ABAG
Die Abfallberatungsagentur

Projektbericht

Rückgewinnung von Zink aus zinkhaltigen Abfällen der Feuerverzinkungsindustrie
- Ökologische und ökonomische Bewertung

im Auftrag der
ABAG-Abfallberatungsagentur
Baden-Württemberg
Stauferstr. 15
70736 Fellbach

Projektträger
Goldschmidt Industriechemikalien GmbH
Mülheimer Str. 16 - 22
68219 Mannheim

Projektbegleiter
Fraunhofer Institut für
Systemtechnik und Innovationsforschung
Breslauer Str. 48
76139 Karlsruhe

April 1998

Erarbeitung:
Dominik Toussaint, Uwe Rotter
Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung

Für die kooperative Mitwirkung an diesem Projekt bedankt sich die ABAG bei allen Beteiligten des Hauses Goldschmidt Industriechemikalien GmbH, insbesondere bei den Herrn Dr. Fauth und Bogar.

Die Durchführung dieses Modellprojekts sowie die wissenschaftliche Begleitung wurde mit Mitteln der Sonderabfallabgabe des Landes Baden-Württemberg unterstützt.

Herausgeber:
ABAG-Abfallberatungsagentur
Geschäftsbereich der
SAA-Sonderabfallagentur Baden-Württemberg GmbH
Stauferstr. 15
70736 Fellbach
Tel.: 0711 / 95 19 11 - 0
Fax: 0711 / 95 19 11 - 20
E-Mail: abag@saa.de

Projektleitung:
Dipl.-Ing. Bernhard Göpfert

April 1998

Gedruckt auf: weiß mattgestrichen Offset chlorfrei gebleicht (Umschlag)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis 2

Abbildungsverzeichnis 4

Tabellenverzeichnis 5

Kurzfassung 7

1. Entstehung und Stand der Verwertung zinkhaltiger Abfälle aus der Feuerverzinkungsindustrie 9

1.1 Altbeizen - zinkhaltig 10

1.2 Salmiakschlacke 13

1.3 Zinkasche (Zinkbadabschöpfung) 14

1.4 Verbrauchte Flußmittellösung (Altfluxe) 15

1.5 Zinkhaltige Filterstäube 16

2. Weiterentwicklung des Stands der Technik durch das Projekt 17

3. Kurzdarstellung der Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH 18

4. Bestehende Verfahren der Abfallverwertung bei der Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH 19

4.1 Verwertete Abfallarten 19

4.2 Altfluxaufbereitung 21

4.3 Neufluxproduktion ($ZnCl_2/NH_4Cl$) 22

4.4 $ZnCl_2$-Produktion 24

4.5 Bisherige Behandlung der Abfallschlämme 27

4.5.1 Rotschlamm 27

4.5.2 Schwarzschlamm 29

5. Neues Verfahren zur weitergehenden $ZnCl_2$-Rückgewinnung aus Abfallschlämmen **31**

5.1 Vorversuche 33
5.1.1 Versuchsablauf 33
5.1.2 Versuchsergebnisse 33

5.2 Betrieb der neuen Membran-Kammerfilterpresse 34
5.2.1 Technische Daten und vorbereitende Arbeiten 34
5.2.2 Optimierung des Betriebs 35

6. Verfahrensvergleich **40**

6.1 Verfahrenstechnischer Vergleich 40

6.2 Vergleich der Stoffströme 41

6.3 Vergleich des Energieverbrauchs 42

7. Ökonomische Auswirkungen für die Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH **45**

8. Auswirkungen auf die Feuerverzinkungsindustrie **47**

Literatur **48**

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4-1:	Schematische Darstellung der Altfluxverwertung (Mengenangaben siehe Tabelle 4-4)	22
Abbildung 4-2:	Schematische Darstellung der $ZnCl_2/NH_4Cl$-Produktion (Mengenangaben siehe Tabelle 4-4)	23
Abbildung 4-3	Schematische Darstellung der $ZnCl_2$-Produktion (Mengenangaben siehe Tabelle 4-4)	25
Abbildung 4-4:	Herkunft der Abfallschlämme	28
Abbildung 4-5:	Bisherige Rotschlammbehandlung mit Vakuumtrommelfilter	29
Abbildung 4-6:	Bisherige Schwarzschlammbehandlung	30
Abbildung 5-1:	Schematische Darstellung der neuen Schlammbehandlung	32
Abbildung 5-2:	Membran-Kammerfilterpresse und Peripherie im eingebauten Zustand	36
Abbildung 5-3:	Membran-Kammerfilterpresse mit betrieblicher Umgebung	37

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Gegenüberstellung des alten und des neuen Verfahrens zur Schlammbehandlung der Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH	8
Tabelle 1-1:	Zinkhaltige Abfälle/Abfälle aus Feuerverzinkereien, Verwertung und Beseitigung (nach Toussaint/Sordo 1993 und Fichtner 1994)	10
Tabelle 1-2:	Definition der Zusammensetzung von Altbeizen aus Feuerverzinkereien (LAI 1996)	11
Tabelle 1-3:	Beispielhafte Gehalte maßgebender Elemente aus Salmiakschlacken (Bogar 1996)	13
Tabelle 1-4:	Durchschnittliche Gehalte maßgebender Elemente aus Zinkaschen (Marberg 1996)	14
Tabelle 1-5:	Beispielhafte Zusammensetzung von Altfluxen, die ca. 2 Jahre in der Produktion waren (Bogar 1994)	15
Tabelle 1-6:	Wesentliche Bestandteile der Emissionen beim Einsatz konventioneller Flußmittel (Marberg 1996)	16
Tabelle 4-1:	Wesentliche Bestandteile und Verarbeitungsmengen der verschiedenen zinkhaltigen Abfallarten (Bogar 1996)	19
Tabelle 4-2:	Annahmekriterien der verschiedenen Abfallarten	20
Tabelle 4-3:	Zuordnung der Abfallarten zu den verschiedenen Verwertungsverfahren	21

Tabelle 4-4:	Massenströme der Verwertungsverfahren mit alter Schlamm-behandlung in t/a (Bogar 1996)	26
Tabelle 4-5:	Mittlere Zusammensetzung der Rotschlämme (nach Vakuumtrommelfilter)	27
Tabelle 4-6:	Mittlere Zusammensetzung des Schwarzschlammes (nach Waschschnecke)	30
Tabelle 5-1:	Prozeßablauf der Vorversuche	33
Tabelle 5-2:	Automatisierter Programmablauf der Kammerfilterpresse	39
Tabelle 6-1:	Verfahrenstechnischer Vergleich der Schlammbehandlungs-verfahren	40
Tabelle 6-2:	Vergleich der Stoffströme der alten und neuen Schlamm-behandlung (t/a)	42
Tabelle 6-3:	Energiebedarf der Rotschlammbehandlung (NH_4-haltig und NH_4-frei)	43
Tabelle 7-1:	Auswirkungen auf die Kostensituation der Th.Goldschmidt Industriechemikalien GmbH	45

Kurzfassung

Die Abfallberatungsagentur Baden-Württemberg (ABAG) fördert ein Projekt zur großtechnischen Umsetzung eines Verfahrens zur weitergehenden Rückgewinnung von Zink aus zinkhaltigen Abfällen der Feuerverzinkungsindustrie. Schon seit vielen Jahren nimmt die Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH Verzinkungsabfälle entgegen und deckt hieraus einen Teil ihres Rohstoffbedarfs. Hierbei handelt es sich im allgemeinen um feste (Schlacken, Aschen, Spritzzink, Filterstäube) und flüssige Abfälle (Altfluxe, zinkhaltige Abbeizen). Die Aufarbeitung der Abfälle zu reinem Zinkchlorid oder zu Zink-Ammonium-Chlorid-Mischungen führt wegen der Entfernung der in den Abfällen enthaltenen Begleitstoffe (vor allem Eisen, Mangan, organische Verbindungen) zu Abfallschlämmen, in denen die störenden Begleitstoffe aufkonzentriert sind. In der flüssigen Phase der Schlämme sind noch größere Mengen der Wertstoffe Zink- und teilweise Ammoniumchlorid enthalten, die derzeit nur zum Teil zurückgewonnen werden. Nach der Entwässerung der schwer filtrierbaren Abfallschlämme mit einem Trommelfilter werden die im Schlamm verbliebenen löslichen Zinksalze durch Zugabe von Kalk als Hydroxide gebunden. Das zu deponierende Schlammaufkommen beläuft sich bei dieser Verfahrensweise auf rund 6.600 t/a. Das Deponieverhalten ist wegen der relativ hohen eluierbaren Zink- und Ammoniummengen und der relativ niedrigen Scherfestigkeit der entwässerten Schlämme nicht zufriedenstellend. Ebenso ist aus ökologischer Sicht der Zink-Rückgewinnungsgrad unbefriedigend.

Mit dem Projekt wird das Ziel verfolgt, die im Schlammwasser enthaltenen löslichen Zinksalze weitestgehend zurückzugewinnen und einen zink- und ammoniumarmen Abfallschlamm zu erzeugen. Hierzu werden die Schlämme in einer speziell entwickelten Filterpresse mit Wasser ausgewaschen. Die Wertstoffe Zinkchlorid und Ammoniumchlorid reichern sich in der Waschflüssigkeit an und werden in die Produktion zurückgeführt. Die trotz sorgfältiger Wäsche in geringem Umfang im Schlamm verbliebenen Zinkreste werden anschließend in der Filterpresse durch Zugabe einer Soda-Lösung immobilisiert. Anschließend wird der Schlamm entwässert. Innovativ ist bei diesem neuen Verfahren der Schlammbehandlung vor allem die gleichzeitige Nutzung der Filterpresse als hocheffiziente Waschcinrichtung und als Fällungsreaktor.

Die Stoffflüsse der Verfahren der Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH, die zu den zinkhaltigen Abfallschlämmen führen, werden bilanziert. Hierbei erfolgt auch eine Beschreibung der Herkunft und der Zusammensetzung der verarbeiteten zinkhaltigen Abfälle aus der Feuerverzinkungsindustrie. Ebenso wird die bestehende Trommelfilter-Anlage hinsichtlich des Stoffdurchsatzes und des Energieverbrauchs analysiert. Die erhobenen Daten dienen als Vergleichsmaßstab für das Abfallvermeidungspotential der neuen Schlammbehandlungsanlage. Das Herzstück der neuen Anlage, die Membran-Kammerfilterpresse, wurde im Juni 1997 in Betrieb genommen. Während der Einfahrphase wurde der Ablauf der Schlammbehandlung optimiert und automatisiert. Mittlerweile sind der Betrieb der Presse störungsarm und die erzeugten Schlammqualitäten stabil. Wichtige Daten des Verfahrensvergleichs sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Gegenüberstellung des alten und des neuen Verfahrens zur Schlammbehandlung der Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH

	Trommelfilter - alt	Filterpresse - neu	Verbesserung
zinkhaltige Schlämme (Input)	17.350 t/a	17.350 t/a	
Zinkrückgewinnung absolut	2.121 t/a	2.580 t/a	+ 21,6 %
Zinkrückgewinnungsgrad	77,3 %	94,0 %	+ 16,7 %-Pkt.
Schlammenge zur Deponie	6.600 t/a	2.189 t/a	- 67 %
Trockensubstanz-Gehalt	35 %	60 %	+ 25 %-Pkt.
Zink-Eluatwerte im Schlamm	6 mg /l	0,2mg /l	- 97 %
Flügelscherfestigkeit	17 kN/m^2	> 75 kN/m^2	+ 4,5-fach
Energieverbrauch	1.579 kWh/d	289 kWh/d	- 82 %

Die Daten zeigen sehr deutlich, daß der ökologische Vorteil des neuen Verfahrens nicht nur darin liegt, daß gegenüber dem ursprünglichen Zustand erheblich mehr Zink zurückgewonnen werden kann. Durch die verringerte Schlammenge wird in großem Umfang Deponieraum geschont und die Deponieeigenschaften des Schlamms (Eluatwerte, Festigkeit) sind deutlich verbessert. Auch der Energieverbrauch des neuen Verfahrens fällt bedeutend niedriger aus. Da das zurückgewonnene Zink überwiegend zur Herstellung von Chemikalien für Verzinkereien genutzt wird, wird mit der neuen Filterpresse ein beachtlicher Beitrag zur Schließung der Stoffkreisläufe in der Feuerverzinkungsindustrie und zur Ressourcenschonung geleistet.

Das reduzierte Schlammaufkommen, die zurückgewonnene Zinkmenge, eingesparte Betriebsmittel und der erheblich reduzierte Energiebedarf des neuen Verfahrens führen insgesamt zu Kosteneinsparungen in Höhe von ca. 650.000 DM/a. Die Investitionen in Höhe von 2,2 Mio DM amortisieren sich innerhalb von 3,5 Jahren.

1. Entstehung und Stand der Verwertung zinkhaltiger Abfälle aus der Feuerverzinkungsindustrie

Im Betriebsablauf einer Feuerverzinkerei fallen eine Reihe zinkhaltiger Abfälle an. Die folgende Darstellung beschränkt sich auf diejenigen Abfallarten, die von der Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH verarbeitet werden können. Tabelle 1-1 zeigt neben einem Überblick über die Abfallarten und deren üblichen Verwertungswegen die jeweiligen Abfallschlüssel nach dem LAGA-Abfallartenkatalog und dem Europäischen Abfallkatalog (EAK) bzw. European Waste Catalogue (EWC). Ebenso ist der empfohlene Beseitigungweg nach der TA Abfall angegeben.

Seit dem 07. Oktober 1996 ist neben dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) auch ein Teil des sogenannten "untergesetzlichen Regelwerks" in Kraft. In der Verordnung zur Einführung des EAK (EAKV) sind Abfallschlüssel, -bezeichnung und Übergangsregelungen aufgeführt. Die EAK-Schlüssel müssen ab dem 01.01.1999 verwendet werden. Das Gefährdungspotential eines Abfalls entscheidet darüber, ob der jeweilige Abfall besonders überwachungsbedürftig, überwachungsbedürftig oder nicht überwachungsbedürftig ist.

Alle in Tabelle 1-1 aufgeführten Abfallarten waren nach der AbfBestV (Abfallbestimmungsverordnung) vom 03. April 1990 besonders überwachungsbedürftig. Die AbfBestV trat jedoch am 07. Oktober 1996 außer Kraft und ist nun durch die BestbüAbfV (Bestimmungsverordnung besonders überwachungsbedürftige Abfälle) und die BestüVAbfV (Bestimmungsverordnung überwachungsbedürftige Abfälle zur Verwertung) ersetzt. Trotzdem bleiben entsprechend der Übergangsbestimmung nach § 3 BestbüAbfV alle Abfälle, die in der AbfBestV vom April 1990 genannt sind, bis zum 31.12.1998 besonders überwachungsbedürftig. Man unterscheidet dabei nicht zwischen besonders überwachungsbedürftigen Abfällen zur Verwertung und besonders überwachungsbedürftigen Abfällen zur Beseitigung.

Mit Hilfe des Umstellungskatalogs der LAGA wurde versucht, die LAGA-Abfallarten einem EWC-Code zuzuordnen (vgl. Tabelle 1-1). Auch nach der Umschlüsselung bleiben die Abfallarten gemäß der BestbüAbfV besonders überwachungsbedürftig.

Nicht nur in Baden-Württemberg, sondern auch in den anderen Bundesländern ist die Verwertungsquote der Abfälle aus Feuerverzinkereien hoch. Vor allem Abfallarten mit hohen Zinkanteilen (z.B. Hartzink, Zinkbadabschöpfung) werden praktisch vollständig als Sekundärrohstoffe genutzt. Gleiches gilt für zinkhaltige Altbeizen und Filterstäube. In der Vergangenheit bereitete die Entsorgung der Altfluxe und vor allem der mit Zink verunreinigten Eisenbeizen Probleme. Für beide Abfallarten sind mittlerweile jedoch hochwertige Verwertungsverfahren verfügbar (vgl. Abschnitte 1.1 und 1.4). In den folgenden Abschnitten wird im Einzelnen auf die Entstehung, die Zusammensetzung und die Verwertungs- bzw. Beseitigungsmöglichkeiten der in Tabelle 1-1 genannten Abfallarten eingegangen.

Tabelle 1-1: Zinkhaltige Abfälle/Abfälle aus Feuerverzinkereien, Verwertung und Beseitigung (nach Toussaint/Sordo 1993 und Fichtner 1994)

Abfall	Inhaltsstoffe	Verwertung	LAGA-Abfallschlüssel, (EWC-Code)	Entsorgungshinweis nach TA Abfall
Altbeizen, zinkreich	– Zinkchlorid – Eisenchlorid – freie Salzsäure – Beizinhibitoren – verschleppte Öle/Fette – Legierungsbestandteile des Verzinkungsgutes – AOX oder Schwermetalle aus HCl-Produktion	– Gewinnung von $ZnCl_2$ – Elektrolyse – Pigmentgewinnung – Fällungsmittel – Neutralisationsmittel – Emulsionsspaltung	521 02 (11 01 05)	CPB
Misch-Altbeizen	– wie oben, aber weniger Zink	– Neutralisationsmittel – Fällungsmittel – Emulsionsspaltung – Solvent-Extraktion [1] – Elektrolyse [2]	521 02 (11 01 05)	CPB
Salmiakschlacke	– Zink – Zinkoxid – Zinkchlorid – Ammoniumchlorid	– Aufarbeitung durch Flußmittelhersteller	353 09 (10 05 02)	SAD
Zinkasche (Zinkbadabschöpfung)	– Zink – Zinkoxid – Zinkchlorid – Ammoniumchlorid	– Aufarbeitung durch Flußmittelhersteller	353 09 (10 05 02)	SAD
Altfluxe	– Zinkchlorid – Ammoniumchlorid – Kaliumchlorid – Eisenchlorid – freie Salzsäure	– Aufarbeitung durch Flußmittelhersteller – Innerbetriebliche Regenerierung	527 16 (11 01 04)	CPB
Filterstaub	– Zinkchlorid – Ammoniumchlorid – Kaliumchlorid – verschleppte Öle/Fette – Dioxine	– Aufarbeitung durch Flußmittelhersteller	515 40 (10 05 05)	SAD UTD

1) Großtechnischer Einsatz dieser Verfahren seit 1997
2) Piloterprobung im Betriebsmaßstab seit 1996

1.1 Altbeizen - zinkhaltig

Voraussetzung für eine hochwertige Verzinkung ist eine metallisch reine Werkstückoberfläche. In den Verzinkungsprozeß ist deshalb ein Beizschritt integriert. Als Beizmittel wird Salzsäure (HCl-Konzentration 14 bis 16 Gew.-%) verwendet. Das Beizen dient dazu, die aus verschiedenen Eisenoxiden bestehenden Rost- und Zunderschichten zu entfernen.

Zink kann auf verschiedenen Wegen in die Beizlösungen gelangen. Die Gestelle, an denen das Verzinkungsgut befestigt ist, und andere Hilfsmittel werden beim Verzinken mit den Werkstücken in das Zinkbad getaucht und erhalten deshalb eine zunehmende Zinkschicht. Ein Teil dieser Zinkschicht wird beim Beizen der nächsten Charge in der Beize gelöst, da die Gestelle nicht nach jedem Verzinkungsvorgang entzinkt werden. Auch durch das gezielte Entfernen der Zinkauflage fehlverzinkter Teile oder der Gestelle gelangt Zink in die entsprechende Beizlösung. Die Zusammensetzung der in den Feuerverzinkereien anfallenden Altbeizen hängt in starkem Maße von der Vorgehensweise beim Beizen verzinkter Teile ab. Werden die schon verzinkten Teile im selben Beizbad behandelt wie die zu entrostenden Werkstücke, entstehen **Mischbeizen**, die neben Eisen merkliche Zinkanteile enthalten (vgl. Tabelle 1-2).

Bei der sogenannten getrennten Säurewirtschaft wird für das Ablösen der Zinkschichten ein separates Beizbad verwendet. Somit enthalten die Beizbäder für die zu entrostenden Werkstücke vorrangig Eisen, das aus den entfernten Eisenoxiden stammt. Sie werden daher als **Eisenbeizen** bezeichnet. Das seperate Beizbad, das ausschließlich dem Entzinken dient, reichert sich dagegen vorrangig mit Zink an und wird daher **Zinkbeize** genannt. Mitunter werden durch den Zinkeintrag über die Gestelle trotz getrennter Säurewirtschaft in der Eisenbeize Zinkgehalte erzielt, die so hoch sind, daß die Beize im Hinblick auf ihre Verwertung als Mischbeize einzustufen ist.

Tabelle 1-2: Definition der Zusammensetzung von Altbeizen aus Feuerverzinkereien (LAI 1996)

	Eisenbeizen	Mischbeizen	Zinkbeizen
Zink	< 5 g/l [1)]	5 - 80 g/l	> 130 g/l
Eisen	> 100 g/l	> 80 g/l	< 12,5 % des Zinkgehalts
HCl (freie Restsäure)	< 80 g/l	< 80 g/l	< 80 g/l

1) Viele Entsorger fordern einen Zinkgehalt unter 3 g/l Zink (Marberg 1996)

Entsprechend ihrer unterschiedlichen Stoffkonzentrationen können die drei Altbeizetypen verschiedenen Entsorgungsverfahren zugeführt werden. Schätzungen zufolge fallen in Deutschland jährlich ca. 60 - 70.000 m^3 Altbeizen an (Kerney 1995). Hiervon sind mehr als die Hälfte den Mischbeizen zuzuordnen. Mengenmäßig an zweiter Stelle stehen die Eisenbeizen, während die Zinkbeizen den kleinsten Anteil darstellen (Marberg 1992, Fichtner 1994). Da sich in der Feuerverzinkungsindustrie die getrennte Säurewirtschaft da, wo es möglich ist, mittlerweile weitgehend durchgesetzt hat, ist zu erwarten, daß der Anteil der Mischbeizen in Zukunft kaum weiter sinken wird.

Nachfolgend wird ein knapper Überblick über die aktuelle Entsorgungssituation für zinkhaltige Altbeizen gegeben. Für weitergehende Informationen sei auf die Untersuchungen von Toussaint/Sordo (1993) und Fichtner (1994) verwiesen.

Mischbeizen lassen sich nur zu relativ hohen Kosten entsorgen und stellen daher für Feuerverzinkereien das zentrale Entsorgungsproblem dar. Häufig werden Mischbeizen über chemisch-physikalische Behandlungsanlagen entsorgt. Eine Verwertung als Neutralisationsmittel oder als Hilfsmittel zur Spaltung von Ölemulsionen kann - wie bei den Eisenbeizen - unter ökologischen Gesichtspunkten nicht empfohlen werden[1]. Aufgrund dieser unbefriedigenden Situation bestehen Bemühungen, neue Verwertungsmöglichkeiten für Mischbeizen zu schaffen:

- Seit Anfang 1997 ist in Oberhausen eine Verwertungsanlage für 12.000 t/a Mischbeizen in Betrieb. Das Verfahren beruht auf der Solvent-Extraktion (flüssig-flüssig-Trennung) mit einem speziellen Extraktionsmittel, wobei Störstoffe vorab entfernt werden. Mit diesem Verfahren werden vermarktungsfähige Fe(II)- und $ZnCl_2$-Lösungen gewonnen, die vor allem zur Schlammbehandlung in der Wasserchemie sowie als Sekundärrohstoff zur Herstellung von Pigmenten und hochwertigen Tonträgern (Magnetbänder) eingesetzt werden (Mann 1996). Einen erfolgreichen Betrieb und eine günstige Marktsituation vorausgesetzt, wird möglicherweise eine weitere Anlage im süddeutschen Raum errichtet werden, um auch Altbeizen aus den Nachbarländern (Frankreich, Österreich, Schweiz) wirtschaftlich entsorgen zu können (Biele 1997). Im Rahmen eines EU-Projektes wurden in einer Berliner Großverzinkerei vielversprechende Versuche mit einer dezentralen Anlage zur Solvent-Extraktion durchgeführt. Dieses Verfahren soll in einer anderen Feuerverzinkerei großtechnisch eingesetzt werden (Kerney 1995, 1997).

- Im Rahmen eines Verbundprojektes des BMBF „Stoffkreislaufschließung bei abtragenden Verfahren in Prozeßlösungen" werden großtechnische Versuche zur diskontinuierlichen Membran-Elektrolyse in einer Feuerverzinkerei durchgeführt. Durch den Einsatz dieses Verfahrens möchte man von der getrennten Säurewirtschaft auf Mischbeizen umstellen und

---

1 Die Bewertung unterschiedlicher Verfahren zur Abfallverwertung unter ökologischen Gesichtspunkten kann streng genommen nur unter Berücksichtigung aller mit der Verwertung verbundenen Stoff- und Energieströme und unter Anrechnung von Gutschriften für substituierte Rohstoffe und Energie im Rahmen einer Ökobilanz erfolgen. Die Wertung im Text basiert nicht auf einer Ökobilanz sondern auf der qualitativen Gegenüberstellung der Verwertungsverfahren unter Berücksichtigung von vier wichtigen Kriterien:

- Menge der Abfallinhaltsstoffe, die durch die Verwertung im Stoffkreislauf verbleiben,
- unkontrollierte Freisetzung von schädlichen Abfallinhaltsstoffen in die Umwelt,
- Substitution von Primärrohstoffen,
- Energieaufwand der Verwertungsverfahren.

Bei den beiden erstgenannten Kriterien ist davon auszugehen, daß der Einsatz der Misch- und Eisenbeizen als Neutralisations- oder Fällungsmittel sowie als Hilfsmittel zur Emulsionsspaltung im Vergleich zu den anderen Verwertungsverfahren eher schlecht abschneidet, da zum einen keine Abfallinhaltsstoffe im Nutzungskreislauf verbleiben sondern nach der Anwendung als Abfall zu entsorgen sind und zum anderen schädliche Verunreinigungen der Altbeizen (Chlororganische Verbindungen, Schwermetalle) über das Abwasser in die Umwelt gelangen. Von einer Rohstoffsubstitution, die bei allen anderen Verwertungsverfahren vorliegt kann deshalb nicht gesprochen werden, da für die genannten Anwendungen ohnehin nur Abfallstoffe verschiedener Herkunft eingesetzt werden. Unter Umweltgesichtspunkten ist jedoch der geringe Energiebedarf bei der Verwertung als Neutralisations-, Fällungs- und Emulsionsspaltungsmittel positiv zu werten.

dabei den Zn-Gehalt so niedrig halten, daß die Altbeize kostengünstig als Eisenbeize verwertet werden kann (Külker 1997).

Welchen Platz die beiden oben genannten Verfahren in der Entsorgungspraxis der Feuerverzinkereien zukünftig einnehmen werden, kann derzeit noch nicht abgeschätzt werden. Weitere Verfahren wie die Diffusions- und die Elektrodialyse, die prinzipiell auch für die Verwertung von Mischbeizen geeignet sind, haben sich in der Feuerverzinkungsindustrie als nicht praktikabel erwiesen. Die bei diesen Verfahren eingesetzten Membranen bzw. Austauscherharze sind gegenüber Verunreinigungen, wie sie in der Feuerverzinkungsbranche auftreten können, zu empfindlich (Schmoldt, Disch, Scheyer 1996).

Zinkbeizen lassen sich im allgemeinen gut verwerten. Beispielsweise lassen sich durch Fällungs-, Oxidations- und Zementationsschritte störende Begleitstoffe (Fe, Al, Pb, Cd, Organik) abtrennen, so daß eine reine $ZnCl_2$-Lösung gewonnen werden kann, die als Sekundärrohstoff für die Herstellung von Flußmitteln oder Batterien nutzbar ist. Zinkbeizen lassen sich auch mit Elektrolyseanlagen verwerten. Die dabei entstehenden Zinkschlämme werden in der Regel verhüttet.

1.2 Salmiakschlacke

Bei einer Verfahrensvariante des Stückverzinkens, dem sogenannten „Naßverzinken", befindet sich das Flußmittel, das mit Hilfe von Glycerin aufgeschäumt wird, unmittelbar auf der Zinkschmelze. Insbesondere Rohre und Drähte, aber auch Blechteile werden in einigen Verzinkungsanlagen immer noch nach diesem Verfahren verzinkt. Die Werkstücke werden dabei - naß aus der Beize kommend - direkt durch die Flußmittelschicht in die Zinkschmelze getaucht. Die Vorbehandlung in einer wässrigen Flußmittellösung entfällt.

Beim Naßverzinken bildet sich die sogenannte Salmiakschlacke. Das auf der Zinkschmelze schwimmende, NH_4Cl-haltige Flußmittel reagiert mit Zink und Luftsauerstoff zu einer zinkhaltigen Schlacke mit beträchtlichem NH_4Cl-Gehalt. Wie bei der Zinkasche wird beim Abziehen in unterschiedlichem Umfang metallisches Zink aus der Schmelze miterfaßt. Schlacken mit geringem Gehalt an metallischem Zink können zur Herstellung von Fluxsalzen oder $ZnCl_2$ genutzt werden (vgl. Abschnitt 4). Die Verwertung von Salmiakschlacken mit hohen metallischen Zinkanteilen erfolgt meist in Hüttenbetrieben.

Tabelle 1-3: Beispielhafte Gehalte maßgebender Elemente aus Salmiakschlacken (Bogar 1996)

Zn	NH_4Cl	Fe	Al	Schwermetalle
40 %	20-30 %	1%	1,5 %	100 ppm

1.3 Zinkasche (Zinkbadabschöpfung)

Unter Zinkasche versteht man alle Reaktionsprodukte, die im Zinkbad entstehen und spezifisch leichter als Zink sind (Schmidt/Schulz 1988). Diese Reaktionsprodukte schwimmen daher auf der Oberfläche der Schmelze und müssen vor dem Ein- und Auftauchen der Werkstücke manuell abgezogen werden. Auf diesen Arbeitsgang geht die Bezeichnung dieser Abfallart als „Zinkbadabschöpfung" zurück. Dieser Begriff findet zunehmend Verbreitung, da eine Verwechslung mit anderen zinkhaltigen Aschen vermieden wird.

Die Zinkasche (Zinkbadabschöpfung) entsteht durch Reaktionen des Zinks mit Luftsauerstoff und mit Chloridionen aus dem Flußmittel. Sie enthält daher unterschiedliche Anteile an ZnO und $ZnCl_2$. Hauptbestandteil ist metallisches Zink, das beim Abziehen der Zinkasche miterfaßt wird. Darüber hinaus enthält die Zinkasche auch Oxide und Chloride anderer Bestandteile und Verunreinigungen der Zinkschmelze (überwiegend Pb und Fe). Blei wird als Begleitelement des Einsatzzinks und aus dem Bleisumpf des Kessels eingetragen. Das Eisen wird über die Kesselwandung, die Werkstücke und das verunreinigte Flußmittel eingetragen (Schmidt/Schulz 1988).

Das Maß der Zinkaschebildung hängt von verschiedenen Faktoren ab. Den größten Einfluß hat der Gehalt an Verunreinigungen in der Zinkschmelze, der maßgeblich vom Eintrag an Flußmittelsalzen abhängt. Darüber hinaus spielen auch die Temperatur der Schmelze, die Luftführung über der Schmelze und die Verweildauer der Zinkasche auf dem Zinkbad eine Rolle (Schmidt/Schulz 1988). Tabelle 1-4 zeigt die durchschnittliche Zusammensetzung von Zinkaschen.

Tabelle 1-4: Durchschnittliche Gehalte maßgebender Elemente aus Zinkaschen (Marberg 1996)

Zn	Pb	Cu	Cd	Sn	Cl	Al_2O_3
85 %	1,8 %	0,05 %	0,02 %	0,3 %	2,5 %	0,6 %

Der Anteil von metallischem Zink in der Zinkbadabschöpfung ist sehr hoch. In den Verzinkereien wurde in der Vergangenheit deshalb häufig das metallische Zink von den nichtmetallischen Aschen (Zinkchlorid, Zinkoxid) getrennt. Das metallische Zink wurde in Hüttenbetrieben verwertet, während die feinkörnige Asche, die metallisches Zink nur noch im Prozentbereich enthält, zur Produktion von Zinkchlorid für die Flußmittel- oder Batterieherstellung diente (vgl. Abschnitt 4). Aus wirtschaftlichen Gründen wird diese Trennung der Zinkbadabschöpfung zunehmend nicht mehr in den Verzinkereien, sondern in den Hüttenbetrieben durchgeführt, die die nichtmetallischen Anteile der Aschen zur Verwertung weiterleiten.

1.4 Verbrauchte Flußmittellösung (Altfluxe)

Flußmittelbäder werden durch die Anreicherung mit Eisen und anderen Verunreinigungen mit der Zeit unbrauchbar. Die Standzeit der Flußmittellösungen hängt in hohem Maße von der vorgeschalteten Spültechnik und den Qualitätsanforderungen an die Verzinkung ab, so daß sie von Betrieb zu Betrieb stark variiert. Im allgemeinen werden die Fluxbäder innerbetrieblich aufgefrischt und nach einer Standzeit von 1 bis 2 Jahren ausgetauscht. Verbrauchte Flußmittelbäder sind saure Salzlösungen und enthalten je nach verwendetem Flußmittel Zinkchlorid, Ammoniumchlorid und/oder Kaliumchlorid sowie Salzsäure. Tabelle 1-5 zeigt beispielhaft die Zusammensetzung einer 2 Jahre alten Flußmittellösung.

Bis vor wenigen Jahren gab es praktisch keine Möglichkeit der Verwertung bzw. der Wiederverwendung von Altfluxen. Lediglich vereinzelt wurde eine innerbetriebliche Regenerierung durch das Ausfällen von Eisen durchgeführt. Die Entsorgung bestand in der Regel aus einer chemisch-physikalischen Behandlung mit anschließender Deponierung der entstehenden Schlämme.

Im Jahr 1994 entwickelte die Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH ein Verfahren, bei dem durch die selektive Abtrennung der Störstoffe der verbrauchten Flußmittellösungen gebrauchsfertige Neufluxe hergestellt werden (Toussaint/Rotter 1995). In dieser Anlage werden derzeit ca. 2.000 t Altfluxe pro Jahr verarbeitet (Bogar 1996).

Tabelle 1-5: Beispielhafte Zusammensetzung von Altfluxen, die ca. 2 Jahre in der Produktion waren (Bogar 1994)

Parameter	**Wert**
Salzgehalt, gesamt	300-480 g/l
Flux-Zusammensetzung	50-70 % $ZnCl_2$, 30-50 % NH_4Cl
Salzsäure	< 50 g/l
pH-Wert	< 1
Eisen	60 - 100 g/l, max. 150 g/l
Zink	< 160 g/l
Chrom	< 40 mg/l
Vanadium	< 3 mg/l
Mangan	< 500 mg/l
Cobalt	< 3 mg/l
Nickel	< 25 mg/l
Molybdän	< 8 mg/l
Blei	< 150 mg/l
Cadmium	< 2 mg/l

1.5 Zinkhaltige Filterstäube

Während des Verzinkens reagiert das Flußmittel mit dem schmelzflüssigen Zink. Ein Teil der Reaktionsprodukte wird gasförmig (z.B. HCl, NH_3) oder als Rauchpartikel (z.B. NH_4Cl, $ZnCl_2$) emittiert. Die gasförmig emittierten Stoffe reagieren bei Raumtemperatur überwiegend wieder zu festem NH_4Cl.

Über den Zinkbädern sind Absaugeinrichtungen angebracht, denen überwiegend Gewebefilter, teilweise auch Naßfilter nachgeschaltet sind. Dort werden die emittierten Partikel abgeschieden. Die Zusammensetzung der Emissionen ist von den Flußmittelbestandteilen abhängig. In Tabelle 1-6 ist die Filterstaubzusammensetzung beim Einsatz konventioneller Flußmittel ($NH_4Cl/ZnCl_2$) angegeben.

Tabelle 1-6: Wesentliche Bestandteile der Emissionen beim Einsatz konventioneller Flußmittel (Marberg 1996)

Zn	Cl_2	NH_4^+	Al	Pb	Fe
15 - 40 %	10 - 45 %	2 - 25 %	0,5 - 3 %	0,3 - 1,5 %	0,5 - 1,5 %

Beim Fluxen der Werkstücke in wässrigen Flußmittellösungen (Trockenverzinken) und beim Einstreuverfahren liegen die Staubgehalte in den ungereinigten Abgasen um 100 mg/m^3. Das Naßverzinken verursacht höhere Schadstoffkonzentrationen in den Abgasen.

Aufgrund von Ölen und Fetten, die bei unvollständiger Entfettung der Werkstücke bis in das Zinkbad verschleppt werden, kann der Fettgehalt der Stäube bis zu 10 % betragen (Witzke 1992). Im Rahmen des Dioxin-Minderungsprogrammes Baden-Württemberg 1992 durchgeführte Messungen zeigen, daß die Filterstäube Dioxine enthalten können, die vermutlich im Zinkkessel aus organischen Stoffen und Chlorverbindungen (Flußmittel) entstehen. Bei den untersuchten Feuerverzinkereien lag der Gehalt an Dioxinen zwischen 2.200 und 9.600 ng TE/kg Staub (Hess 1996), andere Messungen ergaben Werte zwischen 5 und 20 ppb entsprechend 5.000 bis 20.000 ng TE/kg (Bogar 1996).

Der Umgang mit dioxinhaltigen Stoffen wird in der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 557 und der Chemikalien-Verbotsverordnung (ChemVerbV) geregelt. Mit Bekanntmachung der ChemVerbV vom 19.07.96 entfällt Anhang V, Nr. 3 der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV), in der bisher Vorschriften zu dioxinhaltigen Stoffen zu finden waren. Die Dioxinbelastung der Filterstäube in o.g. Umfang erlaubt unter Beachtung der vorgeschriebenen Maßnahmen zum Arbeitsschutz eine Verwertung als Sekundärrohstoff zur Flußmittelherstellung ($ZnCl_2$, NH_4Cl). Die Beseitigung von Filterstäuben, die hoch mit Dioxinen belastet sind, erfolgt in der Regel untertage und ist mit den zuständigen Fachbehörden abzustimmen.

2. Weiterentwicklung des Stands der Technik durch das Projekt

Im Bereich des Korrosionsschutzes von Stahlteilen spielt die Feuerverzinkung eine bedeutende Rolle. Allein im Jahr 1995 wurden bundesweit insgesamt 1,6 Mio. t Stahl durch dieses Verfahren verzinkt (Marberg 1997). In Baden-Württemberg entstehen jährlich ca. 6.400 t Abfälle aus Feuerverzinkereien (ABAG 1995), die alle in der Verordnung zur Bestimmung besonders überwachungsbedürftiger Abfälle (BestbüAbfV) enthalten sind. In Folge eines zunehmenden Umweltbewußtseins und wegen der Weiterentwicklung der Abfallgesetzgebung durch das im Oktober 1996 in Kraft getretene Kreislaufwirtschaftsgesetz bestehen trotz stagnierender Beseitigungskosten vermehrt Bemühungen, Abfälle zu vermeiden oder zu verwerten. Ein wichtiges Ziel ist es, den Stoffumsatz in der Produktion effizienter zu gestalten sowie Stoffkreisläufe zu schaffen und zu schließen.

Seit etlichen Jahren nimmt die Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH zinkhaltige Abfälle aus Feuerverzinkereien, die nicht verhüttet werden können, zur Verwertung an. Bei den eingesetzten Verwertungsverfahren wird ein Großteil des Zinks in Form von Zinkchlorid zurückgewonnen und zur Herstellung von Prozeßchemikalien für die Feuerverzinkungsindustrie eingesetzt. Als Abfall verbleiben schwer entwässerbare Eisenhydroxidschlämme, die noch Zinkverbindungen enthalten und auf einer Sonderabfalldeponie abgelagert werden müssen. Mit den abgelagerten Schlämmen gehen dem Wirtschaftskreislauf rund 600 bis 650 t/a Zink verloren.

Ziel des Vorhabens der Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH ist, mit einem neuen Behandlungsverfahren einen Großteil des im Schlamm enthaltenen Zinks zurückzugewinnen und in die Zinkchloridproduktion einzuschleusen. Da das Zinkchlorid im wesentlichen zur Herstellung von Chemikalien für das Feuerverzinken eingesetzt wird, übernimmt die Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH hier die Funktion eines externen Verwertungsbetriebs und leistet damit einen wichtigen Beitrag zur Schließung des Zinkkreislaufs der Verzinkungsindustrie. Gleichzeitig soll durch eine verbesserte Schlammentwässerung und eine vollständigere Immobilisierung des trotz aller Bemühungen im Schlamm verbleibenden Restzinks das Aufkommen und das Umweltgefährdungspotential der abgelagerten Schlämme verringert werden. Kern des neuen Verfahrens ist eine speziell für diesen Anwendungsfall konzipierte Membran-Kammerfilterpresse.

3. Kurzdarstellung der Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH

Die Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH ist Tochter des international tätigen Goldschmidt-Konzerns, dessen Zentrale in Essen angesiedelt ist. Zum Konzern gehören eine Vielzahl eigenständiger Unternehmen (Produktionsstätten und Vertriebsfirmen). Darüber hinaus ist der Goldschmidt-Konzern an einer Reihe weiterer Unternehmen beteiligt. 1996 belief sich die Zahl der Beschäftigten insgesamt auf etwa 6.000 Mitarbeiter, wovon knapp 1.700 auf die Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH selbst entfielen (Th. Goldschmidt AG 1997).

Die Produktpalette der Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH umfaßt eine Vielzahl anorganischer und organischer Chemikalien. Im Werk Mannheim, in dem auch verschiedene zinkhaltige Abfälle aus Feuerverzinkereien zur Verwertung angenommen und als Sekundärrohstoffe in der eigenen Produktion genutzt werden, sind die wesentlichen Aktivitäten des Arbeitsbereichs Industriechemikalien angesiedelt. Folgende Produkte bzw. Produktgruppen werden dort hergestellt:

- Zink- und Kupfersalze,
- Flußmittel für Feuerverzinkereien,
- Salz- und Schwefelsäure,
- Fotochemikalien,
- Gerbstoffe für die Lederindustrie,
- Glasvergütungsprodukte.

Zur Herstellung dieser Produkte wird eine Vielzahl kontinuierlicher und diskontinuierlicher Verfahren aus der chemischen Technik eingesetzt, die im folgenden zusammengestellt sind:

- Waschverfahren,
- Laugungsverfahren,
- Filtrationsverfahren,
- Absorptionsverfahren,
- Selektive Fällungsverfahren,
- Kristallisationen,
- Verbrennungen,
- Zementationen,
- Umsalzungen.

Bei den Produktionsabfällen des Werks Mannheim handelt es sich überwiegend um metallhaltige Schlämme. Hiervon sind 90 % Eisenhydroxid-Schlämme aus der $ZnCl_2$-Produktion. Die restlichen 10 % setzen sich aus anderen Metallhydroxiden, -karbonaten und -sulfiden sowie aus reinen Metallschlämmen zusammen. Alle Abfälle werden auf der betriebseigenen Sonderabfalldeponie entsorgt. Diese Deponie erfüllt die Anforderungen der TA Abfall.

4. Bestehende Verfahren der Abfallverwertung bei der Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH

Wie in Abschnitt 1 erläutert, entstehen in Feuerverzinkereien verschiedene zinkhaltige Abfälle. Teilweise werden diese schon seit langem als Sekundärrohstoffe genutzt. Die Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH setzt zinkhaltige Abfalle in drei hydrometallurgischen Verfahrenslinien ein:

- Altfluxaufbereitung,
- Neufluxproduktion ($ZnCl_2/NH_4Cl$),
- $ZnCl_2$-Herstellung.

Im folgenden werden die hierbei eingesetzten Abfälle kurz charakterisiert und die drei Verfahrenslinien zur Verwertung der zinkhaltigen Abfälle beschrieben. Bei der hydrometallurgischen Verwertung dieser Abfallstoffe werden die enthaltenen Verunreinigungen abgetrennt und konzentrieren sich in Abfallschlämmen auf. Diese enthalten jedoch meist noch beachtliche Mengen an Zink. Diese Zinkmengen gelangen auf die Deponie und gehen dem Wirtschaftskreislauf bisher auf Dauer verloren.

4.1 Verwertete Abfallarten

Die Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH verarbeitet sechs verschiedene zinkhaltige Abfallarten. Ihre Zusammensetzung und die Verarbeitungsmengen können Tabelle 4-1 entnommen werden.

Tabelle 4-1: Wesentliche Bestandteile und Verarbeitungsmengen der verschiedenen zinkhaltigen Abfallarten (Bogar 1996)

	Zn_{ges} [1]	NH_4Cl	Fe	sonstige Bestandteile	Verarbeitungs-mengen
Schlacken [2]	45 %	20-30 %	< 1 %	1,5 % Al, 100 ppm Schwermetalle	3.000 t/a
Aschen	60 %	1,5 %	< 1 %	2 % Pb	5.200 t/a
Filterstäube	25 %	10 %	< 3 %	3 % Fett, 100 ppm Schwermetalle, 5 - 20 ppb Dioxin	1.200 t/a
Zinkbeizen	12,5 %	< 0,2 %	< 4 %	k.A.	14.400 t/a
Mischbeizen	10 %	< 0,4 %	6-8 %	k.A.	800 t/a
Altfluxe	9 %	12 %	< 10 %	500 ppm Schwermetalle	2.000 t/a

1) metallisches und chemisch gebundenes Zink; metallisches Zink höchstens 10 %.
2) Erläuterung im nachfolgenden Text.
k.A. keine Angaben

Unter dem Begriff „Schlacken" versteht man bei der Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH NH_4Cl-reiche Abfallstoffe, die beim Naßverzinken entstehen (Salmiakschlacken).

Um einen reibungslosen Verfahrensablauf zu gewährleisten, müssen die Abfälle bestimmte Spezifikationen erfüllen (vgl. Tabelle 4-2). Abweichungen können in einem gewissen Rahmen toleriert werden. Die resultierenden Mehrkosten werden jedoch an die anliefernden Feuerverzinkereien weitergegeben. Generell dürfen die eingesetzten Abfälle höchstens 10 % metallisches Zink enthalten. Höhere Gehalte würden bei den eingesetzten Verfahren zu H_2-Freisetzungen führen, was aus sicherheitstechnischen Gründen unbedingt zu vermeiden ist (Explosionsgefahr).

Tabelle 4-2: Annahmekriterien der verschiedenen Abfallarten

	$Zn/ZnCl_2$	**NH_4Cl**	**Fe**	**Sonstige**
Schlacken	> 40 Gew.% Zn	unbegrenzt	< 1 Gew.%	< 1,5 Gew.% Aluminium Aussehen: trocken frei von Öl, Fett, Holz u. Papier; frei von Arsen-, Schwefel- und Phosphorwasserstoff
Aschen	> 60 Gew.% Zn	< 1,5 Gew.%	< 1 Gew.%	< 1,5 Gew.% Aluminium < 1,0 Gew.% Erdalkalichloride < 1,0 Gew.% Alkalichloride < 2,0 Gew.% Blei frei von Öl, Fett, Holz u. Papier; frei von Arsen-, Schwefel- und Phosphorwasserstoff
Filterstäube	> 20 Gew.% Zn	unbegrenzt	< 3 Gew.%	< 3,0 Gew.% Aluminium < 0,5 Gew.% Calzium < 7,0 Gew.% Fett frei von Arsen-, Schwefel- und Phosphorwasserstoff
Zinkbeizen	> 12,5 Gew.% Zn	< 0,4 Gew.%	< 4 Gew.%	Verhältnis Zink : Eisen ≥ 5
Mischbeizen	> 10 Gew.% Zn	< 0,4 Gew.%	< 10 Gew.%	Verhältnis Zink : Eisen > 1
Altfluxe	18,5 Gew-% $ZnCl_2$ (240 g/l +/-10 g/l)	12,5 Gew.-% (160 +/-10 g/l)	< 2 Gew.-% (25 g/l)	frei von Schlamm

Nicht alle der genannten Abfallarten können in allen drei Verfahrenslinien verarbeitet werden, da sie teilweise Bestandteile aufweisen, die im Hinblick auf die jeweils hergestellten Produkte unerwünscht sind bzw. eine aufwendigere Verfahrensführung erfordern würden. Dies betrifft vor allem die $ZnCl_2$-Produktion, in der ausschließlich NH_4Cl-arme Abfälle eingesetzt werden. Tabelle 4-3 zeigt im Überblick, welche Abfallarten in welchen der drei Verfahrenslinien verarbeitet werden.

Tabelle 4-3: Zuordnung der Abfallarten zu den verschiedenen Verwertungsverfahren

	Schlacken	Aschen	Filterstäube	Zinkbeizen	Mischbeizen	Altfluxe
Altfluxaufbereitung						X
Neufluxproduktion ($ZnCl_2/NH_4Cl$)	X		X			
$ZnCl_2$ -Produktion	X[1)]	X	X[1)]	X	X	

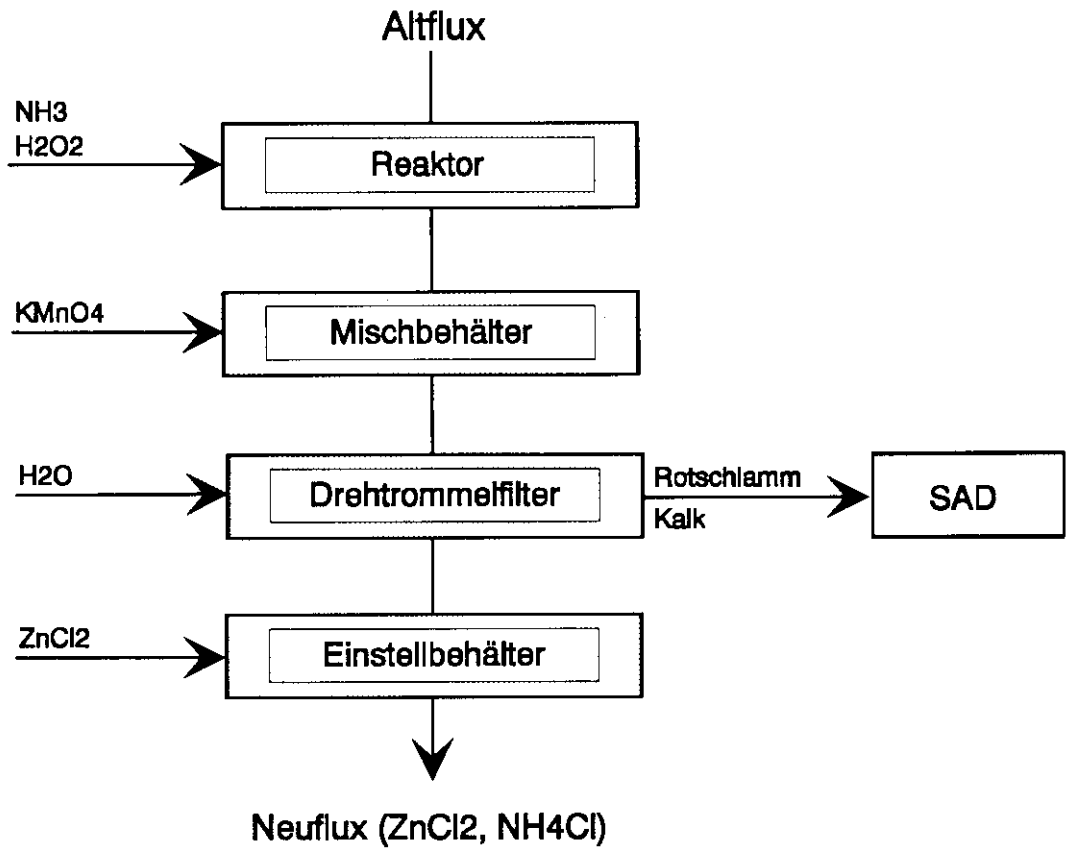
1) nur nach erfolgter H_2O-Laugung in der Neufluxproduktion

4.2 Altfluxaufbereitung

In der Altfluxaufbereitung werden ausschließlich Altfluxe eingesetzt. Fluxbäder werden in den Feuerverzinkereien in regelmäßigen Abständen ausgetauscht, um eine qualitativ hochwertige Beschichtung des Verzinkungsgutes zu gewährleisten (vgl. Toussaint/Rotter, 1995). Wie bereits in Abschnitt 1.3 dargestellt, reichern sich Fluxbäder während des Verzinkungsbetriebs mit Eisen an. Die Entfernung der Eisenverunreinigungen und organischer Bestandteile sind die wesentlichen Schritte der Altfluxaufbereitung.

Zunächst wird der pH-Wert durch NH_3-Zugabe auf ca. 4 erhöht. Mit Hilfe von H_2O_2 wird das bis dahin 2-wertige Eisen in die 3-wertige Form überführt und als $Fe(OH)_3$ ausgefällt. In einem weiteren Behälter werden durch Zugabe von $KMnO_4$ organische Inhaltsstoffe zu CO_2 und H_2O oxidiert. Das Oxidationsmittel $KMnO_4$ wird selbst reduziert und fällt daher als MnO_2 aus. Die ausgefällten Stoffe (Rotschlamm, firmeninterne Bezeichnung) werden mit einem Drehtrommelfilter abgetrennt (vgl. Abschnitt 4.5). Die so aufbereitete Fluxlösung wird schließlich durch Zugabe von $ZnCl_2$ auf das gewünschte $ZnCl_2/NH_4Cl$-Verhältnis (meist 240 g /l $ZnCl_2$, 160 g/l NH_4Cl) eingestellt.

Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der Altfluxverwertung (Mengenangaben siehe Tabelle 4-4)



4.3 Neufluxproduktion ($ZnCl_2/NH_4Cl$)

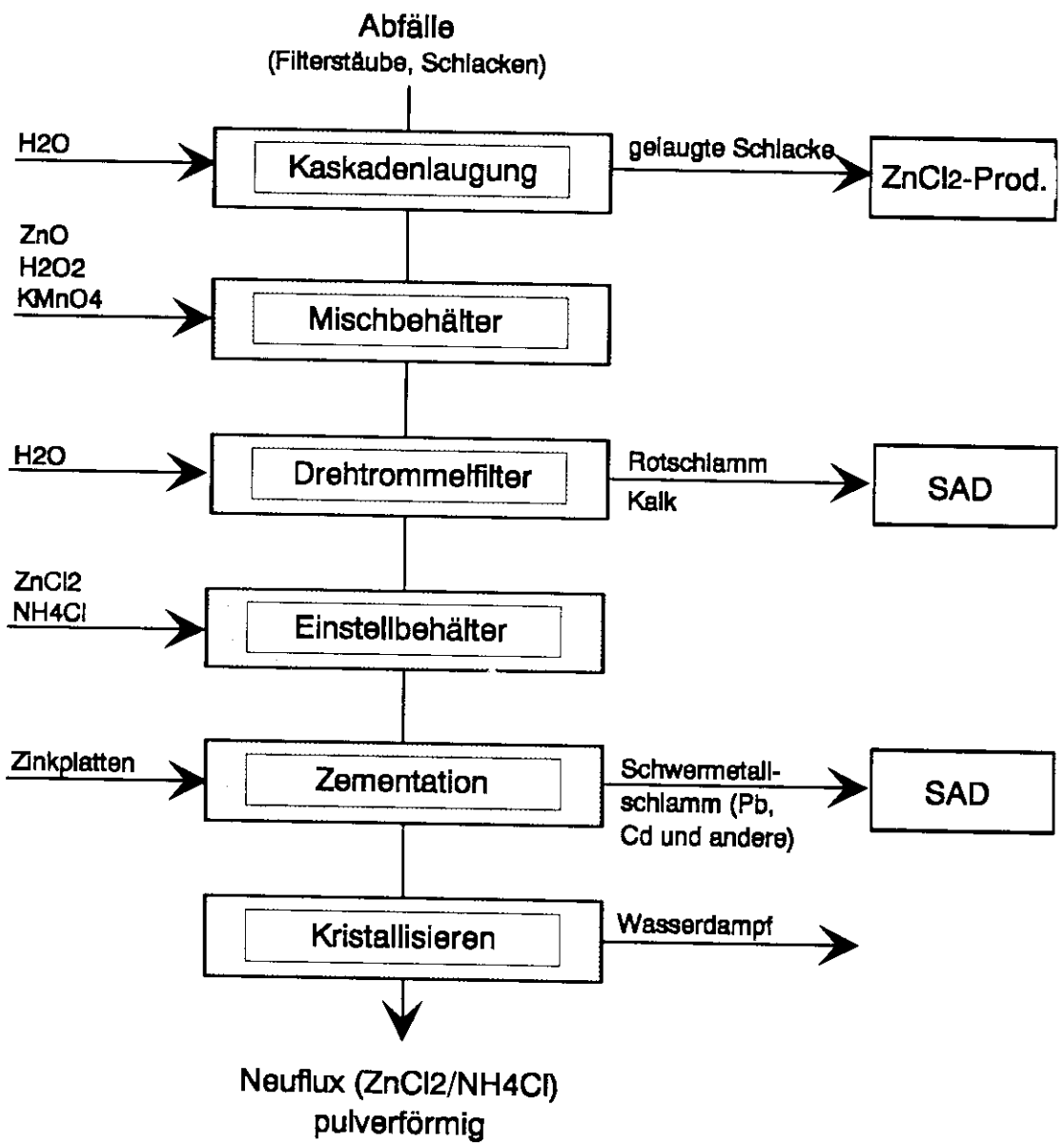
Für die Neufluxproduktion werden verschiedene Rohstoffquellen genutzt. Einen Großteil der Rohstoffe stellen $ZnCl_2$- und NH_4Cl-haltige Abfälle aus Feuerverzinkereien dar (Schlacken, Filterstäube). Diese Abfälle werden in einer Kaskade im Gegenstrom mit Wasser gelaugt. Die so gewonnene Lösung (TEGO-Lauge, firmeninterne Bezeichnung) enthält 18 bis 22 % $ZnCl_2$, 11 bis 15 % NH_4Cl und etwa 0,2 % Eisen. Sie weist einen pH-Wert von 2 bis 3 auf. Die mit Wasser gelaugten Abfallstoffe werden in der Verfahrenslinie zur $ZnCl_2$-Produktion weiterverarbeitet (Abschnitt 4.4).

Durch die Zugabe geringer Mengen ZnO wird der pH-Wert der TEGO-Lauge auf 3 bis 3,5 angehoben. Das Eisen wird mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in die 3-wertige Form überführt und als Hydroxid ($Fe(OH)_3$) ausgefällt. Mit Hilfe von Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) werden organische Inhaltsstoffe oxidativ zu CO_2 und H_2O umgesetzt (die organischen Stoffe würden sonst beim Eindampfen bzw. im Kristallisator zu Verfärbungen der Fluxsalze führen). Das $KMnO_4$ wird durch die Oxidation zu Braunstein (MnO_2) reduziert, ausgefällt und zusammen

mit $Fe(OH)_3$ als Rotschlamm abfiltriert (vgl. Abschnitt 4.5). In einem letzten Reinigungsschritt, der Zementation an Zinkplatten, lassen sich Schwermetalle, insbesondere Blei und Cadmium, entfernen. Die entstehenden Schwermetallschlämme werden wöchentlich ausgetragen. Nach einem Waschprozeß werden sie entwässert und auf der betriebseigenen Sonderabfalldeponie abgelagert.

Die gereinigte $ZnCl_2/NH_4Cl$-Lösung wird durch Zugabe von NH_4Cl oder $ZnCl_2$ auf die gewünschte Zusammensetzung (240 g/l $ZnCl_2$, 160 g/l NH_4Cl) eingestellt, eingedampft und als Salz auskristallisiert.

Abbildung 4-2: Schematische Darstellung der $ZnCl_2/NH_4Cl$-Produktion (Mengenangaben siehe Tabelle 4-4)



4.4 $ZnCl_2$-Produktion

Auch in der $ZnCl_2$-Produktion werden Abfallstoffe aus der Feuerverzinkungsindustrie als Rohstoffquellen genutzt. Darüber hinaus werden in diesem Verfahren auch Abfälle aus anderen Prozessen (z.B. $ZnCO_3$-Schlämme aus der industriellen Abwasserreinigung - Fällung von Zn durch Na_2CO_3) eingesetzt. Im Gegensatz zur Neufluxproduktion (vgl. Abschnitt 4.2) soll hier das Endprodukt kein NH_4Cl enthalten. Filterstäube und andere NH_4^+-haltige Abfälle (NH_4Cl-haltige Schlacken) gelangen erst nach der Laugung mit Wasser in die $ZnCl_2$-Produktion, da das wasserlösliche NH_4^+ dann fast vollständig entfernt ist.

Die Einsatzstoffe werden in einem Drehrohr mit einer salzsauren Lösung gelaugt. Das verbleibende unlösliche Material (Steine, Sand, Holz, etc.) wird als Sonderabfall deponiert. Durch eine Dekantierung mittels einer Waschschnecke wird die gewonnene Rohlauge von weiteren, feinkörnigeren Verunreinigungen befreit. In den abgetrennten Verunreinigungen sind auch mit HCl umgesetzte organische Stoffe enthalten, die die dunkle Färbung des Schlammes verursachen. Dieser Schlamm wird deshalb firmenintern als Schwarzschlamm bezeichnet.

Nach der Dekantierung in der Waschschnecke werden der Rohlauge weitere unerwünschte Stoffe entzogen (Eisen, Restorganik, Schwermetalle). Hierzu wird ZnO zur pH-Werteinstellung und $NaClO_3$ zur Oxidation des 2-wertigen zum 3-wertigen Eisen zugegeben. Organische Restverunreinigungen werden mit Kaliumpermanganat oxidiert. Bei einem pH-Wert von ca. 4 fällt Eisen als $Fe(OH)_3$ aus. Das $KMnO_4$ wird zu schwerlöslichem MnO_2 reduziert und (wie bei der Altfluxaufbereitung und der Neuflux-Produktion) zusammen mit $Fe(OH)_3$ als „Rotschlamm" ausgefällt und über ein Drehtrommelfilter abgetrennt (vgl. Abschnitt 4.5). Analog der Neufluxproduktion werden verbliebene Schwermetalle durch einen Zementationsprozeß aus der $ZnCl_2$-Lösung entfernt.

Abbildung 4-3 Schematische Darstellung der $ZnCl_2$-Produktion (Mengenangaben siehe Tabelle 4-4)

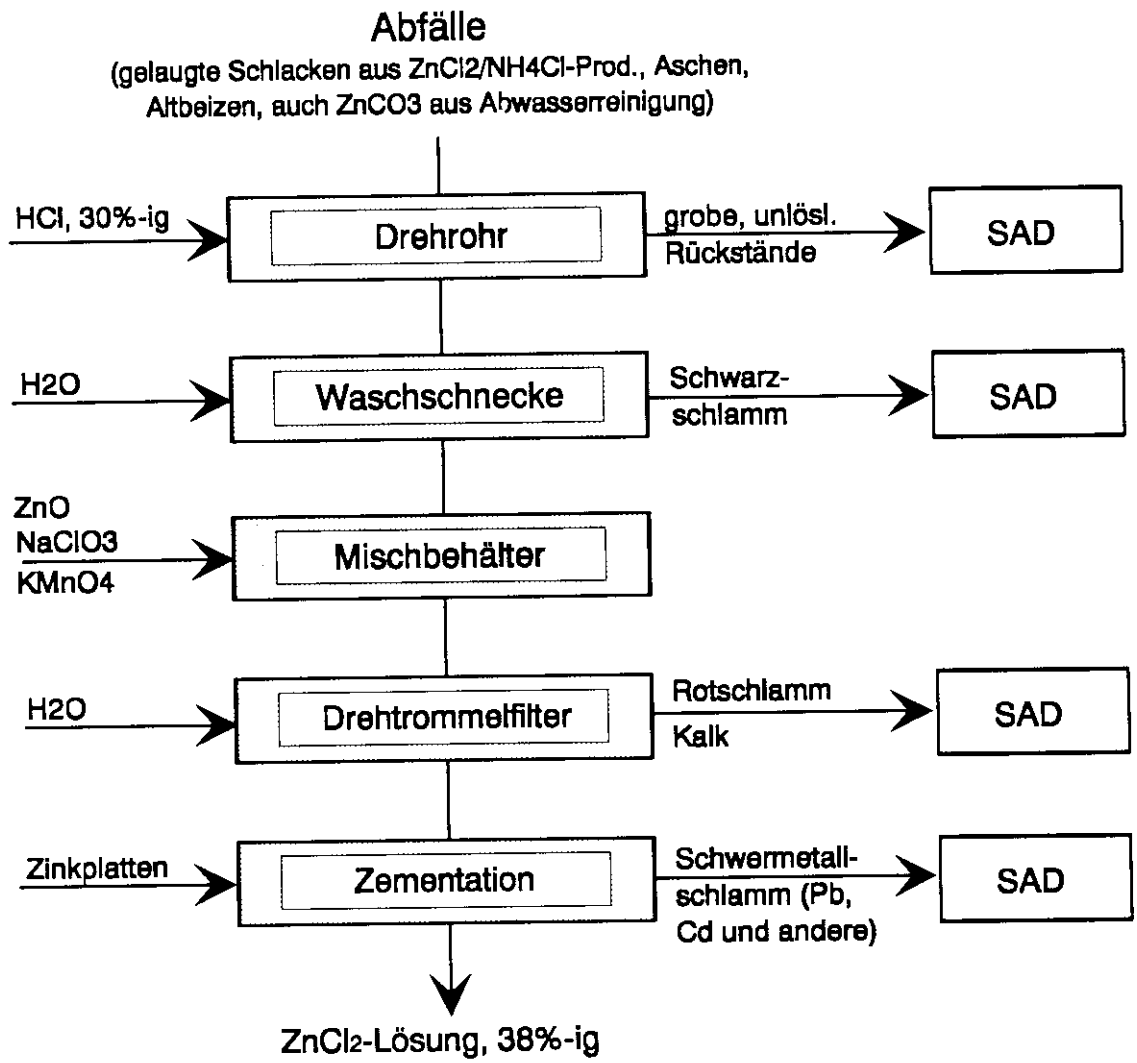


Tabelle 4-4: Massenströme der Verwertungsverfahren mit alter Schlammbehandlung in t/a (Bogar 1996)

Stoffarten	Altfluxaufbereitung	Neufluxproduktion	$ZnCl_2$-Produktion
INPUT			
Abfälle zur Verwertung			
Schlacken		3.000	1.660
Aschen			5.200
Filterstäube		1.200	
Zinkbeizen			14.400
Mischbeizen			800
Altflux	2.000		
Hilfsstoffe			
HCl			13.000
H_2O [1]	100	14.000	2.000
ZnO		100	660
$NaClO_3$			60
$KMnO_4$	5	15	45
Zn aus Zementation		15	60
NH_3	20		
H_2O_2	100	500	
$ZnCl_2$-Pulver	30	250	
NH_4Cl		360	
Kalk	20	180	400
OUTPUT			
Produkte			
Neuflux, flüssig	2.000		
Neuflux, fest		3.000	
$ZnCl_2$-Lösung (38 %-ig)			32.500
Abfälle			
Rotschlamm [2]	170	1.830	3.100
Schwarzschlamm [2]			900
gelaugte Schlacken		1.660	
unlösliche Rückstände			50
Schwermetallschlamm		20	60
Sonstiges			
H_2O	14.000 bis 15.000 [3]		

1) Wassermengen wegen fehlender Meßwerte relativ grob geschätzt
2) Schlammenge nach Drehtrommelfilter und Kalkzugabe (Schlammbehandlung alt)
3) Im wesentlichen Wasserdampf aus Eindampfung/Kristallisation bei der Herstellung von festem Neuflux sowie Verdunstungsverluste; wegen der Abschätzung der Input-Wassermengen summarisch für alle Produktionsverfahren angegeben

4.5 Bisherige Behandlung der Abfallschlämme

Die Herkunft und der Verbleib der Abfallschlämme, die bei der Verwertung zinkhaltiger Abfälle entstehen, ist in Abbildung 4-5 nochmals im Überblick dargestellt. In den folgenden Abschnitten wird die alte Verfahrensweise zur Behandlung der Abfallschlämme erläutert. Mengenangaben zur Schlammbehandlung können Tabelle 6-2, in der die Daten des neuen und des alten Verfahrens einander gegenübergestellt sind, entnommen werden.

4.5.1 Rotschlamm

Rotschlamm (interne Firmenbezeichnung) entsteht in allen drei Verfahrenslinien durch die Fällung von Eisen als Eisenhydroxid. Da die organischen Verunreinigungen mit $KMnO_4$ oxidiert werden und das Mangan dabei zu Braunstein umgesetzt wird, enthält der Rotschlamm in geringem Umfang auch MnO_2. Das Schlammwasser ist je nach Herkunft der Rotschlämme eine $ZnCl_2$- oder $ZnCl_2/NH_4Cl$-haltige Lösung.

Tabelle 4-5: Mittlere Zusammensetzung der Rotschlämme (nach Vakuumtrommelfilter)

	Rotschlamm	
	NH_4Cl-haltig (Altfluxaufbereitung, Neufluxprod.)	**NH_4Cl-frei** ($ZnCl_2$-Produktion)
$Fe(OH)_3$	20 %	20 %
$ZnCl_2$, wasserlöslich	10 %	10 %
Zn, HCl-löslich	5 %	5 %
MnO_2	< 1 %	< 1 %
NH_4Cl	0,8 %	< 0,1 %
Sonstige Verunreinigungen	< 1 %	< 1 %
Trockensubstanzgehalt	ca. 35 %	ca. 35 %

Die Schlammbehandlung erfolgt chargenweise, wobei NH_4Cl-haltige und NH_4Cl-freie Rotschlämme unterschieden werden. Die rotschlammhaltige Suspension wird in Vorlagebehältern zwischengelagert. Durch ständiges Einblasen von Druckluft wird ein Absetzen der Partikel verhindert. Aus den Vorlagebehältern wird die Suspension einem Vakuum-Drehtrommelfilter zugeführt (vgl. Abbildung 4-5). Durch Bedüsen mit Wasser wird der sich auf dem Filtertuch aufbauende Schlammkuchen gewaschen und anschließend entwässert. Es werden Trockensubstanzgehalte von ca. 35 % erreichte. Der Waschvorgang ist nur unvollständig, so daß die im Schlamm verbliebene Flüssigphase (ca. 65 %) noch relativ viel gelöstes Zink enthält (vgl. Tabelle 4-5), das mit gelöschtem Kalk ($Ca(OH)_2$) immobilisiert wird. Die Kalkzugabe zu dem abgeschälten Filterkuchen erfolgt manuell durch einen erfahrenen Mitarbeiter. Der gekalkte Rotschlamm wird auf der hauseigenen Sonderabfalldeponie abgelagert.

Abbildung 4-4: Herkunft der Abfallschlämme

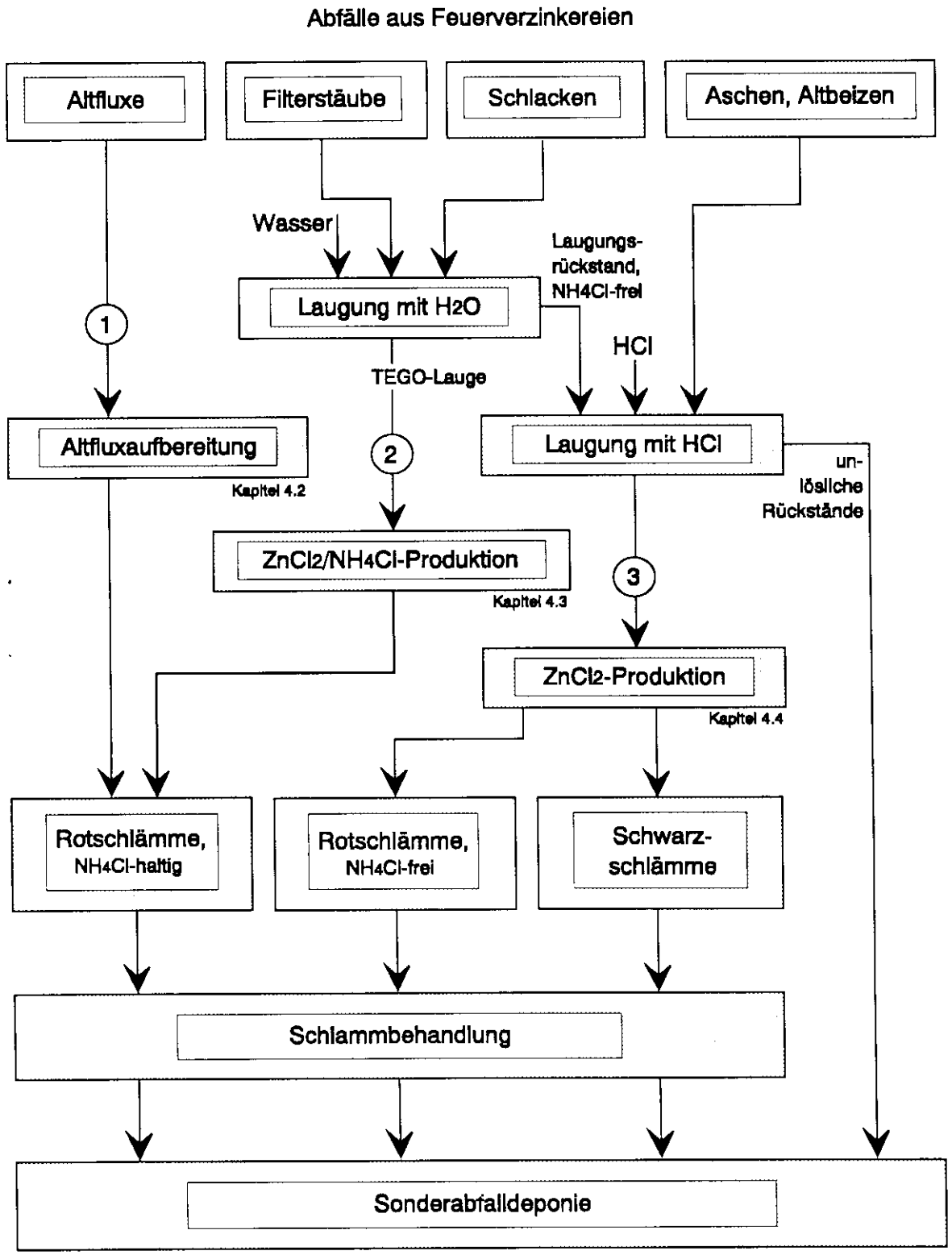
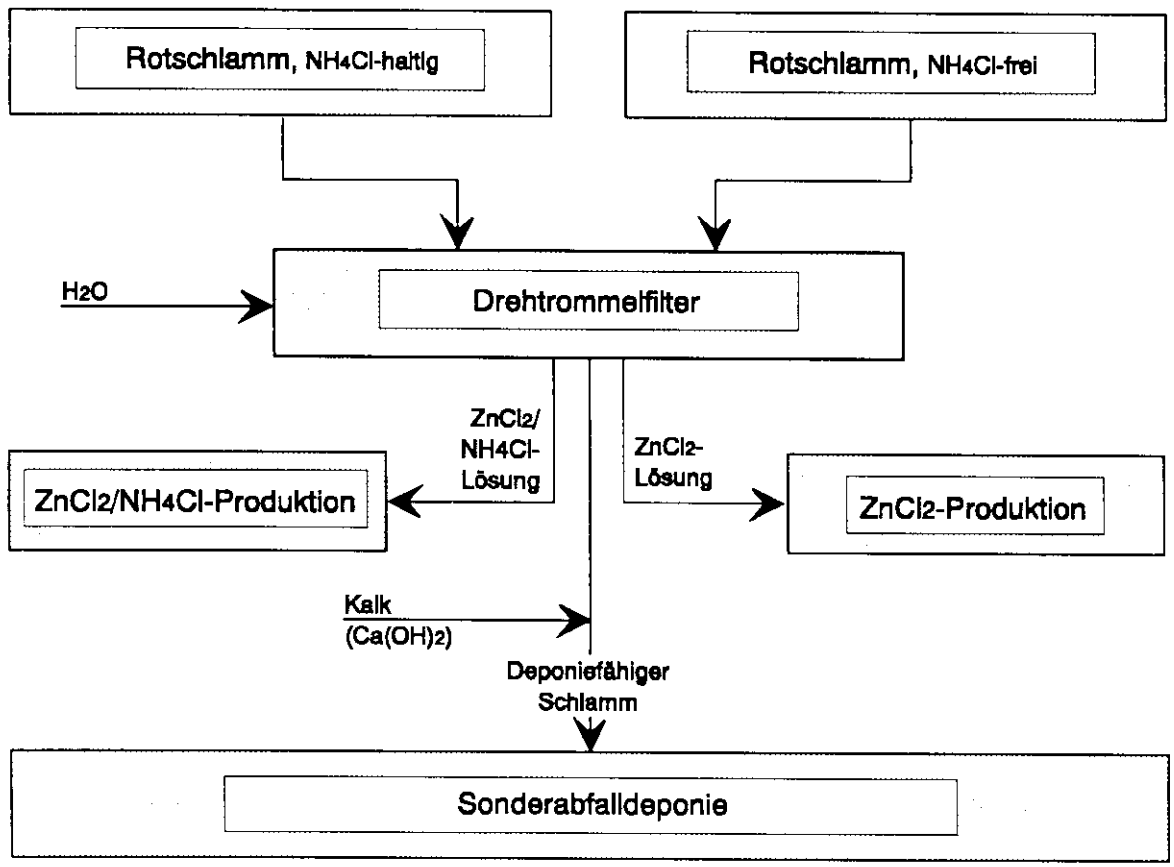


Abbildung 4-5: Bisherige Rotschlammbehandlung mit Vakuumtrommelfilter



4.5.2 Schwarzschlamm

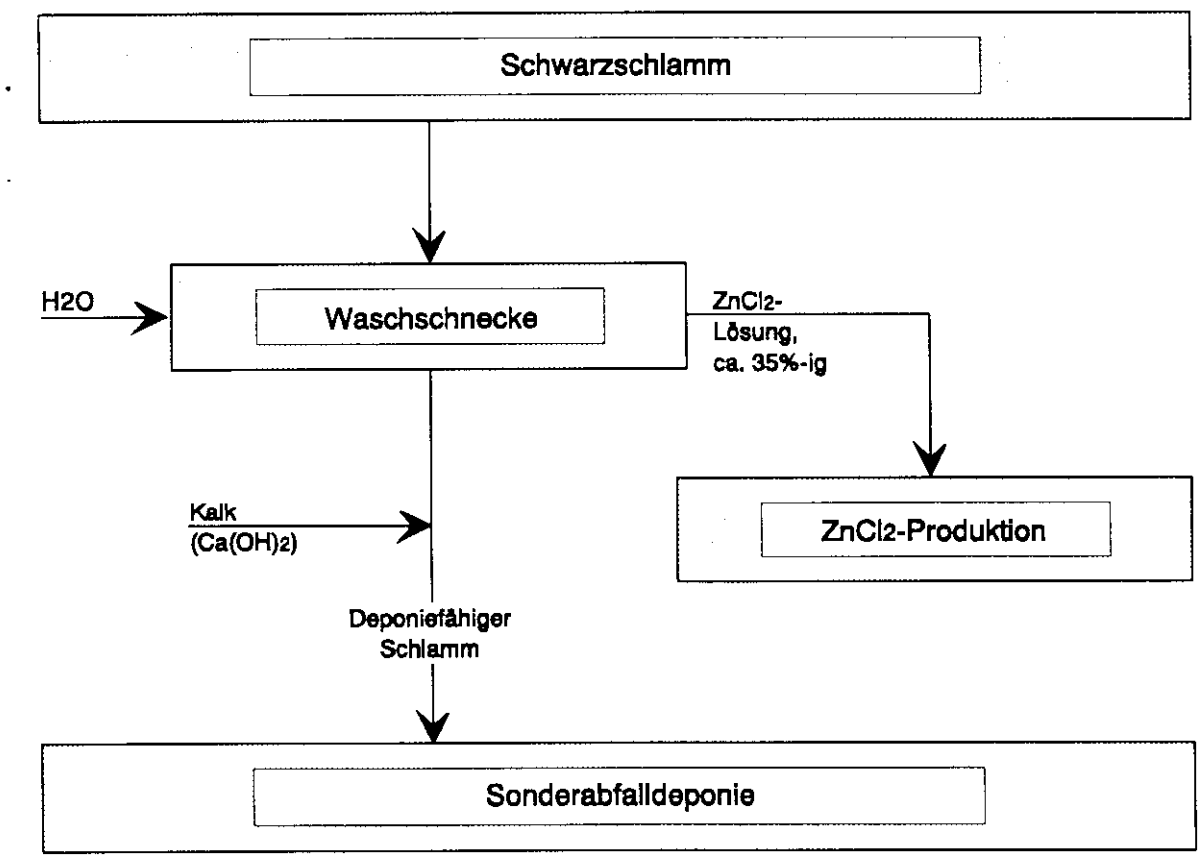
Schwarzschlamm entsteht ausschließlich bei der $ZnCl_2$-Herstellung. Es handelt sich hierbei um den feinkörnigen Rest der HCl-Laugung im Drehrohr (vgl. Abschnitt 4.4). Organische Inhaltsstoffe der Abfälle (z.B. Fette) werden durch die Säure umgesetzt und teilweise als schwarze Partikel abgeschieden.

Das Abtrennen und Waschen des Schlamms erfolgte mittels einer in das Verfahren integrierten Waschschnecke (vgl. Abschnitt 4.4). Der gewaschene Schwarzschlamm verläßt die Schnecke mit einem Trockensubstanzgehalt von etwa 35 %. Eine weitergehende Entwässerung erfolgt nicht. Ebenso wie der Rotschlamm wird der Schwarzschlamm vor der Deponierung manuell mit Kalk versetzt, um die Zinkanteile im Schlammwasser zu binden.

Tabelle 4-6: Mittlere Zusammensetzung des Schwarzschlammes (nach Waschschnecke)

	Schwarzschlamm ($ZnCl_2$-Produktion)
$Fe(OH)_3$	12 %
$ZnCl_2$, wasserlöslich	14 %
Zn, HCl- löslich	7 %
MnO_2	1 %
NH_4Cl	< 0,1 %
Fette	1 %
Sonstige Verschmutzungen	< 0,1 %
Trockensubstanzgehalt	ca. 35 %

Abbildung 4-6: Bisherige Schwarzschlammbehandlung



5. Neues Verfahren zur weitergehenden $ZnCl_2$-Rückgewinnung aus Abfallschlämmen

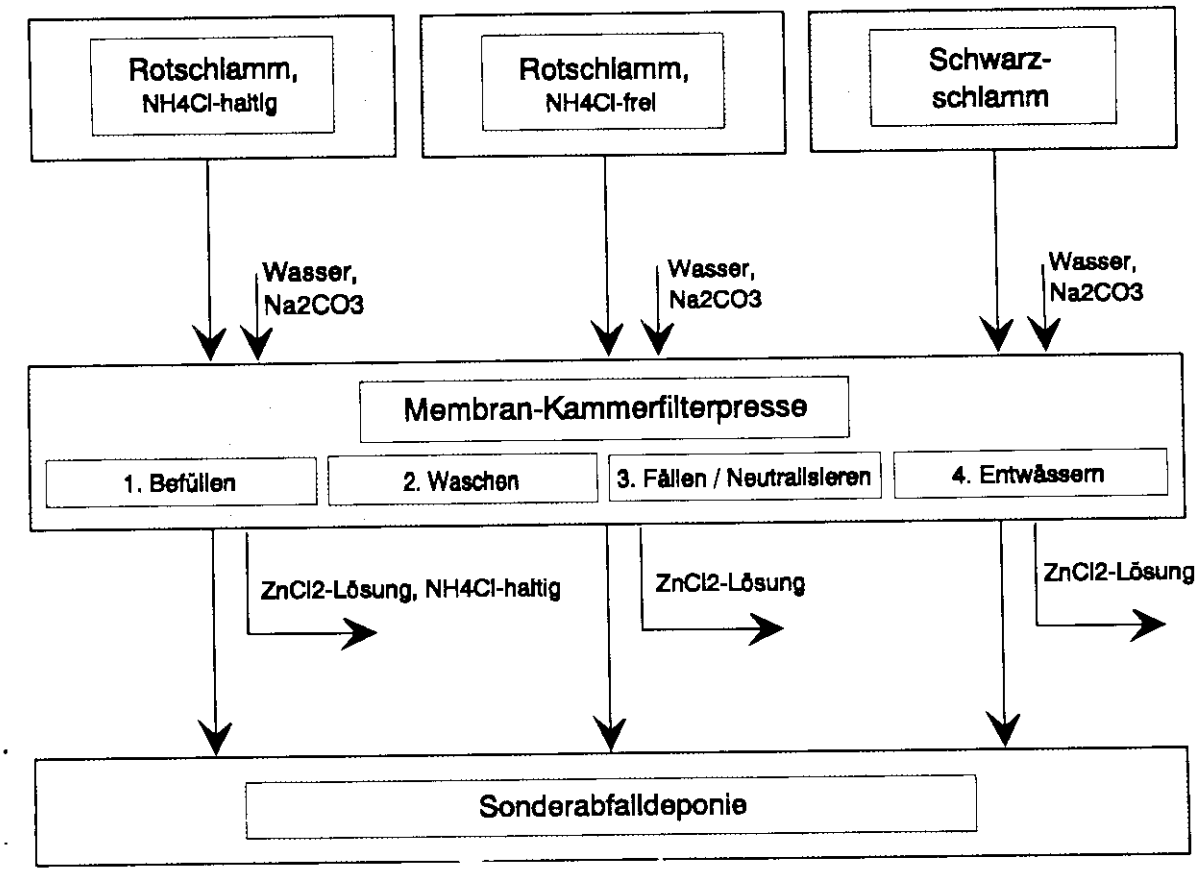
Die Abfallschlämme der verschiedenen Recyclingverfahren enthalten noch erhebliche Zinkmengen, die bisher nicht genutzt wurden. Die im folgenden dargestellte neue Schlammbehandlungsanlage dient der weitergehenden $ZnCl_2$-Rückgewinnung und zielt darauf ab, das Zink und gegebenenfalls das Ammoniumchlorid aus den Abfallschlämmen zu gewinnen und wieder in die Produktion einzuschleusen. Ein weiterer positiver Effekt der weitergehenden $ZnCl_2$-Rückgewinnung besteht darin, daß die Schlämme weniger Schadstoffe aufweisen und sich die Eluatwerte wesentlich verbessern, was zu reduzierten Sickerwasserbelastungen bei der Deponierung führt.

Die neue Schlammbehandlung beinhaltet einen intensiven Waschprozeß, um $ZnCl_2$ aus den Abfallschlämmen (NH_4-haltiger und NH_4-freier Rotschlamm, Schwarzschlamm) herauszulösen, und eine Fällungsreaktion zur Immobilisierung des im Schlamm verbleibenden löslichen Restzinks. Die Besonderheit des neuen Verfahrens liegt darin, daß beide Prozeßschritte (Waschen/Filtrieren und Fällung) nacheinander in einer modernen Membran-Kammerfilterpresse erfolgen, die letztlich auch der Entwässerung der Schlämme auf einen hohen Trockensubstanzgehalt dient. Abbildung 5-1 zeigt die schematische Darstellung des neuen Behandlungsverfahrens, das vier wesentliche Verfahrensschritte umfaßt.

- **Befüllen** der Filterpresse: Der Schlamm wird in die Filterkammern gepumpt und zunächst mit relativ geringem Druck beaufschlagt. Hierbei baut sich der Filterkuchen auf den Filtertüchern auf.
- Zinkrückgewinnung durch **Waschen**: Der Filterkuchen wird von Wasser durchströmt. Gelöstes Zinkchlorid und andere gelöste Verbindungen (z.B. NH_4Cl) werden mit dem Waschwasser ausgetragen und in den Produktionsbetrieb zurückgeführt.
- Immobilisierung des Restzinks durch **Fällung**: Der Filterkuchen wird nach dem Waschen mit einer Na_2CO_3-Lösung durchspült. Unvermeidliche aber sehr geringe im Filterkuchen verbliebene Zinkmengen fallen dort als schwerlösliches Zinkkarbonat aus. Zudem fallen auch verschiedene Schwermetallverbindungen aus.
- **Entwässerung**: Der Filterkuchen wird durch Anlegen eines hohen Membran-Pressdrucks weitgehend entwässert. Ziel ist das Erreichen einer für die Deponierung ausreichenden Scherfestigkeit. Darüber hinaus wird die abzulagernde Schlammenge reduziert.

Obwohl die Entwässerung und Filtration mit Kammerfilterpressen sehr verbreitete Verfahren sind, sind die verschiedenen Einflußfaktoren und ihre Wechselwirkungen so zahlreich, daß man bei der Optimierung der Filtrationsvorgänge auch heute noch auf die Durchführung von Versuchen angewiesen ist. Bevor die im Rahmen dieser Untersuchung eingesetzte Filterpresse

Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der neuen Schlammbehandlung



konzipiert und dimensioniert wurde, führte die Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH an einer mobilen Filterpresse eine Reihe von Vorversuchen durch, um Erfahrungen für die konstruktive Gestaltung und den Betrieb einer stationären Filterpresse zu gewinnen. Im folgenden wird zunächst auf die wesentlichen Ergebnisse der Vorversuche eingegangen. Anschließend werden die Optimierungsversuche an der stationären Filterpresse und deren Ergebnisse dokumentiert. Ziel war die Optimierung bezüglich folgender Kriterien:

- Prozeßstabilität und Betriebssicherheit (reproduzierbare Ergebnisse, Vermeidung von Inkrustierungen),
- Zurückgewonnene Zinkmenge,
- Durchsatzleistung der Filterpresse,
- Eluatwerte im Schlamm (Immobilisierung des Restzinks),
- Scherfestigkeit und Trockensubstanzgehalt im fertiggepressten Schlamm,
- Wirtschaftlichkeit.

5.1 Vorversuche

Im Juli 1994 wurden mehrere Versuchsreihen mit einer mobilen Membran-Kammerfilterpresse im Produktionsmaßstab durchgeführt. Hierbei wurden Schlammchargen verarbeitet, wie sie im praktischen Betrieb anfallen.

5.1.1 Versuchsablauf

Der Prozeßablauf während der Vorversuche gliederte sich in vier Schritte (vgl.Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: Prozeßablauf der Vorversuche

Befüllen	- Fülldruck beim Füllen der Filterkammern: 6 bis 12 bar - Schlammenge: 7 bis 10 m^3, teilweise auch darüber
Waschen	- Wassertemperatur: bis ca. 90 °C - Waschwasserdruck: 4 bis 8 bar, teilweise auch darüber - Wasserverbrauch: 2 bis 4 m^3 - Beendigung des Waschvorgangs: 5 % Zn im Waschwasser (Dichtemessung mit Meßspindel) - Nachpressen des Filterkuchens zur Waschwasserentfernung: Membrandruck 5 bis 10 bar
Fällung (incl. Neutralisation)	- Fällung von Zn^{2+} als unlösliches $ZnCO_3$ mit Na_2CO_3(Soda)-Lösung (10 %ig) - Beendigung der Fällung bei Erreichen eines pH-Wertes von 9 bis 12 in der Sodalösung
Entwässern	- Membrandruck: 15 bar - erreichter TS-Gehalt: ca. 60 %

5.1.2 Versuchsergebnisse

Zur Quantifizierung des Behandlungserfolgs wurden bei jeder Charge die Zn-Gehalte im Eluat des behandelten Schlammes gemessen. Nach anfänglich sehr guten Werten (0,0004 - 0,0015 g Zn/l) war das Ergebnis bereits nach der vierten Charge völlig unzufriedenstellend (bis 10 g Zn/l). Die Ursachen lagen sowohl in einer verbesserungsbedürftigen Prozeßführung als auch in konstruktiven Nachteilen der verwendeten mobilen Filterpresse.

Prozeßablauf

Wesentliche Ursache für die schlechten Eluatwerte waren massive Verkrustungen aus Zinkcarbonat in den Zu- und Ablaufkanälen der Filterplatten, so daß die Durchströmung des Filterkuchens mit Waschwasser und Sodalösung sehr stark behindert war. Entsprechend unvollständig waren das Waschergebnis und die Fällungsreaktion im Filterkuchen. Erst nach auf-

wendigem Entfernen der Inkrustierungen in der gesamten Anlage mit 15 %-iger Salzsäure wurden wieder gute Ergebnisse erzielt. Die Ursache der Bildung der Ablagerungen bestand darin, daß Reste der Sodalösung aus der vorangegangenen Charge in den Filtratleitungen verblieben und mit $ZnCl_2$-haltigem Schlammwasser der nachfolgenden Charge zu festem $ZnCO_3$ reagierten. Diesen unerwünschten Kontakt zwischen Sodalösung der vorangegangenen und Schlammwasser der nachfolgenden Charge durch geeignete Maßnahmen zu vermeiden, ist eine wesentliche Voraussetzung für einen störungsfreien Betrieb der neuen Filterpresse.

Nicht bewährt hat sich ein zu hoher Füllgrad der Filterkammern. Ist der Fülldruck zu hoch, ist der gebildete Filterkuchen sehr hoch verdichtet und setzt dem Waschwasser und der Fällungslösung einen zu hohen Strömungswiderstand entgegen. Wasch- und Fällungsprozesse verlaufen dann unvollständig. Aus dem gleichen Grund hat sich das Nachpressen mit hohem Membrandruck im Anschluß an den Waschprozeß nicht bewährt, da hierbei eine Verdichtung des Filterkuchens stattfindet, die eine ausreichende Durchströmung mit der anschließend zugegebenen Fällungslösung erschwert.

Konstruktion der Filterpresse

Die unvollständige Durchströmung des Filterkuchens mit Waschwasser oder Fällungslösung hatte auch Ursachen, die in der Konstruktion der Filterplatten lagen. Die Flüssigkeitszuführung lag im Zentrum der quadratischen Filterplatten, während der Ablauf über lediglich zwei, in den unteren Ecken der Filterplatten angebrachte Kanäle erfolgte. Die neue stationäre Presse verfügt an allen vier Ecken der Filterplatten über Verbindungskanäle, die sowohl als Ab- sowie auch als Zulauf genutzt werden können, so daß eine gleichmäßige Durchströmung der Filterkuchen gewährleistet ist.

5.2 Betrieb der neuen Membran-Kammerfilterpresse

5.2.1 Technische Daten und vorbereitende Arbeiten

Unter Berücksichtigung der Erfahrungen aus den Vorversuchen entschied man sich bei der Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH für eine moderne Membran-Kammerfilter-presse (vgl. Abbildungen 5-2 und 5-3) mit folgenden technischen Merkmalen:

- Abmessung der Filterplatten 1.200 x 1.200 mm,
- Kammertiefe 40 mm, Kuchendicke mindestens 20 mm,
- 40 Kammern, beidseitig membranbestückt (erweiterbar auf 50 Kammern),
- Filterfläche 195 m^2,
- Presseninhalt 1,696 m^3,
- Plattenmaterial: Polypropylen,

- Filtertuch: Durchstecktücher aus PM 3502 (Polypropylen), mono-multifil (Grundgewebe multifil, Deckgewebe monofil, kalandriert), Luftdurchlässigkeit 25 l/100 cm^2/min bei 20 mm WS,
- Einlauf der Suspension zentral; Ablauf des Filtrats an allen vier Ecken; Ausläufe einzeln ansteuerbar. Eckkanäle auch als Zuläufe ansteuerbar,
- maximaler Fülldruck: 7 bar,
- maximaler Membrandruck (Entwässerung): 15 bar,
- Pressmedium: Wasser,
- Pumpentyp: Exzenter-Schneckenpumpen (Mohno-Pumpen).

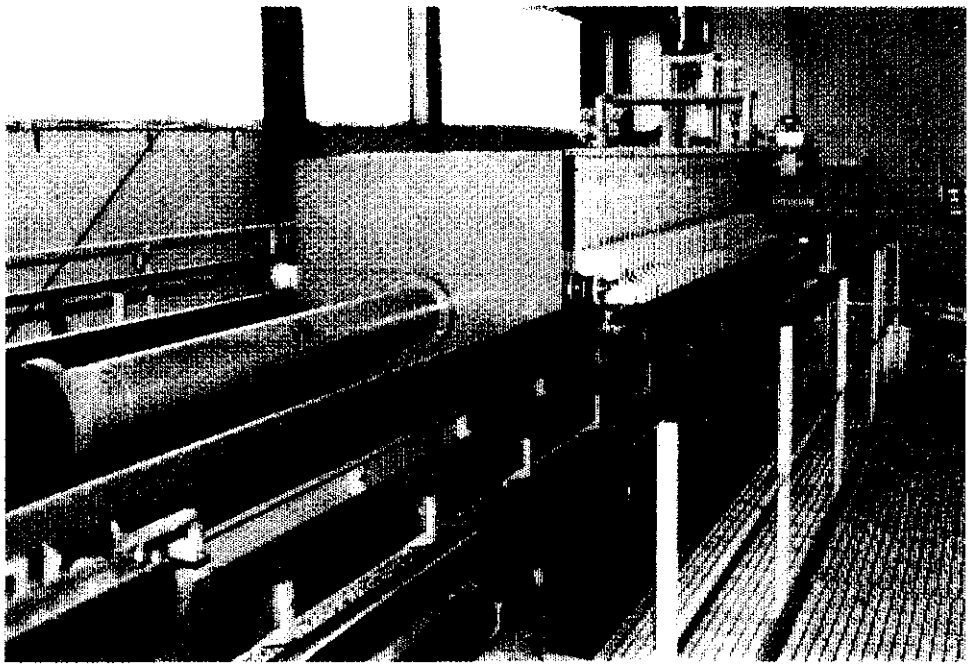
Nach umfangreichen Bau- und Installationsarbeiten für das Gebäude, die Presse selbst und dieAnlagenperipherie (Behälter, Rohrleitungen, Pumpen u.ä.) erfolgte die Inbetriebnahme der Filterpresse im Mai 1997. Zunächst wurde die Funktionstüchtigkeit aller Bauteile und der Steuerung während einer Trockenfahrt überprüft. Anschließend erfolgten Testläufe mit schadstoffarmen Schlämmen aus der betriebseigenen Kläranlage, um die Funktionen der Filterpresse unter Betriebsbedingungen zu erproben. Das Betriebspersonal konnte dadurch erste Erfahrungen im Umgang mit der Filterpresse der Steuerung sammeln.

5.2.2 Optimierung des Betriebs

Trotz aller Vorarbeiten hatten die ersten Chargen aus dem Produktionsbetrieb immer noch Versuchscharakter. Im Gegensatz zu den Klärschlämmen, bei denen das alleinige Ziel eine weitgehende Entwässerung war, sollte bei den Rot- und Schwarzschlämmen möglichst viel $ZnCl_2$ und gegebenenfalls NH_4Cl ausgewaschen und der Rest mit Na_2CO_3 immobilisiert werden. Diese weitergehenden Behandlungsziele ließen sich nicht von Anfang an zufriedenstellend erreichen. Anhand einer Vielzahl von dokumentierten Daten aus den jeweiligen Chargen konnten die verschiedenen Verfahrensabläufe miteinander verglichen und beurteilt werden. Durch gezielte Veränderung bestimmter Parameter wurde versucht, eine optimale Betriebsweise zu finden.

Zur Quantifizierung des Behandlungserfolges dienten die Zn-Gehalte im Eluat der gepressten Schlämme, da sie ein Maß für die Restmenge löslichen Zinks sind. Nachdem anfangs die Werte häufig im Bereich von mehreren g/l lagen, wurden im Regelbetrieb letztlich Werte bis unter 1 mg/l erreicht. Ein gutes Behandlungsergebnis spiegelt sich auch in pH-Werten von 8 bis 9 im Schlamm wieder.

Abbildung 5-2: Membran-Kammerfilterpresse und Peripherie im eingebautem Zustand



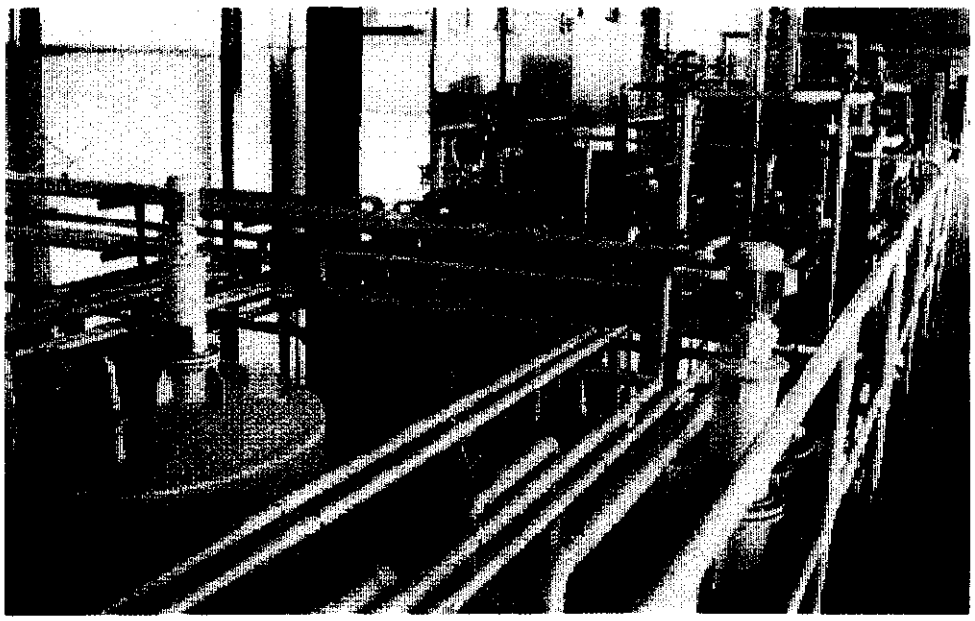
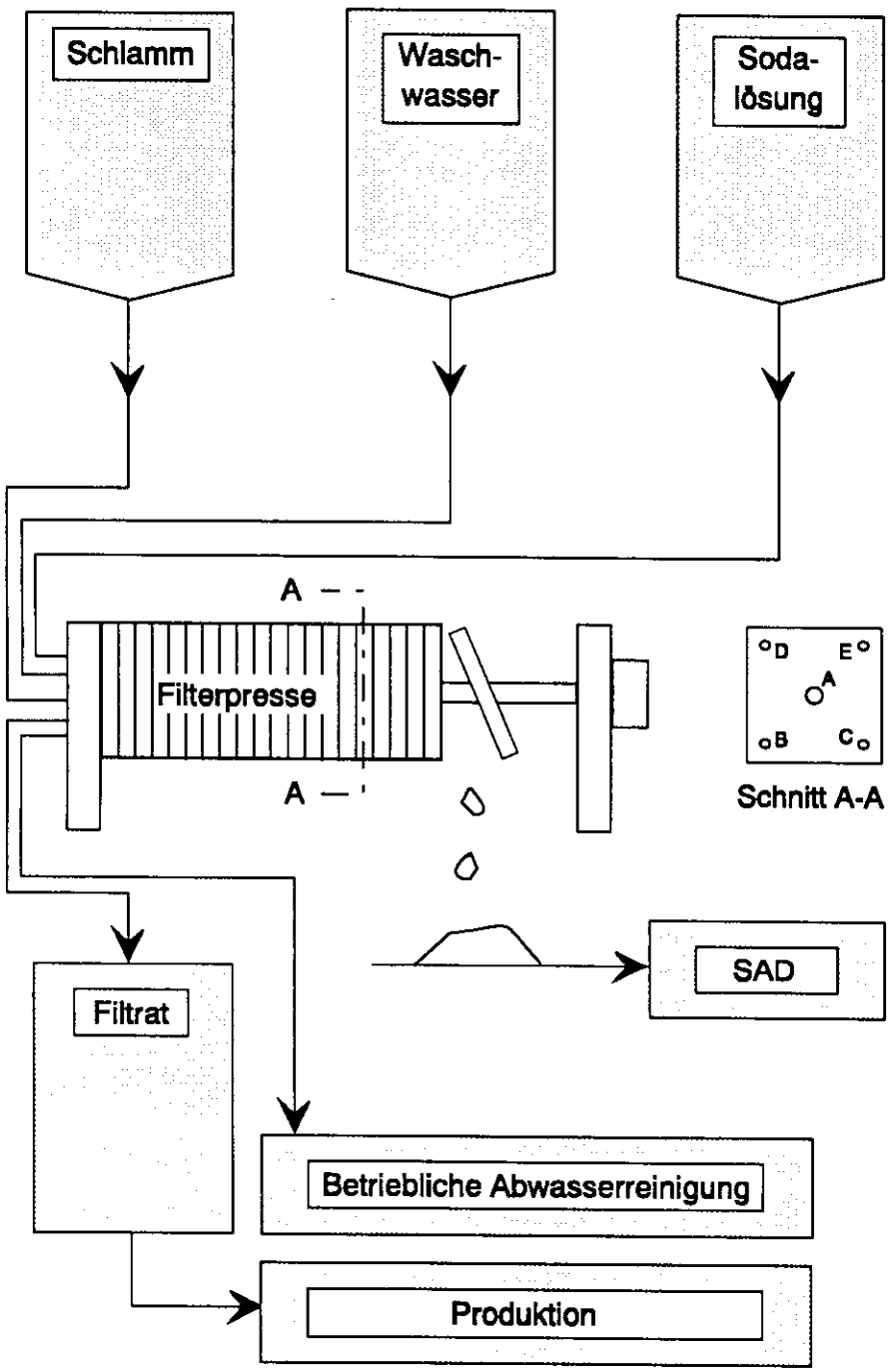


Abbildung 5-3: Membran-Kammerfilterpresse mit betrieblicher Umgebung



Zusammenfassend wurden während der Erprobungsphase folgende Erfahrungen gemacht:

- Um den Filterkuchen mit Wasser oder Sodalösung spülen zu können, muß er genügend durchlässig sein. Übermäßige Verdichtungen durch zu hohen Druck bei der Füllung der Kammern oder durch zu hohen Druck der Membranen ist nachteilig.
- Es muß gewährleistet sein, daß das Wasser oder die Sodalösung nicht am Filterkuchen vorbeiströmt. Durch die richtige Wahl der Zu- und Abstromkanäle wird die jeweilige Lösung zum Durchströmen des Filterkuchens gezwungen (Zwangsdurchströmung).
- Die Voraussetzung für eine weitgehend vollständige Fällung ist eine gute Durchströmung des Filterkuchens mit Sodalösung. Dies ist nur möglich, wenn die Entfernung des löslichen Zinks durch den Waschprozeß sehr weitgehend ist. Andernfalls treten sehr schnell Verstopfungen der Poren des Filterkuchens durch ausfallendes $ZnCO_3$ auf, die die Durchläßigkeit des Filterkuchens stark herabsetzen.
- Die Zuleitungen zur Presse müssen sauber gehalten werden. Es ist daher immer wieder erforderlich mit Wasser und in wöchentlichen Abständen mit Salzsäure zu spülen. Wie bereits in den Vorversuchen festgestellt, muß ein Kontakt zwischen Sodalösung und $ZnCl_2$ in den Leitungen verhindert werden, da sich sofort $ZnCO_3$-Ausfällungen bilden würden.
- Das anfangs während der Behandlung praktizierte Freiblasen der Kanäle und des Filterkuchens mit Druckluft führt nicht zu verbesserten Ergebnissen.

Bei den ersten Chargen wurde die Presse "manuell" bedient. Das heißt, daß ein Mitarbeiter per Mausklick am PC die Ventile und Pumpen ansteuerte und so den ganzen Prozeßablauf regelte. Dies war notwendig, da anfangs noch Probleme mit der Anlagenperipherie bestanden (wiederholt festsitzende Ventile), die einen Automatikbetrieb gestört hätten. Erst als der Ablauf so weit ausgereift war, daß gute Betriebsergebnisse reproduziert werden konnten, wurde ein Programm eingegeben das nun alle Steuerbefehle übernimmt. Seit Anfang August 1997 werden alle Chargen im Automatikbetrieb behandelt.

Die gesamte Chargendauer beläuft sich insgesamt auf etwa vier Stunden. Der dargestellte Programmablauf wird so für alle NH_4Cl-freien Rotschlämme und für den Schwarzschlamm angewendet. Wegen der relativ groben Schlammpartikel werden dabei für das Befüllen lediglich 45 min benötigt.

Das Programm für NH_4Cl-haltigen Rotschlamm ist leicht abgewandelt. Da dieser Schlamm weniger Feststoffe enthält, dauert das Befüllen der Presse länger (ca. 80 min). Bei der Hauptwäsche wird heißeres Waschwasser eingesetzt (75 °C) und ein zusätzlicher Spülschritt mit Frischwasser angehängt (5 min). Bei dem höheren Feinkornanteil im NH_4Cl-haltigen Rotschlamm ergibt die Verwendung von Heißwasser ein besseres Waschergebnis. Die Nachwäsche wird dafür auf ca. 25 min verkürzt. Die anderen Programmschritte bleiben unverändert.

Tabelle 5-2: Automatisierter Programmablauf der Kammerfilterpresse

Nr.	Programmschritt	Zeit (min)
	Vorbereiten	
1	Die Filterpresse ist geschlossen; die Behälter für Schlamm; Waschwasser und Sodalösung sind ausreichend gefüllt; der Filtratbehälter ist ausreichend leer.	
2	Die Ablaufkanäle sind mit dem Schlammbehälter verbunden (Trübstoß).	
	Befüllen	
3	Bei Prozeßbeginn fließt während des Filterkuchenaufbaus ein trübes Filtrat ab (Trübstoß), das in den Schlammbehälter zurückgeführt wird.	2'
4	Sobald das Filtrat klar ist (Sichtkontrolle Schauglas), fließt das zinkhaltige Filtrat in den Filtratbehälter ab. Nach kurzer Zeit wird der eingestellte Filtrationsdruck von 3,5 bar erreicht und unter abnehmendem Durchfluß aufrechterhalten. Bei einem Durchfluß von weniger als 3 m^3/h wird das Befüllen eingestellt.	60' [1]
5	Die Zu- und Ablaufkanäle werden mit Frischwasser durchgespült, um die Leitungen frei von Schlammresten zu halten.	2'
6	Der Filterkuchen wird bei einem Membrandruck von 1,5 bar leicht angepresst, um evtl. entstandene Kanäle im Filterkuchen zu schließen (Homogenisieren). Das ablaufende Schlammwasser gelangt in den Filtratbehälter.	3'
	Hauptwäsche	
7	Der Filterkuchen wird unter 4 bar Druck diagonal (Zulauf D, Ablauf C) mit erwärmtem Waschwasser (35-38°C) aus dem Waschwasserbehälter durchspült. Im Waschwasserbehälter befindet sich das Wasser, das bei der vorhergehenden Charge zur Nachwäsche eingesetzt wurde. Die ablaufende Lösung wird in den Filtratbehälter geleitet.	60'
8	Die Beschickungspumpe für das Spülwasser wird abgestellt; mit den Membranen wird der Filterkuchen nachgepreßt. Das ablaufende Wasser wird in den Filtratbehälter geleitet.	2'
	Nachwäsche	
9	Der Filterkuchen wird unter 4 bar Druck diagonal (Zulauf B, Ablauf E) mit Frischwasser durchspült. Das ablaufende Wasser wird in den Waschwasserbehälter geleitet.	60'
10	Der Beschickungspumpe für das Waschwasser wird abgestellt; mit den Membranen wird der Filterkuchen nachgepreßt. Das ablaufende Wasser fließt in den Waschwasserbehälter.	2'
	Fällen/Neutralisieren	
11	Der Filterkuchen wird unter 6 bar Druck diagonal (Zulauf D, Ablauf C) mit Sodalösung durchspült (10 %-ig, 35 - 40°C). Die ablaufende Lösung wird der betrieblichen Abwasserreinigung zugeführt, wo die nicht verbrauchten CO_3-Ionen zur Fällung und Rückgewinnung von Zn-Ionen dienen.	15'
12	Die Beschickungspumpe für die Sodalösung wird abgestellt; die Membranen pressen den Filterkuchen nach. Die ablaufende Lösung wird der betrieblichen Abwasserreinigung zugeführt.	2'
13	Der Filterkuchen wird unter 6 bar Druck diagonal (Zulauf B, Ablauf E) mit Sodalösung durchspült. Die ablaufende Lösung wird der betrieblichen Abwasserreinigung zugeführt. Nur wenn nach 15 min die ablaufende Lösung einen pH-Wert von mindestens 9 aufweist wird die Spülung mit Soda eingestellt. Ansonsten wird gespült, bis pH 9 erreicht ist.	15'
14	Spülung der Sodaleitungen mit Frischwasser.	2'
	Entwässern/Entleeren	
15	Die Membranen werden mit 15 bar beaufschlagt und entwässern den Filterkuchen. Die ablaufende Lösung gelangt in die betriebliche Abwasserreinigung.	4'
16	Die Membranen werden wieder entspannt.	1'
17	Die Kammern der Filterpresse werden automatisch geöffnet; der Filterkuchen fällt von selbst in bereitgestellte Container und wird zur Deponie transportiert und abgelagert.	15'

1) Die angegebene Zeit gilt als Durchschnittswert. In der Praxis schwankt sie je nach Charge.

6. Verfahrensvergleich

6.1 Verfahrenstechnischer Vergleich

Durch die Umstellung der Schlammbehandlung wird der Stand der Technik in der industriellen Abfallverwertung weiterentwickelt. Das effiziente Waschen der Schlämme in der Filterpresse ermöglicht, die zurückgewonnene Zinkmenge deutlich zu erhöhen (vgl. Abschnitt 6.2). Innovativ ist vor allem die Immobilisierung löslicher Salze in der Filterpresse durch Spülung mit einer Fällungslösung. Die Filterpresse erhält so eine zusätzliche Funktion als Fällungsreaktor. Durch diesen Verfahrensschritt können excellente Eluat-Werte des Schlamms erreicht werden (vgl. Tabelle 6-1).

Tabelle 6-1: Verfahrenstechnischer Vergleich der Schlammbehandlungsverfahren

	Vakuumtrommelfilter (Rotschlamm) und Waschschnecke (Schwarzschlamm) - alt -	**Filterpresse (Rot- und Schwarzschlamm) - neu -**
Betriebsweise	kontinuierlich	diskontinuierlich
begleitende Arbeiten	- Nachstellen Schälmesser zur Kuchenentfernung - Aufziehen von Filterhilfsmittel 2 mal wöchentlich - häufige, manuelle Schlammkalkung	- gelegentlich manuelle Unterstützung bei der Kuchenentnahme
Kontrollarbeiten	- Funktionsprüfung der Vakuumpumpen	- Überwachung der Kuchenentnahme
Eigenschaften Rotschlamm - TS-Gehalt - Zn im Eluat - NH_4^+ im Eluat - Flügelscherfestigkeit	 35 % 6 mg/l nicht bekannt 17 kN/m^2	 60 % 0,2 mg/l < 0,1 mg/l > 75 kN/m^2
Eigenschaften Schwarzschlamm - TS-Gehalt - Zn im Eluat - Flügelscherfestigkeit	 35 % 3,5 mg/l 12 kN/m^2	 60 % 0,2 mg/l > 75 kN/m^2

Nicht zu vernachlässigen ist, daß neben den Schlammeigenschaften auch das betriebliche Umfeld verbessert wird. Die neue Schlammbehandlung erfolgt im Gegensatz zur Trommelfilteranlage in geschlossenen Behältern, so daß der Hallenboden und Anlagenteile kaum mehr verunreinigt werden. Auch Geruchsbelästigungen sind weitgehend ausgeschlossen. Weiter wird

der manuelle Umgang mit gelöschtem Kalk vermieden, was trotz aller Sorgfalt zu Verunreinigungen der Anlage und der Arbeitsumgebung führte.

Die Auswirkungen auf den Personalbedarf sind gering, die entstehenden Arbeitsplätze sind jedoch anspruchsvoller und bezüglich des Arbeitsumfelds erheblich verbessert. Der Betrieb der Filterpresse ist weitgehend automatisiert und wird durch eine moderne Leitwarte gesteuert. Eine laufende Kontrolle ist im Gegensatz zum Vakuumtrommelfilter nicht nötig. Lediglich das Starten der Schlammchargen und das Entleeren der Filterpresse muß vor Ort überwacht werden, da es in Einzelfällen vorkommen kann, daß sich der entwässerte Filterkuchen nicht selbsttätig vom Filtertuch löst.

Die Schwarzschlamm-Behandlung wird durch das neue Verfahren nicht ersetzt, sondern erweitert. Früher wurde der Schlamm, den die Waschschnecke abtrennte, vor der Deponierung lediglich manuell gekalkt. Heute gelangt der Schlamm von der Waschschnecke zunächst in einen Vorratsbehälter, von dem aus er bei Bedarf der Filterpresse zugeführt und behandelt wird. Der für die Schlammqualität entscheidende Schritt unterscheidet sich also verfahrenstechnisch nicht von der Rotschlammbehandlung.

6.2 Vergleich der Stoffströme

Tabelle 6-2 zeigt eine direkte Gegenüberstellung der Stoffströme der alten und der neuen Verfahrensweise. Um die Veränderungen verdeutlichen zu können, wurden die Zahlenwerte der Spalte "neu" auf die Jahresmenge an Schlamm hochgerechnet. Diese Hochrechnung war notwendig, da die neue Schlammbehandlung noch nicht ausreichend lange in Betrieb ist. Basis der Hochrechnung waren Meßwerte aus sechs verschiedenen Chargen je Schlammart bei stabilem Anlagenbetrieb.

Wie Tabelle 6-2 zeigt, kann die zu entsorgende Schlammenge von 6.600 t/a auf weniger als ein Drittel (2.189 t/a) reduziert werden. Dies liegt zum Teil an der weitergehenden Zn-Rückgewinnung und der nicht mehr notwendigen Kalkzugabe, vor allem aber an der deutlich besseren Entwässerungsleistung der Filterpresse. Die zurückgewonnene Zn-Menge hat sich von insgesamt 2.121 t/a auf 2.580 t/a erhöht. Bezieht man die zurückgewonnene Zinkmenge auf den Gesamtzinkgehalt der Ausgangsschlämme von 2.744 t/a, ergibt sich eine Steigerung des durchschnittlichen Zink-Rückgewinnungsgrads von 77,3 % auf 94,0 % beim neuen Verfahren.

Deutlich gesenkt werden kann auch der Verbrauch an Hilfsstoffen zur Immobilisierung des restlichen löslichen Zinks. Auch hier zahlt sich die weitergehende Zn-Rückgewinnung aus, da nach der gründlichen Wäsche des Filterkuchens nur noch ein geringer Teil als lösliches Zink vorliegt. Zudem schlägt nur soviel Sodalösung zu Buche, wie auch wirklich im Filterkuchen verbraucht wird. Sie wird zwar im Überschuß durch den Filterkuchen gepumpt, fließt aber danach in die betriebliche Abwasserreinigung, wo die unverbrauchten CO_3-Ionen zur Fällung von Schwermetallen dienen und Soda, das normalerweise erst in der Abwasserreinigungsanlage zugegeben wird, ersetzt.

Tabelle 6-2: Vergleich der Stoffströme der alten und neuen Schlammbehandlung (t/a)

	Vakuum-Drehtrommelfilter - alt -			Membran-Kammerfilterpresse [1] - neu -		
	Schwarz-schlamm	Rotschlamm NH_4Cl-frei	Rotschlamm NH_4Cl-haltig	Schwarz-schlamm	Rotschlamm NH_4Cl-frei	Rotschlamm NH_4Cl-haltig
INPUT						
Rohschlamm	1.150	10.800	5.400	1.150	10.800	5.400
- *Zn, lösl. ($ZnCl_2$)*	*157*	*1.631*	*821*	*157*	*1.631*	*821*
- *Zn, unlösl.*	*0*	*130*	*5*	*0*	*130*	*5*
- *Summe Zn* [2]	*157*	*1.761*	*826*	*157*	*1.761*	*826*
Waschwasser	300	2.150	1.050	240	2.000	1.000
Filterhilfsmittel	-	30	15	-	-	-
Kalk	90	310	200	-	-	-
Na_2CO_3	-	-	-	1	8	2
OUTPUT						
entwässerter Schlamm	990	3.410	2.200	192	1.688	309
- *Zn, unlösl.*	*123*	*304*	*196*	*13*	*127*	*24*
$ZnCl_2$-Lösung [3]	550	9.880	4.465	1.199	11.120	6.093
- *Zn, lösl. ($ZnCl_2$)*	*34*	*1.457*	*630*	*144*	*1.634*	*802*
Zn-Rückgewinnungsgrad [4]	**21,7 %**	**82,7 %**	**76,3 %**	**91,7 %**	**92,8 %**	**97,1 %**

1) Zahlenwerte des neuen Verfahrens auf Basis der Rohschlammengen des alten Verfahrens hochgerechnet
2) Summe Zn = Zn, unlösl. + Zn, lösl.($ZnCl_2$)
3) $ZnCl_2$-Lösungen liegen in unterschiedlichen Konzentrationen vor
4) Zn-Rückgewinnungsgrad = Zn aus $ZnCl_2$-Output / Summe Zn-Input

6.3 Vergleich des Energieverbrauchs

Energie wird größtenteils als elektrischer Strom zum Antrieb von Pumpen, Rührern, Kompressoren und anderen Aggregaten benötigt. Der Sodabehälter wird mit Dampf beheizt. Die zugeführte Heizdampfmenge kann zwar nicht quantifiziert werden, dies ist jedoch für die Energiebetrachtung unerheblich, da der Bedarf relativ gering ist und im Mannheimer Werk Heizdampf ohnehin im Überschuß vorhanden ist. In Tabelle 6-3 sind alle zu betrachtenden Stromverbraucher und die daraus resultierenden Energieverbräuche aufgelistet.

Mangels Stromzähler wurde eine Abschätzung über die Anschlußleistung der Motoren und ihre Betriebsdauer vorgenommen. Da die Motoren nicht ständig mit voller Leistung betrieben werden, muß auch eine Abschätzung bezüglich der tatsächlich aufgenommenen Leistung vorgenommenen werden. Sie findet in den geringeren Werten für die Vollast-Laufzeit ihren Ausdruck. Zudem wird davon ausgegangen, daß der Drehtrommelfilter nicht wirklich im Dauerbe-

trieb arbeitet, sondern lediglich zu 80 % ausgelastet ist. Die restlichen 20 % sind Stillstandszeiten durch Wartungsarbeiten oder Störungen.

Tabelle 6-3: Energiebedarf der Rotschlammbehandlung (NH_4-haltig und NH_4-frei)

	Nennleistung kW	Betriebsdauer h / d	geschätzte Vollast-Dauer h / d	Energieverbrauch [1] kWh / d
Vakuum-Drehtrommelfilter - alt -				
Druckluft	85	24	20	1.360
Vakuumpumpen	33	24	20	528
Filtratpumpe	4	24	20	64
Antrieb der Drehtrommel	2,2	24	12	21
			Summe	1.973
			Summe bei 80 %-iger Auslastung	**1.579**
Membran-Kammerfilterpresse (5 Chargen pro Tag ≡ 80 % Auslastung) - neu -				
Rührer für Schlammbehälter	8	24	12	77
Rührer für Sodabehälter	2,5	24	12	24
Pumpe für Wasser und Sodalösung	12	12,5	10	96
Schlammbeschickung	12	5	4	38
Druckluft	85	0,5	0,4	27
Filtratpumpe	6,5	1	1	5
Hydraulikpumpe für Schließzylinder	4,8	0,5	0,5	2
			Summe	**270**

1) Energieverbrauch = Nennleistung * geschätzte Vollast-Dauer * cos φ (Umrechnungsfaktor Schein- in Wirkleistung); mit cos φ = 0,8

Auch wenn keine exakten Meßdaten vorliegen, kann ein deutlich geringerer Energieverbrauch für die neue Schlammbehandlung festgestellt werden. Dieser ist vorrangig in dem stark gesunkenen Druckluftbedarf begründet. Eingesetzt wurde die Druckluft, um die verschiedenen Schlämme dem Drehtrommelfilter kontinuierlich als gleichmäßige Suspension zuführen zu können. Heute werden die Schlämme nur noch unmittelbar vor dem Transport in die Vorratsbehälter an der Filterpresse aufgewirbelt. Dort wird das Absetzen des Schlamms durch Rührer, die wesentlich weniger Energie benötigen, bewerkstelligt. Auch der Betrieb der Vakuumpumpen verursachte bei dem alten Verfahren einen merklichen Energiebedarf. Die Vakuumpumpen entfallen bei der neuen Schlammbehandlung vollständig.

Bei der Schwarzschlammbehandlung ersetzt die neue Verfahrensweise nicht die alte Entwässerung durch die Waschschnecke, sondern ergänzt sie. Somit entsteht ein zusätzlicher Energieverbrauch, der aus dem Verhältnis der anfallenden Schwarzschlammenge (1.150 t/a) zur

anfallenden Rotschlammenge (16.200 t/a) abgeschätzt wird. Wenn also für den Rotschlamm 270 kWh/d verbraucht werden, so sind für den Schwarzschlamm davon lediglich 7 %, also 19 kWh/d notwendig.

Insgesamt werden bei der neuen Schlammbehandlung 289 kWh/d elektrische Energie gegenüber 1.579 kWh/d bei der alten Verfahrensweise benötigt. Dies enspricht einer Einsparung von etwa 82 %.

7. Ökonomische Auswirkungen für die Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH

Tabelle 7-1 zeigt eine Aufstellung der Kosten und Erlöse des neuen Verfahrens zur weitergehenden Zinkrückgewinnung. Insgesamt lassen sich jährlich knapp 650.000 DM einsparen. Bei einer Investitionssumme von 2,2 Mio DM ergibt sich daraus eine Amortisationsdauer von ca. 3,5 Jahren.

Tabelle 7-1: Auswirkungen auf die Kostensituation der Th.Goldschmidt Industriechemikalien GmbH

	Menge	Preis	
Investition			2.200.000 DM
Kosten			
Finanzierungskosten	0,5 x Investition x 10 %		110.000 DM/a
Wartung	5 % der Investition		110.000 DM/a
Soda	11 t/a	390 DM/t	4.290 DM/a
Strom Schwarzschlammbehandlung zusätzlich	6.935 kWh/a	0,17 DM/kWh	1.179 DM/a
		Summe Kosten	225.469 DM/a
Erlöse			
gelöschter Kalk	600 t/a	160 DM/t	96.000 DM/a
Filterhilfsmittel (für Vakuum-Drehtrommelfilter)	45 t/a	800 DM/t	36.000 DM/a
Zink (durch weitergehende Rückgewinnung)	459 t/a	470 DM/t	215.730 DM/a
Strom	477.785 kWh/a	0,17 DM/kWh	81.223 DM/a
Deponiegebühren (fiktiv)	4.411 t/a	100 DM/t	441.100 DM/a
		Summe Erlöse	870.053 DM/a
Einsparungen	Erlöse - Kosten		**644.584 DM/a**
Amortisationsdauer	Investition / Einsparungen		**3,4 a**

Die Schlämme werden auf der betriebseigenen Sonderabfalldeponie entsorgt. Die Kosten der Deponie sind fast vollständig Fixkosten, so daß trotz erheblich verringerter Schlammenge die jährlichen Deponiekosten auch bei der neuen Verfahrensweise gleich bleiben. Der Vorteil für die Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH liegt in der Verlängerung der Deponielaufzeit. Dieser Vorteil ist nur schwer zu monetarisieren. Um die verringerte Schlammenge trotzdem in der Kostenvergleichsrechnung zur Geltung zu bringen, wurde als Ausweg von einer fiktiven externen Deponierung der Schlämme ausgegangen. Obwohl es sich bei den Schlämmen wegen des hohen Schwermetallgehalts (Blei) auch nach der neuen Behandlungsweise um Sonderabfall handelt, wurden dabei sehr niedrige Deponiekosten angesetzt, wie sie etwa bei der Verfüllung aufgelassener Bergwerke üblich sind (ca. 100 DM/t).

Tabelle 7-1 zeigt, daß - läßt man die Erlöse durch die verringerten Deponiekosten außer Acht - vor allem die zurückgewonnene Zinkmenge, aber auch der geringere Verbrauch an Betriebsmitteln (Kalk, Strom und Filterhilfsmittel) zu dem positiven Ergebnis des Kostenvergleichs beitragen.

8. Auswirkungen auf die Feuerverzinkungsindustrie

Die Verwertung und Aufarbeitung zinkhaltiger Abfälle der Feuerverzinkungsindustrie kann wegen der technischen und apparativen Anforderungen nicht in den einzelnen Verzinkungsbetrieben erfolgen. Vor allem für zinkhaltige Abfälle, die sich nicht verhütten lassen, ist die Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH ein wichtiger Partner der Feuerverzinkungsindustrie und übernimmt als externer Verwerter die Rückgewinnung der enthaltenen Wertstoffe, die wiederum in Produkte für die Feuerverzinkungsindustrie einfließen. Durch die Modernisierung der Schlammbehandlung bei der Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH wird somit ein wichtiger Beitrag zur Schließung des Zinkkreislaufs in der Feuerverzinkungsindustrie geleistet.

Grundsätzlich wäre denkbar, daß die Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH durch die zusätzlich zurückgewonnene Menge Zink weniger zinkhaltige Abfälle der Feuerverzinkereien zur Verwertung zurücknimmt. Die Menge Zink, die mit dem neuen Verfahren zusätzlich zurückgewonnen wird, ist anteilmäßig jedoch zu gering, um die Entsorgungssituation der Feuerverzinkereien einzuschränken.

Ebenfalls keinen Einfluß hat das neue Verfahren auf die Annahmebedingungen der Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH bezüglich der Zusammensetzung der Abfälle, so daß in den Feuerverzinkereien keine Verfahrensmodifikationen notwendig werden.

Literatur

ABAG: Vermeidung und Verwertung von Reststoffen aus Feuerverzinkungsanlagen. Abfallberatungsagentur Baden-Württemberg, Fachseminar, Stuttgart, 1995.

Anlauf, H.: Entfeuchtung von Filterkuchen bei der Vakuum-, Druck- und Druck/Vakuumfiltration. Fortschrittberichte VDI, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1986.

Biele: Norsk Hydro Chemtech GmbH, Oberhausen. Persönliche Mitteilungen, 1997.

Bogar, G.:Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH, Mannheim. Persönliche Mitteilungen, 1994, 1995, 1996 und 1997.

Brücken: Aquatec, Siegburg. Persönliche Mitteilungen, 1996.

Brücken, V.; Külker, H.; Stieglitz, U.: Stoffkreislaufschließung bei der Feuerverzinkung. Metalloberfläche 50 (1996), Nr. 6, S.458-460.

Disch: Goema, Vaihingen/Enz. Persönliche Mitteilungen, 1996.

Donhauser, F.: Neue Entwicklungen zur Tonentwässerung. Aufbereitungstechnik, 11/1995.

Schenk: Bedienungsanleitung für Membranfilterpresse MFP 1200/60. Waldstetten, 1996.

Fichtner: Bericht über die Untersuchung von 14 Anlagen zum Aufbringen metallischer Schutzschichten auf Metalloberflächen hinsichtlich der Umsetzung des Abfällvermeidungs- und verwertungsgebotes des § 5-I-3 Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG). Hrsg.: Hessisches Ministerium für Umwelt, Energie und Bundesangelegenheiten.1994.

Gösele, W.: Grenzflächenkräfte und Fest-Flüssig-Trennung. Filtrieren und Separieren, 1/1995.

Gräf, Hartinger, Lohmeyer, Schwering: Abwassertechnik in der Produktion. WEKA Fachverlag, Augsburg, 1993.

Gries, W.: Maschinelle Entwässerung von Abwasserschlämmen in Kammerfilterpressen. Abwassertechnik 2/1991, S. 44.

Hess: Umweltministerium Baden-Württemberg, Stuttgart. Persönliche Mitteilungen, 1996.

Jung, R.G.; Drucks, M.: Optimierung der Reinigung von Filtertüchern bei betrieblich eingesetzten Filtrationsanlagen. Aufbereitungstechnik, 4/1996.

Katzung, W.; Rittig, R.; Gelhaar, A.: Einfluß des Eisengehalts im Flußmittel. Metalloberfläche 48 (1994), Nr.7, S.498-501.

Kerney, U.: Harz-Metall GmbH, Goslar. Persönliche Mitteilungen, 1997.

Kerney, U.: Entwicklung und Betrieb einer Anlage zur Mischbeizenaufbereitung. Vortrag auf einem Fachseminar der Abfallberatungsagentur Baden-Württemberg (ABAG), Stuttgart, 1995.

Külker: Rietbergwerke GmbH & Co, Rietberg. Persönliche Mitteilungen, 1997.

LAI: Musterverwaltungsvorschrift des Länderausschuß Immissionsschutz (LAI) zur Vermeidung und Verwertung von Reststoffen nach § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG bei Anlagen nach Nr. 3.9a des Anhangs zur 4. BImSchV (Anlagen zum Aufbringen von metallischen Schutzschichten aus Zink auf Metalloberflächen mit Hilfe von schmelzflüssigen Bädern, hier: Feuerverzinkung von Stückgut), Endfassung 05/96. In: Gräf, Hartinger, Lohmeyer, Schwering: Abwassertechnik in der Produktion, WEKA-Verlag, Augsburg, 1996.

Lorber, G: Verarbeitung von Zinkaschen. Metall 5, 13-14/1951, S.291-292.

Maaß, P.; Peißker, P. (Hrsg.): Handbuch "Feuerverzinken". 2. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1993.

Mann: Norsk Hydro Chemtech GmbH, Oberhausen. Persönliche Mitteilungen, 1996.

Marberg, J.: Institut für angewandtes Feuerverzinken, Düsseldorf. Persönliche Mitteilungen, 1994 und 1996.

Marmor, Frank: Dreiphasen Intensiv-Entwässerung von Feinstoffen auf Großplatten-Filterpressen. Aufbereitungstechnik, 1/1996.

Parr: Heraeus, Rodenbach. Persönliche Mitteilungen, 1996.

Scheyer: Steuler, Höhr-Grenzhausen. Persönliche Mitteilungen, 1996.

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

Schmoldt: StanTech, Hamburg. Persönliche Mitteilungen, 1996.

Sjoukes, F.: Die Rolle des Eisens beim Feuerverzinken. Metall 31, 9/1977, S.981-986

Goldschmidt: Th. Goldschmidt AG, Bericht über das Geschäftsjahr 1996. Essen, 1997.

Toussaint, D.; Rotter, U.: Aufbereitung von Altfluxen aus Feuerverzinkereien. Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung, Karlsruhe. Hrsg.: Abfallberatungsagentur Baden-Württemberg (ABAG), Fellbach, 1995.

Toussaint, D.; Sordo, M.: Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren - Feuerverzinkereien. Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung, Karlsruhe. Hrsg.: Abfallberatungsagentur Baden-Württemberg (ABAG), Fellbach, 1993.

Vauck, Wilhelm R. A.; Müller, Hermann, A.: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1994.

Witzke: Th. Goldschmidt Industriechemikalien GmbH, Mannheim. Persönliche Mitteilungen, 1992.