Mathilde DANZER

Harald L. FÖRSTER

Reports

UBA–91–052

VERWERTUNG UND BEHANDLUNG VON ABFÄLLEN AUS DER GALVANOTECHNIK

Wien, November 1991

Autoren: Mathilde Danzer (Umweltbundesamt)
Harald L. Förster (Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf)

Auswertung des Abfalldatenverbunds: Robert Weinguny (Umweltbundesamt)

Editorische Betreuung, Textsatz: Eva Langer, Johannes Mayer (Umweltbundesamt)

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, 1090 Wien, Spittelauer Lände 5
Druck: Riegelnik, 1080 Wien.

Veröffentlichung der ÖNORMEN M 6203 und S 2072 mit Genehmigung des Österreichischen Normungsinstitutes, 1020 Wien, Heinestr. 38.

© Umweltbundesamt, Wien, November 1991
Alle Rechte vorbehalten
ISBN 3-85457-071-6

Verwertung und Behandlung von Abfällen aus der Galvanotechnik

(Mathilde Danzer, Harald L. Förster; Report UBA–91–052)

Aus der vorliegende Studie kann der Schluß gezogen werden, daß es derzeit für die gemischten buntmetallhältigen Schlämme aus der Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung von Metallen noch keine Verwertungsmöglichkeiten gibt. Eine Verhüttung in Nichteisen–metallurgischen Betrieben kommt wegen der zahlreichen Störstoffe nur in Ausnahmefällen in Frage.

In Österreich und in der BRD wurden speziell für Galvanikschlämme Extraktionsverfahren zur Wiederaufarbeitung und Rückgewinnung von Wertmetallen entwickelt, die wirtschaftlich und technisch durchführbar sind, aber zunächst einer Umsetzung in Pilotanlagen bedürfen. Durch die Wiederaufarbeitung können direkt vermarktbare oder für die Verhüttung geeignete Produkte sowie schadstoffarme Restprodukte erzeugt werden. Der Bau einer Pilotanlage sollte daher so schnell wie möglich begonnen werden.

Eine Verfestigung von schadstoff– bzw. wertstoffreichen Galvanikschlämmen zum Zwecke der Deponierung sollte aus heutiger Sicht nicht angestrebt werden und erscheint höchstens als kurzfristige Übergangslösung akzeptabel. Besonders soll darauf hingewiesen werden, daß über die Zementverfestigung von Galvanikschlämmen noch zu wenig bekannt ist, da Untersuchungen an anderen Abfällen nicht übertragbar sind.

Der richtige Ansatz zur Bewältigung der Probleme kann nur darin bestehen, Abfallwirtschaftskonzepte zu entwerfen, die, angepaßt an die jeweilige Größe und Struktur eines Betriebes, die geeignete Kombination von inner– und außerbetrieblichen Maßnahmen finden. An erster Stelle sollte die Reduzierung der Abfälle, insbesondere der gemischten Abfälle, auf ein Minimum angestrebt werden, z.B. durch

- *Wahl abfallarmer Produktionsweisen,*
- *innerbetriebliches Recycling,*
- *Erzielen 'sortenreiner' Abfälle zur Verarbeitung durch externe Verwerter.*

Die verbleibenden gemischten Abfälle sollten schließlich in einer Zusammensetzung geliefert werden, die eine

- *Verwertung gemischter Abfälle und bzw. oder eine*
- *Deponierung von umweltverträglichen Reststoffen*

ermöglicht.

Für eine abfallwirtschaftliche Planung sind aber die gesetzlichen Randbedingungen von größter Bedeutung, insbesondere

- *welche Schadstoffgrenzwerte von abzulagernden Abfällen und*
- *welche Grenzwerte für das Abwasser eingehalten werden müssen.*

Es ist zu hoffen, daß diese Bedingungen möglichst bald festgesetzt werden. Dann wird es auch möglich sein, eine vernünftige Übergangslösung zu finden.

Reutilisation and Treatment of Waste from Electroplating

(Mathilde Danzer, Harald L. Förster; Report UBA–91–052)

The authors of the present study conclude that, at present, it is not possible to reutilise sludges containing mixed non–ferrous metals which arise from sewage treatment from electroplating and the surface treatment of metals. Only in exceptional cases is smelting possible in non–ferrous metallurgical plants due to the numerous disturbing substances.

In Austria and Germany, special extraction procedures for the recovery of precious metals out of galvanic sludges have been developed. Although these procedures are economically and technically feasible, they first need to be tested in a pilot plant. This reprocessing will result in products which are either directly marketable or suitable for smelting and the by–products produced contain low quantities of harmful substances. Consequently, the construction of a pilot plant should be begun as soon as possible.

Today, it does not seem useful to pursue techniques which aim at a solidification of galvanic sludges containing high levels of harmful or valuable substances for the purpose of landfilling. At most, such efforts are acceptable only as short–term transitional solution. It should be especially emphasized that too little is known about the solidification of these sludges in cement; findings of investigations of other types of waste are not relevant.

The only way of coping with these problems is to develop concepts for waste management which, adapted to the respective size and structure of the individual plant, represent a suitable combination of internal and external measures. In the first place, one should aim at a reduction of waste, especially mixed wastes, for example by

- *choosing low–waste production methods,*
- *internal recycling,*
- *producing "pure types" of waste for processing by an external recovery plant.*

The remaining mixed wastes should finally be delivered in a composition which permits

- *reprocessing of mixed waste and / or*
- *landfilling of environmentally sound residues.*

However, the legal requirements for waste management have to be determined, above all as to

- *the composition of waste that will be allowed for landfilling,*
- *the limit values for waste water that are to be observed in the future.*

It is to be hoped that these conditions will be fixed as soon as possible. For then it will also be possible to find a reasonable transitional solution.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort i

Zusammenfassung ii

– Derzeitige Entsorgung von Galvanikschlämmen iii
– Neue gesetzliche Randbedingungen iii
– Vermeidung und Verwertung von Abfällen aus der Galvanik iv
– Verwertung und Behandlung von Galvanikabfällen v
  (a) Verhüttung v
  (b) Wiederaufarbeitung durch Extraktion v
  (c) Verfestigung viii
  (d) Flüssige Abfälle x

Teil A (Dipl.–Ing. Mathilde Danzer, Umweltbundesamt)

1 Gesetze und Richtlinien für den Abwasser– und Abfallbereich **1**

1.1 Einleiten von Abwasser aus oberflächenbehandelnden Betrieben 1
  1.1.1 Österreich 1
  1.1.2 Deutschland 3

1.2 Ablagerung von Abfällen 7
  1.2.1 Deutschland 8
  1.2.2 Schweiz 9
  1.2.3 Österreich 11

2 Abfälle aus der Galvanotechnik im österreichischen Abfalldatenverbund **19**

2.1 Grundsätzliches 19

2.2 Zuordnung von Galvanikabfällen zu Schlüsselnummern 19
  2.2.1 Feste Abfälle 19
  2.2.2 Flüssige Abfälle 21

2.3 Im österreichischen Abfalldatenverbund erfaßte Mengen 22
  2.3.1 Galvanikschlämme 22
  2.3.2 Flüssige Abfälle 29

3 Umfrage zu Umweltschutzmaßnahmen bei Galvanikbetrieben **31**

Teil B (Dr. Harald Förster, Österr. Forschungszentrum Seibersdorf)

Vorwort

Die vorliegende Studie wurde aus folgenden Gründen durchgeführt:

- Galvanikschlämme aller Arten gelten nunmehr als gefährliche Abfälle, welche durch ihre hohen Schwermetallgehalte nicht nur ein Schadstoff– sondern auch ein ungenütztes Wertstoffpotential aufweisen.
- Es herrscht derzeit ein akuter Entsorgungsnotstand für Galvanikschlämme, da geeignete Deponien im Inland nicht mehr vorhanden sind, Verwertungsmöglichkeiten kaum gegeben sind und Sonderabfallexporte zunehmend schwieriger durchführbar sind.
- Das Abfallwirtschaftsgesetz setzt eine klare Priorität für die Vermeidung und Verwertung von Abfällen gegenüber der bloßen Beseitigung.
- Es besteht zweifellos ein hohes Potential zur Vermeidung bzw. zur Verminderung der festen und flüssigen Galvanikabfälle durch innerbetriebliche Recyclingmaßnahmen.
- Tatsache ist aber, daß keineswegs der gesamte Anfall vermieden werden kann und daher auch ein Konzept zur Verwertung und Behandlung dieser Abfälle erforderlich ist.

Der geplante Teil der Studie über innerbetriebliche Recyclingmöglichkeiten konnte noch nicht realisiert werden, ist aber für einen späteren Zeitpunkt vorgesehen.

So lautet der Titel nunmehr "*Verwertung* und Behandlung von Abfällen aus der Galvanotechnik". Der Hauptbeitrag wurde vom Österreichischen Forschungszentrum Seibersdorf (ÖFZS) von Dr. H. Förster, Hauptabteilung Entsorgungstechnik, erarbeitet. Es werden – nach einer Darstellung der Zusammensetzung der Galvanikschlämme – die notwendigen Vorbedingungen zur Verhüttung oder zur Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen durch Extraktion aufgezeigt. Bekanntlich hat das ÖFZS ein Konzept zur Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen entwickelt. Weiters wird ein Überblick über Techniken zur Verfestigung von Schlämmen gegeben und auf die externe Aufarbeitung von flüssigen Abfällen eingegangen.

Seitens des Umweltbundesamtes wurden von Dipl.Ing. M. Danzer gesetzliche Regelungen und Richtlinien für den Abwasser– und Abfallbereich dargestellt und die einschlägigen Daten aus dem Sonderabfalldatenverbund diskutiert. Außerdem konnte eine Fragebogenaktion über Umweltschutzmaßnahmen in der Galvanotechnik ausgewertet werden, die die Bundesinnung der gewerblichen Galvaniseure dem Umweltbundesamt, in anonymer Form, dankenswerterweise überlassen hatte.

Ganz besonders muß betont werden, daß das Umweltbundesamt die Beschränkung der Studie auf Verwertung und Behandlung von Galvanikabfällen nicht beabsichtigt hat. Die Lösung der anstehenden Probleme ist nicht vorwiegend in der Verwertung oder Behandlung zu suchen, sondern es müssen diese Schritte als Teil einer Kette von notwendigen Maßnahmen gesehen werden. An erster Stelle steht zweifellos das innerbetriebliche Recycling oder das Separieren von Wertstoffen durch den Betrieb selbst. Aber auch nach Ausschöpfung aller innerbetrieblichen Maßnahmen wird es noch Abfälle geben, die einer betriebsexternen Verwertung und Behandlung bedürfen. Deshalb soll in dieser Studie der Stand der verschiedenen Verfahren sowie die dafür benötigte Zusammensetzung der Abfälle aufgezeigt werden.

Zusammenfassung

Die Galvanotechnik, das elektrolytische Abscheiden von Metallen auf Oberflächen (z.B. Verzinken, Vernickeln, Verkupfern, Verchromen) bietet große Vorteile: Galvanische Überzüge dienen etwa dem Korrosionsschutz oder erzeugen besondere mechanische oder elektrische Eigenschaften. Galvanische Verfahren werden beispielsweise in der Elektronik, im Maschinenbau, in der optischen und feinmechanischen Industrie benötigt, bei der Herstellung von Konsumgütern wie Elektrogeräten, Autos, Fahrrädern, Möbeln, und bei so alltäglichen Gebrauchsgegenständen wie Werkzeugen, Eßbesteck, Spielwaren, Schmuck u.v.a.m.

Leider ist die Galvanik noch immer von großen Abwasser– und, in noch stärkerem Ausmaß, Abfallproblemen begleitet. Die typischen Abfälle, die sogenannten Galvanikschlämme, stammen aus der Abwasserreinigung, wo vor allem die im Abwasser enthaltenen Metalle ausgefällt werden. Daneben werden auch flüssige Abfälle an Entsorger abgegeben.

Die Galvanotechnik ist nur eines der Gebiete der Oberflächenbehandlung von Metallen (wie z.B. mechanische Bearbeitung, Beizen, Härten, Feuerverzinken, Leiterplattenherstellung), aus welchen metallhaltige Hydroxidschlämme anfallen. Galvanikabfälle sind aber wegen ihres besonderen Schadstoff– und Wertstoffgehaltes von Bedeutung.

Die Art und Menge von Galvanikschlämmen hängt also von den einzuhaltenden Grenzwerten im Abwasser ab. Da in Österreich verschärfte Anforderungen geplant sind, kann auch mit einem Ansteigen der Schlammengen gerechnet werden, wenn nicht gleichzeitig erste Vermeidungsmaßnahmen greifen.

Über die in Österreich derzeit anfallenden Mengen an Galvanikabfällen gibt es keine genauen Angaben. Aufgrund der weitverbreiteten Anwendung der Galvanotechnik ist es schwierig, gezielte Erhebungen durchzuführen. In Österreich gibt es rund 90 gewerbliche Galvaniseure, an Industriebetrieben wird eine etwas kleinere Anzahl geschätzt.

Der Abfalldatenverbund kann nicht zu einer Mengenerhebung herangezogen werden, da bis Februar 1991 nur ein Teil der Schlammarten begleitscheinpflichtig war (als sogenannter gefährlicher Abfall). Dieses Problem wurde dadurch noch verschärft, daß die Zuordnung zu den als gefährlich festgelegten Schlämmen nicht eindeutig durch Grenzwerte geregelt war bzw. noch ist (siehe dazu Kapitel 2).

Nach einer Erhebung der Bundesinnung der gewerblichen Galvaniseure fallen in Österreich jährlich 7000 t Galvanik– und ähnliche Schlämme (aus Gewerbe und Industrie) an. Das ÖFZS (Förster, 1990) schätzt etwa 10.000 – 20.000 t jährlich an Galvanik– und Neutralisationsschlämmen aus oberflächenbehandelnden Betrieben; rechnet man alle ähnlichen metallhaltigen Schlämme hinzu, die für eine Wiederaufarbeitung in Frage kommen, so wären das 40.000 – 50.000 t/a.

Vergleichsweise gibt es in der Schweiz etwa 11.000 – 15.000 t pro Jahr Galvanik– und ähnliche Schlämme. In der Bundesrepublik schätzt man von 80.000 bis 150.000 t Galvanikschlämme, buntmetallhältige Hydroxidschlämme insgesamt etwa 200.000 – 300.000 t jährlich.

Viele flüssige Abfälle aus der Metalloberflächenbehandlung sind begleitscheinpflichtig und zum größten Teil auch dieser Branche zuzuordnen. Aus dem Abfalldatenverbund und Schätzungen des Umweltbundesamtes kann man rund 6000 –

8000 t jährlich ablesen, allerdings lassen die noch nicht vollständigen Daten des Jahres 1990 vermuten, daß die Mengen auch viel größer sein könnten. Das ÖFZS (Förster, 1990) schätzt mehr als 10.000 t/a flüssiger Abfälle aus der Oberflächenbehandlung.

Derzeitige Entsorgung von Galvanikschlämmen

Galvanikschlämme weisen Metallgehalte von im Mittel 5 – 15 Prozent, maximal bis zu 50% (Gew.% in der Trockensubstanz) auf, vor allem Zink, Nickel, Kupfer und Chrom. Diese Schlämme werden i.a. auf Deponien abgelagert. Dabei gehen nicht nur die wertvollen Buntmetalle verloren. Diese toxischen Schwermetalle können über das Deponiesickerwasser die Umwelt belasten und stellen auf jeden Fall ein Langzeitrisiko dar.

Die volkswirtschaftlichen Wertverluste, die durch das direkte Deponieren entstehen, wurden in der BRD im Jahr 1986 bei relativ niedrigen Buntmetallpreisen für Kupfer, Nickel und Zink mit rund 140 Millionen Schilling jährlich abgeschätzt, zusammen mit Chrom auf 500 Mill. S jährlich.

Geht man in Österreich von etwa 10.000 t/a Galvanikschlämmen mit einem Metallwert von 500 – 1500 S/t aus, so ergeben sich Wertverluste von 5 – 15 Millionen Schilling. Dazu kommen die in der letzten Zeit enorm gestiegenen Entsorgungskosten (Vgl. Tab. 99, Kap. 4.4.11): Wurden 1987 noch z.B. 1300 S/t bezahlt, so stiegen die Kosten in der Zwischenzeit auf 4000 bis 7000 S/t und mehr (ein Beispiel: 7920.– S/t stichfester Galvanikschlamm, wenn frei von Cyanid, Cadmium und Chrom VI). Bei 10.000 t/a sind das rund 80 Millionen Schilling pro Jahr. Die Forderung, diese enormen Kosten besser zu investieren, drängt sich geradezu auf.

Die gegenwärtigen Beseitigungskosten spiegeln auch den 'Entsorgungsnotstand' in Österreich wider. Die einzige Monodeponie (Schönkirchen–Reyersdorf, NÖ) wurde 1990 wegen vollständiger Verfüllung geschlossen. Neue Deponien sind derzeit äußerst schwierig realisierbar, eine umfassende gesetzliche Regelung zur Ablagerung von Abfällen steht noch aus. Viele Galvanikschlämme werden exportiert, jedoch sind Abfallexporte zunehmend schwieriger durchführbar. Der Abfallexport zwecks Deponierung ist auch nicht als akzeptable Lösung anzusehen.

In Bachmanning (OÖ) werden Silos zur Zwischenlagerung von Galvanikschlämmen gebaut, um diese für eine allfällige spätere Verwertung verfügbar zu halten. Ab Mitte dieses Jahres soll die Übernahme zu Kosten von 5000 – 6000 S/t möglich sein. Mit dem geplanten Fassungsvolumen von 3500 m³ wird allerdings nur ein Teil der Galvanikschlämme aufgenommen werden können.

Die Verwertung von Galvanikschlämmen durch Verhüttung besteht wegen der ungünstigen Schlammzusammensetzung nur in wenigen Ausnahmefällen.

Versuche zur Rückgewinnung der Buntmetalle aus Galvanikschlämmen durch Extraktion, die in mehreren Ländern gemacht wurden, scheiterten vor allem an zu hoch gesteckten Anforderungen, an den allzu komplex zusammengesetzten Schlämmen, aber auch an den früheren billigen Möglichkeiten zur Deponierung sowie an fehlenden Abfallwirtschaftsgesetzen.

Neue gesetzliche Randbedingungen

Das österreichische Abfallwirtschaftsgesetz verankert eindeutig die Reihenfolge, nach der vorzugehen ist, denn es wäre falsch, zur Lösung der Probleme ausschließlich bei der Aufarbeitung von Abfällen anzusetzen:

- Abfallvermeidung (Abfallmengen und deren Schadstoffgehalt sind so gering wie möglich zu halten);
- Abfallverwertung (soweit dies ökologisch vorteilhaft und technisch möglich ist, die dabei entstehenden Mehrkosten im Vergleich zu anderen Abfallbehandlungsverfahren nicht unverhältnismäßig sind und ein Markt vorhanden ist oder geschaffen werden kann);
- Abfallentsorgung (nicht verwertbare Abfälle sind je nach ihrer Beschaffenheit zu behandeln. Feste Rückstände sind möglichst reaktionsarm und konditioniert geordnet abzulagern).

Vermeidung und Verwertung von Abfällen aus der Galvanik

Da in der BRD große Bemühungen auf diesem Gebiet stattfinden, sollen die dort diskutierten Zahlen über die Reduzierung von Abfällen näher erläutert werden.

In der deutschen Literatur über Abfallvermeidung werden z.B. für Vermeidungs– und Verwertungspotentiale bei 'Galvanikabfällen' folgende Zahlen genannt:

Anfall 1983 (*):	*190.000 t*
Reduzierung (in %) bis Ende 1989:	*gering*
Reduzierung (in %) bis Ende 1999:	*60–70 %*
(*) nur nachweispflichtige Abfallarten, darunter fallen 142.568 t Galvanikschlämme, 28.457 t Konzentrate und 20.694 t cyanidhaltige Härtesalze.	
Quelle: H. Sutter: Technische, wirtschaftliche und rechtliche Aspekte der industriellen Abfallvermeidung und Abfallverwertung in: Abfallwirtschaftsjournal 1 (1989), Nr.11, EF–Verlag, Berlin)	

Zur Umsetzung des auch in der BRD verankerten Vermeidungs– und Verwertungsgebots wird im Rahmen der Verwaltungsvorschrift 'Technischen Anleitung Abfall' (TA Abfall) auch ein Teil über die Vermeidung von Abfällen aus der Galvanotechnik erarbeitet.

Aus Gesprächen ist manchmal zu hören, daß "die TA Abfall bei der Vermeidung von Galvanikabfällen 90% als Stand der Technik festsetzen wird". Dazu ist es ganz wichtig zu wissen, unter welchen Voraussetzungen diese oder ähnliche Zahlen zustandekommen werden:

- Als Galvanikabfälle werden alle festen und flüssigen Abfälle aus diesem Bereich zusammengefaßt.
- Dabei schließt 'Vermeidung' nicht nur das innerbetriebliche Recycling ein, wonach die Abfälle gar nicht erst entstehen, sondern auch die außerbetriebliche Verwertung (z.B. durch Verhüttung von Schlämmen oder mit Hilfe der geplanten Wiederaufarbeitung durch Extraktion). Die zur Verwertung geeigneten Schlammqualitäten müssen durch innerbetriebliche Umstellungen erst erreicht werden.
- Die Feststellung des "Stands der Technik" bei Vermeidungs– und Verwertungspotentialen ermöglicht eine sogenannte "technologieorientierte Schätzung", die aufzeigt, was prinzipiell machbar ist. Es ist aber keine konkrete Abschätzung, welche Mengen unter allen in Deutschland gegebenen Randbedingungen in welchem Zeitraum wirklich vermieden werden könnten. Auch in Deutschland kennt man die gesamten Sonderabfallmengen dieser Branche nicht genau.

Anm.: Der "Stand der Technik" ist, wie in der TA Sonderabfall formuliert, "der Entwicklungsstand fortschrittlicher Verfahren, Einrichtungen oder Betriebsweisen, der die praktische Eignung einer Maßnahme für eine umweltverträgliche Abfallentsorgung gesichert erscheinen läßt. Bei der Bestimmung des Standes der Technik sind insbesondere vergleichbare geeignete Verfahren, Einrichtungen oder Betriebsweisen heranzuzie-

hen, die mit Erfolg im Betrieb erprobt worden sind".

Die deutsche Abfallwirtschaft wird also, neben der innerbetrieblichen Vermeidung, der Verwertung von Galvanikschlämmen eine wichtige Rolle zuweisen. Die diesbezüglichen Vorhaben werden in der vorliegenden Studie berücksichtigt.

Verwertung und Behandlung von Galvanikabfällen

(a) Verhüttung

Recherchen bei den industriellen Nichteisen–metallurgischen Hüttenbetrieben in Österreich und in Deutschland ergaben, daß diese zwar grundsätzlich bereit sind, buntmetallhaltige Galvanikschlämme in die Verarbeitung einzuschleusen. Allerdings entsprechen die sehr komplex zusammengesetzten Schlämme nur in Ausnahmefällen den gestellten Anforderungen. Probleme ergeben sich vor allem mit dem Wassergehalt, mit anderen Metallen und mit Störstoffen, wie sie praktisch alle flüchtigen Kationen und Anionen bilden (Cr, Cd, P, B, Halogene, Na, K, Sulfate, Cyanide,...) (vgl. Tab. 17, Kap. 4.1.4). Außerdem sollten verwertbare Schlämme in größeren Mengen in gleichartiger Zusammensetzung zur Verfügung gestellt werden, um sie rationell verarbeiten zu können.

In einzelnen Fällen wird es möglich sein, durch innerbetriebliche Maßnahmen bei den Galvanikbetrieben Schlammqualitäten zu erzeugen, die den Anforderungen einer Verhüttung gerecht werden. In der BRD verfolgt der Verband der Deutschen Galvanikindustrie gemeinsam mit den entsprechenden Hüttenbetrieben die Strategie, daß bestimmte Schlämme (z.B. Zn/Fe, Fe/Cr/Ni oder Cu – haltige) in einer für die bestehenden Prozesse geeigneten Zusammensetzung anfallen sollen (vgl. dazu die Tabellen 10, 11 und 12 in Kap. 4.1.3.4).

Aus den gestellten Anforderungen muß man jedoch erkennen, daß die Mehrzahl der Galvanikbetriebe kaum in der Lage sein wird, diese zu erreichen. Dadurch wird die Zweckmäßigkeit einer Anlage zur Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen bestätigt, wie sie in Österreich vom Österreichischen Forschungszentrum Seibersdorf (ÖFZS) und in Deutschland vom Zweckverband Sondermüllentsorgung Mittelfranken (ZVSMM) geplant ist. Soferne durch diese Wiederaufarbeitung nicht direkt marktfähige Produkte erzeugt werden, ist sie dafür geeignet, maßgeschneiderte Sekundärrohstoffe für die Verwertung in Nichteisen–metallurgischen Verfahren herzustellen.

(b) Wiederaufarbeitung durch Extraktion

Schon seit den 70er Jahren wurden in mehreren Ländern Verfahren zur Rückgewinnung von Buntmetallen aus Galvanikschlämmen und anderen Abfällen entwickelt (Warren–Springs Verfahren in Großbritannien, MAR–Prozeß in Schweden, Goldschmid–Verfahren in Deutschland, TNO–, THE und THE/TNO–Verfahren in den Niederlanden, EPA–Verfahren in den USA; in neuester Zeit die Verfahren des ZVSMM in der BRD und des ÖFZS in Österreich). Nur wenige der Verfahren wurden über den Labormaßstab hinaus in einer Pilotanlage getestet, keines in eine industrielle Anlage umgesetzt.

Die Ursachen dafür liegen vor allem in der 'mangelnden Wirtschaftlichkeit' der Verfahren unter den damaligen Bedingungen, da Galvanikschlämme zu sehr niedrigen Preisen einfach deponiert werden konnten. Außerdem waren die Anforderungen an die Verfahren zu hoch gesteckt: Die gesamte Palette der Bunt– und Schwermetalle sollte mit größtmögli-

cher Reinheit aus den sehr komplex und wechselnd zusammengesetzten Metallschlämmen zurückgewonnen werden. Dafür waren zuviele Trennungs– und Reinigungsoperationen notwendig. Eine Übersicht über die geschätzten Investitions– und Verarbeitungskosten der einzelnen Verfahren bringt Tab. 87 (Kap. 4.4.13.8).

Die neuen Verfahrenskonzepte des ZVSMM (BRD) und des ÖFZS (Ö) lassen durch Voraussetzung bestimmter Schlammqualitäten und wegen geringerer Anforderungen an die rückgewonnenen Produkte eine Realisierung vielversprechend erscheinen.

Das *ZVSMM–Verfahren* ist ein Konzept des Zweckverbandes Sondermüllentsorgung Mittelfranken, eines öffentlichen Entsorgungsunternehmens in Schwabach bei Nürnberg. Das Projekt wird durch das Umweltbundesamt Berlin und von ministerieller Seite gefördert. Im Laufe des Jahres 1991 soll eine Pilotanlage mit einem Durchsatz von ca. 1 t/d gebaut werden.

Nach diesem Verfahren sollen nur chrom– und cadmiumfreie Galvanikschlämme aufgearbeitet werden. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß die Galvanikbetriebe eine Trennung chrom– und cadmiumhaltiger Teilströme auch bei der gesamten Abwasserbehandlung beibehalten. Bei der Rückgewinnung von Buntmetallen beschränkt man sich auf wenige häufige wie Zink, Nickel und Kupfer, woraus entweder marktfähige Produkte oder geeignete Sekundärrohstoffe für Nicht–Eisenmetall–Hütten hergestellt werden sollen.

Kostenschätzungen im Jahr 1987 ergaben für eine Großanlage bei einer Verarbeitungskapazität von 13.000 t/a Investitionskosten von umgerechnet 150 Mill. S und Aufarbeitungskosten von 3500 bis 6300 S/t, bei einer Kapazität von 25.000 t/a Investitionskosten von 210 Mill. S und Aufarbeitungskosten von 2800 bis 5600 S/t.

Das *Österreichische Forschungszentrum Seibersdorf* hat 1987, als sich der 'Deponienotstand' in Österreich bereits abzuzeichnen begann, mit einem Forschungsvorhaben zur Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen begonnen. In Kooperation mit der Nieder–österreichischen Umweltschutzanstalt, welche die Monodeponie für Galvanikschlämme in Schönkirchen–Reyersdorf betrieb, und der Bundesinnung der gewerblichen Galvaniseure wurden die oben erwähnten internationalen Verfahrensentwicklungen im Labormaßstab getestet, um sowohl das Buntmetall–Recycling als auch eine Reduzierung des Abfallvolumens und eine Schadstoffentfrachtung zu untersuchen. (Vgl. Kap. 4.4.15)

In Vorarbeiten wurde die Zusammensetzung der zur Deponierung gelangenden Schlämme genauer untersucht (Kap. 4.4.1 bis 4.4.9). Weiters wurde im Rahmen einer Diplomarbeit am ÖFZS eine Erhebung und Klassifizierung von Galvanikschlämmen der Monodeponie Schönkirchen–Reyersdorf durchgeführt. Einige Ergebnisse daraus werden in Kap. 4.4.8 gezeigt, z.B. die Häufigkeitsverteilungen von Chrom, Cadmium, Calcium, Eisen, Zink, Kupfer, Nickel und Aluminium in den Schlämmen. Auch daraus kann man erkennen, daß Cadmium im Galvanikbereich in Österreich mengenmäßig keine Rolle spielt. Weiters wurde festgestellt, daß bei den 1987/88 abgelieferten Schlämmen nur etwa 35% aller Zulieferer für über 90% der Menge verantwortlich sind. Es scheint also die Möglichkeit zu bestehen, durch Kontaktaufnahme mit einer relativ kleinen Gruppe von Verursachern den größten Teil der Schlämme in Hinblick auf die Verwertung beeinflussen zu können.

Außerdem wurde durch diese Arbeiten deutlich, daß die Einteilung von Galvanikschlämmen nach den gegenwärtigen Schlüsselnummern aus der Sicht der Verwertung nicht ausreichend ist. Eine Klassifizierung nicht nur nach der Hauptkomponente, sondern auch nach anderen Metallinhalten und Störstoffen wäre notwendig, um die Zuordnung des Schlamms zu konkreten Behandlungsschritten einer Verwertungsanlage zu ermöglichen.

Das Verfahrenskonzept des ÖFZS sieht eine Kombination modulartig aufgebauter, mehrstufiger Prozeßeinheiten vor. Durch dieses Baukastensystem soll die jeweils optimale Verarbeitungslinie je nach Schlammzusammensetzung gewählt werden können. Der Betrieb kann kontinuierlich oder chargenweise erfolgen. Das Verfahren lehnt sich an die Entwicklungen des ZVSMM an, wobei Modifikationen (z.B. bei der hydrometallurgischen Eisen/Zink–Trennung) und Erweiterungen (wie eine ammoniakalische Laugung oder elektrolytische Aufarbeitung) vorgesehen sind. Außerdem hat sich gezeigt, daß geringe Chromgehalte bei gemischten Schlämmen doch beherrscht werden können. Dabei spielt auch die Tatsache eine Rolle, daß auch von einzelnen Verhüttungsbetrieben geringe Chromgehalte toleriert werden. Schlämme mit hohem Chromgehalt könnten zumindest in Hinblick auf Schadstoffentfrachtung separat behandelt werden.

Im Prinzip erfolgt nach einer schwefelsauren Laugung, einer Filtration und einer Waschstufe die Abtrennung der Buntmetalle durch eine Flüssig/Flüssig–Extraktion (und/oder durch Elektrolyse, Kristallisation u.a. Schritte je nach Anforderungen). Es können entweder marktfähige Produkte (z.B. für einen Einsatz in der Galvanotechnik) oder Sekundärrohstoffe zur Verwertung in Nichteisenmetall–Hütten hergestellt werden.

Speziell für Schlämme aus der Leiterplattenfertigung wurde die Aufarbeitung mittels Elektrolyse von Kupfer, Nickel, Zink und Zinn, nach einer ammoniakalischer Laugung, entwickelt.

Nachdem zwischen 85 und 100% der Buntmetalle in Lösung gehen, verbleiben neben gewissen Anteilen an Eisen vorzugsweise Calcium und Silicium als Hauptmenge im Rückstand. Dieser hat nur mehr 50% des ursprünglichen Volumens, z.T. auch weniger. Die Rückstände können, falls erforderlich, weiter alkalisiert werden oder mit verschiedenen Bindemitteln verfestigt werden. Eine problemlose Deponierung oder sogar die Herstellung von wiedereinsetzbaren Materialien ist zu erwarten.

Dieser Aspekt der Schadstoffentfrachtung und Verbesserung der Zusammensetzung abzulagernder Abfälle wird umso mehr in den Vordergrund treten, wenn die Wertmetallgehalte der Schlämme durch vermehrtes innerbetriebliches Recycling zurückgehen sollten.

Die Umsetzung des ÖFZS–Verfahrenskonzeptes *erfordert* auf jeden Fall eine Pilotisierungsphase mit einer Anlage von etwa 1t/d Durchsatz über einen Zeitraum von 1–2 Jahren.

Danach wäre es sinnvoll, zunächst eine Anlage für eine Region mit bekanntem Abfallaufkommen zu bauen, wie es z.B. die Ostregion als Einzugsgebiet der Deponie Schönkirchen–Reyersdorf war. Diese Demonstrationsanlage hätte einen Jahresdurchsatz von 1500 – 3000 t/a, als Behandlungskosten können 7000 – 10.000 S/t abgeschätzt werden, bei der Durchführung spezieller Versuche maximal 12.000 S/t. (Basis 1990)

Mit dieser Anlage wäre einerseits sofort eine echte Entsorgungsmöglichkeit für

einen Teil der Galvanikbetriebe gegeben, andererseits könnte aus dem Betrieb einer solchen repräsentativen Anlage ausreichendes Datenmaterial für eine Großanlage oder weitere regionale Anlagen gewonnen werden. Beispielsweise könnte festgestellt werden, welche weiteren Arten von Metallschlämmen oder welche flüssigen Konzentrate für eine Aufarbeitung geeignet wären.

Für die Planung einer Großanlage ist allerdings eine genauere Kenntnis der tatsächlichen Abfallmengen und deren Zusammensetzung notwendig, als derzeit besteht.

Je nach Aufkommen geeigneter Abfälle sollte eine Großanlage in Österreich eine Jahreskapazität von entweder 6000 – 12.000 t/a haben (mit geschätzten Entsorgungskosten von 4000 – 7000 S/t) oder 12.000 – 20.000 t/a (mit geschätzten Entsorgungskosten von 3000 – 6000 S/t).

Von den angenommenen Behandlungskosten müßten allfällige Erlöse für die zurückgewonnenen Metallinhalte von etwa 500 – 1500 S/t Schlamm abgezogen werden und die Einsparung der derzeitigen Entsorgungskosten von 2500 – 10.000 S/t berücksichtigt werden. Die Erlöse aus den Metallinhalten sind also nur mehr von untergeordneter Bedeutung. Insgesamt wären Einsparungen von 3000 S/t im schlechtesten Fall bzw. 11.500 S/t im besten Fall zu berücksichtigen. (Basis 1990)

Damit wird deutlich, daß nunmehr die Kosten für die Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen zu den derzeit üblichen Entsorgungskosten konkurrenzfähig geworden sind, daß also die Wiederaufarbeitung wirtschaftlich geworden ist.

(c) Verfestigung

Die Verfestigung von Abfällen zur Verbesserung des Auslaugverhaltens bei der Deponierung wird heutzutage oft angestrebt, insbesondere um eine Reststoffqualität im Sinne der Schweizer Technischen Verordnung über Abfälle oder der österreichischen Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen zu erreichen.

Zur Verfestigung von Galvanikschlämmen gibt es in dieser Hinsicht nur wenige detaillierte Untersuchungen. Wenn es auch machbar erscheint, durch Verfestigung bei einzelnen Galvanikschlammarten Reststoffqualität zu erreichen, so kann diese Vorgangsweise bei Abfällen mit einem derart hohen Schad– und Wertstoffpotential aus heutiger Sicht nicht mehr als zielführend angesehen werden. Solche Abfälle sollten verwertet oder zumindest von Schadstoffen entfrachtet werden. Weiters muß betont werden, daß das Langzeitverhalten von solchen Verfestigungsprodukten unter Praxisbedingungen (z.B. bei der Deponierung) nicht bekannt ist. Demnach sollten Verfestigungsverfahren für Galvanikschlämme höchstens als kurzfristige Übergangslösung betrieben werden. Hingegen erscheint eine Verfestigung von Rückständen aus der Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen sinnvoll, besonders wenn solche schadstoffarmen Produkte vermarktet werden können.

Eines der wenigen gut untersuchten Verfahren ist das *Konzept des Schweizer Bundesamtes für Umweltschutz* (BUS, heute: Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft) zur Zementverfestigung von Rückständen aus Kehrichtverbrennungsanlagen, wobei auch die Verfestigung von Galvanikschlämmen gemeinsam mit gewaschener Elektrofilterasche getestet wurde. Die Untersuchungen waren in Hinblick auf die Anforderungen ge-

mäß der Technischen Verordnung über Abfälle durchgeführt worden. Die Grenzwerte für das Eluat von Reststoffen konnten im wesentlichen eingehalten werden, fallweise traten Probleme bei amphoteren Elementen wie Zink auf. Nach den bisherigen Versuchen kam es zu einer Volumenzunahme und zu einer annähernden Verdopplung der Masse. Für die Interpretation der Ergebnisse muß unbedingt berücksichtigt werden, daß die Rezepturen fallbedingt und noch keineswegs optimiert vorlagen. Das Nachfolgeprojekt IMRA und die Felduntersuchungen auf der Versuchsdeponie sind noch nicht abgeschlossen.

Allerdings ist das Schweizer Konzept in erster Linie auf die Entsorgung der Flugaschen aus der Kehrichtverbrennung ausgerichtet, die in der Schweiz in wesentlich größeren Mengen als Galvanikschlämme anfallen. Aus Ergebnissen der Pilotphase geht hervor, daß der Anteil des Galvanikschlamms in der Endmischung nur um etwa 10% und darunter liegt, also liegt eindeutig eine Verdünnung von Abfällen vor. Auch in der Schweiz richtet sich die Kritik aus den eingangs erwähnten Gründen gegen die Vorgangsweise, Abfälle mit einem hohen Schad– und Wertstoffgehalt mit Abfällen zu vermischen, deren Schad– und Wertstoffpotential vergleichsweise gering ist.

Verfestigungsverfahren mit Zement wurden auf verschiedene andere Abfallarten angewendet, beispielsweise auf Rückstände aus der Müllverbrennung. Sehr gut untersucht wurde die Verfestigung von radioaktiven Abfällen durch das ÖFZS. Über Versuche speziell mit Galvanikschlämmen sind bezüglich der heute gestellten Anforderungen jedoch kaum Publikationen vorhanden.

Aus verschiedenen Versuchen zur Zementverfestigung ist bekannt, daß bei nicht optimierten Rezepturen die Auslaugbarkeit der Schadstoffe infolge der chemischen Reaktionen sogar erhöht werden kann. Wegen der Schadstoffgehalte muß bei Galvanikschlämmen viel Bindemittel zugegeben werden, was zu einer beträchtlichen Volumsvergrößerung führt.

Zum Thema Zementverfestigung von Galvanikschlämmen kann der Schluß gezogen werden, daß detailliertere Untersuchungen noch nötig wären.

Hingegen ist die *Einbettung in Schwefel*, eine Verfahrensentwicklung des ÖFZS (SULKO–Verfahren), auch in Hinblick auf Galvanikschlämme gut untersucht worden. Bei den meisten Schlammarten konnte Eluatklasse II nach ÖNORM erreicht werden, bei schwierigen Fällen immerhin noch Eluatklasse III.

Aus den erwähnten Gründen sollte auch dieses Verfahren nicht zur alleinigen Behandlung von Galvanikschlämmen herangezogen werden, als Behandlung von schadstoffarmen Rückständen erscheint es hingegen sehr attraktiv.

Bei diesem Verfahren tritt eine Volumsvergrößerung nicht auf. Allein von den Festigkeitseigenschaften betrachtet, lassen die Produkte eine Verwendung als Baustoffe möglich erscheinen.

Untersuchungen zur thermischen Behandlung mit dem Ziel einer *'keramischen Verfestigung'* gab es in Deutschland (z.B. Einsatz in Tonziegeln oder Herstellung von Ziegelmehl). Heute werden solche Projekte vom UBA Berlin nicht als verfolgenswert und förderungswürdig angesehen, auch nicht aus der Sicht der Deponierung. Im Rahmen des oben erwähnten Schweizer Projektes wurde auch eine "keramische Verfestigung" untersucht, aber aufgrund der zu erwartenden emissionsseitigen Probleme nicht mehr weiter verfolgt.

(d) Flüssige Abfälle

Für flüssige Abfälle herrscht in Österreich kein Entsorgungsengpaß. Diese Abfälle gelangen zum größten Teil in Anlagen zur chemisch–physikalischen Behandlung von anorganischen Abfällen (CPA–Anlagen), wo sie gemeinsam mit anderen Abfällen entgiftet und neutralisiert werden. Die bei der Abwasserreinigung ausgefällten Inhaltsstoffe bilden Schlämme aus gemischten Metallhydroxiden, die gewisse Ähnlichkeiten mit Galvanikschlämmen aufweisen, aber nicht begleitscheinpflichtig sind. Auch die Betreiber von CP–Anlagen stehen vor Problemen bei der Deponierung ihrer Schlämme, wenn auch nicht so großen wie für Galvanikschlämme.

Bei der üblichen Behandlung in CP–Anlagen handelt es sich ausschließlich um eine Beseitigung der Abfälle. Zwar besteht ein gewisses Interesse daran, durch getrennte Fällung verwertbare Schlämme herzustellen. Dies würde eine vorseparierte Anlieferung von wertstoffreichen flüssigen Abfällen erfordern, was aber unter den derzeit in der Praxis herrschenden Bedingungen (z.B. Anlieferungen gemischter Abfälle durch Sammler) leider nicht vorstellbar ist.

Eine Verwertung von Inhaltsstoffen aus flüssigen Abfällen geschieht derzeit nur für Edelmetalle, z.B. Gold oder Silber. Ein Projekt zur Aufarbeitung Fe/Zn–haltiger Beizen gibt es in Wien. Es ist damit zu rechnen, daß diese Entsorgungsmöglichkeit in Kürze zur Verfügung stehen wird.

Abschließend soll ein System zur Wasserkreislaufführung und zur Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern erwähnt werden, das in Österreich nicht angewendet wird, obwohl es seit 1978 weltweite Verbreitung gefunden hat (vgl. Kap. 4.2.6.4). Dieses sogenannte RMA oder REMA–System besteht aus Ionenaustauscherkassetten, die zur Abtrennung der in Fließ– oder Standspülen verschleppten Metalle eingesetzt werden. Die Regenerierung dieser Kassetten erfolgt in einer zentralen Anlage oder kann bei größeren Betrieben auch intern durchgeführt werden. Bei der Regenerierung entstehen verwertbare, monometallische Abfälle. Durch den Einsatz solcher Kassetten wird der Anfall an gemischten Hydroxidschlämmen im Galvanikbetrieb entsprechend vermindert.

1 *Gesetze und Richtlinien für den Abwasser– und Abfallbereich*

1.1 Einleiten von Abwasser aus oberflächenbehandelnden Betrieben

1.1.1 Österreich

Zur Zeit existieren in Österreich noch keine bundesweit festgelegten Grenzwerte für Abwasser aus oberflächenbehandelnden Betrieben. Die früher als ausreichend angesehenen Anforderungen an die Abwasserreinigung lassen sich in der *ÖNORM M 6203* (Anforderungen an die Beschaffenheit abzuleitender Abwässer aus oberflächenbehandelnden Betrieben, aus dem Jahr 1987) ablesen (siehe Tab. 1).

1991 hat das Bundesministerium für Land– und Forstwirtschaft eine *Allgemeine Abwasseremissionsverordnung* (in Fließgewässer und Kanalisationsanlagen) erlassen (BGBl. 179/1991). Für Betriebe zur Behandlung und Beschichtung von metallischen Oberflächen ist eine gesonderte Verordnung in Vorbereitung; der Entwurf befindet sich noch in Begutachtung. Es werden Grenzwerte für die Einleitung in Fließgewässer einerseits und für die Einleitung in einen Kanal andererseits festgesetzt werden. Die Grenzwerte sollen etwa in der Größenordnung wie die in Deutschland bereits geltenden liegen (siehe 1.1.2). Einzelne Werte sind bzw. erscheinen etwas niedriger angesetzt, jedoch wird ein unmittelbarer Vergleich i.a. nicht möglich sein: In Deutschland sind 2–Stunden–Mischproben oder qualifizierte Stichproben heranzuziehen, in Österreich dagegen meist Tagesmischproben. Weiters wird die Verordnung verlangen, daß zur Beurteilung der Emissionen nicht allein die Schadstoffkonzentrationen, sondern die Tagesfrachten heranzuziehen sind, und es werden konkrete Vermeidungsmaßnahmen gefordert werden.

Tab. 1: Richtwerte der ÖNORM M 6203 für Abwässer aus oberflächenbehandelnden Betrieben

Parameter	*Richtwerte bei Einleitung: (a) in einen Vorfluter*	*(b) in ein öffentliches Schmutzwasser– oder Mischwasserkanalnetz mit angeschlossener Abwasserreinigungsanlage*
absetzbare Stoffe in ml/l	*0,3*	*(1)*
pH–Wert, allgemein	*6,5 bis 9,0*	*6,5 bis 9,5*
pH–Wert in Sonderfällen bei Cd– oder überwiegendem Ni–Anteil	*6,5 bis 9,5 (2)*	*6,5 bis 9,5*
METALLE		
Chrom, gesamt in mg/l	*2*	*4 (3)*
Chrom (VI) in mg/l	*0,5*	*0,5*
Kupfer in mg/l	*1*	*3 (3)*
Nickel in mg/l	*3*	*3*
Zink in mg/l	*3*	*5 (3)*
Cadmium (4) in mg/l	*1*	*1*
Blei in mg/l	*1*	*1*
Zinn in mg/l	*2*	*2*
Cobalt in mg/l	*2*	*2*

Tab. 1: Richtwerte der ÖNORM M 6203 für Abwässer aus oberflächenbehandelnden Betrieben (Forts.)

Parameter	Richtwerte bei Einleitung: (a) in einen Vorfluter	(b) in ein öffentliches Schmutzwasser- oder Mischwasserkanalnetz mit angeschlossener Abwasserreinigungsanlage
METALLE (Forts.)		
Aluminium in mg/l	begrenzt durch absetzbare Stoffe	(1)
Eisen in mg/l	2	(1)
Barium in mg/l	10	10
Silber in mg/l	0,1	0,1
ANIONEN		
Cyanide, durch Chlor zerstörbar, in mg/l, berechnet als CN^-	0,1	1
Fluorid in mg/l	20	20
Nitrit in mg/l, berechnet als NO_2	5	30
Sulfat in mg/l	(5)	(6)
Sulfit in mg/l	1	10
freies Chlor in mg/l	0,5	3
extrahierbare Stoffe (7) in mg/l	20	verseifbar: 100, nicht verseifbar: 20
aliphatische Kohlenwasserstoffe in mg/l	10	20
halogenierte Lösemittel (8) in mg/l, berechnet als Cl_2	0,1	0,1
halogenfreie organische Lösemittel in mg/l, berechnet als C	im Einzelfall festzulegen	im Einzelfall festzulegen
Methanal (Formaldehyd) in mg/l, berechnet als HCHO	0,5	1
Temperatur des Abwassers in °C	+ 30 (9)	+35

(1) Unbegrenzt, soferne keine Schwierigkeiten beim Betrieb des Kanalnetzes oder der Abwasserreinigungsanlage zu erwarten sind.

(2) Bei Wasser mit geringer Pufferkapazität darf der pH-Wert von 9 nicht überschritten werden; die Belastbarkeit des Vorfluters ist zu beachten.

(3) Bei Verwertung des Klärschlammes für landwirtschaftliche Zwecke sind die Richtwerte wie bei Einleitung in einen Vorfluter anzuwenden.

(4) In Anbetracht der hohen Toxizität von Cadmium sollte dessen Verwendung nach Möglichkeit vermieden werden.

(5) Kein Richtwert.

(6) Entsprechende Werte siehe ÖNORM B 2503, Tabelle 3.

(7) Als Extraktionsmittel ist ein Lösemittel mit einem Siedepunkt unter + 55 °C zu verwenden, z. B. Pentan.

(8) Halogenierte Lösemittel dürfen nicht direkt mit Wasser in Kontakt gebracht werden. Der hier genannte Richtwert berücksichtigt die Austragsverluste.

(9) Durch die zugeführte Wärmemenge darf die Temperatur des Vorfluters nach erfolgter Durchmischung um nicht mehr als + 3 °C erhöht werden; dabei darf eine Temperatur von insgesamt + 25 °C im Vorfluter nicht überschritten werden.

Anm.: Bei der Behandlung von Galvanikabwässern kann bei Verwendung mehrerer Metalle und/oder Komplexbildner die Einhaltung der Richtwerte schwierig sein. In diesen Fällen ist auf die Art der Neutralisation bzw. Entgiftung zu achten und/oder die Abwasserströme sind getrennt zu behandeln.

1.1.2 Deutschland

In der BRD ist mit 1.1.1990 die Allgemeine Rahmen–Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Rahmen–AbwasserVwV) einschließlich des *Anhangs 40* (Metallbearbeitung, Metallverarbeitung) in Kraft getreten, siehe Tab. 2.

Der Anhang 40 stellt zunächst einmal strengere Grenzwerte für die Konzentration von Schadstoffen im Abwasser auf, und zwar für sogenannte nicht gefährliche Schadstoffe nach den 'allgemein anerkannten Regeln der Technik' und für sogenannte gefährliche Schadstoffe nach dem 'Stand der Technik'. Grundsätzlich können diese Grenzwerte durch eine verbesserte Fällung der Abwasserinhaltsstoffe erreicht werden, d.h. allein durch nachgeschaltete Maßnahmen ('end of pipe technology'). Allerdings würde die ausschließliche Anwendung solcher Maßnahmen nur eine Verlagerung des Problems vom Abwasser zu den Abfällen bewirken, d.h. sich vor allem durch eine Zunahme der Galvanikschlämme bemerkbar machen.

Aber der Anhang 40 stellt auch "*Allgemeine Anforderungen nach dem Stand der Technik*", um die Abwassermenge und damit die Schadstofffracht gering zu halten. Es wird somit die Anwendung von Vermeidungsmaßnahmen durch eine verbesserte Produktionstechnologie ('clean technology') gefordert.

Diese Vermeidungsmaßnahmen wurden zunächst aus der Sicht des Gewässerschutzes formuliert. Durch das verstärkte innerbetriebliche Recycling werden sie aber auch eine Verminderung der festen und flüssigen Abfälle zur Folge haben. Deswegen werden Forderungen in ähnlicher Weise, aber noch konkreter auf die Verminderung der Abfälle abzielend, auch in der Technischen Anleitung Abfall (TA Abfall) erhoben werden.

Zweifellos ist die Umsetzung der "Allgemeinen Anforderungen" in die Praxis nicht einfach, da jeder Fall gesondert beurteilt werden muß, und wird einen größeren Zeitraum beanspruchen. Aber es wurde damit eine konkrete gesetzliche Grundlage geschaffen, um Abwasser– und Abfallprobleme von ihrer Entstehung her zu bekämpfen.

Obwohl die Verwaltungsvorschrift gemäß der deutschen Gesetzeslage nur für die Einleitung in Gewässer (sog. Direkteinleitung) gilt, da die Einleitung in öffentliche Abwasseranlagen (sog. Indirekteinleitung) durch die Bundesländer geregelt wird, wird der Anhang 40 auch Auswirkungen auf Indirekteinleiter haben.

So hat als erstes Bundesland Baden–Württemberg eine neue *Indirekteinleiter–Verordnung* mit Inkrafttreten am 1.9.1990 erlassen, welche eine besondere Genehmigung für Betriebe verlangt, die Abwässer mit gefährlichen Stoffen ableiten. Dies sind entweder Betriebe mit Abwässern aus den gesetzlich definierten Herkunftsbereichen (z.B. Metallbearbeitung) oder solche, bei denen Schmutzwasser aus der Verwendung von 14 Stoffen bzw. Stoffgruppen anfällt (Cadmium, Quecksilber, Asbest, bestimmte Biozide und chlorierte organische Verbindungen).

Eine Genehmigung braucht nur dann nicht beantragt zu werden, wenn gefährliche Stoffe bestimmte Schwellenwerte im Abwasser, sowohl Konzentrationen als auch Frachten, unterschreiten (siehe Tab. 3). Weiters erübrigt sich eine Genehmigung, wenn der Betrieb eine standardisierte, dem Stand der Technik entsprechende Abwasseranlage (Prüfzeichen) betreibt bzw. deren Einbau anzeigt.

Tab. 2: Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer für Metallbearbeitung und Metallverarbeitung (BRD)

1 Anwendungsbereich

1.1 Abwasser, dessen Schmutzfracht im wesentlichen aus einem oder mehreren der folgenden Herkunftsbereiche einschließlich der zugehörigen Vor–, Zwischen– und Nachbehandlung stammt:

1.1.1 Galvanik

1.1.2 Beizerei

1.1.3 Anodisierbetrieb

1.1.4 Brüniererei

1.1.5 Feuerverzinkerei, Feuerverzinnerei

1.1.6 Härterei

1.1.7 Leiterplattenherstellung

1.1.8 Batterieherstellung

1.1.9 Emaillierbetrieb

1.1.10 Mechanische Werkstätte

1.1.11 Gleitschleiferei

1.1.12 Lackierbetrieb

1.2 Ausgenommen ist

1.2.1 Abwasser aus Kühlsystemen und der Betriebswasseraufbereitung sowie

1.2.2 Niederschlagswasser

2 Anforderungen

An das Einleiten des Abwassers werden folgende Anforderungen gestellt:

2.1 Allgemeine Anforderungen nach dem Stand der Technik

2.1.1 Abwasser darf nur eingeleitet werden, wenn seine Schadstofffracht durch folgende Maßnahmen gering gehalten wird:
– Behandlung von Prozeßbädern mittels geeigneter Verfahren wie Membranfiltration, Ionenaustauscher, Elektrolyse, thermische Verfahren, um eine möglichst lange Standzeit der Prozeßbäder zu erreichen;
– Rückhalten von Badinhaltsstoffen mittels geeigneter Verfahren wie verschleppungsarmer Warentransport, Spritzschutz, optimierte Badzusammensetzung;
– Mehrfachnutzung von Spülwasser mittels geeigneter Verfahren wie Kaskadenspülung, Kreislaufspültechnik mittels Ionenaustauscher;
– Rückgewinnen oder Rückführen von dafür geeigneten Badinhaltsstoffen aus Spülbädern in die Prozeßbäder;
– Rückgewinnen von EDTA (EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure und ihre Salze) aus Chemisch–Kupferbädern und deren Spülbädern.

2.1.2 Das Abwasser aus Entfettungsbädern, Entmetallisierungsbädern und Nickelbädern darf kein EDTA enthalten.

2.2 Anforderungen an Teilströme nach dem Stand der Technik

2.2.1 Abwasser aus der Anwendung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) (z.B. Be– und Entfetten, Entlacken, Entwickeln, Entkonservieren): 0,1 mg/l (LHKW[6]) Stichprobe

2.2.2 Abwasser aus cadmiumhaltigen Bädern einschließlich Spülen: 0,2 mg/l (Cadmium) 2–Std.–Mischprobe oder qualifizierte Stichprobe[3]

2.2.3 Quecksilberhaltiges Abwasser: 0,05 mg/l (Quecksilber) 2–Std.–Mischprobe oder qualifizierte Stichprobe[3]

Tab. 2: Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer für Metallbearbeitung und Metallverarbeitung (BRD) – Forts.

2.3 Anforderungen an das Abwasser aus einem der folgenden Herkunftsbereiche

2.3.1 Anforderungen nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik[1)]

Herkunftsbereiche		1.1.1	1.1.2	1.1.3	1.1.4	1.1.5	1.1.6	1.1.7	1.1.8	1.1.9	1.1.10	1.1.11.	1.1.12
		2–Std.–Mischprobe oder qualifizierte Stichprobe[3)]											
Alumimium	mg/l.	3	3	3	–	–	–	–	–	2	3	3	3
Stickstoff aus Ammonium-verbindungen	mg/l	100	30	–	30	30	50	50	50	20	30	–	–
Chemischer Sauerstoff-bedarf (CSB)	mg/l	400	100	100	200	200	400	600	200	100	400	400	300
Eisen	mg/l	3	3	–	3	3	–	3	3	3	3	3	3
Fluorid	mg/l	50	20	50	–	50	–	50	–	50	30	–	–
Stickdtoff aus Nitrit	mg/l	–	5	5	5	–	5	–	–	5	5	–	–
Kohlenw-wasserstoffe	mg/l[2)]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Phosphor	mg/l	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

2.3.2 Anforderungen an den Stand der Technik[1)]

Herkunftsbereiche		1.1.1[4)]	1.1.2	1.1.3	1.1.4	1.1.5	1.1.6	1.1.7	1.1.8	1.1.9	1.1.10	1.1.11.	1.1.12
		2–Std.–Mischprobe oder qualifizierte Stichprobe[1)]											
AOX	mg/l[2)]	1[10)]	1	1	1[10)]	1	1[10)]	1[10)]	1	1	1[10)]	1	1
Arsen	mg/l	0,1	–	–	–	–	–	0,1	0,1	–	–	–	–
Barium	mg/l	–	–	–	–	–	2	–	–	–	–	–	–
Blei	mg/l	0,5	–	–	–	0,5	–	0,5	0,5	0,5	0,5	–	0,5
Cadmium	mg/l	0,2	–	–	–	0,1	–	–	0,2[8)]	0,2	0,1	–	0,2
	kg/t[5)]	0,3	–	–	–	–	–	–	1,5	–	–	–	–
Freies Chlor	mg/l[2)]	0,5	0,5	–	0,5	–	0,5	–	–	–	0,5	–	–
Chrom	mg/l	0,5	0,5	0,5	0,5	–	–	0,5	–	0,5	0,5	0,5	0,5
Chrom VI	mg/l	0,1	0,1	0,1	0,1	–	–	0,1	–	0,1	0,1	–	0,1
LHKW[6)]	mg/l[2)]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cobalt	mg/l	–	–	1	–	–	–	–	–	1	–	–	–
Cyanid, leicht freisetzbar	mg/l	0,2	–	–	–	–	1	0,2	–	–	0,2	–	–

Tab. 2: Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer für Metallbearbeitung und Metallverarbeitung (BRD) – Forts.

Herkunftsbereiche		1.1.1[4]	1.1.2	1.1.3	1.1.4	1.1.5	1.1.6	1.1.7	1.1.8	1.1.9	1.1.10	1.1.11.	1.1.12
Fischgiftigkeit als Verdünnungsfaktor G_F[9]		6	4	2	6	6	6	6	6	4	6	6	6
Kupfer	mg/l	0,5	0,5	–	–	–	–	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Nickel[7]	mg/l	0,5	0,5	–	0,5	–	–	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Quecksilber	mg/l	–	–	–	–	–	–	–	0,05	–	–	–	–
	kg/t[5]	–	–	–	–	–	–	–	0,03	–	–	–	–
Selen	mg/l	–	–	–	–	–	–	–	–	1	–	–	–
Silber	mg/l	0,1	–	–	–	–	–	0,1	0,1	–	–	–	–
Sulfid	mg/l	1	1	–	1	–	–	1	1	1	–	–	–
Zinn	mg/l	2	–	2	–	2	–	2	–	–	–	–	–
Zink	mg/l	2	2	2	–	2	–	–	2	2	2	2	2

2.4 *Anforderungen an Abwasser aus mehreren Herkunftsbereichen der Nummer 1.1*
Für Abwasser, dessen Schmutzfracht im wesentlichen aus zwei oder mehr Herkunftsbereichen der Nummer 1.1 stammt, sind aus den Anforderungen der Nummer 2.3 entsprechende Anforderungen abzuleiten. Wird Abwasser aus zwei oder mehr Herkunftsbereichen gemeinsam behandelt, muß die gleiche Verminderung der Gesamtfracht, bezogen auf den jeweiligen Parameter, wie bei einer getrennten Behandlung erreicht werden.

2.5 *Abweichend von der Nummer 2.2.1 der Rahmen-Abwasser VwV beziehen sich die Werte der Nummer 2.2 dieses Anhanges auf das Abwasser im Ablauf der Abwasservorbehandlungsanlagen für den jeweiligen Parameter, die Werte der Nummer 2.3 auf das Abwasser im Ablauf der Abwasserendbehandlungsanlage des jeweiligen Herkunftsbereiches.*

2.6 *Die Anforderungen als produktionsspezifische Frachtwerte in der Nummer 2.3.2., Spalten 1.1.1 für Cadmium und 1.1.8 für Cadmium und Quecksilber, gelten als eingehalten, wenn die Anforderungen der Nummern 2.1.1 und 2.2.2 bzw. 2.2.3, sowie die jeweiligen Konzentrationswerte für Cadmium oder Quecksilber der Spalten 1.1.1 und 1.1.8 der Nummer 2.3.2 eingehalten werden.*

1) *Ist kein Wert festgelegt, ist der jeweilige Stoff oder die jeweilige Stoffgruppe im Abwasser des Herkunftsbereiches nicht zu erwarten.*
2) *Stichproben*
3) *Bei Chargenanlagen gelten alle Werte für die Stichprobe.*
4) *Beim Galvanisieren von Glas gelten nur die Anforderungen für Kupfer, Nickel und die Fischgiftigkeit; für die Fischgiftigkeit gilt der Verdünnungsfaktor $G_F = 2$.*
5) *Die Frachwerte beziehen sich auf die jeweilige Menge an verwendetem Cadmium oder Quecksilber.*
6) *Summe aus Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1.1.1-Trichlorethan, Dichlormethan – gerechnet als Chlor.*
7) *Bei chemisch-reduktiver Nickelabscheidung 1 mg/l.*
8) *Bei Primärzellenfertigung gilt ein Wert von 0,1 mg/l.*
9) *Die Anforderung an die Fischgiftigkeit entfällt, wenn das Abwasser vor Einleiten in ein Gewässer zusätzlich gemeinsam mit Abwasser, das unter den Anwendungsbereich des Anhanges I (Gemeinden) der Rahmen-Abwasser VwV fällt, biologisch behandelt wird.*
10) *Diese Anforderung gilt nicht bis 31. Dezember 1991*

Tab. 3: Schwellenwerte für die Genehmigungspflicht nach Indirekteinleiterverordnung (Baden-Württemberg)

Stoff oder Stoffgruppe	Konzentration mg/l	Fracht g/h	Stoff oder Stoffgruppe	Konzentration mg/l	Fracht g/h
Gesamtchlor	0,2	4	Kupfer	0,3	12
Cyanid, leicht freisetzbar	0,1	2	Nickel	0,2	6
Arsen gesamt	0,05	1	Quecksilber	0,005	0,1
Blei	0,2	8	Silber	0,1	6
Cadmium	0,02	0,4	Zink	0,5	20
Chrom gesamt	0,2	8	AOX	0,5	10
			CKW *)	0,1	2

*) 1.1.1-Trichlorethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen und Trichlormethan. Werte in der Summe der Einzelstoffe gerechnet als Chlor.

Ist eine Genehmigung nach Indirekteinleiterverordnung erforderlich, so werden an die Einleitung des Abwassers Anforderungen nach dem Stand der Technik gestellt, wie im jeweiligen Anhang der Rahmen-Abwasser-Verwaltungsvorschrift beschrieben.

Die Schwellenwerte für die Genehmigungspflicht sind in Tab. 3 angeführt. Alle Werte beziehen sich auf die Stichprobe, wobei Metalle und AOX aus der nicht abgesetzten, homogenisierten Probe zu bestimmen sind, Cyanid aus der nicht abgesetzten und Gesamtchlor aus der filtrierten Probe.

1.2 Ablagerung von Abfällen

Eine der wichtigsten Aufgaben des Gesetzgebers in der heutigen Abfallwirtschaft besteht darin, alle notwendigen Anforderungen an die Ablagerung von Abfällen, u.a. auch Schadstoffgrenzwerte, festzulegen.

In der Schweiz ist die Entscheidung mit Inkrafttreten der Technischen Verordnung über Abfälle (TVA) im Februar 1991 bereits gefallen. In Deutschland ist die Technische Anleitung für den Bereich der Sonderabfälle schon rechtskräftig.

In Österreich wurden im vergangenen Jahr zwei verschiedene Empfehlungen veröffentlicht: die 'Richtlinie zur Ablagerung von Abfällen' (BMUJF und BMLF) und die ÖNORMEN S 2070 – 2075). Eine diesbezügliche Verordnung steht jedoch noch aus. In diesem Zusammenhang erscheint es interessant, die verschiedenen Regelwerke zu vergleichen, wenn auch nur kurz und unter Einschränkung auf die für die vorliegende Studie relevanten Teile.

In allen drei Ländern stellt die Gesetzgebung eine klare Hierarchie für den Umgang mit Abfällen auf: Oberstes Ziel ist das Vermeiden und Vermindern von Abfällen. Sodann ist die Verwertung von Abfällen anzustreben, bevor auf die bloße Beseitigung zurückgegriffen werden darf.

Die allgemeinen Randbedingungen für die Verwertung sind zum Beispiel im österreichischen Abfallwirtschaftsgesetz

so formuliert: "Abfälle sind zu verwerten, soweit dies ökologisch vorteilhaft und technisch möglich ist, die dabei entstehenden Mehrkosten im Vergleich zu anderen Verfahren der Abfallbehandlung nicht unverhältnismäßig sind und ein Markt für die gewonnenen Stoffe vorhanden ist oder geschaffen werden kann." Zweifellos wird die praktische Umsetzung dieser Prinzipien nicht nur in Österreich noch viel Arbeit im Detail erfordern, vor allem wenn es darum geht, eine nicht vertretbare Verteilung von Schadstoffen zu verhindern.

Das grundsätzliche Ziel bei der Entsorgung der verbleibenden Abfälle ist auch allen Regelwerken gemeinsam – nämlich ein langfristig umweltverträgliches Verhalten der Abfälle bei der Ablagerung zu erreichen. Allerdings unterscheiden sich die Regelwerke in der konkreten Umsetzung dieser Vorstellung, wobei nicht zuletzt die Menge und Art der in den einzelnen Ländern entstehenden Sonderabfälle eine Rolle spielt.

1.2.1 Deutschland

Die Verwaltungsvorschrift 'Technische Anleitung zur Lagerung, Verbrennung und Ablagerung von Sonderabfällen (TA Sonderabfall)' ist bereits in Kraft getreten, jedoch ohne Schadstoffgrenzwerte für abzulagernde Abfälle (Anhang D: Zuordnungskriterien, Zuordnung von Abfällen zur oberirdischen Ablagerung).

Diese Werte sind durch den Entwurf bekannt und sollen unverändert festgeschrieben werden (siehe Tab. 4).

Tab. 4: TA Sonderabfall (Entwurf): Kriterien für die Zuordnung von Abfällen zur oberirdischen Ablagerung (BRD)

Nr.	Parameter[1]	Zuordnungswert
D1	Festigkeit[2]	
D1.01	Flügelscherfestigkeit	> 25 kN/m²
D1.02	Axiale Verformung	< 2%
D1.03	Bruchfestigkeit (Fließwert)	> 50 kN/m²
D2	Glühverlust des Trockenrückstandes der Originalsubstanz	< 10 Gew.-%
D3	Extrahierbare lipophile Stoffe	< 4 Gew.-%

D4	Eluatkriterien		D4	Eluatkriterien (Forts.)	
D4.01	pH-Wert	4 – 13	D4.11	Quecksilber	< 0,1 mg/l
D4.02	Leitfähigkeit	< 100 000 µS/cm	D4.12	Zink	< 10 mg/l
D4.03	TOC	< 200 mg/l	D4.13	Fluorid	< 50 mg/l
D4.04	Phenole	< 100 mg/l	D4.14	Ammonium	< 1000 mg/l
D4.05	Arsen	< 1 mg/l	D4.15	Chlorid	< 6000 mg/l
D4.06	Blei	< 2 mg/l	D4.16	Cyanide, leicht freisetzbar	< 1 mg/l
D4.07	Cadmium	< 0,5 mg/l	D4.17	Sulfat	< 5000 mg/l
D4.08	Chrom-VI	< 0,5 mg/l	D4.18	Nitrit	< 30 mg/l
D4.09	Kupfer	< 10 mg/l	D4.19	AOX	< 3 mg/l
D4.10	Nickel	< 2 mg/l	D4.20	Wasserlöslicher Anteil	< 10 Gew.-%

[1] Analysenvorschriften siehe Anhang B
[2] D1.01 ist maßgebend, D1.02 kann gemeinsam mit D1.03 als Alternativnachweis erbracht werden.

Die Zuordnungskriterien basieren vor allem auf Eluatkriterien, an Gesamtgehalten sind der Glühverlust und extrahierbare lipophile Stoffe begrenzt und es sind Parameter über Festigkeitswerte der Abfälle vorgeschrieben.

Im Gegensatz zur Schweizer TVA oder der österr. 'Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen' geht man in Deutschland nicht von dem Ziel aus, Abfälle möglichst nur in Form sogenannter 'Reststoffe' (s.u.) abzulagern. Zwar wird die Reaktivität der Abfälle und die Auslaugbarkeit gefährlicher Schadstoffe etwas begrenzt, aber prinzipiell eine aufwendige Sickerwasserbehandlung (nach dem 'Stand der Technik') vorausgesetzt.

1.2.2 Schweiz

In der Schweiz gab es seit August 1988 den Entwurf zur 'Technischen Verordnung über Abfälle (TVA)'. Die TVA ist nunmehr am 1.2.1991 in Kraft getreten. Sie behandelt sowohl Sonderabfälle als auch Siedlungsabfälle und Klärschlamm. Nach TVA dürfen Sonderabfälle nur abgelagert werden, wenn sie den Anforderungen an endlagerfähige Reststoffe genügen. Ziel dieser Anforderungen ist es, daß auf einer Reststoffdeponie ein Sickerwasser erreicht wird, das ohne Behandlung in ein Oberflächengewässer eingeleitet werden darf. Trotzdem sind bauliche Maßnahmen zu treffen, um das Abwasser, falls erforderlich, behandeln zu können, sei es an Ort und Stelle oder via Kanalisation. Bekanntlich ist es nicht möglich, über die Zusammensetzung des Sickerwassers in voraus gesicherte Aussagen zu treffen.

Dem Reststoffbegriff entsprechend orientieren sich die Grenzwerte für das Eluat dieser Abfälle an den Grenzwerten für die Einleitung von Abwasser in ein Fließgewässer. Dazu kommt, daß das Eluat zur Bestimmung der Metallgehalte nicht wie im Deutschen Einheitsverfahren mit deionisiertem Wasser gewonnen werden muß, sondern mit kontinuierlich mit Kohlendioxid gesättigtem Wasser (pH=4–4.5). Weiters sind die Gesamtgehalte der Abfälle an organischem Kohlenstoff (mit 5% in der Trockensubstanz) begrenzt, an löslichen Anteilen und an hochsiedenden lipophilen organischen Chlorverbindungen, siehe Tab. 5.

Die Schweizer TVA zeigt den einzuschlagenden Weg auf, wenn Abfälle in verantwortungsvoller Weise so abgelagert werden sollen, daß sie auch langfristig keine Gefahr darstellen. Aus dem Bewußtsein, daß technische Barrieren und besonders das Sickerwassersammelsystem eine begrenzte Lebensdauer haben, und es unverantwortlich ist, damit zu rechnen, daß eine Deponie über viele Jahrzehnte oder länger betreut, kontrolliert und repariert werden kann, muß man den Schadstoffgehalt und die Auslaugbarkeit der Schadstoffe in den Abfällen konsequent begrenzen.

Abfälle, die das Ziel 'Reststoff' nicht erreichen können, müssen vorbehandelt werden, bis die Kriterien erreicht sind. Kritiker meinen, daß in manchen Fällen der Aufwand bei der Vorbehandlung unverhältnismäßig hoch werden könne. Nicht zuletzt deswegen hat man den Eluat–Grenzwert für Zink von 5 auf 10 mg/l (gegenüber dem Entwurf) erhöht, basierend auf den Versuchen zur Verfestigung von Elektrofilterasche gemeinsam mit Galvanikschlämmen. Dieses Konzept wird im Kapitel über Verfestigungsverfahren vorgestellt und kritisch betrachtet.

Tab. 5: Technische Verordnung über Abfälle (Schweiz): Anforderungen an Reststoffdeponien

1 Auf Reststoffdeponien dürfen nur Reststoffe abgelagert werden. Als Reststoffe gelten Abfälle, für welche die Anforderungen nach den Absätzen 2 – 6 erfüllt sind.

2 Die chemische Zusammensetzung von mindestens 95 Gewichtsprozent des Abfalls, bezogen auf das Trockengewicht, muß, nötigenfalls gestützt auf chemische Untersuchungen, bekannt sein.

3 Mit chemischen Analysen ist nachzuweisen, daß:
a) die Abfälle, bezogen auf 1 kg Trockensubstanz, nicht mehr als 50 g organischen Kohlenstoff und 10 mg hochsiedende lipophile organische Chlorverbindungen enthalten;
b) sich beim Extrahieren einer zerkleinerten Abfallprobe (maximale Korngröße 5 mm) mit der zehnfachen Gewichtsmenge an destilliertem Wasser nicht mehr als 50 g Abfallanteile pro kg Trockensubstanz auflösen;
c) die Abfälle ein Säurebindevermögen (Alkalinität) von mindestens 1 Mol pro kg Trockensubstanz aufweisen, es sei denn, es wird nachgewiesen, daß sie mit verdünnten Säuren nicht reagieren können;
d) die Abfälle beim Kontakt mit anderen Reststoffen, Wasser oder Luft weder Gase noch leicht wasserlösliche Stoffe bilden können.

4 Mit zwei Tests ist nachzuweisen, daß die Grenzwerte der in Tab. 5b aufgeführten Stoffe im Eluat nicht überschritten werden. Für Test 1 ist als Elutionsmittel kontinuierlich mit Kohlendioxid gesättigtes Wasser, für Test 2 destilliertes Wasser zu verwenden. Die Einhaltung einzelner Grenzwerte muß nicht geprüft werden, wenn aufgrund der Zusammensetzung und Herkunft der Abfälle nachgewiesen ist, daß diese nicht überschritten werden können. Das Bundesamt erläßt Richtlinien über die Durchführung des Eluattests.

Test 1:

Stoff	*Grenzwert*
Aluminium	*10,0 mg/l*
Arsen	*0,1 mg/l*
Barium	*5,0 mg/l*
Blei	*1,0 mg/l*
Cadmium	*0,1 mg/l*
Chrom–III	*2,0 mg/l*
Chrom–VI	*0,1 mg/l*
Kobalt	*0,5 mg/l*
Kupfer	*0,5 mg/l*
Nickel	*2,0 mg/l*
Quecksilber	*0,01 mg/l*
Zink	*10,0 mg/l*
Zinn	*2,0 mg/l*

Test 2:

Stoff	*Grenzwert*
Ammoniak/Ammonium	*5,0 mg N/l*
Cyanide	*0,1 mg CN/l*
Fluoride	*10,0 mg/l*
Nitrite	*1,0 mg/l*
Sulfite	*1,0 mg/l*
Sulfide	*0,1 mg/l*
Phosphate	*10,0 mg P/l*
gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	*50,0 mg C/l*
biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB_5)	*10,0 mg/l*
Kohlenwasserstoffe	*5,0 mg/l*
lipophile, schwerflüchtige, organische Chlorverbindungen	*0,05 mg Cl/l*
chlorierte Lösungsmittel	*0,1 mg Cl/l*
pH–Wert	*6–12*

5 Es ist nachzuweisen, daß:
a) die Eluate nach Absatz 4 in einem bakteriellen Toxizitätstest (z.B. Atmungstest, Belebtschlammtest) nicht toxisch wirken, oder
b) die Zusammensetzung und Herkunft des Abfalls eine toxische Wirkung ausschließt.

6 Die Behörde kann die Grenzwerte nach Absatz 3, Buchstaben a) und b) für gleichartige Abfälle eines Inhabers herabsetzen, wenn:
a) der Inhaber mehr als 500 t gleichartige Abfälle pro Jahr abgibt;
b) dies für den Inhaber technisch und betrieblich möglich und wirtschaftlich tragbar ist.

1.2.3 Österreich

Ende 1990 wurde das Paket der *ÖNORMEN S 2070 – S 2075* zur Ablagerung von Abfällen veröffentlicht, welches auf dem Konzept der Einteilung von Abfällen nach Eluatklassen beruht, die danach verschiedenen Deponieklassen zugeordnet werden (vgl. Richtlinie des Landesamtes für Wasser und Abfall Nordrhein–Westfalen, 1984).

Die ÖNORM S 2070 (Hydrogeologische und geotechnische Klassifizierung von Standorten) definiert 5 Standortklassen für Deponien.

In der ÖNORM S 2071 werden 6 Deponiebauklassen (verschiedene Abdichtungssysteme) festgelegt.

Die ÖNORM S 2072 befaßt sich mit den Eluatklassen (dem 'Gefährdungspotential') von Abfällen. In Tab. 6a u. 6b sind die Werte für die Eluatklassen II und III angeführt.

Tab. 6a: Eluatklasse II nach ÖNORM S 2072

Parameter	Einheit	Grenzwert II a	Grenzwert II b (1)
pH–Wert	–	5,5–12	5,5–13
Leitfähigkeit	mS/m	300	(7)
Geruch	–	(3)	(3)
Biotest	–	(4)	(4)
Summe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)	mg/l	0,003	(7)
Phenole (5)	mg/l	0,1	1,0
Chemischer Sauerstoffbedarf ($CSB[O_2]$)	mg/l	50	80
Kohlenwasserstoffe, gesamt	mg/l	1,0	5,0

Tab. 6a: Eluatklasse II nach ÖNORM S 2072 (Forts.)

Parameter	Einheit	Grenzwert II a	Grenzwert II b (1)
austreibbare organische Halogenverbindungen (POX[Cl])	mg/l	0,1	(7)
anionenaktive Tenside (6)	mg/l	2,0	(7)
Calcium	mg/l	(2)	(2)
Magnesium	mg/l	(2)	(2)
Aluminium	mg/l	10,0	(7)
Antimon	mg/l	0,1	(7)
Arsen	mg/l	0,1	(7)
Barium	mg/l	1,0	10,0
Beryllium	mg/l	0,005	(7)
Bor	mg/l	1,0	3,0
Blei	mg/l	0,5	(7)
Cadmium	mg/l	0,05	(7)
Chrom gesamt	mg/l	1,0	(7)
Chrom VI	mg/l	0,1	(7)
Eisen	mg/l	2,0	20,0
Cobalt	mg/l	0,5	(7)
Kupfer	mg/l	1,0	(7)
Mangan	mg/l	1,0	10,0
Nickel	mg/l	0,5	(7)
Quecksilber	mg/l	0,005	(7)
Selen	mg/l	0,05	0,1
Silber	mg/l	0,1	(7)
Thallium	mg/l	0,1	(7)
Vanadium	mg/l	0,2	(7)
Zink	mg/l	3,0	(7)
Zinn	mg/l	0,5	(7)
Fluor	mg/l	5,0	(7)
Ammonium (NH_4)	mg/l	5,0	(7)
Chlorid	mg/l	(2)	(2)
Cyanid gesamt	mg/l	0,5	(7)
Cyanid (als CN, leicht freisetzbar)	mg/l	0,1	(7)
Nitrat (NO_3)	mg/l	(2)	(2)
Nitrit (NO_2)	mg/l	1,0	(7)
Phosphat (P)	mg/l	5,0	10,0
Sulfat	mg/l	(2)	(2)
Sulfid	mg/l	0,1	1,0

Tab. 6a: Eluatklasse II nach ÖNORM S 2072 (Anm.)

(1) maximal 3 Parameter dürfen auf die nachfolgenden Werte angehoben werden
(2) begrenzt durch die Leitfähigkeit
(3) ist im Prüfbericht festzuhalten
(4) derzeit allgemein nicht festgelegt, in speziellen Fällen zu vereinbaren
(5) wasserdampfflüchtige Phenole (als Phenolindex)
(6) anionenaktive Tenside: berechnet als Tetrapropylenbenzolsulfonat (TBS)
(7) keine Erhöhung gegenüber Grenzwert IIa zulässig

Tab. 6b: Eluatklasse III nach ÖNORM S 2072

Parameter	Einheit	Grenzwert III a	III b (1)
pH-Wert	–	5,5–13	(9)
Filtrattrockenrückstand	mg/l	10 000	20 000
Summe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)	mg/l	0,005	(9)
Phenole (4)	mg/l	20,0	100
Chemischer Sauerstoffbedarf ($CSB[O_2]$)	mg/l	100	(5)
Kohlenwasserstoffe, gesamt	mg/l	50,0 (6)	100 (7)
austreibbare organische Halogenverbindungen (POX[Cl])	mg/l	1,0	5,0
extrahierbare organische Halogenverbindungen (EOX[Cl])	mg/l	1,0	10,0
aninonenaktive Tenside (8)	mg/l	(5)	(5)

Tab. 6b: Eluatklasse III nach ÖNORM S 2072 (Forts.)

Parameter	Einheit	Grenzwert III a	III b (1)
Calcium	mg/l	(2)	(2)
Magnesium	mg/l	(2)	(2)
Aluminium	mg/l	(2)	(2)
Antimon	mg/l	1,0	5,0
Arsen	mg/l	1,0	5,0
Barium	mg/l	10,0	50,0
Beryllium	mg/l	0,05	0,5
Bor	mg/l	10,0	100
Blei	mg/l	2,0	10,0
Cadmium	mg/l	0,5	(9)
Chrom gesamt	mg/l	10,0	50,0
Chrom VI	mg/l	(3)	(3)
Eisen	mg/l	(2)	(2)
Cobalt	mg/l	2,0	10,0
Kupfer	mg/l	10,0	(9)
Mangan	mg/l	(2)	(2)
Nickel	mg/l	10,0	50,0
Quecksilber	mg/l	0,05	9)
Selen	mg/l	0,5	5,0
Silber	mg/l	0,5	5,0
Thallium	mg/l	2,0	(9)
Vanadium	mg/l	2,0	20,0
Zink	mg/l	10,0	100
Zinn	mg/l	10,0	100
Fluor	mg/l	20,0	50,0
Ammonium (NH_4)	mg/l	(2)	(2)
Chlorid	mg/l	(2)	(2)
Cyanid gesamt	mg/l	20,0	(9)
Cyanid (als CN, leicht freisetzbar)	mg/l	2,0	10,0
Nitrat (NO_3)	mg/l	(2)	(2)
Nitrit (NO_2)	mg/l	(2)	(2)
Phosphat (P)	mg/l	(2)	(2)
Sulfat	mg/l	(2)	(2)

(1) maximal 3 Parameter dürfen auf die nachfolgenden Werte angehoben werden
(2) begrenzt durch den löslichen Anteil
(3) begrenzt durch Chrom gesamt
(4) wasserdampfflüchtige Phenole (als Phenolindex)
(5) Parameter für diese Eluatklasse nicht relevant
(6) KW gesamt (z.B. Hexanextrakt) zusätzlich begrenzt mit 0,5 % der Masse (TS)

Tab. 6b: Eluatklasse III nach ÖNORM S 2072 (Anm.)

(7) KW gesamt (z.B. Hexanextrakt) zusätzlich begrenzt mit 3 % der Masse (TS)
(8) anionenaktive Tenside: berechnet als Tetrapropylenbenzolsulfonat (TBS)
(9) keine Erhöhung gegenüber Grenzwert IIIa zulässig

S 2073 behandelt Anforderungen und Prüfungen für Deponie–Dichtungsbahnen aus Kunststoff, S 2074 die Geotechnik im Deponiebau (Teil 1: Standorterkundung, Teil 2: Erdarbeiten). In ÖNORM S 2075 geschieht schließlich die Zuordnung von Abfällen aufgrund der jeweiligen Eluatklasse zur Art der Deponierung, wobei in Abhängigkeit der verschiedenen Standortklassen entsprechende Deponiebauklassen empfohlen werden.

Im Herbst 1990 wurde von den Bundesministerien für Umwelt, Jugend und Familie und für Land– und Forstwirtschaft die *'Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen'* herausgegeben, welche vom Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau, Abteilung Abfallwirtschaft der Technischen Universität Wien erarbeitet worden war.

In der Richtlinie wird generell ein 'sicherer' Deponiestandort als Teil eines Systems von drei 'Barrieren' gefordert: 1. Qualität der abzulagernden Abfälle, 2. Standort der Deponie, 3. Technische Ausgestaltung der Deponie sowie Emissions– und Immissionskontrolle. Es wird als absolut erforderlich angesehen, daß das Sickerwasser im natürlichen Gefälle aus der Deponie austreten kann, um es zu erfassen (freie Sickerwasservorflut). Nur bei Inertstoffdeponien dürfen Gruben vollständig verfüllt werden.

Um die Nachteile der allzu strengen Anwendung des Reststoffbegriffs zu umgehen, ohne auf die Forderung nach langfristig umweltverträglichen Abfällen zu verzichten, wird für die Qualität der abzulagernden Abfälle grundsätzlich eine klare Trennung nach folgenden zwei Kriterien verlangt (vgl. Tab. 7):

- Entweder liegt ein bestimmter, *begrenzter Schadstoffgehalt* vor: dann können die Abfälle erhöhte (= gegenüber den Reststoffanforderungen erhöhte) Eluatwerte aufweisen. Diese Abfälle werden auf sogenannten Kompartimentdeponien abgelagert, wobei eine Sickerwasserbehandlung (und Gaserfassung) erforderlich ist. Jedoch kann aufgrund des begrenzten Schadstoffgehaltes angenommen werden, daß die Schadstoffe während des – absehbaren – Nachsorgezeitraums weitgehend freigesetzt und umweltgerecht entsorgt werden können. Unter dieses Abfallkriterium kann auch der Hausmüll fallen.
- Oder es liegt ein erhöhter, aber *immobiler Schadstoffgehalt* vor: dann muß das Eluat die Anforderungen an Reststoffe erfüllen. Alle Schadstoffe müssen in einer dauerhaft schwerlöslichen, reaktionsträgen Form vorliegen und die Abfälle müssen eine ausreichende Säureneutralisationskapazität aufweisen. Als einzige Gesamtgehalte werden Arsen, Cadmium und Quecksilber sowie organisch gebundener Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffe begrenzt, der Gehalt an persistenten, giftigen organischen Verbindungen darf nur sehr gering sein. In Reststoffdeponien soll es zu keiner Gasbildung kommen, eine Sickerwassererfassung und nötigenfalls –behandlung ist vorzusehen.

Tab. 7a: Richtwerte zur Begrenzung der Schadstoffgehalte (Totalgehalte) für Inertstoff-, Reststoff- und Kompartimentdeponien (Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen, BMUJF 1990)

Parameter (mg/kg TS od. Masse-%)	Inertstoffdeponie	Reststoffdeponie	Kompartimentdeponie
LÖSLICHE ANTEILE			
Salzgehalt	siehe Tabelle 7b		
METALLE (ELEMENTAR)			
Aluminium, metallisch	(a)	(a)	<4 Masse-% (b)
Magnesium, metallisch	(a)	(a)	<4 Masse-% (b)
ANORGANISCHE SCHADSTOFFE			
Arsen	<50 (150)	<0,5 Masse-%	<500
Barium	im Einzelfall festzulegen	(c)	<10.000
Blei	<150 (500)	(c)	<3.000
Cadmium	<2	<0,5 Masse-%	<30
Chrom gesamt	<300	(c)	<5.000
Chrom sechswertig	siehe Tabelle 7b	siehe Tabelle 7b	siehe Tabelle 7b
Eisen	siehe Tabelle 7b	siehe Tabelle 7b	(c)
Kobalt	<50	(c)	<500
Kupfer	<100 (500)	(c)	<5.000
Nickel	<100 (200)	(c)	<2.000
Quecksilber	<1	<20 g)	<20
Silber	siehe Tabelle 7b	siehe Tabelle 7b	<50
Zink	<200 (500)	(c)	<5.000
Zinn	siehe Tabelle 7b	siehe Tabelle 7b	im Einzelfall festzulegen
Ammonium-N (NH_4^+-N)	siehe Tabelle 7b		
Nitrat-N (NO_3^--N)	siehe Tabelle 7b		
Nitrit-N (NO_2^--N)	siehe Tabelle 7b		
freies Cyanid (CN^-)	siehe Tabelle 7b		
Fluorid (F)	siehe Tabelle 7b		
Phosphat-P (PO_4^{3-}-P)	siehe Tabelle 7b		
ORGANISCHE SUMMENPARAMETER			
Gesamter organischer gebundener Kohlenstoff (TOC)	<2 Masse-% (d)	<3 Masse-% (e) (h)	<5 Masse-% (e) (i)
Kohlenwasserstoffe gesamt	(f)	<0,5 Masse-%	<2 Masse-%
Strippbare organische Halogenverbindungen POX (j)	siehe Tabelle 7b	siehe Tabelle 7b	<0,1 %
Polyzyklische aromatische Verbindungen (PAK) (k)	<0,5 mg/kg	im Einzelfall festzulegen	im Einzelfall festzulegen
anionenaktive Tenside	siehe Tabelle 7b		

a) Gasbildung bei diesen Deponietypen nicht zulässig. Gehalt an metallischen, gasbildenden Elementen im Einzelfall festzulegen.
b) Summe der gasbildenden Metalle hinsichtlich des freisetzbaren Gasvolumens maximal äquivalent 4 Masse-% metallisches Aluminium.
c) Für die Ablagerung in diesem Deponietyp nicht begrenzend.
d) <5 Masse-% organische Bestandteile, wenn diese durch eine Sortieranalyse bestimmbar sind, andernfalls <2 Masse-% organischer Gesamt-Kohlenstoff (TOC).

Tab. 7a: Richtwerte zur Begrenzung der Schadstoffgehalte (Totalgehalte) für Inertstoff–, Reststoff– und Kompartimentdeponien (Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen, BMUJF 1990) (Forts.)

e) Für Reststoffdeponien ist dieser Richtwert nicht maßgeblich, wenn es sich um nicht biologisch abbaubare Kohlenstoffverbindungen (z.B. Kohle) bzw. um elementaren Kohlenstoff handelt. Im Einzelfall dürfen als Übergangslösung Verbrennungsrückstände mit einem TOC–Gehalt bis maximal 10 Gew.–% in Kompartimentdeponien abgelagert werden.
f) Ablagerung in diesem Deponietyp unzulässig bzw. durch Richtwerte im Eluat begrenzt (siehe Tabelle 7b).
g) Wenn Quecksilber in Form schwerlöslicher anorgansicher Verbindungen vorliegt und durch Verfestigung immobilisiert wurde, ist ein Quecksilbergehalt bis maximal 0.3 Masse–% zulässig.
h) Gilt nicht für die Ablagerung folgender Abfälle der ÖNORM S 2100: Schlüssel Nr. 54912 (Bitumen, Asphalt), Schlüssel Nr. 31410: (Straßenaufbruch), Schlüssel Nr. 57502 (Altreifen und Altreifenschnitzel) und für Abfälle der Schlüssel Nr. 571 (Ausgehärtete Kunststoffabfälle), sofern diese alle anderen Voraussetzungen für die Ablagerung in einer Reststoffdeponie erfüllen. Die Ablagerung erfolgt dann i.A. in Form einer Monodeponie.
i) Gilt nicht für die Ablagerung folgender Abfälle der ÖNORM S 2100: Schlüssel Nr. 91: Feste Siedlungsabfälle, einschließlich ähnlicher Gewerbeabfälle; Schlüssel Nr. 945: Stabilisierte Schlämme aus mechanisch–biologischer Abwasserbehandlung, und für Abfälle ähnlicher Zusammensetzung. Die Ablagerung erfolgt dann i.A. in Form einer Mono– oder Reaktordeponie.
j) Die Analysenmethode für die POX– und AOX–Bestimmung soll die organischen Verbindungen aller Halogene erfassen: eine selektive Bestimmung nur der chlorierten Kohlenwasserstoffe ist im allgemeinen nicht ausreichend. Der Meßwert ist auf mg Cl/l oder Masse–% Cl, bezogen auf Trockensubstanz (TS), umzurechnen.
k) Siehe Index u) zur Tabelle 7b.

Tab. 7b: Richtwerte zur Begrenzung der Schadstoffgehalte im Eluat für Inertstoff–, Reststoff– und Kompartimentdeponien (Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen, BMUJF 1990)

Parameter (mg/l TS oder mS/m)	*Inertstoffdeponie*	*Reststoffdeponie*	*Kompartimentdeponie*
LÖSLICHE ANTEILE und PH–WERT			
pH–Wert	*6,5 bis 11*	*6 bis 12*	*6 bis 13 (m) (n)*
elektrische Leitfähigkeit	*<150 mS/m*	*<300 mS/m*	*(p)*
Abdampfrückstand	*<800*	*<3.000*	*<20.000*
Chlorid	*<200*	*(l)*	*(p)*
Sulfat	*(l)*	*(l)*	*<2.500*
ANORGANISCHE SCHADSTOFFE			
Arsen (o)	*<0,05*	*<0,1*	*(q)*
Aluminium (o)	*<0,5*	*<10*	*(q)*
Barium (o)	*<1,0*	*<10*	*(q)*
Blei (o)	*<0,1*	*<1,0*	*(q)*
Cadmium (o)	*<0,005*	*<0,1*	*(q)*
Chrom gesamt (o)	*<0,1*	*<2,0*	*(q)*
Chrom sechswertig	*<0,02*	*<0,1*	*<2,0*
Eisen (o)	*<0,2*	*<2,0*	*(q)*
Kobalt (o)	*<0,05*	*<0,5*	*(q)*
Kupfer (o)	*<0,2*	*<1,0*	*(q)*
Nickel (o)	*<0,1*	*<1,0*	*(q)*
Quecksilber (o)	*<0,001*	*<0,01*	*(q)*

Tab. 7b: Richtwerte zur Begrenzung der Schadstoffgehalte im Eluat für Inertstoff–, Reststoff– und Kompartimentdeponien (Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen, BMUJF 1990) (Forts.)

Parameter (mg/l TS oder mS/m)	*Inertstoffdeponie*	*Reststoffdeponie*	*Kompartimentdeponie*
ANORGANISCHE SCHADSTOFFE			
Silber (o)	*<0,02*	*<0,1*	*(q)*
Zink (o)	*<1,0*	*<3,0*	*(q)*
Zinn	*<0,2*	*<2,0*	*(q)*
Ammonium–N (NH_4^+–N)	*<0,8*	*<10*	*<1.000*
Nitrat–N (NO_3–N)	*<10*	*im Einzelfall festzulegen*	*im Einzelfall festzulegen*
Nitrit–N (NO_2–N)	*<0,03*	*<1,5*	*<100*
freies Cyanid	*<0,02*	*<0,1*	*<10*
Fluorid	*<2*	*<10*	*<500*
Phosphat–P (PO_4^3–P)	*<0,5*	*<5,0*	*im Einzelfall festzulegen*
ORGANISCHE SUMMENPARAMETER			
Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)	*im Einzelfall festzulegen*	*<25*	*im Einzelfall festzulegen*
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	*<20*	*<75*	*im Einzelfall festzulegen*
Kohlenwasserstoffe, gesamt (IR–KW)	*<0,1*	*<10*	*(q)*
Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)	*(r)*	*im Einzelfall festzulegen*	*<3,0 (s)*
Strippbare organische Halogenverbindungen (POX)	*<0,03 (s)*	*<0,1 (s)*	*im Einzelfall festzulegen*
Kohlenwasserst. (PAK) (u)	*<0,0002*	*<0,003*	*im Einzelfall festzulegen*
anionenaktive Tenside (t)	*<0,1*	*<2,0*	*im Einzelfall festzulegen*

l) Durch elektrische Leitfähigkeit und Abdampfrückstand begrenzt.
m) Reaktionen zwischen verschiedenen Abfällen, die durch unterschiedlichen pH–Wert und Alkalität von Abfällen hervorgerufen werden, sollen vermieden werden.
n) Die Ablagerung von Abfällen mit pH–Werten des Eluates zwischen pH=3 und pH=6 ist zulässig, wenn diese pH–Werte nachweisliche vorwiegend durch biologisch gut abbaubare organische Säuren verursacht werden.
o) Auslaugung unter gewissen Voraussetzungen unter Verwendung von CO_2.
p) Durch Abdampfrückstand begrenzt.
q) Durch Gesamtgehalt im Abfall begrenzt (siehe Tabelle 1).
r) Ablagerung in diesem Deponietyp unzulässig, flüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe durch POX–Wert begrenzt.
s) Die Analysenmethode für die POX– und AOX–Bestimmung soll die organischen Verbindungen aller Halogene erfassen: eine selektive Bestimmung nur der chlorierten Kohlenwasserstoffe ist im allgmeinen nicht ausreichend. Der Meßwert ist auf mg Cl/l oder Masse–% Cl, bezogen auf Trockensubstanz (TS), umzurechnen.
t) Berechnet als Tetrapropylenbenzolsulfonat (TBS).
u) Summe der Gehalte des Abfalls (Eluates) an polyzyklischen aromatischen, nicht halogenierten Verbindungen zumindest aber die Summe jener von folgenden 6 Verbindungen:

Fluoranthen $C_{16}H_{12}$
Benzo(a)pyren = 3,4–Benzpyren $C_{20}H_{10}$
Benzo(b)fluoranthen = 3,4–Benzfluoranthen $C_{20}H_{12}$
Benzo(k)fluoranthen = 11,12–Benzfluoranthen $C_{20}H_{12}$
Benzo(g,h,i)perylen = 1,12–Benzperylen $C_{22}H_{12}$
Indeno(1,2,3–c,d)pyren = 2,3–o–Phenylenpyren $C_{22}H_{12}$

Erfüllen Abfälle mit erhöhtem Schadstoffgehalt diese Anforderungen nicht, so müssen die Anforderungen durch eine geeignete Vorbehandlung erreicht werden.

Galvanikschlämme werden i.a. aufgrund ihrer erhöhten Schwermetallgehalte am Typ Reststoffe gemessen werden müssen. Es ist bekannt, daß manche Galvanikschlämme diese Anforderungen ohne weitere Vorbehandlung erfüllen können. Trotzdem ist in diesem Zusammenhang auf den Auftrag des Abfallwirtschaftsgesetzes hinzuweisen, Abfälle vorrangig zu verwerten.

2 Abfälle aus der Galvanotechnik im österreichischen Abfalldatenverbund

2.1 Grundsätzliches

Es muß betont werden, daß der Abfalldatenverbund dazu geschaffen wurde, den Verbleib gefährlicher Abfälle unter Kontrolle zu bringen. Für die Erhebung von Abfallmengen in der Art, wie es z.B. für den Bereich 'Abfälle aus der Galvanotechnik' wünschenswert wäre, ist der Datenverbund nicht vorgesehen.

Das liegt einerseits an der Einteilung von Abfällen in 'gefährliche' und 'nicht gefährliche'. Andererseits ist die Zuordnung von Abfallarten nach dem Schlüsselnummernsystem für branchenspezifische Fragestellungen nicht bzw. höchstens ausnahmsweise geeignet. Auch war dieses Schlüsselnummernsystem vorwiegend aus der Sicht der herkömmlichen Behandlungs– und Beseitigungsmethoden (wie z.B. Entgiften, Neutralisieren) konzipiert worden und kann den heutigen Anforderungen bezüglich Verwertung oder Vermeidung von Abfällen nicht gerecht werden.

Der Abfalldatenverbund wird seit 1.1.1990 vom Umweltbundesamt geführt und basiert auf dem *Begleitscheinsystem für gefährliche Abfälle*. Durch die Begleitscheine müssen Art, Menge, Herkunft und Verbleib von gefährlichen Abfällen nachgewiesen und dem jeweiligen Landeshauptmann gemeldet werden, welcher die Daten an das Umweltbundesamt weiterleitet.

In der Abfallgesetzgebung hat es in den letzten Jahren etliche Änderungen gegeben. Der Begriff 'Sonderabfälle' wurde durch den Begriff 'gefährliche Abfälle' ersetzt. Auf die beiden Änderungen der Abfallnachweisverordnung, die das Begleitscheinsystem regelt, soll an dieser Stelle nur in einem für die Galvanotechnik wichtigen Punkt eingegangen werden: Nach wie vor ist die ÖNORM S 2101 aus 1983 ('Überwachungsbedürftige Sonderabfälle') die Basis zur Festsetzung sog. gefährlicher Abfälle. Aber ab 15.2.1991 wurden weitere Abfallarten als gefährliche festgesetzt, so auch alle Arten von Galvanikschlämmen. Das bedeutet u.a., daß ab dem Zeitpunkt *alle Galvanikschlämme mittels Begleitscheinen* meldepflichtig sind.

2.2 Zuordnung von Galvanikabfällen zu Schlüsselnummern

Im folgenden werden einige Schlüsselnummern behandelt, die für Galvanikabfälle im Zusammenhang mit der vorliegenden Studie von Bedeutung sind. Die Aufzählung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

2.2.1 Feste Abfälle

Die (stichfesten) Schlämme aus der Abwasserreinigung einer Galvanik sind eindeutig diesem Herkunftsbereich zugeordnet, nämlich der Gruppe 511, Galvanikschlämme. Läßt ein Galvanikbetrieb aber flüssige Abfälle durch den Betreiber einer chemisch–physikalischen Behandlungsanlage entsorgen, der sie i.a. gemeinsam mit anderen Abfällen behandelt, so verlieren natürlich die ausgefällten Inhaltsstoffe die Herkunftsbezeichnung 'Galvanik'. In Tab. 8 ist eine Übersicht über die Schlüsselnummern für Galvanikschlämme angeführt.

*Tab. 8: Schlüsselnummern für Galvanikschlämme *)*

511	***Galvanikschlämme***
51101	***cyanidhaltiger Galvanikschlamm***
51102	***chrom(VI)–haltiger Galvanikschlamm***
51103	*chrom(III)–haltiger Galvanikschlamm*
51104	*kupferhaltiger Galvanikschlamm*
51105	*zinkhaltiger Galvanikschlamm*
51106	***cadmiumhaltiger Galvaikschlamm***
51107	*nickelhaltiger Galvanikschlamm*
51108	*cobalthaltiger Galvanikschlamm*
51110	*edelmetallhaltiger Galvanikschlamm*
51112	*(neu:) sonstige Galvanikschlämme*

) Schlüsselnummern, die in der ÖNORM S 2100 aus 1983 enthalten sind; die durch die ÖNORM S 2100 aus 1990 neu dazugekommene ist mit 'neu' bezeichnet. Nummern, die gemäß ÖNORM S 2101 aus 1983 gefährliche Abfälle bezeichnen, sind durch **Fettdruck hervorgehoben.*

Zu beachten ist, daß seit 15.2.1991 alle Arten von Galvanikschlämmen als gefährliche Abfälle bestimmt wurden!

Aus der Oberflächenbehandlung von Metallen können *weitere metallhaltige Schlämme* anfallen, die oft von den aus der eigentlichen Galvanik stammenden Schlämmen nicht zu trennen sind, z.B. Eisenhydroxide aus Beizvorgängen, Aluminiumhydroxide aus Eloxierungen oder Eisen– und Zinkphosphate aus Phosphatierungen. Fallen diese Schlämme getrennt an, so mußten sie nach ÖNORM S 2100 aus 1983 den Schlüsselnummern der Gruppe 513 zugerechnet werden: Sonstige Oxide und Hydroxide (von 51301 bis 51309 werden Zinkoxid, Zinkhydroxid, Zinnstein, Braunstein bzw. Manganoxide, Aluminiumoxid, Chrom(III)–oxid, Kupferoxid, Aluminiumhydroxid und Eisenhydroxid unterschieden). Phosphatierschlamm hat eine eigene Schlüsselnummer (31637). Nach der neuen ÖNORM S 2100 aus 1990 gibt es neue Schlüsselnummern für diesen Bereich: 51113 – sonstige Metallhydroxidschlämme, 51114 – Blei–, Nickel–, Cadmiumhydroxidschlämme, 51115 – Aluminiumhydroxidschlamm, verunreinigt. All diese Schlüsselnummern bezeichnen nicht gefährliche, nicht begleitscheinpflichtige Abfälle.

Als 'gefährliche Sonderabfälle' galten also bis Februar 1991 nur die Schlüsselnummern 511, 51101, 51102 und 51106. Dazu steht in der ÖNORM: "Da Galvanikschlämme in der Regel eine Vielfalt von Inhaltsstoffen aufweisen, muß die Zuordnung nach der jeweiligen mengenmäßig überwiegenden Hauptkomponente erfolgen. Abweichend hievon müssen cyanidhaltige, chrom(VI)haltige und cadmiumhaltige Galvanikschlämme grundsätzlich unter cyanidhaltige oder chrom(VI)haltige oder cadmiumhaltige Galvanikschlämme eingeordnet werden".

Leider ist die Zuordnung nicht genauer geregelt und geschieht nach unterschiedlichem Ermessen. Während einige der Meinung sind, daß allein die Tatsache einer vorangegangenen Entgiftung (d.h. Zerstörung des Cyanids und Reduktion des Chrom(VI) zum 'ungefährlichen' Chrom(III)) genügt, um einen Schlamm nicht mehr als cyanid– oder chrom(VI)–haltig einzustufen, sehen andere solche Schlämme aufgrund der Restgehalte doch als meldepflichtig an.

Nur in Vorarlberg hat man eine Regelung für diese Zuordnung geschaffen: Weist das Eluat von Galvanikschlämmen nach DEV S4 (Elution mit deionisiertem Wasser nach dem deutschen Einheitsverfahren) Werte kleiner als 0,1 mg/l CN^- oder 0,1 mg/l Cr–VI oder 0,05 mg/l Cd auf (wenn mehr als 70% dieser Grenzwerte erreicht werden, müssen die Schlämme Gesamtgehalte von kleiner als 5 mg/kg TS CN^- oder Cr–VI, bzw. 2 mg/kg TS Cd einhalten), so sind diese Galvanikschlämme nicht mehr zu den Schlüsselnummern 51101, 51102 oder 51106 zu rechnen. Die Eluatgrenzwerte entspre-

chen der Eluatklasse IIa der ÖNORM S 2072.

Durch die bereits erwähnte Festsetzung aller Arten von Galvanikschlämmen als gefährliche Abfälle erübrigt sich zwar die Entscheidung, ob begleitscheinpflichtig oder nicht, aber das Problem der Zuordnung bleibt bestehen.

2.2.2 Flüssige Abfälle

Abfälle von Säuren, Laugen und Konzentraten gehören in der ÖNORM zur Gruppe 52 und sind vorwiegend der Oberflächenbehandlung von Metallen zuzuordnen. Tab. 9 zeigt einige relevante Schlüsselnummern. Durch die Trennung von anorganischen und organischen Säuren in der neuen ÖNORM S 2100 bei der Abfallart 'Säuren, Säuregemische mit anwendungsspezifischen Beimengungen' ist es zu einer Änderung der Schlüsselnummer gekommen: Vorher 52102, nunmehr 52103.

*Tab. 9: Schlüsselnummern für einige flüssige Abfälle aus der Galvanik *)*

52	***Abfälle von Säuren, Laugen und Konzentraten***
521	*Abfälle von Säuren*
52102	***Säuren, Säuregemische mit anwendungsspezifischen Beimengungen** (z.B. Beizen, Ionenaustauschereluate) sofern pH–Wert<1 (f. Mineralsäuren) bzw. pH<3 (für organische Säuren) oder toxisch*
521	*(neu:) Säuren, anorganisch*
52102	*(neu:) Säuren und Säurengemische, anorganisch*
52103	*(neu:) Säuren, Säuregemische mit anwendungsspezifischen Beimengungen (z.B. Beizen, Ionenaustauschereluate)*
52105	***Chromschwefelsäure***
524	*Abfälle von Laugen*
52402	*Laugen, Laugengemische*
52404	***Laugen und Laugengemische mit anwendungsspezifischen Beimengungen** (z.B. Beizen, Ionenaustauschereluate, Entfettungsbäder), sofern pH–Wert>11 oder toxisch*
527	*Konzentrate*
52711	***Bäder, sulfidhaltig***
52712	***Konzentrate, chrom(VI)haltig***
52713	***Konzentrate, cyanidhaltig***
52714	*(neu:) Spül– und Waschwässer, cyanidhaltig*
52716	***Konzentrate, metallsalzhaltig** (z.B. Nitratlösungen, Entrostungsbäder, Brünierbäder)*
52722	*(neu:) Spül– und Waschwässer, metallsalzhaltig*
52740	***Kupfersalzlösung***

) Nach der bisherigen und der neuen ÖNORM S 2100 bezeichnete Abfallarten, letztere mit 'neu' gekennzeichnet. Die in der ÖNORM S 2101 aus 1983 enthaltenen sind **fett gedruckt und begleitscheinpflichtig.*

2.3 Im österreichischen Abfalldatenverbund erfaßte Mengen

2.3.1 Galvanikschlämme

Die hier präsentierten, mit Stichtag vom 8. Oktober 1991 im Abfalldatenverbund enthaltenen Begleitscheindaten über Galvanikschlämme dürfen nur unter *Beachtung folgender Einschränkungen* interpretiert werden, vgl. Abschnitt 2.1:

- Nur die Schlüsselnummern 511, 51101, 51102 und 51106 waren meldepflichtig, Meldungen zu allen anderen Schlüsselnummern erfolgten auf freiwilliger Basis;
- Zuordnung zu den Schlüsselnummern 51101 und 51102 sind nicht eindeutig geregelt;
- Abfallerzeuger, die ihre Abfälle innerhalb des eigenen Betriebes beseitigen, sind nur teilweise enthalten (s.u.);
- für die Jahre 1989 und 1990 sind Niederösterreich, Steiermark und Wien noch nicht vollständig (der Abschluß des Jahres 1989 wird u.a. durch die Umstellung auf das neue System im Jahr 1990 verzögert).

Zu den 'innerbetrieblich beseitigten' Mengen ist zu bemerken, daß ein Abfallerzeuger, der die eigenen Abfälle selbst beseitigt, ebenfalls Begleitscheinmeldungen zu machen hätte. In der jetzt geltenden Verordnung ist dies ganz genau formuliert worden: Beim Behandeln, nicht aber beim Verwenden oder Verwerten von eigenen Abfällen im Betrieb sind Meldungen zu machen. Die tatsächliche Datenlage auf diesem Gebiet ist jedoch sehr unterschiedlich.

Zu dem oft angeschnittenen Problem der Doppelzählungen, die im alten System (die Daten der Jahre 1986 bis 1989 betreffend) durch Sammelbegleitscheine möglich waren und bei unvollständig ausgefüllten Begleitscheinen nicht ausgeschlossen werden können: Dieses Problem dürfte bei der Betrachtung der erzeugten Mengen an Galvanikschlämmen keine Rolle spielen, da diese Abfälle per definitionem einer bestimmten Herkunft zugeordnet werden können.

Erzeugte Mengen an Galvanik–schlämmen

Tab. 10 zeigt die in den Jahren 1986 bis 1991 (Oktober) gemeldeten, erzeugten Mengen an Galvanikschlämmen (Übergeber = Erzeuger), aufgeschlüsselt nach den einzelnen Bundesländern. Weiters zeigt diese Tabelle einen Überblick über die Jahressummen.

Wie aus den von Jahr zu Jahr steigenden Zahlen ersichtlich ist, sind vor allem die Jahre 1986 und 1987 eher als Anlaufphase des Begleitscheinsystems zu betrachten. 1988 wurden 3143 t erzeugte Galvanikschlämme gemeldet, davon 2069 t 'gefährliche'.

Obwohl 1989, 1990 und 1991 noch nicht abgeschlossen sind (man kann nur die bereits vollständig bearbeiteten Bundesländer direkt vergleichen), so wird sich an der zu beobachtenden Trendumkehr nichts grundlegendes mehr ändern: Die Begleitscheinmeldungen über Galvanikschlämme gehen drastisch zurück. Es fällt schwer, diese Tatsache nicht mit dem seit damals entstehenden "Entsorgungsnotstand" in Verbindung zu bringen, umso mehr, da die Zuordnung zu 'gefährlich' = meldepflichtig nicht eindeutig geregelt ist. Da aber nunmehr alle Arten von Galvanikschlämmen meldepflichtig sind, werden die Zahlen in Zukunft ein genaueres Bild dieser Abfallmengen geben können.

Tab. 10: Österreichischer Abfalldatenverbund (Verfügbare Daten vom 8. Oktober 1991): Von "Erzeugern" übergebene Mengen an Galvanikschlämmen 1986–1991 (Abfallmassen in Tonnen)

Jahr 1986 Übergeber:	Bgld	Ktn	NÖ	OÖ	Sbg	Stmk	Tirol	Vbg	Wien	SUMME	%
Nr 511 * Galvanikschlämme	.	.	.	.	.	9	.	.	.	9	2
51101 * cyanidhaltig	.	.	85	30	.	.	0	18	69	202	42
51102 * chrom-(VI)-haltig	21	.	134	.	.	2	.	1	3	161	33
51103 chrom-(III)-haltig	.	12	27	5	8	.	7	.	24	83	17
51104 kupferhaltig	.	3	2	.	.	1	0	.	10	16	3
51105 zinkhaltig	.	.	.	.	.	.	.	.	0	0	0
51106 * cadmiumhaltig	.	.	.	.	.	.	.	.	2	2	0
51107 nickelhaltig	.	1	.	.	.	.	4	3	3	10	2
51110 edelmetallhaltig	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
SUMME	21	15	248	35	8	12	11	22	111	485	100

Jahr 1987 Übergeber:	Bgld	Ktn	NÖ	OÖ	Sbg	Stmk	Tirol	Vbg	Wien	SUMME	%
Nr 511 * Galvanikschlämme	.	.	5	1	.	64	.	.	12	83	7
51101 * cyanidhaltig	.	0	170	64	.	4	0	114	32	384	32
51102 * chrom-(VI)-haltig	29	0	86	26	.	4	0	15	5	166	14
51103 chrom-(III)-haltig	.	6	62	19	.	316	7	.	127	537	44
51104 kupferhaltig	.	14	.	.	.	1	.	.	9	25	2
51105 zinkhaltig	.	.	.	.	.	.	7	.	5	12	1
51106 * cadmiumhaltig	.	.	.	.	.	0	.	.	2	2	0
51107 nickelhaltig	.	.	5	.	.	.	3	.	3	10	1
51110 edelmetallhaltig	.	.	.	0	.	.	.	.	.	0	0
SUMME	29	21	328	110	.	389	17	128	195	1217	100

Jahr 1988 Übergeber:	Bgld	Ktn	NÖ	OÖ	Sbg	Stmk	Tirol	Vbg	Wien	SUMME	%
Nr 511 * Galvanikschlämme	.	.	4	19	.	13	.	0	.	36	1
51101 * cyanidhaltig	.	2	334	92	54	8	.	206	177	873	28
51102 * chrom-(VI)-haltig	28	.	131	27	.	88	2	106	758	1140	36
51103 chrom-(III)-haltig	.	6	29	155	.	395	9	.	6	600	19
51104 kupferhaltig	.	20	30	.	.	1	68	.	2	121	4
51105 zinkhaltig	.	.	15	.	.	8	2	.	242	267	8
51106 * cadmiumhaltig	.	2	1	.	.	.	.	.	18	20	1
51107 nickelhaltig	.	5	34	.	.	.	5	1	37	83	3
51110 edelmetallhaltig	.	3	.	.	.	.	.	.	.	3	0
SUMME	28	38	578	294	54	514	87	313	1239	3143	100

*Anm.: Für 1989 und 1990 wurden bundesweit insgesamt 9 % der rd. 255.000 Begleitscheine (alle Abfallarten) von den Ämtern der Landesregierungen bisher **nicht** erfaßt, davon: NÖ rd 6.000 bzw. 14 %, Stmk rd. 6.500 bzw. 21 % und Wien rd. 10.000 bzw. 24 %.*

Tab. 10: Österreichischer Abfalldatenverbund (Verfügbare Daten vom 8. Oktober 1991): Von "Erzeugern" übergebene Mengen an Galvanikschlämmen 1986–1991 (Abfallmassen in Tonnen) (Forts.)

Jahr 1989 Übergeber:	Bgld	Ktn	NÖ	OÖ	Sbg	Stmk	Tirol	Vbg	Wien	SUMME	%
Nr 511 * Galvanikschlämme	.	.	20	.	.	.	0	.	21	41	2
51101 * cyanidhaltig	.	.	343	206	0	17	11	179	42	799	44
51102 * chrom-(VI)-haltig	7	1	66	71	9	16	.	51	2	223	12
51103 chrom-(III)-haltig	.	3	201	32	1	91	24	3	9	364	20
51104 kupferhaltig	.	19	132	.	.	12	19	.	9	191	11
51105 zinkhaltig	.	.	19	.	.	1	0	.	9	30	2
51106 * cadmiumhaltig	.	2	1	.	.	10	.	.	5	17	1
51107 nickelhaltig	.	0	80	.	.	23	5	.	24	133	7
51110 edelmetallhaltig	.	.	.	.	.	8	.	.	.	8	0
SUMME	7	25	862	309	10	181	59	233	121	1807	100

Jahr 1990 Übergeber:	Bgld	Ktn	NÖ	OÖ	Sbg	Stmk	Tirol	Vbg	Wien	SUMME	%
Nr 511 * Galvanikschlämme	.	.	.	.	7	.	.	.	.	7	1
51101 * cyanidhaltig	2	4	48	12	0	0	11	38	22	139	21
51102 * chrom-(VI)-haltig	22	22	55	42	.	7	1	14	1	162	25
51103 chrom-(III)-haltig	.	23	1	11	7	1	14	.	9	66	10
51104 kupferhaltig	.	17	61	.	.	.	24	.	23	125	19
51105 zinkhaltig	.	.	64	31	2	0	2	.	0	100	15
51106 * cadmiumhaltig	.	.	.	4	.	.	.	.	11	15	2
51107 nickelhaltig	.	2	9	.	16	.	8	.	4	39	6
51110 edelmetallhaltig	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
SUMME	24	68	238	99	32	8	61	52	70	652	100

Jahr 1991 Übergeber:	Bgld	Ktn	NÖ	OÖ	Sbg	Stmk	Tirol	Vbg	Wien	SUMME	%
Nr 511 * Galvanikschlämme	.	.	0	.	.	.	.	.	.	0	0
51101 * cyanidhaltig	.	.	0	14	10	.	4	4	1	33	4
51102 * chrom-(VI)-haltig	5	.	3	47	.	3	7	1	2	66	8
51103 chrom-(III)-haltig	4	1	61	396	23	.	13	.	2	500	58
51104 kupferhaltig	.	4	.	38	7	10	1	.	13	73	8
51105 zinkhaltig	.	.	41	30	0	.	12	.	.	82	10
51106 * cadmiumhaltig	.	.	.	.	.	.	0	.	.	0	0
51107 nickelhaltig	.	.	38	47	12	.	14	.	.	111	13
51110 edelmetallhaltig	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
SUMME	9	5	142	571	52	13	51	5	18	866	100

*Anm.: Für 1989 und 1990 wurden bundesweit insgesamt 9 % der rd. 255.000 Begleitscheine (alle Abfallarten) von den Ämtern der Landesregierungen bisher **nicht** erfaßt, davon: NÖ rd 6.000 bzw. 14 %, Stmk rd. 6.500 bzw. 21 % und Wien rd. 10.000 bzw. 24 %.*

Tab. 10: Österreichischer Abfalldatenverbund (Verfügbare Daten vom 8. Oktober 1991): Von "Erzeugern" übergebene Mengen an Galvanikschlämmen 1986–1991 (Abfallmassen in Tonnen) (Forts.)

Jahr		1986		1987		1988		1989		1990		1991			
		t	%	t	%	t	%	t	%	t	%	t	%	SUMME	%
Nr 511 *	Galvanikschlämme	9	2	83	7	36	1	41	2	7	1	0	0	84	1
51101 *	cyanidhaltig	202	42	384	32	873	28	799	44	139	21	33	4	1844	29
51102 *	chrom-(VI)-haltig	161	33	166	14	1140	36	223	12	162	25	66	8	1591	25
51103	chrom-(III)-haltig	83	17	537	44	600	19	364	20	66	10	500	58	1531	24
51104	kupferhaltig	16	3	25	2	121	4	191	11	125	19	73	8	510	8
51105	zinkhaltig	0	0	12	1	267	8	30	2	100	15	82	10	478	7
51106 *	cadmiumhaltig	2	0	2	0	20	1	17	1	15	2	0	0	52	1
51107	nickelhaltig	10	2	10	1	83	3	133	7	39	6	111	13	366	6
51110	edelmetallhaltig	.	.	0	0	3	0	8	0	.	.	.	.	12	0
SUMME		1185		1217		3143		1807		652		866		6468	100

*Anm.: Für 1989 und 1990 wurden bundesweit insgesamt 9 % der rd. 255.000 Begleitscheine (alle Abfallarten) von den Ämtern der Landesregierungen bisher **nicht** erfaßt.*

Tab. 11: Österreichischer Abfalldatenverbund (Verfügbare Daten vom 8. Oktober 1991): Von "Behandlern" übernommene Mengen an Galvanikschlämmen 1986–1991 (Abfallmassen in Tonnen)

Jahr 1986 Übernehmer:		NÖ	OÖ	Sbg	Stmk	Vbg	Wien	SUMME	%
Nr 511 *	Galvanikschlämme	9	.	.	.	.	.	9	2
51101 *	cyanidhaltig	127	.	.	.	12	50	189	45
51102 *	chrom-(VI)-haltig	106	.	.	.	.	8	113	27
51103	chrom-(III)-haltig	68	.	.	.	.	8	76	18
51104	kupferhaltig	7	.	.	.	.	6	13	3
51105	zinkhaltig	12	.	.	.	.	0	12	3
51106 *	cadmiumhaltig	.	.	.	.	.	2	2	1
51107	nickelhaltig	.	.	.	.	3	5	8	2
51110	edelmetallhaltig	.	.	.	.	.	.	.	.
SUMME		329	.	.	.	15	79	423	100

*Anm.: Für 1989 und 1990 wurden bundesweit insgesamt 9 % der rd. 255.000 Begleitscheine (alle Abfallarten) von den Ämtern der Landesregierungen bisher **nicht** erfaßt, davon: NÖ rd 6.000 bzw. 14 %, Stmk rd. 6.500 bzw. 21 % und Wien rd. 10.000 bzw. 24 %.*

Tab. 11: Österreichischer Abfalldatenverbund (Verfügbare Daten vom 8. Oktober 1991): Von "Behandlern" übernommene Mengen an Galvanikschlämmen 1986–1991 (Abfallmassen in Tonnen) (Forts.)

Jahr 1987 Übernehmer:	*NÖ*	*OÖ*	*Sbg*	*Stmk*	*Vbg*	*Wien*	*SUMME*	*%*
*Nr 511 * Galvanikschlämme*	*74*	*1*	.	.	.	.	*75*	*6*
*51101 * cyanidhaltig*	*252*	.	.	*0*	*114*	*16*	*382*	*33*
*51102 * chrom-(VI)-haltig*	*111*	*26*	.	*4*	*12*	*9*	*162*	*14*
51103 chrom-(III)-haltig	*453*	*5*	.	*54*	.	*3*	*515*	*44*
51104 kupferhaltig	*8*	.	.	.	.	*3*	*11*	*1*
51105 zinkhaltig	*5*	.	.	.	.	*3*	*9*	*1*
*51106 * cadmiumhaltig*	.	.	.	*0*	.	*2*	*2*	*0*
51107 nickelhaltig	*5*	.	.	*2*	.	*3*	*9*	*1*
51110 edelmetallhaltig	.	.	.	.	.	*0*	*0*	*0*
SUMME	*908*	*32*	.	*60*	*125*	*38*	*1164*	*100*

Jahr 1988 Übernehmer:	*NÖ*	*OÖ*	*Sbg*	*Stmk*	*Vbg*	*Wien*	*SUMME*	*%*
*Nr 511 * Galvanikschlämme*	*36*	.	.	.	.	.	*36*	*1*
*51101 * cyanidhaltig*	*512*	*64*	.	*86*	*202*	*4*	*869*	*29*
*51102 * chrom-(VI)-haltig*	*214*	*29*	.	*51*	*104*	*740*	*1138*	*37*
51103 chrom-(III)-haltig	*470*	*9*	.	*120*	.	*2*	*600*	*20*
51104 kupferhaltig	*4*	.	.	*1*	.	*29*	*34*	*1*
51105 zinkhaltig	*245*	.	.	*8*	.	*11*	*265*	*9*
*51106 * cadmiumhaltig*	*17*	.	.	*2*	.	*2*	*20*	*1*
51107 nickelhaltig	*44*	.	.	*4*	.	*28*	*76*	*2*
51110 edelmetallhaltig	.	.	.	.	.	.	.	.
SUMME	*1542*	*102*	.	*272*	*306*	*816*	*3038*	*100*

Jahr 1989 Übernehmer:	*NÖ*	*OÖ*	*Sbg*	*Stmk*	*Vbg*	*Wien*	*SUMME*	*%*
*Nr 511 * Galvanikschlämme*	*61*	.	.	.	.	.	*61*	*4*
*51101 * cyanidhaltig*	*442*	*84*	*4*	*2*	*157*	.	*690*	*45*
*51102 * chrom-(VI)-haltig*	*39*	*70*	*3*	*17*	*45*	.	*174*	*11*
51103 chrom-(III)-haltig	*280*	*11*	.	*46*	.	*1*	*338*	*22*
51104 kupferhaltig	*16*	.	.	*12*	.	*61*	*90*	*6*
51105 zinkhaltig	*11*	.	.	*0*	.	*7*	*18*	*1*
*51106 * cadmiumhaltig*	*5*	*10*	.	*2*	.	.	*17*	*1*
51107 nickelhaltig	*82*	.	.	*22*	.	*23*	*128*	*8*
51110 edelmetallhaltig	.	.	.	*8*	.	.	*8*	*1*
SUMME	*938*	*176*	*7*	*109*	*203*	*93*	*1526*	*10*

*Anm.: Für 1989 und 1990 wurden bundesweit insgesamt 9 % der rd. 255.000 Begleitscheine (alle Abfallarten) von den Ämtern der Landesregierungen bisher **nicht** erfaßt, davon: NÖ rd 6.000 bzw. 14 %, Stmk rd. 6.500 bzw. 21 % und Wien rd. 10.000 bzw. 24 %.*

Tab. 11: Österreichischer Abfalldatenverbund (Verfügbare Daten vom 8. Oktober 1991): Von "Behandlern" übernommene Mengen an Galvanikschlämmen 1986–1991 (Abfallmassen in Tonnen) (Forts.)

Jahr 1990 Übernehmer:		Ausland	NÖ	OÖ	Sbg	Stmk	Vbg	Wien	SUMME	%
Nr 511 *	Galvanikschlämme	.	.	.	.	.	.	.	.	.
51101 *	cyanidhaltig	109	5	.	.	30	14	10	169	51
51102 *	chrom-(VI)-haltig	.	16	.	.	41	10	3	70	21
51103	chrom-(III)-haltig	.	3	.	.	.	.	3	6	2
51104	kupferhaltig	.	17	.	.	.	.	37	55	16
51105	zinkhaltig	.	.	.	.	0	.	0	0	0
51106 *	cadmiumhaltig	.	.	.	.	.	.	.	.	.
51107	nickelhaltig	.	14	.	15	.	.	3	32	10
51110	edelmetallhaltig	.	.	.	.	.	.	.	.	.
SUMME		109	55	.	15	71	25	57	332	100

Jahr 1991 Übernehmer:		Ausland	NÖ	OÖ	Sbg	Stmk	Vbg	Wien	SUMME	%
Nr 511 *	Galvanikschlämme	.	0	.	.	.	.	.	0	0
51101 *	cyanidhaltig	6	1	.	.	14	1	0	22	3
51102 *	chrom-(VI)-haltig	.	2	.	.	8	.	.	9	1
51103	chrom-(III)-haltig	599	.	.	.	.	.	.	599	94
51104	kupferhaltig	.	.	.	.	10	.	.	10	2
51105	zinkhaltig	.	.	.	.	.	.	.	.	.
51106 *	cadmiumhaltig	.	.	.	.	.	.	.	.	.
51107	nickelhaltig	.	.	.	.	.	.	.	.	.
51110	edelmetallhaltig	.	.	.	.	.	.	.	.	.
SUMME		605	3	.	.	31	1	0	640	100

Jahr		1986 t	1986 %	1987 t	1987 %	1988 t	1988 %	1989 t	1989 %	1990 t	1990 %	1991 t	1991 %	SUMME	%
Nr 511 *	Galvanikschlämme	9	2	75	6	36	1	61	4	.	.	0	0	98	2
51101 *	cyanidhaltig	189	45	382	33	869	29	690	45	169	51	22	3	1749	32
51102 *	chrom-(VI)-haltig	113	27	162	14	1138	37	174	11	70	21	9	1	1391	25
51103	chrom-(III)-haltig	76	18	515	44	600	20	338	22	6	2	599	94	1543	28
51104	kupferhaltig	13	3	11	1	34	1	90	6	55	16	10	2	189	3
51105	zinkhaltig	12	3	9	1	265	9	18	1	0	0	.	.	283	5
51106 *	cadmiumhaltig	2	1	2	0	20	1	17	1	.	.	.	.	38	1
51107	nickelhaltig	8	2	9	1	76	2	128	8	32	10	.	.	236	4
51110	edelmetallhaltig	.	.	0	0	.	.	8	1	.	.	.	.	8	0
SUMME		423		1164		3038		1526		332		640		5535	100

*Anm.: Für 1989 und 1990 wurden bundesweit insgesamt 9 % der rd. 255.000 Begleitscheine (alle Abfallarten) von den Ämtern der Landesregierungen bisher **nicht** erfaßt, davon: NÖ rd 6.000 bzw. 14 %, Stmk rd. 6.500 bzw. 21 % und Wien rd. 10.000 bzw. 24 %.*

Behandelte Mengen an Galvanik–schlämmen

Tab. 11 zeigt die in den Jahren 1986 bis 1991 gemeldeten, behandelten Mengen an Galvanikschlämmen (Übernehmer = Behandler, früher: Beseitiger), aufgeschlüsselt nach einzelnen Bundesländern. Diese Tabelle zeigt ebenfalls einen Überblick über die Jahressummen.

Demnach wurden 1988 3038 t Galvanikschlämme von Behandlern bzw. "Beseitigern" als übernommen gemeldet (in diesen Zahlen sind auch exportierte Mengen enthalten), davon 2063 t 'gefährliche'. Die größte Menge wurde in Niederösterreich übernommen, da damals die Monodeponie in Schönkirchen–Reyersdorf noch zur Verfügung stand.

Vergleicht man die erzeugten und behandelten Mengen an 'gefährlichen' Schlämmen bis 1988, so stimmen die Daten recht gut überein. Die Daten der Jahre 1989 bis 1991 können nicht interpretiert werden, da die "unvollständigen" Bundesländer NÖ, Stmk und Wien auch Hauptübernehmer von Begleitscheinen für Galvanikschlämme sind (siehe Tab. 12).

Tab. 12: Anzahl der Begleitscheine für Galvanikschlämme 1988 bis 1991

Übernehmerbundesland (= Begleitscheinerfasser)	*Ausland*	*NÖ*	*OÖ*	*Sbg*	*Stmk*	*Vbg*	*Wien*	*SUMME*
Summe 1988	.	208	43	.	46	45	85	427
Summe 1989	.	103	48	3	20	45	19	238
Summe 1990	11*	27	.	3	20	6	17	84
Summe 1991	30*	5	.	.	6	1	1	43

* *Seit 1990 werden Begleitscheine mit Übernehmer im Ausland getrennt ausgewiesen, aber weiterhin vom exportierenden Bundesland erfaßt.*

Von Sammlern übernommene Mengen an Galvanikschlämmen

Die von Sammlern übernommenen und weitergegebenen Mengen an Galvanikschlämmen sollen nicht im einzelnen angeführt werden. Im Jahr 1986 wurden rund 150 t von Sammlern als übernommen gemeldet, 1987 rund 420 t und 1988 waren es rund 1700 t. Das heißt, daß 1988 etwas weniger als die Hälfte der angefallenen Galvanikschlämme direkt von Beseitigern übernommen wurde.

Freiwillige Meldungen zu sonstigen Schlüsselnummern

Die freiwilligen Meldungen zu den Schlüsselnummern 51301 bis 51308 ("sonstige Oxide und Hydroxide") betragen für das Jahr 1988 jeweils nur wenige Tonnen. Nur bei Schlüsselnummer 51309 – Eisenhydroxid wurden 1245 t gemeldet. Zur Sammelbezeichnung Nr. 513 waren es 256 t Meldungen, zu Nr. 31637 – Phosphatierschlamm 44 t.

Export von gefährlichen Abfällen

Abschließend sei die Erfassung des Exportes von Sonderabfällen kurz erläutert. Seit 1.1.1989 erfordert der Export bzw. Import von gefährlichen Abfällen eine Genehmigung durch das Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie. Die dabei beantragten und genehmigten Mengen an Abfällen können jedoch oft beträchtlich höher als die tatsächlich durchgeführten Exporte sein. Es werden zwar Rückmeldungen über die tatsäch-

lich ausgeführten Mengen verlangt, doch diese sind meist in bezug auf die Abfallart nicht genügend aufgeschlüsselt.

Über das Ausmaß der tatsächlich durchgeführten Exporte von z.B. Galvanikschlämmen können die Begleitscheine Auskunft geben. Eine systematische Erfassung dieser Details ist erst ab 1990 möglich geworden. So wurden für das Jahr 1990 bis Oktober 1991 109 t als exportiert gemeldet, für das Jahr 1991 605 t (beide Jahre noch nicht vollständig).

2.3.2 Flüssige Abfälle

Zu den begleitscheinpflichtigen Schlüsselnummern aus der Gruppe 52 (Abfälle von Säuren, Laugen und Konzentraten), die für diese Studie relevant sind, werden in Tab. 13 die erzeugten Mengen an Abfällen für die Jahre 1988 bis 1991 angeführt.

Für 1988 hatte das Umweltbundesamt Schätzungen für das "Rahmenkonzept zur Beseitigung von überwachungsbedürftigen Sonderabfällen" unternommen, und zwar basierend auf den Daten im Abfalldatenverbund und detaillierten Informationen der Fachabteilungen der einzelnen Landesregierungen. Für 1988 bis 1991 werden die am 31.10.1991 im Abfalldatenverbund registrierten Mengen gezeigt.

Tab. 13: Abfalldaten 1988 und 1990: Erzeugte Mengen an Abfällen von Säuren, Laugen und Konzentraten

		UBA-Schätzung)*	*Inhalt des Abfalldatenverbundes **)*			
		1988	*1988*	*1989*	*1990*	*1991*
52102	*Säuren, Säuregemische mit anwendungsspezifischen Beimengungen*	*3460 t*	*2058 t*	*1473 t*	*6249 t*	*730 t*
52105	*Chromschwefelsäure*	*26 t*	*25 t*	*22 t*	*131 t*	*51 t*
52404	*Laugen, Laugengemische mit anwendungsspezifischen Beimengungen.*	*2130 t*	*1054 t*	*958 t*	*1060 t*	*242 t*
52711	*Bäder, sulfidhaltig*	*3 t*	–	*100 t*	*17 t*	–
52712	*Konzentrate, chrom(VI)-haltig*	*80 t*	*89 t*	*27 t*	*43 t*	*41 t*
52713	*Konzentrate, cyanidhaltig*	*160 t*	*198 t*	*181 t*	*173 t*	*112 t*
52716	*Konzentrate, metallsalzhaltig*	*337 t*	*325 t*	*430 t*	*1142 t*	*79 t*

**) basierend auf Abfalldatenverbund unter Verarbeitung von Informationen der Fachabteilungen der Länder; **) am 31.10.1991 im Abfalldatenverbund erfaßte Mengen*

*Anm.: Für 1989 und 1990 wurden bundesweit insgesamt 9 % der rd. 255.000 Begleitscheine (alle Abfallarten) von den Ämtern der Landesregierungen bisher **nicht** erfaßt.*

3 *Umfrage zu Umweltschutzmaßnahmen bei Galvanikbetrieben*

In Österreich gibt es etwa 90 gewerbliche Galvanikbetriebe. An Industriebetrieben, die (zumeist angeschlossen an eine Fertigung) Galvanikanlagen betreiben, wird eine etwas kleinere Anzahl geschätzt.

Im Jahr 1987 wurde von der Bundesinnung der Metallgießer, Gürtler, Graveure, Metalldrücker, Metallschleifer und Galvaniseure eine Umfrage in Zusammenarbeit mit dem Ökofonds durchgeführt.

Die Fragebogenaktion richtete sich vornehmlich an die gewerblichen Betriebe, trotzdem beteiligten sich auch 6 Industriebetriebe. Insgesamt waren 62 Antworten eingelangt, davon nur 7 anonym. Die große Zahl der Antworten und die meist sehr sorgfältig ausgefüllten Fragebögen lassen schon zum damaligen Zeitpunkt auf einiges Interesse an Umweltschutzmaßnahmen schließen.

Sicherlich hat sich in der Zwischenzeit manches geändert, aber die Bundesinnung hält das Ergebnis immer noch für repräsentativ. Da die Antworten damals nur teilweise ausgewertet worden waren, überließ die Innung dem Umweltbundesamt Kopien der eingelangten Fragebögen *in anonymer Form*. Für die vorliegende Studie sind dies die einzigen Unterlagen über die Struktur der österreichischen Betriebe inklusive der eingesetzten Recycling– und Entsorgungsmaßnahmen, da der geplante Teil der Studie über innerbetriebliche Umweltschutzmaßnahmen während der zur Verfügung stehenden Zeit nicht zustande gekommen war.

Tab. 12 zeigt die Struktur des ausgesandten Fragebogens. Es fällt auf, daß keine Frage nach den anfallenden Mengen an Galvanikschlämmen gestellt wurde. Die Belastung des Abwassers und der Abluft stand damals im Vordergrund, hingegen war die Deponierung der Schlämme offenbar noch kein Problem.

Zweifellos wäre es besser gewesen, wenn diese detaillierten Fragebögen von Fachleuten ausgewertet und gleichzeitig auf Plausibilität überprüft worden wären. So bleibt nichts anderes übrig, als sich auf die Wiedergabe der angekreuzten Antworten zu beschränken. Von der Summe der eingelangten Antworten (62) waren 59 auswertbar und von Galvanikbetrieben stammend (s. Tab. 13).

Zusammenfassende Betrachtung

Ad 1. und 2.) Die Betriebsstruktur 'Lohngalvanik' dominiert unter den Teilnehmern mit 75%. Von diesen sind wiederum 70% der kleinen Betriebsgröße zuzuordnen (diese machen somit rund die Hälfte der Teilnehmer aus). Allerdings muß man berücksichtigen, daß die Größe einer Galvanik nicht direkt mit der Anzahl der Beschäftigten zusammenhängt. Die Art der Ware und der Grad der Automatisierung spielen eine große Rolle.

Ad 3.) Rund zwei Drittel aller Teilnehmer geben an, Recyclingmaßnahmen im Einsatz zu haben. Für jemanden, der die Branche nicht kennt, ist es schwer zu beurteilen, ob dazu auch so gut wie selbstverständliche Maßnahmen zählen ('gutes Haushalten' durch Einsatz von Sparspülen, woraus Badverluste ergänzt werden oder die Möglichkeit, die Fließspülen abzudrehen, wenn keine Ware durchläuft). Von diesen zwei Dritteln sieht gut die Hälfte keine weiteren Möglichkeiten, Recyclingmaßnahmen einzusetzen.

Tab. 13: Fragebogen der Bundesinnung der Metallgießer, Gürtler, Graveure, Metalldrücker, Metallschleifer und Galvaniseure über "Meinung und Durchführung von Umweltschutzmaßnahmen in der Galvanotechnik"

1	***Betriebsstruktur** (= Lohngalvanik, Betriebsgalvanik od. Betriebsgalvanik & Lohnaufträge)*
2	***Betriebsgröße** nach Anzahl der im Galvanikbereich, inklusive Schleiferei (darunter sind auch Kugelpolieren, Gleitschleifen etc. zu verstehen) Beschäftigten (<10, 10–50 od. > 50).*
3	*Welche der nachfolgenden **Recyclingmöglichkeiten** halten Sie in ihrem Betrieb für einsetzbar, oder setzen Sie bereits ein: möglich / im Einsatz (Mehrfachnennungen erlaubt)*
3.1	*Rückführung von Elektrolyten*
3.2	*Rückgewinnung von Metallen und Verkauf derselben (insbesonders Edelmetalle)*
3.3	*Rückführung von Elektrolyten zur Verminderung des Einkaufs von Chemikalien bzw. Präparaten*
3.4	*Verminderung des deponierfähigen Schlammes*
3.5	*Getrennte Aufarbeitung der Schwermetalle, daher bessere Möglichkeiten zur Verwertung*
3.6	*Elektrolyte mit niederer Metallkonzentration, daher weniger Ausschleppung*
3.7	*Verminderung der Abwassermenge z.B. durch Änderung der Spültechnik*
4	*Setzen Sie bereits **umweltfreundliche Verfahren** ein z.B.*
4.1	*chromatfreie Passivierungen*
4.2	*salpetersäurefreie Buntmetallbeizen*
4.3	*cyanfreie Zink– bzw. Cadmiumelektrolyte*
4.4	*andere (bitte um Angabe)*
5	*Haben Sie Schwierigkeiten mit der Erreichung der **Richtwerte für Abwasser** ?*
5.1	*Richtwerte gemäß ÖNORM M 6203*
5.2	*Grenzwerte gemäß Kanalverordnung der Gemeinde Wien*
5.3	*andere behördliche Vorschreibungen (Länder)*
5.4	*Wir ersuchen um nähere Beschreibung der Schwierigkeiten:*
6	*Welches sind Ihre hauptsächlichen **Beschichtungsverfahren** und **Grundmetalle** ?*
6.1	*Beschichtungen: Kupfer, Nickel, Chrom, Zink, Cadmium, Zinn, Zinn–Blei, Gold, Silber, Palladium, Palladium–Nickel, Ruthenium, Rhodium; Phosphatierung, Brünierung, Eloxierung, Aluminium–Chromatierung, sonstiges*
6.2	*hauptsächlich eingesetzte nötige Vorbehandlungen: Abkochentfettung, elektrolyt. Entfettung, Aktivieren, chem. Polieren, Elektropolieren, Beizen*
6.3	*Grundmetalle: Aluminium, Eisen, Kupfer, Messing, andere Buntmetalle, Magnesium, Zinkdruckguß, Neusilber*
7	*Hauptsächlich eingesetzte **Behandlungsverfahren**, wie*
7.10	*Massengalvantik in Trommeln*
7.20	*Stückware*
8	***Abwassermenge**: ca. ___ m^3/Tag, unterteilt in ca. ___ m^3/Tag cyanidische Abwässer, ca. ___ m^3/Tag chrom–VI–hältige Abwässer, ca. ___ m^3/Tag sauer–alkalische Abwässer*
	*Welche **Abwasserbehandlung** wird in Ihrem Betrieb durchgeführt?*
8.1	*Standentgiftung und Standneutralisation*
8.2	*Durchlaufentgiftung und Durchlaufneutralisation*
8.3	*Direktentgiftung (z.B. Lancy–Verfahren)*
8.4	*Ionentauscher*
8.5	*andere Verfahren: welche ?*
8.6	*Entsorgung außer Haus*
8.7	*keine*

Tab. 12: Fragebogen der Bundesinnung der Metallgießer, Gürtler, Graveure, Metalldrücker, Metallschleifer und Galvaniseure (Forts.)

9	*Wie erfolgt die **Trennung Dünnschlamm–Klarwasser** in Ihrem Betrieb?*
9.1	*Direktfiltration*
9.2	*konventionelles Klärbecken*
9.3	*Schrägklärer*
9.4	*andere: welche ?*
10	*Wie erfolgt die **Verfestigung Dünnschlamm** zu deponierfähigem Schlamm in Ihrem Betrieb?*
10.1	*Filterpresse*
10.2	*Kiesbettfilter*
10.3	*außer Haus durch Entsorgungsbetriebe*
11	*Setzen Sie **Chlorkohlenwasserstoffe**, wie Trichlorethylene, Perchlorethylene, 1.1.1.–Trichlorethan etc. ein? Wenn ja, wie erfolgt die Entsorgung?*
11.1	*Eigene Rückgewinnung (Destillation oder andere) vorhanden*
11.2	*außer Haus*
11.3	*Reinigung der Abluft durch Aktivkohlefilter*
11.4	*durch Kühlung im geschlossenen Kreislauf*
12	*Fällt in Ihrem Betrieb **Abluft** aus wäßrigen Behandlungsverfahren an? Es wird ersucht, wenn möglich Abluftmenge (m3/h) bzw. Absaugleistung (kW) anzugeben*
12.1	*alkalische (z.B. Weißbeizen aus Alu–Vorbehandlung)*
12.2	*cyanidhältige Abluft (z.B. cyanidische Zinkbäder)*
12.3	*saure Abluft (z.B. Salzsäure und Schwefelsäure)*
12.4	*chromsäurehältige Abluft*
12.5	*stickoxidhältige Abluft (aus Gelbbrennen etc.)*
	Reinigen Sie die Abluft durch: Wäscher, Tröpfchenabscheider, Sonstige: welche ?
	Haben Sie schon versucht, die Emissionswerte durch Einsatz von geeigneten Tensiden zu verringern?
13	*Sind Sie interessiert, anfallende Probleme*
13.1	*durch eigene Anlagen zu lösen?*
13.2	*außerbetrieblich zu lösen?*
	Die erstellten Angaben werden als unverbindlich betrachtet, weil eine Lösung des Umweltproblems nur durch eine genaue Betriebsanalyse erstellt werden kann.
14	*Interesse an weiteren Kontakten: Sind sie an einer Beratung bzw. an Lösungsvorschlägen interessiert? (dann ersuchen wir um Angabe Ihrer Kontaktadresse)*
14.1	*Finanzielle Beratung (Umweltfonds; Reisnerstr. 4; 1030 Wien; Tel. 0222/7125107)*
14.2	*Zusendung der Publikation des Fraunhofer Institutes/BRD (über "Aufbereiten statt Entsorgen; Rückgewinnung von Wertstoffen in der Galv. Industrie")*
14.3	*Technische Beratung (Zusendung des Liefer– und Leistungsverzeichnis der Österr. Gesellschaft für Oberflächentechnik – ÖGO)*

Tab. 14: Ergebnisse der 1987 erstellten Umfrage unter den Galvaniseuren, angegeben in Zahl der angekreuzten Antworten (Summe der auswertbaren Antworten: 59)

1. Betriebsstruktur

keine Angabe	*1*
Lohngalvaniken	*44*
Betriebsgalvaniken	*8*
Betriebsgalv. und Lohnaufträge	*6*

2. Betriebsgröße

keine Angabe	*1*
klein (<10 Beschäftigte)	*38*
mittel (10–50 Beschäft.)	*17*
groß (über 50 Beschäft.)	*3*

Anm.: Es dominieren die 'kleinen' Lohngalvaniken: *31*

3. Recyclingmöglichkeiten

keine Angabe	*6*
Recyclingmöglichkeiten eingesetzt bei	*42*
Einsatz für möglich gehalten von	*30*

Anm.: Etwa die Hälfte derjenigen, die Recyclingverfahren betreiben, sieht weitere Rescyclingmöglichkeiten, die andere Hälfte nicht.

im Detail gaben an, daß...	*im Einsatz*	*/ möglich*
Rückführung von Elektrolyten	*22*	*12*
Rückgewinnung von Metallen	*11*	*10*
Rückführung von Elektrolyten zur Verminderung des Einkaufs	*18*	*13*
Verminderung des Schlamms	*7*	*12*
Getrennte Aufarbeitung der Schwermetalle	*5*	*8*
Elektrolyte mit niederer Metallkonzentration	*14*	*8*
Verringerung der Abwassermenge	*30*	*13*

4. Umweltfreundliche Verfahren

keine Angabe: 23 (d.h. Summe d. Angaben: 36)

Chromatfreie Passivierungen	*15*
salpetersäurefreie Buntmetallbeizen	*14*
cyanfreie Zinn–Elektrolyte	*19*
andere	*1*

5. Schwierigkeiten mit Abwasser

keine Angabe	*32*
keine Schwierigkeiten	*6*
Schwierigkeiten mit ÖNORM oder mit Kanalgrenzwerten Wien	*15*
andere behördliche Vorschriften	*2*
Bemerkungen	*4*

6. Beschichtungsverfahren und Grundmetalle

keine Angabe	*0*
Eloxalbetriebe, die keine weiteren Verfahren anwenden	*7*
Betriebe, die nur ein Metall abscheiden	*6*

7. Behandlungsverfahren

keine Angabe	*1*
nur Trommelware	*3*
nur Stückware	*32*
Trommel– und Stückware	*23*

8. Abwassermenge

keine Angabe	*11*
ca. 0 m^3	*2*
< 5 m^3 pro 'Tag'	*22*
5 – 50 m^3 pro 'Tag'	*16*
> 50 m^3 pro 'Tag'	*8*

Anm.: unter die Kategorie 'größer als 50' fallen Werte von 90 bis 820 m^3 pro 'Tag'. Hier dürften häufig Verwechslungen mit m^3 pro Stunde vorgekommen sein, Dadurch sind die Antworten ***nicht auswertbar!***

Abwasserbehandlung

keine Angabe: 1 (d.h. Summe der Angaben: 58)

Standentgiftung u. Standneutralisation	*32*
(ausschließlich diese Methode:	*20)*
Durchlaufentgiftung u. –neutralisisation	*26*
(ausschließlich diese Methode:	*15)*
Direktentgiftung	*2*
Ionenaustauscher	*7*
Entsorgung außer Haus	*16*
(ausschließlich diese Methode:	*4)*
keine Abwasserbehandlung	*8*
(davon nicht erklärlich:	*4)*

Anm.: 11 haben sowohl Durchlauf– als auch Standentgiftung angekreuzt.

9. Trennung von Dünnschlamm und Klarwasser

keine Angabe	*18*
(davon nicht erklärlich:	*11)*
Direktfiltration	*13*
konventionelles Klärbecken	*19*
Schrägklärer	*12*

Tab. 13: Ergebnisse der Umfrage (Forts.)

10. Verfestigung von Dünnschlamm

keine Angabe	*12*
(davon nicht erklärlich:	*8)*
Filterpresse	*29*
Kiesbettfilter (zusätzlich zu Filterpresse)	*2*
außer Haus	*20*

11. Einsatz von Chlor–kohlenwasserstoffen

keine Angabe	*7*
ja	*13*
nein	*39*

Entsorgung

Summe der CKW – Anwender	*13*
Eigene Rückgewinnung vorhanden	*3*
Rückgewinnung außer Haus	*4*
(davon Eigenr. plus außer Haus:	*2)*
Abluftreinigung mit Aktivkohlefilter	*2*
durch Kühlung im geschl. Kreislauf	*8*
(davon alle mit Eigenr. oder außer Haus zusätzlich angekreuzt)	

12. Abluft

keine Angabe	*23*
keine Abluft	*1*
Summe der Angaben	*35*

Art und Menge der Abluft

Summe der Angaben über Art und/oder Menge	*31*
Angaben über Abluftmenge	*15*

Abluftreinigung

Summe der Angaben	*21*
Tröpfchenabscheider, ausschließlich	*17*
Wäscher, ausschließlich	*1*
sowohl als auch	*2*
andere	*1*

Anm.: Angaben über Art u./o. Menge der Abluft ohne Angaben zur Abluftreinigung: 12.

Einsatz von Tensiden

keine Angaben	*28*
ja	*13*
nein	*18*

13. Angestrebte Problemlösung

keine Angaben	*18*
nur durch eigene Anlagen	*30*
nur außerbetrieblich	*4*
sowohl als auch	*7*

14. Interesse an Beratung

keine Angaben	*16*
ja	*28*
nein	*15*

Die Hälfte aller Teilnehmer sieht Möglichkeiten, Recyclingmaßnahmen einzusetzen (von dieser Gruppe haben knapp zwei Drittel schon einzelne Maßnahmen im Einsatz). Da es sich dabei um Selbsteinschätzungen handelt, ist das als große Zahl anzusehen.

Im Detail fällt auf, daß die Zahl derer, die getrennte Aufarbeitung von Schwermetallen zwecks besserer Verwertung praktizieren oder für möglich halten, eher klein ist (5 bzw. 8). Maßnahmen zur Verminderung des deponierfähigen Schlamms setzen nur 7 Teilnehmer, immerhin halten 12 dies für möglich.

Ad 4.) Die Anzahl derer, die das ein oder andere umweltfreundliche Verfahren einsetzen – es geht eigentlich nur um drei Verfahren – beträgt immerhin 61%.

Ad 5.) Die Angaben über Schwierigkeiten bei der Erreichung der Richtwerte für das Abwasser sind spärlich (45% der Teilnehmer machten Angaben). Dabei muß man bedenken, daß die Befragung praktisch nicht anonym war. Etwa ein Drittel der Befragten gibt Schwierigkeiten an.

Ad 6.) Der größte Teil der Befragten führt Beschichtungen mit mehreren Metallen aus. Ebenso bearbeiten fast alle mehrere Grundmetalle.

Ad 8.) Die Angabe der Abwassermenge sollte gemäß Fragebogen in m^3 pro Tag gemacht werden. Wenn man bedenkt, daß die kleinsten Durchlaufanlagen mit 3 m^3 pro Stunde gebaut werden, und nur ganz kleine Betriebe Abwassermengen von 2 – 3 m^3 pro Tag haben, so zeigt das Ergebnis, daß sehr häufig Verwechslungen mit m^3 pro Stunde vorgekommen sind. Die Antworten sind somit nicht auswertbar.

Ad 9. und 10.) Unter den Angaben zur Art der Abwasserbehandlung und der Trennung des Dünnschlamms vom Klarwasser fällt die relativ große Zahl der Entsorgungen außer Haus auf (27% bzw. 34%).

Ad 11.) Nur 22% der Teilnehmer geben an, Chlorkohlenwasserstoffe einzusetzen.

Ad 12.) Die Angaben über Abluft sind wesentlich spärlicher als beim Abwasser. Während praktisch alle Teilnehmer zur Art der Abwasserbehandlung Aussagen getroffen haben, waren es nur 59%, die zu wenigstens einer Frage über die Abluft Angaben machten. Zu bemerken wäre noch, daß die Lösung von Abluftproblemen auch durch andere Maßnahmen als Absaugung und Wäsche gelingen kann (z.B. Verwendung von Tensiden oder Einhalten einer bestimmten Höchstkonzentration des Bades).

Ad 13. und 14.) Bei den letzten beiden Fragen ist zu sehen, daß die Hälfte der Teilnehmer die anstehenden Probleme mit Hilfe eigener Anlagen lösen möchte. Auch an einer Beratung zeigten sich viele interessiert (47%).

FORSCHUNGSZENTRUM SEIBERSDORF

"VERWERTUNG UND BEHANDLUNG VON ABFÄLLEN AUS DER GALVANOTECHNIK"

Beitrag des ÖFZS zur Umweltbundesamtstudie (Teil B)

Harald L. Förster

April 1991

**Österreichisches
Forschungszentrum Seibersdorf
Ges.m.b.H.
Hauptabteilung Entsorgungstechnik
A-2444 Seibersdorf**

"VERWERTUNG UND BEHANDLUNG VON ABFÄLLEN AUS DER GALVANOTECHNIK"

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung - Problemstellung - Zielsetzung	1
2.	Gesetzliche Ausgangssituation	3
3.	Menge - Zusammensetzung - Metallgehalte	14
4.	Externe Aufarbeitung von Rückständen	19
4.1.	Verhüttung und Raffination von Rückständen aus der Galvanik durch die Nichteisen(NE)-Metallurgie	19
4.1.1	Einleitung - Problemstelllung	19
4.1.2	Bestandsaufnahme - Auswahl von potentiellen Betrieben	21
4.1.3	Ergebnisse	23
4.1.3.1	BBU Rohstoff Gewinnungs-GmbH (BRG), Arnoldstein	23
4.1.3.1.1	Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung	25
4.1.3.2	MONTANWERKE Brixlegg GmbH, Brixlegg	27
4.1.3.2.1	Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung	28
4.1.3.3.	TREIBACHER Chemische Werke AG (TCW)	30
4.1.3.3.1	Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung	31
4.1.3.4	BERZELIUS Metallhütten-GmbH.	34
4.1.3.4.1	Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung	36
4.1.3.5	Elektrowerk Weisweiler GmbH (EWW)	38
4.1.3.5.1	Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung	39
4.1.3.6	Gesellschaft für Elektrometallurgie	39

		Seite
4.1.3.7	HÜTTENWERK KAYSER AG (HK)	39
4.1.3.7.1	Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung	41
4.1.3.8	HARZ-METALL GmbH	41
4.1.3.9	Harzer Zink GmbH (HZO-Herlingerode)	42
4.1.3.9.1	Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung	43
4.1.3.10	HTA GmbH	44
4.1.3.11	SIEGFRIED JACOB METALLWERKE (SJM)	45
4.1.3.11.1	Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung	46
4.1.3.12	MR-Metallrecycling GmbH	48
4.1.3.13	Norddeutsche Affinerie AG (NA)	49
4.1.3.14	Sachtleben Bergbau GmbH & Co	51
4.1.3.15	Hermann C. Starck Berlin GmbH & Co KG	51
4.1.4.	Auswertung - Schlußfolgerungen	51
4.2.	**Externe Aufarbeitung von flüssigen Abfällen aus der Galvanik**	**61**
4.2.1	Einleitung - Problemstellung	61
4.2.2	Charakterisierung der flüssigen Abfälle	64
4.2.3	Mengen flüssiger Abfälle (Österreich-Schweiz-BRD)	67
4.2.4	Bestandsaufnahme	68
4.2.5	Auswahl von potentiellen Betrieben - Verfahren	69
4.2.6	Fallbeispiele	71
4.2.6.1	Chemisch-physikalische Behandlung für anorganische Abfälle (CPA-Anlagen)	71
4.2.6.2	Edelmetall-Recycling	77

		Seite
4.2.6.2.1	Externe Rückgewinnung von Edelmetallen - ÖGUSSA	78
4.2.6.2.2	Externe Rückgewinnung von Edelmetallen - HERAEUS	80
4.2.6.3	Behandlung-Entsorgung-Rückgewinnung	81
4.2.6.3.1	AVR (Wien)	81
4.2.6.3.2	CHEMENT Chemie-Entsorgung GmbH.	82
4.2.6.3.3	Verwertung flüssiger Galvanik-Abfälle - SJM	83
4.2.6.3.4	MR-Metallrecycling	83
4.2.6.3.5	Entsorgung-Verwertung-FAIRTEC	84
4.2.6.4	Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern - RMA-System - Zentrale Regenerierung	84
4.2.6.4.1	RMA-Entwicklung - Ausgangslage (DORNIER)	84
4.2.6.4.2	REMA-SYSTEM / INOVAN-DORNIER	86
4.2.6.4.3	RMA-DORNIER-SYSTEM - DECKER	87
4.2.6.4.4	Industrielle Abwasserbehandlung - RMA-System (ÖFZS-Konzept)	88
4.2.7	Auswertung - Schlußfolgerung	88
4.3.	**Verfestigung von Galvanikschlämmen**	**91**
4.3.1	Einleitung - Problemstellung - Gesetzlicher Hintergrund Österreich/BRD/Schweiz	91
4.3.2	Grundsätzliches zu Verfestigungs-verfahren	96
4.3.3	Auswahl von Verfestigungsverfahren	105
4.3.3.1	Verfestigung mit Zement	105
4.3.3.1.1	Verfestigung von Galvanikschlämmen	105
4.3.3.1.2	Verschiedene Verfestigungsverfahren	107
4.3.3.1.3	Zementgebundene Matrix - Prüfverfahren	109

		Seite
4.3.3.1.4	Aktuelle Prüfverfahren für Elution in Österreich	111
4.3.3.2	Verfestigung von Galvanikschlämmen zusammen mit Elektrofilterstäuben (BUS/TVA-Konzept, CH)	112
4.3.3.2.1	Ausgangslage	112
4.3.3.2.2	Projektbeschreibung	116
4.3.3.2.3	Untersuchungsergebnisse - Schlußfolgerungen	118
4.3.3.3	Einbindung und Verfestigung von schwermetallhaltigen festen und flüssigen Problemstoffen (Lukas et al)	125
4.3.3.3.1	Beschreibung der Verfahrensentwicklung	126
4.3.3.3.2	Ergebnisse	130
4.3.3.4	Verfestigung mit Gips und Bimsstein - Verfestigung mit Gips und Wasserglas (KFA Jülich)	130
4.3.3.5	Verfestigung mit Zement und Flugasche (GFS)	132
4.3.3.6	Verfestigung mit Schwefel (SULKO-Verfahren, ÖFZS)	133
4.3.3.6.1	Anwendung des Verfahrens auf Galvanikschlämme	134
4.3.3.7	Verfestigung mit Bitumen (ÖFZS/VEW-Verfahren)	138
4.3.3.8	"Keramisierung" (UTR-Verfahren)	139
4.3.3.9	Keramische Verfestigung mit Glas, Bentonit oder Opalinuston (BUS/TVA)	140
4.3.4	Zusammenfassung und Bewertung der Verfahren	141
4.4.	**Externe Wiederaufarbeitung von Galvanik-u.ä.-Schlämmen - Rückgewinnung von Wertstoffen**	**150**
4.4.1	Ausgangslage	150
4.4.2	Problemstellung	168

		Seite
4.4.3	"Abfallfreie" Galvanik	173
4.4.4	Notwendigkeit der externen Wiederaufarbeitung	173
4.4.5	Zielsetzung	175
4.4.6	Besser verwertbare Galvanikschlämme	178
4.4.7	Zusammensetzung von Galvanikschlämmen	180
4.4.7.1	Probennahme	180
4.4.7.2	Analytische Untersuchungen	180
4.4.8	Wertstoffbilanz - Metallverteilung	185
4.4.9	Mengenbilanz - Datenbilanz - Schlüssel-Nummern	195
4.4.10	Buntmetallpreise - "Erlöse"	197
4.4.11	Entsorgungskosten - Deponierungskosten	203
4.4.12	Verfahren zur Wiederaufarbeitung - Verwertung	205
4.4.12.1	Grundsätzliches	205
4.4.12.2	Hydrometallurgische Extraktion	207
4.4.13	Verfahren aus der Literatur	209
4.4.13.1	Warren-Springs	209
4.4.13.2	MAR-Prozeß	209
4.4.13.2.1	H-MAR	209
4.4.13.2.2	Am-MAR	210
4.4.13.3	Goldschmidt-Prozesse	212
4.4.13.4	THE-Verfahren	215
4.4.13.5	TNO-Prozesse	217
4.4.13.6	THE/TNO-Verfahren	220
4.4.13.7	EPA-Verfahren	223
4.4.13.8	ZVSMM-Verfahren	227
4.4.13.8.1	Ausgangssituation	227
4.4.13.8.2	Verfahrensentwicklung	228

		Seite
4.4.13.9	MR-Metallrecycling	234
4.4.13.10	Behandlung von Hydroxidschlämmen (MARR/VOEST)	234
4.4.14	Vergleich - Verfahrensbewertung	237
4.4.14.1	Auswahl	237
4.4.15	ÖFZS-Konzept zur Wiederaufarbeitung von Galvanik-u.ä.Schlämmen - Buntmetall-Rückgewinnung/ Schadstoffentfrachtung	242
4.4.15.1	Augangslage - Randbedingungen	242
4.4.15.2	Verfahrensentwicklung - Labormaßstab	245
4.4.15.3	Metallspezifische Laugung	247
4.4.15.4	Laugungsrückstände - Eigenschaften	248
4.4.15.5	Metallselektive Flüssig/Flüssig-Extraktion	248
4.4.15.6	Produkte - Verwertbarkeit	259
4.4.15.7	Ökologische Aspekte	259
4.4.15.8	Anforderung an Galvanikschlämme	259
4.4.15.9	Ammoniakalische Laugung - Buntmetall-Rückgewinnung/ Schadstoffentfrachtung	260
4.4.15.10	Initiativen	262
4.4.16	Pilotisierung	262
4.4.17	Industrielle Umsetzung - Anlagengröße	263
4.4.18	Kostenabschätzung für Aufarbeitung	264
5.	**Einsatzchancen von Rückgewinnungs-verfahren in Österreich**	266
5.1	Ausgangslage	266
5.2	Ausgangslage: Daten vom Sonderabfall-datenverbund	267
5.3	Versuch einer qualitativen Abschätzung der Fragestellung	271

		Seite
5.4	Zukünftige Aussichten	272
6.	Zusammenfassung	276
	Literaturverzeichnis	293

KURZFASSUNG

Die Studie zeigt beispielhaft Möglichkeiten im Rahmen einer integrierten Abfall- und Entsorgungswirtschaft zur Verwertung, Behandlung und Entsorgung von flüssigen und festen Galvanikabfällen mit Schwerpunkt Rückgewinnung von Wertstoffen (Metall-Recycling und Schadstoff-Entfrachtung/Dekontamination) auf.

Alle Maßnahmen sind in der Prioritätensetzung Abfallvermeidung/ Abfallverminderung und Abfallverwertung vor Abfallentsorgung durchzuführen.

Für die flüssigen Galvanikabfälle gibt es derzeit in Österreich ausreichende Entsorgungskapazitäten. Dagegen besteht für die Galvanik- und Neutralisationsschlämme aufgrund fehlender Monodeponien ein "Deponienotstand". Sonstige Verwertungs- und Behandlungsanlagen fehlen ebenso. Dadurch werden die Entsorgungskosten für Galvanikabfälle praktisch durch die Randbedingungen des Sonderabfallexportes für Galvanik- und Neutralisationsschlämme bestimmt.

Trotz innerbetrieblicher Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von Galvanikabfällen in den Betrieben der Galvanotechnik werden auch in Zukunft nicht vermeidbare Restabfälle wie flüssige und feste Galvanikabfälle anfallen. Es kann angenommen werden, daß in Österreich jährlich mehr als 10 000 t buntmetallhaltige Galvanikschlämme und jährlich um 10 000 t flüssige Galvanikabfälle anfallen.

Obwohl bei den Nichteisen(NE)-metallurgischen Betrieben (Sekundärhütten) eine grundsätzliche Bereitschaft zur Verwertung von Galvanikschlämmen besteht, ist ein direktes Einschleusen von Galvanikschlämmen, wie sie derzeit meist vermischt anfallen, aufgrund der komplexen, inhomogenen und wasserreichen Zusammensetzung mit zu kleinen Losgrößen sowie der Störstoffe und Verunreinigungen praktisch nur in Einzelfällen möglich (s. Tab. 17).

Dementsprechend sind rückgewinnungsorientierte Qualitätskriterien für wertstoffreiche Galvanikabfälle, die eine Verwertung mit einem technologisch, ökonomisch und ökologisch vertretbaren Aufwand ermöglichen sollen, zu fordern. Diese sind im Zusammenwirken mit den Verursachern von den potentiellen Verwertern (NE-Hütten, Betreiber externer Wiederaufarbeitungs- und Verwertungsanlagen) exakt zu definieren und durch innerbetriebliche Maßnahmen bei den Galvaniken (Modifizierung der Produktionslinien und Betriebstechnik, der Spültechniken und Abwasserbehandlung zur optimierten Kreislaufführung, Separierung der Wertstoff- und Abfallströme), aber auch durch externe Wiederaufarbeitungsverfahren (Laugung, hydrometallurgische Extraktion/Flüssig-Flüssig-Extraktion, Elektrolyse, s. ÖFZS-Konzept "Buntmetall-Recycling") zu erzielen.

Noch zu installierende externe Wiederaufarbeitungs- und Verwertungsanlagen könnten durch Extraktion von Wertstoffen sowie durch Dekontamination von Schadstoffen (duales ÖFZS-Konzept) vor allem das Abfallvolumen reduzieren, ablagerfähige Reststoffe bilden, marktfähige Metalle und Metallverbindungen zurückgewinnen bzw. Sekundärrohstoffe produzieren, um diese in bestehende Prozeßströme z.B. der NE-Metallurgie zur Verwertung einzuschleusen.

Die homogenisierenden, meist auch verdünnenden Inertisierungs- und Immobilisierungsverfahren (Verfestigungsverfahren) sollten grundsätzlich für die direkte Entsorgung von wert- und schadstoffreichen Galvanikschlämmen nicht eingesetzt werden. Ein Einsatz von Verfestigungsverfahren zum Zwecke einer Verbesserung der Abfall/Reststoffqualität (Ablagerung und/oder Weiterverwendung) im Anschluß an eine externe Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen mit Rückgewinnung von Buntmetallen bzw. einer Schadstoffentfrachtung ist grundsätzlich entsprechend der fortschrittlichen Anforderungen möglich. Als eine Behandlungsmöglichkeit z.B. aufgrund eines akuten Entsorgungsnotstandes sind Verfestigungsverfahren u.U. kurzzeitig akzeptierbar.

Die großtechnische Realisierung z.B. zur Aufarbeitung und Verwertung von Zn/Fe-Beizen sollte in absehbarer Zeit möglich sein. Aufgrund der Pilotphase können akzeptable Aufarbeitungskosten erwartet werden. - Ag-haltige Entwickler-, Fixier- und Bleichbäder können seit kurzem einer externen und zentralen Aufarbeitung und Verwertung zugeführt werden.

Durch ein duales Abfallbehandlungskonzept (OEFZS-Konzept) mit Schwerpunkt Verwertung (Buntmetall-Recycling/Schadstoffentfrachtung) werden sowohl Deponien und Sickerwässer von Galvanikabfällen mit einem hohen Toxizitäts- und Langzeit-Gefährdungspotential entlastet und gleichzeitig Deponieraum eingespart als auch Buntmetalle unter Schonung natürlicher Ressourcen in den Sekundärrohstoff-Kreislauf zurückgeführt. Die Reststoffe können einfacheren Ablagerungsmöglichkeiten bzw. u.U. sogar einer Verwendung (s. SULKO-Verfahren) mit/oder ohne einer weiteren Behandlung zugeführt werden.

Zur Bestätigung und Optimierung des dualen und modularen OEFZS-Konzeptes einer externen Wiederaufarbeitung und Verwertung von Galvanik- und Neutralisationsschlämmen mittels Laugung und Flüssig/Flüssig-Extraktion zur Rückgewinnung von Buntmetallen (Zn, Cu, Ni, (Cr ?)) bei gleichzeitiger Erzielung im Volumen reduzierter, ablagerfähiger Reststoffe für eine umweltverträglichere Deponierung ist eine Pilotphase unbedingt notwendig. Im Rahmen dieser Pilotphase sollte u.a. die Aufarbeitung Cr-haltiger Galvanik- und Neutralisationsschlämme zur Rückgewinnung von Chrom untersucht werden.

Die technische Durchführbarkeit einer externen Wiederaufarbeitung und Verwertung von Galvanikschlämmen (Buntmetall-Recycling/Schadstoff-Entfrachtung) ist gegeben.

Das vom Umweltbundesamt Berlin (BRD) unterstützte ZVSMM-Konzept zur Realisierung des technischen Standards eines fortschrittlichen Verfahrens gemäß der TA ABFALL ("Galvanik") zur Wiederaufarbeitung und Verwertung buntmetallhaltiger Galvanik- und Neutralisationsschlämme könnte für Österreich Modellcharakter haben.

Aufgrund der aktuellen Randbedingungen (Abfall- und Umweltschutzgesetzgebung, Kostenfaktor Umwelt, Deponiemangel, Hütten- und Entsorgungskosten, Einschränkung/Verbot vom Abfallexport) werden die Wiederaufarbeitungs- und Rückgewinnungskosten mit den derzeit üblichen Behandlungs-, Entsorgungs- und Deponierungskosten (Sonderabfall-Export) sowie den Hüttenkosten (NE-Metallurgie) konkurrenzfähig bzw. wirtschaftlich.

1. EINLEITUNG - PROBLEMSTELLUNG - ZIELSETZUNG

Dieser Beitrag zeigt beispielhaft Möglichkeiten zur Verwertung, Behandlung, und Entsorgung von Abfällen aus der Galvanotechnik mit Schwerpunkt Rückgewinnung von Wertstoffen und Entfrachtung von Schadstoffen auf.

Ein integriertes Entsorgungskonzept in einer vernetzten Abfallwirtschaft für die schadstoff- und wertmetallhaltigen Abfälle aus der Oberflächentechnik unter Einbindung der Verursacher, potentieller Sekundär-Rohstoffverwerter (NE-Hütten), einer möglichen externen Wiederaufarbeitung (ÖFZS-Rückgewinnungskonzept), der Entsorger sowie Deponiebetreiber sollte so schnell wie möglich realisiert werden.

In die Untersuchungen wurden

1. Betriebe der Nichteisen(NE)-Metallurgie in Österreich und der Bundesrepublik Deutschland miteinbezogen, um NE-metallhaltige Abfälle direkt oder nach einer möglichen externen Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen als Sekundär-Rohstoffe in die bestehenden Prozesse einzuschleusen;

2. Betriebe zur externen chemisch-physikalischen Behandlung und Entsorgung, in Einzelfällen auch zur Verwertung von flüssigen Abfällen und zur Regenerierung von beladenen Ionenaustauscher-Harzen miteinbezogen.

Diese Recherchen erwiesen sich zum Teil als sehr schwierig und äußerst langwierig.

Da nach wie vor keine zufriedenstellenden Angaben zur Zuordnung und Menge von Galvanikschlämmen vorliegen, kann diese für Galvanik- und Neutralisationsschlämme (meist Hydroxidschlämme) mit etwa 10 000 bis 20 000 t/a für Österreich nur abgeschätzt werden. Korrekturen sind möglich. Die metallischen Inhaltsstoffe, vor allem die NE-Metalle repräsentieren dabei ein fiktives Wertstoffpotential als Metallwert von einigen Millionen öS und gleichzeitig ein Schadstoffpotential mit möglichen Langzeitfolgen.

Bei der Betrachtung des Gesamtsystems Galvanotechnik bzw. der Behandlung von metallischen Oberflächen ist der Idealzustand einer "abfallfreien" Galvanik nie erreichbar. Auch bei der Ausschöpfung aller Vermeidungs-, Verminderungs- und Substitutionspotentiale muß weiterhin mit dem Anfall von Abfällen wie von Galvanikschlämmen gerechnet werden.

Im "Leitbild für die schweizerische Abfallwirtschaft" wird zum "Vermeiden von Abfällen" folgendes festgestellt: "Nach streng naturwissenschaftlichen Kriterien können Abfälle nur dann vermieden werden, wenn Stoffe weder transformiert noch transportiert werden. Abfälle vermeiden würde also ein Verzicht auf oder ein Verbot für gewisse Güter und/oder Prozesse bedeuten" /1/.

Die bisher einzige und öffentlich zugängige Monodeponie Österreichs für Galvanikschlämme in Schönkirchen-Reyersdorf, betrieben von der Niederösterreichischen Umweltschutzanstalt (NUA,NÖ /135,

140/) wurde bereits 1990 wegen Erschöpfung der Kapazität geschlossen. Seither herrscht für die Galvanikbranche ein prekärer "Entsorgungs-, genauer Deponienotstand". Der Großteil der Galvanikschlämme muß derzeit exportiert werden. Damit wurde die ordnungsgemäße Entsorgung von österreichs Galvanikschlämmen zu einem Exportproblem für Sonderabfälle, mit all seinen Imponderabilien. Die Entsorgungs- und Deponierungskosten sind seit 1987 (1 000 bis 2 000 öS/t) auf bis zu 8 000 S/t Schlamm, fallweise auch mehr, explodiert. Dieser Trend hält ebenso an wie auch Deponieraum immer knapper wird und neue Deponien derzeit nicht realisiert werden. Andererseits muß Österreich buntmetallhaltige Rohstoffe importieren.

Die aktuelle Umweltschutzgesetzgebung, festgeschrieben in Österreich durch die "Leitlinien zur Abfallwirtschaft" (1988 /2/) und im "Abfallwirtschaftsgesetz - AWG" (1990 /3/), orientiert sich am Prinzip der Umweltvorsorge und setzt klare Prioritäten für die Vermeidung/Verminderung und Verwertung vor der Entsorgung (Inertisierung, Immobilisierung, Deponierung) von Abfällen, soferne die Verwertung ökologisch vorteilhaft und technisch möglich ist sowie die Mehrkosten nicht unverhältnismäßig sind und ein Markt für die produzierten Stoffe vorhanden ist oder geschaffen werden kann.

In diesem Szenario, das für die Bundesrepublik Deutschland und ebenso für die Schweiz Gültigkeit hat, bilden die buntmetallhaltigen Galvanikschlämme mit einem hohen Schadstoff- und Wertmetallpotential geradezu ein Fallbeispiel für eine externe Wiederaufarbeitung (Behandlung) mit einer Verwertung von Wertmetallen und gleichzeitiger Entfrachtung von Schadstoffen, wie es z.B. das ÖFZS-Rückgewinnungskonzept vorsieht.

Nach diesem Konzept wird außerdem die Sonderabfallmenge reduziert, Deponieraum eingespart und die Sickerwasserbelastung vermindert, werden weiters natürliche Ressourcen geschont durch Erzeugung verwertbarer bzw. verwendbarer Sekundährrohstoffe und inerte Reststoffe gebildet, die einfacher abgelagert und/oder mit einfacher Behandlung in "erdkrustenähnliche" Reststoffe übergeführt werden könnten.

Bisherige internationale Bemühungen zur Realisierung einer externen Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen scheiterten an den "Unwirtschaftlichkeiten" der Verfahren, da die Randbedingungen des Marktes und die Gesetzeslage sowie die Wertigkeit der Umwelt andere waren als heute und das "Deponieren" einfacher und kostengünstiger war, dagegen die "Erlöse" zu gering waren, aber auch, weil die "Schlamm-Qualitäten" zum Großteil ungeeignet waren und es noch sind, insbesondere z.B. für eine direkte Verhüttung.

Daher sind rückgewinnungsorientierte Qualitäten für Galvanikschlämme (zur externen Wiederaufarbeitung, z.B. mittels Extraktion) bzw. für Sekundärrohstoffe (zum Einschleusen in NE-Metallhütten) zu fordern, erzielbar durch innerbetriebliche Maßnahmen direkt beim Verursacher, aber auch durch externe Maßnahmen, z.B. durch eine externe Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen.

Es ist eine integrierte Lösung notwendig, bei der die Abfall-Verursacher einerseits und die potentiellen Verwerterbetriebe

andererseits zusammenwirken. Dazu sind die Anforderungen an verwertbare Galvanikschlämme seitens der potentiellen Verwerter zu definieren und die Anforderungen an die Betriebsabläufe der Galvanik sowie an die Gestaltung und Durchführung der Abwasserreinigung zu formulieren, damit die Galvaniken in der Lage sind, verwertbare Galvanikschlämme zu erzeugen. Auch die Betreiber von chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen (CPA-Anlagen) und von sonstigen Abwasser-Reinigungsanlagen sollten in diese Konzeptionierung zur Erzielung besser verwertbarer Neutralisations- und Fällungsschlämme miteinbezogen werden.

Nur durch das Zusammenwirken aller Möglichkeiten der Vermeidung/-Verminderung, Verwertung und Entsorgung mit Bereitstellung von entsprechenden Behandlungsanlagen, der Möglichkeit des Einschleusens in bestehende NE-metallurgische Prozesse, einer externen Wiederaufarbeitung und von Deponien (Mono-, Silodeponien, Zwischenlager etc.) läßt sich die prekäre Entsorgungssituation für feste Abfälle aus der Galvanotechnik in Österreich lösen.

Dagegen gibt es für flüssige Galvanik-Abfälle in Österreich derzeit keine Entsorgungsprobleme durch die CPB-Anlagen. Allerdings sollte, soferne keine innerbetriebliche Verwertung möglich ist, der externen Verwertung z.B. für die Konzentrate (wie Beizsäuren, Chromatierbäder) der metallabtragenden Prozesse /83/ vor der reinen CP-Behandlung Priorität eingeräumt werden.

2. GESETZLICHE AUSGANGSSITUATION

In Österreich, in den "Leitlinien zur Abfallwirtschaft" (1988 /2/) und im "Abfallwirtschaftsgesetz - AWG" (1990 /3/), sowie in der Bundesrepublik Deutschland mit der "TA Abfall" (1990 /4/) haben bereits Abfallgesetze Gültigkeit, die nach der Vermeidung/-Verminderung der Verwertung vor der direkten Entsorgung Priorität einräumen und klar zum Ausdruck bringen, daß eine Abfallvermeidung nie vollständig sein kann. Dies stimmt inhaltlich ebenfalls mit dem Schweizer Entwurf der TVA (1988 /5, 6/), gültig seit 1.2.1991 und dem "Leitbild für die Schweizerische Abfallwirtschaft" (1986 /1/) überein.

Für alle drei betrachteten Länder, Österreich, Bundesrepublik Deutschland und Schweiz, gilt als oberstes Prinzip, Abfälle zu vemeiden bzw. zu vermindern sowie zu verwerten. Besonderes Gewicht wird damit zukünftig bei Behandlungsmaßnahmen auf die Vermeidung/Verminderung und Verwertung gelegt werden.

Auf dem Weg zu einer optimierten Verwertung unter Berücksichtigung der Anforderungen an die Ablagerung zu deponierender Reststoffe kommt daher der Behandlung von Abfällen bzw. der Wahl der geeigneten Abfallbehandlung entscheidende Bedeutung zu.

Unter Abfallbehandlung versteht man gemäß ÖNORM S 2001 /7/ alle Maßnahmen, die dazu dienen, Abfälle dem natürlichen oder künstlichen Stoffkreislauf zuzuführen und/oder endgültig abzulagern, und jene Maßnahmen, die diese Prozesse erleichtern.

Gemäß Definition der Technischen Vorschriften für die Abfallbeseitigung (TVAB, BRD /4/) versteht man unter Abfallbehandlung

eine verfahrensmäßige Bearbeitung mit dem Ziel der Vermeidung und/oder Ablagerung der Abfallstoffe.

In den "Richtlinien für die Ablagerung von Abfällen" /9/ lauten die Zielvorstellungen nach den Leitlinien zur Abfallwirtschaft folgendermaßen:

"Die Deponie darf in der Abfallwirtschaft nur das Endglied in der Entsorgungskette nach weitestgehender Abfallvermeidung, Abfallverwertung und Abfallbehandlung unter Berücksichtigung aller Möglichkeiten der Schadstoffentfrachtung sein. Erklärtes Ziel einer integrierten Abfallwirtschaft muß es sein, durch geeignete Behandlungsmethoden Abfälle mit folgenden Eigenschaften zu schaffen:

- Kein die Umwelt über die Medien Luft, Wasser und Boden beeinträchtigendes Immissions- oder Emissionsverahlten, d.h. nicht mobil, also unlöslich bzw. dauerhaft schwer löslich
- nicht toxisch
- reaktionsträge mit Luft, Wasser und mit anderen abgelagerten Abfällen. Bei allen Abfällen wird zu prüfen sein, ob nicht eine Vermeidung, Verwertung oder eine Behandlung möglich ist. Es geht vor allem darum, lineare Stoffflüsse, die permanente Umweltprobleme verursachen, durch Stoffkreisläufe zu ersetzen."

Die EG setzt in der EG-Abfallrichtlinie vom 7.6.1990 der Vermeidung/Verminderung und Verwertung von Abfällen EG-weit ebenfalls grundsätzlich Priorität ein /10/. Weiters müssen die Mitgliedsstaaten für ausreichende eigene Entsorgungskapazitäten sorgen, um dem "Mülltourismus" ein Ende zu setzen.

Damit schreibt die EG das fort, was durch die Unterzeichnung der "Baseler Konvention vom 22. März 1990" über die Kontrolle des grenzüberschreitenden Verkehrs von gefährlichen Abfällen und deren Entsorgung in die Wege geleitet wurde. Nach der vorgeschlagenen neuen Verordnung zur Kontrolle der Abfalltransporte innerhalb und außerhalb der Gemeinschaft sollen Abfälle in erster Linie vermindert und verwertet bzw. in möglichst produktionsnahen Behandlungsanlagen entsprechend entsorgt werden. Alle Transporte sollen kontrolliert und/oder verboten werden, wie z.B. jede Ausfuhr in die Länder des afrikanischen, karibischen und pazifischen Raums (AKP-Länder). Mit der jetzt gewählten Rechtsform einer Verordnung ist diese in den Mitgliedsstaaten sofort anwendbar /10/.

Der Schweizer TVA-Entwurf /5/, der Bericht zur TVA /6/ sowie das "Leitbild für die Schweizerische Abfallwirtschaft /1/ geben als naturwissenschaftlich-technische Grundsätze vor, daß Entsorgungssysteme aus Abfällen nur zwei Arten von Stoffklassen, nämlich wiederverwertbare Stoffe und endlagerfähige Reststoffe, produzieren. Unter endlagerfähigen Reststoffen versteht man dabei feste Stoffe, deren Stoff-Flüsse an die Umwelt umweltverträglich sind und nicht mehr behandelt werden müssen.

Dementsprechend hohe Anforderungen werden in der Schweiz an die Produktqualität der behandelten Abfälle gestellt. Das bedeutet in der Praxis, daß beispielsweise wert- und schadstoffarme Rückstände aus MVA mittels eines nach dem TVA-Entwurf entwickelten Verfahrens zur Behandlung und Verfestigung von

Rückständen aus Kehrichtverbrennungsanlagen (KVA = MVA) aus KVA auf Basis Zement verfestigt werden sollten (s. Kapitel 4.3), um in eine Reststoff-Deponie eingebracht werden zu können /11 - 13/.

Andererseits ist man bemüht, wert- und schadstoffreiche Galvanik- und Neutralisationsschlämme gemeinsam mit wert- und schadstoffarmen, gewaschenen Flugaschen aus KVA (= MVA) ebenfalls mit Zement zu verfestigen /14, 97-99, 103/. Hier liegt m.M. nach eine gewisse Inkonsistenz beim Umsetzen der aktuellen und fortschrittlichen Forderungen gerade auch der TVA (CH) vor, da gerade die wert- und schadstoffreichen Galvanikschlämme ein Paradebeispiel für eine mögliche Verwertung (Buntmetall-Recycling) und Schadstoffentfrachtung (Dekontamination) darstellen.

Bei den relativ kleinen Mengen an derart zu behandelnden und zu deponierenden Sonderabfällen wie Rückständen aus der Rauchgasreinigung von MVA's und Galvanikschlämmen (etwa 50 000 bis 60 000 t/a) ist das bei den Schweizer Verhältnissen u.U. noch akzeptierbar, da die dabei entstehende Neutralsalzbelastung aus wasserwirtschaftlicher Sicht noch beherrschbar wäre.

Dagegen waren in der BRD bereits 1984 allein an Filterstäuben mehr als 2 Mill. t bzw. um die 150 000 t Galvanikschlämme, jetzt schon um etwa 250 000 t Galvanikschlämme zu entsorgen /15, 16, 21/. Daher ist in der TA Sonderabfall die Entsorgung von Filterstäuben in der untertägigen Deponie vorgesehen, da ansonsten die Neutralsalzfrachten über die Vorfluter (nach dem Schweizer Verfahren ergäbe das etwa 1 200 t/d bei ca. 20 % leicht löslicher Salzinhaltsstoffe) aus wasserwirtschaftlichen Gründen äußerst bedenklich wären /15/.

Weitere Unterschiede zwischen den abfallwirtschaftlichen Regelwerken der drei betrachteten Länder treten bei den Anforderungen an Deponien bzw. bei den Deponieklassen auf (s.Tab. 1 /4/, s. Tab. 18, 19 /9,17/ und s. Tab. A,B,C und D /5/). Dabei liegt ein weiterer Unterschied vor, da die BRD sowohl eine Sickerwasserbehandlung bei der Deponie vorsieht als auch die Möglichkeiten der Überdachung zur Minimierung von Sickerwasser-Mengen /15/.

Für Abfallstoffe, die Anforderungen (Schadstoffgehalt und Stoffkonzentrationen im Eluat) an eine Reststoff-Deponie (in Österreich und der Schweiz) bzw. eine Regel-Sonderabfall-Deponie (in der BRD, Zuordnung gemäß Abfallkatalog und Stoffkonzentrationen im Eluat, Festigkeit s. Anhang D) nicht einhalten, ist eine thermische Vorbehandlung zur Zerstörung organischer Schadstoffe bzw. zur Immobilisierung und Inertisierung anorganischer Schadstoffe die chemisch-physikalische Behandlung vorgesehen.

Während in der Schweiz Verfestigungsverfahren (mit oder ohne Vorbehandlung, z.B. Waschen) gemäß dem TVA-Entwurf zur Optimierung der Eigenschaften eines Abfallproduktes, d.h. zur Erzeugung eines endlagerfähigen Abfallproduktes, eingesetzt werden sollen, sieht die TA Sonderabfall bzw. Abfall die Verfestigung in erster Linie für alle die Abfälle vor, welche die mechanischen Anforderungen gemäß Anhang D (s. Tab. 1) nicht erfüllen. D.h. hier stehen Qualitätätsanforderungen wie die Frage nach der mechanischen Stabilität des Deponiekörpers im Vordergrund /15/. Weiters ist darauf hinzuweisen, daß derzeit zwischen den Regel-

werken (Entwürfe der TA Sonderabfall, TVA und österr. Richtlinien) Unterschiede in den vorgeschriebenen Elutionsverfahren, in der Vorbehandlung der Abfälle, aber auch bei der Deponierung und Sickerwasserproblematik bestehen, die einen direkten Vergleich der Grenzwerte nicht ohne weiteres zulassen. (s. Tab. 1 (BRD), Tab. A,B,C und D (CH) und Tab. 18 und 19 (A))

Daher wäre die Einführung von standardisierten, international vergleichbaren Anforderungskriterien sowie Testmethoden wünschenswert.

Dies ist ebenso zu berücksichtigen wie die charakteristisch unterschiedlichen Randbedingungen der betrachteten Länder in bezug auf die Menge der Abfälle, ihre Zusammensetzung, die Verfügbarkeit und Art von Behandlungsanlagen, Deponien etc.

Tab.: 18 Richtwerte zur Begrenzung der Schadstoffgehalte (Totalgehalte) für Inertstoff-, Reststoff- und Kompartimentdeponien /9,17/

Deponierichtlinien Österreich

Tab. 1: Richtwerte zur Begrenzung der Schadstoffgehalte (Totalgehalte) für Inertstoff-, Reststoff- und Kompartimentdeponien (2)

Parameter (mg/kg TS od. Masse-%)	Inertstoff-deponie	Reststoff-deponie	Kompartiment-deponie
	Lösliche Anteile siehe Tabelle 2		
	Metalle (elementar)		
Aluminium, metallisch	a)	a)	< 4 Masse % b)
Magnesium, metallisch	a)	a)	< 4 Masse % b)
	Anorganische Schadstoffe		
Arsen	< 50 (150)	< 0,5 Masse-%	< 500
Barium	I.E.f.	c)	< 10000
Blei	< 150 (500)	c)	< 3000
Cadmium	< 2	< 0,5 Masse-%	< 30
Chrom gesamt	< 300	c)	< 5000
Chrom sechswertig	siehe Tabelle 2		
Eisen	siehe Tabelle 2		c)
Kobalt	< 50	c)	< 500
Kupfer	< 100 (500)	c)	< 5000
Nickel	< 100 (200)	c)	< 2000
Quecksilber	< 1	< 20 g)	< 20
Silber	siehe Tabelle 2		< 50
Zink	< 200 (500)	c)	< 5000
Zinn	siehe Tabelle 2		I.E.f.
Ammonium-N (NH_4^+-N)	siehe Tabelle 2		
Nitrat-N (NO_3^--N)	siehe Tabelle 2		
Nitrit-N (NO_2^--N)	siehe Tabelle 2		
Freies Cyanid (CN^-)	siehe Tabelle 2		
Fluorid (F^-)	siehe Tabelle 2		
Phosphat-P (PO_4^{3-}-P)	siehe Tabelle 2		
	Organische Summenparameter		
Gesamt-Kohlenstoff (OC)	< 2 Masse-% d)	< 3 Masse-% e) h)	< 5 Masse-% e) h)
Kohlenwasserstoffe gesamt	f)	< 0,5 Masse-%	< 2 Masse-%
Strippbare organische Halogenverbindungen POX i)	j)	j)	< 0,1 %
Polyzyklische aromatische Verbindungen (PAK) k)	< 0,5	I.E.f.	I.E.f.
Anionenaktive Tenside	siehe Tabelle 2		

I.E.f. = im Einzelfall festzulegen

a) Gasbildung bei diesen Deponietypen nicht zulässig. Gehalt an metallischen, gasbildenden Elementen im Einzelfall festzulegen.

b) Summe der gasbildenden Metalle hinsichtlich des freisetzbaren Gasvolumens maximal äquivalent 4 Masse-% metallisches Aluminium.

c) Für die Ablagerung in diesem Deponietyp nicht begrenzend.

d) < 5 Masse-% organische Bestandteile, wenn diese durch eine Sortieranalyse bestimmbar sind, andernfalls < 2 Masse-% organischer Gesamt-Kohlenstoff (OC).

e) Für Reststoffdeponien ist dieser Richtwert nicht maßgeblich, wenn es sich um nicht biologisch abbaubare Kohlenstoffverbindungen (z. B. Kohle) bzw. um elementaren Kohlenstoff handelt. Im Einzelfall dürfen als Übergangslösung Verbrennungsrückstände mit einem OC-Gehalt bis maximal 10 Gew.-% in Kompartimentdeponien abgelagert werden.

f) Ablagerung in diesem Deponietyp unzulässig bzw. durch Richtwerte im Eluat begrenzt (siehe Tabelle 2).

g) Wenn Quecksilber in Form schwerlöslicher anorganischer Verbindungen vorliegt und durch Verfestigung immobilisiert wurde, ist ein Quecksilbergehalt bis maximal 0,3 Masse-% zulässig.

h) Gilt nicht für die Ablagerung folgender Abfälle nach ÖNORM S 2100 [8]: Schlüssel-Nr. 54912: Bitumen, Asphalt; Schlüssel-Nr. 31410: Straßenaufbruch; Schlüssel-Nr. 57502: Altreifen und Altreifenschnitzel und für Abfälle der Schlüssel-Nr. 571 – Ausgehärtete Kunststoffabfälle –, sofern diese alle anderen Voraussetzungen für die Ablagerung in einer Reststoffdeponie erfüllen. Die Ablagerung dieser Abfälle erfolgt dann im allgemeinen in Form einer Monodeponie.

i) Die Analysenmethode für die POX- und AOX-Bestimmung soll die organischen Verbindungen aller Halogene erfassen; eine selektive Bestimmung nur der chlorierten Kohlenwasserstoffe ist im allgemeinen nicht ausreichend. Der Meßwert ist auf mg Cl/l oder Masse-% Cl, bezogen auf Trockensubstanz (TS), umzurechnen.

j) Als Summenparameter für den relevanten, eventuell sehr niedrigen Meßbereich derzeit nicht bestimmbar bzw. durch Richtwerte für POX im Eluat begrenzt (siehe Tabelle 2).

k) Summe der Gehalte des Abfalls (Eluates) an polyzyklischen aromatischen, nicht halogenierten Verbindungen, zumindest aber die Summe jener von folgenden 6 Verbindungen: Fluoranthen $C_{16}H_{10}$; Benzo(a)-pyren = 3,4-Benzpyren $C_{20}H_{12}$; Benzo(b)-fluoranthen = 3,4-Benzfluoranthen $C_{20}H_{12}$; Benzo(k)fluoranthen = 11,12-Benzfluoranthen $C_{20}H_{12}$; Benzo(g,h,i)perylen = 1,12-Benzperylen $C_{22}H_{12}$; Indeno(1,2,3-c,d)-pyren = 2,3-o-Phenylenpyren $C_{22}H_{12}$.

Tab.: 19 Richtwerte zur Begrenzung der Schadstoffgehalte im Eluat für Inertstoff-, Reststoff- und Kompartimentdeponien /9,17/

Deponierichtlinien Österreich

Tab. 2: Richtwerte zur Begrenzung der Schadstoffgehalte im Eluat für Inertstoff-, Reststoff- und Kompartimentdeponien (2)

Parameter (mg/l oder mS/m)	Inertstoff-deponie	Reststoff-deponie	Kompartiment-deponie
Lösliche Anteile und pH-Wert			
pH-Wert	6,5 bis 11	6 bis 12	6 bis 13 m) n)
el. Leitfähigkeit	< 150 mS/m	< 300 mS/m	p)
Abdampfrückstand	< 800	< 3000	< 20000
Chlorid	< 200	l)	p)
Sulfat	l)	l)	< 2500
Anorganische Schadstoffe			
Arsen o)	< 0,05	< 0,1	q)
Aluminium	< 0,5	< 10	q)
Barium o)	< 1,0	< 10	q)
Blei o)	< 0,1	< 1,0	q)
Cadmium o)	< 0,005	< 0,1	q)
Chrom gesamt o)	< 0,1	< 2,0	q)
Chrom sechswertig	< 0,02	< 0,1	< 2,0
Eisen o)	< 0,2	< 2,0	q)
Kobalt o)	< 0,05	< 0,5	q)
Kupfer o)	< 0,2	< 1,0	q)
Nickel o)	< 0,1	< 1,0	q)
Quecksilber o)	< 0,001	< 0,01	q)
Silber o)	< 0,02	< 0,1	q)
Zink o)	< 1,0	< 3,0	q)
Zinn o)	< 0,2	< 2,0	q)
Ammonium-N (NH_4^+-N)	< 0,8	< 10	< 1000
Nitrat-N (NO_3^--N)	< 10	I.E.f.	I.E.f.
Nitrit-N (NO_2^--N)	< 0,03	< 1,5	< 100
Freies Cyanid	< 0,02	< 0,1	< 10
Fluorid	< 2	< 10	< 500
Phosphat-P (PO_4^{3-}-P)	< 0,5	< 5,0	I.E.f.
Organische Summenparameter			
Gesamt organischer Kohlenstoff (TOC)	I.E.f.	< 25	I.E.f.
Chemischer Sauerstoff-bedarf (CSB)	< 20	< 75	I.E.f.
Kohlenwasserstoffe, gesamt (IR-KW)	< 0,1	< 10	q)
Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)	r)	I.E.f.	< 3,0 s)
Strippbare organische Halogenverbindungen (POX)	< 0,03 s)	< 0,1 s)	I.E.f.
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) u)	< 0,0002	< 0,003	I.E.f.
Anionenaktive Tenside t)	< 0,1	< 2,0	I.E.f.

I.E.f. = im Einzelfall festzulegen

l) Durch elektrische Leitfähigkeit und Abdampfrückstand begrenzt.
m) Reaktionen zwischen verschiedenen Abfällen, die auf unterschiedlichen pH-Wert und Alkalität von Abfällen hervorgerufen werden, sollen vermieden werden.
n) Die Ablagerung von Abfällen mit pH-Werten des Eluates zwischen pH-3 und pH-6 ist zulässig, wenn diese pH-Werte nachweislich vorwiegend durch biologisch gut abbaubare organische Säuren verursacht werden.
o) Wahl des Eluats unter Beachtung der Säureneutralisierungskapazität – z. B. Verwendung von CO_2.
p) Durch Abdampfrückstand begrenzt.
q) Durch Gesamtgehalt im Abfall begrenzt (siehe Tabelle 1).
r) Ablagerung in diesem Deponietyp unzulässig, flüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe durch POX-Wert begrenzt.
s) Die Analysenmethode für die POX- und AOX-Bestimmung soll die organischen Verbindungen aller Halogene erfassen; eine selektive Bestimmung nur der chlorierten Kohlenwasserstoffe ist im allgemeinen nicht ausreichend. Der Meßwert ist auf mg Cl/l oder Masse-% Cl, bezogen auf Trockensubstanz (TS), umzurechnen.
t) Berechnet als Tetrapropylenbenzolsulfonat (TBS).
u) Summe der Gehalte des Abfalls (Eluates) an polyzyklischen aromatischen, nicht halogenierten Verbindungen, zumindest aber die Summe jener von folgenden 6 Verbindungen: Fluoranthen $C_{16}H_{10}$; Benzo(a)-pyren = 3,4-Benzpyren $C_{20}H_{12}$; Benzo(b)-fluoranthen = 3,4-Benzfluoranthen $C_{20}H_{12}$; Benzo(k)fluoranthen = 11,12-Benzfluoranthen $C_{20}H_{12}$; Benzo(g,h,i)perylen = 1,12-Benzperylen $C_{22}H_{12}$; Indeno(1,2,3-c,d)-pyren = 2,3-o-Phenylenpyren $C_{22}H_{12}$.

Tab.: A **Anforderungen an Inertstoffe (Anhang 3) nach Schweizer TVA-Entwurf (1988) /5/**

Anhang 3

(Art. 24^1, 34^1)

Anforderungen an Inertstoffe

1 Beurteilung der Abfälle

11 Inertstoffe müssen vor ihrer Ablagerung auf ihre Zusammensetzung und auf ihre löslichen Anteile geprüft werden.

12 Der im Laboratorium verwendete Auslaugtest wird mit einer schwachen wässerigen Säure durchgeführt, damit im Test gegenüber den Verhältnissen auf einer Inertstoffdeponie verschärfte Bedingungen vorliegen. Zur Gewinnung eines Eluats nach Ziffer 3 ist kontinuierlich mit Kohlendioxid gesättigtes Wasser einzusetzen.

13 Die in Ziffer 3 aufgeführten Grenzwerte gelten nur für das im Labor gewonnene Eluat. Auf der Inertstoffdeponie soll ein Sickerwasser erreicht werden, welches Oberflächengewässer nicht über das Qualitätsziel hinaus belastet.

2 Zusammensetzung der Abfälle

21 Die Abfälle müssen zu mehr als 95 Gewichtsprozent (bezogen auf die Trockensubstanz) aus gesteinsähnlichem Material (z.B. Silicate, Carbonate, Gips, Aluminate) bestehen.

22 Beim Behandeln einer zerkleinerten (maximale Korngrösse 5 mm) Abfallprobe mit der zehnfachen Gewichtsmenge an destilliertem Wasser dürfen sich nicht mehr als 5 g pro kg Trockensubstanz des Abfalls auflösen.

23 Der Gehalt an Schwermetallen darf die nachstehenden Werte nicht übersteigen:

Element	mg/kg trockener Abfall
Blei	500
Cadmium	20
Kupfer	500
Nickel	500
Quecksilber	2
Zink	1'000

3 Anforderungen an das im Laboratoriumsversuch gewonnene Eluat

31 Im Eluat dürfen die folgenden Grenzwerte nicht überschritten werden, wobei kontinuierlich mit Kohlendioxid gesättigtes Wasser eingesetzt wird:

Aluminium	1	mg/l
Arsen	0.01	mg/l
Barium	0.5	mg/l
Blei	0.1	mg/l
Cadmium	0.01	mg/l
Chrom-III	0.05	mg/l
Chrom-VI	0.01	mg/l
Kobalt	0.05	mg/l
Kupfer	0.2	mg/l
Nickel	0.2	mg/l
Quecksilber	0.005	mg/l
Silber	0.01	mg/l
Zink	0.5	mg/l
Zinn	0.2	mg/l
Ammoniak/Ammonium	0.5	mg N/l
Cyanide[1)]	0.01	mg CN/l
Fluoride[1)]	1	mg/l
Nitrite[1)]	0.1	mg/l
Sulfite[1)]	0.1	mg/l
Sulfide[1)]	0.01	mg/l
Phosphate[1)]	1	mg P/l
gelöster organischer Kohlenstoff(DOC)[1)]	20	mg C/l
Kohlenwasserstoffe[1)]	0.5	mg/l
lipophile, schwerflüchtige, organische Chlorverbindungen[1)]	0.01	mg Cl/l
chlorierte Lösungsmittel[1)]	0.01	mg Cl/l
Organochlorpestizide[1)]	0.005	mg Cl/l
pH-Wert[1)]	6 - 11	

32 Das Bundesamt für Umweltschutz erlässt Richtlinien über die Durchführung des Auslaugungstests für die Beurteilung des Eluats nach Ziffer 31.

---

1) mit destilliertem Wasser als Elutionsmittel bestimmt

Tab.: B Anforderungen an das im Laboratoriumsversuch gewonnene Eluat (zu Inerststoffe, Anhang 3) nach Schweizer TVA-Entwurf (1988) /5/

Tab.: C Anforderungen an endlagerfähige Reststoffe (Anhang 4) nach Schweizer TVA-Entwurf (1988) /5/

Anhang 4

Anforderungen an endlagerfähige Reststoffe (Art. 6, 29, 34^2)

1 Beurteilung der Abfälle

11 Endlagerfähige Reststoffe müssen vor ihrer Ablagerung auf ihre Zusammensetzung und auf ihre löslichen Anteile geprüft werden.

12 Der im Laboratorium verwendete Auslaugtest wird mit einer schwachen wässerigen Säure durchgeführt, damit im Test gegenüber den Verhätnissen auf einer Reststoffdeponie verschärfte Bedingungen vorliegen. Zur Gewinnung eines Eluats nach Ziffer 3 ist kontinuierlich mit Kohlendioxid gesättigtes Wasser einzusetzen.

13 Die in Ziffer 3 aufgeführten Grenzwerte gelten nur für das im Labor gewonnene Eluat. Auf der Reststoffdeponie soll ein Sickerwasser erreicht werden, das ohne Behandlung in ein Oberflächengewässer eingeleitet werden darf.

2 Anforderungen an den Abfall

21 Mindestens 95 Gewichtsprozent der Abfallstoffe müssen in ihrer chemischen Zusammensetzung bekannt sein.

22 Der Gehalt an organischem Kohlenstoff im Abfall darf nicht mehr als 50 g pro kg Trockensubstanz des Abfalls betragen.

23 Beim Behandeln einer zerkleinerten Abfallprobe (maximale Korngrösse 5 mm) mit der zehnfachen Gewichtsmenge an destilliertem Wasser darf sich nicht mehr als 50 g pro kg der Trockensubstanz des Abfalls auflösen.

24 Der Anteil an hochsiedenden lipophilen organischen Chlorverbindungen darf 10 mg pro kg Trockensubstanz des Abfalls nicht überschreiten.

25 Der Abfall darf bei Kontakt mit Wasser kein Gas bilden.

26 Der Abfall darf mit sich selbst, mit Wasser, Luft oder anderen Reststoffen im Labor beobachtbar nicht reagieren.

27 Bei Reststoffen, die aufgrund ihrer Zusammensetzung mit verdünnter Säure reagieren können, soll das Säurebindevermögen (Alkalinität) mindestens 1 Mol pro kg betragen.

3 Anforderungen an das im Laboratoriumsversuch gewonnene Eluat

31 Im Eluat dürfen die folgenden Grenzwerte nicht überschritten werden, wobei kontinuierlich mit Kohlendioxid gesättigtes Wasser eingesetzt wird:

Aluminium	10	mg/l
Arsen	0.1	mg/l
Barium	5	mg/l
Blei	1	mg/l
Cadmium	0.1	mg/l
Chrom-III	2	mg/l
Chrom-VI	0.1	mg/l
Kobalt	0.5	mg/l
Kupfer	0.5	mg/l
Nickel	2	mg/l
Quecksilber	0.01	mg/l
Silber	0.1	mg/l
Zink	5	mg/l
Zinn	2	mg/l
Ammoniak/Ammonium	5	mg N/l
Cyanide[1)]	0.1	mg CN/l
Fluoride[1)]	10	mg/l
Nitrite[1)]	1	mg/l
Sulfite[1)]	1	mg/l
Sulfide[1)]	0.1	mg/l
Phosphate[1)]	10	mg P/l
gelöster organischer Kohlenstoff(DOC)[1)]	50	mg C/l
Kohlenwasserstoffe[1)]	5	mg/l
lipophile, schwerflüchtige, organische Chlorverbindungen[1)]	0.05	mg Cl/l
chlorierte Lösungsmittel[1)]	0.1	mg Cl/l
Organochlorpestizide[1)]	0.005	mg Cl/l
pH-Wert[1)]	6 - 11	

32 Der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB_5) des Eluats darf 10 mg O_2/l nicht übersteigen.

33 Lässt die Herkunft des Abfalls eine toxische Wirkung nicht ausschliessen, ist die Ungiftigkeit des Eluates mit einem bakteriellen Toxizitätstest (Atmungstest, Belebtschlammtest) nachzuweisen.

34 Das Bundesamt für Umweltschutz erlässt Richtlinien über die Durchführung des Auslaugungstests für die Beurteilung des Eluats.

---

1) mit destilliertem Wasser als Elutionsmittel bestimmt

Tab.: D Anforderungen an das im Laboratoriumsversuch gewonnene Eluat (zu Reststoffe, Anhang 4) nach Schweizer TVA-Entwurf (1988) /5/

Tab. 1 **Zuordnungskriterien - Anhang D der TA Abfall /4/**

Zuordnungskriterien

Bei der Zuordnung von Abfällen zu Entsorgungsverfahren sind folgende Zuordnungskriterien heranzuziehen:

Nr.	Zuordnungskriterien	Zuordnungswert 1)		
D1	Festigkeit 2)			
D1a	axiale Verformung	<	0,2	
D1b	Bruchfestigkeit (Fließwert)	<	50	kN/m²
D2	Gesamtkohlenstoff als Glühverlust 3)	<	10	%
D3	petroletherextrahierbarer Anteil 3)	<	3	%
D4	Anteil halogenfreier Lösemittel 3)	<	3	%
D5	Anteil halogenhaltiger organischer Stoffe 3)	<	0,1	%
D6	wasserlöslicher Anteil 4)	<	10	%
D7	Eluatkriterien			
D7.01	pH-Wert		4 - 13	
D7.02	Leitfähigkeit	<	100.000	µS/cm
D7.03	TOC	<	200	mg/l
D7.04	Phenole	<	100	mg/l
D7.05	Arsen	<	1	mg/l
D7.06	Blei	<	2	mg/l
D7.07	Cadmium	<	0,5	mg/l
D7.08	Chrom-VI	<	0,5	mg/l
D7.09	Kupfer	<	10	mg/l
D7.10	Nickel	<	2	mg/l
D7.11	Quecksilber	<	0,1	mg/l
D7.12	Zink	<	10	mg/l
D7.13	Fluorid (F-)	<	50	mg/l
D7.14	Ammonium	<	1.000	mg/l
D7.15	Chlorid	<	10.000	mg/l
D7.16	Cyanide, leicht freisetzbar (CN-)	<	1	mg/l
D7.17	SO 4 (2-),Sulfat	<	5.000	mg/l
D7.18	Nitrit			
D7.19	AOX			

1) Analysevorschriften siehe Anhang B
2) Alternativ wird als Kriterium die Flügelscherfestigkeit vorgeschlagen mit einem Wert von 15 kN/m²
3) Originalsubstanz
4) Abdampfrückstand des Eluates der Originalsubstanz

3. MENGE - ZUSAMMENSETZUNG - METALLGEHALTE

Beim Vergleich der Länder Österreich (A), Bundesrepublik Deutschland (BRD) und Schweiz (CH) ist festzustellen, daß die Abfallmengen von metallhaltigen Galvanik- und Neutralisationsschlämmen unterschiedlich groß sind.

Während das Aufkommen von Galvanikschlämmen und -Neutralisationsschlämmen aus dem Gewerbe in Österreich mit ca. 7 000 bis 8 000 t/a /18/ bzw. aus Gewerbe und Industrie mit 10 000 bis 20 000 t/a /8/ und der Schweiz mit ca. 11 000 t/a /61/ in etwa vergleichbar ist, ist das Aufkommen in der Bundesrepublik Deutschland mit einem Anfall von ca. 150 000 bis 300 000 t/a /16, 21/ um bis zu einer Grössenordnung verschieden. - Aktuellere Abschätzungen der UAG 7 "Galvanik" (TA Abfall) in der Bundesrepublik Deutschland (1990) gehen davon aus, daß ein Gesamtaufkommen an Galvanikschlämmen von etwa 80 000 t/a vorliegt /84/.

Diese unterschiedlichen Mengenangaben werden aufgrund der Tatsache erklärt, daß unter der Sonderabfall-Schlüssel-Nr. der Galvanikabfälle auch metallhaltige Schlämme und sonstige Oxide und Hydroxide aus anderen Oberflächen-Behandlungsverfahren aufgeführt werden wie z.B. dem Beizen, Feuerverzinken, Phosphatieren, Anodisieren, Gleitschleifen.

Die Bundesinnung der gewerblichen Galvaniseure (Wien, A) schätzt den jährlichen Anfall (1989/1990) an Galvanikschlämmen von etwa 92 Betrieben aus ganz Österreich auf etwa 7 000 - 8 000 t /18/.

Für Österreich können daher nach dem derzeitigen Informationsstand /8, 18-20/ für buntmetallhaltige Galvanikschlämme aus Gewerbe und Industrie etwa 10 000 bis 20 000 t/a (Schlüssel-Nr. 511, s. Tab. 98 in Kap. 4.4.2) angenommen werden. Und gemeinsam mit z. B. Phosphatierschlämmen (Schlüssel-Nr. 31637), mit Metallschlämmen (Schlüssel-Nr. 355) sowie sonstigen Oxiden und Hydroxiden (Schlüssel-Nr. 513) kann ein Anfall bis zu 40 000 - 50 000 t/a derartiger Schlämme (bei abnehmender Tendenz) abgeschätzt werden /8/.

Die Anfallsmenge an Galvanik- und Hydroxidschlämmen würde in der Größenordnung dem Aufkommen von Schlämmen der gleichen Schlüssel-Nummern im Bundesland Bayern (BRD /21/) entsprechen.

Derzeit liegen aber noch keine zufriedenstellenden Angaben zur Menge von Galvanikschlämmen u.ä. Schlämmen vor. Dies dürfte aber ein Problem für alle drei betrachteten Länder sein, da sich erst in den letzten Jahren nach der Einführung von verbindlichen Definitionen und von Abfallkatalogen z.B. in Österreich (ÖNORM S 2100, 1983 und 1990 sowie ÖNORM S 2101, 1983) mit dem Schlüssel-Nummernsystem zukünftig verbesserte Informationen erwarten lassen.

Außerdem erschwerten die in Österreich gegebenen Randbedingungen (Gesetzeslage, Bundes- und Länderkompetenzen u.a.) bisher eine umfassende Abfallerhebung. So existiert trotz der 1984 in Kraft getretenen Sonderabfall-Nachweisverordnung (BGBl. 53/1984) mit

gesetzlich verankerter Aufzeichnungs-, Melde- und Nachweispflicht keine bundesweit gesicherte Statistik über die Mengen buntmetallhaltiger Galvanikschlämme. Dies muß für alle weiteren Überlegungen, die auf exaktere Mengenangaben im Rahmen dieser Studie aufbauen sollten, berücksichtigt werden.

Dagegen ist die durchschnittliche Zusammensetzung von Neutralisations- und Galvanikschlämmen unter Berücksichtigung einiger lokal- und herkunftsbedingter Schwankungen in etwa in den drei Ländern Bundesrepublik, Schweiz und Österreich vergleichbar.

Dazu wird in den Tab. 2 bis Tab. 5 die Zusammensetzung am Beispiel österreichischer, schweizer und deutscher Galvanikschlämme dargestellt /8, 21, 22/.

In den Tabellen der Schweizer Galvanikschlämme /22/ werden zur weiteren Übersicht auch die Zusammensetzung von Elektrofilteraschen aus Müllverbrennungsanlagen sowie von Erz-Rohstoffen für die Buntmetalle vergleichend angeführt.

An Hand dieser Beispiele ist deutlich zu erkennen, daß Galvanikschlämme z.T. "Erzcharakter" in bezug auf die Buntmetallgehalte (z.B. 72 g/kg Zn, 46 g/kg Cr, 29 g/kg Cu, 22 g/kg Ni) besitzen.

In Österreich können aufgrund der bisher durchgeführten Analysen im ÖFZS /8/ Metallgehalte in den gemischtmetallhaltigen Galvanikschlämmen von ca. 50 bis 150 kg/t Schlamm (etwa 5 - 15 %), bei einem mittleren Trockenrückstand von etwa 30 bis 40 Gew.%, abgeschätzt werden. Dies entspricht bei 10 000 t Schlamm pro Jahr einer Metallmenge von etwa 500 - 1 500 t/a.

Für "Erlöse" aus den Metallwerten können nach dem derzeitigen Informationsstand etwa 500 - 1 500 S/t Schlamm abgeschätzt werden.

Vergleichsweise dazu werden in einer Studie zur "Umlenkung von Sonderabfällen aus der chemisch-physikalischen Behandlung in die Verwertung am Beispiel buntmetallhaltiger Abfallstoffe" /21/ in der Bundesrepublik Deutschland Metallgehalte von etwa 20 000 bis 30 000 t, bei einem Anfall von ca. 200 000 bis 300 000 t Neutralisations- und Galvanikschlämmen, abgeschätzt.

Mit Bezugsjahr 1985 werden für die beim ZVSMM (BRD /21/) anfallenden Galvanikschlämme zur Deponierung im Mittel etwa 67 kg gewinnbares Metall je Tonne Schlamm sowie Metallwerte je Tonne Schlamm von ca. 130 DM angegeben. Eine mögliche Vergütung für zurückgewonnene Metalle wird mit 50 % des Metallwertes (1985), also mit ca. 65 DM/t Schlamm, angesetzt.

Dies soll aufzeigen, daß die buntmetallhaltigen Galvanikschlämme nicht nur unter dem Gesichtspunkt eines Sonderabfalles mit einem hohen Schadstoffpotential gesehen werden sollten, sondern vielmehr unter dem Gesichtspunkt eines potentiellen Sekundär-Rohstoffes mit z.T. hohen Metallgehalten (> 5 g/kg Trockensubstanz). Dies bedeutet für die Praxis, daß nach den aktuellen Deponierichtlinien für Österreich (s. Tab. 18, Kap. 2 /9,17/) ein Ablagern von derart metallreichen Galvanikschlämmen z.B. auf Kompartimentdeponien nur mehr mit einer entsprechenden Vorbehandlung mit Schwerpunkt Verwertung bzw. Schadstoffentfrachtung nach dem

neuen Abfallwirtschaftsgesetz /3/ möglich ist.

Bei den Mengenangaben über flüssige Galvanikabfälle verhält es sich derzeit ähnlich wie bei den Angaben zu den Galvanikschlämmen. Näher wird dazu im Kap. 4.2.3 eingegangen.

Tab.: 2 Vergleich der elementaren Zusammensetzung von Galvanikschlamm - Gesteine (Erdkruste) - Erze (Rohstoffgehalte) in (g/kg) auf Feststoff (FS) bezogen /22/

Tab. 2

ELEMENTE	GALVANIKSCHLAMM [g/kg]		GESTEINE (ERDKRUSTE) [g/kg]			ERZE [g/kg]
	VARIATIONS-BREITE	MITTEL-WERT	VARIATIONSBREITE (MODELLE A&B)	MITTELWERT* MODELL A	MODELL B	(ROHSTOFF-GEHALTE)
SiO_2	4-506	114	51-744	666	583	n.b.
Ca	5-140	64	5-302	26	51	n.b.
Al	3-(90)	n.b.	4.2-88	77	80	250-350
Fe	9-173	76	3.8-94	34	58	300-600
C_{Total}	11-61	31	n.b.	n.b.	0.2	n.b.
$C_{org.}$	<10-18	n.b.	(0-10**)	n.b.	n.b.	n.b.
GV	33-320	200	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
N	<0.1-37	6	0.006-	0.02	0.02	n.b.
S	15-199	55	0.2-2.4	0.3	0.3	n.b.
Mg	(<1)	n.b.	1.6-204	33	28	10-30
Na	(1-10)	n.b.	0.2-40	32	23	400
Cl	1-28	10	0.02-0.43	0.21	0.19	600
P	0.4-22	10	0.17-1.1	0.82	1.0	200

* Mittelwert nach Modell A: 0.25% ultramafische Gesteine, 16% Basalt, 75% Granit, 3.75% Syenit
Mittelwert nach Modell B: 50% Basalt, 50% Granit

ELEMENTE	GALVANIKSCHLAMM [g/kg]		GESTEINE (ERDKRUSTE) [g/kg]			ERZE [g/kg]
	VARIATIONS-BREITE	MITTEL-WERT	VARIATIONSBREITE (MODELLE A&B)	MITTELWERT* MODELL A	MODELL B	(ROHSTOFF-GEHALTE)
Zn	1-254	72	0.016-0.13	0.063	0.082	40
Cu	0.17-245	29	0.004-0.087	0.032	0.058	10
Pb	0.1-29	3.4	0.001-0.020	0.015	0.010	50
Cr	0.1-178	46	0.004-2.98	0.048	0.096	350
Ni	0.04-115	22	0.002-2	0.037	0.072	4-55
Sn	<0.01-15	2.3	-0.006	0.002	0.002	n.b.
Cd	0.01-11	0.9	0.00003-0.0003	0.0002	0.0002	4.4

* Mittelwert nach Modell A: 0.25% ultramafische Gesteine, 16% Basalt, 75% Granit, 3.75% Syenit
Mittelwert nach Modell B: 50% Basalt, 50% Granit

Tab.: 3 Vergleich der elementaren Zusammensetzung von Galvanikschlamm - Elektrofilterstaub (g/kg) auf Feststoff (FS) bezogen /22/

ELEMENTE	GALVANIKSCHLAMM [g/kg] VARIATIONS-BREITE	MITTEL-WERT	ELEKTROFILTERSTAUB [g/kg] VARIATIONSBREITE
SiO_2	4-506	114	230-320
Fe	9-173	76	28-40
Zn	1-254	72	13-39
Ca	5-140	64	30-90
S	15-199	55	20-40
Cr	0.1-178	46	0.5-1.7
C_{Total}	11-61	31	14-36
Cu	0.17-245	29	1-5
Ni	0.04-115	22	0.2-0.3
Al	3-(90)	n.b.	60-120
Cl	1-28	10	40-78
Na	(1-10)	n.b.	20-80
P	0.4-22	10	1-12
Pb	0.1-29	3.4	6-12
Cd	0.01-11	0.9	0.2-0.6

Tab.: 4 Zusammensetzung von Galvanikschlämmen (Gew.-%, bezogen auf Originalmaterial, Filterkuchen mit 65 - 85 % Restfeuchte) /21/

Anteil in Gewichtsprozenten, bezogen auf Originalmaterial

(Filterkuchen mit 65 - 85 % Restfeuchte)

	Th. Goldschmidt 1978 /41/		ZVSMM 1985	
	Mittel	Maximum	Mittel	Maximum
H_2O	70	90	68	84
AL	0,5	2	0,2	8,4
Cu	1	5	0,9	13,6
Ni	1	5	0,7	10,7
Zn	2	10	2,4	12,6
Cd			0,01	2,3
Cr	2	10	0,7	8,7
Fe	2	10	3,5	16,2
Co			0,05	1,9
Pb			0,1	1,6
Mn			0,06	0,65
Sn			0,07	2,9
Ca	4	20	3,5	10,4
Na	0,5	2	0,7	6,8

Tab. 5 **Zusammensetzung von Neutralisations- und Galvanikschlämmen (Gew.-%, bezogen auf Trockensubstanz) /8/**

Galvanikschlammproben von der Sonderabfalldeponie Schönkirchen - Reyersdorf (NÖ/A) und von Industriebetrieben und Lohngalvaniken.

ELEMENT	SYMBOL	GEHALT IN GEW.-% MITTELWERT	MAXIMUM
ALUMINIUM	Al	1,9	39,5
Bor	B	0,09	
Barium	Ba	0,1	
CALCIUM	Ca	10,5	46
Cadmium	Cd	0,006	
CHROM	Cr	3,2	22,3
KUPFER	Cu	3,5	50,5
EISEN	Fe	7,3	28,5
Kalium	K	0,16	
Magnesium	Mg	0,82	
Mangan	Mn	0,11	
Natrium	Na	1,4	
NICKEL	Ni	3,4	51,7
Phosphor	P	2,9	
Blei	Pb	0,29	
Schwefel	S	2,5	
Antimon	Sb	0,14	
ZINN	Sn	0,64	19,1
Strontium	Sr	0,021	
Vanadium	V	0,001	
ZINK	Zn	10,5	42
MITTLERER WASSERGEHALT (% H_2O)		63,6	80,6
MITTLERE TROCKENSUBSTANZ (% TS)		36,4	MAX. 82,7 MIN. 19,4

4. EXTERNE AUFARBEITUNG VON RÜCKSTÄNDEN

4.1. VERHÜTTUNG UND RAFFINATION VON RÜCKSTÄNDEN AUS DER GALVANIK DURCH DIE NICHTEISEN(NE)-METALLURGIE

4.1.1 Einleitung - Problemstellung

Die Verhüttungsprozesse der NE-Metallurgie, insbesondere der Kupfer-, Zink- und Bleiindustrie, haben in der Aufarbeitung und Rückführung von Wertstoffen aus Zwischenprodukten und prozeßbedingten Reststoffen eine lange Tradition /23/.

Einerseits war die Toxiztität der darin enthaltenen Elemente wie insbesondere von Blei, Cadmium und Quecksilber bekannt. Andererseits können hohe Metallgehalte auftreten, die größer als von den mineralischen Grundstoffen sein können und durch das klassische Sekundärrohstoff-Recycling von Alt- und Abfallmaterialien wirtschaftlich nutzbar gemacht werden.

Einige charakteristische Analysen von Zn-, Pb- und Cu-haltigen Rückständen wie z.B. Zink-Aschen, Fällungsschlämmen, Filterstäuben, Verkokungsrückständen u.a. Prozeßrückständen zeigt die Abbildung 6 /23/.

Es ist daher nicht verwunderlich, daß die NE-Metallabfälle einen hohen, positiven Verwertungsanreiz mit hohen Verwertungsquoten aufweisen und somit zu den "klassischen" Sekundärrohstoffen gehören, mit einem Einsatz im ursprünglichen Produktionsprozeß (rohstoffbezogener Einsatz) mit signifikanter Marktabhängigkeit /21, 23-26, 44-46/.

Unter dem Gesichtspunkt einer optimierten Kreislaufwirtschaft sollte daher eine gemeinsame Zielsetzung von Hüttenwesen, Aufarbeitung und Rückgewinnung für die Metallherstellung immer bedeutender werden.

Demzufolge sollten aus den mineralischen Grundstoffen, aus den klassischen Sekundärrohstoffen und aus metallhaltigen festen, staubförmigen und schlammartigen Rückständen aller Art wie z.B. Schlacken, Krätzen, Aschen, Filterstäuben, Schlämmen, Salzen, Sanden u.a. Prozeßrückständen die gewinnbaren Metalle wie z.B. Aluminium, Kupfer, Zink, Blei, Zinn u.a. nach Möglichkeit wirtschaftlich, immer mehr aber zur Entlastung der Umwelt, zur Einsparung an Deponieraum und unter Schonung natürlicher Ressourcen nutzbar gemacht werden (s. Tab. 20).

In der Tabelle 7 /27/ wird neben dem Verbrauch in allen Formen der Anteil von Alt- und Abfallmaterialien am Gesamtverbrauch von NE-Metallen (Al, Cu, Zn, Pb, Sn) in der westlichen Welt für 1988 und 1989 in Tonnen und Prozent angegeben.

Immer schon gab es Gemeinsamkeiten von Hütten- und Aufbereitungstechniken /26/, in ihrer Verbindung zueinander sollten sie allerdings noch weiter optimiert werden. Denn die Beschaffenheit von Sekundär-Rohstoffen ist in den meisten Fällen wie z.B. auch bei den buntmetallhaltigen Galvanikschlämmen derart komplex, daß

Tab.: 6 Zusammensetzung (%) von Prozeßrückständen als Recyclingmaterial /23/

Tab. 6

%	Zn - ashes	Precip.-sludge	Carbon Residues	Mat. from old dumps	Filter dust
Zn	50 - 85	10 - 25	25 - 35	1 - 10	40 - 60
Pb	1 - 8	1 - 50		1 - 5	0,5
Cu	0,1 - 2	0,1 - 1	0,8	0,05-0,5	5 - 20
Cd	0,01 - 0,2		C: 30 -40		
As	0,02 -0,06				
S	0,1 - 1	10 - 15	2 - 4	2 - 5	0,5
F	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4			
U	0,1 - 10	0,1 - 1	0,5		
Na_2O	0,1 - 1	0,05 - 1	0,6		
K_2O	0,1 - 1	0,05 - 1	0,4		
FeO	0,2 - 5	0,1 - 10	10 - 15	5 - 15	
CaO	0,1 - 0,2	10 - 15	1 - 2	3 - 5	
SiO_2	0,1 - 5	0,1 - 1	7 - 8	35 - 65	

B.U.S.	Zinc - Lead - Copper - Residues	Fig. 2

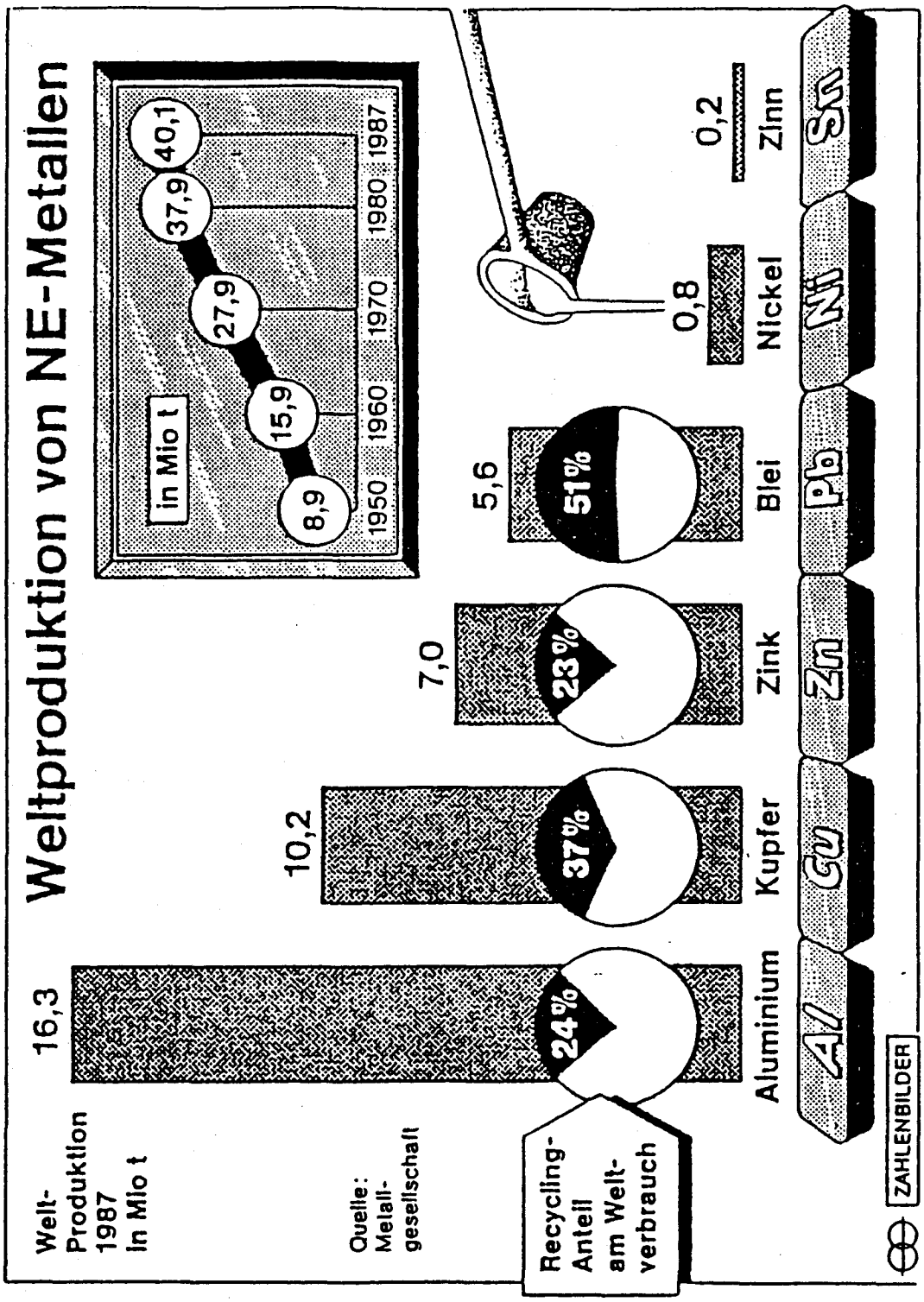
Tab.: 7 Verbrauch und Anteil von Alt- und Abfallmaterialien am Gesamtverbauch von NE-Metallen (Al, Cu, Zn, Pb, Sn) /27/

Tab. 7 Anteil von Alt- und Abfallmaterialien am Gesamtverbrauch von NE-Metallen in der westlichen Welt

	Verbrauch in allen Formen		davon Alt- und Abfallmaterial in Erzeugnissen der Hütten und Raffinerien[1])		in anderen Produkten[2])		Einsatz von Alt- und Abfallmaterial insgesamt	
	1988	1989	1988	1989	1988	1989	1988	1989
	in Mio. t		in Mio. t		in Mio. t		in %	
Aluminium	19,85	20,35	–	–	5,46	5,52	27,5	27,1
Kupfer	11,34	11,66	1,39	1,46	3,15	3,01	40,0	38,4
Zink	6,18	6,13	0,40	0,41	0,91	0,94	21,2	22,0
Blei	4,51	4,60	2,14	2,19	0,18	0,17	51,4	51,3
Zinn	0,21	0,22	0,01	0,01	0,03	0,03	19,0	18,2
Insgesamt	**42,09**	**42,96**	**3,94**	**4,07**	**9,73**	**9,67**	**32,5**	**32,0**

[1]) In den Produktionszahlen für die westliche Welt (s. S. 4 – 7) bereits enthalten.
[2]) Für Umschmelzmetall, Legierungen, als direkter Schrotteinsatz sowie – bei einigen Ländern – in der chemischen Industrie.

Tab. 20 **Weltproduktion von NE-Metallen - Recyclinganteil am Weltverbrauch /36/**



zuvor Verfahren der Aufbereitung durchgeführt werden müssen, um eine Metallgewinnung zu ermöglichen.

Insbesondere das Beispiel der wertstoffreichen Galvanikschlämme zeigt, wie wichtig vorausplanende Maßnahmen beim Verursacher (Verfahrensabläufe, Abwasserbehandlung, CP-Anlagen u.a.) notwendig wären, um den in Abhängigkeit der NE-Metalle oft sehr unterschiedlichen Anforderungen von Hütten mit ihren bestehenden Produktionsprozessen entsprechen zu können.

Es ist daher verständlich, daß sich bei der Frage nach der Nutzbarmachung von z.T. sehr hohen Wertstoffgehalten aus den Galvanik-, Metall- und Neutralisationsschlämmen (Beispiele zur Zusammensetzung s. Tab. 2 bis Tab. 5) gerade die bereits vorhandenen, erprobten und laufend optimierten Verfahren und Methoden des Hüttenwesens in der Aufbereitung, Verhüttung und Raffination /21, 23, 25, 26, 28/ anbieten.

Da erst seit kurzer Zeit die bisher praktizierte direkte und kostengünstige Deponierung und der Export von metallhaltigen Rückständen aufgrund rasanter Verteuerungen, einer stetigen Verknappung des Deponievolumens und eines teilweisen Exportverbotes (s. Baseler Konvention vom 22.3.1990 /10/) immer fraglicher und insbesondere von den Kosten als auch von der Umweltakzeptanz nicht mehr vertretbar sind, kann mit der Umsetzung mehrerer Projekte zur Verwertung oder Behandlung in die Praxis gerechnet werden.

Allerdings ist der Verwertungsanreiz aufgrund der derzeit üblichen "Qualitäten" dieser meist als Misch-Schlämme anfallenden Galvanikschlämme eher gering oder gar negativ /24/. Sie sind noch ein typisches Produkt der "end of pipe technologies" einer konventionellen Verfahrenstechnik mit einer Abwasserreinigungs- und chemisch-physikalischen Behandlungsanlage, die keine Rücksicht auf eine mögliche Wiederaufarbeitung und Rückgewinnung von Wertstoffen (Buntmetall-Recycling) nehmen /8/.

Folglich liegen sie oft als Gemisch und in kleineren Losen vor, in denen die Zusammensetzung meist heterogen und stark schwankend ist ebenso wie die Wertstoffkonzentrationen, der Wassergehalt meist größer als der Feststoffanteil ist und unerwünschte Inert- und Begleitstoffe (wie Gips und Eisenverbindungen nach Kalk- und Eisenfällungen etc.) sowie kritische Verbindungen und Elemente (wie z.B. Sulfate, Halogene, Cyanide, Cr, (Cd nur noch selten in Österreich), Fe, P u.a. wie z.B. alle leicht flüchtigen Kationen und Anionen als Störfaktoren vorliegen.

Die technologische Umsetzung bzw. die Reduzierung der hohen Aufarbeitungskosten erfordert daher ein entsprechendes rückgewinnungsorientiertes Anforderungsprofil, abgestimmt auf die vorgesehenen Rückgewinnungsverfahren z.B. im konkreten Anlaßfall auf die Verfahren und Methoden der Verhüttung und Raffination.

Der Verwertungsanreiz für separierte und konzentriertere buntmetallhaltige Schlämme (z.B. sortenreine Monoschlämme) bzw. Metall-Konzentrate, die idealerweise direkt beim Verursacher am Anfallsort oder aber über ein externes Wiederaufarbeiten von Galvanikschlämmen anfallen, wäre in jedem Fall bedeutend größer.

Die buntmetallhaltigen, festen (z.B. Galvanikschlämme) sowie flüssigen Abfälle (z.B. Konzentrate) der Oberflächenbehandlung sollten daher in jedem Fall möglichst unvermischt (durch Separierung) als reine Stoffe bzw. in sinnvoller Kombination und/oder unverdünnt mit hoher Wertstoffkonzentration (durch Konzentrierung) erfaßt werden.

Dies erfordert innerbetriebliche Maßnahmen der Produktion in Richtung "clean technologies" und "clean products" hin zur Anfallstelle weg von den nachgeschalteten Behandlungsanlagen der "end of pipe technologies" (Entwicklung geschlossener Verfahren, von Wasser- und Stoffkreisläufen; separierte Führung von Wertstoffströmen, Cr/Cd-"frei", inklusive der Abwasserbehandlung; Modifizierung der Spültechnik in Richtung Standspüle, Spülkaskade und Ionenaustauscher; der chemisch-physikalischen Behandlung und der Abwasserbehandlung zur Erzeugung rückgewinnungsfähiger Neutralisations-Schlämme etc.), aber auch in der Logistik des Klassifizierens, Vorseparierens, Sammelns, Zwischenlagerns (Ressourcen- oder Wertstoffdeponien), Transportierens bis hin zur externen Wiederaufarbeitung und Verwertung (Sekundär-Recycling von Buntmetallen).

Da die Galvanikschlämme insgesamt in verhältnismäßig geringeren Mengen und meist mit kleineren Losgrößen anfallen, ist ein Einschleusen in bestehende Produktionsprozesse der NE-Metallurgie an die Erfordernisse der entsprechenden Prozesse gebunden. Eine Anpassung der Prozesse an die derzeit übliche Zusammensetzung der Galvanikschlämme wird es seitens der Hüttenwerke daher eher nicht geben /28/.

Es sind vielmehr effizientere innerbetriebliche Maßnahmen unter dem Gesichtspunkt der "clean technologies" am Entstehungsort, in Abstimmung mit den potentiellen Verwertern, direkt von den Verursachern und in Koordination mit den Entsorgern (alle oberflächenbehandelnde Betriebe, insbesondere auch externe CP-Anlagen) anzustreben.

Eine externe Wiederaufarbeitunganlage, wie sie z.B. vom ÖFZS für die "Buntmetall-Rezyklierung" konzeptionell vorgeschlagen wird /8, 129 - 134/ könnte in Abstimmung mit dem Anforderungsprofil seitens der Hüttenbetriebe (s. z.B. Kap. 4.1.3.4 /28/) derartige Sekundärrohstoffe in Form separierter und konzentrierter, aber auch verfahrensspezifisch kombinierter Metall-Konzentrate von z.B. Kupfer (Cu/Zn), Nickel (Ni/Cr; Co/Ni) und Zink (Zn/Pb; Zn/Pb/Cu), möglicherweise auch von Chrom (Cr/Ni; Fe/Cr/Ni) liefern können.

4.1.2 Bestandsaufnahme - Auswahl von potentiellen Betrieben

Für eine Bestandsaufnahme der Betriebe, die bereit und technologisch in der Lage wären, die zur Diskussion stehenden Galvanikschlämme oder aus diesen erzeugte Sekundär-Rohstoffe aus einer möglichen externen Wiederaufarbeitung sowie Konzentrate in die Produktionsprozesse einzuschleusen, wurden zahlreiche Betriebe in Österreich und der Bundesrepublik Deutschland kontaktiert. In der Schweiz kommen für eine Verhüttung und Raffination dzt. keine

Betriebe in Frage.

In Österreich wurden die

- BBU Rohstoff Gewinnungs-Ges.m.b.H., Arnoldstein/A, /29/, die
- MONTANWERKE Brixlegg Ges.m.b.H. /30/ und die
- TREIBACHER Chemische Werke AG /31/

zu einer direkten Verhüttung und Raffination von Rückständen aus der Galvanik (Galvanikschlämme, Konzentrate etc.) bzw. von separierten, wertstoffreicheren Sekundär-Rohstoffen (Reinmetalle, Elektrolytkupfer, -zink, Metallsalzkonzentrate etc.) aus einer möglichen externen Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen angefragt.

Angaben aus der Literatur /21, 25, 26, 44-46/ und bereitwillige Auskünfte sowohl schriftlich als auch in Gesprächen durch die Dokumentationsstelle der GDMB (Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute E.V. /169/) führten neben weiteren zahlreichen Kontaktgesprächen /28/ zu einer Reihe von Betrieben, die sich mit der Verwertung von Sekundährrohstoffen und Rückgewinnung von Buntmetallen mittels unterschiedlicher Verfahren (pyro- und hydrometallurgische, chemische und elektrochemische) beschäftigen.

Von den angefragten Firmen in der BRD wurden folgende ausgewählt:

- "Berzelius" Metallhütten-GmbH , Duisburg /32/
- Elektrowerke Weisweiler der Ges. f. Elektrometallurgie, Werk Nürnberg /33/
- Elektrowerke Weisweiler der Ges. f. Elektrometallurgie, Werk Aachen /34/
- Hüttenwerke Kayser AG, Lünen /35/
- ME Metaleurop - Harz-Metall GmbH, Goslar-Oker /36/
- Harzer Zinkoxide GmbH, Goslar-Harlingerode /37/
- HTA GmbH, Duisburg /38/
- Metallwerke S. Jacob , Ennepetal /39/
- MR-Metallrecycling GmbH, Neustadt/Wied /40/
- Norddeutsche Affinerie AG, Hamburg /41/
- Sachtleben Bergbau GmbH, Lennestedt /42/
- Hermann C. Stark GmbH, Goslar /43/

Im allgemeinen konnte bei den angefragten Firmen sowohl in Österreich als auch in Deutschland ein grundsätzlich positives Interesse zu diesen wichtigen Fragen und Maßnahmen zu einer möglichen externen Wiederaufarbeitung von Abfällen direkt aus der Galvanik bzw. von Sekundär-Rohstoffen aus einer externen Wiederaufarbeitung und Verwertung von Buntmetallen im Rahmen einer integrierten Abfallwirtschaft und eines vernetzten Gesamtsystems zur Entsorgung gemäß dem Abfallwirtschaftsgesetz und der TA-Abfall festgestellt werden. In zahlreichen Gesprächen konnten interessante Details besprochen werden.

Allerdings zogen sich schriftliche und verbindliche Stellungnahmen, soferne solche überhaupt abgegeben wurden, in vielen Fällen über längere Zeit hin (bis Anfang 1991) und waren von unterschiedlichem Informationsgehalt. Weiterführende Recherchen, die im Rahmen dieser Studie nicht mehr untergebracht werden konnten, wären diesbezüglich an anderer Stelle angebracht.

4.1.3 Ergebnisse

4.1.3.1 BBU Rohstoff Gewinnungs-GmbH (BRG), Arnoldstein (A) /29/

Ausgangslage

In der Zinkhütte Arnoldstein der BRG, der einzigen von Österreich, wird aus Zink-Konzentraten - vorwiegend abgebaut und aufbereitet im Bergbau Bleiberg (A) - das NE-Metall ZINK (Zn) gewonnen. Der hüttenmännische Prozeß besteht dabei aus mehreren Verfahrensstufen.

Die von der BRG eingesetzten Verfahren sollten es ermöglichen, durch Kreislaufführung Produktionsrückstände wieder in den Hüttenprozeß zurückzuführen. Dadurch würden praktisch nur mehr "verglaste Schlacken" als umweltfreundliche Reststoffe sowie gereinigte Abgase und behandelte Abwässer anfallen.

Auch Altstoffe und Abfälle aus anderen, externen Produktionsprozessen (Fe/Zn-reiche Stahlwerksstäube, -schlämme, Aschen und Krätzen, Rückstände aus Abwasserbehandlungsanlagen und allgemein metallurgischen und galvanischen Betrieben wie z.B. Zn-haltiger Galvanikschlamm, Zink- und Bleischlamm u.a.) können in diesen Hüttenkreislauf (Rückstände/Recycling-Anlage) eingebracht und damit wiederverwendet werden. Dieses "Recycling" würde somit einerseits eine Entsorgungsfunktion erfüllen, andererseits würde damit die Rohstoffversorgung der ZINKHÜTTE auf eine wesentlich breitere Basis gestellt.

Betriebsanlage - Verfahren

Die Zinkhütte besteht aus den Teilbetrieben Erzvorbehandlung (ZnS, Zinkblende mit 57% Zink und 30% Schwefel wird mit Schwefelsäure vorbehandelt), Wirbelschichtofen (Mg-freies Zn-Konzentrat thermisch --> ZnO, SO2), Schwefelsäurebetrieb (Fertigprodukt H2SO4) , Laugerei (H2SO4-Laugung --> Zinksulfatrohlauge; Flüssig/Fest-Trennung sowie kalte und heiße Reinigung von störenden Cu, Cd, Co und Ni), Cadmiumanlage (Fertigprodukt Cd- und Pb-Metall), Zink-Elektrolyse (Fertigprodukt Kathoden-Zn, LME ,special high grade), Rückstände(Recycling)-Anlage (Löserückstände thermisch mittels "Dörschelöfen" in Zinkoxid umgesetzt, einziger Rückstand: inerte glasartige Schlacken), Germanium-Anlage (Fertigprodukt Ge-Konzentrat), Multifunktionsanlage, Rauchgasentschwefelungs- (verkaufsfähiges Flüssig-SO2) und einer 3-stufigen Abwasserbehandlungsanlage, wobei die Fällungsrückstände nach Trennung der Feststoff/Flüssigphase wieder in den Produktionskreislauf der Zinkhütte (Dörschelöfen) zurückgeführt werden.

Die bereits heute laufenden und geplanten Recyclingaktivitäten stehen in engstem Zusammenhang mit der Zn-Produktion, ausgehend von den in 35-jährigem Betrieb entwickelten Verfahren, hochgiftige, schwermetallangereicherte Löse- und Fällungsrückstände über thermische Prozesse und Wiederverlaugung soweit aufzuarbeiten, daß einerseits Metalle als Produkte erarbeitet werden können (Zn, Pb, Cd, Ge), andererseits dabei nur umweltschonende Reststoffe ("verglaste Schlacken") und Emissionen entstehen.

Rückstände-Anlage (Recycling-Aktivitäten)

In der bereits erwähnten Rückstände(Recycling)-Anlage werden die spezifischen Fällungsrückstände und das extern zugelieferte Recyclingmaterial nach Entwässerung und Trocknung in die Drehrohröfen ("Dörschelöfen") eingesetzt und in einem thermischen Reduktions- und Oxidationsprozeß bei 1 200 °C in leicht lösliche Oxide übergeführt. Im Löseprozeß werden die einzelnen Elemente wieder selektiv (Zn, Pb, Ge, Ni u.a.) getrennt.

Die Kapazität der vorhandenen Dörschelöfen liegt derzeit bei etwa 18 000 bis 19 000 t Material/Jahr und ist mit etwa 80 % durch die Kreislaufprozesse in der Zinkhütte ausgelastet, der Rest (etwa 3 000 bis 4 000 t/Jahr) verbleibt für die Recycling-Aktivitäten. Ein weiterer Ofen mit einer Kapazität von etwa 18 000 bis 19 000 t/Jahr ist geplant, und die Rückstände-Anlage soll durch eine Multifunktionsanlage (Laugung, selektive Fällungen, Fest/Flüssig-Trennung, Zn-Kreislauf, Germaniumoxid, Bleimetall, Nickelverbindungen u.a.) erweitert werden.

Mögliche Sekundärrohstoffe - Rechtliche Grundlagen

In den bestehenden bzw. geplanten Anlagen können prinzipiell folgende Recyclingmaterialien lt. ÖNORM S 2100 (Abfallkatalog, 1.3.1990) bzw. lt. ÖNORM S 2101 (Überwachungsbedürftige Sonderabfälle (lt. Abfallwirtschaftsgesetz v.1.7.1990 Gefährliche Sonderabfälle) verarbeitet werden:

- Stahlwerkstäube- und schlämme, meist in oxidischer Form mit etwa 15 bis 40% Zink und Fe als Hauptbestandteile
- Rückstände aus allgemein metallurgischen und galvanischen Betrieben
- Rückstände aus Abwasserbehandlungsanlagen
- Löserückstände aus verschiedenen Produktionen
- Problematische Abwässer in geringen Mengen.

Zur Verwertung und sonstigen Behandlung sind derzeit genehmigt:

- Schlüssel-Nr. 312 23 Stäube, Aschen und Krätzen aus sonstigen Schmelzprozessen, überwachungsbedürftig bzw. gefährlich, soferne sie eisen-, blei-, cadmium-, cyanid-, quecksilber- und chrom-(VI)-haltig sind (Zinkschlacke mit Schl.-Nr. 312 10 und NE-metallhaltige Filterstäube mit Schl.-Nr. 312 17 zur Genehmigung eingereicht)

- Schlüssel-Nr. 355 01 Zinkschlamm

- Schlüssel-Nr. 355 03 Bleischlamm und

- Schlüssel-Nr. 511 05 Zn-haltiger Galvanikschlamm.

Mineralische Schlämme mit Schlüssel-Nr. 316 (316 14, 316 15, 316 16, 316 39, 316 60) sind bereits zur Genehmigung eingereicht ebenso wie NE-Metallabfälle mit Schlüssel-Nr. 353 (353 03, 353 09, 353 21, 353 23, 353 24, 353 30, 353 35, 353 36) und Sonstige Oxide und Hydroxide mit Schlüssel-Nr. 513 wie Zinkoxid (513 01) und Zinkhydroxid (513 02).

4.1.3.1.1 Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung

Für die Zusammensetzung der im vorangegangen Pkt. angeführten Stoffe (wie z.B. Zn-haltige Stäube und Schlämme) kann man von folgenden allg. Richtwerten (s. Tab. 8) ausgehen, die auf bisher durchgeführten Untersuchungen und Betriebserfahrungen basieren.

Gleichzeitig wird darauf hingewiesen, daß auf Grund weiterer Untersuchungen von unterschiedlichen Ausgangsstoffen in Abhängigkeit zahlreicher Parameter, der Prozeßführung und sich ändernder Randbedingungen die in Tabelle 8 noch allgemeiner gehaltenen Richtwerte von Fall zu Fall weiter konkretisiert und möglicherweise erweitert, eingeschränkt bzw. nach oben als auch nach unten modifiziert werden müssen.

Tab. 8. Zusammensetzung - Richtwerte (BBU /29/)

Zink	> 7 %	Schwefel	< 10 %
Blei	< 10 %	Chlor	< 2 %
Eisen	bis 40 %	Fluor	< 2 %
Aluminium	< 5 %	Kohlenstoff ges.	< 1 %
Kupfer	< 4 %	Arsen	< 0,5 %
Cadmium	< 3 %	Natrium, Kalium	< 0,1 %
Chrom	< 2 %	Quecksilber	< 0,1 %
Nickel	< 0,5 %	Vanadium	< 0,1 %

Es besteht grundsätzlich große Bereitschaft zur Übernahme und Bearbeitung Zn-haltiger Alt- und Abfallstoffe (Sekundärrohstoffe) zur Gewinnung von Sekundär-Zink. Die Verarbeitung von Zn-haltigen Galvanikschlämmen (511 05), von Zinkschlamm (355 01) und von Pb-Schlamm (355 03) ist bereits u.a. möglich.

Vor einer angestrebten Bearbeitung ist allerdings so früh wie möglich Kontakt mit der BRG aufzunehmen, um alle notwendigen Details abzuklären, da oftmals auch Maßnahmen beim Verursacher abgestimmt und durchgeführt werden müssen. Vor Lieferung von Sekundär-Rohstoffen, die zu Wertmetallen umgearbeitet werden, ist eine Vollanalyse über das jeweilige Los vorab zu übergeben, Proben werden aus der jeweiligen Anlieferung gezogen.

Anlieferung: Bahn, Lkw, Gebinde, Big Bag, Container u.a.
Konsistenz: nicht staubend, vorgetrocknet, agglomeriert stichfest als Schüttgut, stückig, brikettiert, granuliert etc. Vortrocknung kann erfolgen (Toleranz bei Feuchtegehalt bis etwa 15 %).
Wassergehalt: in Abhängigkeit der Konsistenz, möglichst gering.

Im Prinzip wäre vom Prozeß ein Wassergehalt auch bis zu 70 % beherrschbar, allerdings nur bei entsprechend großen Losen (> 1 000 jato) und nur nach vorhergehender Vereinbarung.

Allerdings, je höher der Wassergehalt ist, umso aufwendiger und teurer wird, abgesehen von den Transportkosten für den Verursacher, die Bearbeitung, soferne die Kapazitäten für eine Vortrocknung gegeben sind.

Im allgemeinen sind große Lose mit etwa gleichbleibender Zusammensetzung und regelmäßigem Anfall pro Jahr, insbesondere zur Optimierung der Prozeßabläufe und Wirtschaftlichkeit wünschenswert. Unter besonders günstigen Gegebenheiten sind Gutschriften/ Erlöse möglich. Flüssige Zn-haltige Abfälle wie z.B. Konzentrate könnten im Bereich des BBU-Konzerns aufgearbeitet werden.

Zn-Gehalt: > 20 % wünschenswert, ab 35-40 % kostendeckend

Bearbeitungskosten: In Abhängigkeit von der Zn-Notierung (Londoner Metallbörse LME) ist eine Bearbeitung bei Zn-Gehalten von etwa 35 - 40 % (TS) z. Zt. kostenneutral.

Hüttenlohn: etwa 5 000 bis 8 000 öS/t derzeit.

Die hohe Qualitätsanforderung zur Gewinnung von HIGH SPECIAL GRADE - ZINK führt zu einem höheren Hüttenlohn (s. dazu im Vergleich die kostengünstigere Hütten-Rohzink-Gewinnung).

Aus einer möglichen externen Wiederaufarbeitungsanlage für buntmetallhaltige Galvanikschlämme wären Zn-reichere Sekundärrohstoffe z.B.

- als vorgetrocknete Oxide (kostengünstigere Einsatz direkt in der Multifunktionsanlage) oder
- Hydroxide, Karbonate, Nitrate - sowie Sulfate (Einsatz in "Dörschelöfen") von Interesse.

Da ebenso wie bei einer möglichen externen Wiederaufarbeitung eine H_2SO_4-saure Laugung in der Multifunktionsanlage durchgeführt wird, wäre das chemische Milieu artverwandt.

Von besonderere Bedeutung aber wäre, daß gewisse Cr-Gehalte nicht stören (< 2 %) und Fe-Gehalte auch in größeren Mengen (bis 40%) praktisch überhaupt nicht von Bedeutung sind (s. Tab. 8). Dadurch könnten geringere Cr-Gehalte in den Zn-reichen Sekundärrohstoffen aus der externen Wiederaufarbeitung ebenso toleriert werden wie größere Fe-Gehalte.

Eine externe Wiederaufarbeitung selbst von Cr- und Fe-haltigen, aber Zn-reichen Galvanikschlämmen wie z.B. von Zinkereischlämmen als Vor-Behandlung für die Zn-Verhüttung wäre daher von Interesse.

Durch mögliche Erlöse (Zn) könnte u.U. sogar ein Beitrag zur Senkung der Kosten einer externen Wiederaufarbeitung derartiger "Problemfälle" wie Cr-haltiger Galvanikschlämme geleistet werden. Außerdem müßten die Trennoperationen für Eisen und Chrom in einer externen Wiederaufarbeitungsanlage nicht extensiv optimiert werden. Dies könnte neben einer Vereinfachung der Cr-Abtrennung eine weitere Kostenersparnis für die externe Wiederaufarbeitung gewisser Cr-haltiger Galvanikschlämme bedeuten.

4.1.3.2 MONTANWERKE Brixlegg GmbH, Brixlegg (A) /30/

Ausgangslage

Seit über einem halben Jahrtausend (1463) besteht mit einer wirtschaftlich wie politisch wechselvollen Geschichte in Brixlegg die einzige Kupferhütte Österreichs. Ursprünglich lag die Hütte in der unmittelbaren Nähe von Bergwerken, aus denen Silber und Kupfer gefördert wurde.

Heute werden keine mineralischen Erze als Rohstoffe, sondern ausschließlich Cu-reiche Sekundärrohstoffe (Legierungsschrott, eigene und fremde Zwischenprodukte wie Schlacken, Krätzen u.a., Kupferschrott, Blisterkupfer, Kupferkonzentrate etc.) zur pyrometallurgischen und elektrochemischen Kupfer-Raffination eingesetzt.

Wurden im Jahre 1937 noch etwa 3 600 t Erzeugnisse meist aus Kupfer produziert, werden heute etwa 50 000 t Kathodenkupfer höchster Güte (> 99,99 % Cu, LME, High Grade) als Kupfer-Kathoden und in Form anderer Produkte wie Rundbolzen, Walzplatten etc. erzeugt. Weiters werden sauerstoffreies Strangguß-Kupfer, mit Silber, Zinn und Phosphor niedrig legiert in verschiedenen Qualitäten, Formaten und Längen; geringe Mengen von Edelmetallen wie Gold, Silber, Platin und Palladium; kristallines Nickelsulfat ($NiSO4 . 6 H2O$) u.a. für die Galvano-Industrie; Spritzmittel (Kupfer-Oxichlorid) für die Landwirtschaft; kieselsäurefreie ($SiO2$-Staubfrei) Strahlschlacke in verschiedenen Körnungen) für die Bauindustrie hergestellt.

Ausgangsstoffe:

Großteils werden gewisse Arten von kupferhaltigen Schrotten und Rückständen zu Elektrolytkupfer höchster Reinheit (LME, High Grade) umgearbeitet. Weiters wird "Blisterkupfer", ein aus Kupfererz stammendes Vorprodukt mit bereits relativ hoher Reinheit, in relativ geringem Umfang zur Rohstoffversorgung herangezogen.

Desweiteren könnten unter gewissen Bedingungen im Sinne einer optimierten Kreislaufwirtschaft durch stoffliches Recycling nichtmetallische Kupferrohstoffe wie kupfer-, eisen-, nickel-, zink-, zinn- und bleihaltige Galvanikschlämme und Konzentrate sowie noch vorteilhafter nach einer möglichen externen Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen separierte, störfaktorenärmere und insbesondere wertstoffreichere Sekundär-Rohstoffe (Reinmetalle, Metallsalzkonzentrate etc.) in die pyrometallurgische (Schachtofen) und elektrochemische Raffination eingeschleust werden, soferne Kupfer den Hauptbestandteil (zumindest 15 %, aber < 30 % im allgemeinen schlecht) ausmacht. Im Regelfall werden die derzeit üblichen Galvanikschlämme (Mischschlämme mit hohem Wassergehalt, mit niedrigeren Konzentrationen, aber mit mehreren Inhaltsstoffen) ohne eine Vorbehandlung (z.B. externe Wiederaufarbeitung) keine einsatzwürdigen Produkte darstellen.

Die Verschiedenheit des angelieferten Vormaterials (Oxidische Rohstoffe wie Kreislaufschrott aus dem Hüttenbetrieb, Schlacken,

Krätzen usw.; Legierungsschrott wie Messing, Bronze, Neusilber, Rotguß usw.; Kupferschrott wie Draht- und Blechabfälle, Blisterkupfer) erfordert eine genaue Einzelfall-Prüfung (Vollanalyse) und Klassifizierung nach Inhaltsstoffen und Wertstoffgehalt, damit der Rohstoff für die technologische wie kaufmännische Abwicklung in den Wertmetallgehalten bestimmt und, den metallurgischen Gegebenheiten angepaßt, unter besonderer Berücksichtigung der emissionsseitigen Anforderungen entsprechend eingeschleust und verarbeitet werden kann.

Betriebsanlagen - Verfahren

Die Kupferhütte besteht aus den Teilbetrieben Rohstoff-Vorbehandlung, je nach Kupferinhalt aus Schachtofen, Konverter oder Flammofen (Anodenofen), der Kupfer-Elektrolyse zur letztmaligen Raffination (Gegenstromverfahren) sowie einer Gießerei zur weiteren Verarbeitung (in Rinneninduktionsöfen wird das Kathoden-Kupfer chargiert, geschmolzen, in verschiedenen Formen abgegossen) und weitere Behandlungsanlagen zur hydrometallurgischen Aufarbeitung des Anodenschlamms (Edelmetallgewinnung), zur Nickelsulfat-Gewinnung bei der Verarbeitung des Elektrolyten, zur Klassierung der Schlacke (Strahlschlacke) sowie zur Kupfer-Oxichloridherstellung (Pflanzenschutzmittel). Grundsätzlich basiert die Kupfer-Raffination auf zwei wesentlichen Stufen, der pyrometallurgischen (Schachtofen, Konverter, Anodenofen) und der elektrochemischen (bei den Montanwerken: Elektrolyse im Gegenstromverfahren / periodic-current-reversal) Raffination.

Neben dem Kathodenkupfer mit höchsten Qualitätsanforderungen (Reinheitsgrad > 99,99 %, LME, High Grade) werden mittels Pb-Kathoden ein bestimmter Teil des Elektrolyten entkupfert und zur Nickesulfatgewinnung (Kristallisation) weitergeleitet. Nach einem in Brixlegg entwickelten hydrometallurgischen Verfahren werden aus dem Anodenschlamm geringere Mengen Edelmetalle wie Gold, Silber, Platin und Palladium gewonnen.

4.1.3.2.1 Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung

Im Regelfall sollte die physikalische Beschaffenheit der Rohmaterialien /30/

- stückig, stichfest, keinesfalls staubend, gewisse Eigenfeuchte gewünscht
- mit einem Mindestkorndurchmesser von mind. 30 mm und Feinanteilen von max. 5 % der jeweiligen Losgröße sein.
- Stückiges Material sollte über eine gewisse Druckfestigkeit verfügen, um die Form bei freiem Fall (2 m Höhe) nicht zu verändern.
- Eine wünschenswerte Eigenschaft wäre eine Porosität der Stücke, um einen möglichst günstigen Gasaustausch im Laufe des metallurgischen Verarbeitungsprozesses zu gewährleisten.
- Anlieferung: Lkw, Bahn, Container, Gebinde

Für die chemische Beschaffenheit der Ausgangsstoffe gilt im Regelfall /30/ :

- Cu: Möglichst hoher Anteil, zumindest 15 %, aber < 30 % im Regelfall schlecht

- Fe, Ni, Zn, Sn, Pb: Nach vorheriger Absprache im Prozentbereich tolerierbar, ebenso Mn - Edelmetalle Au, Ag, Pt,

- Pd: Ebenso tolerierbar, werden gewonnen

- As, Cd, Hg, Be, Tl, Cr und Metalle mit ähnlichen toxischen Eigenschaften: Nicht tolerierbar

- Inerte Begleiter werden bis zu folgenden Werten toleriert:

CaO	bis zu	10 %
SiO2	bis zu	30 %
Al2O3	bis zu	5 %

- Sulfat: Bis max. 2 % tolerierbar
- Cyanide: Grundsätzlich nicht tolerierbar
- Halogene: Grundsätzlich unerwünscht
- Organische Verbindungen: Nicht tolerierbar
- Restfeuchte: max. 30 %

Vor jeder Lieferung von Rohstoffen, die zu Wertmetallen (Kathodenkupfer, Edelmetalle) umgearbeitet werden, sind eine Vollanalyse über das jeweilige Los, aber auch Angaben über jährliche zu erwartende Anfallmenge, Chargengröße etc. vorab zu übersenden.

Die Kontaktaufnahme bzw. Zusammenarbeit sollte gerade unter dem Gesichtspunkt einer optimierten Kreislaufwirtschaft sowie integrierten Abfallwirtschaft (Vermeiden-Vermindern/Verwerten/Entsorgen) mit Schwerpunkt Verwerten (Recycling) in jedem Fall so früh wie möglich beginnen, um so eine optimale Abstimmung mit der Hütte für die einzuschleusenden Sekundärrohstoffe (Schlämme, Konzentrate) durchführen zu können.

Bei Akzeptanz und Übernahme einer etwaigen Lieferung besteht Anspruch auf die Vergütung der Inhalte an Kupfer und Edelmetalle abzüglich der Kosten, die für die Umarbeitung (Hüttenlohn) anfallen. Dieser Anspruch bzw. die Höhe der Umarbeitungskosten sind jeweils vor Lieferung vertraglich zu fixieren.

Derzeit bewegen sich die Kosten für eine Umarbeitung (Hüttenlohn) in Abhängigkeit des Cu-Gehaltes (Edelmetallgehaltes) um 8 000 bis etwa 16 000 öS/t.
Hüttenlohn (derzeit): um 8 000 - ca. 16 000 öS/t.

Ein direktes Einschleusen von Galvanikschlämmen zur Verarbeitung und Raffination wurde bisher nicht durchgeführt.

Aus einer möglichen externen Wiederaufarbeitungsanlage für buntmetallhaltige Galvanikschlämme wären vor allem Cu- und Ni-haltige Sekundärrohstoffe z.B.

- als vorgetrocknete Kupfer- und Nickeloxide bzw. - hydroxide, -carbonate, -nitrate und -sulfate (Einsatz im Schachtofen) oder

- als metallisches Kupfer (im Anodenofen/Flamm-ofen) von Interesse.

Für einen Einsatz in der hydrometallurgischen Verabeitung und Raffination würden sich mit entsprechenden Spezifikationen (Cu-, HCl-Gehalt u.a.)

- Kupferchlorid-Lösungen eignen.

Längerfristige Übernahmebedingungen und eine gleichbleibende Zusammensetzung derartiger Rohstoffe wären aber eine wesentliche Voraussetzung für eine Kupfer-Raffination und Nickelsulfatgewinnung. Eine Edelmetallgewinnung fällt bei Galvanikschlämmen praktisch nicht an.

4.1.3.3 TREIBACHER Chemische Werke AG (TCW), Treibach-Althofen (A) /31/

Betriebsanlagen - Verfahren

Feuchte (Wasser-Gehalte in der Regel bis etwa 30 % tolerierbar) bzw. ölige Nickelrückstände werden thermisch in einem Drehrohrofen zu Nickeloxid verglüht, wobei das H2O entfernt wird und organische Anteile verbrennen. Übrig bleibt Nickeloxid, das zur Gänze in einem Reduktionsofen gemeinsam mit Eisen-Rückständen zu Ferronickel geschmolzen wird.

Trockene Nickel-Rückstände werden direkt dem Reduktionsofen zugeführt, das thermische und somit kostenintensivere "Vortrocknen" im Drehrohrofen wie für z.B. wasserhaltige, Ni-reiche Galvanikschlämme entfällt.

Das Ferronickel mit ca. 40 % Ni-Inhalt wird als hochwertiger Legierungsrohstoff an die Edelstahlindustrie verkauft. Derzeit beträgt die Jahresproduktion von Ferronickel etwa 12 000 jato. Dabei werden etwa 4 500 t Reinnickel verbraucht.

Weiters können andere NE-metallhaltige, trockene Rückstände wie z.B. Schrotte verarbeitet werden, die Wolfram, Molybdän, Vanadin oder Kobalt enthalten sowie metallische Chrom-Rückstände. So produzieren die TCW im Bereich der Ferrolegierungen noch Ferrowolfram, Ferromolybdän und Ferrovanadin.

Die TCW betreiben somit ein Wertstoff-Recycling aus wertstoffreichen Sekundärrohstoffen, wobei grundsätzlich ein großes Interesse an allen Ni-reichen Reststoffen besteht. So wurden bereits bisher, allerdings nur in geringeren Mengen mit Losgrößen von etwa 2 bis 10 t, Ni-haltige Galvanikschlämme in die bestehenden Prozesse eingeschleust.

4.1.3.3.1 Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung

Im Prinzip können außer Ni-Lösungen alle Ni-haltigen Rückstände, die schüttfähig sind und folgende Spezifikationen erfüllen (alle Angaben beziehen sich auf Trockensubstanz), bei TCW verarbeitet werden /31/ :

Tab. 9 Zusammensetzung - Richtwerte (TCW /31/)

- Ni:	mind.	5 %
- Pb:	max.	0,1 %
- As:	max.	0,1 %
- Cd:	max.	0,1 %
- Sb:	max.	0,1 %
- Sn:	max.	0,1 %
- Ag:	max.	0,1 %
- Bi:	max.	0,1 %
- Cr6+:	max.	0,1 %
- Cr3+:	max.	1 %
- Cl:	max.	0,1 %
- F:	max.	0,1 %
- Hg:	max.	0,1 %
- Zn:	max.	0,2 %
- S:	max.	1 %
- Cu:	max.	0,5 %
- Co:	max.	1/20 des Ni-Gehaltes

- CaO, SiO2 und Al2O3 kommen u.a. z.B. als Trägermaterial bei den Katalysatoren vor und sind daher auch in größeren Prozentsätzen, da sie Schlackenbildner sind, kein Problem. Natürlich spielen Fe-Gehalte prozeßbedingt ebenso keine Rolle, da im Reduktionsofen Eisen-Rückstände zum Verschmelzen dem Nickeloxid zugegeben werden.

- Cl: keine Toleranz möglich, da sehr hohe Qualitätsanforderungen für den hochwertigen Legierungsrohstoff Ferronickel bzw. für den daraus produzierten Edelstahl gefordert werden.

Anlieferung: Lkw, Bahn, ordnungsgemäß in Fässern oder dichten Big-Bags, um eine problemlose Lagerung der Gebinde vor Ort durchführen zu können.

Weiters ist zu berücksichtigen, daß z.B. Gehalte von S, Zn, aber insbesondere auch von Cr bis zu einem gewissen Anteil (etwa 1 %) im Rahmen des Gesamtprozesses beherrschbar sind, sodaß z.B. Ni-reiche, aber leicht Cr- und Zn-haltige Galvanikschlämme verarbeitet werden könnten.

Ebenso verhält sich dies mit Nickelverbindungen, die über ein externes Wiederaufarbeiten von Galvanikschlämmen produziert wür-

den und nicht völlig "frei" von Chrom anfallen.

Durch diese Verarbeitungsmöglichkeit bei den TCW könnte möglicherweise ein gewisser Beitrag zur Lösung des "Cr-Problems" bei der Aufarbeitung und Verwertung von meist Cr-haltigen Galvanikschlämmen geleistet werden, sodaß die externe Wiederaufarbeitung verfahrenstechnisch einfacher und damit auch kostengünstiger erfolgen könnte. Jedes angelieferte Los wird bemustert und analysiert (Vollanalyse). Das Los wird zur Verarbeitung nicht angenommen bzw. an den Lieferanten zurückgesandt, wenn obige Spezifikationen nicht erfüllt werden.

Konsistenz: stichfest agglomeriert, stückig, fest, nicht staubend.

Flüssigkeiten: nicht möglich

Anlieferung: Lkw, Bahn, Container, ordnungsgemäß in Fässern oder dichten Big-Bags, um eine problemlose Lagerung der Gebinde vor Ort durchführen zu können.

Jedes angelieferte Los wird bemustert und analysiert (Vollanalyse) und mit den Vorab-Informationen überprüft. Das Los wird zur Verarbeitung nicht angenommen bzw. an den Lieferanten zurückgesandt, wenn obige Spezifikationen nicht erfüllt werden.

Üblicherweise werden vor einer Lieferung repräsentative Muster (etwa 0,5 - 1 kg) mit einer Analyse zur hausinternen Überprüfung vorab geschickt, um vertragliche Vereinbarungen treffen zu können und um Fehlanlieferungen zu vermeiden.

Kosten: Für z.B. Ni-haltige Galvanikschlämme betragen dzt. die Entsorgungskosten oeS 4 750,-- pro Tonne, frachtfrei angeliefert. Dies bezieht sich üblicherweise auf Ni-Gehalte zwischen 5 % bis 15 %.

Bewertung: Nur Ni , wobei ab 15 % Ni-Gehalte üblicherweise gestaffelt in Abhängigkeit des Ni-Inhaltes und des Aufarbeitungsaufwandes pro kg Nickel etwa 10 % bis 50 % des aktuell notierten Ni-Preises (LME) als Erlös gutgeschrieben werden.

Recycling-Kapazitäten für Ni-haltige Galvanikschlämme:

Ni-Gehalte < 15 % : ca. 500 jato (mit Entsorgungskosten)
Ni-Gehalte > 15 % : ca. 1000 jato (mit möglichen Erlösen)

Grundsätzlich besteht für die TCW ein Interesse an Ni-haltigen Galvanikschlämmen, sowohl unter dem Gesichtspunkt der Entsorgung als auch des Wertstoff-Rezyklierens.

Ein größeres Interesse besteht allerdings an Ni-reicheren und sortenreineren Sekundärrohstoffen wie Nickel-Hydroxiden, -Karbonaten, -Nitraten und in beschränktem Umfang auch an Nickel-Sulfaten, die z.B. in einer externen Wiederaufarbeitungsanlage für buntmetallhaltige Galvanikschlämme produziert werden sollten.

Nach Möglichkeit sollte eine längerfristig vereinbarte Anlieferung in größeren Losen und mit gleichbleibender Qualität der Ni-haltigen Galvanikschlämme bzw. noch besser der Ni-reicheren und sortenreineren Zwischenprodukte wie Ni-Konzentrate nach einer

externen Wiederaufarbeitung erfolgen.

Denn die bisherige Erfahrung bei der Verarbeitung von Galvanikschlämmen hat gezeigt, daß die Voraussetzungen für eine direkte Rückgewinnung von Nickel aus den üblichen Galvanikschlämmen in der Regel nicht gegeben sind.

Dabei beginnen die Probleme für eine Bereitstellung von Sekundärrohstoffen, die den Anforderungen für das Sekundär-Recycling von Nickel in den TCW entsprechen würden, bereits an der Quelle in den Betrieben, weiters bei den Entsorgern sowie Sammlern. Diese Situation wird sich aber in absehbarer Zeit nicht ändern lassen.

So ist ein Anfall sortenreiner Ni-reicher Schlämme aufgrund der üblichen innerbetrieblichen Verfahrensabläufe, der Spültechnik und Abwasserbehandlungsschritte nicht die Regel bzw. wird durch logistische Randbedingungen weiter erschwert. Denn auch externe Entsorger mit Behandlungsanlagen (CPA) nehmen bisher ebenso wie Sammler noch viel zu wenig bzw. überhaupt nicht Rücksicht auf eine möglicherweise spätere externe Rezyklierung von Wertstoffen.

Dadurch kommt es fast immer zu einer Vermischung mit anderen Wertstoffströmen (Verfahrensablauf, Spültechnik, Abwasserbehandlung, Zwischenlagern, Sammeln, Transportieren u.a.), damit zu einer geringeren Ni-Konzentration, zum Einschleppen von Störfaktoren und zur Erhöhung von Verunreinigungen, zu Inhomogenitäten und inkonsistenten Zusammensetzungen. Selbst der Wassergehalt ist meist sehr groß.

4.1.3.4 "BERZELIUS" Metallhütten-GmbH, Duisburg (BRD) /23,28,32,44,46/

Ausgangslage

Die Metallgesellschaft (MG) AG (Frankfurt a.M., BRD) hat ihre Aktivitäten auf dem Sektor Aufarbeitung und Recycling von industriellen Reststoffen gebündelt und auf die B. U. S Berzelius Umwelt-Service AG (Frankfurt a.M., BRD) als federführende Gesellschaft übertragen.

Unter anderem hat sich die B.U.S Berzelius Umwelt-Service AG auf die Entsorgung industrieller Reststoffe aus integrierten Hüttenwerken der eisen- und stahlerzeugenden Industrie mit Schwerpunkt Rückgewinnung wertvoller Rohstoffe spezialisiert.

Diese Gesellschaft betreibt mit der B.U.S Metall GmbH (Düsseldorf, BRD /23/) u.a. die Aufarbeitung von z.B. hochzinkhaltigen Elektro-Ofen-Stäuben in den Wälzrohranlagen auf dem Gelände der "Berzelius" Metallhütten GmbH in Duisburg (BRD /32/). Die Verhüttung erfolgt ebenfalls vor Ort /32/.

Gemeinsam mit der MG-Tochtergesellschaft LURGI GmbH (Frankfurt a.M., BRD) wird für die Aufarbeitung der niedrig Zn/Pb-haltigen Hüttenwerksreststoffe die Entwicklung des ZWS-Verfahrens (nach dem Prinzip der zirkulierenden Wirbelschicht /4/) mit weiteren Hüttenwerken hin zur industriellen Demonstrationsanlage betrieben.

Alleine in Westeuropa fallen dzt. etwa 400 000 t Filterstäube in den Elektrostahlwerken an, mit Zink- und Bleigehalten bis zu max. etwa 40 %. Für derartig wertstoffreiche und zugleich problembehaftete Rückstände wie die Stahlwerkstäube, aber auch anderen Zn-haltigen Rückständen bietet sich die Rückgewinnung von z.B. Zink, aber auch von Blei und Kadmium an.

Die Abbildung 6 /23/ gibt einen Überblick über die Zusammensetzung von einigen industriellen Zn-, Pb-, Cu- und Cd-haltigen Rückständen wie z.B. von Zn-Aschen, Fällungsschlämmen, Verkokungsrückständen, Filterstäuben, Schlacken, Hüttenschutt etc.

In weiteren Aktivitäten beschäftigt sich die MG-Tochtergesellschaft B.U.S Projekt GmbH (Frankfurt a.M., BRD /28/) mit der problematischen Entsorgung von Galvanikschlämmen mit Schwerpunkt Rückgewinnung von Metallen.

Allerdings ist ein direktes Aufarbeiten von derzeit üblichen Galvanikschlämmen zur Rückgewinnung von Wertstoffen aufgrund ihrer sehr heterogenen Zusammensetzung, stark schwankender Metallkonzentrationen und zahlreicher weiterer Störfaktoren eher schwierig.

Außerdem ist wegen des verhältnismäßig geringeren Anfalls ein Einschleusen von Galvanikschlämmen in bestehende Produktionsprozesse der Nichteisen-Metallurgie an die Erfordernisse der entsprechenden Prozesse gebunden /28/.

Um den realen Gegebenheiten des Anfalls von Galvanikschlämmen Rechnung zu tragen, aber auch um effizienteste Maßnahmen direkt an der Quelle des Anfalls dieser Produkte einer "end of the pipe technology" initiieren zu können, werden zwei wesentliche Strategien verfolgt /28/.

Einerseits wird gemeinsam mit dem Zweckverband Sondermüllentsorgung Mittelfranken ZVSMM (BRD) in einem F+E-Projekt an der Umsetzung eines vorangegangenen F+E-Projektes zur externen Aufarbeitung von Galvanikschlämmen /s. auch 21, 50, 83, 84, 63, 168, 170, 171/ in den Technikumsmaßstab mitgewirkt. Dabei sollen Buntmetalle gewonnen bzw. Zwischenprodukte mit einer derartigen Qualität erhalten werden, die es ermöglichen, diese z.B. in bestehende Prozeßströme der NE-Metallurgie einschleusen zu können.

Andererseits wird versucht, durch Mitarbeit in einem Ausschuß des Deutschen Umweltbundesamtes Maßnahmen direkt bei den Verursachern zu bewirken wie z.B. zur Modifizierung der Produktionslinien und Spültechniken mit einer Separierung von Wertstoffströmen und Abwässern in einer entsprechenden Abwasserbehandlung, um metallhaltige Schlämme zu erhalten, die z.B. in bestehende Prozesse eingespeist werden können /28, 32, 41, 51, 84/.

Betriebsanlagen - Verfahren

Bei den "Berzelius" Metallhütten werden mehrere pyrometallurgische Prozesse in hauptsächlich drei Produktionslinien (Wälzrohr-, Sinter- und Brikettieranlagen) in Abhängigkeit der verschiedenen Ausgangsmaterialien (wie z.B. Zn-Aschen, Zn/Pb/Cd/Cu-Stäube, Schlämme, Konzentrate, Schlacken, sonstige Rückstände, s. Abb. 6) eingesetzt, um die Ausgangsmaterialien für die Verhüttung im Schachtofen zu liefern.

In den Wälzrohranlagen werden z. B. die Zn- und Pb-haltigen Filterstäube neben Schlacken und anderen Rückständen aufgearbeitet, d.h. die NE-Metalle wie z.B. Zink, Blei und Kadmium werden in Form des sogenannten Wälzoxids zurückgewonnen. Dieses Wälzoxid wird mit den Produkten aus den Sinter- und Brikettieranlagen vereint dem Schachtofen zugeführt und nach dem Imperial-Smelting-Prinzip in die Fraktionen von Rohzink und Rohblei gespalten.

Durch mehrere Verfahrensschritte erfolgt einerseits die Entkupferung der Rohblei-Fraktion zu Kathoden-Kupfer und die Blei-Raffination. Aus der Rohzink-Fraktion werden Hüttenrohzink sowie in der Feinzinkanlage Feinzink zurückgewonnen.

Eine Zinnhütte und Lötzinnanlage komplettieren neben einer Polypropylen-Compoundieranlage die Anlagen.

Nach einer Gasreinigung werden aus dem Röstgas der Sinteranlage hauptsächlich Schwefelsäure und Cd/Zn-Verbindungen in eigenen Anlagen zurückgewonnen.

Die restlichen Bestandteile werden durch Zugabe von Sand glasartig verschlackt. Dieses Schlackenprodukt weist eine inerte Konsistenz auf und kann als Drainage- und Baumaterial z.B. im Wege- und Straßenbau problemlos eingesetzt werden.

4.1.3.4.1 Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung

In den Stäuben der west-europäischen Stahlwerke finden sich durchschnittlich etwa 25 % Zink. Die Verarbeitungskosten werden im wesentlichen durch den Wert der in den Stäuben enthaltenen NE-Metalle (Zn, Pb, Cu, Sn) kompensiert (s. Abb. 6).

Ein Zn-Gehalt von etwa 16 % sollte nicht unterschritten werden. Ab etwa 16 % Zn-Gehalt ist dzt. eine Aufarbeitung wirtschaftlich möglich.

Grundsätzlich ist immer eine Einzelfallprüfung durch "Berzelius" erforderlich, Rahmenbedingungen werden dann von Fall zu Fall entsprechend genauer festgelegt.

Frühestmögliche Kontaktnahme wird empfohlen, um auf bestehende und optimierte Verfahren sowie Kapazitäten rückgreifen zu können. Zum Beispiel können durch einmal falsch installierte Produktionslinien bei den Betrieben ohne Rücksichtnahme auf eine nachfolgende Aufarbeitung und Wertstoffrückführung (Verfahrensablauf, Spültechnik, Abwasserbehandlung) vorhandene Aufarbeitungs- und Recycling-Kapazitäten in der NE-Metallurgie nicht oder nur mit weiteren aufwendigen Maßnahmen beim Verursacher in Anspruch genommen werden.

Gewisse Elemente-Kombinationen können mehr oder weniger störend auf die metallurgischen Prozesse wirken (Zn/Sn, Zn/Cr, Zn/Ni, Zn/P; Sn/Fe, Sn/Cu, Sn/Sb; Pb/Cu, wenn Cu-Anteil zu groß; Na und K auf die Schmelzpunkt(Smp)-Erniedrigung im Hochofenprozeß).

Andere Elemente wirken sich auf die Emissionspfade problematisch aus (As, Hg, Tl, Cd, Cr, Na, K. Cl, F, Cyanide u.a. ..auf Abgase, Abwasser, Neutralsalzfrachten, Eluierbarkeit verglaster inerter Schlackenrückstände, die einer Weitervendung zugeführt wird). Grundsätzlich ist die Einschleppung von Sulfat als Gips über die Neutralisation und Kalkfällung unerwünscht, ebenso das Einschleppen von Phosphaten und von Eisen. Alle in Wasser leicht lösliche Chloride und Sulfate sind unerwünscht.

Chrom, fallweise auch Kupfer sowie praktisch alle flüchtigen Kationen und Anionen werden als Störstoffe genannt /84/.

- Zn: mindestens 16 % (> 16 % derzeit wirtschaftlich)

Die Anwesenheit von Cr und Ni ist nur in geringeren Konzentrationen akzeptabel, sonst störend (z.B. Auswirkungen auf Emissionspfade, Eluierbarkeit des verglasten, wieder einsetzbaren Schlackeprodukts)

- Pb: wird neben Zn gewonnen
- Cu: wird neben Zn und Pb gewonnen
- Sn: wird neben Zn und Pb gewonnen, wobei die Anwesenheit Fe und/oder Cu ab gewissen Mengen stört

- Al, Fe, Ca, Mg, Si, Ba in gewissen Prozentsätzen können akzeptiert werden, da sie Schlackenbildner sind.

- H2O-Gehalt: Geringe Eigenfeuchte (<10%) kann prozeßabhängig akzeptiert werden.

In den NE-metallurgischen Prozessen der Metallhütten /84/, insbesondere der Metallgesellschaft AG (BRD /28/) können z.B. Zn/ Fe-Schlämme (Wälzrohrverfahren), Fe/Cr/Ni-Schlämme (Plasma-Schmelzverfahren) und Cu- sowie Ni-Schlämme (pyro- und hydrometallurgische Verfahren in verschiedenen Produktionslinien der NA) mit Zusammensetzungen, wie dies in den Fallbeispielen (s. Tab. 10, 11, 12 /28/) dargestellt wird, eingesetzt werden.

Diese Angaben (in Massenprozent bezogen auf TS /28/) beziehen sich auf einen geregelten Betrieb der Hütten. Die Abnahme muß jedoch von Fall zu Fall entschieden werden, da die Begleitelemente einen erheblichen Einfluß auf den Betrieb der Hütten haben können.

Tab. 10 ZINK-EISEN-SCHLAMM (WÄLZPROZESS) /28/
(Angaben in Massenprozent bezogen auf TS)

Zn	>	20	%				
Cr	<	0,3	%				
Ni	<	0,3	%				
Cu	<	0,3	%				
Na	<	0,75	%	bzw.	<	0,5 %	Na2O
K	<	0,60	%	bzw.	<	0,5 %	K2O
Ca	<	5	%				
Cl	<	1	%				
S	<	1	%				
F	<	0,1	%				

Störstoffe: Chrom und alle flüchtigen Kationen und Anionen /84/

Tab. 11: EISEN-CHROM-NICKEL-SCHLAMM /28/
(PLASMA-SCHMELZVERFAHREN)
(Angaben in Massenprozent bezogen auf TS)

Fe : Cr	=, <	5 : 1	d.h.	>	ca. 20 % Cr vom Metallinhalt
Fe : Ni	=, <	7 : 1	d.h.	>	ca. 15 % Ni vom Metallinhalt
Cu	<	0,3	%		
Zn	<	1,5	%		
Pb	<	0,5	%		
Na	<	0,75	%		
K	<	0,75	%		
Ca	<	5,0	%		
Cl	<	0,5	%		
S	<	1	%		

Störstoffe: Kupfer sowie flüchtige Kationen und Anionen /84/

Tab. 12: KUPFER-SCHLAMM /28/
(NA-Verfahren /41/)
(Angaben in Massenprozent bezogen auf TS)

Cu	>	20	%
Zn	offen		
Cr	<	1	%
Ni	<	2	%
Fe	offen		
Na	<	1	%
K	<	1	%
Ca	<	10	%
Cd	<	0,5	%
Cl	<	0,5	%
S	offen		

Störstoffe: Chrom und andere /84/

Anlieferung: stets lose, nicht staubend in kippfähigen Containern oder per Kipp-LKW. Zur Minimierung der Transportkosten sollten Losgrößen von LKW-Partien (etwa 24 t) zur Verladung kommen. Konzerneigene, spezialisierte Transportfirma würde zur Verfügung stehen.

Durch eine gezielte Aufarbeitung von industriellen Abfällen und Rückgewinnung von wertvollen Rohstoffen wie z.B. auch von Zink aus den derzeit immer noch problematisch aufzuarbeitenden Galvanik- und/oder Zinkschlämmen versucht die B.U.S Berzelius Umwelt-Service AG den industriellen Kreislauf zwischen Rohstoffgewinnung, Produktion, Verbrauch und Verwertung zur Entlastung der Umwelt, zur Schonung natürlicher Rohstoffreserven sowie zur Erzielung größerer Import-Unabhängigkeit zu schließen.

4.1.3.5 Elektrowerk Weisweiler GmbH (EWW) Werk Eschweiler-Aachen (BRD) /34/

Ausgangslage - Betriebsanlagen

Als Hersteller von Ferrochrom (FeCr) werden von den EWW insbesondere Cr-haltige Reststoffe verarbeitet.

Die Herstellung erfolgt im wesentlichen in zwei Prozeßschritten, der Verarbeitung von Chromerzen (Erze mit Chromtrioxid, Quarzit, Bauxit und Koks) zu der Vorlegierung Ferrosilikochrom und aus dieser Vorlegierung zum Ferrochrom.

Für den ersten Prozeßschritt zur Aufarbeitung der Rohstoffe werden ein 36 MVA Niederschachtofen (drehbar) und zur Herstellung von Ferrochrom aus dem Ferrosilikochrom ein 18 MVA Herdofen (dreh- und kippbar) eingesetzt.

4.1.3.5.1 Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung

In der folgenden Tabelle 13 /34/ sind die Anforderungen an Cr-haltige Reststoffe (Sekundär-Rohstoffe), die zumindest die Qualität der natürlichen Rohstoffe (Cr-Gehalt !) erreichen sollten, zusammengestellt.

In der Praxis fallen Galvanikschlämme zwar sehr häufig Cr-haltig an, allerdings meistens nicht mit derart hohen Cr-Gehalten (> 27%), wie sie von EWW gefordert werden. Weitere Anforderungskriterien der EWW werden allerdings erfüllt.

Außerdem könnte durch eine externe Wiederaufarbeitung sowohl die Cr-Gehalte im Sekundärrohstoff erhöht als auch weitere Anforderungen eingehalten werden. Über mögliche Toleranzen beim Cr-Gehalt müßte daher im konkreten Anlaßfall (z.B. anläßlich der Konzeptionierung einer externen Wiederaufarbeitungsanlage) mit den EWW erneut Kontakt aufgenommen werden.

Tab. 13: EWW-Anforderungen an Cr-haltige Reststoffe /34/

Cr	> 27 %
S	< 1 %
Cl, F, V, Cu, P	weitgehend frei
Na, K	< 2 %
Pb, Cd	stören
Fe	Cr/Fe > 2,8
Ni	stört nicht (keine Bewertung)
Mg, Ca, Al, Si	stören nicht
Org. Verbindungen	stören nicht

Anlieferung: nicht staubend, trocken, agglomeriert

4.1.3.6 Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH (GfE) Werk Nürnberg (BRD) /33/

Die GfE als Vanadium-Produzent ist nur an Einsatzstoffen interessiert, die Vanadium in relevanten Mengen enthalten.

Da Galvanikschlämme bzw. Reststoffe aus der Galvanotechnik etc. nach dzt. Kenntnisstand kein Vanadium enthalten, kommt die GfE für eine Verarbeitung nicht in Frage.

4.1.3.7 HÜTTENWERK KAYSER AG (HK) Lünen (BRD) /35/

Ausgangslage

Die Hüttenwerke KAYSER AG betreiben Anlagen zur Gewinnung von NE-Metallen und zählen mit einer Produktionskapazität von mehr als 100 000 t Elektrolytkupfer pro Jahr zur größten Kupfer-Recycling-

hütte Europas. Der Rohstoffeinsatz des Werkes beträgt jährlich etwa 185 000 t, davon 50 000 t im Schachtofenbereich.

Neben etwa 110 000 t Kupfer-Kathoden (Grade A) werden ca. 23 000 t Drahtbarren, Mischzinn (Zinn-Blei-Legierungen mit 35-45 % Zinn), techn. Zinkoxid, Kupfervitriol, Nickelvitriol, edelmetallhaltiger Anodenschlamm (Au, Ag, Pt, Pd und weitere Begleitelemente) und grobstückige Schlacken zur Verwertung im Bauwesen produziert.

Die Abwicklung des Einkaufs kupferhaltiger Recycling-Vorstoffe (Cu-haltige Schrotte, Rotguß u.a. mit etwa 75 % Cu, Stäube, Aschen, Krätzen, feine Rückstände mit etwa 30 % Cu, Cu-Raffiniermaterial, Blisterkupfer, Elektrolytkupferabfälle mit etwa 95 % Cu u.v.a.m.) erfolgt nach den allgemeinen und speziellen Regelungen für z.B. Abnahme - und Ausschlußkriterien, Kosten, Erlöse etc. der "Deutschen Hütten-Einkaufsusancen" (Metall-Verlag, Berlin, BRD).

Allerdings könnten u.U. in Abhängigkeit von Konsistenz (Wassergehalt) und Zusammensetzung (Cu-Gehalt, Gehalt an Sn und Edelmetallen, Zn- und Ni-Gehalte, Störparameter) Cu-haltige Galvanikschlämme, insbesondere aber Cu-reichere Sekundärrohstoffe nach einer externen Wiederaufarbeitung in noch festzulegenden Mengen mit längerfristiger Planung verarbeitet werden.

Betriebsanlagen - Verfahren

Im Bereich "Rohhütte" arbeiten 3 Schachtöfen, 2 Konverter und 2 Raffinationsöfen (Anodenöfen). Dazu kommen die Anlagen für die elektrolytische Endraffination (Elektrolyse), für die Bearbeitung und Formgebung (Gießbetriebe) sowie für die Produktion der Nebenprodukte (Edelmetalle, Mischzinn, Zinkoxid).

Unterschiedliche Materialien mit einem mittleren Cu-Inhalt von etwa 30 % werden in den Schachtöfen unter Zusatz von Koks reduzierend erschmolzen. Je nach Betriebsweise wird das erzeugte "Schwarzkupfer" (70 - 85 % Cu) entweder in den Konvertern mit Rotguß, Legierungsschrotte etc. (75 % Cu) oder direkt in den Anodenöfen gemeinsam mit Kupfer-Raffiniermaterialien, Blisterkupfer und das in den Konvertern erzeugte Rohkupfer (im Mittel ca. 95 % Cu) verarbeitet.

Das auf 99 % raffinierte Kupfer wird zu Anodenformen vergossen und in der Elektrolyse zu hochreinen Kathoden (Cu > 99,95 %) raffiniert. In der Elektrolyse fallen als verkaufsfähige Nebenprodukte edelmetallhaltiger Anodenschlamm (Au, Ag, Pd, Pt) sowie Kupfer- und Nickelvitriol an.

Die kupferreichen Schlacken aus den Konvertoren und den Anodenöfen werden in die Schachtöffen zurückgeführt. Die Schlacken aus den Schachtöfen werden z.T. als Granulat, z.T. als grobstückige Schlacke überwiegend im Bauwesen verwertet.

In der Mischzinn-Hütte können Filterstäube aus den Konvertern und bei nennenswerten Sn-Gehalten auch aus den Schachtöfen in 2 Herdöfen unter Zusatz von Kohle und Soda eingeschmolzen und zu Mischzinn und Zinkoxid verarbeitet werden.

In einer weiteren Produktionslinie wird ein kleinerer Teil der Kathodenproduktion gemeinsam mit blankem Draht und "sauberen" Kupferrecyclingmaterialien eingeschmolzen, nochmals raffiniert und zu Drahtbarren vergossen.

4.1.3.7.1 Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung

Für eine Akzeptanz von Cu-haltigen Einsatzstoffen (Cu-haltige Galvanikschlämme oder z.B. Cu-reichere Sekundärrohstoffe nach einer externen Wiederaufarbeitung) ist in erster Linie der Cu-Gehalt von Bedeutung.

- **Cu: mindestens 30 % (s. Schachtofen-Prozeß)**

In Sonderfällen, z.B. bei wirtschaftlich interessanten Beimengungen von Edelmetallen, evtl. auch von Zinn, könnten geringere Cu-Gehalte akzeptiert werden. Zink, Blei und Nickel werden nicht bewertet, allerdings gewonnen und können in gewissem Umfang vorliegen.

- As, Sb, Cd, Hg, Se, Te, Hal, S: stören, können nur in geringem Umfang akzeptiert werden. Höhere Gehalte an Sulfaten und Chloriden, wie dies z.B. bei Galvanikschlämmen anzutreffen ist, stören.

- Schlackenbildner wie Ca, Al, Si: können akzeptiert werden

- Organische Inhaltsstoffe können aus verfahrenstechnischer Sicht mitverarbeitet werden, stören aber, wenn emissionsseitige Probleme (s. TA Luft) zu erwarten sind.

- Wassergehalt: möglichst niedrig (Toleranz bis etwa 10 %)

- Konsistenz: nicht staubend, agglomeriert, stichfest z.B. im Falle von Galvanikschlämmen.

- Anlieferungsform: LKW, Bahn; Material muß wasserdicht verpackt und im Freien lagerfähig sein (Fässer, Big Bags).

4.1.3.8 HARZ-METALL GmbH (Metaleurop GmbH,Hannover) Werk Goslar (BRD) /36/

Die Sekundärbleihütte Oker der Harz-Metall GmbH (ehemals ein Hüttenwerk der Preussag AG, jetzt Metaleurop S.A., Paris) verarbeitet im wesentlichen verbrauchte Blei-Säure-Akkumulatoren jeglicher Bauart (Aufbereitungskapazität etwa 100 000 t/a).

Weiters können sehr viele bleihaltige Reststoffe, die bei der Verarbeitung von Blei, Bleilegierungen und Bleiverbindungen anfallen wie z.B. Altblei, Krätzen, Aschen, Stäube, Schlämme etc. verarbeitet werden (Kapazität insgesamt etwa 10 000 t/a). Die Raffinationskapazität beträgt ca. 80 000 t/a Handelsblei.

Der Mindestgehalt an Blei sollte über 60 % betragen. Vorstoffe

mit merklichen Anteilen Antimon und/oder Zinn können ebenfalls verarbeitet werden. Die Harz-Metall GmbH der Metaleurop betreibt somit ausschließlich ein Bleirecycling. Weltweit beträgt die Recyclingquote für Blei bereits > 51 % (1987) und liegt damit an der Spitze.

Damit scheiden z.B. Rückstände und Abfälle aus der Galvanik wie z.B. buntmetallhaltige Galvanikschlämme, Konzentrate, aber auch Sekundärrohstoffe aus einer externen Wiederaufarbeitung zu einer Verarbeitung aus. Denn die bisher im Firmenbereich der Preussag AG befindliche Zink-Sekundärhütte, die Zn-haltige Rückstände bzw. Vorstoffe überwiegend aus Sekundärvorstoffen zu Hütten- und Umschmelzzink (Zn-Recycling) aufarbeiten konnte, wurde ausgesiedelt und wird unter einer geänderten Eigentümerstruktur (Harzer Zink GmbH, HZO-Herlingerode) weiterbetrieben. - Eine Schließung der Zink-Sekundärhütte, wie dies Ende der 80iger Jahre befürchtet wurde, konnte dadurch verhindert werden.

4.1.3.9 Harzer Zink GmbH (HZO-Herlingerode) Goslar (BRD) /37/

Ausgangslage

Die bisher zur Preussag AG Metall gehörende Zink-Sekundärhütte wird von der Harzer Zink GmbH (HZO-Herlingerode, Hauptgesellschafter Metaleurop GmbH, Hannover) am gleichgebliebenen Standort (Herlingerode), nach gleichen Verfahren (New-Jersey-Prozeß) und mit denselben Betriebsanlagen zur Zinkgewinnung weitergeführt.

Allerdings werden nur noch Sekundär-Zink (Hüttenzink, Zinkoxid, Zinkstaub) aus oxidischen und metallischen industriellen Zwischenprodukten, Sekundär-Rohstoffen und sonstigen Vorstoffen wie z.B. Altzinkblechen, Aschen, Legierungskrätzen, Flugstäube und Schlämme produziert.

Die Zink-Sekundärhütte ist als thermische Hütte in der Lage, Produktionsabfälle und metallhaltige Reststoffe vielfältiger chemischer und physikalischer Beschaffenheit zu verarbeiten, die mit anderen metallurgischen Verfahren nicht verarbeitet werden können.

Dementsprechend wurden Schwerpunkte für die Zinkgewinnung speziell auf diese Reststoffeverwertung (Zink-Recycling) von z.B. Aschen und Krätzen aus Verzinkereien und Gießereien, Flugstäube aus der Eisen-und Stahlindustrie, Schlämme aus der Abwasserbehandlung u.a.) im Sinne einer ökologisch und ökonomisch sinnvollen Entsorgung ausgerichtet.

Die Sekundärrohstoffe werden von der Metaleurop-Handel (Hannover, BRD) für die Harzer Zink eingekauft.

Betriebsanlagen - Verfahren

Das Zink wird in stehenden Muffeln nach dem New-Jersey-Prozeß gewonnen. Dabei werden die Einsatzstoffe staubfein zerkleinert

und mit staubfeiner Kohle vermischt, verkokt (bei ca. 800 °C) und brikettiert.

Die rotglühenden Briketts werden aus den Verkokern abgezogen und mit unreinen metallischen Zink-Recyclingmaterialien in den stehenden New-Yersey-Retorten bis auf ca. 1 320 °C erhitzt. Dabei wird das Zinkoxid in den Briketts durch Kohlenstoff und Kohlenmonoxid zu metallischem, noch dampfförmigen Zink reduziert. Dieses wird in Sprühkondensatoren kondensiert und Hüttenzink hergestellt.

Die Herstellung von Zinkoxid erfolgt ebenfalls nach dem New-Yersey-Verfahren. Desweiteren wird noch Zinkstaub durch Kondensation des Zinkdampfes produziert. Metallhaltige, nicht verkaufsfähige Produkte entstehen nicht.

Die Kapazität für oxidische Vorstoffe mit durchschnittlich 55 % Zn-Gehalt beträgt ca. 26 000 t/a, mit durchschnittlich 90 % Zn-Gehalt etwa 7 000 t/a.

4.1.3.9.1 Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung

Für die Zink-Sekundärhütte ist in erster Linie der Zink-Gehalt in Abhängigkeit der Ausgangsmaterialien (Metallische und oxidische Sekundärrohstoffe, Rückstände aus der Galvanotechnik etc.) von Bedeutung.

- Altzinkbleche: Preis je nach Marktlage

- Metallische Sekundärrohstoffe:

Zn	<60 %	etwa	300 DM/t	Bezahlung (Erlös)
Zn	80 %	etwa	650 DM/t	Bezahlung (Erlös)

Der Al-Gehalt darf 10 % nicht überschreiten.

- Oxidische Sekundärrohstoffe:

Zn	mind.	40 %	ohne Bezahlung (dzt. Zinkpreis) (max. 10 % Al_2O_3)	
Zn	bei	90 %	etwa 400 DM/t	Bezahlung (Erlös)

Preise sind im Einzelfall unter Berücksichtigung der Marktsituation auszuhandeln.

- **Rückstände aus der Galvanotechnik (Schlämme):**

Zn	mind. 20 %	etwa 300 DM/t	Zuzahlung (Kosten)

bei einem Zinkpreis von DM 1 800/t.

Je größer der Zink-Gehalt und je geringer der Wassergehalt, umso eher wäre ein kostenneutraler bzw. wirtschaftlicher Einsatz möglich.

Daher wäre eine externe Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen zur Produktion Zn-reicherer Sekundärrohstoffe mit einem für die Zink-Sekundärhütte passenden Anforderungsprofil wünschenswert.

Folgende Gehalte dürfen in den Sekundärrohstoffen nicht überschritten werden (Ausschluß-Kriterien):

- As, Co, Cr, Hg, Mg, Ni, P: dürfen nur im ppm-Bereich enthalten sein. Chromate und Cyanide sind nicht zulässig.

- Cl	max.	1 %	
- S	max.	10 %	(in Form schwerlöslicher Sulfate)
- Pb	max.	5 %	
- Cd	max.	0,01 %	

Für begrenzte Mengen besteht die Möglichkeit, höhere Gehalte zu tolerieren; dies ist von Fall zu Fall zu klären. Dies gilt ebenso für die mögliche Akzeptanz weiterer Elemente mit entsprechenden Konzentrationen (z.B. Cu, Na, K; z.B. Schlackenbildner wie Al, Ca, Si, Fe).

- Wassergehalt: Eigenfeuchte gewünscht, für Oxide und Krätzen möglichst 5 % Feuchte, für Schlämme etwa 30 %.

Für eine begrenzte Menge kann der Feuchtigkeitsgehalt bis zu 75 % betragen (je nach Kapazitätsauslastung, derzeit ausgelastet). Aber: höhere Wassergehalte reduzieren drastisch die Wirtschaftlichkeit bzw. verursachen Kosten für die Verarbeitung.

- Konsistenz: stückig, nicht staubend, agglomeriert, stichfest

Die Korngröße der Oxide darf 80 mm, die der metallischen Sekundärrohstoffe 300 mm nicht überschreiten. Oberschlacken und Legierungskrätzen können zerkleinert werden (100 DM/t).

- Anlieferung: in geschlossenen Kipp-Containern.

4.1.3.10 HTA GmbH /38/

Die Handels-, Transport- und Abfallbeseitigungs GmbH HTA ist selbst kein Verarbeiter, sondern Partner für Verwerter und Entsorger. Die HTA sammelt für diese Partner ökonomische Losgrößen, aber auch nach gewissen Wertstoffinhalten (Cu, Ni, Zn u.a.) separierte Lose.

Noch keine weiteren Unterlagen eingetroffen, konnte nicht weiter

bearbeitet werden.

4.1.3.11 SIEGFRIED JACOB METALLWERKE (SJM) Ennepetal (BRD) /39, 48/

Ausgangslage

Seit 1953 entwickelten sich die Siegfried Jakob Metallwerke (SJM, BRD) zu einem Spezialisten sowohl bei der pyrometallurgischen als auch hydrometallurgischen Aufarbeitung löslicher, metallhaltiger Abfälle und Rückstände mit dem Ziel der Rückgewinnung von Metallen mittels mechanischer, physikalischer, chemischer und elektrochemischer Verfahren.

Derzeit werden NE-Metalle, legierte Stähle, Superlegierungen und Edelmetalle in Form von Abfällen und Rückständen, als Flüssigkeiten, Schlämme, Stäube und Feststoffe bis hin zu Stücken mit Gewichten bis zu 30 t aufgenommen.

Aufgearbeitet werden praktisch alle Reststoffe (fest sowie flüssig) aus der Galvanotechnik, insbesondere verbrauchte Galvanobäder (Cu-, Ni-, Zn- und Sn-haltig), Beizlösungen aus der Produktion von Kupfer- und Messingblechen, saure Ätzlösungen aus der Leiterplattenherstellung, Eluate aus der Glasherstellung sowie ausgefällte Metalle aus den verschiedensten Prozessen (z.B. buntmetallhaltige Galvanikschlämme) und metallhaltige Zwischenprodukte, aber auch metallhaltige Filterstäube.

Für die Aufarbeitung von z.B. Chemisch-Nickel-Bädern wurde gemäß der Firmenphilosophie ein Totalrecycling entwickelt, das sowohl die Rückgewinnung der Metalle aus den Bädern vorsieht, als auch eine Wiederverwertung der Badinhaltsstoffe /48/. Als nächstes Entwicklungsziel wird die Aufarbeitung von Chemisch-Kupfer angestrebt.

Neben der Metallrückgewinnung werden z.B. verschiedene Produkte hergestellt, die z.B. Verwendung finden als Vorstoffe für den pyrometallurgischen Schmelzbetrieb, als Vorprodukte für Batterien, aber auch als DIN-gerechte und dem Dt. Arzneimittelgesetz entsprechende Produkte für die Lebensmittelindustrie bis hin zur Pharmazie.

Vergleichbare Betriebe gibt es weder in der BRD, noch in den U.S.A. noch in den Nachbarländern zur BRD oder in der UDSSR, Ansätze finden sich z.T. in Frankreich.

Betriebsanlagen - Verfahren

Der Verfahrensablauf mit den Aufarbeitungs- und Trennmethoden bis hin zur Raffination wird gestaffelt und getrennt durchgeführt. Für die pyrometallurgische Verfahrensstrecke stehen Reduktions- und Umschmelzöfen zur Verfügung, für die Hydrometallurgie z.B. zur Aufarbeitung von Galvanikschlämmen Betriebsanlagen mit Löse- und Fällungsreaktoren, Autoklaven für thermische Behandlungen sowie sämtliche Einrichtungen betreffend der selektiven Solventextraxtion.

Sämtliche Reaktoren und Einrichtungen der Solventextraktion sind Entwicklungen der Fa. Jacob. Eine weitergehende Beschreibung der Betriebsanlagen kann daher nicht erfolgen.

Die Raffination des Kupfers erfolgt elektrochemisch in entsprechenden Elektrolyse-Einrichtungen, die Raffination der übrigen Elemente durch entsprechende SX-Chemikalien. Für sämtliche mechanische, physikalische und chemische Aufarbeitungs- und Trennvorgänge stehen z.T. konventionelle, aber auch firmeneigene Technologien zur Verfügung.

Die Fa. Jacob (SJM) ist Aufarbeiter für wiederverwertbares Wirtschaftsgut und betreibt keine Entgiftungsanlage.

4.1.3.11.1 Allg. Voraussetzungen an Einsatzstoffe - Bewertung

Sekundär-Rohstoffe und andere buntmetallhaltige Wertstoffe, die überwiegend pyrometallurgisch verarbeitet werden, können prinzipiell angenommen und verarbeitet werden.

Reststoffe aus der Galvanotechnik (z.B. Schlämme, Lösungen wie Bäder, Beizen, Ätzlösungen u.a.) können insbesondere im Hinblick auf die Elemente Cu, Ni, Zn, Sn und Co (auch Edelmetalle) im Bereich der Hydrometallurgie verarbeitet werden.

In jedem Fall aber gilt, daß eine endgültige Annahme der Materialien und die Festlegung der Konditionen erst nach vorhergehender Kontaktnahme, Beprobung und umfassender Analytik erfolgt.

Entsprechend der Verfahrenswahl pyro- oder hydrometallurgisch gibt es ein charakteristisches Anforderungssprofil für die Einsatzstoffe.

A: ad Hydrometallurgie

z.B. Verarbeitung von Galvanikschlämmen und flüssigen Abfällen aus der Galvanotechnik:

a: Beispiel Galvanikschlämme:

- Summe der Metallgehalte (Schlamm): mind. 5 %
- Schlamm-Konsistenz: stichfest, ohne Verunreinigungen (Müll)
- Säurelöslichkeit: beim Kontakt mit Säuren darf HCN, H2S und H2 nicht in nennenswerten Mengen freigesetzt werden.
- Cyanid: in höheren Konzentrationen nicht akzeptiert
- Sulfid: " " " " "
- unedle Metalle: höhere Anteile nicht akzeptiert.
- Al, As, Cd, Cr, Fe: in höheren Konzentrationen nicht akzeptiert (z.B. H2-Bildungs-, Fällungs-, Trenn-, Emissionsprobleme).

- CSB-Wert: hoher CSB-Wert führt zur Ablehnung, org. Bestandteile müssen naß oxidiert werden, wird unwirtschaftlich.

b: Beispiel Lösungen:

Mindestmetallgehalte (Lösungen): 20 g/l

Verarbeitet werden saure und alkalische (cyanidfreie !) Metallsalzlösungen von Cu, Ni, Zn, Co sowie Chemisch-Nickel (mit Einzelapplikation für Chemisch-Nickel).

- Separation nach Anionen: wäre erwünscht
- hohe Ammoniumgehalte, Komplexbildner: werden nicht akzeptiert
- unedle Metalle: höhere Anteile werden nicht akzeptiert
- Al, As, Cd, Cr, Fe u.a.: in höheren Konz. nicht akzeptiert

B: ad Pyrometallurgie:

- Halogene: Grenzwerte u.a. abhängig von den Metallinhalten und von der Eluierbarkeit der Anionen
- Lagerfähigkeit - Handhabbarkeit: Kriterien sind Selbstentzündlichkeit, Wasserlöslichkeit, Geruch. Nichtmetallische Verunreinigungen müssen mittels Sicherheitsdatenblätter charakterisiert werden.
- P neben Ni und ähnliche Elementkombinationen: kann Ausschlußkriterium sein; Entscheidung nach Einzelfallanalyse.
- Totalausschluß: für Materialien, die nach Gefahrstoffverordnung von Wiederverwertern nicht verarbeitet werden können.

Für alle Materialien gilt:

- Transport: entsprechend GVST, verantwortlich ist der Lieferant bzw. der Erzeuger; die Form der Anlieferung erfolgt nach Rücksprache, z.B. in transportsicheren Kleingebinden, bis 3 t in Containern oder Gitterboxen, ab 3 t in Kippmulden bzw. Tankwagen.

Alle Materialien werden nur nach Vorabbeprobung und nach entsprechender Analyse angenommen.

C: Kosten - Erlöse:

- Pyrometallurgisch einsetzbare Materialien:
  Vergütung nach Einzelanalysen (Bewertung, LME-Notierung, Parameter für Abzüge).
- Galvanik-Schlämme und Lösungen:
  Verarbeitungskosten dzt. im Rahmen "kostenneutral bis DM 300,00 per Tonne".

Alle Analysenkosten trägt die Fa. Jacob. Alle Anlieferungen sind franko Ennepetal. - Gutschriften für Metallinhaltsstoffe sind nur bei Lieferungen von Losen mit hoher Qualität und regelmäßigem, längerfristigem Anfall möglich.

Ni, Cu, Sn, Zn und Co in Form ihrer Salze oder Konzentrate sind besonders erwünscht. Cu wird als Elektrolytkupfer (Kathodenkupfer), Ni als mineralsaure Lösung mit unterschiedlichen Anionen (Sulfat, Nitrat, Chlorid) in DAB-Qualität, Co und Zn als Salzlösung oder Karbonat gewonnen. Co wird bis zur Oxidform als Vorprodukt für Pigmente verarbeitet, Sn fällt als halogenfreies Vorprodukt für eine thermische Weiterverarbeitung in der Pyrometallurgie an.

Daher besteht grundsätzliches Interesse an Sekundärrohstoffen, die entsprechend konzentrierter, reiner und metallspezifischer sind wie z.B. hergestellt durch eine externe Wiederaufarbeitung von buntmetallhaltigen Galvanikschlämmen (s. z.B. ÖFZS-Konzept).

4.1.3.12 MR-Metallrecycling GmbH /40, 47/

Ausgangslage - Betriebsanlagen - Verfahren

Nach einer mehrjährigen Erprobungsphase mit einer Pilotanlage arbeitet die MR-Metallrecycling seit 1989 mit einem schon weiter entwickelten Verfahrensmix und einer neu konstruierten Anlage im Großversuch, die mit erheblichen Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie errichtet wurde.

Das Ziel ist die Aufarbeitung, Aufbereitung, Entsorgung und Rückgewinnung von Metallen und chemischen Stoffen aus metallhaltigen Ätz- und Waschlösungen (sauer und alkalisch) der Elektronik-, Galvano- und Eloxalindustrie; aus metallhaltigen Schlämmen der Eloxal-, Galvano-, Chemie- und Elektronikindustrie; metallhaltigen Schlämmen auch mit Erdreich und anderen Stoffen gemischt; metallhaltig kontaminiertem Erdreich etc. von Altlasten- und stillgelegten Produktionsstandorten; aus metallkaschierten Duroplasten und anderen Kunststoffen der Elektonikindustrie; aus metallkaschierten Kunststoffen und Alutuben der Pharma- und Lebensmittelverpackungsindustrien; aus Computer-, Radio- und Fernsehschrott sowie aus Gerätebatterien jeglicher Art.

Zur Aufarbeitung und Trennung werden u.a. Verfahren und Prozesse der Hydrometallurgie wie die selektive Solvent-Extraktion und zur Raffination bzw. Entmetallisierung Elektrolyseschritte mittels Mehrpotentiale-Elektrolytbad (Zellen in Kaskadenanordnung) eingesetzt.

Die apparativen Anlagen (Schlamm- und Waschflüssigkeits-Eingabevorrichtung; langgestreckter, rotierender Lösereaktor, waschmaschinenähnlich; Transportschnecke, Filter, Bandpresse, Stoff-Austrittseinrichtungen) sind derart entwickelt worden, daß mit gewissen Adaptionen praktisch der Großteil der Stoffe einer Aufarbeitung zugeführt werden kann, wobei je nach Eingangsstoff die Weiterverarbeitung bis hin zur Rückgewinnung (Al, Pb, Hg, Ti, Cu, Zn, Sn, Ge, Co, Ni, Cr, Ta, Ag, Au, Pt) erfolgen sollte.

Unter Berücksichtigung einer besonderen Emissionsminimierung wurde ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Aufarbeitung metallbelasteter Abfallstoffe geschaffen, so daß die Metalle als Rohstoffe zurückgewonnen werden, aber auch die Abfallstoffe selbst (z.B. Klär-, Galvanikschlämme etc.) in eine ungefährlichere Form gebracht werden sollten.

Da derzeit keine weiteren Informationen (Anforderungsprofil, Mindestmetallgehalte, Störfaktoren, Abnahme- und Ausschlußkriterien, Anforderungen an Reststoffe, Kosten, Erlöse u.a.) im Detail vorliegen, muß auf eine weitere Betrachtung an dieser Stelle verzichtet werden.

4.1.3.13 Norddeutsche Affinerie AG (NA) Hamburg (BRD) /41, 84/

Ausgangslage

Die NA hat sich seit ihrer Gründung im Jahre 1866 zu einer der größten Roh- und Sekundär-Rohstoffhütten Europas entwickelt. Derzeit werden neben zahlreichen anderen Produkten etwa 290 000 t Kathodenkupfer (Reinheitsgrad > 99,99 %, NA-ES) produziert.

Die NA erzeugt heute etwa 70 % der BRD-Produktion von raffiniertem Kupfer, etwa 15 % der BRD-Bleiproduktion, etwa 15 % der BRD-Schwefelsäureproduktion, etwa 10 % der Weltproduktion von Metallpulvern und etwa 9 % der Weltproduktion von Selen.

Die Rohstoffe (Erze, angereicherte Erze mit 20 bis 45 % Cu als Kupferkonzentrate, Sekundär-Rohstoffe) kommen aus Ländern aller Kontinente, da die NA als Lohnhütte über keine eigenen Erzgruben verfügt.

Über den Metallinhalt werden die Rohstoffe von der NA abzüglich der Kosten für Verhüttung und Scheidung (Affination) und Reinigung (Raffination) bezahlt. Als Lohnauftrag können die von einem Kunden zur Verfügung gestellten Rohstoffe zu Metall verarbeitet werden.

Als eine der modernsten Kupferhütten der Welt produziert die NA neben dem Kathodenkupfer, Strangguß-Formaten und Gießwalzdraht aus Elektrolytkupfer, auch Hüttenweichblei, -feinblei, Kupfer-, Blei- und Zinnpulver , Edelmetalle (Au, Ag, Pt, Pd), Metalloxide, div. Metallverbindungen, Metalle wie Selen, Wismut, Mischzinn, Nickelsulfat für die Galvanotechnik, Schwefelsäure, Pflanzenschutz- und Düngemittel, Baustoffe für Wasser-, Gleis- und Strassenbau (Steine, Schotter, Splitt etc.) und mineralisches Strahlmittel eine Vielzahl von Produkten.

Dementsprechend groß ist die Vielfalt von pyro- und hydrometallurgischen Technologien mit einem entsprechend hohen Standard (Einführung des Schwebeschmelzofen-Prozesses, emissionsarmer Flammen-Zyklonschmelzprozeß CYCLOMELT, abgasarme Anlage zur Kupferanoden-Herstellung CONTIMELT usw.) sowie weiterer Raffinations- und Produktionsanlagen.

Auch werden kupfer- und zinnhaltige Altmetalle neben Sekundärrohstoffen und eigenen wie fremden Produktionsrückständen (z.B. Aschen, Flugstäube, Schlacken, Krätzen, Schlämme) zur Weiterverarbeitung in den Schachtöfen eingesetzt. Der Recycling-Anteil an der Gesamtproduktion liegt heute schon zwischen 25 bis 40 %.

NE-metallhaltige Schlämme wurden bei der NA bisher in den Schachtöfen verarbeitet. Diese werden jedoch in absehbarer Zeit stillgelegt. Künftig wird für die metallurgischen Arbeiten ein Elektroofen zur Verfügung stehen.

Präzise Aussagen zu den Abahme- und Auschlußkriterien sowie zu Verarbeitungskosten können daher erst nach der Einfahrphase dieses E-Ofens gemacht werden.

Kupferschlämme werden nach einer Trocknungsstufe im Elektroofen im Rahmen der Kupferarbeit unter reduzierenden Bedingungen umgeschmolzen und das Kupfer als Schwarzkupfer oder Kupferstein ausgebracht. Nach Verblasen dieser Materialien im Konverter zu Blisterkupfer erfolgt die pyrometallurgische Raffination in einer Anodenofenanlage, deren Endprodukt die Kupferanode ist. Im Anschluß daran erfolgt eine elektrolytische Raffination des Anodenkupfers zum Endprodukt, dem Kathodenkupfer (Marke "NA-ES", registriert bei LME und COMEX).

Als Nebenprodukte fallen Nickelsulfat und Anodenschlamm an. Dieser Anodenschlamm enthält neben Blei, Kupfer und Selen vor allem Gold, Silber, Platin und Palladium, die in zahlreichen Verfahrensschritten gewonnen werden.

Für die Strategien zu einer Verwertung von buntmetallhaltigen Galvanikschlämmen (s. auch /84/) bzw. Sekundärrohstoffen aus einer externen Wiederaufarbeitung wird vor allem für das Anforderungsprofil von Kupfer-Schlämmen auf die tabellarisch erfaßte Zusammensetzung im Kap. 4. 1. 3. 4 ("Berzelius" Metallhütten-GmbH /32/) seitens der B.U.S. Berzelius Umwelt-Service AG bzw. B.U.S Projekt GmbH /28/ verwiesen.

Bewertet werden die Wertstoffe Cu, Edelmetalle und fallweise Pb.

Grundsätzlich besteht ein Interesse an buntmetallhaltigen Schlämmen bzw. Sekundär-Rohstoffen, die dem Anforderungsprofil der metallurgischen NA-Prozesse entsprechen würden, z.B. nach einer externen Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen. Denn die derzeit anfallende "Qualität" ist aus der Sicht der Hüttenbetriebe für eine metallurgische Verarbeitung meist nicht ausreichend.

So wird derzeit mit Vertretern der Hütten und Umschmelzwerke sowie dem Verband der Deutschen Galvanikindustrie unter Beteiligung von Bundesstellen (UBA Berlin u.a. /84/) ein Konzept zur Entsorgung der Galvanikschlämme erarbeitet.

4.1.3.14 Sachtleben Bergbau GmbH & CO Lennestedt (BRD) /42/

Als Unternehmen der Grundstoffindustrie produziert die Sachtleben Bergbau GmbH & CO Blei-, Zink- und Pyritkonzentrate aus dem Erz der Lagerstätte Meggen (BRD).

Eine Übernahme von buntmetallhaltigen Galvanikschlämmen oder von Sekundärrohstoffen zur Weiterverarbeitung in diesem Betrieb ist nicht möglich.

3.1.3.15 Hermann C. Starck Berlin GmbH & Co KG (HCST) Werk Goslar (BRD) /43/

Die Firma HCST gehört mit seinen zwei Produktionsstätten in Goslar/Harz (Naßchemie) und Laufenburg/Baden (elektrometallurgische Prozesse) weltweit zu den bedeutendsten Herstellern der hochschmelzenden Metalle Wolfram, Molybdän, Tantal, Niob, Rhenium und Bor sowie deren Verbindungen.

Diese sogenannten Refraktär-Metalle werden meist in Pulverform, als Karbide/Oxide hergestellt. Darunter sind vor allem folgende Elementenpaare zu verstehen: Wolfram/Molybdän, Niob/Tantal, Kobalt/Nickel. Die Naßchemie (Hydrometallurgie) ist insbesondere auf die Trennung dieser "Zwillingspaare" mittels Solvent-Extraktion in SX-Anlagen mit Hilfe von selektiven organischen Löse- und Trennmitteln spezialisiert.

Neben dem Einsatz der Rohstoffe (Erzkonzentrate) aus allen Teilen der Welt spielt natürlich der Einsatz von z.B. Sekundärrohstoffen, Recyclingmaterialien, Schrotten etc. eine große Rolle. Daher lassen sich Wertstoffe, die größere Anteile der oben genannten Refraktär-Metalle, z.B. aus dem Bereich der Galvanotechnik möglicherweise Ni-haltige Konzentrate (fest, besser flüssig), in die Produktion aufnehmen.

Allerdings müssen sowohl größere Wertstoffgehalte vorliegen als auch strengere Reinheitskriterien erfüllt werden, die üblicherweise von den meisten Abfällen (flüssig/fest) aus dem Bereich der Galvanotechnik nicht erreicht werden. So stören metallische Verunreinigungen von z.B. Zn und Pb, von Fe, Cr und V, aber auch von Cu.

Es ist daher eher unwahrscheinlich, daß in die Produktion der HCST die sehr inhomogenen, wertstoffarmen und verunreinigten Abfälle aus dem Bereich der Galvanotechnik (praktisch kämen nur Ni-haltige Vorstoffe in Frage) eingeschleust werden könnten.

4.1.4 Auswertung - Schlußfolgerungen

Bei praktisch allen angefragten NE-Hütten, NE-Umschmelzwerken und sonstigen NE-Betrieben mit bestehenden Prozessen der Nichteisen-(NE)-Metallurgie (pyro- und hydrometallurgisch, physikalisch, chemisch und elektrochemisch) besteht eine grundsätzliche Bereit-

schaft, im Rahmen einer integrierten Abfall- und Recyclingswirtschaft ihren möglichen Beitrag zur Rückführung von Nichteisen-Metallen wie z.B. insbesondere von Kupfer, Nickel, Zink, (Zinn) und nur eingeschränkt Chrom aus buntmetallhaltigen Galvanikschlämmen zu leisten.

Die bisherigen Erfahrungen haben aber gezeigt, daß in der Praxis die buntmetallhaltigen Galvanikschlämme nur in einigen wenigen Fällen und auch nur dann annähernd die Anforderungskriterien seitens der bestehenden Produktionsprozesse der NE-Metallurgie erreichen.

Dies wird sich auch mittel- bis längerfristig nicht ändern, daher ist man seit kurzem in der BRD bemüht, durch Initiativen sowohl innerbetriebliche Maßnahmen im Zusammenwirken mit den Verursachern (Kreislaufführung, Teilstromführung bei Bädern, Spültechnik, Cr- und Wertstoff-Separierung, innerbetriebliches Recycling, Abwasser-, CP-behandlung u.a.m) mitzugestalten als auch dafür zu sorgen, daß die noch über längere Zeiträume in der bisher üblichen Zusammensetzung anfallenden Galvanikschlämme einer externen Wiederaufarbeitung (ZVSMM-Konzept /21/) zugeführt werden, um Buntmetalle in dieser Anlage zu gewinnen bzw. Sekundär-Rohstoffe (Zwischen- bzw. Vorprodukte) mit einer derart maßgeschneiderten Qualität zu erzeugen, daß diese in die bestehenden Prozeßströme der NE-Metallurgie eingeschleust werden können /28, 32, 41, 84/.

Alle wesentlichen Anforderungen (Wertstoff-, Wassergehalt, Abnahme- bzw. Ausschlußkriterien, Störelemente und Störverbindungen) für eine mögliche Verarbeitung von buntmetallhaltigen Galvanikschlämmen bzw. von Sekundärrohstoffen aus einer externen Wiederaufarbeitung zur Wertstoffrezyklierung insbesondere von Cu, Ni und Zn (Cr) sind in der Tab. 17 komprimiert zusammengefaßt.

Soferne die Wertstoffgehalte groß genug (> 5 %, meist um 20 bis 40 %) und die Wassergehalte entsprechend kleiner sind (um 10 bis 30 %, erzielbar durch zusätzliche Maßnahmen nach dem Abpressen, da die konventionellen Filterpressen-Systeme eine Limitierung darstellen), die Anzahl der Wertstoffe in den Schlämmen so gering wie möglich bzw. die Kombination von Metallen wertstoff- und prozeßabhängig tolerierbar ist (z.B. optimiert bei "Mono"-Schlämmen, Metallkombinationen wie z.B. Fe/Zn-, Fe/Cr/NI- und Cu-Schlämmen), Störfaktoren und Verunreinigungen für die metallurgischen Prozesse, Produkte und insbesondere für die Emissionspfade (Aschen, Schlacken, Abluft, Abwasser) nicht bzw. nur in einem tolerierbaren Ausmaß vorhanden sind (wie z.B. Sulfat, Cyanid, Halogene, P, Org. Verbindungen, Alkali, As, Cd, Hg, Be, Tl, Cr, Fe u.a.), lassen sich buntmetallhaltige Galvanikschlämme in die NE-Metallurgie einschleusen und Wertstoffe rückgewinnen.

Grundsätzlich gelten Chrom und fallweise auch Kupfer sowie flüchtige Kationen und Anionen als Störstoffe und limitieren daher einen direkten Einsatz in den NE-metallurgischen Prozessen (Ausnahme z.B. die BBU-Zn-Gewinnung).
Nach Möglichkeit sollte nur ein Wertstoff, aber mit höherer Konzentration vorliegen, da im Normalfall praktisch immer nur Interesse an einem NE-Metall besteht (Zn, Cu, Ni) und bewertet wird. Ein Rückgewinnen von Edelmetallen sowie von z.B. Sn, Pb und Cd kommt aus den üblichen Galvanikschlämmen praktisch nicht in Frage.

Metallgemische, wie sie normalerweise in den Galvanikschlämmen vorliegen, werden daher vom Wertstoffgehalt immer unterbewertet. Lediglich ein Unternehmen (Fa. S. Jacob Metallwerke s. Kap. 4.1.-3.11 /39/) ist bereit, Galvanikschlämme mit einer Vielzahl von Buntmetallen (z.B. Ni, Cu, Zn, Sn, Co und Edelmetalle) in die Aufarbeitung und Bewertung zu übernehmen.

Metall-und Elemente-Kombinationen können auch vorliegen, allerdings müssen sie sowohl von der Prozeß-, der Produkte- als auch von der Emissionsseite (Abwasser, Abluft, Feststoffe) her akzeptierbar sein. Dies gilt auch für Anionen wie z.B. insbesondere für Fluorid und Chlorid, Cyanid, Sulfat, Phosphat, Chromat.

Dementsprechend variieren die Angaben zu den Richtwerten von Hütte zu Hütte und teilweise von Fall zu Fall, z.T. müssen sie aus Aktualitätsgründen (s. Umweltschutzgesetzgebung) flexibel gehandhabt werden (s. vorhergehende Kapitel und Tab. 8-13). So können z.B. P neben Ni, Ni und/oder Cr neben Zn, F neben Zn, Cl neben Cu, Ni und Zn, Alkali neben Zn,Cr und Ni, Cd neben Zn und Cu usw. Ausschlußkriterien sein.

Die Abb. 14 /129, 130/ gibt ein Analyse-Beispiel von einem Zn-haltigen Galvanikschlamm mit einem Zn-Gehalt > 23 % bzw. > 37 % (TS) bei einem Wassergehalt von nur ca. 38 %, der auf einer Sonderabfalldeponie abgelagert wurde, vom Zn-Gehalt her aber für eine Verwertung (möglicherweise kostenneutral) geeignet gewesen wäre.

Ein weiteres Beispiel (s. Abb. 15 /129, 130/) zeigt die Analyse eines Ni-haltigen Galvanikschlammes mit einem Ni-Gehalt von etwa 52 % (TS) bzw. von etwa 12 % Ni-Gehalt im Schlamm, allerdings bei einem hohen Wassergehalt von ca. 76 %. Auch dieser Schlamm, der ebenfalls deponiert wurde, entspricht vom Ni-Gehalt her den Anforderungen für eine Verwertung, könnte sogar Erlöse durch die Ni-Rückgewinnung erzielen.

Als drittes Beispiel wird in der Abb. 16 /129, 130/ die Zusammensetzung eines Cu-reichen Galvanikschlammes gezeigt, der im Schlamm etwa 23 % Cu bzw. ca. 51 % Cu in der TS enthält, bei einem Wassergehalt von etwa 55 %. Auch dieser Schlamm wurde deponiert, entspricht aber von seinem Cu-Gehalt den Anforderungen für eine Verwertung und Cu-Rückgewinnung.

Alle drei Beispiele /129, 130/ zeigen, welche Wertstoffgehalte praktisch unwiederbringlich entsorgt werden, aber auch, welche Transport- und Deponierungskosten nur für "Wasser" bezahlt werden. Im Falle des Ni-reichen Schlamms wird sogar eine Verwertung durch den hohen Wassergehalt verhindert.

Daher sind in jedem Fall innerbetriebliche Maßnahmen zur Reduzierung des Wassergehaltes sinnvoll, einerseits um die Entsorgungskosten für den Verursacher zu minimieren und andererseits um ein kostenneutrales bzw. wirtschaftliches Verarbeiten z.B. in einer Hütte zu ermöglichen. Neben den Fragen der Wirtschaftlichkeit sind von vornherein Probleme durch eingeschleustes Wasser gerade bei den pyrometallurgischen Verfahrensabläufen (Schachtofen, Beeinflussung von Reaktionen, vom Reaktionsmilieu, Emissionen etc.) besonders zu berücksichtigen.

Tab.: 14 Zn-haltiger Galvanikschlamm - "Monoschlamm"
Zusammensetzung (% TS), Wassergehalt 38 % /129,130/

Probennummer:53

Element	1	2
Al	0.035%	0.035%
B	0.026%	0.028%
Ba	0.002%	0.002%
Ca	0.045%	0.003%
Cd	0.007%	0.007%
Cr	0.021%	0.020%
Cu	0.007%	0.007%
Fe	13.000%	12.200%
K	0.004%	0.009%
Mg	<0.001%	<0.001%
Mn	0.029%	0.029%
Na	3.450%	3.690%
Ni	0.005%	0.006%
P	<0.010%	<0.010%
Pb	0.043%	0.043%
S	<0.010%	<0.010%
Sb	0.011%	0.009%
Sn	0.029%	0.027%
Sr	<0.001%	<0.001%
V	0.001%	0.001%
Zn	37.200%	37.900%
Summe	53.915%	54.016%

Tab.: 15 Ni-haltiger Galvanikschlamm - "Monoschlamm" Zusammensetzung (% TS), Wassergehalt 76 % /129, 130/

Probennummer:30

Element	1	2
Al	0.037%	0.039%
B	1.490%	1.610%
Ba	0.002%	0.002%
Ca	0.160%	0.110%
Cd	<0.001%	<0.001%
Cr	0.098%	0.097%
Cu	0.230%	0.220%
Fe	0.540%	0.470%
K	0.046%	0.044%
Mg	0.097%	0.101%
Mn	0.012%	0.012%
Na	1.180%	1.190%
→ Ni	51.500%	51.800% ←
P	0.430%	0.453%
Pb	0.015%	0.016%
S	0.800%	0.820%
Sb	0.001%	<0.001%
Sn	0.002%	0.003%
Sr	<0.001%	<0.001%
V	<0.001%	<0.001%
Zn	0.590%	0.470%
Summe	57.230	57.457

Tab.: 16 Cu-haltiger Galvanikschlamm - "Monoschlamm"
Zusammensetzung (% TS), Wassergehalt 55 % /129,130/

Probennummer: 62

Element	1	2
Al	0.231%	0.210%
B	0.001%	0.001%
Ba	<0.001%	<0.001%
Ca	0.934%	0.927%
Cd	<0.001%	<0.001%
Cr	0.013%	0.012%
Cu	49.500%	51.400%
Fe	0.578%	0.540%
K	<0.010%	<0.010%
Mg	0.364%	0.371%
Mn	0.041%	0.042%
Na	1.790%	1.800%
Ni	0.299%	0.267%
P	0.424%	0.396%
Pb	0.025%	0.022%
S	5.880%	5.040%
Sb	0.010%	0.009%
Sn	0.009%	0.008%
Sr	0.002%	0.002%
V	<0.001%	<0.001%
Zn	4.980%	4.740%
Summe	65.081%	65.787%

Bei den hydrometallurgischen Prozeßabläufen ist es ebenfalls unerwünscht, größere Wassermengen zusätzlich in die Prozesse einzuschleusen, insbesondere unter dem Gesichtspunkt der emissionsarmen Optimierung von Verfahrensabläufen. Abwassermengen sollten immer so gering wie möglich gehalten werden, daher werden zusätzliche Aufschläge ("Wasser-Zuschlag") verrechnet bzw. ein Verarbeiten abgelehnt.

Ähnlich verhält es sich mit dem Einschleusen unerwünschter Störfaktoren wie z. B. von Cr, Cd und Halogene (meist Chlorid), Sulfat, Cyanid, Phosphor, Eisen u.a. Einerseits werden dadurch die metallurgischen Prozesse unterschiedlich gestört bzw. die Produkte in ihrer Qualität gefährdet, andererseits treten Probleme bei den Emissionspfaden auf.

Werden Erlöse bzw. ein kostenneutrales Verarbeiten angestrebt, dann muß der Metallwert zumindest den Hüttenlohn, der von der Zusammensetzung, von der Metallnotierung usw. abhängig ist und derzeit in Abhängigkeit der unterschiedlichen Betriebe zwischen etwa 5 000 und 16 000 öS/t liegt, kompensieren. Dazu muß man noch die jeweiligen Transportkosten für den Verursacher berücksichtigen.

Hohe Wassergehalte durch fehlende Optimierung bei der Entwässerung (bis zu 70/80 %), zu niedrige Metallkonzentrationen von miteinander vermischten, unterschiedlichen Metallinhaltsstoffen (keine Separierung der Wertstoffströme durch rückgewinnungsorientierte, getrennte Produktionslinien, Spültechniken sowie getrennte Abwasserbehandlungs- und CP-Anlagen u.a. m. führen zu Cu neben Zn, Ni, Pb und vor allem Cr) und Belastungen mit unerwünschten bzw. problematischen Störkomponenten (z.B. flüchtige Anionen und Kationen, insbesondere Halogene wie z.B. Chlorid, Fluoride, Sulfate, Cyanide, Cd, Hg, As, Cr, Fe, P u.a.) führen in jedem Fall zur Unwirtschaftlichkeit und schlußendlich zu einer prozeßbedingten Ablehnung des Verarbeitens in den metallurgischen Prozessen der Sekundärhütten und Umschmelzwerken.

Derzeit liegen die buntmetallhaltigen Galvanikschlämme als sogenannte "nicht verkaufsfähige Produkte" in den allermeisten Fällen in einer für eine direkte metallurgische Verwertung problematischen bzw. nicht verwertbaren Schlammqualität vor.

In einer umfassenden und gerade für österr. Verhältnisse sehr repräsentativen Studie hat der Zweckverband Sondermüll-Entsorgung Mittelfranken (ZVSMM, BRD /21/), bei dem im Bezugsjahr 1985 mehr als 10 % der in der gesamten BRD anfallenden, buntmetallhaltigen Hydroxidschlämme (abgeschätzt etwa 250 000 t/a) angefallen sind, darauf hingewiesen, daß nur einige wenige Prozent der bei ihm anfallenden Hydroxidschlämme, eine vorhergehende Trocknung der Schlämme auf etwa 10 % vorausgesetzt, den gestellten Anforderungen für ein kostenneutrales Absetzen erfüllen.

Flüssige Abfälle, so hat die hier vorliegende Recherche ergeben, können im allgemeinen nicht in bestehende Produktionsprozesse der Nichteisenmetallurgie eingeschleust werden. Und wenn, dann nur in solche, die insbesondere auch hydrometallurgische Prozesse einsetzen.

Als wesentliche Schlußfolgerung dieses Kapitels zur Verhüttung und Raffination von Rückständen aus der Galvanik, d.h. von buntmetallhaltigen Galvanikschlämmen sowie von Sekundär-Rohstoffen aus einer externen Wiederaufarbeitung (Buntmetall-Recyclierung) werden folgende Strategien aufgezeigt, die nebeneinander realisiert werden sollten:

1. Innerbetriebliche Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von Emissionen (Abwasser, Schlamm, Wertstoff) ergreifen bzw. im Sinne einer kreislaufoptimierten Wirtschaft weiter verbessern.

2. Da eine "abfallfreie" Oberflächenbehandlung, d. h. ohne Anfall von Emissionen (Abwasser, Schlamm) über das Gesamtsystem nicht realisierbar ist, sind alle Maßnahmen (Prozeßführung mit Möglichkeiten zur Trennung von Metall- und Abwasserströmen, Stoffkreisläufe, Teilstromführung von Bädern, Spültechnik, Cr/Cd- und Wertstoff-Separierung, getrennte und sortenspezifische Abwasser- und CP-Behandlung u.a.m) beim jeweiligen Verursacher (im Betrieb, extern beim Sammler, Entsorger) zu ergreifen, um unvermeidbare Galvanikschlämme bereits von der "Wurzel her" in einer "rückgewinnungsorientierten Qualität" zu erzeugen, und sie in bestehende Produktionsprozesse der NE-Metallurgie einspeisen zu können.

3. Da die unter Punkt 1. und 2. angeführten Maßnahmen in der Praxis nur zu einem Teil und zeitlich unterschiedlich realisierbar sind, müssen auch weiterhin nicht vermeidbare Restabfälle, d.h. metallhaltige Galvanikschlämme entsorgt bzw. aufgrund der aktuellen Gesetzeslage (AWG/A, TA Abfall/BRD, TVA/CH) der Verwertung (Buntmetall-Recyclierung) zugeführt werden. Außerdem herrscht derzeit in Österreich ein "Deponienotstand", und die Entsorgung findet praktisch ausschließlich über den SA-Export statt.

   Das ÖFZS hat diese Entwicklung bereits frühzeitig erkannt und verfolgt daher seit 1987 konsequent die Konzeptionierung einer externen Wiederaufarbeitung von metallhaltigen Galvanikschlämmen (Buntmetall-Recyclierung), um Metalle zu gewinnen bzw. maßgeschneiderte Zwischenprodukte (Trennung der Wertmetalle; Ausschleusen der Verunreinigungen und Störfaktoren; Aufkonzentrierung und Vorreinigung der Wertstoffe in Form z.B. vorgetrockneter Zn-, Cu- und Ni-Salze; Elektrolytkupfer nach Roh-Raffination; Sekundärrohstoffe mit gleichbleibender Zusammensetzung, in entsprechenden Losgrößen und mit längerfristig gesicherter Abnahme) zu erzeugen, um sie z.B. in die bestehenden Prozeßströme der NE-Metallurgie einzuspeisen /8, 129-134/. In der BRD geht das Umweltbundesamt in Berlin davon aus, daß "trotz der Fortschritte auf dem Gebiet der Vermeidungs- und Verminderungstechnik noch lange mit dem Anfall von Galvanikschlamm gerechnet werden muß" /49-51, 83, 84/.

   Daher ist das externe Wiederaufarbeiten von Galvanikschlämmen mit Schwerpunkt Buntmetall-Recyclierung die konsequente Ergänzung der unter Pkt. 1 und 2 angeführten Maßnahmen bzw. die Umsetzung der gesetzlichen Forderung nach Verwertung vor einer Entsorgung, wenn sie technisch möglich ist und die Mehrkosten nicht unzumutbar sind.

In der BRD unterstützt daher das UBA in Berlin zusätzlich zu den internen Verminderungsmaßnahmen Entwicklungen von externen Verwertungsverfahren neben den NE-Metallhütten, wobei ein integriertes Abfallentsorgungsunternehmen veranlaßt wurde, aufbauend auf eine mehrjährige Studie /21,154,168,170,171/ die Entwicklung einer Aufbereitungsanlage für gemischte Galvanikschlämme wieder aufzunehmen und im Pilotmaßstab (t-Durchsatz/d) ab 1991 weiter zu entwickeln /51, 83, 84/.

4. Einführung einer verbesserten, rückgewinnungsorientierten Klassifizierung der Metall- und Galvanikschlämme unter direkter Einbeziehung der Verursacher und potentieller Verwerter (NE-Metallurgie, externe Verwertungsverfahren u.a.) in Ergänzung zu dem bisher üblichen Schlüsselnummern-System, das auf eine spätere, externe Verwertung von Inhaltsstoffen praktisch nicht Rücksicht nimmt /8, 131/.

5. Bessere und direktere Zusammenarbeit aller Involvierten unter dem Gesichtspunkt einer integrierten Abfall- bzw. optimierten Kreislaufwirtschaft mit Schwerpunkt Verminderung und Verwertung buntmetallhaltiger Galvanikschlämme (Rückgewinnung von Buntmetallen - Dekontamination von Schadstoffen z.B. durch das ÖFZS-Konzept).

Alle Angabe in der folgenden Tab. 17 sind Richtwerte, die von zahlreichen Faktoren beeinflußt werden (prozeß-/emissionsbedingt) und sich nach oben wie nach unten laufend verändern können.

Tab. 17: Anforderungen an Galvanikschlämme und Sekundär-Rohstoffe für ein Einschleusen in Prozesse der NE-Metallurgie

BETRIEB	WERTSTOFF-METALLGEHALT (%)	H2O (%)	ANFORDERUNGEN - AUSSCHLUSSKRITERIEN NEG (%)	TOLERANZ
BBU RG (A)	Zn > 7 (20)	15	As,Hg,V Ni,Na,K	Al,Pb,Fe Cd,Cr,Cu,Sn
kostenneutral:	Zn 35 - 40	(70)		S,F,Cl,Cges
MWB (A)	Cu > 15	30	CN-,Hal Org.Vbdg	Fe,Ni,Zn Sn,Pb,(SO4)2-
gewünscht:	Cu ab 30		As,Cd,Hg Be,Tl,Cr	Edelmet. Ca,Al,Si
TCW (A)	Ni > 5	30	As,Cd,Pb Sb,Sn,Ag	Cr3+,Zn,Cu Co(1/20 Ni)
Erlöse:	Ni > 15		Bi,Cr6+ Hg,Hal,CN	Ca,Al,Si Fe,S,Na,K
"BERZELIUS" (BRD)	Zn ab 16	wenig < 10	Cr,Ni,As Cd,Tl,Hg CN,Hal (SO4)2-	Pb,Cu,Sn Al,Fe,Mg Ca,Ba,Si S,P
MG (BRD)		wenig	Cr,Ni,Cu	Ca,Cl,S
Zn/Fe-SCHLAMM	Zn > 20	< 10	F,Na,K	
Fe/Cr/Ni-SCLAMM	Cr ca. 20 Ni ca. 15	"	Cu,Pb,Cl Na,K	Zn,Ca,S
Cu-SCHLAMM	Cu > 20	"	Cd,Cl	Zn,Fe,S Ca,Cr,Ni Na,K
EWW (BRD)	Cr > 27	wenig < 10	Hal,Cd Cu,Pb,V P,S,Na,K	Fe (Cr/Fe>2,8) Ni,Mg,Ca Al,Si,Org.Vbdg
KAYSER (BRD)	Cu > 30	10	As,Cd,S Sb,Hg,Se Te,Hal	Ca,Al,Si (Org.Vbdg)
HZD (BRD)	Zn > 20	30 (75)	As,Cd,P Cr,Co,Hg Mg,Ni Cr6+,CN	S,Cl,Pb Na,K,Cu Ca,Al,Si Fe
SJM (BRD)	SUM > 5 Cu, Ni, Zn Sn, Co	30 stich fest	Hal,P As,Cd,Cr	CN,S Fe,Al Unedle Me CSB
NA (BRD)	Noch keine Aussagen zu den Abnahme- und Ausschlußkriterien machbar (s. daher MG mit Beispiel von Cu-Schlamm)			

4.2 EXTERNE AUFARBEITUNG VON FLÜSSIGEN ABFÄLLEN AUS DER GALVANIK

4.2.1 Einleitung - Problemstellung

Dieser Beitrag versucht den Stand der externen Entsorgung von flüssigen Abfällen aus der Galvanik (Konzentrate, Halbkonzentrate, Prozeßlösungen, Ionenaustauscher-Eluate/Regenerate, Spül- und Abwässern u.a. s. Tab. 21 und 22) in Österreich aufzuzeigen.

Für eine externe Entsorgung oben genannter flüssiger Abfälle kommen in erster Linie alle jene galvanotechnischen Betriebe in Frage, die über keine oder nicht ausreichend dimensionierte Abwasserreinigungsanlagen (ARA) oder sonstige chemisch-physikalische Behandlungsanlagen (CPA) verfügen. Aber auch, wenn Recyclingtechniken (z.B. mit Hilfe von Ionenaustauscher-Anlagen, Elektrolyse, Membrantechniken wie Umkehrosmose, Elektrodialyse, Dialyse, Fällungs- und Kristallisationsverfahren, physikalische Techniken wie thermische Verfahren, Vakuumverdampfung, Spültechniken) noch nicht in ausreichendem Umfang eingesetzt werden.

Dies können einerseits kleinere Betriebe sein, die extern entsorgen lassen, da die größeren Betriebe eher über entsprechend ausgelegte Abwasserreinigungsanlagen (ARA) bzw. CPA-Anlagen, aber auch Recyclinganlagen verfügen. Andererseits sind es gerade wieder größere Betriebe mit spezifischen Fertigungen, die extern wie z.B. im Falle von Fe/Zn-haltigen Beizen von Feuerverzinkereien von zentralen CPA-Anlagen entsorgen bzw. in Zukunft verwerten (Zn-Rückgewinnung) lassen. So ergab eine Umfrage bei 92 österr. gewerblichen Galvanikbetrieben (1987), daß etwa 96 % konventionelle Reinigungsverfahren für das Abwasser einsetzen, 2 % Ionenaustauscher-Anlagen und weitere 2 % keine Verfahren. Die Rücklaufquote dieser Befragung betrug über 50 %.

Innerbetriebliche Recyclingtechniken zur Kreislaufführung bzw. zur Mehrfachverwendung der Spülwässer, zur Rückgewinnung von Wertstoffen (Edel- und Buntmetalle, Chrom- und Phosphorsäure und sonstige teure Inhaltsstoffe wie z.B. von EDTA, aber auch von Wasser), zur Erhaltung von Prozeßlösungen (z.B. teure wie Elektrolyte, billigere wie Beizen) sowie zur Entgiftung (Cyanid, Chromat, Nitrit, Schwermetalle, Peroxid u.a.) werden sicherlich noch viel zu wenig eingesetzt.

Praktisch immer schon werden die Edelmetalle einer Rückgewinnung zugeführt, entweder innerbetrieblich oder extern über eine Edelmetallscheideanstalt, dagegen nur im geringeren Umfang die Buntmetalle. Und Wasser wird erst jetzt auch als ein Wertstoff angesehen (Spültechniken, geschlossene Kreislaufführung, Abwasserreinigung), obwohl schon seit vielen Jahren darauf hingewiesen wurde.

Denn jede CPA-Behandlung im konventionellen Sinn führt zu Entgiftungskosten, innerbetrieblich wie extern, zur Abwasseraufsalzung und zur Schlammproduktion (z.B. bei der CPA-Behandlung von flüssigen Abfällen können zwischen ca. 10 bis ca. 70 %, aber auch mehr stichfesten Filterkuchens (ca. 1/3 TS, 2/3 Feuchte) pro Tonne flüssiger Abfälle anfallen /174/ sowie z.B. bei der Neu-

tralisation von ca. 6 000 jato Zn/Fe-Beizen etwa 8 - 12 000 jato Filterkuchen /60/), wofür nochmals steigende Entsorgungskosten zu zahlen sind, soferne überhaupt noch ausreichend Deponieraum zur Verfügung steht bzw. stehen wird.

Der Bedarf zur Behandlung anorganischer Abfälle in einer CPA-Anlage (Entgiftung bzw. Reduktion und Oxidation, Neutralisation, Schlammentwässerung) wird für ganz Österreich mit etwa 50 000 m3/a abgeschätzt /20/, wobei die derzeit vorhandenen 7 öffentlich zugänglichen CPA-Anlagen (1 CPA und 6 CPA+CPO) eine Verarbeitungskapazität von etwa 40 000 m3/a haben.

Allerdings kommt davon nur ein kleinerer Teil aus dem Bereich der chemischen und elektrochemischen Metall- bzw. Oberflächenbehandlung wie den Galvanikbetrieben. Marktschätzungen (Bezugsjahr 1983/84) seitens eines CPA-Betreibers und von Fachleuten z.T. aus den Zulieferindustrien, z.T. aus der Abfallwirtschaft ermittelten für alle flüssigen Abfälle aus diesem Bereich etwa 10 000 t/a insgesamt für ganz Österreich. Inzwischen soll es durch verschiedene Maßnahmen und Umstrukturierungen zu einer Verringerung auf geschätzte 6 000 t/a gekommen sein /174/.

Und von diesen etwa 6 000 t/a an flüssigen Abfällen aus der chemischen Oberflächenbehandlung wird angenommen, daß wiederum nur ein kleinerer Teil aus dem Bereich der galvanotechnischen Betriebe kommt, da weitaus größere Mengen z.B. von Feuerverzinkereien, Härtereien u.a. speziellen Fertigungen wie Eisenbeizereien und sonstigen Metallbehandlungen, grafischen und fototechnischen Betriebe etc. anfallen.

Andere Informationen (s. Kap. 4.2.6.3.1, AVR) sprechen wiederum alleine von etwa 6 000 t/a (1990) zink-eisenhaltiger Beizlösungen, stammend von 10 bis 15 Feuerverzinkereien aus ganz Österreich /60/.

Dementsprechend schwer ist es, mit dem derzeitigen Informationsstand und Datenmaterial über tasächliche Mengen und ihre Zuordnung (Galvanikabfälle) abschätzende Aussagen über ungefähre Größenordnungen der tatsächlich anfallenden flüssigen Abfallmengen aus Galvanikbetrieben zu treffen. Außerdem sind die Angaben seitens der CPA-Anlagenbetreiber über Art und Zuordnung der flüssigen Abfälle inkonsistent und regionalspezifisch unterschiedlich /174/.

Während lt. Schlüssel-Nr. 52 102 die Säuren- und Säurengemische mit verwendungsspezifischen Beimengungen (z.B. Beizen) bei einigen CPA-Behandlern die Hauptmengen (etwa > 1 000 t/a) ausmachen, sind es bei anderen CPA-Behandlern wieder leicht schwermetallhaltige und eher verdünnte Lösungen (Abwässer, Spül-, Waschwässer etc.), die allerdings eher aus dem industriellen Bereich stammen als von Lohngalvanikbetrieben.

Ähnlich divergierend sind die Aussagen über Konzentrate (Schlüssel-Nr.527), wobei insgesamt überhaupt nur untergeordnete Mengen anfallen (jeweils um einige hundert t/a) und Cr6- und CN(-)-haltige dabei die "Hauptmengen" ausmachen. Durchwegs aber fallen Abfälle von Laugen (Schlüssel-Nr. 524) bzw. von Laugen, Laugengemische mit verwendungsspezifischen Beimengungen (Schlüssel-Nr. 52 404) in den wenigsten Fällen und dann mit geringeren Mengen (um

einige hundert t/a) als bei den Konzentraten an.

Diese Problematik müßte an anderer Stelle sowohl bei den oberflächenbehandelnden Betrieben als auch bei den CPA-Anlagenbetreibern speziell und schnellstmöglich recherchiert werden, um einen genaueren Überblick über die Stoffmengen zu erhalten und eine Zuordnung zu Schlüssel-Nummern gemäß Abfallkatalog bzw. noch besser zur Herkunft (Galvanik) treffen zu können. Dies unter besonderer Berücksichtigung einer möglichen innerbetrieblichen wie auch externen Verwertung.

Die Recherchen speziell zu diesem Themen- und Problemkreis haben sich insgesamt trotz intensivster Bemühungen als sehr mühsam, langwierig und lückenhaft herausgestellt. Einerseits war es nicht möglich, überhaupt entsprechende Informationen zu erhalten und andererseits haben sich zugesagte Beantwortungen über mehrere Monate (über 7 Monate im Extremfall!) hingezogen, sodaß der letzte Eingang zu diesem Kapitel z.B. anfangs Februar 1991 erfolgte. Daher wird an dieser Stelle im speziellen all denen gedankt, die sich sehr engagiert, konstruktiv und in der Sache dienlich gezeigt haben und einen wesentlichen Anteil am Gelingen dieser Recherche beigetragen haben /174/. Denn die Problemlösungen in der Zukunft mittels einer modernen und aufgeschlossenen integrierten Entsorgungswirtschaft brauchen das transparente, sachliche Miteinander in einer konstruktiven Partnerschaft aller Betroffenen.

Denn nur optimale Ausgangsdaten können dazu beitragen, richtige Entscheidungen in den zukünftigen Abfall-, Verwertungs- und Entsorgungsfragen zu treffen.

Im Rahmen dieser Studie konnte festgestellt werden, daß in Fragen der Abfall- und Entsorgungswirtschaft bei allen Beteiligten (Verursacher, Sammler, Behandler, Entsorger) mehr oder weniger ein Umbruch im Gange ist und es scheint, daß Bewegung in das starre System der "no technologies", "yesterday technologies" und "end of pipe technologies" kommt.

Die Signale des drastischen Entsorgungsengpasses für Abfälle aus der Galvanik in Österreich, bedingt vor allem durch das Fehlen geeigneter Deponierungsmöglichkeiten für Galvanik- und Neutralisationsschlämme im Inland sowie von Anlagen zur Behandlung von flüssigen und festen Galvanikabfällen mit Schwerpunkt Wiederaufarbeitung zur Verwertung und Schadstoffentfrachtung, werden in Form dramatisch steigender Entsorgungskosten langsam aber sicher wahrgenommen.

Denn offerierte Entsorgungskosten in Abhängigkeit des CPA-Betreibers bis um etwa öS 10 000 z.B. für 1 t Dünnschlamm müssen nicht weiter kommentiert werden. Und die Kosten für CP-Behandlungen werden in Österreich zum überwiegenden Anteil von den Möglichkeiten und den Preisen für die Entsorgung der anfallenden Schlämme, d. h. derzeit vor allem durch die Möglichkeiten des Sonderabfall-Exportes entscheidend bestimmt.

Denn wo gab es in den letzten Jahren Preissteigerungen um mehrere hundert Prozent (von etwa 1 000 öS/t auf 5 000 bis 8 000 öS/t und mehr!) , wie dies in den letzten vier Jahren im Bereich der Galvanik-Abfälle z.B. für die Entsorgung (SA-Export) bzw. Deponier-

ung von Galvanikschlämmen der Fall war. Und ein Ende dieser Preisspirale ist nicht in Sicht.

Nicht nur, daß diese Entsorgungskosten (SA-Export) exorbitant hoch sind, es ist vor allem Geld, das lediglich für Sammeln, Transportieren und "Ablagern" bezahlt wird, ganz im Sinne der überholten "end of pipe technologies". So verursachen z.B. 10 000 t Galvanikschlamme derzeit etwa 50 Millionen öS pro Jahr Entsorgungskosten.

Diese Aufwendungen sollten stattdessen zukunftsorientiert derart investiert werden, um die Schlamm-Mengen in erster Linie zu reduzieren und/oder in einer derartigen "Qualität" anfallen zu lassen, damit eine externe Verwertung durch bestehende Hüttenbetriebe sowie eine mögliche externe Wiederaufarbeitung zur Buntmetall-Rückgewinnung ermöglicht wird. Dadurch wird man in jedem Fall unabhängig vom SA-Export und dessen nicht kalkulierbarem Preisdiktat.

D.h. alle innerbetriebliche Maßnahmen der abwasser- und abfallarmen Vermeidungs- und Verminderungsstrategien müssen genauso ergriffen werden wie Maßnahmen für die gesamte Palette der innerbetrieblichen und externen Verwertungsstrategien, um ein Maximum an Wertstoffen in den Wirtschaftskreislauf zurückführen sowie gleichzeitig Schadstoffe aufkonzentrieren und/oder um geringst mögliche Mengen an deponiefähigen Reststoffen produzieren zu können. Deponien sind aber in jedem Fall unumgänglich, insbesondere aus der Sicht der CPA-Behandler, da diese auch zukünftig mit zum Großteil gerade der nicht verwertbaren flüssigen Galvanikabfällen konfrontiert sein werden.

4.2.2 Charakterisierung der flüssigen Abfälle

Die flüssigen Abfälle aus der Galvanotechnik wurden gemäß ÖNORM S 2000 (Abfall-Benennungen und Definitionen,1986 /52/), ÖNORM S 2100 (Sonderabfallkatalog, 1983 /53/) und ÖNORM S 2101 (Überwachungsbedürftige Sonderabfälle, 1983 /55/) in Übereinstimmung mit den Schlüsselnummern recherchiert.

Folgende Schlüssel-Nummern (s. Tab. 21) sind für die flüssigen Abfälle relevant:

Tab. 21	Schlüssel-Nummern für flüssige Abfälle /52-55/
52	Abfälle von Säuren, Laugen, Konzentraten
521	Abfälle von Säuren
52102	Säuren, Säuregemische mit verwendungsspezifischen Beimengungen (z.B. Beizen, Ionenaustauscher-Eluate), pH< 1 min., pH<3 org.s. oder toxisch
52105	Chromschwefelsäure
524	Abfälle von Laugen
52404	Laugen, Laugengemische mit verwendungsspezifischen Beimengungen (z.B. Beizen, Ionenaustauscher-Eluate, Entfettungsbäder), pH> 11 od. toxisch
527	Abfälle von Konzentraten
52707	Fixierbäder
52711	Bäder, sulfidhaltig
52712	Konzentrate, chrom-(VI)-haltig
52713	Konzentrate, cyanidhaltig
52714	Spül- und Waschwässer, cyanidhaltig
52716	Konzentrate, metallsalzhaltig (z.B. Nitratlösungen, Entrostungsbäder, Brünierbäder)
52720	Zinkchloridlösungen
52721	Kupferchloridlösungen
52722	Eisenchloridlösungen
52723	Entwicklerbäder

Dieser Beitrag versucht, einen Überblick über den Stand der Entsorgung von Konzentraten (z.B. verbrauchte Galvano-Bäder, Elektrolyte, fotografische Bäder, metallgesättigte Beizlösungen wie z.B. Zn/Fe-haltige Beizen aus Feuerverzinkereien), von Halbkonzentraten (z.B. Spar- und Standspülbäder, Hilfslösungen, Ionenaustauscher-Regenerate), Prozeßlösungen (zum Reinigen, Entfetten, Beizen, Anodisieren, Phosphatieren, Chromatieren), von Ionenaustauscher-Eluaten, -Regeneraten, Spülwässern (z.B. Fließspülbäder) u.a., d.h. von flüssigen Abfällen aus der Oberflächenbehandlung, insbesondere aus galvanotechnischen Betrieben in Österreich zu geben.

Außerdem werden Möglichkeiten zur externen Aufarbeitung von sonstigen Reststoffen (z.B. Elektrolyse von Ionenaustauscher-Eluaten, Veraschung von beladenen Ionenaustauscherharzen, zentrale Regenerierung von beladenen Ionenaustauscherharzen) aus der Oberflächenbehandlung aufgezeigt.

Zur Übersicht und zur Klarstellung sind in der folgenden Tab. 22 autorenspezifische Angaben über einige durchschnittliche Konzentrationen von sogenannten Konzentraten, Halbkonzentraten und Spülwässern, wie sie in der Praxis ohne Rücksicht auf allfällige Schlüssel-Nummern anfallen, vergleichend dargestellt.

Tabelle 22 Angaben über einige durchschnittliche Konzentrationen im Vergleich /56-58/

Konzentrationen für	Konzentrate	Halbkonzentrate	Spülwässer
nach Hartinger /56/			
(val/l)	2,5 - 30	0,1 - 4	-
(mval/l)	-	-	0,5 - 30
(g/l)	> 100	< 100	-
nach Winkel /57/			
(val/l)	1 - 8	0,4 - 2	-
(mval/l)	-	-	bis 20
(g/l)	> 20	0,5 - 20	-
nach Prakt. Galvanotechnik /58/			
(val/l)	> 6	3 - 5	-
(mval/l)	-	-	0,1 - 3

Denn die Inhaltsstoffe und ihre Konzentrationsverhältnisse in den flüssigen Abfällen sind sowohl für die Zuordnung als auch für die Wahl der möglichen Behandlungsverfahren (Verwertung, Regenerierung, Reinigung etc.), Entsorgungsmöglichkeiten und Behandlungskosten von Bedeutung.

Einerseits sind Behandlungs- und Rückgewinnungsverfahren an spezifische Inhaltsstoffe mit gewissen Ober- und Untergrenzen gebunden (z.B. Ionenaustauscher-, Elektrolyse-, Extraktionsverfahren), andererseits orientieren sich die Behandlungs-, Rückgewinnungs- und Entsorgungskosten (CP-Anlagen) an den vorliegenden Konzentrationen, z.B. in Form gestaffelter Preise, je nach Art, Zahl und Konzentration der Inhaltsstoffe oder Verunreinigungen.

Aufgrund des "Deponienotstandes" in Österreich - seit der Schließung der SA-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf (NUA, NÖ) keine Monodeponie mehr vorhanden - werden derzeit allerdings die Behandlungs- und Entsorgungskosten für flüssige Galvanikabfälle praktisch über den Schlammanfall und dessen Entsorgung, d.h. durch die nachfolgenden Kosten vor allem für den derzeit notwendigen Sonderabfall-Export diktiert. Wären dagegen entsprechende Deponien vorhanden bzw. würden die zentralen Sonderabfallbehandlungsanlagen über eigene Wiederaufarbeitungs- und Verwertungsanlagen sowie Deponierungsmöglichkeiten verfügen, könnte die Kostengebarung seitens der Sonderabfallbehandlungsbetriebe wie von CP-Anlagenbetreibern und Verwertern unabhängiger von Entsorgungsengpässen beim nicht kalkulierbaren SA-Export sein.

4.2.3 Menge flüssiger Abfälle (Österreich-Schweiz-BRD)

Trotz der 1984 in Kraft getretenen Sonderabfall-Nachweisverordnung, BGBl.53/1984 (Aufzeichnungs-, Melde- und Nachweispflicht) und des Sonderabfall-Datenverbundes ist es nicht möglich, genaueres Datenmaterial über die Mengen- bzw. Stoffströme von flüssigen Galvanikabfällen in Bezug auf die Schlüsselnummern zu erhalten, da diese nicht herkunftsspezifisch definiert sind.

So ist man ebenso wie bei den Galvanikschlämmen noch immer auf "gröbere Abschätzungen" aufgrund unterschiedlicher und meist sehr divergierender Abfalldaten angewiesen. Nach neueren Schätzungen des Umweltbundesamtes Wien werden die Mengen flüssiger Abfälle aus der Galvanik für Österreich mit etwa 11 000 bis 14 000 t/a angegeben /165/.

Nach dem Umweltbericht "Abfall" /20/ wurde in Österreich für 1988 ein notwendiger Kapazitätsbedarf von etwa 50 000 m3/a für die chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen (CPB) für anorganische flüssige Abfälle (CPA-Anlagen) erhoben, wobei die vorhandene Kapazität aller 7 Anlagen Österreichs etwa 40 000 m3/a beträgt /20/.

Dementsprechend bestehen für die flüssigen Abfälle aus der Galvanik keine Kapazitäts- und Entsorgungsprobleme bei den bereits bestehenden CPA-Behandlungsanlagen.

Im Umweltbericht "ABFALL" /20/ wird weiters darauf hingewiesen, daß sich die Mengen an in CPA-Anlagen zu behandelnden Sonderabfällen in den kommenden Jahren ändern werden, da sich teilweise Anlagen in einem Zustand befinden, die einen ordnungsgemäßen Betrieb längerfristig nicht mehr gewährleisten werden, daß noch viele anorganische Sonderabfälle innerbetrieblich als Abwasser entsorgt werden und daß durch die neue Gesetzgebung und strengere Überwachung der in den Betrieben anfallenden Sonderabfälle insgesamt das Volumen an Sonderabfällen noch weiter zunehmen wird.

Ähnliche Probleme liegen in der Bundesrepublik Deutschland vor, in der ebenfalls kein aufschlüsselbares bzw. zuordnungsfähiges Abfall-Datenmaterial bislang ermittelt werden konnte. Hier geht man bei den Abfällen von Säuren, Laugen und Konzentraten Schlüssel-Nr. 52) ebenfalls von Schätzungen aus, wobei man mit Bezugsjahr 1985 in Summe etwa 313 000 t angibt /84/. Aufgrund der strengeren Umweltschutz- und Abwassergesetzgebung (Bundes-Immissionsschutzgesetz u.a.) rechnet man beim UBA Berlin mit einer weiteren Steigerung und mit Mengen von etwa 500 000 t (1990/91) für derartige flüssige Abfälle u.a. auch aus der Galvanotechnik /51/.

In der Schweiz werden für die Summe aus metallhaltigen Abwässern, Säuren und Laugen etwa 130 000 t/a angegeben /61/. Darunter befinden sich metallhaltige Bäder aus der naßchemischen Behandlung von Metallen (Verzinken, Galvanotechnik), aber auch Säuren und Laugen aus Ätz- und Beizverfahren oder z.B. Abwasser aus der Phototechnik.
Diese vergleichende Darstellung soll erstens einmal zeigen, daß derzeit in allen drei betrachteten Ländern keine klare Aufschlüs-

selung und Zuordnung der flüssigen Abfälle aus der naß-chemischen, metallischen Oberflächenbehandlung möglich ist. Zweitens kann angenommen werden, daß trotzdem die vorliegenden Größenordnungen in etwa stimmen, wenn in der Größenordnung die Anfallsmenge für österr. flüssige Abfälle zwischen der Schweiz und der BRD einzureihen ist.

Ähnlich verhält es sich dann auch mit den Anfallsmengen für feste Abfälle aus der Galvanotechnik, mit den Neutralisations- und Galvanikschlämmen, die für die Schweiz mit etwa 15 000 t/a, für Österreich geschätzt mit etwa 10 000 bis 20 000 t/a und für die BRD mit etwa 150 000 bis 300 000 t/a anzugeben sind.

Es kann daher für die BRD angenommen werden, daß unter den Abfallschlüssel-Nummern der Galvanik-Abfälle (flüssig wie fest) auch metallhaltige Abfälle aus anderen Oberflächenbehandlungsverfahren (Beizen, Feuerverzinken, Phosphatieren, Anodisieren, Gleitschleifen) erfaßt wurden /84/.

In der BRD werden im Rahmen der TA-Abfall "Vermeidung (inkl. Verwertung) von Galvanikabfällen" zukünftig derartige Strategien verfolgt, daß z.B. Spülkonzentrate der metallabscheidenden Prozeßschritte nicht der Abwasserbehandlung zugeführt werden dürfen, außer die Rückstände werden einer stofflichen Verwertung zugeführt. Und die Spülkonzentrate der metallauftragenden Prozeßstufen sind in erster Linie mittels Konzentrierungs- und Regenerationsverfahren aufzuarbeiten und in die jeweiligen Prozeßbäder rückzuführen bzw., sollte die Rückführung nicht möglich sein, sind die Spülkonzentrate und verworfene Prozeßbäder der chemischen Kupfer- und Nickelabscheidung sowie deren Spülkonzentrate derart aufzuarbeiten, daß daraus verwertbares Metall oder Metallsalze gewonnen werden können /84/.

Ebenfalls geht die TA-Abfall davon aus, daß die Halbkonzentrate aus den metallauftragenden Verfahren (Verkupfern, -nickeln, -chromen, -zinken) zu verwerten (innerbetrieblich und extern) sind und nicht dem Abwasser zugeführt werden. Halbkonzentrate der metallabtragenden Prozesse dagegen können dem Abwasser zugegeben werden. Dies gilt ebenso für verbrauchte Bäder, sollten noch keine Regenerationsverfahren (z. B. Retardation) verfügbar sein. Soferne externe Verwerter z.B. von verbrauchten Beizsäuren und/-oder Chromatierbädern zur Verfügung stehen, könnten die Konzentrate aus den Galvaniken bei diesen verwertet werden /83/.

4.2.4 Bestandsaufnahme

Basis für einen Großteil der Informationen über Betriebe mit CP-Anlagen, Mengenangaben etc. waren der "Umweltbericht Abfall" vom Österr. Bundesinstitut für Gesundheitswesen (ÖBIG, Wien 1989 /20/), die "Abfallerhebung 1984 in Betrieben", ebenfalls vom ÖBIG (Wien, 1986 /19/), Informationen von der Vereinigung österr. Entsorgungsbetriebe VÖEB /59/ sowie von Mitgliedsbetrieben der VÖEB /174/, von Landesinnungen und der Bundesinnung für Galvanikbetriebe /18/, von der Österr. Gesellschaft für Oberflächentechnik (ÖGO,Wien /175/) und ihren Mitgliedern sowie von weiteren zahlreichen persönlichen Kontakten in Österreich /174/, der Bundesrepublik Deutschland (DGO /176/, UBA, BLA, ZVSMM, LGA u.a.)

und der Schweiz (SGO /177/, BUS, BUWAL, EAWAG, EMPA u.a.).

Auszugsweise werden einige der angesprochenen Firmen im folgenden ohne bewußte Reihung oder System angeführt:

Fa. ÖGUSSA, Wien ; Fa. HERAEUS, Wien und Hanau (BRD); Fa. DORNIER, Friedrichshafen (RMA-System, BRD); Fa. INOVAN, Pforzheim, (REMA-System, BRD); Fa. DECKER, Berg (REMA-System, BRD); ÖFZS, Wien (RMA-System, Vor-Studie Projektvorschlag 1985); FA. ART (SEH), Wr. Neustadt (NÖ); Fa. ABG (SEH), Bachmanning (OÖ); Fa. AVR, Wien; Fa. ÖSTAB, Wien; Fa. Bachleitner, Steyr, Ried i.Tr. (OÖ); Fa. ENBE, Wels (OÖ); Fa. Lukeneder, Linz (OÖ); Fa. Rumpold, Trofaiach (Stmk); Fa. Roth (Fa. Saubermacher, Krems; Graz) ; Fa. SMB, Bergheim (Siggerwiesen, Slbg); Fa. Höller, Bischofshofen, St. Johann i.P. (Slbg); Fa. Chement, Mitterberghütten (Slbg); Fa. Seppele, Feistritz/Drau (Kä); Fa. Daka, Schwaz (Ti); Fa. Böhler, Feldkirch (Vlbg); Fa. SEH (Wien); Fa. Fairtec, Turgi (CH); Fa. Jacob, Ennepetal (BRD); Fa. MR Metallrecycling (BRD); DHV Consult, Amersfort (NL); Zweckverband Sondermüllentsorgung Mittelfranken ZVSMM und Forschungs- und Entwicklungszentrum Sondermüll FES, Schwabach (BRD).

4.2.5 Auswahl von potentiellen Betrieben - Verfahren

Die Zuordnung von Dienstleistungsangeboten wurde gemäß Schlüssel-Nr.-Katalog nur für anorganische flüssige Abfälle mittels CPA-Anlagen und nicht für organische Abfälle mittels CPO-Anlagen durchgeführt.

Die Auswahl bzw. das Beschreiben von Fallbeispielen erfolgte nach den zur Verfügung stehenden Informationen und Unterlagen über Anlagen und eingesetzte Verfahren wie z.B. Abwasser-Reinigungsanlagen (ARA) oder chemisch-physikalische Sonderabfall-Behandlungsanlagen (CPB-Anlagen) zur Behandlung anorganischer Abfälle (mechanische, physikalische, chemische und biologische Reinigungsstufen zur Entgiftung, Neutralisation, Fällung, Adsorption, Flockung, Klärung, Sedimentation, Schlammbehandlung, Entwässerung, Trocknung, Emulsions- und Säurespaltung, Flotation, Ultrafiltration, Elektrofiltration u.a.), biolog. ARA im Rahmen einer CPA-Anlage, Schlammbehandlung, Transport, Entsorgung ins Ausland, Deponierung, Verwertung, Aufarbeitung/Entsorgung und Rückgewinnung mittels hydrometallurgischer, chemischer und elektrochemischer Verfahren, Membrantechniken, Vakuumverdampfung, Regenerierung von Ionenaustauschern mittels Einsatz von RMA-, REMA-Verfahren u.a. (zentral - dezentral, modulare Ionenaustauscherharzanlagen, mit Bsp. aus BRD, s. Kap. 4.2.6.4).

Bisher lag im Rahmen der konventionellen Entsorgung bei der Behandlung von flüssigen Sonderabfällen wie z.B. den metallhaltigen flüssigen Abfällen aus der Oberflächenbehandlung der Schwerpunkt in Österreich beim alleinigen Behandeln in zentralen Sonderabfallbehandlungsanlagen wie den CPA-Anlagen, aber auch von Abwässern in ARA-Anlagen unter Einsatz der in der Literatur gut beschriebenen und bekannten Verfahrensschritte /56, 57, 58/ der Entgiftung, Neutralisation, der Fällung und Adsorption, der Emulsionspaltung, Flockung, Klärung und der Schlammbehandlung.

Alle diese Behandlungsschritte in einer ARA bzw. in einer CPA-Anlage nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik (a.a.R.-d.T.) führen immer in Richtung Schlammproduktion. D.h. mit der Lösung von Problemen z.B. der Entgiftung, Neutralisation und Fällung von flüssigen Sonderabfällen (Abwasser, Halbkonzentrate, Konzentrate etc.) aus der Oberflächentechnik werden durch diese Behandlungsform und Verfahrensstrategie durch die ARA- und CPA-Anlagen weitere "Umweltprobleme" geschaffen, der Anfall von Neutralisations- und Galvanikschlämmen sowie die Erhöhung der Neutralsalzfrachten.

Und da die Verfahrensstrategie bei den ARA bisher undifferenzierte, z.B. nicht nach Buntmetallen separierte Wertstoffströme in entsprechend geführten Produktionslinien behandelt, produzieren die ARA und die CPA völlig vermischte Wert und Schadstoff-Ströme, die als Misch-Schlämme mit verschiedensten Verunreinigungen und Störfaktoren derzeit anfallen.

Diese können in der Folge entweder nicht mehr bzw. nur mit großem Aufwand zu den einzelnen Wertstoffen aufgearbeitet werden. Eine Schadstoffentfrachtung, hin zu endlagerfähigen Reststoffen einerseits und zu einer Aufkonzentrierung der Schadstoffe andererseits, wäre allerdings durch eine externe Wiederaufarbeitung dieser kontaminierten Schlämme möglich.

Zukünftige innerbetriebliche Maßnahmen zur Entsorgung nach dem Stand der Technik (St.d.T.) sollten zu Produktionslinien führen, die nach Wertstoffen separiert geführt werden und insbesondere eine nach Wertstoffen separierte ARA ermöglichen sowie keine hinderlichen Störfaktoren einschleusen (Cr, Cd, Gips, Sulfat usw.).

Diese Entsorgung durch innerbetriebliche Abwasseraufbereitungsanlagen nach dem Stand der Technik baut auf innerbetriebliche Recycling-Techniken auf, die sich in Zukunft nicht nur durch eine umweltschonende Arbeitsweise, sondern auch durch eine Kostenersparnis auszeichnen werden /62/. Und die Stoffströme, die sich innerbetrieblich auch weiterhin nicht beherrschen lassen bzw. aus verschiedenen Gründen (Kapazität, technologische und ökonom. Gesichtspunkte etc.) besser extern zu behandeln sind, sind nicht wie bisher nur in konventionellen chemisch-physikalischen Anlagen (CPA), sondern in Abwasserreinigungsanlagen der neuen Generation für flüssige Sonderabfälle , d.h. nach dem letzten Stand der Technik zu entsorgen. Diese Anlage reinigt je nach Verschmutzungsgrad mit bis zu 4 Reinigungsstufen mechanisch, physikalisch, chemisch und biologisch. Die Behandlungsverfahren sind derart ausgelegt, daß der Chemikalienverbrauch wesentlich reduziert werden konnte /63, 64, 65, 168/.

Die Behandlung bzw. gezielte Aufarbeitung unter dem Gesichtspunkt der Verwertung und Rückführung von Wertstoffen ergänzend bzw. integriert zu den bestehenden CPA/CPO-Anlagen, auch zur Verminderung des Schlammanfalls, war bisher praktisch kein Thema. Dies beginnt sich in Teilbereichen langsam zu ändern, wie in dieser Arbeit aufgezeigt wird. So beginnt bereits die "Umlenkung von Sonderabfällen aus der chemisch-physikalischen Behandlung in die Verwertung gerade am Beispiel buntmetallhaltiger Abfallstoffe", wie der Projekttitel einer großangelegten Studie zur Problematik der Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen in der BRD /21/

heißt, auch in Österreich.

4.2.6 Fallbeispiele

4.2.6.1 Chemisch-physikalische Behandlung für anorganische Abfälle (CPA-Anlagen)

Einige der österr. Betreiber von chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen für anorganische Sonderabfälle (CPA) wie die Firma ART - Abfall- u. Recycling Technologie GmbH in Wr.Neustadt (Niederösterreich), die Fa. Stefan BACHLEITENER in Steyr (Oberösterreich), die Fa. ÖSTAB Sonderabfallbeseitigungsges.mbH. (Wien), die Fa. RUMPOLD GmbH in Trofaiach (Steiermark) und die Salzburger Müllbeseitigungs GmbH SMB (Salzburg) seien hier beispielhaft genannt.

Ausgangslage

Üblicherweise werden speziell in Galvanikbetrieben alle die flüssigen Abfälle, die nicht regelmäßig und oft nur in größeren Zeitabständen anfallen, wie Konzentrate z.B. verbrauchte Elektrolyte, Beiz-, Eloxal-, Bonderbäder usw., aber auch Halbkonzentrate wie z.B. angereicherte Spülwässer und seit neuerer Zeit Eluate aus Ionenaustauscher- und Regenerationsanlagen (ebenfalls Konzentrate), in zentralen CPA-Anlagen behandelt und entsorgt /56/ bzw. in zentralen Regenerationsanlagen verwertet sowie beladene Ionenaustauscherharze regeneriert /66, 67, 68, 69, 70, 71/.

Meist sind es Kosten- und infrastrukurelle Gründe, warum eine innerbetriebliche Behandlung vermieden wird. Oft aber entsprechen die betriebseigenen Anlagen und Verfahren nicht den technischen und sich ändernden Standards sowie die Emissionen nicht den strenger werdenden Abwassergesetzen. Andererseits will man sich die Behandlung ersparen und lagert diese aus, wie z.B. bei den beladenen Ionenaustauscherharzen nach dem RMA-Dornier-System.

Es nehmen daher einerseits die Anlieferungen von besonders problematischen Abfällen wie z.B. komplexbildnerhaltigen Abwässer oder sowohl organisch als auch anorganisch mehrfach belasteten Abwasserfrachten zu. Andererseits ist der Trend festzustellen, daß die industriellen Betriebe insbesondere aus Kostengründen einen Teil der erforderlichen chemisch-physikalischen Vorbehandlung innerbetrieblich durchführen, wie dies einer der größten Sonderabfallbehandler der Bundesrepublik Deutschland (etwa 200 000 t/a), der Zweckverband Sondermüll-Entsorgung Mittelfranken in Schwabach, seit einigen Jahren festgestellt hat /63/.

Diese chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen zur Entgiftung, Neutralisierung und Schlammentwässerung für anorganische Abfälle (CPA-Anlagen) sind im Grunde genommen größere und komplettere Abwasserreinigungsanlagen (ARA), wie sie in der Oberflächenbehandlung üblich sind. Die nach dem letzten Stand der Technik errichtete und derzeit modernste Entsorgungsanlage für flüssige Sonderabfälle des ZVSMM in Schwabach (BRD /64, 65) wird z.B. als "Abwasserreinigungsanlage für flüssige Sonderabfälle" bezeichnet.

Es werden auch die entsprechenden mehrstufigen chemisch-physikalischen Reinigungsprozesse zur Entgiftung (Redox-Verfahren) von Cyanid, Nitrit, Sulfite, Sulfid und Chromat, zur Neutralisation von Säuren und Laugen (Bildung von Neutralsalzen) sowie zur Schwermetallfällung (Bildung schwerlöslicher Schadstoffverbindungen wie Hydroxide, Sulfide), zur Adsorption (Koagulation, Emulsionspaltung, Festbett zur Abtrennung von z.B. Tensiden durch Hilfsmittel wie Aktivkohle etc.), aber auch mechanische wie Flockung, Klärung und Schlammbehandlung (Abpressen, Trocknen) eingesetzt, die seit langem bekannt und in der Literatur entsprechend be- schrieben sind /56, 57, 58/. Dazu werden seit einigen Jahren als 4. Reinigungsstufe biologische Behandlungs- und Reinigungsstufen zum Abbau organischer Schadstoffe und Ammonium installiert.

Mit Stand 1988 waren in Österreich insgesamt 9 CPA/CPO-Anlagen mit einer Kapazität von ca. 140 000 m3/a bzw. 7 CPA-Anlagen mit einer Kapazität von etwa 40 000 m3/a in Betrieb /20/. In den CPA-Anlagen werden auch die flüssigen Abfälle aus der Galvanik mitentsorgt, allerdings mengenmäßig von untergeordneter Bedeutung (jeweils einige hundert Tonnen). Lediglich die flüssigen Abfälle von speziellen Fertigungen (Härterei, Beizerei, Leiterplattenfertigung) fallen anteilsmäßig (einige tausend Tonnen) ins Gewicht.

Auswertung

Da das Datenmaterial und die Informationen derart unterschiedlich ausfielen, unterbleibt eine firmenspezifische Zuordnung und Interpretation /174/.

Die Kapazitäten bei den einzelnen CPA-Betreibern reichen von etwa 1 000 t/a bis zu etwa 12 000 t/a für die Behandlung von Galvanikabwässern, Spülwässern, Säuren, Säuregemische wie Beizen (Fe/Zn-haltige z.B.) und Ionenaustauscher-Eluate, Konzentrate (CN(-)-, Cr6-haltige, Ni-, Cu-haltige, metallsalzhaltige) und eher weniger von Laugen, Laugengemischen.

Die Auslastung ist durchwegs nicht gegeben, hier schwanken die Angaben von etwa 30 % bis zu 80 %, in jedem Fall sind noch weitere Kapazitäten bei Bedarf durch relativ einfache Adaptionen machbar. Da sich die Kapazitätsangaben auf durchschnittliche Arbeitskonzentrationen beziehen, können in Abhängigkeit der Konzentrationen z.B. bei niedrigeren Konzentrationen die Kapazitäten mit geringfügigen Abänderungen im Arbeitsablauf und mit apparativen Erweiterungen in Abhängigkeit des CPA-Betriebes um das 2- bis 6-fache vergrößert werden.

Das Problem ist nicht ein Mangel an Kapazitäten zum Verarbeiten von flüssigen Galvanikabfällen - die Kapazitäten sind ausreichend -, sondern das dramatische Entsorgungsproblem bei den durch die CPA-Behandlung anfallenden Neutralisationsschlämmen.

Als Behandlungschemikalien werden z.B. u.a. eingesetzt:

1. Kalk, Natronlauge 30 %ig	Neutralisation, Metallausfällung
2. Natriumhypochlorit 10 - 15 %ig	Cyanidentgiftung, Nitritentgiftung
3. Wasserstoffperoxid 30 %ig	Cyanidentgiftung Nitritentgiftung
4. Natriumbisulfit 38 %ig	Chromatreduktion
5. Eisen-II-sulfat ca. 30 %ig	Chromatreduktion
6. Salzsäure ca. 15 %ig	Neutralisation
7. Eisen-III-chlorid ca. 30 %ig	Metallausfällung (Kollektorfällung)
8. TMT 15 (Trimercapto-s-triazin-Natriumsalz)	Behandlung von Schwermetallkomplexen

Alle CPA-Betreiber produzieren Neutralisationsschlämme unterschiedlicher Mengen, aufgrund der vorliegenden Informationen geschätzt etwa > 10 000 t/a. In Abhängigkeit der Zusammensetzung und Konzentrationsverhältnisse der Ausgangsmaterialien sowie der Wahl des Fällungsmittels (Kalk, Natronlauge) werden zwischen ca. 7 % und 80 %, fallweise auch mehr, im Durchschnitt eher um 20 bis 40 %, stichfesten Schlamm nach der CPA-Behandlung und Entwässerung der Schlämme produziert /60, 174/. Bei entsprechender Optimierung (Wahl der Fällungschemikalien, weiterführende Behandlung nach dem Abpressen wie Trocknen etc.) würde sich hier ein entsprechendes Einsparungspotential beim Schlammvolumen zur Deponierung ergeben.

Da die CPA-Betriebe meist mit Kalkmilch neben NaOH die Neutralisation und Metallfällung durchführen, um abwasserseitig eine Aufsalzung zu vermeiden, wird der weitaus voluminösere gipshaltige Fällungsschlamm produziert, der sowohl bei den Deponierungskosten teurer ist als auch für eine externe Wiederaufarbeitung und/oder für das Einschleusen in bestehende NE-metallurgische Prozesse mit dem Ziele der Rückgewinnung schlecht bzw. nicht geeignet ist. Die Fällung mit Natronlauge wäre zwar aus der Sicht der externen Wiederaufarbeitung und Verwertung (insbesondere durch die NE-Hütten) wünschenswerter, läßt aber aus der Sicht der Wasser/Abwasserwirtschaft die Neutralsalzbelastung ansteigen.

Hier liegt ein echter Interessenskonflikt vor, der abgewogen werden müßte, um festzulegen, welche Strategien bei der Wahl des Neutralisations- und Fällungsmittels bzw. ergänzender Behandlungsmethoden einzuschlagen sein werden.

Daher werden längerfristig zur Reduzierung bzw. zur Vermeidung

Tab.: 23 Gebührenliste für chemisch-physikalische Behandlung Zweckverband Sondermüll-Entsorgung Mittelfranken ZVSMM (1991, Schwabach, BRD) /166/

Chemisch-physikalische Behandlung		
Metallhydroxid- und Neutralschlämme -öl- und lösungsmittelfrei- (pumpfähig)	180,—	302
Säuren und saure Schlämme	180,— + N	304
Laugen und alkalische Schlämme	180,— + N	305
cyanidhaltige Schlämme	180,— + N	306
chromathaltige Schlämme	180,— + N	307
nitrithaltige Schlämme	180,— + N	308
sonstiger, in der chem.-physik. Behandlungsanlage nachzubehandelnder Sondermüll	180,— + N	399

N = zusätzliche Nach- bzw. Vorbehandlungskosten je Behandlungsvorgang:

Zu der angegebenen Grundgebühr werden je nach Art der Konzentration oder Verunreinigung folgende Nach- bzw. Vorbehandlungskosten je Behandlungsvorgang erhoben:

1. Mit Cyanid, Nitrit, Chromat oder ähnlichen Stoffen verunreinigte Abfälle sowie ölverunreinigte Hydroxidschlämme und komplexbildnerhaltige Lösungen

a) Entgiftungskosten bei Konzentration der Verunreinigung — DM/t

bis 500 mg/l = je angefangene 100 mg/l	50,—
über 500 mg/l - 1.000 mg/l	300,—
über 1.000 mg/l - 2.000 mg/l	500,—
über 2.000 mg/l - 5.000 mg/l	700,—
über 5.000 mg/l - 20.000 mg/l	1.000,—
über 20.000 mg/l - 30.000 mg/l	1.500,—
über 30.000 mg/l	3.000,—

b) Neutralisationszuschläge nach Säure- und Laugenverbrauch bei pH-Werten < 6,5 und > 9,5

Konzentration < 5 %	25,—
Konzentration > 5 % und < 15 %	50,—
Konzentration > 15 % und < 30 %	90,—
Konzentration > 30 % und < 50 %	120,—
Konzentration > 50 %	200,—

c) die Behandlung leichtflüchtiger, chlorierter Kohlenwasserstoffe

über 5 mg/l - 50 mg/l	220,—
über 50 mg/l - 500 mg/l	350,—
(über 500 mg/l = Thermische Behandlung)	

4.2.6.2 Edelmetall-Recycling /56, 57, 58/

Die Rückgewinnung der Edelmetalle wie Au, Ag und Pd (Pt, Rh, Ru, Ir, Os) findet sowohl innerbetrieblich als auch extern statt.

Bei Ag muß die Wirtschaftlichkeit externer Rückgewinnungsverfahren immer in Abhängigkeit des Ag-Preises gesehen werden. Derzeit kann z.B. Gold über eine externe Wiederaufarbeitung bei Scheideanstalten wirtschaftlich verwertet werden, nicht aber das Silber.

Die Rückgewinnung wird in der Galvanotechnik innerbetrieblich durch einige Verfahren sehr erfolgreich durchgeführt, wie z.B. in Anlagen zur Direktentgiftung mittels integrierter elektrolytischer Systeme, wobei das Gold und Silber vor der chemischen Spülung elektrolytisch zurückgewonnen wird.

Die elektrolytische Silberrückgewinnung kann weiters z.B. direkt aus Sparspülbädern bei großen Umlaufgeschwindigkeiten und höheren Spannungen erfolgen, wenn sich die Lösungen aus Verschleppungen galvanischer Bäder zusammensetzen. Werden Silberkonzentrationen von etwa 1,5 bis 2,5 g eingehalten, dann lassen sich Stromausbeuten von durchschnittlich 75 % aufrecht erhalten. Außerhalb der Elektrolysezelle wird das Silberpulver in einem Filterbeutel gesammelt.

Mittels Elektrolyse lassen sich durch die jüngste Generation an Entwicklungen Au, Ag und Cu z.B. kathodisch aus Spülbädern, verbrauchten galvanischen Bädern und Stripperlösungen selbst bei niedrigen Konzentrationen (ppm) zurückgewinnen. Die Elektrolyse-Zelle (AUROCLAIM 20) wird im Kreislauf auf Spülbäder angeschlossen, um die Metallkonzentrationen niedrig genug zu halten und zu große Verluste im Endbad zu vermeiden. Dabei werden Rückgewinnungsraten bei 100 %iger Stromausbeute und 20 A Gesamtstrom für Au von 147 g/h und für Ag von 80 g/h erzielen, wobei an der Kathode maximal 500 g Au und 1 100 g Ag abgeschieden werden können. Dazu werden 7 poröse Kathoden, hergestellt aus Polymerschaum und überzogen mit einer kleinen Metallschicht (Ni oder Cu), mit sehr großer effektiver Oberfläche eingesetzt. Die 8 Anoden sind aus Strecktitan hergestellt und im Wechsel mit den Kathoden angeordnet /72/.

Zur Entfernung von Gold und Silber im Spülwasser aus cyanidischen Elektrolyten und zur Anreicherung werden meist stark basische Anionenaustauscher eingesetzt, die nahezu spezifisch auf diese Anionen ansprechen und derart fest binden, daß sie praktisch nicht mehr regenerierbar sind.

Das Harz wird nach der Beladung wegen des irreversiblen Verhaltens kompakt als Patrone ausgetauscht und extern an eine Scheideanstalt zur weiteren Aufarbeitung und Raffination übergeben (z.B. ÖGUSSA, HERAEUS). Der hohe Goldpreis und die relativ hohe Nutzkapazität (in der OH-Form 20 g - 100 g Au/l Harz /56/) des Ionenaustauscherharzes lassen dieses Verfahren wirtschaftlich durchführen.

Wenn eine Regenerierung gewünscht wird, werden schwach basische Anionenaustauscher in der Cl-Form eingesetzt, die aus dem Spül-

wasser das Dicyanoaurat entfernen. Die Nutzkapazität liegt dabei weitaus höher (ca. 130 g Au/l Harz) und es lassen sich Regenerate erzielen, die dem Goldbad wieder zugesetzt oder als Gold elektrolytisch raffiniert werden.

Bei entsprechend größeren Vergoldungsanlagen ist die Kombination einer ständigen elektrolytischen Goldabscheidung aus den Sparspülbädern und die Endreinigung aus der Fließspüle mit stark basischen Anionenaustauschern die wirtschaftlichste Lösung. Silber und die Platinmetalle lassen sich praktisch in analoger Verfahrensweise zurückgewinnen /56/.

Beim Silber ist das Verfahren der Harzverbrennung aufgrund seines weitaus geringeren Preises gegenüber Au und Pt in Abhängigkeit des Silberpreises nicht immmer wirtschaftlich, daher haben sich für Silber die elektrolytischen Verfahren erfolgreich durchgesetzt. Auch Versuche zur Eluierung aus den Austauschern liegen vor /57/.

Die Rückgewinnung des Silbers aus Abwässern der fotografischen Industrie ist dagegen von großer Bedeutung, wobei die Thiosulfatkomplexe an stark basische Anionenaustauscher gebunden und mit einer Lösung von 4 % NaOH und 2 % NaCN eluiert werden.

Ausschließlich zur Rückgewinnung von wertvollen Metallverbindungen wie z.B. von Silber aus Vorversilberungs-, Versilberungs- und Sparspülbädern sowie sonstiger Verschleppungen dient das Verfahren der Ausfällung von Silbercyanid. Der Rückstand kann als Badansatz verwendet oder an eine Scheideanstalt zur Verwertung übergeben werden /56/.

4.2.6.2.1 Externe Rückgewinnung von Edelmetallen - ÖGUSSA (Wien, A) /73/

Das Hauptkriterium zur Annahme ist der Edelmetallinhalt, denn in erster Linie wird als Scheideanstalt eine Rückgewinnung von Edelmetallen durchgeführt.

Das wesentliche Hauptauschlußkriterium ist die Anwesenheit von Chrom. Ansonsten werden derzeit praktisch alle edelmetallhaltigen Bäder akzeptiert.

Folgende Konzentrate und Halbkonzentrate werden aufgearbeitet:

Schlüssel-Nr. 52713	cyanid-haltige Konzentrate (Silberbäder, Goldbäder, Farbgoldbäder, Hartvergoldungsbäder, cyanidische Entfettungsbäder/Spülen
Schlüssel-Nr. 52102	Säuren und Säurengemische (Beizbäder, Ionenaustauscher-Eluate, Aktivierungsbäder
Schlüssel-Nr. 52404	Laugen und Laugengemische (Beizbäder, Ionenaustauscher-Eluate, nichtcyanidische Entfettungsbäder
Schlüssel-Nr. 52716	Konzentrate, metallsalzhaltige (z.B. Rhodiumbäder)
Schlüssel-Nr. 52723	Entwicklerbäder (Bleich-, Fixierbäder)

Aus den Edelmetallbädern wird zuerst elektrochemisch oder mittels Zementation das Edelmetall ausgearbeitet und das Edelmetallkonzentrat in einer Kombination von verschiedenen naßchemischen und pyrometallurgischen Scheideverfahren weiter aufgearbeitet und je nach Reinheitsanforderung feinraffiniert.

Mit Ausnahme von Entwicklern, die zugleich mit Fixierbädern anfallen, werden nur in seltenen Fällen edelmetallfreie Lösungen zum Entsorgen gebracht. Aus den Fixierbädern wird das Ag ausgearbeitet und dann die entsilberte, edelmetallfreie Lösung über die ARA mit der notwendigen cyanidischen Entgiftung (mittels Natriumhypochlorit) und Schwermetallfällung (Natriumsulfid) entsorgt. Der Schwermetallsulfidschlamm wird extern über eine Hütte aufgearbeitet.

Ausschließlich edelmetallbeladene Ionenaustauscher-Harze werden in speziellen, sogenannten "Gekrätzeöfen" verascht, die Asche in "Kollergängen" zermahlen, auf definierte Korngröße gesiebt und vermischt, um sie in eine pyrometallurgische Aufarbeitung einzuschleusen.

Die Anlagen zur Edelmetallausarbeitung sind Eigenbauanlagen, die entweder auf elektrochemischer Basis oder mittels Fällung die Ausarbeitung des Edelmetalls ermöglichen.

Der Kundenkreis setzt sich u.a. aus den edelmetallverarbeitenden Betrieben wie Elektronikfirmen, Galvaniken, Brillenindustrie etc. und Gewerbebetriebe wie Juweliere, Zahnärzte, Zahnlabors etc. zusammen.

Es werden etwa einige hundert t/a Entwickler, entsilberte Fixierbäder und Fixierbäder aufgearbeitet und Edelmetalle zurückgewonnen. Dagegen werden lediglich ein paar Tonnen Konzentrate und Halbkonzentrate aufgearbeitet und entsorgt. Harze fallen nur in kg-Mengen (ca. 100 kg) und als einige wenige Posten/a an.

Entsprechend den notwendigen Arbeitsschritten bei Lösungen (Probennahme für Analyse, notwendige Vorbehandlung, Durchführung der Analysen mit Preisstaffelung in Abhängigkeit des Edelmetalls, Cyanid-Aufarbeitung in Abhängigkeit der Konzentration und des Edelmetallgehaltes) werden Au (> 3 000 öS/kg) und Ag zu 98 % (210 öS/kg) vergütet, bei Cyanid-Gehalt nur 95 %, Pt zu 92,5 % (> 9 000 öS/kg) und Rh zu 80 % (> 27 000 öS/kg) vergütet. Die Aufarbeitungskosten sind daher von Fall zu Fall zu sehen und können aufgrund zahlreicher Parameter starken Schwankungen unterworfen sein. Daher ist die Probennahme von so großer Wichtigkeit, dann lassen sich weitere Kosten exakt kalkulieren.

Die Aufarbeitungskosten für Ag und Au aus Flüssigkeiten in Abhängigkeit der Losgröße, Zahl der Proben, der notwendigen Probenvorbereitung und Analysen etc. liegen

per kg bei etwa öS 2 000 bis öS 3 000.

Für die Ionenaustauscher-Harze gilt etwa die analoge Vorgangsweise, wobei nur Au-beladene Harze aufgearbeitet und dafür 98 % vergütet werden. Für Au-beladene IA-Harze betragen die Kosten beim Veraschen

per kg bei etwa öS 6 000 bis öS 7 000.

Für Gold (Au) ist diese Verfahrensabwicklung der Rückgewinnung wirtschaftlich, dagegen derzeit nicht für Silber (Ag).

Die Photabwässer von Krankenhäusern, Fotolabors, Druckereien etc. werden unabhängig vom Inhalt, da starke Schwankungen auftreten (0,5 g - 10 g Ag/l), mit öS 5/kg,l berechnet.

4.2.6.2.2 Externe Rückgewinnung von Edelmetallen - Fa. HERAEUS (Wien/A und Hanau/BRD) /72/

Die Fa. Heraeus bietet für Abfälle aus der Galvanotechnik (z.B. Au- und Ag-haltige galvanische Bäder und Au-beladene Ionenaustauscherharze) die externe Wiederaufarbeitung und Rückgewinnung in der Bundesrepublik Deutschland an.

Die Rückgewinnung findet auf naßchemischem Wege statt, wobei die Edelmetalle mit Säuren und Laugen von den unedlen Begleitmaterialen gelöst und selektiv in Form des Rohmetalls oder von Rohmetallverbindungen ausgefällt werden. Stufenweise und in Kombination von naßchemischen und z.T. pyrometallurgischen Behandlungsschritten werden die Feinmetalle mit der erforderlichen Reinheit (Au, Ag mind. 99,95 %) hergestellt.

Der Kunde kann entscheiden, ob die Edelmetallausbeute zum jeweiligen Weltmarktpreis verkauft oder die Metalle in physischer Form oder als edelmetallhaltiges Zwischenprodukt z.B. für einen Einsatz im eigenen Betrieb zurückgenommen werden sollten.

Weiters wird darauf verwiesen, daß gerade am Beispiel der Galvanikabwässer bereits Geräte auf Elektrolysebasis zum Einbau im Kreislauf auf Spülbäder zur nahezu vollständigen Edelmetall-Rückgewinnung zur Verfügung stehen /72/.

Da Aufarbeitunsgkosten von der jeweiligen Art des Scheideguts abhängen, können keine allgemeinen Bedingungen dafür genannt werden.

Im allgemeinen gilt für die Aufarbeitung von galvanischen Au- und Ag-haltigen Bädern:

Aufarbeitungskosten per kg DM 4,50 ,- (Mindestmenge 100 kg).

Aufarbeitung von Au-beladenen Ionenaustauscherharzen:

Aufarbeitungskosten per kg DM 45,- (Mindestmenge 15 kg).

4.2.6.3 Behandlung - Entsorgung - Rückgewinnung

4.2.6.3.1 AVR (Wien, A /60/)

Ausgangslage

Die Abfallverwertungs- und Rohstoffwiedergewinnungs-GmbH (AVR, Wien, A) ist eine private österr. Fa., die sich seit 1988 mit der Sammlung, Zwischenlagerung, Behandlung (CPA/CPO), Rückgewinnung und Beseitigung von Abfällen beschäftigt. Wann und welche Genehmigungen vorliegen, ist nicht bekannt, derzeit laufen verschiedene Probebetriebe.

Die gesamte Betriebsanlage besteht aus einer Zwischenlagerbox (mit 2 x je 200 t Fassungsraum befahrbare Boxen für saure und basische Abfälle), einer CPA/CPO-Anlage (max. Kapazität etwa 50 - 60 t/d) mit einem Behandlungsvolumen für etwa 70 % org. Abfälle (Öl-Wassergemische, Emulsionen etc.) und 30 % sonstige anorg. flüssige Abfälle oder Abwässer, einer Metallrückgewinnungsanlage zur Aufarbeitung Zn/Fe-haltiger Beizen aus Feuerverzinkereien (Kapazität ca. 5 000 m3/Jahr bzw. ca. 6 000 t/Jahr) und einem Labor zur Durchführung der Probenanalytik, Laborversuchen etc.

Der Standort verfügt über einen eigenen Gleisanschluß, auf der Straße besteht eine Zufahrtsmöglichkeit mit Anschluß zur Südosttangente.

Aus der Sicht der Galvanikabfälle ist erwähnenswert, daß flüssige Abfälle von Säuren, Laugen und Konzentraten (Schlüssel-Nr. 52) neben Oxiden, Hydroxiden, Salzabfällen, darunter fallen die Galvanikschlämme (Schlüssel-Nr. 51) sowie etlichen weiteren Schlüssel-Nummergruppen in der CPB behandelt und aufgearbeitet werden sollen. Falls notwendig, können in der CPB noch restverunreinigte Abwässer aus der Fe/Zn-Rückgewinnungsanlage behandelt werden.

Für die in der CPB behandelten Abfälle können je nach Problemlösung Entsorgungskosten zwischen ca. 1 500 öS/t und ca. 30 000 öS/t anfallen.

Fe/Zn-Rückgewinnungsanlage

Basierend auf Pilotversuchen, die seit 1988 durchgeführt werden, sollen Fe/Zn-reiche Beizen aus Feuerverzinkereien aus ganz Österreich (10 bis 15 Betriebe) wieder aufgearbeitet werden. Laut AVR fallen in Österreich derzeit etwa 6 000 t Zn/Fe-haltiger Beizen an, die vorwiegend in betriebseigenen Neutralisationsanlagen oder in entsprechenden CP-Anlagen behandelt und als Neutralisationsschlämme (ca. 8 000 bis 12 000 t/a) als Hydroxide und/oder Oxidhydrate ausgefällt werden.

Das vorgestellte Verfahren sollte in der Lage sein, Zn/Fe-haltige Beizen (etwa 80 - 140 g/l Eisen, 50 - 100 g/l Zink und 4 - 10 % freie HCl) mittels Solventextraktion im "Rohr-Reaktor", einer sogenannten "Quasi-Kolonne" unter "Verwirbelung" derart aufzuarbeiten, daß sowohl ein technisch reines Zinksulfat als auch ein Zn-freies Eisenchlorid als Recyclingprodukte entsteht.

Mit diesem Verfahren könnten bei einer mittleren Konzentration von etwa 90 g Fe/l und 60 g Zn/l ca. 2 600 t Zinksulfatlösung mit einer Zn-Konzentration von ca. 160 g Zn/l und 4 200 t Eisenchloridlösung mit einer mittleren Konzentration von 150 g Fe/l (pro Betriebsjahr ist anzunehmen?) produziert werden. Geplant ist ein vollautomatischer, computerprozeßgesteuerter 24 Stunden-Betrieb. Das Abwasser entsprach während der Pilotversuche der Kanalgrenzwertverordnung der Stadt Wien. Die industrielle Großanlage sollte 1991 gebaut und betriebsbereit sein. Vom Zeitpunkt der Übernahme des Kundenmusters läuft eine strenge Identifikations- und Kontrolldokumentation für alle wesentlichen Daten mit, die wie die Auftragsabwicklung und Lagerstandshaltung über EDV läuft.

Derzeit werden für 6 000 jato-Kapazität mit etwa öS 2 500,-/t bis öS 3 500,-/t an Entsorgungskosten gerechnet, wobei mit steigender Kapazität (mögliche Vergrößerung auf 15 000 jato) die Entsorgungskosten auf < 2 000 öS/t sinken würden.

Es ist dies eine interessante Verfahrensentwicklung, die einerseits Zn und Fe als Wertstoffe zurückgewinnt und die andererseits eine CP-Behandlung der Beizen erübrigt und Deponievolumen einspart.

Über die bei diesem Verfahren anfallenden Reststoffe und deren Qualitäten bzw. Eignung für eine Deponierung (Prüfung der Deponiefähigkeit, Auslaugverhalten, mech. Festigkeit etc.) oder einen weiteren Verwendungszweck liegen keine Informationen vor. Die Realisierung, d.h. Inbetriebnahme der industriellen Großanlage (geplant für 1991), sowie der Fortgang dieser Verfahrensentwicklung sollten weiter verfolgt werden.

4.2.6.3.2 CHEMENT Chemie-Entsorgung GmbH. (Mitterberghütten, Salzburg, A /74/)

Ausgangslage

Obwohl dieses Entsorgungskonzept keine flüssigen Abfälle aus der Galvanik behandelt, verwertet und entsorgt, ist doch eine gewisse Nähe durch die Schlüssel-Nummerneinteilung und eine Gemeinsamkeit durch den Wertstoff Silber gegeben. Außerdem ist bemerkenswert, daß unter Berücksichtigung der wirtschaftlichen Rückgewinnung des Wertstoffes Ag Sonderabfall zugleich entsorgt wird.

Es handelt sich daher nicht um flüssige Abfälle aus der Galvanik, die die Fa. CHEMENT CHEMIE-ENTSORGUNG sammelt, wiederaufarbeitet und entsorgt, sondern um Ag-haltige Entwickler-, Fixier- und Bleichbäder, Abfallstoffe aus der Fotochemie und Fototechnik, die ca. 0,5 g/l und 2 g/l Ag enthalten, wobei geringe Mengen an Cr und Cd auftreten können. Die Anfallsmenge für derartige Lösungen wird mit etwa 6 000 t/a in ganz Österreich angegeben. Die Verarbeitungskapazität beträgt derzeit etwa 2,8 Millionen Liter bzw. etwa 2 800 t (33 % derzeit ausgelastet) für flüssige Abfälle der Fotochemie. Es könnte daher ganz Österreich entsorgt werden.

Das Interessante dieser Verfahrensentwicklung ist die Tatsache, daß einerseits ein Wertstoff, nämlich Ag, elektrolytisch und wirtschaftlich zurückgewonnen, daher bewertet wird, während alle

anderen schädlichen anorg. wie die Fixiersalze (Ammoniumsalze) und org. Stoffinhalte wie Entwicklersubstanzen nach Neutralisation der bereits weitestgehend entsilberten Prozeßlösung mittels Einsatz der Vakuumverdampfung unter Minimierung der Emissionen entsorgt werden sollten.

Auf diese Art und Weise soll eine Möglichkeit geschaffen werden, daß röntgenfotografische Bäder, Entwickler-, Bleichfixier-, Härte- und Fixierbäder der Krankenhäuser und Radiologen, für Sonderabfallsammler, für Fotolabors und Druckereien mittels eines logistisch ausgeklügelten Holsystems und einer Silberrückvergütung unter Einsatz optimierter Recyclingtechnologien (Elektrolyse und Vakuumverdampfung) zentral und wirtschaftlich beseitigt werden können.

An Entsorgungskosten werden derzeit zwischen

öS 9,80 /l für Entwicklerbäder und

öS 12,80 /l für Fixiernatron verrechnet, wobei Ag zu 95 % rückvergütet wird.

4.2.6.3.3 Verwertung flüssiger Galvanik-Abfälle - SJM (Ennepetal, BRD) /39, 48/

Von der Firma SIEGFRIED JACOB METALLWERKE SJM (BRD /39/) werden praktisch alle Reststoffe aus der Galvanotechnik, insbesondere verbrauchte Galvanobäder (Cu-, Ni-, Zn- und Sn-haltig), Beizlösungen aus der Produktion von Kupfer- und Messingblechen, saure Ätzlösungen aus der Leiterplattenfertigung sowie Chemisch-Nickel-Bäder aufgearbeitet und verwertet /48/.

Da auch österr. Firmen bei SJM entsorgen und verwerten lassen und die Fa. SJM im Rahmen dieser Studie bereis in einem anderen Zusammenhang (Kap. 4.1 "Verhüttung") erwähnt wurde, sei an dieser Stelle nochmals auf Kap. 4.1.3.11 hingewiesen, wo auch die Details für die Verwertung flüssiger Abfälle abgehandelt wurden.

4.2.6.3.4 MR-Metallrecycling GmbH (Neustadt/Wied, BRD) /40, 47/

U.a. werden von der MR-Metallrecycling metallhaltige Ätz- und Waschlösungen (sauer und alkalisch) der Galvano-, Elektronik- und Eloxalindustrie mittels Verfahren der Solvent-Extraktion und Elektrolyse etc. aufgearbeitet und Wertstoffe zurückgewonnen.

In einem anderen Zusammenhang wurde bereits kurz über diese Verfahrensentwicklung im Kap. 4.1 ("Verhüttung") berichtet. Daher wird an dieser Stelle darauf (s. Kap. 4.1.3.12) verwiesen.

4.2.6.3.5 Entsorgung - Verwertung (FAIRTEC AG, CH) /75, 104, 105/

Da für Westösterreich, insbesondere für Vorarlberg (Sammlung und Transport durch Fa. Böhler, Feldkirch, Vorarlbeg, A /59, 174/) die Fa. FAIRTEC in der Schweiz /75, 104, 105/ eine wesentliche Entsorgungsfunktion gerade im Zusammenhang mit der Verarbeitung von anorganischen, wäßrigen Abfällen aus der Galvanik wie z.B. von Cyanid-haltigen Prozeßlösungen besitzt, wird im Rahmen dieser Studie darauf hingewiesen.

Auf die Fa.FAIRTEC wurde im Rahmen dieser Studie ebenfalls schon verwiesen und zwar im Zusammenhang mit dem Verfestigungsverfahren "Fairfix" für Galvanikschlämme gemäß der TVA im Kap. 4.3.3.2. /102, 104, 105/.

Das Entsorgunbgsangebot für Sonderabfälle ist äußerst komplett, jährlich werden bis zu 30 000 t Sonderabfälle verarbeitet.

So besteht u.a. die Möglichkeit, cyanidhaltige Abfälle in der CPA-Anlage nach den konventionellen Methoden durch Ausfällen mittels Eisensalzen, durch Oxidation mit Natriumhypochlorit oder mit Wasserstoffperoxid oder mittels thermischer Zersetzung zu entgiften. Weiters werden alle konventionellen Verfahren der CPA sowie der CPO eingesetzt, es können weiters lt. Firmenangabe Verfestigungen zu deponiefähigen Produkten durchgeführt und z.T. Recycling, soferne es die Abfälle zulassen, betrieben werden.

4.2.6.4 Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern - RMA-System - Zentrale Regenerierung

4.2.6.4.1 Ausgangslage - RMA-Entwicklung (DORNIER /66, 67, 68, 71, 178/)

Die Entwicklung des RMA-Systems von DORNIER (BRD), aufbauend auf umfassenden Studien zur Abwasser- und Abfallsituation unter besonderer Berücksichtigung der Kreislaufführung von Wasser und Chemikalien (Recycling) seit den 70-iger Jahren, nämlich die "Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern", ist als Antwort auf die konventionelle Abwasserbehandlung der "end of pipe technologies" mit der Produktion von gemischten Hydroxidschlämmen für die Deponierung zu verstehen /68/ .

Es ist ein innerbetriebliches Recyclingsystem (Wasserkreislauf, Abwasserbehandlung, Regenerierung von Prozeßbädern, Rückgewinnung von Rohstoffen, Abwasserfreie Verfahren), unter Einsatz von seriengefertigter Ionenaustauschertechnik in flexibler und anpassungsfähiger Modulbauweise mit minimalem Platzbedarf. Dieses ermöglicht durch eine spezielle Konstruktion u.a. die getrennte Erfassung der in den Fließspülen verschleppten Metalle /178/.

Bei der Behandlung z.B. von Fließspülen mit dem RMA-System sollten die Emissionen noch um einen Faktor 500 gegenüber einer vorschriftsmäßig betriebenen aber konventionellen Entgiftungsanlage reduziert werden.

Dazu kommt weiters, daß kein gemischter, bisher nicht verwertbarer Hydroxidschlamm mehr anfällt bzw. beseitigt werden muß.

Werden neben den Fließspülen auch die Standspülen mit der RMA-Recyclinganlage behandelt, dann ist nahezu vollständiges Metall-, Elektrolyt- und Wasser-Recycling möglich. Damit ist eine wesentliche Voraussetzung für ein nachfolgendes Recycling, entweder innerbetrieblich in einer erweiterten Version oder extern in einer zentralen RMA-Regenerierstation bzw. weiterführend in externen Verwertungsbetrieben (Sekundärhütten und/oder noch zu realisierende Wiederaufarbeitungsanlagen für Galvanikschlämme) gegeben.

Die Regenerierung kann in der Folge nach Metallen getrennt erfolgen, wobei die metallhaltigen Regenerate zusammen mit den Standspülen in der Recyclinganlage aufgearbeitet und dem Prozeß als Elektrolyt wieder zugeführt werden. Alternativ dazu könnten hochwertige metallische Zwischenprodukte erzeugt werden, der in pyrometallurgische Prozesse eingeschleust werden könnten.

Als ganz wesentlich war die Entwicklung entsprechender Spülkonzepte zu sehen, die eine Kombination aus Stand- und Fließspülen darstellen, mit Kreislaufführung und dementsprechender Wassereinsparung.

Mittels dieser RMA-Entwicklung, die Wasser ebenso als Rohstoff bzw. Wertstoff sieht wie die Metalle, ist die getrennte Erfassung von (Abwasser-)Teilströmen als Voraussetzung für ein Recycling gegeben. Zur Wasserkreislaufführung und Wertstoffrückgewinnung in den Bereichen der Galvanik/Elektronik stehen Ionenaustauschersäulen, Rieseltürme, Retardations-, Membran- und Elektrolyseanlagen /66-69,71,76,77,178/ zur Verfügung.

Das RMA-System ermöglicht z.B. den modularen Aufbau von Ionenaustauschersäulen mit 2 oder 4 transportablen Ionenaustauscher-Kassetten, die wahlweise betriebsintern oder extern im Rahmen eines Dienstleistungsangebotes durch einen RMA-Vertragspartner (z.B. Fa. INOVAN /69,76/, Fa. DECKER /77/ in der BRD) regeneriert werden. Diese konsequente Trennung der einzelnen metallhaltigen Abwasserströme von der Erfassung im Betrieb bis zur Behandlung in der zentralen Regenerieranlage ist eine wesentliche Voraussetzung für das anschließende Recycling im Rahmen dieses integrierten Recyclingssystems. Für das Recycling können verschiedene Verfahren eingesetzt werden. Es kommen die nach Metallen getrennte Ausfällung mit anschließender Verhüttung, die Elektrolyse der Eluate sowie die Flüssig/Flüssig-Extraktion als Recyclingverfahren in Frage. Dadurch werden hochwertige Zwischenprodukte wie Metalle, Metallsalze oder monometallische Hydroxide (keine Mischschlämme!) hergestellt und nach Raffination in der einschlägigen Industrie, z.B. als Anodenmaterial oder Badsalz in der Produktion wieder eingesetzt.

Damit lassen sich einerseits Ionenaustauscher-Eluate und -Regenerate extern und zentral entsorgen bzw. beladene Ionenaustauscherharze regenerieren /69,76,77/.

Ein weiterer, ganz wesentlicher Effekt ist, daß neben der Einsparung von Wasser und Prozeßchemikalien (Elektrolyte etc.) durch

das RMA-Konzept insbesondere weitaus weniger Hydroxidschlämme anfallen, noch dazu mit einer verwertbaren Qualität. Denn die anfallenden Hydroxidschlämme fallen nicht wie üblicherweise als Mischschlämme an, sondern als sortenspezifische, wiederverwertbare Monometallschlämme, aus denen weitaus besser z.B. in einer zukünftigen externe Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen Wertstoffe zurückgewonnen bzw. in NE-pyrometallurgische Prozesse eingeschleust werden könnten /69/.

Von diesem RMA-System zur Abwasserbehandlung, Kreislaufführung und Recycling von Wertstoffen wurden seit 1978 inzwischen weltweit mehr als 1 600 Einheiten installiert /178/.

4.2.6.4.2 REMA - SYSTEM / INOVAN-DORNIER (BRD) /69, 76/

Im Gegensatz zu den konventionellen Ionenaustauscher-Anlagen werden die beladenen Harze nicht innerbetrieblich in der Galvanik, sondern extern in einer zentralen Regenerieranlage regeneriert.

Dadurch erspart sich der Galvanik-Betrieb erstens die Regenerierung und zweitens die folgenden Schritte der Ionenaustauschereluat- bzw. Abwasserbehandlung mit Entgiftung, Neutralisation, Fällung und Schlammentsorgung.

Außerdem wird dadurch der sonst übliche Anfall von typischen Mischschlämmen gerade bei den kleineren Galvaniken verhindert, da in der zentralen Regenerieranlage sortenspezifisch regeneriert wird, sodaß Monometallschlämme anfallen.

Das REMA-System dient wie das RMA-System zur Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern, kann als selbstständiges Wasserkreislaufanlage oder zur gezielten Entfernung bestimmter Ionenarten, wie z.B. Kadmium eingesetzt werden. Dadurch ist z.B. der Anfall von Cd-freien Schlämmen ebenso möglich wie von Cr-freien Schlämmen. Dies wäre von großer Bedeutung für ein externe Wiederaufarbeitung von "Cd-/Cr-freien" Galvanikschlämmen und Rückgewinnung von Wertstoffen.

Das System wird zu 65 % als Kreislaufanlage zur Rückgewinnung von Spülwässern, zu 30 % als Schlußaustauscher zur Restmetallentfernung von z.B. Cr, Ni, Cu, Cd, Hg, Zn und Sn und zu fünf Prozent zur Rückgewinnung von Edelmetallen eingesetzt.

Der Durchsatz kann sich von Kleinstmengen bis 1 200 l/h erstrekken, 15 l/Kassette bzw. 60 l/Kassette sind verfügbar, Kontaktzeit beträgt 130 s, Betthöhe 100 cm. Die Grundausführung einer REMA-Einheit besteht aus der REMA-Säule, acht Kassetten - davon sind vier in die Säule eingesetzt, zwei zum Wechseln beim Betrieb, zwei zum Regenerieren in der Zentralanlage - und vier Lager- und Transportcontainer. Durch Ausbaueinheiten ist die Anlage jederzeit erweiterbar. Zur Versorgung der Betreiber ist über die gesamte BRD und Westberlin ein flächendeckendes Organisationssytem aufgebaut worden, wobei nach Fahrplan und Termin die beladenen IA-Kassetten abgeholt und die regenerierten Kasetten geliefert werden.

4.2.6.4.3 RMA-DORNIER-SYSTEM - DECKER (BRD) /77/

Dieses Beispiel ist direkt vergleichbar mit den in den beiden vorhergehenden Kapiteln dargestellten RMA- bzw. REMA-System, allerdings liegen im Falle des DECKER - RMA-Systems einzelne Angaben zur Logistik bzw. zur Kostenfrage vor und wurde daher für die Bearbeitung gewählt.

Das Dienstleistungsangebot sieht die Regeneration der beladenen Decker-(30 l Harz) bzw. RMA-Kassetten (13 l Harz) in einer zentralen Regenerationsstelle vor. Die Regenerationskosten setzen sich aus Fahrtkosten, Anlagenwartung und Regenerationskosten zusammen.

Flächendeckend wird die BRD entsprechend der geographischen Lage entweder im 2- bis 4-Wochen oder 4-Wochen-Rhythmus befahren, wobei die Grundkosten bei Selbstanlieferung in Abhängigkeit des Systems und der Anzahl der Patronen bzw. Kassetten zwischen DM 82,- und DM 122,- pro Patrone beträgt. Je nach Entfernung steigt dann der Preis auf DM 97,- bzw. 107 sowie auf DM 142,- bis DM 162,- pro Patrone oder Kassette.

Die häufigste Metallart zur Regeneration ist Cu mit 45 % vor Ni mit 25 % vor Cr mit 15 % und vor Zn mit 10 %.

Derzeit laufen etwa 1 500 kg / Jahr Metallfrachten über die Kassetten (bei INOVAN etwa 3 500 kg / Jahr). Der Schlammanfall pro Jahr ergibt ca. 10 t / Jahr (bei INOVAN ca. 30 t / Jahr).

Und über die

Kreislaufanlagen laufen bei 25 Anlagen a' 12 m3/Tag = 66 000 m3/a

sowie über die

Selektivtauscher bei 35 Anlagen a' 12 m3/tag = 92 400 m3/a

Wasser.

Die Harzmengen variieren pro Typ und pro Patrone von 13 l (RMA DORNIER) bis zu 30 l (DECKER SE/KR), pro Anlage zwischen 52 l und 180 l und die Durchsätze variien zwischen 0,4 bis 2,5 m3/h. Anwendungsbeispiele finden sich in allen Bereichen, von der Lohngalvanik, Leiterplattenfertigung, Beizereien, Eloxalbetrieben, Härtereien bis zum Schmuckgewerbe u.a.

Dieses RMA-System kann noch durch Elektrolyse-Einheiten in Modulbauweise (RMA-Elektrolyseanlage) komplettiert werden, z.B. zur chemikalienfreien kathodischen Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern und zur gleichzeitigen Entgiftung der Abwässer durch die simultane anodische Oxidation von Cyaniden und organischen Schadstoffen.

4.2.6.4.4 Industrielle Abwasserbehandlung - RMA-System (ÖFZS-Konzept /71)

Bereits im Jahre 1985 hat das ÖFZS einen Projektvorschlag zur "Industriellen Abwasserbehandlung aus Galvanikbetrieben" erarbeitet, mit dem Ziel einer Pilot-Modelluntersuchung für Galvanikbetriebe in Österreich, bei der im wesentlichen drei Komplexbereiche verfolgt werden sollten /71/:

1) **Verminderung des Schwermetallgehaltes** in betrieblichen Abwässern mit Kreislaufführung der Spülwässer und damit Verringerung des Frischwasserbedarfes mit Einsparungen bei der Abwasserbehandlung

2) **Rückgewinnung von Metallen** aus Abwässern bzw. Aufkonzentrierung und Rückgewinnung der verdünnten Elektrolyte extern

3) **Behandlung und Beseitigung** der aufkonzentrierten Rückstände (Sonderabfall), aufbauend auf den Kenntnissen über die Konditionierung radioaktiver Abfälle (z.B. Zementverfestigung /91/)

Die Untersuchungen sollten in einer Pilotanlage durchgeführt werden, die im Grundsätzlichen das RMA-System nach DORNIER (Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern) u.U. mit einem Rieselturm zur externen, zentralen Regenerierung (Dornier) und Elektrolyseeinheiten applizieren sollte. Behandelt werden je nachdem die Metalle Cu, Ni, Cr, Zn, Sn und Cd. Neben den technischen Aspekten hätten die Auswirkungen auf die Umwelt (Emissionsminderung, ökologische bilanz) und die Wirtschaftlichkeit (ökonomische Bilanz) untersucht werden sollen.

Als Recyclingtechnik für die Metalle war eine Elektrolyse der Ionenaustauscher-Eluate vorgesehen.

Es würde jetzt aber an dieser Stelle zu weit führen, dieses Projekt noch näher zu erläutern. Wichtig erscheint mir in diesem Zusammenhang der Hinweis zu der Möglichkeit einer externen Aufarbeitung von Ionenaustauscher-Eluaten einerseits (z.B. mit der Produktion verwertbarer Metall-Konzentrate bzw. im Volumen reduzierter, verwertbarer monometallischer Schlämme) und zu den sich daraus ergebenden Konsequenzen zentraler Regeneriereinrichtungen anstelle der innerbetrieblichen koventionellen ARA mit der Produktion voluminöserer und schlechter verwertbarer Mischschlämme andererseits.

4.2.7 Auswertung - Schlußfolgerung

Nach derzeitigem Kenntnisstand ist die Entsorgung flüssiger Abfälle aus der Galvanik z.B. durch eine Behandlung in CPA-Anlagen Österreichs möglich. Im Gegensatz zu den Galvanikschlämmen liegt hier kein Entsorgungsnotstand vor.

Edelmetallhaltige Abfälle werden sowohl innerbetrieblich als auch extern problemlos und im Falle von Gold sogar wirtschaftlich entsorgt bzw. verwertet.

Wie im gesamten Abfallbereich aus der Oberflächenbehandlung gilt auch für die flüssigen Abfälle aus der Galvanik, daß derzeit weder die Mengen erfaßt noch entsprechend den Schlüssel-Nummern zugeordnet werden kann.

Die derzeit durchgeführte Behandlung von flüssigen Abfällen aus der Galvanik erfolgt nach den konventionellen Gesichtspunkten des chemischen Entgiftens, Neutralisierens, Fällens und Schlammbehandelns, d.h. unter Chemikalieneinsatz werden gemischte wert- und schadstoffhaltige Neutralisations- bzw. Galvanikschlämme produziert.

Und gerade für die Neutralisations- und Galvanikschlämme herrscht ein akuter Entsorgungsnotstand, da kein Deponieraum in Österreich ausreichend zur Verfügung steht. Das wiederum bedingt eine extrem unangenehme Abhängigkeit vom Sonderabfall-Export als dem derzeit einzigen und auch kurzfristig notwendigen, aber längerfristig abzulehnenden Entsorgungsstrang.

Außerdem werden bei der derzeit üblichen CPA-Behandlung sowohl Stategien als auch Chemikalien eingesetzt, die ein nach Wertstoffströmen orientiertes Behandeln nicht ermöglichen und folglich zur Produktion von gemischten, verunreinigten Neutralisationsschlämmen führen, sodaß kein für ein externes Wiederaufarbeiten geeigneter Reststoff erzeugt wird. Dementsprechend sind weitere Behandlungsschritte zur Wiederverwertung und/oder zur Erreichung der Deponiefähigkeit notwendig.

Das Beispiel der Verfahrensentwicklung zur Aufarbeitung von Fe/Zn-haltigen Beizen und Rückgewinnung von Fe und Zn zeigt einen möglichen Weg in die Zukunft und ist ein Beispiel für die Umsetzung des Prinzips der Verwertung vor der Behandlung. Damit erfolgt eine Umlenkung eines wertstoffreichen Sonderabfalls weg von der chemisch-physikalischen Behandlung hin in die Verwertung.

Ein ähnlich positiver Anlaßfall ist die zentrale Aufarbeitung mit Schwerpunkt Rückgewinnung bei gleichzeitiger Entsorgung von Ag-haltigen Fotochemikalien unter Einsatz von elektrochemischen (Elektrolyse) und physikalischen Methoden (Vakuumverdampfung).

Grundsätzlich sollte aber bei der Behandlung höher konzentrierter flüssiger Sonderabfälle berücksichtigt werden, daß die Problematik des Transportierens quer durch das Land mit derart hohen Konzentrationen z.B. von Zn (50 - 100 g/l) in einer sauren Fe/Zn-Beizlösung (etwa 4-10 % freies HCl) auch andere Überlegungen nach sich ziehen sollte, ähnlich wie im Falle der Ätzmittel aus der Leiterplattenproduktion, die auch zu einem Teil zentral, sogar quer durch Europa transportiert wurden und noch werden. Inzwischen sind umweltfreundliche kompakte Recycling-Ätzverfahren auf dem Markt gekommen, die das Ätzen und das gleichzeitige Recycling an Ort und Stelle ermöglichen /78/ .

Für gewisse Betriebsstrukturen stellt die Möglichkeit des Einsatzes des RMA-Systems und der zentralen Regenerierung von

beladenen Ionenaustauscherharzen unter gleichzeitiger Einsparung einer eigenen Regenerierung und Abwasserbehandlung sicherlich eine interessante Option dar.

Insbesondere, da durch den Einsatz der Ionenaustauschertechnik Cr- und Cd-freie bzw. -arme, in jedem Fall durch die zentrale Regenerieranlage im Volumen stark reduzierte, metallreiche und nach Wertstoffen getrennte Monoschlämme anfallen, die sich weitaus besser für ein externes Wiederaufarbeiten, sei es direkt in NE-metallurgische Prozesse der Hütten oder in eine externe zukünftige Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen (s. z.B. ÖFZS-Konzept s. Kap. 4.4.15) eignen.

Inwieweit derartige Konzepte für Österreich bei der Optimierung der innerbetrieblichen Abwasserbehandlung in der Oberflächenbehandlung unter dem Gesichtspunkt der optimierten Kreislaufführung zur Einsparung von Spülwasser und zur Rückgewinnung von Wertstoffen, aber auch zur Erzielung besser verwertbarer Rückstände von Interesse sein könnte, müßte an anderer Stelle untersucht werden.

4.3 VERFESTIGUNG VON GALVANIK-SCHLÄMMEN

4.3.1 Einleitung - Problemstellung - Gesetzlicher Hintergrund Österreich/BRD/Schweiz

Grundsätzlich wird in den hier zugrunde gelegten Regelwerken von Österreich (Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen, 1990 /9/, Abfallwirtschaftsgesetz AWG, 1990 /3/, Leitlinien zur Abfallwirtschaft, 1988 /2/), der Bundesrepublik (TA Abfall, 1990 /4/) und der Schweiz (TVA, Entwurf 1988 /5/) die Auffassung vertreten, daß gemäß der Prioritätensetzung Vermeidung/Verminderung vor Verwertung im Rahmen der Behandlungs- und Entsorgungsmaßnahmen die konventionelle Verfestigung (Inertisierung, Immobilisierung) als eine wichtige, fallweise auch kurzfristig notwendige, aber trotzdem immer nur als eine der letzten Möglichkeiten für die Entsorgung von gefährlichen Abfällen wie z.B. den Galvanikschlämmen mit einem hohen Wert- und Schadstoffpotential zu sehen ist.

Denn das Schadstoffpotential bleibt erhalten, da lediglich ein stabilerer, verfestigter Zustand erreicht wird, der in Abhängigkeit zahlreicher Parameter eine Veränderung u.a. der mechanischen Festigkeit und insbesondere der Restlöslichkeit bewirkt, aber keine Umwandlung. Letztlich ist die Löslichkeit eines anorganischen Stoffes eine Frage der Randbedingungen und des "Wieviels pro Zeiteinheit". Was ist unlöslich? Dementsprechend gab und gibt es immer Diskussionen, wann bzw. unter welchen Bedingungen und mit welchen Qualitätszielen sowie Konsequenzen eine Verfestigung von Abfällen sinnvoll und daher durchzuführen ist /22,79, 80,81,87/.

In den eingangs erwähnten Regelwerken der Schweiz und Österreich, nicht der BRD (TA-Abfall), werden die Anforderungen an die Qualität der abzulagernden Abfälle mit "erdkrustenähnlich" in etwa vergleichbar geregelt. Allerdings treten Unterschiede bei den vorgesehen Deponietypen, bei den Strategien und Maßnahmen zur Erzielung der Qualitätsziele sowie bei den Richtwerten zur Begrenzung der Schadstoffgehalte, gemessen in der Trockensubstanz (für Gesamtgehalte) und im Eluat (löslicher Anteil) für die einzelnen Deponietypen auf /15, 17/.

Aus der Sicht der Galvanikschlämme ist dabei bedeutend, daß sich die Richtwerte sowohl bei der Schweizer TVA als auch bei den österr. Richtlinien an den Bedingungen der Abwassereinleitung in ein Gewässer orientieren, um langfristig auf eine Behandlung von Sickerwaser verzichten zu können.

Dagegen ist nach der TA Abfall der Anfall von Sickerwasser sowie eine entsprechende Sickerwasserbehandlung begleitend zur Deponierung vorgesehen, ebenso z.B. das Überdachen von Deponien, um den Anfall von Sickerwasser so gering wie nur möglich zu halten.

Dementsprechend sieht der Schweizer Entwurf vor, daß sämtliche Sonderabfälle, die diese Qualitätsanforderungen nicht oder noch nicht erreichen, solange und mit entsprechenden Maßnahmen behandelt werden, daß als Endprodukt der Behandlung entweder verwertbare Stoffe oder endlagerfähige Reststoffe im Sinne der TVA ent-

stehen. Das Restrisiko wird dadurch sehr tief angesetzt.

Dazu liegen bereits Studien und Erfahrungen sowohl im Labor- als auch im halb-technischem Maßstab zur "Behandlung und Verfestigung von Rückständen aus Kehrichtverbrennungsanlagen", mit speziellen Versuchsreihen auch z.B. zur etwas überraschenden gemeinsamen Verfestigung von wert- und schadstoffreichen Galvanikschlämmen vor /11, 12, 13, 14/.

In den österr. Leitlinien /2/ bzw. im AWG /3/ wird eine ähnliche Vorgangsweise wie in der Schweiz gefordert, um nicht vermeid- und verwertbare Abfälle je nach ihrer Beschaffenheit so umfassend zu behandeln (mittels biologischer, thermischer, chemisch-physikalischer Verfahren), daß sie dem jeweiligen Stand der Technik entsprechend als feste Rückstände weitgehend entgiftet, möglichst reaktionsarm und konditioniert geordnet, d.h. "erdkrustenähnlich" abgelagert werden können; d.h., die Toxizität, die Mobilisierbarkeit und die Reaktionsfähigkeit der Abfallstoffe müssen so niedrig wie möglich sein /17/.

Ein direkter Vergleich der gesetzlichen Grundlagen zur Abfallwirtschaft in Österreich (AWG/A), der Bundesrepublik Deutschland (TA Abfall/BRD) bzw. der Schweiz (Entwurf TVA/CH) ist daher nur mit einem gewissen Vorbehalt unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Ausgangsbedingungen (z.B. Arten, Mengen und Zusammensetzung der Abfälle, Deponieraum) möglich, z.T. problematisch bzw. verbietet sich im Falle der Grenzwerte /15/. Denn in der Auswahl der Parameter zur Beurteilung der Abfälle (Einzel-, Summenparameter), in der Vorbehandlung der Abfälle, in den vorgeschriebenen Elutionsverfahren, in der Frage der Auswahl und Beurteilung von standardisierten und vergleichbaren Bewertungsmaßstäben für Verfestigungsprodukte und bei der Klassifizierung der Deponierung gibt es grundlegende Unterschiede.

In jedem Fall gilt für Elutionstests, daß die resultierenden Analyseergebnisse "relative" Werte sind und gerade nur für die gewählten Testbedingungen, die sehr unterschiedlich sein können, Gültigkeit haben. Unter diesem Gesichtspunkt müssen auch Verfestigungsverfahren gesehen werden, die entweder als eine der möglichen Behandlungsverfahren zur Erzielung der Anforderungen an die abzulagernden Abfälle gemäß den österreichischen und schweizerischen Regelwerken (Entwurf) oder nach der TA Abfall, die die Verfestigung in erster Linie für solche Abfälle vorsieht, welche die mechanischen Anforderungen gemäß den Zuordnungskriterien (s. TA Abfall, Anhang D, s. Kap.2, Tab. 1 /4/) nicht einhalten.

In Übereinstimmung mit dem "Leitbild für die schweizerische Abfallwirtschaft" entsprechen buntmetallhaltige Galvanik-, Hydroxid-, Metall- und sonstige Fällungsschlämme erzähnlichen Stoffen, sogenannten "Abfallerzen", d.h. Sekundär-Rohstoffen mit Erzcharakter (s. Tab. 2 und 3, /22/), wobei z.B. im Falle von Cu oder Zn die Rohstoffgehalte in Erzen um eine Größenordnungen und mehr übertroffen werden.

Dieses hohe Wert- und Schadstoffpotential soll die Wahl der integrierten Entsorgungswege dahingehend bestimmen, daß der "Erzcharakter" der Galvanikschlämme bewahrt werden soll, indem das Wiederverwertungspotential weiter ausgebaut oder zumindest bewahrt werden muß /22/.

Das bedeutet für die Praxis, sollte die Rückgewinnung der Metallinhaltsstoffe derzeit noch nicht möglich sein, daß die Galvanikschlämme so zu behandeln und zu deponieren sind, daß die Möglichkeit zur Rückgewinnung von Wertstoffpotentialen bestehen bleibt. Dies kann nur durch die separierte Ablagerung von Galvanikschlämmen, ohne Vermischung mit andersartigen Abfällen oder auch mit Zuschlagstoffen, erfolgen /81/. Weiters sollten die Galvanikschlämme entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung herkunfts- und wertstoffspezifisch, d.h. rückgewinnungsorientiert nach Sorten separiert abgelagert werden /8,81/.

Gemäß den österreichischen "Leitlinien zur Abfallwirtschaft" /2/ ist das Ziel von Entsorgungssystemen (biologische, thermische und chemisch-physikalische Abfallbehandlungsmaßnahmen) in einer integrierten Abfallwirtschaft die Umwandlung von genau definierten Abfällen mit umweltgefährdenden Eigenschaften (toxisch, aggressiv, reaktiv) in nur zwei Arten von Stoffklassen, in entweder verwertbare Stoffe und/oder endlagerfähige, deponierbare Reststoffe.

Nach dem Leitbild für die schweizerische Abfallwirtschaft sollten Entsorgungssysteme nur zwei bzw. drei Arten von Stoffklassen produzieren:

1. wiederverwendbare bzw. wiederverwertbare Stoffe und
2. endlagerfähige, d.h. auch langfristig umweltverträgliche Stoffe sowie
3. Emissionen, die den Anforderungen des Umweltschutzes genügen.

Gemäß dem neuen österr. Abfallwirtschaftsgesetz (AWG, A, 7/1990 /3/) werden im § 1 Ziele und Grundsätze formuliert, wie sich die Abfallwirtschaft auszurichten hat, sodaß:

- schädliche, nachteilige oder sonst das allgemeine menschliche Wohlbefinden beeinträchtigende Einwirkungen auf Menschen sowie auf Tiere, Pflanzen, deren Lebensgrundlagen und deren natürliche Umwelt so gering wie möglich gehalten werden,
- Rohstoff- und Energiereserven geschont werden,
- der Verbrauch an Deponievolumen so gering wie möglich gehalten wird,
- nur solche Stoffe als Abfälle zurückbleiben, deren Ablagerung kein Gefährdungspotential für nachfolgende Generationen darstellt (Vorsorgeprinzip).

Nach dem Konzept und den technischen Anforderungen für die Lagerung und obertägige Ablagerung von Abfällen in Österreich /17/ gilt es, die Ablagerung von Abfällen nach deren Stoffinhalten bzw. Gefährdungspotential zu orientieren, da das Ablagern von toxischen Abfallstoffen, unabhängig vom Standort und technischer Ausrichtung der jeweiligen Deponietypen zu einem mehr oder weniger großen Langzeitrisiko führt.

Das direkte, endgültige Ablagern von umweltgefährdenden bzw. reaktionsfähigen Abfällen mit einem hohen Toxizitätspotential widerspricht damit den Zielen einer zukunftsorientierten Abfallwirtschaft in Österreich.

Gemäß dem AWG (A) wird daher konsequenterweise mit der Prioritätensetzung von Abfallvermeidung/Abfallverminderung vor Abfallverwertung (Wertstoff-Rückgewinnung und/oder Schadstoffkonzentrierung) schlußendlich eine umweltverträgliche Entsorgung (Inertisierung, Immobilisierung, Deponierung) mit umfassender Behandlung der Abfälle vor deren Ablagerung gefordert, sodaß nur noch Abfälle ohne Reaktions- und Gefährdungspotentiale entstehen.

In Übereinstimmumg mit den Grundsätzen für die Abfallwirtschaft gemäß $ 1. (2) im AWG (A) /3/

- sind Abfallmengen und deren Schadstoffgehalte so gering wie möglich zu halten (ABFALLVERMEIDUNG,-VERMINDERUNG);
- sind Abfälle zu verwerten, soweit dies ökologisch vorteilhaft und technisch möglich ist, die dabei entstehenden Mehrkosten im Vergleich zu anderen Verfahren der Abfallbehandlung nicht unverhältnismäßig sind und ein Markt für die gewonnenen Stoffe vorhanden ist oder geschaffen werden kann (ABFALLVERWERTUNG);
- sind Abfälle, die n i c h t v e r w e r t b a r sind, entsprechend ihrer Beschaffenheit durch biologische, thermische oder chemisch-physikalische Verfahren weiter zu behandeln. Feste Rückstände sind möglichst reaktionsarm und konditioniert geordnet abzulagern (ABFALLENTSORGUNG).

Eine zukunftsorientierte, integrierte Abfall- und Entsorgungswirtschaft beinhaltet somit eine umfassende Behandlung von Abfällen, sodaß nach Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung und zur Verwertung im besten Fall nur noch Rückstände mit sogenannten "erdkrustenähnlichen" Eigenschaften abgelagert werden müssen.

Durch ein integriertes Abfallbehandlungskonzept sollten daher umweltgefährdende Stoffe ohne Vermischung in ihrem jeweiligen Wert- und Schadstoffpotential möglichst aufkonzentriert werden, sodaß sie entweder direkt wiederverwertbar werden oder aber konzentriert in Monodeponien gelagert werden können, dagegen sollen umweltverträgliche Stoffe in möglichst reiner, d.h. erdkrusten- oder bodenähnlicher (gesteinsähnlicher) Form anfallen /22, 81/.

In dem Leitbild für die schweizerische Abfallwirtschaft werden Gesteine (frei von hohem Wert- und Schadstoffpotential) und Erze (mit hohem Wert- und Schadstoffpotential) sozusagen als Modelle für die Endlagerung herangezogen und es wird eine Trennung in anthropogene "Abfallgesteine" und "Abfallerze" angestrebt /22, 81/. Beide eignen sich für einen Einsatz als Sekundär-Rohstoffe. Um aber Qualitäten zu erreichen, die tatsächlich mit jenen von Gesteinen und Erzen vergleichbar sind und eine Weiterverwendung bzw. Wiederverwertung als Sekundär-Rohstoffe ermöglichen (z.B. "Abfallgesteine" als Kiese und Sande im Straßenbau; z.B. "Abfallerze" als anthropogene Buntmetall-Ressourcen in Form erzähnlicher Galvanikschlämme für eine externe Wiederaufarbeitung), müssen entsprechende Maßnahmen ergriffen werden wie Änderungen der Produktionsprozesse, der Abwasserbehandlung, der Nachbehandlung u.a. In jedem Fall aber muß das Wiederverwertungspotential ausgebaut oder zumindest bewahrt werden /22, 81/.

Im Falle der Galvanikschlämme bedeutet dies für die Wahl der Entsorgungswege, daß, soferne die Metallinhalte noch nicht direkt

zurückgewonnen werden, zunmindest diese so zu lagern und zu behandeln sind, daß die Möglichkeit der Rückgewinnung, aber auch der Schadstoffkonzentrierung erhalten bleibt /22, 81/.

Unter "erdkrustenähnlich" sind gemäß den "österreichischen Leitlinien" /2/ folgende Eigenschaften von Abfällen und/oder Rückständen zu verstehen:

- unlöslich bzw. dauerhaft schwerlöslich (inertisiert, immobilisiert, konditioniert)
- reaktionsträge mit Luft, Wasser und mit anderen Abfallstoffen
- kein die Umwelt über die Medien Luft (gasförmig, staubförmig) Wasser und Boden beeinträchtigendes Emissions- und/oder Immissionsverhalten.

Damit sind gemäß der aktuellen Gesetzeslage (AWG, 1990) in Österreich, insbesondere auch gemäß der TA Abfall mit einer klaren Priorität der Verwertung und geeigneter Vorbehandlung vor der sonstigen Entsorgung in der Bundesrepublik (TA Abfall, 1990 /4/) bzw. gemäß dem Entwurf der TVA (CH, 1988 /5/) in der Schweiz generelle Anforderungen an die Praxis der Abfallwirtschaft (1. Vermeidung/Verminderung, 2. Verwertung und erst 3. Entsorgung) bzw. Ziele an entsprechende Behandlungsverfahren, u.a auch zur Verfestigung von Galvanikschlämmen (Inertisierung, Immobilisierung, Deponierung) sowie Anforderungen an die Qualität der konditionierten Produkte vorgegeben.

Nach /82/ will die Schweiz gemäß den Zielen und Grundsätzen der Abfallwirtschaft und der TVA die Endlagerung entsprechend vorbehandelter Abfälle in kontrollierbaren Monodeponien, welche eine spätere Nutzung der Materialien erleichtern, durchführen.

Durch die konsequente Umsetzung der TVA (CH /5/) (1. Reduktion der Umweltbelastungen, 2. Förderung des Recyclings und erst 3. Entsorgung) erwartet man sich damit in der Schweiz /82/ aus derzeit noch nicht wiederverwertbarem Material die Schaffung von Deponien, die für spätere Generationen neue Ressourcen darstellen. Im Szenario 2000 werden somit die ersten Ressourcen-Deponien entstehen /82/.

In der Bundesrepublik Deutschland wurde durch die geänderten Randbedingungen (große Abfallmengen, Mangel an Sondermülldeponien, stark steigende Deponiepreise und Entsorgungskosten, Einschränkungen bzw. Verbot von Sonderabfall-Export), insbesondere auch wenn sie teurer ist als die Beseitigung /83,51/, ein Abfallentsorger (ZVSMM/FES, Schwabach /21/) veranlaßt, gemeinsam mit dem UBA-Berlin /84/ und der B.U.S Projekt GmbH (Frankfurt a.M) /28/ das Ergebnis einer mehrjährigen Studie zur Umlenkung von Sonderabfällen aus der chemisch-physikalischen Behandlung in die Verwertung am Beispiel buntmetallhaltiger Abfallstoffe zur Entwicklung einer externen Wiederaufarbeitungsanlage für gemischte

Galvanikschlämme (Buntmetall-Recycling) in den Pilotmaßstab (t-Durchsatz/d) als Referenzanlage für den Stand der Technik umzusetzen.

Dieses Hintergrundszenarium, vorgegeben durch den aktuellen Stand der Gesetzgebung sowohl in Österreich und der Schweiz (Entwurf) als auch insbesondere in der Bundesrepublik durch die praktische Umsetzung der Prioritätensetzung von Verwertung vor sonstiger Entsorgung im Falle der externen Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen (Projekt UBA/BUS/ZVSMM-FES), muß bei allen weiteren Überlegungen und Gewichtungen für oder gegen einen Einsatz von Verfestigungsverfahren für Abfälle mit einem hohen Wert- und Schadstoffpotential wie z.B. für die Galvanikschlämme als homogenisierende, wert- und schadstoffverdünnende Technologien Berücksichtigung finden.

Denn mit einem Bindemittel verfestigte (stabilisierte, immobilisierte, inertisierte) konditionierte Sonderabfälle behalten ihr Schadstoffpotential mit möglichen Langzeitrisken. Dagegen ist das Wertstoffpotential nach einer Verfestigung für eine mögliche Wiederaufarbeitung und Rückgewinnung praktisch unwiederbringlich verloren. Die österr. Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen /9/ versteht unter der "Verfestigung einen technischen Prozeß, bei dem durch Zusatz eines Verfestigungs- bzw. Bindemittels sowohl das Auslaugverhalten als auch mechanische Kennwerte des behandelten Anfalles wesentlich und dauerhaft verändert werden".

Nach dieser österr. Richtlinie /9/ liegt eine "Verfestigung" nicht vor und ist als Behandlungsmethode vor einer Ablagerung nicht zulässig, wenn ein "Vermischen bzw. Vermengen von Abfällen mit Zusätzen zum Zwecke der Verdünnung oder einer offensichtlich nur zeitlich begrenzten Einbindung von Schadstoffen" erfolgt.

In der Praxis ist es allerdings meist sehr schwer, Grenzen zu ziehen, wann und bei welchen Mischungsverhältnissen Abfall/Bindemittel ein "Vermischen bzw. Vermengen" zum Zwecke des "Immobilisierens" oder des "Verdünnens" vorliegt.

Kann z.B. im Falle des derzeitigen Schweizer Konzeptes zur Verfestigung von wert- und schadstoffreichen Galvanikschlämmen gemeinsam mit wert- und schadstoffarmen Rückständen aus den MVA bereits von einer "Verdünnung" gesprochen werden, da nur mehr etwa 10 % Galvanikschlamm in der Bindematrix-Mischung enthalten sind?

4.3.2 Grundsätzliches zu Verfestigungsverfahren

Verfestigungsverfahren dienen zur Verbesserung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von abzulagernden Sonderabfällen. Die Verfahren sind zahlreich, ebenso wie die Binde- und Verfestigungsmittel.

Zum Thema Verfestigung von Sonderabfällen zum Zwecke der Ablagerung, aber auch Stabilisierung gibt es seit Ende der 70-iger Jahre in der BRD, den U.S.A. und in Japan die ersten umfassenderen Untersuchungen und Studien.
Eine umfangreiche Studie über "Verfahren zur Verfestigung von

Sonderabfällen und Stabilisierung von verunreinigten Böden" mit dem internationalen Stand der Erkenntnisse und Anwendungsmöglichkeiten legte das UBA Berlin /79/ 1982 vor.

Anläßlich eines Symposiums des UBA Berlin (1976) wurde u.a. festgestellt, daß Mindestanforderungen bezüglich Konsistenz, mechanischer Festigkeit, Auslaugverhalten, Reaktivität, Resistenz, Permeabilität und sonstiger Eigenschaften aus betrieblicher (unterschiedliche Deponietypen) und behördlicher Sicht wünschenswert wären. Weiters wurde klar, daß das Verfestigungsprodukt bezüglich seiner Eigenschaften als Ganzes gesehen werden muß, mit seinen Wechselwirkungen und möglichen Reaktionen in der Matrix (Abfallstoffe/Verfestigungsmittel/Zuschlagstoffe etc.) ebenso wie zwischen Abfallprodukt und umgebendes Milieu (andere Abfälle; Deponie; Boden-, Wasser- und Luftpfade) /79/.

Die amerikanische Umweltbehörde (EPA) veröffentlichte 1979 eine erste Übersicht zu den Möglichkeiten und Technologien der Verfestigung von gefährlichen Sonderabfällen. Dabei wurden Rahmenbedingungen für die Abfallbehandlung durch Verfestigungsverfahren zur Diskussion gestellt wie /79/

- Charakterisierung des Abfalls durch analytische Methoden
- Entscheidung über das Verfestigungsverfahren, spezifische Zuschlagstoffe etc.
- erforderliche Stabilisierung gefährlicher Inhaltsstoffe des Abfalls durch Vorbehandlungsverfahren
- Verfestigung nach dem Verfahren der Wahl.

Bereits 1980 hat die EPA den Entwurf eines Leitfadens für die Anwendung von Verfestigungsverfahren und Prüfung der Produktqualität vorgestellt.

Darin wird u.a. auf die Wichtigkeit einer umfassenden Charakterisierung des zu behandelnden Abfalls (Inhaltsstoffe, Herkunft, Menge, Verfahren, Transport, Lagerung, Vorbehandlung, Pufferkapazität, pH-Wert, Wassergehalt u.a), auf die Voraussetzungen für eine optimierte Verfestigung (monolithische Masse mit guter mechanischer Stabilität, geringer Wasserdurchlässigkeit, großer Dichtigkeit, hoher Tragfähigkeit und Resistenz gegen Frost/Tau-Wechsel und gegen die Einwirkung von biologischen Abbaureaktionen etc), auf die Verträglichkeit von Abfällen, Bindemittel und Zuschlagstoffen, auf die Prüfung physikalischer Eigenschaften der Verfestigungsprodukte (einaxiale Druckfestigkeit, Wasserdurchlässigkeit, Dauerhaftigkeit nach klimatischen Beeinflussungen etc.) sowie auf die Prüfung des Auslaugverhaltens mittels standardisierter Auslaugverfahren hingewiesen. Dabei ist die Prüfung der Auslaugbarkeit von Abfällen (Schadstoffen) eine Methode, um die chemische Stabilität des Verfestigungsproduktes bzw. seiner Abfallinhaltsstoffe gegenüber dem Angriff von wäßrigen Medien festzustellen.

In Japan lagen zu diesem Zeitpunkt u.a. bereits Vorschriften über die Verfestigung von Sonderabfällen vor. Diese fordern u.a. für die Ablagerung von Schlämmen, die gewisse kritische Konzentrationen von z. B. Hg, Cd, Pb, As, Cyanid, Chromat und org. Phosphorverbindungen enthalten, eine vorhergehende Entgiftung und Verfestigung möglichst auf der Basis Zement als Bindemittel /85/.

Derzeit gibt es noch immer intensive Bemühungen (Kanadische und amerikanische EPA /86/) um eine Vereinheitlichung sowie Einführung und Standardisierung von reproduzierbaren Testverfahren zur Überprüfung und Bewertung von physikalischen und chemischen Qualitätseigenschaften stabilisierter und verfestigter Abfallprodukte.

In den österr. "Richtlinien für die Ablagerung von Abfällen" (BUJF und BLF, Sept. 1990 /9,17/) werden Richtwerte zur Qualität der Abfälle für die Beurteilung des Deponieverhaltens und zur Zuordnung von Abfällen zu Deponietypen sowie zur Beurteilung von Verfestigungsprodukten (verschiedene Auslaugmethoden, mit und ohne Zerkleinerung etc.) vorgelegt . (s. Abb. 24 und Abb. 25)

Aufgrund dieser Richtwerte zur Qualität der Abfälle (s. Tab. 24, Bsp. Kompartimentdeponien (Totalgehalte): Crges, Cu und Zn < 5g/kg TS, Ni < 2g/kg TS) müßten praktisch alle Galvanikschlämme einer Behandlung mit Priorität der Verwertung vor anderen Behandlungsmethoden zugeführt werden.

In der BRD ist man bemüht, mit Unterstützung der ministeriellen Stellen in Bonn und des Umweltbundesamtes in Berlin, gemäß der TA Abfall ("Galvanik") eine Demonstrationsanlage nach dem Stand der Technik zur Verwertung von Galvanik- und Neutralisationsschlämmen zu installieren.

Tab.: 24 Richtwerte zur Begrenzung der Schadstoffgehalte (Totalgehalte) für Inertstoff-, Reststoff- und Kompartiment-Deponien /9/

Tab. 1: Richtwerte zur Begrenzung der Schadstoffgehalte (Totalgehalte) für Inertstoff-, Reststoff- und Kompartimentdeponien

Parameter (mg/kg TS od. Masse %)	Inertstoff-deponie	Reststoff-deponie	Kompartiment-deponie
	Lösliche Anteile		
Salzgehalt		siehe Tabelle 2	
	Metalle (elementar)		
Aluminium, metallisch	a)	a)	< 4 Masse % b)
Magnesium, metallisch	a)	a)	< 4 Masse % b)
	Anorganische Schadstoffe		
Arsen	< 50 (150)	< 0,5 Masse %	< 500
Barium	i. E. f.	c)	< 10.000
Blei	< 150 (500)	c)	< 3.000
Cadmium	< 2	< 0,5 Masse %	< 30
Chrom gesamt	< 300	c)	< 5.000
Chrom sechswertig	siehe Tab. 2	siehe Tab. 2	siehe Tab. 2
Eisen	siehe Tab. 2	siehe Tab. 2	c)
Kobalt	< 50	c)	< 500
Kupfer	< 100 (500)	c)	< 5.000
Nickel	< 100 (200)	c)	< 2.000
Quecksilber	< 1	< 20 g)	< 20
Silber	siehe Tab. 2	siehe Tab. 2	< 50
Zink	< 200 (500)	c)	< 5.000
Zinn	siehe Tab. 2	siehe Tab. 2	i. E. f.
Ammonium-N (NH_4^+-N)		siehe Tabelle 2	
Nitrat-N (NO_3^--N)		siehe Tabelle 2	
Nitrit-N (NO_2^--N)		siehe Tabelle 2	
freies Cyanid (CN^-)		siehe Tabelle 2	
Fluorid (F^-)		siehe Tabelle 2	
Phosphat-P (PO_4^{3-}-P)		siehe Tabelle 2	
	Organische Summenparameter		
Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (TOC)	< 2 Masse % d)	< 3 Masse % e) h)	< 5 Masse % e) i)
Kohlenwasserstoffe gesamt	f)	< 0,5 Masse %	< 2 Masse %
Strippbare organische Halogenverbindungen POX j)	siehe Tab. 2	siehe Tab. 2	< 0,1 %
Polyzyklische aromatische Verbindungen (PAK) k)	< 0,5 mg/kg	i. E. f.	i. E. f.
anionenaktive Tenside		siehe Tabelle 2	

i. E. f. = im Einzelfall festzulegen

a) Gasbildung bei diesen Deponietypen nicht zulässig. Gehalt an metallischen, gasbildenden Elementen im Einzelfall festzulegen.

b) Summe der gasbildenden Metalle hinsichtlich des freisetzbaren Gasvolumens maximal äquivalent 4 Masse-% metallisches Aluminium.

c) Für die Ablagerung in diesem Deponietyp nicht begrenzend.

d) < 5 Masse-% organische Bestandteile, wenn diese durch eine Sortieranalyse bestimmbar sind, andernfalls < 2 Masse-% organischer Gesamt-Kohlenstoff (TOC).

e) Für Reststoffdeponien ist dieser Richtwert nicht maßgeblich, wenn es sich um nicht biologisch abbaubare Kohlenstoffverbindungen (z. B. Kohle) bzw. um elementaren Kohlenstoff handelt. Im Einzelfall dürfen als Übergangslösung Verbrennungsrückstände mit einem TOC-Gehalt bis maximal 10 Gew.-% in Kompartimentdeponien abgelagert werden.

f) Ablagerung in diesem Deponietyp unzulässig bzw. durch Richtwerte im Eluat begrenzt (siehe Tabelle 2).

g) Wenn Quecksilber in Form schwerlöslicher anorganischer Verbindungen vorliegt und durch Verfestigung immobilisiert wurde, ist ein Quecksilbergehalt bis maximal 0,3 Masse-% zulässig.

h) Gilt nicht für die Ablagerung folgender Abfälle der ÖNORM S 2100:
Schlüssel Nr. 54912: Bitumen, Asphalt
Schlüssel Nr. 31410: Straßenaufbruch
Schlüssel Nr. 57502: Altreifen und Altreifenschnitzel
und für Abfälle der Schlüssel Nr. 571 – Ausgehärtete Kunststoffabfälle – sofern diese alle anderen Voraussetzungen für die Ablagerung in einer Reststoffdeponie erfüllen. Die Ablagerung dieser Abfälle erfolgt dann im allgemeinen in Form einer Monodeponie.

i) Gilt nicht für die Ablagerung folgender Abfälle der ÖNORM S 2100:
Schlüssel Nr. 91: Feste Siedlungsabfälle, einschließlich ähnlicher Gewerbeabfälle
Schlüssel Nr. 945: Stabilisierte Schlämme aus mechanisch-biologischer Abwasserbehandlung
und für Abfälle ähnlicher Zusammensetzung. Die Ablagerung erfolgt dann i. A. in Form einer Mono- bzw. Reaktordeponie.

j) Die Analysenmethode für die POX- und AOX-Bestimmung soll die organischen Verbindungen aller Halogene erfassen; eine selektive Bestimmung nur der chlorierten Kohlenwasserstoffe ist im allgemeinen nicht ausreichend. Der Meßwert ist auf mg Cl/l oder Masse-% Cl, bezogen auf Trockensubstanz (TS), umzurechnen.

k) Siehe Index u) zur Tabelle 2.

Tab.: 25 Richtwerte zur Begrenzung der Schadstoffgehalte im Eluat für Inertstoff-, Reststoff- und Kompartimentdeponien /9/

Parameter (mg/l oder mS/m)	Inertstoff-deponie	Reststoff-deponie	Kompartiment-deponie
Lösliche Anteile und pH-Wert			
pH-Wert	6,5 bis 11	6 bis 12	6 bis 13 m) n)
el. Leitfähigkeit	< 150 mS/m	< 300 mS/m	p)
Abdampfrückstand	< 800	< 3.000	< 20.000
Chlorid	< 200	1)	p)
Sulfat	1)	1)	< 2.500
Anorganische Schadstoffe			
Arsen o)	< 0,05	< 0,1	q)
Aluminium o)	< 0,5	< 10	q)
Barium o)	< 1,0	< 10	q)
Blei o)	< 0,1	< 1,0	q)
Cadmium o)	< 0,005	< 0,1	q)
Chrom gesamt o)	< 0,1	< 2,0	q)
Chrom sechswertig	< 0,02	< 0,1	< 2,0
Eisen o)	< 0,2	< 2,0	q)
Kobalt o)	< 0,05	< 0,5	q)
Kupfer o)	< 0,2	< 1,0	q)
Nickel o)	< 0,1	< 1,0	q)
Quecksilber o)	< 0,001	< 0,01	q)
Silber o)	< 0,02	< 0,1	q)
Zink o)	< 1,0	< 3,0	q)
Zinn	< 0,2	< 2,0	q)
Ammonium-N (NH_4^+-N)	< 0,8	< 10	< 1.000
Nitrat-N (NO_3^--N)	< 10	i. E. f.	i. E. f.
Nitrit-N (NO_2^--N)	< 0,03	< 1,5	< 100
freies Cyanid	< 0,02	< 0,1	< 10
Fluorid	< 2	< 10	< 500
Phosphat-P (PO_4^{3-}-P)	< 0,5	< 5,0	i. E. f.
Organische Summenparameter			
Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)	i. E. f.	< 25	i. E. f.
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	< 20	< 75	i. E. f.
Kohlenwasserstoffe, gesamt (IR-KW)	< 0,1	< 10	q)
Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)	r)	i. E. f.	< 3,0 s)
Strippbare organische Halogenverbindungen (POX)	< 0,03 s)	< 0,1 s)	i. E. f.
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserst. (PAK) u)	< 0,0002	< 0,003	i. E. f.
anionenaktive Tenside t)	< 0,1	< 2,0	i. E. f.

i. E. f. = im Einzelfall festzulegen

o) Siehe Abschnitte 3.1.2 und 3.1.3

l) Durch elektrische Leitfähigkeit und Abdampfrückstand begrenzt.

m) Reaktionen zwischen verschiedenen Abfällen, die durch unterschiedlichen pH-Wert und Alkalität von Abfällen hervorgerufen werden, sollen vermieden werden.

n) Die Ablagerung von Abfällen mit pH-Werten des Eluates zwischen pH = 3 und pH = 6 ist zulässig, wenn diese pH-Werte nachweislich vorwiegend durch biologisch gut abbaubare organische Säuren verursacht werden.

o) Auslaugung unter gewissen Voraussetzungen (siehe 3.1.2) unter Verwendung von CO_2.

p) Durch Abdampfrückstand begrenzt.

q) Durch Gesamtgehalt im Abfall begrenzt (siehe Tabelle 1).

r) Ablagerung in diesem Deponietyp unzulässig, flüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe durch POX-Wert begrenzt.

s) Die Analysenmethode für die POX- und AOX-Bestimmung soll die organischen Verbindungen aller Halogene erfassen; eine selektive Bestimmung nur der chlorierten Kohlenwasserstoffe ist im allgemeinen nicht ausreichend. Der Meßwert ist auf mg Cl/l oder Masse-% Cl, bezogen auf Trockensubstanz (TS), umzurechnen.

t) Berechnet als Tetrapropylenbenzolsulfonat (TBS).

u) Summe der Gehalte des Abfalls (Eluates) an polyzyklischen aromatischen, nicht halogenierten Verbindungen, zumindest aber die Summe jener von folgenden 6 Verbindungen:
Fluoranthen $C_{16}H_{10}$
Benzo(a)pyren = 3,4-Benzpyren $C_{20}H_{12}$
Benzo(b)fluoranthen = 3,4-Benzfluoranthen $C_{20}H_{12}$
Benzo(k)fluoranthen = 11,12-Benzfluoranthen $C_{20}H_{12}$
Benzo(g,h,i)perylen = 1,12-Benzperylen $C_{22}H_{12}$
Indeno(1,2,3-c,d)pyren = 2,3-o-Phenylenpyren $C_{22}H_{12}$

Während zahlreiche Literaturstellen zur Verfestigung von nicht mehr weiter verwertbaren Sonderabfällen vorliegen, finden sich praktisch keine Literaturstellen, die sich direkt mit der Verfestigung von Galvanikschlämmen befassen. Und wenn, dann meist nur im Zusammenhang mit anderen Abfällen oder Rückständen, aber ohne weitere Detailierung.

So ergab eine Literaturrecherche u.a. mit den Key-Wörtern conditioning, immobilisation, solidification, inertisation, cementation, bitumination, embedding in cement, concrete, polymers, sulfur compounds, ceramics and glass zwar über 100 Zitate, allerdings meist nur aus Tradition brauchbar zum Thema "Verfestigungsverfahren für Galvanikschlämme" für die vorliegende Untersuchung.

Nach Auskunft direkt beim Verfassers der UBA-Studie 1982 /79/ hat sich seit Beginn der 80-iger Jahre im Bereich der Verfestigungsverfahren mit Einsatz von unterschiedlichen Bindemitteln ganz allgemein und insbesondere für Galvanikschlämme nichts grundlegendes geändert. Darüber hinaus gibt es kaum industrielle Anwendungsbeispiele, meist blieb es bei Labor- und Vorversuchen. Außerdem habe sich der Trend ganz allgemein weg von direkt homogenisierenden, meist "verdünnenden" Verfestigungsverfahren gleich welcher Bindemittel hin zu fallspezifisch gestaffelten Behandlungsverfahren zur Herstellung "verwertbarer" und/oder "endlagerfähiger" Reststoffe gemäß der TA Abfall und vergleichbarer Regelwerke entwickelt. Damit wurde indirekt das Ergebnis der nicht zufriedenstellenden Literaturrecherche bestätigt bzw. begründet.

Aufgrund der sich in den letzten Jahren gewandelten Umweltschutzgesetzgebung und der aktuellen Gesetzeslage zur Abfallwirtschaft gewinnen wie in der BRD gemäß der TA Abfall (1990 /4, 83,84/) **mit der klaren Prioritätensetzung der Verwertung vor direkter Entsorgung gerade im Falle der buntmetallreichen Galvanikschlämme** alle chemisch-physikalischen Behandlungsverfahren immer mehr an Bedeutung, die Wert- bzw. Schadstoffe aufkonzentrieren sowie deponiefähige Reststoffe bei weitestgehender Schadstoffentfrachtung produzieren. Dagegen verlieren gemäß UBA-Berlin (BRD) die direkten, Wert- und Schadstoffe gleichermaßen homogenisierenden und verdünnenden Verfestigungsverfahren (Immobilisieren, Inertisieren, Mineralisieren, Keramisieren u.a.) immer mehr an Bedeutung /87, 88/.

Von einem der beiden großen Industrieabfall-Entsorgungsunternehmungen in Frankreich (etwa 30 000 t/a Kapazität in den CP-Anlagen; eigene Monodeponie) wurde z.B. berichtet, daß die verfestigende Nachbehandlung von Hydroxidschlämmen nach dem Petrifix-Verfahren, einem Puzzolan-Verfahren /87/, vor Jahren bereits ohne nähere Angabe von Gründen eingestellt wurde.

Aber auch in der Schweiz gibt es immer mehr Stimmen gegen ein direktes Verfestigen gerade von wert- und schadstoffreichen Galvanikschlämmen, z.B. auf der Basis Zement /22,80,81,82,99/.

Eine Einteilung von Verfestigungsverfahren speziell für Galvanikschlämme z.B. nach verfahrens-, matrix-, produkt- und anforderungsspezifischen Charakteristika ist kaum durchführbar, da z.T. überhaupt keine Unterlagen zu diesem Problemfeld vorliegen, ver-

gleichbares Informationsmaterial fehlt, die Inputdaten in jedem Fall sehr unterschiedlich sind und die Zielsetzungen für eine Verfestigung (Verfestigung mit oder ohne Vorbehandlung, Erreichung von Qualitätszielen auf der Produkt- und/oder der Deponieseite) divergierend sind.

Weiters unterscheiden sich die Randbedingungen in Abhängigkeit von der Menge und Zusammensetzung der Galvanikschlämme, des kaum mehr bzw. gar nicht mehr verfügbaren Deponievolumens sowie der Gesetzeslage und Anforderungsziele, aber auch in der Einstellung zur Verfestigung als ein möglicher Behandlungsschritt in den hier betrachteten drei Ländern Österreich, Bundesrepublik Deutschland und Schweiz z.T. beträchtlich.

Allerdings kann eine gewisse Strukturierung aufgrund der zur Verfestigung eingesetzten, hauptsächlichen Verfestigungs- bzw. Bindemittel durchgeführt werden. Herkömmliche Verfahren setzen meist Zemente als anorg. hydraulische Bindemittel alleine und/oder in Kombination mit z.T. latent hydraulischen Bindemitteln wie Puzzolanen (puzzolanische Reaktion), Flugaschen und weiteren industriellen Reststoffen z.B. der Rauchgas- und Abwasserreinigung, aber auch Kalk, Gips, Wasserglas etc. ein.

Auch natürliche und künstliche, thermoplastische Polymere (Bitumen, Asphalt, Polyäthylen etc.) und sonstige Kunststoffe (Kopolymerisation) werden in Abhängigkeit der Anforderungen und Verfahrensauswahl alleine und/oder in Kombination mit anderen Bindemitteln eingesetzt.

Der schon seit vielen Jahren routienemäßige, weltweit bewährte Einsatz von Zement als Bindemittel zur Konditionierung radioaktiver Abfälle (niedrig- und mittelaktiv), d. h. zur Verfestigung im Rahmen der Entsorgung radioaktiver Abfälle /89, 90/ lieferte grundlegende Erkenntnisse für die Anwendung der Zementverfestigung bei der Behandlung und Verfestigung von nicht weiter verwertbaren Sonderabfällen. Es ist dies auch einer der wenigen, der sich auch tatsächlich im industriellen Einsatz befindet und dementsprechend verfügbar wäre.

Denn das Produkt der Zementverfestigung, d.h. die monolithische, verfestigte Abfall-Matrix, wirkt in einem geschlossenen Entsorgungssystem als innerste und zugleich erste technische Barriere, im Sinne des Multibarrieren-Konzepts als Immobilisations-Barriere mit einem entsprechenden Rückhaltevermögen, indem eine Freisetzung und Ausbreitung der Radionuklide verhindert (Retention) bzw. bedeutend verzögert (Retardierung) wird. - Neben allen Eigenschaften, die die langzeitstabile und endlagerfähige Abfallmatrix der konditionierten radioaktiven Abfälle besitzen sollte, wie einer hinreichend mechanischen Festigkeit, einer möglichst guten Dichtigkeit und Wasserbeständigkeit sowie einer entsprechenden Langzeitbeständigkeit, einer thermischen, biologischen, klimatischen und einer Strahlenbeständigkeit, wird insbesondere eine ausreichende Auslaugresistenz der in der zementverfestigten Matrix immobilisierten Radioinuklide (oder Metalle) beim Kontakt mit wässrigen Medien angestrebt.

In einer umfangreichen Versuchsreihe wurde vom ÖFZS, das die Konditionierung der österr. radioaktiven Abfälle (niedrig- und mittelaktiv) mit einer Zementverfestigung als Finalisierungsschritt

im Auftrag des Bundes durchführt, u.a. das chemische Verhalten von mit Zement konditionierten Radionukliden untersucht, wobei ein Schwerpunkt der Untersuchungen dem Auslaugverhalten von Cäsium (Cs-137), Strontium (Sr-90) und Kobalt (Co-57) in der Betonmatrix galt, also Elementen, die mit gewissen Schwermetallen z.B. in Fragen des Löslichkeitsverhalten, der Immobilisierungs- und Auslaugmechanismen etc. vergleichbar sind /91/. Zur Konditionierung niedrig- und mittelaktiver Abfälle ist die Zementverfestigung derzeit sicherlich das Verfahren der Wahl.

Die im ÖFZS durch den langjährigen, routienmäßigen Betrieb der Konditionierung radioaktiver Abfälle (Zementverfestigung) gesammelten Erfahrungen und Erkenntnisse ließen sich bestimmt für eine Verfestigung von Sonderabfällen, u.U. auch für die Galvanikschlämme unter besonderer Berücksichtigung der sehr hohen Metallgehalte einerseits und der Amphoterie einiger Schwermetalle (z.B. von Zn) andererseits mittels maßgeschneiderter Matrixrezepturen anwenden.

Da allerdings zahlreiche Parameter gerade das Auslaugverhalten (chem. Zusammensetzung der Abfälle, Konzentrationsverhältnisse der Inhaltsstoffe (Schwermetalle), Zementart, das Wasser/Zement-Wert-Verhältnis, Additive, Rezepturen u.a.) der Bindematrix beeinflussen können, wären vor einer Verfestigung auf der Basis Zement umfangreiche Untersuchungsreihen notwendig.

4.3.3 Auswahl von Verfestigungsverfahren

Die Recherche gestaltete sich teilweise sehr schwierig, da Entsorgungsunternehmungen, die bekanntermaßen z.B. Stabilisierungs- und/oder Verfestigungsverfahren auf Basis hydraulischer Bindemittel wie z.B. mit Zement, aber auch in einer Mischung mit latent hydraulischen Bindemitteln wie z.B. Flugaschen u.a. anbieten, sich verschlossen gaben, einerseits wegen Geheimhaltungsverpflichtungen, andererseits um keine Wettbewerbsvorteile zu verlieren. - Schriftliche Informationen und Unterlagen, insbesondere von Untersuchungsreihen und Testergebnissen zu Auslaugtests nach den aktuellen Anforderungen gab es nur in Einzelfällen.

4.3.3.1 Verfestigung mit Zement

4.3.3.1.1 Verfestigung von Galvanikschlämmen /92/

Eine der ersten und zugleich letzten in der Literatur bekannten Untersuchungen zur Verfestigung von Galvanikschlämmen u.a. auf der Basis Zement stellte diese polnische Arbeit dar. Aus heutiger Sicht hat diese Arbeit nur noch historische Bedeutung, da keinerlei nach den fortschrittlichen Kriterien geforderten Anforderungen (mech. festigkeit, Auslaugverhalten, Eluatklassen etc.) untersucht wurden.

Ziel dieser polnischen, schon in den 70iger Jahren durchgeführten Untersuchungsserie war es, praktische Grundlagen für die gefahr-

lose Lagerung von Galvanikschlämmen gemeinsam mit Kommunalabfällen zu erarbeiten.

Als Ausgangsmaterial dieser Untersuchungen dienten Filterkuchen aus der mechanisch-chemischen Reinigung von besonders cyan- und chromhaltigen sauren und alkalischen Abwässern einer oberschlesischen Galvanisieranlage in Polen.

Die Analyse der Schlämme zeigte, daß das Neutralisations- und Fällungsprodukt hauptsächlich aus Calciumsulfat, Metallhydroxiden und Cyaniden bestand, bei einem mittleren Wassergehalt von etwa 80 %. Neben Eisen als Hauptmetall traten auch Zink und Chrom in größeren und Blei, Kupfer sowie Nickel in kleinern Mengen auf, wobei Chrom zu etwa 15 % in 6-wertiger Form vorlag, ein Zeichen für eine unzureichende Reduktion bzw. Entgiftung der Abwässer.

Um den Grad der Metallauswaschung zu ermitteln, wurden im Labormaßstab entwässerte Schlammproben (100 g) mit dest. Wasser (250 ml) unter Rühren zwischen 8 h und 72 h ausgelaugt. Dabei wurde Chrom um 20 bis 180 mal stärker ausgelaugt als alle anderen Metalle; Cyanid wurde ebenfalls gut ausgelaugt. Die Intensität der Auslaugung während der ersten 8 h war um etwa 3 mal größer als nach 24 h.

Zwei Serien von Verfestigungsversuchen wurden durchgeführt, einmal mit Portlandzement in unterschiedlichen Mischungen von Schlamm zu Zement (6 : 1, 3 : 1 und 1 : 1), zum zweiten mit Zugabe einer Mischung aus Wasserglas (Natriumsilicat) und Calciumchlorid als siliziumhaltigen Gelbildner in Mischung mit Portlandzement.

In Abhängigkeit des Zementgehaltes betrug die Abbindezeit zwischen 24 h (1:1) und 120 h (6:1), bei Anwesenheit des siliziumhaltigen Gelbildners (0,25 ml/g entwässerter Schlamm) nur 8 h.

Nach einer Auslaugzeit von 24 h in deion. Wasser wurde durch Bestimmung des Metallgehaltes in den Wasserproben das Rückhaltevermögen der jeweiligen Matrix untersucht, wobei in Abhängigkeit des Zementgehaltes die Effektivität der Zementverfestigung bzw. die Immobilisierung von metallischen Inhaltsstoffen (Ausnahme Eisen) und Cyanid mit steigendem Zementgehalt zunahm.

Die Effektivität der "Bindung", wie es in dieser Arbeit bezeichnet wird, betrug bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 mit Zement für Cyanid 100 % (mit Silicagel dagegen nur 33 %), für Chrom 94 % (36), für Zink 91 % (50) und für Kupfer 40 % (33). Das Mischungsverhältnis 6 Teile Schlamm zu 1 Teil Zement zeigte praktisch keine Auswirkung auf die Immobilisierung. Die Silicagel-Mischung (Wasserglas) mit Zement zeigte im Vergleich zur Verfestigung mit Portlandzement ein schlechteres Rückhaltevermögen (Prozentangaben dazu in Klammer).

Es wurde weiters gefolgert, daß bei einem Mischungsverhältnis von Galvanikschlamm zu Zement mit 1 : 1 insgesamt nur etwa 7 % der Metallmengen in die Umwelt gelangen, die aus sonst unverfestigten Schlamm ausgelaugt werden.

Daher lieferte unter dem damals gültigen Gesichtspunkten des Umweltschutzes das Verfahren der Verfestigung mit Zement nach

Meinung der Autoren "zufriedenstellende" Resultate. Und der zementverfestigte Schlamm, ein Feststoff mit stark poriger und bröckeliger Beschaffenheit, wurde als geeignet befunden, auf Mülldeponien abgelagert zu werden, z.B. als neutrales Abdeckmaterial und Bestandteil der mineralischen Zwischenschichten. Eine praktische Umsetzung ist allerdings nie bekannt geworden.

4.3.3.1.2 Verschiedene Verfestigungsverfahren nach der UBA-Berlin-STUDIE 1982 (Berlin, BRD) /79/

Aus einer umfassend recherchierten Studie über "Verfahren zur Verfestigung von Sonderabfällen und Stabilisierung von verunreinigten Böden" (Umweltbundesamt Berlin, 1982 /79,87/) werden in der Folge ein paar internationale Beispiele behandelt.

a) Beispiel aus Deutschland (GSB, BRD /79/)

In Abhängigkeit der charakteristisch unterschiedlichen Zusammensetzung metallhaltiger und organisch verunreinigter Schlämme (z.B. ölhaltiger, chromathaltiger, bleihaltiger Galvanikschlamm) und der jeweils gewählten Rezepturen (z.B. Portlandzement und Flugaschen) wurde laut GSB im Labormaßstab festgestellt, daß bei einer Zugabe von etwa 150 Gew.% Reagenzien die Volumenzunahme gemittelt etwa 5 % betrug, eine deutlich verbesserte Hantierbarkeit bei den Schlämmen erreicht und das Auslaugen angeblich deutlich reduziert wurde. Z.B. wurde Gesamt-Cr als auch Cr-VI immobilisiert. Weitere Angaben z.B. über Analysen der Abfälle und "Eluate", Immobilisierungs- bzw- Auslauggrade etc. lagen nicht vor.

b) Beispiel aus Frankreich (CERILH, F /79/)

In einer französischen Untersuchungsreihe wurden an zehn unterschiedlichen industriellen Schlammproben aus der Metalloberflächenbehandlung vier verschiedene Verfestigungsverfahren (CHEMFIX, PERRIER, SOLIROC, PETRIFIX) basierend auf hydraulischen Bindemitteln untersucht. Die Wassergehalte der untersuchten unbehandelten Schlämme lagen im Mittel zwischen 50 % und 90 %, wobei je nach Verfahren und Rezeptur die Wassergehalte auf 18 %, 40 %, 45 % und 56 % vermindert wurden.

Die Immobilisierbarkeit in Abhängigkeit der Verfahrenswahl wurde mittels zweier Auslaugversuche (Elutionstests mittels statischem IAEA-Langzeit-Auslaugversuch an Prüfkörpern (Probenoberfläche von 13 cm2 in Kontakt mit 1oo ml Wasser bei 25 °C) mit Wasserwechsel nach 1 Monat bzw. 1 Jahr sowie mittels Soxhlet-Test (Probenvolumen von 1 cm3 und 100 ml dest. Wasser bei 25 °C) mit Wasserwechsel alle 20 min 50 mal hintereinander) ermittelt.

Es wurde festgestellt, daß etwa 45 % der Eluate von Verfestigungsprodukten völlig unsystematisch, bei allen vier Verfahren mit unterschiedlicher Häufigkeit und allen analysierten Metallen (Cd, Cr-III, Cr-VI, Cu, Fe, Ni, Zn) absolute Überschreitungen der Einzelkonzentrationen aufwiesen, die in den Eluaten der unbehandelten Schlammproben gefunden wurden. Allerdings lagen die Konzentrationen der ausgelaugten gefährlichen Schwermetalle durchwegs im Spurenbereich der für Trinkwasser gültigen Normen.

Verbesserungen wurden für das Aussehen, die Konsistenz, die Beständigkeit und den chemischen Zustand der Schlämme festgestellt, wobei die chemischen Reaktionen zwischen Abfallbestandteilen und den aktiven Phasen der Bindemittel wie z.B. Komplexbildungsreaktionen, pH-Wert-Einfluß, Bindungsformen etc. noch weiter zu untersuchen wären, um die Grenzen der Löslichkeit festlegen und die geeigneten Rezepturen wählen zu können.

c) Beispiel aus Holland (SVA, NL /79/)

In einer holländischen Untersuchungsreihe wurden im ersten Teil im Labor hergestellte simulierte Schlämme mit Hg, As, Cd, Cu und Fe in festgelegten Konzentrationen sowie im zweiten Teil ein industrieller Metallhydroxidschlamm eines Galvanikbetriebes, der insbesondere Cr, Zn, Cu und Ni enthielt, nach vier unterschiedlichen Verfahren verfestigt und zweifach mit speziellen Elutionstests (1. Rührelution - statisch, mit Zerkleinerung des Verfestigungsproduktes (100 g) auf eine Korngröße < 3 mm, mit 500 ml Extraktionsmittel (dest. Wasser, wässr. Lösung von 35 % NaCl - 1 % CaCl2, synth. Müllsickerwasser) 6 h bei R.T. gerührt, mit und ohne pH-Wert-Einstellung. 2. Soxhlet-Elution, wobei etwa 100 g Probe mit etwa 500 ml dest. Wasser wiederholt hintereinander eluiert wurde) untersucht.

Bei allen vier Verfahren traten, in Abhängigkeit der gewählten Testbedingungen und der Metalle unterschiedlich häufig Fälle auf, bei denen die relative Auslaugung größer war als aus den unbehandelten Schlammproben.

In keinem Fall aber für Cadmium, das durch eine relativ hohe Immobilisierung (keine chemische Fixierung, sondern mechanische Stabilisierung) der basischen Cadmiumverbindungen im stark alkalischen Milieu auffiel, und zwar bedingt durch eine abnehmende Löslichkeit mit steigendem pH-Wert. Dagegen zeigten Cu und As aufgrund ihres amphoteren Charakters bei steigendem pH-Wert (ähnlich Zn) wieder zunehemende Löslichkeit.

Metallspezifisch traten in Abhängigkeit der basischen Bindemittel unterschiedlich stabilisierende (bei Cd) bzw. sogar destabilisierende Einflüsse auf.

Die Ergebnisse nach dem Soxhlet-Versuch zeigten für die Verfestigungsprodukte im Vergleich zu den unbehandelten Schlammproben eine stark verbesserte Rückhaltefähigkeit (> 50 % bzw. > 90 % der ursprünglichen Masse bliebe erhalten), wobei Cu bis zu einem Faktor 10 und Cd bis zu einem Faktor 1000 verbessert zurückgehalten wurde.

Diese Ergebnisse wurden dahingehend interpretiert, daß die in Abhängigkeit des pH-Wertes unterschiedlich löslichen Metallhydroxide durch die Verfestigung im wesentlichen nur mechanisch in die Matrix eingeschlossen werden, das alkalische Milieu der Matrix in Abhängigkeit des pH-Wertes metallspezifisch einen stabilisierenden bzw. destabilisierenden Einfluß ausüben kann und die Verfahren auf Basis Zement nicht in allen Fällen zu einer Verbesserung der chemischen Immobilisierung führten.

Untersuchungen von der TNO mit Hilfe der Röntgenfluoreszensanalyse auf die Elementverteilung und die mögliche Mineralneubil-

dung unter Einschluß von toxischen Schwermetallen verliefen nicht zufriedenstellend, da keine seperaten Mineralphasen im mikroskopisch entdeckbaren Bereich gefunden werden konnten. Damit konnten kristalline Metallsilikate (Mineralphasen) eher ausgeschlossen werden und es mußten amorphe Phasen (Gele) angenommen werden, die weniger wirksam die Auslaugung von Metallen verringern sollten als die Metallsilikate. Die mechanische Einschlußtheorie wurde dadurch weiter bestätigt, trotzdem können chemische Bindungsformen nicht vollständig ausgeschlossen werden.

d) Beispiel aus U.S.A. (EPA /79/)

Nach zahlreichen unterschiedlichen Untersuchungsreihen von Verfestigungsverfahren mittels verschiedener Testverfahren an verschiedenen metallhaltigen Industrieschlämmen wurde festgestellt, daß die meisten Verfahren auf Basis hydraulischer Bindemittel in Abhängigkeit zahlreicher Parameter (Abfall, Metallart, -konzentration, Bindemittel, Zuschlagstoffe, Testverfahren, pH-Wert, Lösungszusammensetzung etc.) gerade für Galvanikschlämme nur Teilerfolge aufweisen und die Immobilisierung von Schadstoffen in erster Linie durch Änderung der mechanisch-physikalischen Eigenschaften der Schlämme in Form des verfestigten Abfallproduktes zustande kommen sollte und nicht sosehr aufgrund wirksamer Mechanismen zur chemischen Immobilisierung.

Ganz im Gegenteil, in einigen Fällen scheint das Behandlungsverfahren die chem. Bedingungen derart zu verändern, daß die Mobilisierung gewisser Inhaltsstoffe sogar erhöht wird. Es wurde z.B. festgestellt, daß alle untersuchten Verfestigungsprodukte mehr Blei freisetzten als die unbehandelten Schlämme /79/.

e) Beispiel aus Italien (ISPRA, I /93/)

Bei erst kürzlich (1989) durchgeführten Untersuchungen zur Verfestigung von NiCl2-haltigen Abwässern der Galvanotechnik, Leiterplattenfertigung, metallbearbeitenden, chemischen und elektronischen Industrien mittels Portlandzement (Wasser/Zement-Wert 0,65) wurde ein unterschiedlich charakteristischer Einfluß von Kationen (z.B. Ni2+) und Anionen (z.B. Cl-) auf die physikalischen Eigenschaften und die Auslaugresistenz der verfestigten Portlandzement-Matrix festgestellt.

Während die Auslaugversuche von Nickel eine sehr niedrige Konzentration (etwa 6,8 . 10E-8 M/l) im ausgelaugten Medium bei pH = 12,5 mit einer guten Rückhaltekapazität der zementverfestigten Matrix zeigten, steigerte Chlorid auf der anderen Seite in einem gegenläufigen Effekt die Auslaugbarkeit der Calcium-Anteile der Betonmatrix /93/.

4.3.3.1.3 Zementgebundene Matrix - Prüfverfahren /94/

Für viele Anwendungsfälle (Deponierung von verfestigten Rückständen aus der Rauchgasreinigung, zementgebundene Müllverbrennungsaschen im Straßenbau, zementgebundene kontaminierte Böden als Schüttmaterial) d.h. für Abfälle und Rückstände mit geringen Wert- und Schadstoffgehalten sollte nach Meinung des Autors die Verfestigung von kontaminierten Materialien mit hydraulischen

Bindemitteln eine wirksame Maßnahme zum Umweltschutz sein /94/. Galvanikschlämme wurden in diese Betrachtung allerdings nicht miteinbezogen.

Zur Beurteilung eines eventuellen Gefährdungspotentials von zu verwertenden oder abzulagernden Stoffen greift man derzeit auf Prüfverfahren zurück, die den wasserlöslichen Anteil durch Elution nach unterschiedlichen Standardmethoden untersuchen und Eluatklassen definieren.

Es wurden dazu gemäß Autor /94/ Prüfverfahren eingeführt, die einerseits einen niedrigen pH-Wert von 2 vorsehen, der konstant gehalten wird und andererseits das mit Zement verfestigte Abfallprodukt zerkleinern. Dabei wird offenbar unterstellt, daß Deponien mit sauren Wässern beaufschlagt und die verfestigten Produkte zerfallen, sodaß die Schwermetalle dementsprechend leicht mobilisiert werden können.

Dabei wurde, nach Auffassung des Autors, übersehen /94/, daß das Wasser in der Natur selten einen pH-Wert von 4 unterschreitet, außerdem wird das Sickerwasser im Boden bzw. im Deponiekörper in der Regel durch meist basisch reagierende Bestandteile abgepuffert.

Nach /56/ beträgt z.B. beim Testversuch mit CO2-gesättigtem dest. Wasser der CO2-Gehalt der gesättigten Lösung ca. 1900 mg/l, von Regenwasser dagegen nur etwa 5 bis 20 mg/l, d. h. der CO2-Gehalt im Testversuch ist 100 bis 400 mal größer im Vergleich zum Regenwasser.

Insbesondere sollte n.M. des Autors /94/ ein einmal verfestigtes Mörtel- bzw. Betonprodukt nach der Deponierung im Gegensatz zur Probenvorbereitung für gewisse Elutionsverfahren nicht mehr zerkleinert werden.

Desweiteren kann selbst bei gleichem pH-Wert die Löslichkeit von Schwermetallen metallspezifisch in Abhängigkeit der Lösungszusammensetzung erheblich beeinflußt werden, da es einen Unterschied macht, ob der pH-Wert z.B. mit Säuren oder Kaliumhydroxid, mit Kaliumhydroxid und Kalziumhydroxid oder mit einer zementhaltigen Suspension, die neben Kalium und Kalzium zusätzlich die bis zur Ruheperiode gebildeten Hydratphasen enthält. Der Einfluß der Zementsuspension läßt sich offenbar durch chemische und/oder adsorptive Bindungen durch die Hydratphasen erklären, die alleine durch den Zusatz von Zement ohne Verdichtung erreicht werden.

Werden allerdings durch Säuren die chemisch und/oder adsorptive Bindung der Schwermetalle im erhärteten Zementstein zerstört, werden auch gebundene Spurenelemente freigesetzt. Daher seien nach /94/ Prüfverfahren, bei denen die Schwermetalle mit Säuren ausgelaugt werden, für zementgebundene Produkte als praxisfremd anzusehen. Eine Beurteilung der Höhe des Einbindungsgrades und der Langzeitbeständigkeit der Einbindung ist nicht möglich. Denn die Dichtigkeit des Gefüges zementverfestigter Matrizen ist neben der chemischen und/oder adsorptiven Bindung wasserlöslicher Schwermetalle ausschlaggebend für den Widerstand gegen eine mögliche Korrosion und Auslaugung sowie für die Langzeitbeständigkeit. Mit zunehmendem Zementgehalt nimmt erwartungsgemäß die Dichtheit der Matrix zu. Dementsprechend ist die Höhe der Aus-

laugrate z.B. von Cr an Mörteln gleicher Zusammensetzung, Verdichtung und Hydratationszeit von den jeweils gewählten Testverfahren abhängig /94/.

Im Falle eines Proctorversuches (Durchflußverfahren an verfestigten Proctorzylindern mit ungestörtem Gefüge durch Durchpressen des Wassers /94/), mit dem Durchlässigkeitsbeiwerte k eines unzerstörten Prüflings als Maß für dessen Gefügedichtigkeit ermittelt werden, wurden z.B. eine um einen Faktor 100 kleinere Auslaugrate für Cr erhalten als nach DEV-S4 (100g einer auf 0/2 mm zerkleinerte Mörtelfraktion wird 24 Stunden in 1 l deion. Wasser geschüttelt /94/.

Eine praxisorientierte Beurteilung der Schwermetalleinbindung in zementgebundenen Matrizen ist daher nach NISCHER /94/ nur möglich, wenn bei der Bestimmung der Auslaugrate gleichzeitig und ergänzend auch die Wasserdurchlässigkeit und damit die Gefügedichtigkeit des verfestigten Produktes mittels entsprechender Prüfverfahren (z.B. FIZ-Durchflußverfahren) beurteilt wird. Alleinige Prüfverfahren, bei denen das Gefüge vor dem Test durch Zerkleinerung weitgehend mechanisch zerstört wird, sind für eine praxisgerechte Beurteilung zementgebundener Produkte daher nach Meinung des Autors /94/ nicht geeignet.

Anläßlich anderer Untersuchungen zum Auslaugverhalten von immobilisierten Rückständen einer Müllverbrennungsanlage wird von LUKAS et al. ein modifizierter Eluattest durchgeführt und zwei geänderte Laborprüfmethoden eingeführt /95/.

Denn die Bestimmung nach DEV-S4 gibt nach Meinung des Autors /95/ in keiner Weise die tatsächliche Situation wieder, da diese Methode weder die Tatsache berücksichtigt, daß chemisch-physikalische Reaktionen eine starke Reduzierung des Auslaugverhaltens der vorliegenden schadstoffhaltigen Problemstoffe berücksichtigt, noch, daß geeignete Aufbereitungstechnologien den Transport von Wasser durch Kapillarporen gänzlich unterbinden /95/.

4.3.3.1.4 Aktuelle Prüfverfahren für Eluation in Österreich

Die aktuelle Gesetzeslage in Österreich kommt inzwischen diesen bisher berechtigten Forderungen nach einem für verfestigte Abfälle entsprechendem Auslaug-Prüfverfahren ein wenig nach. So sieht die österr. "Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen" (Sept. 1990 /9/) im Pkt. 3.7 zur Beurteilung von Verfestigungsprodukten vor, daß das "Auslaugverhalten des unzerkleinerten und des zerkleinerten Verfestigungsproduktes bekannt sein muß."

Und die seit 1.11.1990 gültige ÖNORM S 2072 /96/ "Gefährdungspotential (Eluatklassen) von Abfällen" zur Klassifizierung des Abfalls mittels Auslaugtest sieht unter Punkt 3.2 zur Untersuchung verfestigter Abfälle vor, daß "Abfälle, die vor oder bei ihrer Ablagerung verfestigt werden, nach einem von 3.1 (mit Zerkleinerung der Probe) abweichenden Verfahren (ohne Zerkleinerung, als monolithischer Prüfkörper) untersucht und beurteilt werden dürfen." Vor der Verfestigung ist ein Eluat entsprechend 3.1 und anschließend sind von den Abfällen Probekörper herzustellen.

4.3.3.2 Verfestigung von Galvanikschlämmen zusammen mit Elektrofilterstäuben (BUS/TVA-Konzept, CH /11, 12, 13, 14/)

4.3.3.2.1 Ausgangslage

Dieses Konzept bzw. diese Verfahrensentwicklung wurde in der Schweiz auf der Basis des Leitbildes für die Schweizerische Abfallwirtschaft /1/ und des TVA-Entwurfes /5/ entwickelt, um in erster Linie die mengenmäßig dominierenden festen Elektrofilterstäube aus der Kehrrichtverbrennung KVA (etwa 50 000 t/a), soweit keine Verwertung möglich ist, umweltgerecht zu entsorgen. Das bedeutet, daß diese KVA-Rückstände durch eine geeignete Vorbehandlung zu endlagerfähigen Reststoffen umzusetzen und derart zu deponieren sind, daß von Reststoffdeponien, trotz des erhöhten Schwermetallgehaltes, langfristig keine Gefährdung für Wasser und Boden ausgeht.

Unter "endlagerfähigen Reststoffen" werden in diesem speziellen Fall "schwermetallhaltige Rückstände verstanden, die aufgrund ihrer chemischen Form und aufgrund der geringen Löslichkeit der anorganischen Komponenten auf einer Deponie ein Sickerwasser erwarten lassen, welches unbehandelt direkt in ein Gewässer eingeleitet werden darf /6, 61/."

Da die schwermetallhaltigen Rückstände aus der Rauchgasreinigung von Kehrrichtverbrennungsanlagen in der Schweiz jenen der Galvanik in Bezug auf die vorliegenden Metallarten ähnlich sind (s. Tab. 3 in Kap. 3.), die Mengen aber mit etwa 50 000 - 55 000 t/a etwa 4 mal so groß sind wie von Galvanikschlämmen (etwa 11 000 - 15 000 t/a), lag der Versuch für eine Gruppe anfangs der 80er Jahre nahe, die umweltgerechte Entsorgung von Rückständen aus der Galvanik (Galvanikschlämme) gemäß der TVA (Entwurf /5/) nach den Erfahrungen mit der Vorbehandlung (Auswaschen der Schwermetalle) und Verfestigung von Rückständen aus den MVA's /11, 12, 13, 14/ auch mittels Einbindung in Zement zu untersuchen.

Aber auch die Tatsache eines wachsenden Entsorgungsnotstandes in der Schweiz, der zu einer weiteren Zunahme des Sonderabfallexportes von 1987 auf 1988 um 62 % (67 600/110 000 t) führte und in etwa der Differenz zwischen vorhandenen Behandlungskapazitäten und der Abfallmenge entspricht, führt zu verstärkten Bemühungen, damit die Schweiz in Zukunft in der Abfallentsorgung vom Ausland unabhängig werden soll.

Es muß daher das vorrangige Ziel für die Wirtschaft im allgemeinen und die chemische Oberflächenbehandlung (Galvanotechnik, Metallbehandlung, Leiterplattenfertigung) im speziellen sein, in Übereinstimmung mit dem Entwurf zur "Technischen Verordnung über Abfälle (TVA)" Abfälle zu vermindern und zu verwerten. Denn die durch die Wirtschaft verursachten Stoff-Flüsse müssen nicht notwendigerweise in Entsorgungsanlagen und letztlich in Deponien landen /97/, sondern könnten in viel stärkerem Umfang als heute im Rahmen einer optimierten Kreislaufwirtschaft wieder zurück in die Verwertung und damit in die ursprüngliche Produktion gelenkt

werden.

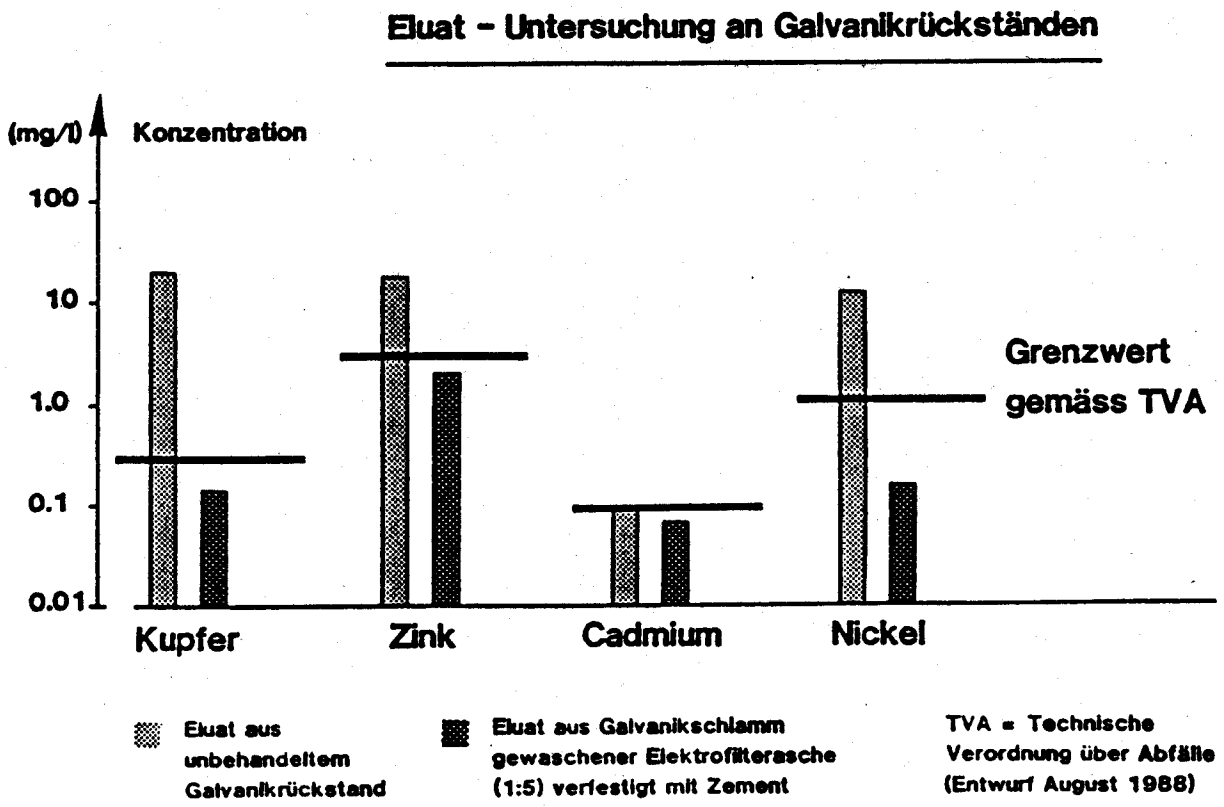
Durch innerbetriebliche Maßnahmen wie z.B. durch eine metallspezifisch getrennte Abwasserbehandlung könnten schon die ersten Fortschritte mit der Herstellung einheitlicher, d.h. nicht vermischter Rückstände erzielt werden. Denn durch den vermehrten Einsatz sauberer Technologien läßt sich zukünftig sowohl eine Verminderung der Produktionsabfälle als auch eine Verbesserung der Produktqualität der Abfälle für eine spätere Verwertung erzielen /98/.

Dementsprechend sind die Vorschriften in der TVA formuliert, sodaß die Behörden einen Bericht über die Verwertung von Abfällen anfordern und die Verwertung von Abfällen verlangen können. Derzeit allerdings sollen gemäß TVA die Rückstände aus der Galvanik nach- bzw. vorbehandelt werden, um die für die wertstoffreichen Galvanikschlämme äußerst restriktiven Anforderungen an endlagerfähige Reststoffe für die Deponierung in einer Reststoff-Deponie zu erfüllen.

In der Abb. 26 /97/ wird dazu ein Beispiel einer Eluat-Untersuchung an Galvanikrückständen gezeigt, die mit 30 % Zementanteil und gewaschener Elektrofilterasche verfestigt wurden.

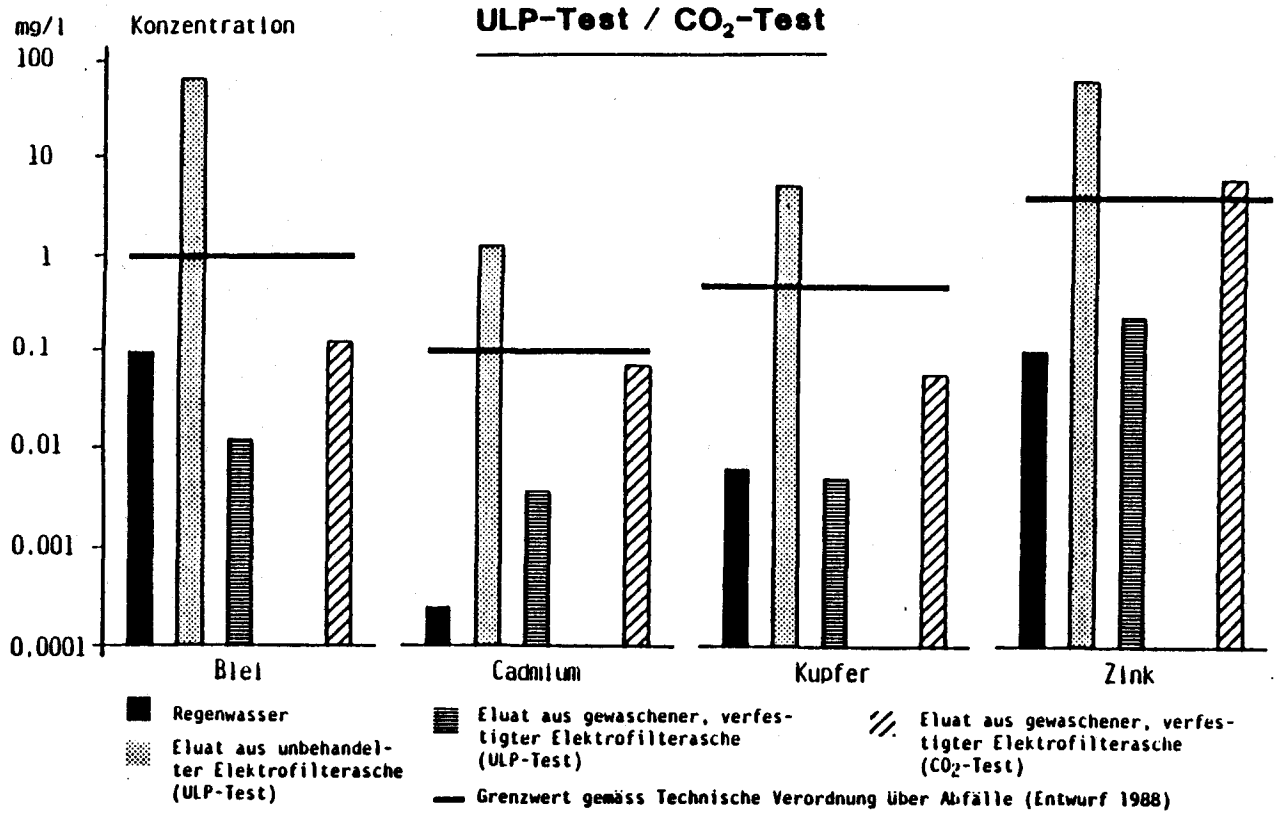
Die Anforderungen bzw. Grenzwerte an die Qualität der Eluate aus dem CO2-Test gemäß TVA und ULP-Test gemäß EPA sind im Vergleich zu den Einleitgrenzwerten in Oberflächengewässer in Abb. 27 /98/, allerdings nur an mit Zement verfestigten Rückständen aus der Rauchgasreinigung vergleichend dargestellt.

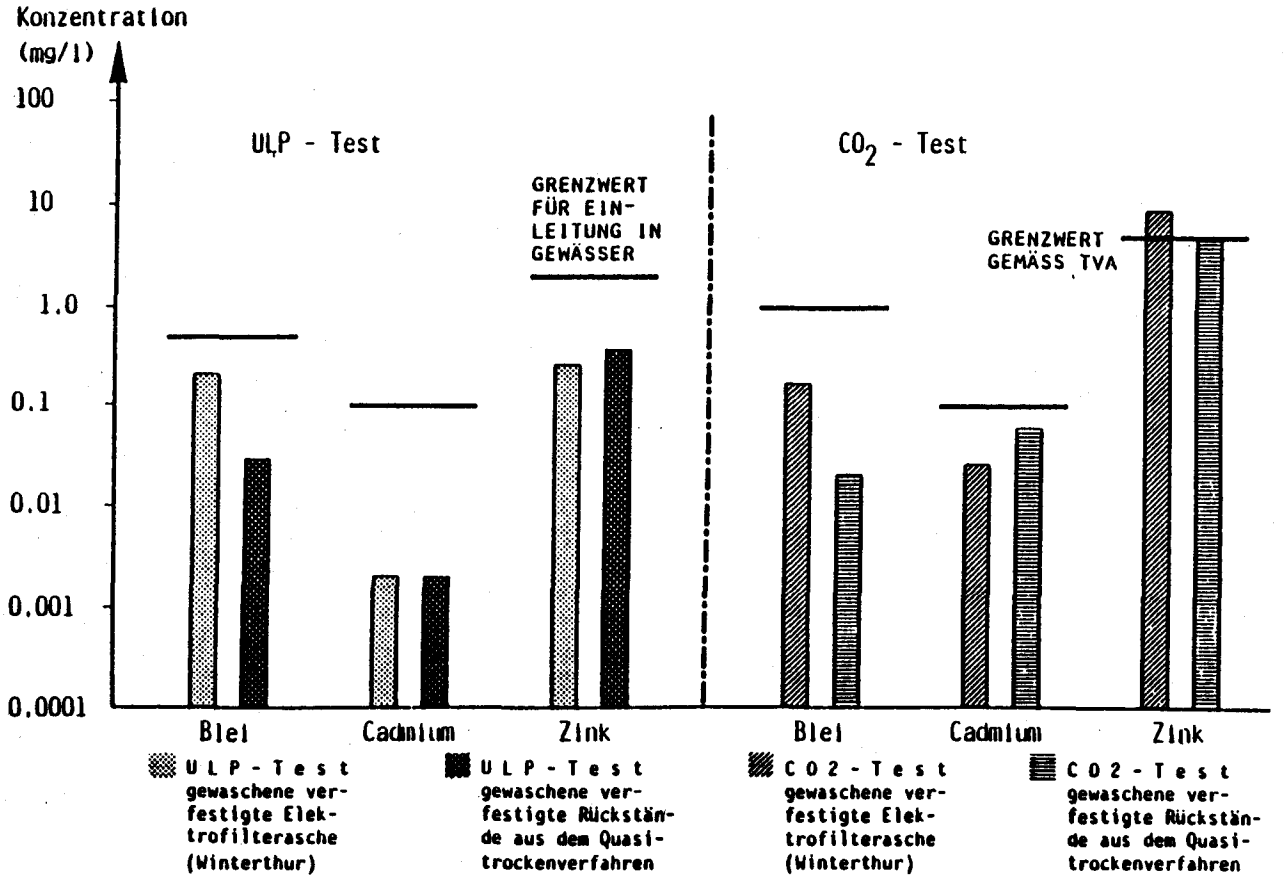
Tab.: 26 Eluat - Untersuchung an Galvanikrückständen gemäß TVA nach Verfestigung mit gewaschener Elektrofilterasche mit 30 % Zementanteil /5,97/



Tab.: 27 Eluat - Untersuchungen an gewaschener und mit Zement verfestigter Rauchgasrückstände gemäß TVA - ULP /98/

Abbildung 4: Vergleich der Ergebnisse aus dem CO_2-Test und dem amerikanischen ULP-Test [7], bei dem 11 Eluate in 14 Tagen gewonnen werden (Elutionsmittel: anfänglich mit Kohlendioxid gesättigtes dest. Wasser), der gewaschenen und verfestigten Rauchgasrückstände. Die obere Darstellung zeigt Resultate behandelter Rückstände aus Laboruntersuchungen, die untere jene aus dem technischen Betrieb [6].





Denn gerade der z.T. hohe Wertstoffgehalt an Cu, Ni und insbesondere im Falle von Zink erschwert es, den strengen Anforderungen gerecht zu werden. Entsprechend hohe Zementgehalte in der Matrix-Mischung sind daher notwendig.

Daher liegen auch zu diesem homogenisierenden und z.T. "verdünnenden" Verfahren der Verfestigung gerade von wertstoff- und schadstoffreichen Galvanikschlämmen (Metallkonzentrationen in %-Größenordnung) gemeinsam mit den relativ wertstoff- und schadstoffarmen Rückständen aus den Müllverbrennungsanlagen (Metallkonzentrationen in ppm-Bereich) auf der Basis Zement kontroversielle Standpunkte selbst in der Schweiz vor /22, 80 - 82, 87, 88, 97- 99, 100, 103/.

Denn es gehen durch diesen Behandlungsschritt einerseits Wertstoffe unwiederbringlich verloren und andererseits wird eine Schadstoffentfrachtung erschwert bzw. unmöglich gemacht, das Abfallvolumen wird z.T. vergrößert, Deponieraum wird vermehrt benötigt, das Schadstoffpotential nimmt in Summe zu und dadurch wird das Langfristrisiko größer, das Toxizitätspotential gerade bei den Schwermetallen nimmt insgesamt zu, da nicht wie bei den kurzlebigen radioaktiven Abfällen das Aktivitätsinventar bzw. Schadstoffpotential nach dem Gesetz der Halbwertszeit zurückgeht.

Es schiene weit sinnvoller, derartige Schlämme mit "Erzcharakter"/22/ als potentielle Rohstofflieferanten der Zukunft sorgsam für eine spätere Aufarbeitung zu separieren, als sie durch homogenisierende Techniken so weit zu "verdünnen" und in ihrer Wertstoffcharakteristik zu verändern, daß sie keinen künftigen Verfahren mehr zugänglich sind /99/.

4.3.3.2.2 Projektbeschreibung

Das Bundesamt für Umweltschutz (BUS) setzte 1983 eine Arbeitsgruppe ein, die sich in den vergangenen Jahren intensiv mit den Voraussetzungen für eine umweltgerechte Entsorgung der Verbrennungsrückstände beschäftigte.

Von den jährlich in der Schweiz anfallenden 2,5 Millionen Tonnen Siedlungsabfällen werden etwa 80 % in Kehrichtverbrennungsanlagen verbrannt, die restlichen 20 % werden direkt deponiert. Neben den Schlacken (etwa 600 000 t/a) entstehen etwa 40 000 t/a Elektrofilteraschen und einige tausend Tonnen Rückstände aus der weitergehenden Rauchgasreinigung.

Im Bericht /11/ der Arbeitsgruppe zur Behandlung und Verfestigung von Rückständen aus Kehrichtverbrennungsanlagen wurden 1987 mögliche Strategien und Konzepte zur Umwandlung dieser Rückstände in endlagerfähige Reststoffe z.B. durch Waschen und Verfestigen aufgezeigt. Weiters wurden Kriterien zur Beurteilung für die Endlagerfähigkeit sowie entsprechende Prüfverfahren dieser vorbehandelten Reststoffe gemäß TVA festgeschrieben.

Gleichzeitig und z.T. aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeitsgruppe wurde 1985/86 im Auftrag der Stadt Zürich ein Konzept für die Behandlung von Rückständen entwickelt, eine Pilotanlage

spezifiziert, ausgeschrieben und unter der Führung einer neu gegründeten Auftraggebergemeinschaft von Bund, Kantonen, Städten und einem Zweckverband Kehrichtbeseitigung die Finanzierung übernommen.

Ende 1986 wurde die Gebr. Sulzer AG mit dem Bau der Pilotanlage und mit der Pilotierung des Verfahrens beauftragt, wobei Koordination und Unterstützung der Arbeiten durch die Elektrowatt Ingenieurunternehmung AG (EWI) erfolgte.

1988 wurde eine Pilotanlage mit einer Leistung von 250 kg Filterasche/h in Betrieb genommen. Es wurden Reststoffe in unterschiedlichen Formen produziert wie Briketts, Pellets, monolithische Blöcke etc. Die Umsetzung der Resultate und Erfahrungen führte zu einer Konzeptionierung einer industriellen Anlage. Die Realisierung derartiger Anlagen läuft gerade.

Eine Versuchsdeponie wurde gebaut, die Untersuchungen zu Stoff-Flüssen, Sickerwasser etc., zum Remobilisierungsverhalten der verfestigten Schadstoffe usw. sind noch nicht abgeschlossen /100/.

Ebenfalls 1988 erfolgte eine Beauftragung durch das BUS an PEG S.A./I.C. IMPACT-CONCEPT zur speziellen Untersuchung der Verfestigung von Galvanikschlämmen im Gemisch mit gewaschenen Elektrofilteraschen aus KVA /14, 103/.

Das Projekt IMRA (Immobilisierung von Rauchgasreinigungsrückständen aus der Kehrichtverbrennung), angesiedelt beim Amt für Gewässerschutz und Wasserbau (Zürich, CH, /100/) ist die Weiterführung des Projekts "Sulzer/EWI". Noch 1991 soll das IMRA-Projekt abgeschlossen werden.

Derzeit werden großtechnische Anlagen zur Verfestigung von Rückständen bei den jeweiligen Kehrichtsverbrennungsanlagen aufgrund der bisherigen Untersuchungen von verschiedenen Firmen (z.B. Gebr. Sulzer AG, Techform Eng. AG, Techfina, Fairtec u.a.) dezentral projektiert und sollen umgehend realisiert werden.

Die Abb. 32 zeigt das Konzept zur Entsorgung von Rückständen aus der Galvanik in der Schweiz /97/.

Da derzeit aufgrund verschiedener Umstände meist gemischte Galvanikschlämme mit stark schwankender Zusammensetzung und in wechselnder Menge anfallen, erscheint es sinnvoll und notwendig, in regionalen Sammelstellen (Zwischenlager) die Rückstände aus mehreren Betrieben einer Region zu sammeln und zu einer homogenen Charge vorzumischen, um für die nachfolgenden Behandlungsschritte Schwankungen in der Zusammensetzung und Menge auszugleichen und dadurch die Immobilisierung der Schadstoffe in der Matrix durch die Zementverfestigung zu optimieren.

4.3.3.2.3 Untersuchungsergebnisse - Schlußfolgerungen

Es wurden repräsentative Durchschnitt-Schlamm-Muster von der Galvanikindustrie aus zwei durchschnittlichen Mustern von Galvanikschlämmen aus einer Abwasseraufbereitung (LGZ, 60 %) sowie aus einer Zinkerei (VZ, 40 %) für die Basismischung (BG) zusammengestellt. Weiters wurde eine Probe von gewaschener Elektrofilterasche einer KVA (C) besorgt /14/.

Jedes Muster wurde analytisch vollständig erfaßt und die Wassergehalte bestimmt (etwa 50 %). Mit verschiedenen Anteilen an Zement (Portlandzement) und anderen Verfestigungsmitteln (Deponiebinder, hydraulischer Kalk) wurden mit gewaschener Filterasche unterschiedliche Mischungen (zwischen 9 und 33 % Zementanteilen, 39 bis 54 % gew. Filterasche sowie zwischen 27 und 37 % Wasser) angefertigt. Die Basismischung aus 80 % Asche (C) und 20 % Galvanikschlamm (BG) entsprach den anfallenden Abfallmengen.

Nach 7 und 14 Tagen wurden die Druckfestigkeit bestimmt (DF > 1 N/mm2) und Auslaugversuche nach der Methode BUS (TVA 1988) von ausgewählten Mischungen durchgeführt.

In der Pilotphase erfolgte die Verfestigung der Rückstände teils im Labormaßstab, teils im halbtechnischen Maßstab mit Mischern, aber nicht im kontinuierlichen Pilotbetrieb. Die gesamte Misch- und Reaktionszeit bis zum Erhalt eines festen, transportfähigen Granulates liegt in der Größe von einer Stunde.

Ab einem Gehalt von 23 % Zement in der Mischung wurde der Minimalwert von 1 N/mm2 erhalten, wobei mit steigendem Zementgehalt die Festigkeit zunahm. Die Zugabe von hydraulischen Kalk (4 %) anstelle von Zement wirkte sich in bezug auf die Festigkeit vorteilhaft aus. Die Zugabe von "Deponiebinder" brachte keine deutliche Verbesserung. In der Tab. 28 /14/ sind alle Basisdaten zur Versuchsserie (Rezepturen, Eigenschaften der Prüfkörper, Festigkeitswerte etc.) angeführt.

Die Ergebnisse der Elutionsversuche (deion. Wasser, fortlaufend CO2-gesättigt, 2 Perioden von 0 - 24 h und 24 - 48 h, Vol : Gew = 10 : 1) zeigten für die Mischungen mit 23 % Zement, 16 % Zement + 4 % Kalk sowie für 23 % Deponiebinder keine dem TVA-Limit genügenden Ergebnisse. Daher wurde eine weitere Mischung mit 33 % Zement getestet. In den Tab. 29 und 30 sind die Ergebnisse der Elutionsversuche zusammengestellt.

Die Versuche zeigten, daß es möglich ist, Galvanikschlämme im Gemisch mit gewaschener Flugasche zu behandeln, um ein endlagerfähiges Produkt zu erhalten, das den Anforderungen gemäß TVA (1988) entsprach.

Die getestete Basismischung bestand aus 80 % gewaschener Elektrofilterasche von KVA und 20 % Galvanikschlamm mit Zememt. Die Bedingung für eine Verfestigung dieser Mischung gemäß TVA bestand im Zusatz eines Zementanteils von mindestens 32 % bezogen auf die nasse endgültige Mischung (entsprechend 80 % bezogen auf die Trockensubstanz des Abfalls).

REKAPITULATIONSTABELLE DER MISCHUNGEN UND VERSUCHE

Verwendete Symbole :

W % = Wassergehalt = Beziehung des Wassergewichtes zum Trockengewicht
γ a = Scheinbares Gewichtsvolumen nass
γ b = Scheinbares Gewichtsvolumen trocken
φ u = Einfache Druckfestigkeit

Muster	Zusammensetzung der Prüfkörper (Bestandteile auf 100 %)						Eigenschaften der Prüfkörper während der Herstellung (Durchschnitt)				Einfache Druckfestigkeit φ u in KG/cm²	
	Trockenmischung			Wasser	Hydraulische Binder		Gewicht g	W %	γ a g/cm³	γ d g/cm³	7 Tage	14 Tage
	Asche	Schlamm VZ	Schlamm LGZ		Zement	Kalk						
B G C / 10 C	43.2 %	6.5 %	4.3 %	37 %	9 %		378	60.1	1.51	0.94	4.4	5.7
B G C / 20 C	39.2 %	5.9 %	3.9 %	34 %	17 %		380	51.0	1.52	1.01	6.6	11.5
B G C / 30 C	36 %	5.4 %	3.6 %	32 %	23 %		385	46.0	1.54	1.06	9.6	14.7
B G C / 40 C	33.6 %	5.0 %	3.4 %	29 %	29 %		390	41.5	1.56	1.10	12.0	16.1
B G C / 50 C	31.4 %	4.7 %	3.2 %	27.3 %	33.3 %		384	37.3	1.54	1.12	13.4	17.1
B G C / 20 + 5 C	37.6 %	5.6 %	3.8 %	33 %	16 %	4 %	382	47.6	1.53	1.04	16.7	19.7
B G C / 30 CD	36 %	5.4 %	3.6 %	32 %	23% deutscher Zement		357	44.4	1.43	0.99	11.9	14.7

Tab.: 28 Basisdaten zur Versuchsserie der Zementverfestigung von Galvanikschlämmen mit gewaschener Elektrofilterasche Zusammensetzung, Eigenschaften /14/

Tab.: 29 **Resultate der Elutionsversuche - Zementverfestigung von Galvanikschlämmen mit gewaschener Elektrofilterasche /14/**

RESULTATE DER ELUTIONS WERSUCHE

GETESTETES MUSTER No		BG 0	BGC/30C 3	BGC/20+5 4	BGC/30C 5	BGC/50 7
% Trockensubstanz(TS)		49	45	47	45	39.3
% Wasser		51	32	33	32	27.3
% Zement		0	23	16	(1) 23	33.3
% Kalk				4		
Gew. der misch.(2)(g)		321.5	391.8	382.2	353.6	372.6
Gewicht T.S.	(g)	157.5	176.3	179.6	159.1	146.4
Gew.Prüfkörpers(3)(g)		225.5	298.0	283.8	262.1	315.4
Durchschnittliche Zusammensetzung des Eluates gemäss Analysen (4) (mg/l)						
DOC		30	9	9	9	7
Chlorid		164	47	57	59	10
Cr III		< .50	< .50	< .50	< .50	<.2
Cr VI		<.005	<.005	<.005	<.005	(6) <.1
Ni		13.75	.45	.60	1.20	.14
Cd		.07	.08	.10	.18	.04
Zn		8.75	4.95	6.35	10.75	2.00
Cu		9.15	.35	.43	.73	.12
Pb		.05	.06	.06	.15	<.05
Normalisiertes Eluat Gemäss Berechnungen (5)		(mg/l)				
DOC	< 50	43	14	14	15	15
Chlorid	-	234	79	90	97	22
Cr III	< 2	< .72	< .85	< .79	< .82	<.43
Cr VI	< 0.1	<.007	<.008	<.008	<.008	(6) <.20
Ni	< 2	*19.68*	.76	.95	1.98	.29
Cd	< 0.1	.10	*.13*	*.15*	*.29*	.08
Zn	< 5	*12.52*	*8.37*	*10.03*	*17.71*	4.31
Cu	< 0.5	*13.10*	*.59*	*.68*	*1.19*	.26
Pb	< 1	.07	.09	.09	.25	<.11

(1) : Deponiebinder der Rohrbach Zement
(2) : Präparierte Mischung für die Herstellung des Prüfkörpers
(3) : Gewicht des prüfkörpers im Moment des Elutionsversuches
(4) : Durschnitt der zwei Eluate nach 24 und 48 Studen (ML)
(5) : Formel : ML X Gewicht des Prüfkörpers / Gewicht T.S.
Die unten angegebenen Grenzwerte sind diejeningen der TVA-Beil.4
(6) : Geringere Genauigkeit der Analyse gegenüber den vorhergehenden (Frage des Zeitpunktes der Analyse)

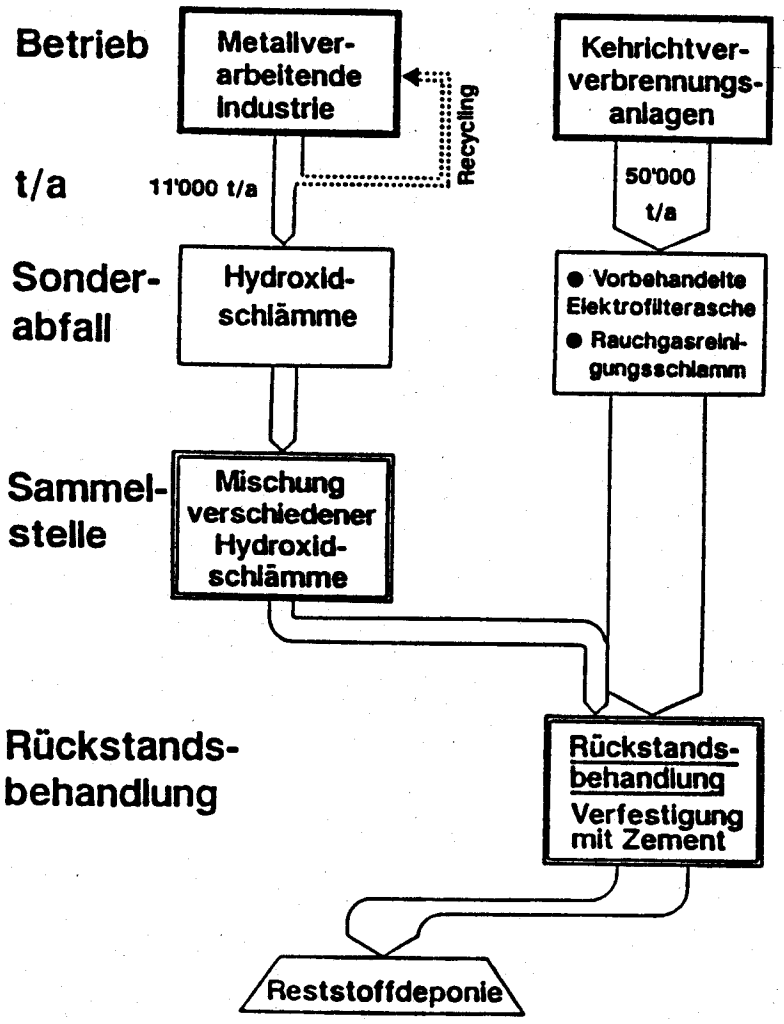
Tab.: 30 Durchschnittlicher Auslaugungsgrad - Zementverfestigung von Galvanikschlämmen mit gewaschener Elektrofilterasche /14/

DURCHSCHNITTLICHER AUSLAUGUNGSGRAD

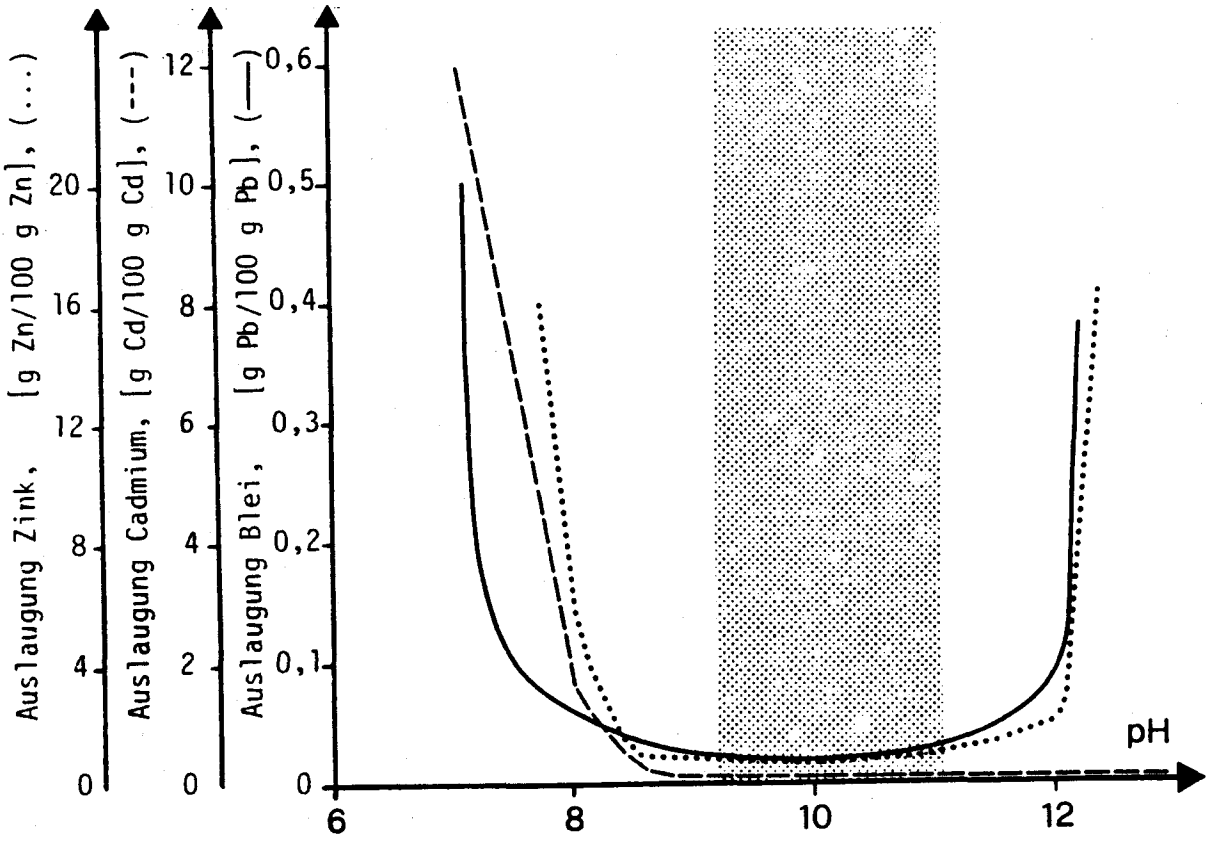
GETESTETES MUSTER No		BG 0	BGC/30C 3	BGC/20+5C 4	BGC/30CD 5	BGC/50C 7
A) SCHADSTOFFBELASTUNG (1)						
Gewicht TS Prüfk.(g)		157.5	176.3	179.6	159.1	146.4
TOC	(mg)	7560	2715	2766	2450	2255
Chlorid	(mg)	929	441	449	398	366
Cr	(mg)	1216	259	264	234	215
Ni	(mg)	3903	662	674	597	549
Cd	(mg)	32	60	61	54	50
Zn	(mg)	3087	3002	3058	2709	2493
Cu	(mg)	10366	1850	1885	1669	1536
Pb	(mg)	40	1056	1075	953	876
B) MENGE DER AUSGEWASCHENEN SCHADSTOFFE						
Gewicht Prüfk.(g) (2)		225.5	298.0	283.8	262.1	315.4
DOC	(mg)	68	25	26	24	22
Chlorid	(mg)	369	140	162	155	32
Cr	(mg)	<1.1	<1.5	<1.4	<1.3	<.6
Ni	(mg)	31.0	1.3	1.7	3.1	.4
Cd	(mg)	.2	.2	.3	.5	.1
Zn	(mg)	19.7	14.8	18.0	28.2	6.3
Cu	(mg)	20.6	1.0	1.2	1.9	.4
Pb	(mg)	.1	.2	.2	.4	<.2
C) PROZENTSATZ DER AUSGELAUGTEN SCHADSTOFFE (3)						
In % der Schadstoffbelastung A)						
DOC		.9	.9	.9	1.0	1.0
Chlorid		39.7	31.8	36.0	38.9	8.6
Cr		<.09	<.57	<.54	<.56	<.29
Ni		.79	.20	.25	.53	.08
Cd		.51	.39	.44	.85	.24
Zn		.64	.49	.59	1.04	.25
Cu		.20	.06	.06	.11	.02
Pb		.28	.02	.02	.04	<.02

(1) Schadstoffe durch Abfälle in der Prüfkörper eingebracht (BG oder Basismischung) nicht inbegriffen sind jene der Bindemittel.
(2) Menge des Eluates per Periode = Gewicht des Prüfkörpers X 10
(3) Durchschnittlicher Gehalt zwischen den beiden Perioden von 24 h der Auslaugung.

Tab.: 32 Schweizer Konzept (TVA) zur Entsorgung von Rückständen aus der Galvanik (Zementverfestigung) gemeinsam mit Rückständen aus Kehrichtverbrennungsanlagen /97/



Tab.: 31 pH-Abhängigkeit der Auslaugung von Zink, Cadmium und Blei aus der Elektrofilterasche /11/



Auslaugung von Zink, Cadmium und Blei aus der Elektrofilterasche in Abhängigkeit vom pH-Wert [13].

Aufgetragen sind die Eluatkonzentrationen. Im markierten Bereich (pH 9-11) weisen alle Schwermetalle eine sehr geringe Löslichkeit auf. Dementsprechend ist für eine Schadstoff-Immobilisierung dieser Bereich anzustreben. Blei und Zink zeigen eine erhöhte Löslichkeit bei pH-Werten über 12.

Dieser hohe Zementanteil ist notwendig, bedingt durch den Zinkgehalt im Eluat (nach TVA-Entwurf max. 5 mg/l). Die Anforderungen betreffend der weiteren Schwermetalle (Cu, Ni, Cd) würden nur einen Zementanteil von etwa 25 % (oder 57 % an TS des Abfalls) notwendig machen. Bei dieser Rezeptur betrug der Zn-Gehalt im Eluat etwa 8 mg/l, lag also über den TVA-Anforderungen.

In Abhängigkeit des pH-Wertes verändern die Schwermetalle wie z.B. Zink, Cadmium und Blei als Metallhydroxide ihr Löslichkeitsverhalten, wobei bei pH-Werten < 8 die Auslaugbarkeit stark zunimmt. Für amphotere Hydroxide wie z.B. Zink und Blei steigt aber die Löslichkeit bei pH-Werten > 11 auch wieder an, weil sie leichtlösliche Hydroxokomplexe bilden. Lediglich in einem pH-Bereich von etwa 9 bis 11 sinkt die Löslichkeit stark ab. Um eine maximale Immobilisierung der Schadstoffe in der Matrix zu erzielen, ist daher ein pH-Bereich von 9 bis 11 anzustreben. (s. Abb. 31, /11/).

Da die Fragen der chemischen Reaktionen, Löslichkeiten, Bindungsverhältnisse und Auslaugmechanismen in der hydratisierten Matrix Zementstein/Mörtel/Beton aber weitaus komplexer sind und von verschiedenen abfall-, matrix- und milieuspezifischen Parametern beeinflußt werden, wären nach Meinung der Projektbetreiber weiterführende Untersuchungen speziell aus der Sicht des Galvanikschlamms wünschenswert.

Da die Rezepturen noch nicht optimiert vorliegen, sind weitere Untersuchungen notwendig und vorgesehen. In jedem Fall gilt, daß die Resultate dieser Versuchsserien sich auf die getesteten Muster und die eingesetzten Mischungsverhältnisse (Rezepturen) im Gemisch von Asche/Galvanikschlamm/Zement/Wasser beziehen. Das Konzept der Verfestigung ist in hohem Maße fallbedingt und nicht allgemein darstellbar. Dies gilt insbesondere für die Umsetzung in die industrielle Anwendung, aber auch für andere Anwendungsfälle.

Das Konzept einer industriellen Anlage liegt bereits vor /101/. Es ist dabei ein Intensivmischsystem notwendig. Die Art der nachgeschalteten Konfektionierung (Granulat, Pellets, Pressen, in monolithischer Form abfüllen etc.) ist im Einzelfall zu bestimmen. Ergebnisse aus der Versuchsdeponie müssen hier noch Berücksichtigung finden /100/.

Für die Immobilisierung von Galvanikschlämmen gemeinsam mit gewaschenen Elektrofilterstäuben aus Kehrichtverbrennungsanlagen gemäß den TVA-Spezifikationen und der BUS-Untersuchungen hat die Fa. Fairtec AG ein nun patentiertes Verfahren "Fairfix" entwickelt /102, 103, 104, 105/, wobei als Hydroxidschlämme vor allem Filterrückstände aus der eigenen Entsorgungsanlage verwendet werden.

Die Anlage ist ausgelegt für 1 800 kg/Charge, die Tageskapazität im Einschichtbetrieb beträgt etwa 20 t. Die Anlage sollte bereits montiert sein und seit Ende 1990 im Probebetrieb fahren. Derzeit fehlen noch Zusicherungen von Deponien für die Abnahme der verfestigten Produkte (Pellets z.B.). Weitere Untersuchungsergebnisse liegen ebenfalls noch keine vor.

Die Kosten für die Immobilisierung belaufen sich in Abhängigkeit

der Rezeptur auf etwa 150,- bis 250 SFr/t zu verfestigenden Abfallstoff. Dazu kommen noch die Kosten für die Deponierung. Für stichfeste Galvanikschlämme werden üblicherweise Deponierungskosten von etwa 400 Sfr/t verrechnet /102/. Das ergibt ohne weitere Kosten für eine Entgiftung oder sonstige Behandlung etwa 550,- bis 650,- SFr/t an Entsorgungskosten.

4.3.3.3 Einbindung und Verfestigung von schwermetallhaltigen festen und flüssigen Problemstoffen /95, 106, 107, 108, 109, 110/

Einleitung

Diese österreichische Entwicklung von LUKAS et al. aus allerjüngster Zeit sieht die Verwendung nicht verwertbarer Schlacken, Trockenadditiv-Produkten sowie von verschiedenen Flugaschen aus kalorischen Kraftwerken, die derzeit in großen Mengen als Sonderabfälle entsorgt werden und nur zu einem geringen Anteil als Recyclingprodukte Verwendung finden, zur Immobilisierung von schwermetallhaltigen flüssigen und festen Problemstoffen vor.

Die vorliegende Verfahrensentwicklung zur Einbindung und Verfestigung flüssiger und fester Stoffe mit einem Gehalt an Schwermetallen sollte diese unter Einsatz eines zumindest latent hydraulischen Bindemittels einerseits umweltverträglich entsorgen und andererseits eine Verwendung des hergestellten Produktes ermöglichen (Deponiematerial; gemahlenes/ungemahlenes Bodenmaterial; Filterschicht in Deponien und Böden).

Dabei sollten möglichst niedrige Wasserdurchlässigkeitswerte (k-Werte < 10^{-10} cm/s) und möglichst kleine Auslaugwerte (Eluationstest) erzielt werden.

Ohne größeren anlagetechnischen Aufwand wäre es möglich, u.a. schwermetallhaltige Schadstoffe aus flüssigen (wie z.B. Prozeßwasser, Abwässer, Sickerwässer etc.) und/oder festen Abfällen (wie z.B. Klärschlämme, Böden, Bergehalden, Flotationsrückstände, Galvanikschlämme etc.) leicht und auf Dauer chemisch in ein als Abfallprodukt vorliegendes Material (wie Flugaschen, Schlacken, Hüttensande etc.) einzubinden.

Zielsetzung

Es sollen die latent hydraulischen Eigenschaften der hochwertigen anthropogenen "Rohstoffe" (Schlacken, Trockenadditiv-Produkten, Flugaschen etc. aus Müll- und Sondermüllverbrennungsanlagen etc.) nach einer entsprechenden Aufbereitung u.U. als Wirtschafts- und nicht mehr als Deponiegut zur Verwendung als Landfilling-Material, zur Stabilisierung, zur Einbindung von schadstoffhaltigen Problemstoffen (z.B. Rückstände aus der Müll- und Sondermüllverbrennung, auch Galvanikschlämme), zur Erzeugung von Wannen- bzw. Behältersystemen in Kombination mit dem Abfallprodukt (gestaffelt in Abhängigkeit des Schadstoffpotentials) im Sinne eines Multibarrierensystems sowie als Injektagegut für die Sanierung (Einkapselung) von Altlasten eingesetzt werden.

4.3.3.3.1 Beschreibung der Verfahrensentwicklung

Zahlreiche analytische, chemische, physikalisch-technische, phänomenologische und mineralogische Untersuchungen führten zu neuesten Erkenntnissen über die Möglichkeiten und Nutzbarmachung der Aktivierung von latent hydraulischen Eigenschaften z.B. bei den puzzolanisch wirksamen Anteilen in den anthropogenen Rückständen bzw. "Rohstoffen" durch Kombination einer silikatischen, aluminatischen, zumindest latenthydraulischen Komponente, einer alkalischen und/oder erdalkalischen sowie einer Ca-haltigen Komponente in ganz genauer Abstimmung.

Eine optimale technologische Aufbereitung der verwendeten Ausgangsstoffe ist sehr wesentlich. D.h. Wassergehalt (Wasser/Feststoff-Wert), Auswahl und Anteil der verschiedenen Komponenten im Bindemittel richtet sich nach dem jeweiligen Anwendungszweck, bei Bedarf können noch anorganische oder organische Zusätze zur weiteren Optimierung einzelner Eigenschaften (Reduzierung der Kapillarporosität z.B. durch Zugabe von Dicht- und Hydrophobiermittel, "Innere Hydrophobierung") geringfügig beitragen.

Die Aufbereitung im Mischer sowie das mechanische Einbringen (Verdichtung) ist ein weiterer wesentlicher Punkt zur Verbesserung der technologischen Eigenschaften.

Durch die Aktivierung der latent hydraulischen Eigenschaften, die technologisch in einem gewissen Umfang steuerbar geworden ist, können die wesentlichen technologischen Eigenschaften einer festen, vollständig hydratisierten Matrix wie Festigkeit, Dichtigkeit, Wasserdurchlässigkeit und Langzeitbeständigkeit positiv beeinflußt, d.h. verbessert werden.

Durch die Hydrationsvorgänge (darauf deuten die Versuchsergebnisse hin) werden die unterschiedlichsten Schadstoffionen (z.B. Schwer-, Neben-, Spurenelemente, Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Sulfit, Sulfid, Nitrat, Nitrit, Cyanid, anorg. un org. Ammoniumverbindungen, chlorierte KW, aromat. KW wie Naphthalin, Fluoren, Phenanthren) in die bei der Hydratation gebildeten Hydratationsprodukte (Mineralphasen Ettringit bzw. Tricalciumaluminatsulfathydrat; Monosulfat; Calciumsilikathydratphasen) chemisch eingebunden.

Wesentlich ist, daß das Bindemittel durch entsprechende Komponenten in optimaler Abstimmung zusammengestellt wird. Das bedeutet, daß nicht mehr wie bisher z.B. nur Flugaschen alleine zur Einbindung und Verfestigung schwermetallhaltiger Rückstände eingesetzt werden sollen.

Daher sollen neben der latent hydraulischen, silikatischen Komponente Flugasche, Kesselasche, Schlacke, Hüttensande u.a. mit einer Korngröße < 100 Mikrometer weitere wie alkalische und/oder vorzugsweise erdalkalische Komponenten auf Basis CaO, Ca(OH)2, MgO oder Mg(OH)2 als Anreger für die latent hydraulische Komponente sowie Calciumsulfat und/oder Calciumsulfit, wasserfrei oder in Hydratform in entsprechenden Mischungsverhältnissen nach genauer Abstimmung zusammengebracht werden.

Um aber gewünschte Eigenschaften wie z.B. eine geringere Auslaug-

barkeit von Schwermetallen bzw. eine verbesserte Immobilisierung und eine geringere Wasserdurchlässigkeit sowie eine ausreichende mechanische Beständigkeit zu erzielen, ist es unbedingt notwendig, die einzelnen Komponenten je nach Anlaßfall des zu entsorgenden Stoffes bzw. Elemente genau abzustimmen.

Dementsprechend muß in dieser ausgetesteten Bindemittelmischung zwischen der silikatischen, latent hydraulischen Komponente und der alkalischen/erdalkalischen Komponente zusammen mit Calciumsulfat und/oder Calciumsulfit ein Gewichtsverhältnis von 60 - 92 zu 8 - 40 eingestellt werden. Der Anteil der alkalischen und/oder erdalkalischen Komponente muß dabei mindestens 3 bis 5 Gew.-% betragen /109/.

Der Gehalt an Calciumsulfat und/oder Calciumsulfit sollte im Bindemittelgemisch zwischen 3 und 10 Gew.-% betragen. Bei höheren Gehalten kann es zu Treiberscheinungen in der Matrix kommen, die die mechanische Beständigkeit sowie die chemische Widerstandsfähigkeit reduzieren und die Auslaugbarkeit erhöhen. Dagegen führen zu kleine Gehalte zu einer Erhöhung der Wasserdurchlässigkeit sowie Verschlechterung der Auslaugbarkeit insbesondere der Schwermetalle (s. Abb. 33, /106/).

Der SiO2-Gehalt der latent hydraulischen Komponente sollte mindestens 40 Gew.-% betragen, wie dies z.B. bei Flugaschen aus der Kraftwerksfeuerung, Kesselaschen und Hüttensanden (latent hydraulische Schlacken) der Fall ist. - Zum Einfluß von Hochofenschlacken (z.B. im Hochofenzement) auf die phys./chem. Eigenschaften von zementverfestigten Bindematrizen s.auch /91/.

Der zu entsorgende feste als auch flüssige Stoff soll mit einem Anteil von 40 bis 80 Gew.-% vorliegen, wobei der Anteil des Bindemittels zwischen 20 und 60 Gew.-% betragen soll.

Sehr wesentlich für die Einbindungskapazitäten (Immobilisierung) und Wasserdurchlässigkeits- und Auslaugwerte (Eluationsversuch) ist die optimale Einstellung des Wasser/Feststoff-Wertes (s. Wasser/Zement-Wert), der im allgemeinen zwischen 0,25 bis 0,35 liegen (bezogen auf die Gesamtmischung) und eine vollständige Hydratation ermöglichen soll (s. Abb. 34, /106/).

Ein weiterer wesentlicher Parameter ist die spezifische Oberfläche, die für Aschen bzw. Aschegemische mit einem natürlich anfallenden Kornaufbau etwa 2000 - 4000 cm2/g n.Blaine oder für gemahlene Aschen bis 10 000 cm2/g n. Blaine betragen soll.

Vorteilhaft ist, wenn ein weiteres hydraulisches reagierendes Material wie z.B. vulkanische Asche oder Kieselsäure aus Diatomeenerde sowie Siliciumpulver (Si-Stoffe) in die Mischung eingebracht wird. - Zum Einfluß von SiO2-haltigen Diatomeenerde auf die phys./chem. Eigenschaften von zementverfestigten Bindematrizen s.auch /91/.

Ebenfalls kann es von Vorteil sein, als Anreger für die latent hydraulische Komponente Tonerdeschmelzzement, der im wesentlichen aus Calciumaluminaten besteht, mit etwa 3 bis 6 Gew.-% in die Bindemittelmischung einzubringen. Dadurch lassen sich, bedingt durch synergetische Effekte mit den anderen Komponenten, Wasserdurchlässigkeits- und Auslaugwerte weiter verkleinern.

Tab.: 33 **Einfluß von Sulfat und Sulfit aud den Permeabilitäts-Koeffizienten - Auslaugbarkeit der BM-Matrix /106/**

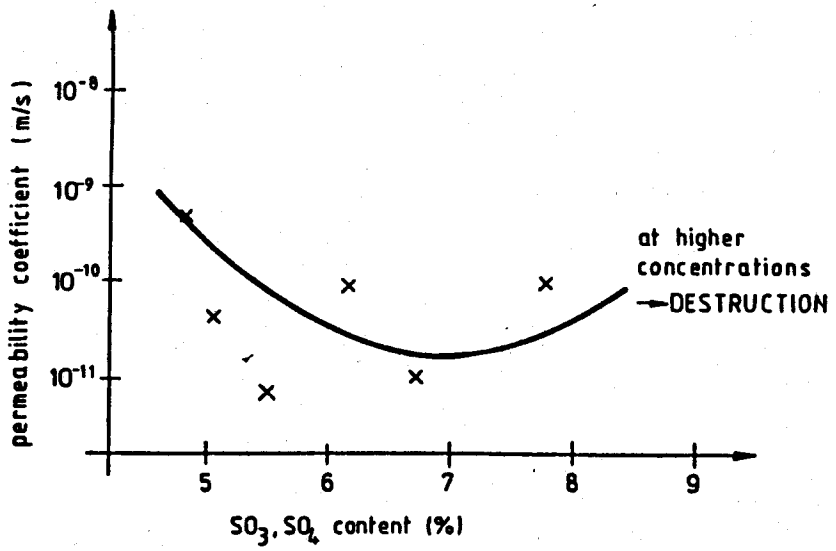


Fig. 6: Effect on the permeability coefficient due to sulphate, sulphite content in the mixture.

Tab.: 35 **Einfluß vom SiO2-Gehalt auf die Festigkeitseigenschaften der BM-Matrix (stabilisiertes Flugaschenprodukt) /106/**

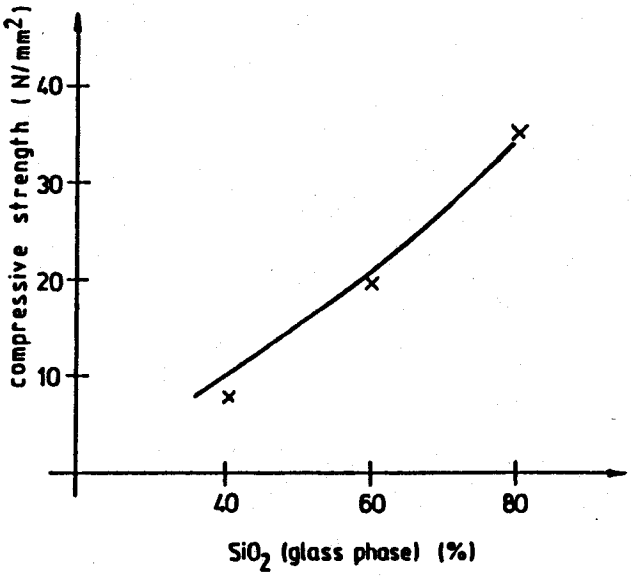


Fig. 4: Increase in compressive strength due to the silicic acid content (in the glass phase) of ashes.

Tab.: 34 **Einfluß des Wasser : Feststoff-Verhältnisses auf den Permeabilitätskoeffizienten /106/**

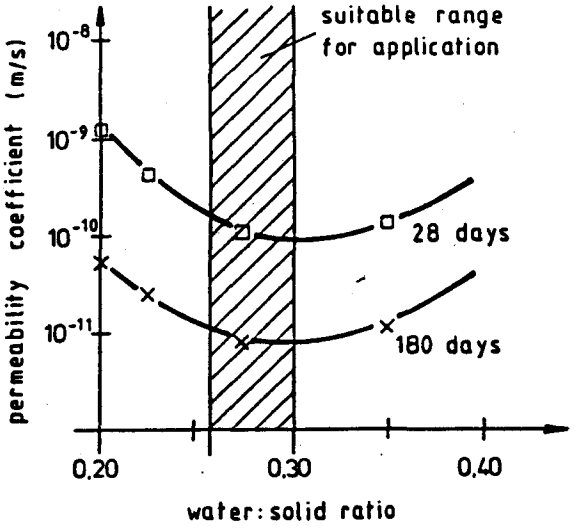


Fig. 7: Influence of the water : solids ratio on the permeability coefficient.

4.3.3.3.2 Ergebnisse

Diese neuere Verfahrensentwicklung macht sich die latent hydraulischen Eigenschaften von anthropogenen "Rohstoffen" in Kombination bestimmter weiterer Komponenten zur Verfestigung von schwermetallhaltigen festen und flüssigen Problemstoffen zunutze. Sie könnte daher als Ergänzung bzw. Alternative zur Zementverfestigung erprobt werden. Denn die in dieser Verfahrensentwicklung eingesetzten "Rohstoffe" müssen derzeit in großen Mengen als Sonderabfälle entsorgt werden, andererseits muß Zement erst produziert werden.

In Abhängigkeit der zu entsorgenden Ausgangsmaterialien lassen sich mit Hilfe dieser Verfahrenstechnik in Abhängigkeit der gewählten Testmethoden (DEV-S4, Durchpreßversuch) für die Stabilisate aus Aschegemischen und schwermetallhaltigen Produkten z.T. Eluationswerte erzielen, welche die Grenzwerte für Trinkwasser deutlich unterschreiten. Um welche schwermetallhaltigen Produkte es sich dabei handelte (Rückstände von Müll-, Sondermüll- und REA-Anlegen?), wurde nicht detailliert angegeben.

Für stabilisierte Verbrennungsrückstände aus Müll-, Sondermüll- bzw. REA-Anlagen wurden k-Werte zwischen 10-8 und 10-11 m/sec ermittelt. Die Druckfestigkeiten derartiger Mischungen lagen zwischen 10 und 35 N/mm2, der E-Modul bei etwa 10 000 N/mm2.

Durch weitere Maßnahmen (Zugabe von Dicht- und Hydrophobiermittel) lassen sich im Laborversuch für stabilisierte Flugaschen die k-Werte zwischen 10-8 bis 10-14 m/sec in Abhängigkeit der puzzolanischen Aktivität der Aschen erzielen. Das entspricht einer praktischen Undurchlässigkeit der Mischung.

Die Druckfestigkeiten errechneten sich nach 28 Tagen im Bereich von 5 bis 30 N/mm2. Die erzielten E-Moduln lagen in der Größenordnung von 8 000 - 12 000 N/mm2. Damit zeigt das stabilisierte Flugaschenprodukt "betonähnliche" Eigenschaften. Es wird bereits laut Angabe des Verfahrensentwicklers als Baustoffmaterial verwendet (Abb. 35, /106/). In Abhängigkeit der jeweiligen Zusammensetzung lagen die Abbindezeiten in der Regel im Bereich von ein paar Stunden und Tagen, maximal bei einer Woche.

Inwieweit diese Verfahrensentwicklung z.B. im Rahmen der Verfestigung von wert- und schadstoffreichen Galvanikschlämmen (eher nicht) oder besser von wert- und schadstoffentfrachteten Rückständen nach einer externen Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen Zement substituieren könnte, müßte noch untersucht werden, wäre aber durchaus vorstellbar. Konkrete Untersuchungsergebnisse zu Galvanikschlämmen liegen derzeit noch nicht vor.

4.3.3.4 Verfestigung mit Gips und Bimsstein - Verfestigung mit Gips und Wasserglas - KFA JÜLICH-Verfahren /111/

Dieses apparativ sehr einfache und auch als Kleinanlage vielseitig einsetzbare Verfestigungsverfahren der Kernforschungsanlage

Jülich wurde speziell für saure Flüssig-Abfälle entwickelt und in der Folge auch an weiteren Abfällen erprobt wie z.B.

- wässrige mineralische Säuren (HCl, H_2SO_4, HF, HNO_3 und Chromschwefelsäure bis zu einem Gehalt von ca. 30 Gew.-%)
- alkalische Lösungen wie KOH, NaOH, NH_3, Ca(OH)
- Abfall-Lösungen mit organischen Bestandteilen wie Szintillatorlösungen bei einem Anteil an der Gesamtlösung von 20 - 50 %
- weitere toxische Abfall-Lösungen wie Galvanik- und Neutralisationsschlämme, blei- und quecksilberhaltigen Abfälle, arsenhaltige Stoffe, pharmazeutische Produkte, Härtereisalzrückstände
- ölhaltige Abfälle wie Ölschlämme mit mind. 20 % wässrigem Anteil, Altöl, synthetische Emulsionen
- flüssige radioaktive Abfälle der Gruppe "schwach- und mittelaktiv".

Zur Verfestigung wird beim KFA-Verfahren ein Gemisch aus Gips und Bimsstein oder ein Gemisch aus Gips und Wasserglas mit oder ohne Rührung eingesetzt. Die sonst übliche notwendige Neutralisation bei der Behandlung saurer Abfall-Lösungen entfällt hier. Es ist damit apparativ äußerst einfach zu betreiben und eignet sich daher besonders auch für kleinere Anlageneinheiten, die vor Ort an der Stelle des Abfallanfalls z.B. betrieben werden könnten.

Die wässrigen Anteile der Flüssigkeit werden durch den Gips kristallin, darüber hinaus noch kapillar gebunden. Bimsstein (Korngröße ca. 2-20 mm) als Zusatz saugt zusätzlich Wasser auf, bildet ein festes Korngerüst, wobei die Zwischenräume durch Gips ausgefüllt werden. Die Gips-Wasserglasmethode eignet sich besser zum Verfestigen in Kleingebinden.

In Abhängigkeit des zu behandelnden Abfalls treten z.T. ausreichend gute Festigkeitswerte auf, da es teilweise "steinähnliche" Produkte liefert, wie z.B. bei der Verfestigung von Chromschwefelsäure. In einer Versuchsreihe zur Verfestigung von Säurelösungen (HNO_3, HCl) mit verschiedenen Konzentrationen (bis zu 38 %) traten bei den verfestigten Produkten Druckfestigkeiten von etwa 3 N/mm" (bei 38 % HNO_3) und 11 N/mm2 (bei 10 % HNO_3) sowie von etwa 4 N/mm2 (bei 32 % HCl) und 23 N/mm2 (bei 10 % HCl) auf. Für die Blankserie mit Wasser wurden 63 N/mm2 für das verfestigte Produkt gemessen.

Weitere Informationen liegen nicht vor. Ein industrieller Anwendungsfall ist bisher nicht bekannt. Es besteht jedoch die Möglichkeit, die Eignung des Verfestigungsverfahren für zur Verfügung gestellte Industrieabfälle nach vorhergehender Abklärung der Durchführungsmodalitäten im KFA testen zu lassen.

4.3.3.5 Verfestigung mit Zement und Flugasche - GFS-Verfahren /112, 113/

Das GFS-Verfahren (Gesellschaft für Flugaschenverwertung) nutzt die Verstärkung der Bindekraft von hydraulischen Bindemitteln durch Zusatz von latent hydraulischen Bindemitteln wie z.B. Flugaschen mittels des "Puzzolanischen Effekts".

Im Rahmen eines UBA-Forschungsvorhabens (UBA-FE-80-103 02 103, ZVSMM, Schwabach, BRD) wurde neben sechs weiteren Verfahren (Verfestigungsmittel Kalk, Gips, Silikate, Kalk und Silikate, Holzmehl und Silikate, Flugasche und Bindemittel) u.a. auch das Deponieverhalten von Verfestigungsprodukten mineralölhaltiger Schlämme nach dem GFS-Verfahren im direkten Vergleich untersucht. Dabei hat sich das Verfahren laut Firmen GFS-Angaben bewährt. Allerdings wurden in dem seinerzeitigen UBA-Forschungsbericht keine Galvanikschlämme oder ähnliche metallhaltige Schlämme untersucht /113/.

Außerhalb des UBA-Forschungsvorhabens wurden seitens der GSF weitere Untersuchungen beauftragt (Chem. Untersuchungsamt der Stadt Bochum) und auf mineralölfreie oder -arme Sonderabfälle wie z.B. Klärschlamm, schwermetallhaltige Galvanik- und Hydroxidschlämme, Rauchgasreinigungsschlämme, Sinter-, Ölabscheiderschlamm, Hafenschlick und Flußschlamm ausgedehnt (s. Tab. 38, /122/).

Dabei wird der zu verarbeitende schadstoffhaltige Schlamm über Dosiervorrichtungen gleichzeitig mit der Flugasche z.B. aus der Müllverbrennung und einem nicht toxischen Spezialbindemittel mit haydraulischer Wirkung (Lutaforte) sowie einem Katalysator in den Mischer vorgelegt. Je nach Schlammart, Konsistenz, Belastung und gewünschter Produktqualität ist das Mischungsverhältnis unterschiedlich. Die Größe des Mischers ist varrierbar (500 - 5000 l), der Betrieb ist chargenweise und stufenlos regulierbar, die Mischzeit beträgt üblicherweise 4 - 5 Minuten, das Mischgut liegt homogen vor, die Schwermetalle werden immobilisiert, es treten laut Angabe /112, 113/ sowohl chemische als auch physikalische Reaktionen auf. Das umweltneutrale Mischgut kann direkt auf eine Deponie aufgebracht werden, wobei die Aushärtezeiten in Abhängigkeit der Ausgangsmaterialien und der Rezeptur sehr unterschiedlich sein können. Im Falle von Industrieschlämmen betragen sie etwa 24 Stunden bis 10 Tage, für Klärschlämme 2 bis 3 Wochen.

Gemäß vorliegender Angaben wird eine beträchtliche Volumenreduktion durch das innige Mischen und die starke Verdichtung erreicht, wobei durch das Aushärten teilweise noch eine Schrumpfung bis zu 10 % eintritt.

Druckfestigkeiten bis zu 13 N/mm2 können z.B. im Falle von verfestigten Flugaschen ezielt werden.

Galvanikschlämme sollten sich laut Angabe der Verfahrensentwickler /112/ ohne weiteres nach dem GFS-Verfahren verfestigen lassen. Dabei werden die Schwermetall-Anteile aus zwei Abfallströmen, Galvanikschlamm einerseits und Flugaschen andererseits, durch Ausfällung als Hydroxide, Oxidhydrate und basische Carbona-

te immobilisiert. Dieses Verfahren ist mit dem BUS/TVA-Verfahren /11-14/ keinesfalls vergleichbar. Die Tabelle 38 /112/ zeigt in einer Übersicht neben der Druckfestigkeit das Elutionsverhalten 1:10 nach DEV S 4 für Galvanik- und Hydroxidschlämme, Teer- und Lackschlämme im direkten Vergleich.

Gegenüber dem Kalkverfahren sollten sich laut GSF in der Kostenfrage Vorteile ergeben, da zwei Abfallarten (schadstoffhaltige Schlämme und Flugaschen aus Müllverbrennungsanlagen) gemeinsam neutralisiert und problemlos gemacht werden. In Abhängigkeit der Beschaffenheit der Ausgangsmaterialien und der Rezeptur sollte das ausgehärtete Mischgut nicht nur als Deponiegut, sondern auch als Wirtschaftsgut wieder verwendbar sein und dementsprechend Kosten weiter vermindern.

Eine Realisierung dieser Verfahrensentwicklung über die Untersuchungsserien hinaus und hier speziell aus der Sicht des Galvanikschlamms ist nicht bekannt. In Bayern (BRD) ist kein Anwendungsfall für das im UBA/ZVSMM-Vorhaben seinerzeit untersuchte GFS-Verfahren bekannt.

4.3.3.6 Verfestigung mit Schwefel - SULKO-Verfahren (ÖFZS, A) /114, 117/

Das SULKO-Verfahren setzt zur Verfestigung von schwermetallhältigen Abfällen plastifizierten Schwefel ein. Diese Methode, die bei amerikanischen und niederländischen Untersuchungen zur Konditionierung von radioaktiven Abfällen sehr gute Resultate lieferte /115, 116/, wurde im ÖFZS für konventionellen Sonderabfall adaptiert /117, 114, 118/, wobei zunächst Schlämme aus der nassen Rauchgasreinigung von Haus- und Sondermüllverbrennungsanlagen bis in den kleintechnischen Maßstab (Chargengröße ca. 150 kg) bearbeitet wurden.

Trotz der beträchtlichen Gehalte an umweltrelevanten Schwermetallen (Cu 200 - 1100 ppm, Cd 25 - 180 ppm, Hg 350 - 600 ppm, Pb 1000 - 8000 ppm, Zn 1900 - 19000 ppm) lagen deren Konzentrationen in den nach deutschen und österreichischen Auslaugtests hergestellten Eluaten unter den Grenzwerten für Trinkwasser. Auch der aufgrund des schwach sauren Milieus (CO_2-Test) strengere Schweizer Test wurde bezüglich der Grenzwerte für die Einleitung in Oberflächengewässer (Deponie Typ Endlager /121/) problemlos erfüllt.

Durch Zusatz von grobkörnigem Material (Schotter oder besonders vorteilhaft Schlacke aus den entsprechenden Verbrennungsprozessen) kann diesem Material hohe mechanische Festigkeit verliehen werden. Die Druckfestigkeit liegt bei 80 N/mm^2, die Biegezugfestigkeit bei 10 N/mm^2, es werden somit höhere Festigkeiten als bei Zementbeton erreicht. Die ausgezeichnete chemische und mechanische Beständigkeit des Materials läßt eine Verwendung als Baustoff aussichtsreich erscheinen.

Verfahrensbeschreibung

Die Verfestigung erfolgt durch inniges Vermischen des Abfalls mit einer Schmelze von modifiziertem Schwefel, Gießen in Formen und Abkühlen, wobei die Mischung zu einem soliden Material erstarrt. Als Modifikator dient Dicyclopentadien, das in einer Menge von 1 - 3 Gew.-% dem geschmolzenen Schwefel zugesetzt wird. Der Modifikator verhindert die Phasenumwandlung von & - in ß-Schwefel und damit das Auftreten von Spannungen beim Abkühlen des Materials /115/.Der Mischvorgang wird unter Vakuum (um das Entweichen von umweltschädlichen Substanzen zu verhindern) bei 140 °C (Viskositätsminimum der Schwefelschmelze) durchgeführt, daher muß das in den Abfällen enthaltene Wasser zuvor entfernt werden. Dies geschieht bei den Galvanikschlämmen mit typischerweise 50 - 80 % Feuchte und stichfähiger Konsistenz bevorzugt in Kontakttrocknern mit gleichzeitiger Zerkleinerung des trockenen Guts, beispielsweise in Schaufel- oder Konustrocknern. Das getrocknete Material soll eine Korngröße von < 1 mm und eine Restfeuchte von < 1 % aufweisen.

Der Brüdendampf muß weitgehend entstaubt werden, um nach der Kondensation ein Abwasser mit niedrigen Schwermetallkonzentrationen zu erhalten. Zu diesem Zweck ist das im ÖFZS entwickelte Brüdenreinigungsverfahren mit einem Wäscher unter Teilkondensation besonders gut geeignet /119/, das Kondensat kann in den meisten Fällen ohne weitere Behandlung an einen Vorfluter abgegeben werden.

4.3.3.6.1 Anwendung des Verfahrens auf Galvanikschlämme

Eine Auswahl verschiedener Fällungsschlämme aus der Wasserreinigung von oberflächenbearbeitenden Betrieben (Galvaniken, Leiterplattenfertigung) wurde nach dem beschriebenene Verfahren im Labormaßstab verfestigt und charakterisiert.

Auslaugverhalten:

Für die Untersuchung des Auslaugverhaltens kamen drei Verfahren zum Einsatz:

(a) Die seit 1.11.1990 gültige österreichische Norm S 2072 zur Untersuchung verfestigter Abfälle /96/: Ein Probekörper bestimmter Geometrie (Oberfläche : Volumen = 0,5 - 1,2 cm^{-1}) wird mit der zehnfachen Gewichtsmenge destillierten Wassers unter Umwälzung des Auslaugmediums 24 h eluiert.

(b) Die vielfach verwendete deutsche Norm "DEV S4" /120/: Das Probematerial wird auf eine Korngrösse < 10 mm zerkleinert und ohne weitere Klassierung mit der zehnfachen Menge destilliertes Wasser unter Schütteln 24 h eluiert.

(c) Der strengere Schweizer Normentwurf "TVA"/121/: Geometrie des Probekörpers und Masseverhältnis von Probe zu Eluens entsprechen der ÖNORM S 2072 (a). Als Auslaugmedium wird allerdings ständig mit Kohlendioxid gesättigtes Wasser verwendet. Bei den so eingestellten sauren Bedingungen (pH 4) zeigen die meisten Schwermetalle erhöhte Löslichkeit. Ferner werden zwei Laugungen über je 24 h durchgeführt. Für eine positive Beurteilung ist neben dem Unterschreiten der

entsprechenden Grenzwerte ein Abnehmen der Konzentrationen im Eluat von der ersten zur zweiten Laugung gefordert.

Die Resultate sind in Tab. 36 und 37 aufgelistet. Bei den nach TVA durchgeführten Auslaugtests sind beide Meßwerte für die Konzentrationen im Eluat angegeben. Proben Nr. 1, 3 und 6 stammen aus der Herstellung von Leiterplatten, Nr. 2, 4 und 5 aus Galvanikbetrieben. Die Proben Nr. 5 und 6 wurden außerdem der ammoniakalischen bzw. schwefelsauren (pH 2) Extraktion (siehe Kapitel 4.4.) unterworfen und die Rückstände nach dem Trocknen verfestigt.

Die Grenzwerte für die Konzentrationen im Eluat nach ÖNORM S 2072, der Richtlinie des Landesamts für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen ("NRW") /122/ und TVA sind in Tab. 37 aufgelistet.

Die verfestigten Proben zeigten für diese Fallbeispiele durchwegs gute Auslaugbeständigkeit und die Grenzwerte wurden weit unterschritten. Neben der geringen Wasserdurchlässigkeit könnte auch die Ausbildung von Schwermetallsulfiden beim Mischvorgang mit der Schwefelschmelze dafür verantwortlich sein. Die Bildung von schwerlöslichem Kupfersulfid bei der Reaktion von Kupfersalzen mit Elementarschwefel ist in der Literatur beschrieben /15/ und wurde an einer Probe (Nr. 3) naßchemisch untersucht. Vorläufige Ergebnisse ergaben Umwandlungsgrade von ca. 80 - 90 %.

Durch vorhergehende zusätzliche Extraktion der Schwermetalle zur Rückgewinnung bzw. zur Dekontamination mit Ammoniak oder Schwefelsäure wird eine weitere Reduktion der Eluatkonzentrationen erreicht.

Mechanische Eigenschaften, Volums- und Gewichtsbilanz:

Bei der Verfestigung von getrockneten Galvanikschlämmen mit Schwefel ergibt die Druckfestigkeit des Material Werte um 20 N/mm^2. Höhere Werte sind durch Zusatz von grobkörnigem Material zu erreichen.

Für die Verfestigungsrezeptur von getrockneten Schlämmen kann folgende Faustregel angewandt werden: es wird annähernd die gleiche Menge Schwefel benötigt als zuvor Wasser entfernt wurde, die Gesamtmasse bleibt damit gleich. Da die Dichte des verfestigten Materials (ca. 2-2,3 kg/l) höher als die der Schlämme ist, wird das Abfallvolumen auf ca. 70 % reduziert.

Die Kosten für die Verfestigung von 1 t Schlamm mit 40 % TS betragen 3.500 S.

Schlußfolgerungen

Die nach dem patentierten SULKO-Verfahren /114, 117/ verfestigten Galvanikschlämme können entsprechend Eluatklasse II unter optimaler Ausnutzung des Deponieraums abgelagert werden. Die gute Auslaugbeständigkeit und die hohe mechanische Festigkeit lassen die Verwendung als Baumaterial möglich erscheinen. Dies gilt insbesondere für die verfestigten Reststoffe nach der Wiederverwertung bzw. Dekontamination der Inhaltsstoffe (metallspezifische Extraktion).

Tab.: 36 Auslaugverhalten (unterschiedliche Tests) von schwefelkonditionierten Galvanikschlämmen (SULCO-Verfahren) /114/

Auslaugverhalten von schwefelkonditionierten Galvanikschlämmen

Nr.	Verhältnis TS/Schwefel	Element	Gehalt (% TS)	Test	Konz. im Eluat (mg/l)
1	25:75	Cu	6	DEV S4	<0,03
2	35:65	Cr	0,35	DEV S4	< 0,02
		Fe	10,9		<0,15
		Ni	0,33		< 0,02
		Zn	5,1		< 0,03
3	45:55	Cu	10,3	ÖNORM	< 0,05
				DEV S4	0,10
				TVA	0,11/< 0,05
		Ni	3,0	ÖNORM	0,05
				DEV S4	0,26
				TVA	0,24/0,14
4	45:55	Cu	2,0	ÖNORM	< 0,03
		Cr	1,0		<0,1
		Ni	1,0		< 0,04
		Zn	1,0		<0,01
5	30:70	Cu	2,7	DEV S4	< 0,03
		Cr	6,0		0,1
		Ni	1,5		0,08
		Zn	2,5		< 0,1
5 (nach NH_3-Laugung)		Cu		DEV S4	< 0,03
		Cr			<0,01
		Ni			<0,02
		Zn			< 0,1

Tab.: 37 Fortsetzung Tabelle 36 und Angabe von Grenzwerten für Konzentrationen im Eluat /96,114,118,120,121,122/

Nr.	Verhältnis TS/Schwefel	Element	Gehalt (%TS)	Test	Konz. im Eluat (mg/l)
5 (nach H_2SO_4-Laugung)		Cu		DEV S4	< 0,03
		Cr			<0,01
		Ni			∠0,02
		Zn			0,11
6	40:60	Cu	12,6	ÖNORM	0,25
		Fe	4,4		∠0,5
		Ni	0,41		∠0,25
		Zn	0,5		1,25
6 (nach NH_3-Laugung)		Cu		ÖNORM	∠0,07
		Fe			∠0,5
		Ni			<0,25
		Zn			< 0,1

Tab. 2

Grenzwerte für die Konzentrationen im Eluat

Norm	Deponieklasse	Grenzwert (mg/l)				
		Cu	Cr	Fe	Ni	Zn
ÖNORM	IIa	1,0	1,0	2,0	0,5	3,0
	IIb	1,0	1,0	20,0	0,5	3,0
	IIIa	10,0	10,0	-	10,0	10,0
	IIIb	10,0	50,0	-	50,0	100,0
NRW	II	1,0	1,0	2,0	0,5	5,0
	III	10,0	10,0	-	10,0	10,0
TVA	Typ Endlager	0,5	2,0	2,0	2,0	2,0

4.3.3.7 Verfestigung mit Bitumen (ÖFZS/VEW-Verfahren /124, 125, 126, 127/)

Bitumen ist ein organisches Produkt natürlichen Ursprungs. Es kommt auch frei in der Natur vor. Die wichtigste Rohstoffquelle für eine technische Anwendung ist die Erdöldestillation. Hier fällt Bitumen als Destillationsrückstand an. Chemisch gesehen ist Bitumen eine kolloidale Lösung von aromatischen Makromolekülen, den sogenannten Asphaltenen, in vorwiegend aliphatischen Maltenen geringerer Molekülgröße. Die chemische und physikalische Beständigkeit von Destillationsbitumen ist sehr groß. Aufgrund der hervorragenden Wasserbeständigkeit wird Bitumen schon seit dem Altertum im Wasserbau verwendet. Es ist naheliegend, Bitumen wegen seiner Eigenschaften als Matrixmaterial für toxische Abfälle zu verwenden.

Verfahrensbeschreibung

Für die Bituminierung von Abfall gibt es mehrere Verfahren. Von ÖFZS und VEW wurde gemeinsam ein Bituminierungsverfahren nach dem Vakuum-Sedimentationsprinzip entwickelt. Dabei werden wäßrige Abfallkonzentrate oder Schlämme in einen Dünnschichttrockner eingefördert. Hier kommt es durch Wärme und Unterdruck zu einer raschen Verdampfung des Wassers. Das sich bildende Trockenprodukt wird durch den Rotor des Verdampfers von der beheizten Trocknerwandung abgestreift und fällt als feinteiliges Pulver in eine dünnflüssige Bitumenschmelze. Hier kommt es zur Sedimentation. Diese erfolgt sehr rasch, da aufgrund des Vakuumbetriebes das Trockenprodukt frei von adsorptiv gebundener Luft ist, so daß für das Absinken des Pulvers lediglich der Dichteunterschied maßgeblich ist.

Nach dem Abkühlen des Bitumen/Abfallgemisches erhält man homogene Blöcke, die für eine Lanzeitlagerung optimal geeignet sind. Vorzüge des Verfahrens: Die Trennung der Verfahrensschritte Trocknen und Einbetten verhindert den Kontakt von Bitumen mit Wasser, d.h. eine Wasserdampfdestillation von Bitumenanteilen (negative Auswirkungen) findet nicht statt. Die Beladung des Bitumens mit Trockenprodukt ist höher als bei allen anderen Verfahren und beträgt bis über 70 %. Es erfolgt keine Verschmutzung von Anlagenteilen oder Vorrichtungen mit Bitumen. Daher sind auch keine Reinigungsprozesse mit organischen Lösungsmitteln erforderlich, da das Bitumen bereits im Abfallbehälter vorliegt.

Es können auch bereits getrocknet vorliegende Abfälle sedimentiert oder imprägniert werden. Eine nach dem beschriebenen Verfahren arbeitende Anlage wurde im ÖFZS im Industriemaßstab errichtet. Im Versuchsbetrieb wurden bis jetzt rund 15 Tonnen Bitumen mit Simulaten radioaktiver Abfälle verarbeitet und umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. Darunter befanden sich Konzentrate mit galvanikschlammähnlichen Schwermetallgehalten. Schwermetallspezifische Auslaugversuche wurden seinerzeit aufgrund der fehlenden Problemstellung nicht durchgeführt.

Für das Bituminierungskonzept, das Verfahren und für die Matrices sind zahlreiche Schutzrechte und umfassendes know-how vorhanden.

(126, 127) Für besondere Aufgaben können spezielle Bitumen/ Kunstharz Matrices hergestellt werden. Bei allfälliger Notwendigkeit könnten Versuchsserien mit Abfällen aus der Galvanik (flüssig, fest) durchgeführt werden.

Aufgrund der hohen Preise für das Matrix-Material und der aufwendigen Technologie ist dieses Verfahren gegenüber anderen Verfestigungsverfahren von den Kosten und vom Aufwand her benachteiligt. Im Falle der wasserreichen Galvanikschlämme wäre eine Vortrocknung notwendig. Eine Volumsreduktion um etwa 1/3 für das konditionierte Abfallprodukt ist positiv zu vermerken.

4.3.3.8 "Keramisierung" (UTR-Verfahren /128/)

Herstellung hydraulisch abbindender Massen

Nach dem UTR-Verfahren (Kaltverfahren) lassen sich bei Abwesenheit von organischen Bestandteilen trockene Reststoffe aus der Rauchgasreinigung durch ein Zudosieren, Vermischen (Chargenmischer) und Sieben (Vibrationssieb) mit speziellen Zuschlagstoffen (UTR-Rezeptur) hydraulisch abbindende Massen herstellen.

Dieses hydraulische Bindemittel kann z.B. im untertägigen Berg- und Tunnelbau als Konsolidierungsbaustoff und/oder Dammbaustoff (sofort tragende, frühtragende und spättragende Baustoffe) eingesetzt werden.

Aufgrund der hygienischen Unbedenklichkeit, der Eluatfestigkeit und der mechanischen Festigkeit, getestet und begutachtet durch entsprechende Institute (Bergbauforschung, Hygiene, Silikose-Forschung) erhält das Produkt den Charakter eines Wirtschaftsgutes. Weiterführende Unterlagen dazu (Analyseergebnisse, Ergebnisse zum Auslaugverhalten, mech. Festigkeit etc.) lagen keine vor.

Keramisierte Baustoffzuschläge

Liegen Reststoffe mit organischen Bestandteilen vor, wie z. B. Rückstände aus Margarinefabriken, Mineralölindustrie, ölhaltiger Walzzunder und verschiedene Stäube etc., werden neben diesen Reststoffen in einem ähnlichen Verfahren, wie unter 4.3.3.8.1. beschrieben, mineralische Zuschlagstoffe und Primärenergieträger beigemischt.

Nach dem Extrudieren zu Pellets und einer Vortrocknung werden die Pellets in einen Drehrohrofen, der im Temperaturbereich zwischen 400 und 950 °C arbeitet, eingeschleust. Durch Modifikationswechsel von Kristallstrukturen, Festkörperreaktionen und Verbindungsbildungen zwischen festen Phasen werden gewisse Baustoffeigenschaften bei den Produkten erzielt.

Emissionsseitig (org. Verbindungen, Schwermetalle, NOx, Ammoniakschlupf, Neutralsalzfrachten etc.) treten zahlreiche Probleme auf und erfordern komplexe Rauchgasreinigungssyteme.

In der BRD fallen etwa 300 000 t/a MVA-Stäube an, der Markt für den Einsatz von Baustoffen beträgt etwa 1,5 Mill. t/a.

Eine Referenzanlage ist bereits seit Oktober 1989 in Betrieb.

Kosten: etwa 350,- DM/t , einschließlich Absatz der erzeugten Baustoffe.

Die Überlegung, auch Rückstände aus der Oberflächenbehandlung von Metallen, wie z.B. von Galvaniken und Verzinkereien in den UTR-Prozeß einzuschleusen und ein Wirtschaftsgut in Form eines hydraulischen Bindemittels zu produzieren, mußte vorläufig aufgrund nicht bekannt gegebener Gründe aufgeschoben bzw. zurückgestellt werden.

Geplant waren Serienuntersuchungen am Zementforschungsinstitut (WIEN) durchzuführen, um die Zulassung für das hydraulische Bindemittel in Österreich zu erlangen. Ein weiterer Teil des Materials solte bei der BBU im Bergbau in einer Teststrecke eingesetzt und beobachtet werden. Danach sollte die Zulassung der Bergbehörde für die Verwendung im Bergbau gesucht werden. Nach Erreichung aller Zulassungen sollte eine derartige Entsorgungsanlage in Österreich errichtet und mit den entsprechenden Produzenten der Abfälle langfristige Entsorgungsverträge abgeschlossen werden.

Aufgrund des Informationsstandes kann angenommen werden, daß die Probleme der unterschiedlichen Zusammensetzung, der hohen Metallkonzentrationen und schwankender Anfallsmengen der Galvanikschlämme vom Verfahrensentwickler unterschätzt wurden, aber auch der metallseitigen Emissionen sowohl beim thermischen Verfahren als auch möglicherweise in den Produkten.

4.3.3.9 Keramische Verfestigung mit Glas, Bentonit oder Opalinuston /11/

Im Rahmen des Schweizer Projektes zur "Behandlung und Verfestigung von Rückständen aus Kehrichtverbrennungsanlagen" wurde ungewaschene Elektrofilterasche mit folgenden drei Zuschlagstoffen

- Glas
- Bentonit
- Opalinuston

einer thermischen Behandlung unterworfen.

Es wurden Proben von ungewaschener Elektrofilterasche mit 30 Gew.-% Glas-, Bentonit- bzw. Tonanteil bei 900 - 1000 Grad Celsius gebrannt.

Bei dieser thermischen Behandlung verflüchtigten sich größere Mengen an umweltbelastenden Metallen und Chloriden. Dies war der Grund, warum das thermische Verfahren der "Keramischen Verfestigung" nicht weiter verfolgt wurde.

Über eine thermische Behandlung von Mischungen aus Elektrofilterasche und Galvanikschlamm zur keramischen Verfestigung ist nichts bekannt.

Zum Verfahren der thermischen Behandlung "Keramisierung" muß noch festgestellt werden, daß laut Auskunft der zuständigen Stelle des UBA-Berlin (BRD) /87/ diese Verfahrensvariante weder aus der Sicht der Entsorgung hin zur Deponierung noch unter dem Gesichtspunkt der Verwertung z.B. in der Ziegelproduktion als weiter verfolgenswert erscheint.

Im ersten Fall müßte der große Aufwand und die stark vermehrten emissionsseitigen Belastungen beim Verfahren selbst betrachtet werden. Im anderen Fall, der eher einer Schadstoffhomogenisierung als einer echten Verwertung entspricht, können erstens meist nur geringe Anteile in die Rezeptur (etwa bis zu 10 -15 %) eingebracht werden und können zweitens diese Produkte möglicherweise eine Qualitätseinbuße erleiden, die dann zu Absatzschwierigkeiten führt, um erst recht dieses Produkt nach weiteren Behandlungsschritten einer anderen Verwendung zuzuführen (z.B. als Ziegelmehl etc. in der Bauwirtschaft). Damit wäre dann tatsächlich das "Verdünnungsprinzip" von Schadstoffen eingetreten. Derartige Verfahrensentwicklungen werden daher vom UBA Berlin (BRD) nicht gefördert.

4.3.4 Bewertung der Verfahren

Ausgangslage

Es wurde bei der Erarbeitung des Kapitels zur Verfestigung von Galvanikschlämmen (und "Einbinden in Keramik") versucht, das Datenmaterial so zu erfassen, daß eine vergleichende Bewertung der behandelten Verfahren hinsichtlich Auslaugverhalten, mechanische Festigkeit, des benötigten Zuschlagmaterials, der Vergrößerung des Abfallvolumens, allfälliger Emissionen und der Kosten etc. zumindest ansatzweise möglich sein sollte.

Dabei mußte erstens zur Kenntnis genommen werden, daß im Rahmen dieser Recherche keine Informationen über ausgereifte Verfahren speziell zur Verfestigung von Galvanikschlämmen erhaltbar waren.

Lediglich die Schweizer Verfahrensentwicklung zur Behandlung und Verfestigung von Rückständen aus Kehrichtverbrennungsanlagen (BUS/SULZER/EWI- bzw. IMRA-Projekt, s. Kap. 4.3.3.2), die auch ein Einschleusen und Mitverfestigen von Galvanikschlämmen vorsieht, ist komplett ausgearbeitet und dokumentiert, mit Erfahrungen im Labor- als auch im halbtechnischen Pilotmaßstab und einer kurz bevorstehenden Realisierung einer industriellen Anwendung.

Die Fa. FAIRTEC AG (Turgi, CH /105/) betreibt nach dem Patent "Fairfix" die Immobilisierung von Hydroxidschlämmen gemeinsam mit Elektrofilterstäuben aus Kehrichtverbrennungsanlagen. Diese Anlage ist ausgelegt für 1 800 kg/Charge, die Tageskapazität im Einschichtbetrieb beträgt etwa 20 t. Diese Anlage läuft im Probebetrieb, weitere Unterlagen (Eluattests etc.) liegen noch keine vor.

Das österr. SULCO-Verfahren der Verfestigung mit Schwefel (ÖFZS /114/) wurde bis zum kleintechnischen Maßstab (Chargengröße ca.

150 kg, Tageskapazität etwa 1 t) im ÖFZS entwickelt, patentiert und liegt dementsprechend dokumentiert vor. Lizenznehmer für diese Entwicklung ist derzeit die Fa. Auteried (Wien, A). Die Beurteilung der verfestigten Abfälle, auch von Galvanikschlämmen mit und ohne Extraktion (Beurteilung des Auslaugverhaltens z.B.) wurden nach den in Östereich, der Schweiz und der BRD gültigen Auslaugtests (ÖNORM S 2072, DEV S4, TVA-Entwurf) im Labor durchgeführt und dokumentiert. (s. Kap. 4.3.3.6)

Verfestigungsverfahren z.B. auf Basis Zement werden mit den hinlänglich bekannten und erprobten Techniken der üblicherweise in der Bauwirtschaft zum Einsatz kommenden Verfahren des Mischens, Verdichtens, Behandelns und Aushärtens durchgeführt.

Zweitens wurde festgestellt, daß sich die durch die Recherche ermittelten Verfahren in einem stark unterschiedlichen Entwicklungsstadium befanden bzw. befinden (Labormaßstab, Pilotisierung, industrielle Anwendung), teilweise über den Labormaßstab nicht mehr weiter verfolgt wurden bzw. keine Pilotisierung und industrielle Anwendung bislang erfolgte, weiters unterschiedlichst dokumentiert waren und mit kaum vergleichbaren Informationen versehen vorlagen.

Erschwerend kommt dazu, daß sich die Verfahrensentwicklungen zeitlich z.T. fast über zwei Jahrzehnte (1970 - 1980) erstrecken, dementsprechend die Anforderungsziele und die rechtlichen Ausgangspositionen (Richtlinien, Grenzwerte, Prüfverfahren) jeweils andere waren und unsere heutigen fortschrittlichen Anforderungen der 90-iger Jahre nur in Einzelfällen (Schweizer TVA/BUS-Konzept, österr. SULCO/ÖFZS-Verfahren) zu einer kritischen Bewertung herangezogen werden konnten.

Außerdem wurden die Verfahren in unterschiedlichen Ländern entwickelt, die wiederum zu dieser Zeit keine miteinander vergleichbaren gesetzlichen Regelwerke und dementsprechende Prüfverfahren und Bewertungskriterien kannten. Erst seit wenigen Jahren nähern wir uns diesbezüglich an, selbst heute noch gibt es bei der Auswahl der Prüfverfahren, bei den Richt- und Grenzwerten, d.h. bei den Anforderungen an ein verfestigtes, endlagerfähiges Produkt für die Ablagerung in Abhängigkeit der länderweise unterschiedlichen Deponieklassen (-typen) noch keine international standardisierte Vorgangsweise.

Bewertungskriterien

Daher wird eine vergleichende Bewertung nur mit Vorbehalten und für die Verfahrensentwicklungen durchgeführt, die sich

- **erstens** speziell mit der Verfestigung von Galvanikschlämmen zumindest im Labormaßstab beschäftigt haben (Ausnahme C, GFS-Verfahren, das nur neben anderen, meist organisch belasteten Abfällen und Industrieschlämmen auch Galvanik- und Neutralisationsschlämme untersucht hat)

und die in Anlehnung an die gültige und aktuelle österr. "Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen" /9/

- **zweitens** nach fortschrittlichen Kriterien mittels stan-

dardisierter Prüfverfahren der entsprechenden Regelwerke (Auslaugverhalten nach ÖNORM S 2072, DEV-S4, TVA-Entwurf 1988/Anhang 4, TA Abfall 1990/Anhang D und vergleichbarer Regelwerke) die Beurteilung der verfestigten, auf einer Reststoff-Deponie (A, CH) bzw. Regel-Sonderabfall-Deponie (RSD) abzulagernden Abfälle durchgeführt und entsprechend dokumentiert haben (bzw. für die Studie zugängig waren) sowie

- **drittens** die mechanische Festigkeit (einaxiale Druckfestigkeit nach 28 d gemäß fortschrittlicher Regelwerke) gemessen haben.

Alle weiteren Angaben, sollten solche vorliegen, wurden nicht in die Bewertung miteinbezogen, wie z.B. Angaben zur Raumbeständigkeit, zur Durchlässigkeit, zu Frost/Tau-Zyklen, zum Zuschlagmaterial, zur Vergrößerung des verfestigten Abfallproduktes, zu Emissionen, zu den Kosten, zu Kapazitäten und Verfügbarkeit etc., da diesbezüglich das Datenmaterial entweder überhaupt nicht vorlag bzw. zu lückenhaft und unterschiedlich, somit nicht vergleichbar war.

Ausgewählte Verfahren (s. Tab. 39)

A - Verfestigungsverfahren nach TVA (BUS, CH, 1988 /11-14,103/) Verfahren wurde ursprünglich zur Entsorgung von Rückständen aus Kehrichtverbrennungsanlagen (= MVA) entwickelt. Derzeit wird die Anwendung auch auf Galvanikschlämme untersucht.

(Ergebnisse der Auslaugversuche und Festigkeitsmessungen s. Kap. 4.3.3.2 und Tab. 2 bis 4)

B - Verfestigungsverfahren nach FAIRFIX (Fairtec, CH, 1990, s. Kap. 4.3.3.2 /102,105/) - s. auch Verfahren A

(gemäß Firmenangaben wurden die gültigen Grenzwerte eingehalten)

C - GFS-Verfahren (BRD, 1983, /112,113/) nur mit Vorbehalt, da es nicht speziell für Galvanikschlämme entwickelt, untersucht und angewendet wurde.

(Ergebnisse Auslaugversuch DEV S4 und Festigkeitsmessung s. Tab. 38)

D - SULKO-Verfahren (ÖFZS, A, 1990, /114/)
(Ergebnisse Auslaugversuch ÖNORM S 2072, DEV S4, TVA/CO2 und Festigkeitsmessung s. Tab. 36, 37)

Alle weiteren Verfahren siehe in diesem Kapitel 4.3.

Elutionsverhalten von Schlammverfestigungsprodukten nach DEV S4

pH	Leitf.	$KMnO_4$	SO_4^{-2}	Cl^-	NO^-_3	Ca	Fe	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	Cd	mg/L CN^-
2.2 Galvanikschlamm														
12,1	3,9	180	725		128	0,6	392	0,2	0,13	0,05		0,18	0,065	0,006 / 0,01
Druckfestigkeit : bis ca. 140 N/cm^2														
2.3 Teerschlamm						NH_4								Phenol
11,5-	1,0-	530-	17		7-	0,02-	40-	0,5-	0,01	0,05		0,008-	0,015-	0,002 / 0,5-
12,4	8,7	1.550	900		70	2,3	970	2,9				0,066	0,09	0,19 / 150
Druckfestigkeit : bis ca. 2,8 KN/cm^2														
2.4 Hydroxidschlamm														Hg
11,8-	1,8-	340-	58-		3-		90-	0,07-	0,3-	0,05-	0,03-	0,003-	0,001-	0,001 / 0,001-
14,0	5,8	710	710		32	. .	300	3,9	1,3	0,5	0,75	0,16	0,006	0,1 / 0,005
Druckfestigkeit : bis ca. 70 N/cm^2														
2.5 Lackschlamm														
11,9-	0,7-		80-		14-		230-	0,5-	0,4-	0,07	0,08-	0,006-	0,03-	0,002 / 0,0005-
12,6	2,7		975		70		730	2,3	0,6		0,6	0,17	0,04	0,008 / 0,002
Druckfestigkeit : bis ca. 120 N/cm^2														

Tab.: 38 Elutionsverhalten von Schlammverfestigungsprodukten nach DEV S4 - GFS-Verfahren s.Kap. 4.3.3.5 S. 193 /112/

Tab. 39 BEWERTUNG DER VERFESTIGUNGSVERFAHREN A,B,(C),D

Verfahren	Auslaugtest a) DEV-S4 b) ÖNORM S 2072 c) TVA-CO2 d) TA Abfall /An.D e) Sonstige	Druckfestigkeit
A	TVA-CO2 + Probleme: Zn,Cu (Cd) fallweise Rezepturabhängig (s. Tab. 2 - 4)	> 1 N/mm2
B	Verordnung über Abwassereinleitung: + (Firmenangaben)	> 1 N/mm2
C	DEV S4 nach TA Abfall: + nach (A,CH): teilweise (s. Tab. 38)	> 1 N/mm2
D	DEV S4: + TVA + ÖNORM S 2072 + (s. Tab. 36 und 37)	> 1 N/mm2

Zuordnungskriterien bezogen auf Richt- und Grenzwerte für Ablagerung auf Reststoff-Deponie gemäß österr. "Richtlinien für die Ablagerung von Abfällen" (Tab. 18 u. 19, 1990, A), gemäß "Technische Verordnung über Abfälle" (TVA-Entwurf, Anhang 4, 1988, CH, s. Tab. A,B,C,D) und gemäß "Technische Anleitung zum Abfallgesetz" (TA Abfall, Anhang D, 1990, BRD, s. Tab. 1)

Mischungsverhältnisse - Volumsveränderungen - Massenbilanz - Kosten:

Hier gibt es nur für die Verfahren A und D Angaben zu den gewählten Rezepturen. Im Falle von A (TVA/BUS-Verfahren) wurde speziell darauf hingewiesen, daß die Rezepturen noch nicht optimiert sind. Das Konzept der Zementverfestigung muß im hohem Maße fallbedingt gesehen werden.

Verfahren A:

Nach /14/ liegt grundsätzlich in der Basismischung ein Anteil von gewaschener Elektrofilterasche zu Galvanikschlamm von 80 % zu 20 % vor. In der Gesamtmischung für die Verfestigung reduziert sich dann der Anteil von Galvanikschlamm nochmals, da die Basismischung (GEFA/GS) anteilsmäßig mit 39 bis 54 %, Zement mit 9 bis 33 % sowie Wasser mit 27 bis 37 % in der Gesamtmischung vorliegt.

Das bedeutet, in der endgültigen Mischung für die Verfestigung von Galvanikschlämmen gemeinsam mit gewaschener Elektrofilterasche (GEFA) beträgt (bei Einhaltung der Eluatkriterien, Anforderung nach TVA) derzeit der Galvanikschlamm-Anteil (GS) bei etwa 8 - 11 % neben 31 - 43 % Anteilen an gewaschener Elektrofilterasche (GEFA) /14, 103/.

Zu den Kosten dieses Verfahrens werden von der Fa. FAIRTEC AG /102/ z.B. (ohne einer vorhergehenden zusätzlichen CP-Behandlung) für die dabei anfallenden Entsorgungskosten (Preisbasis stichfester Schlamm 1990) Deponiekosten von etwa Sfr 400,-/t und für die Verfestigung (Immobilisierung) je nach Rezeptur (Basis TVA, unter Einhaltung der Anforderungskriteren) zwischen SFr 150,-/t bis SFr 250,-/t angegeben. Es muß berücksichtigt werden, daß dieses Verfahren in jedem Fall zu einer Volumenvergrößerung von etwa 20-30 % (Firmenangabe /102/) führt und dadurch die Deponierungskosten bei Gewichtsverrechnung verteuert werden.

Die nass-chemische Aufbereitung der Rückstände aus Kehrichtverbrennungsanlagen (Elektrofilterasche, Quasitrockenrückstand, Sprühtrockner-Rückstand) und Verfestigung zu endlagerfähigen Reststoffen führt über das gesamte Verfahren (Waschen, Verfestigen) nach bisherigen Erfahrungen aus dem Pilotbetrieb (TVA/BUS-Konzept /12,13/) in etwa zu einer Verdopplung der Masse an endzulagernden Produkten.

Dazu muß allerdings berücksichtigt werden, daß dieses Schweizer Konzept der Zementverfestigung im hohen Maße unter den Schweizer Randbedingungen und fallbedingt gesehen werden muß sowie keineswegs allgemein darstellbar und derzeit übertragbar ist.

Weiters kommen dazu die abwasserseitigen Emissionen (Neutralsalzfrachten), wobei die Abwasserreinigung dem vorhandenen Verfahrenskonzept der Abwasserreinigung bei Nasswäschern in Kehrichtverbrennungsanlagen entspricht.

Verfahren D:

Für die in der Tab. 36 und 37 (s. Kap. 4.3.3.6) dokumentierten Versuchsserien (Tests zur Überprüfung der fortschrittlichen Kriterien für das Auslaugverhalten und die mech. Festigkeit nach den aktuellen Richtlinien für die Ablagerung auf Deponien der Bundesrepublik Deutschland, Schweiz und Österreich) lagen in den Endmischungen des bisher untersuchten Probenmaterials unter Einhaltung der Anforderungskriterien 25 bis 45 Anteile Galvanikschlamm (TS) neben 55 bis 75 Anteile Schwefel (S).

Dabei wurde das Abfallvolumen auf ca. 70 % reduziert, da die Dichte des verfestigten Materials höher als die der Schlämme ist.

Dementsprechend ist zu erwarten, daß die Deponierungskosten unabhängig anderer Eigenschaften des verfestigten Abfallproduktes alleine aufgrund des geringeren Volumens in jedem Fall geringer werden sollten. Die Massenbilanz bleibt in etwa gleich, da annähernd soviel Schwefel eingesetzt wird, als zuvor Wasser entfernt wurde.

Für die Kosten der Schwefel-Verfestigung (SULCO-Verfahren) unter Einhaltung zumindest der Anforderungen für die Reststoff-Deponie nach österr. Richtlinien werden für 1 Tonne Schlamm mit 40 % Trockensubstanz derzeit etwa öS 3 500 als Richtgröße angegeben. Allerdings könnte in Abhängigkeit der Ausgangsparemeter (Zusammensetzung des Galvanikschlamms, mit oder ohne Vor-Behandlung durch Extraktion, Dekontamination etc.) und der gewünschten Anforderungen an das SULCO-Produkt nicht nur mit ablagerfähigen, sondern auch mit **wiederverwendbaren Produkten** (z.B. Einsatz als Baumaterial) gerechnet werden.

Zusammenfassende Betrachtung

Aufgrund des vorliegenden Informations- und Datenmaterials ist von allen hier recherchierten Verfahren die Schweizer Verfahrensentwicklung zur "Behandlung und Verfestigung von Rückständen aus Kehrichtverbrennungsanlagen" (TVA/BUS-Konzept), die auch ein Einschleusen von Galvanikschlämmen zum Ziele der Verfestigung derselben hin zu einem endlagerfähigen Reststoff vorsieht, das am weitesten entwickelte und insgesamt kompletteste Projekt.

Es ist festzuhalten, daß diese Verfahrensentwicklung ein Schweizer Gemeinschaftsprojekt ist, unter der Schirmherrschaft und Redaktion des Bundesamtes für Umweltschutz (BUS, Bern, CH) sowie einiger anderer Stellen und Institutionen, die sich in einer Arbeitsgruppe 1983 konstituiert haben (18 Mitglieder), in Zusammenarbeit mit den betroffenen Abfallverursachern (Kehrichtverbrennungsanlagen aller Kantone) sowie durch Beauftragung mit potenten Schweizer Firmen und kompetenten Fachleuten sowie Gästen aus dem Ausland.

Diese Vorgangsweise zur Problemlösung sollte Beispielcharakter für Österreich haben, wenn es darum geht, in Österreich das Problem der Vermeidung/Verminderung, Verwertung und Entsorgung (Innerbetriebliche Maßnahmen, externe Wiederaufarbeitung und Verwertung, etwa Buntmetall-Recycling mit gleichzeitiger Schadstoffentfrachtung und einer Verfestigung als letzten möglichen Behandlungsschritt) zu einer Lösung zu bringen.

Allerdings muß festgestellt werden, daß aufgrund der fortschrittlichen und aktuellen Randbedingungen der Regelwerke der 90-er Jahre in der BRD, der Schweiz und Österreich (Priorität der Vermeidung/Verminderung und Verwertung vor sonstigen Behandlungsformen wie z.B. der homogenisierenden, zumeist verdünnenden, meist volumenvergrößernden Verfestigungsverfahren) gerade für die Abfallbehandlung von wert- und schadstoffreichen Abfällen wie den

Galvanikschlämmen die direkte Anwendung von Verfestigungsverfahren zur Entsorgung (ohne vorhergehende Behandlung) nicht mehr dem letzten Stand der Technik, der Gesetzeslage und der Einstellung (z.B. UBA-Berlin /83,84/) entsprechen.

Selbst in der Schweiz wird das Konzept der direkten Zementverfestigung von wert- und schadstoffreichen Galvanikschlämmen zunehmend mehr in Frage gestellt /22, 80-82, 99/, da u.a. wert- und schadstoffreiche Rückstände mit wert- und schadstoffarmen Rückständen vermischt werden, durch diese Behandlungsform der "Erzcharakter" der Galvanikschlämme praktisch zerstört wird sowie Wertstoffe irreversibel verloren gehen und gleichzeitig das Volumen an Abfällen vergrößert, mehr Deponieraum notwendig wird sowie das Schadstoff- und Toxizitätspotential bestehen bleibt bzw. mit der Zeit langfristig zunimmt.

Zur Abfallbehandlung von wert- und schadstoffarmen Rückständen aus den Müllverbrennungsanlagen etc. ist dagegen der Einsatz von Verfestigungsverfahren, wie sie auch in dieser Studie dargestellt wurden (z.B. TVA/BUS-Konzept, LUKAS-Verfahren, SULCO/ÖFZS-Verfahren) nach wie vor zu diskutieren und attraktiv.

Ein kurzfristiger und vorübergehender Einsatz von Verfestigungsverfahren z.B. zur direkten Entsorgung (ohne vorhergehende Behandlung) von Galvanikschlämmen aus aktuellen Sachzwängen heraus (Deponienotstände und Entsorgungsengpässe) ist aus pragmatischer Sicht natürlich denkbar. Ebenso ist die Anwendung von Verfestigungsverfahren bei nicht weiter verwertbaren Galvanik- bzw. sonstigen produktionsspezifischen metallhaltigen Schlämmen zur Erzielung der Anforderungseigenschaften für die Deponierung denkbar. Die Verfestigung von niedrig- und mittelaktiven Abfällen auf der Basis Zement zu endlagerfähigen Produkten wird weltweit und im ÖFZS seit Jahren im Rahmen der Konditionierung radioaktiver Abfälle Österreichs in der Praxis durchgeführt.

Mit den Verfahren der weitaus aufwendigeren thermischen Behandlung zur "Keramisierung" bzw. "keramischen Verfestigung" von wert- und schadstoffreichen Galvanikschlämmen gemeinsam mit anderen Abfällen bzw. Träger- und Matrixmaterialien verhält es sich ähnlich.

Nach Meinung der zuständigen Stellen des Umweltbundesamtes Berlin (UBA-Berlin, BRD /87,88/) erscheinen diese Verfahren weder aus der Sicht der direkten Entsorgung hin zur Deponierung noch unter dem Gesichtspunkt der Verwertung z.B. in der Ziegelproduktion als weiter verfolgens- und unterstützenswert. - Im Rahmen des Schweizer TVA/BUS-Projektes wurde die "keramische Verfestigung" mit z.B. Glas, Bentonit oder Opalinuston als mögliches "Verfestigungsverfahren" besonders unter dem Aspekt der umweltbelastenden Emissionen nicht mehr weiter verfolgt.

Während bei der Zementverfestigung von Galvanikschlämmen praktisch schon von einer "Verdünnung" gesprochen werden kann (beim TVA/BUS-Verfahren derzeit nur etwa 8 - 11 % Anteile Galvanikschlamm in der Matrixmischung, s. auch Tab. 28 /14/), ermöglicht das patentierte SULCO-Verfahren (ÖFZS /114/) zur Verfestigung mit Schwefel nach derzeitigen Untersuchungen in der Endmischung bis zu etwa 45 % Galvanikschlamm. (s. Tab. 36 und 37)

Das Abfallvolumen bleibt nach dem SULCO-Verfahren für die S-konditionierten Produkte etwa gleich bzw. wird sogar etwas reduziert. Die Kosten für die Deponierung werden in jedem Fall geringer, da auch die Anforderungen für eine einfachere und kostengünstigere Deponierung (Auslaugverhalten meist Eluatklasse II nach ÖNORM, mech. Festigkeit) nach den aktuellen, fortschrittlichen und internationalen Kriterien (BRD, CH, A) ohne weiteres eingehalten werden können.

Im Gegensatz zur stark alkalischen Zementstein- und Betonmatrix (pH-Wert der flüssigen Phase im Zementstein > 12,5 /91/) treten auch keinerlei Probleme mit der pH-bedingten Löslichkeitsänderung von amphotären Metallen wie z.B. von Zink und Blei (pH < 9 und > 11) s. Tab. 31 /11/) auf. Außerdem könnte je nach Anforderungsprofil das SULCO-Verfahren zur Verfestigung von Galvanikschlämmen, die zuvor einer externen Behandlung unterzogen wurden (mit Schwerpunkt Verwertung zur Buntmetall-Rückgewinnung bzw. zur Schadstoff-Dekontamination) eingesetzt werden, wobei wiederverwendbare Produkte (z.B. als Baustoffe) erzeugt werden könnten.

Die nach dem SULKO-Verfahren (ÖFZS) verfestigten Galvanikschlämme können entsprechend Eluatklasse II unter optimaler Ausnutzung des Deponieraums abgelagert werden. Die gute Auslaugbeständigkeit und die hohe mechanische Festigkeit lassen die Verwendung als Baumaterial aussichtsreich erscheinen. Dies gilt insbesondere für die verfestigten Reststoffe nach der Wiederverwertung bzw. Dekontamination der Inhaltsstoffe (metallspezifische Extraktion).

Insgesamt sollten die Verfestigungsverfahren (TVA/BUS-Konzept, LUKAS et al.-Verfahren mit latent hydraulischen Bindemitteln, SULCO-Verfahren) aus den bisher angeführten Gründen nicht zur direkten und alleinigen Behandlung von wert- und schadstoffreichen Galvanikschlämmen, eingesetzt werden. Als eine mögliche Behandlung nach einer Wiederaufarbeitung (Buntmetall-Recycling/Schadstoff-Dekontamination) ist der Einsatz von Verfestigungsverfahren jedoch denkbar.

4.4 EXTERNE WIEDERAUFARBEITUNG VON GALVANIKSCHLÄMMEN DURCH EXTRAKTION (FFE)

4.4.1 Ausgangslage

Im Rahmen der konventionellen Abwasserreinigung und chemisch-physikalischen Abwasserbehandlung fallen bei der Entgiftung, Neutralisation und Schwermetallfällung in den Betrieben mit einer naß-chemischen oder anderen Oberflächenbehandlung wie z.B. Galvaniken, Leiterplattenfertigungen, Verzinkereien, Beizereien, Härtereien, Eloxierungen und Phosphatierungen, Emaillier- und photografischen Betrieben u.a. sowie bei den externen chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen immer Neutralisations- und Galvanikschlämme meist in Form der Hydroxidschlämme an.
Es handelt sich derzeit in den meisten Fällen um Mischschlämme aus den vorher erwähnten Verfahren, die Oberflächen materialauftragend wie z.B. elektrolytisch bei den Galvanotechniken, aber auch materialabtragend durch Vorbehandlungs-(Entfetten, Beizen/ Brennen, Dekapieren) und Nachbehandlungsverfahren (Chromatieren und Entmetallisieren) behandeln.

Meistens spricht man verallgemeinernd von den sogenannten Galvanikschlämmen, obwohl vielfach neben den materialauftragenden Verfahren des elektrolytischen Verkupferns, Vernickelns, Verchromens und Verzinkens auch durch andere Verfahren der Oberflächenbehandlung wie des Beizens, Feuerverzinkens, Anodisierens, Phosphatierens und des Gleitschleifens nach der Abwasserreinigung bzw. chemisch-physikalischen Behandlung schwermetallhaltige Neutralisations- bzw. in den meisten Fällen Hydroxid-Schlämme anfallen.

Dies führt dann in der Praxis zu den bekannten Verzerrungen und Verfälschungen insbesondere bei der Zuordnung nach den Schlüssel-Nummern und den Ermittlungen von Mengen, Qualitäten etc. Dieses Problem kennen derzeit noch alle drei betrachteten Länder Schweiz, Deutschland und Österreich.

Diese "unverkäuflichen" Endprodukte der Oberflächenbehandlung als Ergebnis einer "end of pipe technologie" mit linearen Stoff-Flüssen fallen meist als komplexe, inhomogene Misch-Schlämme in stark unterschiedlicher Zusammensetzung mit schwankenden Metallgehalten,voluminös und z.T. sehr wasserreich (Wassergehalte bis zu 80 % !) mit für die Deponierung und das Sickerwasser unangenehmen toxischen und thixotropen Eigenschaften, aber auch mit zahlreichen Wertstoffen wie den Buntmetallen Chrom, Kupfer, Nickel, Zink, Zinn neben viel Fe, Ca u.a. an.

Durch diese Form der Entsorgung bzw. direkten Deponierung ohne Berücksichtigung einer möglicherweise späteren Wiederaufarbeitung gehen potentielle "Sekundärrohstoffe" bzw. "Metallwerte" den Produktionsprozessen in der Oberflächentechnik verloren und werden als Ergebnis eines weiteren linearen Stoff-Flusses einem möglichen Wirtschaftskreislauf (Sekundärrohstoffmarkt) entzogen.

Statt eines möglichen innerbetrieblichen und externen Rückgewin-

nens muß dadurch ein weiterer Abbau natürlicher Ressourcen und die Produktion neuer Produkte für die Galvanotechnik dieses "Ausschleusen" bzw. "Wegwerfen", in jedem Fall aber den Verlust von Buntmetallen aus den notwendigen Ausgangsstoffen für die oberflächenbehandelnden Betriebe wett machen. So wurde die Größenordnung der volkswirtschaftlichen Wertverluste, die durch das direkte Deponieren von buntmetallhaltigen Schlämmen in der Bundesrepublik Deutschland entstehen (Bezugsjahr 1986, mit relativ niedrigen Buntmetallpreisen), für Kupfer, Nickel und Zink jährlich mit etwa 140 Mill. Schilling und zusammen mit Chrom auf etwa 500 Mill. Schilling abgeschätzt /21/.

Alleine in einem Einzugsgebiet von Teilen Bayerns (ZVSMM, BRD) und kleiner als Österreich wurde aus einem Anfall von rund 11 000 t "Galvanikschlamm" und 12 000 t "Sonstige Oxide und Hydroxide", also insgesamt von ca. 23 000 t Hydroxidschlämmen (Galvanikschlämme plus Cr-Hydroxidschlamm, Zn-Hydroxidschlamm und Fe-Hydroxidschlamm) für Kupfer, Nickel und Zink ein volkswirtschaftlicher Wertverlust jährlich von etwa 10 Mill. Schilling und in Summe mit Chrom von etwa 35 Mill. Schilling, das bedeutet etwa S 1 500 /t abgeschätzt. Im Mittel wurden etwa 67 kg gewinnbares Metall pro Tonne Schlamm angegeben /21/.

Für Österreich gibt es nur eine sehr grobe Abschätzung auf der Basis von Datenmaterial, welches auf die einzige SA-Monodeponie Schönkirchen-Reyersdorf (zwischen 1985 und 1989 jährlicher Galvanikschlammanfall gemittelt rd. 2 000 t) bezug nimmt. Demnach wurden gemeinsam mit Chrom Wertstoffverluste von etwa 8 Mill. Schilling (Bezugsjahr 1987, mit extrem hohem Ni-Preis) abgeschätzt /129/. Bei einem mittleren Trockenrückstand (TS) von etwa 30 bis 40 Gew.-% kann der Metallgehalt der bisher untersuchten Galvanik- und Neutralisationsschlämme (Einzugsgebiet Ostregion) mit ca. 50 bis 150 kg/t Schlamm angegeben werden /8/.

In jedem Fall sind wertvolle Buntmetalle wie Cu, Ni, Zn, Cr u.a. in den Schlämmen Wertstoffe am falschen Ort und/oder in falscher Mischung. Außerdem werden die notwendigen Verfahren zur Wiederaufarbeitung und Reinigung umso komplizierter und kostspieliger, je komplexer, inhomogener und verunreinigter ein Misch-Metallschlamm zusammengesetzt ist.

Die Abb. 40 zeigt ein Beispiel für einen charakteristischen Misch-Schlamm z.B. aus einer Lohngalvanik mit unterschiedlichen Ca-, Cr-, Cu-, Fe-, Ni-, P-, Sn- und Zn-Gehalten.

Die Abb. 97 zeigt dagegen ein Beispiel für einen Neutralisationsschlamm (Kalkfällung, Phosphatierschlamm) praktisch ohne Wertmetalle, dafür aber mit hohen Ca- und P-Gehalten, für eine externe Verwertung völlig wertlos, dagegen sehr kostspielig bei der Entsorgung.

Dagegen lassen sich Monoschlämme, die einen Wertstoff in ausreichender Konzentration enthalten bzw. wertstoffreiche und praktisch "Cd- und Cr-freie" Schlämme (s. Beispiele für Zn-Monoschlamm in Abb. 14, für Ni-Monoschlamm in Abb. 15 und für Cu-Monoschlamm in Abb. 16 in Kapitel 4.1.4 sowie Abb. 41 bzw. 45 bis 52, alle in Kap. 4.4) sowohl technisch als auch ökonomisch optimal aufarbeiten. Diese wertstoffreichen Zn-, Ni- und Cu-Monoschlämme wurden und werden ebenso deponiert wie die vorher ange-

führten Beispiele für Misch- und Neutralisationsschlämme.

Weitere Beispiele für unterschiedlich zusammengesetzte Neutralisations- und Galvanikschlämme aus der Untersuchungsserie (1987/88) zur "Wiederaufarbeitung von metallhaltigen Schlämmen aus der Sonderabfall-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf (NUA, NÖ, A) zur Rückgewinnung von Buntmetallen" werden in den Tab. 41 bis Tab. 53 wiedergegeben /129,130/. Alle Angaben (21 Elemente) sind in Gew.-% bezogen auf Trockensubstanz angegeben.

Durch diese Art der Entsorgung/Deponierung werden die potentiellen Wertstoffe zumindest in ihrem Wert stark reduziert bzw. praktisch "wertlos" und andererseits zu Schadstoffen mit einem gewissen Toxizitäts- und Risikopotential mit möglichen Langzeitfolgen, da Schwermetalle mit der Zeit nicht abgebaut werden. Ganz im Gegenteil, die Schwermetallmengen nehmen insgesamt mit der Zeit durch direktes Deponieren ohne entsprechende Behandlung (Buntmetall-Recycling/Schadstoff-Dekontamination) stetig zu.

Andererseits müssen natürliche NE-Ressourcen abgebaut bzw. Roh - und Sekundärrohstoff-Metalle nach Österreich importiert und weiter unter großem Energieaufwand sowie Abgabe von Emissionen bearbeitet werden.

Tab.: 40 Charakteristischer Misch-Galvanikschlamm Zusammensetzung (Gew.-% bezogen auf Trockensubstanz TS) /129,130/

Probennummer: 68

Element	1	2
Al	0.042%	0.055%
B	0.055%	0.056%
Ba	0.007%	0.008%
Ca	12.800%	12.500%
Cd	0.010%	0.010%
→ Cr	1.260%	1.170%
→ Cu	6.120%	5.980%
Fe	1.630%	1.520%
K	0.045%	0.051%
Mg	0.964%	0.913%
Mn	0.056%	0.057%
Na	0.254%	0.284%
→ Ni	12.200%	11.900%
P	2.150%	2.540%
Pb	0.018%	0.017%
S	0.361%	0.290%
Sb	0.011%	0.012%
→ Sn	5.280%	4.860%
Sr	0.008%	0.009%
V	<0.001%	<0.001%
→ Zn	7.770%	7.440%
Summe	51.041%	49.672%

Tab.: 97 Charakteristischer Neutralisations-Schlamm, Kalkfällung, Phosphatierschlamm, Zusammensetzung (Gew.-% bezogen auf TS) /129,130/

Probennummer: 72

Element	1	2
Al	0.414%	0.383%
B	<0.001%	<0.001%
Ba	0.004%	0.005%
Ca	29.400%	29.100%
Cd	0.002%	0.002%
Cr	0.642%	0.631%
Cu	0.102%	0.101%
Fe	3.060%	3.130%
K	0.060%	0.073%
Mg	0.588%	0.581%
Mn	0.045%	0.047%
Na	0.056%	0.062%
Ni	0.291%	0.307%
P	12.000%	13.600%
Pb	0.005%	0.006%
S	2.330%	2.310%
Sb	0.007%	0.007%
Sn	0.002%	0.004%
Sr	0.013%	0.014%
V	0.003%	0.003%
Zn	0.039%	0.021%
Summe	49.063%	50.387%

Tab.: 41 Zusammenstellung der Beispiele über Zusammensetzung von unterschiedlichen Neutralisations- und Galvanikschlämmen - Tab. 42 bis Tab. 53 Analyseergebnisse (Gew.-% bezogen auf TS) /129/

Beispiele für stark unterschiedliche Wertstoffgehalte in Galvanikschlämmen der SD Schönkirchen-Reyersdorf.

Proben-Nr.	Beschreibung
1 A 35 A	Beispiele für völlig wertlose, inerte "Metallschlämme" aus der phys.-chem. Abwasserbehandlung (siehe Anhang Nr.1+2)
41/2 A	Charakteristischer Mischschlamm aus einer Lohngalvanik (siehe Anhang Nr. 3)
12 D 16 A 23 D 30 A 36 A 38 A 44 A 49 A	Diese ausgewählten Proben sind Beispiele wertstoffreicher Metallschlämme und vereinzelter "Monoschlämme" aus oberflächenbearbeitenden Betrieben, die sich für eine Wiederaufarbeitung eignen. (Siehe Anhang Nr. 4 - 11.)
Mischschlamm aus A + D	Charakteristischer Mischmetallschlamm, wie er auf der SD vorliegt und zur Verfahrensentwicklung herangezogen wird (siehe Anhang Nr. 12).
Probennahmen stichprobenartig: A (Anlieferung) direkt vom Transporteur D (Deponie) direkt aus Deponieablagerungen	

Tab.: 42 Ca-reicher "wertloser Schlamm" aus chem.-phys. Abwasserbehandlung (CPA), s. Tab. 41 /129/

Proben-Nr.: 1

Element	HCl		Koenigswasser	
	1	2	1	2
Al	0.547%	0.534%	0.544%	0.527%
Ba	0.002%	0.002%	0.002%	0.002%
Ca	45.507%	46.630%	45.527%	46.137%
Cd	<0.001%	<0.001%	<0.001%	<0.001%
Cr	0.001%	<0.001%	0.001%	0.001%
Cu	0.001%	0.001%	0.001%	0.001%
Fe	0.174%	0.155%	0.152%	0.136%
Mg	0.134%	0.128%	0.129%	0.135%
Mn	0.007%	0.006%	0.007%	0.007%
Ni	0.002%	0.001%	0.001%	0.001%
Pb	<0.001%	<0.001%	<0.001%	<0.001%
Sn	<0.001%	<0.001%	<0.001%	<0.001%
V	0.001%	0.001%	0.001%	0.001%
Zn	0.003%	0.003%	0.017%	0.002%
Summe	46.379%	47.461%	46.382%	46.950%

Tab.: 43 Ca-reicher "Galvanikschlamm", Fällung mit Kalk, s. Tab. 41, (Gew.-% , TS) /129/

	Probennummer: 35	
Element	1	2
Al	0.122%	0.120%
B	0.208%	0.219%
Ba	0.005%	0.004%
Ca	27.300%	27.100%
Cd	<0.001%	<0.001%
Cr	1.300%	1.350%
Cu	0.694%	0.686%
Fe	0.714%	0.489%
K	0.024%	0.013%
Mg	2.300%	2.280%
Mn	0.006%	0.006%
Na	0.334%	0.341%
Ni	0.725%	0.701%
P	3.940%	3.910%
Pb	0.164%	0.170%
S	1.450%	1.470%
Sb	0.088%	0.091%
Sn	0.025%	0.024%
Sr	0.022%	0.023%
V	<0.001%	<0.001%
Zn	0.855%	0.686%
Summe	40.276	39.683

Tab.: 44 Charakteristischer Mischschlamm aus Lohngalvanik, s. Tab. 41, (Gew.-%, TS) /129/

Probennummer: 41/2

Element	1	2
Al	0.928%	0.975%
B	0.119%	0.124%
Ba	0.006%	0.007%
Ca	12.100%	11.400%
Cd	0.010%	0.010%
Cr	4.570%	4.470%
Cu	4.000%	4.020%
Fe	8.800%	8.750%
K	0.057%	0.065%
Mg	0.976%	1.000%
Mn	0.103%	0.101%
Na	0.058%	0.055%
Ni	1.980%	1.960%
P	0.435%	0.447%
Pb	3.750%	3.920%
S	4.160%	4.190%
Sb	0.261%	0.264%
Sn	0.092%	0.092%
Sr	0.017%	0.018%
V	0.001%	0.001%
Zn	1.630%	1.840%
Summe	44.053	43.709

Tab.: 45 Cu-reicher Galvanikschlamm, s. Tab. 41, (Gew.-%, TS) /129/

Proben-Nr.: 12

Element	HCl		Koenigswasser	
	1	2	1	2
Al	0.232%	0.248%	0.246%	0.234%
Ba	0.009%	0.009%	0.010%	0.009%
Ca	16.411%	15.915%	16.117%	16.102%
Cd	<0.001%	<0.001%	<0.001%	<0.001%
Cr	0.043%	0.049%	0.051%	0.054%
Cu	12.462%	12.333%	12.336%	12.180%
Fe	14.328%	13.443%	13.969%	13.946%
Mg	0.214%	0.232%	0.245%	0.232%
Mn	0.037%	0.036%	0.038%	0.038%
Ni	0.489%	0.461%	0.458%	0.473%
Pb	0.025%	0.031%	0.032%	0.030%
Sn	0.982%	1.044%	1.101%	1.067%
V	0.001%	0.001%	0.001%	0.001%
Zn	0.183%	0.138%	0.175%	0.166%
Summe	45.416%	43.940%	44.779%	44.532%

Tab.: 46 Ni-reicher Galvanikschlamm, s. Tab. 41, (Gew.-%, TS) /129/

Proben-Nr.: 16

Element	HCl		Koenigswasser	
	1	2	1	2
Al	0.040%	0.040%	0.039%	0.039%
Ba	0.022%	0.026%	0.024%	0.024%
Ca	2.621%	2.494%	2.528%	2.537%
Cd	<0.001%	<0.001%	<0.001%	<0.001%
Cr	4.278%	4.265%	4.305%	4.254%
Cu	1.708%	1.658%	1.669%	1.629%
Fe	14.440%	14.136%	14.118%	14.110%
Mg	0.593%	0.678%	0.661%	0.651%
Mn	0.293%	0.303%	0.293%	0.291%
Ni	20.974%	20.498%	20.327%	20.462%
Pb	0.055%	0.063%	0.064%	0.064%
Sn	1.447%	1.649%	1.655%	1.576%
V	0.001%	0.001%	0.001%	0.001%
Zn	0.643%	0.615%	0.623%	0.600%
Summe	47.115%	46.426%	46.307%	46.238%

Tab.: 47 Cu-reicher Galvanikschlamm, s. Tab. 41, (Gew.-%, TS) /129/

	Probennummer: 23	
Element	1	2
Al	0.010%	0.009%
B	0.005%	0.004%
Ba	0.003%	0.003%
Ca	7.890%	8.060%
Cd	<0.001%	<0.001%
Cr	0.003%	0.004%
Cu	48.600%	49.500%
Fe	0.460%	0.480%
K	0.845%	0.888%
Mg	1.030%	1.000%
Mn	0.287%	0.285%
Na	0.058%	0.057%
Ni	0.010%	0.010%
P	1.570%	1.810%
Pb	0.005%	0.008%
S	1.290%	1.360%
Sb	0.001%	0.017%
Sn	0.005%	0.006%
Sr	0.009%	0.010%
V	<0.001%	<0.001%
Zn	0.020%	0.020%
Summe	62.101	63.531

Tab.: 48 Ni-reicher Galvanikschlamm, s. Tab. 41, (Gew.-%, TS) /129/

Probennummer: 30

Element	1	2
Al	0.037%	0.039%
B	1.490%	1.610%
Ba	0.002%	0.002%
Ca	0.160%	0.110%
Cd	<0.001%	<0.001%
Cr	0.098%	0.097%
Cu	0.230%	0.220%
Fe	0.540%	0.470%
K	0.046%	0.044%
Mg	0.097%	0.101%
Mn	0.012%	0.012%
Na	1.180%	1.190%
Ni	51.500%	51.800%
P	0.430%	0.453%
Pb	0.015%	0.016%
S	0.800%	0.820%
Sb	0.001%	<0.001%
Sn	0.002%	0.003%
Sr	<0.001%	<0.001%
V	<0.001%	<0.001%
Zn	0.590%	0.470%
Summe	57.230	57.457

Tab.: 49 Cu-reicher, Zn-haltiger Galvanikschlamm, s. Tab. 41, (Gew.-%, TS) /129/

Probennummer: 36

Element	1	2
Al	0.052%	0.049%
B	0.014%	0.010%
Ba	0.006%	0.006%
Ca	2.190%	2.040%
Cd	0.021%	0.021%
Cr	0.004%	0.003%
Cu	38.100%	40.400%
Fe	1.120%	1.230%
K	0.008%	0.008%
Mg	2.570%	2.430%
Mn	0.008%	0.008%
Na	0.756%	0.713%
Ni	0.004%	0.005%
P	0.343%	0.354%
Pb	0.457%	0.443%
S	1.790%	1.720%
Sb	0.012%	0.009%
Sn	0.324%	0.325%
Sr	0.005%	0.004%
V	<0.001%	<0.001%
Zn	15.800%	15.900%
Summe	63.584	65.678

Tab.: 50 Cr-reicher Galvanikschlamm, s. Tab. 41, (Gew.-%, TS) /129/

Probennummer: 38

Element	1	2
Al	0.235%	0.254%
B	0.392%	0.409%
Ba	0.033%	0.028%
Ca	1.560%	1.570%
Cd	0.040%	0.042%
Cr	19.700%	20.000%
Cu	0.482%	0.527%
Fe	4.130%	4.120%
K	0.064%	0.058%
Mg	0.414%	0.453%
Mn	0.031%	0.033%
Na	1.300%	1.400%
Ni	9.850%	10.300%
P	0.075%	0.079%
Pb	1.520%	1.610%
S	5.190%	5.450%
Sb	1.210%	1.280%
Sn	0.593%	0.606%
Sr	0.083%	0.085%
V	0.002%	0.002%
Zn	2.710%	2.740%
Summe	49.614	51.046

Tab.: 51 Zn-reicher Galvanikschlamm, s. Tab. 41, (Gew.-%, TS) /129/

Probennummer: 44

Element	1	2
Al	0.070%	0.074%
B	0.007%	0.008%
Ba	0.012%	0.012%
Ca	2.410%	2.320%
Cd	<0.001%	<0.001%
Cr	3.000%	3.210%
Cu	0.062%	0.061%
Fe	3.940%	4.300%
K	0.007%	0.010%
Mg	0.362%	0.387%
Mn	0.036%	0.037%
Na	3.650%	3.750%
Ni	0.030%	0.031%
P	0.598%	0.642%
Pb	0.032%	0.028%
S	2.930%	3.040%
Sb	0.184%	0.205%
Sn	0.023%	0.015%
Sr	0.006%	0.006%
V	0.002%	0.002%
Zn	42.200%	41.700%
Summe	59.561	59.838

Tab.: 52 Al-reicher Galvanikschlamm, s. Tab. 41, (Gew.-%, TS) /129/

Probennummer: 49

Element	1	2
Al	39.300%	39.600%
B	0.001%	0.001%
Ba	0.002%	0.002%
Ca	0.171%	0.165%
Cd	<0.001%	<0.001%
Cr	0.005%	0.003%
Cu	0.005%	0.005%
Fe	0.183%	0.185%
K	0.045%	0.042%
Mg	1.030%	1.060%
Mn	0.090%	0.093%
Na	0.071%	0.067%
Ni	0.002%	0.002%
P	0.019%	0.017%
Pb	<0.001%	<0.001%
S	0.060%	0.070%
Sb	0.009%	0.011%
Sn	0.004%	0.003%
Sr	0.001%	0.001%
V	0.002%	0.002%
Zn	0.028%	0.020%
Summe	41.028	41.349

Tab.: 53 Beispiel für eine Probe - Mischschlamm aus der Sonderabfalldeponie Schönkirchen-Reyersdorf (NUA, NÖ, A), s. Tab. 41, (Gew.-%, TS) /129/

Element	M/KW	M1	M2
Al	2.370%	2.540%	2.920%
B	0.148%	0.141%	0.137%
Ba	0.052%	0.249%	0.266%
Ca	10.800%	10.700%	11.100%
Cd	0.007%	0.008%	0.009%
Cr	2.790%	2.720%	2.600%
Cu	3.560%	3.690%	3.560%
Fe	6.230%	5.840%	5.890%
K	0.095%	0.095%	0.094%
Mg	0.721%	0.811%	0.863%
Mn	0.133%	0.139%	0.155%
Na	1.380%	1.500%	1.440%
Ni	3.730%	4.000%	3.790%
P	2.960%	3.430%	3.280%
Pb	0.348%	0.320%	0.347%
S	2.100%	2.100%	2.100%
Sb	0.165%	0.182%	0.176%
Sn	0.602%	0.646%	0.633%
Sr	0.021%	0.021%	0.021%
V	0.001%	0.001%	0.001%
Zn	4.970%	5.170%	5.280%
Summe	43.183	44.303	44.662

Für die ordnungsgemäße Entsorgung derartiger Schlämme wie den Galvanikschlämmen (Schlüssel-Nr. 511), Oxide, Hydroxide, Salzabfälle (51), für sonstige Oxide und Hydroxide (513) sowie für Phosphatierschlämme (31637) und für verunreinigte Metallschlämme (355) (s. Tab. 98) war bisher in Österreich nur eine einzige öffentlich zugängige Monodeponie (betrieben von der NUA in Schönkirchen-Reyersdorf in NÖ /135/) vorhanden. Und diese SA-Deponie ist seit April 1990 wegen Vollbeladung geschlossen.

4.4.2 Problemstellung

Seit 1987 beschäftigte sich das ÖFZS /8, 129-134/ in ideeller Zusammenarbeit mit der NÖ Umweltschutzanstalt (NUA, NÖ, A /135/) und der Bundesinnung für die gewerblichen Galvaniseure (BUWK, Wien, A /18/) mit Untersuchungen und Entwicklungsarbeiten (selbstfinanzierte Eigenforschung) zur möglichen externen Wiederaufarbeitung und Verwertung von wertstoffreichen Sonderabfällen (SA) am Beispiel von buntmetallhaltigen Galvanik- und Neutralisationsschlämmen (Buntmetall-Recycling sowie Schadstoff-Dekontamination).

Diese Schlämme fielen zur Deponierung auf der Sonderabfall-Deponie (SAD) Schönkirchen-Reyersdorf (SADSR /135, 140/) in Niederösterreich, insbesondere seit dem Inkrafttreten des Sonderabfall-Gesetzes 1984, an und wurden aus ganz Österreich, mit Schwerpunkt aus der Ostregion, angeliefert.

Der Betreiber dieser einzigen Monodeponie Österreichs, die Niederösterreichische Umweltschutzanstalt (NUA, NÖ, A /135, 140/), eine Körperschaft des öffentlichen Rechts, hatte großes Interesse, eine Behandlung zur externen Wiederaufarbeitung und Verwertung durchführen zu lassen, um einerseits die grundsätzlichen Möglichkeiten für eine Verwertung zur Rückgewinnung von Buntmetallen aus den angelieferten Galvanik-und Neutralisationsschlämmen untersuchen zu lassen.

Andererseits bestand Interesse, durch diese Sonderabfallbehandlung (externe Wiederaufarbeitung) das Schadstoffinventar (Schadstoffentfrachtung/Dekontamination) sowie das Sonderabfall- und Reststoffvolumen zu reduzieren /129-134/ und dadurch wertvollen Deponieraum einzusparen, d.h. nach /21/ den "Wertstoff" Deponie optimal zu nutzen, die Sickerwasserbelastung sowohl in der Menge als auch an Schadstoffen zu verringern und das Schadstoff- und Risikopotential insgesamt zu reduzieren. Außerdem sollte ein einfacher zu deponierender bzw. ein mit einfacher Behandlung zu einem "erdkrustenähnlichen" Restoff konditionierbarer Reststoff anfallen.

Vor allem aber sollte die Möglichkeit zur Deponierung noch weiter für zahlreiche Firmen der chemischen Oberflächenbehandlung z.T. aus ganz Österreich, zum Schluß nur noch aus der Ostregion, gewährleistet werden.

Denn seit dem Inkrafttreten des Sonderabfall-Gesetzes vom 1.1.1984 nahm die Deponierung von Metall-, Neutralisations- und Galvanikschlämmen auf der SAD Schönkirchen-Reyersdorf stetig zu.

In der Abb. 54 /131/ wird die steigende Tendenz der Anlieferungsmengen seit 1984 bis 1988 (1989) wiedergegeben: dabei wurden seit 1984 bis Ende 1989 etwa 8 100 t buntmetallhaltiger Schlämme (s. Tab.55 /130/) angeliefert.

Das ÖFZS wiederum hat großes Interesse, durch die externe Wiederaufarbeitung eine mögliche Rückgewinnung von Wertstoffen wie den Buntmetallen Cu, Ni und Zn (derzeit noch mit Einschränkungen Cr) aus Galvanik- und Neutralisationsschlämmen zu untersuchen. Mit der gleichen Verfahrensentwicklung soll eine Schadstoffentfrachtung (Dekontamination) unter gleichzeitiger Reduzierung des SA-Volumens sowie der Bildung entmetallisierter, inerter, leichter deponierbarer Reststoffe, die je nach Anforderung zu "erdkrustenähnlichen" Reststoffen konditionierbar sind, durchgeführt werden /8, 129-134, 164/.

Weiters wurde zu diesem Zeitpunkt angenommen, daß bei Anhalten dieser steigenden Tendenz zur Deponierung die Vollbeladung der Deponie in etwa 3 bis 4 Jahren, d.h. 1990/91 eintreten wird /129, 130/. Und dies unter der Annahme, daß auch weiterhin nur ein kleinerer Prozentsatz der Galvanikschlämme auch tatsächlich in der SD Schönkirchen-Reyersdorf abgelagert wird.

Daher wurde es als notwendig erachtet, Alternativen zur Deponie zu entwickeln. Dabei wird sowohl die externe Wiederverwertung zur Rückgewinnung von Buntmetallen wie auch die Reduzierung des abzulagernden Abfallvolumens und dessen Überführung in einen Rückstand zu betrachten sein, der von den Anforderungen her einfacher abzulagern ist wie z.B. durch Schadstoffentfrachtung (Dekontamination)/Immobilisierung/Inertisierung) zu einem "erdkrustenähnlichen" Zustand.

Inzwischen hat sich diese seinerzeitige Prognose als richtig herausgestellt, da seit dem 1.4.1990 die SA-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf wegen Vollbeladung geschlossen werden mußte.

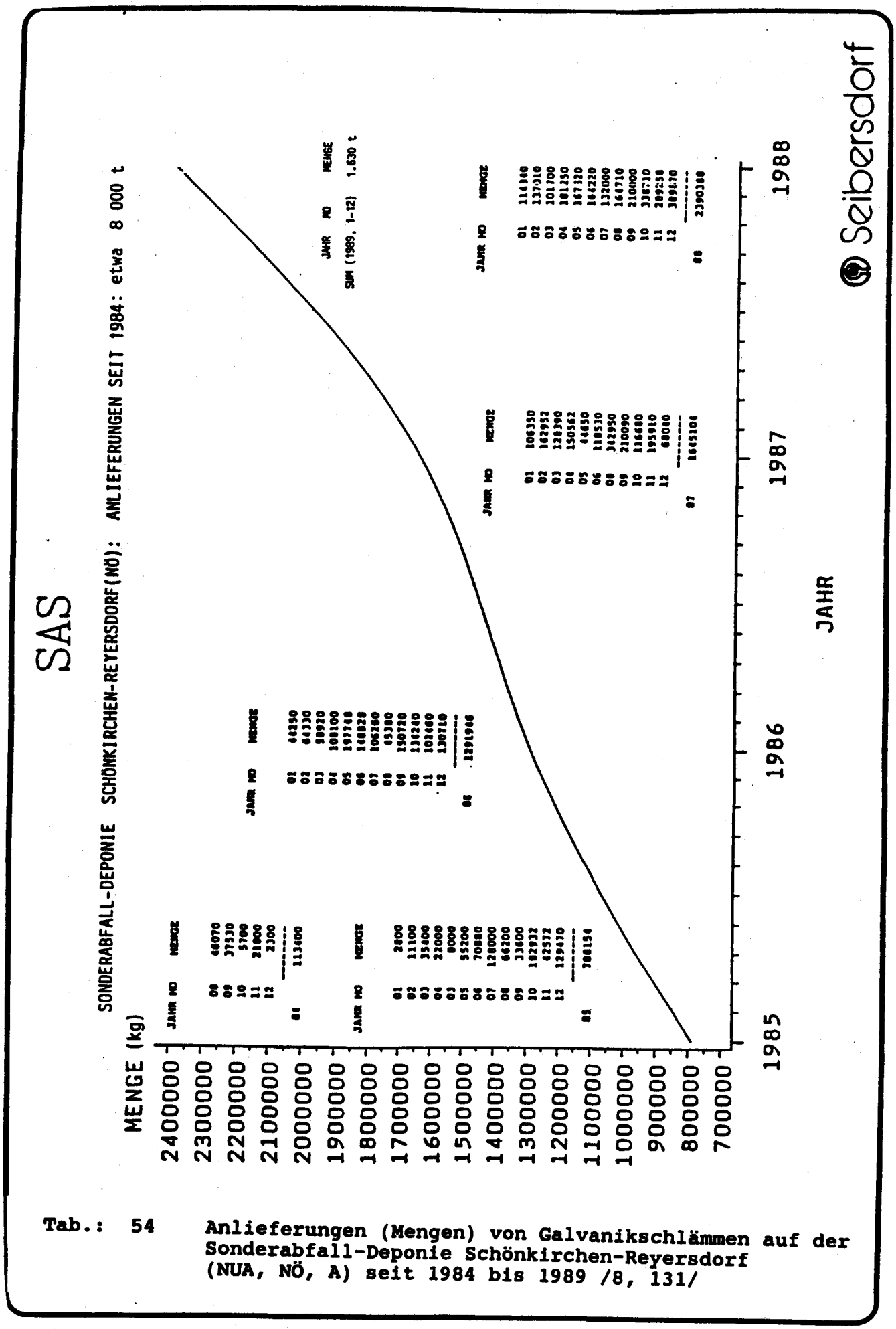
Damit trat ein akuter "Deponienotstand" ein, mit der Konsequenz, daß derzeit ein Großteil der Galvanikschlämme mittels Sonderabfall-Export mit allen unangenehmen Begleiterscheinungen und zugleich hohen Kosten (> S 6 000,-) entsorgt werden muß.

Diese Form der Entsorgung von Galvanikschlämmen über den Export kann nur als pragmatische Notlösung und kurzfristig aufgrund der mangelnden österreichischen Verwertungs- und Entsorgungseinrichtungen akzeptiert werden.

Tab.: 98 **Schlüssel-Nummern nach ÖMORM S 2100 und ÖNORM S 2101 /53,54,55/**

Schlüssel-Nummer	Bezeichnung
316	Mineralische Schlämme
31637	Phosphatierschlämme
355	Metallschlämme (verunreinigt)
35501	Zinkschlamm
35502	sonstige Metallschlämme
51	Oxide, Hydroxide, Salzabfälle
511	Galvanikschlämme [1]
51101	cyanidhaltiger Galvanikschlamm
51102	chrom-(VI)-haltiger Galvanikschlamm
51103	chrom-(III)-haltiger Galvanikschlamm
51104	kupferhaltiger Galvanikschlamm
51105	zinkhaltiger Galvanikschlamm
51106	cadmiumhaltiger Galvanikschlamm
51107	nickelhaltiger Galvanikschlamm
51108	kobalthaltiger Galvanikschlamm
51110	edelmetallhaltiger Galvanikschlamm
513	Sonstige Oxide und Hydroxide
51301	Zinkoxid
51302	Zinkhydroxid
51303	Zinnstein
51304	Braunstein, Manganoxide
51305	Aluminiumoxid
51306	Chrom-(III)-Oxid
51307	Kupferoxid
51308	Aluminiumhydroxid
51309	Eisenhydroxid

1)
Da Galvanikschlämme in der Regel eine Vielfalt von Inhaltsstoffen aufweiser muß die Zuordnung nach der jeweiligen mengenmäßig überwiegenden Hauptkomponen erfolgen. Abweichend hievon sollen cyanidhaltige, chrom-(VI)-haltige und cadmiumhaltige Galvanikschlämme grundsätzlich unter cyanidhaltige oder chrom-(VI) haltige oder cadmiumhaltige Galvanikschlämme eingeordnet werden.



Tab.: 54 Anlieferungen (Mengen) von Galvanikschlämmen auf der Sonderabfall-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf (NUA, NÖ, A) seit 1984 bis 1989 /8, 131/

Tab.: 55 Mittlere Zusammensetzung von Galvanik- und Hydroxidschlämmen /130/

Beispielhafte Zusammensetzung von in der SD Schönkirchen-Reyersdorf angelieferten Galvanik- und Hydroxidschlämmen (Gew.-%, bezogen auf Trockensubstanz).

Element	Symbol	Gehalt in Gew.-% gemittelt	MAX
Aluminium	**Al**	**1,9**	**39,6**
Bor	B	0,14	
Barium	Ba	0,11	
Calcium	**Ca**	**13,3**	**46,3**
Cadmium	Cd	0,006	
Chrom	**Cr**	**3,6**	**20,0**
Kupfer	**Cu**	**2,8**	**40,4**
Eisen	**Fe**	**6,8**	**27,1**
Kalium	K	0,095	
Magnesium	Mg	0,84	
Mangan	Mn	0,1	
Natrium	Na	1,3	
Nickel	**Ni**	**4,7**	**51,8**
Phosphor	P	3,5	
Blei	**Pb**	**0,46**	
Schwefel	S	2,6	
Antimon	Sb	0,18	
Zinn	**Sn**	**0,71**	
Strontium	Sr	0,02	
Vanadium	V	0,001	
Zink	**Zn**	**6,9**	**42,2**

Durchschnittlicher Feststoffgehalt im Schlamm um 20 Gew.-% bis 40 Gew.-%, meist nach Ablagerung auf der Deponie größer (30 - 40 %) als bei der Anlieferung (20 - 30 %).

4.4.3 "Abfallfreie" Galvanik

Wie bei jedem Prozeß in der chemisch-physikalischen Verfahrenstechnik gibt es ein gewisses Maß an Emissionen, im Falle der naßchemischen Oberflächenbehandlung sind dies insbesondere Abwasser und Schlamm. Nullemissionen sind nicht erzielbar.

Denn solange Metalloberflächen mittels materialabtragender Verfahren und in wäßriger Lösung behandelt werden, ist dies mit Anfall von mehr oder weniger Abwasser und Abfall wie den Neutralisations- und Fällungs- bzw. Hydroxid- und Galvanikschlämmen verbunden.

Nur die Idealvorstellung einer Kreislaufführung aller beteiligten Stoff- und Energieinhalte, die an einer Produktion beteiligt sind, könnte zu einer "abfallfreien", d.h. "abwasser- und schlammfreien" Galvanik führen.

Die Idealvorstellung einer "abfallfreien" Galvanik widerspricht aber grundsätzlich naturwissenschaftlichen Gesetzen, insbesondere dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik /136/, nach dem die Entropie - als ein Maß für die Unordnung eines Systems - immer zunimmt. Ein gewisses Maß an "Unordnung" ist demzufolge ein "systemimmanentes Qualitätskriterium" (Energiekriterium) für einen Prozeß und seine Produkte. Denn nur in einer Welt masseloser und reibungsloser Systeme könnten Prozesse in der Nähe des Gleichgewichtes und damit reversibel ablaufen.

4.4.4 Notwendigkeit der externen Wiederaufarbeitung

Selbstverständlich ist die Vermeidung/Verminderung von Abfällen in erster Linie durch innerbetriebliche Maßnahmen in den abfallerzeugenden Betrieben der Oberflächentechnik anzustreben.

Allerdings geht aus einer großangelegten Untersuchung des Fraunhofer-Institutes für Systemtechnik und Innovationsforschung (ISI Karlsruhe, BRD /137, 139/) im Auftrag des Umweltbundesamtes Berlin (BRD) hervor, daß die Realisierung der innerbetrieblichen Wertstoffrückgewinnung in der Galvanik auf zahlreiche Probleme stößt, sich noch über Jahre hinziehen wird und auf gar keinem Fall zur sogenannten "abfallfreien" Galvanik führen wird können. Denn die Möglichkeiten wie die Realisierung zur Vermeidung und Verminderung von Abfall muß man unter Berücksichtigung der in der Galvanotechnik bzw. naß-chemischen Oberflächenbehandlung von Metallen eingesetzten Verfahren diskutieren.

So lassen sich die Verfahren in der naß-chemischen Oberflächenbehandlung grundsätzlich in zwei Basisverfahren einteilen /84/:

- die metallauftragenden Verfahren
- die metallabtragenden Verfahren.

Für die Abfall-Vermeidungs/Verminderungsmaßnahmen kommen in erster Linie die materialauftragenden Verfahren (elektrolytisches Verkupfern, Vernickeln, Verchromen, Verzinken) und nicht die materialabtragenden Vorbehandlungs- (Beizen, Brennen, Dekapieren) sowie Nachbehandlungsverfahren (Chromatieren, Entmetallisieren) in Frage. Da einerseits verfahrensbedingt produktionsspezifische Rückstände (gelöste Metalle und Lösungsmedium) anfallen, andererseits immer Restabwasser auftritt, das bei der Reinigung metallhaltige Schlämme liefert und alle Bemühungen einer innerbetrieblichen Wertstoffrückgewinnung (Wasser, Metalle, Lösungsmedium) mit einer Umrüstung auf abfallarme Technologien noch viele Jahre in Anspruch nehmen wird, ist es für das Umweltbundesamt Berlin /83/ "sinnvoll und notwendig, zusätzlich zu den internen Verminderungsmaßnahmen externe Verwertungsverfahren zu entwickeln".

Denn durch den Mangel an Sondermülldeponien, der die Deponiepreise stark steigen läßt, und durch das neue Abfallgesetz in der BRD, das die Abfallverwertung vorschreibt, auch wenn sie teurer ist als die Beseitigung /49-51, 83,84/, wurde ein Abfallentsorger (ZVSMM/FES, Schwabach, BRD) veranlaßt, die Entwicklung einer externen Aufarbeitungsanlage für gemischte Galvanikschlämme als Ergebis einer umfangreichen, mehrjährigen Studie /21, 138, 154, 168, 170, 171/ wieder aufzunehmen.

In Österreich herrscht dagegen nicht nur ein Mangel an Sonderabfall- bzw. Mono-Deponien, hier gibt es derzeit seit der Schließung von Schönkirchen-Reyersdorf einfach keine vergleichbare Deponie mehr. Eine Silo-Deponie zur Lagerung von Galvanikschlämmen, die nach Wertstoffen vor-separiert werden sollen, ist derzeit in Oberösterreich in Bachmanning (ABG/SEH) im Bau. Die Inbetriebnahme ist laut Auskunft des Betreibers für 1991 vorgesehen /179/.

Außerdem haben sich in Österreich die Randbedingungen noch weitaus drastischer als in der BRD wegen der fehlenden Möglichkeiten zur Deponierung, verbunden mit hohen Entsorgungskosten, bedingt durch die Notwendigkeit zum Sonderabfallexport, geändert.

Mehr oder weniger im Gleichklang mit der BRD und der Schweiz haben sich die Randbedingungen durch die neue Abfall- und Umweltschutzgesetzgebung geändert, in der ebenfalls neben der Vermeidung/Verminderung gleichwertige Priorität der Verwertung vor allen anderen Schritten eines integrierten Entsorgungskonzeptes eingeräumt wurde.

So heißt es in den seit Sept. 1990 gültigen "Richtlinien für die Ablagerung von Abfällen" /9/ zu den Zielvorstellungen nach den Leitlinien zur Abfallwirtschaft, daß die "Deponie in der Abfallwirtschaft nur das Endglied in der Entsorgungskette nach weitestgehender Abfallvermeidung, Abfallverwertung und Abfallbehandlung unter Berücksichtigung aller Möglichkeiten der Schadstoffentfrachtung sein darf".

Und nachdem die Umsetzung der technisch machbaren innerbetrieblichen Recycling-Techniken noch längere Zeit in Anspruch nehmen wird, und die "rückstandsfreie Galvanik" noch Utopie bleibt, wäre die zweitbeste Option die Wiederaufarbeitung und Verwertung der Rückstände als "Sekundärrohstoffe" z.B. in bestehenden Produk-

tionsprozessen der NE-Metall-erzeugenden Industrien /138/.

Dies stößt allerdings bei den derzeit meist üblichen und "sogenannten normalen" Galvanikschlämmen aufgrund nicht erfüllbarer Randbedingungen (Metall- und Wassergehalt, Homogenität, Störelemente u.a. s. Tab. 17, Kap. 4.1) auf große Schwierigkeiten.

Soferne das direkte Deponieren der Neutralisations- und Galvanikschlämme vermieden werden sollte (siehe dazu insbesondere Zielsetzung in den österreichischen Richtlinien /9/), bleibt daher als "Alternative ihre Aufarbeitung in einem eigens dafür konzipierten externen Verfahren" /138/.

4.4.5 Zielsetzung

Da nachweislich der Idealzustand geschlossener Produktionssysteme nicht realisierbar ist, bei denen nur das Produkt austritt ohne Abgabe sonstiger Emissionen in Form von z.B. Abwasser und Schlamm, sollten im Rahmen einer umweltverträglichen, ganzheitlich betrachteten, zukonftsorientierten Abfallwirtschaft speziell unter dem Gesichtspunkt der externen Verwertung vorallem Maßnahmen weg von der Abfallbeseitigung hin zum integrierten Entsorgungsunternehmen mit besonderer Priorität zur Abfallverwertung gesetzt werden.

Die **Grundvoraussetzungen** für eine umweltfreundliche Abfallwirtschaft im Sinne der abfall- und umweltpolitischen Maßnahmen, die dazu notwendigen **Strategien** am Beispiel des Rückgewinnungskonzeptes als Teil eines integrierten Entsorgunssystems für Neutralisations-, Metall- und Galvanikschlämme sowie für sonstige Oxide und Hydroxide mit dem **Ziel** des Wiederaufarbeitungskonzeptes sowie den **Konsequenzen** daraus wird im folgenden übersichtlich dargestellt (s. Abb. 56, 57).

Und sollten sich in Zukunft und längerfristig durch die innerbetrieblichen Vermeidungs/Verminderungsmaßnahmen die Zusammensetzungen der Schlämme derartig verändern, daß die jetzt hohen Gehalte der Wertmetalle (<< 10 %) drastisch abnehmen, dann werden sicher noch immer Schwermetalle als Schadstoffe in einer Konzentration vorhanden sein, daß eine Schadstoffentfrachtung (Dekontamination) der Abfälle längerfristig notwendig sein wird.

Damit tritt bei dieser Verfahrensentwicklung mit dualem Charakter die Aufgabe der Rückgewinnung von Metallen in den Hintergrund und der Schwerpunkt wird zunehmend auf die Seite der Abfallbehandlung mit dem Ziel der Abfallreduzierung und Schadstoffentfrachtung verschoben /8, 83/).

Tab.: 56 ÖFZS - Rückgewinnungskonzept für Abfälle aus der Oberflächenbehandlung

ÖFZS – Rückgewinnungskonzept

Grundvoraussetzungen für eine umweltfreundliche Abfallwirtschaft

Vermeiden und Vermindern	Primärmaßnahmen
Behandeln und Verwerten	Sekundärmaßnahmen

Beseitigen und
nicht verwertbare Reststoffe
mit geringst möglichem Volumen
auf hohem umwelttechnischen Niveau
auf Deponien entsorgen
(Tertiärmaßnahmen)

Seibersdorf

ÖFZS – Strategie zur Entsorgung von Abfällen aus der Oberflächen – Behandlung

(Neutralisations –, Metall – und Galvanikschlämme,sonstige Oxide und Hydroxide) und Rückgewinnung von Metallen wie Fe, Cu, Ni, Zn

- Vermeiden – Vermindern (Clean Technologies)
- Wiederaufarbeiten
- Verwerten – Rückgewinnen
- Vorbehandeln – Dekontaminieren
- Konditionieren – Immobilisieren
- Deponieren

Tab.: 57 ÖFZS - Rückgewinnungskonzept für Abfälle aus der Oberflächenbehandlung

Ziele des ÖFZS – Wiederaufbereitungskonzeptes

- Reduktion des Deponievolumens
- Rückgewinnung von Buntmetallen
- Reduktion der Toxizität
- Immobilisierung der Reststoffe

Seibersdorf

Konsequenzen des ÖFZS – Wiederaufbereitungskonzeptes

- Entlastung der Umwelt
- Entlastung der Deponie
- Volkswirtschaftlicher Nutzen
- Im Sinne der Abfall – und Umwelt – politischen Maßnahmen
- Prinzip der Umweltfürsorge

4.4.6 Besser verwertbare Galvanikschlämme

Sowohl zahlreiche innerbetriebliche als auch externe Maßnahmen stehen zur Verfügung, um die "Qualität" der Galvanikschlämme derart zu beeinflussen, daß eine Wiederaufarbeitung zum Zwecke der Rückgewinnung von Buntmetallen verbessert werden könnte.

In einer umfangreichen Studie der Fraunhofer-Gesellschaft wird aufgezeigt, daß es eine Vielzahl von innerbetrieblichen Möglichkeiten zur Erzeugung besser verwertbarer Galvanikschlämme gibt /8, 137-139/. Allerdings scheitert die Realisierung aus vielerlei Gründen (technische, finanzielle, personelle. räumliche, logistische Probleme) nach wie vor.

Hohe Metallkonzentrationen von möglichst wenigen Metallinhaltsstoffen wie z.B. in Form der wertstoffreichen Monoschlämme, die Vermeidung von besonders störenden Komponenten wie z.B. Cd und Cr sowie von Verunreinigungen, die Reduzierung des Wassergehaltes, die Verbesserung der Homogenität, eine ausreichende Anfallsmenge pro Charge, regelmäßige Anlieferung etc. sind eine wesentliche Voraussetzung zu einer technisch machbaren und ökonomisch sinvollen wie günstigeren Verwertung.

Unter dem Einsatz von entsprechenden innerbetrieblichen Technologien wie Spültechniken, Kreislaufführungen, Recyclingtechniken etc. sind dann höhere Recyclingquoten realisierbar, wenn -
eine nach Metallen getrennte Wertstoff-Führung in den Produktions linien (Spültechniken, Kreislaufführung, Recycling) und

- innerbetrieblich separierte Führung und Behandlung der Abfallströme insbesondere zu
- "Cd- und Cr-freien" (nach dem ZVSMM-Konzept /21/) bzw. zu
- Cd- und Cr-armen (nach dem ÖFZS-Konzept) Galvanik- und Neutralisationsschlämmen, besser noch zu
- sortenreinen Monometallschlämmen bzw. zu
- Schlämmen mit gewünschten Metallkombinationen (z.B. für NE-Verhüttung) unter Ausschluß von Störelementen und damit zu
- Schlämmen mit rückgewinnungsorientierten Anforderungskriterien führt. Anforderungen sind an die Inhaltsstoffe, Zusammensetzung, Wertstoffgehalt, Jahresmenge, Homogenität, Störelemente und Begleitstoffe u.a. von den Verwerterbetrieben zu definieren.

Diese müssen inner- wie außerbetrieblich nach für die Rückgewinnung zugeschnittenen und sinnvollen Kategorien klassifiziert und in der Folge getrennt gesammelt, zwischengelagert, transportiert und in geeigneten SA-Deponien (z.B. in Form von "Buntmetall-Zwischenlager") zur späteren externen Rückgewinnung von Wertstoffen getrennt abgelagert und/oder direkt für die Wiederaufarbeitung verfügbar gehalten werden.

Die derzeitige Deponiepraxis führte dazu, daß z. B. in Schönkir-

chen-Reyersdorf zwar in einer Monodeponie entsorgt wurde, allerdings spätestens beim Abladen der Schlämme diese völlig "ungeordnet" und "verteilt" bzw. "vermischt" eingelagert wurden, wodurch die Rückholbarkeit von potentiellen Wertstoffen zumindest erschwert bis unmöglich gemacht wird.

Eine nach Wertstoffen (Buntmetalle Zn, Cu, Ni) und nach weiteren rückgewinnungsorientierten Kriterien geordnete Deponieform bzw. ein "Abfall-Lager auf Zeit" gemäß den österr. Richtlinien für die Ablagerung von Abfällen /9/ würde einen wesentlichen Beitrag zu einer tendenziellen Annäherung an eine Kreislaufwirtschaft z.B. für die in der Oberflächenbehandlung eingesetzten Buntmetalle darstellen.

Da Cr-haltige Materialströme (Spülwässer, Halbkonzentrate, Konzentrate) im Betrieb gesondert erfaßt und behandelt bzw. entgiftet werden (innerbetriebliche Chromseparierung als Primärmaßnahme), sollte die daran anschließende Abwasserbehandlung nicht mehr wie üblich in einem Zusammenführen aller Wertstoff- und Abwasserströme bestehen, sondern konsequenterweise weiterhin getrennt durchgeführt werden.

Dabei sind pauschale Lösungen eher nicht zu erwarten (21, 137, 139/, da die oftmals sehr unterschiedlichen betrieblichen Gegebenheiten zu unterschiedlichen Lösungen führen müssen.

Denn der Aufwand für die Chromseparierung und - verwertung ist, wenn diese außerbetrieblich als Sekundärprozeß (externes Recycling) erfolgen soll oder muß, sowohl technologisch wie ökonomisch besonders groß und verteuert jeden Aufarbeitungsprozeß z.B. aus buntmetallhaltigen Galvanik-Schlämmen erheblich (um den Faktor 2 und mehr /21/).

Für ein direktes Einschleusen zur Wiederaufarbeitung und Verwertung in den NE-metallurgischen Primär- und Sekundärhütten sind hohe Gehalte an Cadmium und meist auch von Chrom äußerst hinderlich bzw. ein Ausschließungskriterium.

Überhaupt sollten Chrom-Verbindungen bei der Chromatierung von NE-Metallen ersetzt werden, wo dies möglich ist, ohne aber auf Produktqualität verzichten zu müssen. Dies gilt analog für Cadmium.

Ob eine innerbetriebliche Cr-Separierung und Cr-Rezyklierung (Primärmaßnahmen am Anfallsort) und/oder eine externe Wiederaufarbeitung (Sekundärmaßnahmen) bzw. Entsorgung die technologisch wie ökonomisch bessere Lösung ist, müßte noch in Zusammenarbeit mit den betroffenen Betrieben untersucht werden.

Ebenso wäre das Erstellen von Cr- und Cd-Bilanzen in der Galvanotechnik vorzusehen. - Dies sollte auf weitere Störelemente (Ca, Fe, S, P, F u.a.) und Begleitstoffe (Gips u.a.) ausgedehnt werden, um eine rückgewinnungsorientierte Wiederaufarbeitung "von besser verwertbaren" Schlämmen mit einer verbesserten Verwertung von Zink, Kupfer und Nickel zu erzielen.

4.4.7 Zusammensetzung von Galvanikschlämmen

4.4.7.1 Probennahme

Da keine entsprechenden standardisierten Vorschriften für die Probennahme vorlagen und nach theoretischen Überlegungen, die Deponie systematisch gemäß den Gesetzen der Statistik zur Feststellung der Wertstoffinhalte zu beproben, diese Vorgangsweise als nicht zielführend verworfen wurde, wurde bei der Probennahme der empirische Weg gewählt.

Zur Ermittlung der Schlamm-Mengen, Anfallsmengen/Zeit, Herkunft, Wertstoffinventar und -verteilung etc. wurde u.a. im Rahmen einer noch nicht veröffentlichten Diplomarbeit "Betriebswirtschaftliche Aspekte der Entsorgung von Galvanikschlämmen" /131/ das Datenmaterial des Deponiebetreibers gesichtet und dahingehend ("Erhebung und Klassifizierung von Galvanikschlämmen der Sonderabfalldeponie Schönkirchen-Reyersdorf") ausgewertet.

Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung von Galvanikschlammproben wurden im Rahmen der F&E-Arbeiten stichprobenartig Einzelproben direkt aus der Sonderabfall-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf genommen, aber auch unmittelbar von der Anlieferung von stichfesten Schlämmen noch vor der Abladung auf die Deponie /129, 130/.

Es wurden pro Charge immer Parallelproben (2 - 5 Einzelproben) mit 1,5 l bis ca. 5 l Volumen gezogen und eine Mischprobe hergestellt, von der wiederum Parallelproben für die Analytik angefertigt wurden.

4.4.7.2 Analytische Untersuchungen

Nach entsprechender standardgemäßer Probenvorbereitung (Trocknen, Homogenisieren, Mahlen, Aufschluß etc.) wurden bisher über 100 Einzelproben (Schlammproduzent, Entsorger, Deponie) sowohl direkt Feststoffanalysen mittels Röntgenfluoreszenz-Analytik (RFA) und Emissionsspektrometrie (FES) als auch Voll- und Spurenelement-Analysen (AAS,ICP) an der flüssigen Probe mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und induktiv gekoppelter Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP-OES,Plasma II,Perkin Elmer,1987) durchgeführt.

In einem Methodenvergleich (Ergebnisse s. Abb. 58) wurden unterschiedliche Aufschlußverfahren getestet, z.B. mit Königswasser nach DIN 38 414 und mit fünf weiteren Methoden ($HClO_4$, HCl, HF, Borax, S_2O_8). Für die routienmäßigen F&E-Untersuchungen wurde das Aufschlußverfahren mit 6 M HCl nach ÖFZS-Bedingungen als die Methode der Wahl eingesetzt, wobei eine Behr-Apparatur (Behrotest-Präzisions-Heizblocksystem für Schwermetallaufschlüsse nach DIN) unter Rückflußkühlung mit Absorptionsgefäß verwendet wurde.

Routinemäßig wurden 14 bis 21 Elemente, in Einzelfällen bis zu 26 Elemente mittels ICP-OES, PLASMA II im ÖFZS/LL untersucht /8/. Mit hoher Genauigkeit wurden die Gehalte folgender Elemente (s. auch Abb. 58) bestimmt:

Al	Cr	Mn	Pb	Ti
B	Cu	Mo	S	V
Ba	Fe	Na	Si	Zn
Ca	K	Ni	Sn	(Co, Pd, Ag)
Cd	Mg	P	Sr	

Die Nachweisgrenze für die meisten Elemente betrug = bzw. < 0,5 mg/l, z.B. für Cd 0,01 mg/l; für Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni und Zn 0,02 mg/l. Damit konnten bei der gewählten Aufschlußmethode und ICP-Analytik Metallgehalte um 0,1 Gew.-% ausreichend zuverlässig bestimmt werden.

Zusammen mit dem Datenmaterial von der Niederösterreichischen Umweltschutzanstalt, das dankenswerterweise für die wissenschaftlichen Arbeiten /129-131/ zur Verfügung gestellt wurde, werden damit etwa 90 Firmen (Anlieferer) aus ganz Österreich mit Schwerpunkt Ostregion und ein Schlammanfall in Summe von etwa 7 000 t bis 10 000 t efaßt. Diese Größenordnung entspricht in etwa der Galvanikschlammengen, wie sie seitens der gewerblichen Galvanikbetriebe (1989) ungefähr als Jahresanfall /18/ geschätzt werden.

Mit diesen Informationen und Unterlagen, repräsentativ für etwa 10 % der gesamten österr. Galvanikschlämme, ist es erstmals in Österreich möglich, Schlüsse und Interpretationen zu Abfallmengen, Wertstoff-Bilanzen, Aufarbeitungspotential, Entsorgungsstrategien, Randbedingungen und Kapazitäten für allfällige Wiederaufarbeitungs-Anlagen, Entsorgungskosten etc. mit Schwerpunkt Ostregion und dadurch auch nur mit gewissen Einschränkungen, durchzuführen.

Die Tabelle 59 zeigt übersichtlich die durchschnittliche Zusammensetzung von diesen gezogenen Proben, für diesen konkreten Fall gemittelt über 98 Einzelproben, wobei die Gehalte in Gew.-%, bezogen auf Trockensubstanz TS angegeben werden. Zur Verdeutlichung des "Erzcharakters" sind ein paar Maximumwerte für die Elemente Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Zinn und Zink angeführt. Ebenso wird der mittlere Wassergehalt mit etwa 64 Gew.-% bzw. die mittlere Trockensubstanz mit ca. 36 Gew.% angeführt.

Als sehr wesentlich ist festzustellen, daß in den bisher analysierten Proben praktisch kein Cadmium bzw. nur im Spurenbereich an der Nachweisgrenze gefunden wurde. Das zeigt auch das Histogramm im Kapitel 4.4.8, wo die Häufigkeit des Auftretens von Cd in den analysierten Schlämmen in Gewichtsanteilen und % angegeben ist.

Tab.: 58 Methodenvergleich - Aufschlußverfahren für Galvanik- und Metallschlämme - Analyseergebnisse (Gew.-% TS) /129, 130/

METHODENVERGLEICH BEI GALVANIKSCHLAMMAUFSCHLUESSEN

Element	HClO4	KW	HCl	HF	Borax	S2O8
Al	0.79%	0.76%	0.76%	-	-	-
B	0.160%	0.166%	0.162%	-	-	-
Ba	0.071%	0.070%	*0.031%	-	-	-
Ca	15.5%	15.5%	15.8%	*8.0%	15.5%	*7.6%
Cd	0.004%	0.004%	0.004%	*0.002%	-	-
Cr	4.2%	4.4%	4.4%	4.5%	4.2%	3.9%
Cu	1.80%	1.82%	1.82%	1.80%	*1.48%	*1.65%
Fe	*5.2%	7.1%	*5.8%	7.2%	6.6%	6.9%
K	0.082%	0.093%	0.095%	*0.125%	-	-
Mg	0.77%	0.79%	0.81%	0.76%	-	-
Mn	0.025%	0.025%	0.023%	-	-	-
Mo	*0.002%	0.004%	0.004%	0.004%	-	-
Na	0.98%	1.03%	1.10%	-	-	-
Ni	5.3%	5.3%	5.4%	5.2%	*3.2%	*4.8%
P	3.2%	3.5%	3.3%	3.2%	3.4%	3.2%
Pb	0.54%	0.55%	0.56%	*0.45%	-	-
S	*1.7%	3.1%	3.0%	-	-	-
Si	*<0.01%	*<0.01%	*<0.01%	*<0.01%	?0.66%	0.01-0.92%
Sn	*0.058%	0.71%	0.72%	0.77%	*0.41%	*0.36%
Sr	0.016%	0.018%	0.020%	-	-	-
Ti	?0.001%	?0.006%	?0.006%	?0.027%	?0.018%	-
V	0.001%	0.001%	0.001%	0.001%	-	-
Zn	8.2%	8.4%	8.3%	8.2%	*7.0%	*7.5%

Tab.: 59 Zusammensetzung von Neutralisations- und Galvanikschlämmen (gemittelt über 98 Einzelproben, Gew.-% TS) /8/

ELEMENT	SYMBOL	GEHALT IN GEW.-% MITTELWERT	MAXIMUM
ALUMINIUM	**Al**	**1,9**	**39,5**
Bor	B	0,09	
Barium	Ba	0,1	
CALCIUM	**Ca**	**10,5**	**46**
Cadmium	Cd	0,006	
CHROM	**Cr**	**3,2**	**22,3**
KUPFER	**Cu**	**3,5**	**50,5**
EISEN	**Fe**	**7,3**	**28,5**
Kalium	K	0,16	
Magnesium	Mg	0,82	
Mangan	Mn	0,11	
Natrium	Na	1,4	
NICKEL	**Ni**	**3,4**	**51,7**
Phosphor	P	2,9	
Blei	Pb	0,29	
Schwefel	S	2,5	
Antimon	Sb	0,14	
ZINN	**Sn**	**0,64**	**19,1**
Strontium	Sr	0,021	
Vanadium	V	0,001	
ZINK	**Zn**	**10,5**	**42**
MITTLERER WASSERGEHALT (% H_2O)		**63,6**	**80,6**
MITTLERE TROCKENSUBSTANZ (% TS)		**36,4**	**MAX. 82,7** **MIN. 19,4**

Seibersdorf

Tab.: 60 Zusammensetzung der Schlämme von der Sonderabfall-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf (abgeschätzt, gemittelt, %-Angabe bezogen auf Metallgehalte /140/) /8/

Metall		Metall	
Eisen	35 - 40 %	Aluminium	5 %
Zink	25 - 30 %	Kupfer	2 - 3 %
Chrom	15 - 20 %	Zinn	1 - 2 %
Nickel	5 %		

Sehr häufig treten die Buntmetalle Cr, Cu, Ni und Zn neben Fe in größeren Mengen auf (bis zu je 10 Gew.-%, in Einzelfällen bis > 50 Gew.%). Die Buntmetalle Cu, Ni und Zn können daher als Wertmetalle und potentielle Sekundährrohstoffe angesehen werden.

In der Tabelle 60 sind die vom Deponiebetreiber angenommenen, durchschnittlichen Zusammensetzungen der Schlämme (%-Angabe, bezogen auf die Metallgehalte /135,140/) angegeben. Cr, obgleich häufig und auch reichlich vorkommend, wäre zwar als Buntmetall neben Ni vom Metallwert her sehr interessant, stellt aber nach wie vor ein Problem für die Aufarbeitung bzw. selektive Trennung dar und wird daher ebenso wie Cd verfahrensabhängig z.T. sogar von einer Wiederaufarbeitung (s. ZVSMM-Konzept /21/) ausgeschlossen.

Neben diesen Wertmetallen bzw. Wertstoffen enthalten die voluminösen, thixotropen Metall- und Galvanikschlämme (meist Hydroxide, Oxide, Oxidhydrate, aber auch Hydroxocarbonate und Organosulfide u.a) wie deutlich zu erkennen ist, viel Wasser (bis zu > 80 %) und Inert-(Ca bis 50 Gew.-%) sowie Begleitstoffe und Störelemente (Ca, Fe, Cr).

Dies zeigen auch die Erfahrungswerte des Deponiebetreibers, die aussagen, daß bei direkter Anlieferung die Galvanikschlämme weitaus metallhaltiger (Cr, Cu, Ni, Zn etc.) sind als die, welche vom Sonderabfallsammler und/oder -entsorger geliefert werden, die in erhöhtem Maß Calcium, aber auch Natrium enthalten /140/. Ebenso verhält es sich bei den Anlieferungen produktionsspezifischer Schlämme, z.B. von Zinkbeizen (reich an Eisen und Zink) und reich an Aluminium von der Eloxierung.

Dies macht deutlich, wie wichtig unter dem Gesichtspunkt eines möglichen Wiederaufarbeitens das Vor-Separieren nach Wertstoffen z.B. bereits vom Verursacher her, und weiter getrennt über den Sammler und Entsorger bis hin zur Deponie wäre. Natürlich wird die Logistik für ein vorsepariertes und getrennt geführtes Sammeln entsprechend umfangreich und muß dementsprechend gewichtet werden.

4.4.8 Wertstoffbilanz - Metallverteilung

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann bei einem mittleren Trockenrückstand von etwa 30 bis 40 Gew.-% der Metallgehalt mit ca. 50 bis 150 kg/t Schlamm abgeschätzt werden /8/. Allerdings beeinflussen sehr viele Parameter den Metallgehalt (Region, Verfahren, innerbetriebliche Produktionslinien, Jahresanfallsmengen etc.), sodaß verallgemeinernde Aussagen und Abschätzungen aufgrund des derzeit vorliegenden Datenmaterials nicht zulässig sind.

Im Rahmen einer westdeutschen Studie eines der größten integrierten Entsorgungsunternehmens (ZVSMM) in der BRD, Thema "Umlenkung von Sonderabfällen aus der chemisch-physikalischen Behandlung in die Verwertung am Beispiel buntmetallhaltiger Abfallstoffe" /21/ wird der Metallgehalt in Neutralisations- und Galvanikschlämmen (Jahresanfallsmenge etwa 200 000 bis 300 000 t in der BRD noch vor der Vereinigung) auf 20 000 bis 30 000 t abgeschätzt. Von den eigenen untersuchten Schlämmen wird ein Metallgehalt im Mittel von etwa 67 kg gewinnbares Metall pro Tonne Schlamm und Metallwerte je Tonne Schlamm von etwa 130 DM genannt. Eine allfällige Vergütung für zurückgewonnenes Netall wird zu 50 % des Metallwertes, mit etwa 65 DM (1986) gerechnet.

Bei der Erhebung und Klassifizierung von Galvanikschlämmen der SA-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf wurden im Rahmen einer Diplomarbeit ("Betriebswirtschaftliche Aspekte der Entsorgung von Galvanikschlämmen" /131/) u.a. Histogramme mit der Gewichtsanteilverteilung (an der Trockensubstanz (TS) Galvanikschlamm) ausgesuchter Elemente (Calcium, Aluminium, Eisen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel und Zink) erarbeitet, z. B. zu < 0,1 , zwischen > 0,1 und < 0,5, zwischen > 0,5 und < 1,0 usw., wie dies in der Tab. 61, /131/ für die Häufigkeit von Chrom z.B. dargestellt wird.

Sowohl im Histogramm (s. Abb. 62, /131/) wie in der Tab. 61 kann man deutlich entnehmen, daß Chrom praktisch überall vorkommt. Allerdings kommt Chrom zu etwa 40 % Häufigkeit in den Kategorien < 0,5% vor, sodaß bei diesen Chromanteilen möglicherweise die Störeinflusse von Chrom bei den jeweiligen Trenn- und Reinigungsoperationen beherrschbar sind.

Dagegen kommt Cadmium praktisch nur im Spurenbereich (< 0,1 % der TS) mit großer Häufigkeit vor. Bei Calcium ist schön zu erkennen, daß hohe Gehalte mit goßer Häufigkeit gekoppelt sind, Eisen und Zink relativ häufig mit einer ähnlichen Charakteristik auftreten sowie Kupfer und Nickel eher mit geringeren Anteilen bei den höheren Gehalten aufscheinen. Aluminium kommt häufig im Spurenbereich und selten mit höheren Konzentrationen vor. Dies ist in Form der Histogramme in den Abb. 63 bis 68 /131/ dargestellt.

Für die Aufarbeitungs-, Trennungs- und Rückgewinnungsprozesse haben derartige Informationen als Anforderungs- bzw. Qualitätskriterien für gewisse "rückgewinnungsorientierte Schlammqualitäten" z.B. für "Cd-, Cr-frei" < 0,1 Gew.% TS oder Fe-arm < 5 Gew.%, Fe-reich > 5 Gew.% großes Gewicht und sind für die

Wahl wie die Optimierung der experimentellen Randbedingungen unbedingt notwendig.

Mit Hilfe dieser "Schlammqualitäten" können Anforderungsprofile geschaffen und dementsprechende Klassifizierungen der Schlämme in z.B. nicht verwertbar/verwertbar etc. eingeführt werden. Darauf baut dann in weiterer Folge der gesamte modulare Prozeßablauf mit den jeweils einzustellenden Randbedingungen für die einzelnen Verfahrensstufen und -module (Laugung, Fest/Flüssig-Trennung, Flüssig/Flüssig-Extraktion, Elektrolyse, Reinigungsverfahren) auf.

Bei entsprechender Optimierung der einzelnen Verfahrensstufen, die mittels Computersimulation optimiert werden sollten, können dadurch insgesamt Selektivitäten und Ausbeuten verbessert sowie Aufarbeitungskosten reduziert werden.

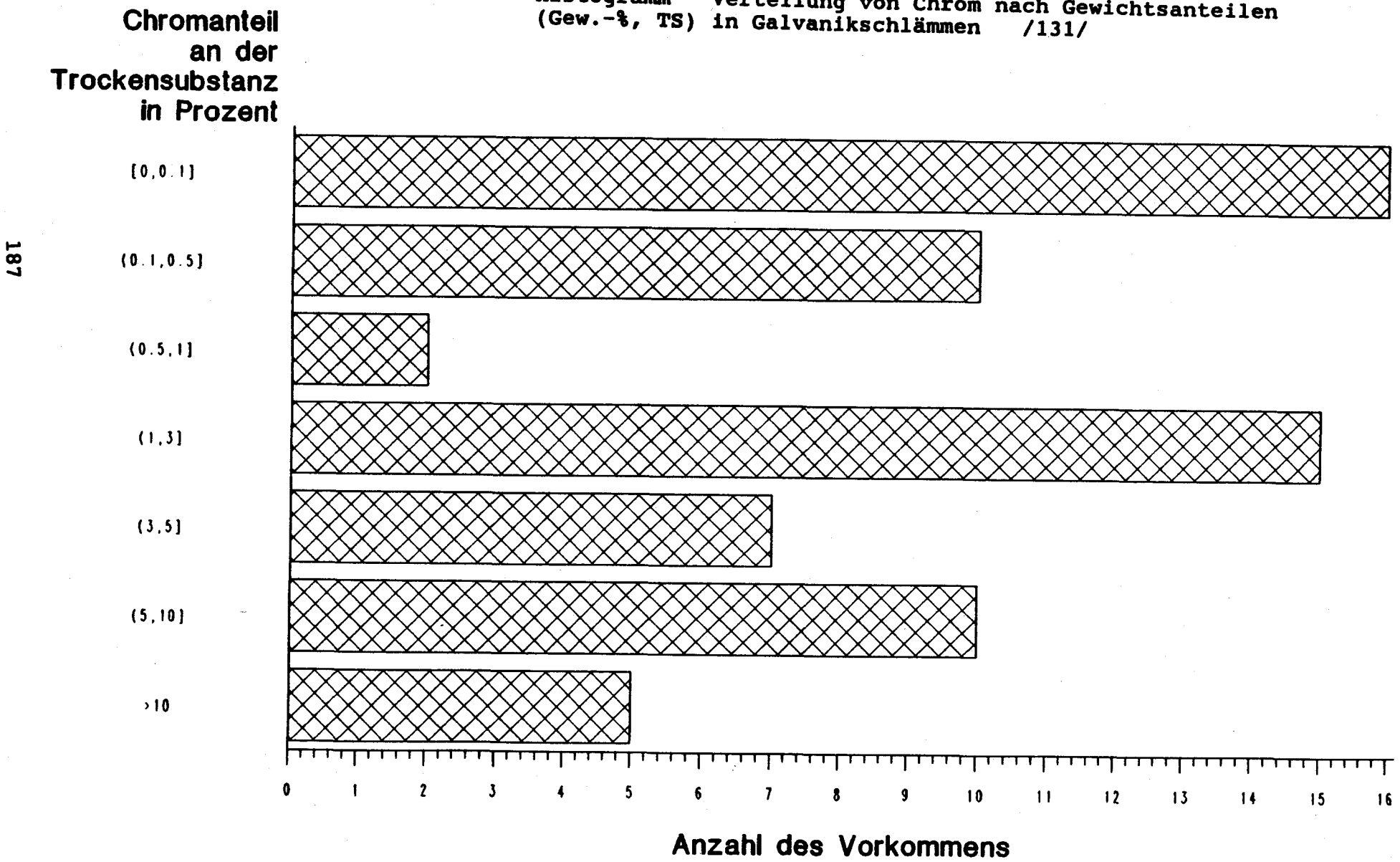
Tab.: 61 Verteilung von Chrom in Galvanikschlämmen nach Gewichtsanteilen (Gew.-%, bezogen auf Trockensubstanz) - Häufigkeit des Auftretens /131/

Gewichtsanteil vonChroma.d.Ts.	*Häufigkeit desAuftretens*
<= 0.1%	24.62%
> 0.1%*und* <= 0.5%	15.38%
> 0.5%*und* <= 1.0%	3.08%
> 1.0%*und* <= 3.0%	23.08%
> 3.0%*und* <= 5.0%	10.77%
> 5.0%*und* <= 10.0%	15.38%
> 10%	7.69%
	100.00%

Häufigkeitstabelle der *Chrom*-Gewichtsanteile

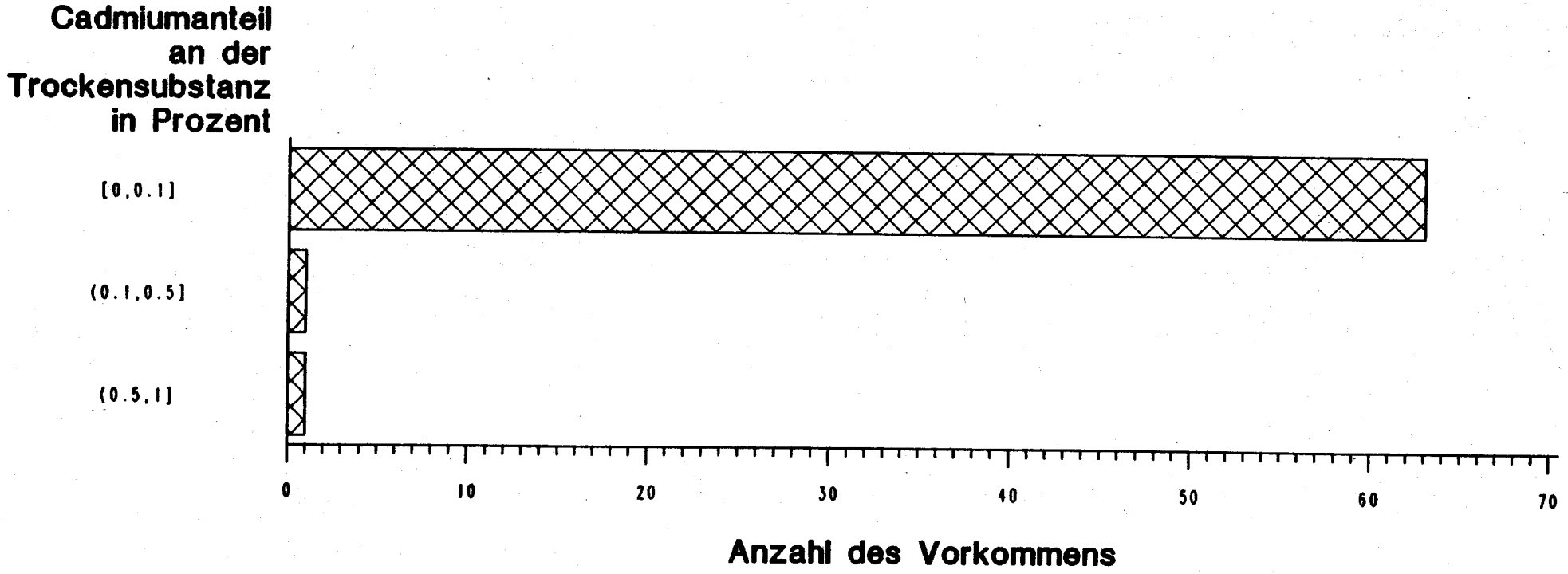
Haeufigkeitstabelle der Chromanteile
am Galvanikschlamm (Trockensubstanz)

Tab.: 62 Histogramm - Verteilung von Chrom nach Gewichtsanteilen (Gew.-%, TS) in Galvanikschlämmen /131/



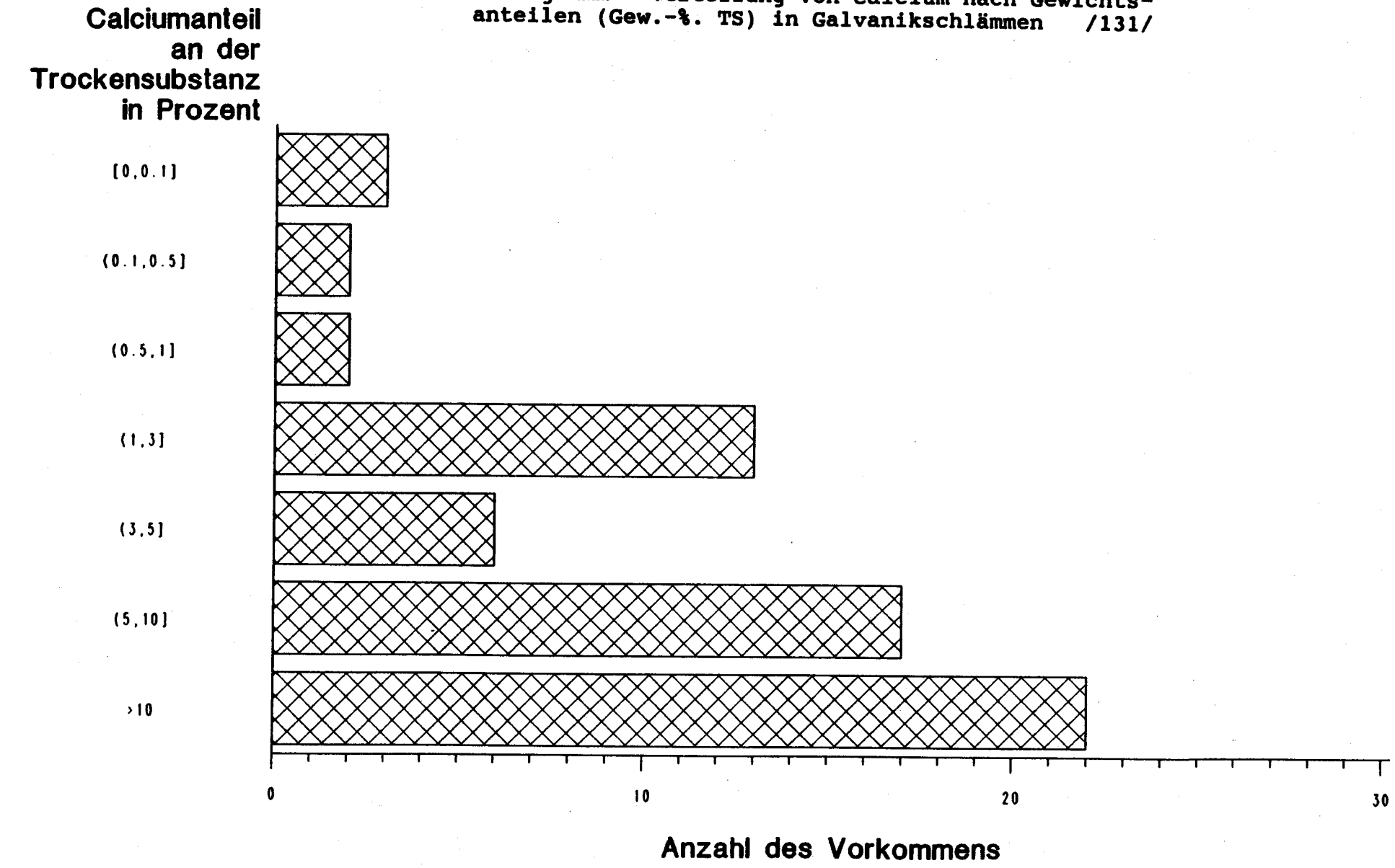
Haeufigkeitstabelle der Cadmiumanteile
am Galvanikschlamm (Trockensubstanz)

Tab.: 63 Histogramm - Verteilung von Cadmium nach Gewichtsanteilen (Gew.-%, TS) in Galvanikschlämmen /131/



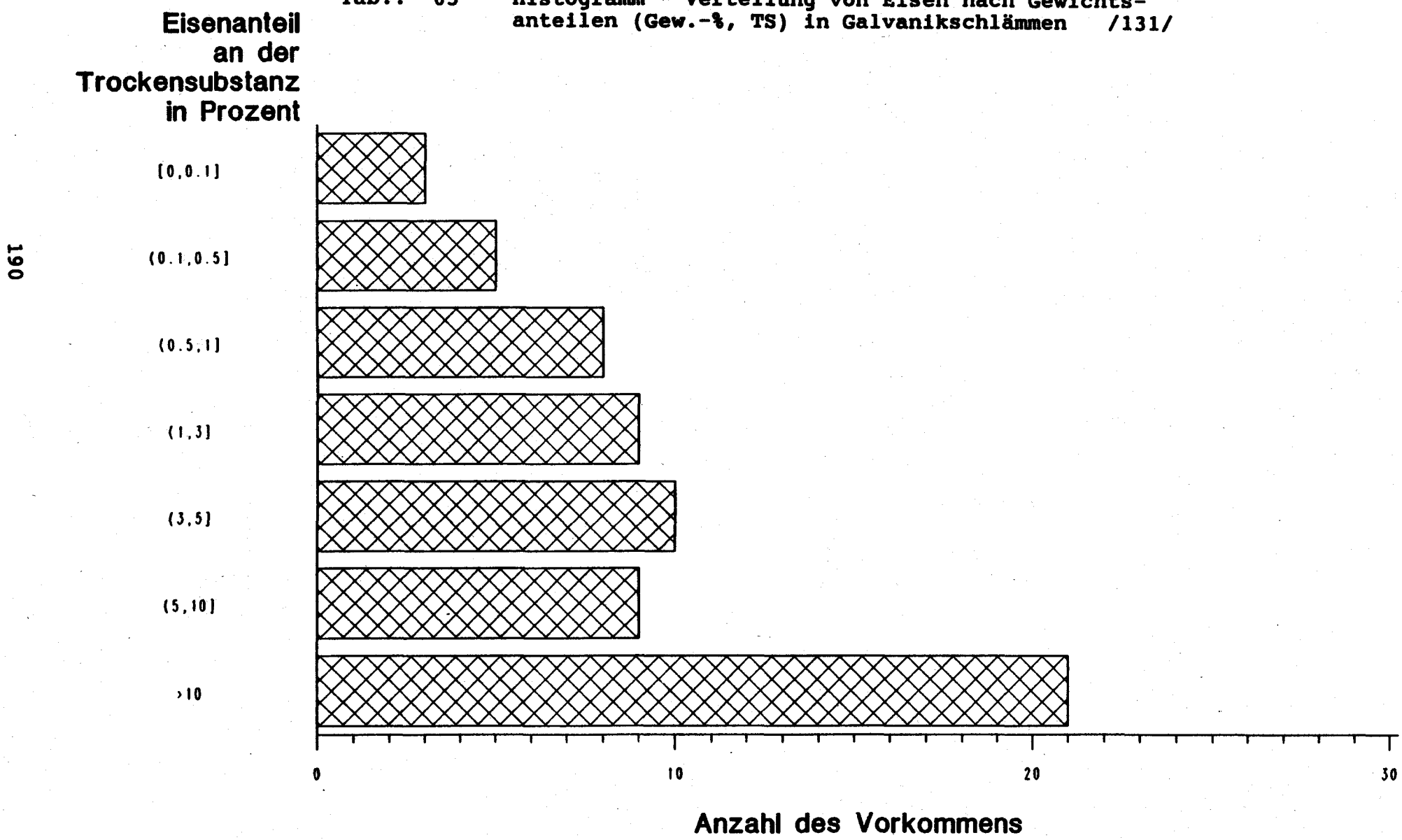
Haeufigkeitstabelle der Calciumanteile
am Galvanikschlamm (Trockensubstanz)

Tab.: 64 Histogramm - Verteilung von Calcium nach Gewichtsanteilen (Gew.-%. TS) in Galvanikschlämmen /131/



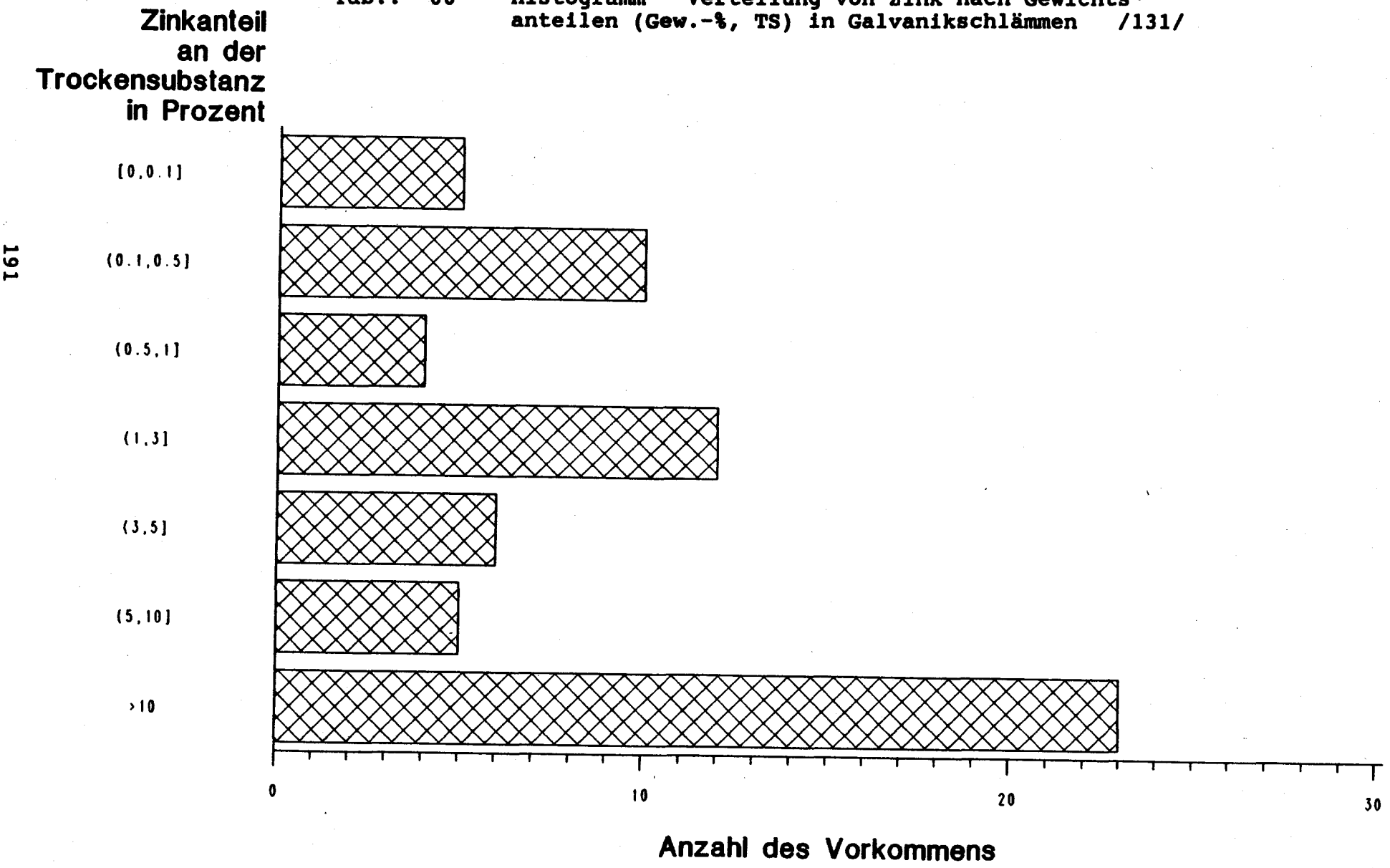
Haeufigkeitstabelle der Eisenanteile
am Galvanikschlamm (Trockensubstanz)

Tab.: 65 Histogramm - Verteilung von Eisen nach Gewichtsanteilen (Gew.-%, TS) in Galvanikschlämmen /131/



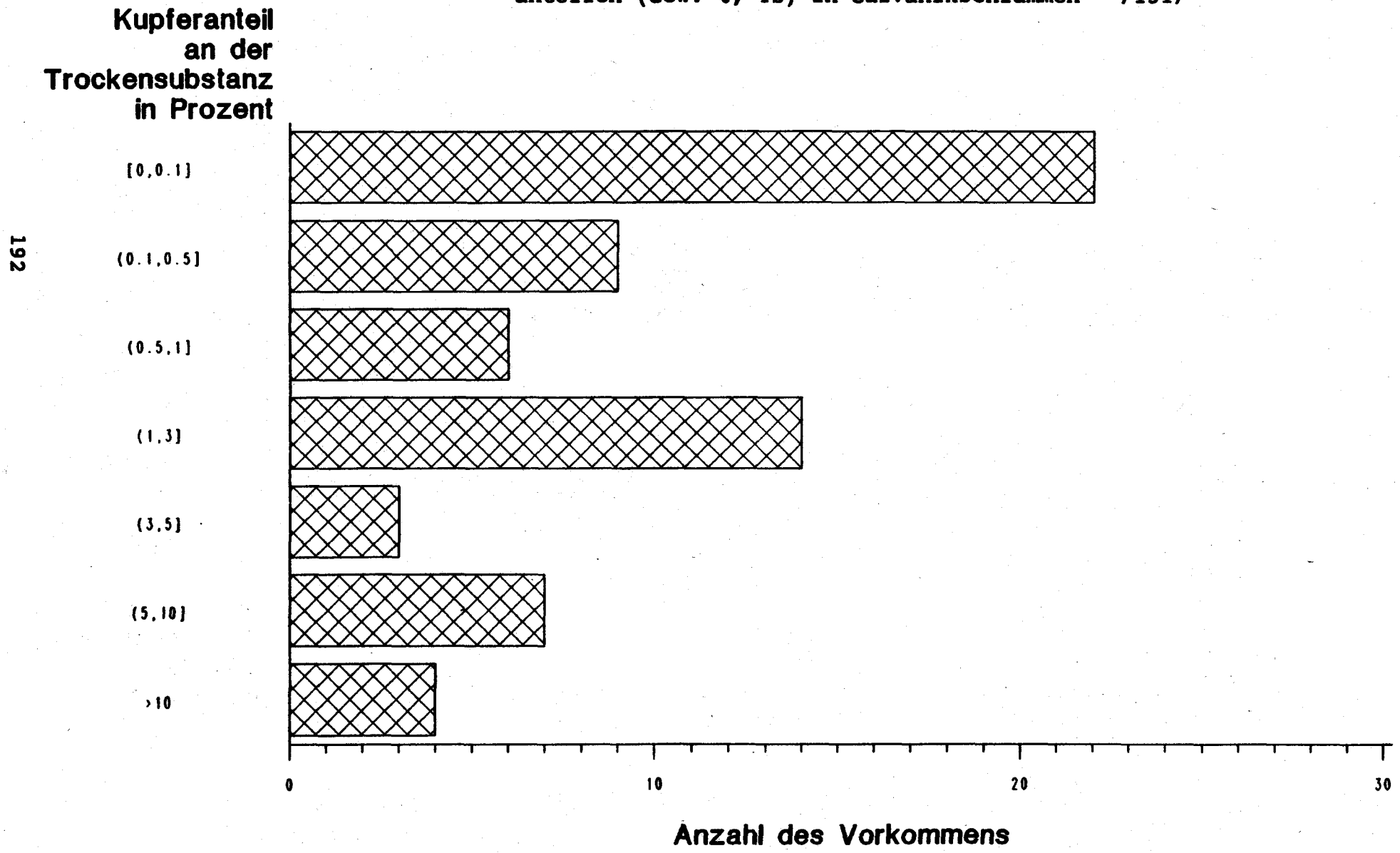
Haeufigkeitstabelle der Zinkanteile
am Galvanikschlamm (Trockensubstanz)

Tab.: 66 Histogramm - Verteilung von Zink nach Gewichtsanteilen (Gew.-%, TS) in Galvanikschlämmen /131/



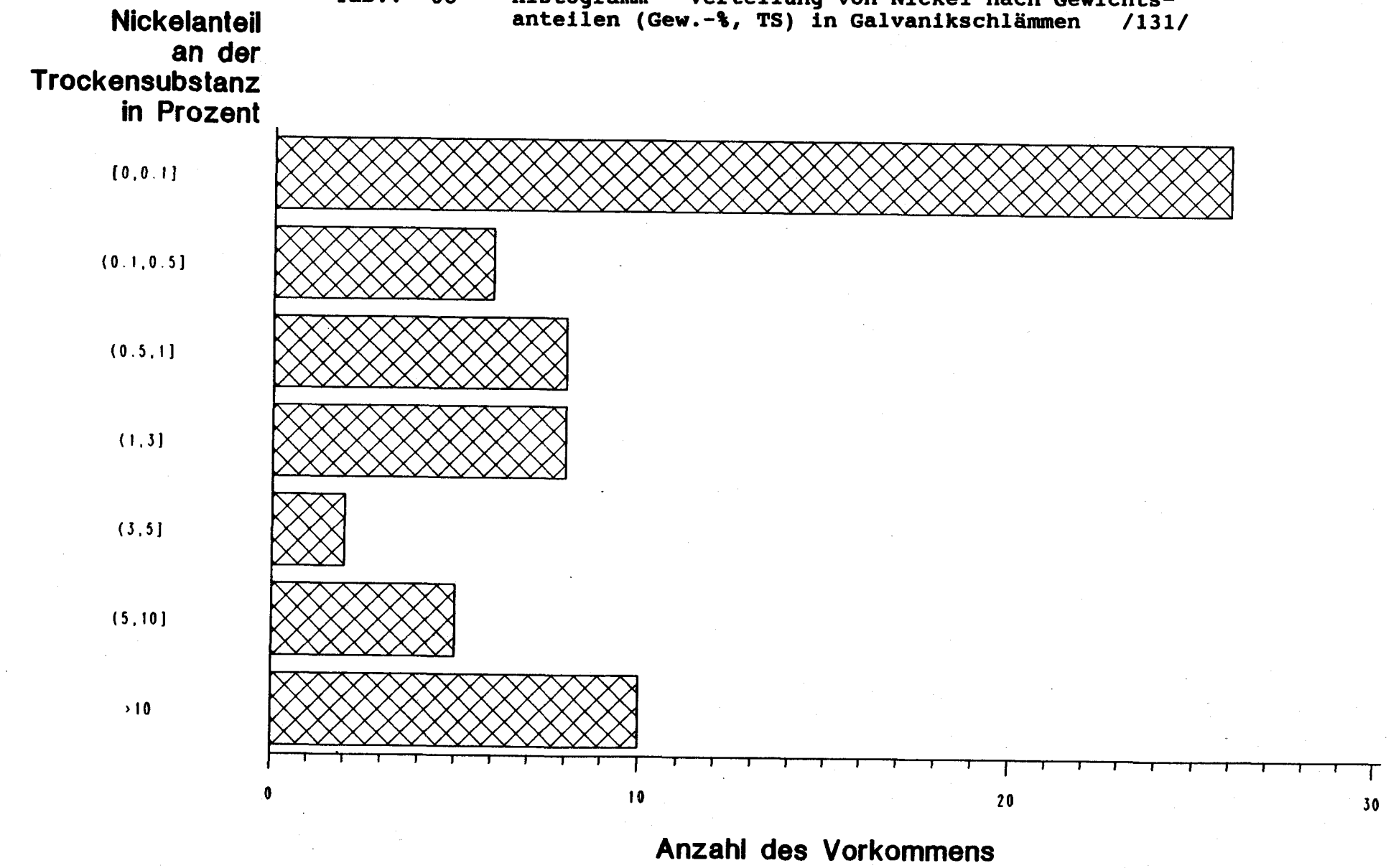
Haeufigkeitstabelle der Kupferanteile
am Galvanikschlamm (Trockensubstanz)

Tab. 67 Histogramm - Verteilung von Kupfer nach Gewichtsanteilen (Gew.-%, TS) in Galvanikschlämmen /131/



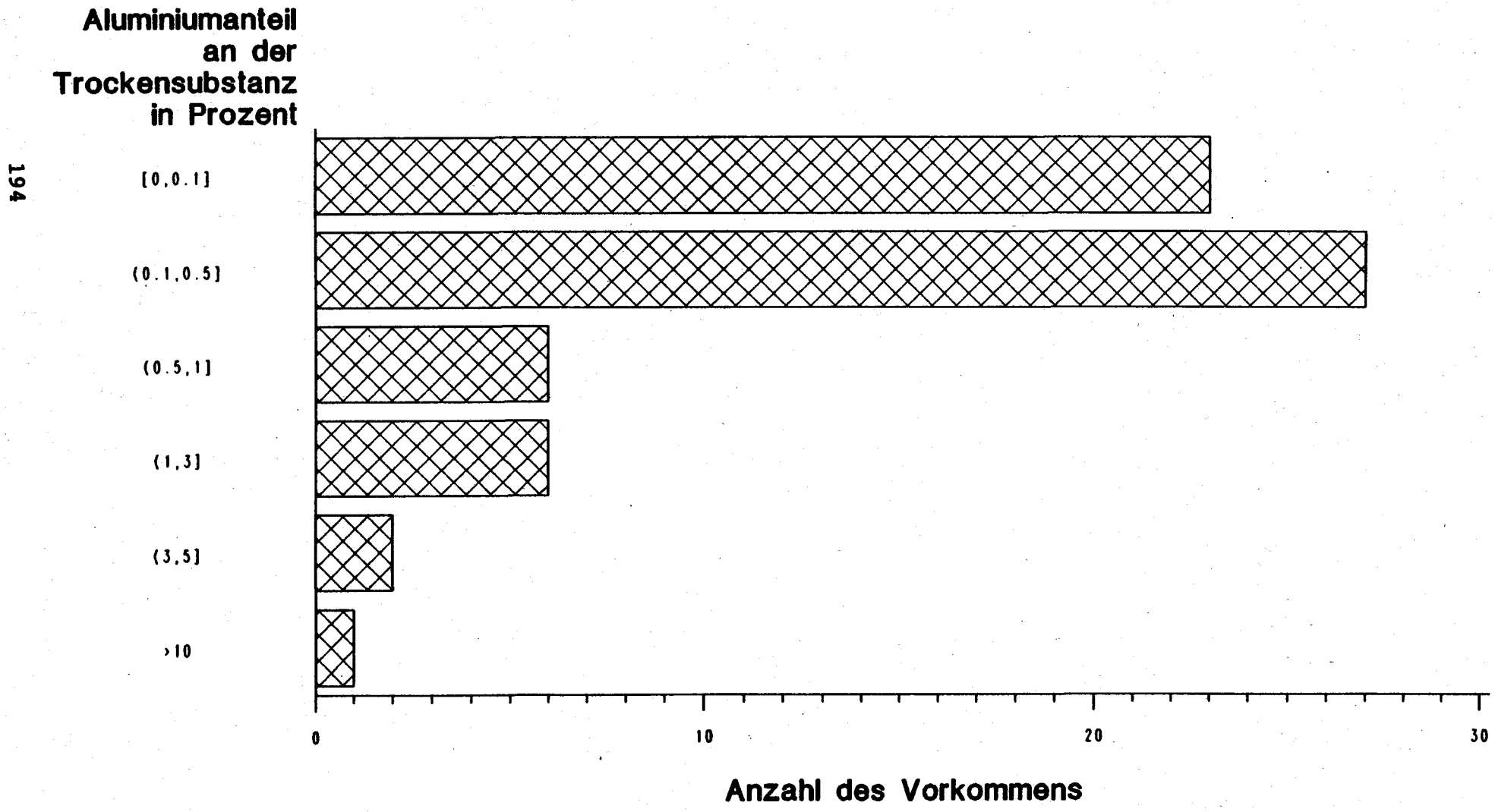
Haeufigkeitstabelle der Nickelanteile
am Galvanikschlamm (Trockensubstanz)

Tab.: 68 Histogramm - Verteilung von Nickel nach Gewichtsanteilen (Gew.-%, TS) in Galvanikschlämmen /131/



Haeufigkeitstabelle der Aluminiumanteile
am Galvanikschlamm (Trockensubstanz)

Tab.: 69 Histogramm - Verteilung von Aluminium nach Gewichtsanteilen (Gew.-%, TS) in Galvanikschlämmen /131/



4.4.9 Mengenbilanz - Datenbilanz - Schlüssel-Nr.

Alle Untersuchungen bezogen sich auf die SA-Deponie in Schönkirchen-Reyersdorf, die seit 1976 besteht (Deponierung war bis 1990 möglich) und praktisch eine reine Monodeponie für Galvanikschlämme darstellte.

In der Abb. 54 /131/ wird die steigende Anlieferungsmenge zwischen 1984 bis 1988/89 als Auswirkung des SA-Gesetzes (11.1984) dargestellt. Seit 1984 hatte sich die Anfallsmenge z.T. bis um das 10-fache vergrößert, wobei insgesamt bis Ende 1989 etwa 8 100 t Schlämme angeliefert wurden /8, 131, 135/.

In der Tab. 70 und 71 /131/ sind die Jahresmengen zwischen 1984 und 1989 für Galvanikschlämme einmal nach den Schlüssel-Nr-Gruppen 316 (Mineralische Schlämme), 511 (Galvanikschlämme) und 513 (sonstige Oxide und Hydroxide) sowie nach den 5-stelligen Schlüssel-Nr. dargestellt.

Besonders auffallend dabei sind die relativ großen Mengen an cyanid- und Cr-VI-haltigen Galvanikschlämmen, die gemäß dem ÖNORM S 2100 Schlüssel-Nummernsystem von den Verursachern zwar als solche deklariert wurden, aber über die tatsächliche Qualität keinen wirklichen Schluß zulassen.

Das exakte Wissen über die Schlammzusammensetzung und die Zuordnung zu Mengen wäre für die Planung einer Wiederaufarbeitungsanlage sowie ihrer Verfahrensschritte in Abhängigkeit der Wertstoffe allerdings unbedingt notwendig.

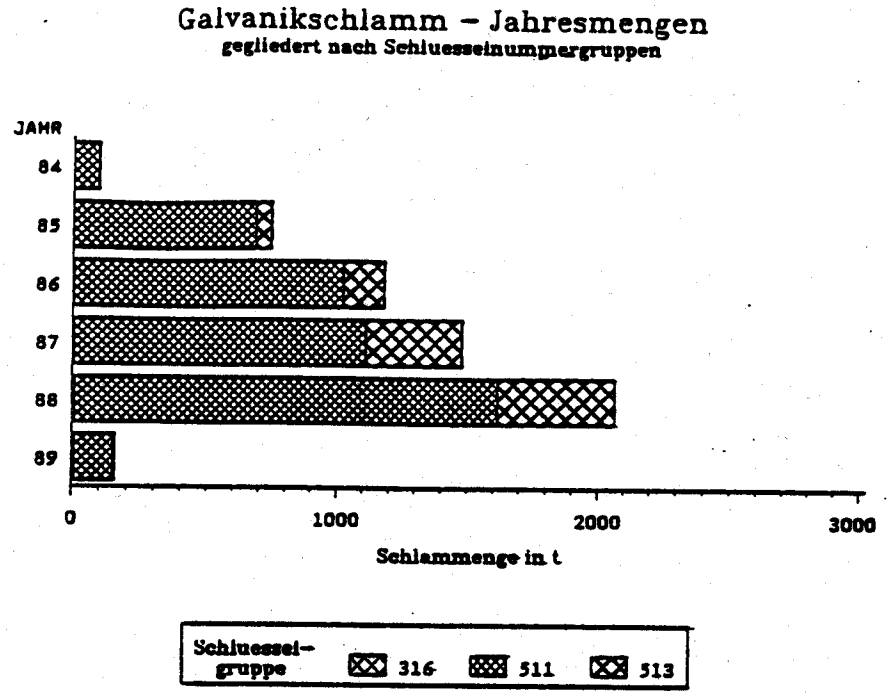
Allerdings kann wegen der Klassifizierung nach der tatsächlichen oder vermeintlichen Hauptkomponente über die Nebenkomponenten praktisch nichts ausgesagt werden. Das ist schon problematisch genug für die Galvanikschlämme, aber noch schlimmer im Fall von Cyanid, Chrom-(VI) und Cadmium, da hier nicht einmal mehr etwas über die Hauptkomponente, die u.U. ein Buntmetall z.B. in Form eines Monoschlamms sein könnte, gesagt werden kann /131/.

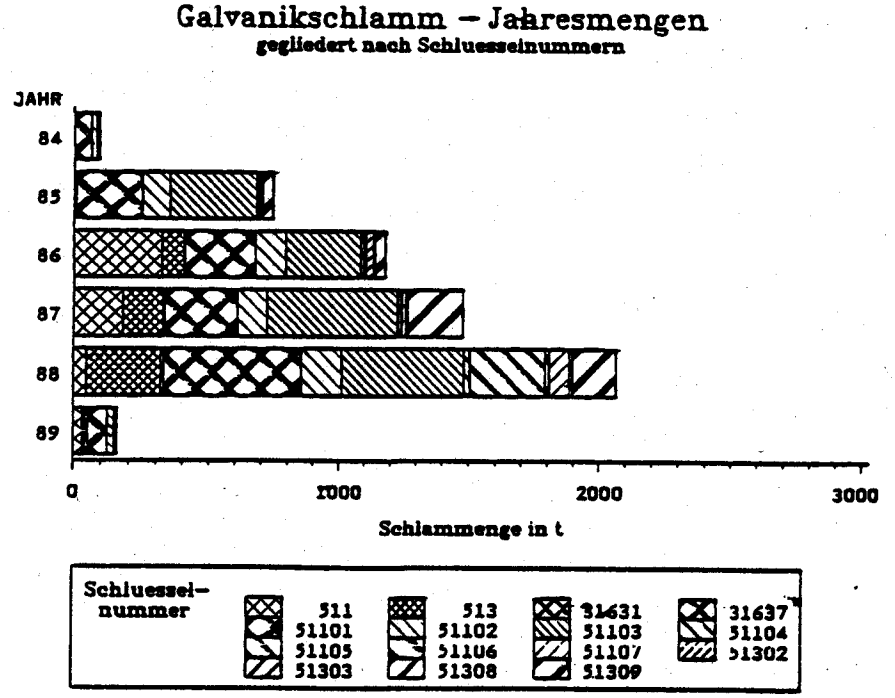
Im Rahmen der eingangs zitierten Diplomarbeit /131/ wurde weiters mittels der Clusteranalyse versucht, Strukturen z.B. in einer Menge von Ojekten zu erkennen. "Die Klassenzugehörigkeiten der Objekte sollen dabei natürlich wesentlich durch den Grad der Ähnlichkeiten der Objekte festgelegt werden: Objekte, die zu einer Klasse (z.B. Schlüssel-Nr.) gehören, sollen sich ähnlich sein (Homogenität innerhalb der Klassen) und die verschiedenen Klassen sollen möglichst unterschiedliche Objekte enthalten (Heterogenität zwischen den Klassen)."

Überprüft man nun das Auftreten der Variablen Schlüsselnummer in den einzelnen Klassen, so erkennt man, daß es unter den Schlüssel-Nr. mit mehr als einer Schlammanalyse keine einzige gibt, die immer derselben Qualitätsklasse zugeordnet ist. Einen krassen Fall stellt die Schlüssel-Nr. 51101 (Cyanidhaltiger Galvanikschlamm) dar, obwohl gute Voraussetzungen seitens des Datenbestandes vorliegen. Diese spezielle Schlüssel-Nr. tritt in 7 der 9 Klassen auf. Dies wird mit sogenannten Sicherheitsdeklarationen interpretiert, die natürlich ein völlig verzerrtes Bild wiederspiegeln.

Tab.: 70 Jahresmengen von verschiedenen Schlämmen - gegliedert nach ÖNORM- SA-Schlüsselnummergruppen 316, 511 und 513 /131/

Tab.: 71 Jahresmengen von verschiedenen Schlämmen (s. Tab. 70) - gegliedert nach ÖNORM-SA-Schlüsselnummern /131/





Es wird dadurch bestätigt, daß aufgrund der Definition der Schlüssel-Nr. (Hauptkomponente bzw. Cr-, Cd- und Cyanid-haltig als Kriterium) ein sehr geringer Hinweis auf die tatsächliche Schlammqualität geliefert wird. Daher sind die Schlüssel-Nummer-Angaben aus der Sicht der chem. Wiederaufarbeitung etc. unbefriedigend, wie dies in der Praxis wiederholt schon festgestellt wurde.

Zum Zwecke der Feststellung der jeweils wichtigsten Lieferanten wurden alle Lieferanten mit einer Jahresmenge > 20 Tonnen bestimmt und für die Jahre 1987 und 1988 nach abnehmender Menge sortiert. Das Ergebnis dieser Auswahl war, daß von insgesamt 88 Lieferanten im Jahr 1987 30% der Lieferanten für 92 % der Schlamm-Mengen und im Jahre 1988 31 % der Lieferanten für 93 % der angelieferten Mengen zuständig waren. Die Vereinigungsmenge beider Lieferantenmengen (1987 + 1988) ergab 35 % aller Lieferanten, die für jeweils über 90 % der Mengen als Verursacher auftraten.

Dieses Ergebnis bietet für die Praxis nun eine gute Gelegenheit, mit einer relativ kleinen Gruppe von Verursachern, die für den allergrößten Teil der Schlamm-Mengen verantwortlcih sind, in Kontakt zu treten, um z.B. detailliertere Daten zu erhalten, geplante Maßnahmen zu besprechen etc.

Die bisherigen Ergebnisse dieser Arbeit weisen weiters darauf hin, wie wichtig Maßnahmen wären, um dem Gedanken der Verwertung in dem bestehenden Schlüssel-Nummern-System Rechnung zu tragen, auch natürlich, wenn es darum gehen muß, Kalkulationen und Schätzungen über Größenordnungen und Auslegungen von Anlagen, Kapazitäten, Durchsätzen, Installierungen von Produktionslinien etc. aufgrund der Angaben von Mengen, ermittelt über dieses Schlüssel-Nr.-System, durchzuführen. Das bisher vorliegende bzw. zugängige Datenmaterial ist lückenhaft und zugleich verzerrend.

Bei allen weiteren Aussagen aufgrund der über die SA-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf ermittelten Daten, Mengen, Schlammzusammensetzung etc. muß berücksichtigt werden, daß die jährliche Schlammenge mit etwa 2 000 t Anlieferung nach Meinung der Branchenkenner in etwa 1/10 (geschätzt) der gesamtösterreichischen Galvanikschlamm-Mengen entsprechen soll.

4.4.10 Buntmetallpreise - "Erlöse"

Waren vor Jahren die schwankenden, oftmals niedrigen Buntmetallpreise der Grund, daß sich Verfahrensentwicklungen "wirtschaftlich" nicht umsetzen ließen, da die "Erlöse" entweder zu gering oder überhaupt nicht mehr gegeben waren, dann hat sich die Situation in den letzten Jahren wesentlich geändert.

Zwar treten nach wie vor erhebliche Schwankungen beim Buntmetallpreis im Laufe eines Jahres bzw. einer Periode von 10 Jahren auf (s. Abb.72 bis Abb. 74 über den Kupfer-, Nickel- und Zink-Preis), allerdings ist der Einfluß auf die Frage möglicher "Erlöse" und damit der Wirtschaftlichkeit von Verfahren nicht mehr derart gravierend wie noch vor kurzer Zeit, ganz im Gegenteil, derzeit

spielen die Buntmetallpreise nur noch eine untergeordnete Rolle.

Denn der kostenbestimmende Faktor wird immer mehr der Entsorgungspreis, der z.B. für die Deponierung von 1 t Galvanikschlamm zu bezahlen ist oder für die Entsorgung von 1 l oder 1 kg Konzentrat.

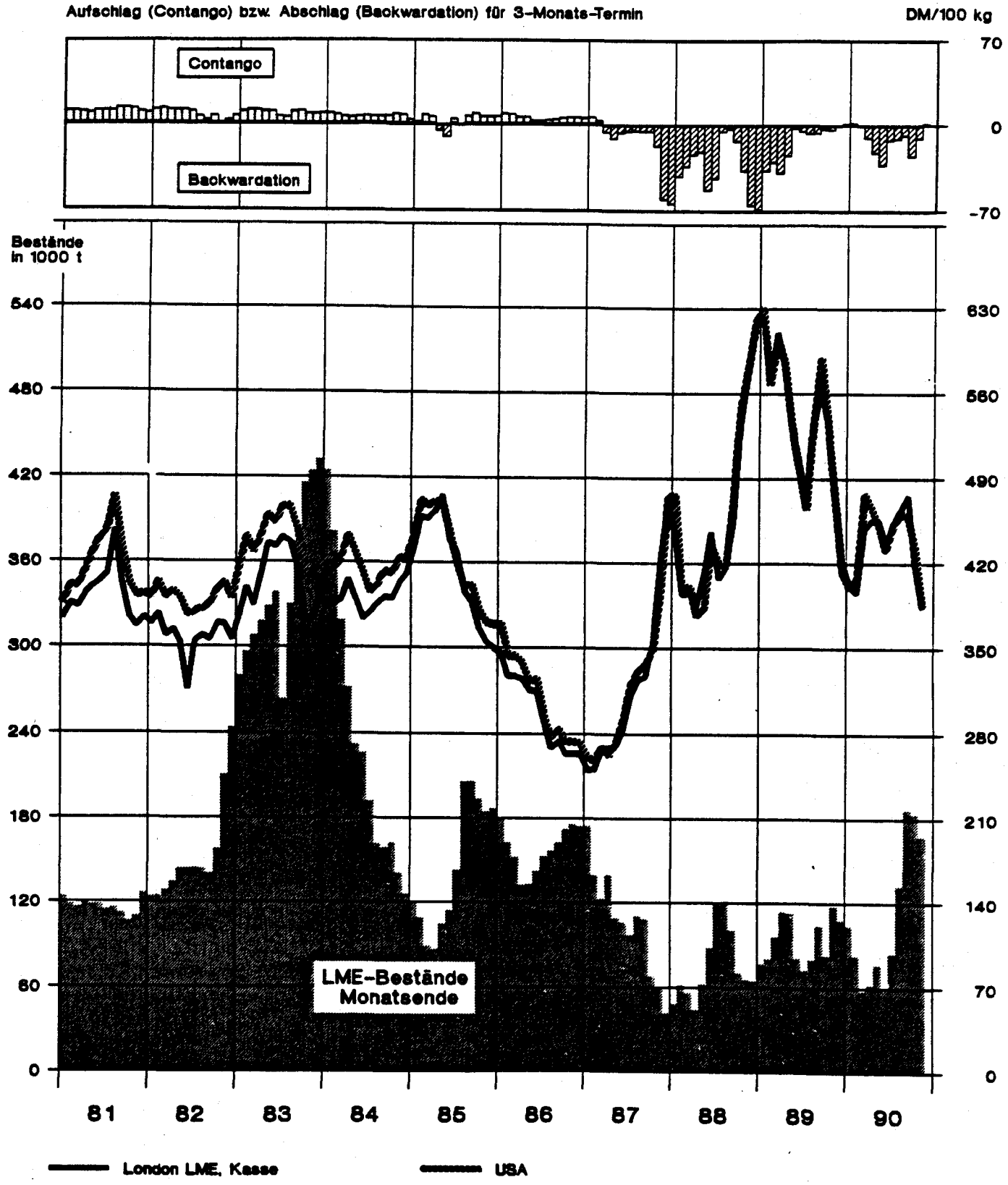
In der Tab. 75 wird ein kleiner Überblick für Buntmetall-Richtpreise zwischen 1986 und 1990 für Al, Cr, Cu, Ni, Zn und Sn gegeben, der deutlich macht, daß die Buntmetallpreise gegenüber 1988/89 nachgeben, aber immer noch über dem Preisniveau von 1986 liegen /8,130/.

Außerdem sollten durch die Wiederaufarbeitung mit Ausnahme von Cu, das über die Elekrolyse als Kathodenkupfer gewonnen werden kann, die weiteren Buntmetallsalze als Sekundärrohstoffe wie Metallsalze gewonnen werden, um diese entweder direkt in der Galvanotechnik einzusetzen oder sie in hydro- und pyrometallurgische Prozesse zur weiteren Raffination einzuschleusen.

Aufgrund der bisherigen Untersuchungen /8, 129-134/ kann vorsichtig abgeschätzt werden, daß aufgrund des Buntmetallinventars Erlöse von etwa > S 500,- /t Schlamm bis etwa S 1 500,- und in Einzelfällen auch darüber möglich sein könnten.

Kupferpreise

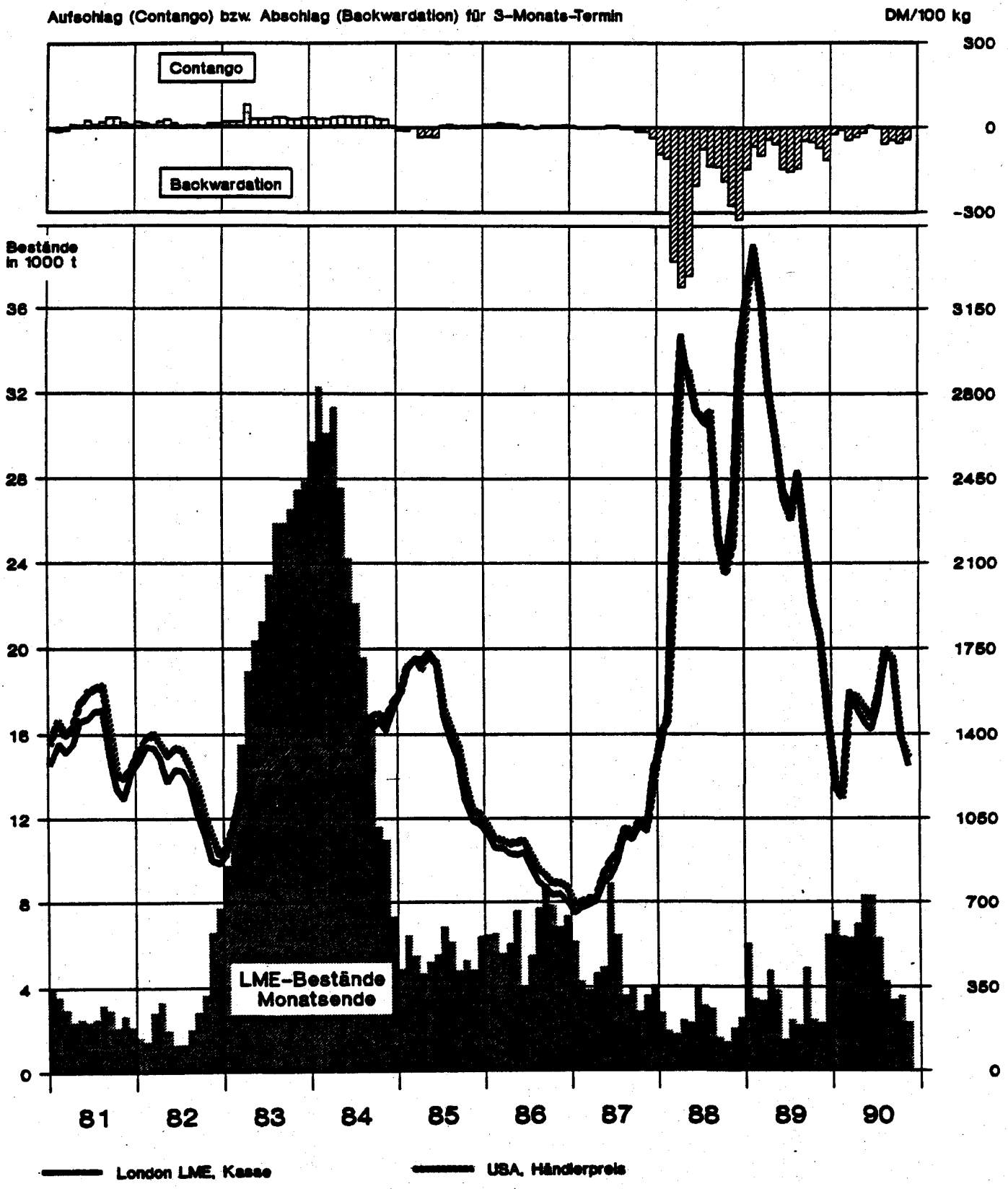
Monatsdurchschnitte 1981 bis 1990



Metallgesellschaft AG Frankfurt am Main November Cu 3

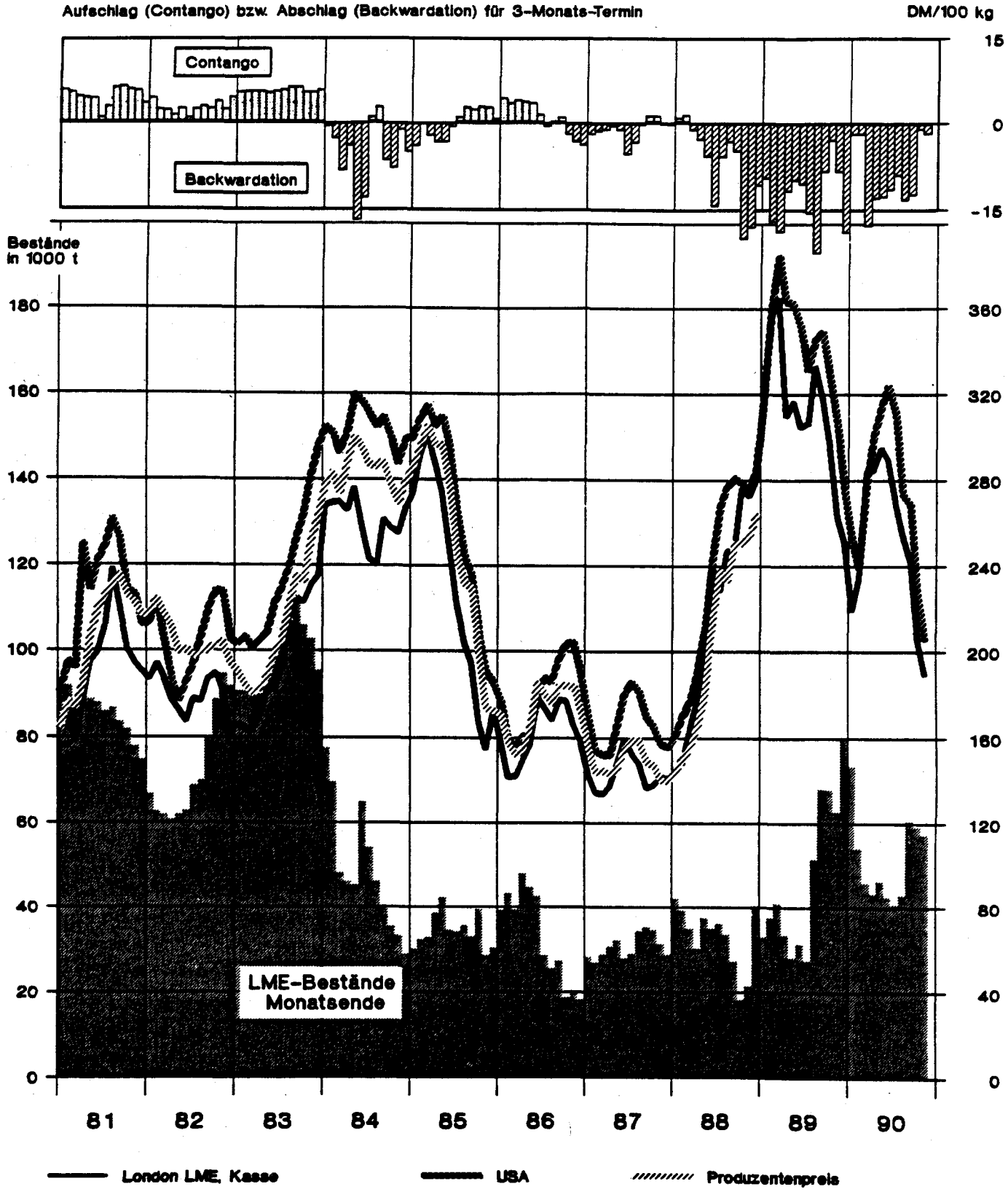
Nickelpreise

Monatsdurchschnitte 1981 bis 1990



Zinkpreise

Monatsdurchschnitte 1981 bis 1990



Tab.: 75 Buntmetall-Richtpreise - Überblick 1986 - 1990 /8,130/

NE-Metall	Reinheitsgrad	Preise in 1.000 öS/t				
	%	1986	1987	1988	1989	1990
Al	99,7	--	18	35	31	18
Cr	99	42	90	90	81	65
Cu	99,9	24,5	22	29	45	25
Ni	99,5-99,8	73,5	52	190-300	250	96
Zn	98 min.	8,4	11	17	23	18
Sn	--	--	96	106	97	79

Quellen: Reuter - Index, Londoner Metallbörse (LME, GB), APA-Wien, Länderbank Report, Oberste Bergbaubehörde und Metal Bulletin, (dzt. Informationsstand, Änderungen laufend möglich).

4.4.11 Entsorgungskosten - Deponierungskosten

In der Tabelle 99 sind übersichtsmäßig ein paar Beispiele von Entsorgungskosten bzw. Deponierungskosten sowie SA-Exportkosten (ungefähre Richtpreise) angeführt /8, 130/.

Diese Tabelle muß nicht mehr weiter kommentiert werden. Man sieht auf einen Blick, daß sich in Österreich z.B. die Deponierungskosten im Preisvergleich zwischen 1987 s. Beispiel SA-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf (NUA/NÖ) von S 1 300,- /t stichfesten Galvanikschlamm auf Entsorgungskosten von z.B. S 7 300,- / t stichfesten Galvanikschlamm bei der SMB in Salzburg /180/ verteuert hat. D.h. in 4 Jahren trat für die Entsorgung von Galvanikschlämmen in Österreich z.T. eine Verteuerung fast um einen Faktor 6 ein.

Und die Tendenz der Entsorgungskosten ist weiterhin steigend, national wie international, außerdem schließen sich immer mehr Grenzen für den SA-Export. Umso notwendiger und dringlicher ist der Bedarf auch nach eigenen Deponien und Lagerstätten in Österreich gegeben.

Nach letzten Informationen soll ab Mitte 1991 in der Silodeponie Aichkirchen (Bachmanning, ABG/SEH, OÖ) die Einlagerung von Galvanikschlämmen (nach Wertstoffen getrennt) zu etwa S 5 000 - S 6 000/t möglich sein.

Tab.: 99 **Richtpreise für Deponierungskosten (Entsorgungskosten) pro Tonne metallhaltiger Schlämme wie z.B. Galvanik-, Hydroxid-Schlämme** /130/ 8/

Land	Kosten (ungefähr, gerundet)
Österreich 1987	1.300,-- öS
SA-Monodeponie	2.000,-- öS (1989)
Schönkirchen-	3.200,-- öS (1.4.89)
Reyersdorf (NÖ)	**seit 1.4.1990 geschlossen**
SMB (Salzburg)	**7.920,-- öS 1991**
bei "Export ins Ausland"	4.000,-- öS und mehr > **6.000,-- öS**
Entsorgung von Konzentraten	8.000,-- öS und mehr
BRD 1987	600,-- bis 2.500,-- öS
1990	3.500,-- öS teilweise bis zu 13.000,-- öS
CH 1989	3.000,-- öS
DDR 1987	1.800,-- bis 2.100,-- öS
Holland 1987	600,-- bis 2.500,-- öS
Frankreich 1987	600,-- bis 2.500,-- öS
Schweden 1979	10000,-- öS
1989	4.000,-- öS und mehr
USA 1977	100,-- öS
1987	2.500,-- öS

Tendenz der Kosten für direkte Deponierung ist weltweit stark steigend	Deponierraum wird immer knapper bzw. fehlt, neue Standorte werden immer schwieriger in ihrer Durchsetzbarkeit. "Abfall-Export" wird schwieriger bzw. überhaupt unmöglich

4.4.12 Verfahren zur Wiederaufarbeitung - Verwertung

4.4.12.1 Grundsätzliches

Die bisherigen Ausführungen haben aufgezeigt, daß sich im Grunde alle wesentlichen Randbedingungen entscheidend geändert haben. Daher muß man sich von Neuem die Frage nach einem externen Behandlungsverfahren für Galvanik-, Neutralisations- und sonstige wertmetallhaltige, produktionsspezifische Schlämme mit Schwerpunkt Verwertung von Buntmetallen und Entfrachtung von Schadstoffen stellen, allerdings unter ganz anderen Voraussetzungen.

Es haben sich die Gesetze zur Abfallproblematik grundlegend geändert, dementsprechend werden andere Anforderungen sowohl an die Verfahren als auch ihre Produkte gestellt.

Die Kostensituation hat sich entscheidend verändert. War es noch vor ganz kurzer Zeit möglich, überwachungsbedürftige SA beinahe "kostenlos" zu entsorgen, dreht sich jetzt die Kostenspirale unentwegt nach oben.

Überflüssiges Volumen, gerade beim Abfall, kostet immer mehr, ein Ende der Preisexplosion ist nicht abzusehen.

Wertstoffe am falschen Ort in der falschen Mischung und Konzentration werden zu Schadstoffen, die in immer knapper werdenden bzw. überhaupt fehlenden "Deponieressourcen" zu immer teueren Konditionen unterzubringen sind.

Auf jeden Fall wird es auch weiterhin Deponien geben müssen, allerdings nur für solche Abfälle, die notwendigerweise abzulagern sein werden. Die sogenannte "abfallfreie" Galvanik wird es nie geben, allerdings wird noch mehr Abfall und Abwasser auch weiterhin vermindert werden können und müssen. Es müssen auch die Betriebsstrukturen zu berücksichtigen sein, die aus eigener Kraft nicht alle die technischen Fortschritte so schnell realisieren können wie es der Gesetzgeber gerne sehen würde.

Allerdings muß es auch in Zukunft noch möglich sein, durch Störfälle, Materialgebrechen und menschliches Fehlverhalten auftretende Abfallströme zu behandeln und zu beherrschen.

Das direkte Einschleusen in bestehende Anlagen der NE-metallurgischen Verfahren ist nicht so ohne weiteres möglich, wahrscheinlich nur in Kombination mit weiteren Behandlungsverfahren durchführbar und dann nur sehr partiell. Denn diese Prozesse sind derart maßgeschneidert und spezialisiert, daß für einen Großteil der in den Galvanikschlämmen auftretenden Metalle keine Verwertung gefunden werden kann. Dementsprechend kommt wieder das Verlagerungs- bzw. Verdünnungsprinzip zum Tragen.

Überhaupt sollte jede Verfahrensentwicklung ganz besonders auf die ökologische Bilanzierung Rücksicht nehmen, d.h. das bestmögliche Schließen von Kreisläufen ist gefordert. Wert- und Schadstoffe sind gleichermaßen rückzugewinnen, in einem Fall sprechen wir von Rückgewinnung von Wertmetallen, im anderen Fall

von Dekontamination bzw. Schadstoffentfrachtung. Das Produkt sollte in beiden Fällen den gleichen Anforderungen für die Ablagerung, möglicherweise sogar für eine Wiederverwendung entsprechen.

Und bei den hier besprochenen Verfahrensentwicklungen kann man z.T. bereits auf eine langjährige Tradition sowie auf reiche Erfahrungen und zahlreiche Informationen zurückgreifen, die es gilt, jetzt unter den geänderten Randbedingungen optimal zu nutzen. Und dazu gehören auf jeden Fall alle die Reaktionen und Verfahrensentwicklungen in der Chemie, die im wäßrigen Medium ablaufen, noch dazu, wo ja bereits die Galvanik- und Neutralisationsschlämme zum Großteil aus Wasser bestehen. Da kann man sich gleich des "Wertstoffes" Wasser im 2-phasigen Ausgangsgemisch bedienen.

Grundsätzlich bauen alle die bekannten Verfahren zur Aufarbeitung und Rückgewinnung von Wertstoffen auf zwei wesentlichen Verfahrensschritten auf, der Auflösung der gewünschten Wertstoffe im wäßrigen Medium durch eine möglichst quantitative Überführung in eine einzige wässrige Phase.

Diese Reaktionen laufen im wäßrigen Medium ab, mit dem Ziel, Stoffe in Abhängigkeit unterschiedlicher Randbedingungen (Säure, Lauge, Ammoniak, weiteren Kombinationen) so optimal wie möglich in Lösung zu bringen bzw. im unlöslichen Zustand zurückzulassen und zu isolieren (Fest/Flüssig-Trennung). Der Rückstand sollte im Volumen weitgehend reduziert, inert, weitestgehend entmetallisiert und durch einfache Behandlungen in einen "erdkrustenähnlichen" Zustand überführbar sein.

Im Anschluß daran folgt eine selektive Trennung z.B. mittels der Extraktionsmethoden wie z.B. mit flüssigen Ionenaustauschern im Falle der Flüssig-Flüssig-Extraktion oder durch Ionenaustausch mit festen Ionenaustauschern, aber auch mit elektrolytischen Verfahren.

Unter Einsatz verschiedener Extraktionsmittelsysteme (LIX 860, LIX 622, dem neuen LIX 1010 u.a. /172,173/, D2EHPA u.a.), die in der org. Phase (einem Lösungsmittel LM wie Petroleum, Kerosin und Lösungsvermittlern LV wie Isodecanol) gelöst vorliegen, werden die Metallionen (Anionen und/oder Kationen) unter ganz bestimmten Randbedingungen (pH-Wert, Normalität) aus einer wässrigen Metallsalzlösung unter Komplexbildung stabilisiert und selektiv aus der wässrige Phase in die org. Phase überführt und somit möglichst selektiv abgetrennt.

Die bekannten Verfahren laufen in mehereren Teischritten und mehrstufig ab. Sie beginnen mit der Auflösung bzw. Auslaugung in wäßrigen Medien bei unterschiedlichen Randbedingungen , um die Metalle, die von Interesse sind, selektiv aufzulösen, gefolgt von mehreren Trenn- und Konzentrierungsschritten, um diese voneinander zu trennen, zu konzentrieren und sie von Verunreinigungen zu befreien.

Abschließend können Verfahren zur Herstellung reiner Verbindungen (Metallsalze, Kathodenkupfer etc.) z.B. durch Fällung und durch Kristallisation oder der reinen Metalle durch z.B. Elektrolyse eingesetzt werden.

Seit kurzer Zeit werden auch biohydrometallurgische Methoden zur Behandlung (Metall-Laugung, Metall-Akkumulation, Metall-Sorption) von z.B. Galvanik-Abfällen seitens der SCHINNER-Arbeitsgruppe diskutiert /157/. Diese biohydrometallurgischen Verfahren stehen möglicherweise in längerfristiger Zukunft als Erweiterung zu den konventionellen hydrometallurgischen Verfahren, vielleicht für eine bessere Lösung zur selektiven Trennung von Chrom und damit zum Abschleusen von Chrom aus dem weiteren Verfahrensablauf zur Verfügung.

Bewährt haben sich bisher insbesondere Kombinationen mehrerer Methoden, wie z.B. Laugung, Oxidation, Fällung, Trennung Flüssig/Fest, Flüssig-Flüssig-Extraktion (Hydrometallurgische Verfahren), selektiver Ionenaustausch, Kristallisation, Elektrolyse.

4.4.12.2 Hydrometallurgische Extraktion

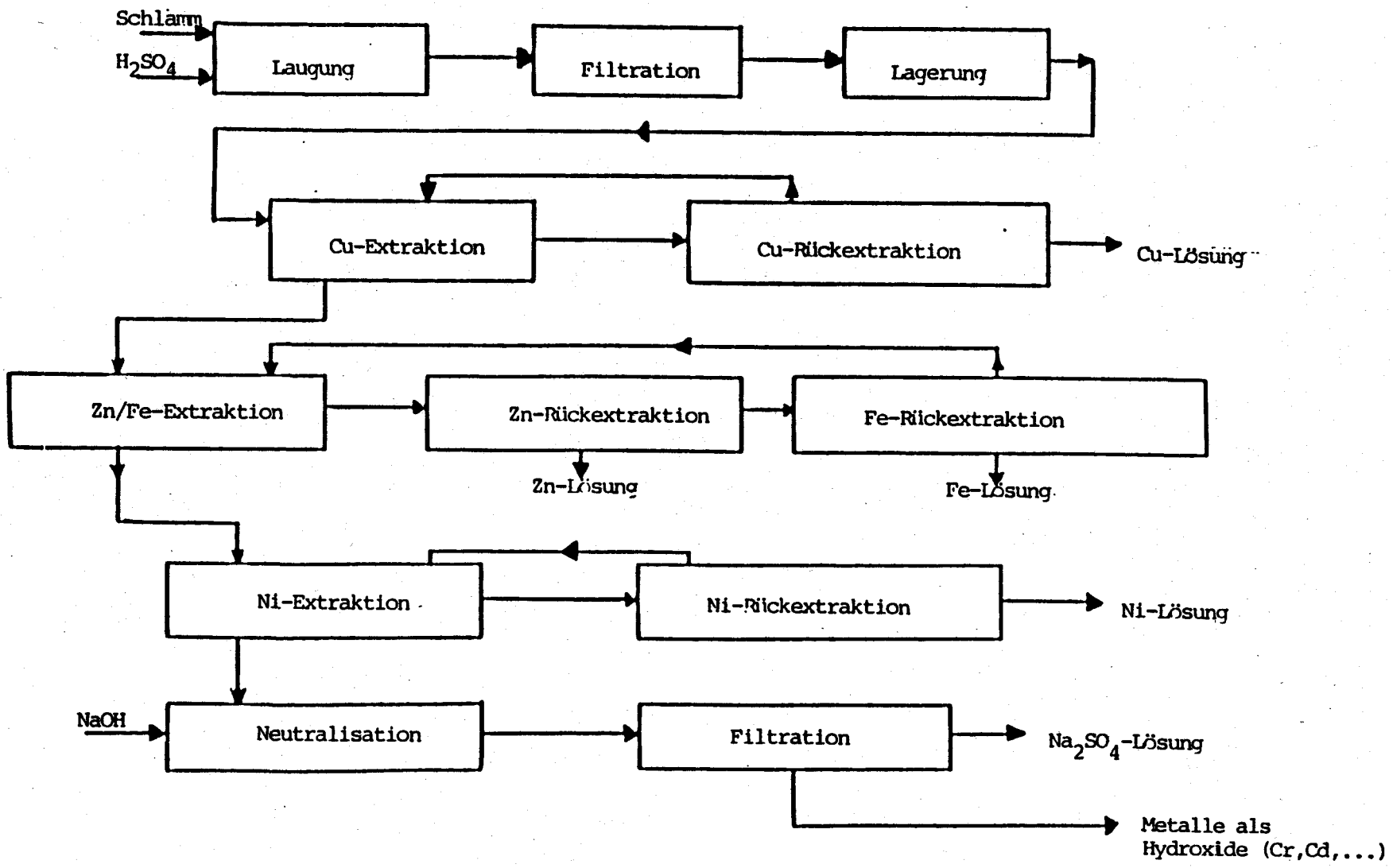
Das Prinzip der hydrometallurgischen Extraktion eignet sich vorzüglich zur selektiven Isolierung und Konzentrierung von Schwermetallionen, die vorher durch einen entsprechenden Laugungsschritt in die wäßrige Phase übergeführt wurden (s. Abb. 100 /142/).

Diese wäßrige Phase wird mit einem in Wasser nicht lösbaren, organischen Lösungsmittel, welches das org. Extraktionsmittel enthält, gemischt. Das gewünschte Metall bildet mit dem Extraktionsmittelsystem EMS (EM, LM, LV) z.B. unter ganz bestimmten pH-Bedingungen meist sehr selektiv eine Verbindung.

Diese Verbindung, oft ein Organo-Metall-Komplex, ist im org. LM weitaus besser löslich als in Wasser. Mittels mechanischer Phasentrennung im Scheidetrichter oder in Mixer-Settler-Einrichtungen z.B. lassen sich jetzt die in der wässrigen Phase gelösten und aufkonzentrierten Buntmetalle mittels dieser Verbindungen in die org. Phase überführen (metallreiche Extraktphase) bzw. aus dieser durch Re-Extraktion (Strippen) mit einer wässrigen Lösung wieder extrahieren, unter zu Hilfenahme einer wässrigen Lösung, die sich so zusammensetzt, daß die Verbindung zwischen dem Metall und dem Extraktionsmittel beim Vermischen (Re-Extraktion, Strippen) wieder in der wässrigen Phase gelöst wird. Dieser Vorgang kann je nach Bedarf mehrmals wiederholt werden, sodaß eine Aufkonzentrierung bis zu einem Faktor 100 (Extraktphase/Raffinatphase) erreicht werden kann /142/.

Nach dem Strippen verbleibt in der org. Phase das Extraktionsmittel zurück, aber keine Schwermetalle mehr. Es kann daher wieder zurückgeführt und für die erste Extraktion erneut eingesetzt werden. Dieser optimierte Kreislauf für rezirkulierbare Reagenzien und Wasser ist u.a. einer der ganz großen ökologischen wie ökonomischen Vorteile des Verfahrens der Flüssig/Flüssig-Extraktion (FFE).

Tab. 100: Prinzipbild für eine hydrometallurgische Extraktion - Trennung von Cu - Fe/Zn - Ni /142/



4.4.13 Verfahren aus der Literatur

4.4.13.1 Warren-Springs-Verfahren (England, 1972) /163/

Diese Verfahren weisen mit dem folgenden MAR-Verfahren gewisse Ähnlichkeiten auf und sind u.a auch auf die Verwertung von Metallhydroxid-Schlämmen , aber auch Schlacken und Aschen neben insbesondere zahlreichen metallischen Rückständen aus der Metallverarbeitung, Schrotte etc. spezialisiert, welche die Metalle Fe, Cr, Cu, Ni, Zn und Cd enthalten.

Die Schlämme bzw. Rückstände werden in Schwefelsäure vollständig gelöst, Kupfer zuerst aus der Lösung durch metallisches Eisen abgeschieden (Zementation). Nach der Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) werden Cr-3+- und Fe-3+-Ionen als Hydroxide gefällt, im Anschluß daran wereden in Abhängigkeit weiterer anwesender Metallionen (Ni, Zn, Co,) verschiedene Extraktionsstrategien mit unterschiedlichen EMS (NaDEHPA, TBP, LIX 64N) verfolgt.

4.4.13.2 MAR-Prozeß (Schweden, 1975) /143, 144, 145/

Von der schwedischen Firma MX-Prozessor wurde der "MAR - (Metals and Acids Recovery)-Prozess als ein Verfahren entwickelt, welches beim Laugungsschritt sowohl auf saurer als auch auf ammoniakalischer Basis zur Anwendung kommen sollte, je nach Anwendungsfall. Diese Verfahrenskonzepte sind daher auf metallhaltige Hydroxidschlämme und Galvanikschlämme (Am-MAR, 1979) als auch auf metallurgische Filterstäube und metallische Schrotte (H-MAR, 1977) anzuwenden.

Die Tests erfolgten sowohl im Labormaßstab als auch in kleineren Pilotanlagen mit kontinuierlichem Betrieb.

4.4.13.2.1 H - MAR (H_2SO_4, 1977) /143, 144, 145/

Der saure H-MAR-Prozeß sollte die Cu- und Zn-haltigen Flugstäube aufarbeiten, wobei nach Cu-reichen und Zn-reichen Flugstäuben unterschieden wird. Nach selektiver Auflösung in schwacher H_2SO_4 (pH 2 - 2,5, 60 °C, Anwesenheit von MnO_2) bildet sich eine saure Lösung von Metallsulfaten (Cu, Ni, Zn).

Nach Abtrennung der unlöslichen Bestandteile folgen 3 hydrometallurgische Extraktionen, wobei zuerst Cu aus dem Filtrat mittels FFE (LIX 64 N) selektiv extrahiert und elektrolytisch gewonnen. Zn wird mittels D2EHPA in Kerosin (5o%) extrahiert, wobei Fe großteils im Rückstand bleibt, soferne der pH-Wert auf etwa 4,5 angehoben wird. Nach der Fe-Trenung erfolgt eine Anreicherung von Zn über eine Rückextraktion. Dazu gibt es eine Modifikation, wobei Fe und Zn gemeinsam mit D2EHPA extrahiert und im Anschluß selektiv gestrippt (Zn verd. H_2SO_4, Fe H_2SO_4) wird. Im 3. Extraktionsschritt wird Ni extrahiert, während Cr mit weiteren Metallionen wie z.B. Cadmium in der wäßrigen Lösung zurückbleiben

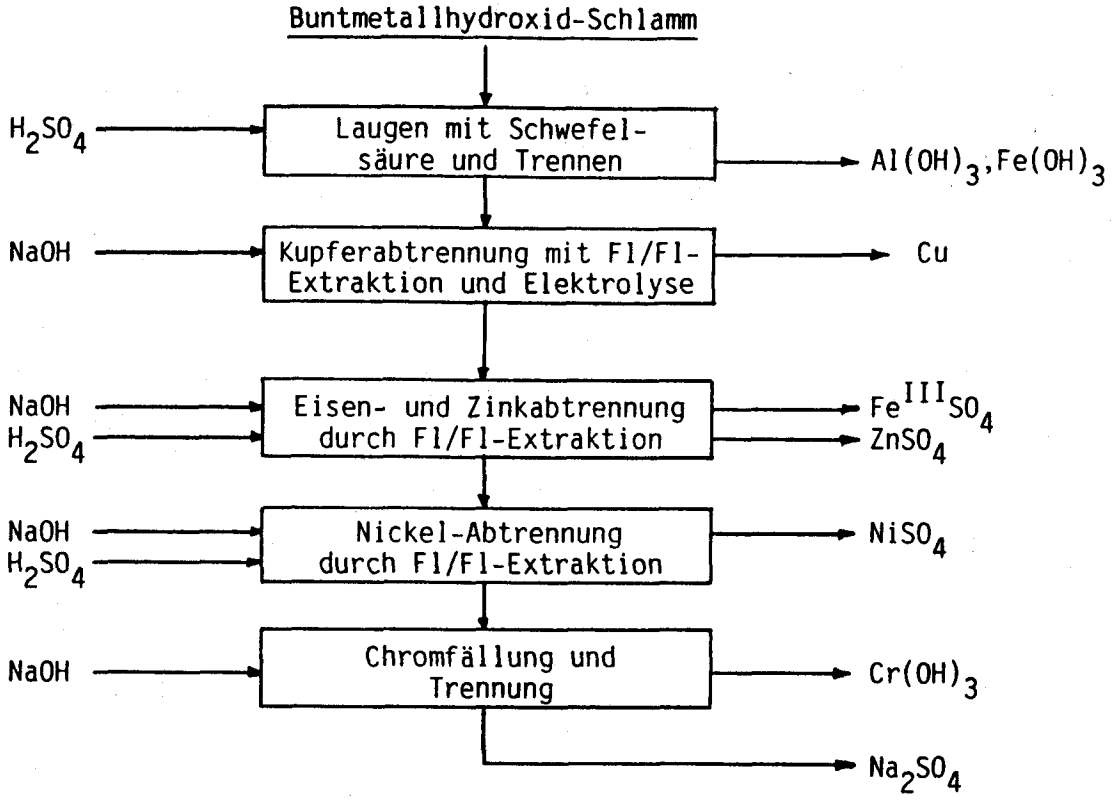
und aus dieser durch Neutralisation als Metallhydroxide ausgefällt werden (s. Abb. 76, 77).

4.4.13.2.2 Am-MAR (1. Ammonium-Karbonat-Laugung und 2. H2SO4-Laugung, 1979) /143, 144/

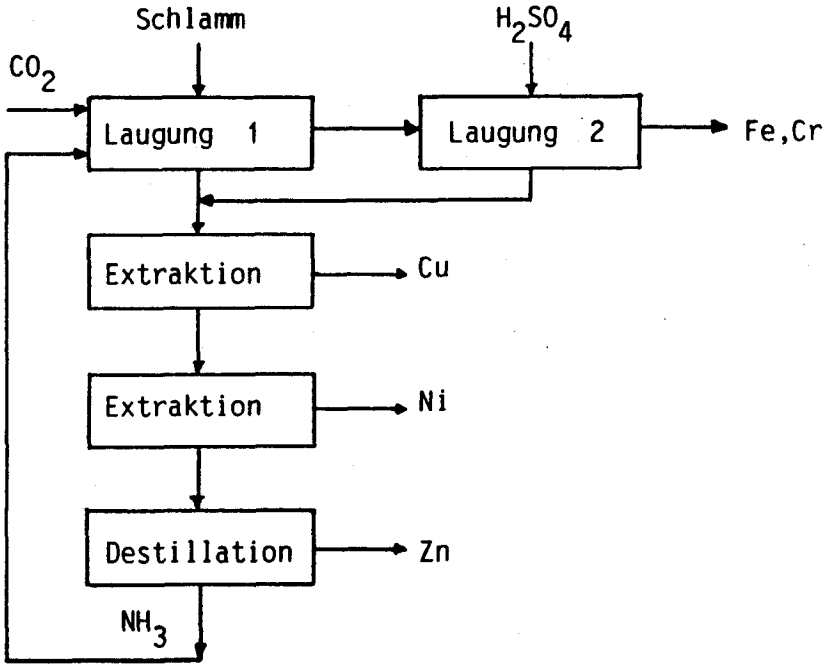
Beim Am-MAR-Verfahren werden Cu, Ni und Zn aus ammoniakalisch gelaugten Neutralisationsrückständen zurückgewonnen. Beim 2-stufigen MAR-Prozeß werden die Galvanikschlämme im ersten Verfahrensschritt mit einer Ammonium-Karbonat-Lösung gelaugt, wodurch Kupfer,Nickel und Zink als Ammonium-Komplexe (Cu- und Zn-Tetraamin-, Nickelhexaminkomplexe) in Lösung gehen, dagegen weniger erwünschte Bestandteile wie Cr und Fe nahezu ungelöst im Rückstand bleiben sollen.

Im zweiten Laugungsschritt werden die restlichen Metalle unter Zugabe von Schwefelsäure als Sulfate gelöst (s. H-MAR). Cu und Ni werden in einer mehrstufigen FFE abgetrennt und Cu elektrolytisch sowie Ni als Sulfat gewonnen. Zn bleibt im Raffinat zurück und sird bei der Ammoniak-Rückgewinnung als Zn-Karbonat gefällt. (s. Abb. xx) Das Filtrat geht Filtration des Zinkkarbonats und Adsorption des Ammoniaks wieder in den Laugprozeß zurück. Betrachtungen der Wirtschaftlichkeit lassen für eine Anlage mit ca. 12 000 t/a mit Schlämmen um 30 % TS Behandlungskosten von etwa S 3 200,-/t Schlamm erwarten.

Tab.: 76 H-MAR-Prozeß - vereinfachtes Verfahrensschema /143/



Tab.: 77 Am-MAR-Prozeß - vereinfachtes Verfahrensschema /143, 144, 145/



4.4.13.3 Goldschmidt-Prozesse / Müller-Verfahren (BRD,1976-1980) /146, 147/

3 sehr aufwendige Verfahren zur Rückgewinnung von Chrom, Kupfer, Nickel und Zink aus Galvanikschlämmen wurden seit den siebziger Jahren entwickelt und erprobt. Einen besonderen Aufwand bedeutete der Versuch, Chrom neben den anderen drei Buntmetallen abzutrennen.

Alle 3 Verfahren basieren auf dem Einsatz von Aufschlußverfahren (für Cr) und der Laugung für die Hydroxidschlämme, des selektiven Ionenaustausches und der FFE; dazu kommen noch die spezifischen Cr-Behandlungsverfahren, die technologisch aufwendig und unangenehm in ihrem chemischen Verhalten sowie sehr kostenintensiv sind.

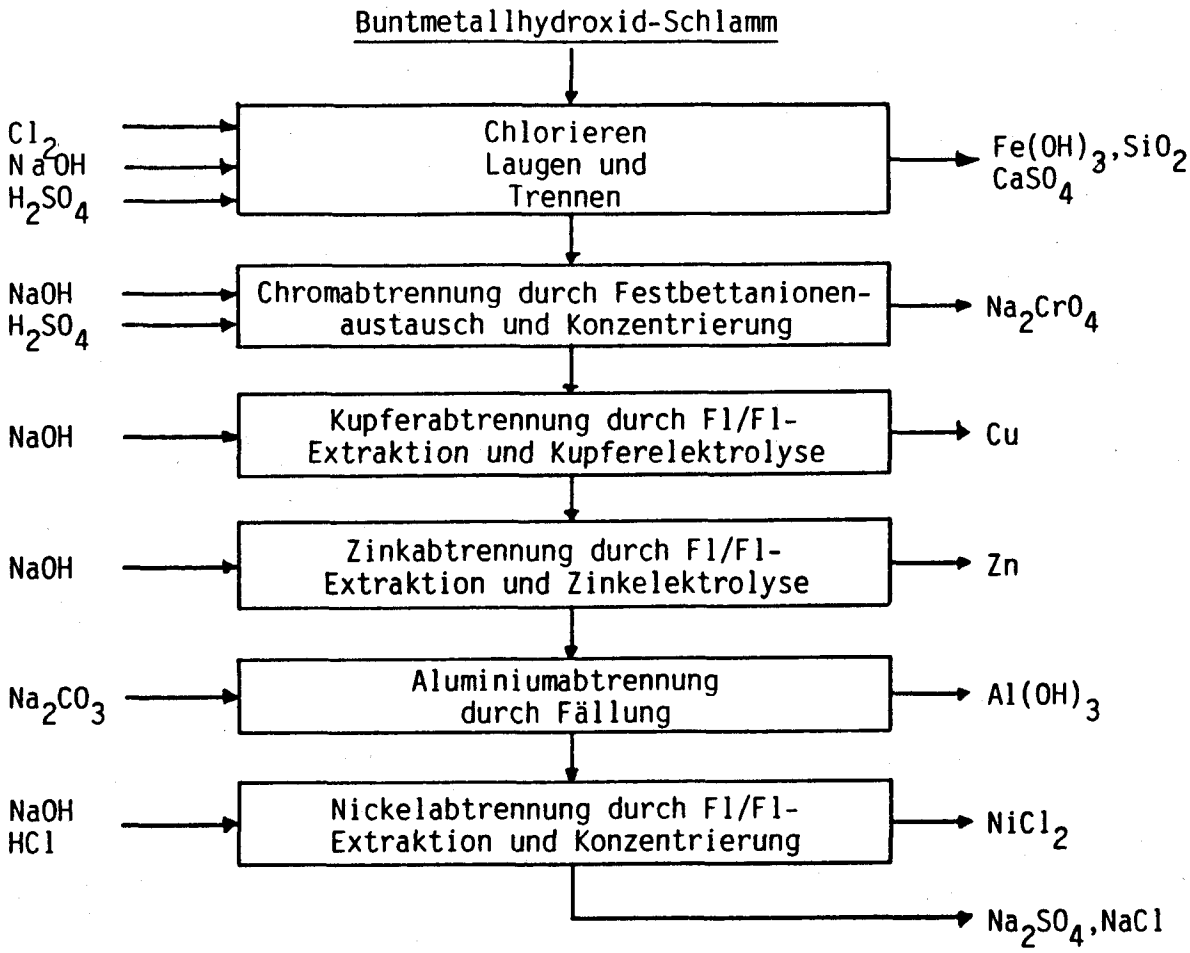
Schwerpunkt aller drei Verfahren ist der Versuch, das dreiwertige Chrom durch verschiedene Technologien (1. chlorierender Laugungsschritt, 2. Rösten im alkalischen Medium, 3. Naßoxidation unter Druck mit Sauerstoff in einem Schlaufenrektor) in die sechswertige Form überzuführen, um es dann 1. in Form von Chromsäure über Festbett-Ionenaustausch, 2. Auswaschen von Chromat und 3. Auswaschen von Natriumchromat selektiv abtrennen zu können.

Nach dem Abtrennen vom Chrom wird der restliche Rückstand, der die Wertmetalle Kupfer, Nickel und Zink enthält, einer 2-stufigen Laugung unterworfen, Eisen als Jarosit (basisches Eisensulfat) gefällt sowie Kupfer (LIX, Shellsol, pH 0,9 - 1,5) mittels FFE abgetrennt, mit H_2SO_4 reextrahiert und als kristallines Kupfersulfat gewonnen. Zink und Nickel (pH o,5 bis 3 bzw 6 7,5 mit D2EHPA) werden abgetrennt, wobei Zn mit 30 %iger Salzsäure reextrahiert und Ni mit 30 %iger Salpetersäure reektrahiert und als Nickel-.Nitrat-Lösung gewonnen wird.

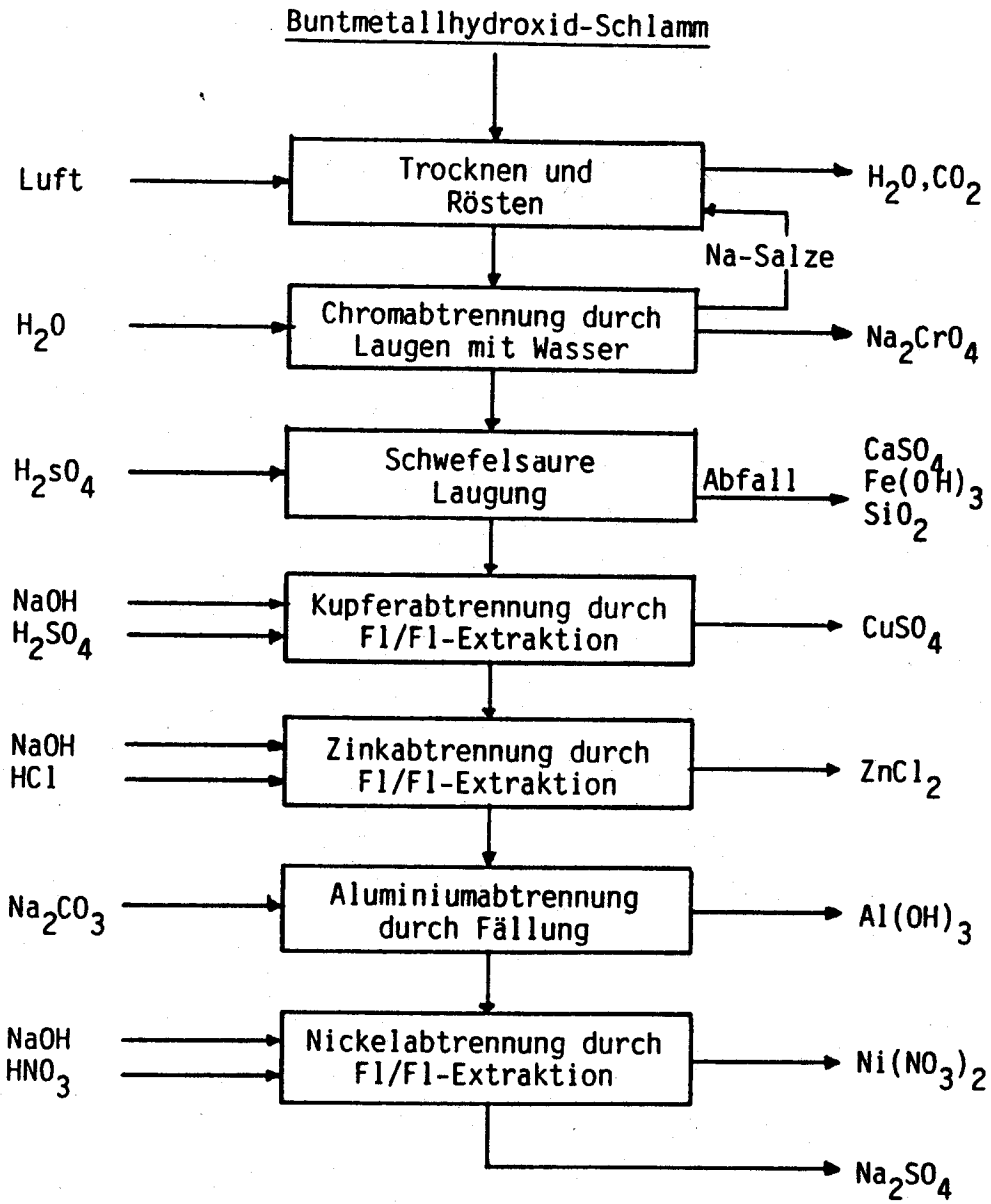
Für alle 3 Verfahren gestalteten sich die Wirtschaftlichkeitsrechnungen bisher negativ. Der Grund liegt vor allem darin, daß die Aufarbeitung von Chrom äußerst kostenintensiv ist und das Verfahren zumindest um den Faktor 2 verteuert. (s. Abb. 78 und Abb. 79)

Betrachtungen der Wirtschaftlichkeit lassen für eine Anlage mit ca. 24 000 t - 48 000 t/a Durchsatz Behandlungskosten von ca. S 2 800,- bis S 4 200,-/t erwarten.

Tab.: 78 Goldschmidt-Prozesse - Verfahrensschema 1 /146,147/



Tab.: 79 Goldschmidt-Prozesse - Verfahrensschema 2 /146,147/



4.4.13.4 THE-Verfahren mit FFE (Holland, 1978) /142, 148/ (s. Abb. 82, 83)

Diese Verfahrensentwicklung wurde von einer Gruppe an der TH Eindhoven um Prof. Tels (Lotens et al., NL) entwickelt, um Fe3+, Cr3+, Cu2+, Cd2+, Zn2+ und Ni2+ aus gemischten Metallhydroxidschlämmen selektiv mittels Flüssig/Flüssig-Extraktion als Hydroxide (Fe), Chromat (Cr nach Goldschmidt) und Sulfate (Cu, Zn, Cd, Ni) zurückzugewinnen.

Im Gegensatz zu den bisherigen Verfahren von H-MAR und Warren-Springs soll der Schlamm nicht vollständig gelöst werden, um möglichst viel Fe als Fe(OH)3 im Schlamm ungelöst zurückzulassen, da Fe alle weiteren FFE-Schritte etwa stört. Daher wird die selektive Auslaugung mit H2SO4 bei pH etwa 3 durchgeführt, wobei die Hydroxide von Cu2+, Zn2+, Cd2+ und Ni2+ zur Gänze (=und>95 %) und von Cr3+ zum größten Teil aufgelöst werden. Von Fe(OH)3 wird erwartet, daß es praktisch ungelöst im Schlamm zurückbleibt.

Weiters wird für die hydrometallurgischen Extraktionen (FFE) für Cu2+, Cd2+, Zn2+ und für Ni2+ nur ein einziges, universielles, kostengünstiges Extraktionsmittelsystem (Cyclohexanonoxim/Ölsäure-Gemisch /142, 148/) eingesetzt.

Nach der Auslaugung wird Fe(OH)3, auch Cr(OH)3 abgetrennt. Die drei bzw. 4 folgenden Extraktionsschritte (Cu, Zn, Cd, Ni) werden bei verschiedenen pH-Werten (pH zwischen etwa 4,7 für Cu; 5,7 für Zn und etwa 6,7 für Ni) selektiv durchgeführt. An die Extraktion folgt eine Re-Extraktion mit H2SO4 und Kristallisation des Sulfates von Cu, Zn, Cd und Ni.

Cr3+ kann angeblich nach dem Goldschmidt-Verfahren /146,147/ als Chromat vollständig aufgelöst werden. Die Abtrennung von Cr als Cr(OH)3 sowie die Cd/Zn-Trennung sind allerdings noch nicht ausreichend studiert bzw. noch nicht vollständig publiziert.

Zur Erzielung einer höheren Ausbeute und größerer Reinheit der Produkte können die Schlämme nach einer modifizierten Version im Gegenstromverfahren mehrstufig gelaugt sowie Ni/Zn doppelt extrahiert werden, allerdings auf Kosten eines erheblichen Mehrbedarfs an Chemikalien. Die Behandlungskosten sind vergleichbar mit denen des TNO-Verfahrens auf der Basis von festen Anionenaustauschern.

So können die gesamten Verarbeitungskosten (inkl. Transport) bei einer jährlichen Verarbeitungskapazität von etwa 10 000 t Metallhydroxid-Schlamm und von etwa 12 000 Tonnen von Konzentraten (insgesamt etwa 22 000 t/a) von etwa S 1 400,- bis S 2 300,- /t Schlamm (Preisbasis 1978) variieren /148/.

Tab.: 82 THE - Verfahren - Verfahrensschema / 142, 148/

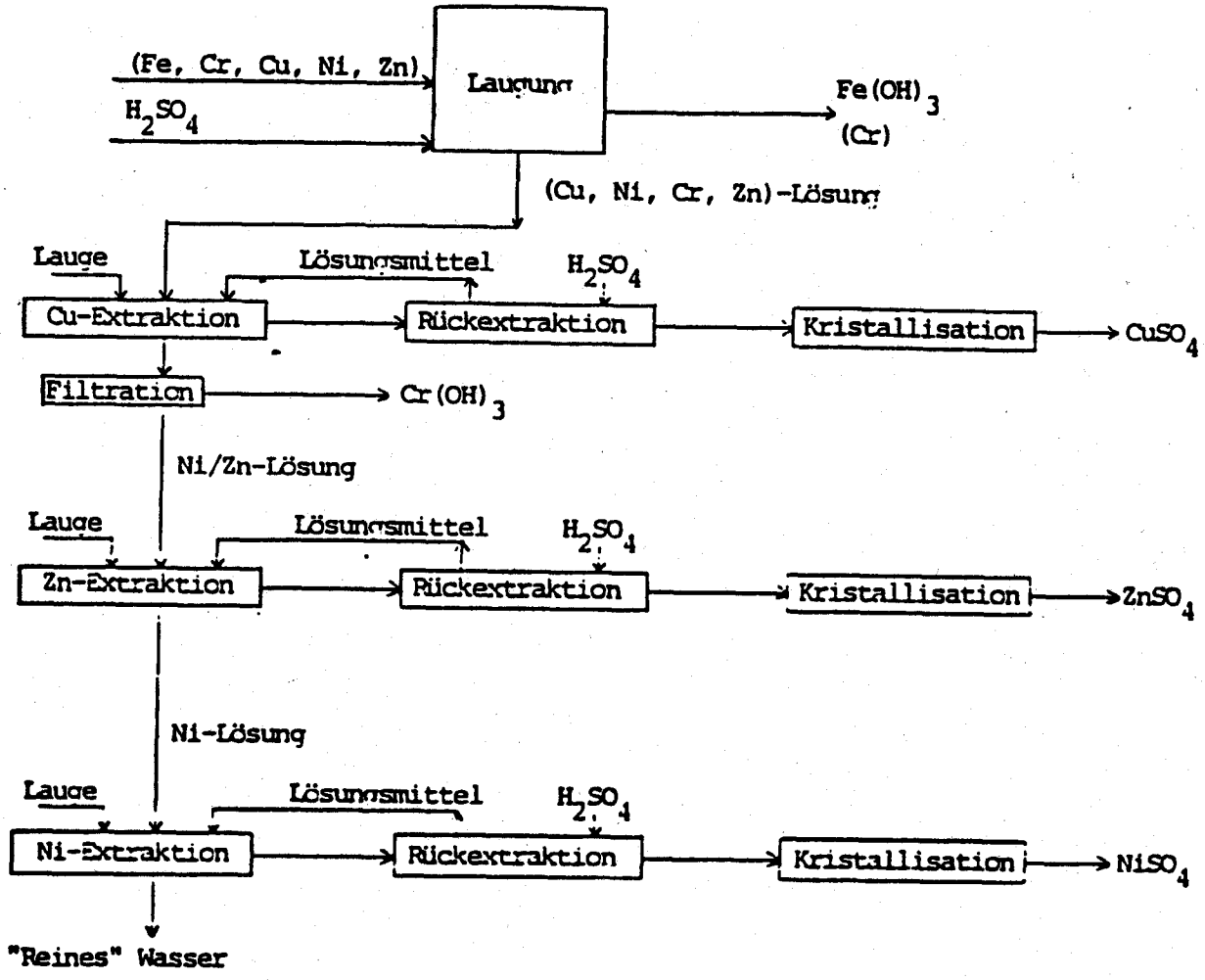
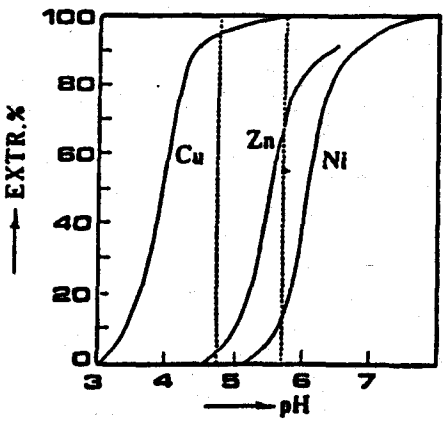


Abb. 4 Wiedergewinnung von Cu-, Zn- und Ni-Salzen aus Metallhydroxidschlamm nach dem Verfahren von TH Eindhoven

Tab.: 83 Verteilungskurven als Funktion des pH-Wertes, FFE zur Trennung von Cu2+, Zn2+ und Ni2+ /142,148/



Figuur 5. Proces van T.H. Eindhoven. Scheiding van Cu^{++}, Zn^{++} en Ni^{++}: verdelingscurven als functies van pH (fasenverhouding 1:1)

4.4.13.5 TNO-Prozesse mit Ionenaustausch (Holland, 1978) Netherlands organization for applied scientific research (NL) /142/

Aufgrund unterschiedlicher Komplexbildungskonstanten der Chloridkomplexe von Schwermetallen (Ni^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+} sowie Co^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} und Cd^{2+}) und unterschiedlicher Bindungen zwischen den Komplexen und den selektiven Anionenaustauschern können in Abhängigkeit einer unterschiedlichen Chloridionenkonzentration (HCl mit sinkender Molarität) die Komplexe der verschiedenen Metalle (Cu, Pb, Zn, Cd) selektiv aus der AIA-Säule entfernt werden, während Ni, Cr und Mn im AIA-Eluat vebleiben und dadurch eine Trennung bewirken. (s. Abb. 80, 81)

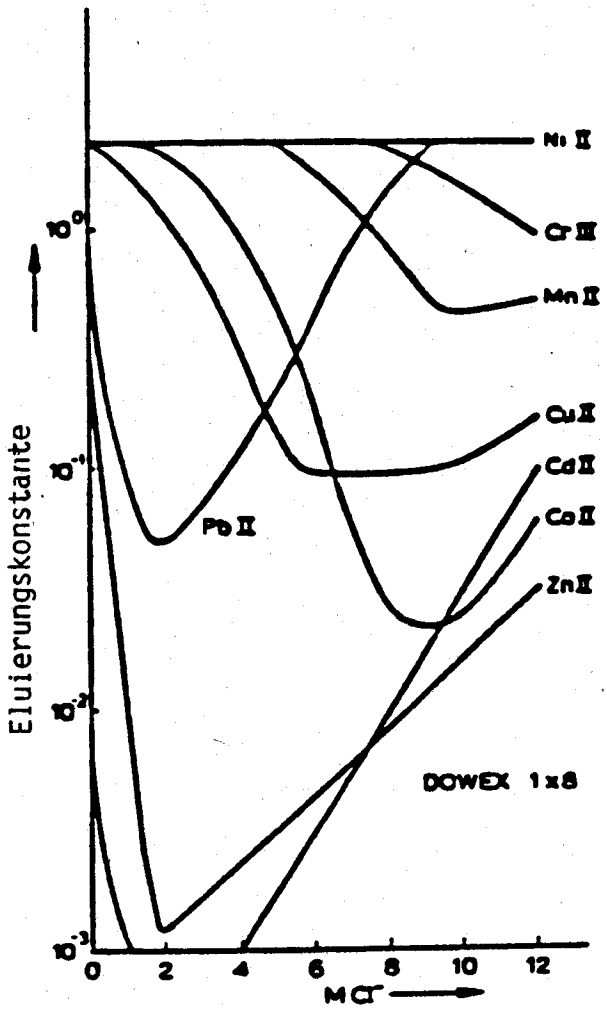
Nach Auflösung des Metallhydroxidschlamms in 6 M HCl werden die unlöslichen Anteile (meist SiO_2) abgetrennt, die keinen chemischen Abfall mehr im Sinne des Gesetzes darstellen. Fe^{3+} kann mit MIBK extraktiv entfernt werden, grundsätzlich aber auch mit dem AIA. Allerdings würde dies die Kapazität in den meisten Fällen, da Fe meist in größeren Mengen vorliegt, zu stark beanspruchen. Die Re-Extraktion führt zu $FeCl_3$.

Die von Fe befreite Lösung wird über einen Anionenaustauscher (AIA) geführt, wobei Co, Cu, Pb, Zn und Cd unter Bildung eines Chloridkomplexes gebunden werden, während Ni und Cr unverzöget durch den AIA durchlaufen. In Abhängigkeit der Anwesenheit von Bleiionen sowie der Konzentration kann der AIA bis zu 70% seiner Kapazität beladen werden.

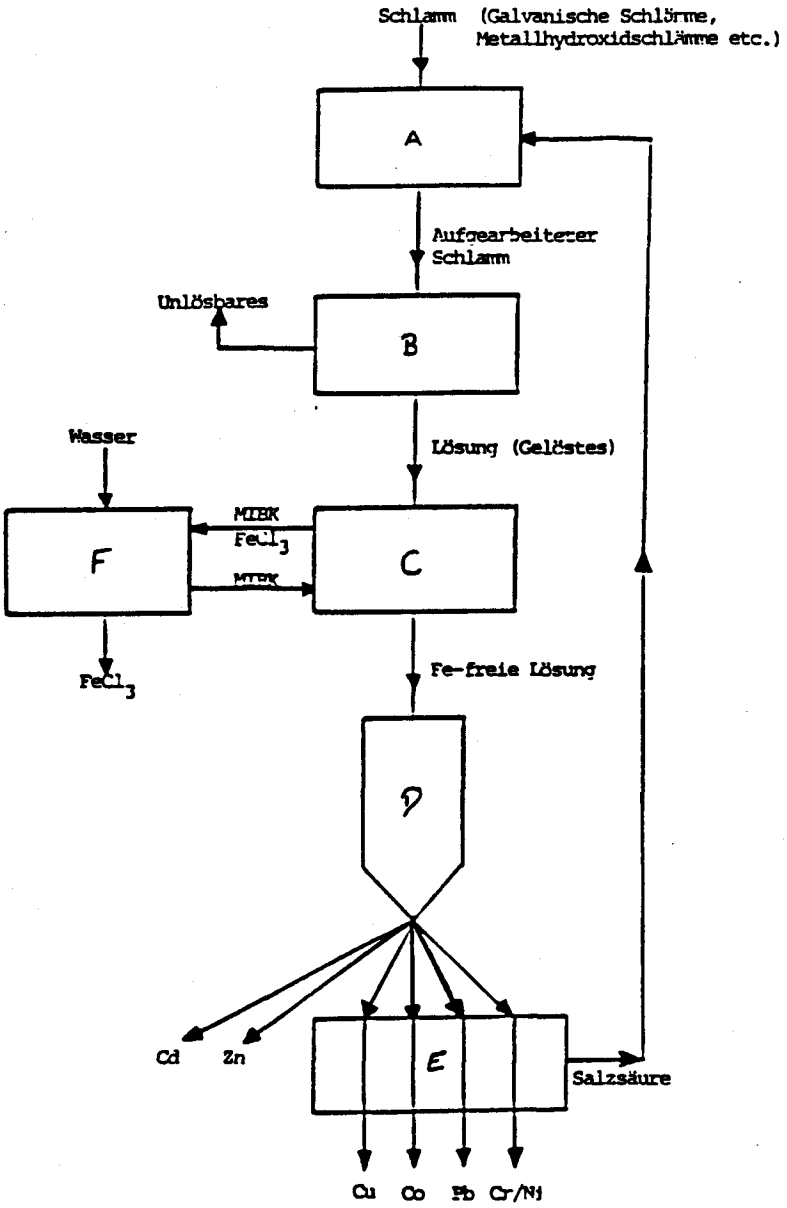
Co^{2+} wird mit 4 M HCL von der AIA ausgewaschen, danach Cu^{2+} mit 2,5 M HCl; dann Pb^{2+} mit 0,2 M HCl, weiters Zn^{2+} mit 0,02 M HCl und zum Schluß Cd^{2+} mit Wasser.

Als Nettoverarbeitungskosten (Kosten abzüglich der erwarteten Einnahmen aus dem Verkauf der zurückgewonnenen Metallsalze) werden zwischen etwa S 670,- und S 1 500 pro Tonne Metallhydroxidschlamm (Preisbasis 1979) geschätzt, abhängig von der Durchsatzleistung.

Tab.: 80 Eluierungskonstanten (Ni,Cr,Mn,Co,Cu,Pb,Zn,Cd) als Funktion der Chloridkonzentration /142/



Tab.: 81 TNO-Prozeß - Verfahrensschema /142/



4.4.13.6 THE / TNO-Verfahren mit IA und FFE (Holland, 1982,1986) (s. Abb. 84) /149,150/

Diese Verfahrensentwicklung ist das Ergebnis einer langjährigen intensiven Kooperation zwischen den Instituten der TNO (s. Kap. 4.4.13.4) und der TH Eindhoven (Prof. TELS et al., s. Kap. 4.4.13.5) in Holland. Es bildet die Symbiose der TNO-Entwicklung auf Ionenaustauscher-Basis (feste IA) mit der THE-Entwicklung eines hydrometallurgischen Verfahrens auf der Basis der Flüssig/ Flüssig-Extraktion (FFE mit flüssigen IA) auch oft als Solvent-Extraktion (SX) bezeichnet.

Zur Rückgewinnung reiner Metallsalze aus gemischten Schwermetall-hydroxid-Schlämmen können als Abfälle in erster Linie Galvanik-schlämme bzw. praktisch alle metallhaltigen Schlämme gelaugt werden , die insbesondere aus Metallhydroxid-Schlämmen bestehen, aber auch Rückstände von einer Müllverbrennungsanlage (Flug-aschen). In Abhängigkeit der Ausgangsmaterialien sollten bis zu neun Metalle wie Fe, Pb, Mn, Cr, Cu, Co, Zn, Cd, Ni getrennt bzw. zurückgewonnen werden können. Wegen des unterschiedlichen Ausgangsmaterials (Hydroxide, Hydroxioxide, Oxidhydrate und Ox-ide) wird im stark sauren pH-Bereich (0 < pH < 1) sowohl mit 6 M HCl als auch mit 6 M H2SO4 gelaugt. Im gesamten Verfahren werden daher auch als Stripmittel starke Säuren eingesetzt.

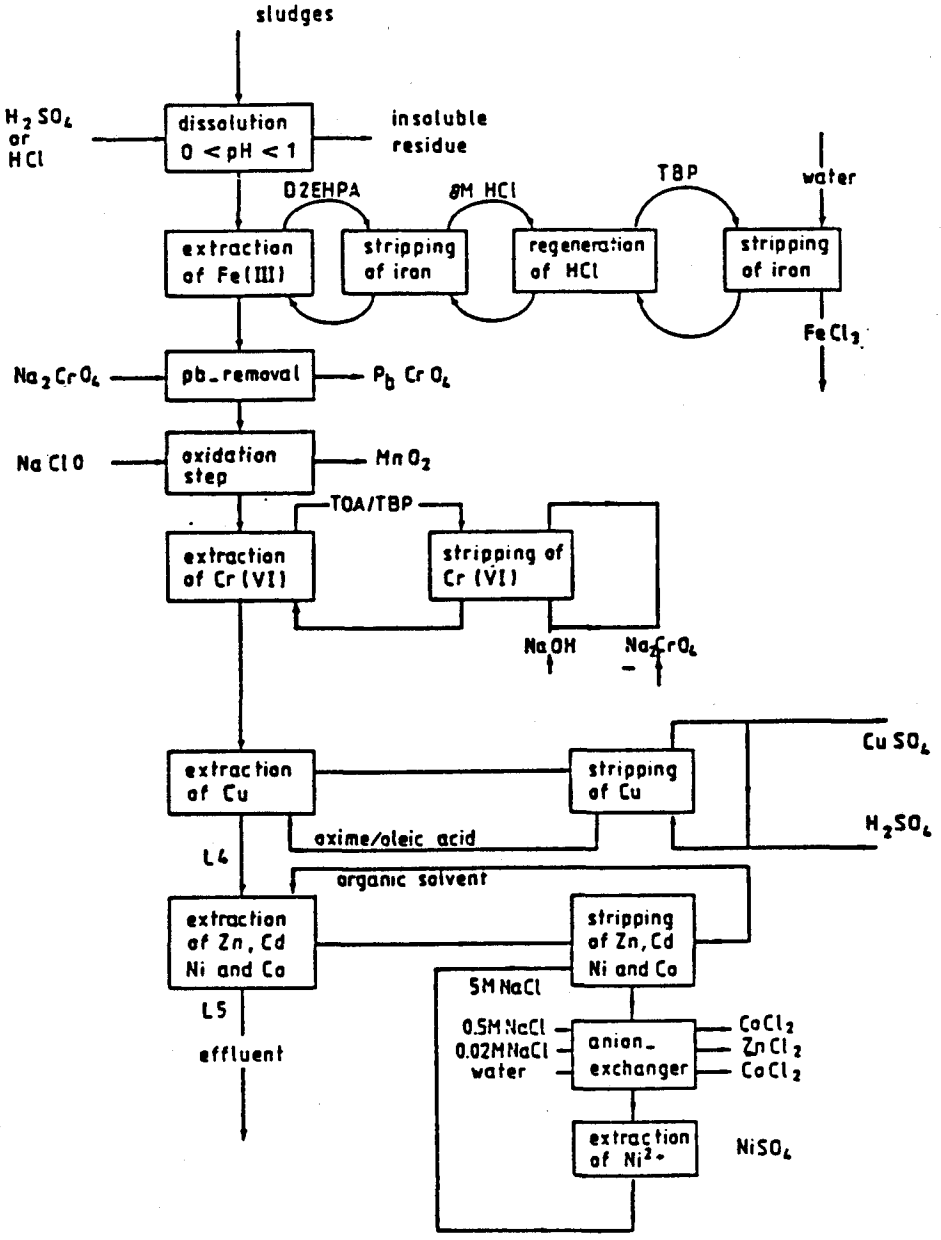
Nach einer Laugung unter mineralsauren Bedingungen (HCl oder H2SO4, auch oxidierend in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Metall-Schlämme, bei Pb-haltigen Rückständen mit HCl) wird das für die weiteren Trennverfahren störende Eisen gelöst und gleich mit D2EHPA extraktiv abgetrennt und mit 8 M HCl regeneriert. Eine Regenerierstufe der HCl mit Tributylphosphat (TBP) führt zu einer neutralen FeCl3-Lösung.

Blei wird, soferne vorhanden, nach pH-Korrektur als Chromat gefällt. Chrom wird mit Chlorbleichlauge oxidiert und in die 6-wertige Oxidationsstufe übergeführt, um extraktiv abgetrennt zu werden (TOA/TBP in Kerosin). Dabei fällt Mangan als Braunstein aus und wird abgetrennt.

Kupfer wird mit Hilfe der FFE extraktiv aus der verbleibenden Lösung separiert, wobei ein von der Technischen Hochschule Eind-hoven /142, 148/ entwickeltes Extraktionsmittelsystem für diesen speziellen Anwendungsfall (Cyclohexanonoxim/Ölsäure/Hexan) eine entsprechende pH-abhängige Selektivität für die an dieser Stelle im Feed (Raffinat) befindlichen Metallionen wie Cu2+, Zn2+, Cd-2+, Ni-2+, Co-2+ besitzt. Cu wird bei einem pH von etwa um 5 komplexiert und extrahiert. Mit Schwefelsäure wird reextrahiert, durch Kreislaufführung wird diese angereichert, Kupfersulfat (CuSO4.5H2O) fällt mit großer Reinheit aus.

Die restlichen Metalle im Raffinat wie Kobalt, Cadmium, Nickel und Zink werden nach Anhebung des pH-Wertes > 5, bei etwa 6-7, mit dem gleichen Extraktionsmittelsystem wie für Cu (Cyclohexa-nonoxim/Ölsäure in Hexan) und gleichzeitig extrahiert.

Tab.: 84 THE/TNO-Verfahren - Verfahrensschema /142,149,150/



Die restliche wäßrige Phase mit allen extrahierten Metallen wie Co, Zn, Cd und Ni wird mit einer 5 molaren NaCl-Lösung bei pH ca. 3 aus der org. Phase gestrippt und über einen Anionenaustauscher geführt, wobei Zn, Cd und Co als Chloridkomplexe vorliegen und in Abhängigkeit ihrer unterschiedlichen Komplexbildungskonstanten mittels NaCl (Co), HCl (Zn) und H2O (Cd) bei unterschiedlichen Normalitäten selektiv abgtrennt werden.

Ni läuft durch den Anionentauscher durch, da es unter diesen Bedingungen keine Chloride bildet und nicht adsorbiert wird. Dann wird Ni mit dem analogen Extraktionsmittelsystem extrahiert, mit H2SO4 gestrippt und fällt als NiSO4 an.

Behandlungskosten (Kosten-Vergleiche s. Tab. 87):

Bei einer Abschreibungszeit der Gesamtinvestition von 10 Jahren und 8 % Kapitalzinsen sowie einem geschätzten Erlös durch die zurückgewonnenen Metallsalze von etwa 70 % des Marktpreises kalkuliert, aber ohne Berücksichtigung von Einsparungen bei den Deponiekosten (1984 in Holland und Frankreich etwa zwischen S 1 000,- bis S 3 000,-), werden in Abhängigkeit des Anlagendurchsatzes Netto-Behandlungskosten (unter Berücksichtigung einer Gutschrift pro Tonne von etwa S 2 000 aus möglichen Erlösen)

- von etwa S 8 500 (2 000 t/a),
- S 3 000 (10 000 t/a) und von
- S 1 100 (50 000 t/a) angegeben /149/.

Ohne Gutschrift würden sich die Behandlungskosten jeweils um etwa S 2000/t Schlamm verteuern.

Eine in der Folge durch die TNO durchgeführte Evaluierung (Bezugsjahr 1986) hinsichtlich einer chemischen, technischen und ökonomischen Durchführbarkeit des THE-TNO-Verfahrenskonzeptes /150/ zeigte aufgrund des im Labormaßstab ermittelten Datenmaterials und der Literaturangaben auf, daß weiterführende Untersuchungen mittels einer Pilotisierungsphase zur Klärung und Optimierung einzelner Verfahrensstufen (Laugung, Fest/Flüssig-Trennung, Ionenaustauscher (fest), Flüssig/Flüssig-Extraktion u.a.) vor einer Umsetzung in eine industrielle Anwendung unbedingt erforderlich sind. Das zur Verfügung gestandene Datenmaterial war nicht ausreichend, um ein komplettes Modell zur Umsetzung für eine industrielle Anlage zu erstellen. Allerdings ist die grundsätzliche Durchführbarkeit bereits aufgrund der vorhandenen experimentellen Daten und der Angaben aus der Literatur gegeben.

Die Abschätzung zur technischen Durchführbarkeit ergab, daß die technischen Möglichkeiten gegeben sind. Es sollten keine weiteren Probleme zu erwarten sein, da großteils erprobte und z.T. ausgereifte Technologien z.B. aus der Hydrometallurgie, des Ionenaustausches, der Filtrationstechnik u.a. vorhanden sind, die allerdings auf die notwendigen verfahrensspezifischen Anforderungen abzustimmen bzw. zu modifizieren sind. Bei der Auswahl der Anlagen und der einzusetzenden Konstruktionsmaterialien muß aller-

dings auf die besonders aggressiven, stark sauren Verfahrensbedingungen besonderes Augenmerk verwendet werden.

Die ökonomische Abschätzung war nur mittels Computer-Simulation aufgrund der vorhandenen, erxperimentell ermittelten Daten (Massenbilanzen, chem. Zusammensetzung, Stoffströme, Ausbeuten, Trennfaktoren, Stufenzahlen, Wirkungsgrade von Verfahrensschritten, Materialeinsatz, Reagenzienverbrauch etc.) möglich und zeigte unter den gewählten Randbedingungn auf, daß grundsätzlich die Durchführbarkeit des Verfahrens für eine industrielle Anwendung erwiesen scheint. Selbst unter Annahme des schlechtesten Falles für die Anlage wird die Rentabilitätsschwelle zur Kostendeckung bei etwa 35 000 t/a angenommen.

Weiters wurde gefunden, daß der Wirkungsgrad des Verfahrens der bestimmende Faktor für die Kosten/Nutzen-Analyse ist. Der Verkaufspreis bzw. allfällige "Erlöse" für die zurückgewonnenen Metalle sind nur von untergeordneter Bedeutung. Ein weiterer dominierender Faktor dagegen ist jener Betrag, der durch die Kosten für die Abfallbehandlung pro Tonne Schlamm (Entsorgung, Deponierung) eingespart werden kann.

Um bei einem Durchsatz von z.B. 20 000 t/a kostendeckend zu sein, ist eine Ablagerungsgebühr von etwa S 1 100,- erforderlich (Bezugsjahr 1986). Eine Umsetzung dieses Verfahrenskonzeptes in eine Pilotanlage sowie industrielle Anlage ist nicht bekannt.

4.4.13.7 EPA-Verfahren (U.S.A., (1984),1988) /151/

In den U.S.A. existieren nach Schätzungen etwa 20 000 Betriebe, die metallische Oberflächen behandeln, wobei ca. 80 % Kupfer, Nickel, Chrom und Zink zur Behandlung einsetzen (Bezugsjahr 1985). In der Vergangenheit wurde der Abfall aus der Oberfächenbehandlung entweder abgelagert bzw. deponiert, oder nur verdünnt und auch unverdünnt über den Kanal "entsorgt" /152/.

Die zunehmenden toxischen Belastungen durch Schwermetalle praktisch in der gesamten Umwelt (Meer, Trinkwasser, Boden) führte zu einer Vielzahl von Gesetzen und Verordnungen zur Einschränkung des Ablagerns und Deponierens sowohl von schwermetallhaltigen Schlämmen als auch Flüssigkeiten.

Zu diesen fundamentalen Schäden für die Gesellschaft mit Auswirkungen auf die Gesundheit addieren sich gewaltige ökonomischen Verluste durch das Wegwerfen von potentiellen wertvollen "Mineralien". Außerdem sind sie von strategischer Bedeutung (Ni > Cr > Cu), da sie großteils importiert werden müssen. So beträgt der gesamte Verlust (Erfassung der Menge 1980, Metallpreisbasis 1985) etwa 58 Millionen Dollar (1985 etwa 1,2 Milliarden österr.Schilling!), davon macht der Anteil von Nickel etwa 50 %, von Chrom etwa 32 %, von Zink etwa 7 % und von Kupfer etwa 5 % und von Aluminium etwa 4 % aus.

Dies war das Hintergrundszenarium, warum die Environmental Protection Agency (EPA) zahlreiche F&E-Arbeiten u.a. auch zur Installierung von zentralen Behandlungs- und Rückgewinnungsanlagen unterstützt hat wie das vorliegende Projekt zur "Rückgewinnung

von Metallwerten aus Metallhydroxidschlämmen" /151, 152/.

Dieses Verfahren besteht aus einer Kombination von durchwegs konventionellen Verfahrensschritten, aber auch mit gewissen Eigenheiten. Die Metallschlämme werden mittels H2SO4 gelaugt und Eisen, soferne es in größeren Mengen vorliegt, als Kalium-Jarosit (KFe3(SO4)2(OH)6) zuerst gefällt, da es die weiteren Trennschritte stören würde. Dieser Verfahrensschritt der Fällung wird bereits nach dieser Untersuchungsphase als verbesserungswürdig angesehen, da er zu einem zwar im Volumen reduzierten, aber chromat- und schwermetallhaltigen Rückstand führt, der wiederum als Sonderabfall abgelagert werden muß.

Weiters werden übliche hydrometallurgische Methoden eingesetzt, um mittels Flüssig/Flüssig-Extraktion (unter Einsatz von Extraktionsmittelsystemen wie z.B. LIX-64N, LIXC-622, LIX-70; D2HEPA und Alamine 336; ACORGA 5100 u.a. in KERMAC-Kerosin gelöst) nach der Eisenabtrennung zuerst Kupfer (LIX-622 in KERMAC 510), dann Zink, Eisen (D2EHPA in KERMAC 510) und Cadmium abzutrennen. Das Erhalten von Fe-freiem Zink macht unter den gewählten Randbedingungen (D2EHPA, H2SO4-Strippen) gewisse Schwierigkeiten, auch die Co-Extraktion von Ca. Chrom wird ähnlich dem THE-TNO-Verfahren mit Chlor oxidiert und als Bleichromat gefällt oder zu Chromsäure regeneriert. Die Wahl des richtigen Oxidationsmittelsystems (Chlorgas, SO2/O2) bzw. dessen Optimierung ist noch nicht zufriedenstellend erfolgt. Auf jeden Fall ist der Verfahrensschritt der Rückgewinnung von Chrom der kostenintensivste des Gesamtverfahrens.

Nickel wird zum Schluß mittels Na2S als Sulfid (NiS) gefällt, allerdings auch alternativ dazu mittels FFE als Amin oder als Sulfat abgetrennt. Es ist bisher das einzige Metall, das nicht auf direktem Wege in die Oberflächenbehandlung rückgeführt werden kann. Dieser Verfahrensschritt ist ebenfalls noch nicht zufriedenstellend gelöst.

Das vereinfachte Fließbild dieser EPA-Verfahrensentwicklung zeigen die Abb. 101 und 102 /151/, einmal mit Jarosit-Fällung bei Anwesenheit größerer Fe-Mengen bzw. ohne Jarosit-Fällung bei niedrigeren Fe-Gehalten.

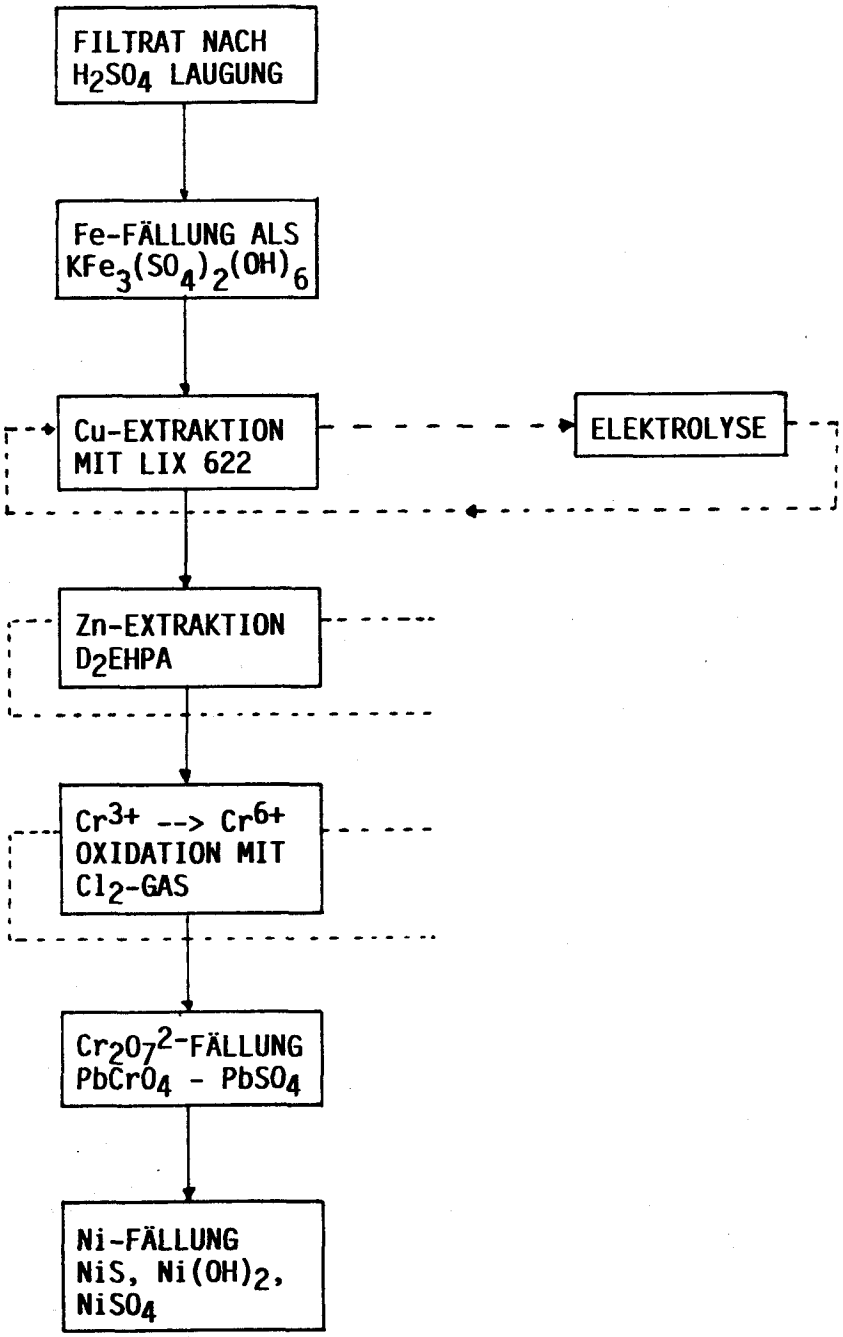
Diese Verfahrensentwicklung wurde sowohl im Labormaßstab als auch in einem kleineren Pilotmaßstab mit 30 bis 45 kg Tagesdurchsatz durchgeführt.

Als eine wesentliche Erkenntnis dieser Untersuchungsserien wurde festgestellt, daß unter Berücksichtigung gewisser Verbesserungen (z.B. unbefriedigende Abtrennung von Fe, Chromproblem, Zn-Raffination und Ni-Abtrennung) eine Anlage mit etwa 50 Tonnen Tagesdurchsatz *nicht nur* dazu beiträgt, das Volumen des abzulagernden Abfalls beträchtlich zu reduzieren, unter gleichzeitig geringerer Umweltbelastung, sondern sogar wirtschaftlich arbeiten kann. (s. Tab. 87) Voraussetzung dazu ist, daß z.B. pro Tonne Schlamm etwa S 5 500,- als Beitrag seitens des Abfallverursachers eingebracht werden (Bezugsjahr 1985).

Tab.: 101 EPA-Verfahren - Verfahrensschema (viel Fe) /151/

EPA-FLIESS-SCHEMA

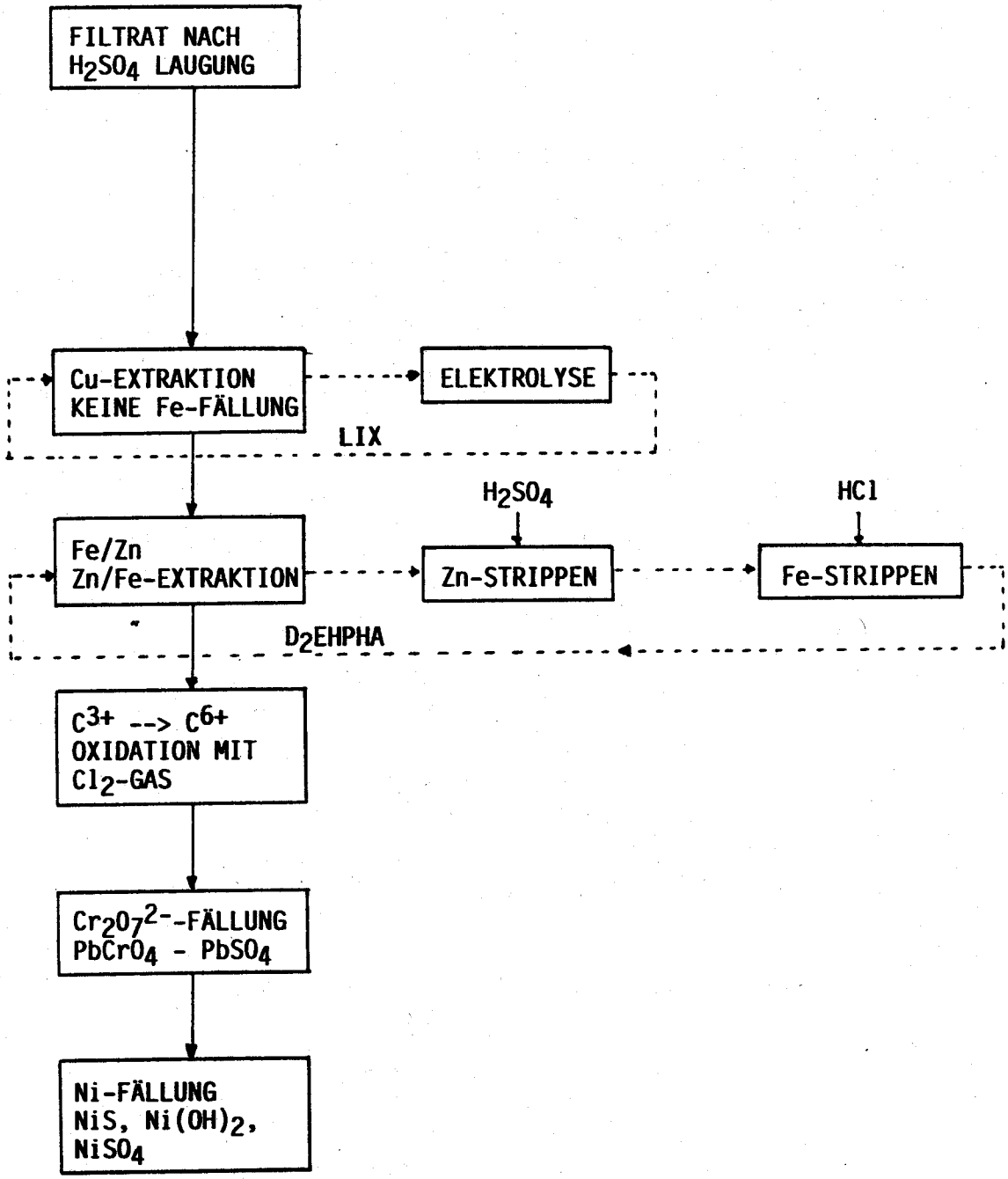
Viel Fe



Tab.: 102 EPA-Verfahren - Verfahrensschema (wenig Fe) /151/

EPA-FLIESS-SCHEMA

Wenig Fe



Als wahrscheinlich kleinst mögliche Anlagengröße für die Wirtschaftlichkeit des Rückgewinnungsverfahrens werden etwa 25 bis 50 t (bei 25 % Feststoffanteil des Schlamms) pro Tag angesehen, das entspricht bei 48 Wochen/Jahr mit jeweils 40-Stunden-Arbeitswochen insgesamt 1 920 Betriebsstunden/Jahr und einer Jahreskapazität von etwa 6 000 t bis 12 000 t.

Der Betrieb und die Ergebnisse einer Pilotanlage (30 - 45 kg Tagesdurchsatz) zur Rückgewinnung von Metallen aus Galvanik- und Metallhydroxidschlämmen hat als wesentlichstes Ergebnis gezeigt, daß eine technische Durchsetzbarkeit in jedem Fall gegeben ist, und in den allermeisten Fällen auch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens /151,152/. Eine Umsetzung in eine industrielle Anwendung ist noch nicht bekannt.

4.4.13.8 ZVSMM-Verfahren (Schwabach, BRD, 1988) /21,50,63, 83,84,138,139,154,168,170,171/

4.4.13.8.1 Ausgangssituation

Mitarbeiter des Zweckverbandes Sondermüll-Entsorgung Mittelfranken (ZVSMM, Schwabach, BRD) haben erst vor kurzer Zeit im Rahmen einer mehrjährigen Studie zum Thema "Umlenkung von Sonderabfällen aus der chemisch-physikalischen Behandlung in die Verwertung am Beispiel buntmetallhaltiger Abfallstoffe" /21/ eine Verfahrensentwicklung zum Wiederaufarbeiten von Galvanikschlämmen und zum Rückgewinnen von Buntmetallen im Labormaßstab erarbeitet.

Im Rahmen des Umweltforschungsplanes des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, gefördert durch das Umweltbundesamt Berlin und in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (Karlsruhe) wurde das sicherlich bisher größte und zielgerichtete Projekt zur Verwertung buntmetallhaltiger Hydroxidschlämme mit einer geplanten Umsetzung in eine Pilotanlage (t-Durchsatz/d) und einer Weiterführung zur industriellen Anwendung (13 000 t/a bzw. 25 000 t/a) in unmittelbarer Nachbarschaft zu Österreich (Region Nürnberg, Bayern, BRD) durchgeführt.

Nicht nur die geographische Nähe macht diese Verfahrensentwicklung eines der größten deutschen integrierten Entsorgungsunternehmungen nach dem letzten Stand der Technik (Sonderabfall-Deponie; mechanische-chemische-physikalische-biologische Abwasserreinigungsanlage; Sonderabfall-Verbrennungsanlage; Sickerwassereindampfanlage; Zentrallabor und weiterer Einrichtungen sowie des neu gegründeten Forschungs-und Entwicklungszentrum Sondermüll FES) so interessant, sondern vor allem die Konzeptionierung der Verfahrensentwicklung.

Allerdings fühlt sich ein Entsorgungsbetrieb, der sich in öffentlich rechtlicher Hand bzw. in überwiegend öffentlicher Trägerschaft befindet wie z.B. im Falle des ZVSMM, in erster Linie dem Umweltschutz verpflichtet. Und dadurch gelten für die Umsetzung einer Verfahrensentwicklung im Vergleich zur Privatwirtschaft

z.T. andere Voraussetzungen und Randbedingungen, die wiederum zu anderen Anforderungen führen. Für Österreich könnte dieses ZVSMM-Konzept Modellcharakter haben.

Die Verfahrensentwicklung soll so angelegt sein, daß sich insgesamt eine positive ökologische Bilanz mit einer Entlastung der Deponie (Volumen der Reststoffe deutlich reduziert, Rückstände müssen inert und einfacher zu deponieren sein, Verringerung der Menge und der Belastung von Sickerwasser), mit einer Entlastung der Umwelt (weitestgehende Entfernung toxischer Metalle aus dem Deponiegut, Reduzierung des Gefahrenpotentials, Einsparung an neu zu produzierenden Buntmetallen), mit volkswirtschaftlichem Nutzen (Rückgewinnung wertvoller Buntmetalle) und Einhaltung gesetzlicher Vorgaben (Priorität der Verwertung vor der Entsorgung von Abfällen) ergibt.

4.4.13.8.2 Verfahrensentwicklung

Die Ansatzpunkte zur Verfahrensentwicklung boten die Verfahren von der TNO (NL), MX-Prozessor (H-MAR, S) und Th. Goldschmidt (BRD).

Die deutsche ZVSMM-Verfahrensentwicklung basiert auf der schwefelsauren Laugung von Metallschlämmen, die gewissen Anforderungskriterien zu entsprechen haben, wie "Cr- und Cd-frei" bzw. zumindest Cr- und Cd-arm. Das Verfahren selbt ist dann eine kompakte Symbiose aus konventionellen Verfahrensschritten wie eben der Laugung, der Fest/Flüssig-Trennung mit Waschen und allfälliger Behandlung der Rückstände und der Solvent-Extraktion, wie sie mehr oder weniger bei den vorhergehenden Verfahren auch schon beschrieben wurden.

In den folgenden Abb. 85 und 86 sind schematisch die Prozeßführung und der ZVSMM-Extraktionsprozeß dargestellt.

Alle Untersuchungen wurden im Labormaßstab durchgeführt, um die experimentellen Randbedingungen für die einzelnen Verfahrensschritte der Laugung, Filtration und Waschung, der Buntmetallrückgewinnung mittels Solvent-Extraktion und der emissionseitigen Pfade (Abwasser, Abluft) auszutesten und Parameter für die Umsetzung in die Politanlage zu erarbeiten.

Bei der Laugung mit H_2SO_4 wurden zufriedenstellende Ausbeuten erhalten, die im Mittel für Cu und Zn etwa 85 - 90 %, für Ni etwa 90 - 100%, für Cr etwa 70 - 90 %, für Fe etwa 40 - 60 % und für Ca ca. 5 % betrugen. - Die Laugung mit HCl und Ammoniak wurde nicht weiter verfolgt, einerseits aus Korrosionsgründen wie bei der HCl, aber auch aus Emissionsgründen wie bei der HCl und mit Ammoniak. Bei Ammoniak kamen noch mangelnde Selektivität gegenüber Chrom und Eisen, unbefriedigende Laugungsgrade sowie schlechte Filterleistungen dazu.

Die Filtration zeigte eine starke Abhängigkeit von der Schlammzusammensetzung (Fe-Gehalt, pH-Wert bei Auslaugung, Wahl des Auslaugmediums etc.). Zur Erfüllung der Anforderung des "inerten Rückstandes" mußte wiederholt gewaschen werden. Hier zeigte sich das Verdrängunsgwaschen dem Verdünnungswaschen überlegen, es

wurden Auswaschgrade um 99,9 % erreicht. Nach einer abschließenden Alkalisierung der Rückstände (mit Kalk bzw. mit NaOH) ergaben die Eluattests nach DEV S4 Metallkonzentrationen, die die Nachweisgrenze des ICP-Gerätes unterschritten (< 0,5 mg/l).

Zur Gewinnung der Buntmetalle aus dem Filtrat wurde die Methode der Solvent-Extraktion unter dem Gesichtspunkt der Emissionsfreiheit, des sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich möglichen Betriebes, des Arbeiten bei Raumtemperatur und Normaldruck sowie deren geringe technischen Anforderungen ausgewählt.

Die SX-Versuche wurden im Schütteltrichter bzw. im Becherglas sowie in weiterer Folge mit einer kontinuierlich arbeitenden, 3-stufigen Labor-Mixer-Settler-Anlage durchgeführt, um die expereimentellen Randbedingungen für selektiven Trennungsoperationen am Beispiel der beim ZVSMM anfallenden Metallhydroxidschlämmen auszutesten.

Für die Fe- und/oder Zn-Extraktion wurde als Extraktionsmittelsystem D2EHPA, für die Cu-Extraktion LIX-860 und für die Cu- bzw. Ni-Extraktion Isononansäure ausgewählt, wobei für alle Extraktionsmittel (EM) Kerosin als Lösungsmittel (LM) und Isodecanol als Lösungvermittler (LV) diente.

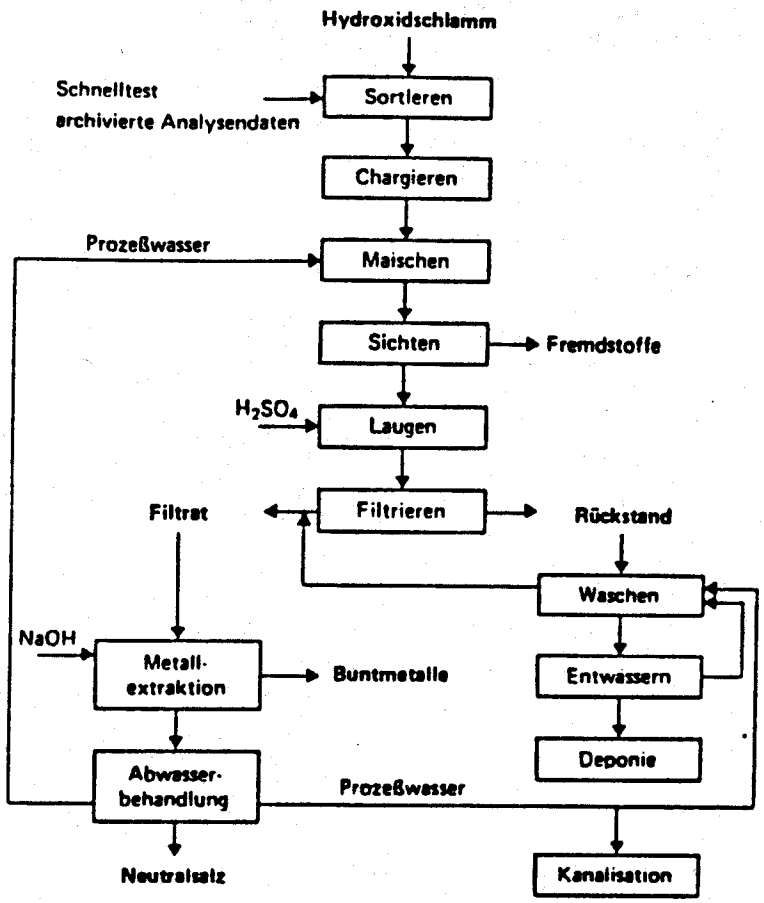
Der Verfahrensablauf für die einzelnen Extraktionsschritte ist in den Abb. 85, 86 wiedergegeben. Zuerst erfolgt die Cu-Extraktion (LIX 860, Kerosin, Isodecanol) und Re-Extraktion (Strippen) mit 30 % H_2SO_4 mit angeschlossener Elektrolyseeinheit, wobei das Re-Extraktionsmittel im Kreislauf geführt und der Endelektrolyt erneut zur Re-Extraktion eingesetzt wird. Cu wird als Kathodenkupfer gewonnen.

Daran anschließend findet die Fe/Zn-Extraktion gemeinsam mit einem EMS (D2EHPA, Isodecanol, Kerosin) statt, wobei die Trennung von Fe und Zn bei der Re-Extraktion in zwei aufeinanderfolgenden Schritten, für Zn mit 6 %-iger H_2SO_4 unter Bildung von $ZnSO_4$ und für Fe mit 3 molarer HCl unter Bildung von $FeCl_3$ durchgeführt wird. Diese gewählte Vorgangsweise benötigt eine relativ hohe Stufenzahl, Co-Extraktionen sollten laut Angaben kaum mehr in Erscheinung treten.

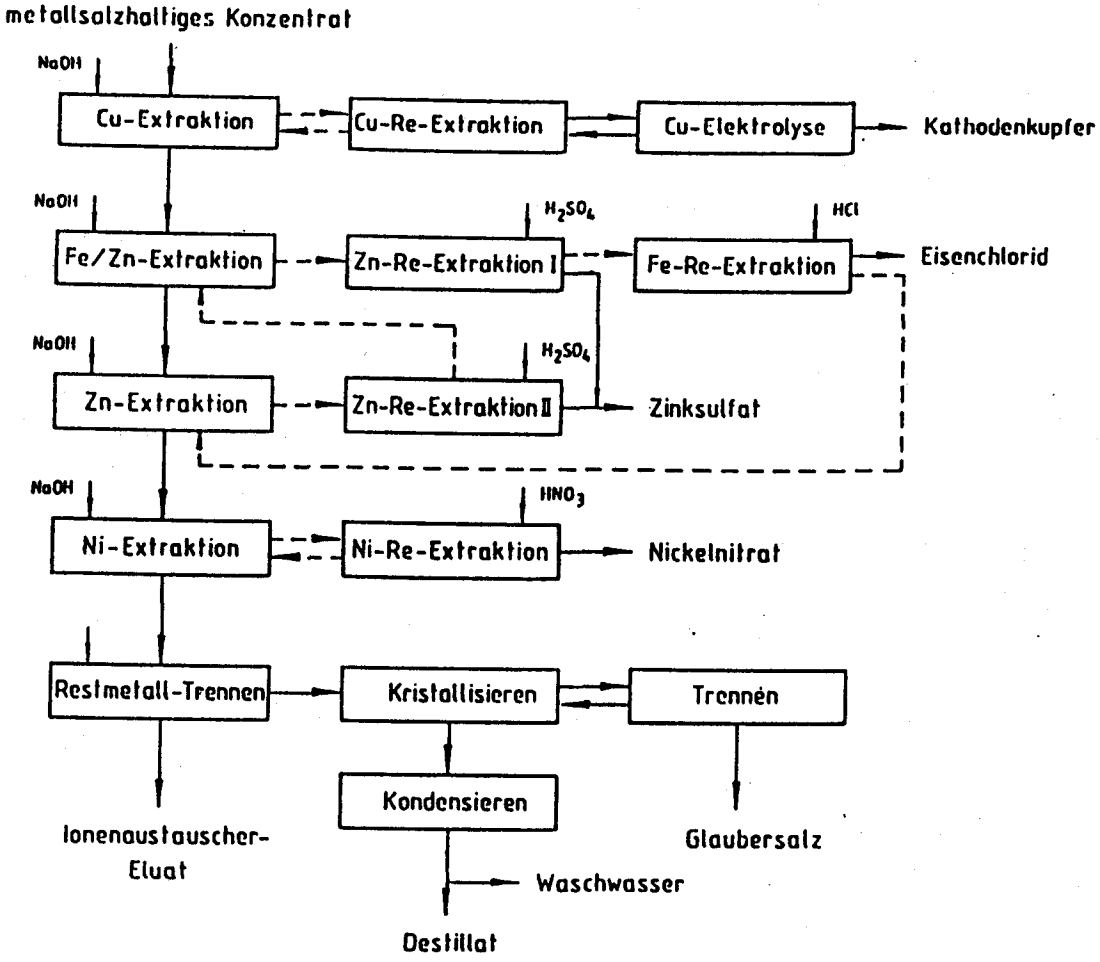
Für die Ni-Extraktion wurde ein weiteres EMS eingeführt, da sich D2EHPA nur bedingt dafür eignete. So kann die Ni-Abtrennung mit höheren Fettsäuren wie z.B. mit der Isonansäure in Kerosin und mit Isodecanol (pH 6 bis 6,6) zufriedenstellend durchgeführt werden. Ni wird als Nickelnitrat nach Strippen mit HNO_3 gewonnen.

Die Auswertung der Literatur und eigene Untersuchungen ergaben , daß für die extraktive Rückgewinnung von Chrom-III derzeit noch keine praktikable Möglichkeit besteht. Erst nach Überführung durch Oxidation in den 6-wertigen Zustand läßt sich Chrom nach verschiedenen Verfahren, die auch schon im Rahmen dieser Arbeit aufgezeigt wurden, mit als Anionentauscher wirksamen EMS "selektiv" *gewinnen*. Allerdings tritt kein Stillstand dieser Redox-Reaktionen ein, sodaß laufend unter der unangenehmen Zerstörung von Lösungs- und Extraktionsmittel der reduzierte Teil des Chromats erneut oxidiert und extrahiert werden muß, wobei der erhöhte Verbrauch des Oxidationsmittels auch noch zu berücksichtigen ist.

Tab.: 85 ZVSMM-Verfahren - Verfahrensschema /21/



Tab.: 86 ZVSMM-Verfahren - Extraktionsprozeß(FFE)-Schema /21/



Restwassermengen nach der Ni-Extraktion, die nicht mehr in den Prozeß eingeschleust werden können (Anmaischen, Waschen etc.) werden derzeit über eine Verdampfungskristallisation behandelt, wobei Natrium aus der Neutralisation und Sulfat aus der Laugung als Glaubersalz ($Na_2SO_4 \times 10 H_2O$) abgeschieden wird. Nur ein geringer Teil wird bis zur Trockenen eingedampft und als Salzgemisch deponiert werden. Kondensate werden zum Waschen des Filterkuchens wiederverwertet. Es werden darüber hinaus bereits Verfahren zur Trennung der Kationen und Anionen diskutiert. Andere Emissionen treten praktisch nicht auf.

Als wesentliche Anforderungen an die Einsatzstoffe für diese ZVSMM-Verfahrenskonzeptionierung müssen die Gehalte an Chrom und Cadmium angesehen werden. Denn die Anwesenheit von Cr > 0,1 Gew.-% in der Trockensubstanz der Einsatzstoffe (für Cd gilt analoges) führen bei der Extraktion von Cu und Zn zu Ko-Extraktionen, die die Qualität der Produkte verschlechtern bzw. aufwendige Nachreinigungsstufen erfordern würden. Dementsprechend wird diskutiert, inwieweit innerbetriebliche Maßnahmen bei den Galvanikbetrieben eine Vorabtrennung sowohl von Chrom als auch von Cd ermöglichen könnten /21/.

In allen Fällen war es möglich, die Chromgehalte innerbetrieblich auf Werte um 0,1 Gew.-% (TS) abzusenken. Die Maßnahmen dazu können allerdings nicht durch ein Patentrezept erreicht werden, zu unterschiedlich sind dazu die betrieblichen Strukturen. Die Kosten (umgelegt auf 1 Tonne "chromfreien" Schlamms) variierten bei den Fallbeispielen ebenfalls deutlich zwischen etwa S 700,-/t und S 14 000,-/t. Es wird von Fall zu Fall zu entscheiden sein, welche Strategie die technisch und ökonomisch machbare sein wird: innerbetriebliche Maßnahmen, externe Schritte oder direkte Deponierung Cr-haltiger Schlämme.

Vor einer Umsetzung dieser Ergebnisse in eine industrielle Anwendung wird auf die Notwendigkeit einer Pilotisierung im halbtechnischen Maßstab hingewiesen. Dieses Pilotprojekt mit einem Durchsatz von etwa 1 t/d (ca. 300 - 400 t/a) sollte 1991 in Angriff genommen werden, da die grundsätzliche Zustimmung seitens der fördernden Stellen des Staates bereits vorliegt und derzeit auf die Zusage zur Inangriffnahme gewartet wird. Als weiterer Partner hat die Fa. B.U.S Berzelius Umweltservice (Frankfurt a.Main) einen Kooperationsvertrag mit dem ZVSMM abgeschlossen, der eine Beteiligung des Unternehmens am Pilotprojekt vorsieht. Als Aufarbeitungskosten für die Pilotphase werden für

- 1 Tonne Schlamm zwischen ca. S 3 000,- bis ca. S 7 000,-

und für die industriellen Großanlagen (10 Jahre Abschreibungszeit, Vergütung der Metallwerte mit 50 % zu etwa S 500,-, ersparter Deponieraum von etwa S 800,- berücksichtigt)

bei einem Durchsatz

- von 13 000 t/a von etwa S 3 500,- bis S 7 000,-

sowie für die größere Anlage

- mit 25 000 t/a von etwa S 2 800,- bis etwa S 6 000,--

abgeschätzt.

Tab.: 87 **Verarbeitungskosten (ungefähre Angaben) einiger Rückgewinnungsverfahren im Vergleich**

Verfahren	Investitionskosten	Verarbeitungskosten/t Schlamm
MAR (Schweden(Am-MAR H-MAR 12.000 t/a Beachte: 1977/1979	5 Mill US$ 12,5 Mill DM	ca. 450 DM
Goldschmidt (BRD) oxid. H_2SO_4-Laugung Cr-VI-Abtrennung 24.000 t/a 1980	15 Mill. bis 28,5 Mill. DM	ca. 400 bis 600 DM
THE-TNO (Holland) H_2SO_4/HCl-Laugung Fl.-Fl.Extr. Ionenaust. 1982	10 Mill. DM	von 435 DM bei 50.000 t/a ca. 700 DM bei 10.000 t/a bis 1.500 DM bei 2.000 t/a
THE/TNO (Holland) 30.000 t/a (10 jährige Abschreibung) 1986	ca. 31 Mill öS	ca.100-300 hfl 660-1.800 öS
ZVSMM (BRD) Pilotanlage in Projektierung 1 t/d 300-400 t/a H_2SO_4-Laugung Cr/Cd-frei 1987/88 - 1990/91	Projektkosten insgesamt: ca. 6 Mill.DM ca. 3,5 für Inv.	ca. 400-600 DM (500 - 1000 DM)
ZVSMM (BRD) Großanlage Basis 1987 13.000 t/a 25.000 t/a nach 1990 Projektierung	22 Mill. DM 31 Mill. DM	ca. 400 - 1000 DM P00
EPA (U.S.A.) **1984/1988** **50 t/d, 6.000 - 12.000 t/a**		**ca. 5 500 S**

Der optimistische Ansatz basiert auf Randbedingungen, die ein Standort einer integrierten Entsorgungs- und Verwertungsanlage zu erwarten hat (günstige Energiepreise für Strom; Dampf und Abwärme aus der eigenen Abfallverbrennungsanlage; Nutzung von Altchemikalien wie Altsäuren und -Laugen über die CP-Anlage etc.). - Der pessimistische Ansatz dagegen beruht auf der Annahme, daß Energie und Hilfsmittel zu den üblichen Marktpreisen zu bezieghen sind, daß keine "Erlöse" über die Produkte erzielt und daß keine Einsparung an Deponierungskosten anfällt.

Weitere Daten (Entsorgungs- und Investitionskosten) sind für verschiedene internationale Verfahrensentwicklungen in der Tab. 87 enthalten.

Dieses ZVSMM-Verfahren ist eine mögliche Verfahrensvariante, die aus der Sicht des Umweltbundesamtes Berlin für die Verarbeitung von Galvanikschlämmen bestimmter Metallkombinationen in der BRD grundsätzlich in Frage kommen /84/.

Außerdem haben sich durch den Mangel an Deponien bei gleichzeitiger Verteuerung der Deponierung und durch das neue Abfallgesetz, das die Abfallverwertung vorschreibt, auch wenn sie teurer ist als die Beseitigung, die Randbedingungen derart verändert, daß eine Realisierung der Pilotphase laut Umweltbundesamt Berlin durch den Entsorgungsbetrieb ZVSMM wieder aufgenommen wurde/ 83/. Diese Verfahrensentwicklung mit dualem Charakter ist weiters /83,84/ unter dem langfristigen Gesichtspunkt der Behandlung von Abfällen zur Aufkonzentrierung von Schadstoffen bzw. zur Schadstoffentfrachtung von Abfällen zu sehen, sobald einmal die Rückgewinnung von höher konzentrierten Wertmetallen nicht mehr gegeben sein sollte.

4.4.13.9 MR-Metallrecycling (BRD, 1989) /40/

Bereits im Kapitel 4.1.3.12 wurde auf Verfahrensentwicklungen u.a. auch zur Verwertung buntmetallhaltiger Hydroxidschlämme eingegangen, die im wesentlichen auf Kombinationen von Verfahren und Prozessen der Hydrometallurgie wie des Laugens und der selektiven Solvent-Extraktion und zur Raffination bzw. Entmetallisierung wie der Elektrolyse beruhen.

Da über die im Kapitel 4.1.3.12 dargestellten Informationen derzeit keine weiteren Angaben z.B. speziell zum Problem der Verwertung von Galvanikschlämmen vorliegen, kann derzeit nicht weiter darauf eingegangen werden.

4.4.13.10 Behandlung von Hydroxidschlämmen /153/

Auf diese österr. Verfahrenskonzeptionierung (VOEST/MARR, 1990) aus allerjüngster Zeit kann nur kurz eingegangen werden, obwohl sie vielversprechend ausschaut, da derzeit lediglich ein paar Informationen vorliegen /153/.

Es wird die Aufarbeitung von Hydroxidschlämmen auf Extraktions-

basis (Solvent oder Flüssig/Flüssig-Extraktion) vorgestellt, wobei nach einer schwefelsauren Lösung durch eine Kombination aus Flüssig/Flüssig-Extraktion, Kristallisation, Fällung und Elektrolyse bis zu 7 verschiedene Metalle wie Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Ni und Cr-III zurückgewonnen werden sollen.

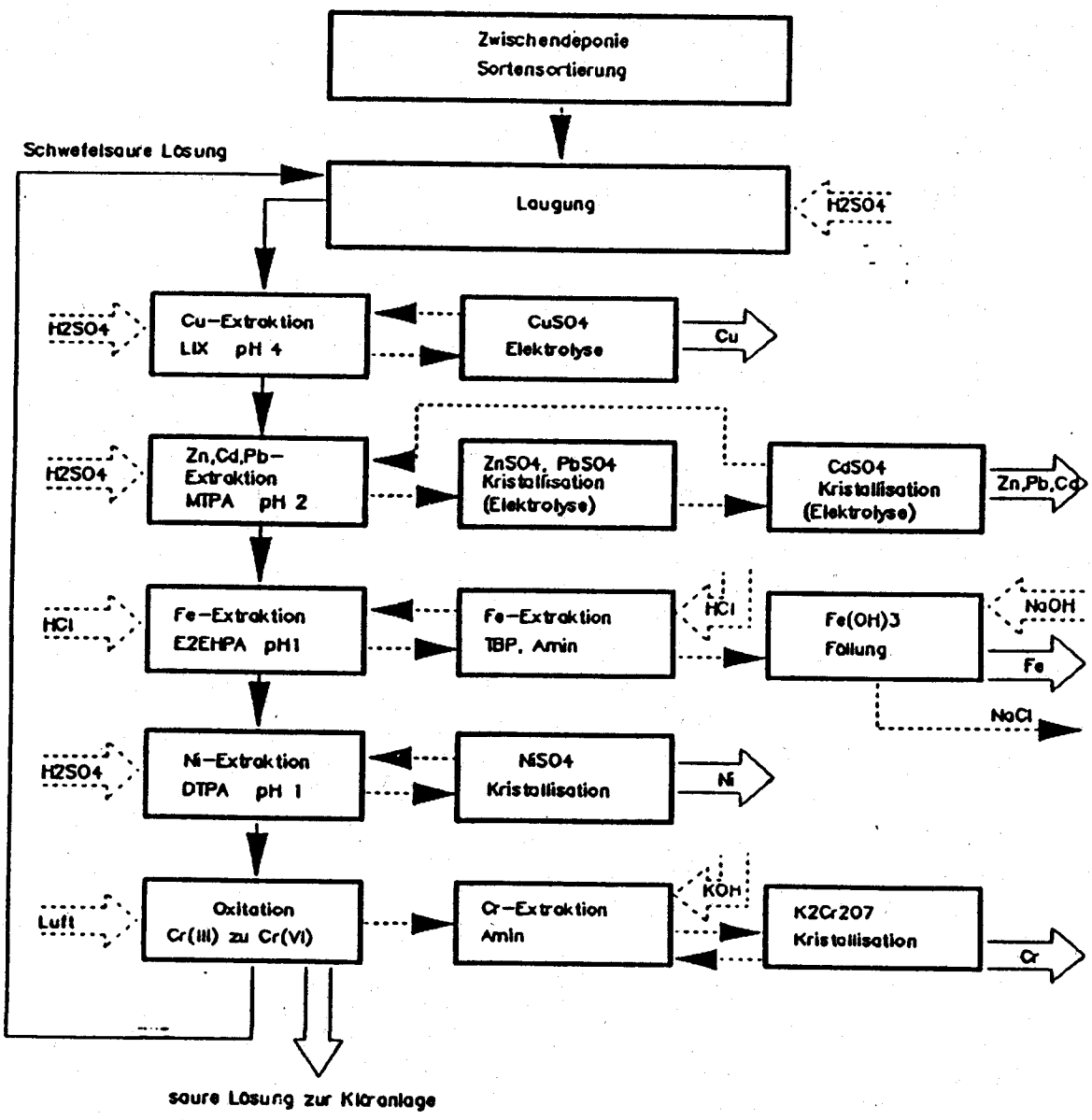
In der Abb. 88 wird der schematisierte Verfahrensablauf dargestellt. In jeweils eigenen Extraktionsstufen werden die einzelnen Schwermetalle selektiv abgetrennt (z.B. Zn von 1 200 mg/l auf 10 mg/l; Cu von 2 800 mg/l auf 50 mg/l; Ni von 430 mg/l auf 5 mg/l) und mittels Kristallisation bzw. Elektrolyse reine Metalle erzeugt.

Die gereinigte saure Lösung wird anschließend zur Laugung rückgeführt und dort wiederum eingesetzt. Der Reststoff nach der Laugung ist Ca-reich, ist laut Angabe kein chemischer Abfall mehr und wird in abgesicherten Deponien gelagert.

Falls notwendig können ausgeschleuste saure Lösungen in einer Abwasserreinigungsanlage behandelt werden. - Alle anderen Kreisläufe sind geschlossen, dementsprechend positiv schaut die Umweltrelevanz für derartige Prozeßführungen auf der Basis der Extraktion aus. Die Emissionen von organischen Substanzen durch die Extraktion ist minimal und bei etwa 100 mg/l /153/.

Die Aufarbeitung von Hydroxidschlämmen und die Abtrennung der Schwermetalle aus der Lauglösung mittels Extraktion wird als eine zukunftsweisende Technologie gesehen. Die Extraktion stellt ein echtes Recyclingverfahren mit minimalster Umweltbeslastung dar. Eine marktwirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit, auch zu Hüttenbetrieben ist durch entsprechende Entsorgungskosten der Schlämme gegeben, liegen doch die Rohstoffe im Gegensatz zu den Rohstoffen für die Hütten kostenlos vor.

Tab.: 88 Aufbereitung von Hydroxidschlamm auf Extraktionsbasis Verfahrensschema /153/



4.4.14 Vergleich - Verfahrensbewertung

4.4.14.1 Auswahl

Bei der Entwicklung von Verfahren zur Rückgewinnung von Buntmetallen aus Metallhydroxidschlämmen liegen zwei Phasen bzw. zwei Generationen von Verfahrensentwicklungen vor.

Die Verfahren der "1. Generation" wurden in den 70-iger Jahren (MAR- Prozesse, Th. Goldschmidt- Verfahren und z.T. die Verfahren der TH Eindhoven und TNO) entwickelt. Die Verfahren der "2. Generation" folgen in den 80-iger Jahren (THE/TNO, EPA, ZVSMM) und sehen sich jetzt zu Beginn der 90-iger Jahre ganz neuen Randbedingungen seitens der Abfall- und Umweltschutzgesetzgebung, aber auch seitens des Marktes gegenübergestellt. Unter Berücksichtigung dieser ganz spezifischen Randbedingungen und Wertigkeiten müssen auch die jeweiligen Verfahrensentwicklungen gesehen und gewertet werden.

Alle Verfahren bauen allerdings mehr oder weniger immer auf den gemeinsamen Grundlagen der chemischen, physikalisch-chemischen und elektrochemischen Grundoperationen, Technologien und Verfahrensschritten auf sowie ihrer Kombinationen, wie z.B. des Lösens, Aufschließens, Oxidierens, Fällens, Trennens usw., wobei sich gewisse Techniken und Methoden in der Praxis bereits über viele Jahre bewährt haben wie z. B. die hydrometallurgischen Operationen.

Dementsprechend mehr oder weniger verwandt sind alle bisher entwickelten Rückgewinnungsverfahren, obwohl sie sich dann aufgrund ihrer unterschiedlichen Randbedingungen und spezifischen Zielsetzungen wiederum charakteristisch unterscheiden.

Die meisten der vorgestellen Verfahren wurden in den letzten 20 Jahren im Labormaßstab entwickelt und konzipiert. Bisher erfolgte weder eine Umsetzung in eine technische Pilotisierung als Demonstrations- bzw. Referenzanlage zum Stand der Technik noch in eine industrielle Anwendung.

Lediglich die Verfahrensentwicklungen von Th. Goldschmidt (BRD, 1976 - 1980) und der EPA (U.S.A. 1985, 1988) wurden in der Praxis mit kleineren Pilotanlagen verifiziert. Beim MAR-Prozeß wurde von einer kleinen Pilotanlage berichtet, die in einem Probebetrieb von 3 Monaten lief. Das Projekt zum geplanten Bau und Betrieb einer Demonstrationsanlage zur Aufarbeitung buntmetallhaltiger Schlämme nach dem Th. Goldschmidt-Verfahren wurde 1980 aus wirtschaftlichen Überlegungen abgebrochen.

Die Pilotisierung des ZVSMM-Konzeptes zur Verwertung Cr- und Cd-armer bzw. "Cr- und Cd-freier" (< 0,1 Gew.-% TS) Metallhydroxidschlämme (Pilotprojekt Buntmetallrecycling, Kapazität etwa 1 t/d, 1988) steht dagegen kurz vor der Inangriffnahme /83,84, 168/. Sie soll noch 1991 erfolgen, basierend auf den Erkenntnissen und der vorgeschlagenen Vorgangsweise der 1988 veröffentlichten Studie zur "Umlenkung von Sonderabfällen aus der chemisch-physikalischen Behandlung in die Verwertung am Beispiel buntmetallhaltiger Ab-

fallstoffe" /21/.

Die hier behandelten Verfahren sind teilweise aus der Literatur, aber auch durch ergänzende Laboruntersuchungen bekannt. So wurden gesamte Verfahrensabläufe, aber auch einzelne Verfahrensschritte im Rahmen der F&E-Arbeiten verifiziert und auf ihre Anwendbarkeit zur Verwertung von Galvanikschlammproben getestet, die bei der Sonderabfall-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf (A) anfielen.

Zur vergleichenden Betrachtung bzw. Bewertung wurden insbesondere der MAR-Prozeß (Schweden), die Goldschmidt-Verfahren (BRD), die Verfahrensentwicklungen der TH Eindhoven und der TNO in Form des kombinierten THE/TNO-Verfahrens (Holland), das EPA-Verfahren (U.S.A.) und das ZVSMM-Verfahren (BRD) herangezogen.

Die Gemeinsamkeiten bzw. die Unterschiede können bestehen z.B.

- in der Auswahl der Abfälle zur Aufarbeitung
- in der Auswahl der Metalle für die Laugung, Trennung und Rückgewinnung
- Anforderungen an die Zusammensetzung der Schlämme, Ausschliessungskriterien
- in der Auswahl der Verfahrensstrategie
- in der Auswahl des Auslaugmediums bzw. des Löseverfahrens
- in der Auswahl der Trennoperationen z.B. Einsatz von flüssigen Ionenaustauschern wie im Falle der Flüssig/Flüssig-Extraktion (FFE, auch Solvent Extraktion SX) und/oder Einsatz von festen Ionenaustauschern, der Elektrolyse, der Fällung und Kristallisation, pyrometallurgische Prozesse, Menbranverfahren u.a. - bei den Schwierigkeiten (Störelemente, Störfaktoren etc.)
- bei den Anforderungen an das Verfahren und an die Reststoffe gemäß den fortschrittlichen Kriterien der Abfallwirtschaft- und Umweltschutzgesetzgebung (Verwertbarkeit der zurückgewonnenen Produkte, Deponierbarkeit der Reststoffe, Umweltbelastung - Emissionen)
- bei den Behandlungskosten
- bei der Wirtschaftlichkeit
- bei den Vorstellungen über Durchsatzgrößen für industrielle Anlagen.

Die meisten Verfahren sahen buntmetallhaltige Metallhydroxidschlämme als Einsatzstoffe vor. Lediglich der MAR-Prozess und zwar der saure H-MAR-Prozeß ging ursprünglich von Cu- und Zn-haltigen Flugstäuben als Einsatzstoff aus, wurde dann in der Form des 2-stufigen ammoniakalischen Am-MAR-Prozesses allerdings speziell für Galvanikschlämme weiterentwickelt. Auch der THE/TNO-Prozeß sieht neben dem Einsatz von Metallhydroxidschlämmen auch den Einsatz von allen übrigen metallhaltigen Schlämmen und auch Flugstäuben, -aschen etc. vor, auch von Konzentraten.

Die meisten Verfahren bearbeiten für die Metallgewinnung neben Fe insbesondere Zn, Cu, Ni (ZVSMM, teilweise MAR-Prozeß), aber auch Cr und Cd (MAR, Goldschmidt, EPA) sowie Pb, Mn und Co (THE/TNO-Prozeß).

Das ZVSMM-Verfahrenskonzept bringt als einziges Verfahren alternativ zu allen bisherigen Verfahrensentwicklungen ein Ausschlußkriterium ein und verlangt möglichst Cr- und Cd-arme Metallhydroxidschlämme als Ausgangsstoff für eine Bearbeitung. - Die Th. Goldschmidt-Verfahrensentwicklungen sind gerade an dem Cr-Problem gescheitert.

Als verkaufsfähige Metalle werden meistens Cu, Zn, Ni (ZVSMM, MAR), aber auch Cr (Goldschmidt, THE/TNO, EPA, MARR) gesehen. Die Strategie sieht dabei mit Ausnahme des ZVSMM-Konzeptes schwerpunktmäßig die Rückgewinnung von verkaufsfähigen Produkten im Verfahren selbst (z.B. durch weitere Trenn- und Reinigungsoperationen, Beispiel Kathodenkupfer) als Ziel an. Beim ZVSMM-Konzept geht man auch davon aus, daß u.U. das Produzieren von Sekundärrohstoffen für ein Einschleusen z.B. in bestehende NE-metallurgische Prozesse sehr wohl eine Alternative sein könnte.

Die meisten Verfahren setzen Schwefelsäure als Laugmedium ein, H_2SO_4 ist das Laugmedium der Wahl. Schwefelsäure wird auch in Kombination z.B. beim Am-MAR-Prozeß eingesetzt. Der Am-MAR-Prozeß sieht eine 2-stufige Laugung vor, zuerst mit einer ammoniakalischen Lösung (NH_3/NH_4HCO_3-Lösung) und erst in der zweiten Stufe mit H_2SO_4. Diese Strategie ist vor allem dann überlegenswert, wenn speziellere metallhaltige Schlämme, die z.B. Cr- und Ca- wie Fe-arm, dafür aber Cu- und Ni-reich sind. Dagegen muß man die Probleme auf der Emissionsseite berücksichtigen. Der THE/TNO-Prozeß sieht auch wechselweise je nach Bedarf den Einsatz von HCl vor. Der Einsatz der chloridischen Laugung muß aus Korrosions- und Emissionsgründen in Frage gestellt werden. Der Goldschmidt-Prozeß dagegen setzt zuerst oxidierende Aufschlußverfahren (chemische wie pyrometallurgische) mit anschließender Laugungsstufe unter Einsatz von H_2SO_4 ein.

In praktisch allen Verfahren werden zur Trennung und Gewinnung der Buntmetalle die Flüssig/Flüssig-Extraktionstechnik (Solvent-Extraktion) aus der Hydrometallurgie eingesetzt. Andere Methoden und Technologien wie z.B. die pyrometallurgischen Verfahrensschritte (s. Goldschmidt-Verfahren) haben sich nicht bewährt.

Bei allen Verfahren tritt Eisen als unerwünschtes Begleit- bzw. Störelement auf und wird daher in allen Verfahrensstrategien zuerst nach unterschiedlichen Methoden mit unterschiedlichem Erfolg abgetrennt. Bei allen bisher bekannten Verfahren stellt die Trennung von Eisen, insbesondere gegenüber Zink ein Problem dar. Die Jarosit-Fällung, eingesetzt z.B. im Goldschmidt- und EPA-Verfahren, ist bisher keine zufriedenstellende Verfahrensvariante, da weder Fe selektiv noch quantitativ gefällt wird und insbeondere der Rückstand erneut in Abhängigkeit der begleitenden Inhaltsstoffe z.B. mit Chromat und Schwermetallen kontaminiert einen Sonderabfall darstellt. Ebenso unbefriedigend ist die Vorgangsweise beim MAR-Verfahren, wo Fe selektiv im Rückstand bleiben sollte. Das Verfahren der Wahl ist daher nach wie vor die

Flüssig/Flüssig-Extraktion, die diesbezüglich noch weiter optimiert werden muß.

Ein weitaus größeres Problem stellt die selektive und quantitative Chrom-Abtrennung dar, wobei das Goldschmidt-Verfahren pyrometallurgische Prozesse zur Hilfe nahm und scheiterte, der MAR-Prozeß das Cr selektiv im Rückstand belassen will (nicht zufriedenstellend) und die THE/TNO- und EPA-Verfahren Cr nach Oxidation extraktiv bzw. über Fällung abzutrennen versuchen.

Das ZVSMM-Verfahren dagegen verfolgt eine neue Strategie, indem durch eine Arbeitsteilung zwischen Abfallerzeugern und Abfallverwertern die Cr-haltigen Abwasserströme (auch Cd) weiter innerbetrieblich separiert bleiben sollten, sodaß weitgehend Cr- und Cd-freie Galvanik- und Neutralisationsschlämme anfallen.

Das ZVSMM-Konzept will damit nur geringst mögliche Mengen Chrom und Cadmium in den Ausgangsstoffen (< 0,1 Gew.-% in der Trockensubstanz TS) aktzeptieren, um sich aufwendige Trenn- operationen bzw. Cr- und Cd-Probleme zu ersparen. Denn man sieht nach wie vor keine ausreichend zufriedenstellende Möglichkeit, mit den derzeit verfügbaren Extraktionsmittelsystemen die extraktive Cr-Abtrennung im 3-wertigen Zustand aus gemischtmetallhaltigen Lösungen zu erreichen. Und die extraktive Abtrennung als Chromat führt aufgrund seines starken Oxidationsvermögen zu Instabilitäten bei der Extraktion, zu Redox-Reaktionen mit vermehrten Verbrauch von Oxidationsmittel, unter Reduktion zur Zerstörung von Extraktionsmittelsystemen und daher zu vergrößerten Reagenzienverbrauch.

Die Frage der ausreichenden Volumsreduktion der Reststoffe, der Deponierbarkeit mit dem Schadstoffgehalt im Eluat gemäß den fortschrittlichen Kriterien z.B. der TA Abfall (DEV S4) sowie der Restmetallgehalte im Filtrat nach der Extraktion wird vom ZVSMM-Verfahren zufriedenstellend erbracht. Das Volumen der Abfälle nach der Laugung beträgt als Filterkuchen zwischen 20 und 40 % der ursprünglichen Einsatzmenge an Schlamm. Im Eluat (nach DEV S4) des Filtrationsrückstandes (nach Waschen und Neutralisieren) werden Metallkonzentrationen unter 1 ppm nachgewiesen.. Im Filtrat nach der FFE wird bis auf Restmetallgehalte um ca. 200 ppm entmetallisiert. Die monometallischen Konzentrate können als Sekundärrohstoffe an die NE-metallerzeugende Industrie abgegeben werden.

Die Behandlungskosten liegen für alle betrachteten Verfahren in Abhängigkeit zahlreicher Parameter (Bezugsjahr, Jahreskapazität, eingesetztes Verfahren, Rohstoffversorgung, Infrastruktur, Finanzierung, Abschreibung, Abzüge für Erlöse, Buntmetallpreise etc.) für 1 Tonne Schlamm in einer Größenordnung von etwa S 2 000,- bis etwa S 10 500,-.

Für die wesentlichen Verfahren wie THE/TNO, EPA und ZVSMM werden Entsorgungskosten zwischen etwa S 3 000,- und S 7 000,- pro Tonne Schlamm genannt.

Die bisherigen Verfahrensentwicklungen wie MAR-Prozess, Goldschmidt-Verfahren und THE/TNO-Verfahren konnten unter den vor 10 und mehr Jahren herrschenden Randbedingungen die Frage nach der Wirtschaftlichkeit ihrer Verfahrensentwicklung nicht erbringen. Inzwischen haben sich die Randbedingungen grundsätzlich verändert

und zwar derart, daß für die derzeit entwickelten bzw. sich in Entwicklung befindlichen Verfahren die Wirtschaftlichkeit u.U. möglich sein wird. In Österreich werden derzeit für den Sonderabfall-Export z.B. für Galvanikschlämme bereits > S 6 000,- /t Schlamm bezahlt, für die Entsorgung bis zu S 8 000,- /t Schlamm (SMB/180/). Damit wären die hier betrachteten Verfahrenskonzepte unter dem Gesichtspunkt der Kosten für die Entsorgung von Metallhydroxidschlämmen bereits jetzt schon konkurrenzfähig.

MAR-PROZESS:

Abschließend kann festgestellt werden, daß von den hier betrachteten Verfahren das MAR-Verfahren einige Fragen wie das Fe- und Cr-Trennproblemm unbeantwortet läßt und sich für nur wenige ausgewählte Schlammqualitäten (Fe-arm, Cr-arm, Ca-arm bzw. "frei") eignen würde sowie keinen Anwendungsfall bisher kennt.

Th. GOLDSCMIDT-Verfahren:

Das Goldschmidt-Verfahren ist technologisch sehr aufwendig und bedarf vieler Verfahrensschritte, ist u.a. an der Herausforderung der Lösung des "Chrom-Problems" gescheitert, die zusätzlich notwendige Technologie zur Cr-Abtrennung zu aufwendig, energie- und kostenintensiv, die Fe-Abtrennung mittels Jarosit-Fällung nicht das Verfahren der Wahl.

THE/TNO-VERFAHREN:

Die THE/TNO-Verfahren sind mit der Kombination von FFE und IA das am komplettesten ausgelegte und wahrscheinlich auch das wissenschaftlichste Verfahren und ermöglichen daher bis zu neun Metallen die Rückgewinnung. Hier stellt sich die Frage, ob dies gewünscht bzw. notwendig ist. Die stark sauren Bedingungen, insbesondere bei Einsatz von HCl sind nicht unbedingt wünschenswert.

EPA-VERFAHREN:

Das EPA-Verfahren erscheint sehr komplett angelegt und großzügig untersucht, wurde unterstützend mit einer Pilotanlage vor Ort in einer großen Galvanik bereits getestet und verspricht für die Zukunft weitere Beachtung, sobald einige Kleinigkeiten wie das Trennproblem mit Fe bei der Jarosit-Fällung, das sicherlich nicht für die Fe-Abtrennung das Verfahren der Wahl ist, die Ko-Extraktionen bei der Zn-Abtrennung und die Ni-Abtrennung verbessert werden. Diese Modifikationen wurden u.a. bereits als Ergebnis der Pilotversuche angekündigt. Angeblich wird die Chromabtrennung mittels Fällung ausreichend gut beherrscht.

ZVSMM-VERFAHREN:

Es wird ein neuartiger Denkansatz eingebracht, indem durch eine Arbeitsteilung zwischen Abfallerzeuger und Abfallverwerter durch die innerbetrieblichen Vor-Separierung von Cr und Cd beim Abfallverursacher weitgehend Cr- und Cd-freie (< 0,1 Gew.-% TS) Galvanik- und Hydroxidschlämme erzeugt werden sollen.

Damit ist das ökologisch angepaßte ZVSMM-Verfahren von allen Verfahren wahrscheinlich das effizienteste, einfachste, sicherste und praxisbezogenste, da alle fragwürdigen bzw. bisher noch nicht

optimal zu beherrschenden Verfahrensschritte unterlassen werden bzw. Bedingungen an das Ausgangsmaterial, d.h. an die Schlämme gestellt werden, wie Mindestgehalte an Cr und Cd (< 0,1 Gew-% in der Trockensubstanz), um Störreaktionen bei der Rückgewinnung von Zn, Cu und Ni zu vermeiden. Nicht umsonst steht hinter der Verfahrensentwicklung eines der größten und zugleich modernsten integrierten Entsorgungsunternehmen der BRD /63,168/. Die Umsetzung dieses Konzeptes in die Pilotisierung geschieht mit voller Unterstützung und Förderung staatlicher Stellen (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn, UBA Berlin) unter Kooperation eines bedeutenden Unternehmens (B.U.S. Berzelius Umweltservice, Frankfurt /28,168/).

4.4.15 ÖFZS-Konzept zur Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen - Buntmetall-Rückgewinnung

4.4.15.1 Ausgangslage - Randbedingungen

Seit Jahren werden vom Österr.Forschungszentrum Seibersdorf (ÖFZS, A) im Rahmen von Forschungs-, Entwicklungs- und Auftragsarbeiten Problemlösungen für die Behandlung unterschiedlicher Reststoffe, Rückstände, Abfälle, toxischer Sonderabfälle wie schwermetallhaltiger Schlämme unterschiedlichster Herkunft, Stäube, Aschen und Konzentrate sowie von radioaktiven Abfällen im Labormaßstab, aber auch bis hin zur technischen Pilotisierung und für den Routinebetrieb geeignet, durchgeführt.

Die F&E-Arbeiten zur Entwicklung eines zukunftsorientierten und umweltverträglichen, integrierten Entsorgungskonzeptes für Metallhydroxid- und Galvanikschlämme mit Schwerpunkt Verwertung/-Rückgewinnung von Sekundärrohstoffen (Buntmetall-Rezyklierung) wurden in der ideelen Zusammenarbeit mit der NÖ Umweltschutzanstalt (Betreiber der einzigen SA-Deponie für Galvanikschlämme in Schönkirchen-Reyersdorf /135/) und der Bundesinnung für die gewerblichen Galvaniseure (Interessenvetretung /18/) seit 1987 am Beispiel der buntmetallhaltigen Galvanikschlämme von der SA-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf durchgeführt /129, 130, 164/. Denn schon damals war absehbar, daß die direkte Deponierung nur noch sehr beschränkt und kurzzeitig möglich sein wird.

Die stetige Zunahme des Schlammanfalls aus dem gesamten Bereich der oberflächenbehandelnden Betriebe sowie der chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen und die damit verbundene bevorstehende Vollauslastung der SA-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf ließ externe Maßnahmen wie das Dekontaminieren, Wiederaufarbeiten und Verwerten, aber auch das Konditionieren sinnvoll und notwendig erscheinen. Weiters war abzusehen, daß die Entsorgungs- und Deponierungskosten laufend steigen werden, sodaß sich Fragen nach den Behandlungskosten bzw. nach der Wirtschaftlichkeit einer externen Behandlungsanlage zur Wiederaufarbeitung von buntmetallhaltigen Neutralisations- und Galvanikschlämmen unter völlig neuen Gesichtspunkten stellen wird und eine Realisierung des ÖFZS-Verfahrenskonzeptes möglich erscheint.

Außerdem fordert eine fortschrittliche und zukunftsweisende Ab-

fallwirtschafts- und Umweltschutzgesetzgebung, die sich am Prinzip der Umweltvorsorge orientiert und eine nicht defensiv sanierende, sondern zukunftssichernd agierende, verantwortungsvolle Umwelpolitik betreiben will, ein zielführendes Abfallverwertungssystem, mit der Prioritätensetzung der Vermeidung/Verminderung und Verwertung von Abfall vor der bisher üblichen direkten Entsorgung in Form der Deponierung (s. "Leitlinien zur Abfallwirtschaft" /2/).

In diesem Szenarium stellen die gemischten, voluminösen, thixotropen, buntmetallhaltigen, oftmals wertstoffreichen und in jedem Fall aber schadstoffbelasteten Neutralisations- und Galvanikschlämme geradezu ein Beispiel für eine mögliche Anwendung eines zielführenden integrierten Abfallverwertungssystems dar.

Durch eine externe Behandlung von Galvanikschlämmen, wie es das ÖFZS-Konzept vorsieht, werden unter der Schwerpunktsetzung Rückgewinnung von Wertstoffen bzw. von Buntmetallen im Volumen reduzierte , hauptsächlich calcium-, silicium- und eisenhaltige, gefahrloser und einfacher (kostengünstiger) zu deponierende Reststoffe (nicht mehr thixotrop, weitgehend inert, weitestgehend entmetallisiert und "erdkrustenähnlich" konditionierbar) hergestellt sowie je nach Erfordernis Wert- und Schadstoffe gleichermaßen rezykliert (Rückgewinnung von Wertstoffen bei gleichzeitiger Reduzierung der Toxizität durch Schadstoffentfrachtung /8, 132-134/).

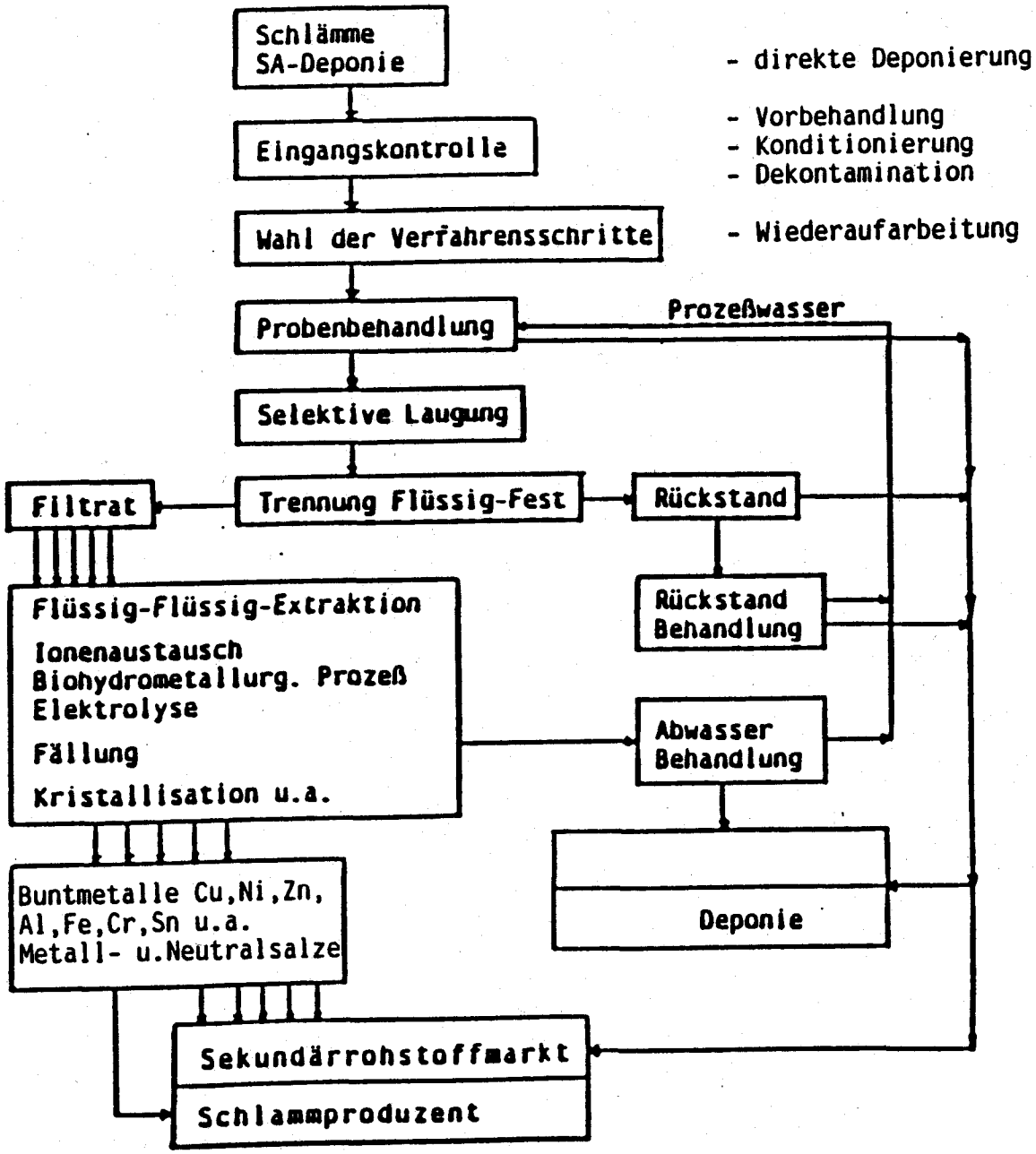
Dieser duale Charakter der vorliegenden Verfahrensentwicklung ist dann von besonderer Bedeutung, sobald die derzeit hohen Wertstoffgehalte in den Schlämmen einmal absinken sollten, eine Schadstoffentfrachtung (Dekontamination) als Behandlungsmethode zur Erzielung weitgehend entgifteter inerter und im Volumen reduzierter Reststoffe in jedem Fall aber längerfristig gefordert ist /83,132/.

Die Zielsetzung der ÖFZS-Verfahrensentwicklung entspricht damit den "Richtlinien für die Ablagerung von Abfällen" /9/ , nach der bei "allen Abfällen zu prüfen sei, ob nicht 1. eine Vermeidung, 2. Verwertung oder 3. eine Behandlung möglich ist. Obertägig sollen daher nur mehr weitgehend entgiftete, reaktionsträge oder zumindest entsprechend aufbereitete Abfälle bzw. Reststoffe aus der Abfallbehandlung endgültig abgelagert werden".

Eine schematische Darstellung der ÖFZS-Verfahrensentwicklung ist in der Abb. 104 dargestellt.

Tab.: 104 **ÖFZS-Verfahrensentwicklung - Rückgewinnungskonzept - Schema zur Behandlung, Wiederaufarbeitung und Verwertung von Neutralisations- und Galvanikschlämmen**

Konzeptionelles Schema zur Behandlung, Wiederaufarbeitung und Verwertung von NEUTRALISATIONS- und GALVANIKSCHLÄMMEN (Rückgewinnungskonzept)



4.4.15.2 Verfahrensentwicklung - Labormaßstab

Für die Entwicklung eines Verfahrens zur Wiederaufarbeitung z.B. von Galvanikschlämmen mit Schwerpunkt Rückgewinnung von Buntmetallen dienen u.a. publizierte, patentierte und leider nur zu einem kleinen Teil im Pilotmaßstab erprobte Verfahren aus OECD-Ländern, wie die in dieser Studie behandelten Verfahren.

Diese Verfahren wurden an charakteristischen österreichischen Schlämmen getestet, verifiziert und gegebenenfalls modifiziert, um den österreichischen Anforderungen bzw. den Schlammcharakteristika speziell in der Ostregion (Einzugsgebiet der SA-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf) bestmöglich zu entsprechen.

Dementsprechend wertvoll sind alle die Erfahrungen, die andere Verfahrensentwickler bereits vorher machten bzw. machen mußten und für die ÖFZS-Verfahrensentwicklung nutzbringend eingebracht werden können.

Vor einer Verfahrensentwicklung sollten die Zielsetzungen und Randbedingungen formuliert werden, wobei neben wirtschaftlichen und technischen vor allem ökologische und umweltrelevante Gesichtspunkte eine wesentliche Bedeutung haben.

Das möglichst emissionsfrei gestaltete Verfahren mit optimierten Kreisläufen soll mehrere "Ebenen" der Behandlung ermöglichen bzw. nach einfacher Verfahrensänderung auf Abruf ermöglichen:

- die Wiederaufarbeitung wertstoffreicher Neutralisations- und Galvanikschlämme zur Rückgewinnung von (Eisen), Zink, Kupfer und Nickel, möglicherweise auch unter gewissen Umständen von Chrom

- die einfache Vorbehandlung (z.B. Waschen) - die Entgiftung (Dekontamination bzw. Schadstoffentfrachtung)

- die Konditionierung (Immobilisierung, Inertisierung).

Wesentliche Randbedingungen für das Verfahren lauten:

- Logistik für das rückgewinnungsorientierte Sammeln, Zwischenlagern, Optimieren von Mischungen, Chargieren etc. - Klassieren nicht nur nach Schlüssel-Nummer-System, sondern nach neu zu installierenden, das Schlüssel-Nr-System ergänzenden Schlammqualitäten aus der Sicht der Verwertung /131/

- Hauptschlamm-Menge als Mischschlämme neben Cd-frei bzw. -arm vor allem chrom-frei bzw. chrom-arm, entsprechend eines festzulegenden Restchromghaltes (< 0,1 Gew.-%, möglicherweise < 0,5 Gew-% in der Trockensubstanz) in Abstimmung mit Verursachern

- Chromseparierung innerbetrieblich beim Verursacher, beim Sammler, bei CPB, Zwischenlager und auf der Deponie

- Einsatzstoffe weitgehend in separierten Monometall-Schlämmen vorliegend und Mischschlämme mit Zn, Cu und Ni als Wertstoffe (s. innerbetriebliche Maßnahmen der nach Wertstoffen getrennten Kreislaufführung, Spülwasser- und Abwasserführung bzw. -behandlung

- Erzielung eines weitgehend inerten, entgifteten und einfacher zu deponierenden Reststoffes in Übereinstimmung mit den fortschrittlichen Anforderungen an deponiefähige Reststoffe mit deutlich reduziertem Volumen und frei von wasserlöslichen Bestandteilen, möglicherweise z.T. mit Wiederverwendungsmöglichkeiten (Bau-, Schüttmaterial etc.)

- Gewinnung von Wertstoffen als verkaufsfähige Produkte in Form einzelner Buntmetalle wie Cu, Ni, Zn (Cr nur bedingt) sowie Metalle wie Fe und ihrer Salze zur Rückführung in den Wirtschaftskreislauf (Sekundärrohstoffmarkt) zur Erzielung von Erlösen bzw. von Gutschriften durch Einsparung von Chemikalien unter Kostenersparnis z.B. in den galvanotechnischen Verfahren (z.B. $FeCl_3$, $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ (chloridfrei); $NiSO_4 \cdot 6 H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$; $ZnCl_2$, $ZnSO_4 \cdot 6 H_2O$ (chloridfrei); $K_2Cr_2O_7 \cdot 2 H_2O$, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2 H_2O$) und sonstigen Anwendungsfällen

- Erzeugung von Sekundärrohstoffen z.B. zum Einschleusen in bestehende NE-metallurgische Verfahren von Sekundärhütten

- Verfahren soll zwei Extremfällen gerecht werden: einerseits der Buntmetallrückgewinnung bei Schlämmen mit hohen Metallgehalten, andererseits mit niedrigen Buntmetallgehalten der Schadstoffentfrachtung (Dekontamination)

- Keine zusätzlichen umweltbelastenden Emissionen verursachen (Emissionsminimierung bei Wasser- und Luftpfaden, Sekundärabfälle) - Einsatz und Optimierung geschlossener Systeme (Wasser, Reagenzien, risikoarme Prozeßchemikalien), daher Einsatz der Flüssig/Flüssig-Extraktion als optimiertes Kreislaufsystem mit einer sowohl ökonomisch als auch ökologisch positiven Bilanz, als echtes Recyclingverfahren mit minimalster Umweltbelastung

- Behandlungsmethoden für belastete Abwässer und Neutralsalzfrachten (z.B. Eindampfer, Ionenaustauscher, Salzspaltung mittels Membranverfahren (bipolare Elektrodialyse), biologische und biohydrometallurgische Verfahren u.a.) aufweisen

- Verfahren soll flexibel und modulartig mit einfachen, erweiter- und miteinander leicht vernetzbaren Standard-Einheiten für die einzelnen Verfahrensschritte, insbesondere für die Flüssig/Flüssig-Extraktion variierbar aufgebaut sein, um die jeweils gewünschten Verfahrensschritte abrufen bzw. diese optimieren zu können

- Prozeßbedingungen: möglichst unter normalem Druck und Temperatur

- Prozeßsteuerung: computerunterstützt und möglichst einfach

- Geräte: bereits entwickelt, marktüblich, wartungsfreundlich

- Verfahrenskosten: anzustreben ist, daß sich die Summe aus eingesparten Deponiekosten und "Produkterlösen" mit den Verfahrenskosten zumindest deckt (kostenneutral) bzw. größer wird (wirtschaftliches Verfahren). Das Verursacherprinzip sollte bei der Kostenübernahme zur Anwendung kommen.

- Verfahrensstandort dort, wo möglichst kostenlos (Deponie) bzw. kostengünstig (zentrale integrierte Entsorgungsanlage; einzelne Großverursacher, die kleinere Betriebe miteinbeziehen könnten) die Einsatzstoffe ("Rohstoff") und Infrastruktur (Wasser, Energie, Strom, Dampf, Altchemikalien, Labor etc.) verfügbar sind. Einrichtungen zur Durchführung einer wertstoffgerechten Logistik (Klassifizierung, sortenreine Zwischenlagerung, Chargierung etc.) sind notwendig.

4.4.15.3 Metallspezifische Laugung

Als Laugmedium der Wahl wird wie bei den meisten Verfahren Schwefelsäure eingesetzt. Versuche mit anderen Laugmedien wie z.B. von HCl haben stattgefunden, brachten aber für die vorliegenden Problemstellungen keine Verbesserung.

Die Laugungsgrade sind von zahlreichen Parametern abhängig, wie - den Abfallparametern (Art und Zusammensetzung der Schlämme, Konzentrationen, Mischungsverhältnisse, Begleit- und Störelemente, Entstehungsgeschichte und Herkunft, Alter der Schlämme, Anfallsbedingungen ob direkt vom Verursacher, vom Sammler, vom Entsorger oder direkt aus der Deponie) - den Auslaugungsbedingungen (Wahl des Auslaugmediums und des pH-Wertes: alkalisch, ammoniakalisch, sauer, Wahl der Säure wie H_2SO_4, HCl; der Mischungsverhältnisse Schlamm/Auslaugmedium, der Vorbehandlung; der Auslaugtemperatur, -zeit, Druck- und Rührbedingungen).

Laugungsgrade für buntmetallhaltige, gemischte Galvanikschlämme betragen (H_2SO_4, pH 0,5 bis 3,0 , R.T.) z.B:

für Kupfer und Nickel	etwa	85 - 95 %
für Zink	etwa	90 - 95 %
für Chrom	etwa	60 - 90 %
für Eisen	etwa	10 - 50 %
für Blei	etwa	2 - 4 %

Durch Optimierung der Laugungsbedingungen lassen sich in einem gewissen Ausmaß Laugungsgrade und Selektivitäten beeinflussen um z.B. unerwünschte Begleit- und Störelemente wie z.B. Ca, Al, Fe, Cr u.a. mehr oder weniger in Lösung zu bringen, um für die nachfolgenden Verfahrensschritte die jeweils optimalen Randbedingungen einstellen zu können (Filtration, FFE etc.)

Die Metalle im ungelösten Rückstand lassen sich aufgrund der sehr niedrigen Löslichkeitsprodukte unter normalen Bedingungen nicht mehr weiter remobilisieren.

4.4.15.4 Laugungsrückstände - Eigenschaften

Nach der schwefelsauren Laugungs-, Filtrations- und Waschstufe sind die Ca-, Si- und Fe-haltigen Rückstände in Abhängigkeit der Bedingungen beim Waschen neutral, weitgehend inert und praktisch frei von organischen Kontaminationen und weitestgehend unlöslich.

In Abhängigkeit der Metalle konnten im Laborversuch Auswaschgrade bis zu 99,9 % erzielt werden, sodaß z.B. im Falle eines Fe/Zn-haltigen Galvanikschlamms mit einer Ausgangskonzentration von etwa 23 g/l für Zn (Fe 19,6 g/l) bereits nach ein paar Waschvorgängen und ohne sonstige Behandlungsschritte nur noch weniger als 0,1 % Zn im Waschwasser gefunden werden konnten. Für die anderen Metalle (Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb) wurden Werte um < 1 bzw. 0,1 mg/l gefunden.

Falls erforderlich, können die Reststoffe zur verbesserten Immobilisierung von adsorbierten Metallionen mit Kalk oder Natronlauge alkalisiert werden. Die Buntmetallkonzentrationen in den Eluaten (nach DEV S4 /21, 154/) der nach dieser Methode behandelten Reststoffe lagen unter der Nachweisgrenze.

Das Volumen der Reststoffe wurde in Abhängigkeit der Ausgangsstoffe und der Laugungsbedingungen durchschnittlich um 20 bis etwa 50 %, fallweise noch mehr, reduziert. In anderen Untersuchungen /21/ betrug das Volumen zwischen 20 bis 40 % der ursprünglichen Ausgangsmenge der Schlämme. Das letztlich zu deponierende Volumen beträgt dann nur noch etwa 30 % des Ausgangsvolumen /154/.

Je nach Anforderung und Schutzziel eignen sich damit diese "entwässerten", "entthixotropierten", "entmetallisierten" und im Volumen stark reduzierten Reststoffe für eine direkte Deponierung bzw. für mehr oder weniger umfangreiche Konditioniermaßnahmen zur Überführung in einen "erdkrustenähnlichen" Zustand /2/.

4.4.15.5 Metallselektive Flüssig/Flüssig-Extraktion (FFE)

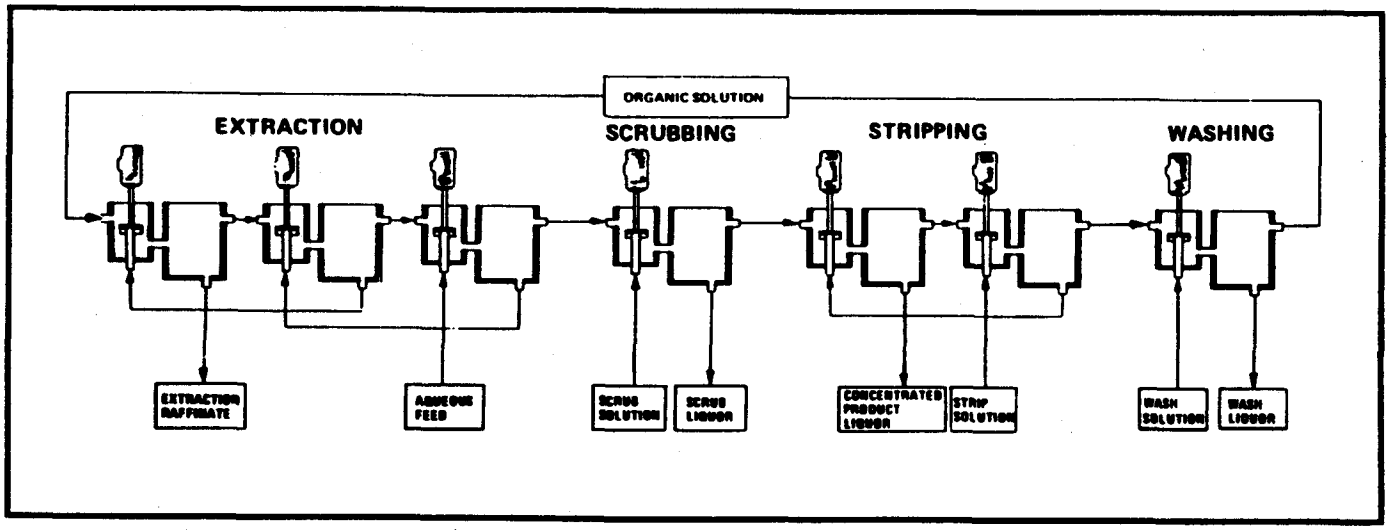
Zur Buntmetallrückgewinnung in einem optimierten Kreislaufsystem eignet sich ganz besonders gut die Flüssig/Flüssig-Extraktionstechnik, die selbst ein echtes Recyclingsystem mit geringst möglicher Umweltbelastung darstellt.

Mit einem geringen technischen Aufwand ist sowohl ein diskontinuierliches als auch kontinuierliches Arbeiten bei Raumtemperatur und normalen Druckbedingungen möglich.

Gearbeitet wurde im Labormaßstab diskontinuierlich mit Schütteltrichter und Rüttler sowie kontinuierlich (chargenweise) mit einer 3-stufigen Labor-Mixer-Settler-Einrichtung.

In der Abb. 89 wird ein derartiges Mixer-Settler-System im Baukasten- bzw. Modulsystem mit 3 Extraktions-, 2 Stripping (Re-Extraktion) und 2 Waschstufen schematisch dargestellt. Diese Einheiten können je nach Notwendigkeit entsprechend zusammengebaut werden /167/. Einzelne Verfahrensschritte bzw. vollständige Verfahrensabläufe lassen sich damit verifizieren und falls erforderlich modifizieren und auf die jeweiligen spezifischen Bedürfnisse (z.B. Zn-reiche, Fe-arme und Fe-reiche, Cr-arme/-freie Schlämme etc.) einstellen.

Tab.: 89 Beispiel für eine 7-stufige MIXER/SETTLER-Anlage mit modularen MS-Einheiten (MEAB), in den Stufen erweiter- und in den Durchsätzen vergrößerbar /167/



Mit Hilfe der flüssigen Ionenaustauscher können Metalle in kationischer und/oder anionischer Form aus der wäßrigen konzentrierten Metallsalzlösung nach der schwefelsauren Laugung in eine organische Phase pH-abhängig etc. selektiv übergeführt (Extraktion) und auch wieder in eine wässrige Phase re-extrahiert (Strippen) werden.

Dadurch können monometallische Konzentrate von Kupfer, Zink und Nickel für eine nachfolgende Weiterverarbeitung (Raffination) innerhalb des Verfahrens, aber auch extern z.B. durch Einschleusen in pyrometallurgische Prozesse hergestellt werden.

SOLVATISIERENDE:

$$M^{m+} + mA^- + \overline{xS} \rightleftharpoons \overline{MA_m S_x} \quad (1)$$

z.B. $VO_2^{2+} + 2\,NO_3^- + \overline{xTBP} \rightleftharpoons \overline{VO_2(NO_3)_2(TBP)_x}$ (1a)

KATIONENAUSTAUSCHER:

Carbozyklische Säure: $M^{m+} + m\overline{HX} \rightleftharpoons \overline{MX_m} + mH^+$ (2)

z.B. $Na^{2+} + 2\overline{V_{911}} \rightleftharpoons \overline{Na(V_{911})_2} + 2H^+$ (2a)

oder $\overline{2\,Na\,V_{911}} + Zn^{2+} \rightleftharpoons \overline{Zn(V_{911})_2} + 2\,Na^+$ (3)

Sulfonsäure: $M^{m+} + \overline{(HX)_x} \rightleftharpoons \overline{M(H_{x-m}X_x)} + mH^+$ (4)

Phosphorsäure: $M^{m+} + m\overline{(HX)_2} \rightleftharpoons \overline{M(X\cdot HX)_m} + mH^+$ (5)

oder $M^{m+} + m\overline{HX} \rightleftharpoons \overline{MX_m} + mH^+$ (6)

z.B. $Zn^{2+} + 2\overline{HDEHP} \rightleftharpoons \overline{Zn(DEHP)_2} + 2H^+$ (6a)

CHELATBILDNER:

$$M^{m+} + m\overline{HX} \rightleftharpoons \overline{MX_m} + mH^+ \quad (7)$$

z.B. $Cu^{2+} + 2\overline{LIX\ 64N} \rightleftharpoons \overline{Cu\cdot(LIX\ 64N)_2} + 2H^+$ (7a)

oder $M^{m+} + (m+n)\overline{HX} \rightleftharpoons \overline{MX_m(HX)_n} + mH^+$ (8)

z.B. $Zn^{2+} + (2+2)\overline{HOx} \rightleftharpoons \overline{Zn\,Ox_2(HOx)_2} + 2H^+$ (8a)

ANIONENAUSTAUSCHER:

$$H^+ + A^- + \overline{R_3N} \rightleftharpoons \overline{R_3NHA} \quad (9)$$

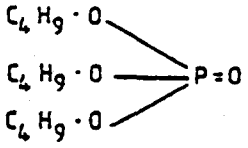
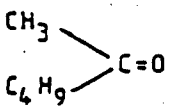
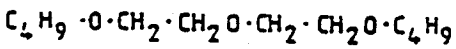
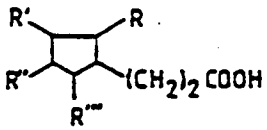
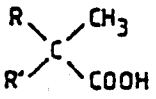
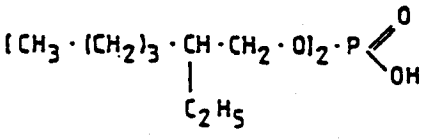
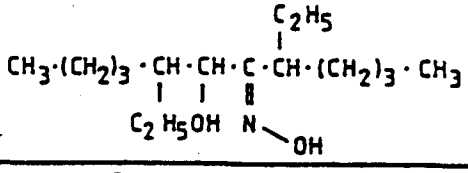
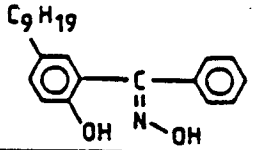
$$\overline{R_3NHA} + B^- \rightleftharpoons \overline{R_3NHB} + A^- \quad (10)$$

z.B. $H^+ + Cl^- + \overline{R_3N} \rightleftharpoons \overline{R_3NHCl}$ (9a)

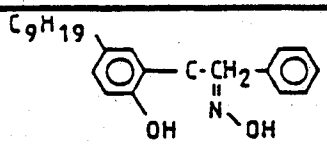
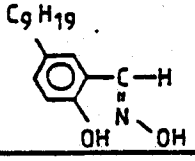
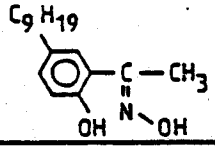
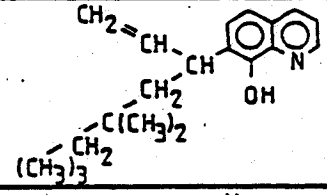
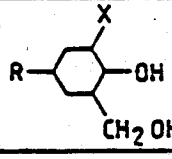
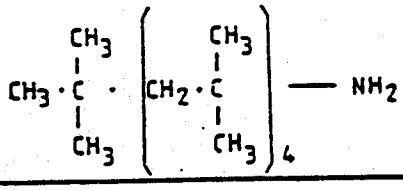
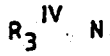
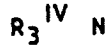
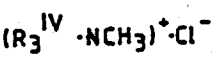
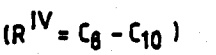
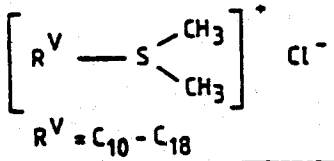
$2\,\overline{R_3NHCl} + Cr_2O_7^{2-} \rightleftharpoons \overline{(R_3NH)_2Cr_2O_7} + 2\,Cl^-$ (10a)

$5H^+ + HW_6O_{21}^{5-} + (5+x)\overline{R_3N} \rightleftharpoons \overline{HW_6O_{21}(R_3NH)_5\cdot(R_3N)_x}$ (11)

Tab.: 91 Verschiedene Extraktionsmittel /155/

Extraktantklasse Bezeichnung	Struktur	Bisherige Anwendung und Betriebsstätten
1. SOLVATISIEREND		
Tributylphosphat (TBP)		Uran aus salpetersauren Lösungen. Abtrennung von Uran: Plutonium und Spaltprodukten (verschiedene Länder) Zr/Hf-Trennung salpetersaurer Lösungen (Kanada) Anwendung in Verbindung mit dem Aminkreislauf bei der Trennung von Fe ($HFeCl_4$) von Ni, Co (Falconbridge-prozess Norwegen)
Methylisobutylketon		Extraktion von Niob aus H_2SO_4/HF Lösung (mehrere Länder) Trennung von Zr/Hf aus H_2SO_4/SCN^- Lösung (USA)
Dibutylcarbitol		Aufarbeitung nuklearer Kraftstoffe (mehrere Länder) Extraktion von Au aus HCl/HNO_3-Lösung (UK)
2. KATIONENAUSTAUSCHER		
Naphtensäuren		Keine bekannte kommerzielle Anwendung
Versaticsäuren		V_{911} wird zur Co/Ni Trennung verwendet (Südafrika) Seltenerdenextraktion (UK)
HDEHP		Extraktion von Seltenerden aus H_2SO_4-saurer Lösung (UK, Norwegen, Kanada) Co/Ni-Trennung (Kanada) Aufbereitung von Uran in sauren Sulfatlösungen (mehrere Länder) Vanadinextraktion (USA)
3. CHELATBILDNER		
LIX 63		
LIX 65 N (Anti-Form)		
LIX 64 N	Gemisch aus LIX 63 und LIX 65 N	Kupferextraktion (mehrere Länder)

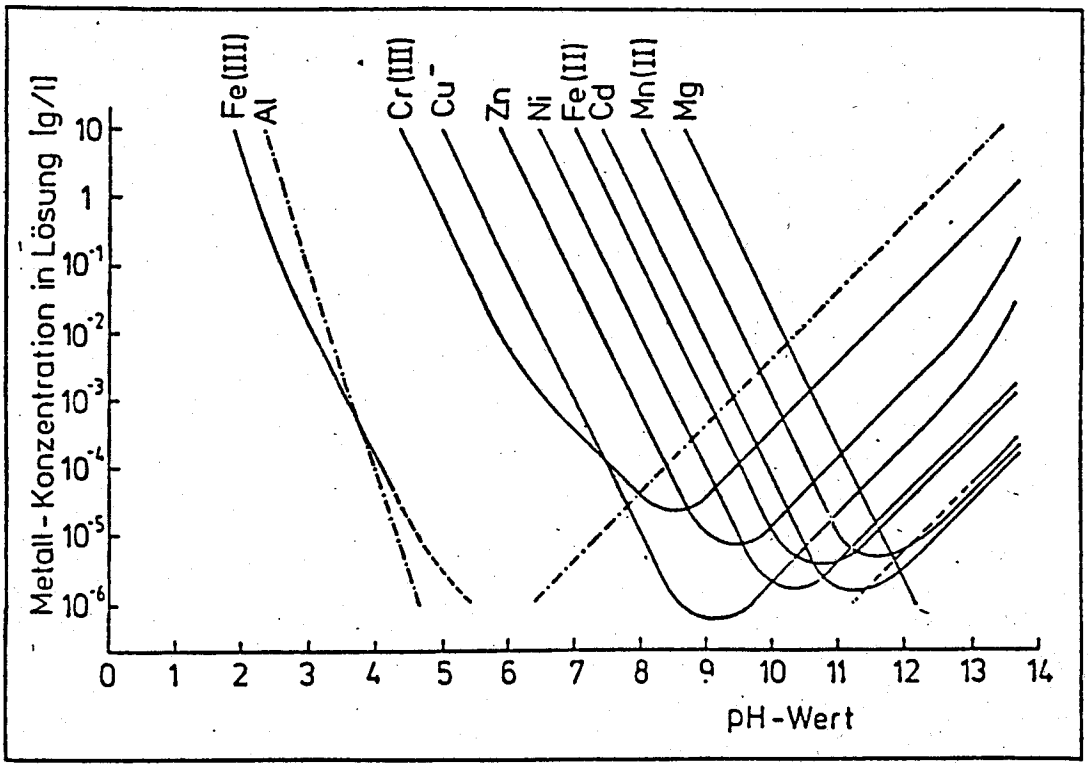
Tab.: 92 Verschiedene Extraktionsmittel /155/

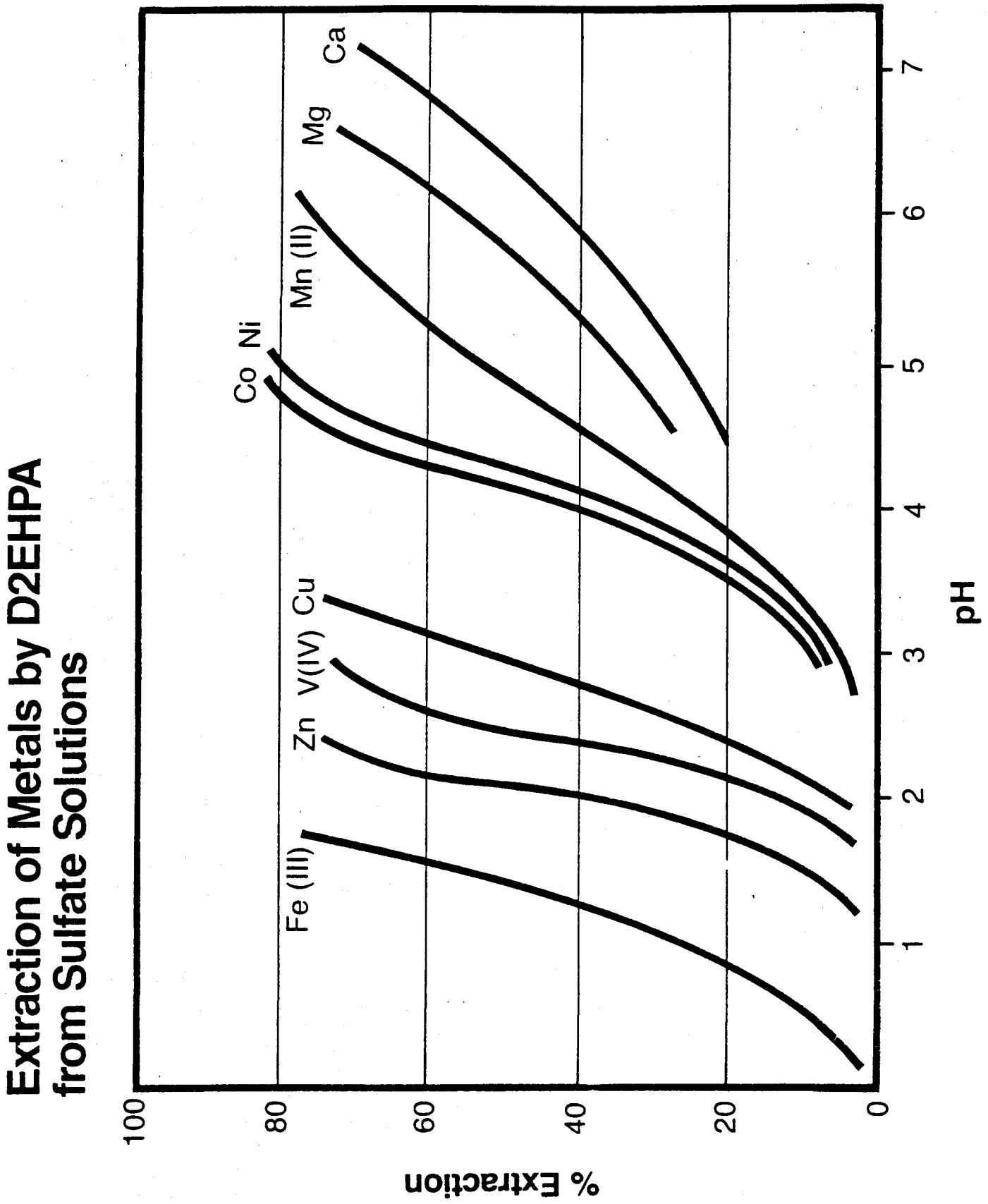
Extraktantklasse Bezeichnung	Struktur	Bisherige Anwendung und Betriebsstätten
P 17		Alternative zu LIX 64 N
P 50		Alternative zu LIX 64 N
SME 529		Alternative zu LIX 64 N
Kelex 100		Cu-Extraktant
Polyol		Gewinnung von Bor aus Salzwasser (USA)
4. Anionenaustauscher a) Primäre Amine Primene JMJ		
b) Sekundäre Amine LA-1, LA-2		
c) Tertiäre Amine Alamin 336		Wolframextraktion (USA) Uranextraktion (mehrere Länder)
Adogen 336		Ni-Gewinnung (Falconbridge-Prozess)
d) Quartemäre Amine Aliquat 336		Vanadinextraktion
Adogen 464		
Sulfoniumsalz		

Tab.: 93 Industrielle Lösungsmittel /155/

Firma	Siedebereich	Flamm-punkt	Aromaten-gehalt	Verdunstuns-zahl	Dichte	Kauri-Butano
SHELL:						
Shell140	183	6O	6	-	O.785	32
Shell-Livestock Spray	267	133	15	-	o.819	-
ShellsolDT	17o-19o	45	o.5	87	o.749	26
Shellsol T	183-212	54	o.5	1o7	o.756	26
Shellsol A	166-185	5o	99	46	o.875	9o
ShelsolAB	186-216	68	99.5	148	o.9oo	91
Shellsol E	164-188	46	84	79	o.858	-
Shellsol R	198-268	78	74	6oo	o.887	81
ShellsolRA	188-318	68	99.5	1ooo	o.91o	-
MSB21O	195-245	72	2.5	-	o.784	27
MPP2125	212-248	85	9.5	-	o.799	29
Shellsol H	181-21o	62	18	-	o.79o	33
Shell Parabase	22o	98	-	-	o.788	-
Mobil 19o/21O	192-21o	7o	o.5	3oo	o.751	-
ESSO:						
Isopar H	17o-193	51	o.2	-	o.757	27
Isopar K	18o-2oo	53	o.2	-	o.758	27
Isopar L	192-211	6o	o.2	-	o.767	27
Isopar M	211-256	78	o.3	-	o.781	27
Solvesso 1oo	162-177	43	98	-	o.872	92
Solvesso 15o	187-211	66	99	-	o.898	92
HAN	217-285	65	8o	-	o.93o	78
Solvent 2oo	226-285	98	99	-	o.99o	1o5
Solvent 28o	2oo-272	8o	7o	-	o.872	54
Escaid 1oo	197	77	2o	-	o.79o	-
Escaid 2oo (od. Norpar 12)	2oo	7o	o.6	-	o.751	-
Esso LOPS	193	66	2.7	-	o.795	-
DX 3641	182	57	6		o.793	34
Mentor 29	26o	137	15	-	o.8oo	-
NS 144	-	6o	16	-	-	-
NS 148D	-	71	4.5	-	-	31
Kerr McGee:						
Napoleum 47o	2o4	78	11	-	o.811	33
Cheyron:						
Chevron 4oL	182	6o	78	-	o.886	76
Chevron 37o	174	53	o	-	o.758	27
Chevron 44 L	185	67	69	-	o.893	73
Chevron 3	182	63	98	-	o.888	88
Chevron 425	182	62	2	-	o.787	26
Chevron LOS	177	54	o	-	o.779	33
Chevron 25	158	45	99	-	o.875	94

Tab.: 94 **Löslichkeit von Schwermetallionen in Abhängigkeit vom pH-Wert, einzeln vorliegend /137/**





Tab.: 95 Verteilungskurven einiger Metalle in schwefelsaurer Lösung, Extraktion mit D2EHPA /156/

Eine umfassende Übersicht über die Art und Anwendung von Extraktionsmittelsystemen für die FFE findet sich u.a. z.B. in der Arbeit von H.-J. Bart aus der Mitarbeitergruppe von Prof. Marr (TU Graz, A /155/). Die Tabellen 90, 91, 92, 93 geben eine Übersicht über Extraktionsmittel und Lösungsmittel sowie über Extraktionsmechanismen.

Die Abb. 95, /156/ zeigt die ph-abhängige Selektivität bei der FFE mit D2EHPA aus schwefelsaurer Lösung und die Abb. 94, /137/ die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von Schwermetallen ebefalls in Abhängigkeit des pH-Wertes .

Nach den bisherigen Untersuchungen /8/ haben sich für die Cu-Extraktion die komplexeren, höhermolekularen Chelatbildner wie LIX-860 bzw. LIX 622 (Henkel KGaA, für die Zn-Extraktion alkylierte Mineralsäuren und deren Ester wie D2EHPA (Bis-(2-ethylhexyl)-phosphor-säureester (HOSTAREX-Produkt der Fa. Hoechst AG) sowie für die Fe-Extraktion eine neue Verbindungsklasse LIX 1010 /172,173/ zur effizienteren und selektiveren Abtrennung vom "Störelement Fe" aus sauren Lösungen gegenüber dem Wertstoff Zink und für die Nickel- Extraktion höhere Fettsäuren wie die Isonansäure in Isodecanol oder die Naphthensäure mit D2EHPA bewährt. Als Lösungsmittel werden Kerosine (SHELLSOL, ESCAID u.a.) und als Lösungvermittel Isodecanol u.a. eingesetzt.
Durch die große Flexibilität der Modulbauweise der MS-Anlage lassen sich zahlreiche Varianten von FFE-Problemen austesten. Es liegt eine optimierte Kreislaufführung eines fast "geschlossenen" Systems vor, mit sehr geringem Chemikalieneinsatz und -verbrauch. Hohe Ausbeuten und Reinheitsgrade sind erzielbar. Die Abb. 103 zeigt eine schematische Skizze eines solchen MS-Modulsystems, das 2, 3, 4 und mehr Stufen aufweisen kann.

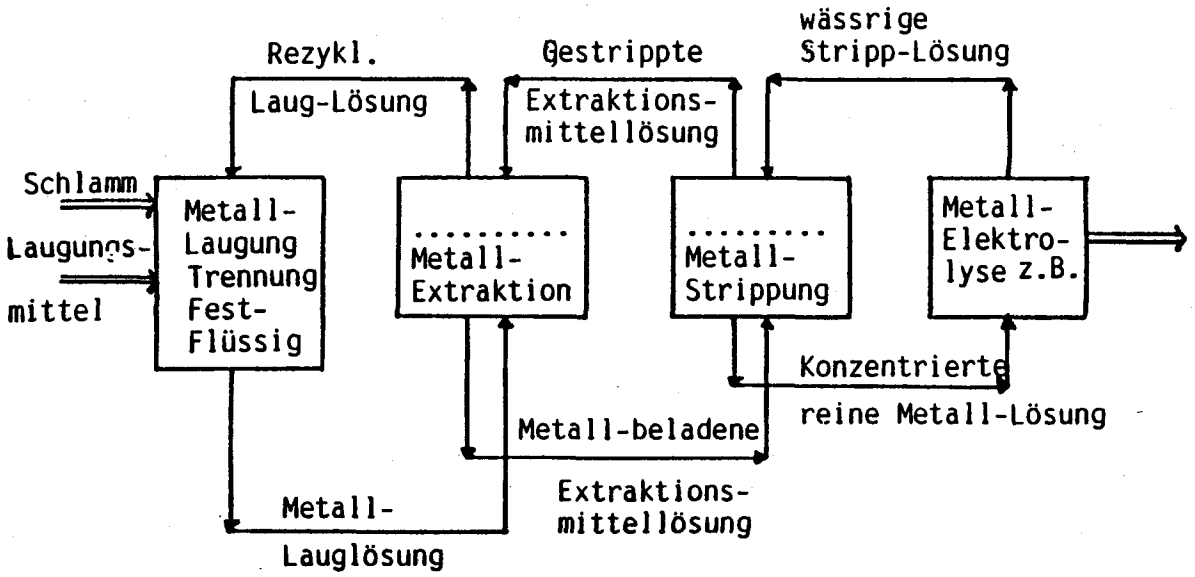
In der Abb. 96 ist schematisch der Verfahrensablauf der FFE dargestellt, mit der Modifikation für die Eisenabtrennung nach der Cu-Extraktion aber noch vor der Zn-Extraktion in einfacher Abfolge. Dieser Ablauf stellt eine Verbesserung zu der sonst üblichen Abtrennung von Fe mittels Jarosit-Fällung z.B. bei hohen Fe-Gehalten nach dem EPA-Verfahrensablauf aus sauren Lösungen gegenüber Zn dar. Ebenfalls treten Verbesserungen gegenüber dem Verfahrensablauf der Trennung von Fe und Zn durch eine selektive Re-Extraktion mit D2EHPA, wie z.B. im Falle des ZVSMM-Verfahrens auf /21/.

Die ÖFZS-Verfahrensentwicklung orientiert sich in wesentlichen Fragen ansonsten nach dem ZVSMM-Verfahren /21/, welches einen gewissen Modellcharakter besitzt. So gab es bereits eine Kooperation und Partnerschaft bei einem gemeinsamen EG-STEP-Antrag 1990.

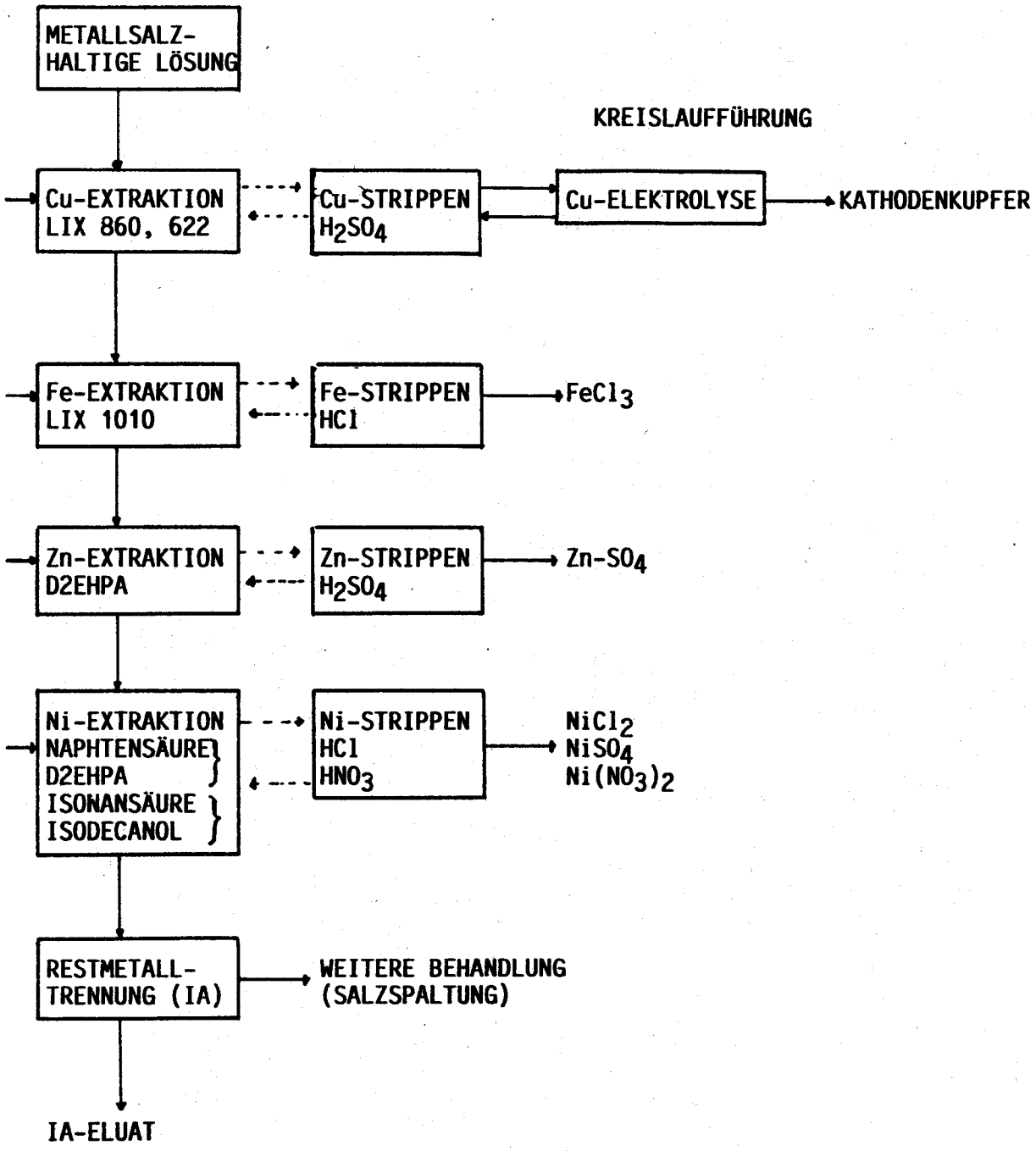
Während für Fe, Zn, Cu und Ni zufriedenstellende Extraktionsmittelsysteme mit entsprechender Selektivität und Ausbeuten und Reinheitsgraden vorhanden sind, gibt es nach wie vor kein zufriedenstellendes Extraktionsmittelsystem für die Abtrennung von dreiwertigem Chrom. Auch die oxidative Überführung in das 6-wertige Chrom mit anschließender Extraktion bzw. Fällung ist nicht unbedingt die Methode der Wahl /21/. Derzeit muß in Abhängigkeit der Cr-Gehalte in den Galvanikschlämmen noch von einem gewissen "Chrom-Problem" gesprochen werden /8/.

Möglicherweise könnten in Zukunft alternativ bzw. ergänzend biohydrometallurgische Methoden zur Behandlung bzw. zur selektiven Cr-III-Laugung, Cr-III-Trennung und Cr-III-Akkumulation eingesetzt werden /157/.

Tab.: 103 Flüssig/Flüssig-Extraktion - schematischer Ablauf nach Laugung und Fest/Flüssig-Trennung - optimierte Kreislaufführung - modulartiger Aufbau /130/



Tab.: 96 **Schematischer Verfahrensablauf - Mixer/Settler-Module für Cu-, Fe-, Zn- und Ni-Extraktion** (ÖFZS /8/)



Bsp.: MS-Module für Cu-, Fe-, Zn- und Ni-Extraktion (FFE) / ÖFZS-Konzept

4.4.15.6 Produkte - Verwertbarkeit

Wie schon in Kap. 4.4.15.2 festgestellt wurde, sollen sowohl Reinmetalle und momometallische Konzentrate bzw. solche Metallsalze produziert werden, die in Ahängigkeit ihres Reinheitsgrades als Roh- oder Sekundärrohstoffe z.B. wieder in der Galvanotechnik oder in Sekundärrohstoff-Hütten Verwendung finden können.

Dieses Entsorgungssystem mit Schwerpunkt Material-Recycling ist somit bemüht, aus dem wertstoffreichen Sonderabfall Galvanikschlamm möglichst nur zwei Arten von Stoffklassen zu produzieren: einerseits verwertbare Sekundärrohstoffe mit entsprechenden Abnehmerkreisen (NE-Hütten, Galvanotechn. Betriebe u.a.) und andererseits deponierbare bzw. endlagerfähig konditionierbare Reststoffe. Eine weiterführende Pilotphase ist notwendig, um die Anforderungen an die Produkte (Art, Menge, Reinheitsgrad, Ausbeute, Marktfähigkeit etc.) sowie an die Reststoffe (Deponiefähigkeit, Auslaugbarkeit, mech. Festigkeit, Behandlungsart, Verwendungsmöglichkeiten etc.) zu untersuchen.

Damit trägt die externe Wiederaufarbeitung und Buntmetall-Rückgewinnung einen Teil zur optimierten Kreislaufwirtschaft bei.

4.4.15.7 Ökologische Aspekte

Da das Verfahren der Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen nach Möglichkeit emissionsfrei gestaltet werden soll, unter besonderer Berücksichtigung von Wasser- und Chemikalieneinsparung, und selbst wieder Verfahren einsetzt, die wie die FFE ein echtes Recyclingverfahren darstellen, und alle Maßnahmen ergriffen werden, um auf der Emissionsseite (Wasser-, Luft-Pfade) mögliche Emissionen zu minimieren bzw. entsprechend zu behandeln (Abwasser, Neutralsalzfrachten, Salzspaltung), wird die ökologische Bilanz über das gesamte System als positiv zu bewerten sein.

Diesbezügliche Untersuchungen zur Frage der ökologisch angepaßten Randbedingungen und zur Erstellung von Öko-Bilanzen müssen in der Pilotphase durchgeführt werden. Zu weiteren Fragen dazu wurde u.a. bereits im Kapitel 4.4.15.2 eingegangen.

Natürlich ist es notwendig, immer den letzten Stand der Entwicklungen zu berücksichtigen. So ist es ohneweiteres vorstellbar, daß die bisher auftretenden Neutralsalzfrachten wie die Produktion von Glaubersalz durch neuentwickelte Methoden der Membrantechnolgien z.B. mit der Salzspaltung /141/ beherrschbar wird.

4.4.15.8 Anforderung an Galvanikschlämme

In Rahmen dieser Arbeit wurde praktisch in jedem Kapitel darauf hingewiesen, daß die "Qualitäten" der Galvanikschlämme, wie sie derzeit produziert werden, aus der Sicht der Verwertung potentieller Wertstoffe leider schlecht sind und ein großes Potential

an Wertstoffen dadurch verloren geht.

Im Kapitel 4.4.15.2 ist bereits näher darauf eingegangen worden, wie die Anforderungen an die Galvanikschlämme aussehen. Je wertstoffspezifischer, unvermischter und mit höherer Konzentration ein Galvanik- und Neutralisationsschlamm vorliegt, umso kostengünstiger kann die Wiederaufarbeitung durchgeführt werden.

Dementsprechend müssen sowohl interne als auch externe Maßnahmen ergriffen werden, um für die Wiederaufarbeitung besser verwertbare Galvanikschlämme zu erzielen. Dazu wurde bereits im Kapitel 4.4.6 genauer eingegangen.

4.4.15.9. Ammoniakalische Laugung - Rückgewinnung von Buntmetallen mittels Elektrolyse (ÖFZS-Projekt)

Als ergänzende Methode in speziellen Fällen bei möglichst Ca-armen (Ca-freien), Fe-armen und Cr-armen, aber dafür Cu-, Ni- und Zn-reichen, aber auch Sn-haltigen Schlämmen kann die Verfahrensstrategie über die ammoniakalische Laugung (und nach Bedarf ergänzend mit schwefelsaurer Laugung) und anschließender elektrolytischer Trennung und Raffination zur Wiederaufarbeitung und Rückgewinnung besonders von Cu, auch Ni, Zn und Sn möglicherweise zweckmäßig sein.

Daher wird zur Rückgewinnung von Kupfer, Nickel, Zink und Zinn aus Galvanikschlämmen, insbesondere von Cu-reichen Neutralisationsschlämmen der Leiterplattenfertigung, im ÖFZS ein ergänzendes Verfahren bearbeitet, das die ammoniakalische Laugung dieser Schwermetalle /158, 159/ mit der Elektrolyse der so erhaltenen Metallamminkomplexlösungen zur Wertstoffrückgewinnung kombiniert.

Die Elektrolyse von Kupfer (II)-amminkomplexlösungen anderer Provenienz wird mit gutem Erfolg durchgeführt /160, 161, 162/.

Der erste Verfahrensschritt besteht in der Extraktion der Schlämme mit 3 M Ammoniaklösung durch Dispergieren bei Raumtemperatur über ca. 1 Stunde. Die Extraktionsausbeuten betragen für Kupfer 90 - 100%, für Nickel 55 - 65% und für Zink 80 - 90%.

Der unlösliche Teil wird durch Filtern oder Zentrifugieren und Auswaschen des Filterkuchens abgetrennt und der Lösung der Elektrolyse zugeführt. Durch Variation der Zellspaltung können Kupfer, Nickel und Zink selektiv an der Kathode abgeschieden werden. Als Kathodenmaterial kommen die entsprechenden Metalle zum Einsatz, für die Anoden wurden Platin bzw. platiniertes Titan, Blei oder Graphit erfolgreich getestet. Die Stromausbeute beträgt bei einer Stromdichte von 2 A/dm2 ca. 60%, durch Anwendung höherer Stromdichten (5 - 15 A/dm2) sollte eine deutliche Verbesserung der Stromausbeute zu erreichen sein /162/. Der Verfahrensschritt der Elektrolyse ist noch keineswegs optimiert.

Die auselektrolysierte Lösung wird nach Abdampfen des in den Prozeß durch den Wassergehalt des Schlamms und das Auswaschen des

Niederschlags eingeschleppte Wasser wieder für die Extraktion eingesetzt. Beim Eindampfen ausgetriebener Ammoniak wird ebenfalls wieder in den Prozeß (geschlossener Kreislauf) zurückgeführt. Alternativ dazu sind z.B. Membranverfahren möglich.

In dem im Kreislauf geführten Wasser reichern sich Substanzen an, die bei der Laugung gemeinsam mit den Schwermetallen extrahiert und bei der Elektrolyse nicht umgesetzt werden. Bei zehnmaligem Einsatz der Ammoniaklösung in den Prozeß konnte jedoch keine nachteilige Auswirkung auf die Extraktion und die Elektrolyse festgestellt werden. Bei längerer Verwendung ist eine Erschöpfung des Elektrolyten zu erwarten, die Entsorgung muß durch Eindampfen und Behandeln des Rückstandes entsprechend dessen Zusammensetzung erfolgen.

- Die Kombination von ammoniakalischer Laugung und Elektrolyse stellt einen einfachen, gut zu steuernden Prozeß zur Entgiftung (Entmetallisierung) und Rückgewinnung von Wertstoffen dar. Eine Abschätzung der Kosten für Chemikalien und Energie ist im folgenden für einen Schlamm, wie er typischerweise bei der Leiterplattenherstellung anfällt (ca. 40% TS, ca. 10% Cu in TS) angegeben.

  Zur Extraktion von 1 t Naßschlamm werden 500 kg 25%iger Ammoniak (5,-S/kg) und 2500 l Wasser eingesetzt. Zum Waschen des festen Rückstandes werden weitere 500 l Wasser benötigt. Insgesamt werden also ca. 1100 l Wasser in jedem Zyklus in den Prozeß eingebracht, die nach der Elektrolyse abgedampft werden. Bei 80% Wärmerückgewinnung werden dazu 220 kWh/t benötigt, mit einer Ölfeuerung (0,35 S/kWh) ergeben sich Energiekosten von 77,-S/t. Wird das Extraktionsmittel nach 10 Durchläufen eingedampft, so sind 300 l Wasser bezogen auf 1 t Galvanikschlamm zu verdampfen, entsprechend 21,-S/t.

  In jedem Durchlauf treten ca. 10% Verlust an Ammoniak durch anodische Oxidation auf, die ergänzt werden müssen, dies entspricht 250,-S/t.

  Für die Elektrolyse von 40 kg Kupfer sind 33.740 Ah nötig, bei einer Zellspannung von 2 V und 60 % Energieausbeute 112 kWh. Mit 1,60 S/kWh ergeben sich Stromkosten von 180 S/t Schlamm.

  Insgesamt betragen die Kosten für Energie und Chemikalien ca. 530 S/t Schlamm. Nicht berücksichtigt wurde der Erlös (z.B. für Cu als Kathodenkupfer) für die Buntmetalle. Die Kosten für die komplette Anlage, Personal und die Entsorgung können derzeit aufgrund der bisher durchgeführten Untersuchungen noch nicht abgeschätzt werden.

  Es ist zu erwarten, daß die Kosten für eine Wiederaufarbeitung und Verwertung am Beispiel der ammoniakalischen Laugung mit anschließender Elektrolyse zur selektiven Rückgewinnung von Cu u.a. Metalle in einer Größenordnung liegen, daß die Konkurrenzfähigkeit mit den derzeitigen Entsorgungskosten gegeben ist.

4.4.15.10 Initiativen (ÖKOFONDS, EG STEP / ZVSMM-FES,)

Zur Verfahrensentwicklung der externen Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen und Rückgewinnung von Buntmetallen gibt es seitens des ÖFZS neben den F u. E-Arbeiten bereits verschiedene Initiativen.

So wurde 1990 ein Projektantrag zur Überprüfung bzw. Erarbeitung der Konzeption und zur Festlegung der Betriebsparameter einer großtechnischen Anlage zur Wertstoffrückgewinnung aus Galvanikschlämmen auf Basis der bisherigen F&E-Arbeiten beim Umwelt- und Wasserwirtschaftsfonds (ÖKOFONDS) im Rahmen eines Gemeinschaftsprojektes, das sich mit der innerbetrieblichen Vermeidung, der externen Wiederaufarbeitung und Verwertung (ÖFZS-Projekt) sowie der Konditionierung von Reststoffen beschäftigt, zur Förderung eingereicht.

Gemeinsam mit dem Forschungs- und Entwicklungszentrum Sondermüll (FES, Rednitzhembach/Schwabach, BRD) bzw. dem Zweckverband Sondermüll-Entsorgung Mittelfranken (ZVSMM, Schwabach, BRD) wurde 1990 ein gemeinsamer EG STEP-Antrag (1990) zum Thema "Auswahl und Optimierung von Verfahren zur Wertstoffrückgewinnung aus metallhaltigen Schlämmen von der Oberflächenbehandlung" in Brüssel eingebracht. Allerdings wurde dieser Antrag auf eine EG-Förderung abgelehnt. - Ein möglicher Nachfolgeantrag im Rahmen des 6. EG UP 1991 wird überlegt.

4.4.16 Pilotisierung

Vor einer Umsetzung der Ergebnisse und Erkenntnisse aus dem Labormaßstab in eine technische Anlage bzw. eine industrielle Anwendung ist auf jeden Fall eine Pilotisierungsphase durchzuführen, um das beschriebene ÖFZS-Konzept

- erstens in einer kontinuierlich arbeitenden Anlage (z.B. Kapazität im m3-Maßstab, d.h. 100 kg/d - 1 000 kg/d Durchsatz) über einen längeren Zeitraum zu überprüfen und

- zweitens weitere wesentliche Betriebs- und Verfahrens-Parameter aller Verfahrensstufen zu untersuchen bzw. zu optimieren (Laugung, Fällung, Filtration/Waschen, Reststoff-Behandlung, FFE, Reinigungsoperationen, Kreislaufführungen, Emissionspfade etc.).

Weiters sollen u.a. untersucht werden:

Kriterien für Logistik-Klassierung-Separierung, Wasser/Abwasser/ Eluate/Anmachwasser-Bilanzen, Chemikalienverbrauch-Bilanz, Auswahl und Optimierung der FFE-Verfahren und -Apparate, Bauform und Betriebsweise, Optimierung der Extraktionsmittelsysteme, Konzentrierung des Filtrats vor FFE; Optimierung der Eisen- und Chromseparierung; Rückführung von Trägermedien, Säuren, Prozeßchemikalien etc; mathemat. und thermodynamische Modellierung und Rechenverfahren von FFE-Prozessen, Neutralsalzvermei-

dung bzw. Salzspaltung mit Rückgewinnung von Prozeßchemikalien, Optimierung der Abwasserbehandlung und der Schließung von Wasser- und Stoffkreisläufen (Wasserhaushalt), Erstellung von Anforderungsprofilen an Sekundärrohstoffe (Reinheitsgrade, Qualitätskriterien, Einsatzmöglichkeiten, Marktbedürfnisse, Marktfähigkeit, Abnehmerkreis, Erlöse, ökolog. Bewertung etc.), Maßnahmenkatalog zur "Erzeugung" besser verwertbarer Rückstände (Anforderungsprofil, Chromseparierung) durch innerbetriebliche und logistische Maßnahmen, Analysierung von Parametern im Zusammenhang mit Fragen nach der Wirtschaftlichkeit eines WA- und Rückgewinnungsverfahrens, nach ökolog. und ökonom. Bewertung.

4.4.17 Industrielle Umsetzung - Anlagengröße

Ohne Erfahrungen aus einer entsprechend langen Pilotphase (1-2 Jahre) mit einer repräsentativen Anlagengröße (z.B. Durchsatz von 1 - 5 - 10 t/d), - diese Größenordnung (5-10 t/d) entspricht in etwa dem jährlichen Anfall von Galvanikschlämmen auf der Mono-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf noch vor der Schließung und ist für die Ostregion Österreichs spezifisch (2 000 - 3 000 jato)-, ist eine Umsetzung des Verfahrenskonzeptes in eine industrielle Anlage praktisch nicht möglich.

Aufgrund der nach wie vor sehr unzureichend vorliegenden Angaben zu Mengen, Arten und Zuordnungsmöglichkeiten von Galvanik- und Neutralisationsschlämmen kann nur eine sehr grobe Abschätzung der Anlagengröße für eine industrielle Großanlage abgegeben werden.

Als weitere Grundlage dienen das Datenmaterial der Niederösterreichischen Umweltschutzanstalt (NUA), ermittelt über die Sonderabfall-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf, charakteristisch für die Ostregion Österreichs, sowie die Informationen von der Bundesinnung der gewerblichen Galvaniseure und alle offiziellen Informationen über das Österr. Bundesinstitut für Gesundheitswesen (ÖBIG), dem Umweltbericht Abfall (1989) sowie die Angaben vom UBA Wien bzw. vom Sonderabfall-Datenverbund, wobei letztere praktisch wertlos, da nur fragmentarisch und schwer interpretierbar sind.

Desweiteren muß berücksichtigt werden, ob Cr-haltige Galvanikschlämme in die Aufarbeitung eingeschleust werden sollten oder nicht. Zur Schadstoffentfrachtung ist eine Behandlung möglich, zur Verwertung nur unter ganz gewissen Randbedingungen.

Dazu kommt, daß möglicherweise alte Firmendeponien und ähnliche Zwischenlagerstätten aus dem industriellen Bereich sowie Altlasten für eine Behandlung bzw. Wiederaufarbeitung in Frage kommen.

Dies alles zeigt auf, wie schwer bzw. unmöglich aufgrund fehlender Eckdaten eine derartige Abschätzung bzw. Kalkulation durchzuführen ist.

Unter Berücksichtigung der internationalen Informationen kann aber davon ausgegangen werden, daß für Österreich bei einem geschätzten jährlichen Galvanikschlammaufkommen (511) im Bereich des Gewerbes von etwa 7 000 t/a - 8 000 t/a (1989/90), nach der ÖBIG-Studie (1984) etwa 16 000 t, allerdings Galvanikschlämme

(511), gemeinsam mit sonstige Oxide und Hydroxide (513) sowie mit Metallschlämmen (355) sowie des jährlichen Anfalls in Schönkirchen-Reyersdorf bis 1990 von etwa 2 000 t/a, was angeblich 1/10 der tatsächlichen Gesamtmenge entsprechen soll, daß folgende Größenordnungen (Jahreskapazitäten) für eine oder mehrere industrielle Anlage zu diskutieren sind:

Anlage 1	- "Technische" Pilotanlage Demonstrationsanlage	etwa		1 500	t/a
			bis	3 000	t/a
Anlage 2	- Industrielle Anlage I	etwa		6 000	t/a
			bis	12 000	t/a
Anlage 3	- Industrielle Anlage II	etwa		12 000	t/a
			bis	20 000	t/a

Nach dem derzeitigen Informationsstand ist eine technische Durchführbarkeit gegeben.

In jedem Fall stellt sich die Standortfrage sowie die Überlegung, ob eine zentrale Anlage für ganz Österreich oder mehrere kleinere Einheiten dezentraler z.B. bei Deponien, CPB-Anlagen und ähnlichen Einrichtungen bevorzugt werden.

Der Anlagentypus "Technische" Pilotanlage wäre nicht nur als größere Pilot- bzw. Demonstrationsanlage zu diskutieren, sondern u.U. als dezentrale Anlage, z.B. mit Standort direkt beim Großverursacher wie bei größeren Firmen etc.

4.4.18 Kostenabschätzung für Aufarbeitung

Aufgrund der vorher abgeschätzten Anlagengrößen und unter Berücksichtigung der bereits erwähnten großen Schwierigkeiten bei der Erfassung repräsentativer Daten kann von folgender abgeschätzter Größenordnung für die Entsorgungskosten, die nach oben und nach unten veränderbar ist, mit Vorbehalt ausgegangen werden:

Anlage 1	S	7 000,-	bis	S 12 000,-	/t Schlamm
Anlage 2	S	4 000,-	bis	S 7 000,-	"
Anlage 3	S	3 000,-	bis	S 6 000,-	"

Dazu müssen jetzt noch die fiktiven "Erlöse" sowie die eingesparten Deponierungs-, Entsorgungs- und SA-Export-Kosten in Abzug gebracht werden.

Für "Erlöse" bzw. Gutschriften kann man vorsichtig geschätzt etwa S 500,- /t Schlamm bis S 1 500,- /t Schlamm möglicherweise in Abzug bringen. Bei den Deponierungs- und Entsorgungskosten schaut es allerdings anders aus. Hier muß man erstens die

große regional bedingte Schwankungsbreite (Transportweg etc.) und zweitens die Unsicherheit berücksichtigen, daß die Kosten für die Deponierung weiter steigen werden und der SA-Export zunehmend schwieriger bzw. u.U. verboten, in jedem Fall aber sehr eingeschränkt sein wird.

Dies ergibt über alles gemittelt einen Betrag für Entsorgungskosten für Galvanikschlämme derzeit in Österreich

von etwa S 2 500,- bis S 10 000,-/t Schlamm.

Dadurch läßt sich ganz deutlich erkennen, daß die Kosten für die Wiederaufarbeitung und Rückgewinnung mit den derzeit üblichen Behandlungs-, Entsorgungs- und Deponierungskosten bereits konkurrenzfähig sind.

Für eine Pilotphase müßte aufgrund wiss. Untersuchungsserien u.U. mit fallweise erhöhten Behandlungskosten gerechnet werden.

5. EINSATZCHANCEN VON RÜCKGEWINNUNGSVERFAHREN IN ÖSTERREICH

5. 1 Ausgangslage

In diesem Kapitel sollte aufgrund der für Österreich vorliegenden Daten aus dem Sonderabfalldatenverbund die am besten geeeignete Kombination von Entsorgungswegen abgeschätzt werden (Verhüttung, externe Wiederaufarbeitung mittels Flüssig/Flüssig-Extraktion, Verfestigung, Deponierung).

Dabei soll die Ost-Region genauer betrachtet werden, da hier durch die ehemalige Sonderabfall-Deponie in Schönkirchen-Reyersdorf (NÖ, A) detailliertere Daten vorliegen. Auch eine Schätzung der Entsorgungskosten sollte versucht werden.

Wie schon bei den vorhergegangenen Problemen zur Abschätzung von Größenordnungen trotz mangelnder Eckdaten muß auch hier nochmals darauf hingewiesen werden, daß nur eingeschränkt brauchbares Datenmaterial in Bezug auf Zuordnung und Mengen von Galvanikschlämmen vorlag und daher die Beantwortung dieser Problemstellung ausfallen müßte.

Es kann allerdings versucht werden, mit dem derzeit vorhandenen Datenmaterial, das hauptsächlich auf den Arbeiten und Untersuchungen vom ÖFZS /8,18,129-135/ zur Wiederaufarbeitung und Verwertung am Beispiel von Galvanik- und Neutralisationsschlämmen der Monodeponie Schönkichen-Reyersdorf (NUA, NÖ, A /135,) basiert, und mit den vorhandenen Informationen /8,18-21,165,174,175,179,180 et al./ die Fragestellungen in diesem Kapitel über Einsatzchancen von Rückgewinnungsverfahren in Österreich zumindest ungefähr abzuschätzen und Möglichkeiten aufzuzeigen. Daher müssen die Abschätzungen äußerst fallspezifisch gesehen werden, mit allen Vorbehalten bei einer allfälligen Übertragung und Weiterverwendung.

Flüssige Galvanikabfälle

Flüssige Galvanikabfälle können derzeit in Österreich ohne Probleme durch die bestehenden Behandlungs- und Entsorgungsunternehmungen entsorgt werden.

Für produktionsspezifische flüssige Abfälle wie z.B. Eisen/Zink-Beizen aus Feuerverzinkereien wird in absehbarer Zukunft (noch 1991?) eine zentrale, externe Entsorgungsanlage (vorgesehen etwa 6 000 jato-Kapazität) in Wien (AVR /60/) mit Schwerpunkt Rückgewinnung von Fe und Zn (technisch reines Zinksulfat, Zn-freies Eisenchlorid) zur Verfügung stehen. Als Entsorgungskosten werden ca. 2 500 - 3 500 S/t Schlamm angegeben. Eine Kapazitätsvergrösserung auf etwa 15 000 jato wäre möglich.

Feste Galvanikabfälle

Eine direkte Verhüttung von Galvanik- und Neutralisationsschlämmen kann bis auf einige Ausnahmen in der Regel ausgeschlossen werden.

Die Entsorgungs- bzw. Verwertungskosten (Hüttenlohn) würden bei den NE-Hütten für verhüttungsfähige Galvanikschlämme zwischen etwa 5 000 - 16 000 S/t Schlamm betragen.

Zur Erzielung von verwertbaren Galvanikschlämmen wären in jedem Fall innerbetriebliche und/oder externe Maßnahmen (s. ÖFZS-Konzept) notwendig.

Ein direktes Verfestigen von wert- und schadstoffreichen Galvanik- und Neutralisationsschlämmen bzw. sonstigen wertmetallhaltigen Schlämmen wäre abzulehnen.

Denkbar wäre der Einsatz von Verfestigungsverfahren zur Erzielung entsprechender Abfallqualitäten für eine Deponierung bzw. eine Weiterverwendung, allerdings erst nach einer vorangegangenen externen, chemischen Behandlung von Galvanikschlämmen zur Rückgewinnung von Buntmetallen und zur Dekontamination von Schadstoffen (s. ÖFZS-Konzept).

5. 2 Ausgangslage: Daten vom Sonderabfalldatenverbund - Fallbeispiel /165/

Als Bezugsjahr wird das Jahr 1988 ausgewählt, da dies das einzige mit Daten vollständig erfaßte Kalenderjahr von 1986 bis 1990 ist.

1988:	Galvanikschlamm SUMME	3 140 t	100 %
Davon entfallen auf	(CN)- hatigen GS:	871 t	28 %
	Cr-VI-haltigen GS:	1 049 t	33 %
	Cr-III-haltiger GS:	600 t	19 %
	Cu-haltiger GS:	120 t	4 %
	Zn-haltiger GS:	267 t	9 %
	Cd-haltiger GS:	21 t	1 %
	Ni-haltiger GS:	82	3 %
	Edelm.haltiger GS:	0	-

Wie man sieht, kann die erfaßte "Gesamtmenge" für ganz Östereich kaum mit den tatsächlich anfallenden Mengen übereinstimmen. Alleine auf der ehemaligen Sonderabfall-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf wurden zum Schluß etwa 2 000 t Schlamm jährlich angeliefert. Und die Bundesinnung schätzt das Galvanikschlammaufkommen (Schlüssel-Nr. 511) bei ihren gewerblichen Mitgliedsbetrieben auf etwa 7 000 t bis 8 000 t im Bezugsjahr 1989 /18/.

Die ÖBIG-Studie "Abfallerhebung 1984 in Betrieben" erfaßte bundesweit Metallschlämme (Schlüssel-Nr. 355), Galvanikschlämme (Schlüssel-Nr. 511) und sonstige Oxide und Hydroxide (Schlüssel-Nr. 513) zu etwa 16 000 t /19/. Nach vorsichtigen Schätzungen kann davon ausgegangen werden, daß in Österreich ungefähr 10 000 bis 20 000 t buntmetallhaltige Galvanikschlämme aus Gewerbe und Industrie und gemeinsam mit Metallschlämmen und sonstigen Oxiden und Hydroxiden ungefähr 40 000 bis 50 000 t derartiger Schlämme anfallen /8/. Diese Menge würde in der Größenordnung dem Aufkommen von Schlämmen der gleichen Schlüssel-Nummmern im Bundesland Bayern (BRD /21/) entsprechen.

Was allerdings den Daten vom Sonderabfalldatenverbund (1988) entnommen werden kann, ist die Tatsache, daß etwa 53 % der Schlämme als Cr-haltig vorliegen bzw. als solche deklariert wurden.

Dies stimmt mit anderen Angaben, z. B. mit den Erkenntnissen der statistischen Auswertung anläßlich der Datenerfassung von der SA-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf zur Ermittlung der Wertstoffbilanzen bzw. Metallverteilungen in den Galvanikschlämmen /131/ überein. (s. Kap. 4.4.8 und Abb. 61 und 62 Häufigkeitsverteilung der Chromanteile in den Galvanikschlämmen)

Daher kann man in bezug auf diese Daten aussagen, daß etwa 53 % (1 649 t/ 1988) der Schlämme Cr-III- (600 t) bzw. Cr-VI- haltig (1 049 t) sind und für eine Verwertung vom Chrom nach dem derzeitige Stand der Chromproblematik im ÖFZS-Verfahren z.T. bzw. nur unter ganz bestimmten Umständen eingesetzt werden könnten. Dagegen wäre eine Behandlung im Sinne einer Schadstoffentfrachtung (Dekontamination) und Herstellung eines im Volumen wesentlich reduzierten, weitgehend inerten, weitestgehend entmetallisierten und einfacher zu deponierenden Reststoffes (nicht mehr thixotrop, wasserhaltig) im Sinne der fortschittlichen Anforderungen an die Ablagerung von Abfällen nach dem dualen ÖFZS-Konzept möglich.

Diese 1 649 t müßten entweder deponiert oder als Sonderabfall exportiert werden, eine andere Entsorgungsmöglichkeit gibt es derzeit in Österreich nicht, da ein Einschleusen in einen Hüttenprozeß von vornherein auszuschließen ist. Eine Verfestigung wäre nach einer entsprechenden Vorbehandlung (Dekontamination, s. ÖFZS-Konzept) auch möglich.

Homogenisierende, meist irreversible Verfestigungsverfahren sollten in der Reihe der Abfallbehandlungverfahren erst nach vorangegangenen Abfallbehandlungsschritten zum Einsatz kommen, wie z.B. nach einem Wasch-, Laug- , Dekontaminationsschritt als Finalisierungsschritt vor der endgültigen Deponierung.

Für die Entsorgung z.B. bei der SMB (Salzburg, A /180/) müßten

incl. 10 % MWST dzt. 7 920,- S/t Schlamm, stichfest und CN(-)-, Cd- und Cr-VI-frei, bezahlt werden. D.h. es könnten nur die Cr-III-haltigen Schlämme, also 600 t über die SMB entsorgt werden. Das würde etwa 4,752 Millionen Schilling an Entsorgungskosten verursachen.

Mit den anderen Schlämmen, die CN(-)-haltig und Cd-haltig sind, ergibt das etwa 1 941 t, das sind 62 % insgesamt, die nicht bei der SMB derzeit entsorgt werden können.

Diese Schlämme müßten, soferne es eine Möglichkeit gibt, exportiert werden.

Preis pro Tonne : etwa > S 6 000,-

insgesamt; etwa S 10 Mill.

Und der Rest, die 469 t Zn-, Cu- und Ni-haltigen Galvanikschlämme könnten in das ÖFZS-Verfahren eingebracht werden, um Zn, Cu und Ni bzw. monometallische Konzentrate zurückzugewinnen. Geschätzte Kosten dafür in Abhängigkeit des Anlagentyps und des Durchsatzes der Anlage von etwa S 3 000,- bis S 7 000,- /t (über Pilotanlage bis max. 12 000 S/t)

insgesamt: 1,5 Mill. bis 5,5 Mill.

Gewisse Erlöse bzw. Gutschriften für die Metallwerte sind ebenso zu berücksichtigen wie zumindest 30 - 50 % Einsparungen an den sonst üblicherweise zu bezahlenden Deponierungskosten für Galvanikschlämme, nur aufgrund der Volumsreduktion.

Weiters muß berücksichtigt werden, daß die Reststoffe nach der Wiederaufarbeitung in jedem Fall einer anderen Abfallkategorie entsprechen, die zumindest einfacher und kostengünstiger zu entsorgen wären.

Soferne nach der externen Wiederaufarbeitung eine weitere Behandlung zur Verbesserung der Eigenschaften der Reststoffe im Hinblick auf eine Ablagerung bzw. eine mögliche Wiederverwendung (z.B. als Baustoff) gefordert wird, z.B. Waschen, Dekontaminieren, Verfestigen etc., müßten im Falle der Einbettung in Schwefel (SULCO/ÖFZS-Verfahren) zur Erzielung aller fortschrittlichen Anforderungen an das abzulagernde Produkt pro Tonne nochmals etwa S 3 500,- bezahlt werden.

Ein Verfestigen der Reststoffe nach einer externen Wiederaufarbeitung auf Basis Zement oder latent hydraulischer Bindemittel wie Flugaschen u.a. wäre in Abhängigkeit des Anforderungsprofils ebenfalls möglich.

Ein direktes Einschleusen der Zn-, Cu- und Ni-haltigen Schlämme in eine der drei österr. Hüttenbetriebe wäre unter folgenden Umständen möglich:

BBU (Zn): Gewisse Cyanid-, Cr- und Cd-Gehalte möglich

H2O: in Abhängigkeit von der Konsistenz, 30 % (max. 70 %)

Zn:	> 20 %	Kosten etwa S 5 000,- - 8 000,-/t
bei	35 - 40 %	Kostenneutrales Entsorgen
	> 40 %	anteilsmäßige Gutschrift möglich

Montanwerke (Cu): Cyanid, Cr und Cd nicht tolerierbar

H2O: max. 30 % Restfeuchte

Cu:	15 %	Kosten etwa S (8 000,-) - 16 000,-/t
	30 %	Kosten etwa S 8 000,- - (16 000,-)/t
>	> 30 %	Kostenneutral, Gutschriften möglich

Treibacher Werke (Ni): Cyanid nicht tolerierbar, Cr-III nur geringfügig

H2O: Konsistenz stichfest

Ni:	5 - 15 %	Kosten etwa S 4 750,-/t
	> 15 %	Erlöse zu 10 - 50 % des aktuellen Ni-Wertes möglich

Die im Kapitel 4.1.4 gezeigten monometallischen Galvanikschlämme (Abb. 14 für Zn; Abb.15 für Ni und Abb. 16 für Cu) würden sich u.U. für einen direkten Einsatz in den Hütten eignen.

Da die Schlüssel-Nr.-Angaben aber außer der Leitkomponente keine weiteren Informationen vermitteln, außer man erfährt die analytische Zusammensetzung beim Verursacher, können auch keine Aussagen getroffen werden, ob sich diese Schlämme z.B. für einen Verhüttungsprozeß eignen würden.

Dies ist auch der Grund, warum im Rahmen einer weiteren Untersuchung "Erhebung und Klassifizierung von Galvanikschlämmen der

Sonderabfalldeponie Schönkirchen-Reyersdorf" /131/ (s. Kap. 4.4.8. und 4.4.9) versucht wird aufzuzeigen, daß die Schlüssel-Nr.-Angaben durch weitere Angaben z.B. ganz besonders aus der Sicht einer möglichen Wiederaufarbeitung und Rückgewinnung mit entsprechenden Qualitätsdefinitionen (z.B. Angaben über Wertmetalle, Metallgehalte, Metallverteilung, Ko-Metalle, Grenzwertangaben, Störelemente Verunreinigungen, Losgrößen etc.) ergänzt werden sollten. Andere Wege zur notwendigen Datenerfassung aus der Sicht einer externen Wiederaufarbeitung könnten natürlich auch überlegt werden.

Ansonsten wird es nur schwer bzw. überhaupt nicht möglich sein, über die für eine ökologisch wie ökonomisch optimierte Rückgewinnung so essentiell notwendigen Kenntnisse der Abfallparameter aussagekräftige Daten zu erhalten, um exakte Abfallströme zu orten bzw. zuzuordnen. Aber bei allen derzeit noch vorhandenen Unklarheiten: statt noch mehr Geld für das Exportieren von Sonderabfällen in Millionenhöhe auszugeben (bei 10 000 t/Jahr müssen bei Entsorgungskosten von etwa 5 000 S/t ca. 50 Millionen Schillinge derzeit jährlich bezahlt werden!!!), sollte in Österreich so schnell wie möglich im Rahmen einer integrierten Lösung ein Konzept zur Galvanikschlammverwertung erstellt und die Realisierung einer Pilotanlage in Angriff genommen werden.

Die technischen Möglichkeiten zur Realisierung liegen vor, die Kosten sind derzeit bereits mit den Entsorgungskosten konkurrenzfähig.

Die Projektkosten für eine Pilotanlage z.B. nach dem Modell vom ZVSMM /21/ (s. auch Tab. 87)(Durchsatz ca. 1 t/d), würden insgesamt (Investitionen und 3-jährige Projektdurchführung) ca. 6-7 Mill. DM (Preisbasis 1987/88) betragen und in etwa der Größenordnung der derzeit in Österreich geschätzten Entsorgungskosten ("Sonderabfall-Export") von jährlich etwa 50 Mill. S betragen.

5. 3 Versuch einer qualitativen Abschätzung der Fragestellung

Aufgrund der vorläufigen Informationen kann dazu festgestellt werden, daß eine direkte Verhüttung der derzeit in üblicher Qualität anfallende Galvanikschlämme sicher nur die Ausnahme und nicht die Regel sein kann.

Gemeinsam mit einer externen Wiederaufarbeitungs- und Rückgewinnungsanlage könnten

- Sekundärrohstoffe produziert werden, die

in die Österr. Hüttenbetriebe

- wie Cu-haltige zu den Montanwerken,
- Ni-haltige zu den Treibacher Chemie Werken
- und Zn-haltige zu den BBU nach Arnoldstein
- sowie in BRD-NE-Hütten

eingeschleust werden könnten.

Die gesamten Kosten würden sich aus den vorher dargestellten Behandlungskosten von etwa S 3 000 bis S 7 000 (12 000) /t Schlamm in Abhängigkeit der Anlagengröße, des Wertmetallgehaltes für die externe Wiederaufarbeitung und den Abzügen der möglichen Erlöse für den Wertmetall-Gehalt, insbesondere der Einsparungen an Deponierungs- und Entsorgungskosten (Abfall-Export), der Transportkosten etc. ergeben.

Ein konkurrenzfähiges bzw. wirtschaftliches Behandeln (Buntmetall-Recycling, Schadstoff-Dekontamination nach dem ÖFZS-Konzept) wäre denkbar, soferne die Summe aus den Einsparungen für die sonst üblichen Entsorgungskosten und den Erlösen zumindest gleich bzw. größer wäre als die Behandlungskosten.

Das bedeutet bei den derzeitigen Entsorgungs- und Deponiekosten tatsächlich bereits einen konkurrenzfähigen Preis für die externe Wiederaufarbeitung mittels Extraktion (ÖFZS-Konzept).

Außer dieser Möglichkeit bietet sich nur noch die Entsorgung an, bei den SMB in Salzburg /180/ z.B. mit den bekannten Einschränkungen und einem Preis von etwa 8 000 S/t. Neue Deponien gibt es noch keine, die Silo-Deponie (wertstoffgetrennt) von der ABG (SEH /179/) in Bachmanning (OÖ, A) soll erst im Laufe dieses Jahres (1991) ihren Betrieb aufnehmen können: vorgesehene Kosten etwa S 5 000 - S 6 000,- /t Schlamm.

Als letzte Möglichkeit bietet sich nur noch der Sonderabfallexport an, solange diese Möglichkeit noch besteht. Und dafür würden derzeit um S 5 000 - 6 000 /t Schlamm und mehr anfallen.

Allerdings ist diese Form der Entsorgung nur aus der Notsituation heraus zu akzeptieren, da Österreich derzeit weder über geeignete Mono-Deponien für Galvanikschlämme etc. verfügt noch über externe Wiederaufarbeitungsanlagen. Ein direktes Verhütten ist nicht praktikabel und eine direkte Verfestigung geht nicht mit den fortschrittlichen Vorstellungen des neuen Abfallwirtschaftsgesetzes AWG /3/ (Priorität der Verwertung vor anderen Behandlungsverfahren) konform.

5. 4 Zukünftige Aussichten

Für die Zukunft könnte man sich eine integrierte Entsorgungsanlage vorstellen, die über alle infrastrukurellen Einrichtungen verfügt, nach dem letzten Stand der Technik, eine eigene Sonderabfall-Deponie besitzt, somit kostenlosen Zugang zum "Rohstoff" Galvanikschlamm besitzt, und sich jene Schlämme für eine Verarbeitung heraussuchen kann, die gerade die entsprechenden Anforderungen erfüllen. Von der Anfallsmenge her (mehr als 10 000 jato in ganz Österreich), aber auch vom Metallinhalt aus (Bezug SA-Deponie SCHÖ-R) wäre sofort zumindest eine Wiederaufarbeitungs- und Rückgewinnungsanlage für Österreich notwendig und auch sinnvoll.

Die Einsatzmöglichkeiten einer derartigen Anlage könnten vielseitig ausgelegt sein, dementsprechend unterschiedlich könnten auch die Durchsatzleistungen dann sein, z.B. für mehrere, aber

regionale und kleinere Anlagen (Ost-, Süd- und West-/Mittelösterreich).

Die für eine Verwertung geeigneten Galvanikschlämme könnten in einer entsprechenden Anlage behandelt werden, dabei metallische Sekundärrohstoffe von z.B. Cu, Ni und Zn produzieren, die in Österreichs Hütten eingeschleust werden könnten.

Es können aber auch monometallische Produkte erzeugt werden, die in den Produktionen der Galvanotechnik Wiederverwendung finden wie Zink-, Kupfer-, Nickel- und Eisensulfat oder Eisen-, Nickel- und Zinkchlorid u.a.

Die im Volumen reduzierten Reststoffe, die bei dieser Behandlung anfallen, könnten je nach Anforderung behandelt werden, d.h. zumindest gewaschen und alkalisiert, um dann deponiert zu werden, z.B. in einer Rest- und/oder Inertstoff-Deponie. Desweiteren wäre eine Schadstoffentfrachtung (Dekontamination) in derselben Anlage nach dem dualen Verfahrenskonzept möglich.

Oder die Reststoffe im Anschluß an die externe Wiederaufarbeitung werden mit einem anorganischen Bindemittel, Zement oder einem latent hydraulischen wie z.B. mit Flugaschen, Stäuben u.a. versehen und verfestigt werden.

Eine alternative Verfestigung mit Schwefel-Beton wäre auch möglich. Die nach dem SULKO-Verfahren (ÖFZS) verfestigten Galvanikschlämme könnten entsprechend Eluatklase II unter optimaler Ausnutzung des Deponieraums abgelagert werden. Die gute Auslaugbeständigkeit und die hohe mechanische Festigkeit lassen die Verwendung als Baumaterial aussichtsreich erscheinen. Dies gilt insbesondere für die verfestigten Reststoffe nach der Wiederverwertung bzw. Dekontamination der Inhaltsstoffe (metallspezifische Extraktion/ÖFZS-Konzept).

Würde man die vom Sonderabfalldatenverbund ermittelten Galvanikaschlamm-Mengen und -Qualitäten für 1988 /165/ einer Anlagenplanung zugrundelegen, dann müßte eine externe Wiederaufarbeitungsanlage nach Möglichkeit am Standort einer Deponie und unter Berücksichtigung des Einzugsgebietes und allfälliger großer Einzelanlieferer etwa eine jato-Leistung von 3 000 t - 6 000 t haben, also einer weitaus größeren Demonstrationsanlage (Anlagentyp 1) im 1 : 1 - Modell entsprechen.

Mit dieser Anlage könnte man die einzelnen Verfahrensschritte unter praxisnahen Bedingungen erproben und Sekundärrohstoffe in einer repräsentativen Menge produzieren, die eine Prüfung auf ihre Verwertbarkeit ermöglicht. Auch könnten z.B. alle wichtigen Stoffströme (Wasser, Prozeßchemikalien, Energie, Emissionspfade) erfaßt und bilanziert sowie z.B. die Optimierung bei der Schliessung von Kreisläufen durchgeführt werden. Alle Produkte könnten nach den fortschrittlichen Kriterien auf ihre Einsetzbarkeit genauso wie auf ihre Deponiefähigkeit hin untersucht werden. (ELUAT-TEST etc.)

Außerdem kann eine Anlage in dieser Größenordnung schon deutlich das Abfall-Volumen reduzieren, von z.B. 6 000 t auf etwa 3 000 t.

Aufgrund der weiterhin steigenden Preise bei den Entsorgungs-

und Deponierungskosten, aufgrund des möglichen Exportverbotes für den Sonderabfall in naher Zukunft bzw. der Einschränkung und aufgrund des immer knapper werdenden Deponievolumens bestehen berechtigte Realisierungschancen für ein externes Rückgewinnungsverfahren für Galvanikschlämme , da jetzt schon die Behandlungskosten konkurrenzfähig sind, sowohl gegenüber der Deponierung als auch der Verhüttung und gegnüber dem Sonderabfall-Export.

Und homogenisierende Verfahren der Verfestigung und des Immobilisierens/Inertisierens sollten tatsächlich in der Kette eines integrierten und fortschrittlichen Entsorgungssystems kurz vor der Deponierung, aber immer erst zum Schluß hin eingesetzt werden.

Gerade im Falle der Galvanikschlämme wäre eine direkte Verfestigung weder im Sinne der gesetzlichen Richtlinien (Priorität der Verwertung) noch im Sinne des Wertstoff- bzw. Schadstoffpotentials als sinnvoll zu bewerten.

Im Anschluß an eine externe Wiederaufarbeitung unter dem Gesichtspunkt der Rückgewinnung und Schadstoffentfrachtung zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften des abzulagernden Restoffes ist die Diskussion um den Einsatz von Verfestigungsverfahren wieder sinnvoll, wobei zahlreiche Möglichkeiten bei der Wahl eines Bindemittels und des Verfahrens bestehen.

Dabei treten immer häufiger anthropogene "Rohstoffe", d.h. Rückstände mit festigkeitsbildenden Eigenschaften wie z.B. Flugaschen und Schlacken etc. aus Müllverbrennungsanlagen und kalorischen Kraftwerken alternativ zu Zement auf.

Die Erfahrungen der Vergangenheit haben gezeigt, daß der meist gemischte Galvanikschlamm in seiner komplexen, inhomogenen, schwankenden und wasserreichen, verunreinigten Zusammensetzung nur schwer mit einem vertretbaren Aufwand an Energie und Chemie, aber auch an Umweltbelastung zu verwertbaren Stoffen aufgearbeitet und getrennt werden kann. Erst das Explodieren der Entsorgungskosten hat zu konkurrenzfähigen Behandlungs- bzw. Verwertungskosten geführt.

Trotzdem muß ein vor allem für die Zukunft erfolgreiches Konzept zur Galvanikschlammverwertung muß daher von einer integrierten Lösung ausgehen, bei denen Galvaniken auf der einen Seite und Verwerterbetriebe auf der anderen Seite zusammenarbeiten.

Als geeigneter Entsorgungsweg für Galvanikschlämme kann die Symbiose aus inner- und außerbetrieblichen Maßnahmen zur Erzeugung besser verwertbarer Galvanikschlämme einerseits und andererseits aus Behandlung in einer externen Wiederaufarbeitungsanlage zur Rückgewinnung von Wertmetallen und ihren Verbindungen sowie zur Schadstoffentfrachtung unter Bildung im Volumen reduzierter, deponiefähiger Restoffe, das Einbinden bestehender Prozesse der Hütten in die Verwertungsschiene, das allfällig weitere Behandeln durch Verfahren der Verfestigung und das notwendige Bereitstellen von ausreichend Deponieraum gesehen werden.

Rückgewinnungsverfahren sowohl für die festen als auch für die flüssigen Abfälle aus der Galvano- und Oberflächentechnik sind

Verfahren der Zukunft, da sie einen Beitrag zu einer optimierten Kreislaufwirtschaft leisten, indem sie Wertstoffe dorthin zurückführen, wo sie verfahrensbedingt ausgeschleust wurden.

Sie ergänzen damit kongenial alle innerbetrieblichen Bemühungen des Vermeidens und Verminderns in der Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, indem die Rückgewinnungsverfahren extern alle jene Stoffströme behandeln, die trotz aller Vermeidungs- und Verminderungsbemühungen naturgesetzlich anfallen und mit mehr oder weniger Inhaltsstoffen entweder als Wertmetalle und/oder als Schadstoffe auch weiterhin anfallen werden.

Für beide Fälle sind externe Behandlungsverfahren, einmal zur Wertmetall-Rückgewinnung, einmal zur Abfallreduzierung und Schadstoffentfrachtung notwendige Verfahrensschritte in einem integrierten Entsorgungssystem nach dem letzten Stand der Technik und in Übereinstimmung mit den Leit- und Richtlinien einer umweltverträglichen, fortschrittlichen, sich am Prinzip der Umweltvorsorge orientierenden Abfallwirtschaft.

Sehr wesentlich wäre, wenn möglichst schnell Entscheidungen zur Realisierung eines ersten Schrittes, nämlich der Errichtung einer Pilotanlage fallen würden, denn die technische Realisierbarkeit ist gegeben. Aber erst das Arbeiten mit einer Pilotanlage ermöglicht das Sammeln von Erfahrungen und Erkenntnissen zur Umsetzung in eine industrielle Anwendung.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Im Interesse einer umfassenden, zukunftsorientierten, integrierten und sich am Prinzip der Umweltvorsorge orientierenden Abfall- und Entsorgungswirtschaft unter dem Gesichtspunkt einer optimierten Kreislaufwirtschaft ist es notwendig, für die Verwertung und Behandlung von gefährlichen Abfällen aus der Galvanotechnik und Oberflächentechnik unter völlig neuen Randbedingungen mehrere Schwerpunkte zu setzen und unterschiedliche Strategien gleichzeitig einzuschlagen.

Aufgrund der Dringlichkeit ("Deponienotstand" für Galvanikschlämme, Preisexplosion der Entsorgungskosten, Abhängigkeit vom Abfallexport) sollte so schnell wie möglich ein integriertes Entsorgungskonzept für die schadstoff- und wertmetallhaltigen Abfälle aus der Oberflächentechnik unter Einbindung der Verursacher, potentieller Sekundär-Rohstoffverwerter (z.B. Nichteisen-Metallhütten), einer möglichen externen Behandlung zur Wiederaufarbeitung und Verwertung (z. B. ÖFZS-Rückgewinnungs- und Dekontaminationskonzept), der Entsorger sowie Deponiebetreiber realisiert werden.

Das bedeutet für die Praxis, daß unter allen Maßnahmen, die zu ergreifen sind, immer der Vermeidung/Verminderung und Verwertung (inner- und außerbetrieblich) von flüssigen und festen Abfällen Priorität vor sonstigen Entsorgungsmaßnahmen (z.B. direkte Deponierung, Verfestigung, CP-Behandlung) einzuräumen ist.

Galvanikabfälle, die nicht zu vermeiden bzw. weiter zu vermindern sind, sollten in einer derartigen "Qualität" anfallen, daß eine externe Verwertung mit dem Ziel der Rückgewinnung von Wertstoffen sowie der Abfallreduzierung und Schadstoffentfrachtung (Dekontamination) technisch wie ökonomisch unter ökologisch angepaßten Bedingungen in Zukunft durch geeignete Behandlungsverfahren möglich ist. Eine direkte Verhüttung ist z.B. derzeit praktisch nicht praktikabel.

Es kann angenommen werden, daß aus Prozessen der Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung in Österreich jährlich mehr als 10 000 t buntmetallhaltige Galvanikschlämme (Metallgehalte um 5 - 15 Gew.-%) und um 10 000 t flüssige Galvanikabfälle anfallen. Bei den chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen für anorganische Abfälle werden nach Abschätzungen jährlich mehr als 10 000 t Neutralisations- und Fällungsschlämme produziert.

In der Schweiz fallen pro Jahr mit etwa 11 000 bis 15 000 t derartiger Schlämme vergleichbar viel an, während sich in der Bundesrepublik Deutschland mit 80 000 bis 300 000 t pro Jahr das Aufkommen an Neutralisations- und Galvanikschlämmen etwa um eine Größenordnung unterscheidet.

Diese gefährlichen Abfälle (nach dem österr. Abfallwirtschaftsgesetz AWG 1990 gibt es den Begriff "Sonderabfall" nicht mehr) stammen durchwegs aus Abwasserreinigungs-(ARA) und chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen (CPA-B) und werden konsequenterweise ganz im Sinne der "end of pipe technologies" unter mehr oder weniger ökologisch angepaßten Bedingungen abgelagert und,

wie derzeit in Österreich und in der Schweiz, vor allem exportiert. In der BRD existieren einige Monodeponien für Galvanikschlämme (z. B. n.d.St.d.T. und TA Deponie beim ZVSMM, Schwabach, BRD), während weder in Österreich noch in der Schweiz derzeit Monodeponien zur Verfügung stehen.

In Bachmanning (Oberösterreich,A) entsteht derzeit eine Abfall-Deponie, in der u.a. Galvanikschlämme nach Wertstoffen getrennt abgelagert werden sollen, um sie für eine spätere allfällige Verwertung verfügbar zu halten. Nach Auskunft des Deponiebetreibers Abfalldeponie Bachmanning Ges.m.b.H ABG (SEH) soll ab Mitte dieses Jahres die Übernahme von Galvanikschlämmen zu Kosten von etwa 5 000 - 6 000 S/t möglich sein. Sie kann allerdings mit den geplanten 3 500 m3 Fassungsvolumen nur einen Teil der österr. Galvanikschlämme aufnehmen.

Die derzeit praktizierte Form der Behandlung und Entsorgung (direkte, nicht nach Wertstoffen separierte Deponierung und Abfallexport) von wert- und schadstoffreichen Galvanikabfällen wird sowohl unter ökologischen als auch ökonomischen Gesichtspunkten zunehmend in Frage gestellt. Denn sie stellt einen linearen Stoff-Fluß dar, der unwiederbringlich Millionenwerte an wertvollen Buntmetallen an die Umwelt "ausschleust". Dadurch wird einerseits die Umwelt belastet, und andererseits entgehen der Volkswirtschaft anthropogene Sekundärrohstoffe in Millionenhöhe, die erneut durch den Abbau natürlicher Ressourcen kompensiert und unter großem Aufwand neu produziert werden müssen.

Für die Bundesrepublik Deutschland wurde die Größenordnung der volkswirtschaftlichen Wertverluste, die durch das direkte Deponieren von buntmetallhaltigen Schlämmen entstehen (Bezugsjahr 1986, mit relativ niedrigen Buntmetallpreisen), für Kupfer, Nickel und Zink mit etwa 140 Millionen Schilling jährlich und zusammen mit Chrom auf etwa 500 Millionen Schilling abgeschätzt. Dazu addieren sich noch Kosten von weiteren 350 Millionen Schilling für die ordnungsgemäße Ablagerung von etwa 200 000 t/a Hydroxidschlämme auf Sondermülldeponien bei einem angenommenen Preis von etwa 2 000 öS/t (BRD).

In den Vereinigten Staaten von Amerika wurden die Verluste derselben Buntmetalle aus etwa 20 000 galvanotechnischen und oberflächenbehandelnden Betrieben durch Abgabe über das Abwasser, Deponieren und sonstiges Behandeln und Entsorgen mit etwa 1, 2 Milliarden Schilling (Bezugsjahr 1985) abgeschätzt, wobei 50 % davon alleine von Chrom stammen.

Geht man in Österreich z.B. von etwa 10 000 t/a Galvanikschlämmen aus und nimmt einen Metallgehalt im fiktivem Gegenwert von etwa 500 S/t bis 1 500 S/t Schlamm an, ergeben sich jährlich Wertverluste von etwa 5 - 15 Millionen Schilling. Und für die Entsorgungskosten würden beispielsweise zu den Bedingungen der SMB (Salzburg, A, 1991) von 7 920,- S/t Galvanikschlamm (stichfest, frei von Cyanid, Cadmium und Chrom-VI) noch weitere Ausgaben von 80 Millionen S pro Jahr an.

Diese gewaltigen Kosten für die Volkswirtschaft sollten weder irreversibel in Deponien abgelagert noch in "end of pipe technologies", sondern sinnvoller in Techniken zur Vermeidung/Verminderung sowie zur Verwertung, d.h. für "clean technologies"

investiert werden.

So wurden z.B. für die Projektkosten einer Pilotanlage (Durchsatz ca. 1 t/d) insgesamt 6 Millionen DM, für die großtechnischen Anlagen Investitionskosten von insgesamt 22 Mill. DM (13 000 jato Kapazität) bzw. mit 31 Mill. DM (25 000 jato Kapazität) mit Preisbasis 1987 vom Zweckverband Sondermüllentsorgung Mittelfranken ZVSMM (BRD) für die Entsorgung und Rückgewinnung von Buntmetallen aus Cr- und Cd-freien Hydroxid- und Galvanikschlämmen angegeben. - Mit den angenommenen Ausgaben für die Entsorgung von Galvanikschlämmen nur für ein Jahr (1990/91) in Österreich würden sich z.B. die Projektkosten für die ZVSMM-Pilotanlage (6 Millionen DM, 1987) finanzieren lassen.

Weiters belasten diese schwermetallhaltigen, voluminösen, wasserreichen und thixotropen Galvanikschlämme das immer knapper werdende Deponievolumen sowie das Deponie-Sickerwasser, welches einer langzeitigen Behandlung unterworfen werden muß.

Außerdem wird durch die Ansammlung von toxischen Schwermetallen das Schadstoffpotential und folglich das Toxizitäts- und Gefährdungspotential stetig größer (Schwermetalle werden nicht abgebaut). Dies kann zu einem Langzeitproblem führen, da Remobilisierungsprozesse nicht ausgeschlossen werden können.

Diese Problematik wurde schon vor Jahren von einigen Wenigen erkannt, und man war bemüht, Alternativen zu dieser Abfall-Behandlungs- und -Entsorgungsform zu finden. Einerseits, um durch innerbetriebliche Maßnahmen das Abfallaufkommen zu reduzieren und andererseits durch externe Verfahren diese u.a. Abfallströme durch Behandlung und Aufarbeitung in die Verwertung umzulenken.

Allerdings lagen zu diesem Zeitpunkt Randbedingungen (Möglichkeiten zur ausreichenden und kostengünstigen Ablagerung, gesetzliches Umfeld, Marktbedingungen u.a.) vor, die eine Realisierung dieser Bemühungen nicht ermöglichten, die sogenannte "Wirtschaftlichkeit" war nicht gegeben.

Außerdem fielen die Galvanik- und Neutralisationsschlämme in einer derart komplexen, inhomogenen und unzureichenden Zusammensetzung an, daß Sie nicht mit einem vertretbaren Aufwand (ökonomisch wie ökologisch) zu verwertbaren bzw. verwendbaren Stoffen aufgearbeitet werden konnten.

Heute ist die Situation eine völlig andere, die Probleme sind andere und die Randbedingungen sind andere. Der Gesetzgeber denkt und handelt im Sinne des Prinzips der Umweltvorsorge, der Markt hat die natürlichen Ressourcen Wasser, Luft und Boden als "Wertstoffe" erkannt, und die allgemeine Einstellung zur Umwelt war ebenfalls einem Wandel unterworfen. Der zur Verfügung stehende Deponieraum wird immer knapper bzw. in Österreich gibt es seit 1 Jahr keine Monodeponie mehr für Galvanikschlämme.

Inzwischen haben Gesetze Gültigkeit (TVA/CH-1991, TA ABFALL/BRD-1990, AWG/A-1990 u.a.), die sich mehr an dem Prinzip der Umweltvorsorge als der reparierenden Nachsorge orientieren. Dabei wird der Vermeidung/Verminderung und Verwertung von Abfall Priorität vor der Entsorgung und direkten Deponierung (ohne Vorbehandlung) eingeräumt. Soferne die Verwertung ökologisch vorteilhaft und

technisch möglich ist sowie die Mehrkosten nicht unverhältnismäßig sind und ein Markt für die produzierten Stoffe vorhanden ist oder geschaffen werden kann.

Und es hat sich die Erkenntnis durchgesetzt, daß vernetzte Maßnahmen auf allen Ebenen notwendig sind, um mit einer integrierten Lösung insbesondere die Verwertung flüssiger und fester Galvanikabfälle mit einem gleichermaßen hohen Wert- wie Schadstoffpotential realisieren zu können.

Das bedeutet für die Praxis, daß ergänzend zu den innerbetrieblichen Maßnahmen zum Vermeiden und Vermindern von Abfällen externe Maßnahmen dazu beitragen sollten, Wertstoffpotentiale in den Wirtschaftskreislauf wieder zurückzuführen und gleichermaßen Schadstoffe auszuschleusen, um deponiefähige "erdkrustenähnliche" Reststoffe zu erhalten.

Die Bereitstellung von entsprechenden Deponien für Galvanikund Neutralisationsschlämmen ist in jedem Fall dringend notwendig, gerade als letztes Glied eines funktionierenden Abfall- und Entsorgungssystems. Dies sollten Monodeponien bzw. solche Deponien sein, die eine nach chemischer Zusammensetzung und Wertstoffen separierte Deponierung ermöglichen, um das Wiederverwertungspotential für eine spätere allfällige Verwertung zu erhalten. Kurzfristig und als Übergangslösung zur Bewältigung des "Deponienotstandes" sollten andere Formen der Entsorgung möglich sein.

Die Notwendigkeit für externe Rückgewinnungsverfahren gilt sowohl für flüssige als auch für feste Abfälle aus der Galvanotechnik, umsomehr, als sich die innerbetrieblichen Maßnahmen zur Vermeidung/Verminderung weitaus langsamer umsetzen lassen als erwartet, die "abfallfreie" Galvanik nie erreichbar sein kann und die Verknappung an Deponievolumen bei gleichzeitiger Verteuerung der gesamten Entsorgung von Abfällen dramatisch zunimmmt.

Das neue Abfallgesetz in der BRD schreibt inzwischen die Abfallverwertung vor, auch wenn sie teurer ist als die Beseitigung.

Damit aber potentielle Wertstoffe wie z.B. die Buntmetalle in den Galvanik- und Hydroxidschlämmen oder in den Konzentraten auch verwertet werden können, sollten die Abfallprodukte über Eigenschaften (z.B. in Bezug auf Konsistenz, Wassergehalt, chem. Zusammensetzung, Art und Gehalte der Metalle, Homogenität, Störparameter, garantierte Anfallsmengen u.a) verfügen, um z. B. im Falle der Galvanikschlämme ein Einschleusen in bestehende Prozesse der Nichteisen-Metallurgie überhaupt eine Verwertung zu ermöglichen und/oder mittels technisch bereits möglicher, externer Wiederaufarbeitungsverfahren mit vetretbarem Aufwand (technologisch, ökologisch, ökonomisch) einer Verwertung zuführen zu können (s. Kap. 4.1.4 "Verhüttung" und Kap. 4.4.12 sowie 4.4.15 "Flüssig/Flüssig-Extraktion").

Das heißt, es sind "rückgewinnungsorientierte Schlammqualitäten" notwendig, um die Möglichkeiten des bereits bestehenden Potentials an Verwertungsmöglichkeiten (z.B. NE-Hütten) überhaupt nützen zu können bzw. für noch zu schaffende, technisch mögliche externe Rückgewinnungsverfahren (z.B. auf Basis hydrometallurgischer Verfahren mittels Extraktion) technisch, ökonomisch und ökologisch mit weniger Aufwand und Belastungen zu ermöglichen.

Dies würde für flüssige Galvanik-Abfälle prinzipiell ebenso Gültigkeit haben.

Dazu könnte z.B. das derzeit praktizierte System der Schlüssel-Nummern unter dem Gesichtspunkt des abfallwirtschaftlichen Ziels der Behandlung und Verwertung von Abfällen auf die Anforderungen einer späteren externen Wiederaufarbeitung und Rückgewinnung ergänzt werden. Dadurch könnten alle jene Informationen über die qualitative Zusammensetzung der Schlämme bzw. flüssigen Abfälle erfolgen, die für die Aufarbeitung von Schlämmen und für die Rückgewinnung von Wertstoffen sowie die Dekontamination von Schadstoffen notwendig sind.

Z.B wäre es möglich, statt nur von Cu-haltigen Galvanikschlämmen auch von einem Cu-Monoschlamm zu sprechen, der nicht nur Kupfer als Hauptkomponente zu enthalten hätte, sondern bei dem z.B. etwaige andere Metallinhalte, Störstoffe etc. (z.B. Cr, Cd, Hal. u.a.) unter bestimmten Grenzwerten zu liegen hätten. Die Folge davon wäre, daß die Zuordnung dieses Schlamms zu konkreten Behandlungs- und Trennschritten einer Verwertungsanlage erfolgen und dem Schlamm relativ genaue Verwertungskosten, Gutschriften etc. zugewiesen werden könnten.

Dies ist u.a. eines der wesentlichen Ergebnisse bei der "Erhebung und Klassifizierung von Galvanikschlämmen der Monodeponie Schönkirchen-Reyersdorf (NUA,NÖ,A)", das im Rahmen einer Diplomarbeit "Betriebswirtschaftliche Aspekte der Entsorgung von Galvanikschlämmen" (s. Kap. 4.4.8) aufgezeigt wird.

Ganz allgemein gilt dies für das Erfassen von Daten aus der Oberflächen- und Galvanotechnik für flüssige wie feste Galvanikabfälle. Denn der derzeitige Informationsstand über Mengen, chemische Zusammensetzung, Zuordnung und sonstige charakteristische stoffbestimmende chemische und physikalische Parameter ist speziell aus der Sicht der Verwertung nicht ausreichend und wie im Falle der Cr-VI-, Cd- und Cyanid-haltigen Galvanikschlämme sogar verzerrend. Dies wurde ebenso in der oben zitierten Diplomarbeit festgestellt wie der Umstand, daß nur etwa 35 % aller Zulieferer ("Verursacher") für über 90 % der zur Deponierung abgelieferten Schlamm-Mengen (1987/1988) als Verursacher feststehen. Dadurch ergibt sich z.B. die Möglichkeit, mit einer kleinen Gruppe in Kontakt treten zu können, um z.B. Maßnahmen der Logistik, zur Verbesserung der Schlammqualitäten etc. wirksam für etwa 90 % aller Galvanikschlamm-Mengen aus dem Einzugsgebiet der Deponie Schönkirchen-Reyersdorf (NUA, NÖ, Ostregion, A) zu initiieren.

Die mangelnde Wirtschaftlichkeit für die bisherigen Verfahrensentwicklungen ist neben den bis vor kurzer Zeit noch sehr kostengünstigen und vorhandenen Entsorgungsmöglichkeiten sowie bei relativ geringen "Erlösen" für die zurückgewonnenen Produkte u.a. sicher auch aufgrund des unzureichenden Datenbestandes über die Ausgangsmaterialien zu erklären. Dies sollte für zukünftige Projektierungen von Anlagen verbessert bzw. durch Simulationsmodelle entsprechend unterstützt werden.

Desweiteren ist die mangelnde Wirtschaftlichkeit auch dadurch zu begründen, daß die Galvanikschlämme in einer derart komplexen und inhomogenen Zusammensetzung und Qualität vorlagen, daß die oftmals hochgesteckten Ziele an Selektivität bei Trennoperationen

für die Metalle sowie an Ausbeuten und Reinheitsgrade für die Produkte z.T. nicht bzw. nur mit sehr großem Aufwand (Beispiel Chrom, Goldschmidt-Verfahren) erzielt werden konnten. Aufgrund der Komplexität waren unter diesen Zielvorgaben zuviel Chemie- und Energieaufwand für zuviele Trennungs- und Reinigungsoperationen notwendig.

Andererseits erscheint es nicht unbedingt notwendig und zweckmäßig, die gesamte Palette der Bunt- und Schwermetalle mit größtmöglicher Selektivität und Reinheit im Rahmen eines einzigen Verfahrens mit unterschiedlichen Methoden rückgewinnen zu wollen. Denn je komplexer das Gemisch und der Verfahrensablauf sind, umso aufwendiger müssen alle Trenn-, Konzentrierungs- und Reinigungsoperationen sein.

Allerdings hängt dies wesentlich von der Aufgabenstellung an die Verfahrensentwicklung ab und muß daher auch unter nationalen und regionalen Gesichtspunkten gesehen werden. Daher ist es nicht verwunderlich, wenn unterschiedliche Strategien bei der Entwicklung von Verfahren zur Rückgewinnung von Buntmetallen aus Galvanikschlämmen eingeschlagen wurden (Warren-Springs-Verfahren /GB/, MAR-Prozeß /S/, Goldschmidt-Verfahren /BRD/, TNO-Verfahren /NL/, THE-Verfahren /NL/, THE/TNO-Verfahren /NL/, EPA /U.S.A./, ZVSMM/FES /BRD/, MARR/VOEST /A/, ÖFZS /A/) und noch immer eingeschlagen werden (s. Kap. 4.4.13).

Nach dem bisherigem Kenntnisstand erscheint die neuartige Strategie der Verfahrensentwicklung, die das integrierte Entsorgungsunternehmen des Zweckverbandes Sondermüll-Entsorgung Mittelfranken ZVSMM/FES (Schwabach, BRD) einschlägt, sehr zweckmäßig, technisch, wirtschaftlich sowie ökolgisch realisierbar und durchaus zukunftsweisend. (s. Kap. 4.4.13.8)

Hier wird z.B. ein Lösungansatz vorgezeichnet, der für Österreich beispielhaft sein könnte. Denn es ist zweckmäßig, durch eine Arbeitsteilung zwischen Abfallverursacher/Abfallverwerter über innerbetriebliche Maßnahmen z.B. eine Chrom- und Cadmium-Vorseparierung, die ohnehin schon zum Teil im Verfahrensablauf durchgeführt wird, konsequent bis über die Abwasserbehandlung weiter zu führen, um weitgehend chrom- und auch cadmium-freie Galvanikschlämme zu erhalten. Damit wird vorläufig das technologisch aufwendige (teure) und noch nicht zufriedenstellend gelöste Chrom-Abtrennproblem umgangen.

Für Österreich zeichnet sich im Falle von Chrom aufgrund der bisher vorliegenden Daten (Bezug Ostregion, A) und Untersuchungsergebnissen eine Möglichkeit ab, einen gewissen Anteil Cr-haltiger Galvanikschlämme unter Umständen doch in die Verwertung, aber auch in die Schadstoffentfrachtung (Dekontamination) miteinbeziehen zu können.

Desweiteren könnten sich in Zukunft z.B. durch biohydrometallurgische Verfahren österr. Herkunft Alternativen bzw. Ergänzungen zu den konventionell chemischen Trennmethoden für Chrom, aber auch andere Schwermetalle eröffnen.

Nach bisherigem Kenntnisstand (Bezug Ostregion, A) tritt Cadmium in Österreich in Galvanikschlämmen praktisch nicht bzw. nur in wenigen Einzelfällen mit geringen Mengen auf und sollte keine

Probleme für eine allfällige Verwertung bzw. Dekontamination bedeuten.

Allerdings ist es zweckmäßig, sich wie im Falle des ZVSMM-Konzepts auf ein paar wenige und wie im Falle des Zinks häufige Wertmetalle bei der Rückgewinnung neben Kupfer und Nickel zu konzentrieren. Nach praxisbezogenen Schätzungen sollen bei den Galvanikschlämmen etwa 40 - 50 % Zn-haltige Schlämme anfallen. Dieses ZVSMM-Konzept findet in der BRD volle Unterstützung des Umweltbundesamtes Berlin sowie der ministeriellen Stellen in Bonn, wird daher gefördert und ist als Demonstrationsanlage für den Stand der Technik der TA ABFALL "Vermeidung und Verwertung von Rückständen aus der Galvanik" gedacht. Dieses Regelwerk wird sich nicht nur auf die Festlegung technischer Einzelheiten beschränken, sondern wesentliche Aussagen zur Organisation und hier besonders zur Verwertung von Galvanikschlämmen machen. Die Umsetzung des ZVSMM-Konzeptes vom Labormaßstab in die Pilotisierungsphase (Durchsatz ca. 1 t/d) soll 1991 begonnen werden.

Recherchen bei den industriellen NE-metallurgischen Hüttenbetrieben bestätigten die Zweckmäßigkeit wie Notwendigkeit einer externen Behandlung zur Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen mit dem Ziel der Herstellung von marktfähigen Produkten bzw. von maßgeschneiderten Sekundär-Rohstoffen mit gleichbleibender Qualität speziell für die Verwertung in NE-metallurgischen Verfahren. Denn die Betreiber von NE-metallurgischen Sekundärrohstoff-Hütten sind zwar grundsätzlich bereit, buntmetallreiche Galvanikschlämme direkt in ihre Produktionen einschleusen zu wollen. Doch diese komplexen Mischschlämmen entsprechen in ihrer derzeitigen Zusammensetzung nur in Ausnahmefällen den Anforderungen in Bezug auf Konsistenz, Wassergehalt, chem. Zusammensetzung, Metallgehalte, Störstoffe wie praktisch alle flüchtigen Kationen und Anionen (z.B. Cr, Cd, P, B, Hal, Na, K, Sulfate, Cyanide) (s. Tab. 17 "Anforderungen" im Kapitel 4.1.4). Folglich ist derzeit ein direktes Einschleusen und Verwerten in die NE-Metallurgie ohne vorhergehende Maßnahmen kaum möglich.

Somit erhebt sich die Frage, ob überhaupt die Betriebe der Oberflächen- und Galvanotechnik durch innerbetriebliche Maßnahmen alle diese Anforderungen für die Galvanikschlämme seitens der Hütten erzielen können und sollen. Möglichwerweise wäre eine externe Vor-Behandlung der Galvanikschlämme zur Separierung von Buntmetallen für eine anschließende Verwertung in den Hütten die zweckmäßigere Strategie. Oder eine Symbiose aus beiden Strategien?

In jedem Fall kann ausgeschlossen werden, daß die bestehenden Prozesse der NE-Metallurgie auf die Eigenheiten der komplexen Galvanik- und sonstigen buntmetallhaltigen Mischschlämme abgeändert werden, die nur in untergeordneten Mengen in die Prozesse eingespeist werden sollten. Insbesondere müssen die Anforderungen auf der Emissionsseite Berücksichtigung finden (Abwasser, Abgase, Schlacken, Stäube etc.).

Daher werden derzeit in der BRD gleichzeitig zwei unterschiedliche Strategien seitens der NE-Hütten und Umschmelzwerke sowie dem Verband der Dt. Galvanikindustrie verfolgt. Um einerseits direkt "an der Wurzel" bei den Abfallverursachern Einfluß nehmen zu können, werden Initiativen gesetzt, die durch innerbetrieb-

liche Maßnahmen bewirken sollten, Spültechniken, Produktionslinien und die Abwasserbehandlung zu modifizieren.

Dadurch sollten Schlämme (z.B. Zn/Fe, Fe/Cr/Ni und Cu-Schlämme) mit einer solchen Qualität anfallen, daß sie direkt in die bestehenden Prozesse der NE-metallurgischen Verfahren (Wälzprozeß, Plasmaschmelz-Verfahren und pyro- sowie hydrometallurgische Verfahren) zur Verwertung eingeschleust werden könnten (s Tab. 10, 11 und 12 im Kap. 4.1.3.4).

Gleichzeitig bemüht man sich um die Umsetzung einer Verfahrensentwicklung zur externen Rückgewinnung von Buntmetallen aus Cr- und Cd-freien (Ausschlußkriterium) Galvanikschlämmen vom Labormaßstab in die halbtechnische Pilotisierung (ZVSMM/FES-BUS-UBA-Projekt, Durchsatz ca. 1t/d). Mittels schwefelsaurer Laugung und der hydrometallurgischen Methode der Flüssig/Flüssig-Extraktion wäre es technisch möglich, marktfähige Produkte bzw. monometallische bzw. gewünschten Metallkombinationen vorliegende Sekundär-Rohstoffe maßgeschneidert für die NE-Hütten herzustellen. Nach dieser Vorbehandlung der Galvanikschlämme könnten die in gleichbleibender Qualität vorliegenden, homogenen, monometallischen Sekundärrohstoffe in die NE-metallurgischen Verfahren zur weiteren Raffination eingeschleust werden.

Während für die Galvanikschlämme in Österreich ein akuter "Deponienotstand" herrscht und damit Engpässe bei der Entsorgung sowie nicht kalkulierbare Entsorgungskosten auftreten, können die relativ kleineren Mengen an flüssigen Abfällen aus der Galvanik entweder in den Betrieben selbst oder durch die bestehenden CPB-Anlagen derzeit problemlos entsorgt werden.

Für Fe/Zn-Beizsäuren z.B. steht die Möglichkeit der externen und zentralen Aufarbeitung und Verwertung vor der Realisierung. Für Ag-haltige Entwickler-, Fixier- und Bleichbäder aus ganz Österreich besteht seit kurzem die Möglichkeit der externen und zentralen Aufarbeitung und Verwertung.

Die Behandlungskosten für eine chemisch-physikalische Behandlung werden derzeit, bedingt durch den Mangel an Deponien und durch die Abhängigkeit vom Abfall-Export nicht so sehr von den tatsächlich anfallenden Kosten in den CPB-Betrieben bestimmt, sondern durch die Deponierungskosten der dabei anfallenden Neutralisationsschlämme.

Da die meisten CP-Behandler zur Fällung Kalk einsetzen, wird der weitaus voluminösere gipshaltige Schlamm gebildet, der für die Verwertung z.T. unbrauchbar und für die Entsorgung aufgrund seines Volumens jetzt weitaus teurer ist. Ein Einsatz von Natronlauge bei der Fällung führt zwar zu im Volumen deutlich reduzierten Schlamm-Mengen, bringt dagegen auf der Wasser/Abwasserseite aber vermehrte Belastungen durch die Erhöhung der Neutralsalzfrachten.

Hier liegt ein echter Interessenskonflikt Abfall/Abwasser/Wasser vor. Nur eine ökologische Gesamtbilanzierung könnte hier Klärung schaffen, welche der Belastungen für die Umwelt nun die geringere wäre. Eine derartige ökologische Gesamtbilanz wäre umgehend durchzuführen, um entsprechende Strategien für die Abwasser- und CPA-Behandlung initiieren zu können und Klarheit über die zu

erwartende Zusammensetzung der Neutralisationschlämme zu bekommen.

Bei der Recherche zum Problemkreis der Behandlung von flüssigen Abfällen wurde weiters festgestellt, daß mit Ausnahme zweier Anlagen (Verwertung von Fe/Zn-haltigen Beizsäuren, Verwertung von Ag-haltigen Entwickler-, Fixier- und Bleichbäder) für eine externe Aufarbeitung mit Schwerpunkt Rückgewinnung von Wertmetallen es in Österreich derzeit nur CPA und CPO-Anlagen gibt. Und diese Anlagen produzieren wie die konventionellen Abwasserreinigungsanlagen gemischte Fällungsschlämme.

Es besteht zwar z.Teil grundsätzliches Interesse, z.B. die CP-Anlagen im Chargenbetrieb zu fahren, nach Wertstoffen getrennt, sodaß wertstoffspezifische Schlämme anfallen könnten. Allerdings würde dies nur unter der sehr "theoretischen" Voraussetzung funktionieren, daß das vielfältige Spektrum der flüssigen Abfälle (Abwässer jeglicher Herkunft, Halbkonzentrate, Konzentrate u.a.) bereits "vor-separiert" angeliefert käme. Dies ist aber irreal, denn in der Praxis wird meistens der "Abfall vom Abfall" /174/ geliefert.

Dementsprechend notwendig ist auch in Zukunft diese wichtige Entsorgungsfunktion der externen, zentralen CP-Behandlungsanlagen. Daher werden auch noch weiterhin derartig gemischte Fällungsschlämme anfallen, die je nach Anforderung und Schutzziel möglicherweise einer weiteren Behandlung wie z. B. einer externen Wiederaufarbeitung zur Wert- und Schadstoffkonzentrierung (Wertstoffrückgewinnung/Schadstoffentfrachtung) zugeführt werden müßten.

Gerade unter dem Gesichtspunkt der Vermeidung/Verminderung flüssiger Galvanikabfälle sind alle innerbetrieblichen Recyclingmöglichkeiten für Spülwässer (Fließspülung mit Kreislaufführung über Ionenaustauscher z.B.) und für die Halbkonzentrate der metallauftragenden Verfahren (Verkupfern, Vernickeln, Verchromen, Verzinken) sowie für verbrauchte Prozeßbäder (Membranfiltration, Ionenaustauscher, Elektrolyse, thermische Verfahren) u.a. besonders wichtig.

Weiters sollten alle Maßnahmen zur Umlenkung von wertstoffreichen Abfällen weg von der chemisch- physikalischen Behandlung in die externe zentrale Verwertung im Falle von produktionsspezifischen Prozeßlösungen wie Fe/Zn-Beizlösungen, Chromatierbädern u.a., aber z.B. auch von Ag-haltigen Entwickler-, Fixier- und Bleichbäder durchgeführt werden. Dies geschieht bereits im Falle der Fe/Zn-haltigen Beizsäuren und der Ag-haltigen Entwickler-, Fixier- und Bleichbäder durch zwei externe, zentrale Aufbereitungs- und Verwertungsunternehmen.

Die Edelmetall-Rückgewinnung von Silber und Gold wird sowohl intern als auch extern durchgeführt, wobei die Rückgewinnung von Gold wirtschaftlich ist, bei Silber derzeit nicht.

Von der Möglichkeit der innerbetrieblichen Recyclingmöglichkeiten nach dem RMA/REMA-Konzept ("Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern") sowie der externen, zentralen Regenieranlagen für austauschbare Ionenaustauscherkassetten (nach dem RMA/REMA-System) wird derzeit in Österreich noch nicht Gebrauch gemacht.

Dieses System, das weltweit erfolgreich für gewisse Betriebsstrukturen im Einsatz ist, würde in erster Linie einen Beitrag Richtung Optimierung der innerbetrieblich geschlossenen, nach Wertstoffen separierten Kreisläufe (Einsparung von Wasser, Wertstoffen und Prozeßchemikalien) leisten, mit der Konsequenz der erheblichen Vermeidung/Verminderung von Abwasser- und Abfallströmen einerseits und zur entscheidenden Vor-Separierung nach Wertstoffströmen im Hinblick einer externen Verwertung andererseits.

So können z.B. im Falle der Behandlung von Fließspülen die Emissionen noch um einen Faktor 500 gegenüber den vorschriftsmäßig betriebenen, aber konventionellen Entgiftungsanlagen reduziert werden.

Außerdem würden keine komplexen, inhomogenen Mischschlämme mehr, sondern nur noch monometallische, höher konzentrierte Stoffströme mit geringerem Volumen (Mono-Hydroxidschlämme, Metallsalze, Metalle) anfallen, die z.B. direkt in Hütten wie auch in eine externe Wiederaufarbeitungsanlage zur Rückgewinnung von Buntmetallen (s. z.B. ÖFZS-Konzept) eingeschleust werden könnten.

Nach den vorliegenden Erkenntnissen sollten die homogenisierenden und teilweise verdünnenden Verfestigungsverfahren (Stabilisierung, Inertisierung, Immobilisierung, Mineralisierung, "Keramisierung") nur als letzte Möglichkeit einer Abfallbehandlung (wenn überhaupt, z.B. aufgrund eines kurzzeitigen, akuten "Entsorgungsnotstandes") für eine direkte Entsorgung von wertstoffreichen Galvanikschlämmen angesehen werden. Sinnvoller wäre je nach Anforderung z.B. die Anwendung zur Reststoffbehandlung, aber erst nach einer vorangegangenen Behandlung von Galvanikschlämmen z.B. in einer externen Wiederaufarbeitungsanlage zur Rückgewinnung von Buntmetallen.

Aus der Sicht der Einhaltung fortschrittlicher Anforderungen (Auslaugverhalten nach ÖNORM S 2072, DEV S4, TVA, NRW und mech. Festigkeit) an das verfestigte Galvanikschlammprodukt (Österr. Richtlinien, TVA-Entwurf, TA Abfall) kommen nach dem derzeitigen Informationsstand die patentierte, österr. Verfahrensentwicklung zur Verfestigung mit Schwefel (SULKO-Verfahren/ÖFZS, s. Kap. 4.3.3.6) und das schweizerische BUS/TVA-Konzept zur Zementverfestigung von Galvanikschlämmen gemeinsam mit Rückständen aus den Kehrichtanlagen (s. Kap. 4.3.3.2) in Frage.

Die nach dem patentierten SULKO-Verfahren (OEFZS, A) verfestigten Galvanik- und Neutralisationsschlämme können entsprechend Eluatklasse II unter optimaler Ausnutzung des Deponieraums abgelagert werden. Die gute Auslaugbeständigkeit und die hohe mechanische Festigkeit der Abfallprodukte lassen die Verwendung als Baumaterial möglich erscheinen. Dies gilt insbesondere für die verfestigten Reststoffe nach der externen Wiederverwertung bzw. Dekontamination der Inhaltsstoffe (metallspezifische Extraktion).

Das Schweizer Beispiel (BUS/TVA-Konzept, SULZER/EWI-Projekt, IMRA) zur Entsorgung von Rückständen aus den Kehrichtverbrennungsanlagen (KVA = MVA) ist mit großem Aufwand, äußerst umfassend und gewissenhaft entwickelt worden. An dieses Konzept lehnt sich auch ein Konzept zur Entsorgung von Galvanikschlämmen an

(PEG S.A./I.C. IMPACT-CONCEPT, CH). Es muß aber unter den besonderen Schweizer Randbedingungen und aus der traditionellen Entwicklung her gesehen werden (s. Kap. 4.3.3.2).

Einerseits waren Ende der 70er Jahre homogenisierende Verfestigungsverfahren z.B. auch auf Basis Zement aktueller als heute, und die Gesetzeslage kannte noch nicht die klare Prioritätensetzung der Verwertung für wertstoffreiche Abfälle, wie dies der Typ des Galvanikschlamms verkörpert.

Andererseits ist das Schweizer BUS/TVA-Projekt in erster Linie auf die Entsorgung von Flugaschen aus Kehrichtverbrennungsanlagen abgestimmt und dafür entsprechend gut geeignet. Denn diese Flugaschen besitzen um Größenordnungen kleinere Schadstoffgehalte als dies bei den Galvanikschlämmen der Fall ist (s. Tab. 2 und 3 im Kapitel 3), dafür aber praktisch kein Wertstoffpotential.

Innerhalb der Schweiz wird dieses Konzept gerade unter dem Gesichtspunkt des "Leitbildes für die schweizerische Abfallwirtschaft" diskutiert und z.T. in Frage gestellt. Denn es sollen Stoffe mit einem hohen Wert- und Schadstoffpotential nicht mit Stoffen, deren Wert- und Schadstoffpotential gering ist (wie z. B. gerade bei den Flugaschen), vermischt werden. Weiters sollen Stoffe derart aufkonzentriert werden, daß sie verwertbar und/oder verwendbar werden bzw. wenn dies noch nicht möglich sein sollte, derart in Monodeponien (Reaktordeponien) gelagert werden, daß das Wiederverwertungspotential bzw. der "Erzcharakter" der Galvanikschlämme zumindest bewahrt bleibt.

Aus den Ergebnissen der Pilotphase (Pilotanlage mit etwa 250 kg/h Kapazität) geht weiters hervor, daß z.B. der Anteil des Galvanikschlamms in der Endmischung, allerdings bei noch nicht optimierten Rezepturen, nur um etwa 10% beträgt. Das bedeutet, daß eine "Verdünnung" des Galvanikschlamms in der Mischung mit einem Faktor 10 vorliegt.

Nach den bisherigen Versuchen kam es außerdem fast zu einer Massenverdoppelung, d. h. zu einer eindeutigen Volumenzunahme. Überdies traten Auslaugprobleme z.B. mit den amphoteren Schwermetallhydroxiden von Zn und Pb (Löslichkeit steigt bei pH > 11 wieder stark an) im stark alkalischen Milieu der Zementsteinmatrix auf. Denn die optimalen Bedingungen für eine sehr geringe Löslichkeit aller Schwermetalle liegen im pH-Bereich zwischen 9 und 11. Dagegen beträgt der pH-Wert der flüssigen Phase im Zementsteingefüge größer 12 bis 13. Und bei pH-Werten kleiner 8 nimmt die Löslichkeit ebenfalls wieder zu, speziell für Cadmium (s. Tab. 31).

Allerdings muß festgehalten werden, daß die Anforderungen gemäß TVA-Entwurf 1988 (Eluatuntersuchungen an Galvanikrückständen) eingehalten wurden, wobei fallweise Probleme bei der Einhaltung des Grenzwertes für Zink (5 mg/l) auftraten. Dazu kommen noch die abwasserseitigen Emissionen durch den Waschvorgang der Filteraschen, die zu Neutralsalzfrachten führen.

Für alle Interpretationen und weiteren Betrachtungen muß aber unbedingt berücksichtigt werden, daß das gesamte BUS/TVA-Entsorgungskonzept sehr fallbedingt ist und die Rezepturen noch keineswegs optimiert vorlagen. Außerdem sind das Nachfolgeprojekt

IMRA und die Felduntersuchungen auf der Versuchsdeponie noch nicht abgeschlossen.

Seit Beginn der 80er Jahre hat sich im Bereich der Verfestigungsverfahren ganz allgemein und speziell für Galvanikschlämme nach Meinung des Verfassers der UBA-Studie "Verfahren zur Verfestigung von Sonderabfällen und Stabilisierung von verunreinigten Böden" (UBA Berlin, 1982, BRD), abgesehen von diesem Schweizer Projekt der Zementverfestigung, nichts grundlegendes geändert, außer daß die Verfahren zunehmend mehr, insbesondere für die direkte Behandlung, an Bedeutung verlieren, da der Verminderung wie Verwertung gerade im Falle des Galvanikschlammes Priorität eingeräumt wird. Außerdem sind nach wie vor keine großtechnischen Anwendungsbeispiele für Galvanikschlammverfestigungen, mit entsprechender Dokumentation der Produkteigenschaften nach den fortschrittlichen Anforderungskriterien, bekannt.

Verfahren einer thermischen Behandlung mit dem Ziel einer "Keramisierung" bzw. "keramischen Verfestigung" von Galvanikschlämmen werden vom UBA-Berlin weder aus der Sicht der Entsorgung hin zur Deponierung noch unter dem Gesichtspunkt einer Verwertung bzw. Verwendung (Ziegelproduktion, mineralische Baustoffe etc.) als verfolgenswert und förderungswürdig angesehen.

Da die Akzeptanz der Produkte nicht so sicher scheint und damit auch die Marktfähigkeit, könnten diese Verfahren weitere Behandlungsschritte nachfolgen lassen (z.B. Herstellung von Ziegelmehl etc. zum Einsatz in der Bauwirtschaft), die dann tatsächlich zu einer echten "Verdünnung" von Schadstoffen führen könnten. - Im Rahmen des Schweizer BUS/TVA-Projektes zur Entsorgung der Rückstände aus den Kehrichtverbrennungsanlagen wurde auch das Verfahren der "keramischen Verfestigung" untersucht, aber aufgrund der zu erwartenden emissionsseitigen Probleme nicht mehr weiter verfolgt.

Interessant und verfolgenswert dagegen scheint eine österr. Verfahrensentwicklung (LUKAS et al.) zu sein, die sich die latent hydraulischen Eigenschaften (puzzolanischen Effekt) von zumindest einer Bindemittel-Komponente zunutze macht.

Dabei werden die latent hydraulischen Eigenschaften von "anthropogenen" Rohstoffen z.B. in Rückstände aus Müll- und Sonderabfallverbrennungsanlagen, kalorischen Kraftwerken in Kombination mit ganz bestimmten Komponenten zur Verfestigung von schwermetallhaltigen festen und flüssigen Problemstoffen ausgenützt.

Dies könnte als Alternative z.B. zu bisher üblichen Verfestigungsverfahren gesehen werden, denn die silikatreichen Rohstoffe (Flugaschen, Schlacken, Stäube etc.) aus Müll-, Sondermüll- und REA-Anlagen müssen derzeit in großen Mengen und mit entsprechenden Kosten (s. Schweizer BUS/TVA-Konzept der Flugaschen- und Galvanikschlammverfestigung mit Zement) als Abfälle entsorgt werden. Allerdings liegen derzeit noch keine Untersuchungsergebnisse vor, die speziell mit flüssigen und festen Galvanikabfällen mit ungleich höheren Wert- und Schadstoffgehalten durchgeführt wurden.

Aufgrund des immer knapper werdenden Deponieraums der Monodeponie Schönkirchen-Reyersdorf (NUA, NÖ, A) und des sich abzeichnenden "Deponienotstandes" in Österreich wurde bereits 1987 vom ÖFZS in

einem Forschungsvorhaben die Entwicklung eines Verfahrens zur Wiederaufarbeitung und Verwertung von buntmetallhaltigen Galvanik- und Neutralisationsschlämmen als notwendige und dringliche Alternative zur bisherigen Form der direkten Deponierung und Entsorgung (Abfallexport) von Galvanikschlämmen in Österreich angesehen.

Für die duale und modulare Verfahrenskonzeptionierung zur Behandlung und Verwertung von buntmetallhaltigen Galvanik- und Neutralisationsschlämmen dienten publizierte und z.T. im kleinem Pilotmaßstab (kg-Durchsatz) erprobte internationale Verfahrensentwicklungen wie die Warren-Springs-Verfahren (GB), die MAR-Prozesse (S), die Goldschmidt-Verfahren (BRD) und die TNO-, THE-, THE/TNO-Verfahren (NL), das EPA-Verfahren (U.S.A.) und insbesondere das ZVSMM/FES-Verfahren (BRD).

Vom ÖFZS wurden in Kooperation mit der Niederösterreichischen Umweltschutzanstalt NUA (Betreiber der Mono-Deponie für Galvanikschlämme in Schönkirchen-Reyersdorf, NÖ, A) und der Bundesinnung für die gewerblichen Galvaniseure (Wien, A) im Labormaßstab z.T. diese Verfahren an österreichischen Galvanikschlämmen mit Schwerpunkt Ostregion für eine Anwendung zur Aufarbeitung (Reduzierung von Abfallvolumen/Schadstoffentfrachtung) und Rückgewinnung (Buntmetall-Recycling) getestet. Die Schlämme sind in ihrer Qualität in etwa vergleichbar mit den ZVSMM-Schlämmen und würden sich ebenfalls für eine Verwertung (Buntmetall-Recycling) bzw. Schadstoffentfrachtung (Dekontamination) eignen.

Durch die Kombination modulartig aufgebauter, mehrstufiger Prozeßeinheiten, basierend auf der wässrigen, vor allem schwefelsauren Laugung (Laugungsstufe - chemische Trennstufe), der Fest/-Flüssig-Extraktion (Filtration/Waschen - physikalische Trennstufe) und der hydrometallurgischen Extraktion (Flüssig/Flüssig-Extraktion - chemische Trennstufe) und alternativ mit der Elektrolyse (Rückgewinnung - elektrochemische Trennstufe) wird die Trennung, Konzentrierung, Reinigung und Rückgewinnung der in den Galvanik- und Leiterplattenschlämmen enthaltenen Buntmetalle (Wertstoffe) und Schwermetalle (Schadstoffe) erzielt.

Dabei lehnt sich das duale, modulare ÖFZS-Konzept an die Verfahrensentwicklungen des ZVSMM/FES (Schwabach, BRD) an, mit gewissen Modifikationen (z.B. bei der hydrometallurgischen Fe/Zn-Trennung, bei den zulässigen Cr-Gehalten) und Erweiterungen (ammoniakalische Laugung, elektrolyt. Aufarbeitung von derzeit Cu, Ni, Zn und Sn) .

In Abhängigkeit der Zusammensetzung z.B. der Galvanik-und Hydroxidschlämme können mittels metallspezifischer Laugung unterschiedliche Laugmedien wie z.B. Schwefelsäure und für spezielle Fälle wie der Schlämme aus der Leiterplattenfertigung alternativ bzw. ergänzend Ammoniak eingesetzt werden.

Zwischen 85 % und 100 % der Buntmetalle (Cu, Zn, Ni, Cr, Sn) gehen dabei in Lösung, während neben gewissen Anteilen Eisen vorzugsweise Calcium und Silicium als Hauptmenge im Rückstand verbleiben.

Nach der schwefelsauren Laugung-, der Filtration- und der Waschstufe sind die Ca-, Si- und Fe-haltigen Reststoffe neutralisiert,

weitgehend inert, frei von org. Kontaminationen, weitgehend entmetallisiert (ppm-Bereich) bzw. unlöslich und im Volumen bis auf etwa 50 % und z.T. mehr des ursprünglichen Volumen der Schlämme reduziert. Falls erforderlich, können die Reststoffe zur verbesserten Immobilisierung alkalisiert bzw. durch Konditioniermaßnahmen in einen "erdkrustenähnlichen" Zustand übergeführt werden.

Mittels mehrstufiger Flüssig/Flüssig-Extraktion und rezirkulierbarer Reagenzien und Trägermedien kann aus dem Filtrat (wässrige Metallsalzlösung) metallspezifisch und selektiv durch metallspezifische Extraktionsmittelsysteme (z.B. flüssige org. Kationenaustauscher) in einer Kreislaufführung die Trennung und Konzentrierung der Buntmetalle durchgeführt werden.

Je nach Anforderung an das Verfahren und die zu erzeugenden Produkte können weitere Reinigungs- und Rückgewinnungsstufen für Cu, Fe, Zn und Ni (Elektrolyse, Kristallisation u.a.) durchlaufen werden, um marktfähige Produkte z. B. für einen Einsatz in der Galvanotechnik und Sekundährrohstoffe für die NE-Hütten zur weiteren Verwertung zu produzieren.

Alternativ bzw. ergänzend dazu kann die Aufarbeitung und Rückgewinnung in einer weiteren ÖFZS-Verfahrensentwicklung nach der ammoniakalischen Laugung speziell von Schlämmen aus der Leiterplattenfertigung mittels Elektrolyse derzeit insbesondere für Cu, aber auch für Zn, Ni und Sn erfolgen.

Um die Komplexität sowie die sich immer wieder ändernden charakteristischen Parameter der Ausgangsstoffe zu beherrschen und möglichst kostengünstig sowie ökologisch angepaßt den Verfahrensablauf technisch zu ermöglichen, sieht das Verfahrenskonzept u.a. eine verwertungsgerechte Logistik und modulartige Einheiten im Baukastensystem vor, um die jeweils optimierten Produktionslinien für die jeweilige Schlammzusammensetzung wählen zu können.

Dementsprechend große Bedeutung kommt den Eingangsdaten mit qualitativen wie quantitaiven Angaben über die Galvanikschlämme, der Vorseparierung und Zusammenstellung der einzelnen Chargen zu.

Die Module sind erweiter- und vernetzbar, und der Betrieb kann wahlweise kontinuierlich oder chargenweise durchgeführt werden. Die Flüssig/Flüssig-Extraktion ist sowohl eine betriebswirtschaftlich als auch ökologisch zukunftsweisende Technologie. Durch die optimierte Kreislaufführungen lassen sich Emissionen minimieren, Reagenzien und Trägermedien rezyklieren und ökologisch angepaßte Bedingungen schaffen.

Die externe Rohstoffrückgewinnungsanlage für buntmetallhaltige Galvanik- und Neutralisationsschlämme ist daher grundsätzlich eine vielseitig und flexibel einsetzbare Behandlungsanlage für gefährliche Abfälle, mit dualem und modularem Charakter zur Konzentrierung von Wert- und Schadstoffen.

Denn es können nicht nur marktfähige Wertmetalle bzw. monometallische Konzentrate zurückgewonnen sowie weiter verwertbare Sekundärrohstoffe (z.B. für die Hütten) zu kalkulierbaren Kosten und gleichbleibenden Qualitäten hergestellt werden, sondern es werden auch Reststoffe hergestellt, die ganz im Sinne der fortschrittlichen "Richtlinien für die Ablagerung von Abfällen" im Volumen

reduziert, nicht mehr reaktiv, weitgehend inert, weitestgehend entmetallisiert, einfacher und kostengünstiger zu deponieren und mit einfachen Behandlungsmethoden (Alkalisieren, Verfestigung mit verschiedenen Bindemitteln und Verfahren) je nach Anforderung und Schutzziel in "erdkrustenähnliche" Reststoffe überführbar sind.

So heißt es in den seit September 1990 gültigen "Richtlinien für die Ablagerung von Abfällen", daß die "Deponie in der Abfallwirtschaft nur das Endglied in der Entsorgungskette nach weitestgehender Abfallvermeidung, Abfallverwertung und Abfallbehandlung unter Berücksichtigung aller Möglichkeiten der Schadstoffentfrachtung sein darf". Allerdings ein sehr notwendiges Endglied, das derzeit in Österreich fehlt.

Neben der Rückgewinnung von Wertmetallen kann daher mit dieser dualen und modularen Verfahrenskonzeptionierung des ÖFZS z.B. auch eine Schadstoffentfrachtung (Dekontamination) unter ökologisch angepaßten Bedingungen durchgeführt werden. Dies ist vor allem dann von Bedeutung, wenn die Wertmetallgehalte in den Schlämmen einmal zurückgehen sollten. Denn dann liegt der Schwerpunkt bei dieser externen Behandlungsanlage langfristig auf der Seite der Behandlung von Abfällen mit dem Ziel der Reduzierung von Abfallvolumen, der Schadstoffentfrachtung (Dekontamination) und der Verbesserung der Qualitätseigenschaften abzulagernder Abfälle.

Das ÖFZS-Konzept ist somit von der Technologie wie von der Strategie her zukunftsweisend und liegt im österr. sowie im internationalen Gesetzgebungstrend.

Die Untersuchungen und Projektarbeiten insbesondere von der TNO (NL), der EPA (U.S.A.) und vom ZVSMM (BRD), aber auch die bisherigen Untersuchungen vom ÖFZS führen zu dem Ergebnis, daß die technische Durchführbarkeit zur Wiederaufarbeitung von buntmetallhaltigen Galvanik- und Neutralisationsschlämmen grundsätzlich gegeben ist.

Vor einer Umsetzung der Ergebnisse und Erkenntnisse aus der Literatur und den Arbeiten im Labormaßstab zur Entwicklung des ÖFZS-Verfahrenskonzeptes in eine technische Anlage bzw. in eine industrielle Großanlage ist auf jeden Fall eine Pilotisierungsphase (Durchsatz etwa 1 t/d) über einen längeren Zeitraum (1 - 2 Jahre) durchzuführen.

Abschätzungen der erforderlichen Betriebs- und Investitionskosten führten bei den verschiedenen internationalen Verfahrensentwicklungen (s. Gegenüberstellung in Tab. 87, Kap. 4.4.13.8) zu Aufarbeitungs- und Verwertungskosten in der Größenordnung von etwa 1 000 - 11 000 S/t (ohne Abzug von "Erlösen" und Einsparungen an Entsorgungs- und Deponierungskosten), in Abhängigkeit der Preisbasis (1977-1989), der Durchsatzmengen (400 t/a - 50 000 t/a) und weiterer wesentlicher Parameter.

Die TNO-Evaluierung (1986) ergab für eine Anlage mit einer Kapazität von etwa 20 000 t/a einen kostendeckenden Betrieb bei Entsorgungskosten von etwa 1 000 - 2 000 S/t. Der MAR-Prozeß hat 1979 etwa 3 500 S/t (12 000 t/a Durchsatz) an Entsorgungskosten angenommen.

Das EPA-Projekt (1985/1988) ermittelte für Anlagengrößen mit einer Kapazität um 6 000 - 12 000 t/a Aufarbeitungskosten von ca. 5 500 S/t, wobei ab diesen Durchsatzleistungen die Wirtschaftlichkeit der Rückgewinnungsverfahren aufgrund der Erfahrungen mit einer kleinen Pilotanalage als wahrscheinlich angesehen wird.

Beim ZVSMM (1987/1990) führten die Abschätzungen der erforderlichen Betriebs- und Investitionskosten bei einer Anlagenkapazität von 13 000 t/a zu Aufarbeitungskosten zwischen 3 500 und 6 300 S/t und für 25 000 t/a Kapazität zwischen 2 800 S/t und 5 600 S/t. Für die Pilotanlage (ca. 1 t/d, 300 - 400 t/a) wurden Aufarbeitungskosten bis etwa 7 000 S/t abgeschätzt, wobei durch den experimentellen Versuchsbetrieb fallweise auch höhere Kosten anfallen könnten.

Unter Berücksichtigung des internationalen Informationstandes und aufgrund der bisherigen Untersuchungen sowie unter Einbeziehung des vorliegenden Datenmaterials (Einzugsgebiet der Monodeponie Schönkirchen-Reyersdorf mit Schwerpunkt Ostregion , Angaben vom Sonderabfalldatenverbund, Annahmen der Galvanikschlamm-Mengen von der Bundesinnung) sollten für Österreich Anlagengrößen mit einer Jahreskapazität von etwa 1 500 t bis etwa 20 000 t für die Behandlung, Wiederaufarbeitung und Verwertung von Galvanikschlämmen (mit und/oder ohne Konzentrate) zur Diskussion gestellt werden.

Die dabei anfallenden Aufarbeitungskosten können ohne Berücksichtigung von allfälligen "Erlösen" und Einsparungen an Entsorgungs- und Deponierungskosten mit etwa 3 000 bis 7 000 S/t (max. 12 000 S/t) abgeschätzt werden.

Der Anlagentypus 1, eine etwas größere technische Pilotanlage bzw. eine Demonstrationsanlage z.B. für den Stand der Technik, sollte dabei eine Kapazität in der Größenordnung des seinerzeitigen jährlichen Schlammanfalls von etwa 1 500 t/a - 3 000 t/a bei der Mono-Deponie Schönkirchen-Reyersdorf aufweisen. Die 3 000 Jahrestonnen entsprechen in etwa auch den vom Sonderabfalldatenverbund angegebenen Mengen von Galvanikschlämmen.

Damit wäre erstens sofort eine echte regionale Entsorgungsmöglichkeit für einen Teil der Galvanikbetriebe gegeben, zweitens würde bereits eine spürbare Volumsreduktion etwa um die Hälfte bei den Schlamm-Mengen auftreten und drittens könnte sowohl quantitativ wie qualitativ ausreichendes Datenmaterial aus dem Quasi-Versuchsbetrieb einer repräsentativen Anlage für eine Umsetzung in eine größere Anlagengröße (soferne der Bedarf gegeben ist) ermittelt werden.

Die Entsorgungskosten werden mit etwa 7 000 S/t bis 10 000 S/t (max. 12 000 S/t, z.B. bei Durchführung spezieller Versuchsserien) abgeschätzt.

Die Anlagentypen 2 und 3, industrielle Großanlagen, sollten Jahreskapazitäten von etwa 6 000 t bis 12 000 t mit geschätzten Entsorgungskosten von etwa 4 000 S/t bis 7 000 S/t bzw. eine Jahreskapazität zwischen 12 000 t und etwa 20 000 t mit Entsorgungskosten von etwa 3 000 S/t bis 6 000 S/t aufweisen.

Von den angenommenen Aufarbeitungs- und Verwertungskosten müßten allfällige Erlöse für die zurückgewonnenen Metallinhalte von etwa 500 S/t bis 1 500 S/t Schlamm und Einsparungen unter Berücksichtigung der derzeitigen Entsorgungs- bzw. Deponierungskosten für Galvanikschlämme in Österreich von etwa 2 500 S/t bis 10 000 S/t, d. h. in Summe von etwa 3 000 S/t im schlechtesten Fall und bis 11 500 S/t im besten Fall zum Abzug gebracht werden.

Damit wird deutlich, daß erstmals die Kosten für die Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen zur Rückgewinnung von Buntmetallen zu den derzeit üblichen Behandlungs-, Entsorgungs- und Deponierungs- sowie Hüttenkosten (ca. 5 000 S/t bis etwa 16 000 S/t unter Einhaltung aller Anforderungen) konkurrenzfähig, aber auch wirtschaftlich geworden sind.

Weiters muß noch berücksichtigt werden, daß für die direkte Verfestigung von Galvanikschlämmen etwa 3 000 S/t bis 4 000 S/t zu bezahlen sind, wobei noch Folgekosten für die anschließende Deponierung entstehen. Diese Kosten liegen bereits in einer Größenordnung vor, die mit den Wiederaufarbeitungskosten ebenfalls vergleichbar geworden sind.

Die Aufarbeitungskosten und damit die Frage nach der Wirtschaftlichkeit der Aufarbeitungsverfahren werden derzeit und in Zukunft entscheidend von den Möglichkeiten der Entsorgung/Deponierung und des Abfallexportes, d. h. von den Entsorgungskosten bestimmt. Der Faktor "Erlöse" aus der Rückgewinnung von Metallwerten, der bisher die "Wirtschaftlichkeit" von Verfahrensentwicklungen oft schicksalhaft beeinflußt hat, geht praktisch nur noch untergeordnet ein.

Abschließend kann festgestellt werden, daß derzeit in Österreich dringender Entscheidungs- und Handlungsbedarf gegeben ist, da es derzeit an praktisch allen im Rahmen dieser Studie aufgezeigten Verwertungs- und Behandlungsmöglichkeiten insbesondere für feste Abfälle aus der Galvanik ("Deponienotstand", Entsorgung über den Abfall-Export) mangelt.

Dies trifft nicht für flüssige Abfälle aus der Galvanik zu, die allerdings in der Zukunft weg von der Abwasser- bzw. CP-Behandlung (mit Misch-Schlammproduktion) vermehrt einer Verwertung zugeführt werden sollten.

Zum vollständigen Schließen eines integrierten Entsorgungssystems müssen schlußendlich entsprechende Deponien bzw. Ablagerungsmöglichkeiten für die behandelten und unbehandelten Abfälle aus der Galvanik im Sinne der fortschrittlichen Anforderungen vorgesehen werden.

LITERATUR

1 Leitbild für die Schweizerische Abfallwirtschaft, Eidgen. Kommission für Abfallwirtschaft, Schriftenreihe Umweltschutz Nr. 51, Bundesamt für Umweltschutz Bern, Juni 1986

2 Leitlinien zur Abfallwirtschaft
BM für Umwelt, Jugend und Familie, Wien, 1988

3 325. Bundesgesetz: Abfallwirtschaftsgesetz - AWG vom 6. Juni 1990 über die Vermeidung und Behandlung von Abfällen, Wien, 1990

4 Zweite allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall): Technische Anleitung zur Lagerung, chemisch/physikalischen und biologischen Behandlung und Verbrennung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen, BM für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, BRD, April 1990

5 Technische Verordnung über Abfälle (TVA) - Entwurf Eidgen. Departement des Innern, August 1988

6 Bericht zum Entwurf für eine technische Verordnung über Abfälle (TVA), Eidgen. Departement des Innern, August 1988

7 ÖNORM S 2001: Abfallwirtschaft - Benennungen und Definitionen, Wien, 1980

8 Förster, H.L.: Reduzieren von Abfällen aus der Galvanik durch Rezyklieren, 1.+ 2. Teil, Galvanotechnik 81 (1990), Nr. 10 + Nr. 11

9 Richtlinie für die Ablagerung von Abfällen
BM für Umwelt, Jugend und Familie,
BM für Land- und Forstwirtschaft, Wien, 1990

10 EG-Abfallrichtlinie, Bessere Überwachung des Transports von Abfällen in der EG,
EG-Abfallrichtlinie v. 7.6.1990,
Entsorgungs-Praxis 11/90

11 Behandlung und Verfestigung von Rückständen aus Kehrichtverbrennungsanlagen, Schriftenreihe Umweltschutz, Nr. 62, Bundesamt für Umweltschutz BUS, Schweiz, April 1987

12 Rapport über Versuche an Asche aus Klärschlammverbrennungsanlagen, Bundesamt für Umweltschutz, Bern, April 1988

13 Aufarbeitung und Verfestigung von Rückständen der Rauchgasreinigung aus Kehrichtverbrennungsanlagen, Auftraggebergemeinschaft Pilotanlage zur Aufbereitung von Rückständen der Rauchgasreinigung von KVA, Schlußbericht Bundesamt für Umweltschutz, Zürich, August 1988

14 Versuchsbericht über Verfestigung von Galvanikschlamm im Gemisch mit gewaschener Elektrofilterasche aus KVA, Bundesamt für Umweltschutz, Bern, November 1988

15 Fischer,D., W. Schenkel: Anforderungen an die Ablagerung von Abfällen in der Bundesrepublik Deutschland, der Schweiz und Österreich, Müll und Abfall 1/90

16 Winkel,P.: Abfallentsorgung und Rücknahmeprinzip aus der Sicht der Oberflächentechnik, Galvanotechnik, 81 (1990) Nr.12

17 Lechner P.: Konzept und technische Anforderungen für die Lagerung und obertätige Ablagerung von Abfällen in Österreich, Müll und Abfall, Mai 1990

18 Persönliche Mitteilungen, Informationen der Bundesinnung der Metallgießer, Gürtler, Graveure, Metalldrücker, Metallschleifer und Galvaniseure, BUWIKA, Wien, 1987-1991

19 Schäfer, Erich et al.: Abfallerhebung 1984 in Betrieben, Österr. Bundesinstitut für Gesundheitswesen (ÖBIG), Wien, 1986

20 Hodecek, Peter; Schäfer, Erich: Umweltbericht Abfall, Österr. Bundesinstitut für Gesundheitswesen (ÖBIG), Wien, 1989

21 Amsoneit, N., Dietl, F., Knoblauch, Th.: Umlenkung von Sonderabfällen aus der chemisch-physikalischen Behandlung in die Verwertung am Bespiel buntmetallhaltiger Abfallstoffe, Forschungsvorhaben UFO-Plan Nr. 10301361, ZVSMM Schwabach, 1988

22 Lichtensteiger, Th.: Anthropogene Sedimente in der Erdkruste: Läßt sich das Langzeitverhalten von Galvanikschlämmen voraussagen?, Oberfläche/Surface, Jänner 1990

23 Kola, R.: The Processing of Steel Mill Dust and other Secondary Materials in Europe - Recovery of Non-Ferrous Metals, B.U.S. Metall, Düsseldorf, BRD, Sept. 1988

24 Nolte, R.F.: Strategiebezogene Steuergrößen und Marktchancen des Recyclings am Beispiel der 17 Abfallstoffgruppen - BMFT-Projekt, Thome-Kozmiensky, K.F., Schenkel, W.: Konzepte in der Abfallwirtschaft, Technik, Wirtschaft, Umweltschutz, Verlag für Umwelttechnik, Freitag, E., Berlin, S. 191 -196, 1987

25 Abfallstoffe in der Nichteisen-Metallurgie, GDMB Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, Heft 47, Clausthal-Zellerfeld, 1986

26 Die Anwendung von festen und flüssigen Ionenaustauschern bei der Gewinnung und Raffination von Metallen, Schriftenreihe der GDMB, Ges. Deutscher Metallhütten- und Bergleute, Heft 53, 1989

27 Metallstatistik 1979-1989, Metallgesellschaft. AG, Frankfurt, BRD, 1990

28 Persönliche Mitteilungen, Unterlagen der B.U.S Projekt GmbH, Frankfurt, BRD, 1990

29-43 Persönliche Mitteilungen, Informationsmaterial der Firmen (/29 bis 43/):

29 BBU Rohstoff Gewinnungs-Ges.m.b.H., Arnoldstein, A

30 MONTANWERKE Brixlegg Ges.m.b.H., Brixlegg, A

31 TREIBACHER Chemische Werke AG, Althofen, A

32 "Berzelius" Metallhütten-GmbH, Duisburg, BRD

33 Elektrowerke Weisweiler der Ges. f. Elektrometallurgie, Werk Nürnberg, BRD

34 Elektrowerke Weisweiler der Ges. f. Elektrometallurgie, Werk Aachen, BRD

35 Hüttenwerke Kayser AG, Lünen, BRD

36 ME Metaleurop - Harz-Metall GmbH, Goslar-Oker, BRD

37 Harzer Zinkoxide GmbH, Goslar-Harlingerode, BRD

38 HTA GmbH, Duisburg, BRD

39 Metallwerke S. Jacob (SJM), Ennepetal, BRD

40 MR-Metallrecycling GmbH, Neustadt/Wied, BRD

41 Norddeutsche Affinerie AG (NA), Hamburg, BRD

42 Sachtleben Bergbau GmbH, Lennestedt, BRD

43 Hermann C. Stark GmbH, Goslar, BRD

44 Hirsch, M., A. Kaune : Zur Aufarbeitung von Hüttenwerkreststoffen, Vortrag 21.04.1988 VDEh-Ausschusses für metallurgische Grundlagen, Metallgesellschaft, Frankfurt, BRD, 1988

45 Aufarbeitungstechnik in Hüttenwerken, Schriftenreihe der GDMB, Gesellschaft Deutscher Metallhütten- u. Bergleute, Heft 54, 1989

46 Metall-Recycling, Unverzichtbare Rohstoffquelle, Verein Deutscher Metallhändler e.V., Bonn, 1989

47 Neues Entsorgungskonzept zur Rückgewinnung von Metallen und chemischen Stoffen, MR Metall-Recycling, Galvanotechnik, 81 (1990) Nr.3

48 Aufarbeitung von Chemisch-Nickel-Bädern, Metallwerke Siegfried Jacob (SJM), Galvanotechnik, 81 (1990) Nr.5

49 Bosse, K.: Persönliche Mitteilungen, Umweltbundesamt Berlin, 1988

50 UBA/WAII 5: Verwertung von Galvanikschlämmen, Umwwelt Nr.9/1988

51 Bosse, K.: Persönliche Informationen, UBA Berlin, 1991

52 ÖNORM S 2000: Abfall - Benennungen und Definitionen, Wien, Jänner 1986

53 ÖNORM S 2100: Sonderabfallkatalog, Wien, Juni 1983 bzw. Abfallkatalog, Wien, März, 1990

54 ÖNORM S 2100: Abfallkatalog, Wien, März 1990

55 ÖNORM S 2101: Überwachungsbedürftige Sonderabfälle, Wien, Dezember 1983

56 Hartinger, L.: Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die metallverarbeitende Industrie, Band 1 + 2, C. Hanser Verlag München, Wien 1976

57 Winkel, P.: Wasser und Abwasser, Behandlung und Kreislaufführung in der Galvanotechnik und Metallindustrie, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1986

58 Praktische Galvanotechnik, Lehrbuch Galvanotechnik, 4. Auflage, Eugen G. Leutze Verlag, Saulgau, 1984

59 Die Privaten Entsorger in Österreich, Handbuch, Vereinigung österreichischer Entsorgungsbetriebe (VÖEB), Salzburg, 1990

60 Persönliche Mitteilungen, Informationsunterlagen von der Fa. AVR - Abfallverwertungs- und Rohstoffgewinnungs-GmbH, Wien, 1990

61 Bedarf und Standorte für Anlagen zur Behandlung von Sonderabfällen, Schriftenreihe Umweltschutz Nr. 88, Bundesamt für Umweltschutz, Schweiz, April 1988

62 Danneels, W.: Kostensenkung durch Recycling, Teil I, Galvanotechnik 81 (1990) 3, S. 959

63 Rückel, G.: Die Behandlung von Sonderabfällen am Beispiel der Entsorgungsanlagen des Zweckverbandes Sondermüll-Entsorgung Mittelfranken, ZVSMM, BRD

64 Siemens AG: Aufbereitung flüssiger Sonderabfälle in Schwabach (Mittelfranken), Erlangen, 1990

65 Bittner, F. et al.: Abwasserreinigungsanlage für flüssige Sonderabfälle, WLB Wasser, Luft und Boden, 9/90

66 Wahl, K.: Ökologische und ökonomische Vorteile des Dornier-RMA-Systems, Galvanotechnik, 75 (1984), Nr.8

67 Wahl, K.: Kostensenkung durch Recycling, Erfahrungsbericht über den Einsatz eines Dornier-RMA-Rieseltурmes zur Nickelrückgewinnung bei der Fa. MAWA, Galvanotechnik, Nr. 6, Band 76 (1985)

68 Wahl, K. et. al.: Vermeidung von Hydroxidschlamm in der Galvanik durch vollständige Metallrückgewinnung mit dem erweiterten RMA-System, Galvanotechnik, Nr. 10, 77, 1986

69 Dengler, H.: Vielfältige Möglichkeiten, Das REMA-Ionenaustauschersystem kann auch Schlamm und Reststoffe vermindern, Müllmagazin 2, 1989

70 Kirch, R., et. al.: Elektrolytische Entgiftung verbrauchter cyanidischer Entfettungsbäder im Galvanikbetrieb, Galvanotechnik 78 (1987), Nr.4

71 Komurka, M.: Industrielle Abwasserbehandlung aus Galvanikbetrieben, Interne Studie (nicht veröffentlicht) ÖFZS, 1985

72 Persönliche Mitteilungen, Unterlagen der Fa. HERAEUS, Bereich Chemie GmbH, Hanau, BRD und Wien, A

73 Persönliche Mitteilungen, Unterlagen der Fa. ÖGUSSA, Österr. Gold- und Scheideanstalt, Wien, A

74 Persönliche Mitteilungen, Unterlagen der Fa. Chement Chemie-Entsorgung Ges.m.b.H. Umwelt-Technologie-Z., Mitterberghütten (Slbg.), A

75 Persönliche Mitteilungen, Unterlagen der Fa. Fairtec AG, Turgi, CH

76 Persönliche Mitteilungen, Unterlagen der Fa. INOVAN GmbH Umwelttechnik, Birkenfeld, BRD

77 Persönliche Mitteilungen, Unterlagen der Fa. DECKER Verfahrenstechnik GmbH, Berg/Opf., BRD

78 Recycling in der Ätztechnik bringt große Vorteile für die Umwelt. Regionalkongreß Umweltschutz, Meersburg 1987, Galvanotechnik 78 (1987) Nr. 5

79 Wiedemann, H. U.: Verfahren zur Verfestigung von Sonderabfällen und Stabilisierung von Verunreinigten Böden, Umweltbundesamt, Berichte 1/82, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1982

80 Link, P.: Gefährdungspotential von Galvanikschlämmen - wie weit muß die Risikominderung bei der Deponierung getrieben werden? Inst. für Umweltschutz, Ebnat-Kappel, SGO-Jahrestagung Bern, 1989

81 Lichtensteiger, Th.: Verwertung von Sekundärrohstoffen, Recycling im Verkehrswesen, Wien, Dezember 1989

82 Baccini P., H. Brunner.: Der Einfluß von Maßnahmen auf den Stoffhaushalt der Schweiz, insbesondere auf die Entsorgung von Abfällen, Müll und Abfall, Mai 1990

83 Bosse, K.: Konzepte zur Entwicklung integrierter Produktionsverfahren in der Oberflächentechnik unter Berücksichtigung umwelttechnischer Belange, Schriftenreihe "Praxis-Forum", FB Oberflächentechnik 04/90

84 Bosse, K.: Stand der Verwaltungsvorschriften zur Vermeidung und Verwertung von Galvanikabfällen, H. Sutter, Dt. Industrie Abfallforum 9/90, Schriftenreihe "Praxis- Forum", Berlin, Umwelttechnik 16/90

85 Uchikawa, H., K. Tsukiyama, Y. Mihara: Über die Bindung schädlicher Elemente durch einen hochwertigen Spezialzement. Zement-Kalk-Gips 4, 195-203, 1978

86 Stegemann, J. et al.: Preliminary results of an international government/industry cooperative study of waste stabilization/solidification, Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1988

87 Wiedemann, H.U.: Persönliche Mitteilungen, Umweltbundesamt Berlin, 1990

88 Bosse, K.: Persönliche Mitteilungen, Umweltbundesamt Berlin, 1990

89 IAEA: Conditioning of Low- and Intermediate-Level Radioactive Wastes, Technical Reports Series No.222, IAEA, Wien, 1983

90 Herrmann, A.G.: Radioaktive Abfälle - Probleme und Verantwortung, Springer-Verlag Berlin, 1983

91 Förster, H.L.: Beiträge zum chemischen Verhalten von mit Zement konditionierten Radionukliden, OEFZS-Bericht, OEFZS-A-0980, AV--22/87, Seibersdorf, 1987

92 Cieckiewicz, Z., et. al.: Die Verfestigung von Galvanikschlämmen, in "Beseitigung industrieller Abwässer u. Abfälle 1977", Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1977

93 Zamorani, E., et. al.: Study of the influence of nickel chloride on the physical characteristics and leachability of portland cement, Cem. Concr. Res. 19, March 1989

94 Nischer, P.: Zement als Problemlöser für kontaminierte Materialien, Zement und Beton, 34. Jhg., Heft 4, 1989

95 Lukas, W.: Asche bzw. Schlacken aus kalorischen Kraftwerken zur Immobilisierung von schwermetallhaltigen Problemstoffen, Sonderheft Nr. 29/90, Müll und Abfall, Erich Schmidt Verlag Berlin, 1990

96 ÖNORM S 2072, "Eluatklassen (Gefährdungspotential) von Abfällen", Wien, 1.11.1990

97 Tobler, H.P.: Resultate und Konzept zur umweltgerechten Entsorgung von Galvanikschlämmen im Sinne der Technischen Verordnung über Abfälle (TVA), Fachtagung SGO 3.11.1989, Bern, 1989

98 Tobler, H.P.: Situation in der Schweiz, Müll und Abfall, Sonderheft Nr. 29, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1990

99 Umweltschutz international - Ein Blick in die Schweiz, Galvanotechnik 80 (1989), Nr. 4

100 Stäubli, B.: Persönliche Mitteilungen, Projektleitung IMRA - Immobilisierung von Rauchgasreinigungsrückständen aus der Kehrichtverbrennung - , Inst. f. Gewässerschutz und Wasserbau, Zürich, 1991

101 Dietler, U.: Auslaugverfahren mit nachgeschalteter Verfestigung gemäß TVA-Schweiz, Sonderheft Nr. 29, Müll und Abfall, Erich Schmidt Verlag Berlin, 1990

102 Stalder, F.: Immobilisierung von Galvanikschlämmen, Fachtagung Entsorgung, Oberfläche Surface, Nr. 3, 1990

103 Verfestigung von Galavanikschlamm im Gemisch mit gewaschener Elektrofilterasche aus KVA, Oberfläche Surface, Nr. 3, 1990

104 Stalder, F.: Aufbereitung und umweltgerechte Entsorgung von Sonderabfällen, Sonderdruck Heft 5/90, Einkäufer Revue, CH, 1990

105 Stalder, F.: Entsorgen bringt Sorgen - Sonderabfälle wohin?, Technische Rundschau Nr.11/90, Bern, 1990

106 Lukas, W., A. Saxer: On the Immobilisation of Contaminated Materials, Especially from Waste Incineration Plants, by Solidification, Utilising By-Products from Power Stations, Envirotech Vienna 1990, Wien, 1990

107 Lukas, W., et. al.: Verfahren zur Verminderung der Abgasung von Mülldeponien, Patentschrift DE 3900328 C1 Jänner 1989

108 Lukas, W., et. al.: Verfahren zur Entsorgung von schadstoffbeladenen Stoffen und Verwendung des dabei hergestellten Produktes, Offenlegungsschrift, DE 3634650 A1, Mai 1988

109 Lukas, W., et. al.: Verfahren zur Einbindung und Verfestigung von festen und flüssigen Stoffen mit einem Gehalt an Schwermetallen, Offenlegungsschrift DE 3934085 A1, April 1990

110 Gebhard, G., W. Lukas, H.U.Bambauer: Stabilisierung von Rückständen aus der Braunkohleentschwefelung, VGB Kraftwerkstechnik, Heft 4, April 1989

111 Knieper, J., et. al.: Verfestigungsverfahren, Technische Information, Heft Nr. 30, KFA Jülich, 1979

112 Persönliche Mitteilungen der Fa. GFS - Ges.f.Flugaschenverwertung, München, Fritsch, G.: Das GFS-Verfahren, Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Bochum, 1982

113 Wackernagel, K.: Deponieverhalten von Verfestigungsprodukten mineralölhaltiger Schlämme, UFO Plan BMfI, UBA-FE 80 103 02 103, UBA Berlin, Juni 1980

114 A. Vesely, P. Leichter, " The SULKO-Process - Soldification of Hazardous Wastes with Sulphur", Proceedings Envirotech Vienna 1990, 174 - 175

115 Arnold, G., et. al.: "Modified Sulphur Cement Solidification of Low Level Waste - Topical Report", Brookhaven National Laboratory BNL - 51932 (1985)

116 Van Dalen, A., J. Rijpkema, "Modified Sulphur Cement: A. Low Porosity Encapsulation Material for Low, Medium and Alpha Waste", Commission of the European Communities EUR 12303 EN (1989)

117 K. Knotik, G. Kahl, P. Leichter, "Verfahren und Vorrichtung zum Einbetten und gegebenenfalls Ausreagieren von insbesondere toxischen und/oder radioaktiven Stoffen beziehungsweise Abfällen", AT 385.435 (1988)

118 A. Vesely, P. Leichter, "Methoden zur Konditionierung von Sonderabfall", Vortrag Ökologie 1987, Wien

119 P. Leichter, K. Knotik, F. Einramhof, "Mischkondensator zur Kondensation von Brüdendämpfen", DE 3443759 (1985)

120 DIN 38414, Teil 4, "Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser", (1984)

121 "Eluattest für die Zulassung anorganischer Reststoffe zu Deponien Typ Endlager", Entwurf März 1987

122 Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, "Entwurf einer Richtlinie über die Untersuchung und Beurteilung von Abfällen", Teil 2, 1987

123 Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 8A, 705ff

124 Jakusch H., Knotik K., Zeger J.: Neuentwicklungen zur Bituminierung von radioaktivem Abfall. Elektrotechnik u. Maschinenbau 93 (11), 502 - 507 (1976)

125 Knotik K., Leichter P.: Einbettung von radioaktiv beladenen Ionenaustauscherharzen in Bitumen. Elektrotechnik und Maschinenbau 93 (11), 507 - 511 (1976)

126 Knotik K., Leichter P., Jakusch H.: Verfahren zum Einbetten von radioaktiven und/oder toxischen Abfällen. Österr. Patent (AT) 338.287 (1977)

127 Jakusch H., Stangl F., Knotik K., Leichter P.: Verfahren und Vorrichtung zur Einbettung von festen radioaktiven und/oder toxischen Stoffen. Österr. Patent (AT) 336.146 (1977)

128 Grabenhorst, U.: Herstellung von Baustoffen unter Verwendung trockener Reststoffe aus Abfallverbrennungsanlagen - UTR-Verfahren, Sonderheft Nr. 29, Müll und Abfall, Erich Schmidt Verlag Berlin, 1990

129 Förster, H.L.: Wiederaufarbeitung und Verwertung von Sonderabfällen aus der Sonderabfalldeponie Schönkirchen-Reyersdorf (NÖ), die u.a. Schwermetalle wie Cr, Cu, Fe, Ni, Sn und Zn enthalten, Kurzbericht Nr. 1, HA
Abfallverarbeitung, OEFZS, Seibersdorf, Oktober 1987 (nicht veröffentlicht)

130 Förster, H.L.: Wiederaufarbeitung von Metallschlämmen aus der Sonderabfalldeponie Schönkirchen-Reyersdorf (NÖ) zur Wiedergewinnung von Buntmetallen, Kurzbericht Nr. 2, HA
Abfallverarbeitung, OEFZS, Seibersdorf, August 1988, (nicht veröffentlicht)

131 Scheiber, M.: Betriebswirtschaftliche Aspekte der Entsorgung von Galvanikschlämmen, Diplomarbeit, Wirtschaftsuniversität Wien (1990/91) (noch nicht veröffentlicht)

132 Förster, H.L.: Reduzierung von Abfällen aus der Galvanik durch Rezyklieren, Oberflächentechnik '89, SGO-DGO-ÖGO-Tagung, Innsbruck, DGO, Düsseldorf, 1989

133 Förster, H.L.: Reduktion der Toxizität durch Rückgewinnung von Wertstoffen, Oekologia '89, Wien, Oktober, 1989

134 Förster, H.L.: Wiederaufarbeitung von Galvanikschlämmen - Rückgewinnung von Wertstoffen, UTEC 89, Linz, November 1989

135 Persönliche Mitteilungen, Informationen der Niederösterreichischen Umweltschutzanstalt (NUA), Ma. Enzersdorf/NÖ, A, 1987-1991

136 Barrow, G.M.: Physikalische Chemie, Teil 1: Einführung in die Gastheorie, Quantentheorie, Thermodynamik, Bohmann Verlag Heidelberg-Wien, 1969

137 Bischof, J., Böhm, E.: Innerbetriebliche Werkstoffrückgewinnung in der Galvanik, FhG-ISI, Karlsruhe, Forschungsbericht 10301114, UBA-FB 85-098, Texte 30/86, Umweltbundesamt Berlin, 1986

138 Amsoneit, N.: Verwertbare Galvanoschlämme, Umwelt 10/1987

139 Böhm, E., Bischof, J.: Möglichkeiten zur Erzeugung besserer verwertbarer Galvanikschlämme, Galvanotechnik 77 (1987), Nr. 12, S. 3564

140 Schöller, F.: Galvanikschlamm als Problemstoff, Galvanotechnik 80 (1989), Nr. 11, S. 3923

141 Schein, R.: Rückgewinnungsverfahren von Säuren und Laugen durch Salzspaltung an bipolaren Elektrodialyse-Membranen, VDI-Tagung Nov. 1990 Salzburg, VDI Düsseldorf, Handbuch BW 43.65-91, 1990

142 Tels, M.: Recycling van Metallionen, 1 und 2, Oppervlaktetechnieken (30) 1986, Nr. 5, S. 104, und Nr. 6, S. 136

143 Reinhardt, H.: Solvent extraction for recovery of metal waste, Chemistry and Industry, 1 March 1975, p. 210

144 Andersson, S.O.S., Reinhard, H.: MAR-Hydrometallurgical Recovery Process, CIM Special Volume 21, ISEC 1977, p. 798

145 Andersson, S.O.S., Meixner, M.I.: Ammoniakalischer MAR-Prozeß - Wiedergewinnung von Kupfer, Nickel und Zink aus ammoniakalisch gelaugten Neutralisationsrückständen, Aufbereitungs-Technik Nr. 5/1979, S. 264

146 Müller, W.: Recyclingmöglichkeiten von Galvanikschlämmen, Galvanotechnik 67 (1976), Nr. 5, S. 381

147 Müller, W.: Verfahren zur Rückgewinnung reiner Buntmetalle oder Buntmetallverbindungen aus Galvanikschlämmen, Kontakt und Studium, Band 42 Umwelt, Expert Verlag BRD, 1980, S. 151

148 Lotens, J.P.: Terugwinning van Metallzouten uit Metallhydroxidenslib, Proefschrift, Technische Hogeschool Eindhoven, 1978

149 Bolt, A., Tels, M., van Gemert, W.J.Th.: Rückgewinnung reiner Metallsalze aus gemischten Schwermetallhydroxid-Schlämmen, RI - Sondermüll, EF- Verlag Berlin, 1984, S. 1132

150 Persönliche Mitteilungen, TNO, Appeldorn, Holland (NL)

151 Twidwell, L.G.: Metal value recovery from metal hydroxide sludges, Montana College of Mineral Science and Technology, Butte, Montana 59701, November 1984, EPA-Report R-809305-01/R-810736-01, March 1985

152 Howell,G.: EPA Research to recover toxic heavy metals from waste streams, Hazardous Waste Eng. Res. Lab., U.S. EPA/600/9-85/028, Cincinnati, Ohio

153 Bacher, G.: Schwermetallabtrennung aus Waschwässern von Gasreinigungen und Behandlungen von Hydroxydschlämmen mittels Flüssig-Membran-Permeation bzw. Solvent-Extraktion, VDI-Tagung Nov. 1990 Salzburg, VDI Düsseldorf, Handbuch BW 43.65-91, 1990

154 Dietl, F.: Aufarbeitung von Galvanikschlämmen - Eine Verfahrensentwicklung, Galvanotechnik 78 (1987), Nr. 10, S. 2979

155 Bart, H.-J.: Metallsalzextraktion - Eine hydrometallurgische Prozeßentwicklung am Beispiel Lithium, Dissertation, Technische Universität Graz, 1982

156 Technische Information, "The Chemistry of Metals Recovery Using LIX Reagents", Henkel Corporation, Edition 1987-1988, Tucson, U.S.A.

157 Burgstaller, W., H. Strasser, H. Wöbking, F. Schinner, Biohydrometallurgie: Mikrobielle Laugung von Zink aus Sekundärrohstoffen und industriellen Zwischenprodukten, Metall 9, 840-843 (1990)

158 S. Andersson, M. Meixner, "Ammoniakalischer MAR-Prozess - Wiedergewinnung von Kupfer, Nickel und Zink aus ammoniakalisch gelaugten Neutralisatiohnsrückständen", Aufbereitungstechnik 5, 264 - 268 (1979)

159 C. Dittrich, G. Heil, "Rückgewinnung von Buntmetallen aus Galvanikschlämmen durch ammoniakalische Laugung", Müll u. Abfall 9, 489 - 490 (1989)

160 J. Melling, "Treatment of Ammoniacal Copper Etchants", Ressources Conservation 12, 113 - 124 (1986)

161 R. Meyappan, N. Sathayian, P. Adaikkala, "Recovery of Copper from Ammoniacal Cooper Etchants Using Ion Exchange Membranes", B. Electrochem. 5, 121 - 123 (1989)

162 J. Sedzimir, B. Kustowska, "Cathodic Deposition of Copper from Copper(II)amminesulphate Solutions", Hydrometallurgy 6, 171 - 183 (1980)

163 Fletcher, A.W.: Solvent extraction in processes for metal recovery from scrap and waste, Chemistry and Industry, 5 May 1973, p. 414

164 Förster, H.L.: Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Metallschlämmen und zur Rückgewinnung von Buntmetallen - Literaturstudie, Kurzbericht Nr. 3, HA Abfallverarbeitung, OEFZS, Seibersdorf, September 1988 (nicht veröffentlicht)

165 Persönliche Mitteilungen, Umweltbundesamt Wien, Wien, 1991

166 Gebührenliste 1991 für chemisch-physikalische Behandlung, Zweckverband Sondermüll Entsorgung Mittelfranken ZVSMM, Schwabach, BRD, 1991

167 Technische Information zu Mixer/Settler-Anlagen MSU der Fa. MEAB Metallextraktion AB, Stockholm, 1990

168 Amsoneit, N.: Sonderabfall-Entsorgung für mittelständische Betriebe: Das Beispiel ZVSMM (Zweckverband Sondermüll-Entsorgung Mittelfranken), Dt. Industrieabfall Forum 9/1990, Schriftenreihe "Praxis-Forum", Berlin, Umwelttechnik 16/90

169 Persönliche Mitteilungen und Informationsunterlagen, GDMB Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute E.V., Clausthal-Zellerfeld, BRD, 1990/1991

170 Amsoneit, N. et al.: Recovery of non-ferrous metals from galvanic sludges, ZVSMM und FES (BRD), Hazardous Waste Management, Envirotech Vienna 1990, p. 557, Wien

171 Knoblauch, Th.: Entsorgung und Wertstoffrückgewinnung-Buntmetallhaltige Hydroxidschlämme aus der galvanischen Industrie als Beispiel, Metalloberfläche 44 (1990) 8

172 Schwab, W., Buchmeier, W.: Selektive Flüssig/Flüssig-Extraktion aus sauren Lösungen am Beispiel der Zink-produzierenden Industrie, Schriftenreihe der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute (GDMB), Heft 53 (1989), Claustahl-Zellerfeld, S. 254

173 Schwab, W., Kroke, H.: Purification of Copper Tankhouse Elektrolytes by Solvent Extraction, Vortrag auf dem TMA-Symposium "Arsenic Metallurgy-Fundamentals and Applications, 25.-29.1.1988, Phoenix, Arizona (U.S.A.), Sammelband S. 249-262

174 Persönliche Mitteilungen, Entsorger und CPA-Behandlungsunternehmungen Österreichs, 1990/91

175 Persönliche Mitteilungen und Informationsunterlagen, Österr. Gesellschaft für Oberflächentechnik (ÖGO), Wien, A

176 Persönliche Mitteilungen und Informationsunterlagen, Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik (DGO), Düsseldorf, BRD

177 Persönliche Mitteilungen und Informationsunterlagen, Schweizerische Gesellschaft für Oberflächentechnik (SGO), Baden, CH

178 Persönliche Mitteilungen, Unterlagen der Fa. DORNIER-System GmbH, Friedrichshafen, BRD

179 Persönliche Mitteilungen, Informationsunterlagen der Abfalldeponie Bachmanning Ges.m.b.H. (ABG, SEH), Aichkirchen, OÖ, A, 1990

180 Persönliche Mitteilungen, Informationsunterlagen der Salzburger Müllbeseitigung Gesellschaft m.b.H. (SMB), Bergheim, Slbg., A, 1991