



Empfehlung für das Trocknen und Lagern von Metallhydroxidschlämmen

(Text aus Rundschreiben vom 23. September 1997)

Metallhydroxidschlämme aus der Behandlung industrieller Bäder und Abwässer werden heute vor der Weiterleitung oft getrocknet. Verschiedene Vorkommnisse der letzten Zeit haben gezeigt, dass sich getrocknete Hydroxidschlämme unter bestimmten Voraussetzungen stark erwärmen und sogar selbst entzünden können. Die Folge davon sind Glimmbrände, die je nach Art der Umgebung zu unerwünschten Störfällen führen.

Das BUWAL und die paritätische Charta Kommission der schweizerischen Stiftung für Oberflächentechnik (SSO) haben eine ad hoc Arbeitsgruppe zusammengestellt um die Ursachen dieser Erwärmungen zu ergründen und im Sinne einer Vorsorge Massnahmen zur Vermeidung von Störfällen zusammenzustellen.

1. Eigenschaften und Verhalten getrockneter Metallhydroxidschlämme

1.1 Bemerkungen

Die vorliegenden Erkenntnisse basieren auf Informationen, die von der ad hoc zusammengestellten Arbeitsgruppe in kurzer Zeit zusammengetragen und ausgewertet worden sind. Nicht alle Aussagen sind wissenschaftlich hinterfragt und belegt. Für Hinweise und Anregungen ist die Arbeitsgruppe dankbar.

1.2 Gemeinsame Eigenschaften der Hydroxidschlämme, die sich erhitzen

- a) Praktisch alle untersuchten Schlämme, auch solche, die nicht reagiert haben, weisen einen Heizwert auf. Messungen an ca. 40 Proben haben Werte zwischen 800 und 3'500 kJ/kg ergeben.
- b) Exotherme Reaktionen starten häufig bei 200°C - 250 °C. Bei vereinzelt Proben konnten solche jedoch schon bei ca. 100 °C beobachtet werden.
- c) Bei allen Schlämmen, die selbsttätig reagiert haben, wurden bei der Abwasservorbehandlung Oxidationsmittel eingesetzt. Häufig sind auch Schlämme aus Cyanidoxidationen dabei.
- d) Alle reagierenden Schlämme weisen einen TOC-Gehalt im Bereich von 5% oder höher auf. Die meisten Hydroxidschlämme enthalten aus der Restmetallfällung auch Metallsulfide.
- e) Alle reagierenden Schlämme waren getrocknet und zur Lagerung in grössere Gebinde (beispielsweise Big-bags oder Container) abgefüllt worden.

1.3 Erkenntnisse bezüglich chemischer Reaktionen

- a) Exotherme Reaktionen in getrockneten Metallhydroxidschlämmen werden mit grösster Wahrscheinlichkeit durch Reste von Oxidationsmittel wie H_2O_2 , NaOCl oder Persulfate ausgelöst.
- b) Durch die Trocknung erfolgt eine Aufkonzentrierung der Oxidationsmittelresten. Gleichzeitig wird die Wärmeleitfähigkeit drastisch gesenkt. Dadurch stellen Big-bags oder Container praktisch adiabatische Systeme dar. Die Reaktionswärme führt demzufolge zu einem stetigen Temperaturanstieg.
- c) Bei Erreichen von höheren Temperaturen können Sulfide mit Luftsauerstoff reagieren. Bei eisensulfid-haltigen Schlämmen sind auch vorher ablaufende Hydrolysereaktionen möglich. Weitere potentielle Energielieferanten sind organische Verunreinigungen, die als Hilfsstoffe (Netzmittel, Flockungsmittel etc.) in elektrolytischen und chemischen Prozessen sowie in Fällungen der Abwasservorbehandlung eingesetzt werden.
- d) Die Selbsterhitzungen erfolgen immer im Anschluss an die Trocknung. Der Temperaturanstieg kann aber sehr langsam erfolgen und sich über Wochen hinziehen! Mit einer Temperaturmessung im Innern der Schlämme sind aktive Wärmenester erfassbar.

Aufgrund der vorstehenden Erkenntnisse gibt die Arbeitsgruppe im Sinne einer vorsorglichen Massnahme für das Trocknen und Lagern von Metallhydroxidschlämmen folgende Empfehlungen ab:

2. Massnahmen zur Vermeidung von Störfällen

2.1 Massnahmen bei der Produktion von Hydroxidschlämmen

- a) Oxidationsmittel-Überschüsse sind zu minimieren.
- b) Reaktionszeiten bei Redox-Reaktionen müssen eingehalten oder evtl. sogar verlängert werden.
- c) Dosierung des Oxidationsmittels in Portionen oder kontinuierlich.
- d) Vernichtung allfälliger Resten von Oxidationsmittel mit genügender Nachreaktionszeit

2.2 Massnahmen beim Lagern von Hydroxidschlämmen nachdem sie getrocknet wurden

- a) Gebinde (Big-bag oder Container) mit Befülldatum beschriften.

- b) Bevor die Schlämme zur definitiven Entsorgung weitergeben werden: kontrollierte Lagerung (Quarantäne) für mindestens 8 Wochen mit periodischer Temperaturkontrolle.
- c) Temperatur im Innern des Gebindes messen. (Beispielsweise mit einer an einer Lanze integrierten Messsonde z.B. PT 100)
- d) Quarantäne-Lager so einrichten, dass ein Übergreifen eines Glimmbrandes auf andere Einrichtungen nicht möglich ist. (Falls kein sicheres Quarantäne-Lager vorhanden ist, sofortige, kontrollierte Weiterleitung an ein Lager eines Entsorgers. Jedes Gebinde muss mit Abfülldatum und Temperatur bei Versand beschriftet werden.
- e) Bei der Weiterleitung der Schlämme nach der Quarantänezeit von 8 Wochen soll auf jedem Gebinde neben dem Abfülldatum das Weiterleitungsdatum und die Temperatur angegeben werden.

2.3 Massnahmen bei Entsorger und Deponien

Zusätzlich zur normalen Eingangskontrolle:

- a) Messung der Innentemperatur der Lieferungen.
- b) Separate Lagerung mit weiterer Überwachung, falls die gemessene Temperatur merklich höher ist als die Umgebungstemperatur.

Wir sind uns bewusst, dass die tatsächlich ablaufenden Reaktionsmechanismen äusserst komplex sind. Mit Sicherheit erklären die vorstehenden Aussagen die beobachteten Vorkommnisse nicht erschöpfend. Wir hoffen aber, dass die vorgeschlagenen Massnahmen dazu beitragen, dass Störfälle an sensiblen Standorten vermieden werden.