# Untersuchung zum Thema:

# Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren

# - Feuerverzinkereien -

im Auftrag des Ministeriums für Umwelt Baden-Württemberg

> Magdalena Sordo Dominik Toussaint

Fraunhofer-Institut für
Systemtechnik und Innovationsforschung
Breslauer Straße 48
D-7500 Karlsruhe 1

Karlsruhe, Januar 1993

Herausgeber: Geschäftsstelle der ABAG Geschäftsbereich der SBW Sonderabfallentsorgung Baden-Württemberg GmbH Stauferstraße 15, 7012 Fellbach 4

Januar 1993

Gedruckt auf: weiß Recycling (Inhalt) weiß mattgestrichen Offset chlorfrei gebleicht (Umschlag)

Gesamtherstellung: Oertel + Spörer, Reutlingen

# Vorwort

In Baden-Württemberg fallen jährlich 550 000 t Sonderabfälle an. Dies entspricht einem Güterzug mit der Länge von Basel bis Frankfurt.

Dieser Zug mit Rückständen unserer Wohlstandsgesellschaft muß in den nächsten Jahren kürzer werden. Die Vermeidung von Abfällen und Sonderabfällen hat somit absolute Priorität. Um dieses Ziel zu erreichen, ist ein Umdenken in den Betrieben erforderlich. Wurde in der Vergangenheit die Qualität bei der Produktion allein daran gemessen, was erzeugt wird, so wird es in Zukunft entscheidend darauf ankommen, möglichst ressourcenschonend und abfallarm zu produzieren.

Ein Optimum – kein Maximum – von Gütern und Dienstleistungen muß mit einem Minimum an Energie- und Rohstoffverbrauch und Umweltbelastung erbracht werden.

Deshalb müssen Stoffkreisläufe geschaffen werden, damit wertvolle Rohstoffe so lange wie möglich im Produktionsprozeß verbleiben. Es müssen die Produktionsprozesse darauf überprüft werden, bei welchen Produktionsschritten bestimmte umweltbelastende Einsatzstoffe durch geeignetere Stoffe ersetzt werden können. Hier sind in erster Linie die Betriebe gefragt, die mit ihrer Produktion Abfälle erzeugen und die Umwelt belasten. Die Industrie muß zukünftig vorrangig in abfallarme Produktionsverfahren investieren.

Mit der 1991 eingerichteten Abfallberatungsagentur stellt das Land den investitionsbereiten Betrieben ein Beratungsinstrument an die Seite. Die Abfallberatungsagentur soll zunächst abfallarme Produktionsverfahren erkunden und die Entwicklung gegenüber der Vergabe von Forschungs- und Entwicklungsvorhaben initiieren. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen im Wege der individuellen Beratung und der allgemeinen Information an die gewerbliche Wirtschaft und die technischen Fachbehörden weitergegeben werden.

Ein wesentlicher Eckpfeiler der gegenwärtigen Arbeit der Abfallberatungsagentur ist die Betreuung der im Auftrag des Umweltministeriums durchgeführten Untersuchungen zum Thema "Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren". Im Rahmen dieser Arbeit werden in mehreren Betrieben Baden-Württembergs die Möglichkeiten untersucht, in den Betrieben anfallende Abfälle zu vermeiden oder zu verwerten. Des weiteren wird bei den Untersuchungen darauf Wert gelegt, die betriebswirtschaftliche Seite der technisch verfügbaren Möglichkeiten auszuleuchten.

Ich hoffe und wünsche, daß die von der Abfallberatungsagentur vorgelegte Broschüre viele betroffene Betriebe dazu ermuntert, die darin enthaltenen Vorschläge in die Tat umzusetzen.

Harald B. Schäfer

Umweltminister Baden-Württemberg

Harold / lile f.

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfass	sung	. 7
1	Einführung	. 14
TEIL A –	Stand der Feuerverzinkung	
2	Grundlagen der Feuerverzinkung	17
2.1	Korrosionsschutzwirkung von Zink	17
2.2	Metallurgische Vorgänge beim Feuerverzinken	- 10
2.3	Feuerverzinkungs-Verfahren	10
2.3.1	Diskontinuierliche Verfahren	10
2.3.2	Kontinuierliche Verfahren	10
2.4	Stückverzinkung	. 18 00
2.4.1	Entfetten	20
2.4.1.1	Saure Entfettung	21
2.4.1.2	Alkalische Entfettung	21
2.4.1.3	Beizentfettung	22
2.4.2	Beizen	22
2.4.2.1	Beizen von Stahlteilen	22
2.4.2.2	Entzinken	22
2.4.2.3	Spülen	23
2.4.3	Fluxen	23
2.4.4	Trocknung	24
2.4.5	Verzinken	24
2.4.6	Kühlung	. 25
3	Abfälle/Reststoffe und luftgängige Emissionen,	
	Entstehung und Aufkommen	26
3.1	Ölhaltige Abfälle/Reststoffe aus der Entfettung	26
3.1.1	Öl- und fetthaltige Entfettungsbäder	26
3.1.2	Öl- und fetthaltige Schlämme und Konzentrate	26
3.2	Altbeizen	27
3.3	Abfälle/Reststoffe aus der Flußmittelbehandlung	28
3.3.1	Verbrauchte Flußmittelbäder	28
3.3.2	Eisenhydroxid-Schlamm	29
3.4	Abfälle/Reststoffe aus der Verzinkung	29
3.4.1	Hartzink	29
3.4.2	Zinkasche	29
3.4.3	Verspritztes Zink	29
3.5	Luftgängige Emissionen und Abfälle/Reststoffe aus der Abluftreinigung	30
3.5.1	Staubförmige Emissionen aus der Verzinkungsanlage	30
352	Sonstige Emissionen	0.4

1	Vermeidung und Verwertung von Abfällen/Reststoffen		32
1.1	Entfettung		32
4.1.1	Verringerung des Öl- und Fetteintrags in die Entfettung		32
4.1.2	Standzeitverlängerung von alkalischen Entfettungsbädern		32
4.1.3	Standzeitverlängerung von sauren Entfettungsbädern		33
4.1.4	Verwertung öl- und fetthaltiger Schlämme und Konzentrate		34
4.2	Altbeizen		34
4.2.1	Verminderung des Aufkommens von Altbeizen durch Beizinhibitoren		35
4.2.2	Rückgewinnung von Salzsäure aus Altbeizen		35
4.2.2.1	Thermische Regenerierung		. 35
4.2.2.2	Flektrolyse		. 38
4.2.2.3	Salzspaltung mit bipolaren Membranen		. 39
4.2.3	Rückgewinnung von Eisen- und Zinkverbindungen aus Altbeizen		. 40
4.2.3.1	Solvent-Extraktion		. 40
4.2.3.2	Fällung von Zinkchlorid aus Zinkaltbeizen		. 41
4.2.4	Verwendung von Altbeizen als Chemikalie		. 41
4.2.4.1	Gewinnung anorganischer Pigmente und Füllstoffe		. 41
4.2.4.2	Phosphatfällung in Kläranlagen		. 42
4.2.4.3	Neutralisation/Fällung und Spaltung von Ölemulsionen		. 42
4.2.5	Vorbehandlungsverfahren		. 42
4.2.5.1	Diffusionsdialyse		. 43
4.2.5.2	Retardationsverfahren		. 43
4.2.5.3	Getrennte Säurewirtschaft		. 44
4.2.5.4	Verringerung des Zink-/Eisen-Verhältnisses		. 44
4.2.6	Zusammenfassung der Verwertungs- und Aufbereitungsmöglichkeiten		
7.2.0	für Altbeizen		. 44
4.3	Verbrauchte Flußmittellösung		. 47
4.3.1	Regenerierung von Flußmittelbädern		. 47
4.3.2	Verwertung von verbrauchten Flußmittelbädern		. 47
4.4	Hartzink, Zinkasche und verspritztes Zink		. 47
4.4.1	Vermeidung und Verwertung von Hartzink		. 47
4.4.2	Vermeidung und Verwertung von verspritztem Zink		. 47
4.4.3	Vermeidung und Verwertung von Zinkasche		. 48
4.5	Filterstäube aus der Abluftreinigung		. 48
4.5.1	Verminderung von Filterstäuben durch Verringerung der Salzkonzentration		
7,0.1	im Fluxbad sowie durch Verwendung raucharmer Flußmittel		. 48
4.5.2	Verwertung von Filterstäuben		. 51
	- IST-Analyse des untersuchten Betriebs		
TEIL D			
5	Beschreibung des untersuchten Betriebs	٠	. 52
5.1	Leistungsangebot		. 52
5.2	Gebäude	٠	. 52
5.3	Maschinelle und apparative Ausstattung		. 53
5.4	Arbeitsablauf		. 53
6	Bilanzierung der Stoffströme		. 55

7 Bereits durchgeführte Maßnahmen zur Vermeidung und Verwertung von Abfällen/Reststoffen 7.1 Verwertung von Spül- und Kühlwasser 7.2 Externe Verwertung des Fluxbades 7.3 Vermeidung und Verwertung von verspritztem Zink, Hartzink und von Zinkasche 7.4 Verminderung von Filterstäuben aus der Abluftreinigung durch raucharme Flußmittel 7.5 Verwertung von Staub aus der Abluftreinigung  8 Konzepte zur weitergehenden Vermeidung und Verwertung von Abfällen/Reststoffen 8.1 Verminderung des Altheizenaufkommens	63
7.1 Verwertung von Spul- und Kühlwasser 7.2 Externe Verwertung des Fluxbades 7.3 Vermeidung und Verwertung von verspritztem Zink, Hartzink und von Zinkasche 7.4 Verminderung von Filterstäuben aus der Abluftreinigung durch raucharme Flußmittel 7.5 Verwertung von Staub aus der Abluftreinigung  8 Konzepte zur weitergehenden Vermeidung und Verwertung von Abfällen/Reststoffen	
7.3 Vermeidung und Verwertung von verspritztem Zink, Hartzink und von Zinkasche . 7.4 Verminderung von Filterstäuben aus der Abluftreinigung durch raucharme Flußmittel . 7.5 Verwertung von Staub aus der Abluftreinigung .  8 Konzepte zur weitergehenden Vermeidung und Verwertung von Abfällen/Reststoffen	63
7.4 Verminderung von Filterstäuben aus der Abluftreinigung durch raucharme Flußmittel . 7.5 Verwertung von Staub aus der Abluftreinigung .  8 Konzepte zur weitergehenden Vermeidung und Verwertung von Abfällen/Reststoffen	63
7.4 Verminderung von Filterstäuben aus der Abluftreinigung durch raucharme Flußmittel	
8 Konzepte zur weitergehenden Vermeidung und Verwertung von Abfällen/Reststoffen	
von Abfällen/Reststoffen	64
von Abfällen/Reststoffen	
	65
	65
volvortarig volt / (tbc/zcr)	65
6.2.1 Getrennte Saurewirtschaft	65
The state of the s	66
6.2.3 Innerbetriebliche Salzsaureruckgewinnung	66
	67
- F 9	68
8.6 Verminderung von Filterstäuben aus der Abluftreinigung durch	
reduzierte Salzgehalte im Fluxbad	68
9 Zitierte und berücksichtigte Literatur	69
Anhang 1: Entscheidungskriterien zur Durchführung von Maßnahmen zur Vermeidung und Verwertung von Abfällen/Reststoffen	71
Anhang 2: Wirtschaftliche Bewertung der betriebsinternen Rückgewinnung von Salzsäure aus Mischbeizen mittels Elektrolyse (Fallbeispiel)	70

# Kurzfassung

Unter Feuerverzinken versteht man das Aufbringen von schmelzflüssigen Zinküberzügen auf Stahlteile, um sie vor Korrosion zu schützen. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dem Stückverzinken, das neben dem Feuerverzinken von Blechen und Bändern weit verbreitet ist. Das Feuerverzinken von Rohren und Draht ist, gemessen am Zinkverbrauch, dagegen nur von untergeordneter Bedeutung. Das Stückverzinken erfolgt in der Regel in kleinoder mittelständischen Auftragsverzinkereien.

Feuerverzinkereien sind nach dem Bundes-Immissionsschutz-Gesetz (BImSchG) genehmigungsbedürftig. Sie unterliegen somit dem Gebot zur Vermeidung und Verwertung nach § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG. Daneben sind die Bestimmungen der TA Luft einzuhalten, die an die Emissionen von Feuerverzinkereien spezifische Anforderungen stellt. Die überwiegende Anzahl der Feuerverzinkereien arbeitet abwasserfrei. Sofern in Einzelfällen produktionsspezifische Abwässer anfallen, sind die Bestimmungen nach Anhang 40 der Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift zu § 7a des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG) und die Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums Baden-Württemberg zur Durchführung des § 7a WHG und des AbwAG zu beachten.

Beim Feuerverzinken bilden sich zwischen dem schmelzflüssigen Zink und der blanken Stahloberfläche Eisen-Zink-Legierungsschichten aus, die eine gute Haftung des Zinküberzuges gewährleisten. Die Korrosionsschutzwirkung des im Vergleich zu Eisen unedleren Zinks ist auf Passivierungserscheinungen an der Zinkoberfläche zurückzuführen.

Der Arbeitsablauf beim Stückverzinken gliedert sich in mehrere Verfahrensschritte. Die zu verzinkenden Stahlteile sind mit Rost, Zunder, Ölen und Fetten verunreinigt, die von vorgelagerten Bearbeitungsschritten herrühren. Für eine hochwertige Verzinkung ist eine metallisch blanke Oberfläche Voraussetzung. Die Stahlteile werden daher in einem beheizten sauren oder alkalischen Entfettungsbad von Ölen und Fetten gereinigt. Im Anschluß an die alkalische Entfettung erfolgt eine Zwischenspülung, auf die bei der sauren Entfettung meist verzichtet wird. Rost und Zunderschichten werden in beheizten Salzsäurebädern (Beizbäder) von den Stahlteilen entfernt. Zinküberzüge von fehlverzinkten Teilen oder von verzinkten Werkstücken, deren Zinküberzug erneuert werden soll, werden ebenfalls in Salzsäure entfernt. An das Beizbad schließt sich ein Spülbad an. Um eine optimale Benetzung im schmelzflüssigen Zinkbad zu gewährleisten, werden die Stahlteile anschließend mit Flußmitteln, die sich in der Regel aus Ammonium- und Zinkchlorid zusammensetzen, behandelt. Beim anschließenden Verzinken der Werkstücke im schmelzflüssigen Zinkbad (ca. 450°C) verdampft das Flußmittel und führt zu überwiegend staubförmigen Emissionen, die in Filteranlagen abgeschieden werden. Fallweise wird das Verzinkungsgut vor dem Verzinken getrocknet und nach dem Verzinken in einem Wasserbad abgekühlt.

Bei den einzelnen Verfahrensschritten fallen eine Reihe produktionsspezifischer Abfälle/Reststoffe an. Sofern keine Verwertung erfolgt, handelt es sich bei den Reststoffen überwiegend um besonders überwachungsbedürftige Abfälle. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Reststoffe/Abfälle aus Stückverzinkereien unter Angabe der relevanten Inhaltsstoffe und der Entsorgungsempfehlungen der TA Abfall aufgeführt.

Verfahrens- schritt	Abfall/Reststoff	LAGA-Abfall- schlüssel	Inhaltstoffe	Entsorgung <sup>2)</sup>
Entfettung	verbrauchte Entfettungsbäder sauer oder alkalisch	521 02 <sup>1)</sup> od. 524 02 <sup>1)</sup>	<ul><li>Säuren oder Laugen</li><li>Tenside</li><li>Öle/Fette, frei und emulgiert</li></ul>	СРВ
	separierte Öle und Fette	547 02 <sup>1)</sup>	<ul><li>freie Öle/Fette</li><li>Bestandteile der Entfettungslösung</li></ul>	SAV CPB
Beizen	Altbeize, sauer	521 02 <sup>1)</sup>	<ul> <li>Eisenchlorid</li> <li>Zinkchlorid</li> <li>freie Salzsäure</li> <li>Beizinhibitoren</li> <li>verschleppte Öle/Fette</li> <li>Legierungsbestandteil des Verzinkungsguts</li> <li>AOX oder Schwermetalle aus HCI-Produktion</li> </ul>	СРВ
Flußmittel- behandlung	verbrauchtes Fluxbad	527 16 <sup>1)</sup>	<ul><li>Ammoniumchlorid</li><li>Zinkchlorid</li><li>Kaliumchlorid</li><li>Eisenchlorid</li></ul>	СРВ
	Eisenhydroxid- schlamm aus Fluxbad- regenerierung	513 09	<ul><li>Eisenhydroxid</li><li>Flußmittelsalze</li></ul>	HMD/CPB/ SAD <sup>3)</sup>
Verzinkung	Hartzink, Zinkasche, Spritzzink	353 09 <sup>1)</sup>	<ul><li>Zink</li><li>Eisen</li><li>Zinkoxid</li><li>Blei</li><li>Aluminium</li><li>Cadmium</li></ul>	SAD
Abluftfilter	Filterstaub (Flußmittelrauch, staubförmig)	515 40 <sup>1)</sup>	<ul> <li>Ammoniumchlorid</li> <li>Zinkchlorid</li> <li>Kaliumchlorid</li> <li>verschleppte Öle/Fette</li> <li>Dioxine</li> </ul>	UTD SAD

nach Abfallbestimmungsverordnung besonders überwachungsbedürftig
 Entsorgungsempfehlung der TA Abfall, sofern keine Verwertung erfolgt
 Entsorgungsweg abhängig von Inhaltsstoffen, Einzelfallentscheidung

Tab. 1: Feste und flüssige Abfälle/Reststoffe aus Stückverzinkereien

Spül- und Kühlwässer werden im allgemeinen zum Ansetzen von frischen Behandlungsbädern verwendet. Spülwässer, die bei der Reinigung im Bereich der Beizbäder entstehen, gelangen in die Säuretassen der Beizbäder und werden separat oder zusammen mit den Altbeizen entsorgt.

Die Mehrzahl der anfallenden Abfälle/Reststoffe läßt sich bei sorgfältiger Produktionsweise innerbetrieblich oder extern verwerten. Die Vermeidungs- und Verwertungsmöglichkeiten der an-

fallenden Abfälle/Reststoffe sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Probleme bereitet den Betrieben vor allem die Entsorgung von verbrauchten Entfettungsbädern, Altbeizen und organisch belasteten Filterstäuben (Öle, Fette, Dioxine).

Abfall/ Reststoff	Vermeidung	stoffliche Verwend innerbetrieblich	lung extern
verbrauchte Entfettungsbäder, sauer oder alkalisch	Badpflege zur Standzeit- verlängerung (Skimmer, Separatoren, UF-Anlagen*)	_	_
separierte Öle und Fette aus Entfettung	nd Fette aus Fettverunreinigung		Altölverwertung
Altbeizen, sauer	Einsatz von Beizinhibitoren	vgl. Tabelle 3	vgl. Tabelle 3
verbrauchte Fluxbäder	Regenerierung	_	Aufarbeitung durch Flußmittelhersteller
Eisenhydroxid- schlamm aus Flux- badregenerierung	-	_	-
Hartzink •	sorgfältiges Spülen nach Beizbehandlung, Verwendung raucharmer Flußmittel	_	Verhüttung
Zinkasche	Reduzierung des Salzgehalts im Fluxbad	-	Verhüttung
Spritzzink	Trocknung nach der Flußmittelbehandlung	Aufschmelzen im Zinkkessel	Verhüttung
Filterstaub (Fluß- mittelrauch)	Verwendung raucharmer Flußmittel, Reduzierung des Salzgehalts im Fluxbad	_	Aufarbeitung durch Flußmittelhersteller

<sup>\*</sup> in Stückverzinkereien bisher nicht eingesetzt

Tab. 2: Vermeidungs- und Verwertungsverfahren für Abfälle/Reststoffe aus Stückverzinkereien

Im Hinblick auf die Verwertung von Beizen ist zwischen zink- bzw. eisenarmen Altbeizen aus der getrennten Säurewirtschaft und Mischbeizen, die größere Mengen Eisen und Zink enthalten, zu unterscheiden. Unter getrennter Säurewirtschaft ist die Behandlung von verzinkten und nicht verzinkten Stahlteilen in separaten Beizbädern zu verstehen. Die getrennte Säurewirtschaft ist nur in Verzinkereien mit ausreichendem Platzangebot durchführbar. Tabelle 3 zeigt die Verfahren, die zur Verwertung von reinen Altbeizen und Mischbeizen geeignet sind. Auch Verfahren, die eine Entzinkung der Mischaltbeizen ermöglichen und damit deren Verwertung erleichtern, sind angegeben.

Für die Verwertung reiner Eisen- und Zink-Altbeizen existieren eine Reihe praktisch erprobter Verwertungsverfahren (z. B. thermische Regenerierung). Verfahren zur externen Entzinkung von Mischbeizen als Voraussetzung einer Salzsäurerückgewinnung oder Verfahren zur innerbetrieblichen Aufbereitung von Mischaltbeizen stehen kurz vor der großtechnischen Erprobung (z. B. Solventextraktion, Elektrolyse, Salzspaltung mit bipolaren Membranen). Die Verwendung von

Altbeizen zur Neutralisation oder zur Emulsionsspaltung ist im Vergleich zur Rückgewinnung von Salzsäure oder anderen Chemikalien sowie wegen der entstehenden Abfallschlämme problematisch (Downcycling) und bedarf insbesondere hinsichtlich schädlicher Inhaltsstoffe einer sorgfältigen Abwägung.

In der vorliegenden Arbeit wurden für eine mittelständische Stückverzinkerei verschiedene Maßnahmen zur Vermeidung und Verwertung der anfallenden produktionsspezifischen Abfälle/Reststoffe untersucht. Im untersuchten Betrieb werden täglich zwischen 20 und 40 Tonnen Verzinkungsgut durchgesetzt. Dabei handelt es sich um Stahlbauteile wie Masten, Träger und Gitterroste, aber auch um dünnwandige Blechteile. Der Betrieb verfügt über eine saure Entfettung ohne Zwischenspüle. Eine Getrennthaltung von zink- und eisenhaltigen Beizbädern erfolgt derzeit nicht. Beizinhibitoren werden nicht eingesetzt.

Im untersuchten Betrieb werden bereits eine Reihe von Maßnahmen zur Vermeidung und Verwertung von Abfällen/Reststoffen durchgeführt. So wird auf eine möglichst vollständige Entfettung geachtet. Freie Öle und Fette, die auf dem Entfettungsbad aufschwimmen, werden entfernt und entsorgt. Dadurch wird die Verschleppung von Ölen und Fetten, die sich auf Grund vorgelagerter Bearbeitungsschritte auf dem Verzinkungsgut befinden, in nachfolgende Behandlungsstufen verringert. Dies begünstigt die Verwertbarkeit der Altbeizen, des Fluxbades und der Filterstäube. Zur Verringerung der staubförmigen Emissionen, die mit einer Randabsaugung erfaßt und in Gewebefiltern als Staub abgeschieden werden, sind seit einigen Jahren raucharme Flußmittel im Einsatz. Die Filterstäube werden ebenso wie das verbrauchte Flußmittelbad zur Aufarbeitung an den Flußmittelhersteller zurückgegeben. Nach dem Fluxen wird das Verzinkungsgut getrocknet, um den Spritzzinkanfall zu reduzieren. Die geringen Spritzzinkmengen sind nur geringfügig verunreinigt und werden im Verzinkungskessel aufgeschmolzen. Der Betrieb arbeitet abwasserfrei, da Spül- und Kühlwässer vollständig zum Ansetzen frischer Beiz- oder Entfettungsbäder genutzt werden.

Verfahren	Beize	störende Stoffe	Produkt	Reststoffe	Entwicklungsstand	Einsatzbereich	Bemerkungen
Wirbelschicht- verfahren (thermisch)	Fe-Beize	Zn: bis max. 2–3 g/l	HCI, Eisenoxid- Granulat mit geringem Zinkanteil	keine	technisch ausgereift, im Einsatz	Zentralanlagen	
Sprühröst- verfahren (thermisch)	Fe-Beize (Misch- beize)	Zn: Fe-Verhältnis: bis max. 1:10 (Gegenstrom), bis max. 1:5 (Gleichstrom), freie HCl und Fe-Chlo- rid: bis max. 210 g/l, organische Stoffe	HCl, Eisenoxid- Pulver	Fe-/Zn- Chlorid- Lösung	technisch ausgereift, im Einsatz	Zentralanlagen	
Druckhydrolyse (thermisch)	Fe-Beize	л. b.	HCI, Eisenoxid- Pulver	n.b.	in Entwicklung	Zentralanlagen	
Elektrolyse	Fe-, Zn- Beize	л. b.	Cl <sub>2</sub> od. HCl, Hartzink		technisch ausgereift, für Zn-Beize im Einsatz	Zentralanlagen, Kleinanlagen	Elektrolyse von Fe- Beizen wird aus wirtschaftlichen Gründen nicht durchgeführt
	Misch- beize	n. b.	HCI, Hartzink		im Technikums- maßstab erprobt	Kleinanlagen	Piloterprobung für 1992/93 angestrebt
Salzspaltung mit bipolaren Membranen	Fe-, Zn-, Misch- beize	organische Stoffe (Öle/Fette, Tenside, Beizinhibitoren)	Ρ̈́Ο	Eisen- und/oder Zink- hydroxid	für HF/HNO <sub>3</sub> -Rückge- winnung in Edelstahl- beizerei im Einsatz (USA)	geeignet für Kleinanlagen	für Altbeizen aus Feuerverzinkereien noch nicht erprobt
Solvent- Extraktion	Misch- beizen	org. Stoffe, Legierungsmetalle aus Stahl, freie HCl: bis max. 5%	Zn-Chlorid- oder Zn-Sulfat-Lösung, Fe-(II)-Chlorid- Lösung	keine	im Technikumsmaß- stab erprobt	Zentralaniagen	Piloterprobung für 1992/93 angestrebt
Zinkchlorid- produktion für Batterie- herstellung	Zn-Beize (Zn: min. 10–12%)	Fe:Zn-Verhältnis: bis max. 1:10, NH <sub>4</sub> *: gegen Null, organische Stoffe	Zinkchlorid	Fällungs- schlamm (z. B. Fe-, Al-Hydroxid)	technisch ausgereift, im Einsatz	Zentralanlagen	Verwertungs- kapazität begrenzt

Tab. 3: Verwertungsverfahren für Altbeizen aus Stückverzinkereien

Verfahren	Beize	störende Stoffe	Produkt	Reststoffe	Entwicklungsstand	Einsatzbereich	Bemerkungen
Laugungsmitel für Bariumsulfid	Fe-, Mischbeize (Fe: min. 80 g/l)	Zn: bis max. 35 g/l, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> : bis max. 2 g/l, fr. HCl: bis max. 6–10%, organische Stoffe	Pigmente und Füll- stoffe auf Barium- sulfat-Basis (Litho- pone, Blancfixe)	Eisensulfid im Laugungs- rückstand	technisch ausgereift, im Einsatz	Zentralanlagen	Verwertungs- kapazität begrenzt
Phosphatfällung in Kläranlagen	Fe-Beize	Schwermetalle u. AOX aus HCI-Produktion, Öle/Fette, Legierungs- metalle aus Stahl	von Phosphat gereinigtes Abwasser	Klär- oder Fällungs- schlamm	technisch ausgereift, im Einsatz	dezentral	Zulassung erforder- lich, Einzelfall- entscheidung
Neutralisations-/ Fällungsmittel	Fe-, Zn-, Mischbeize	Schwermetalle, AOX, Öle/Fette, NH₄⁺	vorgereinigtes Abwasser	Fällungs- schlamm	technisch ausgereift, im Einsatz	Zentralanlagen	kein Verwertungsver- fahren (CPB-Anlagen), Einzelfallentscheidung
Spaltmittel für Ölemulsionen	Fe-, Zn-, Mischbeize	Öle/Fette, CKW, sonst. org. Stoffe, Schwermetalle	ölreiche Phase (gespaltene Emulsion)	Fällungs- schlamm (ölhaltig), Abwasser	im Einsatz, technisch überholt (org. u. anorg. Spalt- mittel, Ultrafiltration)	Zentralanlagen	kein Verwertungsver- fahren (CPB-Anlagen), Einzelfallentscheidung erforderlich
Diffusionsdialyse	Fe-, Zn-, Mischbeize	organische Stoffe	freie Rest-HCI	Fe-/Zn- Chlorid- Lösung	technisch ausgereift	Kleinanlagen	nicht wirtschaftlich, als Vorbehandlung für Salz- spaltung mit bipolaren Membranen geeignet
Retardations- verfahren	Fe-Beize	л. Б.	freie Rest-HCI	Fe-Chlorid- Lösung	Erprobung bisher nicht erfolgreich	•	Fe-Chlorid-Lösung ist wasserreich
Verkleinerung des Zn:Fe- Verhältnisses	Mischbeize	keine	zinkarme Fe-Beize	Eisenschrott	technisch ausgereift, im Einsatz	Zentralanlagen	Vorbehandlung für therm. Verwertungsver- fahren, Abscheidung von Schwermetallen und SiO <sub>2</sub>
Getrennthaltung von Fe- und Zn- Beizen	Mischbeize	keine	zinkarme Fe-Beize, eisenarme Zn-Beize	keine	technisch ausgereift, im Einsatz	dezentral, organisatorische Maßnahme	Vorausssetzung für versch. Verwertungs- verfahren, erhöhter Platzbedarf

Tab. 3: Verwertungsverfahren für Altbeizen aus Stückverzinkereien

Unter Kostengesichtspunkten und unter dem Aspekt der Entsorgungssicherheit stellt die Entsorgung der Mischbeizen das zentrale Abfallproblem für den untersuchten Betrieb dar. Eine Getrennthaltung eisen- und zinkhaltiger Beizsäuren ist aufgrund fehlender Becken derzeit nicht möglich. Die Schaffung zusätzlicher Becken wäre aufgrund der räumlichen Situation mit erheblichen Umbauarbeiten verbunden. Andererseits ist die Entwicklung von Verfahren, die eine stoffliche Verwertung von Mischbeizen auf hohem Niveau erlauben (innerbetrieblich: Elektrolyse, Salzspaltung mit bipolaren Membranen; extern: Solventextraktion), soweit fortgeschritten, daß in Kürze gesicherte Aussagen über die praktische Anwendbarkeit erwartet werden können. Eine abschließende Empfehlung, ob im untersuchten Betrieb die Voraussetzungen für eine getrennte Säurewirtschaft geschaffen werden sollen, um die reinen Eisen- und Zinkbeizen extern zu verwerten, oder ob die innerbetriebliche oder externe Regenerierung der Mischbeizen anzustreben ist, kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht gegeben werden.

Solange die endgültige Strategie zur Verwertung der Altbeizen noch nicht geklärt ist, wird dem Betrieb empfohlen, zur Reduzierung des Altbeizenaufkommens Beizinhibitoren einzusetzen, sofern die Entsorgung der Mischbeizen dadurch nicht erschwert wird. Erfolgen in Zukunft Erweiterungen der Verzinkerei, wird empfohlen, die saure Entfettung durch eine alkalische Behandlung mit Zwischenspüle zu ersetzen. Neben der besseren Entfettungswirkung lassen sich bei der alkalischen Entfettung technische Möglichkeiten zur Standzeitverlängerung (z. B. Skimmer, Separatoren), die zu einem geringeren Abfallaufkommen führt, effizienter als bei der sauren Entfettung nutzen. Zur weiteren Verringerung der Filterstäube wird empfohlen, systematisch zu prüfen, ob die Salzkonzentration im Fluxbad verringert werden kann.

Trotz der oben dargestellten, ungeklärten Situation zur Verwertung der Altbeizen wurde auf der Basis des derzeitigen Mischbeizenaufkommens (Stand: 1990) untersucht, welche Mittel dem untersuchten Betrieb für eine innerbetriebliche Rückgewinnung der Mischaltbeize durch eine Elektrolyseanlage zur Verfügung stehen. Hierzu wurde eine dynamische Kostenvergleichsrechnung durchgeführt, bei der unterschiedliche Entwicklungen der Entsorgungskosten und der Kapitalmarktzinsen berücksichtigt wurden. Es zeigte sich, daß bei moderaten Anforderungen an die Amortisationszeit (5 Jahre) aufgrund eingesparter Entsorgungskosten (inkl. Abfallabgabe), wegen des reduzierten Säureverbrauchs und infolge eingesparter Transportkosten zwischen 775 und 905 DM/t Altbeize für die Anschaffung und den Betrieb der Aufbereitungsanlage aufgewendet werden können (Kostenstand: 1991).

# 1 Einführung

Stahl wird in nahezu allen Bereichen der Technik, insbesondere im Bauwesen, dem Maschinen-, Geräte- und Anlagenbau sowie dem Fahrzeugbau verwendet. Ein gravierender Nachteil der gebräuchlichen Stahlsorten ist deren Korrosionsanfälligkeit. Aus diesem Grund werden Stähle, die korrosiven Einflüssen ausgesetzt sind, auf vielfältige Weise vor Korrosion geschützt. Das Verzinken hat im Bereich des Korrosionsschutzes von Stahl besondere Bedeutung erlangt, weil dadurch ein wartungsarmer Langzeitschutz gewährleistet wird.

Auf der Basis von Zink sind eine Reihe verschiedener Korrosionsschutzverfahren gebräuchlich, die in Abhängigkeit der jeweiligen Anforderungen an den Korrosionschutz eingesetzt werden:

- Feuerverzinken (Stück- und Bandverzinken): Der Zinküberzug wird durch Eintauchen der vorbehandelten Stahlteile in geschmolzenes Zink aufgebracht. Prinzipiell lassen sich alle Baustahlsorten (DIN/EN 10 025; Warmgewalzte Erzeugnisse aus unlegierten Baustählen Technische Lieferbedingungen) feuerverzinken. Auch Gußeisen läßt sich feuerverzinken, sofern die Gußoberflächen frei von eingebranntem Formsand und Graphit (sorgfältiges Strahlen, evtl. nachträgliches Beizen mit Flußsäure) und die Gußstücke nicht zu groß sind (Gefahr von Spannungsrissen; v. Oeteren 1988). Das Feuerverzinken ist das am weitesten verbreitete Verfahren zum Auftragen von Zinküberzügen.
- Thermisches Spritzen (Spritzverzinken): Bei diesem Verfahren wird Zinkdraht oder -pulver mittels einer Sauerstoff-Acetylen-Flamme oder eines Lichtbogens geschmolzen. Das flüssige Zink wird mit Hilfe von Druckluft zerstäubt und auf das Werkstück aufgesprüht.
- Galvanisches bzw. elektrolytisches Verzinken: Hierbei wird aus einer zinkhaltigen Salzlösung mit Hilfe von Gleichstrom ein Zinküberzug auf dem Werkstück abgeschieden.
- Sherardisieren: Die Werkstücke werden in eine Mischung von Zinkstaub und Quarzsand bzw. Korund eingebettet und in rotierenden Trommeln auf etwa 380 bis 400°C erhitzt. Hierbei schmilzt der Zinkstaub, diffundiert in die Werkstückoberfläche und bildet einen geschlossenen Überzug. Das Sherardisieren wird überwiegend zum Verzinken von Kleinteilen angewendet.
- Zinkstaub-Beschichtungen: Bei Zinkstaub-Beschichtungen handelt es sich um sehr feinkörnigen Zinkstaub, der in einem organischen oder anorganischen Bindemittel suspendiert ist. Die Applikationsverfahren für Zinkstaub-Beschichtungen sind den Lackauftragsverfahren verwandt (z. B. Spritzen, Tauchen). Zinkstaub-Beschichtungen zählen nicht zu den eigentlichen Zinküberzügen. Zinkstaubbeschichtungen sind nur bedingt stromleitend, da das Zink nicht in flächigem Kontakt mit dem Grundwerkstoff steht und an der Grenzfläche keine Zink-Eisen-Legierungen bildet.
- Kathodischer Korrosionsschutz: Ein korrodierendes Metall geht anodisch in Lösung. Beim kathodischen Korrosionsschutz wird das Korrodieren unterdrückt, indem das zu schützende Metall zur Kathode wird. Dies geschieht durch den Aufbau eines Kurzschlußelementes aus dem zu schützenden Werkstoff und einer unedleren Metallegierung, wobei das Werkstoffpaar metallisch leitend miteinander verbunden ist. Wenn das Werkstoffpaar in einen Elektrolyten taucht (z. B. Meerwasser) geht das unedlere Metall unter Aufspaltung in Ionen und Elektronen in Lösung. Die Ionen treten in den Elektrolyten über, während die Elektronen über die metallische Verbindung in die Oberfläche des edleren Metalls fließen. Der kathodische Korrosionsschutz wird u. a. als Unterwasser-Außenschutz von seegehenden Schiffen, Landungsstegen, Piers, Molen, Spundwänden, Schleusentoren, Bojen und Offshore-Geräten für die Erdöl- und Erdgasgewinnung eingesetzt.

Der weitaus größte Anteil der verschiedenen Verzinkungsverfahren am Zinkverbrauch zu Korrosionsschutzzwecken entfällt auf das Feuerverzinken (vgl. Tabelle 1-1).

Verzinkungsverfahren	Anteil am Zinkverbrauch
Feuerverzinken	89%
Spritzverzinken	3%
Galvanisches Verzinken	3%
Sherardisieren	0,5%
Zinkstaub-Beschichtungen	4%
Kathodischer Korrosionsschutz	0,5%

Tab. 1-1: Anteil der einzelnen Verfahren am Gesamt-Zinkverbrauch für den Korrosionsschutz in der Bundesrepublik Deutschland (alte Bundesländer; van Oeteren 1989)

Der Verbrauch von Zink für das Verzinken ist in den letzten Jahren kontinuierlich angestiegen. Tabelle 1-2 zeigt den Gesamtzinkverbrauch in den alten Bundesländern für die Jahre 1985 bis 1989 sowie den Zinkverbrauch für das Verzinken und den Verbrauch in den einzelnen Anwendungsbereichen.

	1985	1986	1987	1988	1989
Zinkverbrauch (inkl. Umschmelzzink)	434,8	454,2	476,7	475,1	486,2
Zinkverbrauch für das Verzinken	136,3	134,6	136,9	139,2	159,0
(Anteil am Gesamt- zinkverbrauch)	(31,3%)	(29,6%)	(28,7%)	(29,3%)	(32,7%)
Verzinken von:				-	
- Blechen und Bändern	67,9 <sup>1)</sup>	69,4 <sup>1)</sup>	72,5	74,0	80,0
- Rohren	5,2	4,3	4,6	4,3	4,1
- Drähten	7,8	6,7	6,7	6,6	6,4
- Fertigteilen <sup>3)</sup>	55,4	54,2	53,1	54,3	$68,5^{2)}$

Korrekturen des Bundesamtes für Wirtschaft vom Juni 1988

Kein Entwicklungssprung, sondern Korrektur der unvollständigen Datenerhebung

Tab. 1-2: Zinkverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland in den Jahren 1985 bis 1989 in 1 000 t (Böttcher 1991)

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Untersuchung des Stückverzinkens, das unter den Feuerverzinkungs-Verfahren weit verbreitet ist. Die neben der Stückverzinkung gebräuchlichen Verfahren zur Feuerverzinkung (z. B. Rohr-, Draht-, Bandverzinken, Sendzimir-Verfahren

Kein Entwicklungssprung, sondern Korrektur der unvollständigen Datenernebung
 Angaben für Zinkverbrauch zum Verzinken von Fertigteilen entsprechen näherungsweise dem Zinkverbrauch der Stückverzinkung

zum kontinuierlichen Feuerverzinken von Bandstahl) werden hingegen nur kurz erläutert (vgl. Kapitel 2.3).

Das Stückverzinken erfolgt in der Regel in klein- und mittelständischen Betrieben, die zum Teil selbständig arbeiten, zum Teil auch größeren Firmenkonsortien angeschlossen sind. Feuerverzinkereien sind nach dem Bundes-Immissionsschutz-Gesetz (BImSchG) genehmigungsbedürftig. Anlagen mit einem Rohgutdurchsatz von weniger als 1 t/h werden nach dem vereinfachten Verfahren genehmigt. Feuerverzinkereien unterliegen damit dem Vermeidungs- und Verwertungsgebot nach § 5 Abs.1 Nr. 3 des BImSchG. Unter den beim Stückverzinken anfallenden Abfällen/Reststoffen bereiten den Unternehmen vor allem verbrauchte Beiz- und Entfettungsbäder sowie Schlämme aus Fluxbädern bei der Entsorgung Probleme.

Die für die Feuerverzinkung typischen zulässigen Emissionen der Betriebe sind in Nr. 3.3.3.9.1 der TA Luft geregelt. Danach sind Anlagen zur Feuerverzinkung, in denen Flußmittel eingesetzt werden, mit Abgaserfassungssystemen wie Einhausungen oder Hauben auszurüsten und die Abgase einer Abgasreinigungseinrichtung zuzuführen. Der Staubgehalt im Abgas darf 10 mg/m³ nicht überschreiten. Daneben emittieren Feuerverzinkereien gasförmige anorganische Verbindungen und Salzsäure (z. B. Beizbäder). In den meist offenen Werkhallen ist aus Arbeitsschutzgründen der MAK-Wert von 7 mg HCI/m³ (5 ml/m³) einzuhalten (DFG 1989). Die Emission gas- oder dampfförmiger anorganischer Chlorverbindungen an die Umgebung darf 20 mg HCI/m³, angegeben als Chlorwasserstoff, nicht überschreiten (Nr. 3.3.3.9.1, TA Luft 1986). Für die Emissionen der Feuerungsanlagen zur Beheizung der Zinkkessel gelten ebenfalls die Bestimmungen der TA Luft (CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>).

Sofern in Feuerverzinkereien produktionsspezifische Abwässer anfallen, sind die Regelungen nach Anhang 40 Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift der zu § 7a des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG) und in Baden-Württemberg die Bestimmungen der Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zur Durchführung des § 7a WHG und des Abwasserabgabengesetzes vom 16. 08. 1991 zu beachten.

Die vorliegende Arbeit ist in drei Teile gegliedert. In Teil A werden zunächst die Grundlagen der Stückverzinkung dargestellt (vgl. Kapitel 2). Die Aussagen zu den anfallenden Abfallarten (vgl. Kapitel 3) und zu deren Vermeidungs- und Verwertungsmöglichkeiten (vgl. Kapitel 4) gelten nicht nur für das Stückverzinken, sondern lassen sich in gewissem Umfang auch auf andere Feuerverzinkungsverfahren übertragen. Teil B enthält in Kapitel 5 eine Beschreibung des untersuchten Betriebs sowie eine Bilanzierung der eingesetzten Roh- und Hilfsstoffe und der entstehenden Abfälle/Reststoffe (vgl. Kapitel 6). In Teil C wird auf die im untersuchten Betrieb bereits eingesetzten Maßnahmen zur Abfall-/Reststoffvermeidung und -verwertung eingegangen (vgl. Kapitel 7). Kapitel 8 enthält darüber hinausgehende Vorschläge zur Vermeidung und Verwertung der anfallenden Abfall-/Reststoffarten. Ebenso sind hier Maßnahmen aufgeführt, die zu einer Verbesserung der Verwertbarkeit der Abfälle/Reststoffe beitragen.

# Teil A - STAND DER FEUERVERZINKUNG

#### Grundlagen der Feuerverzinkung 2

#### Korrosionsschutzwirkung von Zink 2.1

Zink, dessen Normalpotential -0.76 V beträgt, ist unedler als Eisen mit einem Normalpotential von -0,44 V. Theoretisch wird demnach Zink schneller durch Korrosion angegriffen als Eisen. In der Praxis besitzt Zink jedoch eine höhere Korrosionsbeständigkeit, die auf Passivierungserscheinungen zurückzuführen ist. Hierunter versteht man die Bildung von chemisch sehr beständigen Korrosionsprodukten auf der Zinkoberfläche. Bei Raumtemperatur und in trockenen Räumen bilden sich Oxide, die die Zinkoberfläche überziehen. Bei dem üblichen Feuchtigkeits- und Kohlendioxidgehalt der Außenluft entstehen basische Carbonate mit unterschiedlichen Anteilen an Zinkoxid. Die Löslichkeit der Zinkoxide und -carbonate in Wasser ist sehr gering, so daß die Zinkoberfläche nur sehr langsam weiterkorrodiert.

Die Korrosionsschutzwirkung und die Lebensdauer einer Verzinkung hängen wesentlich von der Dicke der Zinkschicht ab. Die Schichtdicke des Zinküberzuges wird in mm oder als Flächengewicht in g/m² Oberfläche angegeben. Der Umrechnungsfaktor zwischen der Schichtdicke (μm) und dem Flächengewicht (g/m²) beträgt 7. Ein Zinküberzug von 20 μm Schichtdikke entspricht also einem Flächengewicht von 140 g/m². Tabelle 2-1 zeigt die durchschnittliche Lebensdauer der Zinkschichten feuerverzinkten Stahls in Jahren.

	ländliche Atmosphäre <sup>3)</sup>	Seeklima <sup>3)</sup>	Industrie- atmosphäre <sup>3)</sup>
jährlicher Zinkverlust	13,3 g/(m <sup>2</sup> ·a)	32,9 g/(m² · a)	70,7 g/(m²·a)

Zinküberzug <sup>2)</sup> (einseitig)	ländliche Atmosphäre <sup>3)</sup>	Seeklima <sup>3)</sup>	Industrie- atmosphäre <sup>3)</sup>
120 – 200 g/m²	9 – 15 a	4 – 6 a	2 – 3 a
300 – 500 g/m²	23 – 38 a	9 – 15 a	4 – 7 a
500 – 800 g/m²	38 – 60 a	15 – 24 a	7 – 11 a

<sup>1)</sup> Zeitraum, in dem die Stahloberfläche nicht mehr als 5% Rost zeigt.

Tab. 2-1: Mittlerer jährlicher Zinkverlust durch Korrosion (Zinkberatung e. V. 1984) und durchschnittliche Lebensdauer von Zinkschichten in Jahren<sup>1)</sup>

Überzüge von 120 bis 200 g/m² befinden sich meist auf feuerverzinktem Feinblech, während bei der Stückverzinkung Überzüge von 300–800 g/m² hergestellt werden.

3) Örtliche Einflüsse können Abweichungen von diesen Durchschnittswerten verursachen.

# 2.2 Metallurgische Vorgänge beim Feuerverzinken

Mit Ausnahme des Zinkstaub-Beschichtens (vgl. Kapitel 1) bilden sich beim Verzinken von Stahl an der Grenzfläche zwischen Zink und Stahl durch wechselseitige Diffusion des flüssigen Zinks mit der Stahloberfläche unterschiedliche Fe-Zn-Legierungsphasen (vgl. Tabelle 2-2), die zu einem geschichteten Aufbau des Zinküberzuges führen. Dadurch haftet der Zinküberzug in der Regel sehr gut auf der Stahloberfläche.

Die Dicke des Zinküberzuges hängt von den Legierungsbestandteilen des Stahls und des Zinkbades, der Temperatur des Zinkbades, der Tauchdauer, der Werkstückdicke und der Oberflächenbeschaffenheit des Stahls ab. Im Extremfall kann der gesamte Zinküberzug aus harten und spröden Eisen-Zink-Legierungsschichten mit hohem Eisenanteil (Hartzink) bestehen. Dies führt zu einer verringerten Haftung des Zinküberzuges auf dem Werkstück. Die Ausbildung dicker Hartzinkschichten wird bei Stählen mit sehr niedrigen (0,03 bis 0,12%) oder sehr hohen (>0,3%) Siliciumgehalten beobachtet (Zinkberatung e.V. 1978). Die Verzinkerei hat keine Möglichkeit, diese Erscheinung zu beeinflussen. Sollen Stahlteile durch Verzinkung vor Korrosion geschützt werden, so sind Stähle zu verwenden, deren Silicium-Gehalte innerhalb der genannten Grenzwerte liegen.

Phase	Gittertyp	Fe-Gehalt [Gew%]	Mikrohärte <sup>1)</sup> []	Magnetische Eigenschaften	Bezeichnung
Gamma-Schicht	kubisch	20–28	3 750–4 150	ferromagnet.	Haftschicht
Delta-Schicht	hexagonal	7–11,5	2 630–3 550	paramagnet.	Palisadenschicht
Zeta-Schicht	monoklin	6–6,2	1 800–3 000	paramagnet.	Legierungsschicht
Eta-Schicht	hexagonal	0,008-0,018	470-480	paramagnet.	Reinzinkschicht

<sup>1)</sup> Mikrohärte: Pyramidenhärte nach Vickers mit kleinen Lasten für dünne Schichten

Tab. 2-2: Aufbau der Fe-Zn-Legierungsschichten auf dem verzinkten Stahl (nach Cephanecigil 1983 und v. Oeteren 1989)

Die gemeinsame Dicke aller Legierungsschichten liegt im allgemeinen zwischen 50 und 150  $\mu$ m. Da die Stärke der einzelnen Schichten während der Verzinkung praktisch nicht gesteuert werden kann, sind in der Praxis Abweichungen möglich.

Die Zinkschmelze kann andere Metalle enthalten, die teils als Verunreinigungen im Zink vorliegen oder die dem Zinkbad bewußt als Legierungselement zugesetzt werden. Aluminium und Blei werden wegen ihres Einflusses auf die Schichtdicke des Zinküberzuges und auf die Zinkblumenbildung zugegeben. Die Bleizugabe ist so hoch, daß der Kesselboden vollständig von dem flüssigen, spezifisch schwereren Blei bedeckt wird. Dadurch wird der Kesselboden gegen die Bildung von Hartzink geschützt. Im Zinkbad stellt sich eine Gleichgewichtskonzentration des Bleis ein. Cadmium tritt als Begleitmineral von Zinkerzen auf und ist, je nach Reinheit des verwendeten Zinks, in geringen Mengen im Zinkbad enthalten. Tabelle 2-3 zeigt beispielhaft die Zusammensetzung eines Zinkbades.

Legierungsmetall	Gewichtsanteil
Zink	98,9 %
Blei	1,0 %
Aluminium	0,002 %
Cadmium	0,02 %
sonstige Metalle (z.B. Sn, Cu)	Spuren

Tab. 2-3: Beispiel für die Zusammensetzung einer Zinkschmelze in Gew.-%

# 2.3 Feuerverzinkungs-Verfahren

Beim Feuerverzinken unterscheidet man zwischen diskontinuierlichen und kontinuierlichen Verfahren (vgl. Tabelle 2-4). Allen Feuerverzinkungs-Verfahren ist gemeinsam, daß die Werkstücke vor dem Eintauchen in das schmelzflüssige Zinkbad so vorbehandelt werden (Entfetten, Beizen, Fluxen), daß eine metallisch reine Oberfläche vorliegt. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die Haftung des Zinküberzuges auf dem Werkstück.

diskontinuierliche	kontinuierliche
Verfahren	Verfahren
Stückverzinken	Bandverzinken
Rohrverzinken	Drahtverzinken

Tab. 2-4: Verfahren der Feuerverzinkung

#### 2.3.1 Diskontinuierliche Verfahren

Das diskontinuierliche Verzinken einzelner Stahlteile wird als **Stückverzinken** bezeichnet. Das Werkstück wird hierbei nach der Vorbehandlung in schmelzflüssiges Zink getaucht (vgl. Kapitel 2.4). Das Stückverzinken ist das mit Abstand gebräuchlichste Verfahren zur Feuerverzinkung.

Beim **Rohrverzinken** werden Rohre in teil- oder vollautomatisch arbeitenden Spezialanlagen nach der Vorbehandlung, die analog zum Stückverzinken erfolgt, durch Eintauchen in schmelzflüssiges Zink verzinkt. Nach dem Herausziehen der Rohre aus dem Zinkbad werden diese auf der Außenseite mit Druckluft und auf der Innenseite mit Dampf ausgeblasen, um überschüssiges Zink zu entfernen.

## 2.3.2 Kontinuierliche Verfahren

Beim **Drahtverzinken** werden die vorgeheizten Drähte nach der Vorbehandlung kontinuierlich durch ein Zinkbad geführt, mit Wasser gekühlt bzw. abgeschreckt und anschließend aufgewikkelt.

Beim kontinuierlichen Feuerverzinken von Bändern (Breite >600 mm) nach dem **Sendzimir-Verfahren** durchläuft warmgewalzter Bandstahl oder Spaltband aus Warmbandstahl nach einer verfahrensspezifischen Vorbehandlung die Verzinkungsanlage kontinuierlich. Der grundsätzliche Unterschied gegenüber allen anderen Verfahren zur Feuerverzinkung besteht darin, daß weder eine Beiz- noch eine Flußmittelbehandlung zur Vorbereitung der Oberfläche erfolgt. Beim Sendzimir-Verfahren wird das Stahlband abgerollt und durch eine auf 450 °C beheizte Oxidationszone geführt. Anschließend läuft das Band durch eine Reduktionszone, wobei in einer Atmosphäre von gecracktem Ammoniak das Band bei 980 °C geglüht und die Oxide reduziert werden. Das Band wird anschließend abgekühlt und, ohne wieder mit Luft in Berührung gekommen zu sein, unter Schutzgasatmosphäre bei einer Temperatur von ca. 500 °C und einer Durchlaufgeschwindigkeit von 120 m/min in das Zinkbad geführt.

# 2.4 Stückverzinkung

Voraussetzung für eine qualitativ hochwertige Feuerverzinkung ist eine metallisch blanke Oberfläche des Werkstücks. Aus diesem Grund werden die zu verzinkenden Teile einer mehrstufigen Vorbehandlung unterzogen, die in der Regel aus einer Entfettung, dem Beizen, einem Spülvorgang, dem Fluxen und dem Trocknen besteht. Anschließend werden die Werkstücke in einem schmelzflüssigen Zinkbad verzinkt.

## 2.4.1 Entfetten

Die zu verzinkenden Werkstücke sind in der Regel durch Fette, Wachse und Öle, die dem Korrosionsschutz dienen oder von vorgelagerten Bearbeitungsschritten herrühren (z. B. Kaltwaizen, Ziehen, spanabhebende Bearbeitung), sowie durch Rost und Zunder (z. B. warmgewalzte Stahlteile) verunreinigt. Bevor Rost und Zunder im Beizbad entfernt werden, müssen die anhaftenden Öle und Fette entfernt werden, die sich durch Beizsäuren nur unvollständig beseitigen lassen. Eine sorgfältige Entfettung verhindert darüber hinaus die Verschleppung von Ölen und Fetten in nachfolgende Behandlungsstufen und erleichtert die Verwertung anfallender Abfälle/Reststoffe (vgl. Kapitel 3 und 4).

In der Mehrzahl der Feuerverzinkereien erfolgt die Entfettung in separaten Bädern. Hierbei werden wäßrige Entfettungsmittel verwendet, da die Metalloberfläche für den anschließenden Beizvorgang wasserbenetzbar sein muß. Unabhängig von der Wahl des Entfettungssystems (sauer, alkalisch) ist der Betrieb einer Zwischenspüle nach der Entfettung verfahrenstechnisch und unter abfallwirtschaftlichen Gesichtspunkten von Vorteil. In der ausgeschleppten Entfettungslösung, die an den Werkstücken anhaftet, sind emulgierte Öle und Fette enthalten, die in die Beizbäder eingetragen werden. Dadurch verkürzen sich deren Standzeiten, und die Entsorgung wird erschwert. Da die Fett- und Ölreste auch verschiedene Aufbereitungs- bzw. Verwertungsmöglichkeiten von Altbeizen behindern (vgl. Kapitel 3.2 und 4.2), wird in Zukunft immer weniger auf eine Spülung nach der Entfettung verzichtet werden können (Kleingarn, Marberg 1991). Werden Werkstücke mit anhaftenden Ölen und Fetten verzinkt, gelangen die organischen Verunreinigungen in den Flußmittelrauch und verstopfen die Abluftfilter. Die mit organischen Stoffen verunreinigten Stäube können nicht oder nur schwer aufbereitet werden (Kleingarn, Marberg 1991; Witzke 1992; vgl. Kapitel 4.5.2).

Entfettungsmittel enthalten Tenside, die durch Emulgieren die Fette und Öle von der Metalloberfläche lösen. Die Wirksamkeit von Entfettungsbädern ist in hohem Maß von der Konzentration der Entfettungmittel, der Badtemperatur und der Behandlungsdauer abhängig.

Hinsichtlich der Stabilität der gebildeten Emulsion lassen sich zwei Typen von Entfettungsmitteln unterscheiden. Entfettungslösungen, die wenig stabile Emulsionen bilden, führen zum Aufrahmen der Öle und Fette an der Badoberfläche und ermöglichen deren Entfernung aus dem Entfettungsbad (Standzeitverlängerung; vgl. Kapitel 4.1.2). Derartige Entfettungsmittel sind ins-

besondere für alkalische Entfettungsbäder in Gebrauch. Saure Entfettungsmittel bilden hingegen meist stabile Emulsionen. Dies erschwert den Einsatz von Maßnahmen zur Abtrennung von Ölen und Fetten aus den Entfettungsbädern.

In einigen Feuerverzinkereien kommen auch sogenannte Beizentfetter zum Einsatz, die den Beizbädern zugegeben werden und eine Entfettung während des Beizvorgangs ermöglichen. Beizentfetter führen zu einer erhöhten organischen Belastung von Beizbädern und Filterstäuben und erschweren deren Verwertung (vgl. Kapitel 2.4.1.3). Auf den Einsatz von Beizentfettern sollte daher verzichtet werden.

## 2.4.1.1 Saure Entfettung

In vielen Feuerverzinkereien wird die saure der alkalischen Entfettung vorgezogen. Da das Beizen ebenfalls mit Säuren erfolgt, wurde in der Vergangenheit nach der sauren Entfettung auf eine Spülung verzichtet (Platzbedarf), die bei der alkalischen Entfettung notwendig ist, um ein allmähliches Neutralisieren der sauren Beizlösung durch Einschleppen von alkalischen Entfettungsmitteln zu verhindern. Heute wird auch bei der sauren Entfettung eine Spülung empfohlen, um die Verschleppung organischer Stoffe in die Beizbäder zu minimieren. Die saure Entfettung wird auch deshalb bevorzugt, weil sie bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt wird (20 bis 40 °C).

Saure Entfettungsbäder bestehen aus verdünnten, starken, anorganischen Säuren wie Salzsäure und/oder o-Phosphorsäure sowie aus organischen Lösungsvermittlern und Korrosionsschutzinhibitoren.

Da saure Entfettungsmittel in der Regel zu stabilen Ölemulsionen führen, ist eine Badpflege durch die Entfernung der Öle und Fette aus der Reinigungslösung mit Skimmern oder Separatoren schwierig. Auch mit Hilfe von Ultra- bzw. Mikrofiltrationsanlagen lassen sich saure Entfettungsbäder nicht reinigen, da die im sauren Milieu einsetzbaren Tenside so beschaffen sind (Molekülgröße), daß sie zusammen mit den emulgierten Ölen abgetrennt werden und für den Prozeß verlorengehen (vgl. Kapitel 4.1). Dadurch verschlechtert sich die Wirtschaftlichkeit von Ultra-/Mikrofiltrationsanlagen erheblich.

# 2.4.1.2 Alkalische Entfettung

Alkalische Entfettungslösungen sind wirkungsvoller als saure Entfettungsbäder, erfordern aber eine Zwischenspüle, um eine Neutralisation der Beizbäder durch Verschleppung zu vermeiden. Bei der alkalischen Entfettung unterscheidet man zwischen der Heiß-Entfettung und der Niedertemperatur-Entfettung. Bei der alkalischen Heiß-Entfettung liegen die Arbeitstemperaturen bei rund 85 °C. Alkalische Niedertemperatur-Entfettungsmittel können bereits bei Temperaturen ab 40 °C eingesetzt werden.

Alkalische Entfettungsbäder bestehen meist aus einer Natriumhydroxidlösung mit einer Konzentration von 1 bis 10%. Zugegeben werden auch andere alkalisch wirkende Stoffe (z.B. Soda, Natriumsilikate, kondensierte Alkaliphosphate, Borax), spezifische Tenside, Emulgatoren und Dispergiermittel (Rausch 1986; Neumüller 1985).

Alkalische Entfettungssysteme können so eingestellt werden, daß sie Emulsionen geringer Stabilität bilden. Dadurch besteht die Möglichkeit, das aufschwimmende Öl-Fett-Gemisch durch geeignete Einrichtungen aus dem Entfettungsbad zu entfernen und so dessen Standzeit zu verlängern (Hartinger 1991). Die Ölabtrennung kann durch Schwerkraftabscheidung und den Einsatz von Skimmern, durch Separatoren oder durch Mikro- bzw. Ultrafiltrationsanlagen erfolgen (vgl. Kapitel 4.1).

#### 2.4.1.3 Beizentfettung

Sind nur geringe Mengen Fett und Öl auf der Werkstückoberfläche vorhanden, lassen sich diese durch Zugabe von Beizentfettern während des Beizvorgangs entfernen. Die Verwendung von Beizentfettern ist in der Anwendung und im Hinblick auf die Verwertbarkeit anfallender Reststoffe problematisch. So ist die Entfettungswirkung von Beizentfettern nur unterdurchschnittlich (Kleingarn, Marberg 1991). Auch wird die Mehrzahl der Verwertungs- oder Aufarbeitungsverfahren von Altbeizen durch die Anwesenheit von Beizentfettern (z. B. Tenside) und die von ihnen emulgierten Öle und Fette erschwert oder unmöglich gemacht. Die unvollständige Entfettung durch Beizentfetter führt in der Regel zu erheblichen Verschleppungen der Öle und Fette bis in die Verzinkungsstufe. Dort werden diese organischen Substanzen unkontrolliert thermisch beansprucht (z. B. Crackprozesse, pyrolytische Vorgänge, Dioxinbildung), gelangen mit dem emittierten Staub in die Abluftfilter und führen zu Betriebsstörungen der Filteranlage. Eine Verwertung der organisch verunreinigten Stäube ist kaum möglich (vgl. Kapitel 4.5.2).

#### 2.4.2 Beizen

#### 2.4.2.1 Beizen von Stahlteilen

Die chemische bzw. elektrochemische Reinigung einer Metalloberfläche wird als Beizen bezeichnet. Beim chemischen Beizen wird am Werkstück anhaftender Rost und Zunder, der im wesentlichen aus Eisenoxid besteht, mittels Mineralsäuren entfernt. Heute wird in Feuerverzinkereien ausschließlich mit Salzsäure (HCI) gebeizt. Die Beizwirkung ist im wesentlichen von der Säurekonzentration, der Badtemperatur und der Beizdauer abhängig.

Die HCI-Konzentration der frisch angesetzten Beizlösung liegt zwischen 14 und 16 Gew.-%. Während des Betriebs nimmt die Eisenkonzentration im Beizbad stetig zu. Dementsprechend verringert sich die freie Salzsäuremenge. Durch die Zugabe von frischer Säure (Nachschärfen) kann die Säurekonzentration über einen längeren Zeitraum konstant gehalten werden. Verdampfungs- und Austragsverluste werden durch Wasserzugaben ausgeglichen. Eisen-(II)-Chlorid ist in Salzsäure nur in bestimmten Grenzen löslich. Wird die maximale Löslichkeitsgrenze erreicht, ist ein Beizen nicht mehr möglich. Unabhängig vom Säuregehalt ist die Beizwirkung der Beizlösung nicht mehr ausreichend, wenn die Eisenkonzentration 170 g/I übersteigt. Das Beizbad muß dann neu angesetzt werden.

Um ein Überbeizen (über Rost- und Zunderentfernung hinausgehender Abtrag metallischen Materials von der blanken Oberfläche) der Werkstücke zu vermeiden und den dadurch verursachten Säuremehrverbrauch zu reduzieren, werden der Beizlösung häufig Beizinhibitoren (z. B. Hexamethylentetramin) zugesetzt. Zum Beizen hochfester Stähle sind Beizinhibitoren zwingend erforderlich (Kleingarn, Marberg 1991). Auch bei der Verwendung von Beizwannen aus Stahl müssen Beizinhibitoren zugesetzt werden, um einen Säureangriff auf das Wannenmaterial zu verhindern. Bei keramisch ausgekleideten oder Kunststoff-Beizwannen kann auf Beizinhibitoren, die bei der Verwertung von Altbeizen eine zusätzliche Erschwernis bedeuten können (vgl. Kapitel 4.2), verzichtet werden.

#### 2.4.2.2 Entzinken

Von Gestellen, Ketten und Hilfsvorrichtungen, an denen die zu verzinkenden Teile aufgehängt werden, muß der Zinküberzug, der sich beim Eintauchen in den Zinkkessel bildet, in regelmäßigen Abständen entfernt werden. Auch bei fehlverzinkten Teilen oder bei Werkstücken, deren Zinküberzug erneuert werden soll, muß vor einer neuerlichen Verzinkung die blanke Eisenoberfläche wieder freigelegt werden. Die Entfernung des Zinküberzuges erfolgt in Salzsäurebädern. Viele Verzinkereien beizen verzinkte und unverzinkte Teile im selben Bad ab, wobei Beizlösungen mit hohen Zinkgehalten (bis 60 g/l und mehr) entstehen. Die Entsorgung derartiger Misch-

beizen, die sowohl Eisen- als auch Zinkchlorid enthalten, wird zunehmend schwieriger und teurer. Auch sind einige Verwertungsmöglichkeiten für Mischbeizen nicht geeignet (vgl. Kapitel 4.2). Um die Voraussetzungen für eine bessere Verwertung der Altbeizen zu schaffen, sind einige Feuerverzinkereien dazu übergegangen, verzinkte Teile in separaten Beizbädern zu behandeln. Für bestimmte Verfahren zur Verwertung zinkhaltiger Altbeizen ist der Eisengehalt begrenzt (zulässiges Fe:Zn-Verhältnis 1:10; vgl. Kapitel 4.2.3.2). Um dieses Verhältnis einhalten zu können, ist der Einsatz von Beizinhibitoren notwendig (Kleingarn, Marberg 1991).

#### 2.4.2.3 Spülen

Im Anschluß an das Beizen werden die Werkstücke gespült. Die Spülung ist notwendig, um Verschleppungen von Säure und Eisensalzen in das Flußmittelbad und von hier aus in den Zinkkessel zu vermindern. Das Verschleppen von Eisen-Ionen ins Zinkbad erhöht dort den Hartzinkanfall und damit den Zinkverbrauch (vgl. Kapitel 3.4.1 und 4.4.1). Theoretisch verursacht 1 g eingeschlepptes Eisen die Bildung von 20 g Hartzink. Zum Ausmaß der Hartzinkbildung im praktischen Betrieb werden derzeit Untersuchungen durchgeführt (Marberg 1991). Spülbäder sind zum Ansatz frischer Beiz- oder Entfettungsbäder verwendbar.

#### 2.4.3 Fluxen

Nach dem Beizen und Spülen werden die Werkstücke mit Flußmitteln behandelt. Die Flußmittelbehandlung dient dazu, die Bildung von Flugrost während des Transports zwischen Fluxbad und Zinkkessel und während des Trocknens zu verhindern, letzte anhaftende Verunreinigungen zu dispergieren und die Werkstücksoberfläche während des Verzinkens durch eine zusätzliche Beizwirkung noch weiter zu säubern (nur ammoniumchloridhaltige Flußmittel). Darüber hinaus bewirken Flußmittel auch eine bessere Benetzung des Verzinkungsgutes beim Eintauchen in das Zinkbad und tragen so zu einem qualitativ hochwertigen Überzug bei.

In der Regel werden Flußmittel auf Zinkchlorid (ZnCl<sub>2</sub>)-Ammoniumchlorid (NH<sub>4</sub>Cl)-Basis eingesetzt. Handelsüblich sind Salzmischungen mit 60 % ZnCl<sub>2</sub> und 40 % NH<sub>4</sub>Cl. Als Salzgehalt für Fluxbäder werden 300 g/l empfohlen (Marberg 1991), in der Praxis findet man jedoch auch Salzkonzentrationen über 400 g/l (Cephanecigil 1983). Ammoniumchloridhaltige Flußmittel führen beim Eintauchen der Werkstücke in die Zinkschmelze zu einer starken Rauchentwicklung. Einige Feuerverzinkereien setzen aus diesem Grund raucharme Flußmittel ein, bei denen Ammoniumchlorid teilweise oder ganz durch Kaliumchlorid (KCl) ersetzt ist (vgl. Kapitel 4.5.2).

Die Beizwirkung ammoniumchloridhaltiger Flußmittel beruht auf der Freisetzung von Salzsäure im Verzinkungsbad, die bei der Zersetzung des Ammoniumchlorids bei Temperaturen oberhalb von 200 °C in zunehmendem Maß stattfindet. In Abhängigkeit von der Flußmittelzusammensetzung ist die Beizwirkung bei Temperaturen zwischen 250 und 320 °C am stärksten (Cephanecigil 1983), da in diesem Temperaturbereich das Gleichgewicht der nachstehenden chemischen Gleichung für die Zersetzung von Ammoniumchlorid vollständig auf der rechten Seite liegt:

$$NH_4CI \Rightarrow NH_3 + HCI - 176 kJ$$

Tabelle 2-5 gibt als Maß für die Beizwirkung den gemessenen abgetragenen Eisenanteil für verschiedene Flußmittelzusammensetzungen an. Es zeigt sich, daß auch Zinkchlorid eine geringe Beizwirkung auf das Werkstück ausübt.

Flußmittel	Einwirkungs- zeit t [min]	Gewichtsverlust des Stahls L [g/m²]	Quotient L / t <sup>-0,5*)</sup>
ZnCl <sub>2</sub>	15	26,4	7
ZnCl <sub>2</sub> + 5% NH <sub>4</sub> Cl	15	114	29
ZnCl <sub>2</sub> + 10% NH <sub>4</sub> Cl	15	591	152
ZnCl <sub>2</sub> + 16,6% NH <sub>4</sub> Cl	15	1365	352

<sup>)</sup> gebräuchlicher Parameter zur Beschreibung von Lösungsverlusten

Tab. 2-5: Beizwirkung eines ZnCl₂/NH₄Cl-Flußmittels auf Stahl bei 475°C und unterschiedlichem NH₄Cl-Gehalt (Cephanecigil 1983)

Flußmittel können auf unterschiedliche Art und Weise auf das Werkstück aufgetragen werden:

- Tauchen der Werkstücke in eine wäßrige Flußmittellösung mit anschließender, mehr oder weniger vollständiger Trocknung (Trockenverzinkung).
- Hindurchtauchen des Verzinkungsgutes durch eine auf dem Zinkbad schwimmende Flußmitteldecke (Naßverzinkung).
- Aufsprühen des Flußmittels in flüssiger oder in Pulverform auf das Verzinkungsgut.

Heute wird in den meisten Feuerverzinkereien das Flußmittel in einem separaten Tauchbad aufgebracht (Trockenverzinkung), da diese Art der Flußmittelbehandlung beim Eintauchen in das Zinkbad die im Vergleich geringsten Emissionen verursacht.

Die Flußmittelbehandlung erfolgt bei Badtemperaturen zwischen 25 und 70 °C. Der pH-Wert der Flußmittellösung muß so eingestellt werden, daß einerseits die eingeschleppten Eisen-lonen als Eisenhydroxid ausgefällt und aus dem Bad entnommen werden können und andererseits die Beizwirkung des Fluxbades erhalten bleibt. Ein pH-Wert von 4,5 im Fluxbad wird als vorteilhaft angesehen (Marberg 1991). So ist gewährleistet, daß praktisch keine Eisen-lonen mehr ins Zinkbad weiterverschleppt werden, die dort zu unerwünschter Hartzinkbildung führen würden (vgl. Kapitel 2.4.2.3).

## 2.4.4 Trocknung

Im Anschluß an das Fluxen werden die Werkstücke in einigen Feuerverzinkereien in Trockenkammern vollständig getrocknet. Dadurch kann vermieden werden, daß beim Eintauchen in das rund 450 °C heiße Zinkbad durch das explosionsartige Verdampfen des anhaftenden Wassers hohe Spritzverluste an Zink auftreten. Durch die Erwärmung des Verzinkungsgutes im Trockner, der mit der Abwärme der Zinkkesselheizung beheizt wird, reduziert sich darüber hinaus der Wärmebedarf des Zinkkessels.

#### 2.4.5 Verzinken

Die zu verzinkenden Stahlteile werden nach der Vorbehandlung in ein Bad aus schmelzflüssigem Zink getaucht. Sie verbleiben mindestens so lange im Zinkbad, bis sie dessen Temperatur angenommen haben. Vor dem Eintauchen der Werkstücke in das Zinkbad und vor dem Herausnehmen wird die sich auf der Badoberfläche bildende Zinkoxidschicht (Zinkasche), die sonst auf dem Werkstück anhaften und zu Fehlverzinkungen führen würde, mit Schabern ent-

fernt. Um überschüssiges Zink zu entfernen, werden Kleinteile (z.B. Schrauben, Haken, etc.), die in Körben oder Trommeln getaucht werden, nach der Verzinkung gerüttelt oder geschleudert. Größere Werkstücke werden nach der Entnahme aus dem Zinkkessel durch Abstreifen oder in Einzelfällen durch Rütteln von überschüssigem Zink befreit.

Verzinkungskessel bestehen aus weichen, unberuhigten (desoxidierter Gußstahl) Sonderstahlblechen von 35 bis 50 mm Dicke, die zu den gewünschten Abmessungen zusammengeschweißt werden. Die Wandtemperatur des Kessels darf an keiner Stelle 490°C überschreiten. Oberhalb dieser Temperatur greift flüssiges Zink Eisen stark an und führt zur Bildung von dikken, spröden Hartzinkschichten, die die Lebensdauer des Verzinkungskessels erheblich herabsetzen. Die Kesselabmessungen richten sich nach Art und Größe des Verzinkungsgutes. Üblich sind Verzinkungskessel mit Längen zwischen 1 und 16,5 m und Tiefen bis zu 3,5 m.

Für die Stückverzinkung liegt die optimale Zinkbadtemperatur bei 440 bis 450 °C. Moderne Anlagen arbeiten mit vollautomatischer Temperaturregelung nach dem Abgasumwälzbeheizungs-Verfahren oder nach dem Flächenbrenner- bzw. Strahlwandbeheizungs-Verfahren. Kleinteile werden bei Temperaturen zwischen 530 und 550 °C in keramischen Wannen verzinkt. Eine höhere Temperatur ist erforderlich, da die Kleinteile Verzinkungsbäder mit einer geringeren Viskosität benötigen.

#### 2.4.6 Kühlung

Nach erfolgter Verzinkung werden die Stahlteile häufig an der Luft gekühlt. In einer Reihe von Betrieben werden die Werkstücke in einem Wasserbad abgekühlt. Die Kühlbäder sind in der Regel zum Ansetzen frischer Beiz- oder Entfettungsbäder sowie zum Ausgleichen von Verdunstungs- oder Verschleppungsverlusten nutzbar. Sofern eisen- und zinkhaltige Beizen getrennt gehalten werden (vgl. Kapitel 4.2.5.3), kann die Verwendung von Kühlbädern zum Ansetzen frischer Beizen dazu führen, daß die für einige Verwertungsverfahren einzuhaltenden Grenzwerte für den Zinkgehalt überschritten werden.

# 3 Abfälle/Reststoffe und luftgängige Emissionen, Entstehung und Aufkommen

In den folgenden Abschnitten werden die Abfall-/Reststoffarten sowie die luftseitigen Emissionen, die bei den verschiedenen Arbeitsschritten der Feuerverzinkung anfallen, bezüglich ihrer Inhaltsstoffe und ihrer Entstehung beschrieben. Für die Abfallarten sind die Abfallschlüsselnummern nach dem Abfallartenkatalog (LAGA 1991) und, sofern es sich nach der Abfallbestimmungsverordnung (AbfBestV) um besonders überwachungsbedürftige Abfälle handelt, die in der TA Abfall empfohlenen Entsorgungswege angegeben.

In der Regel fallen in Feuerverzinkereien (Stückverzinkung) keine produktionsspezifischen Abwässer an. Bei der Einleitung der in Einzelfällen entstehenden produktionsbedingten Abwässer ist Anhang 40 der Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift zu § 7a des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG) und in Baden-Württemberg die Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zur Durchführung des § 7a WHG und des Abwasserabgabengesetzes vom 16.08.91 zu beachten. Bei der Naßreinigung im Bereich der Beizbäder anfallende Spülwässer sammeln sich in den Säuretassen der Beizbecken. Das Umfeld des Verzinkungskessels wird nicht naß gereinigt. Eine Verbindung zwischen Säuretassen und Kanalisation besteht nicht. Die Reinigungswässer werden häufig zusammen mit den Altbeizen entsorgt. Da die Reinigungswässer Verunreinigungen enthalten können, die eine Verwertung der Altbeizen erschweren (z.B. Schmutzpartikel, Ammonium), kann eine separate Beseitigung durch Entsorgungsfirmen erforderlich sein.

# 3.1 Ölhaltige Abfälle/Reststoffe aus der Entfettung

# 3.1.1 Öl- und fetthaltige Entfettungsbäder

Die Entfettungswirkung von Entfettungsbädern erschöpft sich im Laufe der Zeit durch Alterungsprozesse und den Eintrag von Fremdstoffen. Die Standzeit der Entfettungsbäder und die Menge der anfallenden verbrauchten Entfettungsabwässer ist von Verzinkerei zu Verzinkerei unterschiedlich, da sie vom Durchsatz und vom Verschmutzungsgrad des Verzinkungsgutes, von der Menge der emulgierten Fette, Öle und dem Eintrag anderer Verunreinigungen abhängt. In der Regel werden Standzeiten zwischen 1 und 2 Jahren erreicht.

Verbrauchte saure Entfettungsbäder enthalten verdünnte Salz- und/oder Phosphorsäure, Emulgatoren, Korrosionsschutzinhibitoren sowie freie und emulgierte Öle und Fette. Erschöpfte alkalische Entfettungsbäder beinhalten Natriumhydroxid, Carbonate, Phosphate, Silikate und Tenside sowie freie und emulgierte Öle und Fette. Verbrauchte Entfettungsbäder sind nach der AbfBestV besonders überwachungsbedürftig (Abfallschlüssel 521 02; Anorganische Säuren, Säuregemische, Beizen (sauer) oder Abfallschlüssel 524 02; Laugen, Laugengemische, Beizen (basisch)) und sind nach den Empfehlungen der TA Abfall in chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen (CPB) zu entsorgen, sofern eine Verwertung nicht möglich ist.

Die Entsorgung verbrauchter Entfettungsbäder erfolgt durch spezielle Entsorgungsfirmen in chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen, wobei die Emulsionen gespalten und in eine ölreiche und eine ölarme Phase überführt werden. Anschließend erfolgt in der Regel eine weitergehende Behandlung der wäßrigen, ölarmen Phase des Entfettungsbades. Die ölreiche Phase muß nach den abfallrechtlichen Bestimmungen gesondert entsorgt werden (Altöl-Verordnung).

# 3.1.2 Öl- und fetthaltige Schlämme und Konzentrate

Wie bereits in Kapitel 2.4.1 erwähnt, kann die Standzeit der Entfettungsbäder durch unterschiedliche Maßnahmen zur Badpflege verlängert werden, indem nicht emulgierte Öle und

Fette regelmäßig aus dem Entfettungsbad entfernt werden. In den meisten Betrieben schwimmen die nicht emulgierten Öle und Fette auf der Badoberfläche auf und werden mit Schabern mechanisch entfernt. Der abgezogene Schlamm setzt sich aus den Ölen und Fetten (inkl. Additive), die mit den Werkstücken eingetragen werden, Entfettungslösung und sonstigen Verunreinigungen (Zunder, Rost, Staub) zusammen. Sofern eine Verwertung nicht möglich ist, handelt es sich bei diesen Schlämmen oder Ölkonzentraten nach der AbfBestV um besonders überwachungsbedürftige Abfälle (Abfallschlüssel 547 02; Öl- und Benzinabscheiderinhalte). Die Entsorgung hat nach den abfallrechtlichen Bestimmungen getrennt von anderen Abfällen zu erfolgen (Altöl-Verordnung). Nach den Empfehlungen der TA Abfall erfolgt die Entsorgung von Öl- und Benzinabscheiderinhalten in Sonderabfallverbrennungsanlagen (SAV) oder in chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen (CPB).

## 3.2 Altbeizen

Übersteigt der Eisengehalt der Beizbäder einen Wert von 170 g/l, reduziert sich die Wirkung der Beizbäder stark und kann auch durch Zugabe frischer Säure kaum mehr verbessert werden. Die Abfallsäuren enthalten im wesentlichen freie Restsäure, Eisenchlorid, Zinkchlorid, Legierungsbestandteile der gebeizten Stähle und gegebenenfalls Beizinhibitoren (z. B. Hexamethylentetramin). Erfolgt die Entfettung der Werkstücke durch Beizentfetter im Beizbad, enthalten die Abfallsäuren zusätzlich größere Mengen freier und emulgierter Fette und Öle.

In Feuerverzinkereien wird vorwiegend technisch reine Salzsäure eingesetzt. Diese kann je nach Herkunft oder Produktionsverfahren in unterschiedlichem Ausmaß verschiedene Schweroder Halbmetalle als Begleitkomponenten enthalten. Salzsäure, die bei der Produktion von Chlorkohlenwasserstoffen (CKW) als Koppelprodukt anfällt, enthält in der Regel CKW-Restmengen (RP-KA 1992). Die genannten Begleitkomponenten wirken sich nicht störend auf den Beizprozeß aus. Um bei der Verwertung oder Beseitigung der Altbeizen den Nachweis über die Herkunft störender Begleitstoffe antreten zu können, wird den Feuerverzinkereien empfohlen, die Salzsäure vor dem Einsatz einer chemischen Analyse zu unterziehen (RP-KA 1992).

In Betrieben, die verzinktes Beizgut in separaten Bädern beizen (getrennt Säurewirtschaft; vgl. Kapitel 4.2.5.3), fallen eisenreiche Abfallsäuren, die nur geringe Zinkanteile aufweisen sowie zinkreiche Abfallsäuren mit geringem Eisengehalt an. Zinkreiche Altbeizen enthalten in der Regel Beizinhibitoren (vgl. Kapitel 2.4.2). Das Aufkommen von Altbeizen aus Stückverzinkereien (nur Lohnverzinker) in den alten und neuen Bundesländern ist für das Jahr 1991 in Tabelle 3-1 angegeben. Nach Schätzungen des Verbandes der Deutschen Verzinkungsindustrie fallen in Baden-Württemberg jährlich etwa 10 000 t Altbeize aus Feuerverzinkereien an. Tabelle 3-2 enthält Angaben über die durchschnittliche Zusammensetzung von Altbeizen.

Summe Altbeizen	60-70 000 t/a
Zinkbeizen	8-10 000 t/a
Eisenbeizen	12-15 000 t/a
Mischbeizen	40-45 000 t/a

Tab. 3-1: Geschätztes Aufkommen von Altbeizen aus Feuerverzinkereien in den alten und neuen Bundesländern für das Jahr 1991 (Marberg 1992)

	Mischbeizen	Eisenbeizen	Zinkbeizen
Eisen <sup>3)</sup>	<140 g/l	>140 g/l	<10% des Zinkgehaltes <sup>1)</sup>
Zink	20–40 g/l	5-10 g/l <sup>2)</sup>	160–200 g/l
HCl (freie Restsäure)	30-50 g/l	30–50 g/l	< 10 g/l
Beizinhibitoren (z.B. Hexamethylentetramin)	ca. 50 ppm (1   B	eizinhibitor auf 20 m	n <sup>3</sup> Beizlösung)
Öle, Fett, Tenside	nicht bekannt; Ve	erschleppungen aus	Entfettung

<sup>1)</sup> Anforderungen der Verwerter. Wert kann nur mit Hilfe von Beizinhibitoren eingehalten werden.

Anforderungen der Verwerter sind in der Regel strenger.
 FeCl<sub>3</sub>:FeCl<sub>2</sub>-Verhältnis liegt in der Größenordnung von 1:50

Tab. 3-2: Durchschnittliche Zusammensetzung von Altbeizen aus Feuerverzinkereien (Marberg 1992)

Sofern sie nicht verwertet werden, stellen verbrauchte Beizsäuren nach der AbfBestV besonders überwachungsbedürftige Abfälle dar (Abfallschlüssel 521 02; Anorganische Säuren, Säuregemische und Beizen (sauer)), die nach den Empfehlungen der TA Abfall in chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen (CPB) zu entsorgen sind. Von den Entsorgungsfirmen werden im allgemeinen reine Abfallsäuren, wie sie bei einer getrennten Säurewirtschaft anfallen, gegenüber Mischsäuren oder mit Ölen und Fetten verunreinigten Säuren (Beizentfettung) bevorzugt. Die Entsorgungskosten für Mischbeizen liegen in der Regel deutlich über den Entsorgungskosten reiner Eisen- und Zinkbeizen.

# 3.3 Abfälle/Reststoffe aus der Flußmittelbehandlung

Durch Verschleppung reichert sich das Flußmittelbad im Laufe der Zeit mit Säure und Eisen an, wodurch von bestimmten Konzentrationen an die Flußmittelwirkung beeinträchtigt wird. Einige Feuerverzinker regenerieren ihre Flußmittelbäder, andere verwerfen die alten Bäder. Der Unterschied im Vorgehen richtet sich nach den jeweiligen betrieblichen Gegebenheiten, wobei wirtschaftliche Überlegungen eine wichtige Rolle spielen. Auch regelmäßig regenerierte Fluxbäder müssen von Zeit zu Zeit entsorgt werden, da sich verschleppte Öle und Fette sowie sonstige Verunreinigungen anreichern und zu Qualitätseinbußen führen.

## 3.3.1 Verbrauchte Flußmittelbäder

Wird keine Regenerierung durchgeführt, werden die Flußmittelbäder nach einer Standzeit von etwa 5 bis 6 Jahren wegen der Anreicherung von Eisen und eingetragenen Verschmutzungen verworfen und neu angesetzt. Verbrauchte Flußmittelbäder sind saure Salzlösungen und enthalten je nach verwendetem Flußmittel Ammoniumchlorid, Zinkchlorid und/oder Kaliumchlorid (Abfallschlüssel 527 16; Konzentrate und Halbkonzentrate, metallsalzhaltig). Sofern sie nicht verwertet werden (vgl. Kapitel 4.3.2), sind verbrauchte Flußmittelbäder nach der AbfBestV besonders überwachungsbedürftig. Nach den Empfehlungen der TA Abfall sind sie in chemischphysikalischen Behandlungsanlagen (CPB) zu entsorgen.

## 3.3.2 Eisenhydroxid-Schlamm

Wird eine betriebsinterne Regenerierung des Flußmittelbades durchgeführt (vgl. Kapitel 4.3.1), entsteht Eisenhydroxid-Schlamm (Abfallschlüssel 51309; Eisenhydroxid). Sofern er nicht mit Schadstoffen belastet ist, ist Eisenhydroxid-Schlamm als Abfall nicht besonders überwachungsbedürftig. Bei der obertägigen Deponierung der Schlämme sind die Ausschlußkriterien der TA Abfall (Sonderabfalldeponien; SAD) und der im Entwurf vorliegenden TA Siedlungsabfall (Hausmülldeponien; HMD) zu beachten. Die Zulässigkeit der Entsorgung und die Notwendigkeit von Vorbehandlungsmaßnahmen ist im Einzelfall zu prüfen. Im Regelfall werden Eisenhydroxid-Schlämme aus Feuerverzinkereien von Entsorgungsunternehmen als Sonderabfall entsorgt (Marberg 1991).

## 3.4 Abfälle/Reststoffe aus der Verzinkung

#### 3.4.1 Hartzink

Beim Feuerverzinken bilden sich durch Diffusion des flüssigen Zinks in die Oberfläche der zu verzinkenden Stahlteile unterschiedlich dicke Eisen-Zink-Legierungsschichten aus, die auch als Hartzink bezeichnet werden. Auch im Verzinkungsbad reichert sich im Laufe der Zeit Hartzink an, das von der verzinkten Ware stammt. An der Kesselwandung entstehen ebenfalls dikkere Hartzinkschichten, die sich durch thermische oder mechanische Einflüsse ablösen und auf den Boden des Kessels sinken. Ein Teil des Hartzinks entsteht auch durch Umsetzung von Zink mit den Eisensalzen, die aus dem Beiz- oder aus dem Fluxbad in das Zinkbad mitgeschleppt werden oder sich beim Verzinken durch die zusätzliche Beizwirkung der Flußmittel bilden. Das Hartzink, das sich wegen des höheren spezifischen Gewichts am Kesselboden absetzt, wird in regelmäßigen Abständen aus dem Zinkbad entfernt. Das Hartzink, das zwischen 95 und 98% Zink enthält, wird wegen des hohen Wertstoffgehaltes in der Regel zur Aufarbeitung an Zinkhütten abgegeben. Sofern es nicht verwertet wird, gilt Hartzink nach der AbfBestV als besonders überwachungsbedürftig (Abfallschlüssel 353 09; Zinkhaltige Abfälle) und ist nach den Empfehlungen der TA Abfall in Sonderabfalldeponien (SAD) zu entsorgen.

#### 3.4.2 Zinkasche

Beim Feuerverzinken entsteht auf der Oberfläche des Bades Zinkasche. Hierunter versteht man alle beim Trockenverzinken entstehenden, festen Verbindungen, deren spezifisches Gewicht geringer als das von Zink ist und die deshalb auf der Schmelze aufschwimmen. Zinkasche entsteht durch Berührung des Zinks mit dem Luftsauerstoff sowie durch Reaktion mit dem Flußmittel und besteht überwiegend aus Zinkoxid und Zinkchlorid. Bei aluminiumlegierten Bädern ist zusätzlich Aluminiumoxid enthalten. Die Zinkasche wird vor dem Auftauchen des Verzinkungsgutes mittels eines Abstreifers aus dem Zinkkessel entfernt. Beim Entfernen der Zinkasche von der Badoberfläche werden verhältnismäßig große Zinkmengen mit ausgetragen, so daß der Zinkgehalt zwischen 80 und 90 % liegt. Wegen des hohen Zinkgehaltes wird die Zinkasche in der Regel als Wertstoff zur Verhüttung abgegeben. Wird sie nicht verwertet, gilt Zinkasche nach der AbfBestV als besonders überwachungsbedürftig (Abfallschlüssel 353 09; Zinkhaltige Abfälle) und ist nach den Empfehlungen der TA Abfall in Sonderabfalldeponien (SAD) zu entsorgen.

## 3.4.3 Verspritztes Zink

Sind die zu verzinkenden Werkstücke nach dem Fluxen nicht vollständig trocken, werden beim Eintauchen in das Zinkbad durch das explosionsartig verdampfende Wasser größere Zinkmengen aus dem Bad herausgeschleudert. Dieses Spritzzink enthält durch den intensiven Luftkontakt Zinkoxid und wird beim Auftreffen auf den Hallenboden verunreinigt. In der Regel

wird Spritzzink wieder im Verzinkungskessel aufgeschmolzen. In Einzelfällen wird das verunreinigte Spritzzink von den Betrieben zur Aufbereitung an Zinkhütten abgegeben. Wird das verspritzte Zink nicht verwertet, stellt es nach der AbfBestV einen besonders überwachungsbedürftigen Abfall dar (Abfallschlüssel 35309; Zinkhaltige Abfälle), der nach den Empfehlungen der TA Abfall in Sonderabfalldeponien (SAD) zu entsorgen ist.

# 3.5 Luftgängige Emissionen und Abfälle/Reststoffe aus der Abluftreinigung

# 3.5.1 Staubförmige Emissionen aus der Verzinkungsanlage

Während des Tauchvorganges reagiert das Flußmittel mit dem schmelzflüssigen Zink. Ein Teil der Reaktionsprodukte wird gasförmig (z. B. HCl, NH<sub>3</sub>) oder als Rauchpartikel (z. B. NH<sub>4</sub>Cl, ZnCl<sub>2</sub>) emittiert. Die Bestandteile der Emissionen sind von der Flußmittelzusammensetzung abhängig. In Tabelle 3-3 sind die Bestandteile der Emissionen beim Einsatz konventioneller Flußmittel angegeben.

Zn	Cl <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	Al	Fe
5–20%	30–50%	15–40%	<10%	<1%

Tab. 3-3: Wesentliche Bestandteile der Emissionen beim Einsatz konventioneller Flußmittel (nach Cephanecigil 1983)

Beim Trockenverzinken und beim Einstreuverfahren liegen die Staubgehalte in den ungereinigten Abgasen oft oberhalb von 100 mg/m³. Bei Naßverzinkungsverfahren werden noch höhere Schadstoffkonzentrationen in den Abgasen erreicht. Werden Öle und Fette bis in das Zinkbad verschleppt (z. B. unvollständige Entfettung, Rückfettung), können die Stäube bis zu 10% Fett enthalten (Witzke 1992). In Baden-Württemberg durchgeführte Messungen zeigten in den Filterstäuben unterschiedliche Dioxinmengen, die vermutlich bei der thermischen Beanspruchung im Zinkkessel aus organischen Verbindungen (z. B. Öle/Fette) und Chlorverbindungen (Flußmittel) entstehen.

Viele Verzinkereien erfassen durch ein- oder beidseitige Randabsaugungen am Verzinkungskessel die entstehenden Emissionen. Mit dieser Methode müssen jedoch sehr große Abgasvolumenströme abgesaugt werden (über 60 m³/min bezogen auf 1 m² Badoberfläche). Die hinter den Randabsaugungen installierten Filter müssen für diese Absaugleistungen ausgelegt sein. Für stirnseitig beschickte Verzinkungskessel werden mit steigender Tendenz allseitig geschlossene Einhausungen zur gezielten Erfassung der Emissionen installiert (Köhler, Polthier 1989). Hierbei sind Abgasvolumenströme zwischen 15 und 30 m³/(m²×min) erforderlich, wobei die Filteranlagen entsprechend kleiner ausgelegt werden können. Erfassungsgrade von 95 bis 99 % sind mit diesen Anlagen erreichbar (VDI 2579). Als Entstaubungseinrichtung werden in der Regel nur noch filternde Abscheider (z. B. Schlauch-Gewebe-Filter) eingesetzt, mit denen der Emissionsgrenzwert von 10 mg/m³ ohne Schwierigkeiten einzuhalten ist.

Der in den Filteranlagen aus der Abluft abgeschiedene Staub ist nach der AbfBestV besonders überwachungsbedürftig (Abfallschlüssel 51540; Sonstige Salz, löslich) und nach den Empfehlungen der TA Abfall untertage (UTD) oder auf Sonderabfalldeponien (SAD) abzulagern, sofern keine Verwertung erfolgt. Die Beseitigung von Filterstäuben, die hoch mit Dioxinen belastet sind, erfolgt in der Regel untertage und ist mit den zuständigen Fachbehörden abzustimmen.

## 3.5.2 Sonstige Emissionen

Die Beizbäder, die in der Regel Raumtemperatur aufweisen, emittieren Salzsäuredämpfe, die diffus in die Umgebung emittiert werden. Eine Absaugung der Beizbäder und/oder eine Abscheidung der Salzsäuredämpfe durch Abgaswäscher, wie sie nach Nr. 3.1.2 der TA Luft durchzuführen ist, erfolgt in der Regel nicht. Nach Nr. 3.3.3.9.1 der TA Luft darf die Emission gasförmiger anorganischer Chlorverbindungen 20 mg/m³ (angegeben als Chlorwasserstoff) nicht überschreiten. Messungen in den offenen oder gut belüfteten Werkhallen von Feuerverzinkereien ergeben HCl-Konzentrationen deutlich unterhalb der MAK-Werte von 7 mg HCl/m³ (Kleingarn, Marberg 1991; Engels 1985). Eine Absaugung der Beizbäder aus Arbeitsschutzgründen braucht daher im allgemeinen nicht vorgenommen werden.

Im Rahmen eines in Baden-Württemberg durchgeführten Meßprogramms wurde ermittelt, daß die Dioxinemissionen aus Feuerverzinkereien (gemessen am Filteraustritt) den Grenzwert der 17. Verordnung zum BImSchG von 0,1 ng TE/m³ zum Teil deutlich unterschreiten.

# 4 Vermeidung und Verwertung von Abfällen/Reststoffen

# 4.1 Entfettung

# 4.1.1 Verringerung des Öl- und Fetteintrags in die Entfettung

Nicht nur in Betriebs-, sondern auch in Lohnverzinkereien kann auf den anliefernden Kunden eingewirkt werden, die zu verzinkenden Werkstücke möglichst wenig mit Ölen und Fetten zu verunreinigen. Der verringerte Öl- und Fetteintrag führt unabhängig von der Art des Entfettungsverfahrens (sauer, alkalisch) zu verlängerten Standzeiten und somit zu einem verringerten Abfallaufkommen.

# 4.1.2 Standzeitverlängerung von alkalischen Entfettungsbädern

Das Aufkommen verbrauchter Entfettungslösungen läßt sich reduzieren, indem die Standzeit der Bäder durch Maßnahmen zur Badpflege verlängert wird. Wie bereits in Kapitel 2.4.1 dargestellt, ist die Einsatzmöglichkeit technischer Maßnahmen zur Öl- und Fettabtrennung aus Entfettungsbädern davon abhängig, daß die vom Entfettungsmittel gebildeten Emulsionen wenig stabil sind (Schwerkraftabtrennung, Skimmer, Separatoren) oder die Wirkstoffe (z. B. Tenside) der Entfettungsmittel membrangängig sind (Mikro-/Ultrafiltration). Für die alkalische Entfettung sind Entfettungsmittel mit diesen Eigenschaften verfügbar (Kleingarn, Marberg 1991; Schwering 1992). Entfettungsmittel, die in saurem Milieu wirksam werden, bilden in der Regel stabile Emulsionen und weisen Molekülgrößen auf, die eine Trennung zwischen Ölen/Fetten und Tensiden durch Mikro-/Ultrafiltration nicht zulassen.

Entfettungsmittel, die Emulsionen geringer Stabilität bilden, führen dazu, daß sich die zunächst emulgierten Öle und Fette nach relativ kurzer Zeit wieder zu Tröpfchen zusammenschließen, die mit Hilfe von Trennverfahren, deren Wirkungsweise auf der unterschiedlichen Dichte der zu trennenden Substanzen beruht, von der Entfettungslösung abtrennen lassen. In einigen Feuerverzinkereien mit alkalischer Entfettung erfolgt die Trennung aufgrund der natürlichen Schwerkraft, indem die Öle und Fette in strömungsberuhigten Zonen der Entfettungsbäder oder in separaten Beruhigungsbecken aufschwimmen und über Ablaufrinnen oder mit Skimmern entfernt werden. Auch produktionsfreie Zeiten (z.B. Nacht, Wochenende) werden dazu genutzt, die Öle und Fette aufrahmen zu lassen und anschließend zu entfernen. Die Ölund Fettabtrennung läßt sich durch Lamellen- oder Koaleszensabscheider beschleunigen (Hartinger 1991). Mit derartigen Maßnahmen zur Schwerkraftabscheidung kann die Standzeit von Entfettungsbädern auf das 2- bis 4-fache gesteigert werden (Wilhelm 1979).

In einigen Feuerverzinkereien mit alkalischer Entfettung werden Separatoren zur Öl- und Fettabscheidung aus der Reinigungslösung eingesetzt. Der Trennvorgang zwischen ölhaltiger und wässriger Phase vollzieht sich bei der Schwerkraftabscheidung im natürlichen Schwerefeld im Zeitraum von einigen Stunden. Mit Hilfe von Zentrifugalseparatoren werden wesentlich stärkere Gravitationsfelder erzeugt, so daß die Trennung zwischen leichter (Öl, Fett) und schwerer Phase (Wasser) innerhalb von Sekunden erfolgt. Bei der Zentrifugalseparation erfolgt praktisch keine Abscheidung unverbrauchter Entfettungschemikalien (Hartinger 1991). Bei Wassergehalten zwischen 5 und 10% in der ölreichen Phase lassen sich die Standzeiten der Entfettungsbäder wegen der besseren Abtrennung kleiner Öl- und Fettröpfchen bis zum 16-fachen verlängern (Schulze-Schwieking 1982; Dahlheimer 1982).

Bei der Ölabtrennung mit Mikro- bzw. Ultrafiltrationsanlagen wird die ölhaltige Lösung mit einem Druck von 3 bis 8 bar durch mit Membranen versehene Filtermodule gepumpt (Möller 1989), wobei Öle und Fette sowie verbrauchte Tenside aufgrund ihrer Molekülgröße zurückge-

halten und angereichert werden. Die Porengröße der verwendeten Membranen und die Entfettungschemikalien sind so aufeinander abzustimmen, daß Wasser und fast alle wasserlöslichen Stoffe wie Salze, wasserlösliche organische, polare Substanzen, Emulgatoren, Tenside, Netzmittel und Korrosionsschutzstoffe passieren können. In Tabelle 4-1 sind eine Reihe von Membranwerkstoffen für die Mikro-/Ultrafiltration angegeben. Je nach Membranwerkstoff kann die Mikro-/Ultrafiltration bei Temperaturen zwischen 40 bis 90°C und pH-Werten von 1 bis 14 durchgeführt werden (Hartinger 1985).

Membranwerkstoff	zulässige B pH-Wert	elastung bis T [°C]
		- 1 - 1
Zelluloseacetat	9	40
Polyamid	13,5	57
Polyarcrylnitril	10	40/60
Polysulfon	14	80
Graphit/Metalloxid <sup>1)</sup>	14	95
fluorierte Polymere <sup>2)</sup>	8	90
	10	70
er e	12	50
xí	13	30

<sup>1)</sup> Graphit dient als Stützmaterial, die Membran besteht aus einem Metalloxid.
2) Belastharkeit wird vom Stützmaterial besteht

Tab. 4-1: Membranwerkstoffe für die Ultrafiltration (Hartinger 1985)

Um Beschädigungen und Verschmutzungen der Membranmodule zu vermeiden, wird der Mikro-/Ultrafiltrationsanlage in der Regel ein Becken vorgeschaltet, in dem sich feste Partikel absetzen. Durch die kontinuierliche Aufarbeitung der Entfettungslösung und das Nachdosieren verbrauchter oder durch die Mikro-/Ultrafiltration abgetrennter Chemikalien lassen sich die Standzeiten für Entfettungsbäder um den Faktor 10 bis 20 verlängern (Schwering 1992).

Da die Membranen auf die spezifischen Inhaltsstoffe der zu behandelnden Bäder angepaßt werden müssen, setzt der erfolgreiche Einsatz von Mikro-/Ultrafiltrationsanlagen gleichbleibende Badinhaltsstoffe voraus. Sich ändernde Inhaltsstoffe (z.B. Tenside, Öle, Fette), wie sie in Feuerverzinkereien in der Regel auftreten, führen häufig zu Verstopfungen, Fouling und Beschädigungen der Membranen. Da insbesondere bei der Lohnverzinkung durch den Eintrag unterschiedlicher Öl- und Fettarten Schwankungen in der Badzusammensetzung auftreten, werden Mikro-/Ultrafiltrationsanlagen, die in anderen Bereichen der Metalloberflächenbehandlung mit Erfolg betrieben werden, in Feuerverzinkereien bisher nicht eingesetzt. Die Investitionen für Mikro-/Ultrafiltrationsanlagen, die bezüglich der Kapazität für Feuerverzinkereien geeignet sind, werden mit 80 000 bis 100 000 DM (inkl. Verrohrung) angegeben.

#### Standzeitverlängerung von sauren Entfettungsbädern 4.1.3

Die in Kapitel 4.1.2 dargestellten technischen Maßnahmen zur Standzeitverlängerung von alkalischen Entfettungsbädern lassen sich auch für saure Entfettungsbäder anwenden. Der Wirkungsgrad ist jedoch aufgrund der stabileren Emulsionen geringer (vgl. Kapitel 2.4.1.1). Saure Entfettungslösungen lassen sich wirtschaftlich nicht durch Mikro-/Ultrafiltration aufbereiten, da die hierbei verwendeten Tenside, die relativ teuer sind, wegen ihrer Molekülgröße zusammen

Belastbarkeit wird vom Stützmaterial bestimmt.

mit den emulgierten Ölen und Fetten abgeschieden werden und für die Entfettung verloren gehen (Schwering 1992).

# 4.1.4 Verwertung öl- und fetthaltiger Schlämme und Konzentrate

Öl- und fetthaltige Schlämme und Konzentrate lassen sich u. a. in Hydrieranlagen stofflich verwerten, sofern sie den nachfolgenden Anforderungen genügen:

- keine Feststoffe, flüssige Konsistenz,
- keine Salze,
- keine Säuren (Hydrieranlagen sind in der Regel nicht säurefest ausgelegt),
- Natrium (organisch und anorganisch gebunden): < 100 bis max. 180 ppm,
- Silicium (z. B. Silikonöle): <100 bis max. 180 ppm,
- Fluor: <100 bis max. 180 ppm.

Die Verwertungskosten eines öl- und fetthaltigen Abfalls, der diesen Anforderungen genügt und darüber hinaus chlor- und wasserfrei ist, belaufen sich auf 400 DM/t (Kostenstand 1992). Enthält der Abfall Wasser oder Chlor bzw. chlorhaltige Verbindungen, verteuert sich die Hydrierung.

Wie bereits in Kapitel 3.1.2 erwähnt, setzen sich die öl- und fetthaltigen Abfälle/Reststoffe aus der Entfettung aus den eingetragenen Ölen und Fetten, Entfettungsmittelresten und Schmutzpartikeln zusammen. Als problematisch sind die möglichen Gehalte an Natrium-Verbindungen (alkalische Entfettung) und Säuren (saure Entfettung) sowie der Feststoffgehalt anzusehen. Ein abschließendes Urteil über die Verwertbarkeit öl- und fetthaltiger Konzentrate und Schlämme aus der Entfettung kann im Einzelfall erst nach einer Analyse des Abfalls/Reststoffs gegeben werden. Durch den Einsatz von speziellen Skimmern, Seperatoren oder Membranverfahren lassen sich die Chancen zur stofflichen Verwertung der ölreichen Phase verbessern (geringer Gehalt an Feststoffen und Wasser bzw. Entfettungslösung).

#### 4.2 Altbeizen

Erschöpfte Beizbäder stellen für Feuerverzinkereien derzeit das größte Entsorgungsproblem dar. Wie bereits in Kapitel 3.2 erläutert, ist im Hinblick auf die Entsorgung zwischen reinen Eisen- und Zinkbeizen aus Betrieben mit getrennter Säurewirtschaft sowie Mischbeizen zu unterscheiden. Mischbeizen stellen den weitaus größeren Anteil am Aufkommen der Altbeizen dar (vgl. Tabelle 3-1; Kapitel 3.2). Für reine Altbeizen stellt die Verwertung technisch, mengenmäßig und kostenmäßig derzeit kein Problem dar, sofern der Eisengehalt in Zinkbeizen und der Zinkgehalt in Eisenbeizen die von den Verwertern vorgegebenen Grenzwerte nicht überschreitet. Für eine Reihe von Verwertungsverfahren müssen die Altbeizen weitgehend frei von organischen Substanzen (z. B. verschleppte Öle und Fette, Beizentfetter, Beizinhibitoren) sein. Für reine Altbeizen übersteigt die Nachfrage der Verwerter tendenziell das derzeitige Angebot aus den Feuerverzinkereien. Ob die Verwerter jedoch das gesamte Aufkommen an Altbeizen aufnehmen können, wenn die Mehrzahl der Feuerverzinkereien zink- und eisenhaltige Beizen trennt, ist fraglich (Kleingarn, Marberg 1991).

Die in der überwiegenden Mehrzahl der Betriebe anfallenden Mischbeizen werden an Entsorgungsunternehmen abgegeben. Üblich ist die Entsorgung in chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen oder die Weitergabe an verwertende Betriebe.

Wegen der hohen Entsorgungskosten für Mischbeizen, der Abhängigkeit von den Entsorgungsunternehmen und der unklaren Marktverhältnisse für die Verwertung reiner Altbeizen besteht bei den Feuerverzinkereien Interesse an kostengünstigen und langfristig gesicherten Ver-

wertungsmöglichkeiten in zentralen Anlagen (auch unter Beteiligung der Branche) oder an kostengünstigen sowie einfach und wartungsarm zu betreibenden, dezentralen Aufbereitungsverfahren.

In den folgenden Abschnitten werden eine Reihe von Aufbereitungs- und Verwertungsverfahren vorgestellt, die bereits betrieben werden oder die sich derzeit in Entwicklung befinden. Allgemein läßt sich feststellen, daß in der jüngeren Vergangenheit eine Reihe von Firmen Entwicklungen zur Verwertung von Mischbeizen durchgeführt und im Technikum zum Teil mit Erfolg erprobt hat. Die Umsetzung dieser Verfahren in die praktische Anwendung steht hingegen noch bevor.

# 4.2.1 Verminderung des Aufkommens von Altbeizen durch Beizinhibitoren

Die Stärke der Rost- und Zunderschichten auf einem zu verzinkenden Stahlteil ist in der Regel nicht einheitlich. Da die Werkstücke solange im Beizbad verbleiben, bis Rost und Zunder vollständig entfernt sind, führt dies dazu, daß bereits blanke Oberflächen weiterhin dem Säureangriff ausgesetzt sind (Überbeizen) und somit zum Säureverbrauch beitragen. Um Stahloberflächen, die bereits metallisch blank sind, vor einem weitergehenden Säureangriff zu schützen, können Beizinhibitoren eingesetzt werden. Zwingend ist der Einsatz von Beizinhibitoren beim Entzinken und bei der Verwendung von Beizwannen aus Stahl (vgl. Kapitel 2.4.2).

In Feuerverzinkereien werden üblicherweise Beizinhibitoren auf Hexamethylentetramin-Basis eingesetzt, mit denen sich der Materialabtrag um bis zu 98% reduzieren läßt (Marberg 1991). Die säuresparende Wirkung von Beizinhibitoren ist vom Korrosions- und Verzunderungsgrad der Werkstücke abhängig und wurde für die Branche der Feuerverzinkereien bisher nicht quantifiziert (Marberg 1991).

Bei einer Reihe von Verwertungsverfahren für Altbeizen wirken sich Beizinhibitoren, bei denen es sich um organische Substanzen handelt, störend aus (vgl. Kapitel 4.2.2 bis 4.2.5 und Tabelle 4-3). Die Entscheidung für oder gegen den Einsatz von Beizinhibitoren zur Verminderung des Säureverbrauchs und damit zur Reduzierung des Altbeizeaufkommens ist daher betriebsspezifisch im Hinblick auf die jeweils genutzten Verwertungs- oder Beseitigungsverfahren zu treffen.

# 4.2.2 Rückgewinnung von Salzsäure aus Altbeizen

#### 4.2.2.1 Thermische Regenerierung

Während des Beizvorgangs entstehen beim Auflösen des Zunders in Salzsäure Eisen-(II)- und Eisen-(III)-Chlorid nach folgenden Reaktionsgleichungen:

Die thermische Regenerierung der Salzsäure beruht auf der Reaktionsgleichung:

```
4FeCl_2 + 4H_2O + O_2 \rightleftharpoons 8HCl + 2Fe_2O_3
```

Danach wird das Eisen-(II)-Chlorid durch hydrolytische Spaltung bei erhöhter Temperatur unter gleichzeitiger Oxidation in Salzsäure und Eisenoxid umgesetzt (Pyrohydrolyse). Für die technische Realisierung werden unterschiedliche Verfahrensprinzipien genutzt (Hartinger 1985):

- Wirbelschichtverfahren,
- Sprühröstverfahren,
- Druckhydrolyse bei erhöhter Temperatur.

Im Bereich der kontinuierlichen Draht- und Bandverzinkung wird die thermische Säureregenerierung seit Jahren eingesetzt, da die Altbeizen zinkfrei sind und bei Durchlaufbeizen ein ordnungsgemäßer Betrieb ohne Säureaufbereitung nicht möglich ist. Die Ursache hierfür liegt darin, daß die Beizzeit beim kontinuierlichen Verzinken nicht variabel ist und bei den kurzen Beizzeiten stets gleichbleibende Prozeßbedingungen (z. B. Säure- und Eisenkonzentration) gesichert sein müssen.

Die Anwesenheit von Zink sowie eventuell vorhandene Verunreinigungen durch verschleppte Öle, Fette, Beizinhibitoren oder Beizentfetter behindern die thermische Regeneration (z. B. Ablagerungen). Die tolerierbaren Zinkgehalte sind vom jeweiligen Verfahren abhängig.

# Wirbelschichtverfahren (Heimhardt, Hitzemann 1985; Hartinger 1985)

Beim Wirbelschichtverfahren (vgl. Abbildung 4-1) erfolgt die Regenerierung in einem Wirbelbett. Die von einer Pumpe geförderte Altbeize wird in eine Venturi-Düse geführt, in der sie durch heiße Verbrennungsabgase aus der Wirbelschicht eingedampft wird. Die konzentrierte Altbeize wird anschließend in die Wirbelschicht eines Reaktors geleitet. Hier werden bei einer Temperatur von etwa 850°C Restsäure und Wasser verdampft und das Eisenchlorid in Eisenoxid und Chlorwasserstoff umgewandelt. Das entstehende Eisenoxid liegt als Konglomerat vor und dient als Wirbelbett. Überschüssiges Eisenoxid kann kontinuierlich bzw. bei kleineren Anlagen diskontinuierlich abgezogen werden. Das Eisenoxid-Granulat ist in Stahlwerken oder in anderen Bereichen (z.B. Hartmagnetherstellung, Eisenoxid-Pigment-Produktion; Rituper 1992) einsetzbar. Die heißen Abgase aus dem Reaktor enthalten Chlorwasserstoff, überhitzten Wasserdampf, die Verbrennungsprodukte des Heizmediums (Öl oder Gas) und geringe Mengen Eisenoxidstaub, der in einem Zyklon abgeschieden und in das Wirbelbett zurückgeführt wird. Die gereinigten Abgase werden in die Venturi-Düse zurückgeführt, wo sie in direktem Wärmeaustausch zur Aufkonzentrierung der Altbeize genutzt werden. Aus der Venturi-Düse gelangt der abgekühlte Gasstrom in den Absorber. Hier wird der Chlorwasserstoff unter Verwendung von Spül- und Frischwasser absorbiert. Die gebildete Salzsäure wird entweder der Beizanlage zugeführt oder in Tanks gelagert.

Das Wirbelschicht-Verfahren reagiert empfindlich auf Zinkgehalte oberhalb von 2 bis 3 g/l, da das im Wirbelbett gasförmig vorliegende Zinkchlorid in das Eisenoxid-Gitter eingebunden wird und zu Verbackungen des Wirbelbettmaterials (Eisenoxid-Granulat) führt. Organische Bestandteile der Altbeize werden im Wirbelbett verbrannt und stören das Verfahren nicht (Rituper 1992).

Die Investitionen für Wirbelbettanlagen zur thermischen Spaltung von Altbeizen sind stark von der Kapazität der Anlagen abhängig. Für Anlagen mit einer Kapazität von 0,8 m³/h liegen die Investitionen (reine Anlagenkosten) bei rund 4 Mio. DM, bei einer Kapazität von 5 m³/h werden die notwendigen Investitionen mit 8 bis 10 Mio. DM angegeben (Rituper 1992).

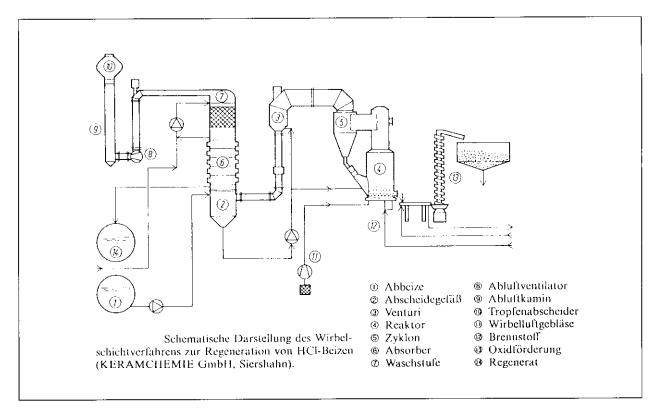


Abb. 4-1: Schematische Darstellung einer HCl-Regenerieranlage nach dem Wirbelschichtverfahren (Heimhard, Hitzemann 1985)

#### Sprühröstverfahren

Beim Sprühröstverfahren wird die zu regenerierende Altbeize in einem Waschrekuperator in direktem Kontakt mit den heißen Reaktionsabgasen konzentriert und anschließend mit einem Druck von 3 bis 5 bar über Düsen in den von heißen Brenngasen erhitzten Reaktor gesprüht. Aus den versprühten Altsäuretropfen verdampfen Wasser und freie Restsäure. Das Eisenchlorid reagiert im Reaktor mit Wasserdampf und Sauerstoff zu Chlorwasserstoff und Eisenoxid. Das pulverförmige Eisenoxid sammelt sich im unteren Teil des Reaktors und wird kontinuierlich ausgetragen. Die heißen Röstgase (Wasserdampf, HCl und Verbrennungsprodukte des Heizmediums) werden in einem Zyklon von mitgerissenen Eisenoxid-Partikeln und Aerosolen gereinigt. Anschließend wird ein Teil der Wärmeenergie der Röstgase in einem Waschrekuperator zur Voreindampfung der Altbeize genutzt. Die abgekühlten Röstgase werden anschlie-Bend in einer Kolonne mit Wasser absorbiert. Dabei entsteht 18 bis 20 %ige Salzsäure, die in geringem Umfang Eisenchlorid enthält. In der Absorptionskolonne kann Spülwasser aus Beizereien eingesetzt werden. Die Summe aus Eisenchlorid und freier Salzsäure darf beim Sprühröstverfahren 210 g/l nicht übersteigen (Lehmann 1992). Für den Fall, daß die Altbeizen aus Stückverzinkereien in höheren Konzentrationen vorliegen, müssen diese mit Wasser verdünnt werden. Soweit organische Inhaltsstoffe der Altbeize nicht im Prozeß beseitigt werden, gelangen sie ins Abgas und in das entstehende Eisenoxid. Da der Wert des Eisenoxids mit zunehmender Reinheit steigt (Lehmann 1992), ist bereits beim Feuerverzinken auf einen möglichst geringen Eintrag organischer Stoffe in die Beizbäder zu achten.

In Abhängigkeit vom Zinkgehalt der Altbeizen sind zwei Verfahrensvarianten gebräuchlich. Bei Zink: Eisen-Verhältnissen kleiner 1:10 kann die Regenerierung im Gegenstrom durchgeführt werden, wobei die Reaktortemperatur bei rund 400°C liegt (Jirenec 1992). Das in der Altbeize enthaltene Zinkchlorid wird zum überwiegenden Teil mit dem Röstgas als Gas oder als Aerosol ausgetragen und im Zyklon abgeschieden. Das am Reaktorboden ausgetragene Eisenoxid ist – abhängig vom Zinkgehalt der Altbeize – nur geringfügig mit Zinkchlorid verunreinigt und

als Rohstoff zur Pigmentherstellung oder zur Herstellung von Magnetspeichern (z.B. Magnetbänder) einsetzbar (Lehmann 1992). Zink: Eisen-Verhältnisse oberhalb von 1:10 führen beim Gegenstromverfahren zum Verkleben der Austragsvorrichtung des Zyklons und zum Verstopfen der Rohrleitungen durch kondensierendes und erstarrendes Zinkchlorid.

Altbeizen mit Zink: Eisen-Verhältnissen zwischen 1:10 und 1:5 lassen sich in Gleichstromanlagen regenerieren (Jirenec 1992). Hierbei liegen die Reaktortemperaturen zwischen 280 und 300 °C. In diesem Temperaturbereich liegt Zinkchlorid bei geringem Dampfdruck in fester Form vor und wird zusammen mit dem Eisenoxid am Reaktorboden entnommen. Auch im Zyklon wird Zinkchlorid zusammen mit Eisenoxidpartikeln und Aerosolen aus dem Röstgas abgeschieden. Meßergebnisse an großtechnischen Anlagen zeigen, daß bei der Regenerierung einer Altbeize mit einem Zink: Eisen-Verhältnis von 1:5 im Gleichstromverfahren das am Reaktorboden und am Zyklon ausgetragene Material ähnlich zusammengesetzt ist (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ca. 64%; ZnCl<sub>2</sub>: ca. 17%; FeCl<sub>2</sub>: ca. 19%; Jirenec 1992). Durch Waschprozesse läßt sich aus dem vorliegenden Gemisch Eisenoxid gewinnen. Ob für die verbleibende zink- und eisenchloridhaltige Waschlösung eine Verwertungsmöglichkeit besteht, ist derzeit nicht bekannt.

Beim Sprühröst-Verfahren belaufen sich die Investitionen für eine Anlage mit 2 m³/h Durchsatz auf 5 bis 6 Mio. DM (inkl. Bauwerke), für Anlagen mit 10 m³/h Kapazität auf etwa 13 Mio. DM (Lehmann 1992).

#### Druckhydrolyse bei erhöhter Temperatur (Pori-Verfahren)

Beim Pori-Verfahren wird die Altbeize zunächst eingedampft. Das  $FeCl_2$  wird unter Druck zu  $FeCl_3$  oxidiert und dann bei weiter erhöhtem Druck und Temperaturen von  $160\,^{\circ}C$  zu  $Fe_2O_3$  und HCl hydrolysiert. Das dabei ausgetriebene HCl-Gas wird anschließend kondensiert und das  $Fe_2O_3$  abfiltriert. Großtechnische Erfahrungen mit diesem in den USA entwickelten Verfahren liegen noch nicht vor (Hartinger 1985).

#### 4.2.2.2 Elektrolyse

Durch Elektrolyse ist es prinzipiell möglich, die in der Altbeize enthaltenen Metalle in fester Form zurückzugewinnen. Das Verfahren ist aus der Galvanotechnik bekannt und wird dort zur Metallabscheidung aus Salzlösungen mit dem Ziel der Oberflächenvergütung eingesetzt. Legt man eine elektrische Spannung an zwei Elektroden an, die in einen Elektrolyt eintauchen, wandern die Metallionen zur negativen Elektrode (Kathode), an der sie unter Aufnahme von Elektronen reduziert und als Metall abgeschieden werden.

Die elektrolytische Rückgewinnung von gelösten Edelmetallen wird seit Jahren erfolgreich praktiziert. Die Rückgewinnung von Eisen aus zinkarmen Altbeizen aus Feuerverzinkereien ist technisch möglich, wird aber aus ökonomischen Gründen nicht praktiziert. Auch die elektrolytische Zinkrückgewinnung aus eisenarmen Zinkbeizen ist möglich.

Die Elektrolyse von Mischbeizen in Anlagen für den innerbetrieblichen Einsatz wird derzeit im Technikumsmaßstab erprobt. Hierbei fällt an der Kathode in der Regel ein Hartzinkschlamm an, der verhüttet werden kann. Je nach Ausgestaltung der Elektrolysezellen wird neben den Metallen aus der Mischbeize entweder Chlorgas oder Salzsäure gewonnen. Noch im Jahr 1992 soll der dezentrale Einsatz von Elektrolysezellen zur Mischbeizeaufbereitung in mehreren Feuerverzinkereien unter Praxisbedingungen erprobt werden. Ziel ist es, die Beizbäder kontinuierlich vom eingetragenen Metall zu befreien und die Salzsäure im Kreislauf zu führen (Standzeitverlängerung der Beizbäder; Platt 1992; Brücken 1992). Hierbei sollen auch die Auswirkungen von organischen Inhaltsstoffen der Beizbäder auf die Elektrolyse untersucht werden.

Verschiedene Entwickler des Verfahrens erwarten, daß die Elektrolyse von Mischbeizen, die allein unter dem Gesichtspunkt des erzielten Schrottwertes der abgeschiedenen Metalle nicht wirtschaftlich ist, wegen der steigenden Entsorgungskosten für Mischbeizen, der eingespärten Salzsäure und der Entsorgungssicherheit für die einzelnen Betriebe interessant werden wird (vol. Anhang 2).

#### 4.2.2.3 Salzspaltung mit bipolaren Membranen

Mit Hilfe von bipolaren Membranen können aus einer Salzlösung die korrespondierenden Säuren bzw. Laugen zurückgewonnen werden. Die bipolaren Membranen dienen der Spaltung von Wasser in H<sup>+</sup>- und OH<sup>-</sup>-lonen. Durch Elektrodialyse werden die in der Salzlösung vorliegenden An- und Kationen getrennt und durch die mit bipolaren Membranen erzeugten H<sup>+</sup>- und OH<sup>-</sup>-lonen zur Säure bzw. Lauge (Metallhydroxid) ergänzt (vgl. Abbildung 4-2).

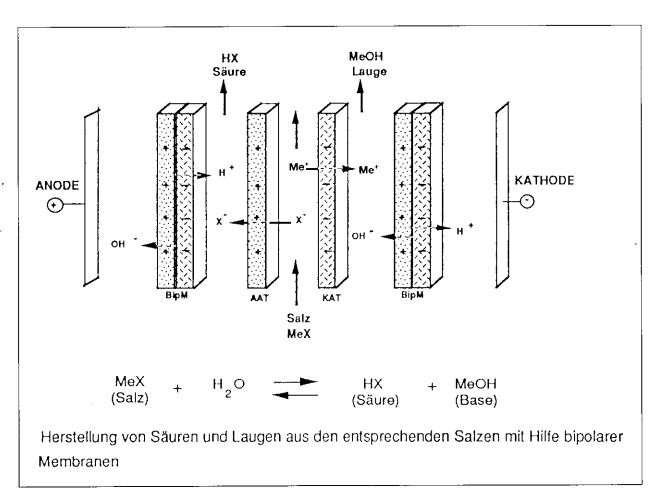


Abb. 4-2: Schematische Darstellung der Salzspaltung mit bipolaren Membranen (Schmoldt 1992)

Voraussetzung für die Salzspaltung mit bipolaren Membranen ist das Vorliegen säure- bzw. laugenfreier reiner Salzlösungen. Sofern in den Abfallsäuren bzw. -laugen noch freie Restsäure bzw. -lauge enthalten ist, muß diese durch einen vorgelagerten Trennprozeß entfernt werden (z. B. Diffusions-Dialyse; vgl. Kapitel 4.2.5.1).

Eine direkte Säurerückgewinnung aus Eisen-, Zink- oder Mischaltbeizen ist nicht möglich, da der Prozeß durch ausfallende Eisen- und/oder Zinkhydroxide gestört wird. Analog zu Anwen-

dungen der Salzspaltung mit bipolaren Membranen in anderen Branchen ist jedoch eine Prozeßführung denkbar, bei der nach erfolgter Abtrennung der freien Restsäure die Eisen- und/ oder Zink-Ionen durch Fällung mit einer Lauge (z.B. NaOH, KOH) aus der Altbeize entfernt werden. Die entstehende Salzlösung aus NaCl oder KCl kann nun mittels bipolarer Membranen in Salzsäure und Natron- bzw. Kalilauge gespalten werden. Die Säure wird wieder zu Beizzwecken eingesetzt, während die Lauge zur erneuten Fällung verwendbar ist (Kreislaufführung).

Die Säurerückgewinnung mittels bipolarer Membranen ist ein sehr junges Verfahren, dessen praktische Eignung für die Aufbereitung von Altbeizen aus Feuerverzinkereien noch nicht erprobt wurde. Aus anderen Anwendungen (z. B. Spaltung von Natriumsulfat zu Schwefelsäure und Natronlauge, Rückgewinnung von HF/HNO<sub>3</sub>-Gemisch in Edelstahlbeizerei in den USA [Schneider 1992]) ist bekannt, daß Verunreinigungen der Salzlösung durch organische Zusatzstoffe (z. B. Tenside, Beizinhibitoren, Öle, Fette) zu Störungen des Verfahrensablaufs führen können (Schmoldt 1992).

#### 4.2.3 Rückgewinnung von Eisen- und Zinkverbindungen aus Altbeizen

#### 4.2.3.1 Solvent-Extraktion

Bei der Solvent-Extraktion (Flüssig-Flüssig-Extraktion) wird eine wäßrige Phase, in der die zu extrahierenden Stoffe enthalten sind, mit einem Extraktionsmittel vermischt. Als Extraktionsmittel werden organische Substanzen eingesetzt, die in der wäßrigen Phase praktisch unlöslich sind und die für den zu extrahierenden Stoff ein sehr gutes Lösungsvermögen (Kapazität) aufweisen. Nach dem Übertritt der zu extrahierenden Stoffe in das Extraktionsmittel erfolgt eine Trennung (z. B. Schwerkraftabscheidung) zwischen der abgereicherten wäßrigen Phase und dem beladenen Extraktionsmittel. Um den abzutrennenden Stoff aus dem Extraktionsmittel zurückzugewinnen, ist eine Reextraktion (Strippung) erforderlich. Sollen aus einem Mehrstoffgemisch einzelne Substanzen extrahiert werden, müssen nacheinander mehrere Extraktionsschritte mit selektiven Extraktionsmitteln durchgeführt werden.

Bei der Solvent-Extraktion von Metall-Ionen aus wäßrigen Lösungen werden als Extraktionsmittel organische Verbindungen eingesetzt, die als Kationentauscher wirken. Das Extraktionsmittel nimmt die Metall-Ionen aus der wäßrigen Lösung auf und tauscht sie gegen ein Proton oder ein Natrium-Ion aus. Die Selektion erfolgt durch die Verwendung unterschiedlicher Extraktionsmittel und/oder durch veränderte Verfahrensbedingungen (z. B. pH-Wert). Als Stripplösung werden in der Regel Säuren oder Laugen verwendet (Hartinger 1991), so daß die Metalle als Salz oder Hydroxid zurückgewonnen werden. Daneben kommen auch solvatisierende Extraktionsmittel zum Einsatz, bei denen die Neutralsalze in der organischen Phase durch Anlagerung gebunden werden.

Bei der Solventextraktion von Mischbeizen tritt Zink sowie das in geringen Konzentrationen in der Altbeize enthaltene Eisen-(III)-Chlorid (max. 2,5 bis 3,0%) in das Extraktionsmittel über. Die verbleibende Eisen-(II)-Chloridlösung enthält nur noch geringe Zinkmengen (<0,5 g/l; Kerney 1992) und kann entsprechend der Gehalte an Fremdmetallen für verschiedene Zwecke verwendet werden (z. B. Fällungsmittel, Regenerierung, Pigmentherstellung, Verarbeitung zu Fe-(III)-Fällungschemikalien). Werden kationentauschende Extraktionsmittel verwendet, werden diese mit Salz- oder Schwefelsäure gestrippt, so daß eine Zinkchlorid- bzw. Zinksulfatlösung vorliegt, die ebenfalls weiterverarbeitet werden kann. Solvatisierende Extraktionsmittel, in die neben dem Zinkchlorid auch Salzsäure übertritt, werden mit neutralem Wasser gestrippt. Die gewonnene Lösung enthält jedoch nur rund 30 g Zink/l, so daß vor der Weiterverarbeitung (z. B. Elektrolyse, Pigmentherstellung) in der Regel eine Aufkonzentrierung (z. B. Eindampfung, Elektrodialyse) erforderlich ist.

Probleme bereiten unter anderem organische Verunreinigungen der Altbeizen (z. B. Öle, Fette, Beizinhibitoren, Beizentfetter), die in die Extraktionsmittel übertreten und deren Eigenschaften

(z. B. Kapazität, Phasentrennung) verändern (Amsoneit et al. 1988), sowie Legierungs- und Begleitmetalle, die im Stahl enthalten sind und in der Altbeize in Lösung vorliegen (Kerney 1992). Bei kationentauschenden Extraktionsmitteln treten Schwierigkeiten bei der pH-Wert-Steuerung auf, während bei solvatisierenden Extraktionsmitteln die geringe Kapazität und die daraus resultierenden Aufkonzentrierungsschritte zu Abwasserproblemen führen (Kerney 1992) und sich wirtschaftlich nachteilig auswirken. Auch der Gehalt an freier Salzsäure (Restsäure) kann die Solventextraktion stören. Als maximal zulässiger Restsäuregehalt werden 5% genannt (Tebbe 1992). Für die extraktive Behandlung von Mischbeizen werden von verschiedenen Institutionen und Firmen Verfahrensentwicklungen durchgeführt, die im Technikums- oder Pilotmaßstab erprobt, aber noch nicht großtechnisch umgesetzt sind. Ein Verfahrensentwickler beabsichtigt, im Jahre 1992 einen Genehmigungsantrag für eine Zentralanlage zu stellen.

#### 4.2.3.2 Fällung von Zinkchlorid aus Zinkaltbeizen

Aus eisenarmen Zinkaltbeizen kann durch Fällung Zinkchlorid gewonnen werden. Hierzu wird die Zinkbeize durch pH-gesteuerte Fällungsreaktionen von unerwünschten Begleitmetallen (z. B. Fe, Al) gereinigt.

Zurückgewonnenes Zinkchlorid aus zinkhaltigen Altbeizen wird bei der Herstellung von Zink-Kohle-Trockenbatterien in Zinkchlorid-Technik eingesetzt. Voraussetzung für diese Verwertungsmöglichkeit ist ein Zinkgehalt in der Zinkbeize von mindestens 10 bis 12% sowie ein Eisen: Zink-Verhältnis von höchstens 1:10. Für die beschriebene Verwertung wird das Zinkchlorid aus Altbeizen mit Zinkchloridlösungen anderer Herkunft (z.B. in HCl gelöste Zinkasche), die weniger störende Fremdmetalle enthalten, vermischt. Die Zinkbeize darf kein Ammonium (z.B. aus Fluxbad) und nur geringe Mengen an Ölen, Fetten und Tensiden aufweisen. Die Anwesenheit von Beizinhibitoren stört nicht, da diese im Prozeß oxidiert werden (Witzke 1992).

#### 4.2.4 Verwendung von Altbeizen als Chemikalie

#### 4.2.4.1 Gewinnung anorganischer Pigmente und Füllstoffe

Eisenbeizen mit relativ hohen Zinkgehalten werden in der chemischen Industrie zur Herstellung von Weißpigmenten oder Füllstoffen (Lithopone, Blancfixe bzw. Blancbaryt) auf der Basis von Schwerspat (Bariumsulfat) und Zinksulfat (Anteil von 29 bis 60 %) verwendet. Schwerspat wird hierbei unter reduzierenden Bedingungen thermisch zu Bariumsulfid umgesetzt. In einem ersten Laugungsschritt wird mit Hilfe von Wasser Bariumsulfid aus der Schmelze entfernt. In einem zweiten Laugungsschritt, der mit der Altbeize durchgeführt wird, kann die Ausbeute an Barium erhöht werden. Hierbei entsteht Bariumchlorid, das durch Fällung mit Natriumsulfat zu Bariumsulfat umgesetzt wird. Das in der Altbeize enthaltene Eisen fällt bei der Laugung als Eisensulfid aus.

In Tabelle 4-2 sind die Anforderungen angegeben, die an die Zusammensetzung der Altbeize gestellt werden. Die Aufnahmefähigkeit dieses Verwertungsweges für Eisenbeizen aus Feuerverzinkereien ist derzeit ausgenutzt.

Eisen	>80 g/l
Zink	<35 g/l
Ammonium	<2 g/l
Restsäure	6 bis 10%
organische Stoffe	möglichst gering (Schaumtest)

Tab. 4-2: Anforderungen an Altbeizen zur Herstellung von Bariumpigmenten (Schmidt 1992)

#### 4.2.4.2 Phosphatfällung in Kläranlagen

Eisenchlorid-Lösungen werden in Kläranlagen zur chemischen Phosphat-Elimination aus Abwässern verwendet. Die Phosphatentfernung mit Metallsalzen beruht auf der Fällung der Phosphat-Ionen ( $PO_4^{3-}$ ) durch zwei- oder dreifach geladene Metall-Ionen unter Bildung des schwer löslichen Phosphats.

Die erforderliche Fällungsmittelmenge hängt unter anderem von der Phosphatfracht, dem Pufferungsvermögen und dem pH-Wert des Abwassers sowie dessen Gehalt an komplexbildenden Substanzen und Flockungsinhibitoren ab.

Altbeizen aus Feuerverzinkereien können neben dem als Wirksubstanz erwünschten Eisenchlorid auch freie Restsäure, Zinkchlorid, Legierungsbestandteile der gebeizten Stähle und organische Verbindungen (verschleppte Öle und Fette, Beizinhibitoren) als Verunreinigungen enthalten, die aus dem Beizprozeß herrühren. Daneben ist mit weiteren Begleitstoffen aus der
Salzsäure-Produktion zu rechnen (Metalle, Halbmetalle, chlororganische Verbindungen; vgl.
Kapitel 3.2). Bei der Phosphatfällung gelangen diese Verunreinigungen ins gereinigte Abwasser oder in den Klärschlamm. Die Verwertung reiner Eisenbeizen in Kläranlagen ist daher im
Einzelfall zu prüfen.

#### 4.2.4.3 Neutralisation/Fällung und Spaltung von Ölemulsionen

Saure Altbeizen (auch Mischbeizen) werden in Entsorgungsbetrieben mit entsprechender Genehmigung als Chemikalie zur Neutralisation alkalischer Abfallaugen und zur Fällung eingesetzt. Die Inhaltsstoffe der Altbeizen werden überwiegend mit dem Fällungsschlamm abgetrennt. Da die Fällungsreaktionen in der Regel jedoch nicht vollständig ablaufen, gelangen nicht gefällte Bestandteile der Altbeize (z. B. Schwermetalle, Halbmetalle, organische Verunreinigungen; vgl. Kapitel 3.2) in den Abwasserpfad.

Auch bei der Spaltung von Ölemulsionen lassen sich Altbeizen einsetzen. Die Emulsionsspaltung dient zur Aufbereitung von Öl-Wasser-Emulsionen (z. B. Kühlschmiermitteln), die als Abfall bei verschiedenen industriellen Prozeßen entstehen. Die abgetrennte Ölphase enthält noch 5 bis 10% Wasser. Das saure Spaltwasser muß vor der Einleitung in eine Kläranlage oder in die Kanalisation neutralisiert werden, wobei große Mengen Metallhydroxidschlamm entstehen. Bei der Neutralisation werden in der Regel nicht alle metallischen Inhaltsstoffe der Altbeize ausgefällt und gelangen ins Abwasser. Enthalten die Altbeizen organische Begleitstoffe (z. B. Öle, Fette, Beizinhibitoren, CKW; vgl. Kapitel 3.2), reichern sich diese in der Ölphase an.

Die Emulsionsspaltung mit Säuren ist im Hinblick auf moderne Spaltverfahren, die mit organischen oder anorganischen Spaltmitteln (z.B. Montmorillonit) arbeiten, oder auf die Aufbereitung von Emulsionen mit Membranverfahren als veraltet anzusehen.

Die Verwendung von Altbeizen zur Neutralisation/Fällung und zur Emulsionsspaltung ist unter abfall- und wasserwirtschaftlichen Gesichtspunkten problematisch. Gemessen an Verfahren, die eine Rückgewinnung von der Salzsäure oder die Gewinnung verwertbarer Chemierohstoffe ermöglichen, ist der Einsatz von Altbeizen zur Neutralisation/Fällung oder zur Emulsionsspaltung als minderwertige Verwertung anzusehen (Downcycling). Wegen der entstehenden problematischen Abfälle sind die Neutralisation/Fällung oder die Emulsionsspaltung im Hinblick auf die Altbeizen eher der Abfallbeseitigung als der Verwertung zuzurechnen.

#### 4.2.5 Vorbehandlungsverfahren

Altbeizen aus Feuerverzinkereien erfüllen bezüglich ihrer Zusammensetzung häufig nicht die Anforderungen verschiedener Verwertungsverfahren. Im folgenden werden deshalb Verfahren

bzw. Verfahrensweisen beschrieben, mit denen sich die Altbeizen in ihrer Zusammensetzung so beeinflussen lassen, daß sie sich für bestimmte Verwertungsverfahren besser eignen. Die Unterscheidung in Verwertungs- und Vorbehandlungsverfahren ist in einigen Fällen nicht scharf zu treffen. Speziell die Rückgewinnung von Restsäure aus Altbeizen ist unter zwei Aspekten zu betrachten. Zum einen lassen sich die abgetrennten Restsäuren wieder zu Beizzwecken einsetzen (Verwertung), zum anderen stellt die Restsäureabtrennung für die Salzspaltung mit Hilfe bipolarer Membranen (vgl. Kapitel 4.2.2.3) und fallweise auch für die Solventextraktion (vgl. Kapitel 4.2.3.1) einen notwendigen Aufbereitungsschritt dar.

#### 4.2.5.1 Diffusionsdialyse

Zur Abtrennung der freien Restsäure aus Altbeizen läßt sich die Diffusionsdialyse einsetzen. Bei der Diffusionsdialyse handelt es sich um ein drucklos betriebenes Membranverfahren mit anionensensitiven Membranen, die sowohl für Anionen (Cl<sup>-</sup>-lonen) als auch für Protonen (H<sup>+</sup>-lonen) durchlässig ist. Wegen des Ladungsgleichgewichts ist die Anzahl der diffundierenden Anionen und Protonen gleich. Treibende Kraft für den Transport durch die Membran ist die Konzentrationsdifferenz an Chlorid-Ionen und Protonen zwischen der Altbeize und dem in der anderen Kammer der Membraneinheit befindlichen Wasser.

Die Diffusionsdialyse gilt mittlerweile für einige Anwendungen zur Restsäureabtrennung und -rückgewinnung als technisch ausgereift (Menzel 1992). Ihre Anwendung zur Säureabtrennung aus reinen Eisen- und Zinkbeizen sowie aus Mischbeizen ist nach Herstellerangaben technisch möglich. Da die Konzentration der abgetrennten Restsäure relativ niedrig ist, ist vor der Verwertung eine Aufkonzentrierung erforderlich. Nach Angaben von Anlagenherstellern wird die Diffusionsdialyse derzeit aus ökonomischen Gründen in der Feuerverzinkerei-Branche nicht eingesetzt (Schwering 1992).

#### 4.2.5.2 Retardationsverfahren

Mit Säureretardationsverfahren kann die in sauren Prozeßlösungen enthaltene Restsäure durch Abtrennen der Salze zurückgewonnen werden. Retardationsverfahren beruhen auf der Fähigkeit einiger Ionenaustauscherharze, starke Säuren und deren Salze unterschiedlich stark zu adsorbieren. Werden die Säuren stärker adsorbiert und verbleiben beim Eluieren länger auf dem Harz als die Salze, spricht man von Säureretardation. Auch der umgekehrte Fall, bei dem die Salze stärker adsorbiert werden, ist bekannt. Im Gegensatz zu einem echten Ionenaustausch beruhen Retardationsverfahren auf Diffusionsvorgängen und elektrostatischen Wechselwirkungen, die die Trennung der Metallsalze von der Säure bewirken.

Für eisenhaltige Salzsäurebeizen ist ein diskontinuierlich arbeitendes Retardationsverfahren mit Hilfe von Anionenaustauschern in Chloridform bekannt (Götzelman et al. 1987). Das gelöste Eisen-(II)-Chlorid wird zunächst mittels Chlor zu Eisen-(III)-Chlorid oxidiert. In der salzsauren Lösung bilden sich dabei anionische, chlorhaltige Eisen-Komplexe und Wasserstoff-lonen (H<sup>+</sup>) aus.

$$FeCl_3$$
 +  $HCl$   $\rightleftharpoons$   $[FeCl_4]^-$  +  $H^+$ 

Die Chlor-Eisen-Komplexe werden am Ionenaustauscher gegen Chlorid-Ionen ausgetauscht und gebunden. Die ausgetauschten Chlorid-Ionen bilden mit den in der Lösung befindlichen Wasserstoff-Ionen Salzsäure (Restsäure). Bei der Regeneration der beladenen Harze wird zuerst die Restsäure abgeführt. Anschließend geht das adsorbierte komplexe Anion wieder als Eisen-(III)-Chlorid in Lösung, während ein Chlorid-Ion am Harz verbleibt (Chloridform). Wegen des oxidativen Einflusses von gelöstem Chlor auf die Ionenaustauscher hat sich dieses Verfahren bisher nicht bewährt (Götzelmann et al. 1987).

#### 4.2.5.3 Getrennte Säurewirtschaft

Eine Reihe der in den Kapiteln 4.2.2 bis 4.2.4 dargestellten Verwertungsverfahren setzt das Vorliegen reiner Eisen- oder Zinkbeizen mit geringen Fremdmetallanteilen voraus. Auch ist die Entsorgung reiner Beizen im allgemeinen kostengünstiger als die Entsorgung von Mischbeizen. In Feuerverzinkereien, die über eine ausreichende Anzahl von Beizbecken verfügen, läßt sich eine weitgehende Trennung von Eisen- und Zinkaltbeizen verwirklichen, indem das Entzinken (z. B. fehlverzinkte Teile) in einem separaten Beizbad erfolgt. Werden geringe Zinkkonzentrationen in der Eisenbeize angestrebt, ist die Entzinkung von mehrfach verwendbaren Aufhängevorrichtungen (z. B. Ketten) vor jedem Einsatz erforderlich. Auch durch die Verwendung von Kühlbädern zum Ansetzen frischer Beizen werden nicht zu vernachlässigende Zinkmengen in die Beize eingetragen. In der Praxis lassen sich bei sorgfältiger Betriebsführung in Eisenbeizen Zinkgehalte zwischen 5 und 10 g/l erzielen (Marberg 1991).

#### 4.2.5.4 Verringerung des Zink-/Eisen-Verhältnisses

Altbeizen aus Feuerverzinkereien können bis zu 5% freie Salzsäure enthalten. Durch Zugabe von Eisenspänen läßt sich die Restsäure zu Eisenchlorid (überwiegend Eisen-(II)-Chlorid) umsetzen, wodurch sich die Altbeize mit Eisen anreichert. Überschlägig lassen sich durch 1 g freie Restsäure ca. 0,75 g Eisen in Lösung bringen. Dieser Vorgang wird auch als Abstumpfen der Altbeize bezeichnet. Bei relativ zinkarmen Mischbeizen können dadurch Zink: Eisen-Verhältnisse erzielt werden, die es erlauben, die abgestumpften Altbeizen mit einem zinktoleranten Aufbereitungsverfahren zu verwerten (z. B. Sprühröstverfahren im Gleichstrom; vgl. Kapitel 4.2.2.1).

Für die Verwertung hat das Abstumpfen der Altbeize durch die Zugabe von Eisenspänen weitere positive Aspekte. So werden alle als Verunreinigung vorliegenden Fremdmetalle, die nach der elektrochemischen Spannungsreihe unedler als Eisen sind, aus der Altbeize abgeschieden (Zementation; z.B. Cadmium, Blei, verschiedene Legierungsmetalle). Auch Silicium, das als Legierungselement in Stählen enthalten ist, wird aus der Altbeize als Niederschlag abgetrennt (Jirenec 1992). Das Abstumpfen von Altbeizen, das großtechnisch (Lehmann 1992) und dezentral in Verzinkereien mit ausreichender Beizkapazität (Kerney 1992) eingesetzt wird, führt im Falle der thermischen Regenerierung zu einem hochwertigeren, geringer verunreinigten Eisenoxid mit verbesserten Absatzmöglichkeiten.

# 4.2.6 Zusammenfassung der Verwertungs- und Aufbereitungsmöglichkeiten für Altbeizen

Die in den Kapiteln 4.2.2 bis 4.2.5 beschriebenen Verwertungs- und Aufbereitungsmöglichkeiten für Altbeizen aus Feuerverzinkereien sind in Tabelle 4-3 unter dem Aspekt der Eignung für reine Beizen und für Mischbeizen zusammengefaßt. Hier sei nochmals darauf hingewiesen, daß der Verzicht auf Beizinhibitoren und Beizentfetter sowie ein möglichst geringer Eintrag von Ölen und Fetten (Zwischenspüle nach Entfettung) sich bei fast allen Verwertungs- und Aufbereitungsverfahren als vorteilhaft erweist.

Verfahren	Beize	störende Stoffe	Produkt	Reststoffe	Entwicklungsstand	Einsatzbereich	Bemerkungen
Wirbelschicht- verfahren (thermisch)	Fe-Beize	Zn: bis max. 2-3 g/l	HCI, Eisenoxid- Granulat mit gerin- gem Zinkanteil	keine	technisch ausgereift, im Einsatz	Zentralanlagen	
Sprühröst- verfahren (thermisch)	Fe-Beize (Misch- beize)	Zn:Fe-Verhältnis: bis max. 1:10 (Gegenstrom), bis max. 1:5 (Gleichstrom), freie HCl und Fe-Chlo- rid: bis max. 210 g/l, organische Stoffe	HCI, Eisenoxid- Pulver	Fe-/Zn- Chlorid- Lösung	technisch ausgereift, im Einsatz	Zentralanlagen	
Druckhydrolyse (thermisch)	Fe-Beize	n, b.	HCI, Eisenoxid- Pulver	n.b.	in Entwicklung	Zentralanlagen	
Elektrolyse	Fe-, Zn- Beize	ñ. 6.	Cl <sub>2</sub> od. HCl, Hartzink	keine	technisch ausgereift, für Zn-Beize im Einsatz	Zentralanlagen, Kleinanlagen	Elektrolyse von Fe-Beizen wird aus wirtschaftlichen Gründen nicht durchgeführt
	Misch- beize	л. <b>b</b> .	HCI, Hartzink	keine	im Technikums- maßstab erprobt	Kleinanlagen	Piloterprobung für 1992/93 angestrebt
Salzspaltung mit bipolaren Membranen	Fe-, Zn-, Misch- beize	organische Stoffe (Öle/Fette, Tenside, Beizinhibitoren)	宁	Eisen- und/oder Zinkhydroxid	für HF/HNO <sub>3</sub> -Rückge- winnung in Edelstahl- beizerei im Einsatz (USA)	geeignet für Kleinanlagen	für Altbeizen aus Feuerverzinkereien noch nicht erprobt
Solvent- Extraktion	Misch- beizen	org. Stoffe, Legierungs- metalle aus Stahl, freie HCI: bis max. 5%	Zn-Chlorid- oder Zn-Sulfat- Lösung, Fe-(II)- Chlorid-Lösung	keine	im Technikumsmaß- stab erprobt	Zentralanlagen	Piloterprobung für 1992/93 angestrebt
Zinkchlorid- produktion für Batterie- herstellung	Zn-Beize (Zn: min. 10–12%)	Fe:Zn-Verhältnis: bis max. 1:10, NH <sub>4</sub> *: gegen Null, organische Stoffe	Zinkchlorid	Fällungs- schlamm (z. B. Fe-, Al-Hydroxid)	technisch ausgereift, im Einsatz	Zentralanlagen	Verwertungs- kapazität begrenzt

Tab. 4-3: Verwertungs- und Aufbereitungsverfahren für reine Eisen- und Zinkbeizen sowie für Mischbeizen

Verfahren	Beize	störende Stoffe	Produkt	Reststoffe	Entwicklungs- stand	Einsatz- bereich	Bemerkungen
Laugungs- mittel für Bariumsulfid	Fe-, Misch- beize (Fe: min. 80 g/l)	Zn: bis max. 35 g/l, NH₄⁺: bis max. 2 g/l, fr. HCl: bis max. 6–10%, organische Stoffe	Pigmente und Füll- stoffe auf Barium- sulfat-Basis (Litho- pone, Blancfixe)	Eisensulfid im Laugungs- rückstand	technisch ausgereift, im Einsatz	Zentral- anlagen	Verwerfungskapazität begrenzt
Phosphat- fällung in Kläranlagen	Fe-Beize	Schwermetalle u. AOX aus HCI-Produktion, Öle/Fette, Legierungs- metalle aus Stahl	von Phosphat gereinigtes Abwasser	Klär- oder Fällungs- schlamm	technisch ausgereift, im Einsatz	dezentral	Zulassung erforderlich, Einzelfallentscheidung
Neutrali- sations-/ Fällungsmittel	Fe-, Zn-, Misch- beize	Schwermetalle, AOX, Öle/Fette, NH₄⁺	vorgereinigtes Abwasser	Fällungs- schlamm	technisch ausgereift, im Einsatz	Zentral- anlagen	kein Verwertungsver- fahren (CPB-Anlagen), Einzelfallentscheidung
Spaltmittel für Ölemulsionen	Fe-, Zn-, Misch- beize	Öle/Fette, AOX, sonst. org. Stoffe, Schwermetalle	ölreiche Phase (gespaltene Emulsion)	Fällungs- schlamm (ölhaltig), Abwasser	im Einsatz, tech- nisch überholt (org. u. anorg. Spaltmittel, Ultrafiltration)	Zentral- anlagen	kein Verwertungsver- fahren (CPB-Anlagen), Einzelfallentscheidung erforderlich
Diffusions- dialyse	Fe, Zn-, Misch- beize	organische Stoffe	freie Rest-HCI	Fe-/Zn- Chlorid- Lösung	technisch ausgereift	Klein- anlagen	nicht wirtschaftlich, als Vorbehandlung für Salz- spaltung mit bipolaren Membranen geeignet
Retardations- verfahren	Fe-Beize	n. b.	freie Rest-HCI	Fe-Chlorid- Lösung	Erprobung bisher nicht erfolgreich		Fe-Chlorid-Lösung ist wasserreich
Verkleinerung des Zn:Fe- Verhältnisses	Misch- beize	keine	zinkarme Fe-Beize	Eisenschrott	technisch ausgereift, im Einsatz	Zentral- anlagen	Vorbehandlung f. therm. Verwertungsverfahren, Abscheidung v. Schwer- metallen und SiO <sub>2</sub>
Getrennt- haltung von Fe- und Zn- Beizen	Misch- beize	keine	zinkarme Fe-Beize, eisenarme Zn-Beize	keine	technisch ausgereift, im Einsatz	dezentral, organisato- rische Maßnahme	Voraussetzung f. versch. Verwertungsverfahren, erhöhter Platzbedarf

Tab. 4-3: Verwertungs- und Aufbereitungsverfahren für reine Eisen- und Zinkbeizen sowie für Mischbeizen

#### 4.3 Verbrauchte Flußmittellösung

Um Ausschleppverluste auszugleichen und die Konzentration der Flußmittel konstant zu halten, werden dem Fluxbad regelmäßig Flußmittel-Salzmischungen und Frischwasser zugegeben. Selbst bei sorgfältiger Spülung im Anschluß an den Beizvorgang reichert sich durch die am Verzinkungsgut anhaftenden Eisensalze Eisen-(II)-Chlorid im Fluxbad an. Um eine vermehrte Hartzinkbildung im Zinkkessel zu vermeiden, ist es erforderlich, das Flußmittel von Zeit zu Zeit auszutauschen oder zu regenerieren.

#### 4.3.1 Regenerierung von Flußmittelbädern

Zur Regenerierung des Fluxbades wird zunächst  $NH_4OH$  (Salmiakgeist) oder  $NH_3$ -Gas in die aus einer Mischung aus  $ZnCl_2$  und  $NH_4Cl$  bestehende Flußmittellösung gegeben, um dessen pH-Wert auf Werte zwischen 3 und 5 einzustellen. Bei anders zusammengesetzten (z. B. raucharmen) Flußmitteln werden darauf abgestimmte Neutralisationsmittel eingesetzt. Anschließend wird das zweiwertige Eisen durch Einblasen von Luft oder durch Zugabe von Oxidationsmitteln (in der Regel  $H_2O_2$ ) als Eisen-(III)-Hydroxid ausgefällt. Nachdem sich der Schlamm abgesetzt hat, wird die geklärte Flußmittellösung abgepumpt und der Schlamm mit einer Filterpresse entwässert, so daß er eine stichfeste Konsistenz aufweist. Die Regenerierung von Fluxbädern wird in einigen Feuerverzinkereien praktiziert.

#### 4.3.2 Verwertung von verbrauchten Flußmittelbädern

Verworfene Flußmittelbäder werden von den Herstellern zur Rückgewinnung der enthaltenen Salze zurückgenommen. Die Salze lassen sich zur Herstellung neuer Flußmittel wiederverwenden.

#### 4.4 Hartzink, Zinkasche und verspritztes Zink

Hartzink, Zinkasche und verspritztes Zink werden von Zinkhütten als Wertstoff zur Aufbereitung angenommen und den Feuerverzinkereien vergütet. Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist jedoch eine effiziente Nutzung des Zinkbades anzustreben, indem die Zinkverluste, die durch die genannten Reststoffe hervorgerufen werden, gering gehalten werden.

#### 4.4.1 Vermeidung und Verwertung von Hartzink

Der Hartzinkanfall läßt sich durch eine sorgfältige Spülung der Werkstücke nach dem Beizen sowie durch die Überwachung der Zinkkesseltemperatur und durch die Vermeidung lokaler Überhitzungen des Zinkkessels verringern. Auch die Verwendung raucharmer Flußmittel, die im Unterschied zu ammoniumchloridhaltigen Flußmitteln im Zinkbad nur eine geringfügige Beizwirkung ausüben (vgl. Kapitel 2.4.2.3), führt zu einem verringerten Anfall von Hartzink. In regelmäßigen Abständen wird Hartzink aus dem Zinkkessel entfernt (vgl. Kapitel 3.4.1) und zur Aufbereitung an Zinkhütten abgegeben.

#### 4.4.2 Vermeidung und Verwertung von verspritztem Zink

Werden noch feuchte Werkstücke in das Zinkbad getaucht, wird durch das plötzliche Verdampfen des Wassers flüssiges Zink aus dem Zinkkessel herausgeschleudert. Die Menge an verspritztem Zink läßt sich weitgehend reduzieren, indem die zu verzinkenden Werkstücke nach dem Fluxen vollständig getrocknet werden. Die Reduzierung des Spritzzinkanfalls durch Trocknung erleichtert die Reinigung der näheren Umgebung des Zinkkessels, so daß die gerin-

gen Spritzzinkmengen nur wenig verunreinigt sind und wieder im Zinkkessel eingeschmolzen werden können. Verunreinigtes Spritzzink, das nicht mehr zur Verzinkung verwendbar ist, wird zur Aufbereitung an Zinkhütten abgegeben.

#### 4.4.3 Vermeidung und Verwertung von Zinkasche

Beim Verzinken setzt sich ein Teil der aufgetragenen Flußmittel mit Zink zu Verbindungen um, die als Zinkasche auf der Badoberfläche aufschwimmen (vgl. Tab. 4-7, Kapitel 4.5.1). Durch eine Verringerung der Salzkonzentration im Fluxbad läßt sich die ins Verzinkungsbad eingeschleppte Salzmenge und damit die entstehende Zinkaschenmenge reduzieren.

Zinkasche besteht überwiegend aus Zink und enthält nur geringe Mengen Eisen, Aluminium, Zinkoxid und Zinkchlorid. Zinkasche wird deshalb als Wertstoff zur Verhüttung abgegeben oder zur Gewinnung von Zinkchlorid verwendet (Auflösen in Salzsäure, Entfernen der Begleitmetalle; vgl. Kapitel 4.2.3.2).

#### 4.5 Filterstäube aus der Abluftreinigung

# 4.5.1 Verminderung von Filterstäuben durch Verringerung der Salzkonzentration im Fluxbad sowie durch Verwendung raucharmer Flußmittel

Die Menge der Emissionen, die durch Flußmittel verursacht werden, ist neben der Flußmittelzusammensetzung von der in den Verzinkungskessel eingetragenen Salzmenge abhängig. Da die Fluxbadmenge, die nach dem Fluxen an gleichen Werkstücken anhaftet, näherungsweise gleich ist, hängt die in den Zinkkessel eingetragene Salzmenge nur von der Salzkonzentration im Fluxbad ab. Aus Tabelle 4-4 ist zu entnehmen, daß eine Reduktion des Salzgehaltes im Fluxbad von 500 g/l auf 300 g/l, wobei nur der stark raucherzeugende Ammoniumchloridanteil verringert wurde, keinen Einfluß auf die Qualität der Verzinkung hat.

Flußmittel ZnCl <sub>2</sub> /NH <sub>4</sub> Cl [g/l]	Aussehen der Oberfläche der verzinkten Teile	Benetzung des Substrats	Haftung des Überzuges auf dem Substrat	Schicht- dicke [μm]
300/200	glatt, glänzend	vollständig	gut	59
300/100	glatt, glänzend	vollständig	gut	58
300/50	glatt, glänzend	vollständig	gut	57
300/20	glatt, glänzend	vollständig	gut	53
300/10	glatt, glänzend	vollständig	gut	56
300/2	glatt, glänzend	vollständig	gut	57

Tab. 4-4: Eigenschaften des Zinküberzuges bei Verwendung eines herkömmlichen Flußmittels mit abgesenktem NH<sub>4</sub>Cl-Gehalt (Cephanecigil 1983).

Praxisnahe Untersuchungen mit einem ammoniumchloridhaltigen Flußmittel (ZnCl<sub>2</sub>: 90%; NH<sub>4</sub>Cl: 10%) belegen, daß auch bei einem Salzgehalt von 80 g/l im Fluxbad qualitativ hochwertige Verzinkungen möglich sind (Cephanecegil 1983). Gegenüber gebräuchlichen Salzgehalten von 300 g/l und mehr, lassen sich bei einem Mindestsalzgehalt von 80 g/l für das oben genannte Flußmittel der Salzeintrag und damit auch die Emissionen deutlich verringern.

Die staubförmigen Emissionen, die beim Feuerverzinken entstehen, werden durch den Gebrauch von Flußmitteln verursacht. Die emittierten Schadstoffmengen hängen in besonderem Maße vom Ammoniumchlorid-Gehalt der Flußmittel ab. Dies hat zur Entwicklung raucharmer Flußmittel geführt, in denen Ammoniumchlorid durch Alkalichloride (meist Kaliumchlorid) ersetzt ist.

Obgleich die staubförmigen Emissionen durch die Verwendung raucharmer Flußmittel erheblich vermindert werden, ist die Verbreitung dieser Produkte gering. Die geringe Akzeptanz beruht auf der Ansicht, die Qualität der verzinkten Ware sei bei Verwendung raucharmer Flußmittel mangelhaft. Bei Untersuchungen zum Einfluß der Flußmittelzusammensetzung und ihrer Konzentration auf die Eigenschaften der Zinküberzüge ist in weiten Bereichen jedoch keine signifikante Beeinflussung der Flußmittelart auf die Verzinkungsqualität festgestellt worden (Cephanecigil 1983). Die Tabellen 4-4, 4-5 und 4-6 zeigen die Ergebnisse dieser Untersuchungen im Überblick.

Fluß- mittel ZnCl <sub>2</sub> [g/l]	Aussehen der Oberfläche	Benetzung des Substrats	Haftung des Überzuges	Schicht- dicke [μm]
300	glatt, nicht glänzend	vollständig	gut	66
150	glatt, nicht glänzend	vollständig	gut	62
80	glatt, nicht glänzend	vollständig	gut	54
40	dunkel, matt	teilweise unbe- netzte Stellen	nicht untersucht	50
20	stellenweise braun	teilweise unbe- netzte Stellen	nicht untersucht	55
10	braun, stellen- weise schwarz	zum größten Teil unbenetzte Stellen	nicht untersucht	50

Tab. 4-5: Einfluß der Konzentration einer ammoniumchloridfreien Zinkchlorid-Flußmittellösung auf die Verzinkung (nach Cephanecigil 1983)

Fluß- mittel ZnCl <sub>2</sub> / KCl [g/l]	Aussehen der Oberfläche	Benetzung des Substrats	Haftung des Überzuges	Schicht- dicke [μm]
300/92	glatt, glänzend	vollständig	gut	66
100/46	glatt, glänzend	vollständig	gut	62
50/23	dunkel, matt	stellenweise unbenetzt	nicht untersucht	57
25/11,5	gelblich braun	große unbenetzte Stellen	nicht untersucht	68

Tab. 4-6: Eigenschaften der Zinküberzüge bei Verwendung eines ZnCl<sub>2</sub>/KCl Flußmittels mit schrittweise herabgesetztem Gesamtsalzgehalt (nach Cephanecigil 1983)

Aus den Tabellen 4-4 und 4-5 ist ersichtlich, daß bei der Einhaltung bestimmter Mindestsalzgehalte im Fluxbad keine negative Beeinflussung der Verzinkungsqualität eintritt, wenn ammoniumchloridarme oder ammoniumchloridfreie Flußmittel verwendet werden.

Bei einem Vergleich zwischen einem ZnCl<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>Cl- und einem ZnCl<sub>2</sub>/KCl-Flußmittel (Salzkonzentration 170 g/l) wurde untersucht, welcher Masseanteil der Flußmittel emittiert wird, welcher Anteil als Zinkasche auf der Badoberfläche verbleibt und welcher Anteil mit dem Werkstück ausgetragen wird. Es zeigt sich, daß bei gleichem Salzgehalt in der Flußmittellösung die emittierte Schadstoffmenge (Gase und Stäube) des raucharmen gegenüber dem ammonium-chloridhaltigen Flußmittel um ca. 42 % reduziert ist (vgl. Tabelle 4-7).

Flußmittel	Emissionen	Werkstück	Zinkasche
ZnCl₂: 89% NH₄Cl: 11% Salzgehalt: 170 g/l	33%	2%	65%
ZnCl <sub>2</sub> : 32 % KCl: 68 % Salzgehalt: 170 g/l	19%	1 %	80%

Tab. 4-7: Verteilung von Flußmitteln auf Emissionen, Zinkasche und Werkstück (nach Cephanecigil 1983)

Da Zinkchlorid/Alkalichlorid-Flußmittel alleine keine nennenswerte Beizwirkung ausüben, also nur wenig Eisen zu lösen vermögen (vgl. Tabelle 2-5, Kapitel 2.4.3), wird durch ihre Verwendung einerseits die anfallende Menge an Hartzink verringert. Andererseits setzt gerade wegen der geringen Beizwirkung der Einsatz raucharmer Flußmittel eine sehr sorgfältige Beizung der Werkstücke in den Beizbädern voraus, um qualitativ hochwertige Zinküberzüge zu erzielen.

#### 4.5.2 Verwertung von Filterstäuben

Der in den Abluftfiltern abgeschiedene Staub besteht im wesentlichen aus Ammoniumchlorid und Zinkchlorid. Der Staub kann von den Herstellern von Flußmitteln als Rohstoff zur neuerlichen Flußmittelherstellung verwendet werden, sofern er nicht durch verschleppte Öle und Fette verunreinigt ist (vgl. Kapitel 3.5). Von Flußmittelherstellern wird die maximal zulässige Grenze für den Öl- bzw. Fettgehalt mit 3% angegeben (Witzke 1992).

Filterstäube aus Feuerverzinkereien sind mit unterschiedlichen Dioxinmengen verunreinigt (vgl. Kapitel 3.5.1). Das Inverkehrbringen dioxinhaltiger Stoffe auch zum Zwecke der Verwertung ist in der Gefahrstoffverordnung zum Chemikaliengesetz geregelt.

# Teil B - IST-Analyse des untersuchten Betriebes

# 5 Beschreibung des untersuchten Betriebes

#### 5.1 Leistungsangebot

Bei dem untersuchten Betrieb handelt es sich um ein mittelständisches Unternehmen, in dem Stückverzinkungen nach dem Trockenverzinkungsverfahren durchgeführt werden. Verzinkt werden größere Stahlkonstruktionsteile, Gitterroste, Blechteile u. ä. Pro Tag werden in Abhängigkeit des Verzinkungsgutes (spezifische Oberfläche) zwischen 20 und 40 Tonnen Rohgut verzinkt.

#### 5.2 Gebäude

Der untersuchte Betrieb ist in einem Gewerbegebiet angesiedelt. Die Anlage umfaßt die Verzinkungshalle mit Aufhängeplatz, Vorbehandlungs- und Verzinkungsbädern sowie Lagerflächen für die Rohware, die verzinkte Ware und den Versand (vgl. Abbildung 5-1). Die Vorbehandlungsbäder und der Zinkkessel sind so angeordnet, daß die Beschickung über die Längsseite erfolgt. Auf dem Gelände der Verzinkerei bestehen nur geringfügige Erweiterungsmöglichkeiten für zusätzliche Beiz- oder Spülbäder, die zur Verbesserung der Verwertbarkeit verschiedener Abfälle/Reststoffe beitragen können (z. B. Zwischenspüle nach Entfettung, getrennte Säurewirtschaft; vgl. Kapitel 8).

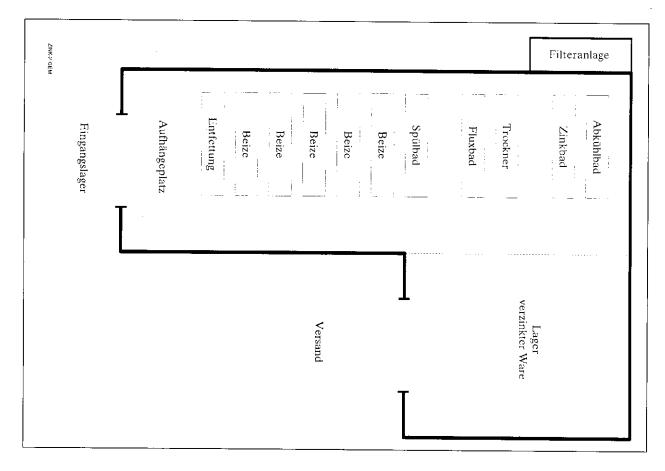


Abb. 5-1: Grundriß der untersuchten Feuerverzinkerei

#### 5.3 Maschinelle und apparative Ausstattung

In Tabelle 5-1 sind die Anlagenteile der untersuchten Feuerverzinkungsanlage zusammengestellt.

Bäder/Geräte	Anzahl	Abmessungen	Bemerkungen
Entfettungsbad	1	$7,00 \times 1,30 \times 2,40 \text{ m}$ Füllhöhe: 2,25 m Inhalt: 20,50 m <sup>3</sup>	Kunststoffbehälter
Beizbäder	5	$7,00 \times 1,50 \times 2,50 \text{ m}$ Füllhöhe: 2,40 m Inhalt: 25 m <sup>3</sup>	Kunststoffbehälter, Beheizung durch Abwärme der Zink- kesselheizung
Spülbad	1	$7,00 \times 1,50 \times 2,50 \text{ m}$ Füllhöhe: 2,40 m Inhalt: 25 m <sup>3</sup>	
Fluxbad	1	$7,00 \times 1,50 \times 2,50 \text{ m}$ Füllhöhe: 2,40 m Inhalt: 25 m <sup>3</sup>	Verwendung rauch- armer Flußmittel
Trockengrube	1	7,00 × 1,50 × 2,50 m	Beheizung durch Abwärme der Zink- kesselheizung
Zinkkessel	1	7,00 × 1,40 × 2,50 m	
Abkühlbad	1	$7,00 \times 1,40 \text{ m} \times 2,50 \text{ m}$ Füllhöhe: 2,40 m Inhalt: 23,5 m <sup>3</sup>	

Tab. 5-1: Anlagen- und gerätetechnische Ausstattung der untersuchten Feuerverzinkerei

Der Materialtransport erfolgt mit einer Schienenkrananlage in Querrichtung zu den Bädern. Um überschüssiges Zink von den frischverzinkten Werkstücken zu entfernen, ist der Kran mit zwei Rüttlern ausgerüstet.

Zur Wärmeerzeugung wird leichtes Heizöl (HL) verwendet, das in einem Tank mit 50 000 Liter Inhalt gelagert wird. Das Heizöl versorgt die Brenner für die Verzinkungsöfen. Die Verbrennungsabgase der Zinkkesselheizung werden zur Beheizung der Trockengrube, der Beizbäder und zur Raumheizung verwendet.

#### 5.4 Arbeitsablauf

Der Arbeitsablauf beim Feuerverzinken ist in Abbildung 5-2 schematisch dargestellt. Die zu verzinkenden Werkstücke werden am Aufhängeplatz an Hängegestellen befestigt und mit dem Hallenkran zunächst zum Entfettungsbad transportiert. Im untersuchten Betrieb wird das Verzinkungsgut sauer entfettet. Die Teile verbleiben zwischen 15 und 30 Minuten im Entfettungs-

bad, wobei die im Bad enthaltene Säure eine geringfügige Beizwirkung entfaltet. Anschließend wird das Verzinkungsgut in eines der fünf Säurebäder getaucht. Die Beizzeit beträgt je nach dem Grad des Rostansatzes zwischen 15 und 30 min. Für die Entzinkung der Aufhängevorrichtungen und fehlverzinkter Teile wird, sofern es der Produktionsablauf ermöglicht, das erste der fünf Beizbäder verwendet. In den Beizbädern werden keine Beizinhibitoren eingesetzt. Im Anschluß an das Beizen wird die Ware im Wasserbad gespült. Nach dem Spülen werden die Teile in das Fluxbad eingetaucht. Im untersuchten Betrieb werden raucharme Flußmittel mit einem Ammoniumchlorid-Gehalt von ca. 2% verwendet. Nach dem Fluxen werden die Teile in der Trockengrube bei Temperaturen um 100°C getrocknet.

Im Anschluß an die Trocknung wird das Verzinkungsgut langsam in das Zinkbad eingetaucht, dessen Oberfläche zuvor von Zinkasche befreit wurde. Die Verweilzeit im Zinkkessel liegt in der Regel zwischen 5 und 8 min. Die bei der Verzinkung emittierten Stäube werden mit einer Randabsaugung am Zinkbad erfaßt und zur Filteranlage geführt. Nach Beendigung des Verzinkungsvorganges wird die Ware durch am Kran angebrachte Rüttler von überschüssigem Zink befreit und im Wasserbad abgekühlt. Nach der Qualitätskontrolle wird das verzinkte Gut abgehängt und zum Abtransport im Lager bereitgestellt.

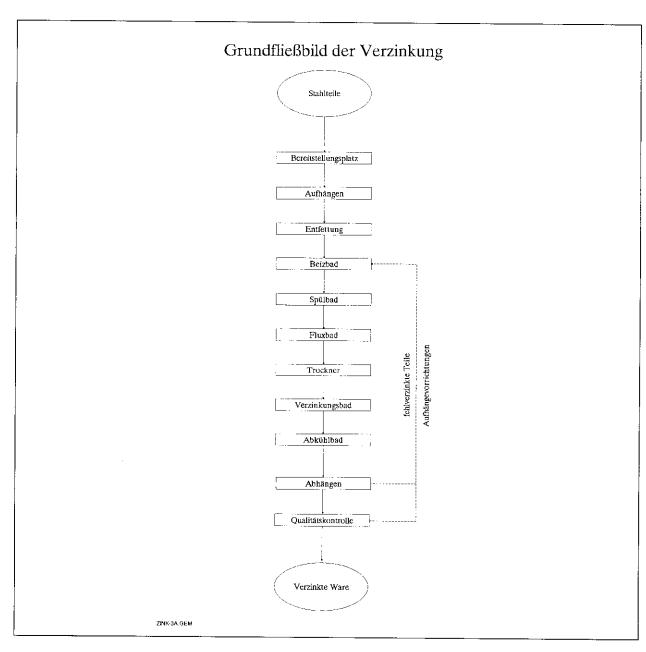


Abb. 5-2: Schematischer Verfahrensablauf beim Stückverzinken

## 6 Bilanzierung der Stoffströme

Die Bilanzierung der Einsatzstoffe und die Darstellung ihrer Verteilung auf Produkte, Abfälle/Reststoffe, Abwässer und luftgängige Emissionen dient dazu, einen Überblick über die Stoffflüsse eines Betriebes oder eines Betriebsteils zu geben und den Verbleib der Einsatzstoffe transparent zu machen. Bereits aus der systematischen Aufstellung der Einsatzstoffe können sich wichtige Anregungen zur Abfallvermeidung und -verwertung sowie zur Schadstoffentfrachtung der anfallenden Abfälle/Reststoffe ergeben.

Die Stoffströme der untersuchten Feuerverzinkerei sind in Abbildung 6-1 im Überblick dargestellt. In den Tabellen 6-1 und 6-2 sind die Einsatzstoffe und Abfälle/Reststoffe für den Bilanzzeitraum 1990 aufgeführt. Die Mengen sind als spezifische Größen, bezogen auf die verzinkte Ware, angegeben und sind als Jahresmittelwerte anzusehen. Erläuterungen zu den Tabellen sind beigefügt.

In der Einsatzstoff-Tabelle 6-1 sind neben den Einsatzstoffen und deren Jahresverbrauch die Abfälle/Reststoffe angegeben, auf die sich der Einsatzstoff oder seine Bestandteile verteilen. Einsatzstoffe mit umweltrelevanten Inhaltsstoffen sind gekennzeichnet (\*). Kriterium der Kennzeichnung ist die Nennung des Einsatzstoffes oder einzelner Bestandteile in der Gefahrstoff-Verordnung, der TA Luft, der Liste wassergefährdender Stoffe, der AbfBestV oder der Liste gefährlicher Arbeitsstoffe (MAK- bzw. TRG-Liste).

In der Abfall-/Reststoff-Tabelle 6-2 sind alle entstehenden Abfall-/Reststoffgruppen und die verursachenden Einsatzstoffe aufgeführt. Bei den Abfällen/Reststoffen ist der entsprechende Abfall-/Reststoffschlüssel (LAGA 1991) angegeben. Umweltrelevante Abfälle/Reststoffe sind gekennzeichnet (\*). Für alle Abfälle/Reststoffe ist der derzeitige Verbleib bzw. Entsorgungsweg angegeben. Weiter sind in der Tabelle Angaben über die Herkunft bzw. Zusammensetzung der Abfall-/Reststoffströme gemacht.

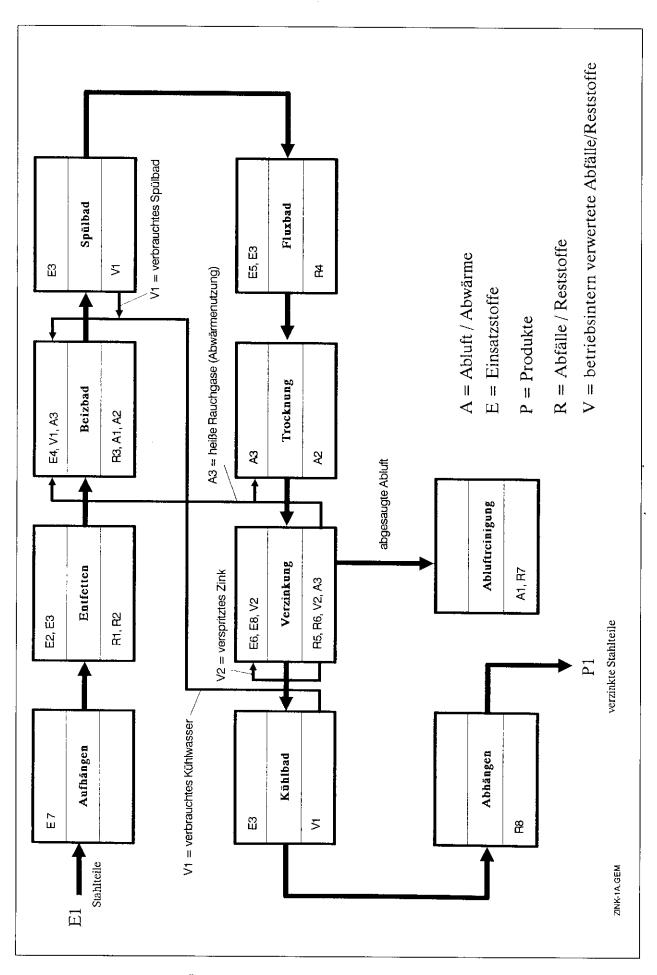


Abb. 6-1: Schematischer Überblick über die Stoffströme in der untersuchten Stückverzinkerei

Einsatz- stoff- gruppe	Bezeichnung	Menge	entstehende Produkte und Reststoffe	Menge	Produkt-/ Reststoffgruppe
<u>т</u>	korrodierte Stahlteile, mit Öl und Fett verun- reinigt, fallweise bereits verzinkt	4 000- 8 000 t/a	verzinkte Stahlteile Eisenanteil im Entfettungsbad Eisenanteil im Beizbad Eisenanteil im Fluxbad Eisenanteil im Hartzink öl- und fetthaltiger Schlamm Ölemulsion in verbrauchtem Entfettungsbad Öl- und Fettreste in Filterstaub	4 000–8 000 t/a	P1 R2* R3* R4* R5* R1*
E2*	Entfettungsmittel, sauer	0,37 kg/t**	ölhaltiger Schlamm verbrauchtes Entfettungsbad		R1* R2*
E3	Frischwasser für:  - Entfettungsbad  - Spülbad  - Fluxbad  - Kühlbad  - Verdunstungsverluste	0,015 m³/t**	verbrauchtes Entfettungsbad verbrauchtes Spülbad verbrauchtes Fluxbad verbrauchtes Kühlbad Wasserdampf		R2* V1* → Beizbäder → R3* R4* V1* → Beizbäder → R3* A1*
E4*	Salzsäure, 31%ig	21 kg/t**	Altbeize HCI-Emissionen, gasförmig		R3* A1*
*	Flußmittel, raucharm	0,3 kg/t**	verbrauchtes Fluxbad Staub aus Abluftreinigung Staubemissionen Zinkasche		R4* R7* A1* R6*

Tab. 6-1: Einsatzstoffe und deren Verbleib

Materialien mit umweltrelevanten Inhaltsstoffen Mengenangabe bezogen auf verzinkte Ware

Einsatz- stoff- gruppe	Bezeichnung	Menge	entstehende Produkte und Reststoffe	Menge	Produkt-/ Reststoffgruppe
*9 Ш	Zink	86 kg/t**	verzinkte Stahlteile Zinkanteil Eisendraht Zinkanteil Hartzink Zinkanteil Zinkasche verspritztes Zink Zinkanteil in Altbeize	64 kg/t** 11 kg/t** 11 kg/t**	P1 R8 R6* V2 → E6* R3*
E7	Eisendraht	1,5-2,0 kg/t**	verzinkter Eisendraht		R8
E8*	Heizöl für Kesselheizung	0,036 m <sup>3</sup> /t**	Rauchgase		A3* → A2*
* Materia ** Menger	Materialien mit umweltrelevanten Inhaltsstoffen Mengenangabe bezogen auf verzinkte Ware	altsstoffen e Ware			

Tab. 6-1: Einsatzstoffe und deren Verbleib

#### Einsatzstoffe – Erläuterungen zu Tabelle 6-1

- **Stahlteile**: Im untersuchten Betrieb werden jährlich zwischen 4 000 und 8 000 Tonnen Stahlteile durchgesetzt. Hierbei handelt es sich um Konstruktionsteile, Gitterroste, Blechteile u. ä. mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche (gewichtsbezogen), die in unterschiedlichem Umfang korrodiert sind. Da die Teile von verschiedenen Herstellern angeliefert werden, sind sie mit Ölen und Fetten unterschiedlicher Zusammensetzung verunreinigt.
- **E2:**\* **Entfettungsmittel**: Bei dem Entfettungsmittel handelt es sich um eine wäßrige Lösung starker anorganischer Säuren (Salzsäure und o-Phosphorsäure) mit Tensiden, Emulgatoren und Korrosionsschutzinhibitoren. Das Entfettungsbad wird monatlich nachgeschärft und nach etwa zwei Jahren neu angesetzt. Der jährliche Verbrauch an Entfettungsmitteln wird vom Betrieb auf 0,37 kg/t verzinkte Ware geschätzt.
- **E3:** Frischwasser: Frischwasser wird zum Ansetzen von Entfettungsbad, Spülbad, Fluxbad und Kühlbad sowie zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten verwendet. Zum Ansetzen von Beiz- oder Entfettungsbädern werden das Spül- und das Kühlbad eingesetzt (V1).
- **Salzsäure**: Als Beizmittel wird technisch reine Salzsäure (31%) verwendet. Sie wird mit Wasser aus dem Spül- oder dem Kühlbad auf eine Konzentration von ca. 15% verdünnt. Der Säureverbrauch (31%) liegt bei 21 kg/t verzinkte Ware.
- **E5: Flußmittel**: Die untersuchte Firma verwendet raucharme Flußmittel (Salzkonzentration: 280 g/l; Verbrauch: 0,3 kg/t verzinkte Ware) mit folgender Zusammensetzung:

 $ZnCl_2$ : ca. 76%  $NH_4Cl$ : ca. 2% KCl: ca. 9% NaCl: ca. 13%

- **Zink**: Zum Verzinken wird vorzugsweise E-Zink 99,995 nach DIN 1706 in Blöcken eingesetzt. Das Zink wird im Verzinkungskessel bei 445 bis 450 °C geschmolzen. Die Zinkzugabe erfolgt täglich. Der jährliche Zinkverbrauch im untersuchten Betrieb beträgt durchschnittlich 86 kg/t verzinkte Ware. Verspritzes Zink wird aufgesammelt und wieder in den Zinkkessel gegeben (V2).
- **E7: Eisendraht**: Ein Teil der Werkstücke wird mit Eisendraht an den Aufhängevorrichtungen befestigt. Da die Werkstücke vollständig in das Zinkbad eingetaucht werden, wird der Draht teilweise mitverzinkt.
- **E8:** Heizöl: Zur Beheizung der Zinkkessel, zur Raumheizung und zur Brauchwarmwasserbereitung wird leichtes Heizöl eingesetzt. Der Jahresverbrauch liegt bei 0,036 m³/t verzinkte Ware. Die Abwärme der Verbrennungsabgase wird zur Beheizung der Bäder und zur Raumheizung in den Betriebsgebäuden eingesetzt (A3).

Reststoff- gruppe	Bezeichnung des Reststoffs	Abfall- schlüssel	Menge	Entsorgungsweg	Zusammensetzung	Einsatz- stoffgruppe
*14	Ölschlamm	547 02	0,16 kg/t**	Altölentsorgung	Entfettungsmittel, Öl und Fett, feste Verunreinigungen, Wasser	E1*, E2*, E3
R2*	verbrauchtes Entfettungsbad	521 02	0,93 kg/t**	CPB	Entfettungsmittel, emulgiertes Öl und Fett, gelöstes Eisen, Wasser	E1*, E2*, E3
R3*	Altbeize (Mischsäure)	521 02	42 kg/t**	СРВ	Restsäure (HCI), Wasser, Eisen- und Zinkchlorid, verschleppte Öle und Fette	E1*, E4*, E6*, V1
R4*	verbrauchtes Fluxbad	515 40	0,57 kg/t**	Verwertung	Flußmittel (ZnCl <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> Cl, KCl, NaCl, Eisensalze), Wasser verschleppte Öle und Fette	E5*, E3, E1*
R5*	Hartzink	353 09	11 kg/t**	Verhüttung	Zink, Eisen	E6*, E1*
R6*	Zinkasche	353 09	11 kg/t**	Verhüttung	Zink, Flußmittel, Zinkoxid	E5*, E6*
R7*	Staub aus der Abluft- reinigung	312 17 od. 314 39	0,2 kg/t**	Verwertung	Flußmittelbestandteile, verschleppte Öle und Fette	E1*, E5*
R8	verzinkte Eisendrähte	351 03	1,5-2,0 kg/t**	Verschrottung	Eisen, Zink	E7, E6*
A1*	gereinigte Abluft, Hallenabluft	· · ·		Atmosphäre	HCI, gasförmig Flußmittelbestandteile	E4*, E5*
A2*	Rauchgase aus Kesselheizung	1.		Atmosphäre	CO <sub>2</sub> , CO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub> O	E8*
A3*	Rauchgase aus Kessel- heizung, abgekühlt	\.  -		Atmosphäre	CO <sub>2</sub> , CO, SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub> O	E8*

\* Materialien mit umweltrelevanten Inhaltsstoffen \*\* Mengenangabe bezogen auf verzinkte Ware

Tab. 6-2: Abfälle/Reststoffe und Emissionen, deren Zusammensetzung und Entsorgung

#### Abfälle/Reststoffe, Emissionen - Erläuterungen zu Tabelle 6-2

- R1:\* Ölschlamm (Abfallschlüssel 54702; Öl- und Benzinabscheiderinhalte): In regelmäßigen Abständen wird der auf der Oberfläche des Entfettungsbads aufschwimmende, ölhaltige Schlamm entfernt und gesammelt. Die genaue Zusammensetzung des Schlammes ist nicht bekannt. Im allgemeinen besteht er aus Altöl und -fett, Säuren, Entfettungsmitteln und festen Verunreinigungen. Die im Betrieb jährlich anfallende Schlammenge beträgt 0,16 kg/t verzinkte Ware.
- R2:\* Entfettungsbad (Abfallschlüssel 52102; Anorganische Säuren, Säuregemische und Beizen [sauer]): Verbrauchte Entfettungsbäder werden im untersuchten Betrieb alle 2 Jahre entsorgt. Der jährliche Anfall wird mit 0,93 kg/t verzinkte Ware angegeben. Die genaue Zusammensetzung ist nicht bekannt. Es handelt sich um saure Emulsionen mit unterschiedlichen Verunreinigungen (Öl, Fett, Rost, Schmutz). Zugelassene Entsorgungsunternehmer entsorgen die verbrauchte Entfettungsflüssigkeit.
- R3:\* Altbeize (Abfallschlüssel 52102; Anorganische Säuren, Säuregemische und Beizen [sauer]): Je nach Materialdurchsatz und Korrosionsgrad der Stahlteile wird alle 1 bis 2 Monate eines der fünf Beizbäder entsorgt und neu angesetzt. Die verbrauchte Beizflüssigkeit enthält ca. 110 g Fe/l, ca. 30 bis 60 g Zn/l und ca. 50 g HCl/l. Das Zink: Eisen-Verhältnis liegt zwischen 1:1,8 und 1:3,7. Die Altbeize, in der bevorzugt entzinkt wird, enthält bis zu 150 g Zink/l. Der Anfall an Altbeize beläuft sich auf 42 kg/t verzinkte Ware.
- Flußmittelbad (Abfallschlüssel 52716; Konzentrate und Halbkonzentrate, metallsalzhaltig): Der untersuchte Betrieb setzt nach einer Standzeit von 4 bis zu 5 Jahren das Flußmittelbad neu an. Das verbrauchte Fluxbad wird vom Flußmittelhersteller zur Rückgewinnung der Salze zurückgenommen.
  - R5:\* Hartzink (Abfallschlüssel 35309; Zinkhaltige Abfälle): Hartzink besteht durchschnittlich aus 97% Zink und 3% Eisen. Es wird alle 14 Tage aus dem Zinkbad entfernt. Der jährliche Hartzinkanfall beträgt etwa 11 kg/t verzinkte Ware. Wegen des hohen Wertstoffgehalts wird das Hartzink zur Verhüttung abgegeben.
  - R6:\* Zinkasche (Abfallschlüssel 353 09; Zinkhaltige Abfälle): Die Zinkasche setzt sich aus 89% Zink, 1 % Eisen, 2% Chloride und 8% Staub zusammen. Im untersuchten Betrieb fallen etwa 11 kg Zinkasche/t verzinkte Ware an. Wegen des hohen Zinkgehaltes wird die Zinkasche zur Verhüttung abgegeben.
  - R7: Staub aus der Abluftreinigung (Abfallschlüssel 515 40; Sonstige Salze, löslich): Der mit der Filteranlage zurückgehaltene Staub enthält die Bestandteile des eingesetzten Flußmittels sowie sonstige Verbindungen, die bei der chemischen Umsetzung zwischen den Flußmittelbestandteilen und Zink entstehen (z.B. Zinkchlorid, Ammoniumchlorid, Zinkoxid). Da der Staub arm an verschleppten Ölen und Fetten ist, wird er zur Aufbereitung an einen Flußmittelhersteller abgegeben. Das jährliche Aufkommen an Filterstaub beträgt im untersuchten Betrieb 0,2 kg/t verzinkte Ware.
  - **R8:** Verzinkter Eisendraht (Abfallschlüssel 351 03; Eisenschrott): Ein Teil der Werkstücke wird mit Eisendraht an den Gehängen befestigt. Beim Verzinken wird dieser Draht teilweise mitverzinkt. Nach Gebrauch fällt verzinkter Eisendraht an, der verschrottet wird.

- A1:\* Gereinigte Abluft, Hallenluft: Die am Verzinkungskessel abgesaugte Abluft wird mit einer Filteranlage gereinigt. Ein geringer Anteil der beim Eintauchen in den Zinkkessel emittierten Staubpartikel wird von der Filteranlage nicht zurückgehalten und gelangt in die Umgebungsluft. Die Abluft der Beizbäder wird nicht erfaßt. Durch Verdunstung gelangt eine nicht bekannte Menge Salzsäure über die Hallenluft in die Umwelt.
- **A2:**\* Rauchgase aus der Zinkkesselheizung: Die Rauchgase aus der ölbefeuerten Heizungsanlage enthalten im wesentlichen CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und Wasser.
- A3:\* Rauchgase aus der Zinkkesselheizung nach Abwärmenutzung (Trockengrube, Fluxbad, Beizbäder, Entfettungsbad): Inhaltsstoffe siehe A2.

# Teil C – Betriebsbezogene Konzepte zur Vermeidung und Verwertung von Abfällen/Reststoffen

# 7 Bereits durchgeführte Maßnahmen zur Vermeidung und Verwertung von Abfällen/ Reststoffen

Im untersuchten Betrieb werden bereits eine Reihe von Maßnahmen durchgeführt, um anfallende Abfälle/Reststoffe zu vermeiden oder zu verwerten (intern und extern). Mit aufgeführt sind auch Maßnahmen, die eine interne oder externe Verwertung von Abfällen/Reststoffen begünstigen oder erst ermöglichen.

#### 7.1 Verwertung von Spül- und Kühlwasser

Ist das Ansetzen frischer Beizbäder erforderlich, wird zum Einstellen der Säurekonzentration der Inhalt des den Beizbädern nachgeschalteten Spülbades verwendet. Auch das Kühlbad wird im Bedarfsfall zum Ansetzen frischer Beizbäder verwendet. Der Zinkgehalt des Kühlbades wirkt sich nicht störend aus (vgl. Kapitel 2.4.6), da der Betrieb eisen- und zinkhaltige Beizen aus räumlichen Gründen derzeit nicht trennen kann. Durch die Nutzung des Spül- und Kühlbades arbeitet der Betrieb abwasserfrei.

#### 7.2 Externe Verwertung des Fluxbades

Muß das Fluxbad wegen eingetragener Verschmutzungen oder zu hoher Eisenkonzentrationen verworfen werden, wird es dem Flußmittelhersteller zur Aufarbeitung zurückgegeben. Die im Fluxbad enthaltenen Salze werden dort aus der Lösung abgetrennt und gereinigt und zur Herstellung von Flußmitteln wiederverwendet.

#### 7.3 Vermeidung und Verwertung von verspritztem Zink, Hartzink und von Zinkasche

Im Anschluß an das Fluxen werden die Werkstücke in einer beheizten Trockengrube vollständig getrocknet. Beim Eintauchen in das Zinkbad wird der Anfall an verspritztem Zink so auf ein Minimum reduziert. Die geringen Spritzzinkmengen sind kaum verunreinigt und werden dem Zinkbad wieder zugegeben. Die Trocknung des Verzinkungsgutes vor dem Verzinken reduziert die Spritzzinkmenge erheblich. Dadurch wird die Reinigung der Umgebung des Verzinkungskessels erleichtert und einer Verunreinigung des Spritzzinks entgegengewirkt.

Der Einsatz raucharmer Flußmittel, die nur eine geringe Beizwirkung ausüben (vgl. Kapitel 4.5.1), hat eine Verringerung des Hartzinkanfalls zur Folge. Das entstehende Hartzink wird ebenso wie die Zinkasche zur Verhüttung abgegeben.

# 7.4 Verminderung von Filterstäuben aus der Abluftreinigung durch raucharme

Seit mehreren Jahren werden im untersuchten Betrieb raucharme Flußmittel mit einem maximalen Ammoniumchloridanteil von 2% eingesetzt. Dadurch wird die Staubmenge deutlich re-

duziert. Eine Randabsaugung und die Filteranlage sichern die Erfassung und Abscheidung der Staubemissionen. Insbesondere für Feuerverzinkereien, die über längsseitig beschickte Verzinkungskessel verfügen, ist die Verwendung raucharmer Flußmittel geeignet, um die staubförmigen Emissionen auch ohne allseitig geschlossene Einhausung wirtschaftlich zu erfassen (abgesaugte Luftmenge).

#### 7.5 Verwertung von Staub aus der Abluftreinigung

Der in den Abluftfiltern zurückgehaltene Staub setzt sich im wesentlichen aus Salzen aus dem Fluxbad zusammen (ZnCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, KCl). Durch eine sorgfältige Entfettung gelangen nur geringe Öl- und Fettmengen in den Filterstaub, so daß er vom Flußmittelhersteller zur Aufarbeitung zurückgenommen wird. Der Betrieb kommt nur für die Transportkosten auf. Die Untertage-Deponierung nicht verwertbarer Stäube würde ohne Transport zu Kosten in Höhe von rund 1 000 DM/t führen (Deponierung: 400 DM/t verpackter Abfall; Verpackung in 200-I-Stahlfaß entsprechend den UTD-Vorschriften: ca. 150 DM/Faß).

# 8 Konzepte zur weitergehenden Vermeidung und Verwertung von Abfällen/Reststoffen

#### 8.1 Verminderung des Altbeizenaufkommens

Im untersuchten Betrieb wird seit längerem auf den Einsatz von Beizinhibitoren vollständig verzichtet. Dies setzt anlagenseitig säurebeständige Beizbehälter mit keramischer Auskleidung oder aus Kunststoff voraus. Auch ist eine sorgfältige Überwachung des Beizvorgangs und die Einhaltung der nach Grad der Korrosion unterschiedlichen, optimalen Beizzeiten notwendig. Der Verzicht auf den Einsatz von Beizinhibitoren ist eine Voraussetzung, die verschiedene Verwertungsverfahren für Altbeizen erleichtert oder erst möglich macht (z. B. Elektrolyse oder Solventextraktion von Mischbeizen). Von Nachteil ist jedoch, daß der Verzicht auf Beizinhibitoren zu einem Säuremehrverbrauch führt (vgl. Kapitel 2.4.2.1) und somit das Aufkommen der Altbeizen erhöht. Da im untersuchten Betrieb derzeit keine Verwertung der Altbeizen erfolgt, bei der sich Beizinhibitoren störend auswirken, ist ihr Einsatz wegen der säuresparenden Wirkung aus abfallwirtschaftlicher Sicht zu befürworten.

#### 8.2 Verwertung von Altbeizen

Unter Kostengesichtspunkten, aber auch unter dem Aspekt der Entsorgungssicherheit stellt für den untersuchten Betrieb die Entsorgung der anfallenden Mischaltbeizen das zentrale Abfallproblem dar. Wie bereits in Kapitel 4.2 dargestellt, sind derzeit verschiedene technische Möglichkeiten zur stofflichen Verwertung von Altbeizen verfügbar oder in Erprobung. Abgesehen von der Verwendung der Altbeizen als Neutralisations- oder Emulsionsspaltmittel, die aus abfallwirtschaftlicher Sicht den Beseitigungsverfahren zuzuordnen ist (vgl. Kapitel 4.2.4.3), erfordern fast alle großtechnisch erprobten Verwertungsverfahren reine Eisen- oder reine Zinkbeizen, während sich Verfahren zur Aufarbeitung von Mischbeizen erst in Erprobung befinden.

In den Kapiteln 8.2.1 und 8.2.2 wird deshalb zunächst diskutiert, ob für den untersuchten Betrieb Möglichkeiten bestehen, mit dem Ziel der besseren Verwertbarkeit Eisen- und Zinkbeizen getrennt zu halten oder die vorliegenden Mischbeizen vorzubehandeln. Um die ökonomischen Auswirkungen einer innerbetrieblichen Regenerierung von Altbeizen beurteilen zu können, erfolgt in Kapitel 8.2.3 am Beispiel der Elektrolyse, deren Reife für den dezentralen Einsatz noch nicht abschließend geprüft ist, eine Abschätzung des wirtschaftlichen Umstellungsaufwands.

#### 8.2.1 Getrennte Säurewirtschaft

Im untersuchten Betrieb ist das Abbeizen von verzinkten Teilen in einem separaten Beizbad unter den derzeitigen räumlichen Bedingungen nicht möglich. Die vorhandene Beizkapazität von 5 Becken kann aus produktionstechnischen Gründen (Durchsatz) nicht dadurch reduziert werden, daß ein Becken ausschließlich zum Abbeizen verzinkter Werkstücke genutzt wird. Für die Schaffung zusätzlicher Beizkapazität sind wegen der beengten Platzverhältnisse aufwendige Umbauarbeiten erforderlich. Aus der Beschreibung der Verwertungs- und Aufbereitungsverfahren für Altbeizen aus Feuerverzinkereien in Abschnitt 4.2 geht hervor, daß alle großtechnisch verfügbaren Verfahren, die eine stoffliche Verwertung von Altbeizen auf hohem Niveau ermöglichen, reine Eisen- oder Zinkbeizen erfordern (vgl. Abschnitt 4.2.6, Tabelle 4-3). Verfahren zur stofflich hochwertigen Verwertung von Mischbeizen stehen hingegen vor der praktischen Erprobung (z. B. Elektrolyse, Salzspaltung mit bipolaren Membranen, Solventextraktion). Dem untersuchten Betrieb wird deshalb empfohlen, die Ergebnisse der in Kürze anstehenden Erprobung dieser Verfahren zur Verwertung von Mischbeizen abzuwarten. Erst danach ist eine sachgerechte Entscheidung möglich, ob eine kostspielige Erweiterung der Beizkapazität zur Getrennthaltung von Eisen- und Zinkbeizen sinnvoll ist oder ob die Mischsäuren extern oder

innerbetrieblich aufbereitet werden sollen. Sobald die Verwertungsstrategie feststeht, ist auch endgültig über den Einsatz von Beizinhibitoren zu entscheiden (vgl. Kapitel 8.1).

#### 8.2.2 Verkleinerung des Zink-/Eisen-Verhältnisses

Die Mischbeize des untersuchten Betriebs enthält 110 g Eisen/I und ca. 50 g freie Restsäure/I. Der Zinkgehalt wird mit 30 bis 60 g/I angegeben. Das Zink-/Eisen-Verhältnis der Mischbeizen liegt somit zwischen 1:1,8 und 1:3,7 (vgl. Kapitel 6; R3). Unter der Annahme, daß die Restsäure durch Zugabe von Eisenspänen vollständig zu Eisenchlorid umgesetzt werden kann, läßt sich der Eisengehalt der Mischbeize auf ca. 147,5 g/I anheben (vgl. Kapitel 4.2.5.4). Bei einem Zinkgehalt von 60 g/I beträgt das Zink-/Eisen-Verhältnis der abgestumpften Mischbeize dann 1:2,5. Lassen sich durch organisatorische Maßnahmen dauerhaft Zinkgehalte von 30 g/I in der Altbeize einhalten, würde sich ein Zink-/Eisen-Verhältnis von 1:4,9 einstellen. Diese Mischbeize ließe sich möglicherweise in einer zentralen Aufbereitungsanlage nach dem Gleichstrom-Sprühröstverfahren, mit dem Altbeizen mit einem Zink-/Eisen-Verhältnis von maximal 1:5 verarbeitet werden können, thermisch regenerieren (vgl. Kapitel 4.2.2.1).

#### 8.2.3 Innerbetriebliche Salzsäurerückgewinnung

Die innerbetriebliche Rückgewinnung von Salzsäure aus Mischbeizen durch Elektrolyseanlagen steht kurz vor der Erprobung in der betrieblichen Praxis. Auch die Säurerückgewinnung mit bipolaren Membranen ist in Feuerverzinkereien möglicherweise einsetzbar. Mit dem Ziel, für den untersuchten Betrieb die wirtschaftlichen Folgen im Falle einer erfolgreichen Erprobung abzuschätzen, wurde am Beispiel der Elektrolyse die innerbetriebliche Salzsäurerückgewinnung unter ökonomischen Aspekten untersucht (vgl. Anlage 2). Hierbei wurde anhand der eingesparten Entsorgungskosten der Altbeize (inkl. Transport) und der Einsparungen bei der Beschaffung von Salzsäure abgeschätzt, welche finanziellen Mittel für Investition und Betrieb der Elektrolyseanlage im untersuchten Betrieb zur Verfügung stehen. Erlöse aus dem Verkauf von bei der Elektrolyse entstehendem Hartzink wurden nicht berücksichtigt.

Die Entwicklung der Entsorgungskosten ist derzeit nur schwer abzuschätzen. Um den Einfluß der Entsorgungskosten auf die Wirtschaftlichkeit von Verwertungsverfahren abschätzen zu können, wurde die Wirtschaftlichkeitsrechnung für zwei extreme Szenarien zur Entwicklung der Entsorgungskosten durchgeführt (vgl. Anhang 2, Abschnitt A2-2.1). Für Szenario 1 wird angenommen, daß die Entsorgungskosten auf dem heutigen Stand (1992: 400 DM/t inkl. Transport) real stagnieren und nur um die Inflationsrate ansteigen. In Szenario 2 wird unterstellt, daß die Entsorgungskosten in den nächsten zehn Jahren real um 10% p.a. ansteigen (reale Preissteigerung um den Faktor 2,6 in 10 Jahren). Auch für die Entwicklung der Kapitalmarktzinsen wurden zwei extreme Werte eingesetzt (3% und 9% p.a. real).

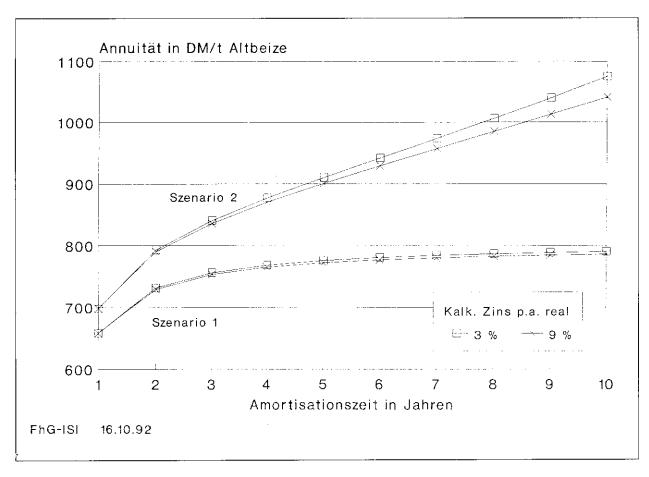


Abb. 8-1: Zulässige Annuität für den wirtschaftlichen Einsatz einer Elektrolyseanlage zur Mischbeize-Aufbereitung, bezogen auf das Altbeizenaufkommen

Das Ergebnis der Wirtschaftlichkeitsrechnung ist in Abbildung 8-1 dargestellt. In Abhängigkeit von der Amortisationszeit ist die maximal zulässige Annuität für Beschaffung und Betrieb einer Elektrolyseanlage zur innerbetrieblichen Salzsäurerückgewinnung angegeben. Bei einer Amortisationszeit von 5 Jahren stehen dem untersuchten Betrieb jährlich zwischen 775 DM/t Altbeize (Szenario 1) und 905 DM/t Altbeize (Szenario 2) aus eingesparten Entsorgungskosten (inkl. Abfallabgabe) und eingesparter Salzsäure zu Verfügung, um die Beschaffungs- und Betriebskosten der Elektrolyseanlage zu decken. Die Zinsentwicklung hat nur einen geringen Einfluß auf das Ergebnis der Wirtschaftlichkeitsrechnung.

#### 8.3 Alkalische Entfettung

Der Einsatz von alkalischen Entfettungslösungen ist wegen der besseren Entfettungswirkung vorteilhaft. Unter abfallwirtschaftlichen Gesichtspunkten ist die alkalische der sauren Entfettung vorzuziehen, da die Standzeit alkalischer Reinigungsbäder durch verschiedene technische Maßnahmen (vgl. Kapitel 4.1.2) verlängert und der Anfall verbrauchter Entfettungsbäder dadurch verringert werden kann. Für räumlich beengte Betriebe hat die alkalische Entfettung den Nachteil, daß zum Schutz der Beizbäder vor einer Neutralisation eine Zwischenspüle erforderlich ist, die jedoch aus abfallwirtschaftlicher Sicht zusätzliche Vorteile bietet (vgl. Kapitel 2.4.1.2 und 8.4).

Die Kostenersparnis bei deutlich verlängerten Standzeiten des Entfettungsbades durch den verringerten Anfall von verbrauchter Entfettungslösung und reduziertem Chemikalieneinsatz liegt für den untersuchten Betrieb in der Größenordnung von 10 000 DM/a (Kostenstand 1991).

Zusätzliche Kosten sind für die Entsorgung des abgeschiedenen Öl- und Fettschlamms (ca. 600 DM/t; Kostenstand 1991), dessen Aufkommen durch Badpflegemaßnahmen ansteigen wird, zu berücksichtigen. Da im untersuchten Betrieb der Bau zusätzlicher Becken aufwendige Umbauarbeiten notwendig macht, kann eine Umstellung der derzeitigen sauren Entfettung auf alkalische Reinigungsmittel für den untersuchten Betrieb aus ökonomischer Sicht nicht empfohlen werden. Zeichnet sich in den nächsten Jahren jedoch ab, daß die Verwertung von Mischbeizen keinen Erfolg hat und deshalb die Getrennthaltung von Eisen- und Zinkbeizen verwirklicht werden muß oder daß aus Gründen einer Kapazitätsausweitung der Feuerverzinkerei bauliche Erweiterungen anstehen, sollte der Ersatz der sauren durch eine alkalische Entfettung mit in die Überlegungen einbezogen werden.

#### 8.4 Spülung der entfetteten Werkstücke

Unabhängig von der Art der Entfettung (sauer, alkalisch) ist ein Spülen der entfetteten Werkstücke vor dem Beizen sinnvoll, um die Verschleppung von emulgierten Ölen und Fetten, die nach der Entfettung am Werkstück anhaften, in das Beizbad und die nachfolgenden Behandlungsstufen zu verhindern. Auf diese Weise kann die Standzeit der Beizbäder verlängert werden (Kleingarn, Marberg 1991). Darüber hinaus erleichtert dies die stoffliche Verwertung der Altbeizen, da Öle und Fette Störstoffe darstellen und die Verwertung behindern oder ganz verhindern (z. B. Phosphatfällung in Kläranlagen). Auch in bezug auf die Abluftreinigung (kein Verkleben der Gewebefilter) und die Verwertung der abgeschiedenen Stäube ergeben sich Vorteile. Der Betrieb eröffnet sich durch den Bau einer Zwischenspüle auch die Möglichkeit, gegebenenfalls die saure durch eine alkalische Entfettung zu ersetzen und dabei die technischen Möglichkeiten zur Standzeitverlängerung des Entfettungsbades zu nutzen (vgl. Kapitel 4.1.2).

#### 8.5 Verlängerung der Standzeit des Fluxbades durch Regenerierung

Die regelmäßige Regenerierung des Fluxbades führt zu erheblich längeren Standzeiten. Erfahrungen aus anderen Feuerverzinkereien zeigen, daß die Regenerierung des Fluxbades wegen eingesparter Chemikalien sowie geringerer Transport- und Entsorgungskosten wirtschaftlich sinnvoll sein kann. Durch den Austrag von Eisen in Form von Eisenhydroxid aus dem Fluxbad bei der Regenerierung (vgl. Kapitel 2.4.3), vermindert sich zusätzlich der Eiseneintrag in das Zinkbad und somit der Hartzinkanfall. Da der untersuchte Betrieb das verbrauchte Flußmittelbad zur Aufarbeitung an den Hersteller abgibt, sollte die Regenerierung im wesentlichen unter ökonomischen Gesichtspunkten geprüft werden.

# 8.6 Verminderung von Filterstäuben aus der Abluftreinigung durch reduzierte Salzgehalte im Fluxbad

Der Salzgehalt im Fluxbad des untersuchten Betriebs liegt bei 280 g/l. Wie in Kapitel 4.5.1 dargestellt wurde, lassen sich auch mit geringeren Salzkonzentrationen qualitativ hochwertige Zinküberzüge herstellen. Da der hierfür notwendige Salzgehalt im Fluxbad von den jeweiligen betrieblichen Gegebenheiten abhängig ist (z. B. vollständige Entfettung, sorgfältiges Beizen, Teilespektrum), kann kein Mindestsalzgehalt angegeben werden. Zur Verringerung der staubförmigen Emissionen wird jedoch empfohlen, durch systematisches Vorgehen die Fluxsalzkonzentration auf das notwendige Maß zu senken.

## 9 Zitierte und berücksichtigte Literatur

- ATV: Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser. Regelwerk Abwasser-Abfall, Arbeitsblatt A 202, Entwurf vom November 1990, Abwassertechnische Vereinigung e.V., St. Augustin, 1990.
- Amsoneit, N.; Dietl, F.; Knoblauch, Th.: Umlenkung von Sonderabfällen aus der chemisch-physikalischen Behandlung in die Verwertung am Beispiel buntmetalhaltiger Abfallstoffe. BMU-Forschungsbericht Abfallwirtschaft, Forschungsvorhaben Nr. 103 01 361, April 1988.
- Böhm, A.: Abwassertechnik in Feuerverzinkereien. Fachberichte für Oberflächentechnik 12/1974. Nr. 11, S. 235–239.
- Böhm, E.; Bischof, J.: Innerbetriebliche Rückgewinnung von Werkstoffen in der Galvanischen Industrie. Forschungsvorhaben Abfallbeseitigung Nr. 103 01 114. Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung, Juli 1985.
- Bosse, K.: Vermeidung und Verwertung von anorganischen Sonderabfällen. EP-Spezial No. 1. Anorganische Sonderabfälle, Februar 1990, S. 11–16.
- Böttcher, H.-G.: Feuerverzinkung. Jahrbuch der Oberflächentechnik, Band 47, 1991, S. 288.
- Brücken: Fa. Metallgesellschaft/B.U.S, Frankfurt/Main. Persönliche Mitteilung, 1992.
- Cephanecigil, C.: Untersuchung zur Verringerung der Umweltbelastung beim Feuerverzinken von Stahlteilen. Dissertation. Technische Universität Berlin. Fachbereich Werkstoffwissenschaften. Berlin, 1983.
- Dahlheimer, H.-G.: Praktische Erfahrungen beim Separieren von alkalischen wäßrigen Lösungen. Galvanotechnik 73 (1982), S. 713–719.
- DFG: Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte 1989. Deutsche Forschungsgemeinschaft, VCH-Verlags-GmbH, Weinheim, 1989.
- Engels, L. H.: Erfassungsanlagen für luftfremde Stoffe. Tagungsbericht STAB Reinhaltung der Luft, 45 (1985) Nr. 3, S. 93–103.
  - Götzelmann, W.; Hartinger, L.; Gülbas, M.: Stofftrennung und Stoffrückgewinnung mit dem Retardationsverfahren. Teil 1 und 2, Metalloberfläche 41, 1987/5, S. 208–217 und S. 315–322.
  - Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie. 2. Auflage, C. Hanser Verlag, München, 1991.
  - Hartinger, L.: Metallverarbeitende Industrie. Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik. Hrsg.: Abwassertechnische Vereinigung (ATV), 3. Auflage, Bd. 7 Industrieabwässer mit anorganischen Inhaltsstoffen, S. 355. Ernst & Sohn-Verlag, Berlin, 1985.
  - Heimhardt, H. J.; Hitzemann, G.: Moderne Beizverfahren. Stahl und Eisen 105, 1985, Nr. 22, S. 112–118.
  - Jirenec: Fa. Andritz-Ruthner, Wien. Persönliche Mitteilung, 1992.
  - Kerney: Fa. Metaleurop, Goslar. Persönliche Mitteilung, 1992
  - Kleingarn, Marberg: Institut für angewandtes Feuerverzinken, Düsseldorf. Persönliche Mitteilung, 1991.
  - Köhler, R.; Polthier, K.: Abgaserfassung durch Einhausung von Feuerverzinkungsanlagen. Stahl und Eisen 109 (1989), Nr. 12, S. 613–615.
  - LAGA: Informationsschrift Abfallarten. Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, 3. Auflage, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1991.
  - Lehmann, U.: Fa. Andritz-Ruthner, Montabaur. Persönliche Mitteilung, 1992.
  - Marberg: Institut für angewandtes Feuerverzinken, Düsseldorf. Persönliche Mitteilung, 1992.
  - Menzel: Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (FhG-IGB), Stuttgart. Persönliche Mitteilung, 1992.
  - Möller, U. J.: Altölratgeber. Herausgeber und Verlag: Beratungsgesellschaft für Mineralöl-Anwendungstechnik mbH. Hamburg, 1989.
  - Neumüller, O.-A.: Metallreinigung. Römpps Chemielexikon, Band 4, 8. Auflage, Franckh Verlag, Stuttgart, 1985.
  - Oeteren v., K. A.: Korrosionsschutz durch Zink unter besonderer Berücksichtigung der Feuerverzinkung. Jahrbuch Oberflächentechnik 32 (1976), S. 279-298.
  - Oeteren v., K. A.: Feuerverzinkung. Kontakt & Studium, Band 265, expert verlag, Ehningen, 1988.

Oeteren v., K. A.: Feuerverzinkung. Galvanotechnik 80 (1989) Nr. 1, S. 116-124.

Platt: Fa. Heraeus, Rodenbach. Persönliche Mitteilung, 1992.

Rausch, W.: Schutz von Metalloberflächen. Winnacker Küchler, Chemische Technologie, Band 4, 4. Auflage. Hanser Verlag, München, 1986.

Rituper, R.: Fa. Keramchemie, Siershahn. Persönliche Mitteilung, 1992.

RP-KA: Regierungspräsidium Karlsruhe. Persönliche Mitteilung, 1992.

Schmidt, G. H.; Schulz, W. D.: Zur Bildung von Zinkasche beim Feuerverzinken und zu Möglichkeiten ihrer Vermeidung. Metall 42, 9/1988, S. 885–888.

Schmidt: Fa. Sachtleben Chemie, Duisburg. Persönliche Mitteilung, 1992.

Schmoldt, H.: Nutzung von sogenannten bipolaren Membranen in Elektrodialyse-Mehrkammerprozessen zur Salzspaltung bzw. zur Herstellung von Säuren und Laugen aus ihren Salzen. Veröffentlichung der Fa. StanTech, Hamburg, 1992.

Schneider: Fa. Steuler, Höhr-Grenzhausen. Persönliche Mitteilung, 1992.

Schulze-Schwieking, T.: Waschlaugenreinigung mit Zentrifugalseparatoren. Galvanotechnik 73 (1982), S. 731–733.

Schwering: Fa. Gütling, Fellbach. Persönliche Mitteilung, 1992.

Sutter, H.: Vermeidung und Verwertung von Sonderabfällen. Grundlagen, Verfahren, Entwicklungstendenzen. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis Band 17, 2. überarbeitete Auflage. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1988.

TA Luft: Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz. 27. Februar 1986. Tebbe: Fa. Hamm-Chemie, Duisburg. Persönliche Mitteilung, 1992.

VDI 2579: Emissionsminderung Feuerverzinkungsanlagen. Entwurf Juli, 1986.

Wilhelm, F.: Kreislaufführung von Vorbehandlungsanlagen. Metalloberfläche 33 (1979), S. 301-307.

Witzke: Fa. Goldschmidt, Mannheim. Persönliche Mitteilung, 1992.

Zinkberatung e.V.: Zink für Stahl. Herausgeber: Zinkberatung e.V., Düsseldorf, 1984.

Zinkberatung e.V.; Zink als Korrosionsschutz. Herausgeber: Zinkberatung e.V., Düsseldorf, 1978.

# Anhang 1: Entscheidungskriterien zur Durchführung von Maßnahmen zur Vermeidung und Verwertung von Abfällen/Reststoffen

#### Inhaltsverzeichnis

A1-1	Vermeidungs- und Verwertungspotentiale
A1-2	Technische Realisierbarkeit und Zumutbarkeit
A1-3	Bewertung der Wirtschaftlichkeit
A1-3.1	Wirtschaftlichkeit von Zusatzinvestitionen bei bekannten Kosten und Erlösen (Fall 1)
A1 011	Vanital wastmathada
A1-3.1.1	Kapitalwertmethode
A1-3.1.2	Amortisationszeit
A1-3.1.3	Annuität des Kapitalwerts
A1-3.2	Wirtschaftlichkeit von Ersatzinvestitionen bei bekannten Kosten
	und Erlösen (Fall 2 und Fall 3)
A1-3.2.1	Kostenvergleich mit der Annuitätenmethode
A1-3.2.2	Optimaler Ersatzzeitpunkt
A1-3.3	Wirtschaftlichkeit bei teilweise unbekannten Kosten
A1-3.3	
	und Erlösen (Fall 4)
A1-3.3.1	Kostenvergleich bei Zusatzinvestitionen
A1-3.3.2	Kostenvergleich bei Ersatzinvestitionen
A1-4	Organisatorische Integration und Akzeptanz
A1-5	Zitierte und berücksichtigte Literatur

#### A1-1 Vermeidungs- und Verwertungspotentiale

Für die abfallwirtschaftliche Bewertung abfall-/reststoffarmer Produktionsverfahren und Verwertungsverfahren ist das erreichbare Abfallvermeidungs- und Abfallverwertungspotential maßgebend. Um nicht Abfall-/Reststoffvermeidung oder -verwertung auf Kosten der Luft- und Wasserqualität zu betreiben, müssen die zur Auswahl stehenden Vermeidungs- und Verwertungstechniken aber auch hinsichtlich der luft- und wasserseitigen Emissionen beurteilt werden.

#### A1-2 Technische Realisierbarkeit und Zumutbarkeit

Nach § 5 Abs. 1 Nr. 3 Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) ist der Betreiber einer genehmigungsbedürftigen Anlage verpflichtet, diese so zu errichten und zu betreiben, daß Reststoffe vermieden werden, es sei denn, sie werden ordnungsgemäß und schadlos verwertet oder – soweit Vermeidung und Verwertung technisch nicht möglich oder unzumutbar sind – als Abfälle ohne Beeinträchtigung des Wohls der Allgemeinheit beseitigt. Reststoffvermeidung und -verwertung haben Vorrang vor der Pflicht zu Beseitigung. Nur wenn die Vermeidung oder Verwertung von Reststoffen technisch nicht möglich oder unzumutbar ist, dürfen Reststoffe als Abfälle beseitigt werden. Die wesentlichen Kriterien, anhand derer zu beurteilen ist, ob Maßnahmen zur Vermeidung und Verwertung von Reststoffen durchgeführt werden müssen, sind die technische Realisierbarkeit und ihre Zumutbarkeit. In der Verwaltungsvorschrift des Landes Baden-Württemberg zur Vermeidung, Verwertung und Beseitigung von Reststoffen nach § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG vom 4. 11. 1988 werden die unbestimmten Rechtsbegriffe der technischen Realisierbarkeit und Zumutbarkeit erläutert.

Technisch möglich ist die Vermeidung bzw. die Verwertung von Reststoffen, wenn zur Erreichung des Betriebszweckes ein praktisch geeignetes Verfahren mit geringerem Reststoffanteil bzw. ein Verwertungsverfahren zur Verfügung steht. Bei der Bestimmung des Standes der Technik zur Reststoffvermeidung/-verwertung sind insbesondere vergleichbare Verfahren, Einrichtungen oder Betriebsweisen heranzuziehen, die mit Erfolg im Betrieb erprobt worden sind.

Wirtschaftlich zumutbar sind die Vermeidungs- und Verwertungsalternativen stets dann, wenn sie von Betreibern vergleichbarer Anlagen bereits angewendet werden oder der mit ihrer Realisierung verbundene Aufwand nicht dazu führt, daß für die erzeugten Produkte keine Vermarktungsmöglichkeiten mehr bestehen.

Überschreiten die Kosten von Verwertungsmaßnahmen die Kosten der Abfallbeseitigung in erheblichem Ausmaß, so gilt die Verwertung als wirtschaftlich zumutbar, wenn die hierzu erforderlichen Aufwendungen in einem vertretbaren Verhältnis zu den gesamten Produktionskosten stehen.

#### A1-3 Bewertung der Wirtschaftlichkeit

Da die Entsorgungskosten in Baden-Württemberg in den nächsten Jahren deutlich ansteigen werden (Abfallabgabe, Kapazitätsengpässe bei Entsorgungsanlagen, Zuordnung von Abfallarten zu kostenintensiven Entsorgungsanlagen (z.B. TA Abfall, TA Siedlungsabfall), verschärfte Vorschriften für Entsorgungsanlagen), erfolgt die wirtschaftliche Beurteilung der Vermeidungsund Verwertungsmaßnahmen sinnvollerweise mit den Methoden der dynamischen Investitionsrechnung. Bei der dynamischen Investitionsrechnung lassen sich Preissteigerungen, die für verschiedene Kosten- und Erlösarten in unterschiedlichem Ausmaß zu erwarten sind, berücksichtigen.

Bei der Bewertung von betrieblichen Maßnahmen zur Abfallvermeidung und -verwertung sind aus ökonomischer Sicht mehrere Fälle zu unterscheiden:

- Fall 1: Zusätzlich zur eigentlichen Produktionsanlage wird eine Anlage zur Verwertung oder Behandlung von Abfällen/Reststoffen beschafft, um diese im eigenen Betrieb wieder einzusetzen, um sie für eine externe Verwertung vorzubehandeln oder um sie als Sekundärrohstoff zu verkaufen. An der eigentlichen Produktionsanlage erfolgt keine Änderung im Sinne einer Ersatzinvestition (vgl. Fall 2). Prozeßänderungen, die sich in Folge des Betriebs der Verwertungsanlage ergeben (z. B. Änderungen von Art und Menge der eingesetzten Roh- und Hilfsstoffe), sind zulässig. Der beschriebene Fall wird im folgenden als Zusatzinvestition bezeichnet. Für die wirtschaftliche Beurteilung von Zusatzinvestitionen ist die Kapitalwertmethode (vgl. Kapitel A1-3.1.1) und die Berechnung der Amortisationszeit (vgl. Kapitel A1-3.1.2) möglich und gebräuchlich, sofern alle Kosten und Erlöse bekannt sind. Darüber hinaus ist die Umrechnung des Kapitalwerts in jährliche Durchschnittszahlungen (Annuitäten) möglich (vgl. Kapitel A1-3.1.3).
- Fall 2: Mit dem Ziel, Abfälle/Reststoffe zu vermeiden, sie zu vermindern oder sie in ihrer Zusammensetzung für eine externe Verwertung zugänglich zu machen, wird ein Teil einer bestehenden Produktionsanlage entweder nach oder vor Ablauf ihrer Nutzungsdauer ersetzt (Ersatzinvestition). Zur wirtschaftlichen Bewertung von Ersatzinvestitionen wird mit Hilfe der Annuitätenmethode ein Kostenvergleich zwischen den verschiedenen Anlagenalternativen durchgeführt (vgl. Kapitel A1-3.2.1). Für den Kostenvergleich ist die Kenntnis all derjenigen Kosten und Erlöse erforderlich, in denen sich die Anlagenalternativen unterscheiden. Zeigt der Kostenvergleich, daß der Ersatz einer noch funktionsfähigen Altanlage vor Ablauf ihrer technischen Nutzungsdauer durch eine Neuanlage wirtschaftlich ist, läßt sich auf der Grundlage der Annuitätenmethode der optimale Ersatzeitpunkt ermitteln (vgl. Kapitel A1-3.2.2).
- Fall 3: Als Maßnahme zur Abfallvermeidung oder -verwertung wird ein Anlagenteil der bestehenden Produktionsanlage ersetzt. Zusätzlich wird die Produktionsanlage um eine Anlage zur Aufbereitung der Abfälle ergänzt. Es sind also eine Zusatz- und eine Ersatzinvestition erforderlich. Sind alle Kosten und Erlöse der Zusatzinvestition und alle Kosten und Erlöse, in der sich die Ersatzinvestition von der zu ersetzenden Teilanlage unterscheiden, bekannt, erfolgt die Bewertung der Wirtschaftlichkeit durch Kostenvergleich nach der Annuitätenmethode (analog Fall 2). Auch die Ermittlung des optimalen Ersatzzeitpunktes ist möglich. Der unter Fall 3 geschilderte Sachverhalt ist eine Variante zur reinen Ersatzinvestition (Fall 2).
- Fall 4: Bei der Bewertung von abfallarmen Produktionsverfahren oder Verfahren zur betriebsinternen Verwertung oder Vorbehandlung von Abfällen/Reststoffen tritt auch der Fall ein, daß Angaben über die Höhe des Investitionsbedarfs und der Betriebskosten der erforderlichen Anlagen nicht ermittelt werden können. Die Ursache hierfür liegt häufig darin, daß wegen des großen Problemdrucks eine Vielzahl von Entwicklungen von Abfall-/ Reststoffvermeidungs- und -verwertungsverfahren durchgeführt werden, die jedoch erst im Technikums- oder Pilotmaßstab betrieben werden. Die technische Daten erlauben in der Regel eine Abschätzung der Auswirkungen auf den Produktionsprozeß (z. B. Abfallvermeidungspotential, Rohstoffeinsparungen). Daten zur Höhe der Beschaffungsoder Betriebskosten der Verfahren liegen im allgemeinen jedoch nicht vor. In diesem Fall läßt sich mit Hilfe der Annuitätenmethode eine Kostenvergleichsrechnung durchführen, bei der alle bekannten Kosten der betrachteten Zusatz- und/oder Ersatzinvestitionen berücksichtigt werden. Ist die Annuität der Kosten der Altanlage höher als die Annuität der Kosten der Zusatz- und/oder Ersatzinvestition, läßt sich aus der Differenz die maximal zulässige Annuität der unbekannten Kosten der Zusatz- und/oder Ersatzinvestition abschätzen (vgl. Kapitel A1-3.3). Ein optimaler Ersatzzeitpunkt für Ersatzinvestitionen oder eine Amortisationszeit für Zusatzinvestitionen kann in diesem Fall nicht bestimmt werden.

# A1-3.1 Wirtschaftlichkeit von Zusatzinvestitionen bei bekannten Kosten und Erlösen (Fall 1)

#### A1-3.1.1 Kapitalwertmethode

Die Kapitalwertmethode geht von der Grundüberlegung aus, daß ein Unternehmer

- Kapital zur Verfügung hat und vor der Entscheidung steht, dieses Kapital entweder zu einem bestimmten Zinssatz auf dem Kapitalmarkt anzulegen oder selbst zu investieren (z. B. in Produktionsanlagen) und wissen möchte, welche Anlageform für ihn vorteilhafter ist, oder
- für eine notwendige Investition Kapital zu einem bestimmten Zinssatz auf dem Kapitalmarkt aufnehmen muß und wissen möchte, ob die Rendite der Investition ausreicht, um die Kapitalmarktzinsen zu decken.

Eine Investition ist dann vorteilhaft, wenn nach einer vom Investor festzulegenden Laufzeit die Rendite der Investition höher ist als die Rendite der Kapitalanlage oder die Verzinsung des Kredits zum sogenannten Kalkulationszinssatz. Die Höhe des Kalkulationzinssatzes orientiert sich am Marktzins und wird meist mit Werten zwischen 3 und 9% p.a. real (= inflationsbereinigt) angenommen. Die Laufzeit der Investition ist frei wählbar. Sie gibt den Planungshorizont an und richtet sich häufig nach der Länge des Abschreibungszeitraums oder der technischen Lebensdauer der Investition.

Der Kapitalwert ist die Summe der mit dem Kapitalmarktzins (Kalkulationszinssatz) auf den Zeitpunkt der Investition (t=0) diskontierten Zahlungen (Göppl 1987) und wird nach Gleichung (1) berechnet. Die diskontierten Zahlungen werden als Barwerte der Zahlungen bezeichnet. Unter Zahlungen sind neben der Investition und eventuell notwendigen Reinvestitionen die Kosten und Erlöse, die sich im Zusammenhang mit dem Betrieb der Produktionsanlage ergeben, und ggf. Restverkaufserlöse zu verstehen. Hierbei sind die Zahlungen mit dem Betrag zum Zeitpunkt der Zahlung zu berücksichtigen (z. B. Entsorgungskosten zum Zeitpunkt t=0 Jahre: 100 DM/t; zum Zeitpunkt t=5 Jahre: 250 DM/t).

C (T) = 
$$\sum_{t=0}^{T} q^{-t}$$
 (e (t) - k (t)); (1)

C(T) = Kapitalwert im Jahr T;

t = Anzahl der Jahre (0, 1, 2, 3 ... T);

e (t) = Summe aller Erlöse, die im Jahr t anfallen;

k (t) = Summe aller Kosten, die im Jahr t anfallen;

i = Kalkulationszinssatz;

q = 1 + i;

Die Nutzung des Kapitalwerts zur Investitionsentscheidung ist unter folgenden Bedingungen möglich:

- Die Zusatzinvestition läßt sich betreiben, ohne daß im vorgeschalteten Prozeß Anlagenteile ersetzt oder umgerüstet werden müssen (Ersatzinvestitionen).
- Zur Ermittlung des Kapitalwerts werden alle Zahlungen, die mit der Investition in Zusammenhang stehen, berücksichtigt. Neben der Investition und erforderlichen Ersatzinvestitionen werden alle durch den Betrieb der Zusatzanlage entstehenden laufenden Kosten (z. B.

für Personal, Energie, Wartung, Rohstoffe, Hilfsstoffe, Entsorgung eventuell anfallender Abfälle) berücksichtigt. Als Erlöse sind **alle** durch den Betrieb der Zusatzanlage eingesparten Kosten der vorgeschalteten Produktionsanlage zu berücksichtigen. Hierunter zählen insbesondere eingesparte Entsorgungskosten und, sofern der aufbereitete Reststoff in der eigenen Produktionsanlage eingesetzt wird, eingesparte Materialkosten. Weiter ist denkbar, daß durch den Betrieb der Zusatzanlage auch Personal- oder Energiekosten eingespart werden oder Erlöse aus dem Verkauf der aufbereiteten Reststoffe entstehen. Sofern ein Restverkaufserlös der Investition angegeben werden kann, ist auch dieser in die Ermittlung des Kapitalwerts einzubeziehen (vgl. Wöhe 1990).

Sind diese Bedingungen erfüllt, ist eine Investition vorteilhaft, wenn der Kapitalwert am Ende des zu Grunde gelegten Betrachtungszeitraums positive Werte annimmt.

Beispiel: Berechnung von Kapitalwert und Annuitäten aus Investition und laufenden Ein- und Auszahlungen

Betrachtungszeitraum:

5 Jahre

Kalkulationszinssatz:

10% p. a.

Investition:

10000 DM

Restverkaufserlöse werden nicht berücksichtigt

Periode	0	1	2	3	4	5
Investition	-10000					
lfd. Auszahlungen		-1500	-1000	-1000	-2000	3 000
lfd. Einzahlungen		6 000	7 000	7 000	6 000	2 000
Einzahlungs- überschuß	<b>- 10 000</b>	4 500	6 000	6 000	4 000	-1 000
Barwertfaktor	1,0000	0,9091	0,8264	0,7513	0,6830	0,6209
Barwert	-10000	4 091	4 959	4 508	2732	<b>-621</b>
Kapitalwert	<b>-10000</b>	-5909	<b>– 950</b>	3 558	6 290	5 669

Im Beispiel wird am Ende des Betrachtungszeitraums ein positiver Kapitalwert von 5 669 DM erzielt. Die Investition ist wirtschaftlich vorteilhaft.

#### A1-3.1.2 Amortisationszeit

Der Zeitpunkt, zu dem der nach Gleichung (1) berechnete Kapitalwert erstmals positive Werte annimmt, wird als break-even-point bezeichnet. Der Zeitraum zwischen Investitionszeitpunkt und break-even-point entspricht der Amortisationszeit. Die Amortisationszeit einer Zusatzinvestition kann nur dann angegeben werden, wenn ebenso, wie bei der Nutzung des Kapitalwerts

für Investitionsentscheidungen, **alle** Zahlungen, die im Zusammenhang mit der betrachteten Investition stehen, bekannt sind und berücksichtigt werden.

Im Beispiel nimmt der Kapitalwert erstmals in der dritten Periode positive Werte an. Die Amortisationszeit liegt somit zwischen 2 und 3 Jahren.

#### A1-3.1.3 Annuität des Kapitalwerts

Als Annuität des Kapitalwerts wird die Umrechnung des Kapitalwerts in jährliche Durchschnittszahlungen bezeichnet. Sie wird nach Gleichung (2) für eine beliebige Nutzungsdauer berechnet. Der Umrechnungsfaktor wird als Annuitätenfaktor oder Wiedergewinnungsfaktor bezeichnet.

A (T) = 
$$i \cdot q^{T} / (q^{T} - 1) \cdot C$$
 (T) =  $i \cdot q^{T} / (q^{T} - 1) \cdot \sum_{t=0}^{T} q^{-t}$  (e (t) - k (t)); (2)

A (T) = Annuität des Kapitalwerts C (T)

C(T) = Kapitalwert im Jahr T

t = Anzahl der Jahre  $(0, 1, 2, 3 \dots T)$ ;

e (t) = Summe aller Erlöse, die im Jahr t anfallen;

k (t) = Summe aller Kosten, die im Jahr t anfallen;

i = Kalkulationszinssatz;

q = 1 + i;

**Beispiel:** (Fortsetzung)

Periode	0	1	2	3	4	5
Kapitalwert Annuitätenfaktor	- 10 000 -	- 5 909 1,1000	- 950 0,5762	3 558 0,4021	6 290 0,3155	5 669 0,2638
Annuität	_	<b>-6500</b>	-548	1 431	1 984	1 495

Im Beispiel sind die Annuitäten in Abhängigkeit von der Laufzeit der Investition angegeben. Die Annuität mit dem höchsten Wert wird als optimale Annuität, die zugehörige Nutzungsdauer wird als wirtschaftliche Nutzungsdauer bezeichnet (vgl. Kapitel A1-3.2.1). Im Beispiel wird die optimale Annuität von 1984 DM in der vierten Periode erreicht. Die wirtschaftliche Nutzungsdauer der Investition beträgt somit vier Jahre.

Sofern die in Kapitel A1-3.1.1 genannten Bedingungen für die Nutzung des Kapitalwerts zur Investitionsentscheidung erfüllt sind, ist eine Investition vorteilhaft, wenn die Annuität positive Werte annimmt.

# A1-3.2 Wirtschaftlichkeit von Ersatzinvestitionen bei bekannten Kosten und Erlösen (Fall 2 und Fall 3)

#### A1-3.2.1 Annuitätenmethode

Mit einem Kostenvergleich auf der Basis von Annuitäten läßt sich die Wirtschaftlichkeit von Ersatzinvestitionen beurteilen. Soll eine Altanlage nach Ablauf ihrer technischen Nutzungsdauer ersetzt werden, so sind die in Frage kommenden Ersatzanlagen einander gegenüberzustellen. Kosten, die bei den zu vergleichenden Anlagen in gleicher Höhe und zeitlicher Verteilung anfallen, brauchen nicht berücksichtigt zu werden. Wird beispielsweise mit den zu vergleichenden Anlagen das gleiche Produkt in gleicher Menge hergestellt, brauchen die Erlöse aus dem Produktverkauf nicht berücksichtigt zu werden. Dies ist bei zu ersetzenden Teilanlagen, die Glied einer Prozeßkette sind, von besonderem Vorteil, da der Erlös, der beispielsweise durch die Herstellung eines Zwischenproduktes entsteht, oft nur ungenau abgeschätzt werden kann. Fällt jedoch bei einer der Anlagen im Gegensatz zu den anderen Vergleichsanlagen anstelle eines Abfalls ein verkaufsfähiges Nebenprodukt an, so sind diese Erlöse in die Berechnung einzubeziehen.

Aus den Barwerten der zu berücksichtigenden Zahlungen (Investition, laufende Zahlungen, Restwert) wird analog Gleichung (1) für eine gewählte Laufzeit der Kapitalwert ermittelt. Die Annuität wird analog Gleichung (2) aus dem Annuitätenfaktor und dem ermittelten Kapitalwert der zu berücksichtigenden Zahlungen ermittelt. Da die Laufzeit der Investition in die Bestimmung der Annuität eingeht, lassen sich auch Anlagen mit unterschiedlicher Nutzungsdauer vergleichen. Bei der Investitionsentscheidung werden die optimalen Annuitäten (vgl. Kapitel A1-3.1.3) der zur Auswahl stehenden Anlagen verglichen. Die Altanlage wird durch diejenige Neuanlage mit der höchsten optimalen Annuität ersetzt.

Häufig stellt sich die Frage, ob eine bereits abgeschriebene aber noch funktionstüchtige Altanlage bereits vor Ablauf ihrer technischen Nutzungsdauer ersetzt werden soll, da mit zunehmendem Alter der Anlage der Wartungs- und Reparaturaufwand steigt. Bei der Untersuchung abfallwirtschaftlicher Fragestellungen können auch die steigenden Entsorgungskosten gegenüber einer abfallarmen Neuanlage eine entscheidende Rolle spielen. Zur Lösung dieser Problemstellung wird mit Hilfe der Annuitätenmethode ein Kostenvergleich zwischen der Altanlage und verschiedenen Ersatzanlagen durchgeführt. Hierbei wird angenommen, daß die Altanlage zum gleichen Zeitpunkt wie die Ersatzalternativen beschafft werden. Ist die optimale Annuität einer Ersatzanlage höher als diejenige der bestehenden Anlage, wird die Altanlage in der Regel sofort ersetzt.

## A1-3.2.2 Optimaler Ersatzzeitpunkt

Manche Unternehmen prüfen darüber hinaus, zu welchem Zeitpunkt eine bereits abgeschriebene, aber noch funktionstüchtige Altanlage vor Ablauf ihrer technischen Nutzungsdauer ersetzt werden soll.

Zunächst wird für die geschätzte Restnutzungsdauer der zu ersetzenden Altanlage die zeitliche Entwicklung der zu berücksichtigenden Zahlungen bestimmt. Nun wird für jede Periode innerhalb der Restnutzungsdauer die optimale Annuität der zu berücksichtigenden Zahlungen der Neuanlage ermittelt und der Summe der Zahlungen der Altanlage gegenübergestellt. Der optimale Zeitpunkt für den Ersatz der Altanlage liegt dann vor, wenn die optimale Annuität der Neuanlage die Summe der Zahlungen der Altanlage erstmals überschreitet.

# A1-3.3 Kostenvergleich bei teilweise unbekannten Kosten (Fall 4)

# A1-3.3.1 Kostenvergleich bei Zusatzinvestitionen

Sind nicht alle Kosten und Erlöse einer Zusatzinvestition bekannt (z. B. Beschaffungskosten, Betriebskosten), so wird gemäß Kapitel A1-3.1.3 für eine gewählte Laufzeit die Annuität aus dem Barwert der bekannten Kosten und Erlöse berechnet. Ist die Annuität der bekannten Zahlungen größer als null, gibt sie die maximal zulässige Annuität der unbekannten Kosten für einen wirtschaftlichen Einsatz der Zusatzinvestition an. Würde die Zusatzinvestition höhere Kosten verursachen, wäre ihr Einsatz nicht wirtschaftlich. Verursacht die Zusatzinvestition die maximal zulässige Annuität der unbekannten Kosten, entspricht die der Annuitätenberechnung zugrunde gelegte Laufzeit der Amortisationszeit der Zusatzinvestition. Ist die Annuität der bekannten Zahlungen hingegen kleiner als null, ist die Zusatzinvestition nicht wirtschaftlich.

# A1-3.3.2 Kostenvergleich bei Ersatzinvestitionen

Sind nicht alle zu berücksichtigenden Kosten einer Ersatzinvestition bekannt, ist ein Kostenvergleich zwischen der zu ersetzenden Teilanlage und der Ersatzinvestition gemäß Kapitel A1-3.2.1 durchzuführen. Ist die Annuität der bekannten Zahlungen der Ersatzinvestition größer als die Annuität der zu berücksichtigenden Zahlungen der zu ersetzenden Teilanlage, ist der Einsatz der Ersatzinvestition wirtschaftlich, sofern die Annuität der unbekannten Kosten der Ersatzinvestition die Differenz zwischen Annuität der Ersatzinvestition und der Annuität der zu ersetzenden Teilanlage nicht überschreitet. Analog Kapitel A1-3.2.2 (optimale Annuität) kann eine Laufzeit bestimmt werden, bei der die für die Ersatzinvestition zur Verfügung stehenden finanziellen Mittel die höchste Annuität aufweisen. Ist die Annuität der bekannten Zahlungen der Ersatzinvestition kleiner als die Annuität der zu berücksichtigenden Zahlungen der zu ersetzenden Altanlage, ist die Ersatzinvestition nicht wirtschaftlich.

# A1-4 Organisatorische Integration und Akzeptanz

Werden Arbeitsschritte durch die Maßnahme behindert oder erschwert, sinkt die Akzeptanz durch die Angestellten. Dies führt in der Regel zu Verschlechterungen der Arbeitszufriedenheit und der Produktqualität. Die Akzeptanz neuer Verfahren bei den Mitarbeitern ist häufig auch dann schlecht, wenn vertraute und bisher bewährte Arbeitsmethoden in Frage gestellt werden. Für die Einführung neuer Verfahren zur Abfallvermeidung und -verwertung sind deshalb begleitende Maßnahmen zur Förderung der innerbetrieblichen Akzeptanz unbedingt erforderlich (z. B. Schulungen, Aufklärung über den Zweck der Verfahrensumstellung).

# A1-5 Zitierte und berücksichtigte Literatur

Niemeyer, G.: Investitionsentscheidungen mit Hilfe der elektronischen Datenverarbeitung. Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1970.

Wöhe, G. et al.: Einführung in die allgemeine Betriebswirtschaftslehre. 16. überarbeitete Auflage, Verlag Franz Vahle, München, 1986.

# Anhang 2: Wirtschaftliche Bewertung der betriebsinternen Rückgewinnung von Salzsäure aus Mischbeizen mittels Elektrolyse (Fallbeispiel)

A2-1	Vermeidungs- und Verwertungspotentiale
A2-2 A2-2.1	Berücksichtigte Kosten
A2-2.2	Beschaffung von Salzsäure
A2-3	Bewertung der Wirtschaftlichkeit
A2-3.1	Wirtschaftlichkeit bei stagnierenden Entsorgungskosten (Szenario 1) 8°
A2-3.2	Wirtschaftlichkeit bei steigenden Entsorgungskosten (Szenario 2)

#### A2-1 Vermeidungs- und Verwertungspotentiale

Im folgenden wird am Beispiel der Elektrolyse (vgl. Kapitel 4.2.2.2) die Wirtschaftlichkeit von innerbetrieblichen Maßnahmen zur Salzsäurerückgewinnung aus Altbeizen untersucht. Hierbei wird von folgenden Voraussetzungen ausgegangen (Angaben in kg pro Tonne verzinkte Ware):

- 1. Die bisher entsorgte Mischbeize von ca. 42 kg/t wird mit einer Elektrolyseanlage vollständig zu Salzsäure und Hartzink aufbereitet. Die zurückgewonnene Salzsäure wird in den Beizprozeß zurückgeführt.
- 2. Die Einsparung von Salzsäure durch die Rückführung der aufbereiteten Altbeize in den Beizprozeß liegt bei 21 kg/t verzinkte Ware. Verluste durch verdunstende Salzsäure, die durch Frischsäure ausgeglichen wird, werden in der Rechnung nicht berücksichtigt.
- Durch den Einsatz der Elektrolyseanlage sinkt der Frischwasserverbrauch zum Ansetzen der Beizbäder. Analog Punkt 2 müssen nur noch die Verdunstungsverluste ersetzt werden. Einsparungen aus dem reduzierten Wasserverbrauch werden in der Rechnung nicht berücksichtigt.
- 4. Bei der Elektrolyse von Mischbeize entsteht neben Salzsäure metallisches Eisen und Zink. Legt man die Analysewerte der Mischbeize zugrunde (Dichte: 1,35 g/cm³; Fe-Gehalt: 110 g/l; Zn-Gehalt: 60 g/l), ergibt sich bei einem Altbeizeaufkommen von 42 kg/t ein Metallanfall von 5,3 kg/t (Fe: 65%; Zn: 35%). Dieses Metallgemisch ist prinzipiell verwertbar. Da die Art der Verwertung noch nicht bekannt ist, werden bei der Wirtschaftlichkeitsrechnung keine Erlöse aus dem Verkauf der Metallfraktion berücksichtigt.

#### A2-2 Berücksichtigte Kosten

# A2-2.1 Entsorgung von Mischbeizen

Die Kosten zur Entsorgung von Mischbeize haben sich in den vergangenen Jahren für den untersuchten Betrieb deutlich erhöht. Tabelle A2-1 zeigt die Entwicklung der letzten vier Jahre. Die Steigerung der Entsorgungskosten (inkl. Transport) in diesem Zeitraum liegt bei einem Faktor von 2,3. Dies entspricht einer realen Steigerungrate von über 30% p.a.

Jahr	1989	1990	1991	1992
Entsorgungskosten	175 DM/t	301 DM/t	301 DM/t	400 DM/t
Steigerung, nominal	72%	0%	33%	
Inflationsrate	3,0%	4,0%	4,0% (geschätzt)	
Steigerung, real	69%	<b>-4%</b>	29%	

Tab. A2-1: Entwicklung der Entsorgungskosten (inkl. Transport) für den untersuchten Betrieb in DM/t

Eine Befragung von Entsorgungsunternehmen in Baden-Württemberg ergab für 1992 weit höhere Entsorgungspreise von über 600 DM/t. Die Transportkosten werden innerhalb von Baden-Württemberg mit rund 125 DM/m³ (90 bis 95 DM/t) angegeben.

Derzeit ist nur schwer abzuschätzen, ob die Entsorgungskosten für Altbeizen aus Feuerverzinkereien ein stabiles Niveau erreicht haben oder ob wegen steigender technischer Anforderungen an die Entsorgung (z. B. TA Abfall) oder wegen knapper Entsorgungskapazitäten in den nächsten Jahren mit weiteren, deutlichen Steigerungen zu rechnen ist. Aus diesem Grund wird die Wirtschaftlichkeitsrechnung für zwei Szenarien durchgeführt:

Szenario 1: Die Entsorgungskosten (inkl. Transport) des untersuchten Betriebs stagnieren auf heutigem Niveau (400 DM/t; 1992) und steigen im Betrachtungszeitraum (10 Jahre) nicht an.

Szenario 2: Die Entsorgungskosten (inkl. Transport) des untersuchten Betriebs steigen mit einem jährlichen Prozentsatz von real 10% an. Dies entspricht einer realen Steigerung um den Faktor 2,6 in 10 Jahren.

Bei den Entsorgungskosten ist die Abfallabgabe des Landes Baden-Württemberg zu berücksichtigen. Altbeizen fallen unter die Kategorie III des Landes-Abfallabgabengesetzes. Danach sind bis zum Jahr 1992 150 DM/t, ab 1993 300 DM/t zu entrichten. Eine weitere Steigerung der Abfallabgabe wird für den Betrachtungszeitraum der Wirtschaftlichkeitsrechnung (10 Jahre) nicht angenommen.

### A2-2.2 Beschaffung von Salzsäure

Die Kosten für die Beschaffung technischer Salzsäure sind in den vergangenen Jahren für den untersuchten Betrieb nicht gestiegen. Die Kosten belaufen sich derzeit auf 215 DM/t. Für die Wirtschaftlichkeitsrechnung wird davon ausgegangen, daß ein realer Preisanstieg für technische Salzsäure im Betrachtungszeitraum (10 Jahre) nicht erfolgt.

### A2-3 Bewertung der Wirtschaftlichkeit

Die Höhe der Beschaffungs- und Betriebskosten von Elektrolyseanlagen zur innerbetrieblichen Altbeizeaufbereitung ist derzeit nicht bekannt. Bei der wirtschaftlichen Bewertung der betriebsinternen Aufbereitung der Altbeize durch Elektrolyse wird deshalb entsprechend Kapitel A1-3.3.1 verfahren (Zusatzinvestition bei teilweise unbekannten Kosten, Fall 4). Bei dem Kostenvergleich werden die in Kapitel A2-1 dargelegten Annahmen (z. B. Vermeidungspotential) und die in Kapitel A2-2 angegebenen Kosten für die Szenarien 1 und 2 berücksichtigt. Da die Nutzungsdauer der Investition ebenfalls nicht bekannt ist, wird der Kostenvergleich für unterschiedliche Nutzungsdauern (1 bis 10 Jahre) durchgeführt. Als Zeitpunkt der Investition wird das Jahr 1991 angenommen. Der Betriebsbeginn erfolgt im Fallbeispiel zu Anfang des Jahres 1992. Da die Zinsentwicklung Schwankungen unterworfen ist, wird die Rechnung für zwei Kalkulationszinssätze durchgeführt (3 und 9 % p. a. real).

#### A2-3.1 Wirtschaftlichkeit bei stagnierenden Entsorgungskosten (Szenario 1)

In Abbildung A2-1 ist das Ergebnis des Kostenvergleichs als Annuität bezogen auf die aufzubereitende Altbeizemenge für den Fall dargestellt, daß die Entsorgungskosten real stagnieren (Szenario 1). Es zeigt sich ein mit der Laufzeit der Investition steigender Verlauf der Annuität. Die Abhängigkeit der Annuität vom gewählten Kalkulationszinssatz ist relativ gering. Da es sich bei der Elektrolyseanlage um eine Zusatzinvestition handelt, ist die Laufzeit gleichbedeutend mit der Amortisationsdauer, sofern die angegebene Annuität für die Beschaffung und den Betrieb der Anlage voll ausgeschöpft wird. Wird beispielsweise eine Amortisationszeit von 3 Jahren angestrebt, so darf die Annuität der Beschaffungs- und Betriebskosten der Elektrolyseanlage ca. 755 DM/t Altbeize nicht übersteigen. Bei einer Amortisationszeit von 5 Jahren liegt die zulässige Annuität bei ca. 775 DM/t Altbeize.

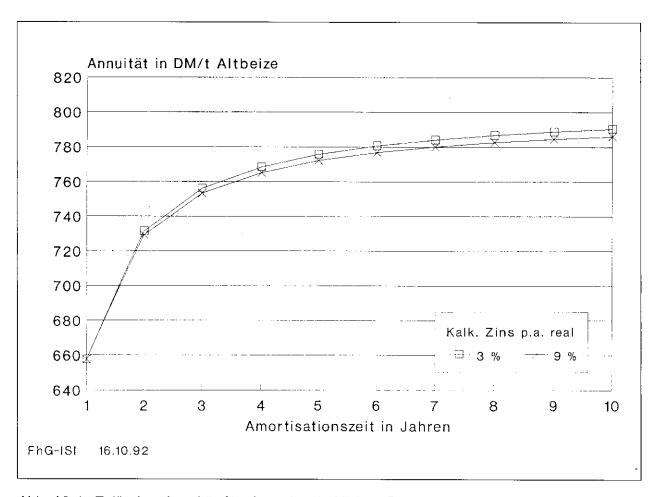


Abb. A2-1: Zulässige Annuität für den wirtschaftlichen Betrieb einer Elektrolyseanlage zur innerbetrieblichen Altbeize-Aufbereitung, bezogen auf die Altbeizemenge (Szenario 1)

# A2-3.2 Wirtschaftlichkeit bei steigenden Entsorgungskosten (Szenario 2)

Analog zu Kapitel A2-3.1 ist in Abbildung A2-2 das Ergebnis des Kostenvergleichs unter der Annahme einer Steigerung der Entsorgungskosten von 10% p.a. real dargestellt (Szenario 2). Auch für diesen Fall ist der Einfluß der Höhe des Kalkulationszinssatzes zu vernachlässigen. Bei einer Amortisationszeit von beispielsweise 5 Jahren können rund 905 DM/t Altbeize zu Beschaffung und Betrieb einer Elektrolyseanlage aufgewendet werden.

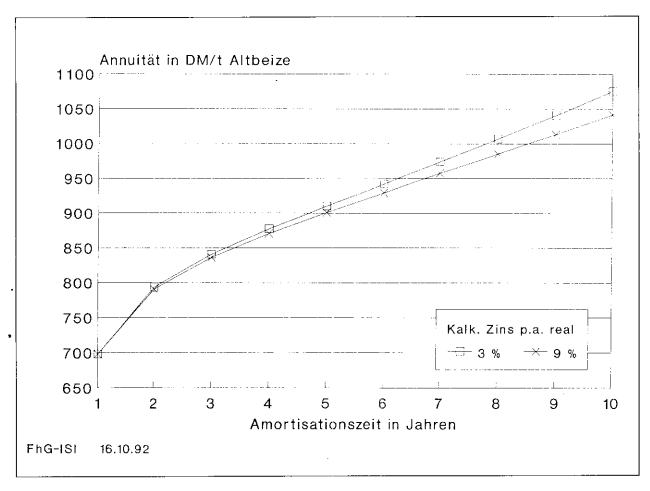


Abb. A2-2: Zulässige Annuität für den wirtschaftlichen Betrieb einer Elektrolyseanlage zur innerbetrieblichen Altbeize-Aufbereitung, bezogen auf die Altbeizemenge (Szenario 2)

