

Fraunhofer UMSICHT

---

Name der Forschungsstelle (I)

**14806 N/1**

---

AiF-Vorhaben-Nr.

01.07.2006 bis 30.06.2008

---

Bewilligungszeitraum

## **Abschlussbericht für den Zeitraum : 01.07.2006 bis 30.06.2008**

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

Forschungsthema:

Verwertung von Altbeizsäuren zur Aufbereitung von Composite-Verpackungen

Oberhausen, 30. September 2008

---

Ort, Datum

---

Unterschrift des Projektleiters (FS I)

IUTA e. V.

---

Name der Forschungsstelle (II)

**14806 N/2**

---

AiF-Vorhaben-Nr.

01.07.2006 bis 30.06.2008

---

Bewilligungszeitraum

## **Abschlussbericht für den Zeitraum : 01.07.2006 bis 30.06.2008**

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

Forschungsthema:

Verwertung von Altbeizsäuren zur Aufbereitung von Composite-Verpackungen

Duisburg, 30. September 2008

---

Ort, Datum

---

Unterschrift des Projektleiters (FSII)

# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Forschungsthema .....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>2</b> | <b>Zusammenfassung .....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>3</b> | <b>Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche<br/>Problemstellung .....</b>  | <b>6</b>  |
| <b>4</b> | <b>Stand der Wissenschaft und Technik .....</b>   | <b>9</b>  |
| 4.1      | Zerkleinerungstechnik .....   | 9         |
| 4.1.1    | Wirtschaftlichkeit von Zerkleinerungsprozessen .....  | 11        |
| 4.2      | Patentsituation und Literaturrecherche .....  | 13        |
| 4.3      | Einsatz von Beizsäuren .....  | 23        |
| 4.4      | Verwertung von Beizsäuren .....   | 25        |
| 4.5      | Chemie der Zementation durch Aluminium .....  | 27        |
| 4.5.1    | Redoxpotenzial und Spannungsreihe der Metalle .....   | 27        |
| 4.5.2    | Thermodynamische Aspekte der Umsetzung .....  | 30        |
| 4.5.3    | Passivität und Depassivierung von Aluminium .....   | 31        |
| <b>5</b> | <b>Versuche und Ergebnisse .....</b>  | <b>33</b> |
| 5.1      | Zerkleinerung .....   | 34        |
| 5.1.1    | Gegenüberstellung von Ergebnissen und Zielsetzungen .....   | 37        |
| 5.2      | Zementationsversuche .....  | 38        |
| 5.2.1    | Experimenteller Aufbau und Ablauf .....   | 38        |
| 5.2.2    | Für die Versuche eingesetzte Materialien .....  | 39        |
| 5.2.3    | Versuche .....  | 41        |
| 5.2.4    | Auffälligkeiten und Unwägbarkeiten .....  | 51        |
| 5.2.5    | Gegenüberstellung von Ergebnissen und Zielsetzungen .....   | 55        |
| 5.3      | Untersuchungen von FS II (IUTA e. V.) zur Eignung<br>verschiedener Prozesslösungen aus der<br>Oberflächenbehandlung, Bilanzierung der Zementation<br>und Bestimmung der Makrokinetik sowie Qualität von<br>Metall- und Aluminiumhydroxid-Fractionen ..... | 56        |
| 5.3.1    | Experimenteller Aufbau .....  | 56        |
| 5.3.2    | Für die Versuche eingesetzte Materialien .....  | 59        |
| 5.3.3    | Versuche .....  | 61        |
| 5.3.4    | Gegenüberstellung von Ergebnissen und Zielsetzungen<br>gemäß Zeit- und Personalplan sowie<br>Ergebniszusammenfassung von Kapitel 5.3 .....  | 76        |
| 5.4      | Trennung und Aufbereitungsstufen .....  | 78        |
| 5.4.1    | Verfahrensbeispiel .....  | 79        |
| 5.4.2    | Gegenüberstellung von Ergebnissen und Zielsetzungen .....   | 82        |
| 5.5      | Bestimmung und Beurteilung der Recyclingfähigkeit der<br>PE-Fraktion .....  | 83        |
| 5.5.1    | Sekundärbrennstoff nach RAL-GZ 724 .....  | 83        |
| 5.5.2    | Recyclate aus Standardpolymeren nach RAL-GZ 717 .....   | 84        |
| 5.5.3    | Gegenüberstellung von Ergebnissen und Zielsetzungen .....   | 85        |
| <b>6</b> | <b>Innovativer Beitrag der Ergebnisse zu industriellen<br/>Anwendungsgebieten .....</b>   | <b>86</b> |
| <b>7</b> | <b>Wirtschaftlicher Nutzen für KMU und<br/>wissenschaftlich-technischer Nutzen .....</b>  | <b>87</b> |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| <b>8</b>  | <b>Diskussion und Ausblick .....</b>   | <b>89</b>  |
| 8.1       | Verpackungstrends .....  | 89         |
| <b>9</b>  | <b>Weiterer Forschungsbedarf .....</b>   | <b>91</b>  |
| <b>10</b> | <b>Umsetzung der Forschungsergebnisse,<br/>Veröffentlichungen.....</b>                         | <b>92</b>  |
| 10.1      | Veröffentlichungen .....   | 92         |
| 10.2      | Vorträge des Projektbegleitenden Ausschusses.....  | 92         |
| <b>11</b> | <b>Organisatorische Durchführung.....</b>  | <b>92</b>  |
| 11.1      | Die zwei durchführenden Stellen .....  | 92         |
| 11.2      | Projektbegleitender Ausschuss.....   | 92         |
| <b>12</b> | <b>Durchführende Forschungsstellen.....</b>  | <b>93</b>  |
| 12.1      | Die beiden durchführenden Forschungsstellen .....  | 93         |
| 12.2      | Projektleiter .....  | 93         |
| <b>13</b> | <b>Literatur.....</b>  | <b>94</b>  |
| <b>14</b> | <b>Tabellenverzeichnis.....</b>  | <b>98</b>  |
| <b>15</b> | <b>Abbildungsverzeichnis.....</b>  | <b>100</b> |
| <b>16</b> | <b>Abkürzungen und Formelzeichen .....</b>   | <b>103</b> |
|           | <b>Anlage: PBA-Vorträge.....</b>   | <b>104</b> |
|           | <b>Anhang: Übersicht der durchgeführten Versuche (Kap. 5.2:<br/>Zementationsversuche).....</b> | <b>123</b> |

# 1 Forschungsthema

Verwertung von Altbeizsäuren zur Aufarbeitung von Composite-Verpackungen.

# 2 Zusammenfassung

Ziel des Projekts war die Entwicklung eines Verfahrens zur kombinierten Verwertung der Abfallströme Composite-Verpackungen (Lebensmittelindustrie) und Altbeizsäuren (Metallbearbeitung und Leiterplattenfertigung) zur Gewinnung von Wertstoffen.

Dies beinhaltete zum einen Untersuchungen hinsichtlich des optimalen Zerkleinerungsgrades und zum anderen Untersuchungen bezüglich optimaler Prozessbedingungen, wie pH-Bereich, Verweildauer, Chloridzudosierung, die erfolgreich herausgearbeitet wurden.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens konnte gezeigt werden, dass sich erwartungsgemäß die Aluminiumoxidschicht auch bei Rejectmaterial aus Composite-Verpackungen durch die Zugabe von Chloriden depassivieren lässt. Gemäß der Zielvorgabe hinsichtlich der Auflösung der Al-Schicht, gelang es, die nass-chemische Behandlung von Composite-Verpackungen mit Altbeizsäuren mit Erfolg durchzuführen.

Die Zerkleinerung der Materialien ist sowohl mit Schneidmühlen als auch mit Ein- oder Mehrwellenzerkleinerern mit nur einem geringen Verschleiß an Rotor- und Statormessern möglich.

Als besonders geeignet zeigte sich ein Siebrührreaktor zur Durchführung der Reaktion. Durch den Siebboden sedimentiert im Reaktionsverlauf gebildetes Zementat aus und es werden am Aluminium immer wieder neue Angriffsflächen für weitere Zementationsreaktionen geschaffen.

Neben Rejectmaterial aus Getränkekarton wurden erfolgreich Versuche mit weiteren aluminiumhaltigen Verpackungsmaterialien durchgeführt, wie Getränkedosen, Verbundverpackung für Kaffee und Tablettenblisterverpackungen.

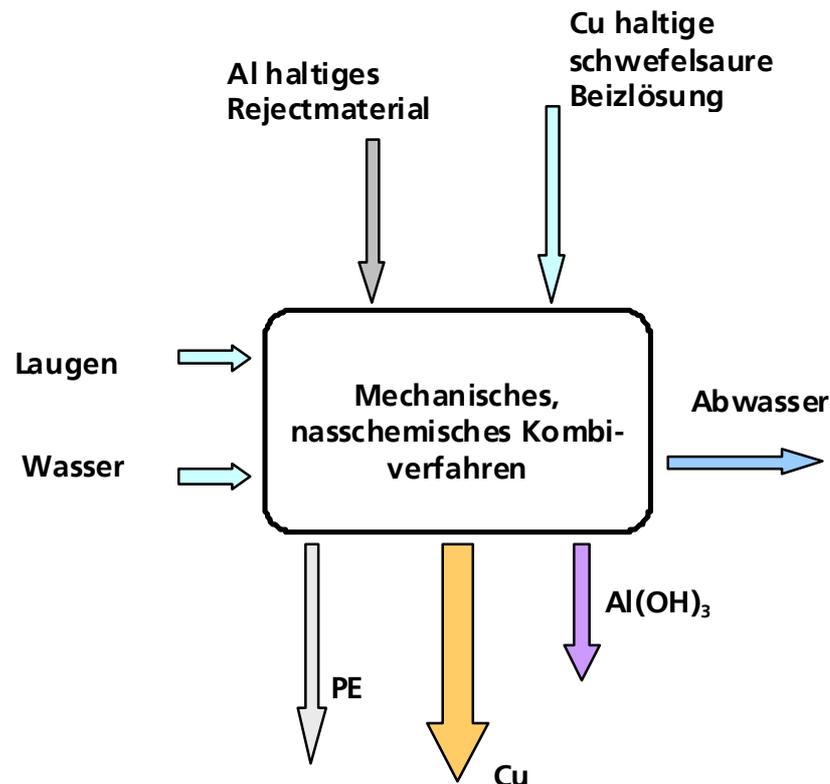
Ergänzend zu Versuchen zur Gewinnung von Kupfer wurden weitere Versuche unternommen, bei denen Zinn hydrometallurgisch zurückgewonnen wurde.

»Das Forschungsziel des Vorhabens wurde erreicht.«

### 3 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Im Vorhaben wird ein Verfahren entwickelt, das geeignet ist, die getrennten Reststoffströme der Composite-Verpackungen (zellstoffbefreites, aluminiumhaltiges Rejectmaterial) und der Altbeizsäuren (Galvanotechnik, Metallverarbeitung, Leiterplattenindustrie) gemeinsam zur Herstellung von Wertstoffen zu verwerten (Bild 1).

**Bild 1:**  
Vereinfachtes, schematisches Fließbild des Verfahrens



#### Idee

In Vorversuchen konnte festgestellt werden, dass kupferhaltige, saure Beizlösungen (Altbeizsäuren) die Aluminiumschicht von Getränkeverbundverpackungen (Composite-Verpackungen bestehend aus Papier, Polyethylen und Aluminium) unter Bildung elementaren Kupfers lösen.

Das Projekt basiert auf der Idee, die bisher getrennt verwerteten Composite-Verpackungen aus der Lebensmittelindustrie und Altbeizsäuren aus der Metallverarbeitung einer kombinierten Verwertung zuzuführen. Dadurch werden stofflich nutzbare Wertstoffe (Aluminiumhydroxid und elementares Kupfer, Zink oder Nickel etc.) zurückgewonnen.

#### Problemstellung

Composite-Verpackungen für flüssige Nahrungsmittel (TetraPak, SIG Combibloc, Elo Pack) sowie Verpackungen für trockene pulverförmige Fertigprodukte (z. B. Fertiggerichte, Kaffee, Gewürzmischungen, Milchpulver etc.) bestehen überwiegend aus einem Verbund von Papier, Polyethylen (PE) und Aluminium (Al). In Deutschland fallen davon etwa 140 000 Tonnen jährlich als Verpackungsabfall an, deren Entsorgung und Wiederverwertung hauptsächlich durch die Papierindustrie erfolgt [1]. Diese nutzt den langfaserigen Papieranteil der Verpackungen zur Herstellung von Neuware. Der PE/Al-Verbund wird in

Deutschland u. a. in Zementwerken energetisch und stofflich verwertet. Er dient dort als Ersatz für Brennstoffe (PE-Anteil, energetische Verwertung) und Bauxit (Aluminium, stoffliche Verwertung), welches zur Verbesserung der Abbindung des Zements eingesetzt wird [2].

Eine stoffliche Verwertung aller Materialanteile ist nicht bekannt, was darauf zurückzuführen ist, dass die hierfür erforderliche sortenreine Trennung des PE/Al-Verbundes nicht gelingt, da sich das Aluminium zwischen zwei PE-Schichten befindet (siehe auch Kapitel 4.2).

Die Sammlung von Verpackungsmaterialien erfolgt regional durch Entsorgungsunternehmen. In Sortieranlagen werden die Verbundmaterialien mit Getränkekarton – Autosortscheidern und Wirbelstromscheidern von den übrigen Verpackungen getrennt [3]. Anschließend werden die Verbunde an die jeweiligen Verwerter weitergeleitet. Als Garantiegeber ist die Firma ReCarton für die Organisation im Bereich des Getränkekartonrecyclings und für die Einhaltung der vorgeschriebenen Verwertungsquoten zuständig.

Die Entsorgung erfolgt heute in der Regel durch Neutralisation, Fällung oder Reduktion, bei der die gelösten Metalle als Galvanikschlämme (ca. 86 000 t/a in Deutschland) anfallen [4]. Von der Gesamtmenge werden etwa 30 Prozent überwiegend in pyrometallurgischen Verfahren verwertet. Die Restmenge wird ordnungsgemäß beseitigt [5].

Die Zusammensetzung dieser Galvanikschlämme variiert je nach Herkunft beträchtlich. Tabelle 3-1 zeigt beispielhaft die Zusammensetzung von Kupfer-, Nickel- und Mischschlämmen.

**Tabelle 3-1:** Beispielhafte Zusammensetzung von Galvanikschlämmen [5]

|                     | <b>Cu</b><br>[%] | <b>Ni</b><br>[%] | <b>Zn</b><br>[%] | <b>Pb</b><br>[%] | <b>Cr</b><br>[%] | <b>Fe</b><br>[%] | <b>Ca</b><br>[%] | <b>Cl</b><br>[%] | <b>SO<sub>4</sub></b><br>[%] | <b>H<sub>2</sub>O</b><br>[%] |
|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>Cu-Schlamm</b>   | 5-10             | 1-5              | 1-5              | 0-1              | 0-2              | 5-15             | 2-10             | 0-3              | 0-20                         | 50-70                        |
| <b>Ni-Schlamm</b>   | 0-2              | 10-15            | 1                | 0-1              | 0-2              | 0-5              | 0-5              | 0-3              | 0-5                          | 50-70                        |
| <b>Mischschlamm</b> | 0-2              | 0-2              | 2-3              | 0-1              | 0-2              | 5-15             | 5-15             | 0-3              | 5-20                         | 50-70                        |

Sowohl Composite-Verpackungen als auch verbrauchte Beizsäuren werden durch kleine und mittlere Entsorgungsunternehmen gesammelt. An diesem Schnittpunkt ergibt sich die Möglichkeit, diese zwei Abfallströme kombiniert zu verwerten. D. h. aus einem Abfallstrom (Composite-Verpackungen) werden mit Hilfe eines zweiten Abfallstromes (Altbeizsäuren) in einem spontan ablaufenden elektrochemischen Prozess Wertstoffe (Aluminiumhydroxid und Kupfer) zurückgewonnen. Die heute in Deutschland etablierten Recyclingwege stellen entweder eine kombinierte stofflich/ energetische Verwertung in der Zementherstellung oder die energetische Verwertung in einer finnischen Pyrolyseanlage dar.

Lediglich die Nutzung des PE-Anteils als Sekundärbrennstoff ermöglicht sowohl in der Zementindustrie als auch in der Pyrolyse eine wirtschaftliche Verwertung. Dagegen ist eine Trennung dieser beiden Fraktionen dann sinnvoller, wenn die Aluminiumfraktion einer werkstofflichen Verwertung oder einer anderen Nutzung, wie z. B. als Reduktionsmittel zur Gewinnung von höherwertigen Metallen zugeführt werden kann.

Aus ökologischen Gründen erscheint die Kopplung zweier an sich getrennt behandelter Reststoffströme aus verschiedenen Branchen hier besonders interessant, da

- zwei Verwertungsaufgaben simultan gelöst werden,
- nur eine Verwertungsanlage benötigt wird,
- aus beiden Stoffströmen Wertstoffe in direkt verwendbarer Form zurückgewonnen werden und
- eine nahezu vollständige Kreislaufschließung von zwei Kreisläufen bewirkt wird.

Die ökonomische Seite kann durch eine einfache Bilanzierung beleuchtet werden:

Kupfer wird zurzeit mit ca. 8 200 bis 8 400 US\$/t gehandelt [Quelle: London Metal Exchange; 23.07.2008].

Zurzeit liegt der Marktpreis für PE Gewerbemischfolie zwischen 180 und 220 Euro/t [Quelle: EUWID Re Nr. 27 v. 01.07.2008], wobei dieser Preis abhängig von der PE-Qualität großen Schwankungen unterliegt. Neuware wurde im Vergleichsmonat mit einem Preis vom 1 320 bis 1 360 Euro/t gehandelt.

## 4 Stand der Wissenschaft und Technik

### 4.1 Zerkleinerungstechnik

Ziel des AiF-Projekts ist die Entwicklung eines Verwertungsverfahrens zur gemeinsamen Behandlung von Altbeizsäuren und Composite-Verpackungen zur Gewinnung von Wertstoffen. Für dieses nasschemische Behandlungsverfahren müssen die Composite-Verpackungen zunächst entsprechend aufbereitet werden. Wie bereits im Zwischenbericht für den Zeitraum 01.07.2006 bis 31.12.2006 dargelegt wurde, wurden für die weiteren Versuche statt der Composite-Verpackungen Rejectmaterialien (Bild 2) aus der Papierindustrie verwendet. Hier werden bereits in einem großtechnischen und dem Stand der Technik entsprechenden Prozess die Papierfasern von den Composite-Verpackungen getrennt. In einem Pulper werden die vorzerkleinerten Composite-Verpackungen mit Wasser und ohne den Einsatz weiterer Hilfsmittel gerührt. Durch die Wassereinwirkung quellen die Zellfasern auf und lösen sich unterstützt durch die Strömungsverhältnisse des Pulpers von der PE-Schicht ab. Der entstandene Faserbrei wird abgepumpt und in der Papierproduktion weiterverarbeitet. Das Rejectmaterial stellt die überwiegend papierfaserfreien Rückstände der Composite-Verpackungen dar. Bisher werden die Rejecte entweder als Ersatzbrennstoffe in der Zementindustrie eingesetzt oder in Müllverbrennungsanlagen entsorgt.

Für die Untersuchungen wurde den Projektpartnern Rejectmaterial der Papierfabrik Niederauer Mühle GmbH (Mitglied des PBA) zur Verfügung gestellt.

**Bild 2:**  
Rejectmaterial aus der  
Papierfabrik Niederauer  
Mühle GmbH



Zur Zerkleinerung von Materialien stehen grundsätzlich die Beanspruchungsarten Scheren, Schneiden, Reißen, Schlag, Druck und Prall zur Verfügung.

In Tabelle 4-1 ist eine Übersicht über verschiedene Zerkleinerungsaggregate mit Daten zu Materialeigenschaften und Beispielen für verwendete Güter aufgeführt.

**Tabelle 4-1:** Zerkleinerungstechniken

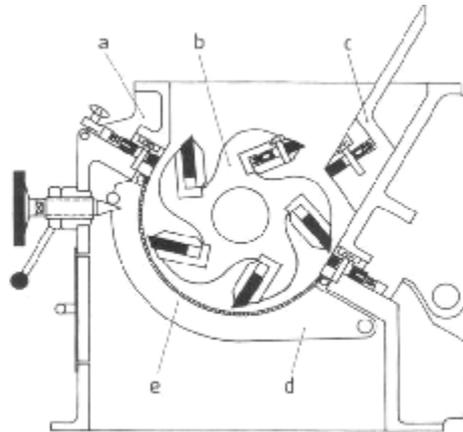
| Aggregat                        | Beanspruchungsart          | Geeignete Materialeigenschaften                             | Ungeeignete Materialeigenschaften | Beispiele für Aufgabegüter                                 |
|---------------------------------|----------------------------|---|-----------------------------------|--|
| <b>Prallbrecher</b>             | Prall, Schlag, Druck       | weich bis mittelhart, abrasiv, spröde                       | sehr hart, plastisch, feucht      | Kalkstein, Gips, Kohle, Mergel, Basalt, Granit             |
| <b>Hammerbrecher</b>            | Schlag, Prall              | weich bis mittelhart, wenig schleißend, zäh, spröde, feucht | stark schleißend, verklebend      | Kreide, Gips, Salz, Schiefer, Ton, versprödetes Material   |
| <b>Shredder</b>                 | Schlag                     | zähelastisch, weich, duktil, hart                           | sehr hart                         | Kraftwagen, Haushaltsmaschinen                             |
| <b>Rotorschere, Rotorreißer</b> | Schneiden, Scheren, Reißen | elastisch, plastisch, weich, zähelastisch                   | hart, spröde, schleißend          | Holz, Teppiche, Reifen, Kunststoffe, Sperr- u. Gewerbemüll |
| <b>Schraubmühle</b>             | Schneiden, Bersen, Mahlen  | elastisch, plastisch, weich, zähelastisch                   | hart, spröde, schleißend          | Holz, Papier, Kunststoffe, Grünabfälle, Sperrmüll          |
| <b>Wellenzerkleinerer</b>       | Schneiden, Scheren         | elastisch, plastisch, weich, zähelastisch                   | hart, spröde, schleißend          | Gummi, Reifen, Kunststoffe, Holz, PPK                      |
| <b>Schneidmühle</b>             | Schneiden                  | weich, elastisch  | hart, spröde, schleißend          | Kunststoffe  |

Die Rejectmaterialien bestehen überwiegend aus Kunststoff (Polyethylen) mit einer dünnen Aluminiumschicht und haben somit weiche und elastische Materialeigenschaften. Für diese Anwendungen haben sich in der Praxis Ein- oder Mehrwellenzerkleinerer sowie Schneidmühlen durchgesetzt. Diese Maschinen bieten durch den Einsatz von Siebkörben die Möglichkeit gezielt eine Maximal Korngröße des Zerkleinerungsgutes einzustellen.

### Schneidmühle

Schneidmühlen (siehe Bild 3) bestehen aus einem Gehäuse, in dem sich der Rotor befindet. Der Rotor ist mit Schneidkanten (Messern) bestückt, welche bei Verschleiß ausgetauscht werden können. Am Gehäuse sind die Gegenmesser angebracht. Die Befüllung der Schneidmühle erfolgt von oben und das Material wird durch die Scherwirkung zwischen Rotor- und Statormesser zerschnitten. Das so zerkleinerte Material wird über einen Siebkorb ausgetragen. Schneidmühlen werden mit Arbeitsbreiten von 400 bis 800 mm bei Durchmessern zwischen 300 bis 500 mm hergestellt. In Abhängigkeit ihrer Anwendung variiert die Messerzahl zwischen 3 und 5 Messern. Die Umfangsgeschwindigkeit des Rotors ist abhängig von den eingegebenen Materialien und liegt üblicherweise zwischen 25 und 30 m/s und bei Elastomeren zwischen 12 und 15 m/s [6]. Das Einsatzgebiet der Schneidmühlen ist hauptsächlich das Zerkleinern von Kunststoffen und ähnlichen Materialien.

**Bild 3:**  
Schneidmühle [7]



- a aufklappbares Oberteil
- b Rotor
- c abnehmbarer Ableitkeil mit Statormesser
- d Siebstützkorb
- e Lochblecheinlage

## Wellenzerkleinerer

Wellenzerkleinerer werden mit ein, zwei, drei oder vier Wellen hergestellt. Auf den Wellen sind Schneidwerkzeuge (Messer) aufgebracht, die bei Verschleiß entweder mehrfach gedreht oder ausgetauscht werden können. Die Wellen rotieren gegenläufig zueinander, beim Einwellenzerkleinerer dreht die Welle gegen eine Schneidleiste. Zum Teil werden die Wellenzerkleinerer mit Siebkörben ausgestattet, wodurch die Zerkleinerung auf eine Maximalkorngröße möglich ist. Es gibt eine große Bandbreite an unterschiedlichen Wellenzerkleinerern, die die große Bandbreite unterschiedlicher Materialeigenschaften von Zerkleinerungsgütern abdecken. Die Wellen unterscheiden sich durch die Zahl, die Anordnung und die Form der Messer.

Für die Konfektionierung der Rejectmaterialien für die nachfolgenden nass-chemischen Aufbereitungsprozesse ist sowohl die Schneidmühle als auch der Einwellenzerkleinerer geeignet. Diese werden nach Vorversuchen in Laborschneidmühlen in großtechnischen Aggregaten näher auf ihr Zerkleinerungsverhalten untersucht (siehe Kapitel 5.1).

### 4.1.1 Wirtschaftlichkeit von Zerkleinerungsprozessen

Die Zerkleinerung ist einer der kostenintensiveren mechanischen Aufbereitungsprozesse. Die hohen Antriebsleistungen der Maschinen bewirken einen hohen Stromverbrauch. Neben dem Energieaufwand setzen sich die Zerkleinerungskosten aus folgenden Faktoren zusammen:

- Kapitalkosten
- Lohnkosten
- Verschleiß- und Instandhaltungskosten

In der Literatur [8] werden u. a. folgende Möglichkeiten zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit bei Zerkleinerungsprozessen vorgeschlagen:

- Erhöhung des Massendurchsatzes
- Energiesparende Zerkleinerungssysteme
- Verbesserung der innerbetrieblichen Logistik.

Der Massendurchsatz der Zerkleinerungseinheit ist abhängig von der Kapazität der nachgeschalteten Prozesse. Wie die Massenbilanz des Gesamtprozesses zeigt, ist der Durchsatz der Zerkleinerung nicht der durchsatzbestimmende Schritt des Gesamtprozesses (Menge Einsatzmaterial / Volumen Beizsäure). Hier ist während der Auslegung des Gesamtprozesses bei der Realisierung des Verfahrens zu prüfen, ob die Größe des Zerkleinerungsaggregats passend für den Durchsatz der Folgeprozesse oder größer gewählt wird. Bei einer größeren Auslegung würden Lagerbestände aufgebaut werden, so dass für den Folgeprozess eine kontinuierliche Materialzuführung gewährleistet ist. Darüber hinaus wären ausreichende Wartungs- und Instandhaltungsintervalle gewährleistet. Nachteilig bei einer größeren Maschinenauslegung sind die Investitions- und Betriebskosten (hier insbesondere der höhere Stromverbrauch).

Die Maschinenverfügbarkeit wird durch den Aggregatehersteller angegeben und abhängig vom Zerkleinerungsgut garantiert. Bei der Auswahl des Aggregats sollten folgende Punkte beachtet werden:

- Antrieb:  
Ein Riemenantrieb kann bei den Punkten Verfügbarkeit und Wartungsintensität vorteilhaft gegenüber Getriebe und Hydraulikantrieb sein. Des Weiteren sollte ein Frequenzumformer verwendet werden (Sanftanlauf, Drehzahlregulierung)
- Störstoffschutz, Störstoffempfindlichkeit und Störstoffentfernung
- Siebwechseinrichtung: Verwendung eines Schnellwechselsystems
- Zerkleinerungswerkzeuge: Standzeit, Instandsetzungsintervalle, Stillstandzeiten  
Von einigen Lieferanten werden bereits Schnellwechselsysteme für die Messer angeboten. Hierdurch verringert sich die Wartungszeit beim Messerwechsel. Darüber hinaus beeinflussen die Werkstoffe und die Geometrie die Standzeit der Zerkleinerungswerkzeuge.

Eine deutliche Verringerung der Messerstandzeit aufgrund der Materialeigenschaften des Zerkleinerungsgutes ist aufgrund der Versuchsergebnisse bei Schneidmühlen und Einwellenzerkleinerern nicht zu erwarten. Das Material ist überwiegend störstofffrei und weist keine schleißenden Eigenschaften auf. Während der Versuche konnten keine negativen Auswirkungen auf die Zerkleinerungswerkzeuge oder das Siebsystem beobachtet werden.

## 4.2 Patentsituation und Literaturrecherche

Die Verwertung der Abfallströme Composite-Verpackung und Altbeizsäuren erfolgt getrennt voneinander. Die Nutzung eines elektrochemischen Prozesses unter Verwendung von Altbeizsäuren zur Aufarbeitung von PE/Al Verbundmaterialien ist bisher nicht bekannt.

Die stoffliche Verwertung von Aluminium aus dem Verbundmaterial ist bekannt. Die PE-Fraktion wird jedoch in den meisten bekannten Verfahren einer energetischen Verwertung zu geführt.

Eine Literatur- und Patentrecherchen zu einem kombinierten Verfahren zur Composite-Trennung mit Altbeizsäuren haben keine konkreten Ergebnisse, die einer Patentbeantragung entgegenstehen würden, geliefert.

Nachfolgend werden einige Patente und Literaturstellen kurz vorgestellt, die wichtige Ansätze für die Entwicklung eines kombinierten Verfahrens liefern. In Tabelle 4-2 sind die Rechercheergebnisse in einer Übersicht zusammengefasst.

Plasma Recycling für aseptische Verbundverpackungen, Brasilien  
»Process and apparatus for use in recycling composite materials«  
[US 2007/0113705 A1, 24.05.2007], [9]

Am Standort Piracicaba, Brasilien, betreibt die Firma Alcoa eine mit Plasma Technologie arbeitende Recyclinganlage zur Trennung der Fraktionen von aseptischen Verbundverpackungen. Dabei wird zunächst die Papierfraktion nass vom Verbund Kunststoff-Aluminium getrennt und der direkten Verwertung in der benachbarten Papierrecyclinganlage zugeführt. Mittels Plasma Technologie wird anschließend bei Temperaturen von über 15 000 °C Kunststoff und Aluminium unter Sauerstoffabschluss separiert. Unter den vorliegenden Prozessbedingungen wird einerseits aus dem Kunststoffanteil Paraffin (Bild 4) gewonnen, welches die petrochemische Industrie Brasiliens weiter verwendet. Andererseits wird Aluminium zurück gewonnen und in Blöcke gegossen. Aus dem zurück gewonnenen hochwertigen Aluminium kann erneut Folienmaterial für aseptische Verbundverpackungen hergestellt werden [10].

**Bild 4:**  
Aus plasmarecyclerten  
Getränkekartons ge-  
wonnenes Paraffin [11]



Mit der Plasma Recycling Anlage (Bild 5) werden jährlich 8 000 t Kunststoff und Aluminium behandelt, wobei eine vollkommene Trennung der Fraktionen Kunststoff und Aluminium erreicht wird. Über Exportbestrebungen für eine derartige Anlage nach Spanien, Belgien und China wird in [12] berichtet.

**Bild 5:**  
Plasma Recycling Anlage Piracicaba [11]



Der Wertstoffstrom Altbeizsäure findet in der Plasma Recycling Anlage keine Anwendung.

»Process and apparatus for the recovery of Aluminium and energy from used Aluminium-Plastic Packages« [US 6,193,780 B1, 27.02.2001], [13]

Bei dem hier beschriebenen Verfahren erfolgt eine rein energetische Verwertung von Composite-Verpackungen. Erkenntnisse aus praktischen Anwendungen hierzu liegen nicht vor.

Der Wertstoffstrom Altbeizsäure findet hier keine Anwendung.

»Verfahren zur Rückgewinnung von Metall, Kunststoff usw. aus Schichtpackstoffabfällen« [DE 42 17 840 A1, 29.05.1992], [14]

Das Verfahren zur Rückgewinnung einzelner Materialbestandteile aus Schichtpackstoffen beruht auf einer Behandlung mit einer organischen Säure oder einem Gemisch organischer Säuren. Vorgesehen ist eine Zerkleinerungsstufe zur Vorbehandlung der Packstoffe. Die anschließende Säurebehandlung wird unter Rühren und bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Erkenntnisse aus praktischen Anwendungen hierzu liegen nicht vor.

Der Wertstoffstrom Altbeizsäure findet hier keine Anwendung.

»Verfahren zur Wiederaufbereitung von thermoplastischen Verpackungsmaterialien sowie Thermoplastmaterial für weitere Verarbeitung«  
[DE 40 42 222 A1, 29.12.1990], [15]

Schwerpunkt dieses Verfahrens ist die Rückgewinnung des Papier-/ Faseranteils aus Getränkekartons und das Trennen der Thermoplastanteile. Ziel ist das Herstellen eines Thermoplast-Regenerats durch mehrstufiges Zerkleinern und wiederholte Spülvorgänge. Erkenntnisse aus praktischen Anwendungen hierzu liegen nicht vor.

Der Wertstoffstrom Altbeizsäure findet hier keine Anwendung.

»Verwertungsmethode für Tetrapaks« [DE 195 03 694 A1, 04.02.1995], [16]

Verfahren zur Verwertung von Verbundverpackungen mit einer gärenden Substanz, wie Klärschlamm. Zur Behandlung wurde eine Biogasanlage genannt. Nach dem Gärprozess sollte Polyethylen aufschwimmen und die metallhaltigen Fraktionen sollten sinken. Weitere Details zum Verfahren sind nicht genannt. Erkenntnisse aus praktischen Anwendungen hierzu liegen nicht vor.

Der Wertstoffstrom Altbeizsäure findet hier keine Anwendung.

»Recovery of Copper by cementation« [US 3,930,847, 06.01.1976], [17]

Ein Gemisch aus Kupfer- und Eisenschrott wird zur Zementation und Rückgewinnung von Kupfer eingesetzt. Insbesondere Minenabwässer wurden mit Zementationsverfahren über viele Jahre erfolgreich aufbereitet, bis zur Einführung von hydrometallurgischen Verfahren.

Weder der Wertstoffstrom Altbeizsäure noch Composite-Verpackungen findet hier Anwendung.

»Regeneration of cupric etchants and recovery of copper sulfate«  
[US 7,175,819 B2], [18]

Verbrauchte Beizsäuren werden bei diesem Verfahren mit einem Zementationsprozess unter Zugabe von Salzsäure wiederaufgearbeitet.

Der Wertstoffstrom Composite-Verpackungen findet hier keine Anwendung.

»Process for the recovery of metals and coating materials from composite materials« [US 5,232,489, 03.08.1993], [19]

Mit spezifischen Lösungsmitteln sollen Metalle und andere Verbundmaterialien voneinander getrennt werden. Nach abschließender Trennung sollen die Stoffe in Reinform vorliegen. Der Schwerpunkt dieses Verfahrens liegt auf der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels und nach Bedarf erhöhten Temperaturen für die Behandlung. Erkenntnisse aus praktischen Anwendungen hierzu liegen nicht vor.

Der Wertstoffstrom Altbeizsäure findet hier keine Anwendung.

»Apparatus for precipitating metal from a solution«  
[US 3,554,516, 12.01.1971] [20]

Das Patent beschreibt ein Anlagenteil für Zementationsprozesse (Zementationsbirne) mit dem über lange Jahre erfolgreich Minenabwässer der nordamerikanischen Kupfergewinnung behandelt wurden. Schwerpunkt liegt hier auf der praktischen Ausgestaltung des Zementationsbehälters. Bezug genommen wird auch auf optimale Verfahrensbedingungen wie Verweilzeit und weitere Einsatzstoffe (Metallschrotte).

»Use of shredded Automobile scrap for copper cementation«  
[Report of investigations 8198, 1976] [21]

Verwendung von zerkleinertem eisenhaltigen Autoschrott zur Kupferzementation. Optimale Verfahrensbedingungen wurden erarbeitet (pH-Wert 2 mit 90%iger Kupferrückgewinnung, bei einem Eisenverbrauch von 1,67 lb/lb Cu). Erkenntnisse aus Großversuchen liegen vor. Aus den praktischen Anwendungen sind keine Erkenntnisse bekannt.

»Copper cementation onto beverage can Aluminium alloys« [22]

Die Kinetik der Kupferzementation mit zerkleinerten aluminiumhaltigen Getränkedosen wurde in Laborversuchen untersucht. Weitere Angaben bez. Zementation sind im Kapitel 4.5 enthalten. Die Ergebnisse der Studie [22], zeigen, dass die Zementation von reinem Aluminium und von aluminiumhaltigen Getränkedosen sehr ähnlich abläuft. Weiterhin wurde festgestellt, dass die chemische Entfernung der Oxidschicht für reines Aluminium deutlich mehr Bedeutung hat, als für Legierungen in aluminiumhaltigen Getränkedosen. Das gebildete Kupferzementat wurde elektronenmikroskopisch untersucht und es zeigten sich Abhängigkeiten zwischen der Reaktionskinetik und der Struktur und Morphologie der Ablagerungen. Maximale Zementationsraten wurden erreicht, wenn sich nadelförmige Ablagerungen bildeten.

Erkenntnisse aus praktischen Anwendungen hierzu liegen nicht vor.

»Copper cementation on Aluminium canning sheet« [23]

Die Geschwindigkeit der Kupfer (II) Zementation mit chemisch vorbehandelten Spänen aus aluminiumhaltigen Bierdosen und ungereinigten Aluminiumspänen in sauren Kupfersulfatlösungen wurden verglichen. Bei Anwesenheit von Chloridionen war rascher Reaktionsfortschritt der Kupferzementation bei den Dosenblechen zu registrieren. Chloridionen halfen ferner, das zementierte Kupfer vom Blech zu lösen. Bei allen Versuchen ließ sich im Zementat nur hochreines metallisches Kupfer und keine anderen Substanzen bestimmen. Aluminium erweist sich als deutlich effizienter zur Kupferzementation als Eisen.

»The Detoxification of Pot Ale and Other Copper-rich Effluents by Cementation of Copper on Aluminium-Metal« [24]

In der Studie wird ein Verfahren zur Entfernung von Kupfer aus kupferreichen Abwässern der Whisky-Herstellung beschrieben. Hierbei fällt der Reststoff Pot Ale bei der Destillation in Kupferkesseln an. Für den Zementationsprozess wurde Aluminium aus Getränkedosen (Bier) eingesetzt. Im Rahmen der Versuche wurden bei einem pH-Wert von 2 mehr als 70 % des im Rohwasser enthaltenen Kupfers entfernt.

Erkenntnisse aus praktischen Anwendungen zum beschriebenen Verfahren liegen nicht vor.

»Recovery of metals using Aluminium displacement« [25]

Die Entfernung von typischen Metallen (Cu, Pb, Sn, Ni) aus Wertstoffströmen der Leiterplattenfertigung und Metallendbearbeitung (Ätzbäder bzw. -lösungen) durch Zementation mit Aluminium wurde in der Studie untersucht. Als geeignet erwies sich eine Aluminiumfolie, die als Schutzfolie für Bohrungen bei der Leiterplattenfertigung eingesetzt wird, um ein Aufreißen der Oberfläche zu verhindern. Diese Schutzfolie stellt ebenfalls einen Wertstoffstrom in der Leiterplattenfertigung dar. Eine Vorzerkleinerung der Schutzfolie brachte keine großen Vorteile, da es zu Zusammenbackungen kam, welche ungünstig für den nachgeschalteten Zementationsprozess waren. Typische Zusammensetzung der untersuchten Ätzlösungen: Kupfer 3 – 12 oz/gal (22,5 – 89,9 g/l), Schwefelsäure 10 – 15 Vol-% und Chloride 50 – 100 mg/l.

Im Rahmen der Studie wurden ferner die Beschaffenheit des Aluminiums, die Zusammensetzung der Ätzlösungen, Strömungsverhältnisse und Kontaktzeiten betrachtet. Kupfer, Blei und Zinn wurden zu 85 % aus den Ätzlösungen entfernt. Es wurden auch EDTA-haltige (Ethylendiamintetraessigsäure) Ätzlösungen aufbereitet, bei denen bei einfachem Durchlauf durch den Reaktor etwa 50% abgebaut wurden. Ein pH-Bereich zwischen 2 und 3,5 wurde als optimal zur Kupferrückgewinnung bei minimalem Aluminiumverbrauch ermittelt. Oberhalb eines pH-Werts von 3,5 wurden die Metalle im Reaktor unlöslich und fielen als Metallhydroxide aus.

Dahin gegen konnten nitrathaltige Wertstoffströme nicht erfolgreich behandelt werden. Bei nickelhaltigen Ätzlösungen wurde kein Zementationsprozess mit Aluminium beobachtet, was auf die Nähe in der elektrochemischen Spannungsreihe zwischen Aluminium und Nickel zurückgeführt wurde.

Auf Basis der Versuchsergebnisse der Studie wurde ein Scale-Up für eine großtechnische Anlage entworfen. Erkenntnisse aus praktischen Anwendungen hierzu liegen nicht vor.

»Kupferrückgewinnung aus Industrieabwasser«, [26]

Bei dem ohne Chemikalienzugabe ablaufenden Verfahren wird Kupfer in verwertbarer Form aus dem Abwasser der Leiterplattenherstellung zurück gewonnen. Basis ist ein Zementationsprozess mit Eisenschrott. Eine biochemische Optimierung des Prozesses wird durch einen Biofilm des Bakteriums *Thiobacillus ferrooxidans* maßgebend gesteuert. Bei den durchgeführten Versuchen mit Modellabwasser aus der Leiterplattenindustrie wurde ein Reinheitsgrad des Kupfers von mehr als 99 % erreicht. Nach Laborversuchen und einer Techni-

kumsanlage wurde eine mobile Anlage entwickelt. Erkenntnisse aus praktischen Anwendungen hierzu liegen nicht vor.

Der Wertstoffstrom Composite-Verpackungen findet hier keine Anwendung.

»Copper cementation kinetics and reactor design«, [27]

Modellentwicklung zur Reaktorauslegung für einen Kupfer-Zementationsprozess und Bestimmung verfahrenstechnischer Parameter.

Der Wertstoffstrom Composite-Verpackungen findet hier keine Anwendung.

»A Hydro-Saline (Chloride-Ion) cycle Copper-bearing waste leaching«, [28]

Die Rückgewinnung von Kupfer aus niedrig-konzentrierten Kupfer-Wertstoffströmen (Cu 0,36%) mit chloridhaltigen Lösungen und Zementation mit Aluminium wurde betrachtet. Insbesondere der Einsatz von Aluminium-Schrott unterschiedlicher Legierungen und auch von aluminiumhaltigen Getränkedosen ist untersucht worden. Anlagensysteme und Betriebsdaten einiger US-amerikanischer Kupfer-Präzipitations-Anlagen werden aufgeführt. Bei den genannten großtechnischen Anlagen liegt die Kupfer-Rückgewinnung zwischen 90 - 100%. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde festgestellt, dass ein Chloridgehalt von 75 ppm Cl<sup>-</sup> (ca. 10<sup>-3</sup> M Cl<sup>-</sup>) in der Lösung erforderlich ist, um die vorhandene Aluminium-Oxidschicht zu depassivieren.

Ein theoretischer Al-Verbrauch von etwa 0,28 kg je kg präzipitierten Kupfers wurde ermittelt. Laborversuche unter Zugabe von Meerwasser zur Chloridzudosierung verliefen positiv. Der Wirkungsgrad der Kupfer-Rückgewinnung ließ sich bei leicht erhöhten Temperaturen zwischen 30 und 40 °C verdoppeln. In einem kleinmaßstäblichen Versuch wurden aluminiumhaltige Getränkedosen gemischt mit Eisenschrott in einem Zementationsreaktor eingesetzt. Trotz der in den aluminiumhaltigen Getränkedosen vorhandenen Schutzfolien aus Kunststoff, die zuvor nicht entfernt wurden, wurden auch in diesem Versuch sehr gute Umsätze des Aluminiums erzielt.

»Recycling Aluminium foil from post-consumer beverage cartons«, [29], [30]

Ziel der Studie war es, die Machbarkeit zu prüfen, inwieweit Aluminium aus aseptischen Getränkekartons als Rohstoff für den erneuten hochwertigen Einsatz als Folienmaterial gewonnen werden kann. Die Rückstände aus dem Pulper-Prozess der Papierindustrie wurden zunächst einer Wirbelstrom-Separationsstufe zugeführt, um die Aluminiumfraktion anzureichern und Störstoffe auszusondern. In der nächsten Behandlungsstufe folgte eine thermische Trennung der Materialsichten (Drehrohrofen bzw. Wirbelschicht-Pyrolyseofen). Anschließend wurden Schmelzversuche mit der delaminierten Aluminiumfraktion durchgeführt. Analysen bezüglich der Reinheit ergaben, dass das wieder gewonnene Aluminium zur Folienherstellung geeignet ist.

Auf Basis der Versuchsergebnisse der Studie wurde ein Scale-Up für eine großtechnische Anlage entworfen. Erkenntnisse aus praktischen Anwendungen hierzu liegen nicht vor.

Der Wertstoffstrom Altbeizsäure findet hier keine Anwendung.

»Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern durch eine Kombination von Zementation, Elektrolyse und Flotation«, [31]

Entwickelt wurde ein Verfahren, mit dem Schwermetalle aus den Prozessabwässern einer Kupferhütte entfernt werden können. Die neutralisierten und filtrierten Wässer werden einer Elektrolysezelle zugeführt, in der relativ unedles Elektrodenmaterial, in diesem Fall Aluminium und Aluminiumlegierungen in Form von Festbettelektroden, verwendet werden. Dadurch kommt es in der Zelle zu einer Kombinationsreaktion von Zementation aller elektrochemisch edleren Metalle, von elektrolytischer Abscheidung und Adsorption an dem elektrochemisch gebildeten Flockungsmittel. In den durchgeführten Versuchen mit der Pilotanlage wurde festgestellt, dass die Zementation des edleren Kupfers wesentlich besser erfolgt, als die von Nickel. Entwicklung einer Pilotanlage für die Montanwerke Brixlegg GmbH, Österreich.

Der Wertstoffstrom Composite-Verpackungen findet hier keine Anwendung.

»Easy as Al get-out – Aluminium scraps clean water, concentrate copper«, [32]

Entwicklung einer Pilotanlage zur Aufbereitung von Abwasser aus der Leiterplattenfertigung. Für die Zementationsreaktion wurden Aluminiumspäne zunächst mit Waschmitteln von anhaftenden Ölresten gereinigt. In den praktischen Versuchen zeigte sich ein pH-Wert von 2 als Optimum. Eine Wasserstoffentwicklung war während der Versuche nur in geringem Umfang zu beobachten. Das anfallende Zementat enthielt ca. 60 % reines Kupfer. Das Verfahren wurde in den späten 1980er Jahren in mehreren Firmen der Leiterplattenindustrie erfolgreich eingesetzt und weiterentwickelt. Neuere Erkenntnisse inwieweit das Verfahren immer noch eingesetzt wird u. ä. waren nicht zu recherchieren.

Der Wertstoffstrom Composite-Verpackungen findet hier keine Anwendung.

»Cementation-induced recovery of self-assembled ultrafine copper powders from spent etching solutions of printed circuit boards«, [33]

Ultrafeines Kupferpulver konnte aus Ätzlösungen der Leiterplattenindustrie durch Zementation auf spiralförmigen Eisenspänen zurück gewonnen werden. In der Studie wurde der Einfluss der Kontaktzeit, Temperatur, pH-Wert, Ausgangskonzentration an Kupfer etc. ebenso untersucht, wie die Reinheit und Form des präzipitierten Kupferpulvers. Es wurde eine Reinheit von >99% im Zementat erreicht. Die spiralförmigen Eisenspäne erwiesen sich als erfolgreiches Einsatzmaterial für die Zementationsreaktion in verbrauchten Ätzlösungen der Leiterplattenindustrie, um ultrafeines Kupferpulver zu erhalten. Erkenntnisse aus großtechnischen Anwendungen liegen nicht vor.

Der Wertstoffstrom Composite-Verpackungen findet hier keine Anwendung.

»Differential precipitation of copper and nickel from acidic polymetallic aqueous solutions«, [34] und »Copper and nickel recovery from acidic polymetallic aqueous solutions«, [35]

Untersucht wurde die Rückgewinnung von Kupfer und Nickel aus sauren polymetallicen Lösungen, die in einer Kupfer-Schmelze bei Bor, Serbien, anfallen. Als einfache und kostengünstige Alternative wurde die Differential-Präzipitation der Metalle mit Natriumhydroxid gewählt. Theoretische Analysen und experimentelle Ergebnisse erbrachten den Nachweis, dass Kupfer und Nickel sich se-

parat (pH-Werte 7 bzw. pH-Wert 10) aus sauren polymetallischen Lösungen entfernen lassen. Beide Metalle wurden als Hydroxide ausgefällt, wobei geringe Mengen des Kupfers auch als Kupfersulfatsalze entfernt wurden. Das anfallende Präzipitat ist sehr reich an Kupfer und Nickel und eignet sich für Kupfer- bzw. Nickel-Schmelzen.

Bei den Versuchen wurden synthetische saure polymetallische Lösungen eingesetzt, die stets einheitliche Konzentrationen aufwiesen.

In einem weiteren Versuch wurde zunächst Kupfer auf galvanischem Wege mit anschließender Nickel Präzipitation zurück gewonnen. Kupfer konnte gefolgt von Bismuth, Arsen und Antimon galvanisch zurück gewonnen werden. Die anderen Metalle, wie Ni, Pb, Zn, Fe verblieben erwartungsgemäß in der Lösung, aus der nur Nickel durch Neutralisation, verunreinigt mit Cu, Fe, Zn und Spuren von Bi, As und Sb, gefällt wurde.

Das geschilderte Verfahren wird als innovativ bezeichnet; bisher gibt es keine Erkenntnisse aus großtechnischen Anwendungen.

Der Wertstoffstrom Composite-Verpackungen findet hier keine Anwendung.

**Tabelle 4-2:** Übersicht der Rechercheergebnisse bez. Patenten und Literaturstellen

| <b>Patent bzw. Literaturstelle</b>  | <b>Wertstoff-Strom Alt-beizsäure berücksichtigt</b> | <b>Wertstoff-Strom Composite-Verpackungen berücksichtigt</b> | <b>Anmerkungen</b>   |
|---|---|--|--|
| Plasma Recycling für aseptische Verbundverpackungen, Brasilien »Process and apparatus for use in recycling composite materials« [US 2007/0113705 A1, 24.05.2007], [2] | Nein  | Ja   | In Praxis erprobt  |
| »Process and apparatus for the recovery of Aluminium and energy from used Aluminium-Plastic Packages« [US 6,193,780 B1, 27.02.2001], [6]                              | Nein  | Ja   | Erkenntnisse aus Praxis liegen nicht vor                             |
| »Verfahren zur Rückgewinnung von Metall, Kunststoff usw. aus Schichtpackstoffabfällen«; [DE 42 17 840 A1, 29.05.1992], [7]  | Nein  | Ja   | Erkenntnisse aus Praxis liegen nicht vor                             |
| »Verfahren zur Wiederaufbereitung von thermoplastischen Verpackungsmaterialien sowie Thermoplastmaterial für weitere Verarbeitung« [DE 40 42 222 A1, 29.12.1990], [8] | Nein  | Ja   | Erkenntnisse aus Praxis liegen nicht vor                             |
| »Verwertungsmethode für Tetrapaks« [DE 195 03 694 A1, 04.02.1995], [9]  | Nein  | Ja   | Erkenntnisse aus Praxis liegen nicht vor                             |
| »Recovery of Copper by cementation« [US 3,930,847, 06.01.1976], [10]  | Nein  | Nein   | Langjährig in der Praxis erprobt                                     |
| »Regeneration of cupric etchants and recovery of copper sulfate« [US 7,175,819 B2], [11]  | Ja  | Nein   | Keine weiteren Angaben vorhanden                                     |
| »Process for the recovery of metals and coating materials from composite materials« [US 5,232,489, 03.08.1993], [12]  | Nein  | Ja   | Erkenntnisse aus Praxis liegen nicht vor                             |
| »Apparatus for precipitating metal from a solution« [US 3,554,516, 12.01.1971], [13]  | Nein  | Nein   | Langjährig in der Praxis erprobt                                     |
| »Use of shredded Automobile scrap for copper cementation« [Report of investigations 8198, 1976], [14]   | Nein  | Nein   | Erkenntnisse liegen nur aus Großversuchen vor, nicht aus der Praxis. |
| »Copper cementation onto beverage can Aluminium alloys«, [15]   | Nein  | Ja, Getränkedosen  | Erkenntnisse aus Praxis liegen nicht vor                             |
| »Copper cementation on Aluminium canning sheet«, [16]   | Nein  | Ja, Getränkedosen  | Erkenntnisse aus Praxis liegen nicht vor                             |

**Fortsetzung Tabelle 4-2:** Übersicht der Rechercheergebnisse bez. Patenten und Literaturstellen

| <b>Patent bzw. Literaturstelle</b>   | <b>Wertstoff-Strom Altbeizsäure berücksichtigt</b> | <b>Wertstoff-Strom Composite-Verpackungen berücksichtigt</b> | <b>Anmerkungen</b>                       |
|--|--|--|--|
| »The Detoxification of Pot Ale and Other Copper-rich Effluents by Cementation of Copper on Aluminium-Metal«, [17]  | Nein   | Ja, Getränkedosen  | Erkenntnisse aus Praxis liegen nicht vor |
| »Recovery of metals using Aluminium displacement«, [18]  | Ja   | Nein   | Erkenntnisse aus Praxis liegen nicht vor |
| »Kupferrückgewinnung aus Industrieabwasser«, [19]  | Ja   | Nein   | Erkenntnisse aus Praxis liegen nicht vor |
| »Copper cementation kinetics and reactor design«, [20]   | Ja   | Nein   | Erkenntnisse aus Praxis liegen nicht vor |
| »A Hydro-Saline (Chloride-Ion) cycle Copper-bearing waste leaching«, [21]  | Ja   | Ja, Getränkedosen  | Erkenntnisse aus Praxis liegen nicht vor |
| »Recycling Aluminium foil from post-consumer beverage cartons«, [22], [23]   | Nein   | Ja   | Erkenntnisse aus Praxis liegen nicht vor |
| »Entfernung von Schwermetallen aus Abwässern durch eine Kombination von Zementation, Elektrolyse und Flotation«, [24]  | Ja   | Nein   | Pilotanlage ist in Betrieb               |
| »Easy as Al get-out – Aluminium scraps clean water, concentrate copper«, [25]  | Ja   | Nein   | Pilotanlage ist in Betrieb               |
| »Cementation-induced recovery of self-assembled ultrafine copper powders from spent etching solutions of printed circuit boards«, [26]   | Ja   | Nein   | Erkenntnisse aus Praxis liegen nicht vor |
| »Differential precipitation of copper and nickel from acidic polymetallic aqueous solutions«, [34] und »Copper and nickel recovery from acidic polymetallic aqueous solutions«, [35] | Ja   | Nein   | Erkenntnisse aus Praxis liegen nicht vor |

### 4.3 Einsatz von Beizsäuren

Das Beizen von Metallen stellt ein Oberflächenbehandlungsverfahren dar, das als Vorbehandlungsschritt für weitere Produktionsschritte wie Galvanisieren, Feuerverzinken, Emaillieren und Lackieren eingesetzt wird. Bei dem Beizvorgang werden auf der Oberfläche des jeweiligen Werkstücks gebildete Schichten, wie z. B. Oxide, abgetragen. Hierbei gehen auch Bestandteile des Werkstücks in Lösung. Durch das Beizen entsteht letztlich eine reine, reaktive Oberfläche des Metalls, wie sie für die weitere Bearbeitung notwendig ist.

Es wird zwischen elektrolytischem und chemischem Beizen unterschieden. Beim Vorgang des chemischen Beizens erfolgt der Abtrag von störendem Oberflächenmaterial durch Behandlung mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Flußsäure, Phosphorsäure und Chromsäure sowie deren Gemische. Zum Beizen von Aluminium wird Natronlauge verwendet. Mengenmäßig relevant eingesetzte Beizsäuren sind in Abhängigkeit vom Werkstoff und dessen abzutragende Oberflächenverunreinigung hauptsächlich Salz- und Schwefelsäure. Das verwendete Beizmittel wird anwendungsspezifisch im Streich-, Tauch- oder Spritzverfahren eingesetzt. Für große Serien und die kontinuierliche Prozessführung eignen sich ausschließlich die beiden letztgenannten Verfahren.

Neben dem hauptsächlichen Anwendungsgebiet des Beizens von unlegierten und legierten Stählen werden auch andere Gebrauchsmetalle wie z. B. Kupfer nebst Legierungen und Aluminium vor weiteren Bearbeitungsschritten gebeizt, um eine metallisch reine, aktive Oberfläche zu erhalten.

Beiz- bzw. Oberflächenbehandlungsvorgänge spielen auch bei der Herstellung von Leiterplatten eine große Rolle. Die Leiterplatten (gedruckte Schaltungen) bestehen aus einem nicht elektrisch leitenden Basismaterial (Phenolharz – Hartpapier, Epoxydharz – Hartpapier- bzw. Hartgewebe, u. a.) auf dem sich die Leiterbahnen befinden. Diese können ein- oder zweiseitig und mit oder ohne Durchkontaktierung aufgebracht sein. Multilayer-Leiterplatten bestehen aus mehreren durch Isolierschichten getrennte Leiterbahnen. Zur Leiterplattenherstellung sind drei Verfahren gebräuchlich:

- Subtraktiv – Verfahren
- Additiv – Verfahren
- Semiadditiv - Verfahren

Am häufigsten wird das Subtraktiv – Verfahren verwandt. Hierbei liegt das Basismaterial kupferkaschiert vor, mittels Siebdruck- oder Fotoverfahren wird das Leiterplattenbild aufgebracht und abschließend die Leiterbahnen durch Ätzung erhalten. Weit verbreitet für letzteren Produktionsschritt ist die Metallresisttechnik. Nach einer galvanischen Verkupferung des Basismaterials erfolgt die Aufbringung eines fotoaktiven Materials (Fotoresist) und dessen Entwicklung, die galvanische Verstärkung der Leiterzüge, eine galvanische Verzinnung (Metallresist) und die Entfernung des Fotoresist mit anschließender selektiver Ätzung.

Den bei Beiz- und Oberflächenbehandlungsverfahren verwendeten Mineralsäuren und –zubereitungen werden aus prozesstechnischen Gründen zum Teil auch Komplexbildner und Beizinhibitoren zugesetzt.

Tabelle 4-3 stellt eine Auswahl der verwendeten Komplexbildner mit Anwendungsgebieten vor.

**Tabelle 4-3:** Spezifische Anwendungsgebiete der Komplexbildner in der Oberflächenbehandlung

| Komplexbildner                         | Anwendungsgebiet   |
|--|--|
| Ammoniak                               | Elektrolyte, die Zink oder Zink – Nickel enthalten<br>Alkalische Ätzbäder (Leiterplattenherstellung)<br>Chemisch – reduktive Nickelbäder |
| Polyphosphate                          | Bäder aus der Heißentfettung<br>Elektrolytische Entfettungsbäder<br>Kupferelektrolyte  |
| Triethanolamin                         | Chemische Entmineralisierungsbäder<br>Alkalische Zinkelektrolyte   |
| Nitriloessigsäure                      | Entfettungsbäder   |
| Ethylendiamintetraessigsäure           | Chemisch – Kupferbäder (Leiterplattenherstellung)<br>Entfettungsbäder<br>Entmineralisierungsbäder<br>Nickelbäder                         |
| Tetra-cis-2-Hydroxypropylethylendiamin | Chemisch – Kupferbäder (Leiterplattenherstellung)  |
| Zitronensäure                          | Chemisch – Nickelbäder<br>Dekapierbäder  |
| Weinsäure                              | Chemisch – Kupferbäder (Leiterplattenherstellung)<br>Dekapierbäder<br>Chemisch – Polierbäder<br>Spezialelektrolyte                       |
| Gluconsäure                            | Heißentfettungsbäder<br>Alkalische Aluminiumbeizen   |

Für Kapitel 4.3 herangezogene Literatur: [36] und [37].

#### 4.4 Verwertung von Beizsäuren

Der Ausnutzung einer Beizlösung sind Grenzen gesetzt, wenn die Säurekonzentration zu niedrig ist, der Gehalt an gelösten Metallen das Löslichkeitsgleichgewicht erreicht oder die Beize zu stark verunreinigt ist.

Verbrauchte Beizsäuren gelten als besonders überwachungsbedürftige Stoffe und sind der AAV – Schlüsselnummer 110 105 (Saure Beizlösungen) zuzuordnen. Unter dieser Schlüsselnummer wurden im Jahr 2003 in Deutschland 167 300 t deklariert. Hiervon entfielen 83 500 t auf die betriebliche Abfallentsorgung, der Rest von 83 800 t wurde über Begleitscheinverfahren erfasst.

Letztgenannte Zahlen sind einziger Anhaltspunkt zur Quantifizierung hergestellter bzw. eingesetzter Beizsäuremengen. Aus der Literatur oder von Fachverbänden sind keine diesbezüglichen Informationen erhältlich. Dies dürfte darin begründet sein, dass eine starke Diversivität der ca. 3 000 in Deutschland betriebenen Oberflächenbehandlungsanlagen hinsichtlich

- der unterschiedlichsten Werkstoffmaterialien,
- der Werkstoffformen,
- der Reinigungstechnik (wässrig, alkalisch, sauer, elektrolytisch),
- der Beiztechnik (Salzsäure, Schwefelsäure, Mischbeizen, Tauch-, Sprühverfahren),
- der anschließenden Beschichtung unterschiedlichster Art sowie
- der Spültechnik

besteht.

Entsprechend dieser Histologie weisen verbrauchte Beiz- bzw. Oberflächenbehandlungslösungen die unterschiedlichsten Zusammensetzungen auf. In den verbrauchten Lösungen finden sich neben den gebildeten Metallkationen auch Oxide, Hydroxide des Grundwerkstoffs, Verunreinigungen sowie sämtliche Begleit- und Legierungselemente, teilweise treten diese Bestandteile auch ungelöst, kolloid oder komplexiert auf. Große Schwankungsbreiten treten auch im spezifischen Verbrauch des Beizmittels bezogen auf die behandelte Oberfläche auf, sie differiert in einem Bereich von 2 – 101 t Beizmittel / 100 000 m<sup>2</sup> Oberfläche.

Aufbereitungs- und Verwertungsmöglichkeiten verbrauchter Oberflächenbehandlungslösungen haben die Regenerierung der Beizen und/oder die Rückgewinnung von Metallen zum Ziel.

Die Regeneration von sauren Beizen ist in der Stahlverarbeitung nur bei Schwefelsäurebeizen üblich, aufgrund der Kostenersparnis zur Schwefelsäuregestehung sowie den Kosten für eine Reinigung sulfatbelasteter Abwässer. Wegen niedrigerer Anschaffungskosten werden Salzsäurebeizen der Stahlwerke in der Regel nicht regeneriert.

In galvanischen Betrieben werden saure Beizen aus wirtschaftlichen Gründen kaum regeneriert, da die Investivkosten wegen geringer Beizsäuremengen und unterschiedlicher Inhaltsstoffe kaum zu amortisieren sind, insbesondere wenn mehrere Metalle in der Lösung vorliegen.

Zur Rückgewinnung von Nichteisen(NE-)metallen aus sauren Lösungen der Oberflächenbehandlung sind prinzipiell drei grundlegende Verfahrensweisen möglich:

- Mechanisch,
- Pyrometallurgisch,
- Nasschemisch.

Allerdings spielt die NE-Metallrückgewinnung mit Ausnahme von Zink kaum eine Rolle, da häufig Mischbeizen mit relativ geringen Gehalten der einzelnen Metalle vorliegen, so dass die Rentabilität des Verwertungsprozesses negativ beeinflusst wird.

Als beste verfügbare Technik zur Schwermetallentfernung aus verbrauchten, wässrig-sauren Prozesslösungen gilt die Neutralisationsfällung. Bei dieser Behandlung scheiden sich schwerlösliche Hydroxide, Oxidhydrate und basische Salze der Schwermetalle als Niederschlag ab. Als Fällungs- und Neutralisationsmittel werden Natronlauge, Kalkmilch und Soda verwendet. Durch die Anwendung von Natronlauge erhöht sich die Verwertbarkeit der Schlämme im Vergleich zur Fällung mit Calciumhydroxidlösung, die Kosten sind allerdings deutlich erhöht.

In chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen werden Altsäuren in der Weise verwendet, dass sie als Spaltmittel für ölhaltige Emulsionen genutzt werden können. Die Altsäuren und ihre sonstigen Inhaltsstoffe gehen aus diesem Einsatz teilweise neutralisiert hervor und werden gemeinsam mit der Gesamtschlammmenge als Sonderabfall entsorgt.

In Deutschland wurde 2003 die Hälfte der verbrauchten Beizsäuren betriebsintern verwertet, ca. 40 % gelangten zu chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen, die restlichen 10 % wurden sonstigen Verwertungs- oder Behandlungsverfahren zugeführt (Tabelle 4-4).

**Tabelle 4-4:** Verbleib saurer Beizlösungen in Deutschland für das Jahr 2003

| <b>Verbleib</b>                   | <b>Menge [t]</b> | <b>Anteil [%]</b> |
|-----------------------------------|------------------|-------------------|
| Betriebsinterne Verwertung        | ca. 83 400       | 50                |
| Verbrennung                       | 300              | 0,2               |
| Chemisch-physikalische Behandlung | ca. 66 100       | 40                |
| Deponie                           | 700              | 0,4               |
| Behandlungsverfahren              | 6 100            | 4,0               |
| Verwertung                        | 10 600           | 6,0               |
| Verbleib nicht bekannt            | 100              | 0,1               |

Vogt et al. [36] setzen bei der Stoffstromanalyse von Oberflächenbehandlungslösungen einen prozentualen Anteil von 90 % für eisenhaltige Beizsäuren aus der Verwendung in Stahlwerken an. Für zink- und kupferhaltige verbrauchte saure Beizen wurden je 5 % angesetzt. Als mittlere Konzentrationen sind 200 g Zink/l und 55 g Kupfer/l zugrunde gelegt worden. Demzufolge ergibt sich für jede der beiden wertmetallhaltigen Altbeizen ein Mengenanfall von ca. 8 500 t.

Obwohl in der Stoffstromanalyse eine ca. 56 %ige Verwertung und Rückgewinnung von Metallen und Metallsalzen angenommen wurde, halten es die Verfasser für fraglich, in welchem Maße dies tatsächlich durchgeführt worden ist.

Bezüglich Altbeizsäuren geht aus dem »Entsorgungsbericht für Nordrhein-Westfalen 2004 – Sonderabfälle und industrielle und gewerbliche Abfälle« des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen und des Landesumweltamts NRW vom November 2006 [1], hervor, dass bei den sauren Beizlösungen (AAV-Nr.: 110105) im Jahr 2004 ein Anstieg im Vergleich zu den Vorjahren zu verzeichnen ist: Für das Jahr 2002 wird eine Menge von 50 920 t/a, für 2003 von 49 095 t/a und für 2004 eine Menge von 53 503 t/a angegeben. Beim Sonderabfall der Gruppe »Säuren, Laugen und Konzentrate« haben die sauren Beizlösungen im Jahr 2004 mit 25,4 % den größten Anteil.

In einer Präsentation zur Studie »Abfallvermeidung und –verwertung bei Anlagen zur Behandlung metallischer Oberflächen«, [38], wurde veröffentlicht, dass laut Abfallbilanzen 2002 bei Feuerverzinkereien mengenmäßig die meisten sauren Beizlösungen (AAV-Nr.: 110105) für das Kriterium »Altbeizen nach Branchen« anfallen. Recherchen beim Institut für Feuerverzinken GmbH, Düsseldorf, ergaben, dass in Feuerverzinkereien »ausschließlich verdünnte Salzsäuren im Bereich von 16 bis ca. 5 %« eingesetzt werden. »Flusssäure kommt nicht (nicht mehr) zum Einsatz« [39].

Weitere für Kapitel 4.4 herangezogene Literatur: [36] und [37].

## 4.5 Chemie der Zementation durch Aluminium

Die grundlegende chemische Umsetzung besteht in einer Reaktion des auf dem Verbundmaterial vorhandenen metallischen Aluminiums (Al) mit Metallkationen ( $\text{Me}^{n+}$ ) aus den Flüssigkeiten aus Oberflächenbehandlungsprozessen. Bei dieser Redoxreaktion wird das Aluminium in wasserlösliche Ionen ( $\text{Al}^{3+}$ ) überführt, die Kationen der Flüssigphase werden zum gediegenen Metall (Me) umgesetzt, das hierbei als Festkörper anfällt. Gleichung (1) gibt die Stöchiometrie der Bruttoreaktion für die Umsetzung mit Kupfer(II)-Ionen wieder:



Bei dieser Redoxreaktion findet mit Reduktion des Metallkations eine Oxidation des Aluminiums statt. Für den Ablauf spielt die Art des Metalls mit seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe sowie dem relativen elektrochemischen Potenzial, eine entscheidende Rolle. Aus den thermodynamischen Gegebenheiten lassen sich über die freie Standardreaktionsenthalpie Aussagen über die Freiwilligkeit des Reaktionsablaufes in Abgrenzung zu anderen denkbaren Umsetzungen gewinnen sowie deren Vollständigkeit durch Anwendung der Nernst-Gleichung quantifizieren. Von großer Wichtigkeit ist ferner die Bildung von Oberflächenpassivierungsschichten auf dem Reduktionsmittel Aluminium, die einer spontanen Reaktion der Edukte entgegenstehen.

### 4.5.1 Redoxpotenzial und Spannungsreihe der Metalle

Eine quantitative Festlegung der Fähigkeit eines Atoms, Ions oder Moleküls zur Elektronenaufnahme oder –abgabe geschieht durch das Redoxpotenzial. Die Festlegung dieser Normalpotenziale erfolgt unter den Standardbedingungen 25 °C, 1 013 mbar und 1-molarer, wässriger Lösungen der betreffenden Sorte

Metallionen. Zur Ermittlung wird das Potenzial einer elektrochemischen Halbzelle, bestehend aus einer Elektrode des zu bestimmenden Metalls, die in 1-molarer wässriger Lösung eines seiner Salze taucht, gegenüber einer Standard-Wasserstoffelektrode (Platinblech, das in einer Säure mit dem pH-Wert von null taucht und mit Wasserstoff eines Druckes von 1 013 mbar umspült wird) gemessen. Das Potenzial  $E^0$  dieser Wasserstoffelektrode wird definitionsgemäß zu 0 Volt angenommen, die Messung erfolgt ohne Stromfluss zwischen beiden Halbzellen. Tabelle 4-5 gibt die Normalpotenziale verschiedener Metall-Metallion-Paare gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode an.

**Tabelle 4-5:** Normalpotenziale [40]

| Metall               | Metallion            | Normalpotenzial $E_0 / V$ |
|----------------------|----------------------|---------------------------|
| K                    | $K^+$                | -2,9                      |
| Ca                   | $Ca^{2+}$            | -2,8                      |
| Al                   | $Al^{3+}$            | -1,69                     |
| Mn                   | $Mn^{2+}$            | -1,1                      |
| Zn                   | $Zn^{2+}$            | -0,76                     |
| Fe                   | $Fe^{2+}$            | -0,51                     |
| Cd                   | $Cd^{2+}$            | -0,4                      |
| Co                   | $Co^{2+}$            | -0,29                     |
| Ni                   | $Ni^{2+}$            | -0,25                     |
| Sn                   | $Sn^{2+}$            | -0,16                     |
| Pb                   | $Pb^{2+}$            | -0,13                     |
| <b>H<sub>2</sub></b> | <b>H<sup>+</sup></b> | <b>0,00</b>               |
| Cu                   | $Cu^{2+}$            | +0,35                     |
| Hg                   | $Hg_2^{2+}$          | +0,793                    |
| Ag                   | $Ag^+$               | +0,808                    |
| Au                   | $Au^{3+}$            | +1,38                     |

Mit sinkendem Normalpotenzial nimmt die Bereitschaft des Metalls zur Elektronenabgabe zu, umgekehrt steigt die Bereitschaft von Metallkationen zur Aufnahme von Elektronen bei Metall-Metallion-Paaren mit steigendem Potenzial.

Das Potenzial einer elektrochemischen Halbzelle ist durch die Nernst-Gleichung beschreibbar, wobei hier auch die Konzentration der Metallkationen im Elektrolyten sowie die Temperatur eingehen.

Für ein Redoxgleichgewicht der Form:



lautet die Nernst-Gleichung dieses Vorganges:

$$E = E^0 + (R * T / (n * F)) * \ln (a_{\text{Ox}} / a_{\text{Red}}) \quad (3)$$

mit:

E: Elektrodenpotenzial [V]

E<sup>0</sup>: Standardpotenzial der Reaktion [V]

R: Allgemeine Gaskonstante = 8,314 J/(mol K)

T: Temperatur [K]

n: Anzahl ausgetauschter Elektronen [-]

F: Faraday-Konstante = 96 484,56 C/mol

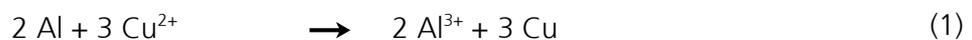
a<sub>Ox</sub>, a<sub>Red</sub>: Aktivitäten der oxidierten und reduzierten Spezies; näherungsweise die Konzentrationen c in mol/l, dividiert durch die Standardkonzentration 1 mol/l.

Bei einer Temperatur von 25°C und unter Umwandlung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus ergibt sich:

$$E = E^0 + (0,059/n) * \lg (a_{\text{Ox}} / a_{\text{Red}}) \quad (4)$$

Werden zwei elektrochemische Halbzellen miteinander verbunden, stellt sich zwischen beiden eine Spannung  $\Delta E$  ein, die auch als Elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet wird. Die EMK ergibt sich als Differenz der beiden Halbzellenpotenziale.

Für die Umsetzung von metallischem Aluminium mit Kupfer(II)-Ionen lässt sich die EMK folgendermaßen definieren:



$$\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} \quad (5)$$

$$= E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} + (0,059/6 \lg (c_{\text{Cu}^{2+}})^3) - (0,059/6 \lg (c_{\text{Al}^{3+}})^2) \quad (6)$$

$$= 2,04 \text{ V} + (0,059/6) \text{ V} * \lg ((c_{\text{Cu}^{2+}})^3 - (c_{\text{Al}^{3+}})^2) \quad (7)$$

Die Richtung des Reaktionsverlaufs folgt der in Gleichung (1) angegebenen Richtung, wenn  $\Delta E > 0$  Volt.

## 4.5.2 Thermodynamische Aspekte der Umsetzung

### 4.5.2.1 Gleichgewichtslage der elektrochemischen Umsetzung

Die Lage des thermodynamischen Gleichgewichtszustands eines Redoxsystems lässt sich mit Hilfe der Nernst-Gleichung abschätzen.

Edukt- und Produktseite einer zu betrachtenden Redoxreaktion  
 $\text{Red (1) + Ox (2)} \leftrightarrow \text{Ox (1) + Red (2)}$  stehen miteinander im Gleichgewicht, wenn beide Halbzellenpotenziale gleich sind:

$$E^0_1 + (R * T/n * F) * \ln (c_{\text{Ox1}}/c_{\text{Red1}}) = E^0_2 + (R * T/n * F) * \ln (c_{\text{Ox2}}/c_{\text{Red2}}) \quad (8)$$

Für das System Al/Cu<sup>2+</sup> erhält man durch Umformen und Einsetzen der Zahlenwerte:

$$\begin{aligned} \lg ((c_{\text{Al}^{3+}})^2/(c_{\text{Cu}^{2+}})^3) &= (E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^0_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}) * (n/0,059 \text{ V}) & (9) \\ &= (0,35 \text{ V} - - 1,69 \text{ V}) * (6/0,059 \text{ V}) \\ &= 208,0 \\ (c_{\text{Al}^{3+}})^2/(c_{\text{Cu}^{2+}})^3 &= 10^{208} \end{aligned}$$

Diese Abschätzung ergibt, dass im Gleichgewichtszustand eine praktisch vollständige Abreaktion des metallischen Aluminiums zugunsten der Bildung von Aluminiumkationen erfolgt.

### 4.5.2.2 Spontaneität der Umsetzung

Inwieweit eine chemische Gleichgewichtsreaktion freiwillig in eine bestimmte Richtung abläuft oder ob dafür die Zufuhr von Energie notwendig ist, ergibt sich aus der Betrachtung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$ . Diese hängt von den thermodynamischen Zustandsgrößen der Enthalpie  $\Delta H$  und der Entropie  $\Delta S$  ab. Der Zusammenhang ist durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung gegeben:

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad (10)$$

Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck kann eine chemische Reaktion nur dann freiwillig ablaufen, wenn die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  negative Werte annimmt. Zu deren Berechnung werden aus den Standardbildungsenthalpien und -entropien unter Beachtung der Reaktionsstöchiometrie zunächst Reaktionsenthalpie und -entropie ermittelt, aus denen dann gemäß Gleichung (9)  $\Delta G$  in Abhängigkeit von der Temperatur erhalten wird. Bei der betrachteten Umsetzung zwischen Aluminium und Kupfer(II)-Ionen ergeben sich gemäß der Reaktionsstöchiometrie nach Gleichung (1)



für die Reaktionsenthalpie  $- 12,6 * 10^5 \text{ J/mol}$ , für die Reaktionsentropie  $-304,4 \text{ J/(mol K)}$ . Unter den Bedingungen einer Temperatur von 25°C liegt der Wert der Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  bei  $- 1.165 \text{ kJ/mol}$ ; die Umsetzung nach Gleichung (1) sollte demzufolge freiwillig und in der angegebenen Richtung verlaufen.

Die Anwendung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (10) erlaubt gleichzeitig eine Einschätzung über den möglichen Umfang der Wasserstoffentwicklung (Gleichung (11)) aus Aluminium und Wasserstoffprotonen als Konkurrenzreaktion zu Gl. (1).



Eine Berechnung von  $\Delta G$  nach gleichem Verfahren wie für Gleichung (10) führte zu einem Wert von  $-490 \text{ kJ/mol}$  ( $T=25^\circ\text{C}$ ), so dass aus thermodynamischer Sicht die Zementationsreaktion deutlich bevorzugt gegenüber der Wasserstoffentwicklung abläuft.

#### 4.5.3 Passivität und Depassivierung von Aluminium

Die ausgedehnte Verwendung von Aluminium als einem der wichtigsten Gebrauchsmetalle liegt neben seinem geringen spezifischen Gewicht insbesondere in der außerordentlichen chemischen Beständigkeit begründet. Diese erklärt sich durch das Vorhandensein einer die Metalloberfläche vor Korrosion schützenden dünnen Schicht aus Aluminiumoxid von etwa  $10^{-5} \text{ mm}$ . Der äußerst dünne, aber kompakte Schutzfilm begründet das inerte Verhalten des Aluminiums gegenüber Wasser, obwohl das Standardpotenzial  $\text{Al}/\text{Al}^{3+}$  einen Wert von  $-1,69 \text{ V}$  aufweist und somit zu Wasserstoffentwicklung unter Oxidation des Aluminiums führen müsste.

Ein Abbau der natürlichen Oxidschicht des Aluminiums ist durch Chloride gemäß Gleichung (12) möglich:



Entscheidend für diese Depassivierung der Aluminiumoberfläche ist die Bildung des stabilen wasserlöslichen Neutralkomplexes  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ .

Bei fortschreitender Depassivierung unter Freilegung der metallischen Oberfläche erfolgt die Herauslösung von Metallatomen unter Bildung des wasserlöslichen Tetraaluminatanions  $\text{AlCl}_4^-$ :



Die Korrosion des Aluminiums beschleunigt sich stark, wenn auf der Metalloberfläche Reduktionsprozesse ablaufen können, in denen die aus Umsetzung nach Gleichung (13) entstehenden Elektronen abreagieren. Dies ist bei Anwesenheit von Kupfer(II)-Ionen der Fall, deren Zementation einen Reduktionsprozess darstellt. Die Gesamtreaktion gibt Gleichung (14) wieder:



Unter diesen Umständen können auf den Bereichen abgeschiedenen Kupfers auch Wassermoleküle zu Wasserstoff reduziert werden.

Die beschriebene Depassivierung des Aluminiums infolge Lochfraßkorrosion durch Chloride kann allerdings auch durch andere Ionen beeinflusst werden. Insbesondere die Anwesenheit von Nitrationen bewirkt infolge Adsorption an der Oberfläche eine Inhibierung von Lochbildung und –wachstum. Im Gegensatz hierzu führen Sulfationen zu einer Beschleunigung des Lochwachstums, da sie den Elektrolytwiderstand erniedrigen.

Für das Kapitel 4.5 wurde folgende Literatur: [40], [41], [42], [43], [44], [45] herangezogen.

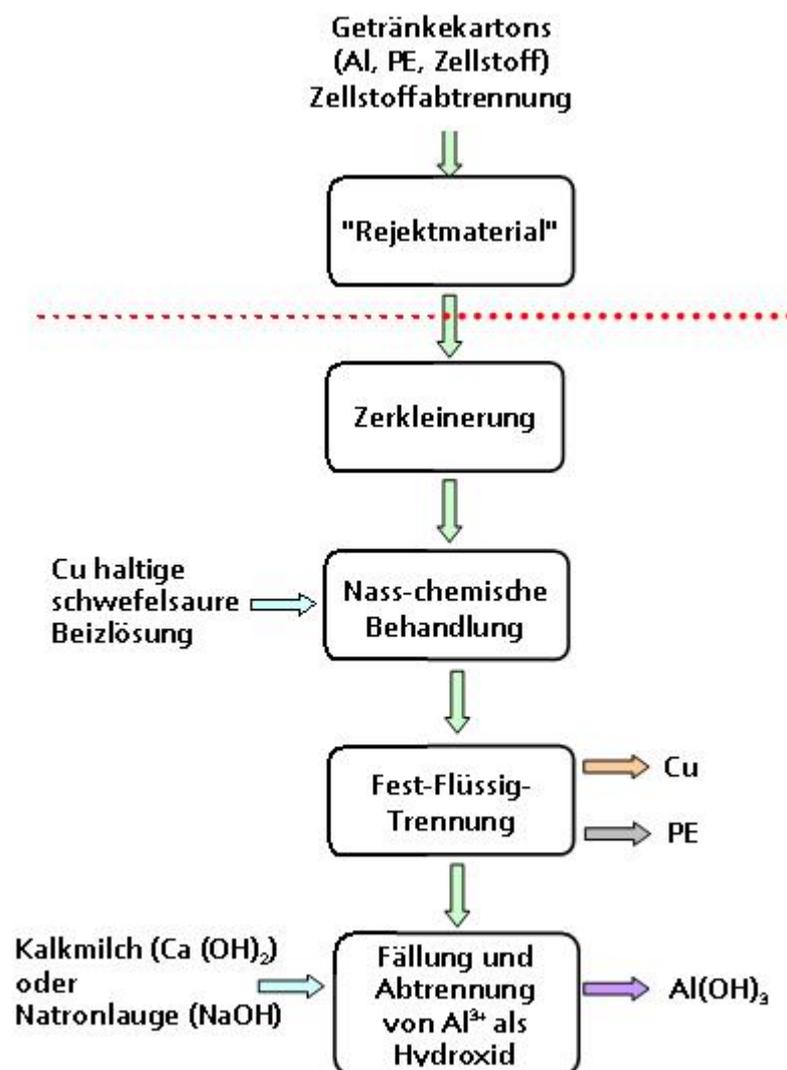
## 5 Versuche und Ergebnisse

Bei den Versuchen wurden Rejectmaterialien aus der Papierfabrik Niederauer Mühle GmbH verwendet.

Als Nachteil erwies sich der geringe Anteil aluminiumhaltiger Getränkekartons im Rejectmaterial (Kapitel 5.2.1). Der größte Teil des Rejectmaterials musste als »durchlaufender Posten« mitbehandelt werden, ohne zum Zementationsprozess beizutragen. Eine vorherige Separationsstufe zur Anreicherung des Aluminiumanteils ist daher zweckmäßig (siehe Kapitel 5.4).

Der Verfahrensablauf mit Einsatz von Rejectmaterial ist im Verfahrensfliessbild dargestellt (Bild 6).

**Bild 6:**  
Verfahrensfliessbild mit  
Änderungen durch  
Einsatz von Rejectmaterial



## 5.1 Zerkleinerung

Mit dem Rejectmaterial und den Composite-Verpackungen wurden unterschiedliche Zerkleinerungsversuche durchgeführt. Zunächst wurden Vorversuche in einer Laborschneidmühle (Retsch SM 2000) und im Anschluss in einer Beistellschneidmühle (GMA) durchgeführt, um das Zerkleinerungsverhalten (u. a. Störstoffempfindlichkeit, Durchsatz) im kleinen Maßstab zu untersuchen. Mit der Retsch SM 2000 wurde das Ausgangsmaterial auf Korngrößen kleiner als 6 mm zerkleinert, während mit der GMA-Mühle Fraktionen kleiner 8 mm und kleiner 10 mm erzeugt wurden. Während dieser Versuche wurden keine Probleme hinsichtlich höheren Verschleißes, Maschinenblockaden oder erhöhtem Reinigungsaufwand festgestellt.

Nach diesen Vorversuchen wurden die weiteren Versuche in Zerkleinerungsaggregaten durchgeführt, die von der Leistung, dem Zerkleinerungsverhalten und den angestrebten Korngrößen industriellen Zerkleinerern entsprechen. Hierdurch wird eine Übertragbarkeit der Ergebnisse (z. B. Durchsatz, Messerbeanspruchung) für ein späteres industrielles Verfahren ermöglicht. Für die nachfolgenden nasschemischen Untersuchungen wurden mehrere Korngrößenfraktionen (< 6 mm, < 8 mm, < 10 mm, < 15 mm, < 20 mm und < 40 mm) bereitgestellt. Die Fraktionen < 20 mm und < 40 mm wurden durch Zerkleinerung in einem Einwellenzerkleinerer (Weima WLK 12) mit den entsprechenden Siebeinsätzen hergestellt. Für die Fraktionen < 6 mm, < 8 mm, < 10 mm und < 15 mm wurde eine schnelllaufende Schneidmühle (Zerma GS 400/600) eingesetzt. Aufgrund des erhöhten Zerkleinerungsaufwands bei den feineren Siebeinsätzen verringert sich bei den Fraktionen < 6 mm und < 8 mm der Durchsatz und erhöht sich der spezifische Energieaufwand. Wie die späteren chemischen Untersuchungen zeigen, sind diese Feinfraktionen für die Durchführung des Verfahrens nicht notwendig. In Bild 7 und in Bild 8 sind die eingesetzten Zerkleinerungsaggregate dargestellt.

**Bild 7:**  
Einwellenzerkleinerer  
(links)

**Bild 8:**  
Schneidmühle (rechts)



Die erzeugten Korngrößenfraktionen des Rejectmaterials zeigen die nachfolgenden Bilder.

**Bild 9:**  
Korngrößenfraktion  
6 mm des Rejectmate-  
rials (links)



**Bild 10:**  
Korngrößenfraktion  
8 mm des Rejectmate-  
rials (rechts)



**Bild 11:**  
Korngrößenfraktion  
10 mm des Rejectmate-  
rials (links)



**Bild 12:**  
Korngrößenfraktion  
15 mm des Rejectmate-  
rials (rechts)



**Bild 13:**  
Korngrößenfraktion  
20 mm des Rejectmate-  
rials (links)



**Bild 14:**  
Korngrößenfraktion  
40 mm des Rejectmate-  
rials (rechts)



In den nachfolgenden chemischen Untersuchungen (siehe Kapitel 5.2) zeigte sich, dass Materialien mit einer maximalen Korngröße zwischen 15 und 20 mm für die chemischen Prozesse am ehesten geeignet sind. Daher wurden weitere Versuche zur gezielten Herstellung dieser Korngrößenfraktionen sowohl mit der Schneidmühle als auch mit dem Einwellenzerkleinerer durchgeführt. Dabei wurde bei den Versuchen »Schneidmühle <10 mm« und »Schneidmühle <15 mm« auch die Drehzahl des Schneidrotors variiert. Bei der weiteren Analyse der Korngrößenfraktionen mit einem digitalen Lichtmikroskop zeigten sich bei der Fraktion < 10 mm keine signifikanten Unterschiede bei der Änderung der Maschinendrehzahl (siehe Bilder 17 und 18). Bei der Fraktion < 15 mm ist eine höhere Rissbildung bei einer höheren Drehzahl in der Aluminiumschicht zu erkennen (siehe Bilder 15 und 16), wodurch für die nachfolgenden nasschemischen Prozesse eine größere reaktive Oberfläche zur Verfügung steht.

**Bild 15:**  
Fraktion < 15 mm mit  
mittlere Drehzahl (links)



**Bild 16:**  
Fraktion < 15 mm mit  
hoher Drehzahl (rechts)



**Bild 17:**  
Fraktion < 10 mm mit  
mittlere Drehzahl (links)



**Bild 18:**  
Fraktion < 10 mm mit  
hoher Drehzahl (rechts)



### Schlussfolgerungen

Für die Zerkleinerung der Rejectmaterialien eignen sich in erster Linie schneidende Zerkleinerungstechniken (siehe Kapitel 4.1). Hierzu wurden nach Vorversuchen in Laborschneidmühlen Zerkleinerungsaggregate im industriellen Maßstab getestet. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf den Zielkorngrößen < 15 mm und < 20 mm. Als Ergebnis zeigt sich, dass für die Zerkleinerung des Materials auf kleiner 15 mm insbesondere Schneidmühle mit veränderbarer Drehzahl und einem Betrieb mit hohen Drehzahlen geeignet sind. Der Einwellenzerkleinerer ist für die Erzeugung einer Fraktion kleiner 20 mm sehr gut geeignet.

## 5.1.1 Gegenüberstellung von Ergebnissen und Zielsetzungen

**Tabelle 5-1:** Gegenüberstellung der Zielvorgaben mit den Ergebnissen

| Ziele  | Ergebnisse  |
|--|---|
| <b><u>Erprobung und Definition von Zerkleinerungstechniken</u></b>   | <b><u>Optimale Konfektionierung für die nachfolgenden Prozessschritte</u></b>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Auswahl geeigneter Zerkleinerungstechnik</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Schneidmühle mit hoher Drehzahl für Fraktionen &lt; 15 mm</li> <li>▪ Einwellenzerkleinerer für Fraktionen &lt; 20 mm</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Optimaler Zerkleinerungsgrad der Fraktion (Ergebnis aus chemischen Untersuchungen)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Fraktion &lt; 20 mm ergab max. Zementatbildung</li> <li>▪ Fraktionen &lt; 10 mm waren nachteilig beim Rührvorgang und führten zur Schaumbildung</li> </ul>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Herabsetzen der oberen Korngröße</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Die obere Korngröße kann zielgerichtet mit den Zerkleinerern eingestellt werden.</li> <li>▪ Es zeigt sich kein überproportionaler Anteil an Über- oder Unterkorn</li> </ul>                                      |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Vergrößerung der spezifischen Oberfläche</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Einsatz von Schneidmühlen mit hoher Drehzahl</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Freilegen von Einzelkomponenten</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Einsatz von Schneidmühlen mit hoher Drehzahl erhöht die Rissbildung</li> <li>▪ Störstoffe (z. B. Kunststoffkappen) werden freigelegt</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Wirtschaftlichkeit des Zerkleinerungsschritts</li> </ul>                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Auswahl einer Maschine mit mehrfach nutzbaren Messern (z. B. Wendemesser)</li> <li>▪ Geringerer Energieaufwand gegenüber anderen Zerkleinerungsgütern (z. B. Hartkunststoffe, Holz) bei Schneidmühlen</li> </ul> |

## 5.2 Zementationsversuche

### 5.2.1 Experimenteller Aufbau und Ablauf

Zunächst wurden Referenzversuche im Becherglas mit Magnetrührstab durchgeführt. Anschließend wurde die Lösung dekantiert, die nicht gelösten Feststoffe mehrfach mit VE-Wasser gespült und abfiltriert. Die Versuchsergebnisse bestätigten den Ablauf des Zementationsprozesses (Bild 24 und Bild 25). Dieser wurde im weiteren Projektablauf hinsichtlich Ausbeute, Dauer, Zusatzstoffe optimiert. Die Passivierungsschicht des Aluminiums muss für den weiteren Reaktionsfortschritt durchdrungen werden. Dies lässt sich bereits durch Zugabe kleiner Mengen von Chlorid-Ionen erreichen.

Zur Verbesserung des Zementationsprozesses (in Kapitel 4.5 beschrieben) ist es besonders günstig, wenn immer wieder neue Angriffsflächen geschaffen werden und keine Anhaftungen am Aluminium als Blockade wirken. In diesem Sinne wurde für die nächsten Versuche ein Sieb-Rühr-Reaktor aus hochlegiertem Stahl (säurebeständig) konstruiert. Der Versuchsaufbau ist Bild 19 zu entnehmen.

**Bild 19:**  
Versuchsaufbau mit  
Sieb-Rühr-Reaktor

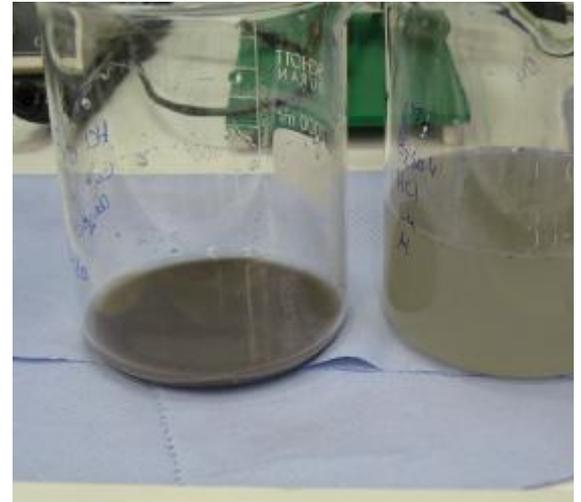


Ähnlich wie das in [46] dargestellte kegelförmige Präzipitationsaggregat, arbeitet auch der hier als Demonstrator konstruierte Sieb-Rühr-Reaktor. Im Inneren des Reaktors läuft einerseits der Zementationsprozess ab und andererseits wird Zementat durch den Siebboden ausgetragen (Bild 20 und Bild 21). Auf diese Weise werden auf dem Aluminium immer wieder frische, mit Keimen zum weiteren Wachstum belegte Flächen geschaffen, die nicht von anhaftendem Zementat blockiert werden.

**Bild 20:**  
Im Bodenbereich des Sieb-Rühr-Reaktors ausgetragenes Zementat (links)



**Bild 21:**  
Zementat und Restlösung nach Dekantieren (rechts)



## 5.2.2 Für die Versuche eingesetzte Materialien

### 5.2.2.1 Rejectmaterial aus Composite-Verpackungen

Von den Fraktionen < 6 mm, < 10 mm, < 15 mm und < 20 mm des Rejectmaterials wurde der jeweilige Aluminium-Gehalt durch Wägung des Glührückstands aus dem Muffelofen (550 °C über 5 Stunden Dauer) bestimmt. Bei den weiteren Versuchsplanungen mit Rejectmaterial wurde ein mittlerer Aluminium-Gehalt von 10 % zu Grunde gelegt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-2 zusammengestellt.

**Tabelle 5-2:** Aluminium-Gehalt [%] in vier verschiedenen Fraktionen des Rejectmaterials

| Fraktion [mm] | Al-Gehalt [%] |
|---------------|---------------|
| < 6           | 9,85          |
| < 10          | 11,07         |
| < 15          | 12,27         |
| < 20          | 9,53          |

### 5.2.2.2 Reinaluminium

Für die Referenzversuche wurden Aluminium-Legierungen der Qualität EN AW 1200 bzw. EN AW 8079 in Stärken von 6 µm bzw. 7 µm verwendet, die qualitativ gleich der in Composite-Verpackungen eingesetzten ist.

Für die Versuche wurde Aluminiumfolie zunächst mehrlagig zerschnitten (Bild 22) und einlagig gestanzt (Kreise Ø 12 mm). Aufgrund des sehr schnell ablaufenden Auflösungsprozesses vom einheitlich geformten Aluminium wurde in den nachfolgenden Versuchen auf eine besondere Formgebung verzichtet. Stattdessen wurde auch für die Aluminiumfolie eine Zerkleinerung in den gleichen Aggregaten, die auch für das Zerkleinern des Rejectmaterials eingesetzt wurden, gewählt.

**Bild 22:**  
Aluminium-Schneidteile  
als Ausgangsmaterial  
(links)



### 5.2.2.3 Getränkedosen aus Composite-Material

Von der Firma Huhtamaki wurde bei einem Messebesuch (Interpack 2008) eine mehrlagige aluminiumhaltige Getränkedose (Bild 23) für Versuche zur Verfügung gestellt. Die Aluminiumschicht ist bei dieser Dose nach Firmenangaben ca. 12  $\mu\text{m}$  stark, d. h. nahezu doppelt so dick wie im herkömmlichen aluminiumhaltigen Getränkekarton.

**Bild 23:**  
Aluminiumhaltige  
Getränkedose  
(Bildeigentum bei  
Huhtamaki)



### 5.2.2.4 Metallisiertes Verpackungsmaterial

Von der Firma Exxon wurde auf der o. g. Messe eine aluminiumhaltige metallisierte Verbundverpackung (Exxon Metallyte 15MM288) mit Barrierefunktion zu Versuchszwecken überreicht. Für die Probenvorbereitung wurde das Material in ca. 5 \* 5 mm<sup>2</sup> große Quadrate geschnitten.

### 5.2.2.5 Verbundverpackung für Kaffee

Im nächsten Versuch (V 74) wurde eine handelsübliche Verbundverpackung für Kaffee eingesetzt, bestehend aus PE-Al-Verbund. Von Vorteil bei diesem Verpackungstyp ist, dass kein Papieranteil vorhanden ist. Die Probenvorbereitung erfolgte durch manuelles Zerschneiden des Materials in ca. 5 \* 5 mm<sup>2</sup> große Quadrate.

### 5.2.3 Versuche

Die relevanten Versuchsparameter und Versuchsergebnisse jeden Versuchs sind im Anhang »Übersicht der durchgeführten Versuche« tabellarisch zusammengestellt.

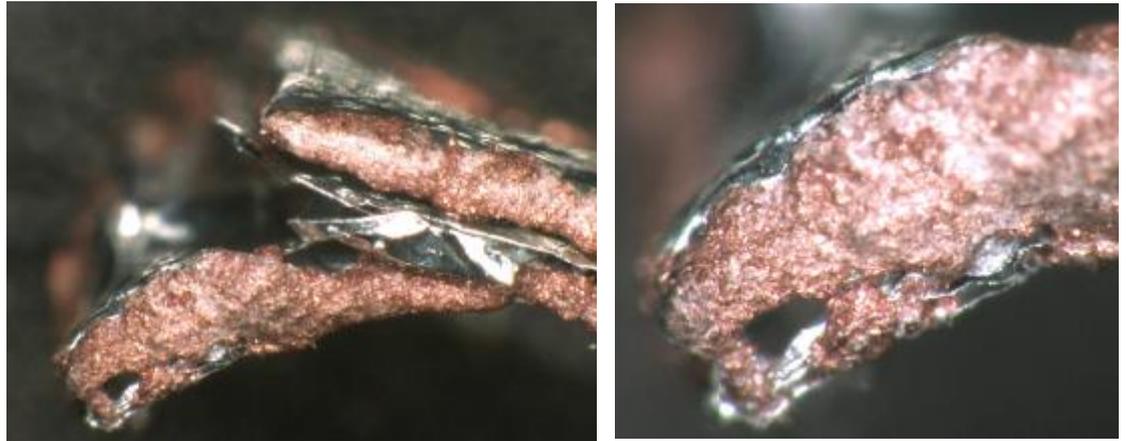
Zur Orientierung wurden Referenzversuche mit Reinaluminium (Schneidteile) in synthetischer Altbeizsäure (Zusammensetzung siehe Tabelle der durchgeführten Versuche im Anhang mit den relevanten Versuchsparametern) durchgeführt.

**Bild 24:**

Aluminium-Schneidteile mit deutlich sichtbaren Kupfer-Anhaftungen; Vergrößerung mit Keyence (links)

**Bild 25:**

Aluminium-Schneidteile mit deutlich sichtbaren Kupfer-Anhaftungen; Vergrößerung mit Keyence (rechts)



Des Weiteren wurde gestanzte Aluminiumfolie in synthetischer Altbeizsäure in einem Becherglas gerührt (Bild 26). Bereits unmittelbar nach Zugabe der Salzsäure war ein rascher Zementationsvorgang zu beobachten. Die gesamte Menge eingesetzten Aluminiums löste sich rasch auf und eine größere Menge Zementat mit deutlichem Kupferanteil wurde gewonnen (Bild 26 und Bild 27). Aufgrund des sehr schnell ablaufenden Auflösungsprozesses vom einheitlich geformten Aluminium wurde in den nachfolgenden Versuchen auf eine besondere Formgebung verzichtet.

**Bild 26:**

Referenzversuche mit Aluminium-Stanzteilen in synthetischer Altbeizsäure (links)

**Bild 27:**

Zementat nach Filtration (rechts)



Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus den Referenzversuchen wurden Versuche mit Rejectmaterial verschiedener Fraktionen in synthetischer Altbeizsäure (unterschiedliche pH-Werte) und Zugabe von Salzsäure (variierende Mengen) begonnen, um Ausbeuten, Qualitäten und Reaktionsverhalten zu untersuchen. In Bild 28 bis Bild 31 ist ein typischer Reaktionsverlauf von Rejectmaterial der Fraktion < 10 mm in synthetischer Altbeizsäure und Zugabe von Salzsäure dargestellt.

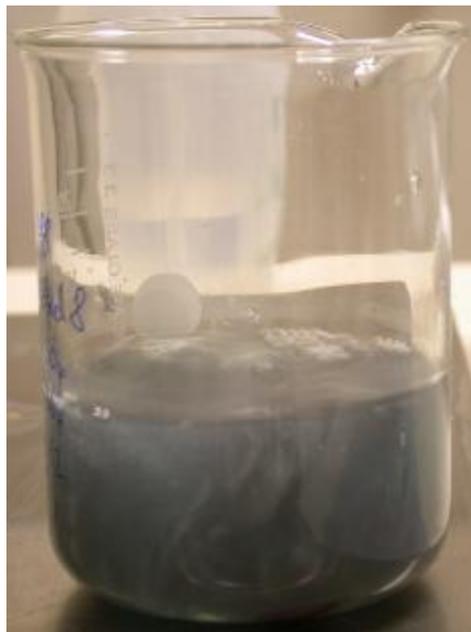
**Bild 28:**  
Zu Versuchsbeginn  
(links)



**Bild 29:**  
1 Minute nach Zugabe  
HCl (rechts)



**Bild 30:**  
5 Minuten nach Zu-  
gabe HCl (links)



**Bild 31:**  
10 Minuten nach  
Zugabe HCl (rechts)



Eine Gegenüberstellung des Probenmaterials vor und nach der Behandlung in synthetischer Altbeizsäure ist den nachfolgenden Bildern zu entnehmen.

**Bild 32:**

Rejectmaterial (0 – 20 mm) vor der Säurebehandlung (links)

**Bild 33:**

Rejectmaterial (0 – 20 mm) nach der Säurebehandlung (rechts)

**Bild 34:**

Rejectmaterial (0 – 20 mm) nach der Behandlung in synthetischer Beizsäure; Vergrößerung mit Keyence (links)

**Bild 35:**

An aufgebrochener PE-Schicht zementiertes Kupfer; Vergrößerung mit Keyence (rechts)



Deutlich sichtbar sind in Bild 33 und Bild 34 die wenigen Aluminiumrestbestandteile und die rot eingefärbten Randbereiche sowie an aufgebrochener PE-Schicht gebildetes Kupfer (Bild 35).

An Eckstücken (Bild 36 und Bild 37) von Composite-Verpackungen, die evtl. an Schweißstellen auftreten, ist der Angriff durch die Altbeizsäure behindert. Dennoch ist die Aluminium-Auflösung auch in diesem Bereich weit vorangeschritten.

**Bild 36:**

Eckstück einer Composite-Verpackung; Vergrößerung mit Keyence (links)

**Bild 37:**

Ausschnittvergrößerung des Eckstücks einer Composite-Verpackung; Vergrößerung mit Keyence (rechts)



**Bild 38:**  
Zementat nach Filtration (links)



**Bild 39:**  
Glührückstand mit Cu-Gehalt von 70 % ; Vergrößerung mit Keyence (rechts)



Das Zementat lässt sich durch Spülen, Sieben und Filtrieren gut von den PE-Resten separieren.

Weitere Versuche mit Rejectmaterial unterschiedlicher Fraktionen wurden in synthetischer Altbeizsäure bei variierenden pH-Werten und verschiedenen Zugabestoffen (Salzsäure, Natriumchlorid) durchgeführt, um den Zementationsvorgang zu untersuchen. In Bild 40 bis Bild 45 wird der Verlauf der Versuche 22 und 23 mit der Verfärbung des Zementats gezeigt. In Tabelle 5-3 sind die relevanten Parameter der Versuche 22 und 23 dargestellt.

**Tabelle 5-3:** Relevante Parameter der Versuche 22 und 23 (200 ml Altbeizsäure)

|                         | Versuch 22 | Versuch 23 |
|-------------------------|------------|------------|
| <b>Einwaage Reject</b>  | 6,436 g    | 6,467 g    |
| <b>c °<sub>Cu</sub></b> | 12,298 g/l | 12,072 g/l |
| <b>pH-Wert</b>          | 2          | 4          |
| <b>HCl-Zugabe</b>       | 2 ml       | 2 ml       |
| <b>Versuchsdauer</b>    | 20 Std.    | 20 Std.    |

**Bild 40:**  
Linkes Becherglas Versuch 22, rechtes Becherglas Versuch 23 (links)



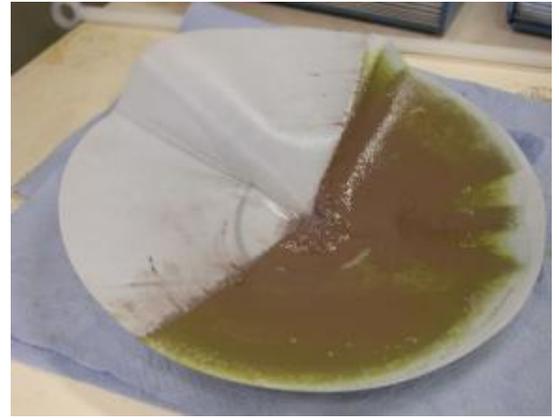
**Bild 41:**  
Filtrate der Versuche 22 und 23 (rechts)



**Bild 42:**  
Zementat aus Versuch  
22 (nach 5 Min.) (links)



**Bild 43:**  
Zementat aus Versuch  
22 (nach 0,5 Std.)  
(rechts)



**Bild 44:**  
Zementat aus Versuch  
22 (nach 1 Std.) (links)



**Bild 45:**  
Zementat aus Versuch  
22 (nach 1,5 Std.)  
(rechts)



Die Analysenergebnisse von Zementat und PE-Siebrückstand (d .h. nach Umsetzung gewaschenes Rejectmaterial) der Versuche 22 und 23 sind in Tabelle 5-4 gegenübergestellt.

**Tabelle 5-4:** Cu-Gehalte Zementat und PE-Siebrückstand

|                   | Zementat<br>[% TS] | PE-Siebrückstand<br>[% TS] |
|-------------------|--------------------|----------------------------|
| <b>Versuch 22</b> | 68,1               | 66,5                       |
| <b>Versuch 23</b> | 69,9               | 70,3                       |

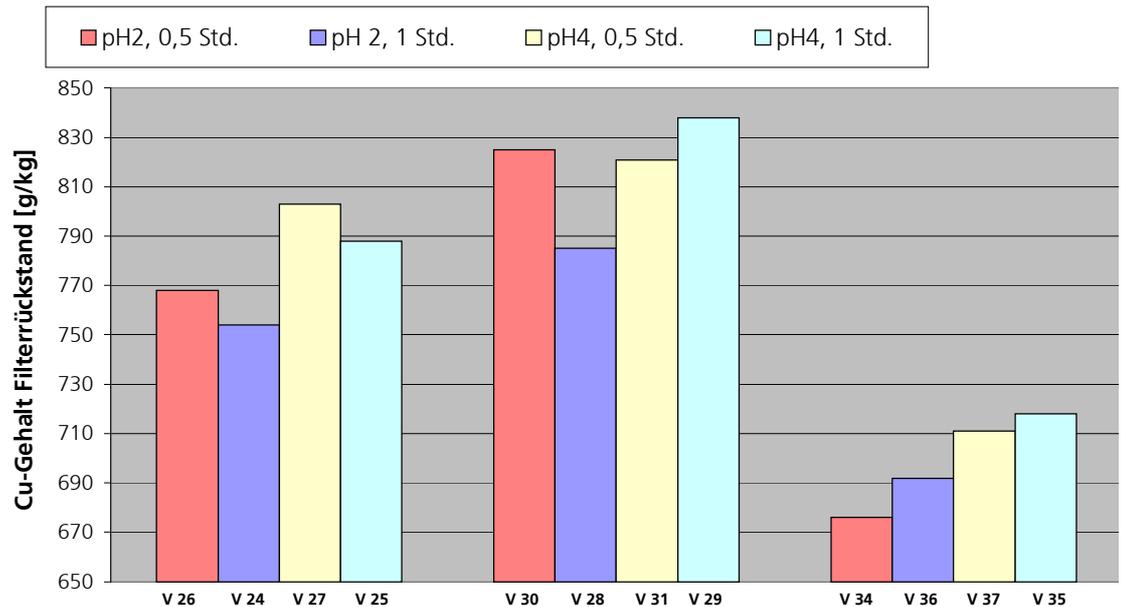
Der Cu-Gehalt von 66,5 und 70,3 % TS in den PE-Siebrückständen ist sehr hoch. Analysenwerte der mit größeren Anlagen erzeugten Produkte sind im Kapitel 5.5 dargestellt. Dort konnte eine deutliche Verminderung des Cu-Anteils in der PE-Fraktion (s. a. Tabelle 5-21 und Tabelle 5-22) festgestellt werden.

Die Versuche 24 bis 45 wurden unter definierten Randbedingungen (Rein-Aluminium und synthetische Altbeizsäure) durchgeführt, um Rückschlüsse auf die Einflüsse des Zementationsprozesses bestimmen zu können. Chlorid-Ionen wurden in Form von Salzsäure zur synthetischen Altbeizsäure in den Versuchen 24 bis 43 hinzu gegeben.

In Bild 46 sind die erzielten Cu-Gehalte im Zementat nebst variierenden Versuchsbedingungen graphisch dargestellt. Bei den hier durchgeführten Versuchen mit Rein-Aluminium und synthetischer Altbeizsäure erwies sich ein pH-Wert von 4 bei einer Dauer von 1 Stunde für den Zementationsprozess als Optimum hinsichtlich der im Zementat nachgewiesenen Cu-Gehalte.

**Bild 46:**

Versuche mit Referenzmaterial Rein-Aluminium in synthetischer Beizsäure (100 ml) mit variierenden Bedingungen (pH-Wert, Versuchsdauer)



Im nächsten Schritt wurden daraufhin Versuche mit Rejectmaterial bei den zuvor als optimal ermittelten Versuchsbedingungen (pH-Wert 4, 1 Stunde Säurebad) mit unterschiedlichen Fraktionen ausgeführt. Als augenscheinlich (Handling, Verklumpungsverhalten, Rührbarkeit, visuelles Auflösungsvermögen etc.) günstig stellten sich in Vorversuchen die Fraktionen < 15 mm und < 20 mm heraus, die auch in den Versuchen 47 und 49 eingesetzt wurden. Versuche, die mit Rejectmaterial kleinerer Fraktionen (d. h. < 10 mm) durchgeführt wurden, zeigten insbesondere eine schlechte Rührbarkeit und ein sehr faseriges Verhalten. Auffällig war auch eine ausgeprägte Neigung zur Schaumbildung (vor Zugabe von Salzsäure), welche den Rührvorgang behinderte.

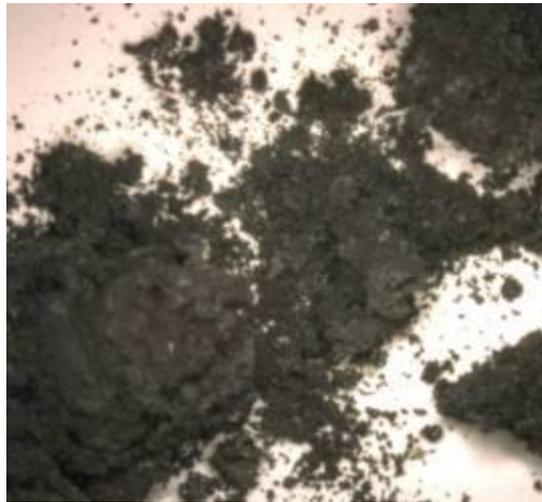
Die erzielten Cu-Gehalte im Zementat aus den Versuchen mit Rejectmaterial und mit Rein-Aluminium zeigen gute Übereinstimmungen (letzte Spalte in Tabelle 5-5), sodass die angewendeten Versuchsbedingungen (pH-Wert 4, 1 Stunde Säurebad) auch für den weiteren Versuchsablauf zugrunde gelegt wurde.

**Tabelle 5-5:** Cu-Gehalte im Zementat untersuchten Rejectmaterials nebst Cu-Gehalten in mit Rein-Aluminium durchgeführten Versuchen

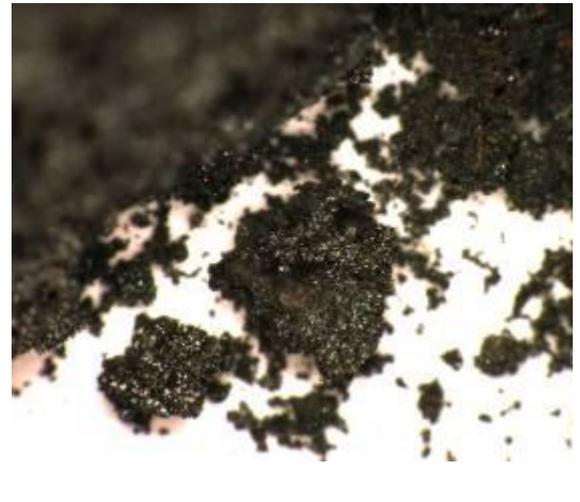
|  | Fraktion [mm] | pH-Wert | Versuchsdauer [Std.] | Cu-Gehalt [%TS] | Cu-Gehalt Rein-Al [%TS] |
|--|---------------|---------|----------------------|-----------------|-------------------------|
| <b>Versuch 47</b>  | < 15          | 4       | 1,0                  | 72,3 – 75,7 *   | 78,8 (V 25)             |
| <b>Versuch 49</b>  | < 20          | 4       | 1,0                  | 71,2 – 71,4 *   | 83,8 (V 29)             |
| Anmerkung: * - Bandbreite bei wiederholter Analytik; Probenmaterial nicht durchgeglüht |               |         |                      |                 | 71,8 (V 35)             |

In [47] ist der Einfluss verschiedener Chlorid-Ionen-Quellen auf die Depassivierung untersucht worden. Der Einsatz von Salzsäure und Natriumchlorid geht aus [47] als geeignet hervor. Zur Überprüfung des Reaktionsverhaltens bei Einsatz von Rein-Aluminium wurden zwei Versuche (V 44 und 45) mit Zugabe von Natriumchlorid als Chloridquelle zur Zerstörung der Aluminiumoxidschicht durchgeführt. Für beide Versuche wurde jeweils eine  $10^{-3}$  M Chloridlösung mit Natriumchlorid vorbereitet. Der pH-Wert der Lösung wurde jeweils mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2 bzw. 4 eingestellt. Bei Zugabe des Aluminiums zum Säurebad trat bei beiden Versuchen sofort eine deutliche Gasentwicklung (Wasserstoff) auf, die Lösung erwärmte sich und der Zementationsprozess (Rotfärbung) setzte ein. Der Filterrückstand aus Versuch 44 wurde im Muffelofen durchgeglüht. Das Material ist von besonders feinkörniger Struktur, wie in Bild 47 und Bild 48 zu sehen.

**Bild 47:**  
Versuch 44, Zementat  
nach Glühvorgang;  
Vergrößerung mit  
Keyence (links)



**Bild 48:**  
Versuch 44, Zementat  
nach Glühvorgang;  
Vergrößerung mit  
Keyence (rechts)

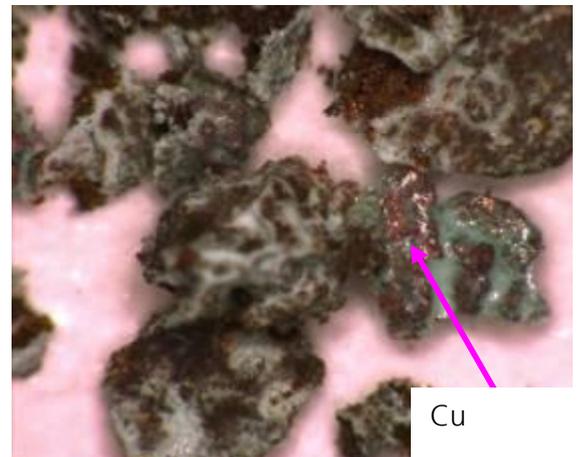


Nach dem Glühen des Zementats aus Versuch 44 war an den Tiegelinnenwänden ein silbrig-schwarzer Belag zu erkennen, ähnlich wie bei den Versuchen 22 und 23 (Kapitel 5.2.4). Daraufhin wurde beim Zementat aus Versuch 45 auf ein Durchglühen verzichtet und stattdessen das Probenmaterial lediglich bei Raumtemperatur im Abzug während mehrerer Tage getrocknet. Die eher zusammenhängende Struktur des getrockneten Materials mit der Salzkruste ist in den nachfolgenden Bildern deutlich sichtbar.

**Bild 49:**  
Versuch 45, Zementat  
nach Trocknung;  
Vergrößerung mit Keyence  
(links)



**Bild 50:**  
Versuch 45, Zementat  
nach Trocknung;  
Vergrößerung mit Keyence  
(rechts)



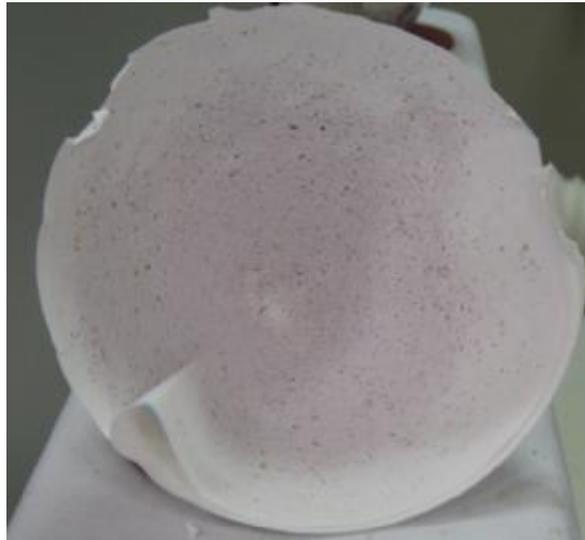
Aufgrund der überaus starken Wasserstoffentwicklung bei Versuch 45 wurde jedoch auf weitere Versuche mit NaCl-haltigem Säurebad verzichtet und wieder

auf Salzsäure als Chlorid-Ionen-Quelle zurück gegriffen. In keinem der unter Zugabe von Salzsäure durchgeführten Versuche war eine relevante Gasentwicklung in Form von im Säurebad aufsteigenden Gasblasen zu erkennen.

Bei der Behandlung von metallisiertem Verpackungsmaterial im synthetischen Säurebad (Versuch 73) war zu erkennen, dass der Aluminiumanteil sehr gering ist (s. a. Kapitel 8.1) und lediglich einzelne Spuren von Kupferrückständen auf dem Filterpapier hinterließen (Bild 51). Daraus folgt, dass derartige metallisierte Verbundverpackungen für den hier in Rede stehenden Einsatz nicht geeignet sind.

**Bild 51:**

Nur vereinzelt sind dunkle Rückstände auf dem Filterpapier zu sehen



Vor der Behandlung der Composite-Verpackung für Kaffee in realer Prozesslösung (Ruwel) wurde das Material für 10 Minuten in einer NaCl-Lösung gerührt und anschließend in das Säurebad gegeben. Das zerkleinerte Material der Composite-Verpackung ließ sich hervorragend rühren, wie in Bild 52 zu erkennen ist. Bei Versuchsende (nach 24 Stunden Rührdauer) war bereits mit bloßem Auge ein deutlicher Abbau der Aluminium-Schicht sichtbar (Bild 53).

**Bild 52:**

Blick in den Sieb-Rühr-Reaktor (V 74) während des Versuchs (links)



**Bild 53:**

Blick in den Sieb-Rühr-Reaktor (V 74) bei Versuchsende (rechts)



Bei Versuchsende hatte sich am Boden des Becherglases Zementat (Bild 54) abgesetzt, welche z. T. nadelförmige, aber auch dendritische Struktur aufweist (Bild 55).

**Bild 54:**

Zementat hat sich am Boden des Becherglases abgesetzt; Beizsäure mit deutlicher Blaufärbung (links)



**Bild 55:**

Zementat rot-kupfrig glänzend nach Absetzphase (rechts)



Der Zementationsfortschritt, d. h. der Abbau der Aluminiumschicht, und die somit freigelegten Randbereiche sind in Bild 56 deutlich festzustellen.

**Bild 56:**

Siebrückstand nach Trocknung bei Raumtemperatur (links)



**Bild 57:**

Zementat nach Filtration (rechts)



Bei Versuchsende hatte sich am Boden des Becherglases Zementat (Bild 54) abgesetzt, welche z. T. nadelförmige, aber auch dendritische Struktur aufweist (Bild 55).

**Bild 58:**

Zementat hat sich am Boden des Becherglases abgesetzt; Beizsäure mit deutlicher Blaufärbung (links)



**Bild 59:**

Zementat rot-kupfrig glänzend nach Absetzphase (rechts)



Der Zementationsfortschritt, d. h. der Abbau der Aluminiumschicht, und die somit freigelegten Randbereiche sind in Bild 56 deutlich festzustellen.

**Bild 60:**

Siebrückstand nach Trocknung bei Raumtemperatur (links)



**Bild 61:**

Zementat nach Filtration (rechts)



Bei der Betrachtung des stückigen Siebrückstands mit dem Digitalmikroskop (Keyence vhx) sind nur noch vereinzelt Aluminium-Reste sichtbar. Nur in Bereichen, die weiter von einer Schnittkante, d. h. möglichen Angriffsstelle der Chlorid-Ionen, entfernt sind, ist Aluminium verblieben. Die Verästelungen reichen tief ins Innere der einzelnen Stücke hinein (Bild 62 und Bild 63).

**Bild 62:**

Von Aluminium befreite Stücke des Materials aus V74; Vergrößerung mit Keyence (links)



**Bild 63:**

Nur noch vereinzelte Reste der Aluminiumschicht sind erkennbar; Vergrößerung mit Keyence (rechts)



Wie Zementat an den Angriffsflächen aufwächst, ist in Bild 64 und in Bild 65 gut zu sehen.

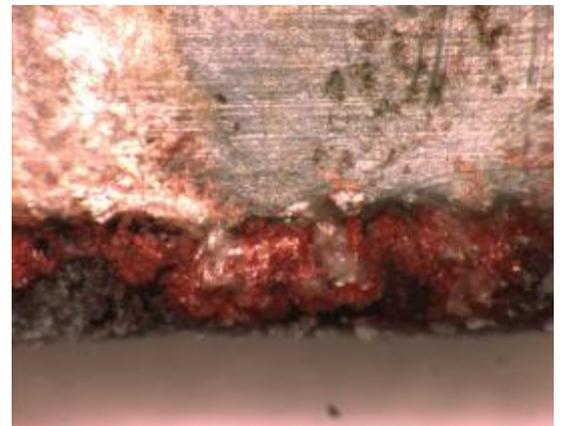
**Bild 64:**

Bereich mit einem Aluminium-Rest; Vergrößerung mit Keyence (links)



**Bild 65:**

An der Schnittkante aufgewachsenes Kupfer-Zementat; Vergrößerung mit Keyence (rechts)



## 5.2.4 Auffälligkeiten und Unwägbarkeiten

Ursprünglich war vorgesehen, den Kupferanteil im gewonnenen Zementat gravimetrisch zu bestimmen. Jedoch waren bei den gravimetrischen Bestimmungen der Versuche 22 und 23 nach dem Glühvorgang im Muffelofen (max. 550 °C) deutliche Materialaustrittsspuren an den Tiegelinnenwänden (Bild 66 und Bild 67) und in der Umgebung der Stellflächen sichtbar. Diesen Auffälligkeiten wurde daraufhin nachgegangen und es wurde zunächst eine Thermanalyse mit dem Netzsch DSC 204 durchgeführt.

**Bild 66:**

Blick in Tiegel nach Glühen im Muffelofen (6 Std. bei 550 °C) (links)



**Bild 67:**

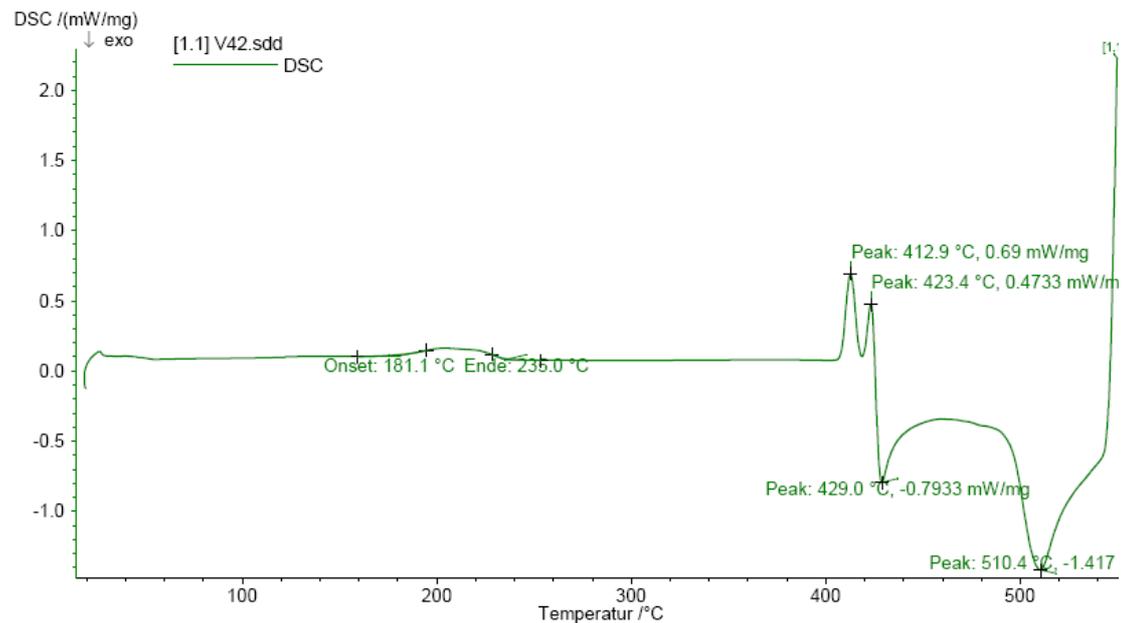
Blick in Tiegel nach Glühen im Muffelofen (rechts)



Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist ein Messverfahren, um abgegebene oder aufgenommene Wärmemengen einer Probe und einem Referenzmaterial in einem im Ofen vorliegenden homogenen Temperaturfeld zu bestimmen. Kommt es im Verlauf der Messung zu Veränderungen einer Probe, entsteht eine Differenz im Wärmestrom, welche proportional zur Temperaturdifferenz ist, die sich anschließend graphisch als DSC-Kurve darstellen lässt (Bild 68).

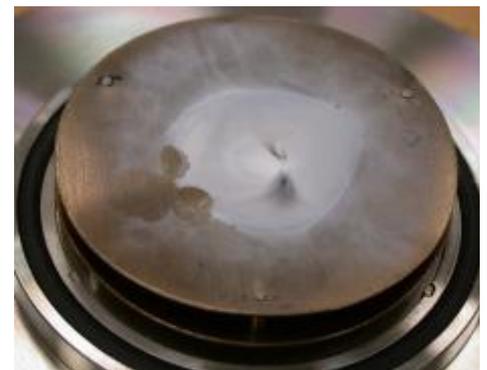
Die DSC-Analyse wurde unter Luftsabschluss in Stickstoff-Atmosphäre und mit gelochtem Tiegeldeckel durchgeführt. Bereits beim Öffnen des Analysengeräts waren an der oberen Abdeckung Austrittsspuren vom Probenmaterial (weißer Belag) deutlich zu erkennen (Bild 69 und Bild 70). Der Tiegel mit dem Probenmaterial wurde z. T. zerstört.

**Bild 68:**  
DSC-Kurve des Zementats aus Versuch 42



**Bild 69:**  
Tiegel nach der DSC-Analyse (links)

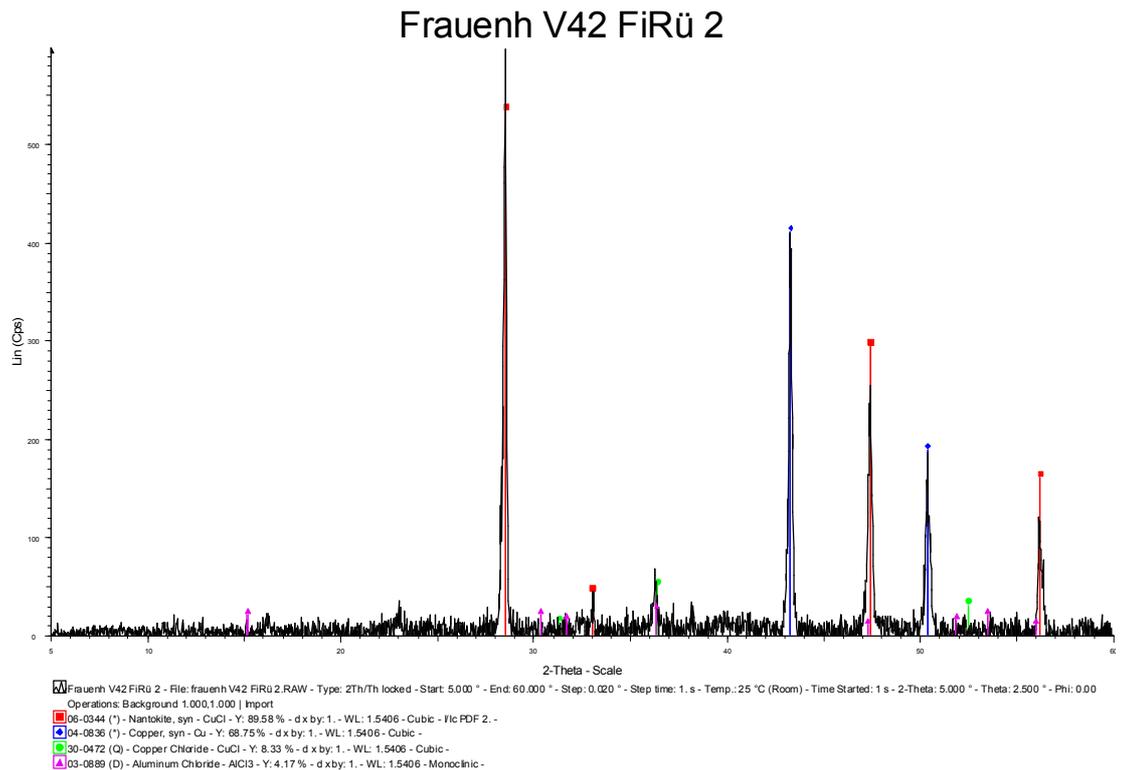
**Bild 70:**  
Obere Abdeckung Netzsch DSC 204 nach der Analyse (rechts)



In [48] und [49] wird die Ursache für den exothermen Peak in der DSC-Kurve in der Vorläufersubstanz einer ionischen Flüssigkeit (Ionic Liquid-Crystal Precursor, ILCP) für CuCl-Plättchen beschrieben. Bei den dort durchgeführten DSC-Analysen zeigte sich, dass die Reduktion von Cu (II) zu Cu (I) vollständig nach 35 Minuten abgeschlossen ist. Dieser Reaktionsschritt wird als geschwindigkeitsbestimmend für die CuCl-Bildung und verantwortlich für den exothermen Peak erklärt. Eine ausführliche thermogravimetrische Untersuchung ist in [50] durchgeführt worden. Demnach löst sich CuCl<sub>2</sub> bei 537 °C bei der TGA auf und verdampft anschließend als CuCl und Chlor. Die beiden Prozesse der Auflösung und Verdampfung sind miteinander gekoppelt.

Zur weiteren Untersuchung dieses auffälligen Materialverhaltens wurde eine Röntgendiffraktometrie (XRD-Analyse) bei der Universität Duisburg-Essen, Institut für Geografie Fachrichtung Geologie, veranlasst. Röntgendiffraktometrie ist ein zerstörungsfreies Verfahren zur Materialcharakterisierung kristalliner Strukturen.

**Bild 71:**  
Röntgendiffrak-  
togramm (XRD) des  
Zementats aus Versuch  
42



Die Analyse zeigt (Bild 71), dass das Probenmaterial zu einem Hauptanteil aus Kupfer (I)-Chlorid (ca. 60 %) und reinem Kupfer (Rest) besteht [51]. Dass unter den beschriebenen Versuchsbedingungen Kupfer (I)-Chlorid gewonnen werden kann, welches sich nach einer entsprechenden Aufreinigung möglicherweise als Anion im Bereich von Vorläufersubstanzen für ionische Liquide (IL) eignet, geht als neuartige Idee hier hervor (Kapitel 9).

Im weiteren Versuchsablauf wurden statt gravimetrischer Bestimmungen, der Kupferanteil im gewonnenen Zementat analysiert. Die Art der Chloridionen wurde bei den nächsten Versuchen ebenfalls variiert (HCl, NaCl), um ggf. Abhängigkeiten bez. des auffälligen Verhaltens beim Glühvorgang abzuleiten. Die Verpuffungen traten jedoch bei beiden auf.

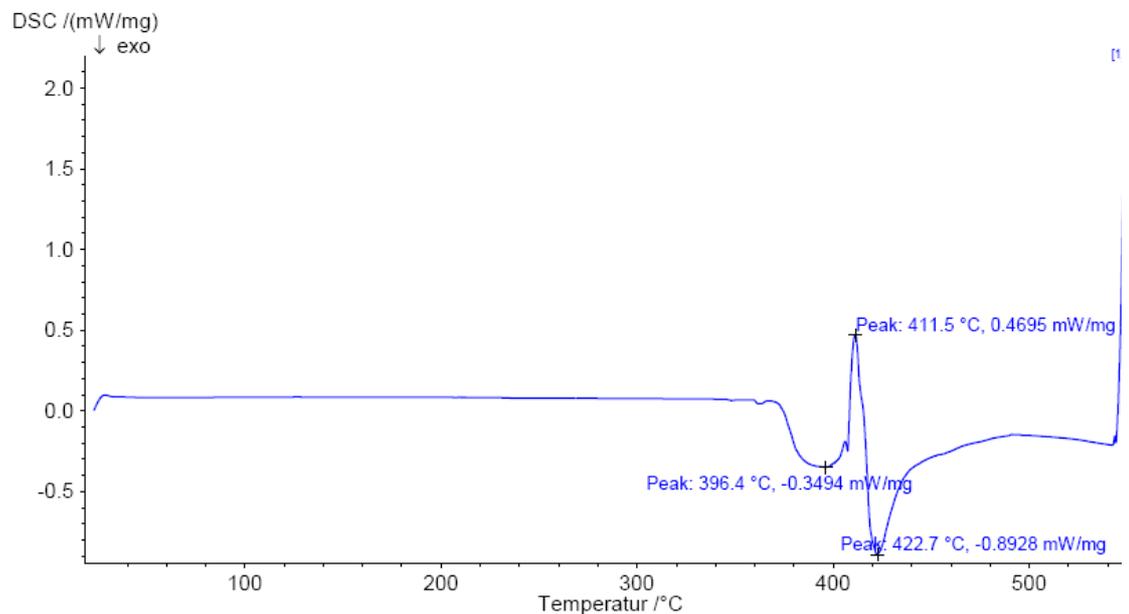
Der Siebrückstand aus Versuch 72 (Composite-Verpackung einer Getränkedose) wurde über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Danach waren schwarze, ölige Rückstände auf der Unterlage zu erkennen. Beim Glühen im Muffelofen kam es zu besonders heftigen Reaktionen (Verpuffungen). Aufgrund der rund um die Stellfläche im Ofen und trotz aufgelegten Deckels aufgetretenen Verpuffung (Bild 72 und Bild 73), wurde erneut eine DSC-Analyse unter den gleichen Bedingungen, wie bei Versuch 42, (unter Luftabschluss, in Stickstoffatmosphäre, gleiche Temperaturverhältnisse und Dauer) durchgeführt. Bei der DSC-Analyse (Bild 74) traten wiederum Auffälligkeiten in Form von Materialaustritt durch den gelochten Deckel des Tiegels auf.

**Bild 72:**  
Blick ins Tiegelinnere  
nach Glühvorgang  
(links)

**Bild 73:**  
Materialaustrittsspuren  
am DSC-Tiegel  
(rechts)



**Bild 74:**  
DSC-Kurve des Zementats  
aus Versuch 74



#### Wissenschaftlich/technische Schlussfolgerungen:

- Die Zementationsreaktion zur Gewinnung von Kupfer aus Al-haltigem Rejctmaterial ist mit Altbeizsäure möglich.
- Al-haltiges Rejctmaterial der Fraktionen < 15 und < 20 mm eignet sich gut für den Zementationsprozess.
- Chloridzugabe in Form von Salzsäure ist zur Depassivierung von Aluminium zweckmäßig. Ferner war bei den mit Salzsäure-Zugabe durchgeführten Versuchen keine relevante Gasentwicklung (Wasserstoff) zu beobachten.
- Besonders hohe Cu-Gehalte im Zementat wurden bei pH 4 und einem 1stündigen Säurebad als optimale Verfahrensparameter erzielt.
- Der als Demonstrator konstruierte Sieb-Rühr-Reaktor hat sich für den Zementationsprozess mit zerkleinertem Composite-Material als geeignet erwiesen und wurde prinzipiell für das Verfahrensschema Bild 102 zugrunde gelegt.
- Dass unter den beschriebenen Versuchsbedingungen Kupfer (I)-Chlorid gewonnen werden kann, welches sich nach einer entsprechenden Aufreinigung möglicherweise als Anion im Bereich von Vorläufersubstanzen für ionische Liquide (IL) eignet, geht als neuartige Idee hier hervor (Kapitel 9).

- Das Zementat besteht zu ca. 40 % aus reinem Kupfer. Für eine nachfolgende Verwertung des Kupfers ist das Materialverhalten bei Temperaturen oberhalb von ca. 400 °C zu berücksichtigen.
- Neben Al-haltigem Rejectmaterial aus Composite-Verpackungen konnten gute Versuchsergebnisse mit Composite-Material aus Getränkedosen und Verbundverpackungen für Kaffee erzielt werden. Beide Materialien eignen sich demnach auch für das spätere Verfahren.
- Ungeeignet sind metallisierte Verpackungsmaterialien, da der Al-Anteil zu gering ist.

## 5.2.5 Gegenüberstellung von Ergebnissen und Zielsetzungen

Gemäß der Zielvorgabe bez. Auflösung der Aluminiumschicht, gelang es, die nass-chemische Behandlung von Composite-Verpackungen mit Altbeizsäuren mit Erfolg durchzuführen. Die Teilergebnisse der Forschungsarbeiten zur Auflösung des Aluminiums sind in der tabellarischen Gegenüberstellung wiedergegeben.

**Tabelle 5-6:** Gegenüberstellung der Zielvorgaben mit den Ergebnissen

| Ziele   | Ergebnisse   |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Geschwindigkeitsbestimmender Schritt</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Depassivierung der Aluminiumschicht durch Zugabe von Chlorid-Ionen in Form von Salzsäure.</li> <li>▪ Mit den durchgeführten Versuchen konnte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht mit dem dafür notwendigen Aufwand ermittelt werden.</li> </ul>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Optimaler Zerkleinerungsgrad der Fraktion</li> </ul>                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Fraktion &lt; 20 mm ergab max. Zementatbildung</li> <li>▪ Fraktionen &lt; 10 mm waren nachteilig beim Rührvorgang und führten zur Schaumbildung</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Bestimmung der Wasserstoffbildung</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Wasserstoffbildung war nur in sehr geringem Umfang in den durchgeführten Versuchen zu beobachten</li> </ul>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Aufkonzentrierung von Beizsäure zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Eingesetzte Prozesslösung (Ruwel) wies mit <math>c_{Cu}^0</math> von 27,2 g/l bereits einen sehr hohen Kupfer-Gehalt auf, sodass keine Aufkonzentrierung erforderlich wurde.</li> </ul>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Bestimmung der Verweilzeit</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Behandlungsdauer von mind. 1 Std. im Säurebad optimal</li> <li>▪ Intensivierung des Zementationsprozesses durch Verlängerung der Behandlungsdauer</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Trennoperation mit Abscheidung weiterer Metalle</li> </ul>                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Die Abscheidung von Nickel aus metallhaltigen Prozesslösungen wird nach [52] beeinflusst durch die Bildung intermetallischer Phasen, wodurch erhebliche Potenzialverschiebungen an den Phasengrenzen Zementat/Lösung auftreten. Die Zementation von Nickel hat sich bisher als schwierig erwiesen, [52].</li> <li>▪ Bei Zementationsversuchen ist nach [31], [53], [54], [55], [56], [57], [58], [59],[60], [61], [62], [35], [34], [63] immer wieder auch eine Wiederauflösung von abgeschiedenen Metallen beobachtet worden.</li> </ul> |

### 5.3 Untersuchungen von FS II (IUTA e. V.) zur Eignung verschiedener Prozesslösungen aus der Oberflächenbehandlung, Bilanzierung der Zementation und Bestimmung der Makrokinetik sowie Qualität von Metall- und Aluminiumhydroxid-Fractionen

Bei den Versuchen von FS II wurden unterschiedliche Lösungen aus gewerblichen Prozessen der Oberflächenbehandlung unter dem Aspekt ihrer Eignung für die stoffliche Verwertung getestet. Abgeleitet aus den chemischen Vorgängen bei der Zementation und den Besonderheiten bei Verwendung von Aluminium als Reduktionsmittel sind dementsprechende Versuchsanordnungen konfiguriert und betrieben worden. In qualitativen Versuchen erfolgte zunächst die Festlegung grundsätzlicher Verfahrensparameter der Zementation. Die als geeignet ermittelten Reaktionsbedingungen wurden in quantitativen Versuchen beibehalten, sodass bei optimierten Bilanzierungsversuchen eine Steigerung von Umsatzgrad und Reinheit der erhaltenen Metallfraktion zu verzeichnen war. Zusätzlich ist mittels Integrationsmethode die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und –ordnung der Abreaktion von Kupferionen bestimmt worden, um diese Informationen neben den Stoffmengenbilanzierungen für eine maßstabsvergrößerte Auslegung des Verfahrens nutzen zu können.

#### 5.3.1 Experimenteller Aufbau

Aus den in Kap. 4.5 dargestellten chemischen Grundlagen der Zementation und den qualitativen Versuchen ergaben sich die folgenden Grundsätze zum experimentellen Aufbau und der Durchführung der Umsetzung:

- Vorherige Depassivierung mit Chloridlösung, um inhibierende Einflüsse auf die Lochfraßkorrosion von Inhaltsstoffen der Beizen auszuschließen und eine höhere Chloridionenkonzentration zu erzielen, als dies durch Zusatz zum Gesamtreaktionsvolumen der Fall wäre.
- Durchführung der Depassivierung ohne mechanisches Rühren und zusätzliche Wärmezufuhr, um den Vorgang der Lochfraßkorrosion nicht soweit zu forcieren, dass Aluminiumatome an der Oberfläche in nennenswerter Menge und unter Wasserstoffentwicklung oxidiert werden.
- Nach Depassivierung sofortiger Beginn der Umsetzung mit metallhaltiger Lösung aus der Oberflächenbehandlung, um die erneute Ausbildung der Passivierungsschicht durch Reaktion mit Luftsauerstoff zu verhindern.
- Vor Zementationsbeginn Erwärmung der metallkationenhaltigen Lösung, um eine hohe Anfangsreaktionsgeschwindigkeit sicherzustellen. Wie sich aus der Arrhenius-Gleichung ergibt, bewirkt eine Temperaturerhöhung um 10 °C die Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit.
- Reaktionsablauf in einem Reaktor, der so aufgebaut ist, dass die zurückbleibende PE-Fraktion nach Versuchsende einfach von Flüssigkeit und Zementat abgetrennt werden kann.
- Ausreichender Überschusseinsatz von Al/PE-Verbundmaterial, um auszuschließen, dass durch zu geringe eingesetzte Mengen bei den augenscheinlichen Inhomogenitäten (durch spezifisch schwerere Bestandteile wie z. B. Verschlusskappenbestandteilen und ähnlichem) die Metallausbeute limitiert wird.
- Mechanisches Rühren des Versuchsansatzes, damit auf der Aluminiumoberfläche gebildetes Kupferzementat kontinuierlich abgeschert wird. Dabei ist

zu beachten, dass am Gefäßboden keine Turbulenzen entstehen, um die Sedimentation des Zementats nicht zu behindern.

- Ausreichendes Waschen des gebildeten Zementats, um es insbesondere von Chlorid des Depassivierungsschrittes zu befreien. Die Prüfung auf Chloridfreiheit erfolgte durch Überprüfung des Filtrats mit einer Silbersalzlösung.

Um die Reaktion zwischen der flüssigen Phase »metallkationenhaltiger saurer Beize« und der festen Phase »Aluminiumbestandteile aus Verbundmaterial« zu testen und gleichzeitig eine einfache Trennung der beiden festen Produkte »gediegenes Metall« sowie »zurückbleibender Kunststoffanteil des Verbundwerkstoffes« zu ermöglichen, wurden nach den qualitativen Tests zwei Apparaturen mit unterschiedlichen Reaktionsvolumina gebaut.

### 5.3.1.1 Rührreaktor mit Reaktionsvolumen von ca. 1 Liter

Um eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen, sollten die Reaktanden effektiv gerührt werden, damit an der Phasengrenzfläche von Metalloberfläche und umgebender Lösung ein schnelles Heranführen von Metallkationen und anschließender Abtransport von gebildetem Metallzementat gewährleistet ist. Hierzu wurde ein Siebboden in einen Glaszylinder eingesetzt, der seinerseits in einem passgenauen Becherglas gehalten wird, so dass gebildetes Zementat sich am Boden des Becherglases sammelt. Im Zylinderinneren, das den Reaktionsraum darstellt, wurde ein mechanischer Laborrührer angebracht, dessen Geschwindigkeit und Eintauchtiefe so eingestellt wurden, dass das Reaktionsprodukt am Boden des Becherglases sedimentieren konnte. Durch eine Heizplatte konnte gleichzeitig die gewünschte Temperierung erfolgen. Bild 75 und Bild 76 zeigen die Apparatur. Nach Reaktionsende erlaubt dieser Versuchsaufbau eine wirksame und schnelle Trennung beider fester Produktphasen.

**Bild 75:**  
Versuchsapparatur mit  
Reaktionsvolumen ca. 1  
Liter (links)

**Bild 76:**  
Versuchsapparatur mit  
Reaktionsvolumen ca. 1  
Liter (rechts)

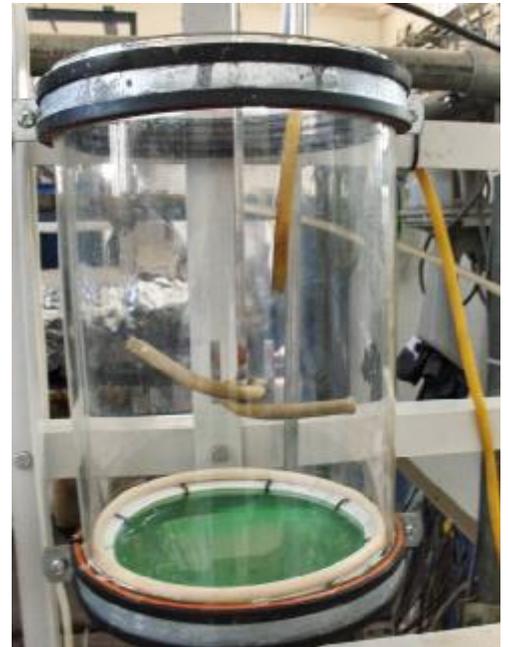


### 5.3.1.2 Rührreaktor mit Reaktionsvolumen von ca. 4 Liter

Unter Beibehaltung der beschriebenen apparativen Grundgestaltung wurde ergänzend eine maßstabsvergrößerte Versuchsanlage konfiguriert, die analog des im Kap. 5.3.1.1 vorgestellten Aufbaus betrieben wurde. Bild 77 und Bild 78 zeigen diese Anordnung. Zusätzlich wurde eine Schlauchpumpe eingesetzt, um die metallkationenhaltige Lösung im Kreislauf zu führen und außerdem das Absinken des Zementats aus dem Reaktionsraum in das dafür vorgesehene Gefäß unterhalb des Rührreaktors zu begünstigen.

**Bild 77:**  
Versuchsapparatur mit  
Reaktionsvolumen ca. 4  
Liter (links)

**Bild 78:**  
Versuchsapparatur mit  
Reaktionsvolumen ca. 4  
Liter (rechts)



## **5.3.2 Für die Versuche eingesetzte Materialien**

### **5.3.2.1 Aluminium/Polyethylenverbundmaterial aus TetraPak-Verpackungen**

Das als Aluminiumquelle genutzte Verbundmaterial aus Sammlungen des Dualen Systems Deutschland GmbH (DSD) stammt ursprünglich von der Papierfabrik Niederauer Mühle GmbH und wurde in verschiedenen Größenfraktionen von der FS I (Fraunhofer UMSICHT) zur Verfügung gestellt.

Die fünf Fraktionen mit Durchmessern bis 6 mm, bis 10 mm, bis 15 mm, bis 20 mm und bis 40 mm wiesen lt. Ergebnissen der FS I im Mittel einen Gehalt von 10 Ma.-% Aluminium auf. Der Zelluloserestanteil ist nicht bekannt.

### **5.3.2.2 Aluminium/Polyethylenverbundmaterial aus Tablettenverpackungen**

Von der Altenpflegeinstitution Michael Scheibe-Jochheim & Michael Beckmann GbR Wohlbehagen, Hagen, wurden Tablettenblisterverpackungen für die Versuche bereit gestellt und zu Stücken von ca. 2 cm<sup>2</sup> verarbeitet.

Der Aluminiumgehalt einer Stichprobe von 100 g der Blister wurde bestimmt, indem die Gewichts Differenz des trockenen Materials vor und nach Behandlung mit halbkonzentrierter Salzsäure ermittelt wurde. Hierbei ergab sich ein Anteil von 14 Ma.-% Aluminium am Gesamtgewicht.

### **5.3.2.3 Eingesetzte Flüssigkeiten aus gewerblichen Prozessen der Oberflächenbehandlung**

Im Verlauf des Projektes wurden insgesamt zwölf verschiedene Prozesslösungen aus sechs unterschiedlichen Gewerbebetrieben auf ihre Eignung zur Verwendung für das beabsichtigte Vorhaben getestet. In Tabelle 5-7 sind die Lösungen mit den dazu bekannten Informationen aufgelistet.

**Tabelle 5-7:** In den Projektuntersuchungen eingesetzte Lösungen aus Oberflächenbehandlungsverfahren

| Nr. | Bezeichnung                   | Herkunft                         | Informationen lt. Firmen-<br>auskunft  |
|-----|-------------------------------|----------------------------------|--|
| 1   | Chemisch Zinn-Bad             | Korsten & Goosens GmbH, Haan     | 10 – 15 g Sn / l; ggf. Cu im Grammbereich; enth. Thioharnstoff                     |
| 2   | Sn-Stripper, verbraucht       | Korsten & Goosens GmbH, Haan     | 150 – 180 g Sn / l; ggf. höhere Cu-Gehalte mögl.; Kolloid; HNO <sub>3</sub> -sauer |
| 3   | Kupferbad-Elektrolyt          | Korsten & Goosens GmbH, Haan     | ca. 20 g Cu / l  |
| 4   | Spülwasser Photoresistprozess | Korsten & Goosens GmbH, Haan     | Metallspuren; enth. Amnoethanol und Na-carbonat                                    |
| 5   | Kupferbad-Elektrolyt          | Ruwel AG, Geldern                | ca. 25 g Cu / l  |
| 6   | Spülwasser I                  | Ruwel AG, Geldern                | Cu-Spuren; enthält Ammoniumsulfat  |
| 7   | Spülwasser II                 | Ruwel AG, Geldern                | Ni-Spuren  |
| 8   | Lösung zur Entsorgung I       | Stenau GmbH, Ahaus               | Kupferhaltig   |
| 9   | Lösung zur Entsorgung II      | Stenau GmbH, Ahaus               | Kupferhaltig   |
| 10  | Kunststoffbeize               | BIA, Solingen                    | Chromschwefelsäure; Cu-Spuren  |
| 11  | Chemisch Kupfer-Bad           | Polytron Print GmbH, Bad Wildbad | ca. 8 g Cu / l   |
| 12  | Zinkbad                       | ThyssenKrupp Steel, Dortmund     | 85,15 g Zn / l   |

Von den Lösungen Nr. 1 bis Nr. 7 standen größere Mengen zur Verfügung. Vor den durchgeführten quantitativen Versuchen erfolgten emissionsspektroskopische Analysen gemäß erwarteter Metallparameter. Über die Charge von Lösung Nr. 12 lag ein ausführlicher Prüfbericht des Werkstattkompetenzzentrums von ThyssenKrupp Steel, Dortmund, vor. Die übrigen Lösungen erwiesen sich in qualitativen Versuchen entweder als ungeeignet oder konnten nur in geringer Menge von weit entfernten Betrieben bezogen werden. Tabelle 5-8 stellt die gemessenen Metallionenkonzentrationen der Lösungen Nr. 1 bis Nr. 7 und den Zinkgehalt von Lösung Nr. 12 dar.

**Tabelle 5-8:** Untersuchte Metallionenkonzentrationen der eingesetzten Prozesslösungen

| Nr. | Bezeichnung                   | Analysenwerte                     |
|-----|-------------------------------|-----------------------------------|
| 1   | Chemisch Zinn-Bad             | 2,23 g Cu / l<br>12,70 g Sn / l   |
| 2   | Sn-Stripper, verbraucht       | 48,80 g Cu / l<br>170,00 g Sn / l |
| 3   | Kupferbad-Elektrolyt          | 25,10 g Cu / l                    |
| 4   | Spülwasser Photoresistprozess | 58 mg Cu / l                      |
| 5   | Kupferbad-Elektrolyt          | 23,50 g Cu / l                    |
| 6   | Spülwasser I                  | 61 mg Cu / l<br>< 5 mg Ni / l     |
| 7   | Spülwasser II                 | 43 mg Ni / l                      |
| 12  | Zinkbad                       | 85,15 g Zn / l                    |

### 5.3.3 Versuche

#### 5.3.3.1 Qualitative Versuche

Die qualitativen Tests dienen der Feststellung, wie das beabsichtigte Verfahren experimentell umzusetzen ist. Neben der geeigneten Auslegung von Apparaturen für Bilanzierungen konnten auch Erfahrungen über den effektiven Betrieb hinsichtlich der nötigen Verweilzeiten, der apparativ zweckmäßigen Anordnung für einen schnellen und möglichst vollständigen Ablauf der Zementation und der anschließenden Abtrennung der festen Produktphasen voneinander gewonnen werden. Durch die qualitativen Versuche erfolgte ferner der Nachweis zur prinzipiellen Eignung der eingesetzten Lösungen für die hydrometallurgische Metallrückgewinnung mit Aluminium als Reduktionsmittel.

##### 5.3.3.1.1 Versuche zur Gewinnung von Kupfer

In ersten Versuchen wurden Reinsubstanzen in Form von Laborchemikalien eingesetzt, damit Störeffekte durch Begleitstoffe der Abfall- und Prozessmaterialien zu diesem Zeitpunkt noch ausgeschlossen werden konnten.

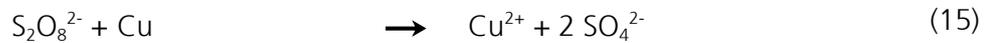
Diese ersten Versuche fanden mit 16,6 Ma.-% Schwefelsäure statt, die mit gelöstem Kupfer(II)sulfat auf einen Kupfergehalt von 13 g/l eingestellt wurde. Das Aluminium wurde im Überschuss in Form von feinpulverisierter Aluminiumbronze eingesetzt. Hierbei setzte auch nach mehreren Stunden keine sichtbare Reaktion zu gediegenem Kupfermetall ein. Erst nach Zugabe von Chloridionen in Form von Kochsalz konnte ein schneller Reaktionsfortschritt beobachtet werden.

Durch ergänzende Versuche wurde gefunden, dass ein geeignetes Mittel zur Depassivierung des Aluminiums darin besteht, eine 1-molare Kochsalzlösung zwei Stunden vor Versuchsbeginn auf das Reduktionsmittel einwirken zu lassen.

Nach Festlegung der Methode zur Depassivierung der Aluminiumoberfläche sind anschließend real anfallende kupferhaltige Prozesslösungen und Al/PE-Verbundmaterialien für die weiteren Versuche benutzt worden.

Zur Trennung von gebildetem Kupferzementat und zurückbleibender PE-Fraktion wurde die Reaktion im Inneren eines Glaszylinders mit Siebboden in einem Becherglas durchgeführt, so dass bei mechanischem Rühren eine Sedimentation des Zementats am Boden des Becherglases stattfinden konnte. Bild 79 bis Bild 81 zeigen Versuchsanordnung und Reaktionsverlauf. Für diese Versuche wurden die Lösungen Nr. 3 und Nr. 5 und Al/PE-Verbundmaterial der verschiedenen fünf Größenfraktionen gemäß 5.3.2.1 verwendet.

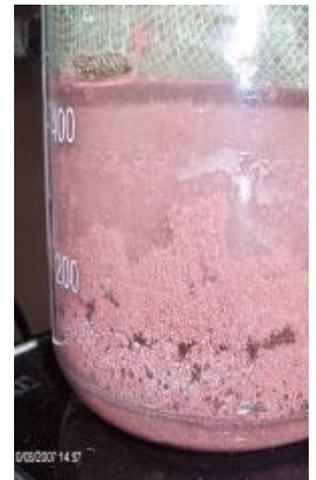
Bei den Versuchen mit den Lösungen Nr. 8 und Nr. 9 wurden keinerlei Reaktionen festgestellt. Mit Lösung Nr. 11 als Einsatzstoff wurde unmittelbar nach Reaktionsbeginn die Abscheidung von Kupfer sichtbar; das Produkt löste sich allerdings in der Folge wieder auf. Dieses Verhalten steht im Einklang mit dem Vorhandensein eines starken Oxidationsmittels in der verwendeten Lösung, was sich auf Nachfrage bestätigte. In Lösung Nr. 11 ist Natriumperoxodisulfat enthalten, das gemäß Gleichung (15) mit dem gebildeten Kupfer reagiert:



**Bild 79:**  
Depassivierung (links)

**Bild 80:**  
Zementationsbeginn (Mitte)

**Bild 81:**  
Nach ca. 1 Std. (rechts)



**Bild 82:**  
Getrennte Produktfraktionen (PE links)

**Bild 83:**  
Getrennte Produktfraktionen (Kupfer rechts)



### 5.3.3.1.2 Versuche zur Gewinnung von Zink

Die reduktive Nassmetallurgische Gewinnung von Zink gemäß Gleichung (16) ist mit Lösung Nr. 12 und Al/PE- Verbundmaterial der Fraktion 0 – 20 mm getestet worden. Für den Ablauf der Reaktion nach Gleichung (16) wurden 200 g Verbundmaterial eingesetzt, was bei Verwendung von 77 ml Lösung 12 in einem mit Wasser aufgefüllten Reaktionsvolumen von 700 ml einem 20 Ma-%igen Überschuss entspricht. Die wässrige Phase wies einen pH-Wert von 1,70 auf; es resultierte eine Zinkkonzentration von 9,34 g/l, entsprechend 0,14 mol/l bei zugrunde gelegter Aluminiumstoffmenge von 0,074 mol.



Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 60°C und mit dem wie oben beschrieben depassiviertem Verbundmaterial gestartet. Während einer Dauer von drei Stunden war keine Abscheidereaktion von metallischem Zink erkennbar.

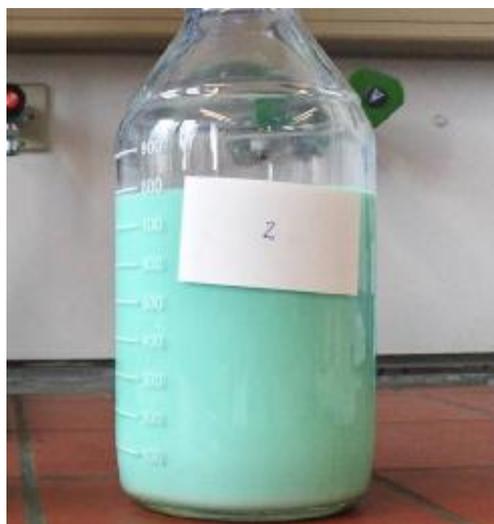
Das Ausbleiben der Zinkabscheidung steht im Einklang mit Untersuchungen von [64], wonach an Aluminium keine Zementation von Zink stattfinden kann, da das freie Korrosionspotenzial des Aluminiums in Zinksalzlösung oberhalb dessen von metallischem Zink liegt, so dass unter diesen Umständen Aluminium das edlere Metall von beiden ist.

### 5.3.3.1.3 Versuche zur Gewinnung von Zinn

Für die qualitativen Versuche zur Zinnabscheidung wurde Lösung Nr. 2 herangezogen. Die Schwierigkeit bei dieser Flüssigkeit besteht insbesondere darin, dass das Zinn als ungelöste, kolloide Metazinnsäure vorliegt, da es sich um einen salpetersauren Zinn-Stripper handelt. Mehrere Versuche mit unbehandelter, verdünnter und unverdünnter Lösung führten zwar zur Kupferabscheidung, es war aber zunächst keine Zinnzementation erreichbar. Bild 84 zeigt eine Probe von Lösung Nr. 2; in Bild 85 ist die Kupferabscheidung unter gleichzeitiger Entfärbung der Lösung erkennbar.

**Bild 84:**  
Lösung Nr. 2 (links)

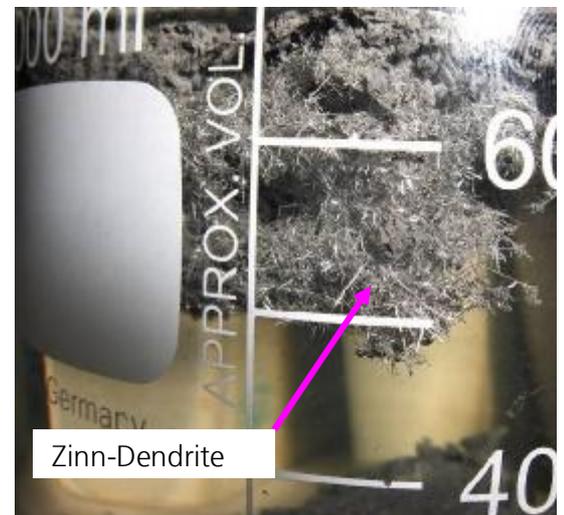
**Bild 85:**  
Kupferabscheidung aus  
Lsg. 2; markierter  
Bereich zeigt Cu-  
Ansammlung (rechts)



In weiteren Versuchen mit dieser Lösung konnte eine Phasentrennung erzielt werden, die augenscheinlich auf die Separation zwischen kupferhaltiger, blauer Flüssigkeit und Sedimentation der festen Metazinnsäure zurückzuführen ist (Bild 86). Nach der Dekantierung wurde die feste Phase mit Salzsäure behandelt, wodurch erreicht werden sollte, dass über die Bildung der wasserlöslichen Hexachlorozinnsäure  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$  die Metazinnsäure aufgeschlossen wird. Mit dieser Lösung wurden Zementationsexperimente durchgeführt, die zur Abscheidung von amorphem und auch dendritischem Zinn führten (Bild 87). In der Arbeitsplanung waren Versuche zur Zinngewinnung ursprünglich nicht explizit vorgesehen. Da jedoch auch zinnhaltige Lösungen aus Gewerbebetrieben zur Verfügung standen und der ökonomische Anreiz bei Marktpreisen von ca. 22 000 US-\$/t (01.08.2008, London Metal Exchange) bei diesem Metall in hohem Maße gegeben ist, wurden hierzu ebenfalls Untersuchungen angestellt. Es konnte gezeigt werden, dass über eine hydrometallurgische Behandlung mit aluminiumhaltigen Verbundmaterialien das Zinn abgeschieden werden kann, was auch beim Verband der Leiterplattenindustrie (VdL), Frankfurt am Main, Interesse hervorrief und zum Gegenstand eingehender Arbeiten auf diesem speziellen Gebiet werden kann.

**Bild 86:**  
Phasentrennung Lösung Nr. 2 (links)

**Bild 87:**  
Zinnabscheidung aus Lsg. 2 (rechts)



#### 5.3.3.1.4 Versuche zur Verwertung von Chromschwefelsäure

Die Zementationsversuche mit der chromschwefelsauren Lösung Nr. 10 gestalteten sich wegen der schwierigen Handhabbarkeit aufgrund der hohen Viskosität, ihrer außerordentlichen Aggressivität und insbesondere der Reaktivität auch gegenüber dem Kunststoffanteil des Verbundmaterials als schwierig. Aufgrund des zu erwartenden ohnehin geringen Kupfergehaltes erschienen Verdünnungen der Lösung nicht zielführend. Als Alternativverfahren zu dem in diesem Projekt bearbeiteten Weg der hydrometallurgischen Metallurgie bot sich in diesem Fall an, den Einsatz der Kunststoffbeizsäure in einem galvanischen Element zu prüfen. Hierzu wurde eine dem Bunsen-Element nachempfundene Zelle konstruiert, die aus einem Zinkblech als Anode und Graphitstäben als Kathode bestand. Gemäß Gleichung (17) sollte Dichromat kathodisch zu dreiwertigem Chromat reduziert werden. Bild 88 zeigt den einfachen Versuchsaufbau der galvanischen Zelle.



Aus dieser Zelle konnte nach Befüllung mit Lösung Nr. 10 als Maximalwert eine Leistung von 8,4 W (4,2 A bei 2,0 V) über den Zeitraum von 15 Minuten gemessen werden.

**Bild 88:**  
Aufbau der galvanischen Zelle zur Dichromatreduktion



Mit diesem einfachen Aufbau wäre es prinzipiell auch möglich, neben der Produktion geringer Mengen elektrischer Energie das hochtoxische  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  auf einfachem Wege zu  $\text{Cr}^{\text{III}}$  zu reduzieren, was zur Senkung der bisherigen hohen Entsorgungskosten dieser Lösungen führen kann.

### 5.3.3.2 Quantitative Versuche und Reinheiten von Metall- und Aluminiumhydroxidfraktionen

Mit den durch die qualitativen Tests erhaltenen Informationen über die Verwendbarkeit der zur Verfügung stehenden Lösungen wurden für die bilanzierten Versuche die kupfer- bzw. zinnhaltigen Lösungen Nr. 3, Nr. 5 und Nr. 1 ausgewählt. Mit der Lösung Nr. 1 sollte untersucht werden, inwieweit Zinn und vorher komplex gebundenes Kupfer abgeschieden werden können. Als Reduktionsmittel wurden die beschriebenen Aluminium-Verbundmaterialien eingesetzt. Da die Materialien augenscheinlich sehr inhomogen sind und für die Versuche in vergleichsweise geringen Mengen zu verwenden waren, wurden die vorher kalkulierten Einsatzmengen mit einem Aufschlag versehen, damit die Abreaktion aller Zementmetallkationen nicht durch einen Aluminiummangel limitiert wurde.

Die Versuche fanden in den Apparaturen mit Reaktionsvolumen von 1 bzw. 4 Litern statt, die gemäß den Erfahrungen aus den qualitativen Versuchen zusammengebaut wurden und in Kap. 5.3.1 beschrieben sind.

Die Versuchsabläufe gestalteten sich jeweils so, dass quantitativ erfasste Eduktmengen unter Rühren zur Reaktion gebracht wurden und nach erfolgter Umsetzung die Kunststofffraktion oberhalb des Gitters im Reaktionsraum verblieb. Diese Fraktion wurde anschließend gewaschen, getrocknet und zurückgewogen. Das absedimentierte Metallzementat wurde von der übrigen Flüssigkeit durch Vakuumfiltration getrennt, ebenfalls gewaschen und bei  $120^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ausgewogen. Vom erhaltenen Filtrat wurden jeweils 100 ml zur Fällung von Aluminiumhydroxid eingesetzt; als Fällmittel wurden 1-molare Kalkmilch (Versuche I und II) und 10-molare Natronlauge (Versuche III und IV) eingesetzt. Mit den Laugen wurde eine pH-Ein-

stellung von 5,0 angestrebt, um Aluminium sicher als Hydroxid auszufällen. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, bei 120 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ausgewogen. Das Versuchsschema mit Bezug zu den Ergebnistabellen Tabelle 5-9 bis Tabelle 5-17 ist in Bild 89 wiedergegeben. Ein Versuch zum Einsatz von Lösung Nr. 4 (basisch, pH = 10,1) als Fällmittel für  $\text{Al}(\text{OH})_3$  erwies sich als nicht erfolgreich, da der Zusatz von 50 ml dieser Lösung zu 50 ml der Lösung nach Zementation von Versuch I lediglich eine Änderung des pH-Wertes von 0,63 auf 0,85 bewirkte.

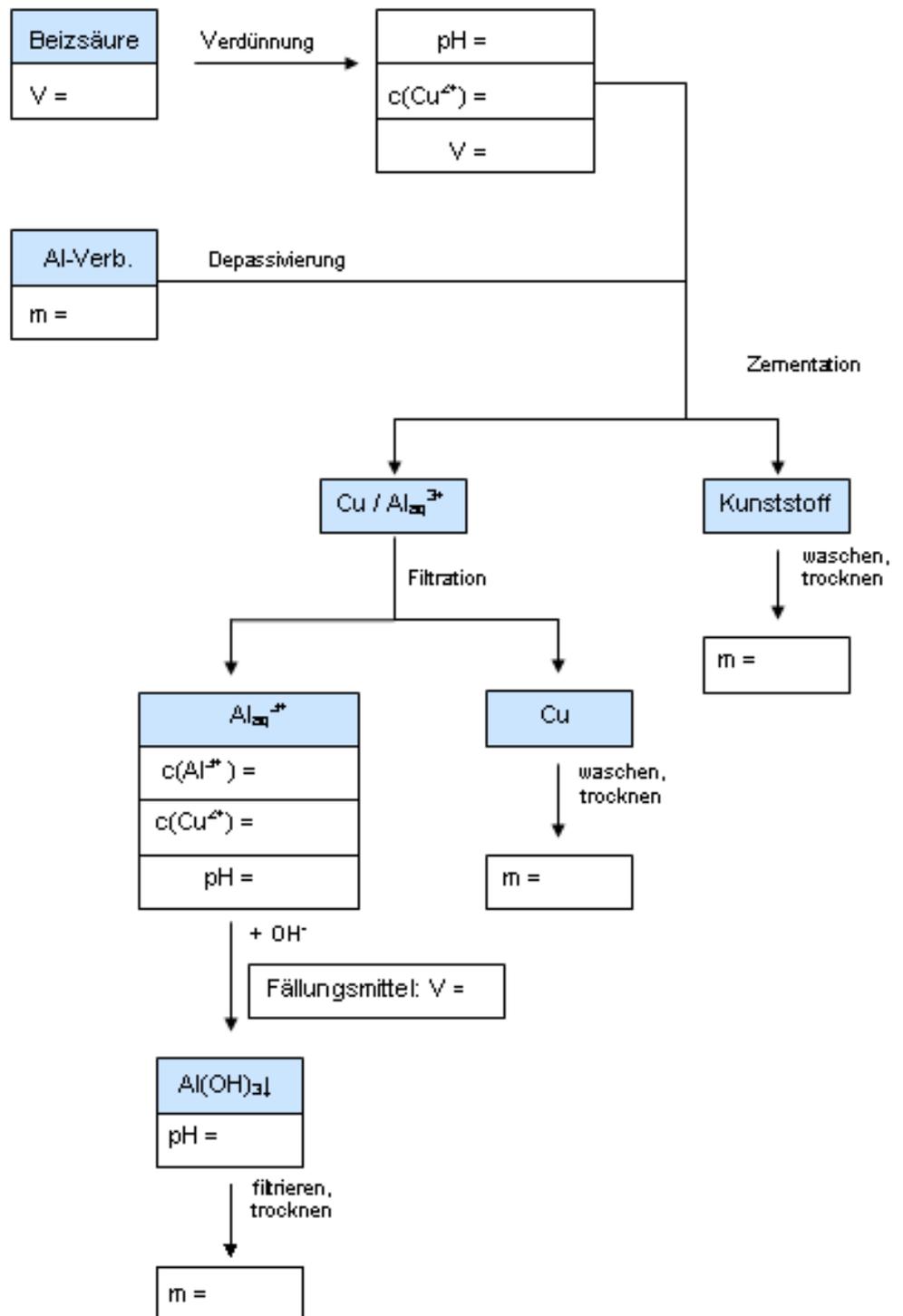
Aus den Analysenergebnissen von Produkten und Edukten sowie den Filtraten konnten die Stoffmengenbilanzen erstellt werden, die zu Umsatz- und Ausbeuterechnungen notwendig sind und eine Verfahrensbewertung erlauben.

Mittels optischer Emissionsspektroskopie wurden bestimmt:

- Zementatmetallkonzentration der eingesetzten Lösung
- Zementatmetall- und Aluminiumkonzentration des Filtrats nach Zementation
- Zementatmetall- und Aluminiumgehalt des Zementats
- Zementatmetall- und Aluminiumkonzentration der Waschlauge des Zementats (nur bei Versuchen III und IV)
- Zementatmetall- und Aluminiumgehalt des gefällten Aluminiumhydroxids
- Zementatmetall- und Aluminiumkonzentration des Filtrats nach Aluminiumhydroxidfällung

Die eingesetzten Verbundmaterialien und erhaltenen Kunststofffraktionen wurden durch Wägung quantifiziert, Verdünnungs-, Waschwasser und Fällmittel wurden volumetrisch erfasst.

**Bild 89:**  
 Versuchsschema; Basis  
 für die Tabellenwerte  
 der Tabellen Tabelle  
 5-9 bis Tabelle 5-17



### 5.3.3.2.1 Bilanzierte Versuche zur Gewinnung von Kupfer

Die Bilanzierungsversuche I und II fanden in der Apparatur mit 1 Liter Reaktionsvolumen statt, für die beiden anderen Versuche wurde die Anlage mit 4 Litern Fassungsvermögen genutzt. Durch die variierenden Kupferanfängskonzentrationen über den weiten Bereich von 3,00 bis 22,41 g/l sollte ermittelt werden, ob sich durch Einsatz von Chargen mit wechselnden Kupferkonzentrationen im Praxisbetrieb gravierende Unterschiede hinsichtlich Umsatz und Ausbeute ergeben. Eine Rolle bei der Wahl der Verdünnungsverhältnisse auch mit Blick auf eine Auslegung im technischen Maßstab spielte, dass sich für die Umsetzung ein geeignetes Verhältnis zwischen Verbundmaterial und Fluid ergeben musste.

Bei allen Versuchen betrug die Starttemperatur der flüssigen Phase 56°C. Nach augenscheinlichem Reaktionsende (65 bis 150 Minuten) wurden die Reste der Al-Verbundmaterialien von der Lösung getrennt. Die Frequenz des mechanischen Rührers wurde konstant auf 150 min<sup>-1</sup> gehalten. In Bild 90 bis Bild 93 ist der zeitliche Ablauf der Zementation von Versuch III gezeigt.

Die eingesetzten Eduktmengen und sich aus den Verdünnungen ergebenden Kupferionenkonzentrationen und Stoffmengen sind in Tabelle 5-9 aufgeführt. In Tabelle 5-10 sind die Aluminium- und Kupferkonzentrationen nach der Zementation mit den sich daraus ergebenden Stoffmengen und der nicht umgesetzte Stoffmengenanteil des Kupfers dargestellt. In Tabelle 5-11 sind Zementatmenge und die Aluminium- und Kupfergehalte des Zementats mit der Stoffmenge (in Prozent der eingesetzten Menge) des Kupfers aufgelistet. Tabelle 5-12 zeigt die für Versuche III und IV bestimmten Kupfer- und Aluminiumkonzentrationen der Waschlauge des Zementats mit den Stoffmengen und dem Kupferstoffmengenanteil, Tabelle 5-13 liefert diese Informationen für das Filtrat nach der Aluminiumhydroxidfällung, wobei die bei der Fällung aus je 100 ml Lösung erhaltenen Werte auf das Gesamtvolumen hochgerechnet wurden. In Tabelle 5-14 sind die Rohproduktmengen von gefällttem Aluminiumhydroxid und die Aluminium- und Kupfergehalte mit der prozentualen Stoffmenge des Kupfers dargestellt.

In Tabelle 5-15 wird die spezifische Waschmittelmenge für die Versuche III und IV aufgeführt, jeweils bezogen auf die gebildete Zementatmenge; außerdem sind spezifische Filtratmengen für alle Versuche angegeben, die auf die Menge an gebildetem Kupfer bezogen wurden. Zu den aufgeführten Lösungen wurden auch die jeweiligen pH-Werte angegeben. Aufgeführt sind auch die auf die spezifische Waschmittelmenge bezogenen Abdampfückstände der Waschwässer für die Versuche III und IV zur Charakterisierung der hierin gelösten Verbindungen. Daneben sind für alle untersuchten Lösungen die elektrischen Leitfähigkeiten als Maß für die in ihnen enthaltenen Elektrolyte angegeben.

Um den Gehalt an sonstigen Schwermetallverbindungen in Waschwässern und den Filtraten nach Al(OH)<sub>3</sub>-Fällung zu erhalten, wurde den Lösungen bei den Versuchen III und IV bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 10,0 Natronlauge (10-molar) als Fällungsmittel zugegeben. Diese Vorgehensweise lehnt sich an die in chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen praktizierte Hydroxidfällung an, bei der ein pH-Wert von 9 bis 11 angestrebt wird. Die erhaltenen Niederschläge wurden abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ausgewogen. In Tabelle 5-16 sind die mit den jeweiligen spezifischen Volumina von Waschlösung und Filtrat berechneten Frachten der Hydroxidfällung aufgeführt. Die erhaltenen geringen Schwermetallgehalte bei den Filtraten deuten sehr stark darauf hin, dass in den Lösungen enthaltene

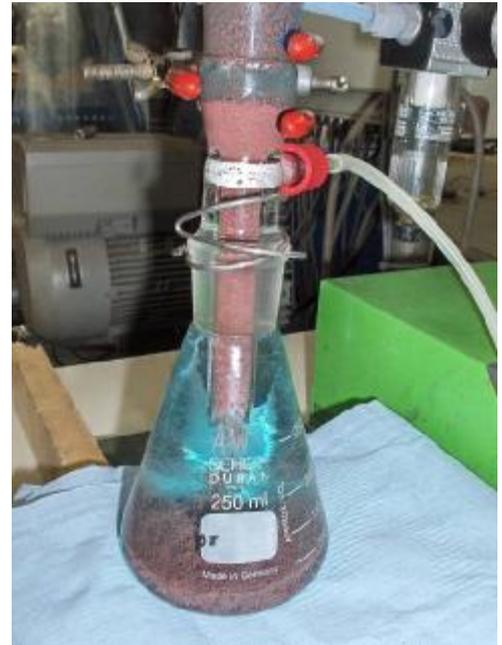
Schwermetallkationen bereits bei der Fällung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  entfernt worden sind. Allgemein bekannt ist das Mitreißen zweiwertiger Metallkationen bei Fällung eines dreiwertigen Metalls, obwohl deren Fällungsbereiche noch nicht erreicht sind, [65], [66]. Dafür sprechen auch die geringen Reinheiten der erhaltenen  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Fraktionen.

In Tabelle 5-17 sind die Mengen der verbliebenen Kunststofffraktionen nach Waschen und Trocknen erfasst. Bei Versuch II waren trotz Waschen noch salzartige Krusten auf der Oberfläche erkennbar.

**Bild 90:**  
Ca. 5 Min. nach Beginn  
(links)



**Bild 91:**  
Zementatsedimentation  
(rechts)



**Bild 92:**  
Blistermaterial nach ca.  
30 Min. (links)



**Bild 93:**  
Reaktionsfortschritt  
nach ca. 60 Min.  
(rechts)



**Tabelle 5-9:** Eingesetzte Eduktmengen für die Bilanzierungsversuche

| Versuch | Lösung |              | Al-Verbundmaterial            |           | Volumen nach Verdünnung [ml] | c <sub>0</sub> (Cu <sup>2+</sup> ) [g/l] | n(Cu) [mol] |
|---------|--------|--------------|-------------------------------|-----------|------------------------------|--|-------------|
|         | Nr.    | Volumen [ml] | Art                           | Menge [g] |                              |  |             |
| I       | 3      | 166          | DSD;<br>0-20 mm               | 15        | 700                          | 5,96                                     | 0,066       |
| II      | 5      | 90           | DSD;<br>0-20 mm               | 7,5       | 700                          | 3,00                                     | 0,033       |
| III     | 3      | 3 330        | Blister;<br>2 cm <sup>2</sup> | 200       | 3 730                        | 22,41                                    | 1,315       |
| IV      | 3      | 845          | DSD;<br>0-20 mm               | 100       | 4 390                        | 4,83                                     | 0,334       |

**Tabelle 5-10:** Aluminium- und Kupferkonzentrationen des Filtrats nach Zementation, in Prozent der nicht umgesetzte oder rückgelöste Kupferanteil

| Versuch | Aluminium                  |             | Kupfer                     |             |           |
|---------|----------------------------|-------------|----------------------------|-------------|-----------|
|         | c(Al <sup>3+</sup> ) [g/l] | n(Al) [mol] | c(Cu <sup>2+</sup> ) [g/l] | n(Cu) [mol] | n(Cu) [%] |
| I       | 1,85                       | 0,048       | 1,50                       | 0,017       | 25,8      |
| II      | 0,99                       | 0,026       | 0,95                       | 0,011       | 33,3      |
| III     | 7,60                       | 1,051       | 0,76                       | 0,045       | 3,4       |
| IV      | 2,68                       | 0,436       | 0,87                       | 0,060       | 18,0      |

**Tabelle 5-11:** Zementatmenge, Aluminium- und Kupfergehalte des Zementats sowie prozentualer Anteil des Kupfers bezogen auf die Eingangsstoffmenge

| Versuch | Zementatmenge [g] | Aluminium    |                       | Kupfer       |             |           |
|---------|-------------------|--------------|-----------------------|--------------|-------------|-----------|
|         |                   | m(Al) [g/kg] | n(Al) [mol]           | m(Cu) [g/kg] | n(Cu) [mol] | n(Cu) [%] |
| I       | 6,35              | 2,90         | 6,82*10 <sup>-4</sup> | 474          | 0,047       | 71,2      |
| II      | 2,42              | 0,22         | 1,97*10 <sup>-5</sup> | 510          | 0,019       | 57,6      |
| III     | 88,00             | 0,09         | 2,94*10 <sup>-4</sup> | 860          | 1,191       | 90,6      |
| IV      | 21,25             | 0,45         | 3,54*10 <sup>-4</sup> | 631          | 0,211       | 63,2      |

**Tabelle 5-12:** Waschmittelmenge zur Zementatreinigung, Aluminium- und Kupferkonzentrationen in der Waschlauge, Stoffmengen, prozentualer Anteil des enthaltenen Kupfers bezogen auf die Eingangsstoffmenge für Versuche III und IV

| Versuch | Waschmittelmenge [ml] | Aluminium                   |             | Kupfer                      |             |          |
|---------|-----------------------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|----------|
|         |                       | c(Al <sup>3+</sup> ) [mg/l] | n(Al) [mol] | c(Cu <sup>2+</sup> ) [mg/l] | n(Cu) [mol] | (Cu) [%] |
| III     | 3 500                 | 160                         | 0,021       | 190                         | 0,011       | 0,8      |
| IV      | 1 150                 | 215                         | 0,009       | 160                         | 0,003       | 0,9      |

**Tabelle 5-13:** Filtrat nach Aluminiumhydroxidfällung, Aluminium- und Kupferkonzentrationen, Stoffmengen, prozentualer Anteil des enthaltenen Kupfers bezogen auf die Eingangsstoffmenge

| Versuch | Filtratmenge [ml] | Aluminium                   |                        | Kupfer                      |                      |           |
|---------|-------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------------|-----------|
|         |                   | c(Al <sup>3+</sup> ) [mg/l] | n(Al) [mol]            | c(Cu <sup>2+</sup> ) [mg/l] | n(Cu) [mol]          | n(Cu) [%] |
| I       | 1 068             | < 1                         | < 2,6*10 <sup>-5</sup> | 4                           | 4,4*10 <sup>-5</sup> | < 0,1     |
| II      | 910               | < 1                         | < 2,6*10 <sup>-5</sup> | 92                          | 1,0*10 <sup>-3</sup> | 3,0       |
| III     | 5 464             | 1,6                         | 3,2*10 <sup>-4</sup>   | 120                         | 1,0*10 <sup>-2</sup> | 0,8       |
| IV      | 4 829             | 2,3                         | 4,1*10 <sup>-4</sup>   | 246                         | 2,1*10 <sup>-2</sup> | 6,3       |

**Tabelle 5-14:** Aluminiumhydroxidmenge (roh), Aluminiumhydroxid- und Kupfergehalt, Stoffmengen, prozentualer Anteil des enthaltenen Kupfers bezogen auf die Eingangsstoffmenge

| Versuch | Al(OH) <sub>3</sub> Menge (roh) [g] | Aluminium    |             | Kupfer       |             |           |
|---------|-------------------------------------|--------------|-------------|--------------|-------------|-----------|
|         |                                     | m(Al) [g/kg] | n(Al) [mol] | m(Cu) [g/kg] | n(Cu) [mol] | n(Cu) [%] |
| I       | 56,3                                | 56,4         | 0,041       | 14,7         | 0,013       | 19,7      |
| II      | 31,2                                | 60,1         | 0,024       | 23,7         | 0,012       | 36,4      |
| III     | 358,1                               | 212,7        | 0,976       | 6,2          | 0,035       | 2,7       |
| IV      | 48,3                                | 635,8        | 0,390       | 44,0         | 0,033       | 10,0      |

**Tabelle 5-15:** Spezifische Waschmittel- und Filtratmengen mit zugehörigen pH-Werten

| Versuch | Waschmittel                 |                                  |                               |       | Filtrat               |                               |       |
|---------|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------|-----------------------|-------------------------------|-------|
|         | Spez. Menge [l/kg Zementat] | Abdampfrückstand [g/kg Zementat] | Elektr. Leitfähigkeit [mS/cm] | pH    | Spez. Menge [l/kg Cu] | Elektr. Leitfähigkeit [mS/cm] | pH    |
| I       | n. b.                       | n. b.                            | n. b.                         | n. b. | 357,2                 | 8,05                          | 0,75  |
| II      | n. b.                       | n. b.                            | n. b.                         | n. b. | 752,1                 | 6,56                          | 0,77  |
| III     | 39,8                        | 720,4                            | 50,7                          | 1,19  | 62,1                  | 113,1                         | -0,20 |
| IV      | 54,1                        | 205,6                            | 19,8                          | 1,64  | 227,2                 | 50,3                          | 0,17  |

**Tabelle 5-16:** Ausgefällte Hydroxidmengen von Waschlösungen und Filtraten der Versuche III und IV ausgedrückt als Frachten pro kg gebildetem Zementat bzw. Kupfer

| Versuch | Waschmittel   | Filtrat   |
|---------|---|---|
|         | Fracht nach OH-Fällung<br>[g/kg <sub>Zementat</sub> ] | Fracht nach OH-Fällung<br>[g/kg <sub>Cu</sub> ] |
| III     | 59,2  | 41,9  |
| IV      | 85,7  | 240,0   |

**Tabelle 5-17:** Eingesetzte Compositemenge und Menge der Kunststofffraktion nach Reaktionsende

| Versuch | Menge Composite<br>[g] | Menge Kunststofffraktion<br>[g] |
|---------|------------------------|---------------------------------|
| I       | 15,0                   | 14,1                            |
| II      | 7,5                    | 8,0 *                           |
| III     | 200                    | 170,7                           |
| IV      | 100                    | 89,1                            |

\* Probe zeigte starke salzartige Anhaftungen

### 5.3.3.2 Bilanzierte Versuche zur Gewinnung von Zinn und komplex gebundenem Kupfer

Von Lösung Nr. 1 war durch Angaben der Herkunftsfirma bekannt, dass sie Thioharnstoff enthält. Dieser Zusatzstoff verbessert bei Beschichtungen die mechanischen Eigenschaften abgeschiedener Schichten. Es handelt sich bei Thioharnstoff um einen Komplexbildner, der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zunächst in die einwertige Form reduziert und damit dann eine farblose Anlagerungsverbindung bildet, [67].

Um den Kupferkomplex zu spalten, wurde eine Oxidation mit Wasserstoffperoxid als aussichtsreich betrachtet. Hierzu erfolgte die volumengleiche Zugabe von 3%igem Wasserstoffperoxid zu Lösung Nr. 1. Es trat zunächst eine intensive und klare Grünfärbung auf (Bild 94), die als Hinweis auf die gewünschte Bildung von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen gelten kann. Nach einigen Minuten trübte sich die Flüssigkeit fortschreitend bis zur Fällung eines dichten Niederschlages und unter Entfärbung des Liquids. Um dies zu unterdrücken, wurde die Reaktion auch unter Eiskühlung durchgeführt, was allerdings nicht zum Erfolg führte.

**Bild 94:**  
Klare Grünfärbung von  
Lsg. 1 nach  $H_2O_2$  -  
Behandlung



Die Entfärbung der grünen Lösung spricht für eine Rückreduktion zu farblosen  $Cu^+$ -Ionen. Diese Reaktion deutet klar auf das Vorhandensein des Zinns in Form von Zinn(II)-Ionen, die als starke Reduktionsmittel die beobachtete Rückreaktion bewirken.

Aus diesen Gründen wurde erforderlich, die Vorgehensweise dahingehend zu ändern, dass vor Komplexzerstörung die in der Lösung vorhandenen Zinnionen durch Zementation entfernt werden.

Hierzu wurden 20 g Al/PE-Verbundmaterial der Fraktion 0 bis 20 mm mit 700 ml unverdünnter Lösung Nr. 1 bei  $50^\circ C$  zur Reaktion gebracht. Unter der Annahme, dass die Zinnionen ausschließlich in 2-wertiger Form vorliegen, betrug bei Zugrundelegung eines 10 Ma.-%igen Aluminiumanteils im Verbundmaterial der Überschuss an Aluminium 32,5 %. Bei stöchiometrischem Umsatz wäre eine Ausbeute von 8,9 g Zinn zu erwarten. Bild 95 zeigt das sich während der Reaktion abscheidende Zinn, welches in amorph-schwammiger Form anfiel und zu Flocken agglomerierte. Nach Abfiltration und Trocknung bei  $120^\circ C$  wurde die Masse des Zementats zu 6,4 g bestimmt. Die Analyse dieses Produktes ergab einen Zinngehalt von 616 g Zinn pro kg Zementat.

Das nach Zinnabtrennung gewonnene Filtrat wurde mit insgesamt 150 ml 30 %-igem Wasserstoffperoxid in Portionen zu je 25 ml versetzt. Die Lösung zeigte zunächst eine klare Grünfärbung, wie auch in Bild 94 dargestellt. Nach ca. 10 Minuten setzte allerdings auch hier wieder eine Trübung ein (Bild 96).

**Bild 95:**  
Zinnabscheidung (links)



**Bild 96:**  
Filtrat von Lsg. Nr. 1  
nach Zinnabscheidung  
und Zugabe von  $H_2O_2$   
(rechts)



**Bild 97:**

Reaktion der in Bild 96 gezeigten Lsg. mit einem Aluminiumblech (links)

**Bild 98:**

Reaktion der in Bild 96 gezeigten Lsg. mit einem Aluminiumblech (rechts)



Um die generelle Abscheidbarkeit von Kupfer unter diesen Bedingungen zu überprüfen, wurde anstelle von Verbundmaterialien ein Blech aus reinem Aluminium als Reduktionsmittel verwendet und bei Einsatz eines Magnetrührers in das Becherglas gehängt. Die Lösung wurde auch während des Versuches bei einer Temperatur von 50°C gehalten. Einhergehend mit der Abscheidung von Kupfer auf dem Blech kam es zu einer kräftigen Gelbfärbung der Lösung und plastischen, gelben Anhaftungen eines Feststoffes, bei dem es sich um elementaren Schwefel aus der oxidativen Zerstörung des Thioharnstoff-Kupfer-Komplexes (Formamidindisulfid) gehandelt haben dürfte (Bild 97 und Bild 98). Literaturrecherchen [67] und [68] ergaben, dass die Zerfallsprodukte des Formamidinsulfids aus Schwefel, Thioharnstoff und Cyanamid bestehen. Aufgrund der akuten Toxizität der letzteren Verbindung und der Gefahr, diese aus der Gasphase einzusatmen, wurde von weiteren Versuchen abgesehen. Ebenso ergaben sich in einer technischen Umsetzung große Schwierigkeiten bei der Abwasserentgiftung, wobei der Kupfergehalt der Lösung mit 2,23 g/l vergleichsweise gering ist.

### 5.3.3.3 Untersuchungen zur Makrokinetik der Kupferzementation

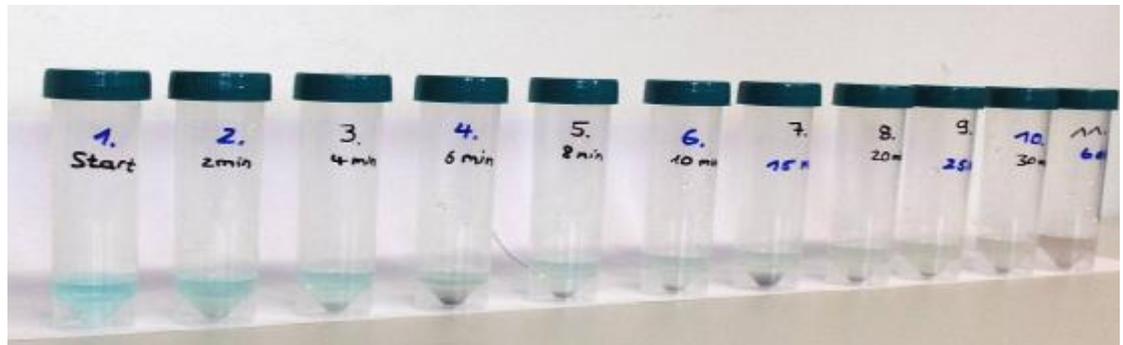
Bei der Auslegung eines technischen Prozesses ist die Kenntnis der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit von großer Bedeutung. Zur Bestimmung dieser Makrokinetik ist die Integrationsmethode angewendet worden. Hierzu werden nach bestimmten Zeitabständen ab Reaktionsbeginn Proben entnommen, deren Volumina vernachlässigbar klein im Vergleich zum Gesamtreaktionsvolumen sind und an denen die Abreaktion oder Bildung eines oder mehrerer Spezies analytisch verfolgt wird. Aus Auftragungen gemäß integrierter Zeitgesetze kann so die Reaktionsordnung bestimmt werden, die insbesondere den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Stoffmengenkonzentrationen der beteiligten Reaktionspartner beschreibt [69].

Die Messung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit wurde in den eigenen Untersuchungen bei der Umsetzung zwischen 166 ml Lösung Nr. 3 (verdünnt auf 700 ml) und Al/PE-Verbundmaterial der Fraktion 0-20 mm vorgenommen. Somit ergab sich als rechnerische Anfangskonzentration eine Kupferionenkonzentration von 5,96 g/l.

Als Apparatur wurde die in Kapitel 5.3.1 beschriebene Anordnung eingesetzt. In Vorversuchen wurde der folgende Versuchsablauf erprobt. Um den erwartungsgemäßen exponentiellen Abfall der Kupferionenkonzentration verfolgen

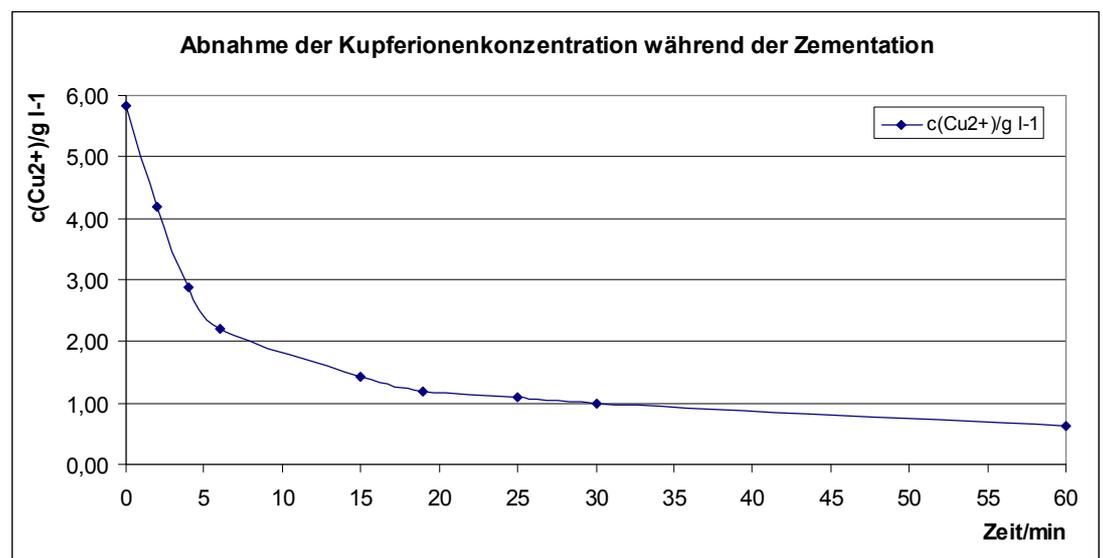
zu können, wurden in den ersten zehn Reaktionsminuten alle zwei Minuten Proben von jeweils fünf Millilitern entnommen, in der folgenden Reaktionszeit bis zu 30 Minuten erfolgte die Probenahme alle fünf Minuten, anschließend als Abschlussmessung eine Probenahme nach Ablauf von 60 Minuten ab Reaktionsbeginn. Als Starttemperatur wurden 40°C gewählt, um den starken Abfall der Kupferionenkonzentration insbesondere in der Anfangsphase besser verfolgen zu können. Bild 99 zeigt die entnommenen Proben bei einem Versuch zur Bestimmung der Makrokinetik. Die Bestimmung der Kupferionenkonzentration wurde photometrisch nach Komplexierung vorgenommen. Oxalsäurebis(cyclohexylidenhydrazid) bildet mit kleinen Kupfermengen in alkalischer Lösung einen wasserlöslichen, blauen Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei 595 nm liegt. Zur Messung wurde ein pH-Wert zwischen 7 und 10 mit Citratlösung eingestellt. Störungen durch das Auftreten möglicherweise vorhandener Fremdionen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , ...) sind bei dieser Methode nicht zu erwarten, [70], außerdem sind sie durch die hohen angewandten Verdünnungen von bis zu 1 : 62 500 auszuschließen. Durch die Messung von Standardlösungen im Bereich von 20 bis 180 mg/l wurde eine Kalibriergerade aufgestellt. Die Probenlösungen wurden so verdünnt, dass die resultierenden Konzentrationen etwa in der Mitte des Kalibrierbereiches lagen.

**Bild 99:**  
Entnommene Proben für die photometrischen Kupferbestimmungen



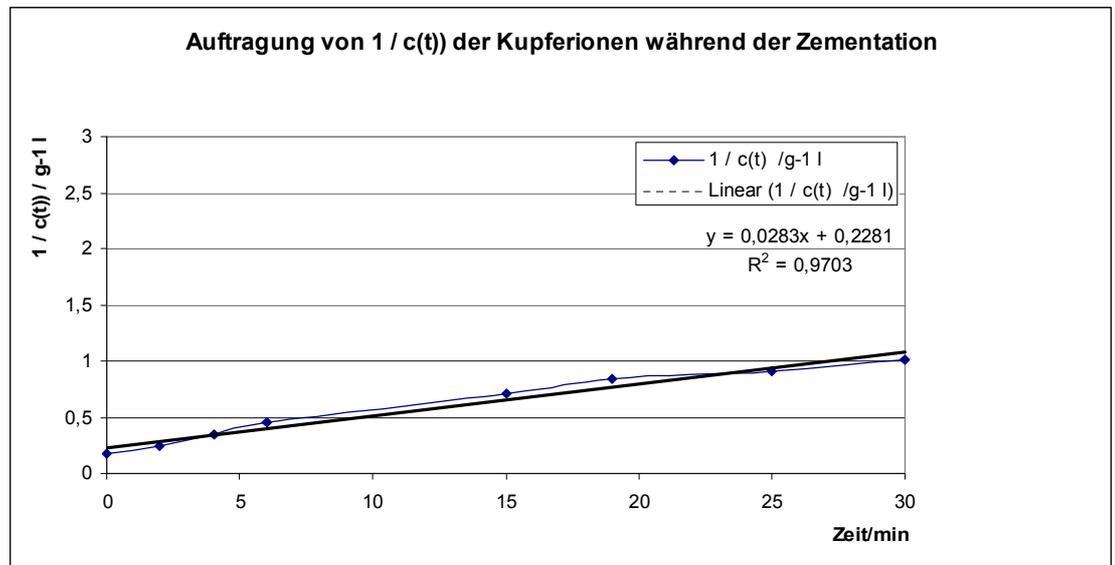
Die Auftragung der Kupferionenkonzentration als Funktion der Zeit führte zu dem in Bild 100 dargestellten Verlauf.

**Bild 100:**  
Verlauf der Kupferionenkonzentration in der Lösung



Zur Bestimmung der Reaktionsordnung ist getestet worden, welche Auftragung einer integrierten Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung zu einer Linearisierung führt. Dies war für das Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung der Fall (Bild 101).

**Bild 101:**  
Linearisierte Auftragung der Kupferionenkonzentrationen unter Annahme einer Reaktion 2. Ordnung



Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  ergibt sich somit ein Wert von  $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ l/(g min)}$ . Aus dem Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 2. Ordnung folgt somit die Kupferionenkonzentration zur Zeit  $t$  zu dem in Gleichung 1 angegebenen Term.

$$c_t(\text{Cu}^{2+}) = c_0(\text{Cu}^{2+}) / (1 + k \cdot t \cdot c_0(\text{Cu}^{2+})) \quad \text{Gleichung 1}$$

Zu beachten ist allerdings, dass mögliche Rücklöseffekte von gebildetem Kupferzementat bei Reaktionszeiten oberhalb des untersuchten Zeitraums von 60 Minuten eine Rolle spielen können.

### 5.3.4 Gegenüberstellung von Ergebnissen und Zielsetzungen gemäß Zeit- und Personalplan sowie Ergebniszusammenfassung von Kapitel 5.3

**Tabelle 5-18:** Gegenüberstellung der Zielvorgaben mit den Ergebnissen

| Ziele   | Ergebnisse  |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Untersuchung zur Eignung unterschiedlicher gewerblicher Prozesslösungen</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Zur Umsetzung geeignete Lösungen aus sechs verschiedenen Betrieben wurden ermittelt und diese in bilanzierten Versuchen des Gesamtprozesses eingesetzt. Kupfer und Zinn konnten hydrometallurgisch rückgewonnen werden.</li> </ul>               |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Qualität der Metall- und Aluminiumhydroxidfraktion</li> </ul>                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>Die Metall- und <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math>-Gehalte wurden bestimmt. Ebenso Summenparameter der Schwermetallfracht von den Waschlösungen der Zementate und den Filtraten nach <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math>-Abtrennung.</li> </ul> |

#### Ergebniszusammenfassung:

- Aus den Ergebnissen der qualitativen Versuche ließ sich eine Auswahl der für weitere Untersuchungen in Frage kommenden Lösungen aus Oberflächenbehandlungsprozessen treffen. Ebenso konnten Erfahrungen hinsichtlich der am besten einzusetzenden Shredderfraktion des Verbundmaterials, der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Temperatur, und eines zweckmäßigen Versuchsaufbaus gewonnen werden. Bei den Reaktionsbedingungen wurde bewusst auf Änderungen des pH-Wertes verzichtet, um den Mehr-

aufwand der pH-Wert-Einstellungen bei einer möglichen Umsetzung in den technischen Maßstab zu umgehen, zumal ohnehin von jeweils stark sauren Lösungen auszugehen ist. Für die weitergehenden Untersuchungen wurden die Lösungen 1, 3 und 5 sowie die DSD-Shredderfraktion bis 20 mm in den beschriebenen Versuchsaufbauten mit ca. 1 und ca. 4 Litern Reaktionsvolumen verwendet.

- Der Kupfergehalt der ausgewählten Lösungen wurde in quantitativen Versuchen über den Anfangskonzentrationsbereich 3,0 – 22,4 g/l durch unterschiedliche Verdünnung mit Wasser variiert. Der Umsatz an Kupferionen betrug 66,7 bis 96,6 %, wobei Rücklöseeffekte von gebildetem Zementat nicht untersucht worden sind. Die Kupfergehalte des Zementats variierten von 474 bis 860 g/kg. Die ausgefällte Rohfraktion des Aluminiumhydroxids wies Reinheiten von 56 bis 636 g/kg auf. Weiterhin wurden Filtrat- und Waschwassermengen erfasst und charakterisiert.
- Versuche der Zementation von komplexiertem Kupfer wurden aus Sicherheitsgründen und zur Vermeidung der Bildung wassergefährdender Komplexersatzungsprodukte nicht weiter verfolgt.
- Die Möglichkeit der Zinnzementation wurde gezeigt, wobei eine Produktreinheit von 616 g/kg erzielt werden konnte.
- Die Untersuchungen zur Makrokinetik ergaben, dass sich der Konzentrationsabfall der Kupferionen mit dem formalkinetischen Ansatz einer Reaktion 2. Ordnung deckt. Neben denen für eine technische Auslegung wichtigen Informationen über die notwendige Verweilzeit kann der gefundene reaktionskinetische Ansatz zur Verbesserung des Reaktorkonzepts führen, indem die Eingangskonzentration durch Verdünnungseffekte möglichst wenig herabgesetzt wird, so dass z. B. ein Konzept basierend auf dem der Rührkesselkaskade in Betracht kommen könnte.

## 5.4 Trennung und Aufbereitungsstufen

Die ursprünglich zu trennenden Fraktionen sind:

- Papier / PE-Alu-Verbund
- PE / Kupfer
- Aluminium (gelöst) / Flüssigkeitsphase

Durch die Umstellung des Eingangsmaterials von Composite-Verpackungen auf Rejectmaterialien entfällt der erste Trennschritt. Die Trennung Papier / PE-Alu-Verbund wird in Papierfabriken, die Composite-Verpackungen einsetzen, erfolgreich und mit langjähriger Erfahrung mittels Pulpern durchgeführt (siehe Einführung Kap. 4.1). Die anderen Trennoperationen orientieren sich an den Anforderungen und den aus den Laborversuchen gewonnenen Erfahrungen.

Die chemischen Laborversuche erfolgten in Reaktoren unterschiedlicher Größe und Ausgestaltung. Die ersten Versuche wurden in Bechergläsern mit Rührwerken und anschließender Filtration durchgeführt. Im Anschluss wurden die Laborapparaturen so optimiert, dass die Reaktion in einem Siebrührreaktor durchgeführt wurde. Eine weitere Erweiterung der Versuchsapparaturen war die Kreislaufführung der metallkationenhaltigen Lösung durch den Einsatz einer Schlauchpumpe.

Aus diesen Versuchsaufbauten leiten sich folgende Anforderungen an die Trenn- und Aufbereitungsstufen ab:

### Aufbereitung

Für die Zerkleinerung der PE-Alu-Verbunde können Schneidmühlen oder Ein- bzw. Mehrwellenzerkleinerer eingesetzt werden, mit denen über Siebeinsätze die optimale Korngrößen erzeugt werden können. Eine anschließende Anreicherung der aluminiumhaltigen Bestandteile kann durch den Einsatz eines Wirbelstromscheiders erreicht werden. Die PE-Alu-Verbunde werden nach der Anlieferung z. B. in einem Flachbunker gelagert, um eine ausreichende Lagerkapazität für mindestens 3 Tage vorzuhalten.

Die eigentliche Reaktion erfolgt in einem Reaktor im Batch- oder kontinuierlichen Betrieb. Die Werkstoffe des Reaktors und der Einbauten müssen für das Temperaturfeld (16-60 °C) und die pH-Bedingungen (saure Umgebung) während der Reaktion ausgelegt sein. Der untere Teil des Reaktors wird durch einen Siebboden abgetrennt, so dass das Zementat sedimentieren und aus dem Reaktor abgezogen werden kann. Weitere Einbauten sind ein Rührwerk und eine Abzugseinheit. Das Rührwerk wird im oberen bis mittleren Bereich des Reaktors eingesetzt, um den Sedimentationsprozess nicht zu behindern. An der Oberfläche des Flüssigkeitsspiegels wird eine Abzugseinheit (Schaufeln oder Absaugung) für die Abtrennung der PE-Fraktion aus dem Reaktor benötigt. Die Wandung des Reaktors ist temperierbar (z. B. Heizschlaufen) auszuführen.

### Abtrennung PE-Fraktion

Die PE-Fraktion schwimmt durch Flotation an dem Flüssigkeitsspiegel auf und kann über Paddel/Schaufeln oder eine Absaugvorrichtung abgezogen werden. Anschließend muss diese Fraktion in einem Wäscher gewaschen werden. Nach

dem Waschprozess erfolgt die Trocknung der Fraktion. Alternativ kann der Einsatz von Zentrifugen (Filterzentrifugen, z. B. Siebschneckenzentrifugen) geprüft werden, um den Wasch- und Trocknungsprozess in einem Aggregat durchzuführen. Neben Zentrifugen können für die Trocknung der PE-Fraktion auch Drehtrommeltrockner eingesetzt werden. Hier gibt es praktische Erfahrungen aus dem Bereich der Trocknung von Ersatzbrennstoffen mit ähnlichem Korngrößenband.

#### Abtrennung Cu-Fraktion

Das Zementat sedimentiert im Reaktor und wird vom Boden abgezogen. Anschließend muss dieses Cu / Al<sub>aq</sub><sup>3+</sup>-Gemisch filtriert werden (z. B. Planfilter oder Rahmenfilterpresse). Nach der Filtration liegen Cu und Al<sub>aq</sub><sup>3+</sup> getrennt voneinander vor. Die Kupferfraktion muss, ähnlich wie die PE-Fraktion, im Anschluss gewaschen und getrocknet (z. B. Tellertrockner) werden. Für den Waschprozess können Waschaggregate aus der mineralischen Aufbereitungstechnik eingesetzt werden (z. B. Querstromwäscher).

#### Abtrennung Al(OH<sub>3</sub>)

Zur Gewinnung von Al(OH<sub>3</sub>) wird dem Al<sub>aq</sub><sup>3+</sup> in einem weiteren Reaktor ein Fällungsmittel (z. B. Kalkmilch) zugegeben. Nach der Fällung wird die Suspension filtriert (Drucktrommelfilter oder Vakuum-Bandfilter) und getrocknet (z. B. Tellertrockner). Für das Fällungsmittel wird ein ausreichend dimensionierter Vorlagebehälter (z. B. Silo) benötigt.

#### Wasseraufbereitung

In dem Prozess werden große Mengen Wasser benötigt. Dieses Wasser sollte aufbereitet (z. B. Membranfilter) und wieder in den Prozess zurückgeführt werden, um den Frischwasserverbrauch zu verringern.

### **5.4.1 Verfahrensbeispiel**

Für eine überschlägige Prozessgestaltung wurden die Versuche mit Rejectmaterial aus der Bilanzierung herangezogen (s. Kapitel 5.3.3.2.1). Für die Abschätzung der Mengen und Volumina wurden die Verhältnisse der Produkte zu den Edukten und die Mittelwerte über die Versuche gebildet. Die Berechnungen sind auf einen Durchsatz von 100 kg Rejectmaterial pro Stunde bei jährlich 7 000 Betriebsstunden bezogen. Hieraus ergibt sich eine Jahreskapazität von 700 Tonnen.

Die Versuche zeigen, dass sich die Volumen- und Mengenverhältnisse in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und den chemischen Eigenschaften der Edukte unterscheiden. Daher sind die nachfolgenden Betrachtungen als überschlägige Abschätzung zu sehen. Für eine konkrete Auslegung sind mehrere Wiederholungsversuchsreihen mit den gleichen Eduktmaterialien (Herkunft, Zusammensetzung der Beizsäuren und Rejectmaterialien) zur Bestimmung der optimalen Mengen und Volumina als belastbare Auslegungsgrundlage notwendig.

Bei dem Beispiel der Anlage mit einem Durchsatz von 100 kg/h fallen jährlich folgende Fraktionen an oder werden für den Betrieb benötigt:

**Tabelle 5-19:** Edukte und Produkte der Beispielanlage

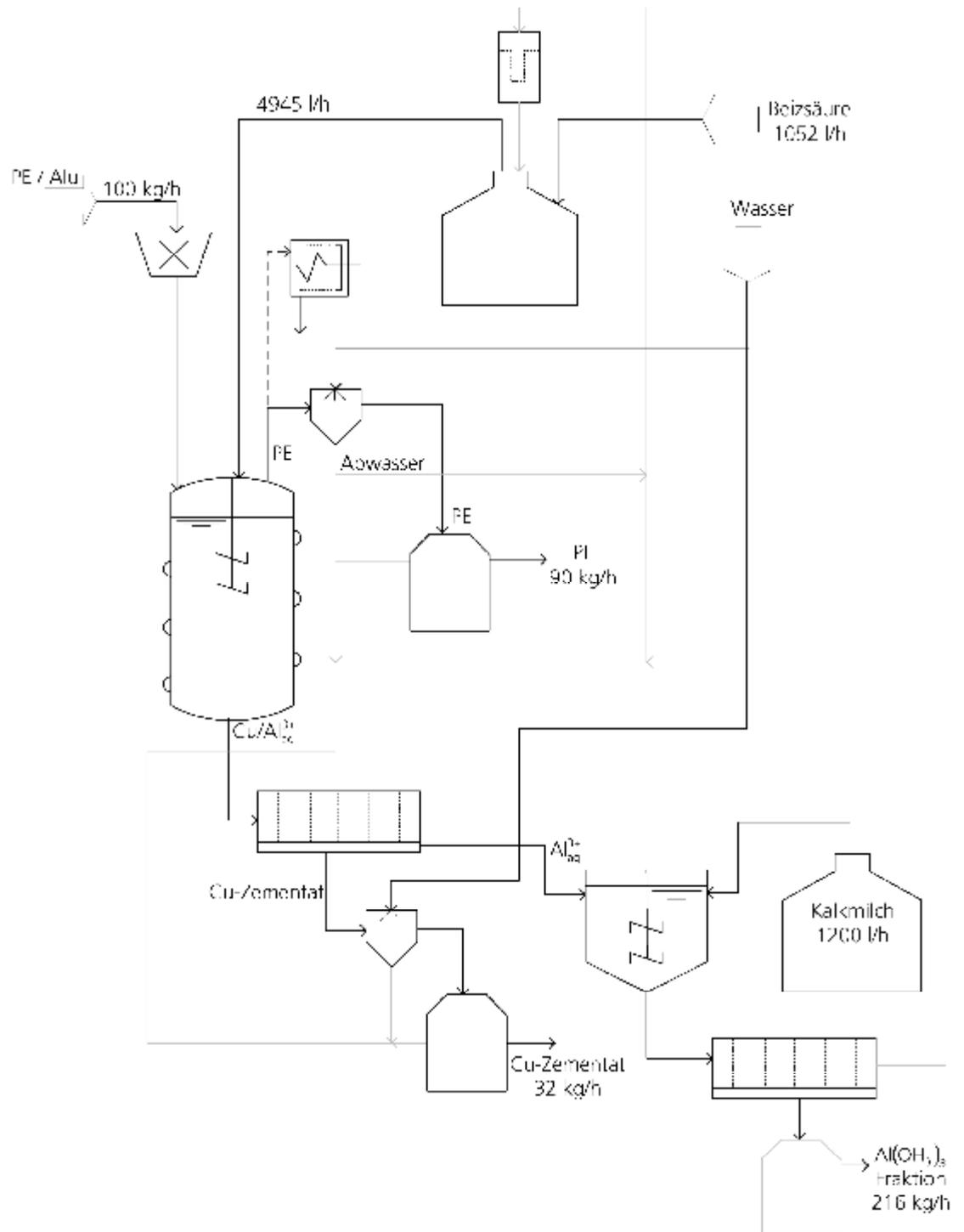
| Fraktion                      | Edukt                 | Produkt  |
|-------------------------------|-----------------------|----------|
| PE-Alu-Verbund                | 700 Mg                |          |
| Beizsäure                     | 7 364 m <sup>3</sup>  |          |
| Wasser (Verdünnung)*          | 10 384 m <sup>3</sup> |          |
| Kalkmilch                     | 8 400 m <sup>3</sup>  |          |
| PE (Mischkunststoff / SBS)    |                       | 630 Mg   |
| Kupferzementat                |                       | 226 Mg   |
| Al(OH <sub>3</sub> )-Fraktion |                       | 1 512 Mg |

\* unter der Annahme, dass 70 % des Wassers in den Prozess zurückgeführt werden können.

### Kostenbetrachtung

Der gesamte Aufbereitungsprozess ist mit einem hohen apparativen Aufwand verbunden (Zerkleinerung, Prozessreaktor, mind. 2 Wäscher, 3 Trockner, Fällungsreaktor, Membranfilter etc.). Da der Prozessreaktor eine Sonderanfertigung darstellt, können die Kosten hier nicht abgeschätzt werden. Die sonstigen Peripherprozesse sind Standardaggregate und am Markt verfügbar. Durch den hohen Trocknungsaufwand, den beheizbaren Reaktor und die Zerkleinerungseinheit sind die Energiekosten der treibende Faktor bei den Betriebskosten. Die Wirtschaftlichkeit des Prozesses kann anhand der vorliegenden Daten nicht abgeschätzt werden, da u. a. die Kosten für den Prozessreaktor und für etwaige Sicherheitseinrichtungen (Wasserstoffbildung während des Prozesses) nicht bekannt sind und erst in der Detailplanung genau beziffert werden können. Die Wirtschaftlichkeit des Prozesses hängt davon ab, ob die hohen Investitions- und Betriebskosten durch die Erlöse für die Kupferfraktion gedeckt werden können. Eine detaillierte Gegenüberstellung der Kosten und Erlöse ist in Kapitel 7 aufgeführt.

**Bild 102:**  
Verfahrensablauf



## 5.4.2 Gegenüberstellung von Ergebnissen und Zielsetzungen

**Tabelle 5-20:** Gegenüberstellung der Zielvorgaben mit den Ergebnissen

| Ziele  | Ergebnisse  |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Trennung Papier / PE-Alu-Verbund</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Umstellung des Eingangsmaterials auf Rejectmaterial</li> <li>▪ in der Praxis: Einsatz von Pulpern</li> </ul>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Trennung PE / Kupfer</li> </ul>             | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Zementat sedimentiert durch Siebeinsatz am Boden des Reaktors und wird dort abgezogen</li> <li>▪ PE-Fraktion schwimmt an der Flüssigkeitsoberfläche auf (Flotation) und wird über Paddel/Schaufeln oder Absaugung abgezogen</li> </ul>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Trennschärfe</li> </ul>                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ PE-Fraktion: Prozessbedingt noch hohe Anteile an Cu; kann durch mechanische Trennstufen nicht abgetrennt werden</li> <li>▪ PE-Fraktion: Wasch- und Trocknungsschritt vor anschließender energetischen oder stofflichen Verwertung erforderlich</li> <li>▪ Cu-Fraktion: Abtrennung nach Sedimentation am Reaktorboden; anschließend Filtration zur <math>Al_{aq}^{3+}</math>-Abtrennung</li> <li>▪ Cu-Fraktion: Waschen / Trocknen</li> </ul> |

## 5.5 Bestimmung und Beurteilung der Recyclingfähigkeit der PE-Fraktion

Die abgetrennte PE-Fraktion aus den chemischen Behandlungsschritten wurde zunächst getrocknet und mikroskopiert. Bei einigen Proben zeigt sich eine ausgedehnte Salzkristallbildung, während andere Proben eine Braunverfärbung während des Trocknungsvorgangs aufweisen. Die folgenden Abbildungen zeigen zum einen die Braunverfärbung und zum anderen die Kristallbildung.

**Bild 103:**  
PE-Fraktion mit  
Verfärbung  
(links)

**Bild 104:**  
Salzkristallbildung  
(rechts)



Im Anschluss wurden die Proben gewaschen und auf mögliche Verwertungswege hin untersucht. Bei der Verwertung für PE-Fractionen bieten sich zwei Möglichkeiten. Zum einen eignen sich die Materialien aufgrund ihres Heizwerts und ihres Körnungsbands für die Mitverbrennung in Zement- oder Kohlekraftwerken. Hier wird der Energiegehalt der Fraktion genutzt. Zum anderen ist zu prüfen, inwieweit die PE-Fraktion weiter stofflich verwertet werden kann. Für beide Verfahren ist eingehend festzuhalten, dass die PE-Fractionen nach der Abtrennung intensiv gewaschen und getrocknet werden müssen. Dieser zusätzliche apparative Aufwand ist in der späteren Prozessentwicklung zu berücksichtigen.

### 5.5.1 Sekundärbrennstoff nach RAL-GZ 724

Die Gütegemeinschaft für Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e. V. (BGS e. V.) hat Kriterien für qualitätsgesicherte Ersatzbrennstoffe erarbeitet. Wenn die PE-Fraktion diesen Kriterien entspricht, ist eine energetische Verwertung der PE-Fraktion im Rahmen der Mitverbrennung in einem Zementwerk oder Kohlekraftwerk möglich. Die folgenden Tabellen zeigen die Kriterien des Gütezeichens und die Analysenergebnisse der PE-Fraktion.

**Tabelle 5-21:** Vergleich der PE-Proben mit den Kriterien des RAL-GZ 724 (I) (BGS e. V.: Gütegemeinschaft für Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e. V.: Gütezeichen Sekundärbrennstoffe)

| Parameter   | Einheit              | BGS e. V.  |               | Probennummer |        |        |
|-------------|----------------------|------------|---------------|--------------|--------|--------|
|             |                      | Medianwert | 80. Perzentil | 080107       | 080109 | 080111 |
| Feuchte     | Gew.-% <sub>OS</sub> |            |               | 5,7          | 1,3    | 1,3    |
| Heizwert    | kJ/kg <sub>TS</sub>  |            |               | 34 100       | 38 800 | 40 600 |
| Heizwert    | kJ/kg <sub>OS</sub>  |            |               | 32 000       | 38 300 | 40 000 |
| Asche       | Gew.-% <sub>TS</sub> |            |               | 7,5          | 2,2    | 1,4    |
| Chlor       | Gew.-% <sub>TS</sub> |            |               | 0,3          | 0,1    | 0,3    |
| Schwefel    | Gew.-% <sub>TS</sub> |            |               | 2,4          | 0,9    | < 0,5  |
| Cadmium     | mg/kg <sub>TS</sub>  | 4          | 9             | 2,5          | 0,8    | < 0,1  |
| Quecksilber | mg/kg <sub>TS</sub>  | 0,6        | 1,2           | < 0,2        | < 0,2  | < 0,2  |
| Thallium    | mg/kg <sub>TS</sub>  | 1          | 2             | < 1          | < 1    | < 1    |

| Parameter | Einheit             | BGS e. V.  |               | Probenummer |        |        |
|-----------|---------------------|------------|---------------|-------------|--------|--------|
|           |                     | Medianwert | 80. Perzentil | 080107      | 080109 | 080111 |
| Arsen     | mg/kg <sub>TS</sub> | 5          | 13            | < 1         | < 1    | < 1    |
| Kobalt    | mg/kg <sub>TS</sub> | 6          | 12            | 49          | < 10   | < 10   |
| Nickel    | mg/kg <sub>TS</sub> | 25         | 50            | 9 100       | 38     | 25     |
| Antimon   | mg/kg <sub>TS</sub> | 25         | 60            | 26          | < 10   | < 10   |
| Blei      | mg/kg <sub>TS</sub> | 70         | 200           | 11          | < 10   | < 10   |
| Chrom     | mg/kg <sub>TS</sub> | 40         | 120           | 20 800      | 110    | 59     |
| Kupfer    | mg/kg <sub>TS</sub> | 120        |               | 7 200       | 2 500  | 1 200  |
| Mangan    | mg/kg <sub>TS</sub> | 50         | 100           | 1 200       | 12     | <10    |
| Vanadium  | mg/kg <sub>TS</sub> | 10         | 25            | 49          | < 10   | < 10   |

**Tabelle 5-22:** Vergleich der PE-Proben mit den Kriterien des RAL-GZ 724 (II) (BGS e. V.: Gütegemeinschaft für Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e. V.: Gütezeichen Sekundärbrennstoffe)

| Parameter   | Einheit              | BGS e. V.  |               | Probenummer |        |
|-------------|----------------------|------------|---------------|-------------|--------|
|             |                      | Medianwert | 80. Perzentil | 080114      | 080121 |
| Feuchte     | Gew-% <sub>OS</sub>  |            |               | < 1         | < 1    |
| Heizwert    | MJ/kg <sub>TS</sub>  |            |               | 39 000      | 40.200 |
| Heizwert    | MJ/kg <sub>OS</sub>  |            |               | 38 800      | 39 800 |
| Asche       | Gew.-% <sub>TS</sub> |            |               | 2,1         | < 1    |
| Chlor       | Gew.-% <sub>TS</sub> |            |               | 0,4         | 0,2    |
| Schwefel    | Gew.-% <sub>TS</sub> |            |               | < 0,5       | < 0,5  |
| Cadmium     | mg/kg <sub>TS</sub>  | 4          | 9             | < 0,1       | < 0,1  |
| Quecksilber | mg/kg <sub>TS</sub>  | 0,6        | 1,2           | < 0,2       | < 0,2  |
| Thallium    | mg/kg <sub>TS</sub>  | 1          | 2             | < 1         | < 1    |
| Arsen       | mg/kg <sub>TS</sub>  | 5          | 13            | < 1         | < 1    |
| Kobalt      | mg/kg <sub>TS</sub>  | 6          | 12            | < 10        | < 10   |
| Nickel      | mg/kg <sub>TS</sub>  | 25         | 50            | < 10        | < 10   |
| Antimon     | mg/kg <sub>TS</sub>  | 25         | 60            | < 10        | < 10   |
| Blei        | mg/kg <sub>TS</sub>  | 70         | 200           | < 10        | < 10   |
| Chrom       | mg/kg <sub>TS</sub>  | 40         | 120           | < 5         | < 5    |
| Kupfer      | mg/kg <sub>TS</sub>  | 120        |               | 2 600       | 1 100  |
| Mangan      | mg/kg <sub>TS</sub>  | 50         | 100           | < 10        | < 10   |
| Vanadium    | mg/kg <sub>TS</sub>  | 10         | 25            | < 10        | < 10   |

Die PE-Fraktion weist für Kupfer hohe Überschreitungen der Grenzwerte der BGS auf. Hier ist die Prozessführung der Kupfergewinnung noch zu optimieren. Im Vergleich mit den anderen Proben sind die Ergebnisse der ersten Probe mit den hohen Überschreitungen bei mehreren Schwermetallen als Einzelfall zu sehen. Nach einer Prozessoptimierung hinsichtlich der Kupferwerte erscheint eine energetische Verwertung der PE-Fraktion als Ersatzbrennstoff mit den genannten Einschränkungen möglich.

## 5.5.2 Recyclate aus Standardpolymeren nach RAL-GZ 717

Für Polymerrecyclate aus dem Abfallbereich sind in der RAL-GZ 717 Güte- und Prüfbestimmungen [71] festgelegt. Die Anforderungen an das Recyclat sind u. a. Sorten- und Typenreinheit der Kunststoffe, sowie die Angabe von der Art zugegebener Additive. Die Prüfungen der Recyclate werden anhand von Granulaten (Linsen oder Zylinder) durchgeführt. Die Einhaltung der Restfeuchte (<0,1%) ist durch die vorgeschaltete Trocknung der PE-Fraktion gewährleistet. Die Schüttdichte der PE-Fraktion ist für die gängigen PE-Verwertungsverfahren (mindestens 500 kg/m<sup>3</sup>) zu niedrig [72]. Eine visuelle Beurteilung der Fraktion

ergab, dass die PE-Fraktion in einer Mischkunststoffaufbereitung mit weiteren Kunststofffraktionen zu einer stofflich verwertbaren Fraktion weiter aufbereitet werden kann. Ein direkter Ersatz von Primärware ist mit der erzeugten PE-Fraktion nicht möglich.

### 5.5.3 Gegenüberstellung von Ergebnissen und Zielsetzungen

**Tabelle 5-23:** Gegenüberstellung der Zielvorgaben mit den Ergebnissen

| Ziele   | Ergebnisse  |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Verwertung als Sekundärbrennstoff (nicht Bestandteil der ursprünglichen Beantwortung)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ z. T. hohe Überschreitungen bei Cu-Grenzwerten</li> <li>▪ Korngröße optimal geeignet</li> <li>▪ Trocknung der PE-Fraktion erforderlich</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Substitution von Primärkunststoffen</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Restfeuchte durch Trocknung sichergestellt</li> <li>▪ Schmelzindex und Zug-/Reißfestigkeit konnten aufgrund der Fehlgeschlagenen Granulaterzeugung nicht geprüft werden</li> <li>▪ Stoffliche Verwertung als Mischkunststoff m. E. möglich (Zuzahlungen für die Verwertung sind zu berücksichtigen)</li> </ul> |

## 6 Innovativer Beitrag der Ergebnisse zu industriellen Anwendungsgebieten

Der innovative Beitrag des Projekts basiert auf der Idee, die bisher getrennt verwerteten Composite-Verpackungen aus der Lebensmittelindustrie und Altbeizsäuren aus der Metallverarbeitung einer kombinierten Verwertung zuzuführen. Ein entsprechendes neuartiges Verfahren steht nach Abschluss des Vorhabens dazu zur Verfügung.

Dadurch werden stofflich nutzbare Wertstoffe (hauptsächlich CuCl und reines Cu) zurückgewonnen. Nach einer Aufreinigung stellt insbesondere die Verwendung des im Zementat vorliegenden Kupfer(I)chlorids (CuCl) als Anion für die Synthese von ionischen Flüssigkeiten (Metallchlorid-Schmelzen) eine neuartige Idee dar.

Durch die Kombination der Abfallströme aus Altbeizsäuren und Composite-Verpackungen zur Gewinnung einer Vorläufersubstanz zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten sollte der von KMU-geprägte Markt der ionischen Flüssigkeiten positiv beeinflusst werden.

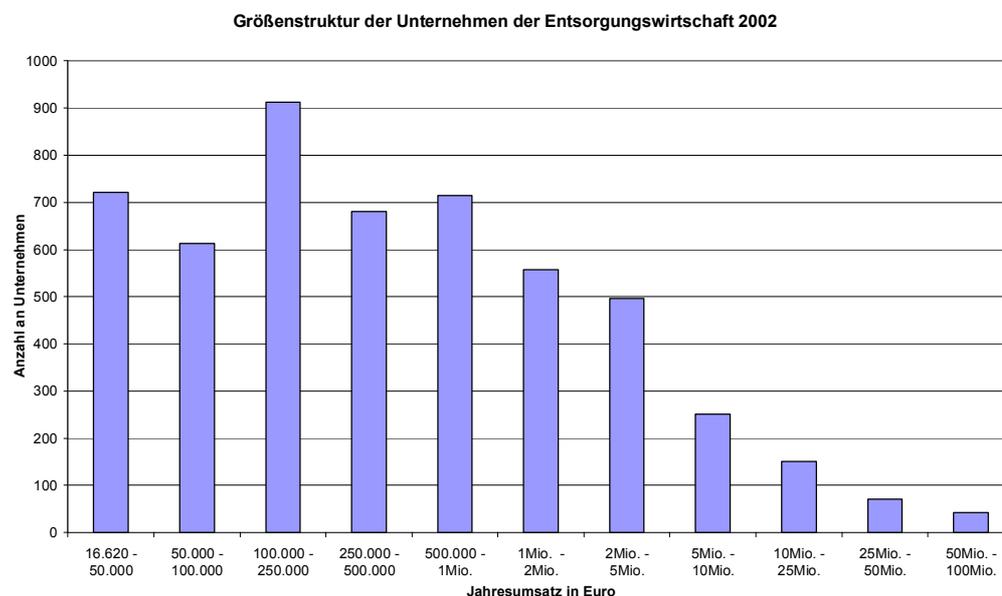
Das erhaltene Kupferzementat weist in getrocknetem und leicht gemörsertem Zustand eine enorm feinpulverige Konsistenz auf. Dies deutet auf eine stark vergrößerte BET-Oberfläche gegenüber herkömmlichen Kupferkristalliten hin. Für Reaktionen wie z. B. Synthesen von Halogensilanen, insbesondere Methylchlorsilan, aus denen sich organische Silane darstellen lassen, stellt Kupfer einen geeigneten Katalysator dar. Hierzu könnte bei Präparation auf einen geeigneten Träger das feinstpulverige Kupferzementat auf Eignung geprüft werden. Weiterhin könnte die Katalysatoreignung eines aus dem Kupferzementat hergestellten Trägerkontaktes bei der Methanol-Dampfreformierung getestet werden.

Im Rahmen des Vorhabens wurde ein Sieb-Rühr-Reaktor als Demonstrator konstruiert, dessen Prinzip für das neuartige Verfahren zugrunde gelegt wurde.

## 7 Wirtschaftlicher Nutzen für KMU und wissenschaftlich-technischer Nutzen

Die beiden in diesem Projekt betrachteten Industriezweige sind mittelständisch geprägt. Verbrauchte Mono- und Mischbeizsäuren sowie saure metallhaltige Prozesslösungen (Spülwässer, Konzentrate und Halbkonzentrate) fallen in vielen mittelständischen Galvanik- und Metallveredelungsbetrieben an. In Deutschland arbeiten ca. 100 000 Beschäftigte in mehr als 3 000 Betrieben dieser Art und erwirtschaften einen Umsatz von 1,5 bis 2 Mrd. Euro [4]. Rejectmaterialien fallen in der Papierverarbeitung an und werden entweder direkt durch die Papierverarbeiter oder über Entsorgungsunternehmen einer weiteren Verwertung zugeführt. Wie Bild 105 zeigt, ist die Entsorgungswirtschaft durch kleine und mittelständische Unternehmen geprägt.

**Bild 105:**  
Größenstruktur der Unternehmen in der Entsorgungswirtschaft [73]



Die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit erfolgt anhand der in Kapitel 5.4.1 dargestellten Mengenbilanz. Dabei werden folgenden Entsorgungskosten bzw. Erlöse angenommen:

- Erlöse für Rejectmaterialien: 60 Euro/Mg  
Anmerkung: Annahmepreise in mechanischen Anlagen zur Herstellung von Ersatzbrennstoffen schwanken zwischen 50 und 80 Euro/Mg.
- Erlöse für die Behandlung der Galvanikschlämme: 200 Euro/Mg  
Anmerkung: Die Preise sind stark schwankend abhängig von den Metallgehalten: 50 bis 400 Euro/Mg
- Kosten für Wasserverbrauch: - 2 Euro/m<sup>3</sup>
- Kosten für Kalkmilch: - 60 Euro/Mg
- Kosten für die energetische Verwertung der PE-Fraktion: -25 Euro/Mg  
Anmerkung: Entsorgungskosten für energetische Verwertung im Zement- oder Kohlekraftwerk schwanken zwischen 15 bis 40 Euro/Mg

- Erlöse für Kupferzementat: 1 900 Euro/Mg  
Anmerkung: Erlöse für Leichtkupferschrott liegen zwischen 380 und 385 Euro/100 kg. Cu-Anteil liegt im Zementat im Mittel bei 540 g/kg. Angenommene Erlöse: 1 900 Euro/Mg
- Entsorgungskosten der Al(OH<sub>3</sub>)-Fraktion: -200 Euro/Mg
- Analysekosten u. a. zur Prüfung der Qualität der Beizsäuren (täglich und mehrfach pro Lieferant), PE-Fraktion (mind. 2 Wochenmischproben), Kupferzementat (Cu-Anteil, täglich): 250 000 Euro/Jahr

**Tabelle 7-1:** Tabellarische Gegenüberstellung von Kosten und Erlösen

| Fraktion                              | Menge                               | Euro/Einheit | Euro/Jahresmenge      |
|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------|-----------------------|
| PE-Alu-Verbund                        | 700 Mg                              | 60 Euro      | 42 000                |
| Beizsäure                             | 8 837 Mg<br>(7 364 m <sup>3</sup> ) | 200 Euro     | 1 767 400             |
| Wasser (Verdünnung)                   | 10 384 m <sup>3</sup>               | - 2 Euro     | - 20 768              |
| Kalkmilch                             | 8 400 m <sup>3</sup>                | - 60 Euro    | - 504 000             |
| PE (Mischkunststoff / SBS)            | 630 Mg                              | - 25 Euro    | - 15 750              |
| Kupferzementat                        | 226 Mg                              | 1 900 Euro   | 429 400               |
| Al(OH <sub>3</sub> )-Fraktion         | 1 512 Mg                            | - 200 Euro   | - 302 400             |
| <b>Gesamt (Stoffstrombetrachtung)</b> |                                     |              | <b>1 395 882 Euro</b> |
| Analytikskosten                       |                                     |              | - 250 000 Euro        |
| <b>Gesamt</b>                         |                                     |              | <b>1 145 882 Euro</b> |

Diese Gegenüberstellung der Kosten und Erlöse zeigt, dass für die Investitions- und Betriebskosten rund 1 Mio. Euro zur Verfügung stehen. Werden für die Betriebskosten (Personalkosten, Energiekosten, Materialkosten, Fuhrpark, Reparatur, Wartung, Instandhaltung, Vermarktung, Verwaltung und Versicherung) 50 Euro pro Mg Beizsäure angenommen, liegen diese in der Größenordnung von 442 000 Euro pro Jahr. Darüber hinaus fallen noch Transportkosten in Höhe von ca. 50 000 Euro für die Entsorgung/Verwertung der Produktströme an (ca. 10 bis 20 Euro/Mg). Somit verbleiben für die Abschreibung der Investitionskosten und einen Wagnis- und Gewinnanteil rund 0,5 Mio. Euro/Jahr.

Diese Betrachtung ist eine überschlägige Kostenschätzung beruhend auf den Versuchen während der Projektlaufzeit. Für eine gesicherte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung sind mehrere Versuchsreihen mit den zu behandelnden Stoffen (Beizen, Rejectmaterialien) und eine detailliertere Planung der Anlagentechnik im Einzelfall erforderlich. Die oben vorgestellte Rechnung zeigt, dass bei weiter steigenden Kupfererlösen und einem alternativen Verwertungsweg für die Al(OH<sub>3</sub>)-Fraktion zur Reduktion der Entsorgungskosten, ein wirtschaftlicher Betrieb dieses Verfahrens möglich sein kann.

## 8 Diskussion und Ausblick

Für einen erfolgreichen technischen Einsatz des Zementats sind noch Optimierungen des Verfahrens nötig, welche Gegenstand weiterer Untersuchungen sein sollten.

Zum einen muss der Zementationsprozess weiter verbessert werden, insbesondere im Hinblick auf Qualität und Reinheit des Zementats; zum Anderen sind Überlegungen hinsichtlich einer Anreicherung der Aluminiumfraktion im Vorfeld des Säurebads erforderlich.

Die wichtigste und schwierigste Aufgabe der Weiterentwicklung des angestrebten Verfahrens besteht jedoch in der Überprüfung der Eignung des im Zementat vorliegenden Kupfer(I)chlorids als Anion für die Synthese von ionischen Flüssigkeiten (Metallchlorid-Schmelzen) zur Entschwefelung, [74] z. B. von Dieselöl. Diskutiert wurde auch der Einsatz ionischer Flüssigkeiten zur »kalten« Entschwefelung für Brennstoffzellen, [75].

Mit der kombinierten Verwertung der beiden Abfallströme müsste sich die bislang sehr teure Herstellung ionischer Liquide kostengünstiger gestalten lassen.

### 8.1 Verpackungstrends

Alufolien sind in den letzten 15 Jahren immer dünner geworden, ohne dass die Barriereigenschaften eingeschränkt wurden. So ist auch zukünftig mit weiteren Materialeinsparungen und somit noch dünnerem Folienmaterial zu rechnen (Tabelle 8-1).

**Tabelle 8-1:** Materialeinsparung bei Alufolien in den letzten 15 Jahren, nach [76]

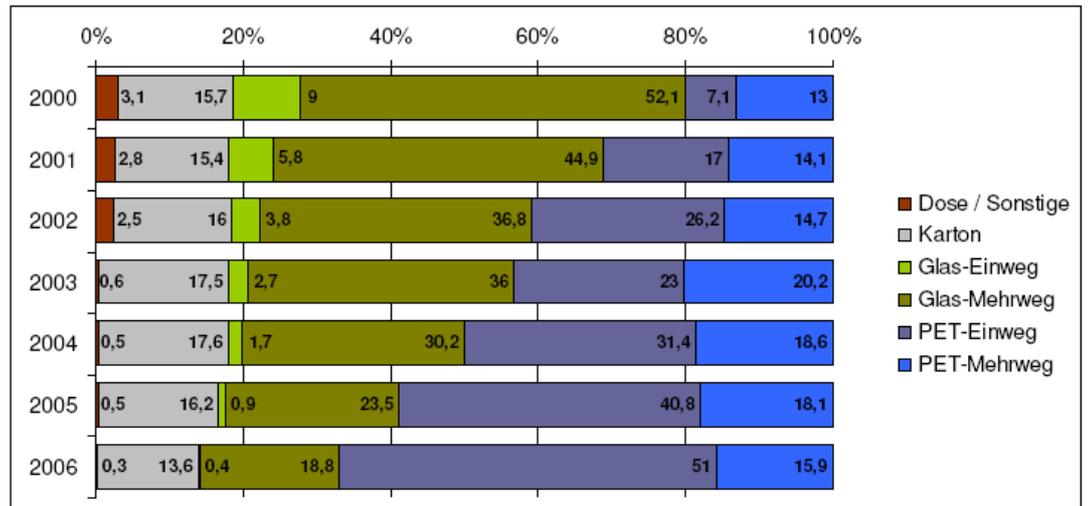
| Material              | Einsparung |
|-----------------------|------------|
| Laminattuben          | -25 %      |
| Flexible Verpackungen | -28 %      |
| Getränkekartons       | -30 %      |
| Süßwarenfolien        | -30 %      |
| Zigarettenfolie       | -30 %      |
| Kaffeefolie           | -30%       |

Insbesondere in Asien steigen die Absätze an Getränkekartons weiter an. Jedoch wird in Europa bestenfalls von einem stagnierenden Absatzmarkt gesprochen [77].

Nach aktuellen Studien der Gesellschaft für Verpackungsmarktforschung (GVM) fielen in Deutschland im Jahr 2006 insgesamt 15,9 Millionen Tonnen Verpackungen an. Der Gesamtverbrauch von Verpackungen (aus Glas, Weißblech, Aluminium, Kunststoffen, Papier, Flüssigkeitskartons) betrug 13,1 Millionen Tonnen. Im Bereich privater Endverbraucher fielen im Jahr 2006 7,0 Millionen Tonnen Verpackungen an [78]. Der Verbrauch von Gebinden aus Flüssigkeitskarton nimmt seit 2003 ab (Bild 106). Im Jahr 2006 wurden für den deutschen

Markt ca. 230 000 Tonnen Getränkekartons produziert. Dies entspricht etwa einer Menge von rund 10 Milliarden Packungseinheiten oder einem Pro-Kopf-Aufkommen von rund 2,5 kg im Jahr.

**Bild 106:**  
Anteil der Verpackungen alkoholfreier Getränke in Prozent, [78]



Den Studien der GfK (Gesellschaft für Konsumforschung) zufolge leidet der Getränkekarton vor allem in Deutschland unter der immer weiter zunehmenden Beliebtheit der PET-Flasche. Auch im aktuellen Geschäftsbericht von Tetra Pak Deutschland kommt diese Entwicklung zum Ausdruck. Dort heißt es, dass sich der Trend zu PET vor allem bei Fruchtsaftgetränken stark bemerkbar mache. Zudem habe sich der Marktanteil dieser Gebinde in Deutschland im Berichtsjahr 2006 gegenüber 2001 verdreifacht [79].

Metallisierte Hochbarriere-Folien, wie sie z. B. von der Firma Exxon als Muster zur Verfügung gestellt und im Versuch 73 eingesetzt wurden, stellen hierbei eine Alternative zu Aluminium dar. Mit metallisierten Verbundstrukturen wird zur Dickenreduzierung von Verpackungsmaterialien sowie dem Einsatz von Monomaterialien Rechnung getragen. Ein deutlich reduzierter Materialeinsatz (Aluminium) ist die Folge. Mehrschichtige metallisierte Barrierefolien sind für die Verpackung von empfindlichen Trockenprodukten, wie Milchpulver für Baby-nahrung, Cerealien, Trockenpulver und Instantkaffee, Back- und Süßwaren, Kekse, Trockensuppen u. ä. geeignet.

Im Hintergrundpapier Nr. 9 des Büros für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag (TAB, [80]) wird der Haupttrend bei der Packstoffentwicklung in der Gewichtsreduzierung gesehen. Der Kunststoff PET ist zurzeit der innovative und zukunftsweisende Packstoff für Getränkeverpackungen. Haltbare und pasteurisierte Milch wird hauptsächlich in aseptischen aluminiumhaltigen Getränkekartons verpackt.

## 9 Weiterer Forschungsbedarf

Forschungsbedarf in Bezug auf das entwickelte neuartige Verfahren besteht noch in der Optimierung des Prozesses z. B. hinsichtlich möglicher Wasserstoffentwicklung.

Zum einen muss der Zementationsprozess weiter verbessert werden, insbesondere im Hinblick auf Qualität und Reinheit des Zementats; zum Anderen sind Überlegungen hinsichtlich einer Anreicherung der Aluminiumfraktion im Vorfeld des Säurebads erforderlich.

Weiterer Forschungsbedarf besteht in der Prüfung der Eignung des gewonnenen Zementats zur Synthese von ionischen Liquiden und Optimierung der Qualität hierfür (Aufreinigungsmöglichkeiten).

Insbesondere der Einsatz von  $\text{CuCl}$  als Anion im Bereich von Vorläufersubstanzen für ionische Liquide (IL) hat bereits gute Ergebnisse bei der Entschwefelung von Dieselöl geliefert [81].

Mögliche Einsatzbereiche könnten auch die Entschwefelung von gasförmigen Prozessströmen (Biogas mittels mit IL beschichteten Absorbermaterialien) und die »kalte« Entschwefelung für Wasserstoff o. ä. Gase für den Einsatz in Brennstoffzellen sein.

Als Alternative zu den herkömmlichen chemisch-reduktiven Methoden zur Entgiftung von  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ -haltigen wässrigen Abfallströmen könnte sich die an Chromschwefelsäure gezeigte kathodische Reduktion (Kapitel 5.3.3.1.4) erweisen. Eingehendere Untersuchungen sollten die Möglichkeiten einer Steigerung der Strommenge ebenso beinhalten wie die Kopplung mehrerer Bunsen-Elemente mit z. B. Bädern zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen. Hiermit wäre neben der Nutzung als Methode zur  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ -Reduktion auch die Möglichkeit einer kostengünstigeren Verwertung solcher Abfallströme in Entsorgungs- und Recyclingbetrieben denkbar.

Die Ergebnisse aus den Versuchen zur Metallrückgewinnung aus zinnhaltigen Prozesslösungen, die von den Betrieben erhalten worden waren, sind zufriedenstellend. Obwohl insbesondere bei Zinn-Strippern nicht ohne weitere Vorbereitungsschritte eine Zementation erfolgen kann, lässt sich wie in Kap. 5.3.3.1.3. gezeigt, die Abscheidung des Metalls realisieren. Weitere Untersuchungen hinsichtlich einer Optimierung von Ausbeute und Reinheit des Zinns können aufgrund des Marktpreises von ca. 15 000 €/t und der in verbrauchten Zinn-Stripper-Lösungen zu findenden Gehalten von ca. 150 – 200 g Sn / l lohnend sein. Bisher ist auch in der neueren Literatur dieser Weg zur Rückgewinnung des Zinns aus kolloidem Zustand nicht erwähnt [82], [83].

## 10 Umsetzung der Forschungsergebnisse, Veröffentlichungen

### 10.1 Veröffentlichungen

Im Rahmen des Projekts wurden die Ergebnisse den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses zeitnah mitgeteilt und in den Sitzungen ausgiebig diskutiert.

Weitere Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften sind zurzeit in Vorbereitung.

Zusätzlich werden Veröffentlichungen der Projektergebnisse auf den Internetseiten des IUTA e. V. und von Fraunhofer UMSICHT erfolgen.

Die Übernahme der Forschungsergebnisse in die akademische Lehre erfolgt an der Ruhr-Universität Bochum am Lehrstuhl für Verfahrens- und Umwelttechnik im Studiengang »Umwelttechnik und Ressourcenmanagement«.

### 10.2 Vorträge des Projektbegleitenden Ausschusses

Im Rahmen der Laufzeit des Projekts fanden zwei Sitzungen statt, in denen die Projektarbeit vorgestellt und beraten wurde. Die Vorträge der Sitzungen sind im Anhang zusammengestellt, wobei den Vortragsunterlagen jeweils die Tagesordnung vorangestellt wurde.

## 11 Organisatorische Durchführung

### 11.1 Die zwei durchführenden Stellen

An der Bearbeitung des Forschungsthemas »Verwertung von Altbeizsäure zur Aufarbeitung von Composite-Verpackungen« sind die beiden folgenden Forschungsstellen beteiligt gewesen:

- (1) Fraunhofer UMSICHT, Oberhausen
- (2) IUTA e. V., Duisburg

### 11.2 Projektbegleitender Ausschuss

Die Zusammensetzung des Projektbegleitenden Ausschusses, der als Steuerremium des Projekts benannt wurde, änderte sich gegenüber den ursprünglichen Planungen bei der Antragsstellung zum Projekt. Hintergrund für die Änderung ist zum einen, eine Personaländerung (DGO) und zum anderen die Erwartung für weitere Impulse für die Projektarbeit durch zusätzliche Mitglieder aus dem Bereich der Papierverwertung gewesen. Den in der Anlage beigefügten Vortragsunterlagen ist gleich zu Beginn auch die Zusammensetzung des Projektbegleitenden Ausschusses' zu entnehmen.

## 12 Durchführende Forschungsstellen

### 12.1 Die beiden durchführenden Forschungsstellen

Forschungsstelle I: **Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT**  
Institutsleiter  
Prof. Dr.-Ing. Eckhard Weidner  
Geschäftsfeld Nachwachsende Rohstoffe  
Geschäftsfeld Ressourcenmanagement  
Osterfelder Straße 3  
46047 Oberhausen

Forschungsstelle II: **Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. IUTA**  
Institutsleiter  
Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen  
Bliersheimer Str. 60  
D-47229 Duisburg  
Tel.: (02065) 418 – 0

### 12.2 Projektleiter

Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT:  
Dr.-Ing. Görgo Deerberg

Oberhausen, 30. September 2008

---

Ort, Datum

---

Unterschrift Projektleiter und Stempelabdruck  
der Forschungsstelle I

Institut für Energie- und Umwelttechnik IUTA:

Dr.-Ing. Egon Erich

Oberhausen, 30. September 2008

---

Ort, Datum

---

Unterschrift Projektleiter und Stempelabdruck  
der Forschungsstelle II

## 13 Literatur

- [1] Seidel S. Die 100-Prozentlösung. UmweltMagazin 2004;2004:16.
- [2] Christiani J, Griepentrog U, Weber H, Giegrich J, Detzel A, Breuer L. Grundlagen für eine ökologisch und ökonomisch sinnvolle Verwertung von Verkaufsverpackungen: Umweltbundesamt, 2001.
- [3] Kohaupt U, Bourely A. Fine separation of metals and plastics in product recycling. Aufbereitungstechnik 2007;48:12.
- [4] Kersting R, Braun J-P, Keltsch H. Untersuchung von Galvanikschlämmen aus hessischen Betrieben - Projektbericht. Wiesbaden: Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, 2003.
- [5] Sueß M. Verringerung von Stoffverlusten bei der chemischen und elektrochemischen Oberflächenbehandlung Leitfadens zur Abfallverwertung (Nr. 6). DGO, 2002.
- [6] Höffl K. Zerkleinerungs- und Klassiermaschinen. Hannover: Schlütersche Verlagsanstalt, 1986.
- [7] Brandrup JB, M., Michaeli W, Menges G. Die Wiederverwertung von Kunststoffen. München, Wien: Hanser-Verlag, 1995.
- [8] Geiger W. Wirtschaftliche Herstellung von Ersatzbrennstoffen - Einfluss der Zerkleinerung auf die Wirtschaftlichkeit -. In: Thomé-Kozmiensky K-J, editor. Ersatzbrennstoffe 2. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2002. p.515.
- [9] Szente RN, Szente MO. Process and apparatus for use in recycling composite Materials. vol. US 2007/0113705 A1. Brazil: TSL Engenharia, Manutencao e Preservacao Ambiental LTDA, 2007.
- [10] Brazil leads in plasma recycling of aseptic cartons. British Plastics & Rubber, 2005.
- [11] Hands R. Closing the loop for beverage cartons. Tetra Pak.
- [12] von Zuben F, Orsato RJ, Van Wassenhove L. Turning waste into wealth. International Commerce Review 2007;7:116.
- [13] Cases Rocati J. Process and apparatus for the recovery of aluminum and energy from used Aluminium-plastic packages. vol. US 6,193,780 B1. US: (Olmos Ibanez, Ma, Spain; Cases Olmos, Jose Manuel; Cases Olmos, Vicente Enrique; Cases Olmos, Pablo Emilio). 2001.
- [14] Johansson H, Ackermann P. Verfahren zur Rückgewinnung von Metall, Kunststoff usw. aus Schichtpackstoffabfällen. vol. DE 42 17 840 A1. DE: Tetra Alfa Holdings SA, Pully, CH, 1992.
- [15] Menges W. Verfahren zur Wiederaufbereitung von thermoplastischen Verpackungsmaterialien sowie Thermoplastmaterial für weitere Verarbeitung. vol. DE4042222A1. DE: PWA Industriepapier GmbH, Raubling, 1990.
- [16] Duerselen C. Verwertungsmethode für Tetrapaks. vol. DE19503694A1. DE: Dürselen, Christian, 1996.
- [17] Stern WR. Recovery of Copper by cementation. vol. 3,930,847. US: The Anaconda Company, New York, N.Y., 1976.
- [18] Zhao G, Richardson W. Regeneration of cupric etchants and recovery of copper sulfate. vol. 7,175,819 B2. US: Phibro-Tech, Inc., Ridgfield Park, NJ, 2007.
- [19] Mertens-Gottselig D, Rauser G, Loeffler W. Process for the recovery of metals and coating materials from composite materials. D: RWE Entsorgung AG, Essen, D, 1993. p.US 5.
- [20] Denny JR, Krishnaswamy DS. Apparatus for precipitating metal from a solution. vol. US 3,554,516. Application: US: (Kennecott Copper Corp.). 1969.
- [21] Staker WL, Groves RD. Use of shredded automobile scrap for copper cementation. Salt Lake City Metall. Res. Cent., Salt Lake City, UT, USA., 1976. p.13 pp.
- [22] Annamalai V, Hiskey JB, Murr LE. Copper cementation onto beverage can aluminum alloys. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Society of Mining Engineers of AIME 1979;266 (1979):1963.
- [23] MacKinnon DJ, Ingraham TR. Copper cementation on aluminum canning sheet. Canadian Metallurgical Quarterly 1971;10:197.

- [24] Ure AM, Welch KH. The detoxification of pot ale and other copper-rich effluents by cementation of copper on aluminium metal. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 1982;33:711.
- [25] Meyers SC, Bridges JS. Recovery of metals using Aluminium displacement. Minnesota.
- [26] Juesche M, Schlender O, Hanken O, Raebiger N. Copper recovery from industrial wastewater. *Wasserwirtschaft, Wassertechnik, Abwassertechnik* 2003:Special45.
- [27] Milani SM. Copper Cementation Kinetics and Reactor Design. In: Engineering M, editor. El Paso, vol. MSc. University of Texas: University of Texas at El Paso., 1979.
- [28] Murr LE, Annamalai V, Hsu PC. A hydro-saline (chloride-ion) cycle for copper-bearing waste leaching. *Journal of Metals* 1979;31:26.
- [29] Charlier P, Sjoeborg G. Recycling of aluminum foil from post-consumer beverage cartons. *Recycling of Metals and Engineered Materials, International Symposium*, 3rd. Point Clear, Alaska, 1995. p.676.
- [30] Charlier P, Sjoeborg G. Recycling aluminum foil from post-consumer beverage cartons. *JOM* 1995;1995:12.
- [31] Vytlačil R, Drstak H, Wallner J, Woebking H. Removal of heavy metals from wastewater by a combination of cementation, electrolysis, and flotation. *Galvanotechnik* 1993;84:3048.
- [32] Murray J. Easy as Al get-out. *Circuits Manufacturing* 1986;1986:33.
- [33] Fouad OA, Abdel Basir SM. Cementation-induced recovery of self-assembled ultrafine copper powders from spent etching solutions of printed circuit boards. *Powder Technology* 2005;159:127.
- [34] Giannopoulou I, Panias D. Differential precipitation of copper and nickel from acidic polymetallic aqueous solutions. *Hydrometallurgy* 2007;90:137.
- [35] Giannopoulou I, Panias D. Copper and nickel recovery from acidic polymetallic aqueous solutions. *Minerals Engineering* 2007;20 (2007):753.
- [36] Vogt R, Giegrich J, Gromke U, al. e. Beitrag der Abfallwirtschaft zur nachhaltigen Entwicklung in Deutschland. *Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit*. Heidelberg: Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2006.
- [37] Österreich R. Gesetzliche Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Behandlung von metallischen Oberflächen (in Zusammenhang mit der Abwasseremissionsverordnung der Oberflächenbehandlung). *Bundesgesetzblatt BGBl.*, 2002.
- [38] Kreis M. Abfallvermeidung und -verwertung bei Anlagen zur Behandlung metallischer Oberflächen. 2007.
- [39] Huckshold M. Einsatz von Flusssäure bei Feuerverzinkereien. In: Egenolf B, editor, 2006.
- [40] Remy H. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Leipzig: Akadem. Verlagsges., Leipzig, 1955.
- [41] Riedel E. *Anorganische Chemie: Walter de Gruyter & Co.*, 1988.
- [42] Wiskamp V. *Anorganische Chemie: Harry Deutsch*, 1996.
- [43] Ducci M, Oetken M. Kupfer(II)-chlorid-Lösung als Eloxier-Reagenz. *CHEMKON* 2003;10:194.
- [44] Oetken M, van der Veer W, de Rijke P. Das Aluminium in der Verdrängungs- und Spannungsreihe der Metalle. *CHEMKON* 1996;1996:177.
- [45] Hunkeler F, Boehni H. Inhibierung der Lochbildung und des Lochwachstums bei Aluminium. *Werkstoffe und Korrosion* 1983;34:68.
- [46] Habashi F. Cementation of copper - the end of an era. *CIM Magazine* 2006;1:99.
- [47] Annamalai V, Murr LE. Effects of the source of chloride ion and surface corrosion patterns on the kinetics of the copper-aluminum cementation system. *Hydrometallurgy* 1978;3:249.
- [48] Taubert A. CuCl Nanoplatelets from an Ionic Liquid-Crystal Precursor. *Angewandte Chemie International Edition* 2004;43:5380.
- [49] Taubert A, Palivan C, Casse O, Gozzo F, Schmitt B. Ionic Liquid-Crystal Precursors (ILCPs) for CuCl Platelets: The Origin of the Exothermic Peak in the DSC Curves. *Journal of Physical Chemistry C* 2007;111:4077.
- [50] De Micco G, Bohé AE, Pasquevich DM. A thermogravimetric study of copper chlorination. *Journal of Alloys and Compounds* 2007;437:351.
- [51] Duisburg-Essen U. Persönliche Auskunft: Zusammensetzung Probenmaterial. In: Egenolf B, editor, 2007.

- [52] Groß O. Abscheidung von Nickel und anderen Schwermetallen bei der Reinigung von Zinksulfatlösungen durch Zementation mit Zinkstaub. In: Maschinenwesen, editor. Aachen, vol. Dr.-Ing. RWTH, 2007. p.139.
- [53] Power GP, Ritchie IM. Metal displacement reactions. *Modern Aspects of Electrochemistry* 1975;11:199.
- [54] Wiskamp V, Luedtke H, Gruehn R. Lead and copper winning in the framework of inorganic laboratory experiments. *Chemie in unserer Zeit* 1996;30:19.
- [55] Safarzadeh MS, Moradkhani D, Ilkhchi MO. Determination of the optimum conditions for the cementation of cadmium with zinc powder in sulfate medium. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2007;46:1332.
- [56] Amin NK, El-Ashtoukhy ESZ, Abdelwahab O. Rate of cadmium ions removal from dilute solutions by cementation on zinc using a rotating fixed bed reactor. *Hydrometallurgy* 2007;89:224.
- [57] Agelidis T, Fytianos K, Vasilikiotis G, Jannakoudakis D. Lead removal from wastewater by cementation utilising a fixed bed of iron spheres. *Environmental Pollution* 1988;50 (1988):243.
- [58] Sedzimir JA. Precipitation of metals by metals (cementation)--kinetics, equilibria. *Hydrometallurgy* 2002;64:161.
- [59] Ritchie IM. Some aspects of cementation reactions. *Hydrometallurgy 2003, Proceedings of the International Symposium honoring Professor Ian M. Ritchie, 5th, Aug. 24-27, 2003, vol. 2. Vancouver, BC, Canada, 2003. p.1179.*
- [60] Brooks CS. Selective precipitation of mixed metal hydroxides. *Proceedings of the Industrial Waste Conference* 1991;45th:691.
- [61] Cavaco SA, Fernandes S, Quina MM, Ferreira LM. Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials* 2007;144:634.
- [62] Demirkiran N, Ekmekyapar A, Kunkul A, Baysar A. A kinetic study of copper cementation with zinc in aqueous solutions. *International Journal of Mineral Processing* 2007;82:80.
- [63] Wystrach D. Recovery of Metals From Unusable(Electroplating) Baths and Drag-Out Tanks [Wiedergewinnung von Metallen aus unbrauchbaren Bädern und Sparspülbädern]. *Galvanotechnik* 1976;67:374.
- [64] Kunz H. Prinzipien der Selbstorganisation - Untersuchungen zu strukturbildenden Prozessen und Entwicklung einer experimentellen Konzeption zur Einbindung dieser Thematik in einen zeitgemäßen Chemieunterricht. In: *Chemie*, editor. Oldenburg, vol. Dr.-Ing. Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg, 2001.
- [65] Kunz P. *Behandlung flüssiger Abfälle*: Vogel-Verlag, 1995.
- [66] Gräf R. *Taschenbuch der Abwassertechnik*: Karl Hanser Verlag, 1998.
- [67] Javet P, Hintermann HE. Verhalten des Thioharnstoffs bei der Kupfer-Abscheidung aus sauren Kupfersulfat-Bädern. *Chemie Ingenieur Technik - CIT* 1964;36:679.
- [68] Protection ECJRCIfHaC. IUCLID Datasheet Substance ID: 62-56-6. 2008.
- [69] Czeslik C, Seemann H, Winter R. *Basiswissen Physikalische Chemie*: Vieweg und Teubner, 2007.
- [70] Fries J, Getrost H. *Organische Reagenzien für die Spurenanalyse*. 1975;1977.
- [71] V. GRaSe. *Recyclate aus Standardpolymeren. RAL-GZ 717. RAL Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e. V., 01.01.2000.*
- [72] Eisenburger T. Persönliche Auskunft zum AiF-Projekt Altbeize: Recyclingfähigkeit der PE-Fraktion. In: Mrotzek A, editor, 2008.
- [73] bvse. *Zahlen - Daten - Fakten* 2006. 25.03.2008.
- [74] Kuhlmann E. Entwicklung von Extraktions- und Absorptionssystemen auf Basis ionischer Flüssigkeiten für die Entschwefelung von Kohlenwasserstoffen. In: Fakultät T, editor. Erlangen, vol. Dr.-Ing. Universität Erlangen-Nürnberg, 2007.
- [75] Steffen M. *Schadgase: Brennstoffgetragen, Luftgetragen, Prozessbedingt. AiF-Brennstoffzellenallianz. ZBT, Duisburg: ZBT, 2008.*
- [76] V. EAFaE. *Nachhaltige Entwicklung: Dickenreduzierung - wenn weniger mehr ist*. 2008.
- [77] GmbH+Co VWS. *Mit dem Ziegelstein gegen den Klimawandel. Getränkeindustrie* 2007;2007:10.
- [78] Elander M, Hahn M. *Kreislauf oder Talfahrt? Verpackungsrecycling in der Praxis*. 2007.

- [79] Jung I. Mit cleveren Lösungen Marktanteile gewinnen. *Neue Verpackung* 2007;2007:38.
- [80] Oertel D, Petermann T, Scherz C. Technologische Trends bei Getränkeverpackungen und ihre Relevanz für Ressourcenschonung und Kreislaufwirtschaft. Berlin: TAB - Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag, 2002.
- [81] Huang C, Chen B, Zhang J, Liu Z, Li Y. Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids. *Energy & Fuels* 2004;2007:1862.
- [82] Keskitalo T, Tanskanen J, Kuokkanen T. Analysis of key patents of the regeneration of acidic cupric chloride etchant waste and tin stripping waste. *Resources, Conservation and Recycling* 2007;49:217.
- [83] Buckle R, Roy S. The recovery of copper and tin from waste tin stripping solution: Part I. Thermodynamic analysis. *Separation and Purification Technology* 2008;62:86.

## 14 Tabellenverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Tabelle 3-1: Beispielhafte Zusammensetzung von Galvanikschlämmen [5].....   | 7  |
| Tabelle 4-1: Zerkleinerungstechniken .....  | 10 |
| Tabelle 4-2: Übersicht der Rechercheergebnisse bez. Patenten und Literaturstellen   | 21 |
| Tabelle 4-3: Spezifische Anwendungsgebiete der Komplexbildner in der<br>Oberflächenbehandlung.....  | 24 |
| Tabelle 4-4: Verbleib saurer Beizlösungen in Deutschland für das Jahr 2003 .....  | 26 |
| Tabelle 4-5: Normalpotenziale [40].....   | 28 |
| Tabelle 5-1: Gegenüberstellung der Zielvorgaben mit den Ergebnissen.....  | 37 |
| Tabelle 5-2: Aluminium-Gehalt [%] in vier verschiedenen Fraktionen des<br>Rejectmaterials .....   | 39 |
| Tabelle 5-3: Relevante Parameter der Versuche 22 und 23 (200 ml Altbeizsäure) ..  | 44 |
| Tabelle 5-4: Cu-Gehalte Zementat und PE-Siebrückstand .....   | 45 |
| Tabelle 5-5: Cu-Gehalte im Zementat untersuchten Rejectmaterials nebst Cu-<br>Gehalten in mit Rein-Aluminium durchgeführten Versuchen .....   | 46 |
| Tabelle 5-6: Gegenüberstellung der Zielvorgaben mit den Ergebnissen.....  | 55 |
| Tabelle 5-7: In den Projektuntersuchungen eingesetzte Lösungen aus<br>Oberflächenbehandlungsverfahren.....  | 60 |
| Tabelle 5-8: Untersuchte Metallionenkonzentrationen der eingesetzten<br>Prozesslösungen .....   | 61 |
| Tabelle 5-9: Eingesetzte Eduktmengen für die Bilanzierungsversuche .....  | 70 |
| Tabelle 5-10: Aluminium- und Kupferkonzentrationen des Filtrats nach Zementation,<br>in Prozent der nicht umgesetzte oder rückgelöste Kupferanteil.....   | 70 |
| Tabelle 5-11: Zementatmenge, Aluminium- und Kupfergehalte des Zementats sowie<br>prozentualer Anteil des Kupfers bezogen auf die Eingangsstoffmenge<br>70   |    |
| Tabelle 5-12: Waschmittelmenge zur Zementatreinigung, Aluminium- und<br>Kupferkonzentrationen in der Waschlauge, Stoffmengen, prozentualer<br>Anteil des enthaltenen Kupfers bezogen auf die Eingangsstoffmenge<br>für Versuche III und IV..... | 71 |
| Tabelle 5-13: Filtrat nach Aluminiumhydroxidfällung, Aluminium- und<br>Kupferkonzentrationen, Stoffmengen, prozentualer Anteil des<br>enthaltenen Kupfers bezogen auf die Eingangsstoffmenge .....  | 71 |
| Tabelle 5-14: Aluminiumhydroxidmenge (roh), Aluminiumhydroxid- und<br>Kupfergehalt, Stoffmengen, prozentualer Anteil des enthaltenen<br>Kupfers bezogen auf die Eingangsstoffmenge .....  | 71 |
| Tabelle 5-15: Spezifische Waschmittel- und Filtratmengen mit zugehörigen pH-<br>Werten.....   | 71 |
| Tabelle 5-16: Ausgefällte Hydroxidmengen von Waschlösungen und Filtraten der<br>Versuche III und IV ausgedrückt als Frachten pro kg gebildetem<br>Zementat bzw. Kupfer .....  | 72 |
| Tabelle 5-17: Eingesetzte Compositemenge und Menge der Kunststofffraktion nach<br>Reaktionsende .....   | 72 |
| Tabelle 5-18: Gegenüberstellung der Zielvorgaben mit den Ergebnissen.....   | 76 |
| Tabelle 5-19: Edukte und Produkte der Beispielanlage .....  | 80 |
| Tabelle 5-20: Gegenüberstellung der Zielvorgaben mit den Ergebnissen.....   | 82 |
| Tabelle 5-21: Vergleich der PE-Proben mit den Kriterien des RAL-GZ 724 (I) (BGS e.<br>V.: Gütegemeinschaft für Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e. V.:<br>Gütezeichen Sekundärbrennstoffe).....  | 83 |
| Tabelle 5-22: Vergleich der PE-Proben mit den Kriterien des RAL-GZ 724 (II) (BGS e.<br>V.: Gütegemeinschaft für Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e. V.:<br>Gütezeichen Sekundärbrennstoffe).....   | 84 |
| Tabelle 5-23: Gegenüberstellung der Zielvorgaben mit den Ergebnissen.....   | 85 |

|  |    |
|--|----|
| Tabelle 7-1: Tabellarische Gegenüberstellung von Kosten und Erlösen.....           | 88 |
| Tabelle 8-1: Materialeinsparung bei Alufolien in den letzten 15 Jahren, nach [76]. | 89 |

## 15 Abbildungsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Bild 1: Vereinfachtes, schematisches Fließbild des Verfahrens .....   | 6  |
| Bild 2: Rejectmaterial aus der Papierfabrik Niederauer Mühle GmbH.....  | 9  |
| Bild 3: Schneidmühle [7] .....  | 11 |
| Bild 4: Aus plasmarecycleten Getränkekartons gewonnenes Paraffin [11].....  | 13 |
| Bild 5: Plasma Recycling Anlage Piracicaba [11] .....   | 14 |
| Bild 6: Verfahrensfliessbild mit Änderungen durch Einsatz von Rejectmaterial .....  | 33 |
| Bild 7: Einwellenzerkleinerer (links) .....   | 34 |
| Bild 8: Schneidmühle (rechts) .....   | 34 |
| Bild 9: Korngrößenfraktion 6 mm des Rejectmaterials (links).....  | 35 |
| Bild 10: Korngrößenfraktion 8 mm des Rejectmaterials (rechts).....  | 35 |
| Bild 11: Korngrößenfraktion 10 mm des Rejectmaterials (links).....  | 35 |
| Bild 12: Korngrößenfraktion 15 mm des Rejectmaterials (rechts).....   | 35 |
| Bild 13: Korngrößenfraktion 20 mm des Rejectmaterials (links).....  | 35 |
| Bild 14: Korngrößenfraktion 40 mm des Rejectmaterials (rechts).....   | 35 |
| Bild 15: Fraktion < 15 mm mit mittlere Drehzahl (links) .....   | 36 |
| Bild 16: Fraktion < 15 mm mit hoher Drehzahl (rechts).....  | 36 |
| Bild 17: Fraktion < 10 mm mit mittlere Drehzahl (links) .....   | 36 |
| Bild 18: Fraktion < 10 mm mit hoher Drehzahl (rechts).....  | 36 |
| Bild 19: Versuchsaufbau mit Sieb-Rühr-Reaktor.....  | 38 |
| Bild 20: Im Bodenbereich des Sieb-Rühr-Reaktors ausgetragenes Zementat (links).....   | 39 |
| Bild 21: Zementat und Restlösung nach Dekantieren (rechts).....   | 39 |
| Bild 22: Aluminium-Schneidteile als Ausgangsmaterial (links).....   | 40 |
| Bild 23: Aluminiumhaltige Getränkedose (Bildeigentum bei Huhtamaki) .....   | 40 |
| Bild 24: Aluminium-Schneidteile mit deutlich sichtbaren Kupfer-Anhaftungen;<br>Vergrößerung mit Keyence (links) .....         | 41 |
| Bild 25: Aluminium-Schneidteile mit deutlich sichtbaren Kupfer-Anhaftungen;<br>Vergrößerung mit Keyence (rechts).....         | 41 |
| Bild 26: Referenzversuche mit Aluminium-Stanzteilen in synthetischer Altbeizsäure<br>(links) .....                            | 41 |
| Bild 27: Zementat nach Filtration (rechts).....   | 41 |
| Bild 28: Zu Versuchsbeginn (links).....   | 42 |
| Bild 29: 1 Minute nach Zugabe HCl (rechts) .....  | 42 |
| Bild 30: 5 Minuten nach Zugabe HCl (links) .....  | 42 |
| Bild 31: 10 Minuten nach Zugabe HCl (rechts) .....  | 42 |
| Bild 32: Rejectmaterial (0 – 20 mm) vor der Säurebehandlung (links) .....   | 43 |
| Bild 33: Rejectmaterial (0 – 20 mm) nach der Säurebehandlung (rechts).....  | 43 |
| Bild 34: Rejectmaterial (0 – 20 mm) nach der Behandlung in synthetischer Beizsäure;<br>Vergrößerung mit Keyence (links) ..... | 43 |
| Bild 35: An aufgebrochener PE-Schicht zementiertes Kupfer; Vergrößerung mit<br>Keyence (rechts).....                          | 43 |
| Bild 36: Eckstück einer Composite-Verpackung; Vergrößerung mit Keyence (links)....  | 43 |
| Bild 37: Ausschnittvergrößerung des Eckstücks einer Composite-Verpackung;<br>Vergrößerung mit Keyence (rechts).....           | 43 |
| Bild 38: Zementat nach Filtration (links) .....   | 44 |
| Bild 39: Glührückstand mit Cu-Gehalt von 70 % ; Vergrößerung mit Keyence (rechts)<br>.....                                    | 44 |
| Bild 40: Linkes Becherglas Versuch 22, rechtes Becherglas Versuch 23 (links) .....  | 44 |
| Bild 41: Filtrate der Versuche 22 und 23 (rechts) .....   | 44 |
| Bild 42: Zementat aus Versuch 22 (nach 5 Min.) (links).....   | 45 |
| Bild 43: Zementat aus Versuch 22 (nach 0,5 Std.) (rechts) .....   | 45 |

|   |    |
|---|----|
| Bild 44: Zementat aus Versuch 22 (nach 1 Std.) (links).....   | 45 |
| Bild 45: Zementat aus Versuch 22 (nach 1,5 Std.) (rechts) .....   | 45 |
| Bild 46: Versuche mit Referenzmaterial Rein-Aluminium in synthetischer Beizsäure (100 ml) mit variierenden Bedingungen (pH-Wert, Versuchsdauer) ..... | 46 |
| Bild 47: Versuch 44, Zementat nach Glühvorgang; Vergrößerung mit Keyence (links) .....  | 47 |
| Bild 48: Versuch 44, Zementat nach Glühvorgang; Vergrößerung mit Keyence (rechts) .....   | 47 |
| Bild 49: Versuch 45, Zementat nach Trocknung; Vergrößerung mit Keyence (links) ...  | 47 |
| Bild 50: Versuch 45, Zementat nach Trocknung; Vergrößerung mit Keyence (rechts) .....   | 47 |
| Bild 51: Nur vereinzelt sind dunkle Rückstände auf dem Filterpapier zu sehen .....  | 48 |
| Bild 52: Blick in den Sieb-Rühr-Reaktor (V 74) während des Versuchs (links).....  | 48 |
| Bild 53: Blick in den Sieb-Rühr-Reaktor (V 74) bei Versuchsende (rechts).....   | 48 |
| Bild 54: Zementat hat sich am Boden des Becherglases abgesetzt; Beizsäure mit deutlicher Blaufärbung (links) .....                                    | 49 |
| Bild 55: Zementat rot-kupfrig glänzend nach Absetzphase (rechts) .....  | 49 |
| Bild 56: Siebrückstand nach Trocknung bei Raumtemperatur (links).....   | 49 |
| Bild 57: Zementat nach Filtration (rechts).....   | 49 |
| Bild 58: Zementat hat sich am Boden des Becherglases abgesetzt; Beizsäure mit deutlicher Blaufärbung (links) .....                                    | 50 |
| Bild 59: Zementat rot-kupfrig glänzend nach Absetzphase (rechts) .....  | 50 |
| Bild 60: Siebrückstand nach Trocknung bei Raumtemperatur (links).....   | 50 |
| Bild 61: Zementat nach Filtration (rechts).....   | 50 |
| Bild 62: Von Aluminium befreite Stücke des Materials aus V74; Vergrößerung mit Keyence (links).....   | 51 |
| Bild 63: Nur noch vereinzelte Reste der Aluminiumschicht sind erkennbar; Vergrößerung mit Keyence (rechts).....                                       | 51 |
| Bild 64: Bereich mit einem Aluminium-Rest; Vergrößerung mit Keyence (links).....  | 51 |
| Bild 65: An der Schnittkante aufgewachsenes Kupfer-Zementat; Vergrößerung mit Keyence (rechts).....   | 51 |
| Bild 66: Blick in Tiegel nach Glühen im Muffelofen (6 Std. bei 550 °C) (links) .....  | 51 |
| Bild 67: Blick in Tiegel nach Glühen im Muffelofen (rechts).....  | 51 |
| Bild 68: DSC-Kurve des Zementats aus Versuch 42 .....   | 52 |
| Bild 69: Tiegel nach der DSC-Analyse (links).....   | 52 |
| Bild 70: Obere Abdeckung Netzsch DSC 204 nach der Analyse (rechts).....   | 52 |
| Bild 71: Röntgendiffraktogramm (XRD) des Zementats aus Versuch 42 .....   | 53 |
| Bild 72: Blick ins Tiegelinnere nach Glühvorgang (links) .....  | 54 |
| Bild 73: Materialaustrittsspuren am DSC-Tiegel (rechts) .....   | 54 |
| Bild 74: DSC-Kurve des Zementats aus Versuch 74.....  | 54 |
| Bild 75: Versuchsapparatur mit Reaktionsvolumen ca. 1 Liter (links).....  | 57 |
| Bild 76: Versuchsapparatur mit Reaktionsvolumen ca. 1 Liter (rechts).....   | 57 |
| Bild 77: Versuchsapparatur mit Reaktionsvolumen ca. 4 Liter (links).....  | 58 |
| Bild 78: Versuchsapparatur mit Reaktionsvolumen ca. 4 Liter (rechts).....   | 58 |
| Bild 79: Depassivierung (links) .....   | 62 |
| Bild 80: Zementationsbeginn (Mitte).....  | 62 |
| Bild 81: Nach ca. 1 Std. (rechts).....  | 62 |
| Bild 82: Getrennte Produktfraktionen (PE links).....  | 62 |
| Bild 83: Getrennte Produktfraktionen (Kupfer rechts).....   | 62 |
| Bild 84: Lösung Nr. 2 (links).....  | 63 |
| Bild 85: Kupferabscheidung aus Lsg. 2; markierter Bereich zeigt Cu-Ansammlung (rechts) .....  | 63 |
| Bild 86: Phasentrennung Lösung Nr. 2 (links) .....  | 64 |
| Bild 87: Zinnabscheidung aus Lsg. 2 (rechts) .....  | 64 |
| Bild 88: Aufbau der galvanischen Zelle zur Dichromatreduktion.....  | 65 |
| Bild 89: Versuchsschema; Basis für die Tabellenwerte der Tabellen Tabelle 5-9 bis Tabelle 5-17 .....  | 67 |
| Bild 90: Ca. 5 Min. nach Beginn (links).....  | 69 |

|  |    |
|--|----|
| Bild 91: Zementatsedimentation (rechts).....   | 69 |
| Bild 92: Blistermaterial nach ca. 30 Min. (links).....   | 69 |
| Bild 93: Reaktionsfortschritt nach ca. 60 Min. (rechts).....   | 69 |
| Bild 94: Klare Grünfärbung von Lsg. 1 nach H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Behandlung.....                         | 73 |
| Bild 95: Zinnabscheidung (links).....  | 73 |
| Bild 96: Filtrat von Lsg. Nr. 1 nach Zinnabscheidung und Zugabe von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (rechts) ...     | 73 |
| Bild 97: Reaktion der in Bild 96 gezeigten Lsg. mit einem Aluminiumblech (links).....                              | 74 |
| Bild 98: Reaktion der in Bild 96 gezeigten Lsg. mit einem Aluminiumblech (rechts) ...                              | 74 |
| Bild 99: Entnommene Proben für die photometrischen Kupferbestimmungen .....  | 75 |
| Bild 100: Verlauf der Kupferionenkonzentration in der Lösung .....   | 75 |
| Bild 101: Linearisierte Auftragung der Kupferionenkonzentrationen unter Annahme<br>einer Reaktion 2. Ordnung ..... | 76 |
| Bild 102: Verfahrensablauf .....   | 81 |
| Bild 103: PE-Fraktion mit Verfärbung (links) .....   | 83 |
| Bild 104: Salzkristallbildung (rechts).....  | 83 |
| Bild 105: Größenstruktur der Unternehmen in der Entsorgungswirtschaft [73].....                                    | 87 |
| Bild 106: Anteil der Verpackungen alkoholfreier Getränke in Prozent, [78].....                                     | 90 |

## 16 Abkürzungen und Formelzeichen

| <b>Abkürzung/ Formelzeichen</b> | <b>Einheit</b> | <b>Erläuterung</b>                       |
|---------------------------------|----------------|--|
| Keyence                         |                | Digitalmikroskop                         |
| PBA                             |                | Projekt begleitender Ausschuss           |
| $a_{Ox}, a_{Red}$               | Mol/l          | Aktivität                                |
| $c_{Cu}^{\circ}$                | g/l, mol/l     | Ausgangskonzentration Kupfer             |
| E                               | V              | Elektrodenpotenzial                      |
| $E^{\circ}$                     | V              | Standardpotenzial der Reaktion           |
| F                               | C/mol          | Faraday-Konstante                        |
| $\%_{TS}, g/kg$                 |                | Gewichts-%, falls nicht anders angegeben |
| n                               |                | Anzahl ausgetauschter Elektronen         |
| R                               | J/(mol K)      | Allgemeine Gaskonstante                  |
| T                               | K              | Temperatur                               |

# Anlage: PBA-Vorträge

Donnerstag, 7. Dezember 2006



## Tagesordnung zur Eröffnungssitzung des Projektbegleitenden Ausschusses (PBA)

»Verarbeitung von Altbeizsäuren zur Aufarbeitung von Composite-Verpackungen«

AiF-Vorhaben Nr.: 14806 N/1; Bewilligungszeitraum: 01.06.2006 – 31.05.2008

- Begrüßung (Dr. Deerberg)
- Vorstellung der beteiligten Unternehmen und Institutionen (1. UMSICHT, 2. IUTA, 3. alle)
- Einführung in das Vorhaben (Dr. Deerberg)
- Aufgabenverteilung der Projektpartner (Anlaufphase), erste (Versuchs-)Ergebnisse und weitere Vorgehensweise (1. Egenolf/Mrotzek, 2. Grüning)
- Wünsche an PBA (u.a. Vorsitz)
- Diskussion, Sonstiges und Termine



## AiF-Projekt

### Verarbeitung von Altbeizsäuren zur Aufarbeitung von Composite-Verpackungen

»Altbeize«

Bärbel Egenolf, Asja Mrotzek, Gorge Deerberg



## Problemstellung



800.00 t/a

- Bisheriger Entsorgungsweg Altbeizsäuren
  - Neutralisation, Fällung oder Reduktion
  - gelöste Metalle (u.a. Cu) fallen als Galvanikschlämme an
  - Datenlage bez. Altbeizsäuren für D widersprüchlich bzw. Schätzwerte
  - Angaben zu Zusammensetzung und Mengen einzelner Altbeizsäuren weder vom Umweltbundesamt noch beim Statistischen Bundesamt verfügbar
  - Datenlage NRW aus »Entsorgungsbericht industrielle Massenabfälle und Sonderabfälle NRW«: 71 779 t saure Beizlösung im Jahr 2000 entsorgt
  - (AS 110105 – Flüssige Abfälle und Schlämme aus der Metallverarbeitung und -beschichtung)



## Problemstellung



130.000 t/a  
TetraPak, Combibloc, Elopac

- Bisheriger Entsorgungsweg Composite-Verpackungen
  - Verwertung des Papieranteils in Papierindustrie
  - PE/Alu-Verbund als Bauxiderersatz in der Zementindustrie (D)
  - 40% zur thermische Verwertung des PE/Alu-Verbunds in Pyrolyseanlage »Ecogas« (SF) Gaswäsche des Pyrolysegases vor energetischer Verwendung
  - Waschschlämme werden deponiert
  - Aluminium im Pyrolysekoks Verbrennungsschritt werden Koks und Alu separiert. Aluminium wird hierbei oxidiert und liegt dann als Sekundäraluminium vor.

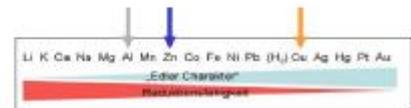


## Elektrochemie



- Beispiel
  - Zinkstab in Kupfersulfatlösung.
  - Redoxreaktion:  
Zink wird oxidiert (es gibt Elektronen ab)  
Kupfer wird reduziert (nimmt Elektronen auf)
  - Die Zink-Ionen gehen in Lösung  
Kupferatome setzen sich auf dem Zinkstab ab

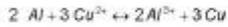
Nach einiger Zeit ist die komplette Eintauchfläche des Zinkstabes mit einer Kupferschicht überzogen.



## Überblick zum Vorhaben

### Idee

- Kupferhaltige, saure Beizlösung (=Altbetzsäuren)
- + Aluminiumschicht von Composite-Verpackungen
- ⇒ Bildung elementaren Kupfers



## Zielstellung

Kombinierte Verwertung der bisher getrennt verwerteten Composite Verpackungen und Altbetzsäuren aus der Metallverarbeitung

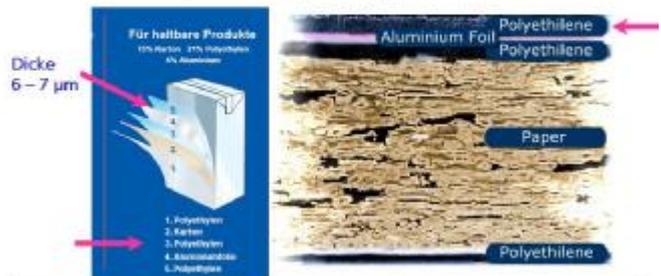
- Zwei gleichzeitig gelöste Verwertungsaufgaben
- Nur eine Anlage
- Wertstoffe aus beiden Fraktionen können zurück gewonnen werden
- Kreislaufschließung zweier Systeme durch Synergie-Nutzung



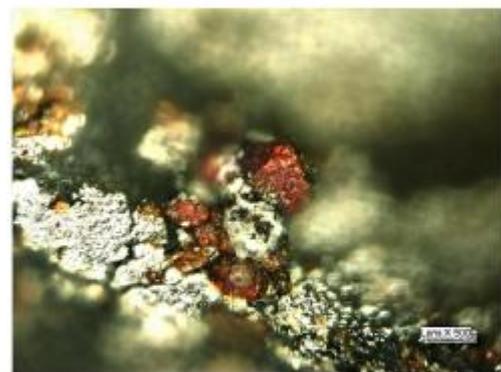
## Verfahrensidee



## Eine Herausforderung: Stofftransportproblem Aufbau von Composite-Verpackungen



## Vorversuche



## Voraussetzungen ■ Altbeizsäuren

- Säurekonzentration: 10 – 15 %
- d. h. pH-Wert << 1

## ■ Zusammensetzung einer schwefelsauren, Cu-haltigen Altbeizsäure:

- Schwefelsäure: 102 g/l
- Schwefel (ges.): 55 g/l
- Kupfer: 13 g/l
- Zink: 28 g/l
- Nickel: 0,502 g/l
- Eisen: 0,342 g/l
- Aluminium: 0,228 g/l
- Zinn: 0,022 g/l
- Calcium: 0,355 g/l

## Zeitplan und Arbeitspakete

| Arbeitspakete |   |
|---------------|---|
| 1             | Untersuchung zur Eignung von verschiedenen                        |
| 2             | Erprobung und Definition von                                      |
| 3             | Untersuchung der Auflös kinetik                                   |
| 4             | Trennung und Aufbereitung der einzelnen                           |
| 5             | Zwischenbericht   |
| 6             | Bestimmung und Beurteilung der Recyclingfähigkeit der PE-Fraktion |
| 7             | Qualität der Metall- und Aluminiumhydroxidfraktion                |
| 9             | Endbericht  |

## Zeitplan

| Forschungsstation  |         | FSB UMSICHT |   |   |   |   |   |      |   |   |    |    |    | FSB AFA |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|--|---------|-------------|---|---|---|---|---|------|---|---|----|----|----|---------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Zeitraum   | Projekt | 2006        |   |   |   |   |   | 2007 |   |   |    |    |    | 2008    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|  |         | 1           | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7    | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13      | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
| <b>Arbeitspakete</b>   |         |             |   |   |   |   |   |      |   |   |    |    |    |         |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 1) Untersuchung zur Eignung von verschiedenen                        |         |             |   |   |   |   |   |      |   |   |    |    |    |         |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 2) Erprobung und Definition von                                      |         |             |   |   |   |   |   |      |   |   |    |    |    |         |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 3) Untersuchung der Auflös kinetik                                   |         |             |   |   |   |   |   |      |   |   |    |    |    |         |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 4) Trennung und Aufbereitung der einzelnen                           |         |             |   |   |   |   |   |      |   |   |    |    |    |         |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 5) Zwischenbericht   |         |             |   |   |   |   |   |      |   |   |    |    |    |         |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 6) Bestimmung und Beurteilung der Recyclingfähigkeit der PE-Fraktion |         |             |   |   |   |   |   |      |   |   |    |    |    |         |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 7) Qualität der Metall- und Aluminiumhydroxidfraktion                |         |             |   |   |   |   |   |      |   |   |    |    |    |         |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 9) Endbericht  |         |             |   |   |   |   |   |      |   |   |    |    |    |         |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

Donnerstag, 7. Dezember 2006

## AiF »Altbeize« Eröffnungssitzung des Projektbegleitenden Ausschusses (PBA)

### AP Zerkleinerung



## Aufgabenverteilung der Projektpartner (Anlaufphase), erste (Versuchs-)Ergebnisse und weitere Vorgehensweise - AP Zerkleinerung

1. Untersuchungen bei Fraunhofer UMSICHT
  - Ziel der Zerkleinerung:
    - Aufbereitung der Getränkeverbunde bzw. des Rejectmaterials für die nachfolgenden nass-chemischen Prozesse hinsichtlich
      - Korngröße,
      - Korngrößenverteilung und
      - reaktiver Oberfläche (Verhältnis Schnittkante zu Oberfläche, Schnittkantenbeschaffenheit).

## Aufgabenverteilung der Projektpartner (Anlaufphase), erste (Versuchs-)Ergebnisse und weitere Vorgehensweise - AP Zerkleinerung

1. Untersuchungen bei Fraunhofer UMSICHT
  - Bestimmung der optimalen Korngröße
    - Labormühlen: 6, 8 und 10 mm
    - Zerkleinerungsaggregate: 10, 20 und 40 mm
  - Bestimmung der Korngrößenverteilung
    - Siebanalysen

**Aufgabenverteilung der Projektpartner (Anlaufphase), erste (Versuchs-)Ergebnisse und weitere Vorgehensweise - AP Zerkleinerung**



1. Untersuchungen bei Fraunhofer UMSICHT
- Bestimmung der geeigneten Zerkleinerungstechnik
    - Laborschneidmühle (Retsch 2000)
    - Schneidmühle (Zerma 400/600)
    - Einwellenzerkleinerer (Weima WLK 12)
    - Rotorschere
    - Rotorreißer
    - Hammermühle



**Aufgabenverteilung der Projektpartner (Anlaufphase), erste (Versuchs-)Ergebnisse und weitere Vorgehensweise - AP Zerkleinerung**



1. Untersuchungen bei Fraunhofer UMSICHT
- Bestimmung der reaktiven Oberflächen
    - Untersuchungen der verschiedenen Zerkleinerungsfractionen mit einem Digitalmikroskop (Keyence vhx)
    - Beschreibung der Schnittkanten
    - Beschreibung der Oberfläche
    - Bestimmung des Verhältnisses von Schnittkante zu Oberfläche



**Aufgabenverteilung der Projektpartner (Anlaufphase), erste (Versuchs-)Ergebnisse und weitere Vorgehensweise - AP Zerkleinerung**



2. Weiteres Vorgehen
- Zerkleinerungsversuche mit unterschiedlichen Aggregaten und Siebgrößen
  - Siebanalysen der einzelnen Größenfraktionen
  - Bestimmung der reaktiven Oberfläche der einzelnen Größenfraktionen
  - Ermittlung wirtschaftlicher Eckdaten für den Zerkleinerungsprozess
    - Energiekosten (Antriebsleistung, Durchsatz)
    - Verschleiß (Messerstandzeiten)
    - Wartung (Wartungsaufwand zum Drehen oder Tauschen der Messer)



Donnerstag, 7. Dezember 2006



**AiF »Altbeize«  
Eröffnungssitzung des Projektbegleitenden Ausschusses (PBA)**

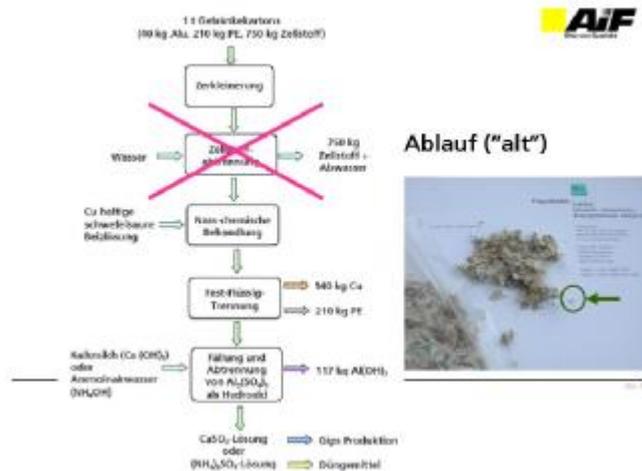
»Verarbeitung von Altbeizsäuren zur Aufarbeitung von Composite-Verpackungen«



**Aufgabenverteilung der Projektpartner (Anlaufphase), erste (Versuchs-)Ergebnisse und weitere Vorgehensweise**

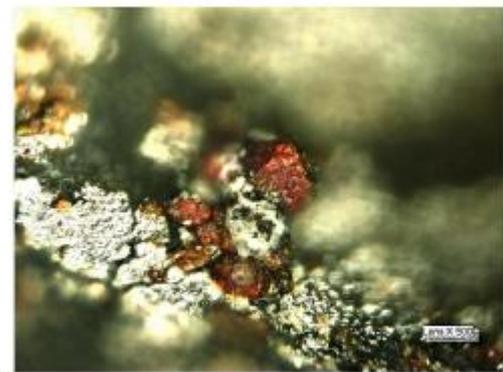
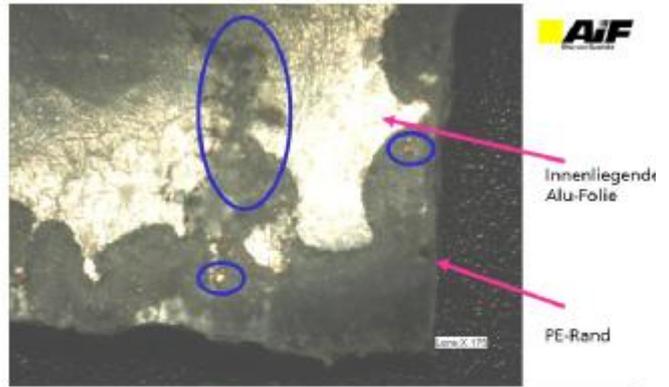


- Untersuchungen bei Fraunhofer UMSICHT
- Vorversuche im Rahmen Antragstellung
- Erste Ergebnisse aus Referenzversuchen
- Weitere Vorgehensweise





## Vorversuche im Rahmen Antragstellung



## Referenzversuch: Rohmaterial Aluminiumfolie



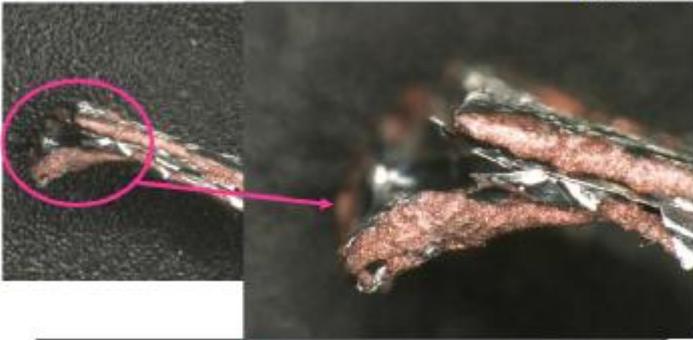
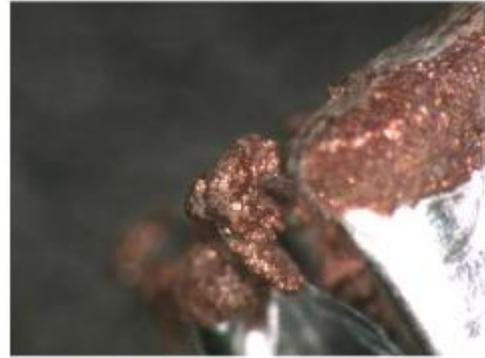
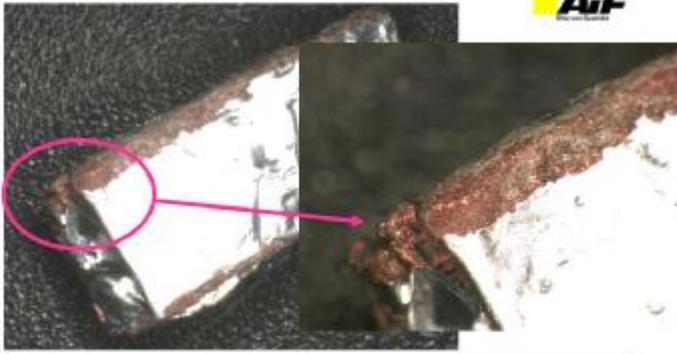
EN-AW 1200 bzw. 8079,  
Dicke 6 bis 7  $\mu\text{m}$

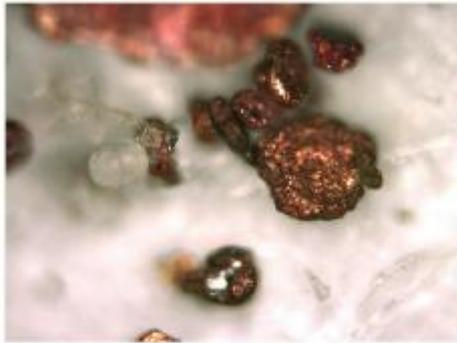
## Referenzversuch: Rohmaterial Aluminiumfolie



- Rührversuch im Becherglas
  - Zerkleinerte Aluminiumfolie (ca. 6 mm\*4 mm)
  - Schwefelsaure Lösung (pH 3,7)
  - Kupfersulfat Zudosierung
  - Rührdauer ca. 12 Stunden
  - Absieben, Spülen, Trocknen der Rückstände







### Weitere Vorgehensweise (Teil 1)

- Referenzversuche mit Aluminiumfolie
  - Schnittkantenflächen / Oberflächen
  - pH-Wert-Bereich
  - Kontaktzeiten (Dauer)
  - Temperatur
  - Wasserstoffbildung
  - Reinheit der Fraktionen
- Ziel:
  - Identifikation der Haupteinflussgrößen

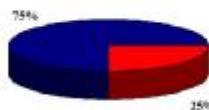
### Weitere Vorgehensweise (Teil 2)

- Versuche mit Verbundmaterial (PE/Alu)
  - Optimale Korngröße und Auflös kinetik
  - Reinheit der Fraktionen
  - Ausbeuten
- Ziel
  - Haupteinflussgrößen identifizieren
  - Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

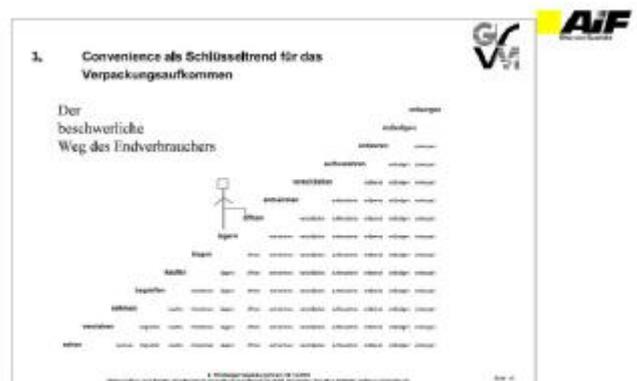


### Aluminium Foil Usage

Packaging and household foil



Technical applications



Tab. 4-22 Verwertungsmengen Flüssigkeitskarton

| in kt   | 2000  | 2001  | 2002  | 2003  | 2004  | Datenquelle/Erläuterungen           |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------------|
| Flüssigkeitskarton aus LVP  | 130,0 | 130,7 | 140,0 | 150,0 | 153,9 | nach Angaben der ReCarton           |
| - davon Inland  | 91,0  | 86,4  | 92,2  | 109,4 | 120,1 | berechnet nach Angaben der ReCarton |
| - davon Ausland   | 39,0  | 42,3  | 46,4  | 40,4  | 33,3  |                                     |
| Verwertungsmenge aus<br>PPV-Müllverbrennung und<br>sonstigen Sammlungen | 3,7   | 3,0   | 3,3   | 3,2   | 3,2   | Schätzung ÖVM                       |
| Gesamte<br>Verwertungsmenge   | 134,0 | 134,2 | 144,0 | 150,2 | 156,9 |                                     |



#### Verwertung mit der Aluminiumfraktion

Es ist bekannt, dass aluminiumhaltiger Flüssigkeitskarton (Aseptik-Karton) auch in die Aluminiumfraktion gelangt und zusammen mit anderen aluminiumhaltigen Verpackungen einer Verwertung zugeführt wird. Nach nicht mehr aktuellen Schätzungen in der HTP/FEU-Studie sollen 3,4 % der Erfassungsmenge in die Al-Fraktion gelangen.<sup>16</sup>



Tab. 4-23 Flüssigkeitskarton - Ergebnisübersicht

| in kt  | 2000  | 2001  | 2002  | 2003  | 2004  |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| A Verpackungswirtschaft zur<br>Erfassung                                 | 210,1 | 213,8 | 227,2 | 250,8 | 246,4 |
| B in Inland angefallene, in In- oder<br>Ausland verwertete Verpackungen  | 134,3 | 134,2 | 144,0 | 150,0 | 153,4 |
| C in Inland angefallene, in Ausland<br>verwertete Verpackungen (Exporte) | 30,9  | 42,3  | 48,4  | 61,4  | 31,3  |
| D, D-C in Inland angefallene, in Inland<br>verwertete Verpackungen       | 95,3  | 91,9  | 95,7  | 100,4 | 120,1 |
| E in Ausland angefallene, in Inland<br>verwertete Verpackungen (Importe) | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,0   |
| F, F-B Basissetze Verpackungen<br>(technische Restgröße)                 | 30,9  | 70,4  | 32,2  | 94,8  | 92,0  |
| G, G-A Verwertungsquote (Inland in %)                                    | 63,9  | 62,8  | 63,4  | 60,2  | 62,5  |



## Chemische Grundlagen und erste Versuche zum Projekt

### „Verwertung von Altbeizsäuren zur Aufbereitung von Composite-Verpackungen“

Referent: Dipl.-Chem., Dipl.-Ing. Frank Grüning

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.  
Bliersheimer Straße 60  
47229 Duisburg

## Chemische Grundlagen des Projektes

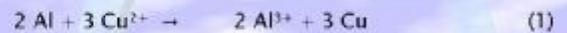
- Wertstoffe der Ausgangsmaterialien:
- Metallionen der Beizen (Kupfer, Zink, Eisen, Nickel, Zinn, Aluminium)
  - Polyethylenfolie
  - Aluminiumfolie
  - Zellstoff

Ziel des Projektes: Stoffliche Rückgewinnung von Rohstoffen durch Kombination zweier Reststoffe unter Wertsteigerung

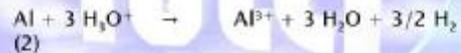
Grundlegende chemische Umsetzung: Zementation von Metallen durch unedlere Metalle (hier Aluminium)

## Chemische Reaktionen bei dem Verfahren

Zementation von Kupfer durch Aluminium:



Konkurrenzreaktion Wasserstoffbildung:

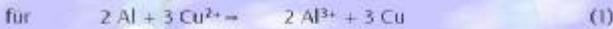


Passivierung des Aluminiums infolge Bildung einer inerten (3) Schicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{AlOOH}$ .

## Thermodynamische Aspekte

Berechnung von

- der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$
- der Lage des elektrochemischen Potentialgleichgewichtes



Zu a) ergaben sich über den Temperaturbereich 0 – 100°C Werte für  $\Delta G$  von -1172,88 bis -1142,44 kJ/mol.

→ Die Reaktion läuft freiwillig ab.

Für b) führte die Anwendung der Nernstgleichung zu einem Wert der Gleichgewichtskonstanten  $\lg K$  von 203,09.

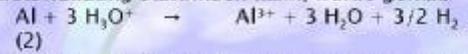
→ Die Kupferionen setzen sich praktisch vollständig zu metallischem Kupfer um.

Dipl. Chem., Dipl.-Ing. F. Grüning

4

## Chemische Aspekte

Damit die Zementation des Kupfers unabhängig von der Wasserstoffbildung stattfinden kann, wurde gemäß



von völliger Abreaktion der Säureprotonen mit Aluminium zu Wasserstoff ausgegangen.

Eingesetzt wurden Reinstoffe, um zunächst die grundsätzliche Möglichkeit der Umsetzung zu prüfen.

Ausgangsstoffe: Schwefelsäure (16,6 %ig) mit  $c(\text{Cu}) = 13 \text{ g/l}$ ,  
eingestellt mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung

Aluminium, gepulvert

Gemäß (2) ergab sich bei Einsatz von 1 l 16,6 %iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine Zugabemenge an 30,22 g Al zur Abstumpfung der Säure und eine Menge von 3,69 g Al zur Abscheidung von 13 g Cu.

Dipl.

5

## Chemische Aspekte

Zementation des Kupfers:

- Aluminium in metallischer Form notwendig
- daher völlige Abreaktion der Säureprotonen mit Aluminium zu Wasserstoff nach  $\text{Al} + 3 \text{ H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{ H}_2\text{O} + 3/2 \text{ H}_2$  (2)

### Prüfung der Umsetzung durch Einsatz von Reinstoffen

Ausgangsstoffe: 1 l Schwefelsäure (16,6 %ig) mit  $c(\text{Cu}) = 13 \text{ g/l}$ , eingestellt mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung  
33,91 g Aluminium, gepulvert

Nach Abreaktion der Säureprotonen stand eine Menge von 3,69 g Al zur Abscheidung des vorhandenen Cu zur Verfügung.

Dipl. Chem., Dipl.-Ing. F. Grüning

6

## Erste Modellversuche

Ergebnisse der Umsetzung reiner Stoffe :

- qualitativ hohe Kupfer-Abscheidung
- Auflösung des Aluminiums

Hemmung durch Passivierung des Aluminiums:

- Zusatz von katalytischer Menge Chlorid



Dipl. Chem., Dipl.-Ing. F. Grüning

7

## Ablauf des Modellversuches ohne Zugabe von Chlorid



Bild 1: Cu-haltige Schwefelsäure mit Al-Pulver versetzt



Bild 2: Reaktionsfortschritt nach ca. 90 Minuten

Dipl. Chem., Dipl.-Ing. F. Grüning

8

## Ablauf des Modellversuches mit Zugabe von Chlorid



Bild 3: Nach Stehen über Nacht und kurz vorher erfolgter  $\text{Cl}^-$ -Zugabe



Bild 4: Nach 45 Minuten der  $\text{Cl}^-$ -Zugabe

Dipl. Chem., Dipl.-Ing. F. Grüning

9

## Qualitatives Ergebnis der Zementation von Kupfer



Bild 5:  
Ausgangszustand



Bild 6: Endzustand

Dipl. Chem., Dipl.-Ing. F. Grüning

10

## Fazit bisheriger Untersuchungen und Ausblick

Die Zementation von Kupfer durch Aluminium verlief im Modellversuch mit Reinsubstanzen erfolgversprechend.

In den nächsten Schritten erfolgen:

- Laborversuche mit Al/PET-Verbundmaterial und Beizsäuren
- Versuche zur Ausfällung von Al<sup>3+</sup> als Aluminiumhydroxid
- Untersuchungen zur Rückgewinnung weiterer Metalle aus Beizen
- Analysen zur Reinheit der gewonnenen Produkte
- Bilanzierungen zur Auslegung einer Produktionsanlage

Dipl. Chem., Dipl.-Ing. F. Grüning

11

Donnerstag, 16. August 2007



Tagesordnung zur Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses (PBA)

»Verarbeitung von Altbeizsäuren zur Aufarbeitung von Composite-Verpackungen«

AiF-Vorhaben Nr.: 14806 N/1; Bewilligungszeitraum: 01.06.2006 – 31.05.2008

- Begrüßung (Dr. Deerberg/ Dr. Erich)
- Kurzvorstellung zur wissenschaftlich-technischen/ wirtschaftlichen Problemstellung
- Stand der Arbeiten und Versuchsergebnisse:
  - Saure Beizlösungen (Charakterisierung, Mengen, Eignung)
  - Zerkleinerung
  - Nasschemische Behandlung
  - Weitere Vorgehensweise
- Wünsche an PBA (i.a. Vorsitz)
- Diskussion, Sonstiges und Termine



Donnerstag, 16. August 2007



AiF »Altbeize«

Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses (PBA)

AP Zerkleinerung



## Versuchsergebnisse und weitere Vorgehensweise - AP Zerkleinerung

- Ziel der Zerkleinerung:  
Aufbereitung der Getränkeverbunde bzw. des Rejectmaterials für die nachfolgenden nass-chemischen Prozesse hinsichtlich
  - Korngröße,
  - Korngrößenverteilung und
  - reaktiver Oberfläche.



## Versuchsergebnisse und weitere Vorgehensweise - AP Zerkleinerung

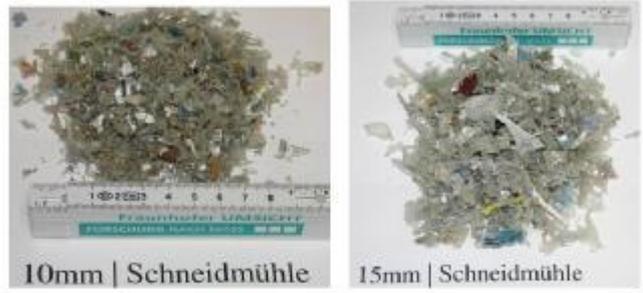
- Bestimmung der optimalen Korngröße  
Schneidmühle (GS400/600): 6, 8, 10 und 15 mm  
Einwellenzerkleinerer (WLK12): 20 und 40 mm



**AiF**  
**Versuchsergebnisse und weitere Vorgehensweise - AP Zerkleinerung**



**AiF**  
**Versuchsergebnisse und weitere Vorgehensweise - AP Zerkleinerung**



**AiF**  
**Versuchsergebnisse und weitere Vorgehensweise - AP Zerkleinerung**



**AiF**  
**Versuchsergebnisse und weitere Vorgehensweise - AP Zerkleinerung**

- Bereitstellung der Proben für die Laborversuche
- Rückmeldung aus ersten Versuche:
  - Fraktionen < 10 mm und < 15 mm erzielen die besten Ergebnisse
- Neue Zerkleinerungsreihe
 

|                |         |                   |
|----------------|---------|-------------------|
| – Schneidmühle | < 15 mm | mittlere Drehzahl |
| – Schneidmühle | < 15 mm | hohe Drehzahl     |
| – Schneidmühle | < 10 mm | mittlere Drehzahl |
| – Schneidmühle | < 10 mm | hohe Drehzahl     |



**AiF**  
**Versuchsergebnisse und weitere Vorgehensweise - AP Zerkleinerung**

Fraktion < 15 mm  
mittlere Drehzahl

Fraktion < 15 mm  
hohe Drehzahl



**AiF**  
**Versuchsergebnisse und weitere Vorgehensweise - AP Zerkleinerung**

Fraktion < 10 mm  
mittlere Drehzahl

Fraktion < 10 mm  
hohe Drehzahl



Donnerstag, 16. August 2007

AiF »Altbeize«

## Zweite Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses (PBA)

»Verarbeitung von Altbeizsäuren zur Aufarbeitung von Composite-Verpackungen«

hier: **Nasschemische Behandlung**

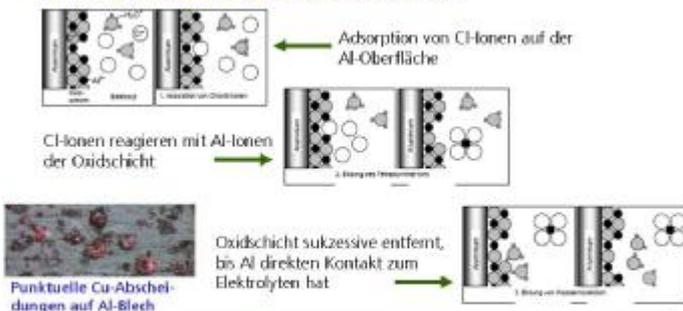


### Bestimmung von Aluminium-Gehalten in vier verschiedenen Fraktionen des Rejectmaterials

| Fraktion [mm] | Al-Gehalt [%] |
|---------------|---------------|
| < 6           | 9,85          |
| < 10          | 11,07         |
| < 15          | 12,27         |
| < 20          | 9,53          |



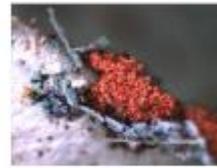
### Stichwort: »Abbau der Aluminiumoxidschicht«



[Quelle: Kupfer-III-Mord-Lösung als „Boden-Nagel“, Druck M., Oelley M., Chausse H., ACOB W. (1974)]



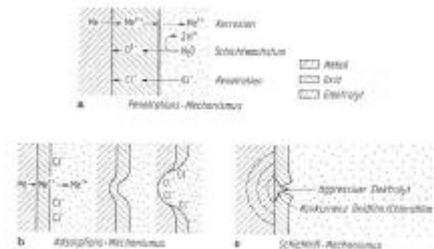
### Stand der Arbeiten, Versuchsergebnisse und weitere Vorgehensweise: Nasschemische Behandlung



- Stand der Arbeiten
- Durchgeführte Versuche
- Ergebnisse
  - Referenzversuche
  - Versuche
- Literaturrecherchen
- Weitere Vorgehensweise



### Stichwort: »Lochfraßkorrosion«



[Übersetzung einer englischen Darstellung; siehe: J. J. Van der Vliet, H. G. O. Van der Vliet, S. J. J. Van der Vliet, Springer-Verlag]



### Stichwort: »Verschlüsse«



Convenience on Top.  
Der Verschluss wird auf den Punkt gebracht.

- Veränderung Massenanteile nach Einführung wieder verschließbarer Verschlussystemen zum Schutz angebrochener Verpackungen
- Gewichtszunahme ca. 3 g pro Verpackungseinheit
- Erscheinungsbild im Rejectmaterial: je größer die Fraktionen, desto deutlicher fallen die Verschlüsse, insbesondere Drehverschlüsse auf



Stichwort:

»Referenzversuche mit Rein-Al und synthetischer Beizsäure«



Aluminium-  
Stanzteile in  
synthetischer  
Altbeizsäure



Filterrückstand nach Zementation



Stichwort:

»Versuche mit Rejectmaterial und synthetischer Beizsäure«



Zu Versuchsbeginn



1 Minute nach Zugabe HCl



Stichwort:

»Versuche mit Rejectmaterial und synthetischer Beizsäure«



5 Minuten nach Zugabe HCl



10 Minuten nach Zugabe HCl



Stichwort:

»Versuche mit Rejectmaterial und synthetischer Beizsäure«



vor Säurebad



nach Säurebad



Stichwort:

»Versuche mit Rejectmaterial und synthetischer Beizsäure«



Rejectmaterial (0 - 20 mm) nach der Behandlung in synthetischer Beizsäure



Stichwort:

»Versuche mit Rejectmaterial und synthetischer Beizsäure«



Filterrückstand (links) und Glührückstand mit Cu-Gehalt von 70 %



»Versuche mit Rejectmaterial und synthetischer Beizsäure, Fraktion < 15 mm«



■ Versuch 22:

- Einwaage Reject: 6,436 g
- Einwaage CuSO<sub>4</sub>: 6,178 g
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit pH 2
- Zugabe HCl: 2 Mal 1 ml
- Dauer: ca. 20 Stunden

■ Versuch 23:

- Einwaage Reject: 6,467 g
- Einwaage CuSO<sub>4</sub>: 6,064 g
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit pH 4
- Zugabe HCl: 2 Mal 1 ml
- Dauer: ca. 20 Stunden



»Versuche mit Rejectmaterial und synthetischer Beizsäure, Fraktion < 15 mm«



»Versuche mit Rejectmaterial und synthetischer Beizsäure, Fraktion < 15 mm«



Versuch 22



»Versuche mit Rejectmaterial und synthetischer Beizsäure, Fraktion < 15 mm«



Versuch 23



»Versuche mit Rejectmaterial und synthetischer Beizsäure, Fraktion < 15 mm«



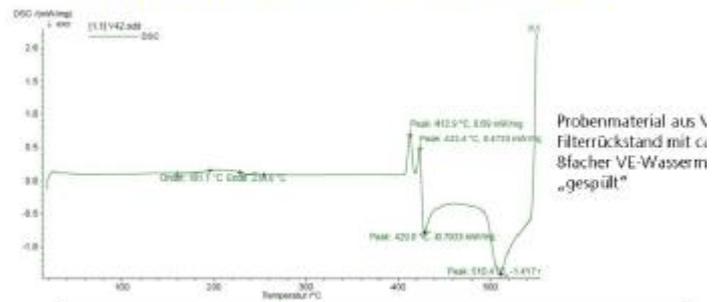
Nachdem Glühen im Muffelofen (550 °C, ca. 6 Stunden)



|            | pH-Wert H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Cu-Gehalt Filterpapier, belegt [% TS] | Cu-Gehalt Siebrückstand [% TS] |
|------------|--|---------------------------------------|--------------------------------|
| Versuch 22 | 2                                      | 68,1                                  | 66,5                           |
| Versuch 23 | 4                                      | 69,9                                  | 70,3                           |



Differential Scanning Calorimetrie (DSC) mit Netzsch DSC 204



## Differential Scanning Calorimetrie (DSC) mit Netzsch DSC 204

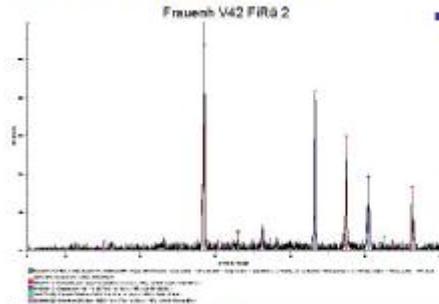


Tiegel nach der DSC-Analyse

Obere Abdeckung Netzsch DSC 204 nach DSC-Analyse



## Röntgendiffraktogramm XRD



- Uni DUE: „Hauptanteil von CuCl und reinem Kupfer“
  - Ca. 60 % CuCl
  - Rest reines Cu

## Kupferchloride



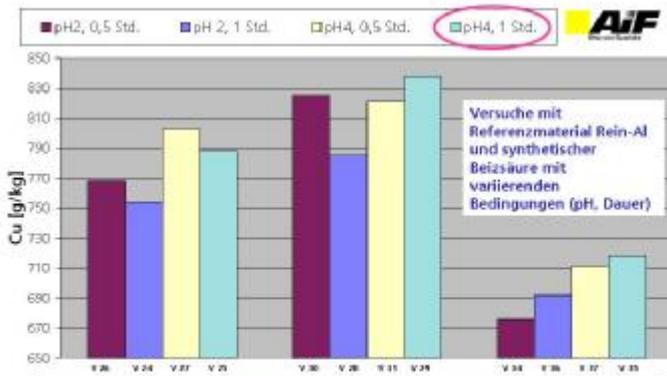
- Kupfer(I)-chlorid
  - CuCl
  - Cuprous Chloride
  - Reines Kupfer(I)-chlorid ist schneeweiß. An der Luft wird CuCl feucht, durch Luftsauerstoff oxidiert Kupfer(I) zu Kupfer(II), was die grüne Farbe verursacht.



- Kupfer(II)-chlorid
  - CuCl<sub>2</sub>
  - Cupric Chloride
  - Wasserfreies Kupfer(II)-chlorid tritt in der Form eines braunen bis gelben Pulvers auf.
  - grüne Flammenfärbung

|            | pH-Wert H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Versuchsdauer [Std.] | Cu-Gehalt Filterpapier, belegt [%TS] |
|------------|--|----------------------|--------------------------------------|
| Versuch 24 | 2                                      | 1                    | 75,4                                 |
| Versuch 25 | 4                                      | 1                    | 78,8                                 |
| Versuch 26 | 2                                      | 0,5                  | 76,8                                 |
| Versuch 27 | 4                                      | 0,5                  | 80,3                                 |
| Versuch 28 | 2                                      | 1                    | 78,5                                 |
| Versuch 29 | 4                                      | 1                    | 83,8                                 |
| Versuch 30 | 2                                      | 0,5                  | 82,5                                 |
| Versuch 31 | 4                                      | 0,5                  | 82,1                                 |
| Versuch 34 | 2                                      | 1                    | 67,6                                 |
| Versuch 35 | 4                                      | 1                    | 71,8                                 |
| Versuch 36 | 2                                      | 0,5                  | 69,2                                 |
| Versuch 37 | 4                                      | 0,5                  | 71,1                                 |

Versuche mit Referenzmaterial Rein-Al und synthetischer Beizsäure mit variierenden Bedingungen (pH, Dauer)



Versuche mit Referenzmaterial Rein-Al und synthetischer Beizsäure mit variierenden Bedingungen (pH, Dauer)

## »Versuche mit Rejectmaterial und synthetischer Beizsäure

|            | Fraktion | pH-Wert H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Dauer  | Cu-Gehalt Filterpapier, belegt [%TS] | Cu-Gehalt Rein-Al [%TS] |
|------------|----------|--|--------|--------------------------------------|-------------------------|
| Versuch 47 | < 15 mm  | 4                                      | 1 Std. | 72,3 – 75,7 *                        | 78,8 (V 25)             |
| Versuch 49 | < 20 mm  | 4                                      | 1 Std. | 71,2 – 71,4 *                        | 83,8 (V 29)             |
|            |          |  |        |                                      | 71,8 (V 35)             |

Anmerkung: \* = Bar-Elektrode bewiederholte Analyse. Probenmaterial nicht durchgeglüht

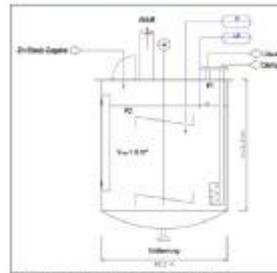
»Versuche mit Rein-Al und NaCl (statt HCl) sowie synthetischer Beizsäure«



- Versuch 44
  - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit pH 2; Dauer 0,5 Std.
  - Direkt bei Zugabe NaCl zeigten sich heftige Reaktionen: starke Gasbildung, Temperaturanstieg, unmittelbar einsetzende Zementation (Rotfärbung)
  - Nach Durchglühen im Muffelofen keine Spuren von Materialaustritt am Tiegel erkennbar.
- Versuch 45
  - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit pH 4; Dauer 1 Std.
  - Gleiches Reaktionsbild wie bei V 44
  - Cu-Gehalt: 81,2 [% TS]



Literaturrecherche:



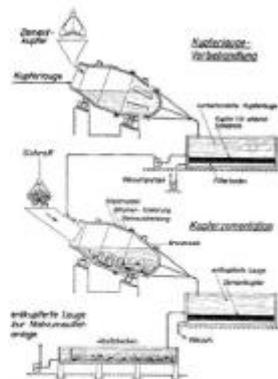
- Zementation
  - Zementation als eine Methode zur Gewinnung von Metallen aus wässrigen Lösungen gehört zu den am längsten bekannten hydrometallurgischen Verfahren
  - Historisch gesehen stand insbesondere die Kupfer- und Edelmetallgewinnung im Vordergrund
  - Genutzt wurde die Ausfällung von Kupfer durch Eisen aus Grubenwässern oder aus Lösungen, die durch Laugung von geröstetem sulfidischem Material erhalten wurden

Abbildung 1-1 Aufbau zur Zementation des Zementationsbehälters (Quelle: [1], S. 10)



[Quelle: Abschreibung von Nickel und anderen Schwermetallen bei der Parung von Zink-sulfid-Lösungen durch Zementation mit Zinkstaub, O. G. I., RWTH Aachen, 2017]

Literaturrecherche:



[Quelle: Mitarbeiterschaft der Dr. Breyling und Robbers GmbH, Nr. 22, 2005]



Weitere Vorgehensweise



- Versuche mit echter Beizsäure und Rejektmaterial
  - Untersuchungen zur Wasserstoffbildung
  - Reinheit der Fraktionen und Ausbeuten
  - Zementatrückführung
  - Einsatz Nanofiltration zur Aufkonzentrierung der Beizen prüfen
- Ziele
  - Höhere Konzentrationen und damit gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeiten erreichen
  - Haupteinflussgrößen identifizieren
  - Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen



**Chemische Grundlagen und Versuche zum Projekt**

**„Verwertung von Altbeizsäuren zur Aufbereitung von Composite-Verpackungen“**

(Stand: 16.8.2007)

Referent: Dipl.-Chem., Dipl.-Ing. Frank Grüning

Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V.  
Biersheimer Straße 60  
47229 Duisburg

**Chemische Reaktionen bei dem Verfahren**

Zementation von Kupfer durch Aluminium:

$$2 \text{ Al} + 3 \text{ Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ Cu} \quad (1)$$

Konkurrenzreaktion Wasserstoffbildung:

$$\text{ Al} + 3 \text{ H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ H}_2\text{O} + 3/2 \text{ H}_2 \quad (2)$$

Passivierung des Aluminiums infolge Bildung einer inerten (3) Schicht aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und AlOOH.

Dipl. Chem., Dipl.-Ing. F. Grüning

### Theoretische Aspekte

Thermodynamische Berechnung von  
 a) der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$   
 b) der Lage des elektrochemischen Potentialgleichgewichtes  
 für  

$$2 \text{ Al} + 3 \text{ Cu}^{2+} \rightarrow 2 \text{ Al}^{3+} + 3 \text{ Cu}$$
 (1)

ergaben:

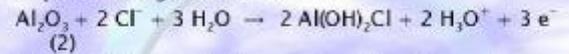
- Die Reaktion läuft freiwillig ab.
- Die Kupferionen setzen sich praktisch vollständig zu metallischem Kupfer um.

### Praktische Aspekte

Modellversuche mit Reinsubstanzen führten zu qualitativ hoher Kupferabscheidung unter Auflösung des Aluminiums, wenn vorher ein Aktivierungsschritt durchgeführt wurde.

### Reaktionsablauf

#### 1. Depassivierung des Aluminiums



Für Chloridkonzentrationen  $\geq 1 \text{ mol/l}$  gilt:  $r = k c_{\text{Cl}^-}$   
 (4)

#### 2. Zementation des Kupfers



mit den Einzelschritten:

- Diffusion von  $\text{Cu}^{2+}$  zur Al-Oberfläche
- Adsorption der Ionen
- Elektronentransfer
- Desorption von Cu an Phasengrenze
- Diffusion/Abtransport in Flüssigkeit

Elektrodenreaktionen mit  $\epsilon_0 \geq 0,36 \text{ V}$  verlaufen häufig diffusionskontrolliert.

### Abstimmung der Reaktionsführung auf den Reaktionsablauf

- Depassivierung mit 1 M-NaCl-Lsg. vor Beizsäurezusatz  
 → Maximierung der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration
- Rühren während der Zementationsreaktion  
 → Minimierung der Grenzschichtdicke, Erzeugen v. Turbulenz
- Verdünnung viskoser Beizsäuren  
 → Heraufsetzung des Diffusionskoeffizienten
- Erwärmung der Reaktionsmischung  
 → gemäß  $k = k_0 e^{(\epsilon_0/RT)}$  (5) Erhöhung der Geschwindigkeitskonst.
- schnelle Entfernung des gebildeten Kupfers  
 → Verhinderung der Wasserstoffbildung

### Laborversuche

- Einsatz von Säuren aus Leiterplatten- und Kunststoffgalvanisierbetrieben mit  $c_{\text{Cu}}$  bis zu 25 g/l
- Verwendung der PE/Al-Shredderfraktion 0 - 20 mm
- Versuchsaufbau mit Rührwerk und Beheizung; Reaktionsraum mit Siebboden zur in-situ-Kupferabtrennung
- Depassivierung durch Behandlung mit 1 M-NaCl-Lsg. über eine Stunde
- Stöchiometrische Eduktzugabe ohne Berücksichtigung einer möglichen Wasserstoffbildung
- Nach ca. 1 Stunde Abfiltration und Waschen des Kupfers

### Reaktionsverlauf



Abb. 1: Depassivierung 20 Min.



Abb. 2: Zementationsbeginn



Abb. 3: Nach ca. 1 Std.



Abb. 4: Nach ca. 1 Std.



Abb. 5: Getrennte Produktfraktionen PE und Kupfer



### Schwierigkeiten und Lösungsmöglichkeiten

- Zusammensetzung der Beizsäuren  
 Die Lösungen enthalten tw. Persulfat und Dichromat in hohen Konzentrationen. Gebildetes Kupfer wird durch sie wieder gelöst.  
 → Thermische Behandlung von  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$   
 → Kathodische Reduktion von  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- Geringe Kupferreinheit  
 Bei 100%iger Umsatzrate (Bestätigung der thermodyn. Berechnungen) wies das Zementkupfer lediglich 53% Cu auf.  
 → Waschen nach Filtration; Trocknen unter  $\text{N}_2$   
 → Minimaler Zusatz von Netzmitteln (z. B. Glycol, Thioharnstoff, Gelatine)

## Fazit und Ausblick

**Die Übertragung der Modellversuche auf tatsächlich anfallende Abfallströme verlief bei 100% iger Ausbeute erfolgversprechend; es besteht aber weiterer Optimierungsbedarf.**

Die nächsten Schritte sind:

- Versuche zur Steigerung der Reinheit
- Versuche zur Ausfällung von  $Al^{3+}$  als Aluminiumhydroxid
- Untersuchungen zur Rückgewinnung weiterer Metalle
- Bilanzierungen zur Auslegung einer Produktionsanlage

## Anhang: Übersicht der durchgeführten Versuche (Kap. 5.2: Zementationsversuche)

| Ver-<br>such-<br>Nr. | Mate-<br>rial                       | c° <sub>Cu</sub> | c° <sub>Cu</sub> | pH-<br>Wert | Zugabe-<br>stoffe   | Volu-<br>men | Rühr-<br>zahl | Datum<br>Start        | Datum<br>Ende         | Cu     | Al     | Bemerkungen   |
|----------------------|-------------------------------------|------------------|------------------|-------------|---|--------------|---------------|-----------------------|-----------------------|--------|--------|---|
|                      |                                     | [g/l]            | [mol/l]          |             |   |              |               |                       |                       | [g/kg] | [g/kg] |   |
| 1                    | Rein-Al                             | 11,713           | 0,1843           | 3,7         | ./.   | 150          | 600           | 26.10.06<br>15:00 Uhr | 27.10.06<br>11:00 Uhr | n. b.  | n. b.  | Material haftet aufgrund Kaltverschweißung an Schnittkanten aneinander  |
| 2                    | Rein-Al                             | 17,916           | 0,2819           | 4,1         | ./.   | 200          | 700           | 10.01.07<br>15:30 Uhr | 15.01.07<br>9:00 Uhr  | n. b.  | n. b.  | pH-Wert: 4 (Ende)<br>Zementationsprozess sehr weit fortgeschritten (Al größtenteils aufgelöst); Zementat zeigt hydrophobes Verhalten                            |
| 3                    | Rein-Al                             | 26,542           | 0,4177           | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>nach 17<br>Stunden<br>Rührzeit      | 400          | 1000          | 15.01.07<br>15:00 Uhr | 16.01.07<br>9:00 Uhr  | n. b.  | n. b.  | Zementationsreaktion erst nach Zudosierung von HCl zu beobachten; dann allerdings sehr rasch und umfangreich fortschreitend                                     |
| 4                    | Reject-<br>Material<br>< 40<br>mm   | 11,323           | 0,1782           | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>nach 16<br>Stunden<br>Rührzeit      | 500          | 500           | 16.01.07<br>15:30 Uhr | 17.01.07<br>11:00 Uhr | n. b.  | n. b.  | Zementationsreaktion erst nach Zudosierung von HCl zu beobachten; Fasern im Zementat vorhanden, trotz Pulper-Vorbehandlung                                      |
| 5                    | Reject-<br>Material,<br>< 6 mm      | 11,323           | 0,1782           | 2           | 0,5 ml<br>HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>nach 41<br>Stunden<br>Rührzeit | 50           | 300 - 500     | 17.01.07<br>15:00 Uhr | 19.01.07<br>14:30 Uhr | n. b.  | n. b.  | 24.01.07: pH-Wert 1<br>Zementationsreaktion erst nach Zudosierung von HCl zu beobachten   |
| 6                    | Reject-<br>Material<br>0 – 20<br>mm | 4,101            | 0,0645           | 4           | 0,5 ml<br>HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>nach 10<br>Min.<br>Rührzeit    | 100          | 500           | 31.01.07<br>14:45 Uhr | 01.02.07<br>9:00 Uhr  | n. b.  | n. b.  | pH-Wert Ende: 4<br>Zementationsreaktion erst nach Zudosierung von HCl zu beobachten; faserhaltiger Filterkuchen; Blau eingefärbtes Säurebad entfärbt sich rasch |
| 7                    | Reject-<br>Material<br>0 – 20<br>mm | 5,733            | 0,0902           | 2           | 0,5 ml<br>HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>nach 10<br>Min.<br>Rührzeit    | 100          | 500           | 31.01.07<br>15:15 Uhr | 01.02.07<br>9:00 Uhr  | n. b.  | n. b.  | pH-Wert Ende: 4<br>Zementationsreaktion erst nach Zudosierung von HCl zu beobachten   |
| 8                    | Reject-<br>Material<br>< 10<br>mm   | 5,733            | 0,0902           | 2           | 0,5 ml<br>HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>nach 5<br>Min.<br>Rührzeit     | 100          | 500           | 01.02.07<br>14:45 Uhr | 02.02.07<br>8:30 Uhr  | 693,00 | n. b.  | pH-Wert Ende: 3 - 4<br>Zementationsreaktion erst nach Zudosierung von HCl zu beobachten; Auflösung der Al-Schicht sehr weit fortgeschritten                     |

## Fortsetzung: Tabelle A1: Übersicht der durchgeführten Versuche

| Ver-<br>such-<br>Nr. | Mate-<br>rial                       | c° <sub>Cu</sub> | c° <sub>Cu</sub> | pH-<br>Wert | Zugabe-<br>stoffe  | Volu-<br>men | Rühr-<br>zahl | Datum<br>Start        | Datum<br>Ende         | Cu     | Al     | Bemerkungen  |
|----------------------|-------------------------------------|------------------|------------------|-------------|--|--------------|---------------|-----------------------|-----------------------|--------|--------|--|
|                      |                                     | [g/l]            | [mol/l]          |             |  |              |               |                       |                       | [g/kg] | [g/kg] |  |
| 9                    | Reject-<br>Material<br>< 6 mm       | 11,958           | 0,1882           | 2           | ./.  | 300          | 300           | 12.02.07<br>15:30 Uhr | 13.02.07<br>8:30 Uhr  | n. b.  | n. b.  | pH-Wert Ende: 3 – 4<br>Material ließ sich schlecht<br>rühren   |
| 10                   | Rein-Al                             | 36,001           | 0,5665           | 12,99       | 0,1 M<br>NaOH  | 100          | 300           | 13.02.07<br>11:00 Uhr | 13.02.07<br>14:15 Uhr | n. b.  | n. b.  | pH-Wert Ende: 4-5<br>Deutliche Zementatbil-<br>dung zu beobachten  |
| 11                   | Reject-<br>Material<br>< 10<br>mm   | 23,944           | 0,3768           | 12,99       | 0,1 M<br>NaOH  | 100          | 300           | 13.02.07<br>15:00 Uhr | 14.02.07<br>8:50 Uhr  | n. b.  | n. b.  | pH-Wert Ende: 4-5  |
| 12                   | Reject-<br>Material<br>< 10<br>mm   | 18,464           | 0,2906           | 2           | 0,5 ml<br>HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 15:45<br>Uhr     | 100          | 300           | 14.02.07<br>15:15 Uhr | 15.02.07<br>9:50 Uhr  | n. b.  | n. b.  | Unvollständiger Rührvor-<br>gang mit Vielfach-Magnet-<br>Rührsystem  |
| 13                   | Reject-<br>Material<br>< 10<br>mm   | 18,006           | 0,2834           | 4           | 0,5 ml<br>HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 15:45<br>Uhr     | 100          | 300           | 14.02.07<br>15:15 Uhr | 15.02.07<br>9:50 Uhr  | n. b.  | n. b.  | pH-Wert Ende: 4-5<br>Unvollständiger Rührvor-<br>gang mit Vielfach-Magnet-<br>Rührsystem   |
| 14                   | Reject-<br>Material<br>< 10<br>mm   | 18,700           | 0,2943           | 2           | 0,5 ml<br>HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 15:45<br>Uhr     | 100          | 300           | 14.02.07<br>15:15 Uhr | 15.02.07<br>9:50 Uhr  | n. b.  | n. b.  | pH-Wert Ende: 1 – 2<br>Unvollständiger Rührvor-<br>gang mit Vielfach-Magnet-<br>Rührsystem   |
| 15                   | Reject-<br>Material<br>< 10<br>mm   | 18,345           | 0,2887           | 4           | 0,5 ml<br>HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 15:45<br>Uhr     | 100          | 300           | 14.02.07<br>15:15 Uhr | 15.02.07<br>9:50 Uhr  | n. b.  | n. b.  | pH-Wert Ende: 4<br>Unvollständiger Rührvor-<br>gang mit Vielfach-Magnet-<br>Rührsystem   |
| 16                   | Reject-<br>Material<br>< 10<br>mm   | 12,110           | 0,1906           | 2           | 0,5 ml<br>HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 9:15<br>Uhr      | 150          | 300           | 19.02.07<br>9:10 Uhr  | 20.02.07<br>8:20 Uhr  | 438,00 | n. b.  | pH-Wert: 4 (10:45 Uhr)<br>pH-Wert: 4 (14:30 Uhr)<br>pH-Wert: 4 (8:25 Uhr,<br>20.02.07); mit Einzel-<br>Magnet-Rührplatte besse-<br>re Durchmischung im<br>Säurebad                                 |
| 17                   | Reject-<br>Material<br>< 10<br>mm   | 12,240           | 0,1926           | 4           | 0,5 ml<br>HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 9:15<br>Uhr      | 150          | 300           | 19.02.07<br>9:10 Uhr  | 20.02.07<br>8:20 Uhr  | 505,00 | n. b.  | pH-Wert: 4 (10:45 Uhr)<br>pH-Wert: 4 (14:30 Uhr)<br>pH-Wert: 4 (8:25 Uhr,<br>20.02.07)   |
| 18                   | Reject-<br>Material<br>0 – 20<br>mm | 12,054           | 0,1897           | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um<br>9:15+15:<br>30 Uhr | 200          | 300           | 21.02.07<br>8:45 Uhr  | 22.02.07<br>9:05 Uhr  | 776,00 | n. b.  | pH-Wert: 0 – 1 (9:25 Uhr)<br>pH-Wert: 4 (15:10 Uhr)<br>pH-Wert: 0 – 1<br>(15:30 Uhr)<br>pH-Wert: 4 (8:55 Uhr,<br>22.02.07)   |
| 19                   | Reject-<br>Material<br>0 – 20<br>mm | 12,320           | 0,1939           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 9:15+<br>15:30 Uhr    | 200          | 300           | 21.02.07<br>8:45 Uhr  | 22.02.07<br>9:05 Uhr  | 797,00 | n. b.  | pH-Wert: 0 – 1 (9:25 Uhr)<br>pH-Wert: 4 (15:10 Uhr)<br>pH-Wert: 0 – 1<br>(15:30 Uhr)<br>pH-Wert: 4 (8:55 Uhr,<br>22.02.07)<br>Thermische Zersetzung des<br>Probenmaterials bei ICP-<br>OES Analyse |

Fortsetzung: Tabelle A1: Übersicht der durchgeführten Versuche

| Ver-<br>such-<br>Nr. | Mate-<br>rial                       | c° <sub>Cu</sub> | c° <sub>Cu</sub> | pH-<br>Wert | Zugabe-<br>stoffe   | Volu-<br>men | Rühr-<br>zahl | Datum<br>Start        | Datum<br>Ende         | Cu                      | Al     | Bemerkungen   |
|----------------------|-------------------------------------|------------------|------------------|-------------|---|--------------|---------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|--------|---|
|                      |                                     | [g/l]            | [mol/l]          |             |   |              |               |                       |                       | [g/kg]                  | [g/kg] |   |
| 20                   | Reject-<br>Material<br>0 – 20<br>mm | 12,568           | 0,1978           | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um<br>10;13:40<br>+15:05<br>Uhr | 200          | 300           | 14.03.07<br>9:55 Uhr  | 15.03.07<br>8:55 Uhr  | n. b.                   | n. b.  | pH-Wert: 0 – 1<br>(10:05 Uhr)<br>pH-Wert: 1 (10:20 Uhr)<br>pH-Wert: 1 (10:35 Uhr)<br>pH-Wert: 2 (11:05 Uhr)<br>pH-Wert: 3 (13:30 Uhr)<br>pH-Wert: 0 – 1 (13:40)   |
| 21                   | Reject-<br>Material<br>0 – 20<br>mm | 12,221           | 0,1923           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 10;<br>13:40+<br>15:05 Uhr   | 200          | 300           | 14.03.07<br>9:55 Uhr  | 15.03.07<br>8:55 Uhr  | n. b.                   | n. b.  | pH-Wert: 0 – 1<br>(10:05 Uhr)<br>pH-Wert: 1 (10:20 Uhr)<br>pH-Wert: 1 (10:35 Uhr)<br>pH-Wert: 2 (11:05 Uhr)<br>pH-Wert: 4 (13:30 Uhr)<br>pH-Wert: 0 – 1<br>(13:40 Uhr)<br>pH-Wert: 1 (15:05 Uhr)<br>Auffällige bräunliche<br>Einfärbung während der<br>Spülvorgänge |
| 22                   | Reject-<br>Material<br>< 15<br>mm   | 12,298           | 0,1935           | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um<br>10:40+<br>15:00 Uhr       | 200          | 200           | 03.04.07<br>10:15 Uhr | 04.04.07<br>10:15 Uhr | 665<br>(GS)<br>681 (Fi) | n. b.  | pH-Wert: 0 – 1<br>(10:30 Uhr)<br>pH-Wert: 1 (10:40 Uhr)<br>pH-Wert: 1 (10:35 Uhr)<br>pH-Wert: 3 (15:00 Uhr)<br>pH-Wert: 0 – 1<br>(15:05 Uhr)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen   |
| 23                   | Reject-<br>Material<br>< 15<br>mm   | 12,072           | 0,1900           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um<br>10:40+<br>15:00 Uhr       | 200          | 200           | 03.04.07<br>10:15 Uhr | 04.04.07<br>10:15 Uhr | 703(GS)<br>699 (fi)     | n. b.  | pH-Wert: 0 – 1<br>(10:30 Uhr)<br>pH-Wert: 1 (10:40 Uhr)<br>pH-Wert: 1 (10:35 Uhr)<br>pH-Wert: 4 (15:00 Uhr)<br>pH-Wert: 0 – 1<br>(15:05 Uhr)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen   |
| 24                   | Rein-Al                             | 36,896           | 0,5806           | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 9:00<br>Uhr                  | 100          | 100           | 10.04.07<br>8:55 Uhr  | 10.04.07<br>10:00 Uhr | 754,00                  | 180,00 | pH-Wert: 0 – 1 (9:00 Uhr)<br>pH-Wert: 1 (9:05 Uhr)<br>pH-Wert: 2 (9:15 Uhr)<br>pH-Wert: 3-4 (9:30 Uhr)<br>pH-Wert: 3-4 (9:45 Uhr)<br>pH-Wert: 3 (10:00 Uhr)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen                                  |
| 25                   | Rein-Al                             | 35,837           | 0,5640           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 9:00<br>Uhr                  | 100          | 100           | 10.04.07<br>8:55 Uhr  | 10.04.07<br>10:00 Uhr | 788,00                  | 134,00 | pH-Wert: 0 – 1 (9:00 Uhr)<br>pH-Wert: 2 (9:05 Uhr)<br>pH-Wert: 3 (9:15 Uhr)<br>pH-Wert: 3-4 (9:30 Uhr)<br>pH-Wert: 3-4 (9:45 Uhr)<br>pH-Wert: 4-5 (10:00 Uhr)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen                                |
| 26                   | Rein-Al                             | 36,637           | 0,5765           | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 10:07<br>Uhr                 | 100          | 200           | 10.04.07<br>10:05 Uhr | 10.04.07<br>10:35 Uhr | 768,00                  | 155,00 | pH-Wert: 0 – 1<br>(10:07 Uhr)<br>pH-Wert: 1-2 (10:15 Uhr)<br>pH-Wert: 3-4 (10:30 Uhr);<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen   |

Fortsetzung: Tabelle A1: Übersicht der durchgeführten Versuche

| Ver-<br>such-<br>Nr. | Mate-<br>rial | c° <sub>Cu</sub> | c° <sub>Cu</sub> | pH-<br>Wert | Zugabe-<br>stoffe                                 | Volu-<br>men | Rühr-<br>zahl | Datum<br>Start        | Datum<br>Ende         | Cu     | Al     | Bemerkungen  |
|----------------------|---------------|------------------|------------------|-------------|---|--------------|---------------|-----------------------|-----------------------|--------|--------|--|
|                      |               | [g/l]            | [mol/l]          |             |   |              |               |                       |                       | [g/kg] | [g/kg] |  |
| 27                   | Rein-Al       | 36,138           | 0,5687           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 10:07<br>Uhr | 100          | 200           | 10.04.07<br>10:05 Uhr | 10.04.07<br>10:35 Uhr | 803,00 | 155,00 | pH-Wert: 0 – 1<br>(10:07 Uhr)<br>pH-Wert: 1-2 (10:15 Uhr)<br>pH-Wert: 3-4 (10:30 Uhr)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen |
| 28                   | Rein-Al       | 35,839           | 0,5640           | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 12:10<br>Uhr | 100          | 200           | 16.04.07<br>12:05 Uhr | 16.04.07<br>13:05 Uhr | 785,00 | 158,00 | pH-Wert: 0 – 1<br>(12:20 Uhr)<br>pH-Wert: 1-2 (12:45 Uhr)<br>pH-Wert: 3-4 (13 Uhr)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen    |
| 29                   | Rein-Al       | 35,855           | 0,5642           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 12:10<br>Uhr | 100          | 200           | 16.04.07<br>12:05 Uhr | 16.04.07<br>13:05 Uhr | 838,00 | 137,00 | pH-Wert: 0 – 1<br>(12:20 Uhr)<br>pH-Wert: 1-2 (12:45 Uhr)<br>pH-Wert: 3-4 (13 Uhr)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen    |
| 30                   | Rein-Al       | 35,883           | 0,5647           | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 13:07<br>Uhr | 100          | 200           | 16.04.07<br>13:05 Uhr | 16.04.07<br>13:35 Uhr | 825,00 | 153,00 | pH-Wert: 3 – 4<br>(13:12 Uhr)<br>pH-Wert: 2 (13:27 Uhr)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen                               |
| 31                   | Rein-Al       | 35,536           | 0,5592           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 13:07<br>Uhr | 100          | 200           | 16.04.07<br>13:05 Uhr | 16.04.07<br>13:35 Uhr | 821,00 | 146,00 | pH-Wert: 3 – 4<br>(13:12 Uhr)<br>pH-Wert: 3 (13:27 Uhr)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen                               |
| 32                   | Rein-Al       | 35,959           | 0,5659           | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 15:40<br>Uhr | 100          | 200           | 16.04.07<br>15:35 Uhr | 17.04.07<br>8:00 Uhr  | 719,00 | n. b.  | pH-Wert: 4<br>(7:55 Uhr, 17.04.07)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen  |
| 33                   | Rein-Al       | 36,060           | 0,5675           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 15:40<br>Uhr | 100          | 200           | 16.04.07<br>15:35 Uhr | 17.04.07<br>8:00 Uhr  | 701,00 | n. b.  | pH-Wert: 3<br>(7:55 Uhr, 17.04.07)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen  |
| 34                   | Rein-Al       | 35,893           | 0,5648           | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 8:28<br>Uhr  | 100          | 200           | 17.04.07<br>8:23 Uhr  | 17.04.07<br>9:23 Uhr  | 676,00 | n. b.  | pH-Wert: 0 – 1 (8:30 Uhr)<br>pH-Wert: 2 - 3 (9:10 Uhr)<br>pH-Wert: 2 (9:20 Uhr)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen       |
| 35                   | Rein-Al       | 36,507           | 0,5745           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 8:28<br>Uhr  | 100          | 200           | 17.04.07<br>8:23 Uhr  | 17.04.07<br>9:23 Uhr  | 718,00 | n. b.  | pH-Wert: 0 – 1 (8:30 Uhr)<br>pH-Wert: 3 (9:10 Uhr)<br>pH-Wert: 3 (9:20 Uhr)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen           |
| 36                   | Rein-Al       | 35,889           | 0,5648           | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 9:35<br>Uhr  | 100          | 200           | 17.04.07<br>9:30 Uhr  | 17.04.07<br>10:00 Uhr | 692,00 | n. b.  | pH-Wert: 2 (9:50 Uhr)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen   |

## Fortsetzung: Tabelle A1: Übersicht der durchgeführten Versuche

| Ver-<br>such-<br>Nr. | Material                            | c <sup>o</sup> <sub>Cu</sub><br>[g/l] | c <sup>o</sup> <sub>Cu</sub><br>[mol/l] | pH-<br>Wert | Zugabe-<br>stoffe   | Volu-<br>men<br>[ml] | Rühr-<br>zahl<br>[min <sup>-1</sup> ] | Datum<br>Start        | Datum<br>Ende         | Cu<br>[g/kg] | Al<br>[g/kg] | Bemerkungen   |
|----------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---|-------------|---|----------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|--------------|---|
| 37                   | Rein-Al                             | 35,853                                | 0,5642                                  | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 9:35<br>Uhr  | 100                  | 200                                   | 17.04.07<br>9:30 Uhr  | 17.04.07<br>10:00 Uhr | 711,00       | n. b.        | pH-Wert: 2 (9:50 Uhr)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen  |
| 38                   | Rein-Al                             | 35,893                                | 0,5648                                  | 3           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 9:15<br>Uhr  | 100                  | 200                                   | 24.04.07<br>9:10 Uhr  | 24.04.07<br>9:40 Uhr  | 430,00       | n. b.        | pH-Wert: 1-2 (9:27 Uhr)<br>pH-Wert: 3 (9:35 Uhr)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen trotz langsa-<br>mer Aufheizphase   |
| 39                   | Rein-Al                             | 35,973                                | 0,5661                                  | 3           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 9:15<br>Uhr  | 100                  | 200                                   | 24.04.07<br>9:10 Uhr  | 24.04.07<br>10:10 Uhr | 732,00       | n. b.        | pH-Wert: 1-2 (9:27 Uhr)<br>pH-Wert: 3-4 (9:50 Uhr)<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen trotz langsa-<br>mer Aufheizphase   |
| 40                   | Rein-Al                             | 35,837                                | 0,5640                                  | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 13:45<br>Uhr   | 100                  | 200                                   | 21.05.07<br>13:43 Uhr | 21.05.07<br>14:15 Uhr | n. b.        | n. b.        | Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen trotz intensi-<br>ven Spülens des Zementats<br>(3fache VE-Wassermenge);<br>Wiederholung von V31   |
| 41                   | Rein-Al                             | 39,044                                | 0,6144                                  | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 8:10+<br>18:00 Uhr   | 200                  | 300                                   | 22.05.07<br>8:05 Uhr  | 22.05.07<br>9:30 Uhr  | n. b.        | n. b.        | Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen trotz intensi-<br>ven Spülens des Zementats<br>(8fache VE-Wassermenge)  |
| 42                   | Rein-Al                             | 53,909                                | 0,8483                                  | 2           | 2 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 7:38+<br>9:50 Uhr<br>und<br>Zugabe<br>1 ml HCl<br>um 8:38<br>Uhr | 200                  | 300                                   | 29.05.07<br>7:35 Uhr  | 29.05.07<br>13:30 Uhr | n. b.        | n. b.        | Kontrollen 8:45 Uhr, 9:50<br>Uhr: Al-Partikel nicht<br>vollständig umgesetzt;<br>pH: 0-1 (7:35); pH: 3-4<br>(8:38 Uhr);<br>pH: 4 (9:50 Uhr); pH: 1<br>(10:50 Uhr);<br>pH: 1 (11:50 Uhr Uhr);<br>pH: 3 (13:30 Uhr);<br>Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen trotz intensi-<br>ven Spülens des Zementats<br>(6fache VE-Wassermenge);<br>DSC-Analytik; XRD weist<br>auf CuCl-Gehalt von ca.<br>60 % hin (Rest Cu) |
| 43                   | Reject-<br>Material<br>0 – 20<br>mm | 7,023                                 | 0,1105                                  | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 8:50<br>Uhr  | 350                  | 300                                   | 05.06.07<br>8:45 Uhr  | 05.06.07<br>9:45 Uhr  | n. b.        | n. b.        | Zementat mit Filter im<br>Tiegel über Gasflamme bis<br>zur Rotglut erhitzt: weiß<br>abrauchend; rot-schwarzer<br>Rückstand, porös   |
| 44                   | Rein-Al                             | 17,936                                | 0,2823                                  | 2           | 15,15 mg<br>NaCl  | 200                  | 900                                   | 28.06.07<br>14:12 Uhr | 28.06.07<br>14:35 Uhr | n. b.        | n. b.        | Heftige Zementationsreak-<br>tion mit starker Gasbil-<br>dung und Erwärmung der<br>Lösung   |
| 45                   | Rein-Al                             | 23,914                                | 0,3763                                  | 4           | 13,01<br>NaCl   | 150                  | 700                                   | 29.06.07<br>9:20 Uhr  | 29.06.07<br>10:30 Uhr | 812,00       | n. b.        | Heftige Zementationsreak-<br>tion mit starker Gasbil-<br>dung und Erwärmung der<br>Lösung; Homogenisierung<br>des Probenmaterials für<br>anschließende ICP-Analytik<br>nur durch Trocknen<br>(115 °C)   |

Fortsetzung: Tabelle A1: Übersicht der durchgeführten Versuche

| Ver-<br>such-<br>Nr. | Mate-<br>rial                                     | c° <sub>Cu</sub> | c° <sub>Cu</sub> | pH-<br>Wert | Zugabe-<br>stoffe                                 | Volu-<br>men | Rühr-<br>zahl | Datum<br>Start        | Datum<br>Ende         | Cu            | Al     | Bemerkungen  |
|----------------------|---|------------------|------------------|-------------|---|--------------|---------------|-----------------------|-----------------------|---------------|--------|--|
|                      |   | [g/l]            | [mol/l]          |             |   |              |               |                       |                       | [g/kg]        | [g/kg] |  |
| 46                   | Reject-<br>Material<br>0 – 20<br>mm               | 9,587            | 0,1509           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 8:43<br>Uhr  | 250          | 300           | 10.07.07<br>8:40 Uhr  | 10.07.07<br>09:10 Uhr | n. b.         | n. b.  | 30 min. Versuchsdauer  |
| 47                   | Reject-<br>Material<br>< 15<br>mm                 | 8,069            | 0,1270           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 9:33<br>Uhr  | 300          | 300           | 10.07.07<br>9:20 Uhr  | 10.07.07<br>10:33 Uhr | 75,7;<br>72,3 | n. b.  | 60 min. Versuchsdauer<br>Homogenierung des<br>Probenmaterials für an-<br>schließende ICP-Analytik<br>nur durch Trocknen<br>(115 °C)              |
| 48                   | Reject-<br>Material<br>< 10<br>mm                 | 9,890            | 0,1556           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 11:35<br>Uhr | 250          | 300           | 10.07.07<br>11:33 Uhr | 10.07.07<br>13:20 Uhr | n. b.         | n. b.  | 90 min. Versuchsdauer  |
| 49                   | Reject-<br>Material<br>0 – 20<br>mm               | 8,586            | 0,1351           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 9:40<br>Uhr  | 300          | 300           | 13.07.07<br>9:30 Uhr  | 13.07.07<br>10:30 Uhr | 71,2;<br>71,4 | n. b.  | 60 min. Versuchsdauer  |
| 50                   | Reject-<br>Material<br>< 15<br>mm                 | 8,109            | 0,1276           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 7:57<br>Uhr  | 300          | 300           | 16.07.07<br>7:53 Uhr  | 16.07.07<br>8:53 Uhr  | n. b.         | n. b.  | 60 min. Versuchsdauer<br>Filterrückstand zur Analy-<br>tik   |
| 51                   | Reject-<br>Material<br>< 6 mm                     | 8,639            | 0,1360           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 10:27<br>Uhr | 300          | 300           | 17.07.07<br>10:25 Uhr | 17.07.07<br>11:25 Uhr | n. b.         | n. b.  | Glühen zur Homogenisie-<br>rung;<br>Rührvorgang durch<br>Schaumbildung gestört;<br>wenig Zementatbildung   |
| 52                   | Reject-<br>Material<br>< 8 mm                     | 8,812            | 0,1387           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 10:22<br>Uhr | 300          | 300           | 17.07.07<br>10:20 Uhr | 17.07.07<br>11:20 Uhr | n. b.         | n. b.  | Rührvorgang durch<br>Schaumbildung gestört;<br>wenig Zementatbildung   |
| 53                   | Reject-<br>Material<br>< 40<br>mm                 | 8,653            | 0,1362           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 08:37<br>Uhr | 300          | 300           | 17.07.07<br>08:33 Uhr | 17.07.07<br>09:35 Uhr | n. b.         | n. b.  | Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen trotz intensi-<br>ven Spülens des Zementats<br>(1,1fache VE-<br>Wassermenge) |
| 54                   | Reject-<br>Material<br>< 10<br>mm<br>(Stufe<br>8) | 8,679            | 0,1366           | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 08:37<br>Uhr | 300          | 300           | 17.07.07<br>08:33 Uhr | 17.07.07<br>09:35 Uhr | n. b.         | n. b.  | Thermische Zersetzung des<br>Materials beim Glühen im<br>Muffelofen trotz intensi-<br>ven Spülens des Zementats<br>(1,1fache VE-<br>Wassermenge) |
| 55                   | Reject-<br>Material<br>< 20<br>mm                 | 10,397           | 0,1636           | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 13:37<br>Uhr | 350          | 300           | 17.07.07<br>13:35 Uhr | 17.07.07<br>14:35 Uhr | n. b.         | n. b.  |  |
| 56                   | Reject-<br>Material<br>< 40<br>mm                 | 10,465           | 0,1647           | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 13:42<br>Uhr | 350          | 300           | 17.07.07<br>13:40 Uhr | 17.07.07<br>14:40 Uhr | n. b.         | n. b.  |  |

## Fortsetzung: Tabelle A1: Übersicht der durchgeführten Versuche

| Ver-<br>such-<br>Nr. | Mate-<br>rial                                     | c° <sub>Cu</sub><br>[g/l] | c° <sub>Cu</sub><br>[mol/l] | pH-<br>Wert | Zugabe-<br>stoffe                                      | Volu-<br>men<br>[ml] | Rühr-<br>zahl<br>[min <sup>-1</sup> ] | Datum<br>Start        | Datum<br>Ende         | Cu<br>[g/kg] | Al<br>[g/kg] | Bemerkungen  |
|----------------------|---|---------------------------|-----------------------------|-------------|--|----------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|--------------|--|
| 57                   | Reject-<br>Material<br>< 15<br>mm<br>(Stufe<br>8) | 10,488                    | 0,1650                      | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 08:58<br>Uhr      | 350                  | 300                                   | 19.07.07<br>08:55 Uhr | 19.07.07<br>09:55 Uhr | n. b.        | n. b.        |  |
| 58                   | Reject-<br>Material<br>< 20<br>mm                 | 10,613                    | 0,1670                      | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 09:03<br>Uhr      | 350                  | 300                                   | 19.07.07<br>09:00 Uhr | 19.07.07<br>10:00 Uhr | n. b.        | n. b.        |  |
| 59                   | Reject-<br>Material<br>< 10<br>mm<br>(Stufe<br>8) | 10,283                    | 0,1618                      | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 11:55<br>Uhr      | 350                  | 300                                   | 19.07.07<br>11:53 Uhr | 19.07.07<br>13:00 Uhr | n. b.        | n. b.        |  |
| 60                   | Reject-<br>Material<br>< 15<br>mm<br>(Stufe<br>8) | 10,272                    | 0,1616                      | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 12:00<br>Uhr      | 350                  | 300                                   | 19.07.07<br>12:00 Uhr | 19.07.07<br>13:05 Uhr | n. b.        | n. b.        |  |
| 61                   | Reject-<br>Material<br>< 20<br>mm                 | 10,545                    | 0,1659                      | 2           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 9:33<br>Uhr       | 350                  | 300                                   | 30.07.07<br>9:30 Uhr  | 30.07.07<br>10:30 Uhr | n. b.        | n. b.        |  |
| 62                   | Reject-<br>Material<br>< 6 mm                     | 10,420                    | 0,1640                      | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 9:47<br>Uhr       | 350                  | 300                                   | 30.07.07<br>9:45 Uhr  | 30.07.07<br>10:45 Uhr | n. b.        | n. b.        |  |
|                      |   |                           |                             |             |  |                      |                                       |                       |                       |              |              |  |
| 65                   | Reject-<br>Material<br>< 20<br>mm                 | 7,580                     | 0,1193                      | 4           | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 9:00+<br>9:10 Uhr | 500                  | 200                                   | 22.11.07<br>8:55 Uhr  | 22.11.07<br>10:05 Uhr | n. b.        | n. b.        | <b>Sieb-Rühr-Reaktor</b><br>Erster Einsatz des Sieb-<br>Rühr-Reaktors zeigt deut-<br>lich bessere Durchmich-<br>schung des Materials und<br>Zementationsprozess sehr<br>weit fortgeschritten             |
|                      |   |                           |                             |             |  |                      |                                       |                       |                       |              |              |  |
| 70                   | Reject-<br>Material<br>< 20<br>mm                 | 0,607                     | 0,0096                      | 3           | 0,085 g<br>HCl<br>(37 %ig)                             | 250                  | 300                                   | 24.01.08<br>9:45 Uhr  | 24.01.08<br>13:30 Uhr | n. b.        | n. b.        | Nur sehr geringe Menge<br>an Zementat gebildet   |
| 71                   | Reject-<br>Material<br>< 20<br>mm                 | 27,2                      | 0,4280                      | < 1         | 0,5 ml<br>HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 13:35<br>Uhr | 400                  | 200                                   | 14.04.08<br>10:50 Uhr | 15.04.08<br>8:45 Uhr  | 772,00       | n. b.        | Ruwel-Beizsäure (roh):<br>27,2 g/l Cu<br>Filtrat Cu: 23,9 g/l;<br>Al: 2,18 g/l<br>Reject-Material zeigt<br>deutlichen Zementations-<br>fortschritt; im Säurebad<br>fällt stark faserhaltiger Brei<br>auf |

Fortsetzung: Tabelle A1: Übersicht der durchgeführten Versuche

| Ver-<br>such-<br>Nr. | Mate-<br>rial                                      | c° <sub>Cu</sub> | c° <sub>Cu</sub> | pH-<br>Wert | Zugabe-<br>stoffe                                      | Volu-<br>men | Rühr-<br>zahl | Datum<br>Start        | Datum<br>Ende         | Cu     | Al     | Bemerkungen  |
|----------------------|--|------------------|------------------|-------------|--|--------------|---------------|-----------------------|-----------------------|--------|--------|--|
|                      |  | [g/l]            | [mol/l]          |             |  |              |               |                       |                       | [g/kg] | [g/kg] |  |
| 72                   | Cyclero-<br>Dose                                   | 13,3             | 0,2093           | < 1         | 0,5 ml<br>HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 11:50<br>Uhr | 400          | 200           | 05.05.08<br>10:30 Uhr | 06.05.08<br>10:05 Uhr | 785,00 | n. b.  | Ruwel-Beizsäure (roh):<br>verdünnt; 13,3 g/l Cu<br>Filtrat Cu: 13,3 g/l;<br>Al: 1,21 g/l;<br>Thermische Zersetzung des<br>Probenmaterials beim<br>Glühvorgang im Ofen mit<br>aufgelegtem Deckel trotz<br>intensiven Spülens mit c.<br>3,5facher MilliQ®-Wasser-<br>menge; Zementationsreak-<br>tion weit fortgeschritten |
| 73                   | Exxon<br>Metal-<br>lyte<br>15MM2<br>88<br>(Muster) | 13,3             | 0,2093           | < 1         | 1 ml HCl<br>(37 %ig)<br>Zugabe<br>um 15:05<br>Uhr      | 400          | 200           | 06.05.08<br>15:00 Uhr | 07.05.08<br>12:00 Uhr | n. b.  | n. b.  | Material vollständig zer-<br>setzt; keine Zementations-<br>reaktion zu erkennen; Al-<br>Anteil in der metallisierten<br>Folie sehr gering  |
| 74                   | Espres-<br>so-Ver-<br>pa-<br>ckung                 | 13,3             | 0,2093           | < 1         | 10 min. in<br>NaCl-Lsg.<br>vorbe-<br>handelt           | 400          | 200           | 13.05.08<br>15:10 Uhr | 14.05.08<br>14:30 Uhr | 783,00 | n. b.  | Filtrat Cu: 1,24 g/l;<br>Al: 4,7 g/l;<br>Starke thermische Zerset-<br>zung des Probenmaterials<br>beim Glühen im Ofen mit<br>aufgelegtem Deckel trotz<br>intensiven Spülens mit ca.<br>4facher MilliQ-Wasser-<br>menge; Zementationsreak-<br>tion weit fortgeschritten;<br>DSC-Analytik                                  |