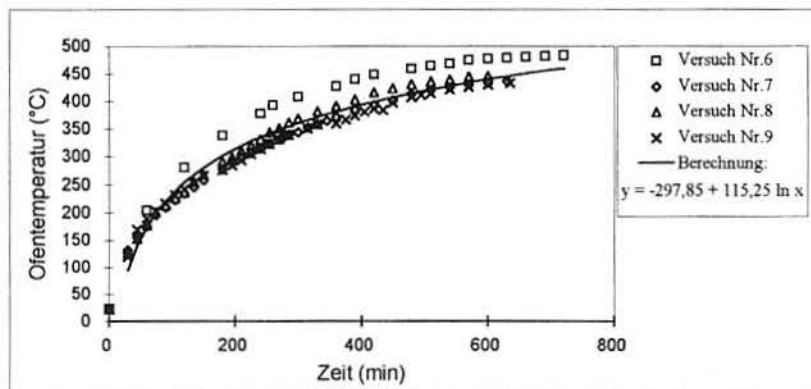


Bild 23: Erhitzen des Ofens - DTA/TGA-Anlage

Der Glührückstand wurde aus dem erkalteten Tiegel entnommen, ausgewogen und chemisch analysiert. Die chemische Zusammensetzung des Glührückstandes wurde als Konzentrationseinheiten [i] (Gew.%) gemessen. Um diese

Zusammensetzung mit der Komposition der Schlämme im Anlieferungszustand zu vergleichen, wurde Formel (1) verwendet:

$$X_m = \frac{\text{Metallmasse in Produkten (Gew.\%)}}{\text{Metallmasse in Einsatz (Gew.\%)}} \quad (1)$$

3.2.2 Durchführung im Drehrohrofen

Vor jedem Kalzinationsversuch wurde der Ofen auf die Kalzinationstemperatur ($T = 550^\circ\text{C}$) aufgeheizt. Diese Temperatur wurde anhand der Ergebnisse der DTA/TGA-Analysen ausgewählt (vgl. Bild 27, S. 71). Die Ofenneigung ($\beta = 4^\circ$) und die Ofendrehzahl ($n = 6 \text{ U/min}$) sowie die Schneckengeschwindigkeit ($n_s = 20 \text{ U/min}$) zum Dosieren des Feststoffes wurden konstant eingestellt.

Nachdem die Kalzinationstemperatur erreicht wurde, wurde der Ofen mit Trockenschlamm ($d < 100 \mu\text{m}$) beschickt. Diese Charge wurde vor dem Einsatz ausgewogen und die Dichte bestimmt. Die eingestellten Parameter (β , n , n_s) ergeben einen Massenstrom \dot{m} zwischen 2,8 und 5,0 g/min und eine Verweilzeit t von 8 bis 12 min.

Der kalzinierten Schlamm wurde in einem Auffangsbehälter gesammelt, nach dem Versuch ausgewogen und chemisch analysiert (Konzentration der Elemente [i] in kalzinierten Schlamm gemessen als Gew.%). Die Dichte des kalzinierten Schlammes wurde mittels eines Pyknometers bestimmt.

3.2.3 Durchführung beim Schmelzen

Das Schmelzen von Galvanikschlamm (im Anlieferungszustand oder kalzinierten) mit verschiedenen Zuschlägen erfolgte mit jeweils zuvor gewogener Charge (Korngröße $d < 100 \mu\text{m}$) entweder im Labor-Elektroofen oder Flash-Ofen.

Die Aufheizung des Ofens erstreckte sich über einem Zeitraum von vier Stunden, die automatische Temperatureinstellung erfolgte mittels eines programmierbaren Reglers bis auf 1400°C , erst danach begann der Schmelzversuch. Während des Versuches wurden Flugstaubproben von der Filteranlage entnommen, nach dem Versuch gewogen und chemisch analysiert.

Das erkaltete System, bestehend aus dem Tiegel mit Legierung und Schlacke, wurde gewogen, in der Werkstatt durch Brechen von Hand in Legierungs- und Schlackestücke zerlegt und jeweils ein Probestück entnommen, für die chemische Analyse fein gemahlen und zu Pulver $d < 100 \mu\text{m}$ abgesiebt. Zur Bestimmung der Dichte der Schlacke kam ein Pyknometer zum Einsatz. War die Legierung duktil, d.h., wenn sie nicht gemahlen werden konnte, wurden nach Reinigung mit einer Drahtbürste Bohrspäne für die Analyse hergestellt. Mit den Ergebnissen der chemischen Analyse (Konzentration der Elemente $[i]$ gemessen als Gew.%) und der Masse der Produktphasen Filterstaub, Schlacke und Legierung erfolgte die Berechnung der Metallverteilung auf diese drei Phasen, wobei die Verteilung "V" eines Elementes "i" auf eine Produktphase "r" (Filterstaub, Schlacke oder Legierung) nach der Formel (2) berechnet wurde, so daß die gesamte Masse der Produkte als 100 Gew.% anzusehen war.

$$V_{i,r}(\text{Gew.}\%) = \frac{m_{i,r}(\text{g})}{m_{i,t}(\text{g})} \times 100 \quad (2)$$

wobei:

$$\begin{aligned} m_{i,r}(\text{g}) &= \text{Masse eines Elementes "i" in einer Produktphase "r"} \\ m_{i,t}(\text{g}) &= m_{i,\text{FS}}(\text{g}) + m_{i,\text{SCH}}(\text{g}) + m_{i,\text{LEG}}(\text{g}) \end{aligned} \quad (3)$$

3.2.3.1 Durchführung im E-Ofen

Nach dem Aufheizen des Ofens wurde der Graphittiegel in den Ofenraum eingesetzt und die Bodenelektrode angeschlossen. Wenn der Tiegel nach ca. 20 min die vorgegebene Temperatur erreicht hatte, wurden die Elektroden bis dicht an den Tiegelboden heruntergefahren. Durch Kurzschluß entsteht ein Lichtbogen, der zunächst die Wärme für das Verflüssigen kleiner Chargemengen erzeugt. Die Zuführung der Charge (Gewicht zwischen 500 g und 1500 g) erfolgte langsam mittels eines Trichters in den Raum zwischen den Elektroden, das Schmelzen fand im Schlackenwiderstandsbetrieb statt. Das gesamte Einschmelzen dauerte 20 bis 30 min. Bild 24 zeigt als Beispiel den Ablauf von drei Schmelzversuchen, die mit dem Schlamm Nr. 7200 durchgeführt wurden. Der Koordinatenursprung im Bild ($t = 0$ min) entspricht dem Zeitpunkt des Einsetzens des Tiegels in den Ofenraum. Die Ofentemperatur sinkt dann schnell ab und fängt nach ca. 10 min wieder an zu steigen. Nach ca. 20 min ist die Temperatur höher als 1300°C, und es beginnt das Einschmelzen. Die Zusammensetzungen der Charge sind in der Tabelle Nr. 14 (S. 81) dargestellt.

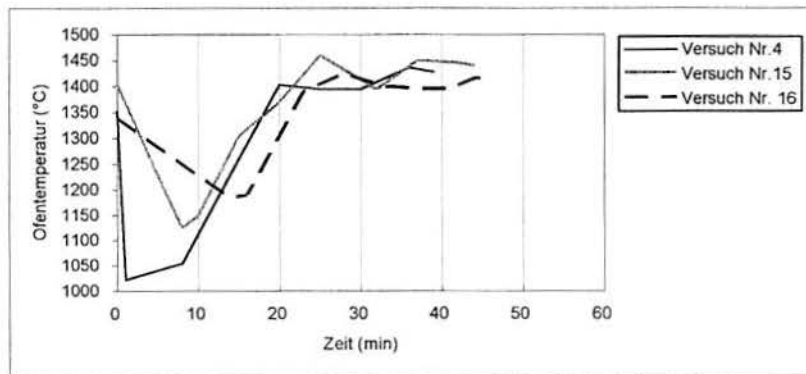


Bild 24: Verfahrenstechnischer Ablauf von E-Ofen-Versuchen mit dem Schlamm Nr. 7200

3.2.3.2 Durchführung im Flash-Ofen

Diese Versuche begannen mit dem Einsetzen des leeren Tiegels (Alsint-Tiegel) in den kalten Ofen. Nachdem der Ofen auf 1400°C vorgeheizt war, wurde die Brenngasflamme (1,6 m³/h Sauerstoff + 0,45 m³/h Propan) eingestellt, die Lanze eingefahren und danach die Reaktionsmischung, bestehend aus Luft (0,3 m³/h) und fester Charge (pulverförmig) durch die zentrale Düse in den Tiegel eingeblasen. Die eingestellte Schneckengeschwindigkeit ergab einen Massenstrom \dot{m} zwischen 10 und 17 g/min. Die eingeschmolzene Menge betrug jeweils 500 g bis 1000 g Probe, das Einschmelzen dauerte 60 bis 100 min. Bild 25 zeigt als Beispiel den Ablauf von einem Versuch, bei dem der Schlamm Nr. 7200 zum Einsatz kam. Das Bild zeigt die Vorheizphase des Ofens (bis 200 min) und das darauffolgende Einschmelzen. Die Zusammensetzungen der Chargen sind in der Tabelle Nr. 16 (S. 93) dargestellt.

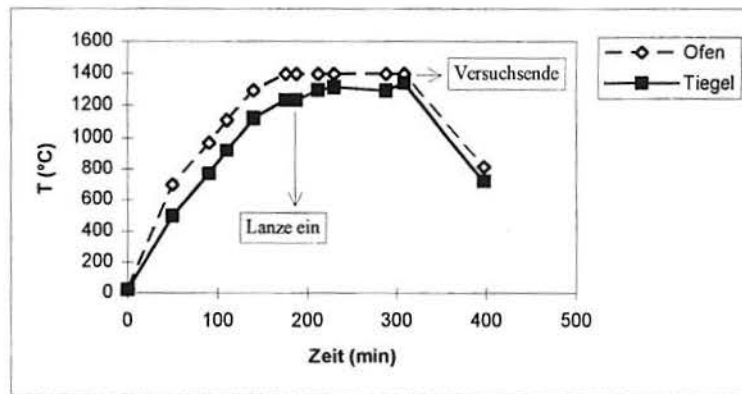


Bild 25: Verfahrenstechnischer Ablauf von Flash-Versuchen mit dem Schlamm Nr. 7200.

3.2.4 Durchführung der Eluierungsversuche

Eluierungsversuche nach DIN-Norm 38.414 - Teil 4³⁴ wurden mit allen festen Rückständen (Schlamm im Anlieferungszustand, Trockenschlamm, kalzinierten Schlamm und Schlacke) durchgeführt, um festzustellen, welcher Deponieklasse die Reststoffe in den jeweiligen Behandlungszuständen zuzuordnen sind. Zwei Eluierungsversuche mit zwei verschiedenen Schlacken (aus dem Flash- und E-Ofen) wurden auch nach brasilianischen Normen (NBR 10.005³⁷ und NBR 10.006³⁸) durchgeführt, um die Ergebnisse zu vergleichen.

Viele Versuchsparameter, wie z.B. Elutionsmittel, Versuchsdauer, Feststoff/Flüssig-Verhältnis, sind bei DIN- und NBR-Tests verschiedenen. In der Tabelle 13 ist ein Vergleich zu diesen Verfahren aufgeführt. Die Parameter der Eluierungsversuche sind den Tabellen 13, 18 (S. 100) und 30 (S. 108) zu entnehmen.

Tabelle 13: Vergleich der Elutionsbedingungen: DIN 38.414 - Teil 4³⁴
und NBR 10.005³⁷

Bedingungen	Eluierung nach DIN-Norm	Eluierung nach NBR-Norm
System	geschlossen	geschlossen
Elutionsmittel	destilliertes Wasser	destilliertes Wasser + Essigsäure
pH	freie pH-Wertbildung	pH = 5,0 ± 0,2
Elutionsdauer	24 Stunden, einmalige Auslaugung	24 bis 28 Stunden, einmalige Auslaugung
Feststoff/Flüssig-Verhältnis	1:10	1:16
Flaschengröße (ml)	2000	2000
Bewegung	Überkopfdrehung	Überkopfdrehung
Temperatur	Raumtemperatur	Raumtemperatur

3.2.4.1 Eluierung nach DIN-Norm

Parameter für die Elution waren die Durchführung bei Raumtemperatur in einer Weithalsflasche mit einem Nennvolumen von 2000 ml, eine Probemenge von 100g ($d < 10$ mm) und deren Versetzung mit 1000 ml destilliertem Wasser (Feststoff/Flüssig-Verhältnis "F" von 1:10). Die Flasche wurde dann langsam über Kopf (1 U/min) in der Umwälzmaschine gedreht, die Elutionsdauer betrug 24 Stunden. Nach Ablauf der Elutionsdauer erfolgte die Abtrennung des ungelösten Rückstandes durch Filtrieren (Porengröße 0,45µm) und die Bestimmung von Farbveränderungen im Eluat. Im Filtrat wurden der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit gemessen, das Eluat anschließend chemisch analysiert. Die Eluatwerte sind als Konzentrationseinheiten [i](mg/l) angegeben, im allgemein wird diese Einheit bei der Auswertung der Elution eines Stoffes entweder direkt verwendet, oder aber wie folgt umgerechnet:

$$\text{Mobilisierung (Gew.\%)} = \frac{[i]_{\text{ELUAT}} \text{ (mg/kg)}}{[i]_{\text{FESTSTOFF}} \text{ (mg/kg)}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{wobei:} \quad [i]_{\text{ELUAT}} \text{ (mg/kg)} = \frac{[i] \text{ (mg/l)}}{F \text{ (kg/l)}} \quad (5)$$

$$F = 1:10 = 100 \text{ g/l} = 0,1 \text{ kg/l} \quad (6)$$

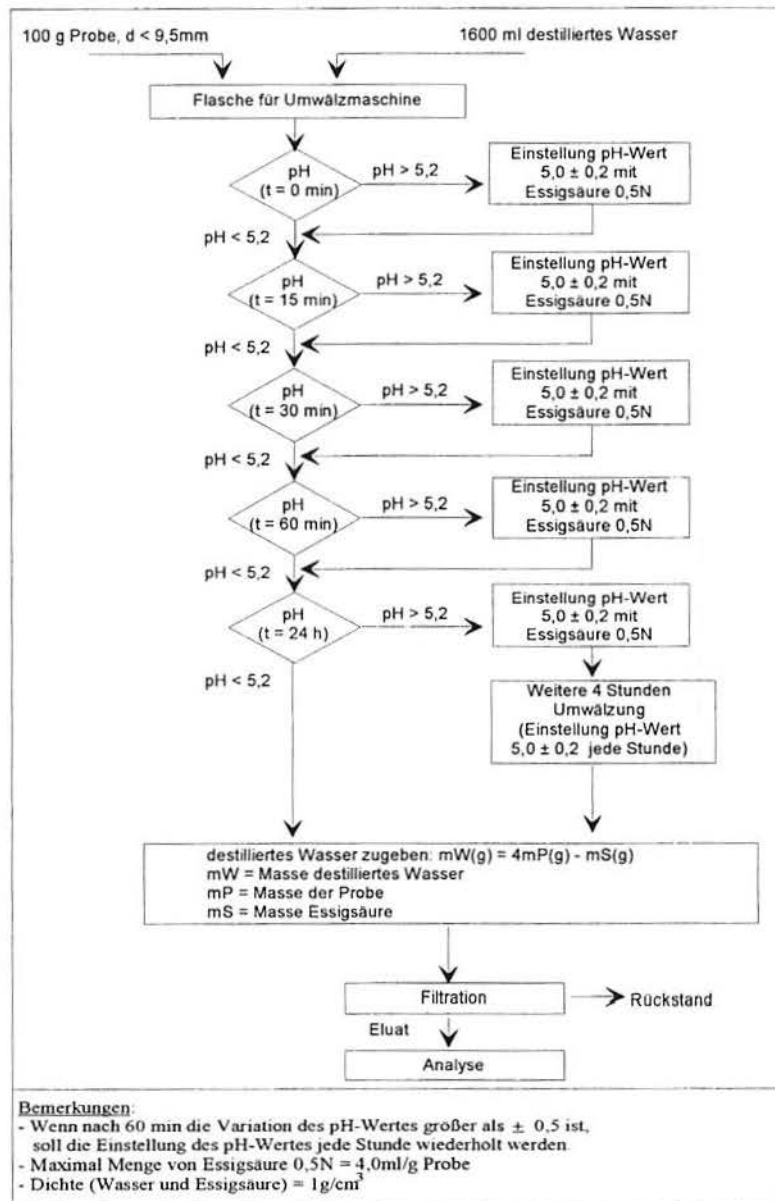
$$[i]_{\text{FESTSTOFF}} \text{ (mg/kg)} = [i] \text{ (Gew.\%)} \times 10.000 \quad (7)$$

Die Mobilisierung entspricht dem Anteil eines Elementes "i" im Feststoff, der in die Eluate überführt wird.

3.2.4.2 Eluierung nach brasilianischen Normen

Bild 26 zeigt die Versuchsdurchführung der Eluierungsversuche nach NBR 10005³⁷. Die Durchführung der Elution erfolgte bei Raumtemperatur in einer Weithalsflasche mit einem Nennvolumen von 2000 ml, gefüllt mit 100 g Probe ($d < 9,5 \text{ mm}$) und 1600 ml destilliertem Wasser (Feststoff/Flüssig-Verhältnis "F" von 1:16). Zur langsamen Bewegung der Flaschen (kopfüber, 1 U/min) kam ebenfalls die Umwälzmaschine zum Einsatz. Die Elutionsdauer betrug 28 Stunden. Nach der Filtration wurden der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit und eine eventuelle Einfärbung des Eluats notiert, sowie eine chemische Analyse der Eluat durchgeführt. Die Eluatwerte wurden als Konzentrationseinheiten [i] (mg/l) angegeben. Zum Vergleich dieser Zusammensetzung mit den Grenzwerten der brasilianischen Normen erfolgte eine Umrechnung nach Formel (8), wobei X_G die relative Über- bzw. Unterschreitung des Grenzwertes angibt:

$$X_G = \frac{\text{Metallkonzentration in Eluat (mg/l)}}{\text{Grenzwert (mg/l)}} \quad (8)$$

Bild 26: Versuchsdurchführung in Eluierungsversuchen nach NBR 10.005³⁷.

Mit derselben Schlacke wurden nach NBR 10.006³⁸ zwei Eluierungsversuche mit folgenden Parameter durchgeführt: 2000 ml Versuchsbehälter, gefüllt mit 250 g Schlacke ($d < 9,5$ mm) und 1000 ml destilliertem Wasser (Feststoff/Flüssig-Verhältnis "F" = 2,5:10), Kopfüberbewegung der Flasche für 5 min und zuletzt 7 Tage in Ruhe stehenlassen. Nach Abtrennung des ungelösten Rückstandes durch Filtrieren (Porengröße $0,45\mu\text{m}$) wurden im Filtrat der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit und eventuelle Farbveränderung notiert und zuletzt eine chemische Analyse des Filtrats vorgenommen.

4 Ergebnisse

Die Ergebnisse werden nachfolgend in der Reihenfolge der jeweils verwendeten Untersuchungsmethoden beschrieben.

4.1 Glühen in der DTA/TGA-Anlage

Während des Glühens verschiedener Schlämme wurden hauptsächlich Massenverluste und Temperaturverhältnisse ausgewertet.

Bild 27 zeigt als Beispiel den Ablauf von Versuch Nr. 9 (Schlamm Nr. 7500), die anderen Versuche hatten einen vergleichbaren Ablauf. Für einen Zeitraum von ca. 300 Minuten (5 Stunden) wurde die Chargentemperatur nahezu konstant zwischen 100 und 200°C gehalten. Die Ofentemperatur stieg in derselben Zeit. Die Differential-Temperatur ist dann in diesem Zeitbereich minimal (- 100°C) und der Massenverlust fast maximal.

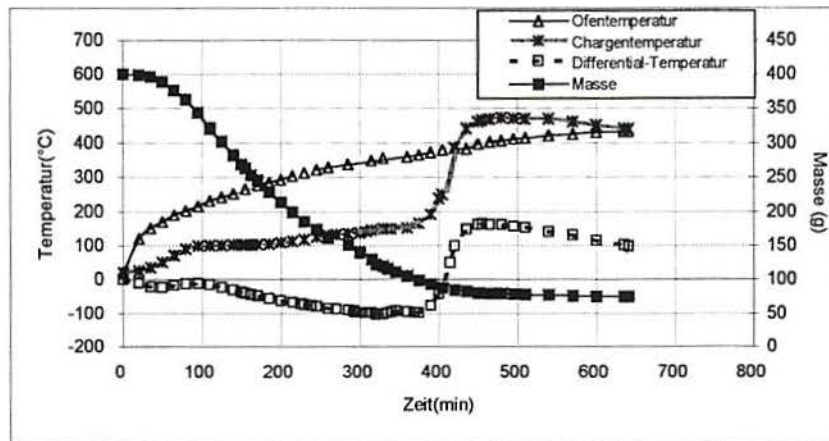


Bild 27: Verfahrenstechnischer Ablauf von Versuch Nr. 9 (Schlamm Nr. 7500) in der DTA/TGA-Anlage.

Nach dem Glühen der verschiedenen Schlämme wurden der Glühverlust (Δm_G) und die Temperatur (T_G), bei der dieser Verlust auftrat, bestimmt. Bild 28 zeigt diese Ergebnisse. Der größte Massenverlust (Δm_T) trat bei einer Chargentemperatur zwischen 100 und 200°C (T_T) auf. Dieser Massenverlust entspricht etwa dem Wassergehalt des jeweiligen Schlammes, der für jede Probe zuvor bestimmt wurde (Trockenschrank bei 110°C, Dauer 1 h). Der Massenverlust durch Entfernung Wassergehaltes ist auch im Bild 29 ersichtlich. Das Bild zeigt mit dem Beispiel des Schlammes Nr. 7100, daß die chemische Zusammensetzung des Glührückstandes vergleichbar mit der Zusammensetzung des Schlammes im Anlieferungszustand ist. Dieser Schlamm hatte einen Glühverlust von 48 Gew.%, und die Metallkonzentration in dem Glührückstand verdoppelt sich. D.h., der Glühverlust ist auf den Verlust von Kondensations-, Hydrat- und Kristallwasser zurückzuführen.

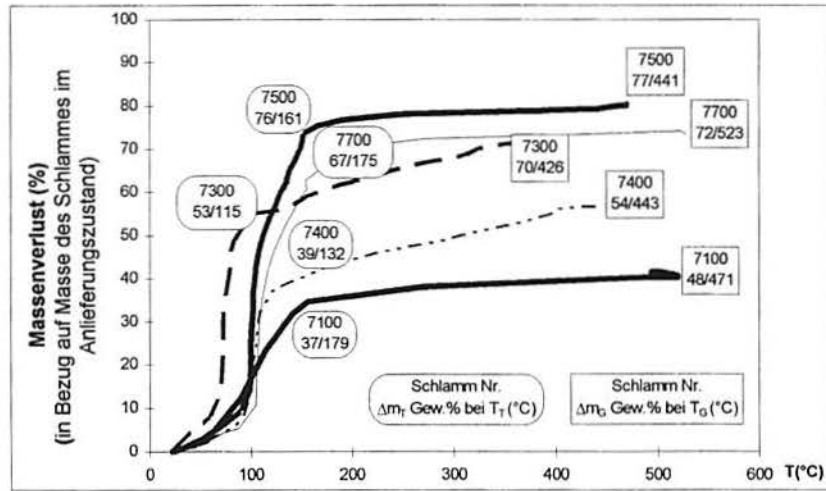


Bild 28: Massenverlust durch Glühen.

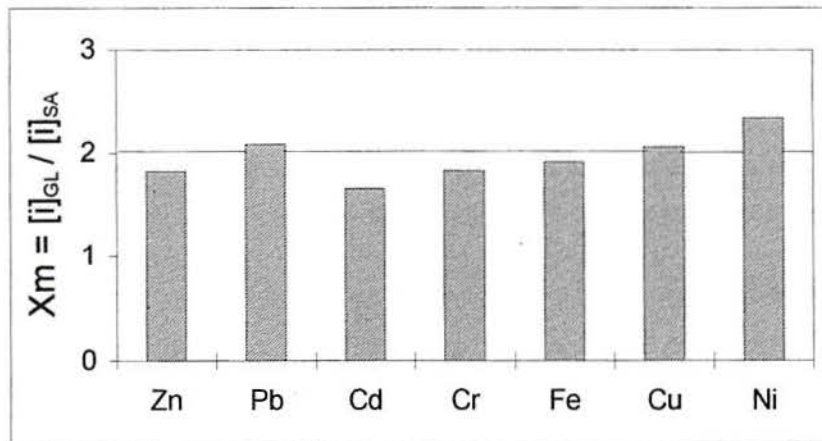


Bild 29: Verhältnis der jeweiligen Elementgehalten zwischen Glührückstand und Schlamm Nr. 7100 im Anlieferungszustand;
 $X_m = 1$: keine Veränderung;
 $X_m = 2$: entspricht dem jeweiligen Wasserverlust.

4.2 Kalzination im Drehrohrofen

Im Bild 30 sind neben den gemessenen Dichten der Schlämme als Vergleich auch die nach den jeweiligen Zusammensetzungen berechneten dargestellt. Für die Berechnungen wurden die Metalle in hydroxidischer (Trockenschlamm) bzw. oxidischer Form (kalzinierter Schlamm) angenommen⁷⁷. Das Bild zeigt für vier verschiedene Schlämme, daß die Kalzination eine Verringerung des Volumens bewirkt. Diese Verringerung ist auf den Wasserverlust (Kondenstions-, Hydrat- und Kristallwasser) sowie auf die höhere Dichte der Oxide im Vergleich mit der von Hydroxiden zurückzuführen. Werte der spezifischen Volumina der Schlämme 7300 und 7400 im Anlieferungszustand konnten aus Materialmangel nicht ermittelt werden.

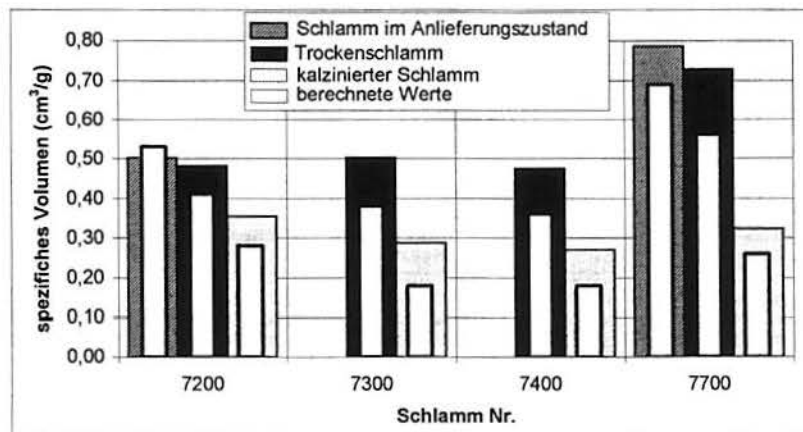


Bild 30: Abnahme des spezifischen Volumens bei der Kalzination von Galvanikschlämmen (Kalzinationstemperatur = 550°C).

Da die Kalzination eine Konzentrierung der Einsatzstoffe bewirkt, kann dieser Prozeß eine Vorbereitung für die hydrometallurgische Verarbeitung des Galvanikschlammes darstellen. Bild 31 zeigt am Beispiel des Schlammes Nr. 7700 einen Vergleich zwischen der chemischen Zusammensetzung des kalzinierten Schlammes und der des Trockenschlammes (Einsatz für den Drehrohrofen). Der Trockenschlamm wies durch die Kalzination einen Massenverlust von 39% auf, und die Metallkonzentration im kalzinierten Schlamm ist entsprechend um ca. 60% größer. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die anderen Schlämme festgestellt.

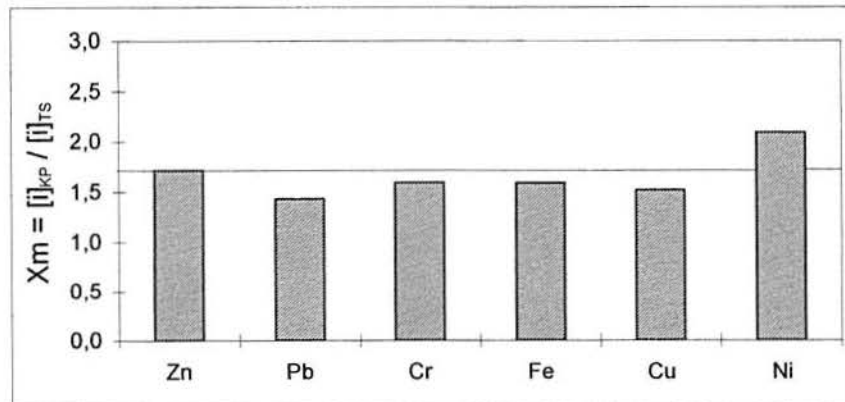


Bild 31: Verhältnis der jeweiligen Elementgehalten zwischen kalziniertem Schlamm und Trockenschlamm Nr.7700,
 $X_m = 1,0$: keine Veränderung;
 $X_m = 1,7$: entspricht dem jeweiligen Wasserverlust.

4.3 Schmelzen im E-Ofen

Die Ergebnisse des Schmelzens im E-Ofen werden nachfolgend auf der Basis von Einsatz und Produktmassen sowie der chemischen Zusammensetzung ausgewertet.

4.3.1 Massenverteilung

Bild 32 zeigt die Massenverteilung nach verschiedenen E-Ofen-Versuchen auf die drei Produktphasen Filterstaub, Schlacke und Legierung in Bezug auf die Einsatzmenge.

Bei den im Bild 32a dargestellten Versuchen bestand die Charge aus Schlamm im Anlieferungszustand mit Zuschlägen, im Bild 32b wurde kalzinierter Schlamm ebenfalls mit Zuschlägen eingesetzt. Es zeigt sich, daß beim Schmelzen ein großer Massenverlust auftrat. Wesentliche Ursachen für diesen Massenverlust sind auf die Chargierweise und, besonders im Bild 32a ersichtlich, den hohen Wassergehalt der aufgeführten Einsatzstoffe zurückzuführen. Da ein Teil der Charge (ca. 50% bei der Charge Schlamm im Anlieferungszustand und ca. 20% bei der Charge kalziniertes Schlamm) durch Verstaubung verloren gingen, dürfen die weißen Felder im Bild nicht als physikalischen Massenverlust interpretiert werden. Bild 33 zeigt als Beispiel die experimentelle Massenverteilung für zwei Schmelzversuche im E-Ofen sowie die theoretische Verteilung (ohne Verluste durch experimentelle Fehler).

Die Massenverteilung auf die drei Produktphasen hängt von der chemischen Zusammensetzung der Charge ab, d.h. von den verschiedenen Bestandteilen jedes Schlammes (verschiedene Mengen von Elementen, die sich besonders in der Schlacke, Legierung oder Filterstaub sammeln). Da die Charge im Schnitt jeweils zur Hälfte aus Galvanikschlamm (im Anlieferungszustand oder als kalzinierten Schlamm) und zugesetzten Schlackenbildnern bzw. Retourschlacke besteht, ist die Masse der Schlacke größer als die der anderen Phasen.

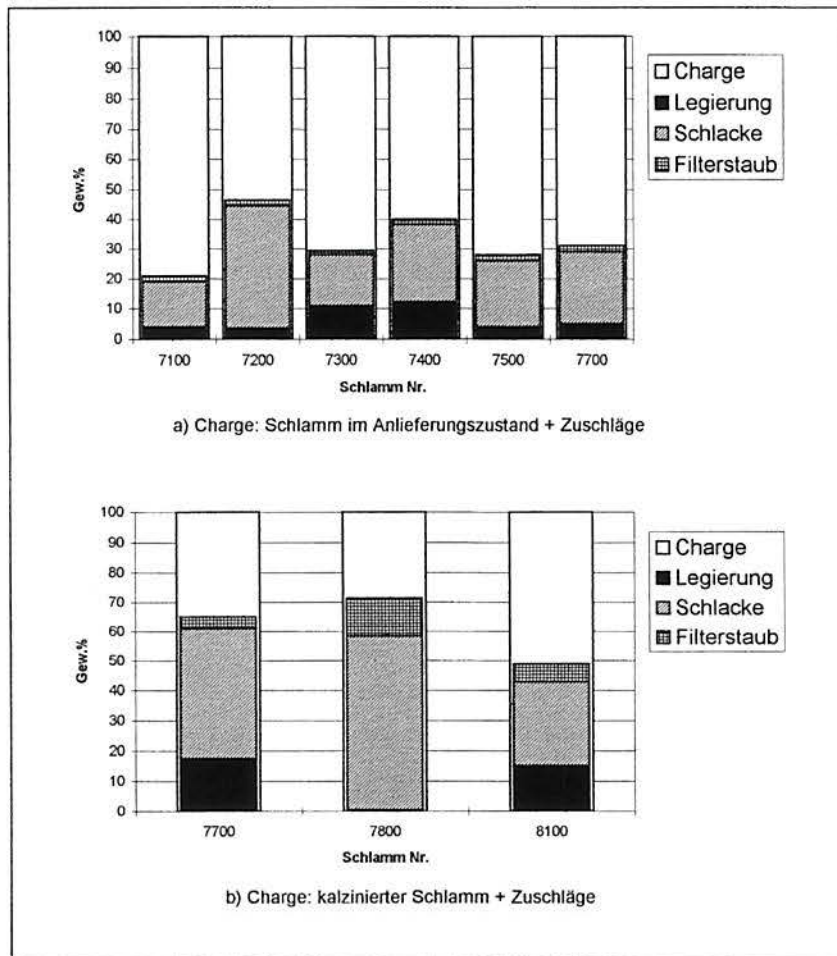


Bild 32: Massenverteilung beim Schmelzen von Galvanikschlämmen in E-Ofen.

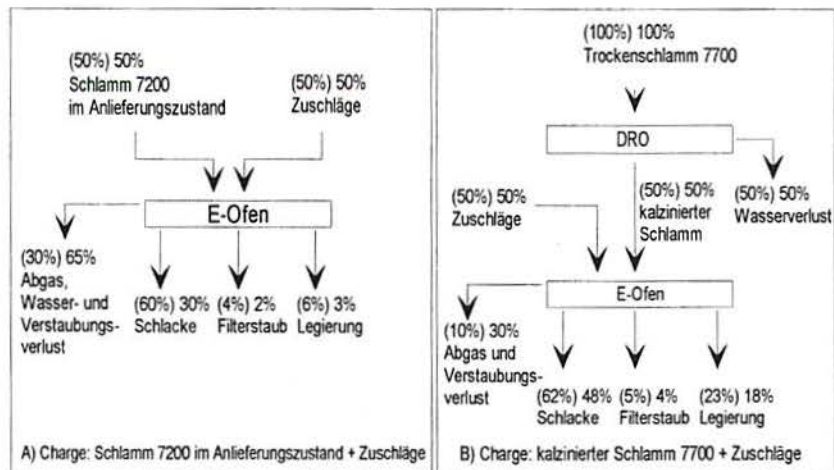


Bild 33: Massenverteilung bei zwei Schmelzversuchen im E-Ofen. In Klammer dargestellte Werte sind theoretisch berechnete Werte.

4.3.2 Metallverteilung

Die Betrachtung der Verteilung der wichtigsten Metalle auf die Produktphasen Filterstaub, Schlacke und Legierung zeigt, daß Zink, Blei und Cadmium sich überwiegend im Filterstaub sammeln, Aluminium und Silizium überwiegend verschlacken, während sich Mangan, Zinn, Chrom und Eisen unterschiedlich auf Schlacke und Legierung verteilen, und die Elemente Nickel und Kupfer überwiegend in der Legierung gesammelt werden. Diese Verteilungen sind im Bild 34 dargestellt und wurden nach Formel (2) (S. 63) berechnet.

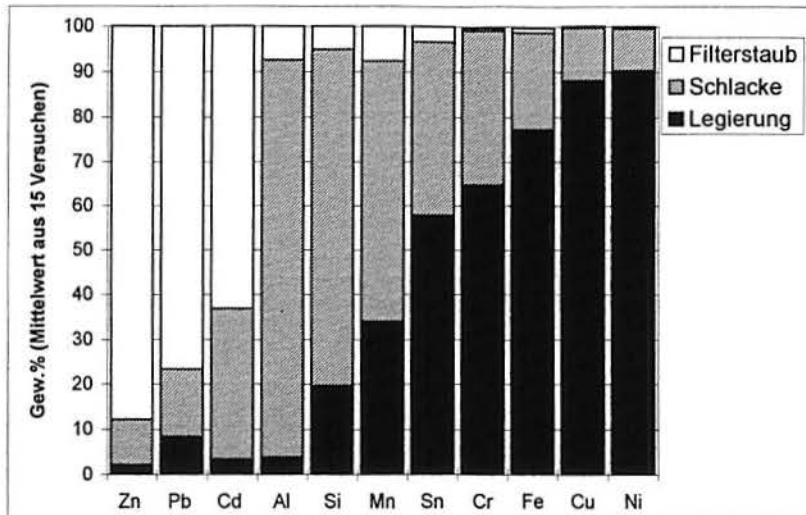


Bild 34: Metallverteilung (in Gew.%) auf die Produktphasen beim Schmelzen von Galvanikschlämmen im E-Ofen.

Diese Verteilung, die aus dem Mittelwert von 15 Versuchen gebildet wurde, ist nur als ungefähre Richtlinie für das Schmelzen von Galvanikschlämmen mit Zuschlägen von Schlackenbildnern, die eine saure Schlacke ergeben, im E-Ofen zu verstehen. Die unterschiedlichen Einsatzstoffe (Schlamm im Anlieferungszustand oder kalzinierter Schlamm) wiesen einen wesentlichen Einfluß auf die Verteilung der Elemente zwischen Schlacke und Legierung auf (vgl. Bild 37, S.84).

4.3.3 Filterstaub

Filterstäube wurden aus der Filteranlage entnommen, und die chemischen Zusammensetzungen aus zwei verschiedenen Versuchen sind im Bild 35 dargestellt.

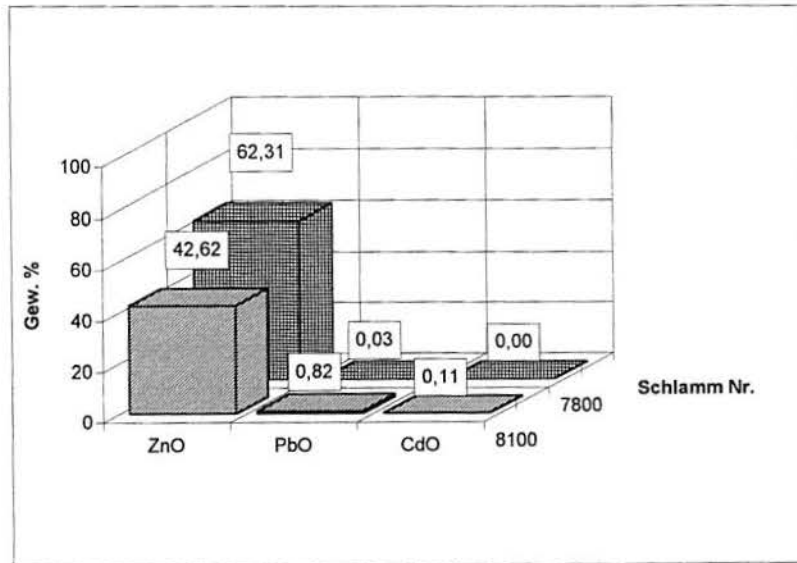


Bild 35: Chemische Zusammensetzung von Filterstäuben nach Schmelzen von Galvanikschlämmen im E-Ofen.

Bei dem Versuch mit Schlamm Nr. 7800 entstand ein Filterstaub mit 62 Gew.% ZnO. Dieser Schlamm stammt aus einer Verzinkungslinie und enthält bereits im Anlieferungszustand 21 Gew.% Zn. Hingegen enthält der Schlamm Nr. 8100 nur

4,8 Gew.% Zn im Anlieferungszustand und der erzeugte Filterstaub entsprechend 42,6 Gew.% ZnO. Die beiden Beispiele zeigen, daß wenn ein Schlamm mit verflüchtigen Bestandteilen geschmolzen wird, die Wiedergewinnung dieser Elemente über das Mischoxid möglich ist.

4.3.4 Schlacke

Tabelle 14 zeigt die Zusammensetzungen der Schlacken aller Versuche, die im E-Ofen durchgeführt wurden.

Um eine flüssige Schlacke zu erreichen wurden Schlackenbildner zugegeben. Die ersten zehn Versuche wurden mit Schlamm im Anlieferungszustand und weiteren 50 Gew.% Zuschlägen (10 Gew.% Al_2O_3 , 19 Gew.% CaO und 21 Gew.% SiO_2 bzw. 50% Retourschlacke) aber ohne Berücksichtigung des aus dem Schlamm stammenden Al_2O_3 , CaO, SiO_2 und FeO durchgeführt. Ziel war die Erzeugung einer flüssigen, anorthitähnlichen Schlacke mit ca. 20 Gew.% Al_2O_3 , ca. 38 Gew.% CaO und ca. 42 Gew.% SiO_2 . Bild 36 zeigt die chemische Zusammensetzung der erzeugten Schlacken als Mittelwert von 10 Versuchen. Die Standardabweichung bei den 10 Versuchen liegt bei ± 3 Gew. %. Bei allen diesen Versuchen liegt der Cr_2O_3 -Anteil in der Schlacke unter 2 Gew.%, bei 9 Versuchen sogar unter 1 Gew.%, wobei diese Werte unabhängig von dem Cr-Gehalt des Einsatzes sind (0,07 Gew.% bei Schlamm Nr. 7500 und 7,6 Gew.% bei Schlamm Nr. 7700).

Tabelle 14: Schlackenzusammensetzungen aus E-Ofen-Versuchen

Versuchs Nr.	Schlamm Nr.	Einsatzart	Einsatz- menge	Einsatz-Zusammensetzung in Bezug auf Schlackenbildner						Zuschläge					Berechnete Einsatzmischung				Erzeugte Schlacke							
				Gew. %						Σ	Gew. %					Gew. %				Gew. %						
				Al	Ca	Si	Fe	Cr	g		Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	FeO	CaSO ₄	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	FeO	C ₂ O ₃	Rest	
1	7100	Schlamm im Anlie- ferungs- zustand	50 (750)	2,5	9,5	1,2	3	1,5	750	10	19	21	-	-	20	38	42	-	19,5	30	40	0,6	0,4	9,5		
2	7200			2,6	14,5	6,8	2,2	0,4	750	10	19	21	-	-	-	-	-	-	-	16	33	41,5	0,5	0,2	8,8	
3									750	10	19	21	-	-	-	-	-	-	-	18	33	43	0,6	0,3	5,2	
4									750	10	19	21	-	-	-	-	-	-	-	18	32	41	0,6	0,3	8,1	
5									750	8,7	16,3	20,9	0,3	-	-	-	-	-	-	18	38	38	0,9	0,6	6,5	
6									750	8,7	16,3	20,9	0,3	-	-	-	-	-	-	17	36	38	0,8	0,5	7,8	
7	7300					0,2	2,1	0,6	0,4	0,4	750	10	19	21	-	-	-	-	-	-	22	32	38	0,8	0,2	7,9
8	7400					0,05	2,1	5,5	5,7	0,9	750	10	19	21	-	-	-	-	-	-	21	32	45	0,4	0,02	1,5
9	7500					0,3	4,4	16	10,7	0,07	750	10	19	21	-	-	-	-	-	-	23	23	46	0,9	0,2	6,9
10	7700					0,1	1,7	6,6	10,4	7,6	750	10	19	21	-	-	-	-	-	-	21	29	46	0,6	1,8	1,6
11	7800	katzinierter Schlamm	100 (520)	0,4	1	3,4	8,1	6,4	-	-	-	-	-	-	10	37	43	10	1,3	2,1	18,9	14,9	51,1	11,7		
12	7700		50 (450)	0,2	15,3	7,3	14,2	11	450	-	15	21	14	-	-	25	50	15	0,5	20,1	60,2	5,3	5,8	8,1		
13			50 (450)						450	-	6	19	14	11	-	-	-	-	0,6	19,5	58,5	6,8	5,9	8,7		
14			50 (200)						200	-	6	19	14	11	-	-	-	-	0,4	20,8	62,9	4,8	4,4	6,7		
15	8100		60 (500)	0,1	2,7	1,5	29,4	1,1	340	-	-	10	-	30	-	30	30	30	0,3	39	25,7	16,6	9	9,4		

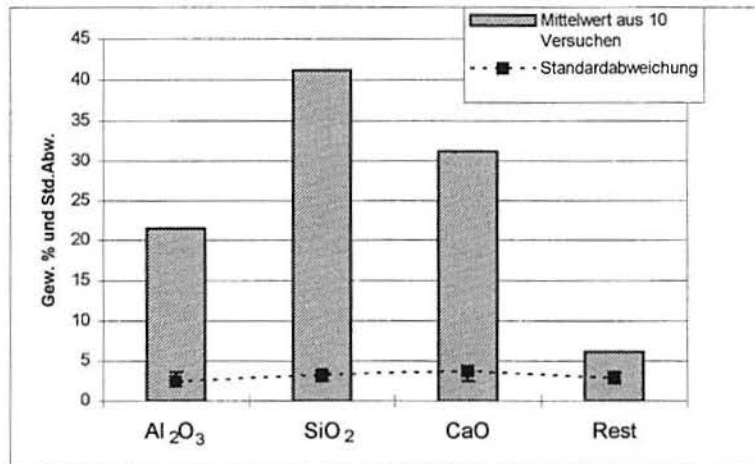


Bild 36: Schlackenzusammensetzung bei Versuchen mit Einsatz aus Schlämmen im Anlieferungszustand und 50% Schlackenbildnern.

Die folgenden fünf Versuche wurden mit kalzinierten Schlämmen und Zuschlägen durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurden die Zuschläge unter Berücksichtigung des aus dem kalzinierten Schlamm stammenden Al₂O₃, CaO, SiO₂ und FeO zusammengesetzt. Die Schlämme enthielten nur wenig Aluminium, die berechnete Einsatzmischung war eine Schlacke des Systems FeO-CaO-SiO₂.

Der erste Versuch dieser Reihe (Versuch Nr. 11) wurde mit dem kalzinierten Schlamm Nr. 7800 durchgeführt. Die Berechnung der Elementverteilung hat gezeigt, daß dieser Schlamm bereits ausreichend Schlackenbildner in seiner Zusammensetzung enthielt, so daß auch ohne Zuschläge eine Schlacke des Systems Al₂O₃-CaO-SiO₂ mit 10 Gew.% FeO erwartet werden konnte. Beim Versuch zeigte sich dann jedoch, daß die Schlacke nicht flüssig wurde. Die chemische Analyse der Schlacke ergab einen Gehalt von 51,1 Gew.% Cr₂O₃,

hingegen enthielt des kalzinierten Schlammes nur 6,4 Gew.% Cr. Da der Versuch Nr. 10 mit dem Schlamm Nr. 7700 im Anlieferungszustand (7,6 Gew.% Cr) eine flüssige Schlacke mit nur 1,8 Gew.% Cr ergeben hat, wurde hier eine unterschiedliche Chrom-Verteilung zwischen Schlacke und Legierung festgestellt.

Diese unterschiedliche Chrom-Verteilung könnte in der verschiedenen Art des Einsatzes (Schlamm im Anlieferungszustand oder kalziniertes) liegen. Um diese Möglichkeit zu überprüfen, wurde ein Versuch mit dem kalzinierten Schlamm Nr. 7700 durchgeführt (Versuch Nr. 12). Dieses Mal wurden Zuschläge zugegeben, um eine Verdünnung des Chroms in der Schlacke zu erreichen. D.h., die Berechnung der Schlackenbildner wurde mit Berücksichtigung der kalzinierten Schlamm-Zusammensetzung durchgeführt, aber die Menge der Zuschläge wurde so berechnet, daß der Cr_2O_3 -Anteil in der Schlacke weniger als 10 Gew.% erreicht. Der Versuch wurde dann mit 50 Gew.% kalzinierten Schlamm Nr. 7700 und 50 Gew.% Zuschlägen (15 Gew.% CaO , 21 Gew.% SiO_2 und 14 Gew.% FeO) durchgeführt. Die berechnete Einsatzmischung war eine wollastonitähnliche Schlacke. Die Ergebnisse zeigen eine Schlacke mit 5,8 Gew.% Cr_2O_3 .

Es ist ersichtlich, daß es Unterschiede in der Cr-Verteilung zwischen Legierung und Schlacke gibt, wenn der Versuch mit Schlamm im Anlieferungszustand oder kalzinierten Schlamm durchgeführt wird.

Bei einem Versuch im E-Ofen war zu erwarten, daß Chrom wegen der starken Reduktionskraft des Systems überwiegend in der Legierung konzentriert wird. Die entsprechende Chrom-Verteilung auf die Legierung für verschiedene Schlämme ist in Bild 37 dargestellt. Es zeigt sich, daß Chrom überwiegend in der Legierung gesammelt wird, wenn als Einsatz Schlamm im Anlieferungszustand verwendet wird. Dagegen wird Chrom überwiegend in die Schlacke überführt, wenn der Einsatz kalziniertes Schlamm ist.

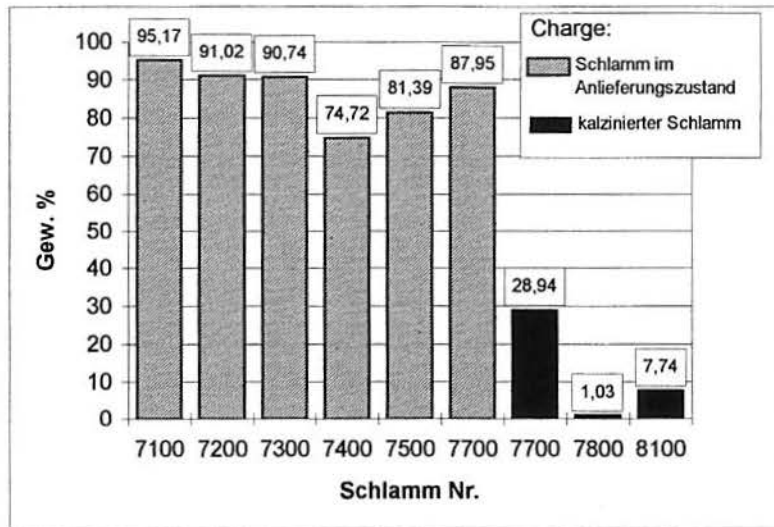


Bild 37: Verteilung von Cr auf die Legierung beim Schmelzen im E-Ofen.

Zudem war der FeO-Gehalt der Schlacke geringer als erwartet (ca. 5 Gew. % tatsächlich gegenüber 15 Gew. % FeO erwartet). Als Zuschläge wurden metallisches Fe und Fe_3O_4 zugegeben, um die Bildung von FeO zu begünstigen. Die Ergebnisse zeigen, daß Fe teilweise direkt in der Legierung gesammelt wurde.

Weitere zwei Versuche mit dem kalzinierten Schlamm Nr. 7700 und ein Versuch mit dem kalzinierten Schlamm Nr. 8100 wurden durchgeführt. Als Zuschläge wurden CaO , SiO_2 , FeO und CaSO_4 in Abhängigkeit von der kalzinierten Schlamm-Zusammensetzung zugegeben. Auch hier wurde eine Verdünnung des Chroms in der Schlacke angestrebt. Ziel war die Erzeugung einer wollastonitähnlichen (kalziniertes Schlamm 7700) bzw. olivinähnlichen (kalziniertes Schlamm 8100) Schlacke und einer Sulfidphase mit den edleren Metallen. Die Ergebnisse der drei Versuche mit kalzinierten Schlamm Nr. 7700 (Versuchs-Nr. 12 bis 14) sind ähnlich, d.h. die Zugabe von CaSO_4 ergab keinen

großen Unterschied in den Ergebnissen, da keine Steinphase entstand. Vermutlich war die Einsatzmenge von CaSO_4 zu klein, um die Bildung von einer Steinphase zu begünstigen. Außerdem ist die Verbindung CaSO_4 sehr hygroskopisch. Beim Erhitzen der in die Nähe der Elektroden zugegebenen Charge fand durch Freisetzen von Wasserdampf eine Verstaubung statt, die zu deutlichen Verlusten über den Flugstaub führte. Bild 38 zeigt die Schlackenzusammensetzung der zweiten Reihe der Versuche (Einsatz: kalzinierter Schlamm). Für den Schlamm Nr. 7700 wurde der Mittelwert berechnet (Versuchs-Nr. 12 bis 14). Die Standardabweichung bei den drei Versuchen liegt bei ± 1 Gew.-%.

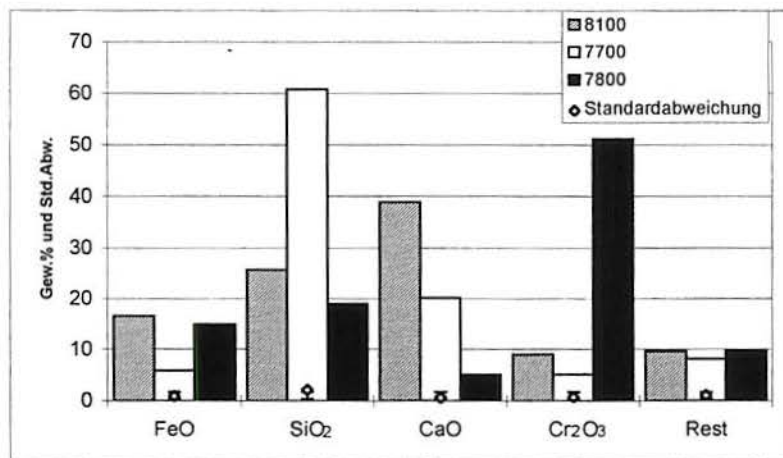


Bild 38: Schlackenzusammensetzung bei Versuchen mit Einsatz aus kalzinierten Schlamm.

Die Ergebnisse der Dichtemessungen und der nach den entsprechenden Zusammensetzungen berechneten Dichten sind im Bild 39 dargestellt. Es wird deutlich, daß eine Verschlackung der Schlämme eine Volumenverringering bewirkt. Diese Verringerung ist auf den Wasserverlust sowie auf die höhere Dichte der Oxide (Schlacke) im Vergleich mit der der Hydroxide (Trockenschlamm) zurückzuführen.

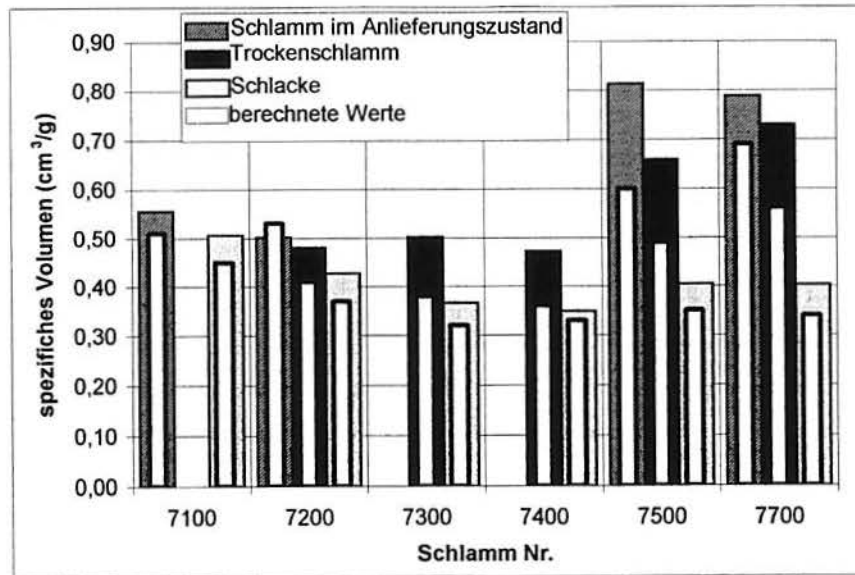


Bild 39: Abnahme des spezifischen Volumens beim Schmelzen von Galvanikschlämmen.

4.3.5 Legierung

Tabelle 15 zeigt die chemische Zusammensetzung der erzeugten Legierungen. Die Zusammensetzung hängt von der chemischen Zusammensetzung der Charge (Schlämme und Zuschläge) ab.

Aus der Tabelle 15 geht hervor, daß die überwiegende Anzahl der Legierungen Ferrolegierungen sind, aber der Kupfer-Anteil ist zu groß, um eine direkte Verwendung zu finden. D.h., die so gewonnenen Legierungen müssen weiterverarbeitet werden, um für eine Verwendung geeignet zu sein.

Tabelle 15: Legierungszusammensetzungen aus E-Ofen-Versuchen.

Versuchs-Nr.	Schlamm Nr.	Gew. %							
		Ni	Cu	Fe	Cr	Sn	Mn	Si	Σ
1	7100	17,30	3,49	22,90	13,00	0,004	0,698	30,60	87,99
2	7200	17,20	8,77	26,80	5,65	0,743	6,100	20,50	85,76
3		18,00	6,00	30,90	6,18	0,287	5,190	17,80	84,36
4		16,80	8,47	22,60	6,01	0,422	6,960	27,20	88,46
5		20,90	10,50	26,80	6,56	0,593	6,430	20,30	92,08
6		20,40	9,30	27,20	6,32	0,459	6,230	20,50	90,41
Mittelwert		18,66	8,61	26,86	6,14	0,50	6,182	21,26	88,21
Standardabweichung		1,68	1,48	2,63	0,31	0,16	0,576	3,14	2,85
7	7300	57,50	1,24	0,70	4,87	0,010	0,004	19,16	83,48
8	7400	38,30	14,10	10,40	5,64	0,016	0,053	19,10	87,61
9	7500	19,10	0,16	30,60	2,54	0,010	0,165	28,00	80,58
10	7700	7,87	2,44	28,40	23,70	0,010	0,035	27,90	90,36
11	7800	2,25	0,98	41,14	27,80	0,010	0,050	2,56	74,79
12	7700	10,50	1,93	70,90	5,20	0,006	0,010	4,35	92,90
13		9,19	2,21	70,70	6,73	0,015	0,012	4,86	93,72
14		12,20	1,86	71,30	4,94	0,001	0,010	3,23	93,54
Mittelwert		10,63	2,00	70,97	5,62	0,01	0,01	4,15	93,38
Standardabweichung		1,23	0,15	0,25	0,79	0,01	0,00	0,68	0,35
15	8100	16,64	11,80	54,13	0,47	0,010	0,150	0,04	83,24

Der Vergleich zwischen fünf Versuchen mit dem Schlamm Nr. 7200 (Versuchs-Nr. 2 bis 6) zeigt, daß eine Legierung NiCuFe mit 6% Cr erzeugt werden kann, die Standardabweichungen zwischen den Werten sind allerdings nicht immer klein.

Bei den Versuchen mit dem Schlamm Nr. 7700 (Versuchs Nr.-10 und 12 bis 14) ist ersichtlich, daß die Legierung aus dem Einsatz "Schlamm im Anlieferungszustand" viel Chrom (23,7 Gew.%) enthält. Hingegen ist der Cr-Gehalt in der Legierung aus dem Einsatz "kalzinierter Schlamm" viel geringer (zwischen 5 und 6,7 Gew. %). Bei Einsatz von kalzinierten Schlämmen, wobei das Chrom im Drehrohfen weitgehend oxidiert wurde, findet sich Chrom weitgehend in der Schlacke.

4.4 Schmelzen im Flash-Ofen

Die Ergebnisse des Schmelzens im Flash-Ofen werden nachfolgend wie bei dem Schmelzen im E-Ofen auf der Basis von Einsatz und Produktmassen sowie der chemischen Zusammensetzung ausgewertet.

4.4.1 Massenverteilung

Bild 40 zeigt die Massenverteilung nach verschiedenen Flash-Ofen-Versuchen auf die drei Produktphasen Filterstaub, Schlacke und Legierung in Bezug auf die Masse der Charge.

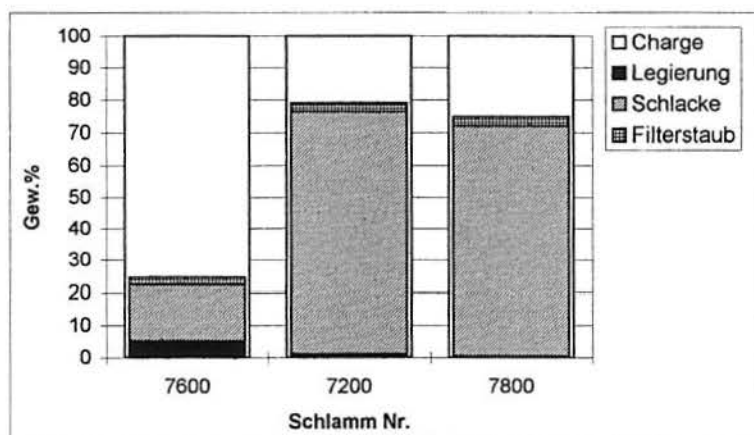


Bild 40: Massenverteilung beim Schmelzen von Galvanikschlämmen in Flash-Ofen.

Bei dem ersten Versuch wurde der Schlamm Nr. 7600 im Anlieferungszustand eingesetzt. Der Wassergehalt kann den vergleichsweise großen Massenverlust während dieses Versuches erklären. Eine andere Ursache für diesen Massenverlust ist, daß nur mit einer kleinen Charge von 100 g gearbeitet wurde, was den experimentellen Fehler vergrößert. Bei den Versuchen mit den Schlämmen Nr. 7200 und 7800 wurde kalzinierter Galvanikschlamm eingesetzt. Hier war der Massenverlust geringer als bei den E-Ofen Versuchen, auch wegen der präzisen Einfüllung der Charge in den Ofen. Aber ein Teil der Charge (ca. 10%) ist auch hier durch Verstaubung verloren gegangen, da Charge mit Körnungen $d < 100\mu\text{m}$ eingesetzt und der Ofen von oben befüllt wurde. Die weißen Felder im Bild 40 dürfen dann nicht als physikalischer Massenverlust interpretiert werden. Bild 41 zeigt als Beispiel die experimentelle Massenverteilung für zwei Schmelzversuche im Flash-Ofen sowie die theoretische Verteilung (ohne Verluste durch experimentelle Fehler). Die Massenverteilung auf die drei Produktphasen hängt im wesentlichen von der chemischen Zusammensetzung der Charge ab.

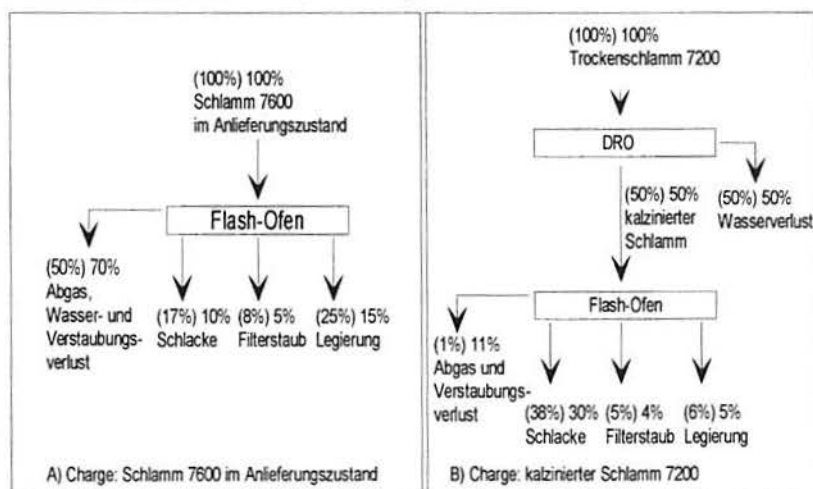


Bild 41: Massenverteilung bei zwei Schmelzversuchen im Flash-Ofen. In Klammer dargestellte Werte sind theoretisch berechnete Werte.

4.4.2 Metallverteilung

Die Betrachtung der Verteilung der wichtigsten Metalle auf die Produkte zeigt, daß Zink, Blei und Cadmium überwiegend im Filterstaub gesammelt werden, während Aluminium, Silizium, Mangan, Chrom und Eisen überwiegend in die Schlacke überführt werden. Zinn wird unterschiedlich auf Filterstaub, Schlacke und Legierung verteilt, Nickel und Kupfer sammeln sich hingegen überwiegend in der Legierung an. Diese Verteilungen sind im Bild 42 zusammengestellt, sie wurden nach der Formel (2) (vgl. S. 63) berechnet.

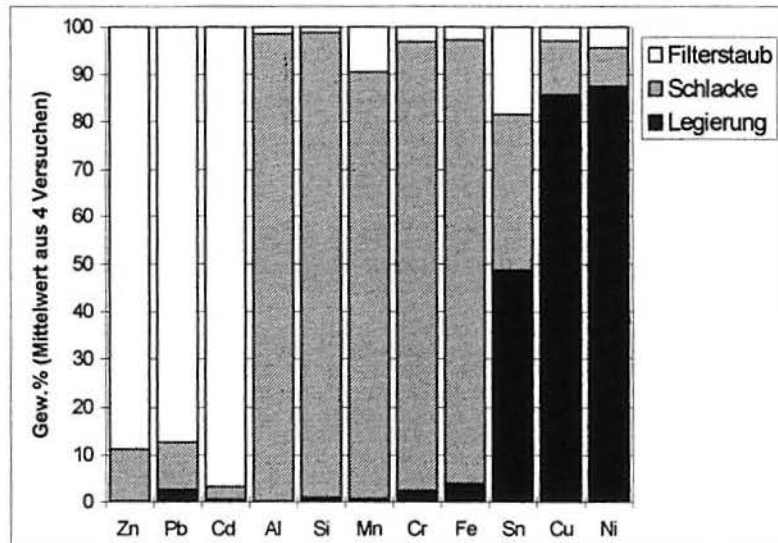


Bild 42: Metallverteilung (in Gew.%) auf die Produktphasen beim Schmelzen von Galvanikschlämmen im Flash-Ofen.

4.4.3 Filterstaub

Filterstäube wurden während des Versuches aus der Filteranlage entnommen, die chemischen Zusammensetzungen nach vier verschiedenen Versuchen sind im Bild 43 dargestellt.

Die Zusammensetzung des Filterstaubes hängt im wesentlichen von der der Galvanikschlämme ab, es wurden aber auch Filterstäube mit bis zu 60 Gew.% ZnO erzeugt, wie im Versuch mit Schlamm Nr. 7800.

Da Chargen mit Körnungen $d < 100\mu\text{m}$ eingesetzt und von oben befüllt wurde, wurde ein Teil schon vor den Schmelzen durch das heiße Abgas in die Filteranlage mitgerissen, was sich nach der chemischen Analyse der Flugstäube zeigte: die gesamte Probe ist auch mit nicht verflüchtigbaren Bestandteilen kontaminiert. Als Tendenz ist jedoch zu erkennen, daß die Wiedergewinnung von verflüchtigbaren Bestandteilen wie Zn, Pb und Cd nach diesem Verfahren möglich ist.

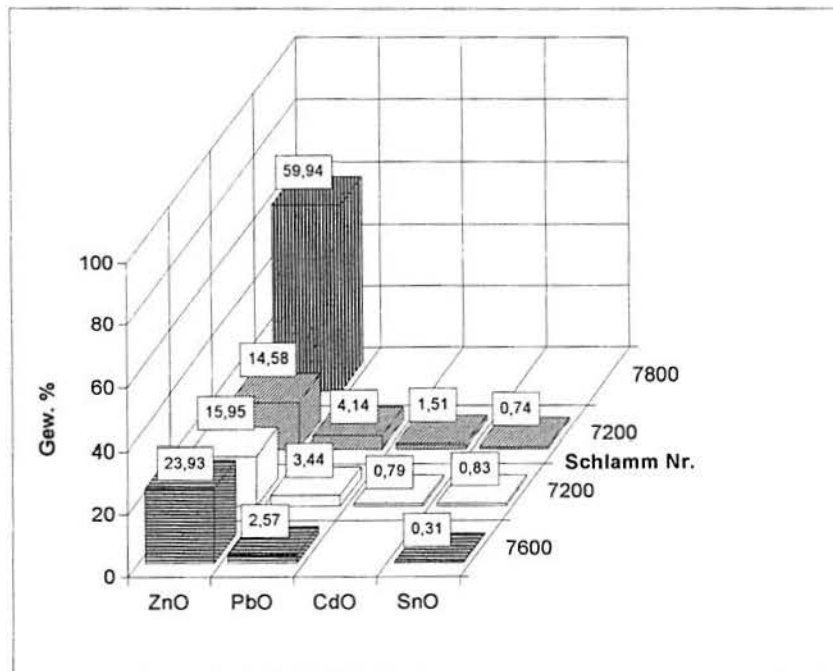


Bild 43: Chemische Zusammensetzung von Filterstäuben nach Schmelzen von Galvanikschlämmen im Flash-Ofen.

Am Beispiel von Versuch Nr. 17 mit Schlamm Nr. 7200 wird die Menge des anfallenden Filterstaubes im Bild 44 dargestellt. Zu Beginn dieses Versuches betrug der Staub-Massenstrom auf der Doppel-Teller-Filteranlage 1,2 g/min. Am Ende des Versuches (nach zwei Stunden) betrug der Massenstrom nur noch 0,5 g/min. Insgesamt wurden 75g Filterstaub aufgefangen, dies entspricht ca. 10 Gew.% des Einsatzes im Flash-Ofen.

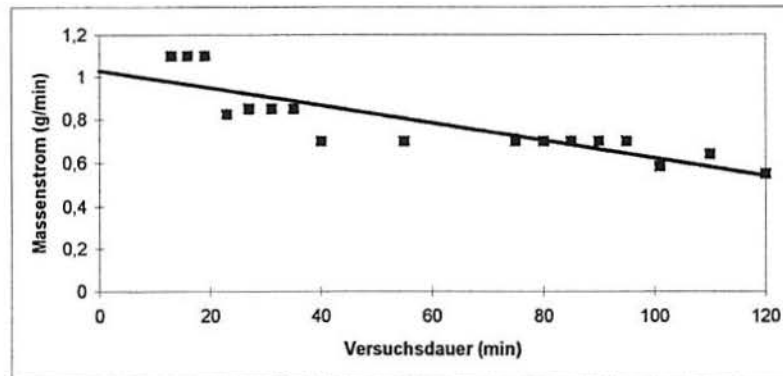


Bild 44: Staub-Massenstrom bei dem Schmelzversuch im Flash-Ofen mit Galvanikschlamm Nr. 7200.

4.4.4 Schlacke

Die folgende Tabelle 16 zeigt die Zusammensetzungen der erzeugten Schlacken von allen Versuchen, die im Flash-Ofen durchgeführt wurden.

Da die Reduktionskraft des Flash-Ofens nicht so stark wie die des E-Ofens ist, wurden vier Versuche ohne Zuschläge von Schlackenbildnern durchgeführt. Es wurde zuvor berechnet, daß ausreichend Schlackenbildner aus den Schlämmen überführt werden können, um eine schmelzfähige Schlacke zu erzeugen.

Tabelle 16: Zusammensetzung von Schlacken nach Einschmelzen von Galvanikschlämmen im Flash-Ofen.

Versuchs Nr.	Schlamm Nr.	Einsatzart	Einsatzmenge (g)	Einsatz-Zusammensetzung in Bezug auf Schlackenbildner						Zuschläge					Berechnete Einsatzmischung				Erzeugte Schlacke							Tiegel
				Gew. %						g					Gew. %				Gew. %							
				Al	Ca	Si	Fe	Cr	Σ	C	CaO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	FeO	Cr ₂ O ₃	Cu ₂ O	Rest		
16	7600	Schlamm im Anlieferungszustand	90 (90)	0,07	3,00	3,03	16,0	0,40	10	10	-	-	-	5	20	30	45	31,7	4,68	10,2	41,0	1,09	11,2	0,13	Alsint	
17	7200	kalzinierter Schlamm	90 (740)	8,30	14,60	10,03	4,40	1,00	74	10	-	-	-	25	30	35	10	17,3	25,9	30,0	6,6	1,3	0,03	18,9	Graphit	
18			90 (700)					70	10	-	-	-							37,3	25,0	30,4	1,3	1,5	0,15	4,4	Pythagoras
19	7800		90 (600)	0,40	1,00	3,41	8,10	6,40	60	10	-	-	-	5	5	40	40	1,2	1,0	1,2	17,5	39,2	n.b.	-	Alsint	
20			50 (260)						260	5	20	19	6							3,5	3,8	44,7	30,0	13,5	0,004	4,5

n.b. = nicht bestimmt

Der erste Versuch wurde mit dem Schlamm Nr. 7600 im Anlieferungszustand durchgeführt. 10 Gew.% Kohle wurden als Reduktionsmittel zugegeben. Die berechnete Einsatzmischung war eine Schlacke des Systems $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$. Da nur mit einer kleinen Charge von 100 g gearbeitet wurde, kam es zu einer teilweisen Verschlackung des Tiegels (Alsint, 99,5 Gew.% Al_2O_3). Dies erklärt den hohen Gehalt von Al_2O_3 in der erzeugten Schlacke. Der Schlamm Nr. 7600 enthält in seiner Zusammensetzung viel Kupfer (vgl. Tabelle 9, S. 46), und der Kupfergehalt dieser Schlacke mit 11,2 Gew.% Cu_2O zeigt, daß kein guter Reduktionszustand erreicht wurden.

Der zweite und dritte Versuch (Versuche Nr. 17 und 18) wurde jeweils mit dem Kalzinationsprodukt des Schlammes Nr. 7200 durchgeführt. Auch hier wurden 10 Gew.% Kohle als Reduktionsmittel zugegeben. Beide Schlacken gehören zum System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$. Bei dem Versuch Nr. 18 kam zu einer Verschlackung des verwendeten Pythagoras-Tiegels (60 Gew.% Al_2O_3), was den höheren Gehalt an Al_2O_3 erklärt.

Bei dem Versuch Nr. 19 (Charge: 90 Gew.% kalzinierter Schlamm Nr. 7800 und 10 Gew.% Kohle) wurde keine völlig schmelzfähige Schlacke hergestellt. Die chemische Analyse des angeschmolzenen Materials aus dem Flash-Reaktor weist einen Cr_2O_3 -Gehalt von 39,2 Gew.% auf. Ein weiterer Versuch wurde daraufhin mit Zuschlägen von Schlackenbildnern durchgeführt, die Zuschläge wurden unter Berücksichtigung des aus dem Kalzinationsprodukt stammenden Al_2O_3 , CaO , SiO_2 und FeO berechnet, auch um eine Verdünnung des Chroms in der Schlacke zu erreichen. Die Ergebnisse zeigen eine Schlacke mit 13,5 Gew.% Cr_2O_3 . Bild 45 zeigt eine Übersicht der Schlackenzusammensetzungen nach dem Schmelzen im Flash-Ofen.

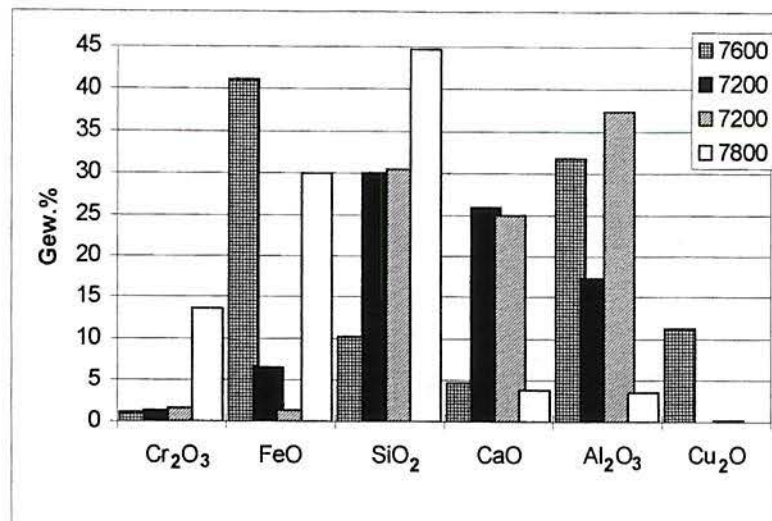


Bild 45: Schlackenzusammensetzung bei Schmelzen aus Galvanikschlämmen im Flash-Ofen.

Die Dichte der Schlacke wurde am Beispiel des Versuchs 17 bestimmt, es zeigt sich, daß die Verschlackung des Schlammes eine Volumenverringering bewirkt. Diese Verringerung ist auf den Wasserverlust sowie auf die höhere Dichte der Oxide (Schlacke) im Vergleich mit der der Hydroxide (Trockenschlamm) zurückzuführen. Die Ergebnisse der Dichtemessung und der nach der entsprechenden Zusammensetzungen berechneten theoretischen Dichte sind im Bild 46 dargestellt.

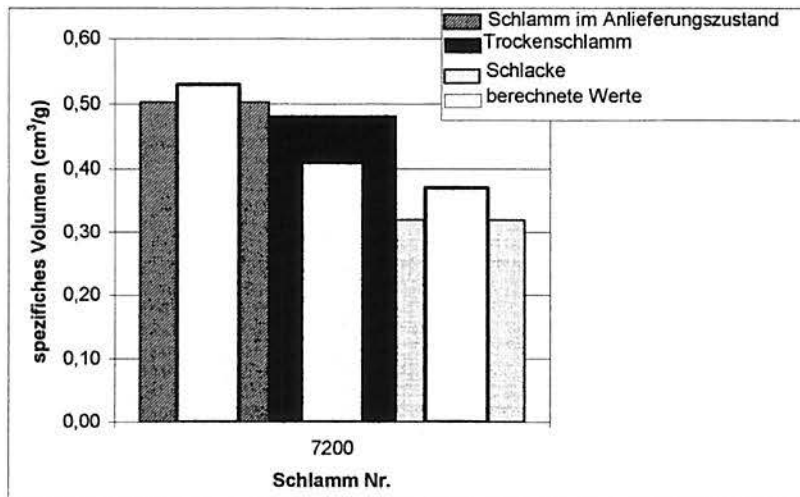


Bild 46: Abnahme des spezifischen Volumens beim Schmelzen von Galvanikschlämmen im Flash-Ofen.

4.4.5 Legierung

Tabelle 17 zeigt die chemische Zusammensetzung der erzeugten Legierungen, die von der chemischen Zusammensetzung der Charge (Schlämme und Zuschläge) abhängt.

Tabelle 17: Legierungszusammensetzung aus Flash-Ofen-Versuchen.

Versuchs Nr.	Schlamm Nr.	Gew. %								Σ
		Ni	Cu	Sn	Fe	Cr	Mn	Si		
16	7600	20,5	75,7	1,02	0,28	0,00	0,00	0,5	98,0	
17	7200	23,6	10,4	0,56	36,9	2,48	0,56	0,83	75,3	
18	7200	27,4	11,7	0,27	40,1	2,72	0,65	0,6	83,4	
Mittelwert		25,50	11,05	0,42	38,50	2,60	0,61	0,72	79,4	
Standardabweichung		1,90	0,65	0,15	1,60	0,12	0,05	0,12	4,0	
20	7800	5,88	3,93	0,001	83,1	0,33	0,22	0,01	93,5	

Die erste Legierung (Versuchs-Nr. 16) entspricht einer Kupfer-Nickel-Legierung, vergleichbar mit der Legierung DIN 2.0878 (Kupfer-Nickel-Knetlegierung)⁶⁵, wie Bild 47 zeigt. Diese Legierung wurde aus dem Schlamm Nr. 7600 erschmolzen, der bereits viel Kupfer und Nickel enthält (vgl. Tabelle 9, S. 46).

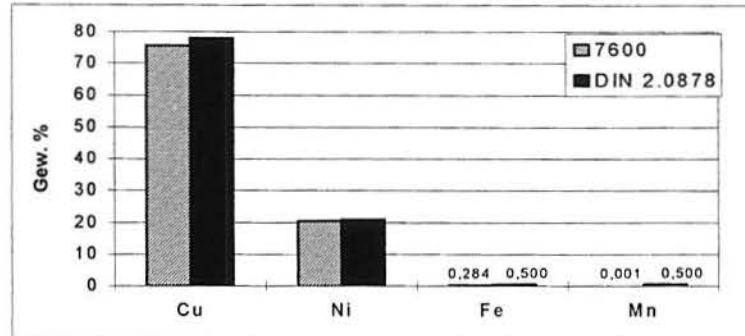


Bild 47: Vergleich zwischen der Legierung aus Versuch Nr. 16 und der Legierung DIN 2.0878.

Die Legierungen aus den Versuchen Nr. 17 und 18 wurden aus dem Mischschlamm Nr. 7200 erschmolzen und sind ebenfalls als Kupfer-Nickel-Legierungen anzusprechen, der Chrom-Gehalt ist jedoch höher als bei den Standard-Legierungen. Bei der Verarbeitung von Mischschlämmen im Flash-Reaktor ist daher zu erwarten, daß die erzeugten Legierungen Kupfer-Nickel-Legierungen sind.

Die Legierung aus Versuchs-Nr. 20 ist eine Ferrolegerung, aber der hohe Kupfer-Gehalt würde eine direkte Verwendung verhindern. Obwohl bei diesem Verfahren Eisen überwiegend in der Schlacke gesammelt wird, wurde dieser Versuch mit Zuschlägen von FeO (metallisches Fe + Fe₃O₄) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß Eisen teilweise direkt in der Legierung gesammelt wurde.

Aus der Tabelle 17 geht also hervor, daß eine Weiterverarbeitung der Legierungen notwendig ist, um für sie eine Verwendung zu finden.

4.5 Eluierung

Die Ergebnisse der Eluierungsversuche werden nachfolgend auf der Basis zweier Untersuchungsmethoden, der DIN-Norm 38.414 - Teil 4³⁴ und der brasilianischen Normen^{30,37,38} bewertet.

4.5.1 Eluierung nach DIN-Norm

Zahlreiche Eluierungsversuche wurden mit verschiedenen Proben durchgeführt, die Tabelle 18 zeigt eine Übersicht der Versuche, die nach DIN-Norm 38.414 - Teil 4³⁴ durchgeführt wurden. Generell wurde eine Elution sowohl mit einer Probe im Anlieferungszustand als auch mit einer thermischen behandelten Probe (Trockenschlamm, Glührückstand, Kalzinationsprodukt und Schlacke) durchgeführt.

Nach der Elution wurde die Konzentration verschiedener Elemente mit den maximal zulässigen Konzentrationen für die Deponieklassen 1-3 (Nordrhein-Westfalen²⁹) verglichen. Die folgenden Tabellen 19 bis 29 zeigen Zuordnungen von unterschiedlichen Proben zu Deponieklassen in Abhängigkeit von verschiedenen Elementen. Für jeden Schlamm wurde diejenigen Elemente, die mindestens in einem Produkt die Grenzwerte für Deponieklasse 1 überschreiten, aufgeführt.

Aus den Tabellen geht hervor, daß die überwiegende Anzahl der Galvanikschlämme im Anlieferungszustand in Deponieklasse 2 bis 4 einzuordnen ist. Die Trocknung, Glühung oder Kalzination des Schlammes verschlechtert die Umweltverträglichkeit, da die Produkte dieser Verfahren in vielen Fällen in eine höhere Deponieklasse einzustufen sind. Eine höhere Konzentration der Elemente in den Eluaten und damit eine höhere Deponieklasse des Kalzinationsproduktes und der Glührückstände war zu erwarten, da diese Verfahren eine Konzentrierung der Einsatzstoffe bewirken (vgl. Bild 29, S. 72 und Bild 31, S. 74). Anhand der Tabellen ist ersichtlich, daß eine Reihe von Glührückständen und Kalzinationsprodukten nur wegen des Cr-Gehaltes in Deponieklasse 4 eingeordnet werden müssen (vgl. Tabellen 19, 20, 21, 23, 26 und 29). In Tabelle 18 sind die Eluate der Glührückstände und von Kalzinationsprodukten als gelb gefärbt aufgeführt. Eine Erklärung dafür kann die Anwesenheit von Cr (VI) sein, da die Chromat-Verbindungen wasserlöslich sind. Bei der Eluierung von kalzinierten Schlämmen und Glührückständen war der Cr-Gehalt in den betreffenden Eluaten wesentlich höher als der von Trockenschlämmen bzw. Schlämmen im Anlieferungszustand.

Im Gegensatz zur Eluierung der Produkte aus Niedrigtemperaturverfahren zeigt sich bei der Eluierung der erzeugten Schlacken, daß die geforderten Grenzwerte für die Deponieklasse 1 nicht mehr überschritten werden. Diese Schlacken sind somit ein umweltverträglicher Reststoff.

Tabelle 18: Übersicht von Eluierungsversuchen nach DIN-Norm.

Schlamm-Nr.	Versuchs-Nr.	Art der Probe	pH (Probe vor der Elution)	pH (Eluat)	λ (Eluat) (mS/cm)	Farbe (Eluat)
7100	21	Schlamm im Anlieferungszustand	8,06	8,43	2,47	farblos
	22	Trockenschlamm	8,59	8,22	3,42	farblos
	23	Glührückstand	9,38	8,42	4,33	gelb
	24	kalzinierter Schlamm	12,31	12,07	5,85	gelb
	25	Schlacke-E-Ofen (# Nr.1)*	9,95	10,00	0,14	farblos
7200	26	Schlamm im Anlieferungszustand	8,43	8,56	1,44	farblos
	27	Trockenschlamm	9,26	9,11	1,68	farblos
	28	Glührückstand	9,59	9,18	2,18	gelb
	29	kalzinierter Schlamm	12,36	12,40	8,07	gelb
	30	Schlacke-E-Ofen (# Nr.2)*	8,72	9,82	0,32	farblos
	31	Schlacke-E-Ofen (# Nr.4)*	9,59	10,00	0,09	farblos
	32	Schlacke-E-Ofen (# Nr.5)*	9,45	10,00	0,92	farblos
	33	Schlacke-Flash-Ofen (# Nr.17)**	6,65	6,58	0,13	farblos
	34	Schlacke-Flash-Ofen (# Nr.18)**	8,92	9,06	0,10	farblos
7300	35	Trockenschlamm	10,09	9,48	4,75	farblos
	36	Glührückstand	10,19	9,87	7,08	gelb
	37	kalzinierter Schlamm	11,11	11,04	7,86	gelb
	38	Schlacke-E-Ofen (# Nr.7)*	10,90	10,00	0,38	farblos
7400	39	Trockenschlamm	9,41	9,32	8,04	farblos
	40	Glührückstand	8,59	8,62	11,43	gelb
	41	kalzinierter Schlamm	10,59	9,77	11,20	gelb
	42	Schlacke-E-Ofen (# Nr.8)*	9,30	9,29	0,08	farblos
7500	43	Trockenschlamm	8,57	8,27	2,19	farblos
	44	Glührückstand	7,64	7,39	3,12	gelb
	45	Schlacke-E-Ofen (# Nr.9)*	6,76	9,33	0,07	farblos
7600	46	Schlamm im Anlieferungszustand	9,09	8,86	5,84	gelb
7700	47	Schlamm im Anlieferungszustand	6,95	6,82	11,54	farblos
	48	Trockenschlamm	5,46	5,63	21,40	farblos
	49	Glührückstand	3,33	2,99	23,32	gelb
	50	kalzinierter Schlamm	5,58	5,52	17,90	gelb
	51	kalzinierter Schlamm	6,38	6,40	16,80	gelb
	52	kalzinierter Schlamm	6,49	6,26	17,18	gelb
	53	kalzinierter Schlamm	8,08	8,04	15,92	gelb
	54	Schlacke-E-Ofen (# Nr.10)*	8,38	10,00	0,13	farblos
	55	Schlacke-E-Ofen (# Nr.12)*	10,08	9,97	0,39	farblos
7800	56	Schlamm im Anlieferungszustand	9,12	9,09	4,56	weißgrün
	57	Trockenschlamm	6,67	8,41	6,05	weißgrün
	58	kalzinierter Schlamm	7,22	7,33	8,03	gelb
	59	Schlacke-E-Ofen (# Nr.11)*	10,21	10,00	0,45	farblos
	60	Schlacke-Flash-Ofen (# Nr.20)**	9,07	8,63	0,06	farblos
7900	61	Schlamm im Anlieferungszustand	7,19	6,93	4,93	farblos
	62	Trockenschlamm	6,87	6,93	4,46	farblos
	63	kalzinierter Schlamm	6,11	6,16	2,98	farblos
8000	64	Schlamm im Anlieferungszustand	8,35	7,69	3,57	farblos
	65	Trockenschlamm	8,09	7,74	6,14	farblos
8100	66	Schlamm im Anlieferungszustand	8,28	8,40	1,46	farblos
	67	Trockenschlamm	8,59	8,51	4,82	farblos
	68	kalzinierter Schlamm	9,11	8,97	5,31	gelb
	69	Schlacke-E-Ofen (# Nr.15)*	9,47	9,88	0,39	farblos

= aus Versuch Nr. * = vgl. Tabelle 14, S. 81 ** = vgl. Tabelle 16, S. 93

Tabelle 19: Zuordnung der Produkte von Schlamm Nr. 7100.

Schlamm Nr. 7100					
Parameter	Schlamm im Anlieferungszustand	Trockenschlamm	Glührückstand	kalzinierter Schlamm	Schlacke E-Ofen
pH	DK1	DK1	DK1	DK3	DK1
λ	DK2	DK3	DK3	DK3	DK1
Cd	DK3	DK3	DK3	DK2	DK1
Cr	DK2	DK2	DK4	DK4	DK1
Fe	DK1	DK2	DK2	DK1	DK1
Cu	DK1	DK2	DK2	DK2	DK1
Ni	DK2	DK3	DK3	DK3	DK1
Zn	DK1	DK2	DK2	DK2	DK1
erforderliche Deponieklasse	DK3	DK3	DK4	DK4	DK1

Tabelle 20: Zuordnung der Produkte von Schlamm Nr. 7200.

Schlamm Nr. 7200									
Parameter	Schlamm im Anlieferungszustand	Trockenschlamm	Glührückstand	kalzinierter Schlamm	Schlacke				
					E-Ofen			Flash-Ofen	
					1	2	3	1	2
pH	DK1	DK1	DK1	DK2	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1
λ	DK2	DK2	DK2	DK3	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1
Cd	DK2	DK2	DK2	DK2	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1
Cr	DK2	DK2	DK4	DK4	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1
Fe	DK1	DK2	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1
Cu	DK2	DK3	DK2	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1
Ni	DK2	DK3	DK2	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1
Zn	DK1	DK1	DK2	DK2	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1
Cl	DK1	DK2	DK1	DK2	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1
erforderliche Deponieklasse	DK2	DK3	DK4	DK4	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1

Tabelle 21: Zuordnung der Produkte von Schlamm Nr. 7300.

Schlamm Nr. 7300				
Parameter	Trockenschlamm	Glührückstand	Kalzinationsprodukt	Schlacke E-Ofen
pH	DK1	DK1	DK2	DK1
λ	DK3	DK3	DK3	DK1
Pb	DK1	DK1	DK2	DK1
Cd	DK2	DK2	DK3	DK1
Cr	DK1	DK4	DK4	DK1
Cu	DK1	DK2	DK2	DK1
Ni	DK3	DK3	DK3	DK1
Cl	DK2	DK2	DK2	DK1
erforderliche Deponieklasse	DK3	DK4	DK4	DK1

Tabelle 22: Zuordnung der Produkte von Schlamm Nr. 7400.

Schlamm Nr. 7400				
Parameter	Trockenschlamm	Glührückstand	Kalzinationsprodukt	Schlacke E-Ofen
pH	DK1	DK1	DK1	DK1
λ	DK3	DK3	DK3	DK1
Cd	DK2	DK2	DK1	DK1
Cr	DK1	DK3	DK3	DK1
Fe	DK2	DK1	DK1	DK1
Cu	DK3	DK3	DK1	DK1
Mn	DK1	DK1	DK1	DK1
Ni	DK3	DK3	DK2	DK1
Cl	DK2	DK2	DK2	DK1
erforderliche Deponieklasse	DK3	DK3	DK3	DK1

Tabelle 23: Zuordnung der Produkte von Schlamm Nr. 7500.

Schlamm Nr. 7500			
Parameter	Trockenschlamm	Glührückstand	Schlacke E-Ofen
pH	DK1	DK1	DK1
λ	DK2	DK2	DK1
Cd	DK2	DK2	DK1
Cr	DK2	DK4	DK1
Fe	DK1	DK2	DK1
Cu	DK2	DK2	DK1
Ni	DK3	DK3	DK1
Zn	DK2	DK2	DK1
erforderliche Deponieklasse	DK3	DK4	DK1

Tabelle 24: Zuordnung der Produkte von Schlamm Nr. 7600.

Schlamm Nr. 7600	
Parameter	Schlamm im Anlieferungszustand
pH	DK1
λ	DK3
Cd	DK2
Cr	DK2
Cu	DK3
Ni	DK3
Cl	DK2
erforderliche Deponieklasse	DK3

Tabelle 25: Zuordnung der Produkte von Schlamm Nr. 7700.

Schlamm Nr. 7700									
Parameter	Schlamm im Anlieferungs-zustand	Trocken-schlamm	Glüh-rück-stand	Kalzinationsprodukt				Schlacke E-Ofen	
				1	2	3	4	1	2
pH	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1
λ	DK3	DK3	DK3	DK3	DK3	DK3	DK3	DK1	DK1
Pb	DK1	DK2	DK3	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1
Cd	DK3	DK3	DK3	DK3	DK2	DK3	DK1	DK1	DK1
Cr	DK2	DK2	DK4	DK3	DK4	DK3	DK4	DK1	DK1
Fe	DK2	DK1	DK3	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1
Cu	DK2	DK2	DK4	DK4	DK3	DK2	DK1	DK1	DK1
Mn	DK3	DK3	DK3	DK3	DK2	DK3	DK1	DK1	DK1
Ni	DK4	DK4	DK4	DK4	DK4	DK4	DK3	DK1	DK1
Zn	DK2	DK4	DK4	DK4	DK2	DK2	DK1	DK1	DK1
Cl	DK2	DK2	DK2	DK2	DK2	DK1	DK2	DK1	DK1
erforderliche Deponieklasse	DK4	DK4	DK4	DK4	DK4	DK4	DK4	DK1	DK1

Tabelle 26: Zuordnung der Produkte von Schlamm Nr. 7800.

Schlamm Nr. 7800					
Parameter	Schlamm im Anlieferungs-zustand	Trocken-schlamm	kalzinierter Schlamm	Schlacke E-Ofen	Schlacke Flash-Ofen
pH	DK1	DK1	DK1	DK1	DK1
λ	DK3	DK3	DK3	DK1	DK1
Cr	DK3	DK3	DK4	DK1	DK1
Cu	DK3	DK3	DK1	DK1	DK1
Ni	DK3	DK2	DK2	DK1	DK1
Zn	DK2	DK2	DK3	DK1	DK1
Cl	DK2	DK2	DK2	DK1	DK1
erforderliche Deponieklasse	DK3	DK3	DK4	DK1	DK1

Tabelle 27: Zuordnung der Produkte von Schlamm Nr. 7900.

Schlamm Nr. 7900			
Parameter	Schlamm im Anlieferungszustand	Trockenschlamm	kalzinierter Schlamm
pH	DK1	DK1	DK1
λ	DK3	DK3	DK2
Pb	DK2	DK2	DK2
Cd	DK2	DK2	DK2
Cr	DK1	DK1	DK2
Cu	DK3	DK3	DK2
Mn	DK3	DK3	DK3
Ni	DK3	DK3	DK3
Zn	DK2	DK2	DK2
erforderliche Deponieklasse	DK3	DK3	DK3

Tabelle 28: Zuordnung der Produkte von Schlamm Nr. 8000.

Schlamm Nr. 8000		
Parameter	Schlamm im Anlieferungszustand	Trockenschlamm
pH	DK1	DK1
λ	DK3	DK3
Cr	DK2	DK3
Cu	DK2	DK3
Mn	DK3	DK3
Ni	DK2	DK3
Cl	DK2	DK2
erforderliche Deponieklasse	DK3	DK3

Tabelle 29: Zuordnung der Produkte von Schlamm Nr. 8100.

Schlamm Nr. 8100				
Parameter	Schlamm im Anlieferungszustand	Trockenschlamm	kalzinierter Schlamm	Schlacke E-Ofen
pH	DK1	DK1	DK1	DK1
λ	DK2	DK3	DK3	DK1
Cr	DK2	DK2	DK4	DK1
Cu	DK1	DK2	DK1	DK1
Mn	DK1	DK1	DK1	DK1
Ni	DK2	DK3	DK2	DK1
Cl	DK2	DK2	DK2	DK1
erforderliche Deponieklasse	DK2	DK3	DK4	DK1

Die Richtlinie über die Zulassung von Abfällen zur Deponierung in den verschiedenen Klassen nennt auch maximale Leitfähigkeiten der Eluate (z.B. für Deponieklasse 1, $\lambda < 1$ mS/cm). Die Tabelle 18 (S. 100) zeigt, daß nur die Eluate der Schlacken eine Leitfähigkeit von $\lambda < 1$ mS/cm aufweisen. Bild 48 zeigt am Beispiel der Versuche mit den Schlämmen Nr. 7200, 7300 und 7800, daß die Leitfähigkeit besonders von der Konzentration der Chloride abhängt. Im Bild 49 sind die Chlorid-Konzentrationen der Eluate verschiedener Produkte dargestellt; es ist zu erkennen, daß die Schlacken Eluate mit geringen Cl-Konzentrationen ergeben.

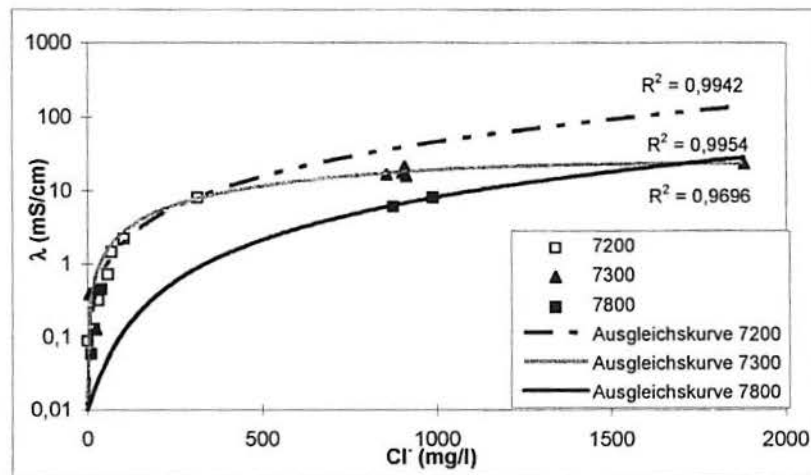


Bild 48: Verhältnis zwischen Leitfähigkeit und Chlorid-Konzentration in Eluaten verschiedener Versuche.

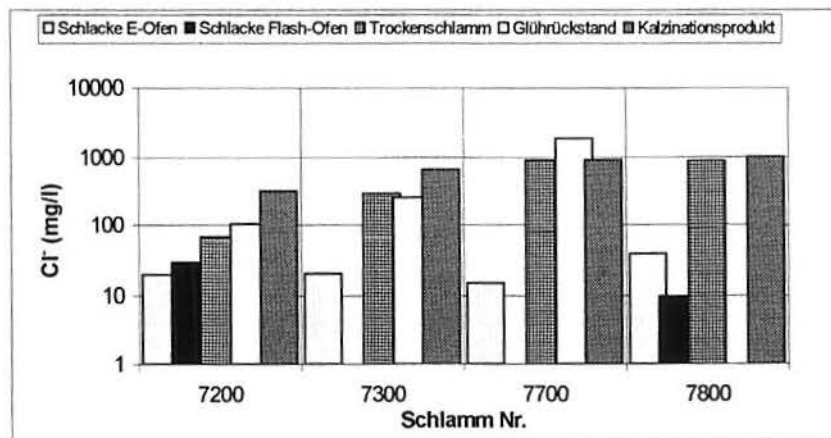


Bild 49: Chlorid-Konzentrationen in Eluaten aus verschiedenen Produkten.

Die Reproduzierbarkeit der Eluierungsergebnisse wurde anhand des kalzinierten Schlammes Nr. 7700 geprüft. Aus der Tabelle 25 (S.103) geht hervor, daß obwohl die erforderliche Deponieklasse für vier verschiedene Proben des Kalzinationsproduktes immer DK4 ist, die dies verursachenden Elemente unterschiedlich bei jeder Probe sind. Als Beispiel ist in der Tabelle zu sehen, daß nach den Kupfer-Gehalten in der ersten Probe eine Einstufung in DK4 erforderlich wäre, während sie bei der zweiten Probe zu DK3, in der dritten Probe zu DK2 und in der vierten Probe nur zu DK1 führen würden. Tabelle 18 (S. 100) zeigt, daß die Eluate dieser vier Versuche (Nr. 50 bis 53) unterschiedliche pH-Werte aufweisen (pH = 5,5 bis pH = 8,4). Da die Metalle in saurem Bereich löslicher sind, ist es erklärbar, daß bei dem ersten Versuch (pH = 5,5) aufgrund von Kupfer in DK4 und bei dem vierten Versuch (pH = 8,0) in DK1 zu klassifizieren ist. Die Ungenauigkeit des DIN-Tests in Abhängigkeit vom pH-Wert wurde schon für die Eluierung von Kupfer-Schlacken diskutiert³³.

Trotz dieser schlechten Reproduzierbarkeit haben sich nach der Eluierung von Schlacken (Flash- oder E-Ofen-Schlacken) immer die Zuordnungen zu Deponieklasse 1 ergeben. In Tabelle 20 (S. 101) werden die Eluierungsergebnisse von drei verschiedenen E-Ofen-Schlacken und zwei Flash-Ofen-Schlacken aus dem Schlamm Nr. 7200 gezeigt, es ist deutlich, daß die Grenzwerte von Deponieklasse 1 für kein Element überschritten werden.

4.5.2 Eluierung nach brasilianischen Normen

Tabelle 30 zeigt die Versuchsparameter und Daten der Eluierungsversuche von zwei Schlacken (Flash- und E-Ofen-Schlacken) aus dem Schlamm Nr. 7200 nach NBR 10.005³⁷. Nach dieser Norm soll der pH-Wert im Eluat kleiner als $\text{pH} = 5,2$ gehalten werden. Wenn das nicht der Fall ist, ist 0,5 N Essigsäure zur Korrektur des pH-Wertes zuzugeben. Die Tabelle zeigt diese pH-Einstellung, sowie daß nach 24 Stunden Umwälzung der pH-Wert wieder größer wird. Der Versuch dauerte insgesamt 28 Stunden (vgl. Bild 26, S. 68).

Nach der Elution wurden die Konzentrationen verschiedener Elemente mit den zugelassenen Konzentrationen für Sonderabfall (NBR 10.004³⁰) verglichen (vgl. Tabelle 5, S. 14). Bild 50 zeigt diese Ergebnisse.

Tabelle 30: Übersicht von Eluierungsversuchen von verschlackten Galvanikschlämmen nach NBR 10.005

Art der Probe (aus Schlamm Nr. 7200)	Einsatz- masse (g)	Einsatz- Volumen dest. Wasser (ml)	pH- Einstellung				Menge zugegebenes dest. Wasser insgesamt bei Versuch (ml)	Eluat		
			Zeit	pH	zugegebene 0,5N Essigsäure Volumen (ml)	pH		pH	λ (mS/cm)	Farbe
Schlacke E-Ofen	100	1600	0 min	9,48	2,5	4,81	384,5	5,31	0,403	farblos
			15 min	5,73	1,0	5,11				
			30 min	5,56	1,0	5,07				
			60 min	5,30	1,0	4,93				
			24 h	9,71	7,0	5,17				
			25 h	5,38	1,0	5,19				
			26 h	5,28	2,0	5,07				
			27 h	5,17	0,0	5,17				
			28 h	5,17	0,0	5,17				
Schlacke Flash- Ofen	100	1600	0 min	8,57	1,0	4,85	394,5	5,29	0,016	farblos
			15 min	5,19	0,0	5,19				
			30 min	5,41	1,0	4,84				
			60 min	5,01	0,0	5,01				
			24 h	7,89	1,5	5,13				
			25 h	5,39	1,0	4,98				
			26 h	5,18	0,0	5,18				
			27 h	5,40	1,0	4,97				
			28 h	5,20	0,0	5,20				

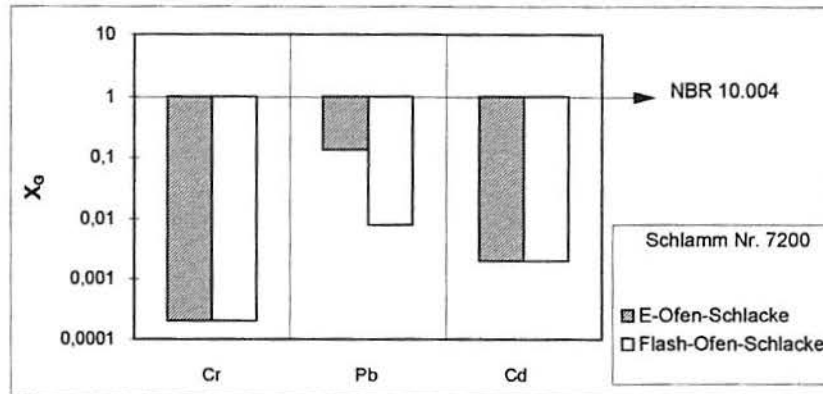


Bild 50: Relative Schadstoffkonzentrationen in Eluaten verschiedener Schlacken (Grenzwerte: NBR 10.004).

Es wird deutlich, daß die Werte wesentlich unter den Grenzwerten liegen, d.h. eine Eluierung der Schlacke nach NBR 10.006³⁸ ist notwendig, um die Produkte zuzuordnen (vgl. Bild 5, S. 16).

Tabelle 31 zeigt die Versuchsparameter und Daten der Eluierungsversuche nach NBR 10.006³⁸.

Tabelle 31: Übersicht von Eluierungsversuchen nach NBR 10.006.

Art der Probe (aus Schlamm Nr. 7200)	Einsatz- masse (g)	Einsatz-Volumen dest. Wasser (ml)	pH		Eluat		
			Anfang	nach 5 min	pH	λ (mS/cm)	Farbe
Schlacke E-Ofen	250	1000	9,84	10,04	10,02	0,670	farblos
Schlacke Flash-Ofen	250	1000	9,08	8,74	9,72	0,08	farblos

Nach 7 Tagen wurden die Konzentrationen verschiedener Elemente mit den Grenzwerten entsprechend NBR 10.004³⁰ verglichen, um die Schlacke als inerten und nicht-inerten Rückständen zu klassifizieren. Diese Ergebnisse sind im Bild 51 dargestellt, nach den brasilianischen Normen sind die Schlacken als inerte Rückstände zu klassifizieren.

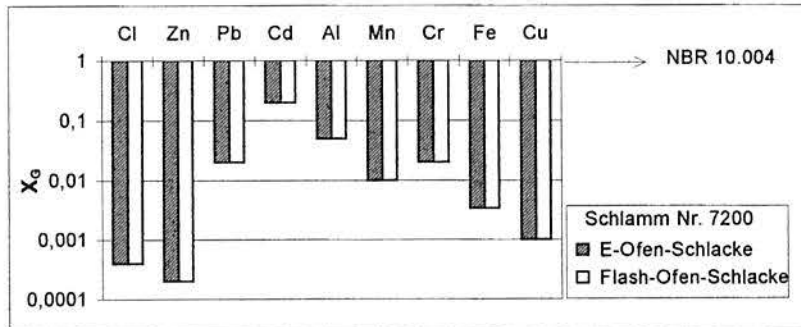


Bild 51: Relative Schadstoffkonzentrationen nach Eluierung (NBR 10.006) verschiedener Schlacken (Grenzwerte: NBR 10.004).

5 Auswertung

Die Ergebnisse dieser vorliegenden Arbeit zeigen, daß Mischschlämme in einem Flash- oder E-Ofen zu einer Kupfer-Nickel- bzw. Ferrolegierung, einer umweltverträglichen und für Bauzwecke einsetzbaren Schlacke sowie hauptsächlich Blei und Zink enthaltenden Mischoxiden umgesetzt werden können.

Bessere verkaufsfähige Legierungen können erzeugt werden, wenn Galvanikschlämme eingesetzt werden, die eine bestimmte Kombination von Inhaltsstoffen aufweisen. Je höher der Wertmetallgehalt und je geringer der Gehalt an Störstoffen ist, desto wirtschaftlicher wird die Rückgewinnung der Metalle.

5.1 Gewichtsverlust und Volumenverringernng von thermischen behandelten Galvanikschlämmen

Bei der pyrometallurgischen Verarbeitung von Galvanikschlämmen wurden große Massenverluste festgestellt. Da die in Kammerfilterpressen abgetrennten Galvanikschlämme eine Restfeuchte von 60 bis 70% aufweisen^{7,45}, ist ein größerer Teil des Massenverlustes auf deren Verdampfung zurückzuführen.

Die Schlämme enthalten weiterhin Hydroxide bzw. Oxidhydrate der jeweils ins Abwasser gelangten Metalle (Kupfer, Zink, Nickel, Cadmium, Blei, Zinn, Eisen,

Aluminium, Chrom)¹⁷. Bei der Kalzination wurden diese Metallverbindungen zu Oxidverbindungen umgesetzt. Diese Reaktionen verursachen einen Massenverlust durch Verdampfung von Hydrat- und Kristallwasser.

Beim Schmelzen wurden in Abhängigkeit von der Reaktionskraft des pyrometallurgischen Systems einige Metalloxide zu Metall reduziert, was die Ursache für ein weiteren Verlust durch Abgabe von Sauerstoff ist. Allerdings kann die nötige Zugabe von Schlackenbildnern eine neue Erhöhung der gesamten Masse verursachen.

Bild 52 zeigt eine Massenbilanz, die aus den Ergebnissen der thermischen Behandlung des Schlammes 7200 errechnet wurde.

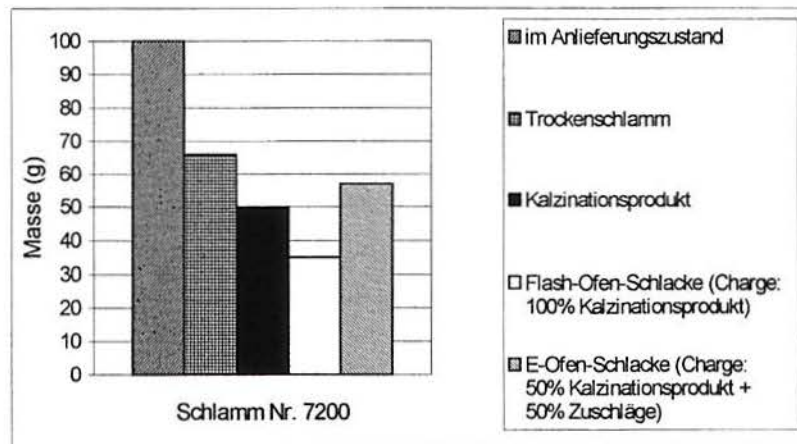


Bild 52: Massenreduzierung bei thermischer Verarbeitung von Galvanikschlämmen.

Die Abnahme des spezifischen Volumens bei der thermischen Behandlung von Galvanikschlämmen am Beispiel des Schlammes Nr. 7200 ist im Bild 53 dargestellt. Das Bild zeigt, daß eine stärkere Volumenverringerng bei der Kalzination und nicht bei der Verschlackung des Schlammes erreicht wird. Eine Erklärung dafür liegt an der Zusammensetzung der verschiedene Produkte. Im

Schlamm (Anlieferungszustand) oder Trockenschlamm befinden sich die Metalle in hydroxidischer Form, im Kalzinationsprodukt und in der Schlacke in oxidischer Form. Da Metalloxide höhere Dichten als die Hydroxide haben, weisen die pyrometallurgisch verarbeiteten Produkte (Kalzinationsprodukt und Schlacke) eine Volumenverringering auf. Das Kalzinationsprodukt enthält die Oxide der Metalle Kupfer, Blei und Nickel, die eine hohe Dichte haben. Die Schlacken haben höhere Gehalte an Al_2O_3 , CaO und SiO_2 mit geringem spezifischen Gewicht. Unterschiede zwischen beiden Schlacken (aus Flash- und E-Ofen) sind auch aus den Zusammensetzungen zu erklären. Da die Reduktionskraft des Flash-Ofens kleiner als die des E-Ofens ist, enthalten sie größere Anteile aus schwereren Metalloxiden (aus z.B. Kupfer oder Nickel). Tabelle 32 zeigt als Beispiel die Dichten verschiedener in Frage kommender metallischer Verbindungen⁷⁷.

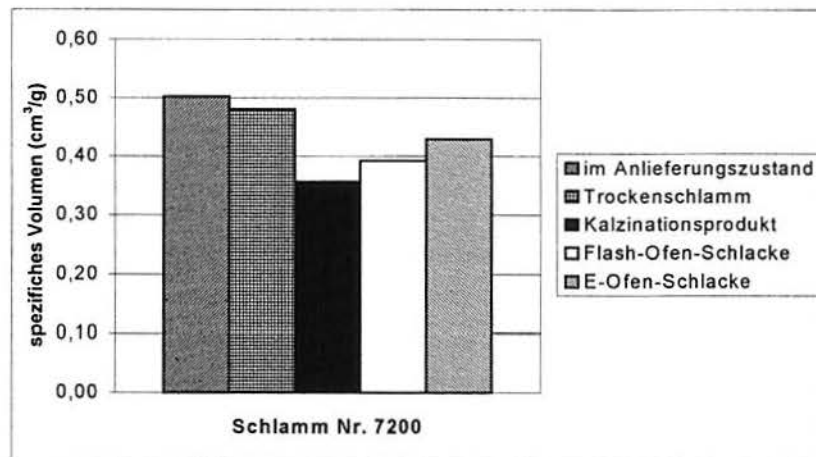


Bild 53: Abnahme des spezifischen Volumens bei der thermischen Behandlung von Galvanikschlämmen.

Tabelle 32: Dichte metallischer Verbindungen.

Hydroxide	Dichte (g/cm ³)	Oxide	Dichte (g/cm ³)
Cu(OH) ₂	3,37	CuO	6,30-6,49
		Cu ₂ O	6,00
Ni(OH) ₂	4,15	NiO	6,67
Fe(OH) ₂	3,40	FeO	5,70
Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O	2,42	Al ₂ O ₃	3,97
Pb(OH) ₂	7,59	PbO	9,53
NaOH	2,13	Na ₂ O	2,27
Ca(OH) ₂	2,24	CaO	3,25-3,38
Mn(OH) ₂	3,25	MnO	5,43-5,46
SiO ₂ ·H ₂ O	2,17	SiO ₂	2,32

Generell läßt sich feststellen, daß die Verschlackung von Galvanikschlämmen mit Zuschlägen einen Massenverlust von ca. 50% und eine Verringerung des spezifischen Volumen von ca. 20% bewirkt. Bei der Kalzination ergibt sich ein Massenverlust von ca. 50% und eine Volumenverringerng von ca. 30% (vgl. Bild 52, S. 112, und Bild 53, S. 113).

5.2 Verteilung der Metalle beim Schmelzen: Erzeugung von Ferro-Legierungen und Cu-Basis-Legierungen

Je nach Reduktionskraft des pyrometallurgischen Reaktors werden die Metalle entsprechend der Reaktionsenthalpien unterschiedlich auf Schlacke und Legierung verteilt. Tabelle 33 zeigt die durchschnittliche Massen- und Metallverteilung auf die verschiedenen Phasen nach dem Schmelzen.

Tabelle 33: Massen- und Metallverteilung auf die verschiedenen Phasen nach dem Schmelzen.

Pyrometallurgischer Reaktor	Phase	Verteilung (Gew.%)											
		Masse	Metall										
			Zn	Pb	Cd	Al	Si	Mn	Sn	Cr	Fe	Cu	Ni
E-Ofen	Filterstaub	5,0	88,0	77,0	63,0	7,0	5,0	8,0	3,0	0,5	1,0	0,5	0,5
	Schlacke	70,0	10,0	15,0	33,0	89,0	75,0	58,0	39,0	34,5	22,0	11,5	9,0
	Legierung	25,0	2,0	8,0	4,0	4,0	20,0	34,0	58,0	65,0	77,0	88,0	90,5
Flash-Ofen	Filterstaub	10,0	89,0	87,0	97,0	1,5	1,5	9,5	18,0	3,0	2,5	3,0	4,5
	Schlacke	80,0	11,0	10,0	2,5	98,0	98,0	90,0	33,0	94,5	93,5	11,5	8,0
	Legierung	10,0	0,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	49,0	2,5	4,0	85,5	87,5

Anhand der Tabelle ist ersichtlich, daß die Wiedergewinnung von verflüchtigbaren Bestandteilen wie Zn, Pb und Cd mit beiden Schmelzmethoden möglich ist.

Ein höherer Massenanteil an Schlacke nach den Flash-Versuchen (80 Gew.%) ist schon deshalb zu erwarten, weil die Reduktionskraft des Flash-Reaktors kleiner ist als die des E-Ofens, d.h., die Verschlackung der Elemente ist größer.

Die Metallverteilung beider Verfahren ist thermodynamisch begründet. Die edleren Metalle wie Kupfer und Nickel werden in der Legierung gesammelt und die unedleren Metalle wie Eisen, Chrom, Mangan und Silizium werden auf Schlacke und Legierung verteilt. Da der Elektroofen eine große Reduktionswirkung besitzt, werden Ferrolegierungen erschmolzen, die auch die unedleren Metalle enthalten. Aber diese Legierungen werden auch Kupfer enthalten, was die Zusammensetzung stört. Dagegen werden im Flash-Ofen hauptsächlich Kupfer-Nickel-Legierung erschmolzen, die unedleren Metalle werden in die Schlacke überführt. Tabelle 33 zeigt, daß z.B. bei dem Schmelzen im E-Ofen 77 Gew.% Eisen in der Legierung gesammelt werden, während bei dem Schmelzen im Flash-Ofen 93,5 Gew.% Eisen in die Schlacke überführt werden. In Abhängigkeit der Schlammzusammensetzung werden diese Kupfer-Nickel-Legierungen auch Chrom als Störelement enthalten. Bild 54 zeigt als Beispiel die Unterschiede in der Zusammensetzungen von drei Legierungen.

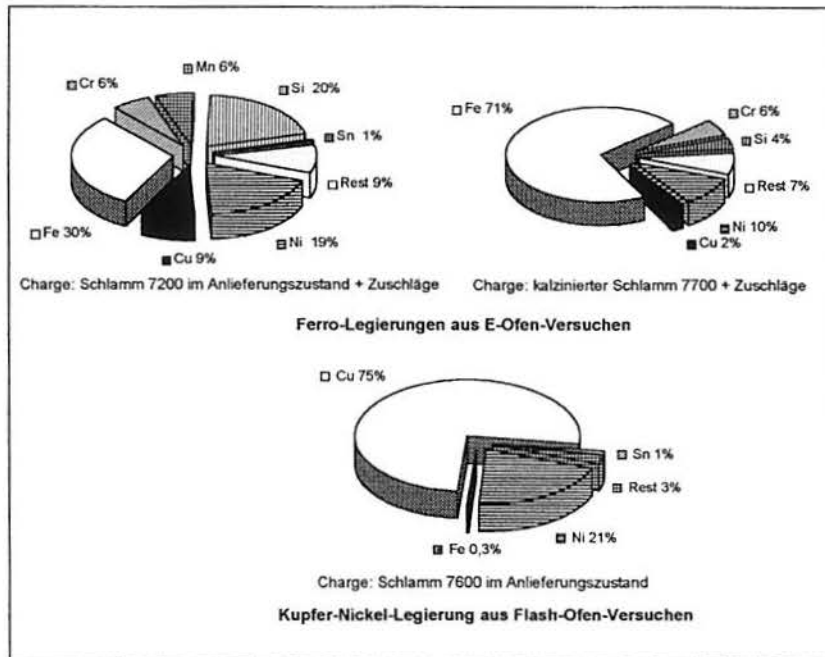


Bild 54: Legierungszusammensetzungen nach dem Schmelzen von Galvanikschlämmen.

Bei Betrachtung der Chrom-Verteilung kann festgestellt werden, daß bei Flash-Ofen-Versuchen Chrom überwiegend in der Schlacke gesammelt wurde. Bei E-Ofen-Versuchen hat sich hingegen eine Abhängigkeit zwischen der Art des Einsatzes (Schlamm im Anlieferungszustand oder kalziniert) und der Chromverteilung ergeben. Bild 55 zeigt die durchschnittliche Chromverteilung auf die Legierung beim Schmelzen. Chrom wird überwiegend in der Legierung gesammelt, wenn Schlamm im Anlieferungszustand eingesetzt wird. Dies war wegen der größeren Reduktionskraft des E-Ofens auch zu erwarten. Dagegen wird Chrom überwiegend in die Schlacke überführt, wenn als Einsatz kalzinierter Schlamm verwendet wird.

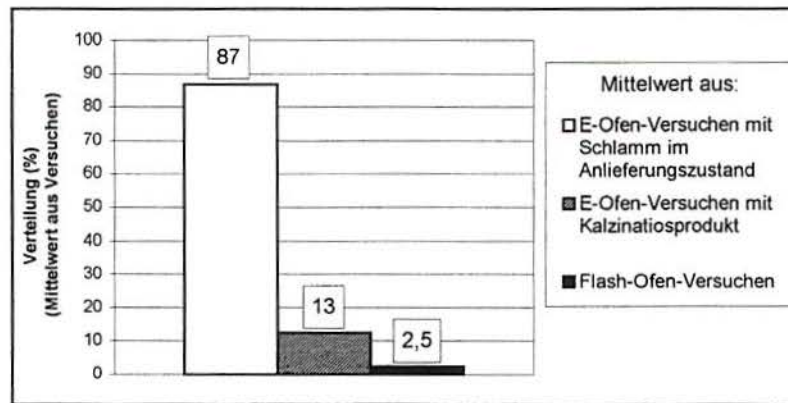


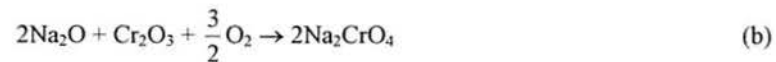
Bild 55: Chromverteilung auf die Legierung beim Schmelzen von Galvanikschlamm.

Eine Erklärung für diese Chrom-Verteilung könnte in den unterschiedlichen Oxidationsstufen des Chroms gesehen werden. In einem Schlamm (Anlieferungszustand) ist Chrom in seiner Oxidationsstufe III ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) enthalten. Bei Trocknung im Temperaturbereich um 110°C ist die Reaktion (a) zu erwarten:

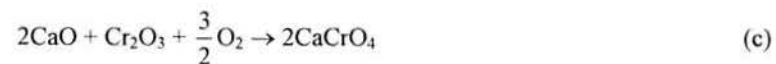


Bei einer Kalzination werden die Chrom(III)-Verbindungen jedoch nach den folgenden Reaktionen zu Chrom(VI)-Verbindungen oxidiert⁵⁹:

— 200°C : Bildung von Na_2CrO_4 :



— 600°C : Bildung von CaCrO_4 :



Wenn das Kalzinationsprodukt Cr(VI) enthält, kann dieser Cr-Gehalt durch den Schmelzversuch zu Cr(III) reduziert werden, welches dann in der Schlackenphase als Cr_2O_3 verbleibt. D.h., wenn eine Verschlackung des Chroms gewünscht wird, ist eine Kalzination vor dem Schmelzen im E-Ofen sinnvoll.

Bei der Berechnung der Zugabe von Schlackenbildnern muß der Chrom-Gehalt der Schlämme und die unterschiedliche zu erwartende Chrom-Verteilung berücksichtigt werden. Wenn der Chrom-Gehalt des Einsatzes unter 1 Gew.% liegt, ist der Zuschlag von Schlackenbildnern bei Flash-Ofen-Versuchen nicht nötig. Da dieser Ofen eine geringere Reduktionskraft hat und eine größere Verschlackung der Elemente bewirkt, ist die Überführung der Schlamm-Bestandteile in die Schlacke ausreichend, um eine schmelzfähige Schlacke und eine Kupfer-Nickel-Legierung zu erzeugen. Wenn dagegen der Chrom-Gehalt der Charge größer als 1 Gew.% ist, ist die Zugabe von Schlackenbildnern nötig, um eine Verdünnung des Chroms in der Schlacke zu erreichen, ansonsten ist die Schmelztemperatur (1400°C) nicht ausreichend, um eine flüssige Schlacke herzustellen.

Bei E-Ofen-Versuchen ist die Zugabe von Schlackenbildnern immer erforderlich, da dieses Verfahren eine vergleichsweise größere Überführung der Elemente in die Legierung bewirkt. Die Verwendung von Retourschlacke als Zuschlag ist möglich. Ist der Einsatz "Schlamm im Anlieferungszustand", was eine verstärkte Sammlung des Chroms in der Legierung verursacht, muß die Berechnung der Zuschläge unter Berücksichtigung der aus dem Galvanikschlamm stammenden Al_2O_3 -, CaO - und SiO_2 -Gehalte erfolgen, unabhängig vom Chrom-Gehalt des Schlammes. Wenn dagegen die Charge kalziniertes Schlamm ist, müssen die Zuschläge von Schlackenbildnern den Chrom-Gehalt des Einsatzes berücksichtigen, d.h. eine Verdünnung des Chroms in der Schlacke muß erreicht werden, um eine schmelzfähige Schlacke zu erzeugen.

Die beim Schmelzen von Galvanikschlämmen erzeugten Legierungen müssen weiterverarbeitet werden. Die im E-Ofen erzeugten Ferrolegierungen enthalten zuviel Kupfer, um sie direkt in der Stahlindustrie zu verwenden. Andererseits sind die Gehalte an Chrom und Eisen für eine einfache Weiterverarbeitung der im Flash-Ofen erzeugten Kupfer-Nickel-Legierungen zu hoch. Da die Reinheit der Metalle bzw. die Zusammensetzung der zurückgewonnenen Legierungen in der Regel nicht ausreichend ist, um z.B. unmittelbar wieder als Anode in der Elektrolyse eingesetzt zu werden, müssen diese Legierungen an Betriebe der Sekundärverarbeitung abgegeben werden.

5.3 Umweltverträglichkeit der Produkte

Die Ergebnisse der Eluierungsversuche nach DIN 38.414 - Teil 4³⁴ zeigen, daß die erzeugten Schlacken umweltverträglich sind. Tabelle 34 zeigt die entsprechende Zuordnung verschiedener Proben in die Deponieklassen (Nordrhein-Westfalen²⁹), wobei deutlich ist, daß die geforderten Grenzwerte für die Deponieklasse 1 bei der Eluierung der erzeugten Schlacken nicht überschritten werden.

Tabelle 34: Zuordnung der Produkte in Deponieklassen (Grenzwerte: Nordrhein-Westfalen).

Schlamm Nr.	Schlamm im Anlieferungszustand	Trockenschlamm	Glührückstand	kalzinierter Schlamm	Schlacke E-Ofen	Schlacke Flash-Ofen
7100	DK3	DK3	DK4	DK4	DK1	–
7200	DK2	DK3	DK4	DK4	DK1	DK1
7300	–	DK3	DK4	DK4	DK1	–
7400	–	DK3	DK3	DK3	DK1	–
7500	–	DK3	DK4	–	DK1	–
7600	DK3	–	–	–	–	–
7700	DK4	DK4	DK4	DK4	DK1	–
7800	DK3	DK3	–	DK4	DK1	DK1
7900	DK3	DK3	–	DK3	–	–
8000	DK3	DK3	–	–	–	–
8100	DK2	DK3	–	DK4	DK1	–

Die Anwesenheit von Cr(VI) im kalzinierten Schlamm wurde auch bei den Eluierungsversuchen nach DIN-Norm festgestellt, da die Eluate aus dem Kalzinationsprodukt und dem Glührückstand wesentlich höhere Cr-Gehalte enthielten und gelb gefärbt waren.

Bild 56 zeigt die Cr-Mobilisierung aus verschiedenen Feststoffen in das Eluat. Die Mobilisierung wurde nach der Formel (4) (vgl. S. 67) berechnet.

Das Bild zeigt, daß bei der Eluierung von Glührückständen und kalzinierten Schlämmen die Cr-Mobilisierung um bis zu zwei Zehnerpotenzen größer als bei Eluaten aus Schlämmen im Anlieferungszustand oder Trockenschlämmen ist, d.h. nach Glühung oder Kalzination ist der Cr-Anteil löslicher, da Chrom als Cr(VI) vorliegt.

Die Cr-Mobilisierung wurde im Bild 56 mit der Mobilisierungsrate anderer Stoffe verglichen.

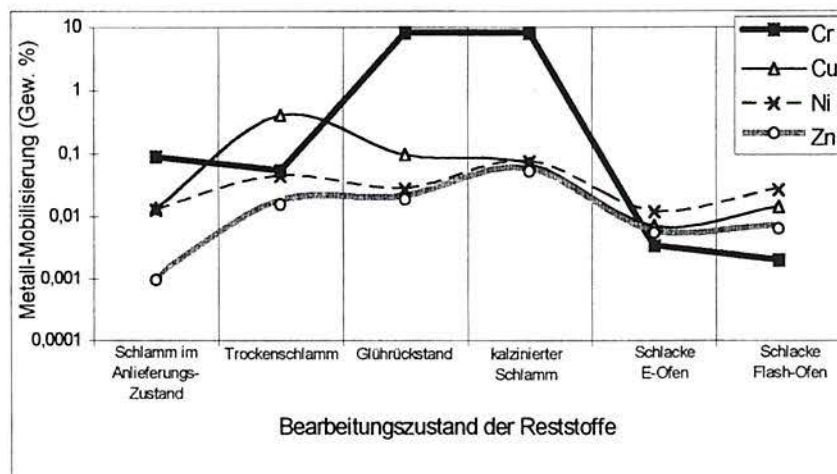


Bild 56: Metall-Mobilisierung durch Elution von Produkten aus thermisch behandelten Galvanikschlämmen.

Die Cu-Mobilisierung erreicht ihren maximalen Wert bei 0,5 Gew.% des Kupfergehaltes, die maximale Ni-Mobilisierung liegt bei 0,1 Gew.%, und die maximale Zn-Mobilisierung ist kleiner als 0,1 Gew.%, während die maximale Cr-Mobilisierung bei 10 Gew.% liegt. Die Unterschiede zwischen der Mobilisierung von Cu, Ni und Zn aus Glührückständen, Kalzinationsprodukten oder Trockenschlämmen weisen keine besondere Tendenz auf.

Die Eluierung nach den brasilianischen Normen (NBR 10.005³⁷ und NBR 10.006³⁸) ergibt, daß die Schlacken den inerten Rückständen zugeordnet werden können.

Die Eluierung der Schlacken ergeben so günstige Werte, daß sie bedenkenlos z.B. als Recyclingbaustoffe verwendet werden können.

5.4 Pyrometallurgische Verfahrensvorschläge

Mit den Ergebnissen des Schmelzens von Galvanikschlämmen im E-Ofen bzw. Flash-Ofen ist es möglich, Vorschläge für pyrometallurgische Verfahrensweisen zu geben (vgl. Tabelle 35). Dabei wurde berücksichtigt, daß eine möglichst hohe Wiedergewinnungsrate der Metalle bei gleichzeitig nur geringer Zugabe von Schlackenbildnern erreicht wird.

Tabelle 35: Pyrometallurgische Verfahrensvorschläge.

Galvanik-schlamm-Bezeichnung	Schlamm-Zusammensetzung	Verfahren	Charge	erzielte Legierung
Cu-Ni-Fe-haltig	[Cu] + [Ni] > 5 Gew. % [Cr] < 2 Gew. %	Flash-Ofen	Schlamm im Anlieferungszustand oder Trockenschlamm	Cu-Ni-Legierung (Cr-Verschlackung)
Cr-Fe-haltig	[Cr] > 2 Gew. % [Cu] < 1 Gew. %	E-Ofen	Schlamm im Anlieferungszustand oder Trockenschlamm	Ferrolegerung (mit Cr-Anteil)
Fe-haltig	[i] < 2 Gew. % [Cr] < 2 Gew. %	E-Ofen	kalzinierter Schlamm	Ferrolegerung (Cr-Verschlackung)

Andere Mischschlämme können in entsprechendem Verhältnis zugemischt werden, so daß verwertbare Produkte entstehen.

BIBLIOTECA
ESCOLA DE ENGENHARIA

5.5 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Situation im Betrieb muß hierzu nach technischen, aber auch nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten untersucht werden. Es sollte immer das Verfahren vorgezogen werden, das die größtmögliche Verwertung des Galvanikschlammes und das geringste Sonderabfallaufkommen beinhaltet.

Die in Verbindung mit der TA-Abfall zum 1. Oktober 1990 in Kraft getretenen Abfall- und Reststoffüberwachungs- bzw. -bestimmungsverordnungen^{99,100} regeln die Entsorgung dieser Abfälle recht genau und schreiben für die Entsorgung von Galvanikschlämmen die Sonderabfalldeponie und in einigen Fällen sogar eine Untertagedeponie vor.

In der Regel weisen die über Kammerfilterpressen abgetrennten Galvanikschlämme noch Restfeuchtgehalte von 60 bis 70% auf. Bei der Schlamm-Trocknung werden in erster Linie die verminderten Deponiekosten aufgrund des verringerten Schlammaufkommens als vorteilhaft angesehen. Bild 57 zeigt die Kostenabhängigkeit bei der Entsorgung des Restfeuchtgehaltes des Galvanikschlammes (Menge des Ausgangsschlammes = 100 t/a) bei unterschiedlichen Deponiegebühren und unter Berücksichtigung einer Investition von DM 70.000 für eine Schlamm-Trocknungseinrichtung und den hieraus resultierenden Kapital-, Wartungs- und Energiekosten¹⁰¹.

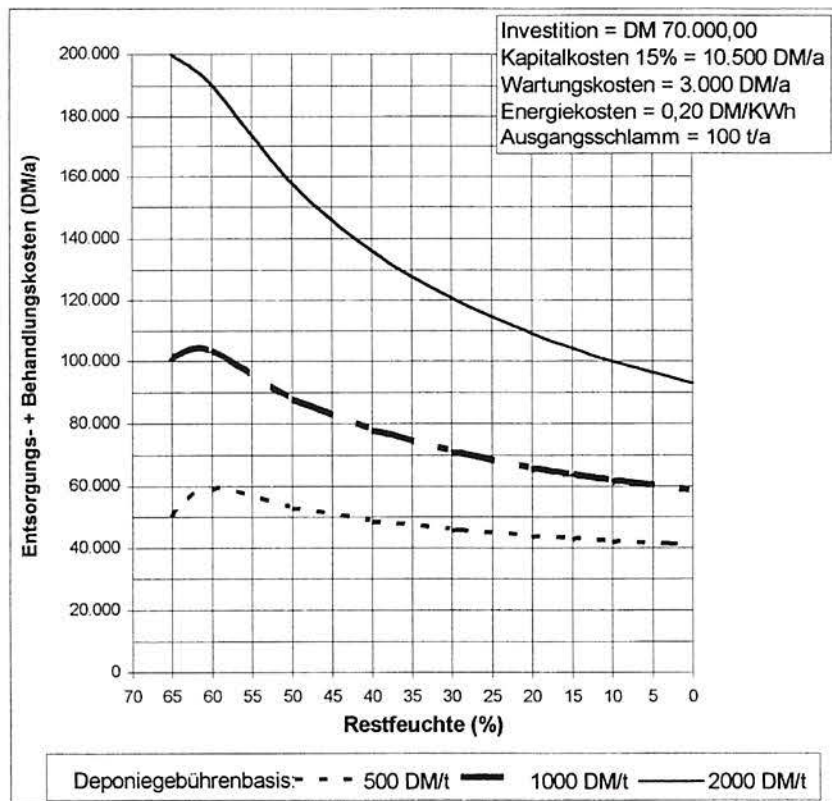


Bild 57: Kostenabhängigkeit der Entsorgung des Restfeuchtgehaltes des Galvanikschlammes bei unterschiedlichen Deponiegebühren nach Winkel¹⁰¹.

Das Bild zeigt, daß unter den vorgenannten Annahmen und bei Deponiegebühren von 500 DM/t sich bereits bei Senkung des Feuchtegehaltes unter 50% eine Kostenersparnis ergibt, die mit weiter abnehmender Restfeuchte wächst. Bei höheren Deponiegebühren sind noch wesentlich größere Kostenvorteile zu sehen. Die Schlammverminderung kann dann ein erheblicher Kostenfaktor sein. In Berlin kostete 1990 die wegen nicht gegebener Entsorgungsmöglichkeiten

notwendige Zwischenlagerung beim kommunalen Abfallentsorgungsunternehmen über 2700 DM/t. Bei diesen Kosten rücken bislang aus wirtschaftlichen Gründen verworfene Verfahren durchaus in den realistischen Bereich.

Auf den ersten Blick kann die pyrometallurgische Verarbeitung von Mischschlamm kein wirtschaftliches und gleichzeitig ökologisches Verfahren darstellen. Um verkaufsfähige Legierungen zu erzeugen, sind hydrometallurgische Verfahren vor oder nach der thermischen Behandlung nötig. Bei hohen Deponiekosten kann das Schmelzen von Galvanikschlamm jedoch wirtschaftlich sein, weil das Reststoffvolumen und Deponieklasse wesentlich verringert werden.

Tabelle 36 zeigt als Beispiel einen Vergleich zwischen Entsorgungs- und Behandlungskosten für den Schlamm Nr. 7700. Hierbei wurden nur die Deponiegebühren und der Energiebedarf der in dieser Arbeit benutzten Apparaturen berechnet. Kapital- und Wartungskosten sowie Erlöse aus der Vermarktung sind hier nicht betrachtet worden.

Tabelle 36: Entsorgungs- und Behandlungskosten für die Verarbeitung von 1 t Schlamm Nr. 7700 (Wassergehalt = 60 Gew. %).

Reststoff	Reststoff-Menge zur Deponie (t)	Deponieklasse des Reststoffes (Nordrhein-Westfalen)	Energie Bedarf für thermische Behandlung (kW)	Entsorgungs- und Behandlungskosten*		
				auf Deponiegebührenbasis von		ohne Deponie
				500 DM/t	3000 DM/t	
Schlamm im Anlieferungszustand	1,0	DK4	-	500,00	3000,00	-
Trockenschlamm	0,4	DK4	500	300,00	1300,00	-
Kalzinationsprodukt	0,3	DK4	24000	4950,00	5700,00	-
E-Ofen-Schlacke	-	DK1	25000	-	-	5000,00
Flash-Ofen-Schlacke	-	DK1	7500	-	-	1500,00

* Behandlungskosten entsprechen Energiekosten
Energiekosten von 0,20 DM/kWh

Die Tabelle zeigt, wie schon von Winkel¹⁰¹ erwähnt wurde, daß eine Trocknung der Schlämme wirtschaftlich ist. Das Kalzinieren kann nur als Vorbereitung für die Weiterverarbeitung (hydro- oder pyrometallurgisch) gesehen werden, zumindest bei dem hier benutzten elektrisch beheizten Reaktor. Das Schmelzen im Flash-Ofen erscheint hier als kostengünstig, weil nur die Energiekosten berechnet wurden.

Die ideale Situation für Oberflächentechniker ist es, immer ein abfallarmes Verfahren oder ein Verfahren, das nur Monoschlämme erzeugt, zu benutzen. Eine Entsorgung bzw. Verarbeitung von Mischschlämmen wird immer kostenintensiv sein.

6 Verwendete Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen:

bzw.	beziehungsweise
ca.	zirka
d.h. (D.h.)	das heißt
u.a.	unter anderem
u.ä.	und ähnliches
usw.	und so weiter
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel
z.T.	Zum Teil
AAV	Abfallentsorgungsverband
AOX	adsorbierbare organisch gebundene Halogene
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DK	Deponieklasse
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
DROfen	Drehrohrofen
DTA/TGA	Differential Thermo-Analyse/Thermogravimetrische Analyse
E-Ofen	Elektroofen
EG	Europäische Gemeinschaft
EPA	Environmental Protection Agency - USA (Umweltbundesamt - USA)
Fa.	Firma
Gew. %	Gewicht %
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas (Institut für technische Forschung - São Paulo, Brasilien)
LME	London Metal Exchange (Metallhandelsbörse)
NBR	Normas Brasileiras (brasilianische Normen)
NE-Metall	Nichteisen-Metall
Nr.	Nummer
RCRA	Resource Conservation and Recovery Act - USA (Abfallwirtschaftsgesetz)
S.	Seite
Std. Abw.	Standard Abweichung
TA-Abfall	Technische Anleitung zur Behandlung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
Vol.	Volumen
ZVSSM	Zweckverband Sondermüllplätze Mittelfranken

Symbole:

d	Korngröße (μm , mm)
h	Höhe (mm)
i	chemisches Element
$[i]_{\text{ELUAT}}$	Konzentration eines Elementes i im Eluat (mg/l)
$[i]_{\text{FESTSTOFF}}$	Konzentration eines Elementes i im Feststoff (Gew.%, mg/kg)
$[i]_{\text{GL}}$	Konzentration eines Elementes i im Glührückstand (Gew.%)
$[i]_{\text{KP}}$	Konzentration eines Elementes i im Kalzinationsprodukt (Gew.%)
$[i]_{\text{SA}}$	Konzentration eines Elementes i im Schlamm (Anlieferungszustand) (Gew.%)
$[i]_{\text{TS}}$	Konzentration eines Elementes i im Trockenschlamm (Gew.%)
l	Länge (mm)
$m_{i,r}$	Masse eines Elementes i in einer Produktphase r (g)
$m_{i,t}$	Summe der Masse eines Elementes i in der Produktphasen Filterstaub, Schlacke und Legierung (g)
\dot{m}	Massenstrom (g/min)
n	Drehzahl des Drehrohrofens (U/min)
n_s	Schneckengeschwindigkeit (U/min)
r	Produktphase (Filterstaub, Schlacke oder Legierung)
t	Verweilzeit (min)
t	Zeit (min)
D	Durchmesser (mm)
D_a	äußerer Durchmesser (mm)
D_i	innerer Durchmesser (mm)
F	Feststoff/Wasser-Verhältnis bei Eluierungsversuchen
FS	Filterstaub
LEG	Legierung
R^2	Bestimmtheitsmaß von Ausgleichskurven
SCH	Schlacke
T	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)
T_G	Chargentemperatur bei Glühung in der DTA/TGA - Anlage ($^{\circ}\text{C}$)
T_T	Chargentemperatur bei Trocknung in der DTA/TGA - Anlage ($^{\circ}\text{C}$)
T_{MAX}	maximale Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)
$V_{i,r}$	Verteilung eines Elementes i auf eine Produktphase r (Gew.%)
X_m	Vergleich zwischen chemischer Zusammensetzung der Produkte und der jeweiligen Einsatzstoffe eines Verfahrens (relative Konzentrationsänderung)
X_G	Vergleich zwischen Metallkonzentration in Eluat und zulässigen Grenzwerte
β	Neigungswinkel des Drehrohrofens (Grad)
λ	Leitfähigkeit ($\mu\text{S/cm}$, mS/cm)
Δm	Massenverlust (g)
Δm_G	Glühverlust (g)
Δm_T	Trockenverlust (g)
ΔT	Differential-Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)

7 LITERATURVERZEICHNIS

1. Förster, H.L.: Integrierte Lösungen zur Vermeidung, Verwertung und Entsorgung. Galvanotechnik 86 (1995) 6, S. 1909-14.
2. Baur, R.: Galvanikschlämme in Baden-Württemberg. Metalloberfläche 48 (1994) 9, S. 628-30.
3. Anonymus: Der umweltorientierte Galvanikbetrieb. Galvanotechnik 87 (1996) 2, S. 538-41.
4. Lieber, H.W.: Aktuelle Entwicklungen zu abwasserfreien und abfallarmen Prozessen in Galvanotechnik und Metallchemie. In: Fachtagung zum Branchenkonzept Galvanik. Wien (1993) Umweltbundesamt - Österreich, S. 25-32.
5. Kimmerl, P.: Die Entsorgung von Galvanikbetrieben. Galvanotechnik 83 (1992) 12, S. 4231-9.
6. Anonymus: Galvanikschlamm-Verwertung - USA und Deutschland. Galvanotechnik 85 (1994) 5, S. 1621-35.
7. Banski, H.: Verfahren zur Entsorgung von Galvanikschlämmen und zur Rückgewinnung von Metallinhalten. Erzmetall 46 (1993) 12, S. 696-701.
8. Anonymus: Abfallverminderung und Verwertung bei der galvanischen Verzinkung. Galvanotechnik 85 (1994) 3, S. 2909-11.
9. Reppold, V.; Beck, M.: Aufkommen und Entsorgen von Galvanikschlämmen. Metalloberfläche 49 (1995) 6, S. 432-4.

10. Niestroj, J.; Rupprich, C.: Abfall- und abwasserwirtschaftliche Situation der Oberflächenbehandlungsbranche in Berlin und Brandenburg. Galvanotechnik 84 (1993) 10, S. 3422-5.
11. Kerney, U.: Schlämme und Abwässer. Metalloberfläche 47 (1993) 4, S. 170-9.
12. Simon, S.: Auswirkungen der Umweltpolitik auf die Galvanobranche in Baden-Württemberg. Galvanotechnik 87 (1996) 4, S. 1265-71.
13. Anonymus: Der Markt für industrielle Wasser-, Abwasser- und Schlammbehandlung in Westeuropa. Galvanotechnik 86 (1995) 1, S. 189-93.
14. Bosse, K.: Verminderung oder Verwertung von Galvanikrückständen. Entsorgungspraxis 4 (1994), S. 66-9.
15. Hartinger, L.: Beiträge von Abwasser- und Recyclingtechnik zur schadstoffarmen Galvanotechnik und Metallchemie. In: Fachtagung zum Branchenkonzept Galvanik. Wien (1993) Umweltbundesamt - Österreich, S. 13-24.
16. Haster, J.: Vermeidung - die Alternative zur Abwasserbehandlung. In: Fachtagung zum Branchenkonzept Galvanik. Wien (1993) Umweltbundesamt - Österreich, S. 45-83.
17. Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser und Recyclingtechnik. Carl Hanser Verlag München, 2. Auflage, 1990, S. 334-40.
18. Hartinger, L.: Probleme der Abwasserschlämme. Galvanotechnik 64 (1973) 7, S. 582-7.
19. Kammel, R.; Lieber, H.W.: Möglichkeiten zur Behandlung galvanischer Abwässer unter Vermeidung von Sonderabfällen. Galvanotechnik 68 (1977) 1, S. 57-62.
20. Ruml, V.; Soukup, M.: Schlammeseitigung nach der Neutralisation von Abwässern aus Galvanisierbetrieben. Metalloberfläche 38 (1984) 3, S. 101-2.
21. Schöller, F.: Galvanikschlamm als Problemstoff. Galvanotechnik 80 (1989) 11, S. 3923-31.
22. Dietl, F.: Aufarbeitung von Galvanikschlämmen. Galvanotechnik 78 (1987) 10, S. 2797-802.
23. Mankowa, G.; Gunsburg, K.; Berger, I.: Galvanikabfall in Baukeramik. Sprechsaal 126 (1993) 5, S. 392-5.

24. Müller, W.: Recyclingmöglichkeiten von Galvanikschlämmen. Galvanotechnik 67 (1976) 5, S. 381-3.
25. Winkel, P.: Galvanikschlamm-Verwertung in der Sackgasse? Galvanotechnik 83 (1992) 7, S. 2383-6.
26. Kerney, U.: Aufarbeitungsmöglichkeiten schwermetallhaltiger Schlämme. Erzmetall 44 (1991) 11, S. 548-56.
27. Knoblauch, T.: Entsorgung und Werkstoffrückgewinnung. Metalloberfläche 44 (1990), S. 373-7.
28. Bundesrat: Zweite allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA-Abfall) - Teil I: Technische Anleitung zur Lagerung, chemisch/physikalischen und biologischen Behandlung und Verbrennung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen, GMDI 170, 10. April 1990, Deutschland.
29. Landesamt für Wasser und Abfall (LAWA) (Hg.): Entwurf einer Richtlinie über die Untersuchung und Beurteilung von Abfällen, Teil 2, Nordrhein-Westfalen, Juni 1987.
30. Associação Brasileira de Normas Técnicas (Hg.): NBR 10004, Classificação de Resíduos Sólidos, September, 1987, Brasilien.
31. Straus, M.A.; Hammet, N.H.: Definition of Hazardous Waste under the Resource Conservation and Recycling Act. In: Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment. Elsevier, Amsterdam, 1988. S. 45-59.
32. McCarthy, J.A.: Characterization of the Leachability of Electroplating Wastewater-Treatment Sludges. EPA/AES Solid Waste Project. Interim Report. Plating and Surface Finishing (1979) 12, S. 32-4.
33. Hasdemir, I.: Untersuchung von Kupferschlacken durch Elution. Dissertation, TU-Berlin, Fachbereich 06, 1996.
34. Normenausschuss Wasserwegen (Hg.): DIN 38414 - Teil 4, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen, Schlamm und Sedimente (Gruppe S): Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4), Oktober 1984, Deutschland.
35. Böhm, E; Bischof, J.: Möglichkeiten zur Erzeugung besser verwertbarer Galvanikschlämme. Galvanotechnik 77 (1987) 12, S. 3564-7.

36. Schoder, F.: Entsorgung unvermeidbarer Abfälle aus dem Bereich der Oberflächenbehandlung in galvanotechnischen Betrieben. Galvanotechnik 85 (1994) 4, S. 1257-62.
37. Associação Brasileira de Normas Técnicas (Hg.): NBR 10005, Lixiviação de Resíduos Sólidos, September 1987, Brasilien.
38. Associação Brasileira de Normas Técnicas (Hg.): NBR 10006. Solubilização de Resíduos Sólidos, September 1987, Brasilien.
39. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg und Dr. L. Roth (Hg.): Grenzwerte - Kennzahlen zur Umweltbelastung in Deutschland und in der EG - Tabellenwerk, Ecomed, 1994, Deutschland.
40. Europäische Union: Richtlinie des Rates vom 16. Juni 1975 über die Qualitätsanforderung an Oberflächenwasser für die Trinkwassergewinnung in den Mitgliedstaaten (75/440/EWG), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 194/34-39, 25. Juli 1975.
41. Bundesrat: Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung) vom 12. Dezember 1990 (BGBl. I, S. 2613).
42. Ott, D.; Raub, J.: Das Deponieverhalten von Galvanikschlamm. Galvanotechnik 72 (1981) 12, S. 1288-1301.
43. Tesch, M.; Moergeli, R.: Thermische Behandlung und Verglasung von Hydroxid- und Lackschlamm. Abfallwirtschaftsjournal 7 (1995) 5, S. 302-6.
44. Förster, H.L.: Reduzieren von Abfällen aus der Galvanik durch Rezyklieren - Teil I. Galvanotechnik 81 (1990) 10, S. 3599-3608.
45. Bosse, K.: Abwasser und Abfall aus dem Bereich der Oberflächentechnik. In: Jahrbuch Oberflächentechnik, Band 50, Metall Verlag Heidelberg, 1994, S.407-31.
46. Meyer, W.: Galvanotechnik und Metallchemie heute ohne Abwasser und Schlamm. Galvanotechnik 84 (1993) 2, S. 534-45.
47. Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V. - Fachverband Galvanotechnik (Hg.): Verwerterliste für Reststoffe aus der Galvanotechnik. August 1994, Frankfurt.

48. Odle, R.; Martinez, I.; Deets, L.: The Recycling of Hazardous Metal Plating Wastes. JOM (1991) 6, S. 28-31.
49. Stelter, M.: Wertstoff statt Abfall. Galvanotechnik 49 (1995) 2, S. 106-9.
50. Fuka, T.; France, P.: Beurteilung der Separierbarkeit von Galvanikschlamm. Galvanotechnik 83 (1992) 8, S. 2727-30.
51. Brooks, C.S.: Recovery of Nonferrous Metals from Metal Finishing Industry Wastes. Separation Science and Technology 28 (1993), S. 579-93.
52. Müller, W.: Verfahren zur Rückgewinnung reiner Buntmetalle oder Buntmetallverbindungen aus Galvanikschlamm. Galvanotechnik 69 (1978) 5, S. 450-2.
53. Förster, H.L.: Reduzieren von Abfällen aus der Galvanik durch Rezyklieren - Teil 2. Galvanotechnik 81 (1990) 11, S. 3987-93.
54. Anonymus: Ist Schlamm Trocknung lohnend? Galvanotechnik 82 (1991) 8, S. 2785-9.
55. Lohmeyer, S.: Resistenz von Galvanik- und anderen Abwasserschlämmen. Galvanotechnik 65 (1974) 9, S. 759-68.
56. Anonymus: Kontinuierliche Schlamm Trockner ermöglichen kurze Amortisationszeiten. Galvanotechnik 85 (1994) 11, S. 3779-85.
57. Dietl, F.; Manchen, A.L.: Glühverlust. Müll und Abfall (1993) 12, S. 892-8.
58. Wallis, E.: Die Verwertbarkeit von Neutralisationsschlämmen in metallurgischen Anlagen. Galvanotechnik 85 (1993) 3., S. 899-902.
59. Nietz, S.R.: Verglühen chromhaltiger Abwasserschlämme. Galvanotechnik 64 (1973) 11, S. 999-1006.
60. Rehn, F.; Nietz, S.R.: Beseitigung von Abwasserschamm durch Verglühen. Galvanotechnik 56 (1965) 8, S. 462-6.
61. Völker, M.: Ist der Glühverlust ein sinnvoller Parameter für die Beurteilung von Industrieabfällen? Müll und Abfall 12 (1991), S. 825-7.
62. Jong, B.: Vereinheitlichung von Laboratoriumsprüfverfahren zur Beurteilung fester Abfallstoffe. Gewässerschutz-Wasser-Abwasser 10 (1973), S. 619-34.
63. Baur, R.; Toussaint, D.: Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren in der Galvanotechnik. Galvanotechnik 86 (1995) 6, S. 1915-20.

64. Wallis, E.: Warum sind Mischschlämme aus der Galvanotechnik und Metallchemie metallurgisch nicht verwertbar? In: Fachtagung Galvanotechnik und Metallchemie ohne Abwasser und Schlamm heute. DGO-Berlin (1992).
65. Wellinger, K.; Gimmel, P.; Bodenstern, M. (Hg.): Werkstofftabellen der Metalle. Kröner Verlag Stuttgart, 7. Auflage, 1972, S. 368-430.
66. Wegst, C.W. (Hg.): Stahlschlüssel. 16. Auflage, Marbach, 1992, S. 402-46.
67. Knoblauch, T.: Umlenkung von Sonderabfällen in die Verwertung. In: Recycling metallhaltiger Sekundärstoffe in der Metallindustrie. Schriftenreihe der GDMB, Band 63, Clausthal-Zellerfeld, 1992, S. 147-169.
68. Hegewaldt, F.: Elektrothermische Entgiftung von Filterstaub aus Müllverbrennung. iew 50 (1992) B2, S. B133-9.
69. Voigt, H.J.: Hydrogeochemie Springer, Berlin, 1990, S. 57-65.
70. Gammal, T.E.: Struktur flüssiger Schlacken. In: Koch, K.; Jahke, D. (Hg.): Schlacken in der Metallurgie. Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1984, S. 5-16.
71. Pflanzl, H.; Paschen, P.: Aufarbeitung von Galvanikschlämmen. In: GDMB (Hg.): Second European Metals Conference, EMC '94, Dresden und Freiberg, Clausthal-Zellerfeld, 1994, S. 263-73
72. Bosse, K.: Anforderung an Galvanikbetriebe zur Verringerung von Abwasser und Abfall. IOT (1992) 6, S. 36-8.
73. Tragellis, S.G.: Sludge Recycling versus Waste Minimization. In: American Electroplaters and Surface Finishers Society (AESF) / Environmental Protection Agency (EPA) (Hg.): 14th AESF Conference on Environmental Control. Orlando, Florida. Jan. 1993, S. 275-85.
74. Anonymus: Aspekte des Galvanikschlamm-Recyclings. Galvanotechnik 84 (1993) 3, S. 921-3.
75. Hanewald, R.H.; Schweers, M.E.; Onuska, J.C.: Recycling Metal Bearing Wastes through Pyrometallurgical Technology. In: 24th Hazardous Wastes Conference, 1992, S. 257-62.
76. Anonymus: Preise und Kurse: London Metall Exchange. Metall 50 (1996) 1, S. 69.
77. Weast, C.R. (Hg.): Handbook of Chemistry and Physics. 54. Auflage, 1974, CRC Press, Ohio, S. B63-B156.

78. Amer, A.: Versuche zur Vanadin-Extraktion aus Thomasmehl und Kesselasche. Dissertation, TU-Berlin, Fachbereich 17, 1987.
79. Wei, G.: Untersuchungen zur Reduktion von Nickel-Konverterschlacke im Gleichstrom-Elektroofen: Dissertation, TU-Berlin, Fachbereich 17, 1993.
80. Wei, G.; Wuth, W.: Verflüchtigung von Zink, Blei und Germanium aus Bleischachtofen-schlacke im Labor-Gleichstrom-Schlackewiderstandsofen. Erzmetall 42 (1989) 12, S. 548-53.
81. Bosse, K.: Stand der Verwaltungsvorschriften zur Vermeidung und Verwertung von Galvanikabfällen. In: Fachtagung zum Branchenkonzept Galvanik. Wien (1993) Umweltbundesamt - Österreich, S. 33-44.
82. Normenausschuss Wasserwegen (Hg.): DIN 38414 - Teil 2, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen, Schlamm und Sedimente (Gruppe S): Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S2), November 1985, Deutschland.
83. Normenausschuss Wasserwegen (Hg.): DIN 38414 - Teil 3, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen, Schlamm und Sedimente (Gruppe S): Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlammes (S3), November 1985, Deutschland.
84. Dörner, D.; Jacob, S.: Erfahrungen mit der stofflichen Verwertung fester und flüssiger Rückstände, die bei der Oberflächenbehandlung von Metallen anfallen. Galvanotechnik 84 (1993) 12, S. 4179-86.
85. Huster, H.: Wie kann man Monoschlämme erzeugen, und wie sind sie verwertbar? In: Fachtagung Galvanotechnik und Metallchemie ohne Abwasser und Schlamm heute. DGO-Berlin (1992).
86. Kox, W.M.A.; Van der List, E.: Thermal Treatment of Heavy Metals containing Wastes. Conservation and Recycling (1981) 4, S. 29-38.
87. Kroll, W.; Glimm, S.: Auf dem Weg zur Null-Emission? Metall 43 (1989), S. 874-7.
88. Linz, H.J.; Haft, R.; Philipp, G.; Iser, R.: Inertisierung von Schadstoffen durch Schmelzen mit direkter Widerstandsbeheizung. iew 50 (1992) B2, S. B127-32.

89. Meinecke, J.; Völker, M.: Untersuchungen zu Ursprung und Qualität von organischen Stoffen in Abwasserbehandlungsrückständen. Müll und Abfall 12 (1992), S. 883-9.
90. Pawlek, F.: Metallhüttenkunde. Walter de Gruyter, Berlin, 1983, S. 566-636.
91. Verein Deutscher Ingenieure (Hg.): VDI-Richtlinie: VDI 3401-B13: Elektrochemisches Formabtragen. Behandlung der Elektrolytlösungen, Abwässer und Schlämme. September 1993, Deutschland.
92. Baldwin, P.C.: Solidification System for Metal Finishing Wastes. Metal Finishing (1992) 11, S. 9-10.
93. Arsovic, H. M.; Rosenbaum, S.W.: Recycling: an alternative to toxic waste disposal. Plating and Surface Finishing (1987) 5, S. 106-8.
94. Müller, K.P.: Praktische Oberflächentechnik Vieweg, Barunschweig und Wiesbaden, 1995, S. 457-467.
95. Meyer-Murlowsky, T.: Stand der Entwicklung von speziellen Aufbereitungsverfahren für flüssige und feste Abfälle aus der Galvanik. In: UTECH - Abwasser und Abfall aus der Galvanik. Berlin (1993) Umweltbundesamt, S. 277-301.
96. Bosse, K.: Ausblick auf zukünftige Entwicklungen - Neue Konzepte zur Verwertung von Galvanikabfällen, Stand der Forschung und Entwicklung. In: UTECH - Abwasser und Abfall aus der Galvanik. Berlin (1993) Umweltbundesamt, S. 303-12.
97. Zimpel, J.: Abwasser und Abfall der Metallindustrie. Expert, Renningen-Malmsheim, 1995, S. 209-247.
98. Beyer, K.; Böhn, E.; Toussaint, D.; Unruh, J.: Vermeidung von Abfällen durch Abfallarme Produktionsverfahren: Galvanotechnik. Abfallberatungsagentur (ABAG), Baden-Württemberg, 1995, S. 8-80.
99. Bundesrat: Verordnung zur Bestimmung von Abfällen nach §2 Abs. 2 des Abfallgesetzes (Abfallbestimmungsverordnung - AbfBestV) vom 3. April 1990 (BGB1.IS.614), Deutschland.
100. Bundesrat: Verordnung zur Bestimmung von Reststoffen nach §2 Abs.3 des Abfallgesetzes (Reststoffbestimmungsverordnung - RestBestV) vom 3. April 1990 (BGB1.IS.631, ber. S. 862), Deutschland.
101. Winkel, P.: Wasser und Abwasser. Eugen G. Leuze, Saulgau/Württ., 1992, S. 395-426.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Metallische Werkstoffe der Technischen Universität Berlin ausgeführt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Wuth möchte ich herzlich danken für die Möglichkeit, diese Arbeit durchzuführen und für die wertvollen Ratschläge und Diskussionen bei der Durchführung sowie bei der Auswertung und der Abfassung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Roland Kammel danke ich für seine freundliche Unterstützung, sein Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme des Co-Referates.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Gerhard Bartsch danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Frau Dipl.-Ing. Isrun Bohlinger danke ich herzlich für ihre unerschöpfliche Hilfsbereitschaft sowie für die zahlreichen und wertvollen Diskussionen bei der Abfassung dieser Arbeit.

Bei Herrn Dipl.-Ing. Oscar Manfredi bedanke ich mich sehr für die gute Zusammenarbeit und seine Freundschaft. Seine Anregungen und Hinweise waren mir eine wertvolle Förderung.

Herrn Dipl.-Ing. Diosnel Rodriguez und Frau Dipl.-Ing. Adriane Lawisch danke ich sehr herzlich für die ständige Beihilfe und Freundschaft.

Ganz herzlich danke ich Herrn Harry Milbrandt und Herrn Stefan Fabian, die mir bei der Durchführung der Arbeit tatkräftig zur Seite standen, Herrn Dietmar Kaiser für die chemische Analyse, Frau Margot Massi und Frau Ingrid Knebel für die unermüdliche Hilfe bei der Korrektur der deutschen Sprache, sowie allen anderen Angehörigen des Instituts für ihre freundliche Hilfe.

Mein besonders Dank gilt allen meinen lieben lateinamerikanischen Freunden, die Berlin mit mir entdeckt und das Leben in Deutschland geteilt haben.

Schließlich gilt mein Dank der Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) und der Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Brasilien, für die Gewährung des Stipendiums und die Unterstützung, die diesen Aufenthalt in Deutschland ermöglicht haben.

Tabellarischer Lebenslauf

Andréa Moura Bernardes

14. Aug. 1962	geboren in Porto Alegre, RS, Brasilien, als Tochter von Carlos und Gilda Bernardes.
Dez. 1979	Abitur am Colégio Nossa Senhora do Bom Conselho - Porto Alegre, RS, Brasilien
Jan. 1980 - Dez. 1985	Studium der Chemieingenieurwissenschaft an der katholischen Universität von Rio Grande do Sul (PUCRS); Graduierung zum Diplom-Ingenieur.
Jan. 1987 - März 1989	Stipendiatin von CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) für die Durchführung der Magister-Arbeit an der Bundesuniversität von Rio Grande do Sul (UFRGS).
Mai 1989	Erlangung des M.Sc. an der UFRGS mit dem Thema: Vereinfachte Abwasserreinigungsverfahren für den alkalischen Verzinkungsprozeß mit Cyaniden.
Mai 1989 - Dez. 1990	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachbereich Werkstoffwissenschaften an der UFRGS.
Dez. 1990 - Jan. 1993	Dozentin am Fachbereich Werkstoffwissenschaften an der UFRGS für die Fächer Korrosion und Metallschutz I, II und III.
Feb. 1993 - März 1993	Deutsch-Intensiv-Kurs am Goethe-Institut, Göttingen (DAAD-Stipendium).
Apr. 1993 - heute	Doktorandin (CAPES-Stipendium) im Institut für Metallische Werkstoffe an der Technische Universität Berlin.