

Entwurf des deutschen Beitrags zu den besten verfügbaren Techniken bei der „ Behandlung metallischer und nichtmetallischer Oberflächen mit chemischen und elektrochemischen Verfahren“

Der folgende BREF-Entwurf wurde von der AG-BREF Oberflächentechnik erarbeitet. Mitglieder der AG sind:

Frau Dr. Schubert, Prof. Dr. Rainer Gräf, Josef Hasler, Rudolf Kreisel, Berthold Seßler, Karl Beyer, U. W. Mäule, Herbert Breidenbach, Martin Mair Ciosto,, H. Asmus, Dr. Bernd Olberts, Wolfgang Dietz, Klaus Bosse.

Der Entwurf läßt noch Themenbereiche offen, insbesondere das Kapitel 6 „Emerging Techniques“ ist noch nicht abgeschlossen. Hier sollen noch Ergebnisse aus zum Teil laufenden Forschungsvorhaben des BMBF einfließen.

Die Veröffentlichung des Entwurfs soll dazu dienen, die Ergebnisse der AG-BREF Oberflächentechnik zur Diskussion zu stellen, bevor sie als deutscher Beitrag an das EIPPC-Büro weitergegeben werden.

Kritik, Anregungen und Ergänzungsvorschläge bitte an den Obmann der AG

Klaus Bosse Umweltbundesamt Seecktstr. 6-10 13581 Berlin

Tel: 030/89033479

e-mail: klaus.bosse@uba.de

BREF - Entwurf

„ Behandlung metallischer und nichtmetallischer Oberflächen mit chemischen und elektrochemischen Verfahren“

Gliederung

- A 1 Allgemeine Informationen zur chemischen und elektrochemischen Beschichtung
- A 2 Angewandte Prozesse und Verfahren
 - A 2.1 Vorbehandlung
 - A 2.1.1 Entfetten
 - A 2.1.1.1 Entfettung mittels Chlorierter Kohlenwasserstoffe
 - A 2.1.1.2 Wässrige Reinigungssysteme
 - A 2.1.2 Beizen
 - A 2.1.3 Dekapieren, Aktivieren
 - A 2.2 Beschichtungsverfahren
 - A 2.3 Nachbehandeln/Passivieren
 - A 2.4 Entmetallisieren
 - A 2.5 Abwasser
 - A 2.6 Abfall
 - A 2.7 Abluft
 - A 2.7.1 Allgemeines
 - A 2.7.2 Entstehungsorte
 - A 2.7.3. Maßnahmen zur Emissionsminderung
- A 3 Derzeit übliche Emissionen und Verbräuche
 - A 3.1 Eingesetzte Stoffe und Energien
 - A 3.1.1 Entfetten
 - A 3.1.2 Beizen
 - A 3.1.3 Beschichten
 - A 3.2 Emissionen
 - A 3.2.1 Abwasser
 - A 3.2.2 Beispiele aus der industriellen Praxis
 - A 3.3 Abfall

- A 4 Techniken, die bei der Beschreibung der Best Verfügbaren Technik der chemischen und elektrochemischen Beschichtung zu berücksichtigen sind
- A 4.1 Lagerung und Handhabung der Rohstoffe und Chemikalien - Umgang mit wassergefährdenden Stoffen in der Oberflächentechnik
 - A 4.1.1 Einführung
 - A 4.1.2 Anforderungen an Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen
 - A 4.1.3 Gefährdungspotential
 - A 4.1.4 Prüfpflichten
 - A 4.1.5 Anforderungen in der Praxis
 - A 4.1.6 Anlagen zum Lagern (L-Anlagen)
 - A 4.1.7 Abfüllanlagen/ Umschlaganlagen
- A 4.2 BAT einzelner Prozessschritte
- A 4.3 Prozessunabhängige BAT
 - A 4.3.1 Einsatz von Rohstoffen und Prozesshilfsstoffen
 - A 4.3.2 Nachdosieren von Prozesschemikalien
 - A 4.3.3 Verringerung der Ausschleppung von Prozesschemikalien
- A 4.4 Entfetten
 - A 4.4.1 Maßnahmen zur Minimierung des Öl- und Fetteintrags
 - A 4.4.2 Vorreinigung
 - A 4.4.3 Feinreinigung
- A 4.5 Beizen
 - A 4.5.1 Allgemeine Maßnahmen zur Verringerung des Säureverbrauchs
 - A 4.5.2 Verlängerung der Standzeit von Beizen
- A 4.6 Dekapieren
- A 4.7 Metallische Beschichtung
 - A 4.7.1 Maßnahmen zur Pflege von Elektrolyten
 - A 4.7.2 Maßnahmen zur Elektrolytrückführung
 - A 4.7.2.1 Verdunster
 - A 4.7.2.2 Verdampfer
 - A 4.7.2.3 Elektrodialyse (ED)
 - A 4.7.3 Beschichtungsverfahren
- A.4.8 Nachbehandlung (Konversionsschichten)
- A 4.9 Entmetallisieren
- A 4.10 Spültechnik
 - A 4.10.1 Vorspülen über dem Prozessbad
 - A 4.10.2 Vortauchen
 - A.4.10.3 Chemische Spüle
 - A.4.10.4 Sonderfälle
 - A 4.10.5 Kreislaufführung von Spülwasserⁱ
 - A 4.10.6 Spülkaskaden
- A 4.11 Abluft
 - A 4.11.1 Allgemeines
 - A 4.11.2 Maßnahmen zur Emissionsminderung
 - A 4.11.3 Messergebnisse
 - A 4.11.4 Diskussion der Ergebnisse

- A 4.12 Energieeinsatz

- A 4.13 Abwasser
 - A 4.13.1 Anforderungen an die Abwassereinleitungen
 - A 4.13.2 Behandlung von Galvanikabwasser
 - A 4.13.3 Elimination bzw. Abtrennung der einzelnen Schadstoffe am Ort des Anfalls
 - A 4.13.4 Neutralisationsfällung
 - A 4.13.5 Komplexbildner
 - A 4.13.6 Fällung von Anionen
 - A 4.13.7 Thermische Verfahren

- A 4.14 Abfälle
 - A 4.14.1 Entstehung von Abfällen
 - A 4.14.2 Vermeidung/Verminderung von Abfällen
 - A 4.14.3 Verwertung von Abfällen
 - A 4.14.4 Verfahren zur Verwertung galvanischer Abfälle
 - A 4.14.4.1 Pyrometallurgische Metallrückgewinnung
 - A 4.14.4.2 Hydrometallurgische Metallrückgewinnung
 - A 4.14.5 Beseitigung

- A 5 Best Verfügbare Techniken
 - A 5.1 Identifizierung und Benennung der wesentlichen umweltbelastenden Faktoren
 - A 5.2 Bestverfügbare Techniken, die zur Minimierung der umweltbelastenden Faktoren verfügbar sind
 - A 5.2.1 Prozessinterne Maßnahmen
 - A 5.2.1.1 Verlängerung der Lebensdauer der Prozesslösungen
 - A 5.2.1.2 Verminderung der Ausschleppungen
 - A 5.2.1.3 Rückführung ausgeschleppter Prozesslösungen
 - A 5.2.1.4 Minimierung des Spülwasserbedarfs
 - A 5.2.2 Abwasserreinigung
 - A 5.2.2.1 Minimierung des Abwasseraufkommens
 - A 5.2.2.2 Vorbehandlung
 - A 5.2.2.3 Fällung
 - A 5.2.2.4 Neutralsalze
 - A 5.2.2.5 Schlussbehandlung
 - A 5.2.2.6 Erreichte Emissionswerte
 - A 5.2.3 Vermeidung, Verminderung, Verwertung, Beseitigung der Abfälle aus der Galvanik
- A 5.3 Emission in die Atmosphäre
- A 5.4 Energieeinsatz
- A 5.5 Beschreibung der optimalen umweltbezogenen Leistungsdaten die mit diesen Techniken erreichbar sind (Europa- und weltweit)

A 1 Allgemeine Informationen zur chemischen und elektrochemischen Beschichtung

Durch Korrosion und Reibung entstehen in Deutschland jährlich Schäden in Milliardenhöhe. Korrosion und Reibung sind Prozesse, die an der Oberfläche von Werkstoffen stattfinden. Aufgabe der Oberflächentechnik ist es, Werkstücke und Produkte mit geeigneten Oberflächen zu versehen, wobei der sparsame Umgang mit Rohstoffen und Energie angestrebt wird. In der Galvanotechnik wird dies Ziel auf ideale Weise erreicht, da hier funktionalen Schichten, die die Eigenschaften eines Werkstücks weitgehend bestimmen, mit einer Dicke von nur wenigen μm auf die Grundmaterialien aufgebracht werden. Die wertvollen Rohstoffe werden also äußerst sparsam und gezielt nur dort eingesetzt, wo sie wirklich benötigt werden.

Die Branche der Oberflächentechnik ist in Deutschland ein erheblicher wirtschaftlicher Faktor; sie gilt als Schlüsseltechnologie für viele andere Industriebereiche (z.B. Elektro- u. Automobilindustrie). Mehr als 3000 galvanotechnische Betriebe, Zulieferer und Dienstleistungsunternehmen mit ca. 100.000 Mitarbeitern erwirtschaften einen Jahresumsatz von 4 Mrd. €. Ökonomen schätzen, dass die galvanische Oberflächenveredelung allein in Deutschland jährlich Korrosions- und Verschleißschäden in Höhe von 20 – 40 Mrd. € verhindert.

Die Arbeitsprozesse in der Galvanik wurden weiterentwickelt und den Forderungen unserer Zeit angepasst. Energiesparende Automaten, weitgehend geschlossene Wasserkreisläufe, sorgfältige Reinigung des Restabwassers und Rückgewinnung von Wertstoffen aus Abfällen sind heute Stand der Technik.

In der überwiegend mittelständig geprägten Branche findet man Betriebe mit durchschnittlich 10 – 80 Mitarbeitern; sie betreiben Anlagen unterschiedlichster Größenordnung, Wirkbadvolumina beginnend mit wenigen Litern in der Edelmetallbeschichtung, bis hin zu Einheiten mit 500 m^3 und mehr bei Autozulieferern oder in der Luftfahrtindustrie sind im Einsatz.

A 2 Angewandte Prozesse und Verfahren

Bei der Behandlung von metallischen und nichtmetallischen Oberflächen durch chemische und elektrochemische Verfahren unterscheidet man grundsätzlich drei Basisverfahren

- Schichtabtragende Verfahren wie das Beizen oder Brennen
- Schichtauftragende Verfahren wie die galvanische und chemische Abscheidung von Metallen und Metalllegierungen
- Schichtumwandelnde Verfahren wie das Anodisieren, Chromatieren oder Phosphatieren...

Der Arbeitsablauf ist bei allen Verfahren vom Prinzip her identisch. Abbildung A 2.1 gibt einen Überblick über die einzelnen Arbeitsschritte bei der Oberflächenbehandlung eines Werkstücks. Dem prozessbestimmenden Arbeitsschritt geht immer eine Vorbehandlung voraus; in der Regel schließt sich eine Nachbehandlung an.

Bei allen Verfahren werden die Werkstücke im Verlauf des Prozesses nacheinander mit verschiedenen Prozesslösungen behandelt.

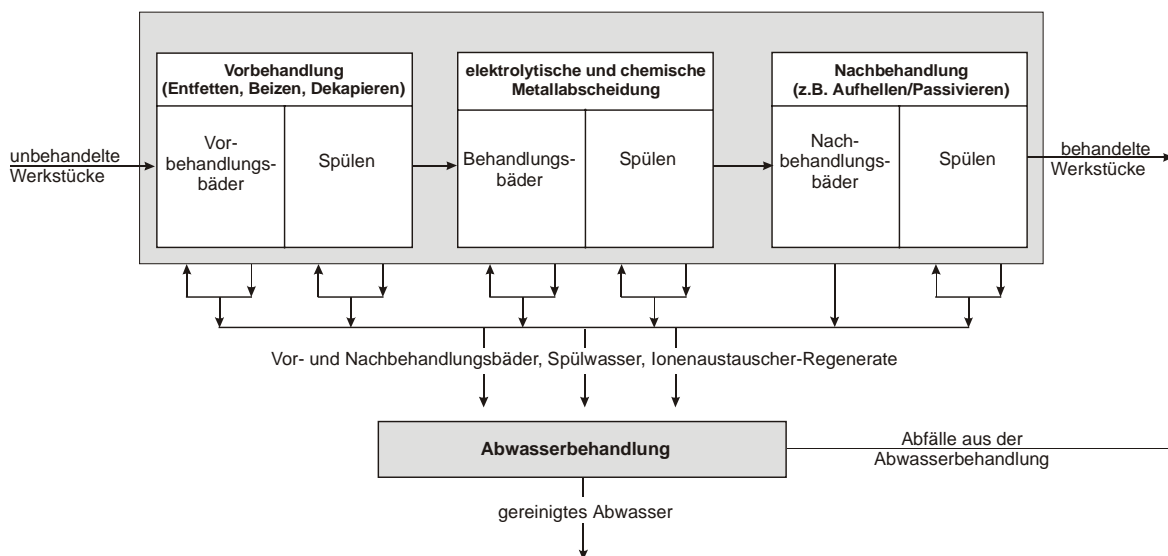


Abb. A 2.1: Übersicht über die Arbeitsschritte bei der Behandlung von Oberflächen mit wässrigen Medien

A 2.1 Vorbehandlung

Zu den wichtigsten Vorbehandlungsverfahren zählen das

- Entfetten mit organischen Lösemitteln oder wässrigen Reinigern
- das Beizen,
- das Dekapieren, sowie das
- Aktivieren von Kunststoffoberflächen

Diese Vorbehandlungsschritte sind notwendige Voraussetzungen für eine qualitativ hochwertigen Oberflächenbeschichtung.

A 2.1.1 Entfetten

Um zu gewährleisten, dass eine metallische Schicht auf der Werkstückoberfläche ebenmäßig und gut haftend aufgebracht werden kann, muss die Oberfläche sauber und fettfrei sein. Öl- und fettbehaftete Werkstücke müssen deshalb zunächst entfettet und gereinigt werden.

A 2.1.1.1 Entfettung mittels Chlorierter Kohlenwasserstoffe

CKW wurden wegen ihrer guten und universellen Reinigungswirkung, der schnellen Trocknung sowie ihrer Unbrennbarkeit in der Vergangenheit in großem Umfang für die Entfettung eingesetzt. Aufgrund der Einstufung bestimmter (CKW) in die Liste der potentiell krebserregenden Stoffe, wegen ihres wassergefährdenden Potentials und der Emissionen in die Atmosphäre wurde ihr Einsatz stark reguliert. Der Einsatz der folgenden CKW ist derzeit noch gesetzlich erlaubt.

- Dichlormethan
- Trichlorethen
- Tetrachlorethen

Der Einsatz von 1.1.1 – Trichlorethan ist aufgrund seines ozonschädigenden Potentials verboten.

A 2.1.1.2 Wässrige Reinigungssysteme

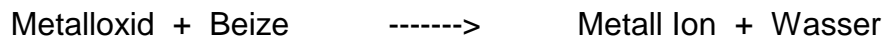
Im Bereich der Galvanotechnik werden überwiegend wässrige Reinigungssysteme eingesetzt. Wässrige Systeme (sauer, neutral oder alkalisch) arbeiten zur besseren Wirkung normalerweise bei erhöhten Temperaturen (50 - 90°C). Hauptkomponenten der wässrigen Reinigungssysteme sind Alkalien, Silikate, Phosphate und Tenside. Wässrige Reinigungssysteme arbeiten entweder demulgierend oder emulgierend. Die Schaltung von zwei Entfettungsbädern zu einer Entfettungsbadkaskade erhöht die Reinigungsleistung und verlängert die Standzeit der Entfettungslösungen.

A 2.1.2 Beizen

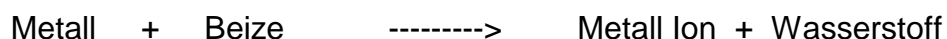
Das Beizen dient dazu, die entfettete Oberfläche für den nachfolgenden Metallauftrag metallisch blank zu gestalten. Im Beizprozess werden störende Schichten und Anhaftungen, insbesondere die Oxidschichten der Metalle durch chemische Reaktion mit dem Beizmittel von der Oberfläche entfernt. Als Beizmittel werden Säuren und zwar hauptsächlich Schwefel- und Salzsäure, in Sonderfällen Salpeter-, Fluss- und Phosphorsäure, oder auch Mischsäuren eingesetzt. Das Beizen von

Aluminium und seinen Legierungen wird überwiegend in alkalischen Lösungen durchgeführt

Die typische Beizreaktion wird durch folgende chemische Gleichung beschrieben:



Unerwünscht, aber nicht immer auszuschließen ist ein übermäßiger Angriff des Beizmittels auf das Basismaterial (Überbeizen), wobei in der Regel Wasserstoff gebildet wird.



Das Beizen gehört zu den metallabtragenden Verfahren, bei dem sich die abgelösten Metall Ionen in der Beize anreichern bei gleichzeitiger Verarmung an freiem Beizmittel. Der mit der Auflösung von Metall und Metalloxid verbundene Beizmittelverbrauch lässt sich durch Nachdosieren mit Frischbeize recht einfach ergänzen. Wird jedoch die Konzentration der durch Auflösung gebildeten Metallsalze in der Beizlösung zu hoch, lässt sich trotz weiterer Zugabe von Säure keine Abtragwirkung mehr erreichen. Dann ist das Beizbad unbrauchbar und wird in der Regel verworfen.

Die zu beizenden Werkstücke müssen vollständig fettfrei sein, da die Säure nur an den fettfreien Stellen angreift und eine ungleichmäßige Beizung erfolgt. Vorteilhaft ist der Einsatz von Netzmitteln beim Beizen, die den Beizvorgang beschleunigen, da das Beizgut besser und schneller benetzt wird.

Das Entzundern und Beizen ist ein rein chemischer Vorgang. Die vorhandenen Oxide werden von der Säure in lösliche Verbindungen überführt. Um starke Zunderschichten wirksam zu entfernen, müssen Säurekonzentration, Temperatur und Beizdauer entsprechend festgelegt werden. Ein gewisser Abtrag der metallischen Oberfläche ist erwünscht. Er entzieht den Oberflächenbelägen den Haftgrund, die in der Beize selbst nicht aufgelöst werden können, z.B. inerten organischen Stoffen. Dieser Angriff auf die metallische Oberfläche soll aber nicht zu stark sein, Lochfraß und dgl. sind zu vermeiden. Der Angriff kann durch Einsatz sogenannter Beizinhibitoren reduziert werden. Diese bewirken eine Hemmung der Wasserstoffentwicklung, somit wird auch das Auftreten der sogenannten „Beizsprödigkeit“.

Schwefelsäure ist für diesen Einsatz am meisten zu empfehlen. Mit steigender Säurekonzentration und Temperatur der Beize nimmt die Beizdauer ab. Bei einem Schwefelsäuremassenanteil von 25 % wird ein Maximum der Wirkung erreicht. Danach nimmt die Beizgeschwindigkeit wieder ab. Die optimale Temperatur liegt bei 60 °C.

Auch durch Bewegung der Werkstücke in der Beize oder Bewegung der Beizflüssigkeit durch Lufteinblasung kann die Beizwirkung gesteigert werden. Ggf. ist eine Absaugung zu installieren.

Salzsäure eignet sich ebenfalls sehr gut zum Entzundern und Beizen. Sie wirkt oft, besonders bei ca. 18 - 22 °C rascher, besitzt jedoch den Nachteil, dass auch bei Nichtbenutzung aggressive Dämpfe entwickelt werden. Eine Erwärmung auf 30 - 35 °C steigert den Beizangriff, erhöht aber auch die Bildung von Dämpfen.

Salpetersäure ist zum Beizen nicht zu empfehlen. Konzentrierte Salpetersäure kann zum „Weißbrennen“ von Stählen eingesetzt werden, wobei sehr saubere Oberflächen erhalten werden. Vorsicht, beim Brennprozess entstehen nitrose Gase, die unbedingt erfasst und aus dem Abgas entfernt werden müssen.

Phosphorsäure wird für bestimmte Anwendungsgebiete bevorzugt. Man arbeitet mit einem Massenanteil von 10 - 15 %, bei Temperaturen von 40 - 50 °C, manchmal sogar 80 °C. Einige spezielle Anwendungsgebiete der Phosphorsäurebeizen sind Chassisteile, Fahrradrahmen u.a.

Flußsäure kommt fast ausschließlich für das Beizen von Gusseisen, z.B. Motorengehäusen, in Frage. Eine Konzentration von 20 - 25 % Massenanteilen (HF) und Temperaturen von 35 - 40 °C werden allgemein bevorzugt. Da Flußsäure infolge ihrer stark ätzenden Wirkung sehr gefährlich ist, müssen entsprechende Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden.

Lässt die Wirkung einer Beize nach, so kann sie durch Zugabe von frischer Säure nachgeschärft werden. Der Ausnutzung sind durch den ständig wachsenden Metallgehalt der Beize Grenzen gesetzt. Als max. zulässige Eisengehalte werden für Schwefelsäure 8 %, für Salzsäure 12 % und für Phosphorsäure 2,5 % angegeben. Spätestens beim Erreichen der Grenzkonzentrationen muß die Beize teilweise oder vollständig neu angesetzt werden. Ein vollständiger Neuansatz ist vorzuziehen, da gelöste Metalle den Angriff der Beize auf die Metalloberflächen verstärken.

Beizentfetter

Wie bereits erwähnt, müssen die Metalle vor dem Beizen entfettet werden. Schlechte Ergebnisse, wie z.B. ungleichmäßiger Angriff, fleckige Oberflächen nach dem Beizen sind häufig auf eine ungenügende Vorentfettung zurückzuführen. Ohne Vorentfettung können Eisenwerkstoffe und Buntmetalle in sogenannten Beizentfetttern entrostet und entzundert werden.

Die handelsüblichen Beizentfetterkonzentrate enthalten neben Inhibitoren Gemische von Netzmitteln und Emulgatoren, die in stark sauren Medien Fette und Öle emulgieren und deren Entfernung unterstützen können.

Durch die Beizinhibitoren können je nach Art dieser Inhibitoren Passivfilme zurückbleiben, die eine aktivierende Behandlung vor einer nachfolgenden galvanischen Beschichtung erforderlich machen. Mit Ausnahme der stark oxidierenden

Säuren wie z. B. Chromsäure oder Salpetersäure können Beizentfetterkonzentrate fast allen Beizen zugesetzt werden.

Auch Aluminium und seine Legierungen können in besonders präparierten Beizentfettern gebeizt werden. Entgegen den vorbeschriebenen Typen enthalten Beizentfetter für Aluminium keine Inhibitoren. Die entfettende Wirkung wird durch Kombination biologisch abbaubarer Emulgatoren und Netzmittel erreicht.

Elektrochemisches Entzundern, Entrosten und Anätzen

Zur elektrochemischen Entzunderung und Entrostung von Werkstoffen werden saure, alkalisch cyanidische und cyanfreie Elektrolyte eingesetzt, wobei das Werkstück sowohl kathodisch als auch anodisch geschaltet werden kann. Eine kathodische Behandlung führt zu einer beschleunigten Entfernung der Oxidschicht, wobei allerdings die Gefahr einer Wasserstoffbeladung des Grundmetalls besteht. Das Auftreten von Beizsprödigkeit kann durch eine anodische Schaltung der Werkstücke weitgehend vermieden werden.

Normalerweise erfolgt die Behandlung anodisch oder mit Umpolung, d. h. im Wechsel anodisch und kathodisch, wobei nach 15 - 60 s der Strom umgeschaltet wird. Die Entzunderung sollte stets mit einem anodischen Behandlungstakt abgeschlossen werden, um ein gutes Haftvermögen der nachfolgend abgeschiedenen Überzüge sicher zu stellen.

Die zur Entzunderung eingesetzten Elektrolyte sind in ihrer Wirkungsweise und in ihrer Zusammensetzung unterschiedlich. Die stärkste Wirkung haben Lösungen mit hohen Alkalicyanidanteilen, dagegen ist die Wirkung cyanidfreier Präparate beschränkt, sie werden daher in der Hauptsache in Kombination mit Beizen oder Beizentfettern eingesetzt.

Elektrolytische alkalische Entzunderungselektrolyte haben den großen Vorteil, dass sie das Grundmetall kaum angreifen. Bei der Behandlung von Präzisionsteilen besteht daher wenig Gefahr, daß die Maßhaltigkeit der zu entzundernden Werkstücke bei der Bearbeitung leidet.

Anodisches Anätzen

Für bestimmte Zwecke werden insbesondere Werkstücke aus gehärteten Stählen vor der Galvanisierung anodisch angeätzt.

Der Vorgang ist mit einer elektrolytischen Ätzung (im Sinne der Metallographie) zu vergleichen. Durch die relativ kurzen Expositionszeiten (ca. 5 - 10 s) erfolgt nur eine feine Mattierung der Metalloberfläche.

Besonders eingeführt hat sich das Anätzen vor der Hartverchromung. Allerdings werden für diesen Zweck vorwiegend verdünnte Chromelektrolyte eingesetzt.

Sonst ist üblicherweise Schwefelsäure in hohen Konzentrationen (Volumenanteil bis zu 50 %) als Anätzelektrolyt im Einsatz. Es wird bei 20-30 °C und anodischen Stromdichten von 5 - 10 A/dm² gearbeitet.

A 2.1.3 Dekapieren, Aktivieren

Vor dem Einbringen von Werkstücken in einen sauer reagierenden Elektrolyten, besonders nach vorangegangener Behandlung in einem alkalischen Medium, wird üblicherweise ein Tauchvorgang in einer sauren Lösung vorgesehen, **Dekapierung** genannt. Die Dekapierung soll die Entfernung alkalischer Elektrolytrückstände erleichtern, die Oberfläche auf den Folgeprozess vorbereiten und vor allem Passiv- und Oxidfilme entfernen.

Für die Dekapierung werden aktivierende saure Lösungen oder verdünnte Mineralsäuren eingesetzt, bei der Behandlung von Zinkdruckguss sind diese Säuren soweit verdünnt, daß der Angriff auf das Grundmetall auf ein Minimum beschränkt bleibt. Zur Dekapierung von NE-Metallen werden überwiegend **Dekapiersalze** verwendet. Diese enthalten Chemikalien, die in Wasser sauer reagieren und deren Aktivität teilweise durch die Zugabe von Mineralsäuren verstärkt werden kann. Die gepufferte Azidität ist insbesondere für die Dekapierung von Zinkdruckguss interessant, sie bietet mehr Spielraum bezüglich Dekapierzeit und Temperatur der Lösung.

Zwischen Dekapierung und Metallabscheidung wird üblicherweise gespült. In besonderen Fällen kann die Spülung entfallen, als Beispiel sei die Schwefelsäuredekapierung vor der schwefelsauren Verkupferung bzw. der Verzinnung genannt.

Vor dem Einbringen von Werkstücken in einen cyanidischen Elektrolyten wird meistens in einer Alkalicyanidlösung dekapiert. Ist die Cyanidlösung in ihrer Konzentration und Art (Kalium- oder Natriumsalz) auf den folgenden Elektrolyten abgestimmt, so kann auch hier auf eine Spülung verzichtet werden. Für diesen Fall wird eine häufige Erneuerung der Alkalicyaniddekapierung erforderlich, um die Verunreinigungen des Hauptelektrolyten mit aufgelösten Anteilen des bearbeiteten Grundmaterials zu vermeiden.

Die Dekapierungen verlieren bereits durch den ständigen Eintrag von Spülwasser aus dem vorherigen Arbeitsschritt an Aktivität, sodass sie in relativ kurzen Zeitabständen erneuert werden müssen. Es existieren derzeit keine eingeführten Techniken in der Praxis, um die Standzeiten von Dekapierungen zu verlängern.

A 2.2 Beschichtungsverfahren

Die Techniken der einzelnen Beschichtungsverfahren werden in diesem Papier nicht behandelt. Das Thema wird im Papier des CETS „Surface Treatment of metals and plastic materials using electrolytic or chemical process; Kap.: 2.2 Main Treatment“ ausführlich beschrieben.

Quelle: www.sits.fr → Activités → CETS

A 2.3 Nachbehandeln/Passivieren

Die grundsätzliche Neigung zu Weißkorrosion von verzinkten Stahloberflächen kann durch Chromatierung erheblich reduziert werden. Seit der 50er Jahre wird die Chromatierung in fast allen Bereichen der stahlverarbeitenden Industrie eingesetzt und wurde zu einem unerlässlichen Nachbehandlungsschritt der galvanischen Verzinkung. Die wirtschaftliche Bedeutung von Chromatierungen wurde dadurch erhöht, daß neben der ursprünglichen Gelbchromatierung mit der Blau- und Schwarzchromatierungen weitere Schichtsysteme entwickelt wurden, die neben dem Korrosionsschutz auch eine dekorative Wirkung besitzen.

Der Korrosionsschutz von Chromatierungen kann durch den Einbau von Versiegelungen weiter erhöht werden, auch Gleitmittel können eingelagert werden, z.B. um die Reibwerte von Gewindeteilen zu verbessern. Die Schichtstärken der Chromatierungen liegen zwischen 0,1 und maximal 2 µm. Auch als Haftvermittler für die Nachbehandlung mit Lackierungen oder Kunststoffbeschichtungen sind sie sehr gut geeignet.

Die typische Zusammensetzung solcher Chromatierungslösungen sind Chromsäure, Dichromate, Chloride, Fluoride, Sulfate, Borate, Nitrate und Acetate, die in unterschiedlichen Kombinationen und Konzentrationen zur Erzeugung bestimmter Farben und Schichteigenschaften eingesetzt werden.

Die Bildung der eigentlichen Chromatschicht beruht auf chemischen Reaktionen, die an der Phasengrenze Zink und Chromatierungslösung ablaufen. Einer der wichtigsten Faktoren für die Ausbildung einer gut haftenden Chromatschicht ist der pH-Wert der Lösung, der in relativ engen Grenzen konstant gehalten werden muß.

A 2.4 Entmetallisieren

Die Entmetallisierung ist notwendig zur Aufarbeitung fehlerhaft galvanisierter Werkstücke oder für die erneute Bearbeitung unbrauchbar gewordener Werkstücke. Weitere Einsatzgebiete für Entmetallisierungsverfahren sind die Wiedergewinnung teurer Metalle (wie z.B. der Edelmetalle), sowohl der Grundmetalle als auch der Überzugswerkstoffe. Eisenschrott kann vielfach erst aufgearbeitet werden, wenn er von störenden Metallüberzügen befreit ist. Die Entmetallisierung von Gestellen bzw. von Gestellkontakten ist ein weiteres Einsatzgebiet. Bei der Durchkontaktierung von Leiterplatten müssen die zumeist verwendeten Gestelle aus nichtrostendem Stahl regelmäßig nach jedem Durchgang entkupfert werden, damit bei einer erneuten Bearbeitung keine Metallfitter von den Gestellen abfallen und den Prozeß stören können. Das unkontrollierte Aufwachsen von Metallüberzügen auf Gestellkontakten führt daneben noch zu weiteren Problemen, nämlich zu Ablendungen und zu Unsicherheiten beim Aufklemmen der Werkstücke. Wurden früher diese Gestellkontakte in gewissen Abständen mechanisch von den aufgewachsenen Metallüberzügen befreit, so ist heute vielfach die regelmäßige Entmetallisierung üblich.

Schließlich wird die Entmetallisierung als Fertigungsschritt eingesetzt. In der Leiterplattenfertigung werden z.B. Zinn-, Blei- oder Blei-Zinn-Überzüge, die als Ätzschutz aufgebracht wurden, mit geeigneten Entmetallisierungsverfahren entfernt.

Außerdem muß man Kontaktflächen für die direkte Steckung, von Ätzresist-Überzügen aus Blei-Zinn befreien, um sie anschließend mit Nickel und Gold oder anderen Edelmetallen zu veredeln.

Abgesehen von einigen Sonderfällen, wie der Ablösung von Platinmetallen in schmelzflüssigem Natriumhydrogensulfat werden in der Hauptsache wässrige Lösungen zum Entmetallisieren eingesetzt. Das Ablösen erfolgt rein chemisch oder auch elektrolytisch, dabei wird das zu entmetallisierende Werkstück als Anode geschaltet.

Entmetallisierungsverfahren sollen im wesentlichen den Überzugswerkstoff schnell und sicher ablösen und das Grundmetall nicht angreifen. In Ausnahmefällen, z.B. bei der chemischen Entchromung, kann eine elektrolytische Aktivierung des Überzuges notwendig sein. Die Oberfläche wird kathodisch geschaltet und eine vorhandene Passivschicht dadurch reduktiv abgebaut. Dabei ist der Strom nicht für die Ablösung selbst verantwortlich, das Verfahren ist also ein chemisches Ablöseverfahren.

Die gewünschte Selektivität beim Angriff auf Überzugs- und Grundmetall ist von der Aufgabenstellung abhängig. Während in einigen Fällen ein Angriff auf das Grundmetall praktisch nicht festzustellen ist, kann in anderen Fällen ein gewisser gleichmäßiger Angriff gegeben sein, der z.B. dazu führt, daß die Werkstücke nachgeschliffen oder nachpoliert werden müssen, bevor sie erneut bearbeitet werden können.

Werkstücke aus Zinkdruckguß lassen sich generell sehr schlecht entmetallisieren, Zink wird in fast allen wässrigen Lösungen angegriffen. Die Entmetallisierung von Zinkdruckgußwerkstücken bis zum Grundmaterial zur Aufarbeitung derselben ist praktisch nicht möglich.

Der Angriff auf den Grundwerkstoff in Entmetallisierungslösungen kann durch Ausbildung natürlicher Schutzschichten, z.B. von Oxidschichten verhindert bzw. verlangsamt werden. So z.B. auch durch Abscheidung edlerer Metalle, deren Salze der Entmetallisierungslösung zugegeben werden, oder durch die Bildung von Inhibitorschichten (z.B. durch Sparbeizzusätze).

Chemische und elektrolytische Verfahren haben einige generelle charakteristische Eigenschaften, die als Auswahlkriterien anzusehen sind.

Chemische Verfahren sind einfach in der Anwendung, sie erfordern weniger Aufwand bei der Ausrüstung der Anlage. Elektrolytische Verfahren arbeiten dagegen meist schneller und kostengünstiger. Sie werden deshalb für die Entmetallisierung von Gestellkontakten bevorzugt.

A 2.5 Abwasser

Das Abwasser der Galvanikbetriebe setzt sich zusammen aus den verschiedenen Teilströmen der einzelnen Prozessschritte. Die wesentlichen Bestandteile sind Metallionen, toxische Anionen wie Cyanid oder Chromat und Neutralsalze. Die Behandlung (Reinigung des Abwassers) umfasst im wesentlichen Überführung der

gelösten Metallionen in schwerlösliche Verbindungen durch chemische Fällung. In einer der Fällung vorangehenden Vorbehandlung werden toxische Anionen durch Oxidation oder Reduktion zerstört. Neutralsalze können nur durch energieaufwendiges Verdampfen des Abwassers abgetrennt werden. Bei der gemeinsamen Fällung, in der Regel mit Natronlauge und/oder Kalkmilch, fallen die im Galvanikprozess verwendeten Metalle als Hydroxide bzw. Oxidhydrate aus. Als Fällungsmittel setzt man aber auch Carbonate und Sulfide ein, die zu Carbonaten bzw. Sulfiden als Fällprodukte führen.

A 2.6 Abfall

Im allgemeinen werden alle wässrigen Teilströme, die im Galvanikbetrieb anfallen, in die Abwasseranlage eingeleitet. Die Behandlung der metallhaltigen Teilströme in der Abwasseranlage umfasst im wesentlichen die Überführung der gelösten Metallionen in schwerlösliche Verbindungen durch chemische Fällung. Der bei der Fällung entstehende Dünnschlamm mit einem Wassergehalt von meist über 95 % wird mittels Entwässerungsverfahren bis zu 40 % Feststoffgehalt entwässert und in dieser Form als Galvanikschlamm entsorgt (verwertet oder beseitigt).

A 2.7 Abluft

A 2.7.1 Allgemeines

Zum Schutz der Mitarbeiter vor Gefahrstoffen steht in galvanotechnischen Betrieben die Arbeitssicherheit im Mittelpunkt. Zur Vermeidung von Schadstoffbelastungen der Atemluft ist es erforderlich durch Lüftungstechnische Maßnahmen (Randabsaugung) an den Bädern und in den Hallen eine Einhaltung der vorgegebenen Emissionswerte sicherzustellen. Zu den emittierten Gefahrstoffen zählen im wesentlichen toxische Gase wie Stickoxide (NO_x), Salzsäure (HCl), Fluorwasserstoff (HF), sowie Aerosole beladen mit Schwefelsäure (SO_x), Natronlauge, Chrom(VI)-Verbindungen. Durch den Einsatz geeigneter Absaugeeinrichtungen an den jeweiligen Prozessbädern ist es möglich die gesetzlich vorgegebenen Konzentrationen für diese und andere Gefahrstoffe dauerhaft zu unterschreiten und damit eine schädliche Einwirkung auf die Arbeitnehmer zu verhindern.

A 2.7.2 Entstehungsorte

Die wesentlichen Quellen für Emissionen sind die Beizbäder, die elektrolytischen Entfettungsbäder sowie einzelne Prozesse der elektrolytischen Metallabscheidung. Folgende Gefahrstoffe können im Abgas enthalten sein.

- Chromsäure ⇒ als Aerosol
- Salpetersäure ⇒ Stickoxide (NO_x),
- Flusssäure ⇒ Fluorwasserstoff (HF),
- Salzsäure ⇒ Chlorwasserstoff (HCl),
- Schwefelsäure ⇒ Schwefeloxide (SO_x),
- Natronlauge ⇒ als Aerosol.

A 2.7.3. Maßnahmen zur Emissionsminderung

Zur Einhaltung der MAK-Werte in galvanotechnischen Betrieben ist es erforderlich Schadstoffemissionen zu vermindern oder, falls das nicht möglich ist, diese zu erfassen und abzuleiten. Zur Erfassung der Emissionen sind an den Prozessbädern Absauganlagen installiert, wobei die Randabsaugungen das am weitesten verbreitete Verfahren und dem Stand der Technik entspricht. Die durch die Randabsaugung abgesaugte Menge an Abluft und die darin enthaltene Menge an Schadstoffen bestimmt sich im Regelfall nach mehreren Parametern:

- Badgröße,
- kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Betrieb des Bades,
- Badtemperatur,
- physikalisch-/chemische Eigenschaften der eingesetzten Chemikalien,
- Einstufung und zulässige Arbeitsplatzkonzentrationswerte der schädlichen Inhaltsstoffe,
- Einsatz von Beizzusätzen zur Verminderung bzw. Vermeidung der Emissionen an HF, NO_x und Cr(VI)
- Abgasreinigungsverfahren usw.

Wenn Gefahr besteht, dass die Emissionsgrenzkonzentrationen überschritten werden, müssen die mit der abgesaugten Abluft mitgeführten Gefahrstoffe abgetrennt werden, wobei nach dem Stand der Technik folgende Abgasreinigungsaggregate eingesetzt werden.

- Abluftwäscher mit Füllkörpern und nachgeschaltetem Tröpfchenabscheider;
- Abluftwäscher mit folgender Kombination:
 - * Cyanid- und Blausäureabscheidung in einem alkalischen Wäscher,
 - * Stickoxide und Flußsäure über nachgeschalteten Wäscher,
 - * Cr(VI)-haltige Abluft über Tröpfchenabscheider;

Bei einigen Anlagenarten bzw. -kombinationen ergeben sich aufgrund der Zusammenlegung von Abluftströmen geringfügige Abweichungen von den oben dargestellten Abluftreinigungsmaßnahmen, die jedoch in ihrer Grundkonzeption von den beschriebenen Verfahren abweichen.

A 3 Derzeit übliche Emissionen und Verbräuche

A 3.1 Eingesetzte Stoffe und Energien

Der Verbrauch an Rohstoffen wie auch die Emission von Schadstoffen wird bei Anlagen zur Behandlung von Oberflächen durch viele Faktoren bestimmt. Die größten Schwierigkeiten für eine allgemein gültige Bilanzierung liegen in der enorme Varianz der Anlagen untereinander. Man kann in erster Näherung davon ausgehen, dass von dem 3000 in Deutschland betriebenen Anlagen kaum zwei direkt miteinander vergleichbar sind. Die große Variationsmöglichkeiten des Anlagendesigns von Galvanikanlagen werden durch die große Zahl der Betriebsparameter bedingt; die wichtigsten von ihnen sind:

- die Einsatzmaterialien (Stahl, NE-Metalle, Kunststoffe...),
- die Form der Werkstücke (Kleinteile, Drähte, Bleche, Rohre, komplexe Konstruktionen...)
- die Technik der Reinigung (.wässrig alkalisch, sauer, elektrolytisch,.....)
- die Technik zur Herstellung einer metallisch blanken Oberfläche (.Beizen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Mischbeizen.....)
- das Beschichtungsprogramm (Kupfer; Nickel, Chrom; Zink, Zinn, Legierungen), Kombinationen einzelner Schichten
- die Auswahl der Elektrolyten (chemische Abscheidung, elektrolytische Abscheidung, sauer alkalisch, cyanidisch,
- die Nachbehandlung (Oliv-, Gelb-, Schwarzchromatierung, chromatfrei)
- die Technik der Beschichtung (Gestell, Trommel, kontinuierlich)
- die Spültechnik
- die Technik der Abwasserreinigung

Diese Varianz hat zur Folge, dass auf der Inputseite eine Vielzahl unterschiedlicher Stoffe zum Einsatz kommt. Eine weitere Schwierigkeit bereitet die Zuordnung des Rohstoff- und Energieverbrauchs auf eine Bezugsgröße.. Hilfsweise kann als Produktionseinheit die beschichtete Oberfläche herangezogen werden.

Auf der Emissionsseite stellt sich die Situation einfacher dar. Die wesentlichen umweltbelastenden Faktoren bei Verfahren der chemischen und elektrochemischen Oberflächenbehandlung sind die Emission von Schadstoffen in Gewässer, die Erzeugung von gefährlichem Abfall sowie der Energieverbrauch. Weniger relevant ist die Emission von Schadstoffen in die Luft.

Die für die Emission ins Abwasser relevanten Parameter sind im Anhang 40 zur Allgemeinen Abwasserverordnung festgelegt; die luftrelevanten Parameter in der TA Luft.

A 3.1.1 Entfetten

Das Entfetten ist der erste Prozessschritt, bei der Oberflächenbehandlung. Zur Entfettung werden bei galvanischen Prozessen in aller Regel wässrige Reinigungssysteme eingesetzt.

Als wesentliche Emissionen aus dem Entfettungsprozesses sind Spülwässer, ab-geschiedenes Öl und verbrauchte Entfettungsbäder zu erwarten. Deren Anfall wie auch der Verbrauch an Entfettungsmitteln, wird durch eine Reihe von Faktoren bestimmt, die der Galvanikbetrieb nur bedingt beeinflussen kann. Entscheidend für den Chemikalienverbrauch und den entsprechenden Anfall an Abwasser und Ab-fall sind drei Faktoren.

- Verschmutzungsgrad der Werkstücke
- Standzeit (Nutzungsdauer) der Entfettungsbäder
- Rückführung von Spülwasserkonzentraten in das Entfettungsbad

Die nachfolgende Tabelle zeigt die gewaltigen Unterschiede, die in der Praxis angetroffen werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass es sich hier um Betriebe handelt, die vom Beschichtungsprogramm einander ähnlich sind und alle den Stand der Technik repräsentieren.

Betrieb	Durchsatz – Beschich-tete Fläche (m ² /a)	Verbrauch Reini-gungsmittel (t/a)	Spezifischer Verbrauch (t/100.000 m ²)
1	158.000	1.24	0.78
2	200.000	12.8	6.4
3	63.000	0.13	0.2
4	468.000	12.4	2.6
5	66.000	7	9.0

Tabelle A 3.1 Spezifische Verbräuche von Entfettungsmitteln

Die erheblichen Schwankungen zeigen, dass es nahezu unmöglich ist, allgemein gültige Verbrauchszahlen für diesen Produktionsbereich aufzustellen.

Bei den Emissionen ist die Situation identisch. Neben dem abgetrennten Öl fallen verbrauchte Prozessbäder an. Die Menge des anfallenden Öls ist im wesentlichen identisch mit der Ölmenge, die mit den Werkstücke eingeschleppt wird.

Spülwässer und verbrauchte Entfettungsbäder werden in der Regel gemeinsam mit dem Abwasser entsorgt. Man kann davon ausgehen, dass alle über die Reini-gungschemikalien eingebrachten Stoffe in das Abwasser gelangen.

A 3.1.2 Beizen

Ähnliche Differenzen findet man beim Vergleich der spezifischen Verbräuche an Beizmitteln.

Betrieb	Durchsatz – Beschichtete Fläche (m ² /a)	Verbrauch Beizmittel (t/a)	Spezifischer Verbrauch (t/100.000 m ²)
1	158.000	24	15
2	200.000	202	101
3	63.000	21	33
4	468.000	150	32
5	66.000	1.3	2

Tabelle A 3.2 Spezifische Verbräuche an Beizmitteln

A 3.1.3 Beschichten

Die spezifische Elektrolyt-Verbräuche beim elektrochemischen Verzinken fallen ähnlich unterschiedlich aus

Betrieb	Durchsatz – Beschichtete Fläche (m ² /a)	Verbrauch Elektrolyt (t/a)	Spezifischer Verbrauch (t/100.000 m ²)
1	158.000	38	24
2	200.000	160	80
3	63.000	6	9,5
4	468.000	90	19,2
5	66.000	15,3	23

Tabelle A 3.3 Spezifische Verbräuche an Elektrolyt

A 3.2 Emissionen

In der Bundesrepublik Deutschland leiten derzeit ca. 94 % der metallbe- und metallverarbeitenden Industrie ihr Abwasser in kommunale Abwasseranlagen ein (Indirekteinleiter). Die Einleitung darf erst nach einer anlageninternen Vorbehandlung erfolgen. Bei dieser physikalisch/chemischen Vorbehandlung werden die im Abwasser vorhandenen toxische Anionen zerstört und Schwermetalle weitestgehend entfernt. Eine weitergehende biologische Abwasserbehandlung erfolgt in den kommunalen Kläranlagen.

A 3.2.1 Abwasser

Durch moderne, dem Stand der Technik entsprechende wassersparende Spültechniken und durch mehrstufige Abwasserbehandlungsanlagen konnte der Abwasseranfall und die Schadstoffkonzentration im gereinigten Abwasser erheblich gesenkt werden. Insgesamt ist die Belastung der Gewässer durch Schadstoffe aus der Oberflächenbehandlung gering, wie Tabelle A 3.4 beweist.

Anlage	Beschichtete Fläche m ² /a	Zn-Fracht kg/a	Cr-Fracht kg/a	Spezifische Zn-Fracht kg/100.000 m ²	Spezifische Cr-Fracht kg/100.000 m ²
A	63.000	3,036	0,910	4,600	1,370
B	468.000	0,825	0,187	0,176	0,040
C	158.000	3,900	1,120	2,470	0,709

Tabelle A 3.4 Spezifische Schwermetallfrachten im Abwasser von Galvanikanlagen

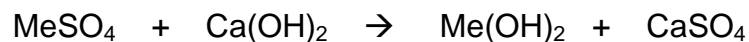
A 3.3 Abfall

Der charakteristische Abfall der Oberflächenbehandlung ist der Galvanikschlamm. Das Mengenaufkommen an Galvanikschlamm hängt zum einen von der Beschaffenheit der angelieferten Ware zum anderen von prozessbedingten Faktoren beim Galvanisieren ab.

Wesentliche Faktoren sind:

- Eintrag von Verunreinigungen,
- Abtrag von Metalloxiden von der Warenoberfläche,
- Austragung von Prozesslösungen mit der Ware (Ausschleppverluste),
- Umwandlung von Metallschichten, z. B. beim Chromatieren.
- Standzeit der Prozessbäder

Aus der Menge der in der Galvanik in Deutschland eingesetzten Metalle und den Ausschleppverlusten läßt sich das Aufkommen der Galvanikschlämme abschätzen. Unter Zugrundelegung eines jährlichen Metalleinsatzes der Branche von 20.000 t, einer Ausschlepprate von 20 % errechnet sich ein Metallverlust von 4000 t/a. Geht man davon aus, dass die Metalle überwiegend als Sulfate vorliegen und mittels klassischer Kalkfällung ausgefällt werden:



und setzt weiterhin voraus, dass der Galvanikschlamm einen Wassergehalt von 70 % aufweist, dann errechnet sich für das Verhältnis Metall/Schlamm in etwa ein Faktor von 1/10. Das heißt, pro Tonne Metallverlust fallen rund 10 Tonnen Galvanikschlamm an. Auf Deutschland bezogen bedeutet das ein Schlammaufkommen von 40.000 t durch NE-Metall Verluste.

Zusätzlich zu berücksichtigen in dieser Abschätzung sind die Metalleinträge aus den metallabtragenden Prozessen insbesondere dem Beizen. Hier ist jedoch die Mengenabschätzung schwierig, da der Anfall vom Zustand der angelieferten Werkstücke abhängt.

Angesichts dieser Unsicherheiten kann das Mengenaufkommen an Galvanikschlamm nur geschätzt werden. Für den eigentlichen Bereich der Galvanik in Deutschland erscheinen 70.000 bis 80.000 t/a als realistisch.

Derzeit werden in Deutschland rund 30 % der Galvanikschlämme als Sekundärrohstoff in der NE-Metall Industrie verwertet. Der Rest wird auf Sonderabfalldeponien abgelagert.

A 4 Techniken, die bei der Beschreibung der Best Verfügbaren Technik der chemischen und elektrochemischen Beschichtung zu berücksichtigen sind

A 4.1 Lagerung und Handhabung der Rohstoffe und Chemikalien Umgang mit wassergefährdenden Stoffen in der Oberflächentechnik

A 4.1.1 Einführung

In der Oberflächentechnik werden viele wassergefährdende (feste, flüssige oder gasförmige) Stoffe eingesetzt; z. B. Kühlschmierstoffe, Mineralöle, Säuren, Laugen, galvanische Prozesslösungen mit toxischen Inhaltstoffen, die geeignet sind, nachhaltig die physikalische, chemische oder biologische Beschaffenheit des Wassers nachteilig zu verändern.

Hinsichtlich ihrer Gefährlichkeit werden sie in die nachfolgenden Wassergefährdungsklassen (WGK) ¹ eingeteilt:

- schwach wassergefährdend (**WGK 1**) (z. B. bestimmte Säuren oder Laugen)
- wassergefährdend (**WGK 2**) (z. B. Heizöl, Diesel, bestimmte Lösungsmittel)
- stark wassergefährdend (**WGK 3**) (z. B. Benzin, Tri oder Per, Altöl, Cyanide, Chromate)

Als Reaktion auf Verunreinigungen des Grundwassers und des Bodens in den vergangenen Jahrzehnten wurden Gesetze erlassen, die dies in Zukunft verhindern sollen. Von allgemeiner Bedeutung ist der **Besorgnisgrundsatz** nach § 19 g Wasserhaushaltsgesetz (WHG)². Danach ist eine Anlage mit wassergefährdenden Stoffen so zu gestalten, dass Verunreinigungen des Gewässers oder eine sonstige nachteilige Veränderung ihrer Eigenschaften nicht zu besorgen (= zu befürchten) sind.

A 4.1.2 Anforderungen an Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen

Den Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen sind die nachfolgenden Bereiche zuzuordnen:

- **LAU**-Anlagen (Anlagen zum **Lagern** (z. B. Gebindeläger), **Abfüllen** (z. B. Abfüllstationen bei Gebindeläger) und **Umschlagen**)
- **HBV**-Anlagen (Anlagen zum **Herstellen**, **Behandeln** und **Verwenden** (z. B. Elektrolytbad)) von wassergefährlichen Flüssigkeiten) und
- **innerbetriebliche Rohrleitungen** mit wassergefährlichen Flüssigkeiten.

¹ Die Einstufung erfolgt nach der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVwS vom 17.05.1999 (BAnz. Nr. 98 vom 29.05.1999).

² Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz – WHG) vom 12. November 1996 (BGBl. I S. 1695) zuletzt geändert am 27. Dezember 2000 (BGBl. I S.2052)

Die materiellen Anforderungen an diese Anlagen sind in den jeweiligen Länderverordnungen der Bundesländer über „Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen und über Fachbetriebe (VAwS)“³ festgelegt worden. Allen diesen Länderverordnungen liegt die Musterverordnung der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) vom November 1990 zu Grunde, so dass in den wichtigsten Bereichen die Anforderungen in allen Bundesländern gleich sind. Die speziellen Anforderungen an Anlagen zum **Lagern, Abfüllen und Umschlagen (LAU-Anlagen)** sowie an Anlagen zum **Herstellen, Behandeln, Verwenden (HBV-Anlagen)** wassergefährdender flüssiger Stoffe werden in Anhang zu § 4 VAwS beschrieben. Hier werden konkrete Anforderungen hinsichtlich

- Befestigung und Abdichtung von Bodenflächen (**F-Maßnahmen**) ,
- Anforderungen an das Rückhaltevolumen für austretende wassergefährdende Flüssigkeiten (**R-Maßnahmen**) und
- Anforderungen an infrastrukturelle, organisatorische oder technische Maßnahmen (**I-Maßnahmen**) gestellt.

In der Praxis hat sich hieraus das nachfolgende dreistufige Sicherheitskonzept entwickelt, das einen groben Überblick über die rechtlich geforderten Maßnahmen gibt.

- **Primäre Sicherheitsmaßnahmen (Anlage)**
(ausreichende Dimensionierung der Anlage, Auswahl der Dichtungswerkstoffe, Standfestigkeit der Anlage, etc.)
- **Sekundäre Sicherheitsmaßnahmen (Rückhaltung, Abdichtung)**
(Dichtflächen innerhalb der Anlage, z. B. Auffangwannen, Auffangräume, Rückhaltevolumen für austretende flüssige Stoffe, Leckerkennungssysteme, etc.)
- **Tertiäre Sicherungsmaßnahme (infrastrukturelle Maßnahmen, Sachverständige, Überwachung)**
(hierunter können fallen: Alarm- und Maßnahmenpläne, Betriebsrundgänge, Prüfprogramme, etc.)

A 4.1.3 Gefährdungspotential

Ausgehend von dem Gedanken, dass sich die Gefährlichkeit aus dem Volumen der verwendeten wassergefährdenden Stoffe und der Wassergefährdungsklasse ergibt, wurde das nachfolgende Schema entwickelt (§ 6 VAwS).

³ z. B. Verordnung des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen und über Fachbetriebe (Anlagenverordnung-VAwS) vom 11. Februar 1994 (GBl. S. 182) zuletzt geändert am 31.03.1999 (GBl 167)

Volumen in m ³ bzw. Masse in t	WGK 1	WGK 2	WGK 3
Bis 0,1	Stufe A	Stufe A	Stufe A
> 0,1 bis 1	Stufe A	Stufe A	Stufe C
> 1 bis 10	Stufe A	Stufe B	Stufe D
> 10 bis 100	Stufe A	Stufe C	Stufe D
> 100 bis 1000	Stufe B	Stufe D	Stufe D
> 1000	Stufe C	Stufe D	Stufe D

Berechnung des Volumens:

Der Betreiber hat in Eigenverantwortung die sicherheitstechnische Abgrenzung der Anlagen vorzunehmen. Für die Anlagenabgrenzung stehen dem Betreiber Branchenleitfäden der Verbände zur Verfügung⁴. Entsprechend der **Gefährdungsstufen A, B, C und D** nach § 6 VAWS ergeben sich abgestufte

- materielle,
- organisatorische und
- infrastrukturelle

Maßnahmen für den Anlagenbetreiber.

Zuordnung zu der WGK bei Gemischen

Da in der Oberflächentechnik hauptsächlich Prozesslösungen mit Stoffgemischen im Einsatz sind, gibt es in der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe – VwVwS⁵ - eine Anleitung zur Berechnung der WGK dieser Stoffgemische.

Eine Beschreibung der notwendigen Schritte zur Berechnung des Gefährdungspotentials gibt das nachfolgende Schema:

⁴ Branchenleitfäden für Betreiber von chemischen und elektrochemischen Oberflächenanlagen, Lenkungsgruppe Umwelt der Arbeitsgemeinschaft Galvano- und Oberflächentechnik (AGO), 1997, Düsseldorf

⁵ Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen – VwVwS vom 17.Mai 1999, BAnz Nr. 98a

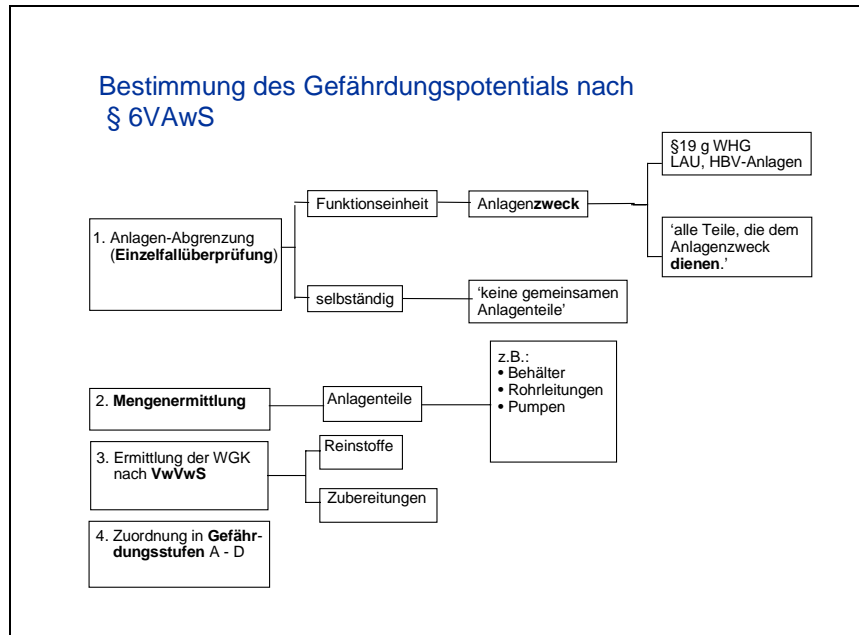


Abb.: A 4.1 Bestimmung des Gefährdungspotentials

A 4.1.4 Prüfpflichten

Die Anlagen der Gefährdungsstufen B, C und D sind durch Sachverständige nach § 23 VAwS zu überprüfen. Die Häufigkeit der Überprüfungen von Anlagen regelt § 19i Wasserhaushaltsgesetz (WHG) in Verbindung mit § 23 VAwS.

Unterirdische Anlagen- und Anlagenteile sind generell durch den Sachverständigen prüfpflichtig.

Oberirdische Anlagen:

Gefährdungsstufe B: einmalig/erstmalig durch den Sachverständigen prüfpflichtig.

Gefährdungsstufe C und D: erstmalig und wiederkehrend durch den Sachverständigen prüfpflichtig

A 4.1.5 Anforderungen in der Praxis

HBV-Anlage, z. B. Elektrolytbäder

Anlagen, in denen wassergefährdende Stoffe verwendet werden (sog. HBV-Anlagen) finden sich in der metallbearbeitenden Industrie in allen Produktionsprozessen. Darunter fallen die Elektrolytbäder einschließlich der Vorrats- und Dosierbehälter sowie die Ansatzbehälter. Die Chemikalienvorratsbehälter sind als Lagerbehälter einzustufen, da in den meisten Fällen mehr als die Tagesmenge bevorratet wird. Einen Überblick bietet das nachfolgende Bild:

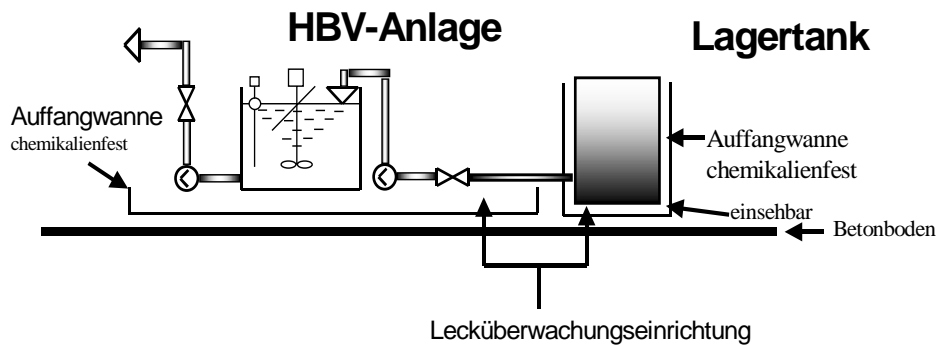


Abb A 4.2 Schema einer HBV-Anlage

Als Schutzniveau ist das Prinzip der Doppelwandigkeit festgelegt. Lagerbehälter müssen daher entweder doppelwandig oder als einwandige Behälter in einem dichten Auffangraum aufgestellt sein. Entsprechende Schutzmaßnahmen sind auch bei Gebindelägern vorzusehen. Die erforderliche Größe des Auffangraums in Abhängigkeit von Volumen und WGK der gelagerten Stoffe ist im Anhang zu § 4 VAWS festgelegt.

Bei der Einrichtung der Lager sind neben der VAWS auch die Vorgaben der Gefahrstoffverordnung und der Verordnung über brennbare Flüssigkeiten VbF⁶ zu beachten. In diesen Verordnungen finden sich für folgende Stoffe spezifische Lagerungsanforderungen:

- | | |
|-----------------------|---|
| VbF | Separate Lagerung für brennbare Flüssigkeiten |
| TRGS 514 ⁷ | Separate Lagerung für giftige und sehr giftige Stoffe (Gefahrstoff-Kennz. T und T+) > 200 kg, davon max. 50 kg T+ |
| TRGS 515 ⁸ | Separate Lagerung für brandfördernde Stoffe Gruppe 1 (Gefahrstoff-Kennz. O) > 200 kg |

⁶ Verordnung über Anlagen zur Lagerung, Abfüllung und Beförderung brennbarer Flüssigkeiten zu Lande (Verordnung über brennbare Flüssigkeiten - VbF) vom 13.12.1996 (BGBl. I Nr. 65, S. 1937) berichtigt am 24.02.1997 (BGBl. I Nr. 15, S. 447)

⁷ TRGS 514 Lagern sehr giftiger und giftiger Stoffe in Verpackungen und ortsbeweglichen Behältern vom 15. Mai 1998 (BArbBl. 09/1998 S. 53)

⁸ TRGS 515 Lagern brandfördernder Stoffe in Verpackungen und ortsbeweglichen Behältern vom 15. Mai 1998 (BArbBl. 09/1998 S. 53)

Stoffe, die den o.g. Vorschriften unterliegen, sind in jeweils getrennten Lagerräumen zu lagern. An die Lagerräume sind besondere bauliche Anforderungen zu stellen, z. B. feuerbeständige Abtrennung sowie Maßnahmen zum Brandschutz. Weitere Detailregelungen zu Zusammenlagerungsverboten mit anderen Stoffen finden sich in der VbF sowie in den TRgS 514 und 515. Beim Bau von Lagerräumen sind die baurechtliche Genehmigungspflicht bzw. Erlaubnis oder Anzeige nach VbF zu beachten.

Generell ist bei der Lagerung zu beachten, dass wassergefährdende Stoffe, die beim Zusammentreffen miteinander reagieren können, in separaten Auffangwannen zu lagern sind.

A 4.1.7 Abfüllanlagen/ Umschlaganlagen

Der Befüllbereich einer Tankanlage ist zum Schutz des Bodens und Grundwassers, aber auch der Kanalisation zu sichern durch stoffundurchlässige Abdichtung der Abfüllfläche und die Schaffung von Rückhaltevolumen für Leckagen. Die spezifischen Anforderungen und technischen Ausführungsrichtlinien sind dem Anhang zu § 4 VAWS sowie den TRwS 131, 132 und 134 zu entnehmen.

Schutzmaßnahmen sind auch beim Umschlag von angelieferten Chemikalienbehältern erforderlich. Der Chemikalienumschlag ist auf stoffundurchlässig befestigter Fläche durchzuführen und das Kanalisationssystem vor dem Zutritt von Leckageflüssigkeit zu schützen.

Abzusichern sind auch die Abfülleinrichtungen an den einzelnen Lagerstellen für den laufenden Chemikalienbedarf in der Produktion. Die Lageranlagen sind zur Rückhaltung von Leckageflüssigkeiten und Tropfverlusten beim Abfüllen mit Auffangwannen auszustatten

A 4.2 BAT einzelner Prozessschritte

In den folgenden Kapiteln werden einzelne Verfahren und Prozessschritte beschrieben, die geeignet sind, den Gesamtprozess der Oberflächenbehandlung unter möglichst geringer Belastung der Umwelt zu führen. Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, dass die einzelnen Prozessschritte und Verfahren nur als Optionen zu betrachten sind und keinesfalls obligatorisch in allen Galvanikanlagen zu erwarten sind. Nur durch sinnvolle Auswahl und Kombination dieser Verfahren und Prozessschritte mit der übrigen Anlagentechnik ermöglicht eine Oberflächenbehandlungsanlage, die technisch und wirtschaftlich optimal betrieben werden kann.

A 4.3 Prozessunabhängige BAT

Die im folgenden Kapitel beschriebenen Maßnahmen sind allgemeingültiger Natur und keinem Einzelsystem oder keiner Gruppe von Prozessen direkt zuzuordnen. Es ist in jedem Einsatzfall zu prüfen, inwieweit die grundsätzlichen Möglichkeiten zur weitergehenden Vermeidung und Verminderung von Emissionen ausgeschöpft werden können.

A 4.3.1 Einsatz von Rohstoffen und Prozesshilfsstoffen

Der erste Schritt der Anwendung bestverfügbarer Technik orientiert sich nicht an anlagentechnischen Maßnahmen, sondern an den Eigenschaften der eingesetzten Stoffe. Da sich im Abwasser nur diejenigen Verbindungen wiederfinden, die mit den Rohstoffen eingeschleppt oder als Umsetzungsprodukt der eingesetzten Stoffe gebildet worden sind, ist die Vermeidung des Einsatzes problematischer Stoffe der erste Schritt zur Umsetzung bestverfügbarer Techniken.

Die Auswahl der Prozesschemikalien, die den Oberflächen bestimmte Qualitätseigenschaften verleihen sollen, stellt stets den ersten Schritt der Prozessplanung dar. Maßstab des Vorgehens ist in erster Linie die erwünschte Oberflächenveredelung. Die ideale Prozesslösung enthält möglichst keine problematischen Verbindungen. Dies kann durch Substitution gefährlicher durch weniger gefährliche Stoffe erreicht werden wie die Umstellung der Entfettung von Chlorkohlenwasserstoffen auf wässrig/alkalische Reiniger.

Prozesschemikalien verhalten sich dann ideal, wenn sie ausschließlich, das heißt ohne Nebenreaktionen, die ihnen zugeordnete Funktion erfüllen und sich in ihrer Wirkung von eingetragenen oder während der Reaktion gebildeten Fremdstoffen nicht beeinträchtigen lassen. Der Beitrag der Hersteller von Galvanochemikalien für eine schadstoffarmer Oberflächentechnik besteht also in der Entwicklung stabiler Systeme, die bei hoher Wirksamkeit nur gering abgebaut werden. Je geringer der Anteil an Fremdstoffen durch Abbau oder Eintrag ist, desto länger lässt sich die Prozesslösung durch einfaches Nachdosieren der Prozesschemikalien betreiben.

Die Kenntnis der Prozesslösungen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und die entsprechende Kontrolle ist ein weiterer wichtiger Beitrag zur schadstoffarmen Oberflächentechnik. Sie ermöglicht zum einen, Prozesschemikalien im notwendigen Umfang nachzudosieren und zum anderen, prozessstörende Stoffe sowohl nach Art als auch Menge zu bestimmen und gegebenenfalls gezielt zu entfernen. Damit wird ein chemischer "Blindflug" der Prozessführung vermieden, der zu verringerter Qualitätskonstanz der erzeugten Oberfläche, zu erhöhtem Materialeinsatz, entsprechend höheren Entsorgungskosten sowie zu vermehrter Schadstofffrachten führen kann.

Ein weiteres Kriterium zur Verringerung der Schadstofffracht findet sich in der Einsatzbeschränkung. Jedes Übermaß an Prozesschemikalien, sei es nach Art oder Menge, führt zu einer Erhöhung der Schadstoffemission über das Ausschleppungsvolumen.

Der Ersatz stark umweltbelastender Prozesschemikalien durch Stoffe gleicher Wirkung aber besserer Abbaubarkeit und Entsorgungsfähigkeit ist somit eine grundsätzliche Forderung an die Entwicklung von Prozesslösungen. Der Entwicklungsstand optimierter Stoffsysteme ist unterschiedlich und im stetigen Wandel begriffen; er hängt im wesentlichen von den Faktoren Oberflächenqualität und Auswirkungen auf Abwasserbehandlung und Abfallentsorgung ab. Jüngste Entwicklung ist die Substitution von harten Komplexbildnern, Cyaniden und AOX-haltigen Stoffen.

Beispiele für optimierte Elektrolytssysteme im Sinne unproblematischerer Einsatzstoffe sind:

- Ersatz harter Komplexbildner wie EDTA oder NTA gegen Stoffgruppen wie Gluconsäurederivate bei Entrostungsvorgängen. EDTA ist mittelbar in der Praxis "verboten", da es im Abwasser von Entfettungs-, Entmetallisierungs- und chemisch Nickelbädern nicht vorhanden sein darf.
- cyanidfreie elektrolytisch arbeitende Entfettungsbäder anstelle cyanidhaltiger Systeme
- ammoniumfreie anstelle ammoniumhaltiger Elektrolyte
- demulgierende statt emulgierender Entfettungselektrolyte
- Einsatz AOX-freier Produkte.

Bei der Auswahl der Prozesschemikalien steht in erster Linie die Qualität der erzielten Oberfläche sowie die Prozesssicherheit im Vordergrund. Ökologische und ökonomische Aspekte werden nachrangig behandelt.

A 4.3.2 Nachdosieren von Prozesschemikalien

Prozesslösungen werden durch Unterschreiten der Mindestkonzentration bestimmter Prozesschemikalien unbrauchbar. Durch Nachdosieren der fehlenden Prozesschemikalien in periodischen Abständen kann die Standzeit einer Prozesslösung verlängert werden.

Der Verbrauch der einzelnen Bestandteile der Prozesslösungen vollzieht sich nicht gleichmäßig. Bestandteile, die einem höheren Verbrauch unterliegen, sollten des-

halb selektiv nachdosiert werden. Die gezielte Dosierung der Komponenten kann jedoch Probleme bereiten, da die einzelnen Stoffkomponenten nur in seltenen Fällen dem Betreiber bekannt und auch nicht auf dem Markt erhältlich sind. Daher basiert das Nachdosieren in der Regel auf empirischen Untersuchungen (Betriebserfahrung) und ist oft nur schwer zu automatisieren.

Beim Nachdosieren unterscheidet man:

Metalle

Bei der elektrolytischen Metallabscheidung bleibt die Konzentration der Metallionen durch Lösung des Anodenmaterials im wesentlichen konstant. Es müssen lediglich die unterschiedlichen Stromausbeuten an Anode und Kathode ausgeglichen werden. Eine höhere anodische Ausbeute führt z. B. zu einer Zunahme der Metallionenkonzentration. Dieser Effekt ist häufig bei Nickel- und auch Zinkelektrolyten zu beobachten. Bei der stromlosen Metallabscheidung oder beim Einsatz inerte Anoden (Verchromen) müssen die Metallionen entsprechend ihrer Abscheidung bzw. Ausschleppung nachdosiert werden.

Prozesschemikalien

Die Bilanz der Metallionen kann durch entsprechende Prozessführung konstant gehalten werden, nicht jedoch die der übrigen Prozesschemikalien. Die Konzentration anderer Bestandteile der Prozesslösung, wie Leitsalze, Glanzzusätze oder Puffersubstanzen wird durch Ausschleppung von Elektrolyt oder durch Verbrauch automatisch verringert. Da dieser Verbrauch nicht über die Prozessführung ausgeglichen werden kann, ist ihre Zudosierung in Abhängigkeit von Verbrauch und Abbauverhalten von Zeit zu Zeit nötig. Das Nachdosieren von Prozesschemikalien in der ursprünglichen Zusammensetzung, d.h. das unselektive Nachdosieren ist den allgemein anerkannten Regeln der Technik zuzuordnen und in der Praxis überall anzutreffen.

A 4.3.3 Verringerung der Ausschleppung von Prozesschemikalien

Die Verminderung der Ausschleppungen aus dem Prozessbad ist mit mehreren Vorteilen verbunden:

- Prozesschemikalien werden in geringerem Maße in die Umwelt emittiert
- die vermehrte Rückhaltung der Prozesslösung im Prozessbad spart Chemikalien und damit Kosten
- es resultiert ein geringerer Spülwasserbedarf; dadurch fällt weniger Abwasser an und entsprechend verringert sich die abgeleitete Schadstofffracht.

Die Verschleppung von Prozesslösung aus dem Prozessbad in die nachfolgende Spüle wird durch den am Werkstück- und Warenträger anhaftenden Flüssigkeitsfilm hervorgerufen. Die einfachste Möglichkeit, die ausgeschleppte Elektrolytmenge zu verringern, ist das weitgehende Abtropfen dieser Flüssigkeit über dem Prozessbad. Folgende Faktoren beeinflussen die Ausschleppungen :

Erhöhung der Abtropfraten

Die Abtropfrate lässt sich erhöhen, wenn sie mechanisch unterstützt wird (Rütteln, Schütteln, Drehen, etc.).

Durch Verlängerung der normalen Abtropfzeit von 5 bis 10 Sekunden auf etwa 15 Sekunden kann eine um rund 20% geringere Ausschleppung erreicht werden. In bestimmten Fällen (z.B. Gelbbrennen, Chromatieren), sind jedoch nur kurze Abtropfzeiten tolerierbar, da ein rascher Reaktionsabbruch notwendig ist, was wiederum ein rasches Verdünnen der an der Oberfläche haftenden Reste von Prozesslösung erfordert.

Viskosität der Flüssigkeit:

Bei geringerer Viskosität der Prozesslösung bleibt weniger Flüssigkeit an dem Werkstück haften. Die Viskosität einer Prozesslösung kann durch niedrige Chemikalienkonzentration, durch Zugabe von Tensiden oder durch erhöhte Temperatur verringert werden

Konstruktive Einflüsse

Die konstruktiven Einflüsse lassen sich unterteilen in die Bereiche „Werkstück“ und „Werkstückträger“. Werkstücke sollten keine unnötig schöpfenden Vertiefungen oder Hohlräume aufweisen. Das Thema „galvanisiergerechtes Konstruieren“ wird zwar immer wieder diskutiert, jedoch sind in der Praxis nur wenige Beispiele auszumachen, die den direkten Einfluss von Emissionsminderungszielen auf die Werkstückkonstruktion belegen. Häufiger findet man in der Praxis Beispiele dafür, dass Warenträger und Aufhängung von Teilen so ausgelegt sind, dass sie Ausschleppungen vermindern. Befestigungsvorrichtungen sind inzwischen so konstruiert, dass höher angebrachte Befestigungsteile nicht auf darunter liegende tropfen, die Isolierung an Gestellen ist vielerorts so konzipiert, dass keine "Tropfnasen"-Bildung durch das Isoliermaterial entseht. Durch eine schräge Aufhängung von z.B. Rohren wird dafür gesorgt, dass sie nach dem Ausfahren aus dem Bad leer laufen.

Mechanische Unterstützung

Bei Leiterplatten, Bändern und Trommeln ist die Entfernung anhaftender Prozesslösung durch Abblasen möglich, wobei wiederum darauf geachtet werden muss, dass die Prozesslösung nicht antrocknet oder sich durch die Lufteinwirkung keine Korrosionserscheinungen bilden (z.B. nach dem Beizen). Das Abquetschen von Flüssigkeitsresten ist für flach geformte Werkstücke möglich, wie Leiterplatten und Bänder, während bei Draht- und Rohranlagen Abstreifvorrichtungen die Ausschleppung wirksam verringern. Warenträger von Massenartikeln können abgesaugt werden;

A 4.4 Entfetten

Um zu gewährleisten, dass die metallische Schicht auf der Werkstückoberfläche ebenmäßig und gut haftend aufgebracht werden kann, muss die Oberfläche sau-

ber und fettfrei sein. Öl- und fettbehaftete Werkstücke müssen deshalb zunächst gereinigt und entfettet werden. Im Bereich der chemischen und elektrochemischen Metallabscheidung werden zur Reinigung und Entfettung in aller Regel wässrigen Reinigungssysteme eingesetzt. Der Einsatz wässriger Systeme bietet sich an, da alle weiteren Prozessschritte ebenfalls in wässriger Lösung ablaufen. Organische Lösemittel insbesondere CKW, sind nur noch in Ausnahmefällen anzutreffen.

A 4.4.1 Maßnahmen zur Minimierung des Öl- und Fetteintrags

Öl- und Fettrückstände auf den Werkstücken werden durch vorgelagerte Prozesse in der spanenden oder spanlosen Bearbeitung hervorgerufen.

Minimierungsansätze liegen daher in diesen Fertigungsbereichen. Die eingesetzten Bearbeitungsfette- und Öle müssen sich in handelsüblichen Reinigern entfernen lassen. Die Auswahl der Fette und Öle sollte deshalb unter Berücksichtigung der nach-folgenden Oberflächenbehandlung erfolgen.

Möglichkeiten zur Reduzierung in der spanenden und spanlosen Fertigung:

- Einsatz von leichtflüchtigen Schmiermitteln
- Einsatz von Minimalmengenkühlschmierung (MMKS)
- automatisches Applizieren des Fett-/ Schmierfilms
- Abtropfen und / oder Zentrifugieren der Werkstücke
- Vorreinigung der Werkstücke durch Teilereinigungssysteme oder Reinigungsanlagen außerhalb der oberflächentechnischen Anlagen
- Verkürzung der Zwischenlagerzeit

A 4.4.2 Vorreinigung

Die Entfettung wird in der Regel in mehreren Stufen durchgeführt. Einer Vorreinigung werden insbesondere stark verschmutzte Werkstücke unterzogen. Die Vorreinigung wird üblicherweise mit heißem Wasser durchgeführt; Sie kann auch (in Ausnahmefällen) mit organischen Lösemitteln, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) durchgeführt werden.

Vorentfetten mit heißem Wasser

Die Vorentfettung mit heißem Wasser bietet sich als erste Entfettungsstufe insbesondere bei stark verölten Werkstücken an. Da in dieser ersten Stufe bis zu 50 % der anhaftenden Öle abgetrennt werden, führt diese Technik zur Einsparung von Waschchemikalien.

Entfettung mit Chlorkohlenwasserstoffen (CKW)

CKW wurden wegen ihrer guten und universellen Reinigungswirkung, der schnellen Trocknung sowie ihrer Unbrennbarkeit in der Vergangenheit in großem Umfang für die Entfettung eingesetzt. Aufgrund der Einstufung bestimmter (CKW) in die Liste der potentiell krebserregenden Stoffe, wegen ihres wassergefährdenden Potentials und der Emissionen in die Atmosphäre wurde ihr Einsatz stark regle-

mentiert, so dass ihre Anwendung einen hohem apparativen Aufwand erfordert. Das führte letztlich dazu, dass CKW nur noch äußerst selten eingesetzt werden und zwar ausschließlich in den Fällen, in denen sie aus fertigungstechnischen Gründen unverzichtbar sind. Für den Fall des Einsatzes verlangen die Anforderungen der Wassergesetzgebung, dass ihre Einschleppung in nachfolgende wässrige Systeme unterbleibt.

Halogenfreie Kohlenwasserstoffe

Die halogenfreien Kohlenwasserstoffe weisen gute Reinigungseigenschaften auf, sind jedoch wegen der mit ihrem Einsatz verbundenen Brand- und Explosionsgefahr gleichfalls nur unter hohem apparativen Aufwand einzusetzen. Halogenfreie Kohlenwasserstoffe der Gefahrenklasse A III der Verordnung über brennbare Flüssigkeiten (VbF) sind zwar ungefährlicher zu handhaben, jedoch ist nur schwer zu verhindern, dass Lösemittel und Öle in nachfolgende wässrige Systeme eingetragen werden. Halogenfreie Kohlenwasserstoffe werden in der Oberflächentechnik deshalb nur selten eingesetzt.

A 4.4.3 Feinreinigung

Zur Feinreinigung werden im wesentlichen wässrige Systeme eingesetzt, die durch elektrolytische Effekte unterstützt werden können.

Heißentfettung

Wässrige Systeme (sauer, neutral oder alkalisch) arbeiten zur besseren Wirkung normalerweise bei erhöhten Temperaturen (50 - 90°C). Hauptkomponenten der wässrigen Reinigungssysteme sind Alkalien, Silikate, Phosphate und Tenside.

Bei stark verölten Teilen kann eine mehrstufige Entfettung sinnvoll sein. Als erste Stufe wird eine Heißwasser-Vorentfettung oder eine demulgierende Reinigungslösung eingesetzt. In der zweiten Stufe wird bei Bedarf eine Reinigungslösung verwendet, die stärker emulgierend wirkt. Auch die Schaltung von zwei Entfettungsbädern zu einer Entfettungsbadkaskade verlängert die Standzeit der Entfettungslösungen beträchtlich.

Demulgierende Entfettung

Tenside, die in demulgierend arbeitende Entfettungen eingesetzt werden, sind chemisch so aufgebaut, dass sie mit den abgereinigten Ölen und Fetten keine stabile Emulsion ausbilden. Die Entfettungsbäder sind zumeist mit einem Vorlagebehälter zur Entfernung von aufschwimmenden Ölen und sedimentierenden Schmutzstoffen zu einem Verbund geschaltet. Demulgierende Reinigungslösungen entmischen sich selbstständig, so dass zur Abtrennung des Öls einfache mechanische Systeme (Skimmer) eingesetzt werden können. Durch die kontinuierliche Abreinigung der Schmutzstoffe über den Vorlagebehälter und Rückführung der gereinigten Entfettungslösung ins Bad wird eine hohe Standzeit erreicht. Das demulgierend arbeitende Entfettungssystem bietet dabei einen Kompromiss zwischen den beiden Anforderungen an ein Entfettungssystem: Es weist ein geringeres Öl- und Schmutztragevermögen auf als stark emulgierende Entfettungsbäder,

kann aber durch die leichte Freisetzung der eingetragenen Schmutzstoffe wesentlich einfacher regeneriert und wiederverwendet werden. Aus diesen charakteristischen Eigenschaften ergeben sich die Einsatzgrenzen der beiden Systeme. Werkstücke mit stark anhaftenden Verschmutzungen oder mit hochviskosen Ölen oder Fetten auf der Oberfläche lassen sich durch demulgierende Systeme nicht ausreichend reinigen. Hier müssen dann stark emulgierende Reiniger eingesetzt werden.

Allerdings ist im Einzelfall zu untersuchen, ob die erforderliche Oberflächenreinheit in jedem Fall stark emulgierende Reinigungssysteme erfordern. Es sind in der Praxis nicht wenige Fälle bekannt, bei denen mit der Umstellung auf ein demulgierend arbeitendes Entfettungssystem eine ausreichender Reinigungsqualität erreicht wurde.

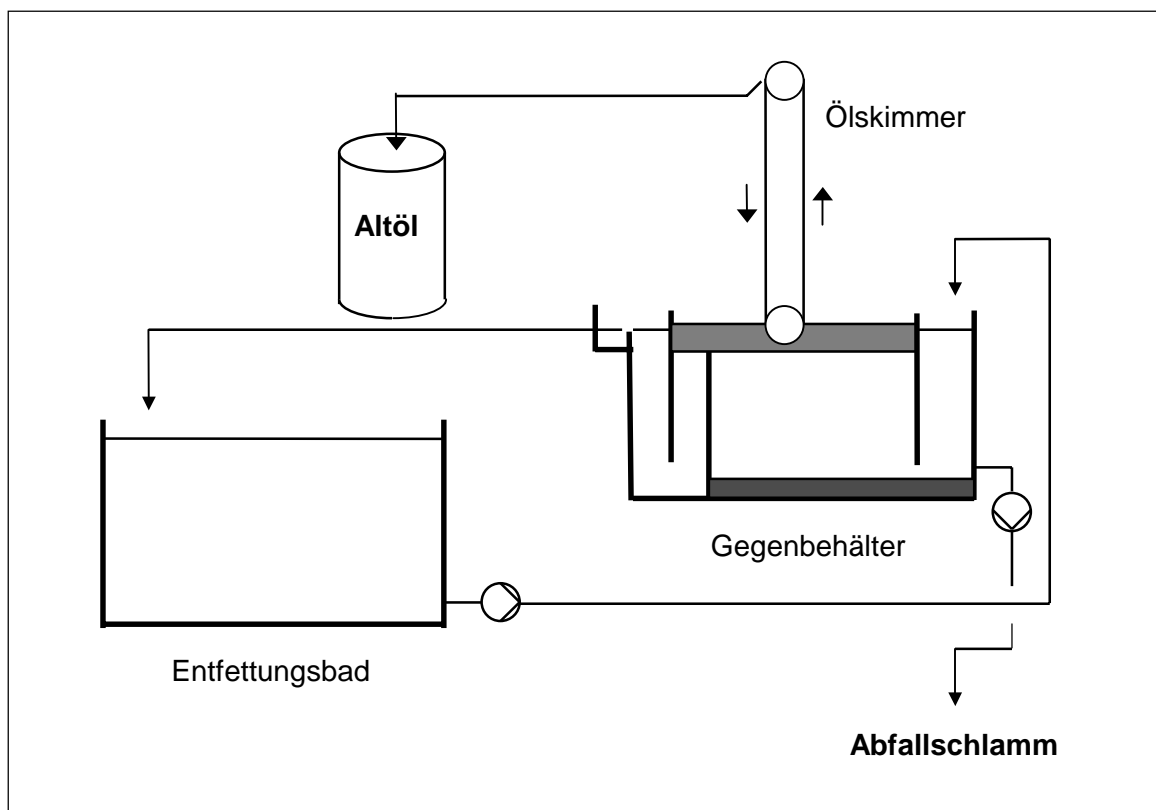


Bild A 4.3: Demulgierend arbeitendes Entfettungsbad mit Gegenbehälter zur Reinigung

Emulgierende Entfettung

Ist aus technische Gründen der Einsatz von stark emulgierend arbeitende Entfettungssystemen erforderlich, muss damit gerechnet werden, dass eine Regenerati-on der Reinigungslösungen nur sehr aufwendig oder gar unmöglich wird.

Die Technik der Membranfiltration, hier speziell die Mikrofiltration, kann zur Regeneration von ölbeladenen wässrigen Entfettungslösungen eingesetzt werden. Dabei wird angestrebt, die Porengröße der Membranen so zu dimensionieren, dass das emulgierte Öl zurückgehalten wird, die waschaktiven Bestandteile der Entfettungslösung jedoch die Membran passieren, so dass sie in der Entfettungslösung verbleiben.

Für den erfolgreichen Einsatz von Mikrofiltrationsanlagen ist entscheidend, dass sich die Tensidzusammensetzung des Reinigers durch Teilpermeation der Komponenten nicht wesentlich ändert. Da eine Verschiebung der Tensidzusammensetzung durch Mikrofiltration jedoch stets zu erwarten ist, muss die Zusammensetzung der Chemikalien so beschaffen sein, dass annähernd die Ausgangszusammensetzung des Reinigers erhalten bleibt. Nur in wenigen Fällen gelingt es in der Praxis, über längere Zeiträume hinweg nachzudosieren und die Reinigungsqualität zu erhalten. Aus diesem Grund setzt der erfolgreiche Einsatz der Membranpflege von Entfettungsbädern das Zusammenwirken von Betreiber, Anlagenhersteller und Chemikalienlieferant voraus. In der Regel benötigt die Membranfiltration einen eigenen Arbeits- und Umlaufbehälter.

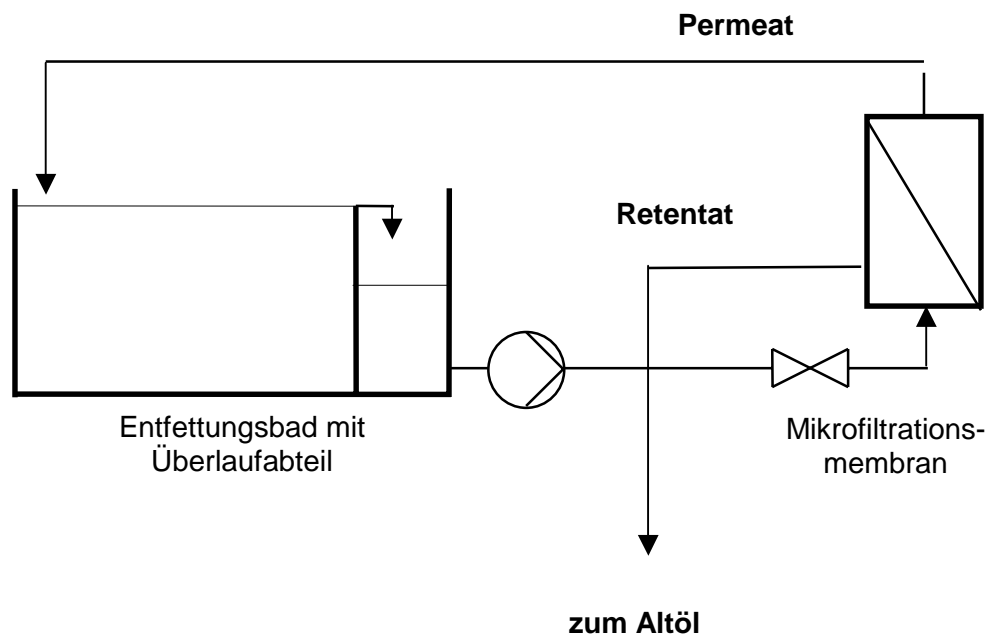


Bild A 4.4: Bypass-Mikrofiltration zur Standzeitverlängerung eines Entfettungsbades

Biologische Entfettung

Unter einer biologischen Entfettung versteht man ein wässriges Reinigungssystem, in dem die eingetragenen Öle und Fette kontinuierlich durch biologischen Abbau aus dem System eliminiert werden. Biologische Entfettungslösungen bestehen aus mild alkalischen emulgierenden Reinigern. Natürliche Mikroorganis-

men bauen die eingetragenen Öle und Fette über ihren Stoffwechsel ab und halten damit den Öl- und Fettgehalt auf einem konstant niedrigen Niveau. Dem Reiner werden keine speziellen Biokulturen zugegeben es reichen die natürlich eingeschleppten Mikroorganismen. Es muss jedoch dafür gesorgt werden, dass die Lebensbedingungen der Mikroorganismen optimiert werden. Eingebachte feste Verunreinigungen und abgestorbene Biomasse werden mechanisch ausgetragen. Der hier anfallende Dünnschlamm ist vom Mengenaufkommen deutlich geringer als das Schlammaufkommen, das bei der Entsorgung eines konventionellen Entfettungsbades zu erwarten ist. Dazu kommt, dass die Standzeiten biologischer Entfettungsbäder deutlich über denen konventioneller Entfettungsbäder liegen.

Die biologischen Entfettung wird derzeit noch sehr vereinzelt eingesetzt.

A 4.5 Beizen

A 4.5.1. Allgemeine Maßnahmen zur Verringerung des Säureverbrauchs

Wichtig ist die Verhinderung des **Überbeizens**. Unter Überbeizen versteht man den Angriff des Beizmittels auf das Basismetall. Das Überbeizen ist in der Oberflächentechnik ein unerwünschter Effekt, da es:

- zu erhöhtem Beizmittelverbrauch, zu erhöhtem Metallabtrag und somit auch zu erhöhtem Abfallaufkommen führt,
- erhebliche Qualitätsverluste im Basismaterial (Wasserstoffversprödung) verursacht und
- die geometrischen Abmessungen des Werkstücks negativ verändern kann

Das Überbeizen kann durch Zugabe sogenannter Beizinhibitoren verhindert werden und wird allgemein angewendet

A 4.5.2 Verlängerung der Standzeit von Beizen

Wird die Konzentration der durch Auflösung gebildeten Metallsalze in der Beizlösung zu hoch, lässt sich trotz weiterer Zugabe von Säure keine Abtragwirkung mehr erreichen. Dann ist das Beizbad unbrauchbar und wird in der Regel verworfen. Eine weitere Nutzung des Beizbades ist nur durch selektive Abtrennung der gebildeten Metallsalze möglich. Die Entfernung der Metallsalze kann durch die Verfahren der Dialyse erfolgen.

Dialyse

Die Dialyse wird ebenfalls zur Regeneration von Beizlösungen eingesetzt. In den Dialysezellen sind die zu reinigende Rohsäure und entmineralisiertes Wasser durch Anionenaustauschermembranen voneinander getrennt. Die in der Rohsäure enthaltene Mineralsäure diffundiert relativ leicht durch die Membran hindurch, während die Metallsalze überwiegend zurückgehalten werden. Um die Membranen vor mechanischer Verblockung zu schützen muss die Beizsäure vor Einsatz in der Dialyse einer Vorfiltration unterzogen werden, wie bei allen Membranverfahren sind auch die Dialyse-Membranen nur über einen begrenzten Temperaturbereich beständig.

Zu trennende Bestandteile	Parameter	Zuläufe		Abläufe	
		Ätzlösung	Wasser	Diffusat	Dialysat
HCl, AlCl ₃	Volumenstrom [l/h]	830	830	700	960
	HCl [g/l]	100		85	25
	AlCl ₃ [g/l]	30		0,7	26
H ₂ SO ₄ , NiSO ₄	Volumenstrom [l/h]	20	20	14	26
	H ₂ SO ₄ [g/l]	32		27	12
	Ni [g/l]	1,7		<0,04	1,6

Tabelle:A 4.2 zeigt die Ergebnisse der Dialysebehandlung von Ätzlösungen

A 4.6 Dekapieren

Die Dekapierungen verlieren bereits durch den ständigen Eintrag von Spülwasser aus dem vorherigen Arbeitsschritt an Aktivität, so dass sie in relativ kurzen Zeitabständen erneuert werden müssen. Es existieren derzeit keine eingeführten Techniken in der Praxis, um die Standzeiten von Dekapierungen zu verlängern.

A 4.7 Metallische Beschichtung

Die Metallabscheidung ist der prozessbestimmende Schritt jeder galvanischen Produktion. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen chemischen und elektrochemischen Verfahren.

Chemische Verfahren arbeiten ohne äußeres elektrisches Feld. Die Reduktion der Metallionen zu Metall erfolgt durch chemische Reduktionsmittel und wird durch aktivierte Stellen auf dem Basismaterial ausgelöst. Metallionen und Reduktionsmittel müssen in Salzform ständig nachdosiert werden, was dazu führt, dass die Standzeit chemischer Metallisierungslösungen grundsätzlich begrenzt sind.

Elektrochemische Verfahren basieren darauf, dass die Metallionen in einem von außen angelegten elektrischen Feld zur Kathode wandern und dort zum Metall reduziert werden. In der Galvanotechnik wird das zu beschichtende Werkstück als Kathode geschaltet, während die Anode in der Regel aus dem abzuscheidenden Metall besteht. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes geht im Idealfall anodisch die gleiche Menge Metall in Lösung, wie kathodisch abgeschieden wird, so dass die Zusammensetzung der Prozesslösung im wesentlichen konstant bleibt. Das bedeutet, dass die Standzeit der Prozesslösungen von elektrochemischen Prozessen zumindest theoretisch unendlich ist. In der Praxis erleiden die Prozesslösungen jedoch Qualitätsverluste durch Eintrag und Bildung von Störstoffen, was unterschiedliche Ursachen haben kann, wie z.B.:

- Einschleppung von Störstoffen aus vorausgehenden Prozessbädern infolge unzureichender Spültechnik
- Ablösen von Basismetall (insbesondere bei sauer arbeitenden Prozesslösungen)
- Chemische Veränderung der Prozesslösung (Reduktion von Cr_{VI} zu Cr_{III} bei der Verchromung, Carbonatbildung durch Aufnahme von CO_2 aus der Luft in alkalisch/cyanidischen Prozesslösungen)
- Höhere Auflösung von Anodenmetall als Abscheidung an der Kathode
- Zersetzung organischer Bestandteile der Prozesslösung

Durch diese Vorgänge kann sich die Qualität einer Prozesslösung so weit verschlechtern, dass sie verworfen werden muss, es sei denn, es gelingt durch Anwendung einer der im Folgenden beschriebenen Aufbereitungstechniken, die Qualität der Prozesslösungen konstant zu halten.

Das Problem der Stoffrückführung liegt in der Einstellung des richtigen Verhältnisses der Rückführquote zu den auszuschleusenden Störstoffen. Der Einsatz von Rückführungstechniken mit dem Ziel einer vollständigen stofflichen Kreislaufführung ist wegen der problematischen Abtrennung der Störstoffe nicht in jedem Fall Stand der Technik. Praxisbeispiele belegen, dass zur Gewährleistung eines stabilen Dauerbetriebs eine detaillierte Abstimmung der gesamten Prozessführung auf die Stoffrückführung stattfinden muss.

Die diesem Kapitel beschriebene Verfahren der Regeneration von Prozesslösungen sind nicht ausschließlich auf Elektrolyte beschränkt: Sie schließen die Pflege von Beiz- und Ätzlösungen mit ein. Die Ausführungen beschränken sich auf die

technische Darstellung der einzelnen Verfahren zur Vermeidung, Verminderung von Umweltbelastung. Die Einschätzung ihrer technischen und wirtschaftlichen Einsetzbarkeit wird in den Tabellen des Kap 4.15 gegeben

A 4.7.1 Maßnahmen zur Pflege von Elektrolyten

Filtration von Prozesslösungen

Im Elektrolyten suspendierte Partikel können negative Einwirkungen auf die Schichtqualität nehmen (insbesondere durch Einbau der Partikel in die Schicht. Die Filtration von Prozesslösungen dient dazu, ungelöste Verunreinigungen (z.B. Späne oder Schmutz), die durch die Werkstücke eingeschleppt worden sind sowie Anodenschlamm, Staub aus der Luft oder die im Prozess entstandenen unlöslichen Verbindungen (meist Metallhydrolysate) zu entfernen. Um eine kontinuierliche Entfernung der störenden Feststoffe sicherzustellen, wird der Filter im Bypass zum Wirkbad betrieben. Zur Filtration werden regenerierbare Materialien bevorzugt, da bei Einwegfiltern zusätzlicher besonders überwachungsbedürftiger Abfall anfällt. Filter, die trotz Rückspülens nicht mehr eingesetzt werden können, sind mit Elektrolytresten beaufschlagt und müssen als Sonderabfall entsorgt werden.

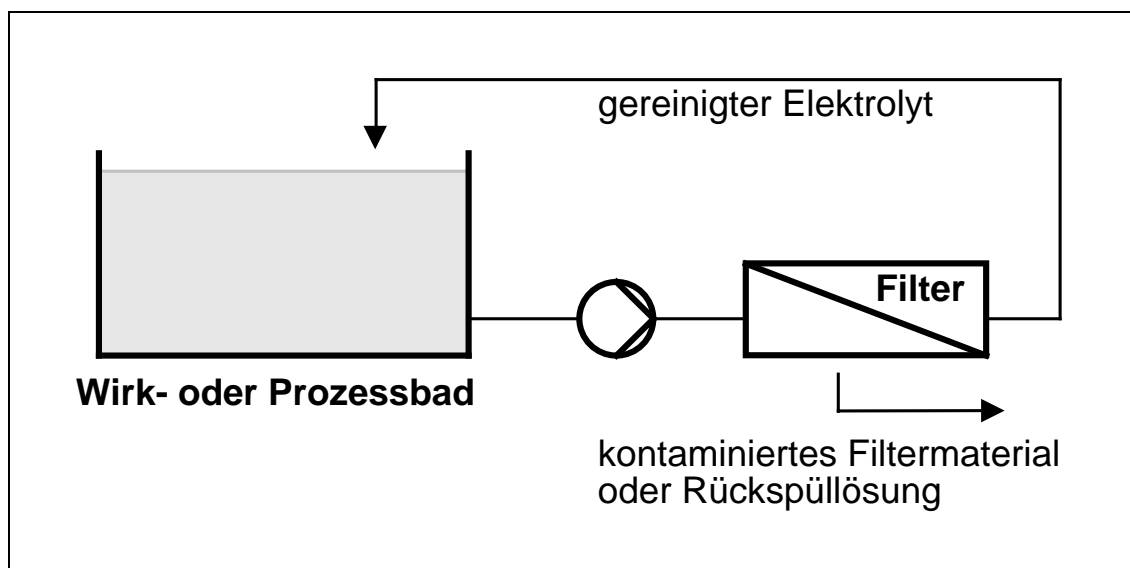


Abb. A.4.5 Filtration von Prozesslösungen

Die Filtration von Prozesslösungen gehört in Galvanisierbetrieben zu den Standardverfahren. Die Einsatzkosten der Filtrationseinrichtungen für Prozesslösungen sind mit Kosten von wenigen Tausend DM gering. Sie sind in jedem Fall wirtschaftlich, da bei ungenügender Filtration Oberflächenqualitätsprobleme auftreten und die Prozesslösungen früher verworfen werden müssen.

Regeneration durch Aktivkohlefiltration

Eine spezielle Form der Filtration ist die Aktivkohlefiltration der Prozesslösungen. Sinn der Aktivkohlefiltration ist die Abtrennung störender organischen Verunreinigungen. Dazu wird dem Elektrolyten oder Teilen des Elektrolyten, die im Bypass geführt werden, Aktivkohle zugemischt und durch Umwälzen in einen intensiven Kontakt gebracht. Die organischen Verunreinigungen werden von der Aktivkohle adsorbiert und können durch Abtrennung der beladenen Aktivkohle aus dem Elektrolyten entfernt werden. Da die Adsorption jedoch nicht selektiv erfolgt, werden alle organischen Bestandteile gemäß ihres individuellen Adsorptionsverhaltens erfasst, so dass ein Nachdosieren der ausgetragenen Wirkstoffe notwendig wird. Häufig eingesetzt wird die Aktivkohlefiltration zur Pflege von Glanznickelelektrolyten. Zur leichteren Handhabung werden zur Aktivkohlefiltration mittlerweile auch Säulenfiltereingesetzt, die ähnlich wie Ionenaustauschersäulen aufgebaut sind und vom Elektrolyten durchflossen werden. Die beladene Aktivkohle kann prinzipiell regeneriert werden. Ist das aus technischen oder wirtschaftlichen Gründen nicht möglich, muss sie als Sonderabfall entsorgt werden, was aufgrund des hohen Heizwertes und des hohen TOC-Wertes mittels thermischer Verfahren erfolgt. Anstelle von Aktivkohle werden in jüngster Zeit spezielle Austauscherharze eingesetzt, die den Vorzug der einfachen Regenerierfähigkeit besitzen.

Kühlkristallisation

Die Kühlkristallisation ist eine Technik, mit der störende Salze selektiv aus einer Prozesslösung abgetrennt werden können. Die Salze bilden sich durch Auflösen von Metallen oder Metalloxiden (Beizen) oder durch unerwünschte Reaktionen (Oxidation von Cyanid zu Carbonat). Durch Abkühlen einer Lösung verringert sich die Löslichkeit der meisten Salze. Daher kristallisieren bei Abkühlen einer Lösung mit verschiedenen Salzen jeweils nur bestimmte Salze des vorliegenden Salzgemisches aus, während das restliche Salz in der Lösung verbleibt.

Die durch Kühlkristallisation erzielbare Standzeitverlängerung hängt davon ab

- welche Salze aus welcher Elektrolytlösung ausgefroren werden sollen,
- wie hoch die prozessbedingte Salzbildung ist und
- welche Zeit für die Abreinigungsmaßnahme zur Verfügung steht.

Durch die Verschiedenartigkeit jedes Anwendungsfalles empfiehlt sich die Einzelprüfung auf Einsetzbarkeit.

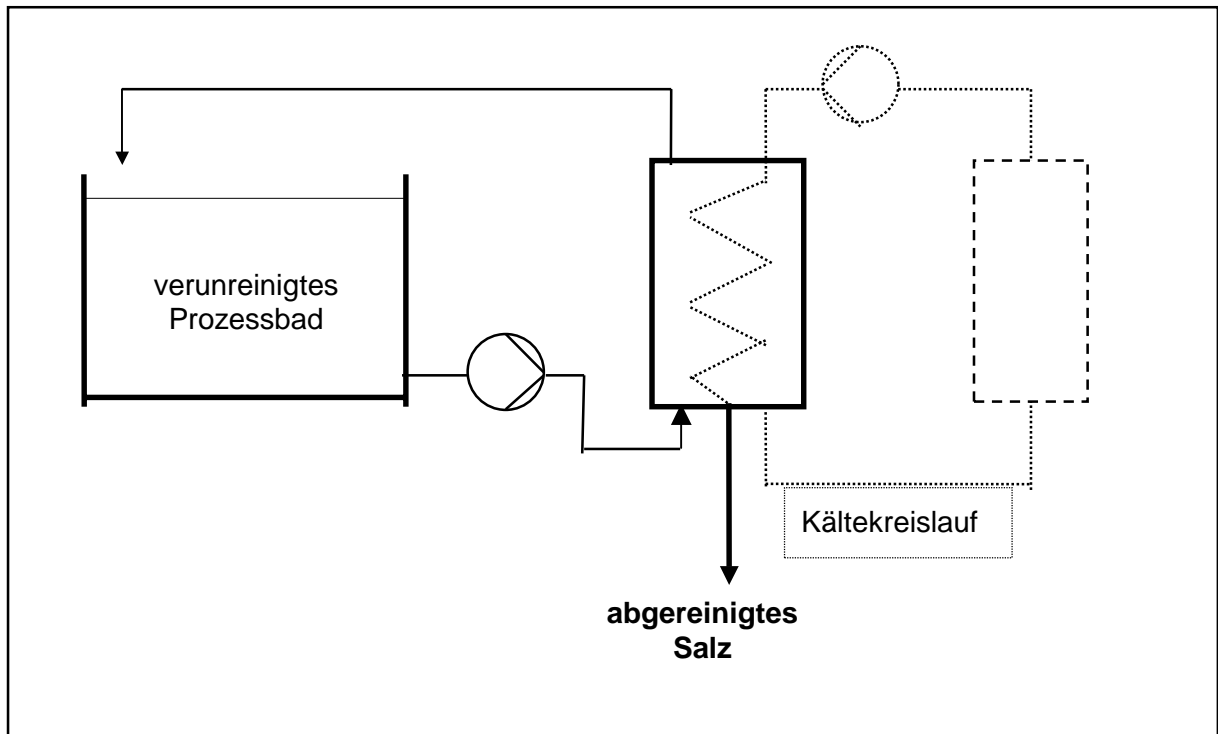


Abb. A 4.6: Funktionsprinzip der (Kühl-)Kristallisation.

Ionenaustauscher

Ionenaustauscher werden eingesetzt, wenn es erforderlich ist, störende Kationen oder Anionen selektiv aus der Prozesslösung abzutrennen, wie bei der Regeneration von Chromelektrolyten. Hier werden die störenden Kationen wie Eisen-III und Chrom-III durch Kationenaustauscher aus dem Elektrolyten entfernt.

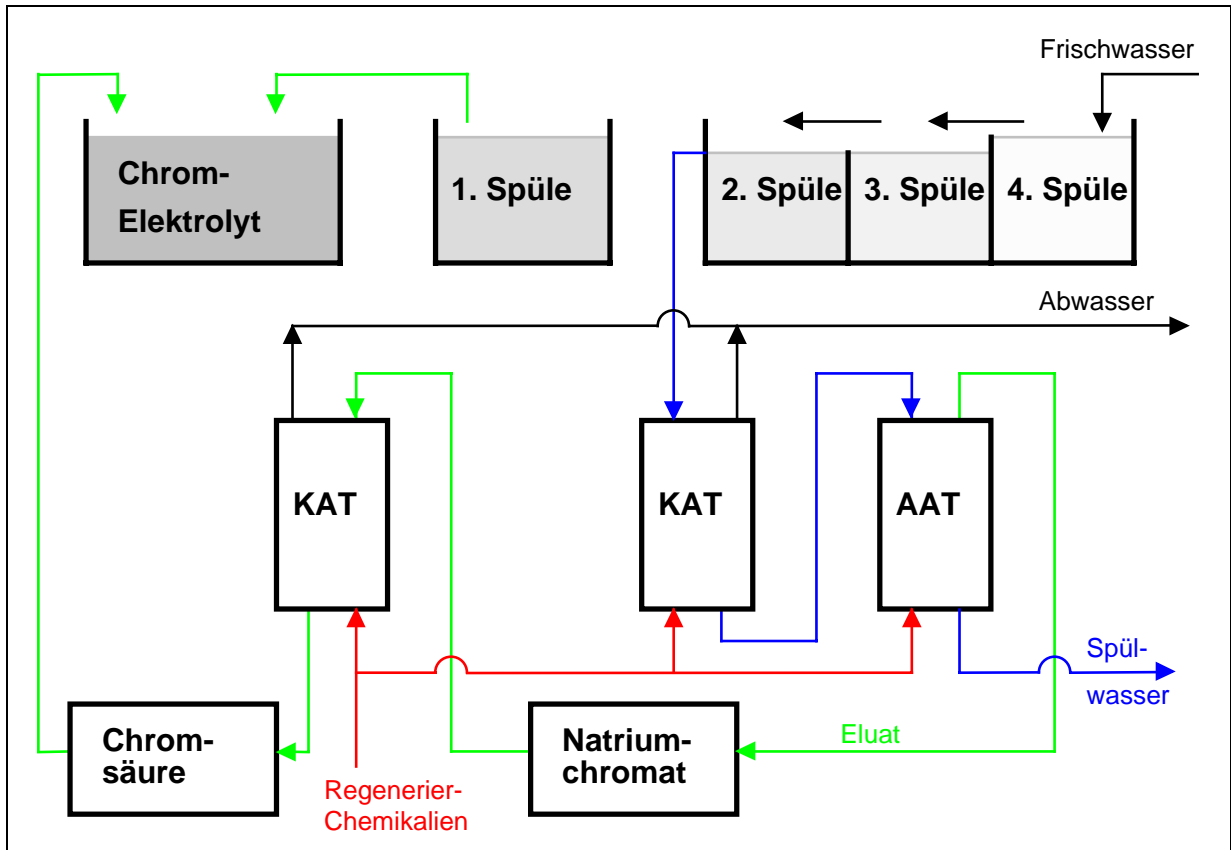


Abb. A 4.7: Chromsäurerückgewinnung mit Ionenaustauscher zur Abreinigung von störenden Kationen

Elektrolyse

Neben dem Hauptprozess der Metallabscheidung wird die Elektrolyse in der Oberflächentechnik zu folgenden Zwecken eingesetzt:

- kathodische Abscheidung störender Metallionen aus Elektrolyten
- Anodische Oxidation von Chrom(III)-Ionen zur Rückbildung von Chromaten (in der Regel mittels Membranelektrolyse)
- Anodische Oxidation zur Entgiftung cyanidischer Abwässer
- Kathodische Abscheidung von Metallen zur Metallrückgewinnung

Die ersten beiden Anwendungsfälle werden zur Pflege von Prozesslösungen, die letzteren beiden in der Abwasserreinigung eingesetzt.

Aufgrund höherer anodischer Stromausbeute reichern sich Nickel und Zink im Elektrolyten an, was zur Qualitätsminderung der Abscheidung führt. Ein Überschuss an anodisch aufgelöstem Nickel lässt sich mit Hilfe der elektrolytischen Selektivreinigung aus dem Elektrolyten entfernen. Dabei werden zunächst höhere Stromdichten angelegt, um bevorzugt Fremdmationen (wie beispielsweise Eisen) abzuscheiden. Danach wird die Stromdichte abgesenkt, um

zuscheiden. Danach wird die Stromdichte abgesenkt, um organische Verbindungen mit zu entfernen. Schließlich wird sehr reines Nickel abgeschieden, das nach Überprüfung der Reinheit wieder als Anode eingesetzt werden kann. Die so gereinigte und entnickelte Lösung kann als Ersatz für Verdampfungsverluste dem Prozessbad wieder zugeführt werden.

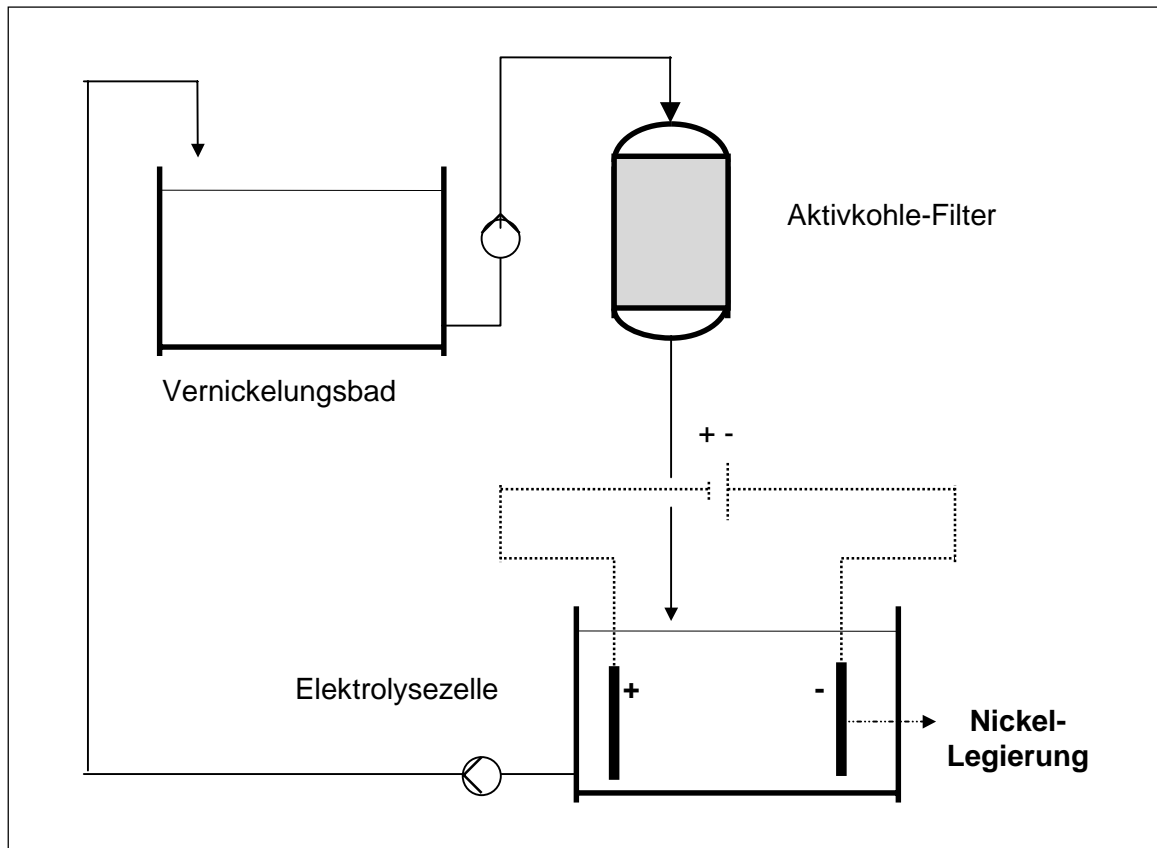


Abb. A 4.8: Elektrolytischer Austrag überschüssiger und störender Metallionen

A 4.7.2 Maßnahmen zur Elektrolytrückführung

A 4.7.2.1 Verdunster

Die Verdunstung wird in der Galvanotechnik im wesentlichen zur Aufkonzentrierung von Spülwasser eingesetzt. Ziel ist es, die aufkonzentrierte Lösung, in das Prozessbad zurückzuführen (Ausgleich der Wasserbilanz und Verminderung der Ausschleppung). Bei der Verdunstung wird das Spülwasser feinverteilt mit Luft in Verbindung gebracht, um diese weitgehend und schnell mit Wasser zu sättigen. Um zu verhindern, dass außer gasförmigen Teilchen auch Wassertropfen mit der Luft mitgerissen werden, wird dem Verdunster ein Tropfenabscheider, evtl. zusätz-

lich noch ein Aerosolabscheider nachgeschaltet. Die Leistung des Verdunsters ist von der Lufttemperatur- und Feuchtigkeit abhängig.

Grundsätzlich muss die Eignung aller in der Prozesslösung enthaltenen Prozesschemikalien auf ihre Eignung für den Einsatz im Verdunster überprüft werden, und zwar vor Einführung des Verfahrens, um Fehlinvestitionen auszuschließen.

Verdunster werden vorzugsweise bei warm arbeitenden Prozesslösungen insbesondere Chromelektrolyten eingesetzt. In Verbindung mit mehrstufiger Spültechnik (in der Praxis bis zu 5 Spülstufen) kann das Verfahren nahezu abwasserfrei betrieben werden. Die aus dem Prozessbad in die Spülbäder verschleppte Chromsäure wird dabei praktisch vollständig zurückgewonnen. Minimale Chromsäureverluste sind über die Abluft und bei der Regeneration des Elektrolyten zu erwarten. Die für das Verdunsten erforderliche Energiemenge entspricht in etwa der Energie, die infolge schlechter Stromausbeute als Wärmeenergie im Prozessbad freigesetzt wird; somit ist das System energieautark.

Neben der Verdunstung von Chromelektrolyten sind auch Verfahren zur Einengung von Spülwässern nach der schwachsauren oder cyanidischen Verzinkung bekannt geworden, wobei die Neigung des Elektrolyten zur Schaumbildung eine besonders Behandlung erfordert.

A 4.7.2.2 Verdampfer

In Galvanisierbetrieben werden Verdampfer ähnlich wie die Verdunster überwiegend für die Aufkonzentrierung von Spülwasser eingesetzt, die anschließend in das Prozessbad zurückgegeben werden. Im Gegensatz zu Verdunstung muss beim Verdampfen zusätzliche Energie aufgewendet werden. Industriell eingesetzte Verdampfer arbeiten bei Temperaturen zwischen 40°C und 100°C und bei Arbeitsdrücken zwischen 0,1 und 1 bar. In der Regel sind die in der Galvanik eingesetzten Verdampfer mit Energierückgewinnung ausgestattet (Vakuumverdampfer mit Brüdenverdichtung oder Wärmepumpe) und benötigen ca. 150 - 200 kWh je Kubikmeter verdampftes Wasser.

Beim Eindampfen verdünnter Elektrolyte bei normaler Siedetemperatur des Wassers können organische Zusätze der Elektrolyte zerstört werden. Daher wurden in den letzten Jahren Vakuumverdampfersysteme entwickelt, die bei sehr geringem

Druck und niedrigen Temperaturen arbeiten. Da an die Materialien solcher Systeme sehr hohe Anforderungen gestellt werden, sind sie verhältnismäßig teuer.

Der Einsatz von Verdampfern zur Elektrolytrückführung aus Spülwässern ist Stand der Technik. Jedoch ist die vollständige Schließung von Stoffkreisläufen über Verdampferanlagen einschließlich der abwasserfreien Betriebsweise nur in Ausnahmefällen sinnvoll.

Die Trennprinzipien von Verdampfer und Verdunster sind zwar annähernd gleich, dennoch ist der Verdampfer in der Praxis universeller einsetzbar, da seine Leistung unabhängig von den verfahrenstechnischen Randbedingungen regelbar ist.

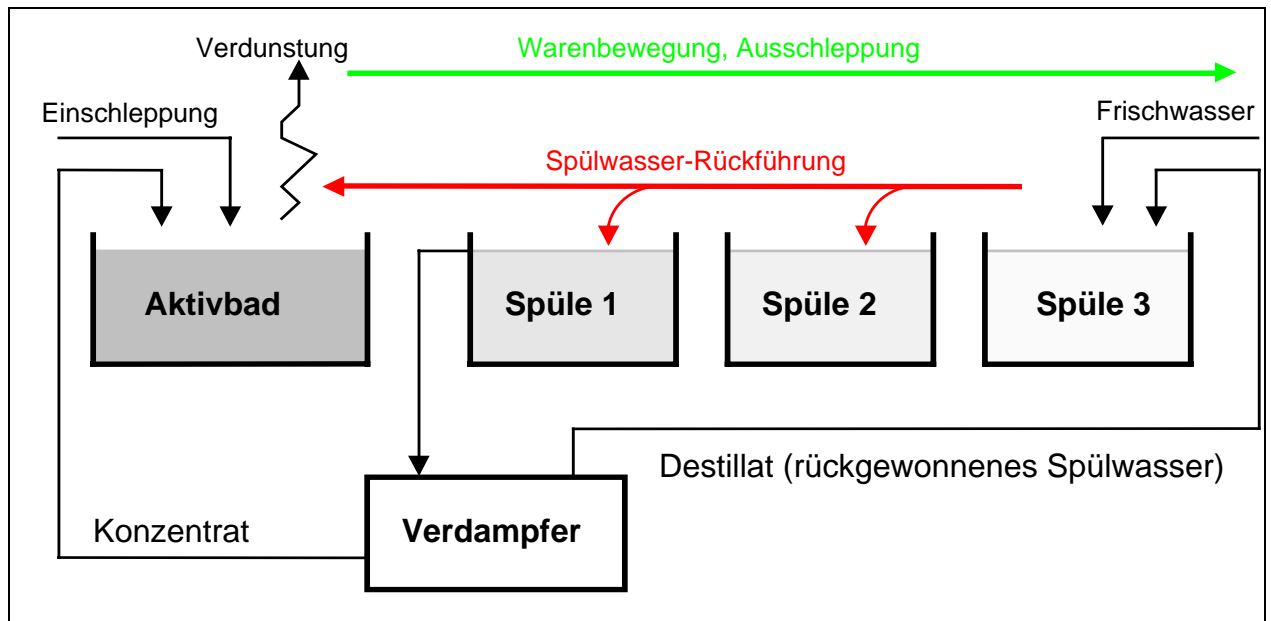


Abb. A 4.9: Prinzipschema des Verdampfereinsatzes

A 4.7.2.3 Elektrodialyse (ED)

Die Elektrodialyse ist ein Membranverfahren, bei dem die treibende Kraft für den Stofftransport von einem elektrischen Feld ausgeht. Sie wird sowohl zum Aufkonzentrieren verdünnter Lösungen als auch zur Entsalzung bzw. Vorentsatzung von Wasser eingesetzt. Kriterien für einen wirtschaftlichen Einsatz der Elektrodialyse sind die Standzeiten der Membranen, die Trennleistung der Anlage und die Stromausbeute.

Zur Erzielung einer langen Standzeit der Membranen sind folgende Punkte zu beachten:

- Die Membranen müssen durch eine Vorfiltration vor mechanischen Verunreinigungen geschützt werden
- Das Verblocken der Membranen durch organische Störstoffe muß verhindert werden
- Durch regelmäßiges Spülen und Umpolen (Polwechsel) können Polarisierungen an der Membranoberfläche vermieden werden, die zur Ausfällung von gelösten Verbindungen führen (Überschreiten des Löslichkeitsproduktes durch Konzentrierung und pH-Verschiebung).

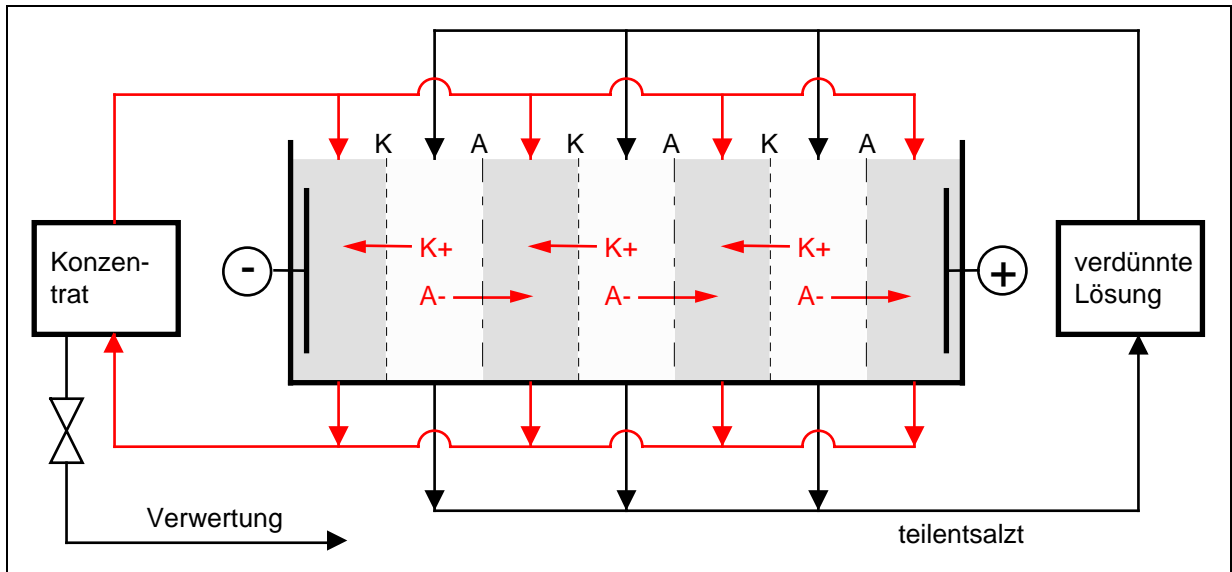


Abb. A 4.10: Funktionsprinzip der Elektrodialyse (K^+ = Kation, A^- = Anion)

A 4.7.3 Beschichtungsverfahren

Die Techniken der einzelnen Beschichtungsverfahren werden in diesem Papier nicht behandelt. Das Thema wird im Papier des CETS „Surface Treatment of metals and plastic materials using electrolytic or chemical process; Kap.: 2.2 Main Treatment“ ausführlich beschrieben.

Quelle: www.sits.fr → Activités → CETS

A 4.8 Nachbehandlung (Konversionsschichten)

Zu den wichtigsten Konversionsschichten zählt derzeit noch das Chromatieren. Beim Chromatieren werden überwiegend Zinkschichten durch Behandlung mit Chromat oberflächlich zu Zinkchromat umgesetzt.

Bei der Schwarzchromatierung von Zinkschichten werden überwiegend edelmetallhaltige (silberhaltige) Chromatierlösungen eingesetzt und im Gegensatz zu den soeben erwähnten Spülverfahren wird im vorliegenden Fall zunächst gespült und anschließend in einer Nachtauchlösung, bestehend aus leicht essigsäurehaltigen Chromverbindungen noch einmal getaucht und anschließend ohne weiteren Spülprozess getrocknet (no-rinse-Verfahren).

Substitution von Chromatschichten

In der Vergangenheit wurden zahlreiche Versuche unternommen, Chromatierlösungen zu recyceln. Dies geschieht vorwiegend durch Ionenaustauscher oder durch Membran-Technologie. Im Gegensatz zu galvanischen Bädern die in vielen Fällen Jahre oder gar Jahrzehnte betrieben werden können, sind Chromatierlösungen nach einer gewissen Zeit erschöpft, d.h. sie haben sich mit den jeweiligen

Metallen angereichert und verlieren bei entsprechender Konzentration von Zink und anderen Metallen ihre Funktionsfähigkeit. Dann müssen die Lösungen verworfen werden und es muß ein Neuansatz erfolgen. Der Praktiker verwendet in der Regel etwa 10% der erschöpften Lösung beim Neuansatz, weil ein kleiner Anteil an Metallen in der Chromatierlösung beim Einfahren des Neuansatzes durchaus vorteilhaft ist. Will man den Sägezahneffekt, nämlich Anreicherung bis zur Erschöpfung und Neuansatz und Wiederanreicherung vermeiden, kann man die oben erwähnten Verfahren einsetzen. In aller Regel macht es aber nur Sinn bei relativ konzentrierten und teuren Lösungen, z.B. silberhaltigen Schwarzchromatierungen bei der Verzinkung bzw. Gelb- und Schwarzchromatierungen bei den Legierungsverfahren, überwiegend bei Zink/Nickel. Wenn aber der Neuansatz einer Gelbchromatierung für Zink nur DM 6,- bis 7,- pro 100 Liter kostet, stehen die Investitionskosten, der Energieaufwand und Wartungs- und Recycling-Maßnahmen in überhaupt keinem ökologisch und ökonomisch sinnvollen Verhältnis zu dem erzielten Erfolg.

Für den Bereich schwarzer Schichten gibt es zur Zeit noch keine Lösung, die auch nur annähernd an die Korrosionsschutzwerte chrom-VI-haltiger Verfahren heranreicht. Es gibt z. Zt. nur Schwarzfärbeverfahren, die anschließend durch Versiegelungen oder Top-Coats optisch und korrosionsschützend ergänzt werden müssen. Die Entwicklung ist z. Zt. voll im Gange, aber die Galvano-Fachfirmen haben weltweit noch keine Lösung parat und gehen auch nicht davon aus, daß dies in einer relativ kurzen Zeit der Fall sein wird.

In vielen Fällen wird man mit galvanischen Schichten arbeiten, die anschließend mit KTL, Nasslack oder Pulverlack versehen werden.

A 4.9 Entmetallisieren

A 4.10 Spültechnik

A 4.10.1 Vorspülen über dem Prozessbad

Das Vorspülen über dem Prozessbad ist eine wirkungsvolle Variante der Spültechnik. Das Spülwasser wird durch ein Spritzregister auf die Werkstücke aufgesprüht, während sie sich noch über der Badoberfläche befinden. Zum Vorspülen sollte diejenige Menge an Wasser benutzt werden, die durch Verschleppung und Verdunstung aus dem Prozessbad ausgetragen wird (Ausgleich der Wasserbilanz). Das Vorspülen bewirkt zum einen eine direkte Rückführung von Prozesslösung in das Prozessbad, zum anderen wird sie behördlicherseits als erste Spülstufe akzeptiert.

A 4.10.2 Vortauchen

Die Technik des sogenannten „Vortauchens“ basiert darauf, dass die Standspüle zunächst vor dem Prozessbad von den Werkstücken „angefahren“ wird. Durch das Eintauchen der Ware in die Spüle vor dem Prozess wird in etwa dieselbe Elektrolytmenge in das elektrolytische Prozessbad eingeschleppt, wie aus der Vortauch-Standspüle in die nachfolgenden Spülen ausgeschleppt wird. Das System führt somit zu einer ca. 50%igen Rückführung des ausgeschleppten Elektrolyten.

A.4.10.3 Chemische Spüle

Eine schnellere und sicherere Erzielung der benötigten Abreinigung kann mittels der chemischen Spüle, dem sogenannten "Lancy-System", erzielt werden. Hier wird durch eine gleichzeitig stattfindende Reaktion der ausgeschleppten Prozesslösung mit der Spülflüssigkeit ein beschleunigter Spüleffekt erzielt. Das frühere Haupteinsatzgebiet der Lancy-Systeme, die Oxidation ausgeschleppter Cyanide durch Spülen in Chlorbleichlaugelösungen, wird heute wegen der damit verbundenen AOX-Problematik kaum mehr eingesetzt. Lancysysteme, die durch Carbonat- oder Laugeeinsatz zur selektiven Bildung von Monoschlämmen führen, sind weitgehend durch alternative Rückgewinnungsverfahren ersetzt.

A.4.10.4 Sonderfälle

In bestimmten Anwendungsfällen wie z.B. dem Beizen, Brennen, Glänzen oder Chromatieren muss die Werkstückoberfläche rasch von der anhaftenden Prozesslösung befreit werden. Dies gelingt nur durch schnelle Verdünnung in der ersten Spülstufe, was dort den Einsatz hoher Wassermengen erfordert. In solchen Fällen ist eine Aufkonzentrierung der ausgeschleppten Stoffe in der ersten Spülstufe nicht durchführbar.

A 4.10.5 Kreislaufführung von Spülwasser

Dieses Verfahren wird am häufigsten zur gemeinsamen Kreislaufführung unterschiedlicher Spülwässer eingesetzt. Durch Führung des Spülwassers über Kationen- und Anionenaustauscher werden die Kationen gegen H^+ , die Anionen gegen OH^- ausgetauscht, wodurch ein nahezu vollentsalztes Wasser entsteht, das wie-

der den Spülen zugefügt wird. Zum Schutz vor mechanischer Beanspruchung wird vor die Austauscher ein Filter gesetzt (Kies-/Hydroanthrazit).

A 4.10.6 Spülkaskaden

Besonders geeignet für das Erreichen eines hohen Spülkriteriums bei gleichzeitig geringem Einsatz an Spülwasser sind Spülkaskaden. Das Wasser wird bei diesem Spülsystem durch Führung in entgegengesetzter Richtung zum Werkstückdurchsatz geführt. Der dabei entstehende Kaskadeneffekt drückt sich durch geringer werdende Spülwasserbedarfsmengen bei gleichbleibender Spülqualität (Spülkriterium) aus, mathematisch wird dies vereinfacht durch den Term ausgedrückt:

$$Q / t = \sqrt[n]{S_k} \cdot (V / t)$$

Q/t = benötigter Spülwasserdurchsatz (in [l/h]) um das Spülkriterium S_k zu erreichen

n = Spülstufenzahl

V/t = Ausschleppungsmenge (in [l/h])

Der Haupteffekt der Einsparung wird beim Übergang von der ein- zur zweistufigen Spültechnik erreicht. Wie Tabelle A 4.3 zeigt, kann durch die Auswahl des richtigen Spülsystems erreicht werden, dass eine deutlich geringere Spülwassermenge benötigt wird. Andererseits ist auch erkennbar, dass der Effekt der Wassereinsparung mit zunehmender Anzahl an Spülstufen abnimmt.

Spülkriterium	10.000	5.000	1.000	200
Stufenzahl	Benötigte Spülwassermenge in [l/h]			
einstufig	10.000	5.000	1.000	200
zweistufig	100	71	32	14
dreistufig	22	17	10	6
vierstufig	10	8	6	4
fünfstufig	6	5	4	3

Tabelle A 4.3 Spezifische Spülwassermenge (Liter Spülwasser pro Liter ausgeschlepptem Elektrolyt) in Abhängigkeit vom vorgegebenen Spülkriteriums und der Kaskadenanzahl

In den internationalen Regelwerken (Helcom/Parcom-Recommendations) ist die mehrstufige Spültechnik (Minimum 3 Spülstufen) als Stand der Technik definiert.

Dies gilt für den Regelfall; in Ausnahmefällen, wie z.B. dem Beizen, Brennen, Glänzen oder Chromatieren muss die Werkstückoberfläche rasch von der anhaftenden Prozesslösung befreit werden, so dass andere Spültechniken zum Einsatz kommen. Die dreistufige Spültechnik erfordert eine vergrößerte Aufstellungsfläche der Anlage. Bei vorhandenen Anlagen ist die Unterbringung einer größeren Anzahl an Behältern innerhalb der Fertigung sehr oft aus Platzgründen nicht möglich. In solchen Fällen kann geprüft werden, ob der Einsatz sogenannter externer Kaskaden möglich ist. In der Behandlungslinie befindet sich pro Prozessschritt lediglich ein Spülbehälter, der mit mehreren extern aufgestellten Vorratsbehältern verbunden ist, die als Spülstufen nach dem Kaskadenprinzip fungieren. Das Werkstück wird in den Spülbehälter eingefahren und dann nacheinander mit dem Wasser aus den einzelnen Spülstufen abgespritzt (Bild 2.4) oder mit den verschiedenen Wasserqualitäten geflutet. Der Ablauf des Vorratsbehälters geringerer Spülwasserkonzentration erfolgt dann schrittweise in den Behälter der nächsthöheren Konzentration.

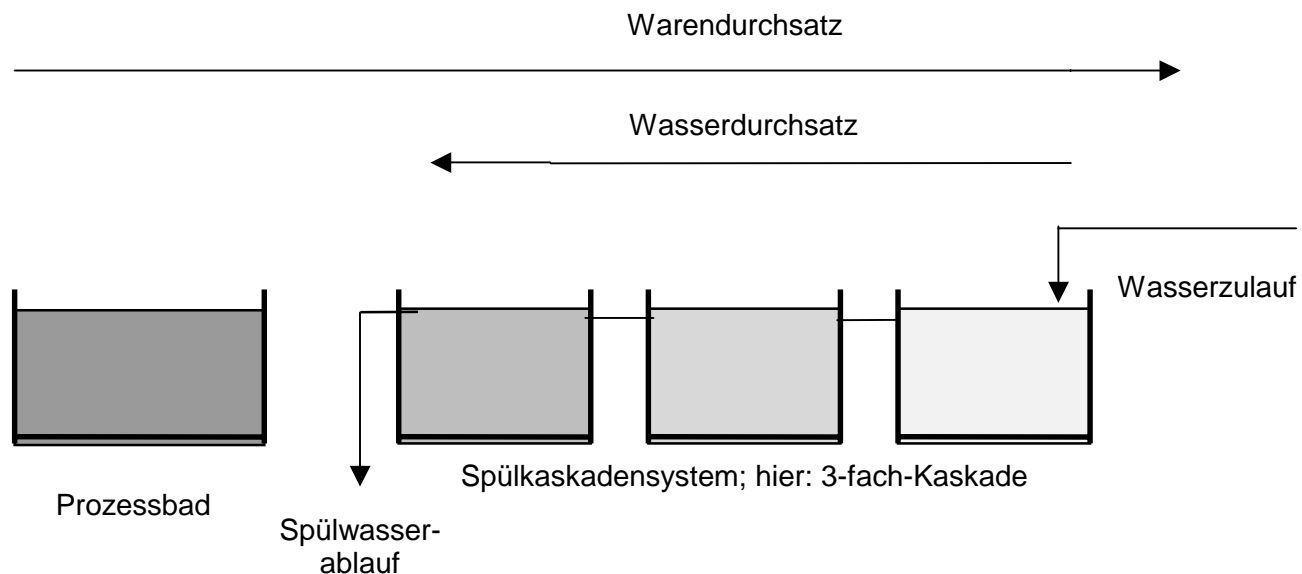


Abb. A 4 11: Mehrstufige Spültechnik (Kaskadentechnik)

Besonders effizient sind Spüleinrichtungen, bei denen zur Entfernung der Prozesslösung gerade so viel Wasser eingesetzt wird, wie an Verdunstungs- und Ausschleppungsverlusten verloren geht (Ausgleich der Wasserbilanz). In einem solchen Verbund kann ein nahezu abwasserfreies System geschaffen werden, sieht man von begrenzter Standzeit der Prozesslösungen oder vom Abwasseranfall bei Reinigungs- und Pflegearbeiten ab.

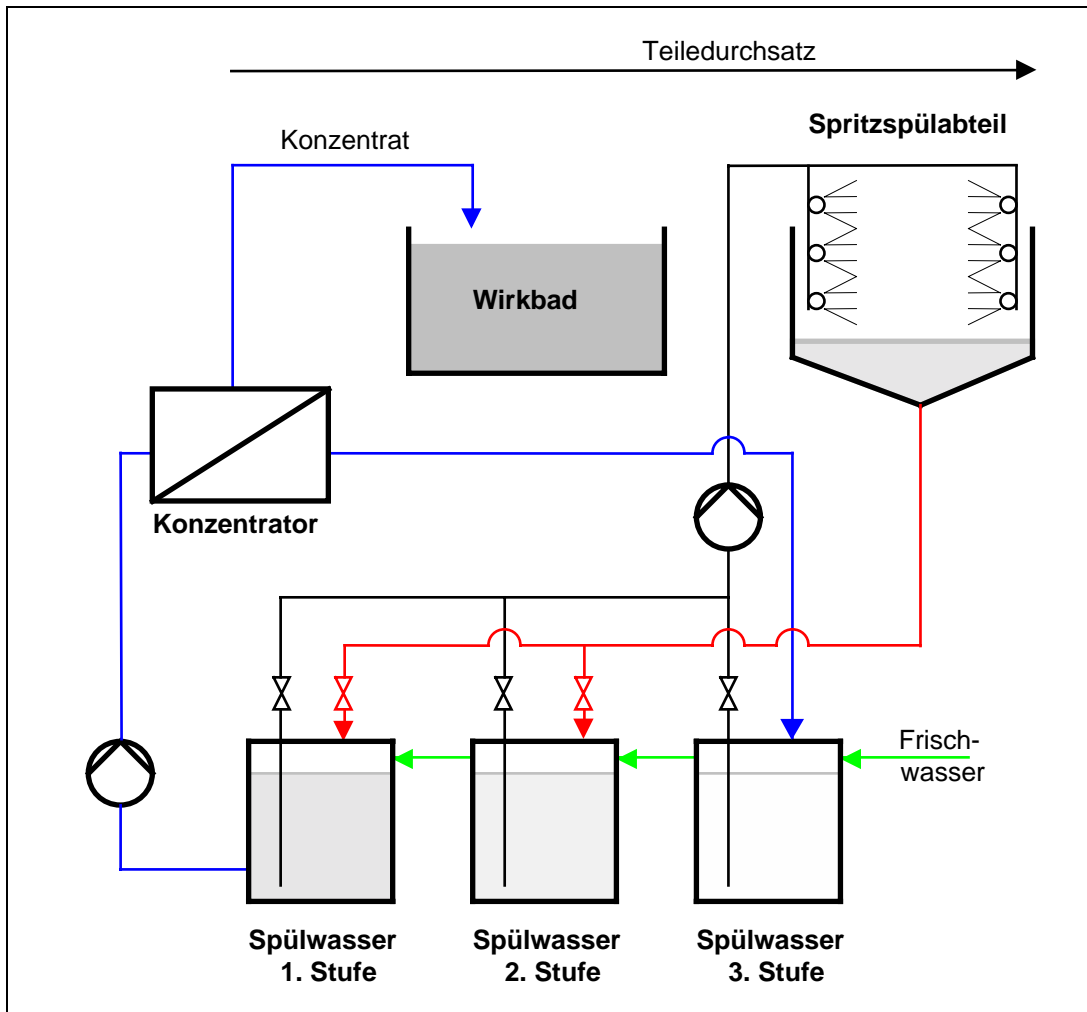


Abb. A 4.12: Spritzspülssystem: Einzelabteil mit externer Kaskadenführung und Konzentrat-Rückführung

Die ausgeglichene Wasserbilanz stellt das entscheidende Kriterium der Spültechnik für einen emissionsarmen Oberflächenprozess dar. Möglichkeiten zum Ausgleich der Wasserbilanz bieten insbesondere warm betriebene Prozesslösungen

Durch die Einführung mehrstufiger Spülssysteme, die teilweise mit einer Spülwasser-Kreislaufführung kombiniert wurden, können Verringerungen des Abwasseranfalls um bis zu 90% erzielt werden

Generell ist die Installation mehrstufiger Spültechniken mit höherem Platzbedarf und höheren Investitionen (Kosten für zusätzliche Behälter, Transporteinrichtungen und Steuerung) verbunden. Die Verringerung des Wasserverbrauchs, der geringere Abwasseranfall, der wiederum eine deutlich kleinere Abwasseraufbereitungsanlage erfordert, verringert jedoch die Gesamtkosten, so dass in der Gesamtbilanzierung die mehrstufigen Spültechnik oftmals wirtschaftlichere ist. Die Betrachtung ökonomischer Rahmengrößen muss jedoch im Einzelfall durchgeführt werden, da sich die Einsatzfälle sehr unterschiedlich darstellen.

A 4.11 Abluft

A 4.11.1 Allgemeines

Die in der Tabelle aufgeführten Stoffe sind Gefahrstoffe i.S.d. Chemikaliengesetzes und der Gefahrstoffverordnung. Sie besitzen gemäß TRGS 900 folgende Einstufungen und derzeit gültigen Grenzwerte gemäß TRGS 900 und TA Luft:

Stoffname	Einstufung	Gefahrstoff nach	MAK-Wert	TA Luft
Stickoxide (NO _x)	brandfördernd „O“ ätzend „C“	TRGS 900	5 mg / m ³	350 mg / m ³
Fluorwasserstoff (HF)	sehr giftig „T+“ ätzend „C“	TRGS 900	2,5 mg / m ³	3 mg / m ³
Chlorwasserstoff (HCl)	ätzend „C“	TRGS 900	8 mg / m ³	30 mg / m ³
Schwefelsäure (SO _x)	ätzend „C“	TRGS 900	1 mg / m ³	350 mg / m ³
Aerosole mit NaOH	ätzend „C“	TRGS 900	2 mg / m ³	n.b.
Chrom(VI)-Verbindungen	giftig „T“ umweltgefährlich „N“	TRGS 900	0,1 mg / m ³	0,05 mg / m ³

Tabelle A 4.4: Luftschadstoffe in der Oberflächentechnik

A 4.11.2 Maßnahmen zur Emissionsminderung

Es ist aus Gründen des Arbeitsschutzes erforderlich bestimmte Arbeitsplatzgrenzwerte bei galvanotechnischen Betrieben einzuhalten. Deshalb besitzen die in galvanotechnischen Betrieben eingesetzten Bäder (Beiz-, Spül-, Wirkbäder) - soweit möglich - Abdeckungen um Verdunstungsverluste zu verringern bzw. zu vermeiden und in allen anderen Fällen entsprechende Randabsaugungen. Die Randabsaugungen stellen aus der Sicht des Arbeitsschutzes nach Ausschöpfungen der sonstigen Maßnahmen den Stand der Technik dar. Die durch die Randabsaugung abgesaugte Menge an Abluft und die darin enthaltene Menge an Schadstoffen bestimmt sich im Regelfall nach mehreren Parametern:

- Badgröße,
- kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Betrieb des Bades,
- Badtemperatur,
- physikalisch-/chemische Eigenschaften der eingesetzten Chemikalien,
- Einstufung und zulässige Arbeitsplatzkonzentrationswerte der schädlichen Inhaltsstoffe,
- Einsatz von Beizzusätzen zur Verminderung bzw. Vermeidung der Emissionen an HF, NO_x und Cr(VI)
- Abgasreinigungsverfahren usw.

Die mit der abgesaugten Abluft emittierten Schadstoffe werden dem Stand der Technik entsprechend in folgenden Abgasreinigungsaggregaten abgeschieden:

- Abluftwäscher mit Füllkörpern und nachgeschaltetem Tröpfchenabscheider;
- Abluftwäscher mit folgender Kombination:
 - * Cyanid- und Blausäureabscheidung in einem alkalischen Wäscher,
 - * Stickoxide und Flusssäure über nachgeschalteten Wäscher,
 - * Cr(VI)-haltige Abluft über Tröpfchenabscheider;

Bei einigen Anlagenarten bzw. -kombinationen ergeben sich aufgrund der Zusammenlegung von Abluftströmen geringfügige Abweichungen von den oben dargestellten Abluftreinigungsmaßnahmen, die jedoch in ihrer Grundkonzeption von den beschriebenen Verfahren abweichen.

Einige Sonderfälle werden nachfolgend kurz beschrieben:

1. Durch den Einsatz von Beizzusätzen in den Beizelektrolyten ist es wegen der Änderung der physikalisch-/chemischen Eigenschaften möglich, etwa die 2,5-fache Menge an Metallionen im Elektrolyten aufzunehmen und dadurch den Chemikalienverbrauch deutlich zu senken. Damit können auch die Emissionen an HF und NO_x so deutlich reduziert werden, dass es nicht mehr erforderlich ist einen Abluftwäscher zu betreiben. Durch den Beizzusatz wird nach Angaben des Herstellers die Bildung von Nitriten und Cr(VI)-Ionen in der Beize verhindert.
2. Eine Anlage zum Walzen von Kaltband mit einer Strahl- und Beizeanlage als Nebeneinrichtungen hat ein Gesamtabluftkonzept in das alle beim Produktionsprozess (Walzanlage, Strahlanlage, Beizeanlage) entstehenden Abgasströme soweit möglich eingebunden wurden. Die Abgasreinigungseinrichtung besteht aus folgenden Komponenten:
 - Tröpfchenabscheider,
 - Gewebefilter zur Abscheidung der staubförmigen Anteile,
 - Reaktor zur Abscheidung von HF und Erzeugung von Flußspat,
 - SCR-Reaktor zur Minderung der NO_x-Emissionen.

Die Anlage hält die geforderten Emissionsbegrenzungen sicher ein und arbeitet bei Abluftströmen von > 30.000 m³ / h weitgehend störungsfrei.

A 4.11.3. Messergebnisse

Die bei Beizeanlagen entstehenden Emissionen sind gemäß TA Luft entsprechend zu begrenzen. In der nachfolgenden Tabelle sind die vorgegebenen Emissionswerte mit den erreichten, d.h. gemessenen Emissionswerten verglichen. Des Weiteren wurden weitere Parameter wie z.B. Abluftvolumenstrom, Zusammensetzung der Beize usw. soweit angegeben mit aufgeführt. Im Regelfall kommen einfach Abgasreinigungsverfahren zum Einsatz, wie z.B. Abgaswäscher mit Füllkörpern im Gegenstromprinzip oder Tröpfchenabscheider.

Anlagendaten		
Größe Bäder m ³	8,2	
Randabsaugung	Ja	
Abgasreinigungsanlage	Abgaswäscher	
Abluftvolumenstrom in m ³ / h	6.500	
Waschmedium	Wasser mit Kalilauge	
Zusammensetzung der Beize		
Salpetersäure in %	20 - 40	
Flusssäure in %	< 7	
Besonderheiten		
Beizzusätze zur Unterdrückung von	Nitrit	
Messwerte nach TA Luft in mg / m³		
	Emissionswert	Messwerte min. - max.
NO _x	500	4 – 45
HF	5	0,04 - 0,06

Anlagendaten		
Größe Bäder m ³	> 10	
Randabsaugung	Ja	
Abgasreinigungsanlage	Abgaswäscher	
Abluftvolumenstrom in m ³ / h	< 10.000	
Waschmedium	Wasser mit Natronlauge	
Zusammensetzung der Beize		
Salpetersäure in %	< 30	
Flusssäure in %	< 2	
Besonderheiten		
Beizzusätze zur Unterdrückung von		
Messwerte nach TA Luft in mg / m³		
	Emissionswert	Messwerte min. - max.
NO _x	500	< 15
HF	5	< 0,1
Ni	1	< 0,003

Anlagendaten		
Größe Bäder m ³	22	
Randabsaugung	Ja	
Abgasreinigungsanlage	Nein	
Abluftvolumenstrom in m ³ / h	12.000	
Waschmedium	Nein	
Zusammensetzung der Beize		
Salpetersäure in %	12	
Flusssäure in %	4	
Besonderheiten		
Beizzusätze zur Unterdrückung von	Nitrit, HF	
Messwerte nach TA Luft in mg / m³		
	Emissionswert	Messwerte min. - max.
NO _x	500	21 - 29
HF	5	2 – 5

Anlagendaten		
Größe Bäder m ³	ca. 50 (Autoklave)	
Randabsaugung	nein	
Abgasreinigungsanlage	Absorptionskammer	
Abluftvolumenstrom in m ³ / h	3.000 - 6.000	
Waschmedium	Wasser	
Zusammensetzung der Beize		
Salpetersäure in %	-	
Flusssäure in %	5	
Besonderheiten		
Beizzusätze zur Unterdrückung von		
Messwerte nach TA Luft in mg / m³		
	Emissionswert	Messwerte min. - max.
HF	5	0,01 - 0,1

Anlagendaten		
Größe Bäder m ³	11 x 18	
Randabsaugung	Abluftrohre	
Abgasreinigungsanlage	Abgaswäscher	
Abluftvolumenstrom in m ³ / h	< 8.500	
Waschmedium	Natronlauge	
Zusammensetzung der Beize		
Salpetersäure in %	< 40	
Flusssäure in %	< 7	
Besonderheiten		
Beizzusätze zur Unterdrückung von		
Messwerte nach TA Luft in mg / m³		
	Emissionswert	Messwerte min. - max
NO _x	200	15 - 40

Anlagendaten		
Größe Bäder m ³	ca. 150	
Randabsaugung	Ja	
Abgasreinigungsanlage	Nein	
Abluftvolumenstrom in m ³ / h	ca. 50.000	
Waschmedium		
Zusammensetzung der Beize		
Salpetersäure in %	k.A.	
Flusssäure in %	k.A.	
Besonderheiten		
Beizzusätze zur Unterdrückung von		
Messwerte nach TA Luft in mg / m³		
	Emissionswert	Messwerte min. - max
NO _x	500	< 12
HF	5	0,05 – 0,07
HCl	30	0,07 – 0,27
CN ⁻	5	0,25 – 0,46
Cr(VI)-Ionen	1	< 0,1
Ni	1	< 0,1

Anlagendaten		
Größe Bäder m ³	ca. 90	
Randabsaugung	Ja	
Abgasreinigungsanlage	Abgaswäscher	
Abluftvolumenstrom in m ³ / h	30.000	
Waschmedium	Wasser	
Zusammensetzung der Beize		
Salpetersäure in %	k.A.	
Flusssäure in %	0	
Besonderheiten		
Beizzusätze zur Unterdrückung von		
Messwerte nach TA Luft in mg / m³		
	Emissionswert	Messwerte min. - max
NO _x	500	< 5
H ₂ SO ₄	5	< 0,6
HCl	30	< 0,4
Na(OH)	5	0
NH ₃	30	< 0,2
Cr(VI)-Ionen	1	< 0,3

A 4.11.4 Diskussion der Ergebnisse:

Als Abgasreinigungsanlagen werden bei Oberflächenbehandlungen im Regelfall Abgaswäscher und/oder nachgeschaltetem Tröpfchenabscheider eingesetzt. Die Abgaswäscher sind als Kolonnen mit Füllkörpern ausgeführt, die im Gegenstromprinzip betrieben werden. Diese Abgasreinigungsanlagen sind zwar einfacher Bauart aber dafür betriebssicher und verhältnismäßig einfach zu warten. Bis aus wenige Einzelfälle wurden in allen untersuchten Galvanikbetrieben diese oder ähnliche Aggregate eingesetzt, da sie eine sichere Einhaltung der geforderten Emissionswerte gewährleisten.

Einige Betreiber setzen zur Minderung der Stickstoffoxidemissionen sogenannte Beizzusätze ein, die die Bildung von Nitriten soweit verringern, dass eine sichere Einhaltung der Emissionswerte auch ohne Abgasreinigung gewährleistet ist. Durch diese Zusätze ist es auch möglich die Emissionen an Cr(VI)-Aerosole zu verringern bzw. zu verhindern.

Eine weitere effektive Maßnahme zur Minderung der Emissionen durch die aus Arbeitsschutzgründen erforderliche Randabsaugung ist eine Abdeckung der Bäder in den Fällen, in denen entweder der Behandlungsvorgang längere Zeit in Anspruch nimmt oder die Bäder nicht benützt werden. Solche Abdeckungen sind derzeit Stand der Technik.

Generell kann festgestellt werden, dass die in den Genehmigungsbescheiden (TA Luft neu) formulierten Emissionswerte für NO_x, HF, HCl, SO₂, CN⁻, Cr(VI)-Ionen, Ni, Na(OH) nach Einbau von Abgasreinigungsanlagen sicher eingehalten werden.

A 4.12 Energieeinsatz

Der Energieeinsatz bei galvanischen/chemischen Prozessen wird im wesentlichen bestimmt durch:

- Energie für den elektrochemischen Prozesses (Gleichstrom)
- die Beheizung der Prozesslösungen
- die Entlüftung der Prozessbäder
- den Betrieb von peripheren- und Recyclinganlagen Anlagen
- elektrischen Antriebe
- die Raumheizung

Energieverluste entstehen hauptsächlich durch:

- Verlustwärme der Gleichrichter
- Abluft, die durch warme Luft ersetzt wird (im Winter)

A 4.13 Abwasser

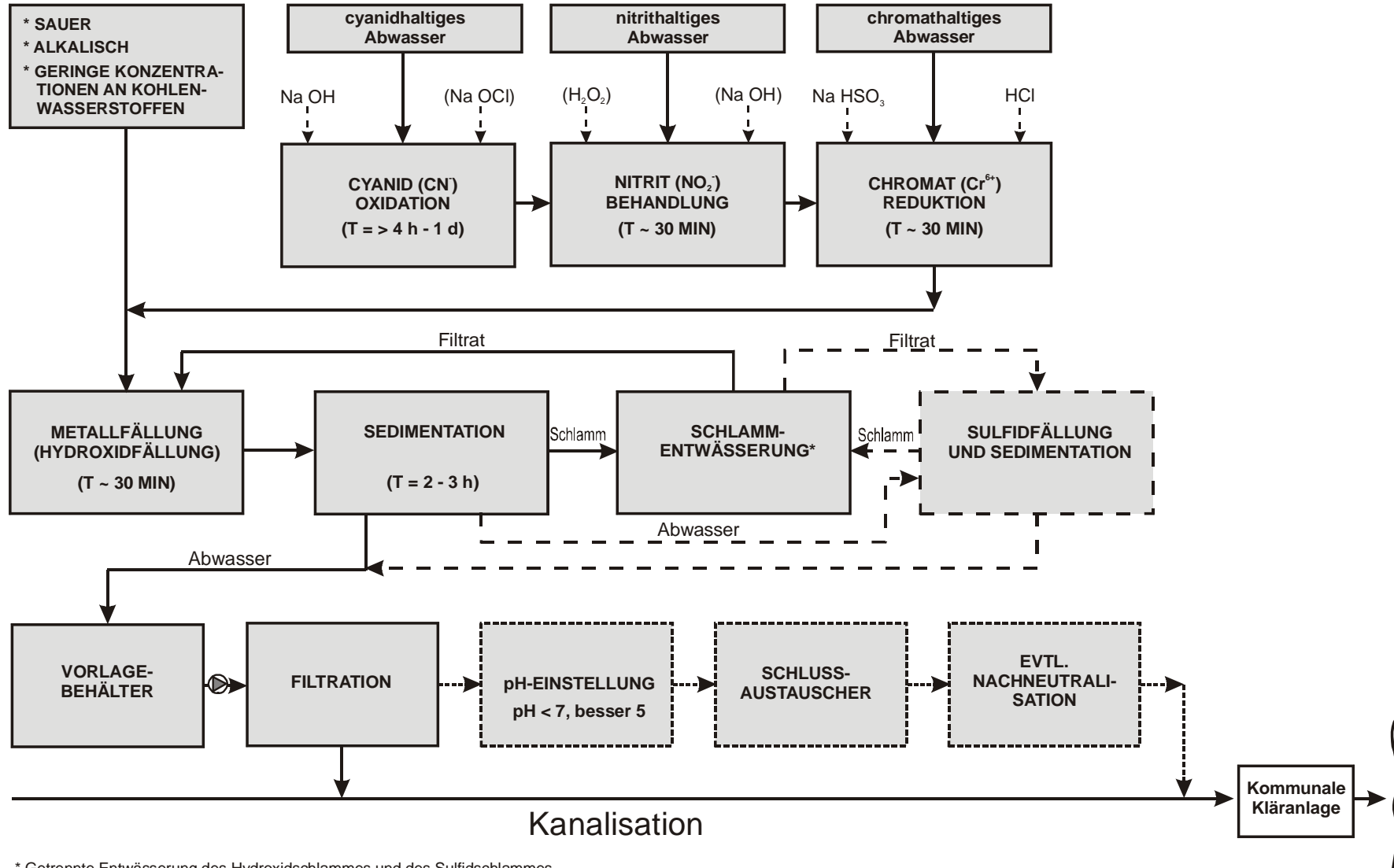
A 4.13.1 Anforderungen an die Abwassereinleitungen

Die Anforderungen an Abwassereinleitungen in Gewässer (**Direkteinleiter**) werden in der Bundesrepublik Deutschland auf der Grundlage des § 7 a Wasserhaushaltsgesetz und des Anhangs 40 der Abwasserverordnung (AbwV) vom 08.09.1989, zuletzt geändert am 21.03.1997, festgelegt. Danach ist die zur Ableitung gelangende Schadstofffracht mit den bestverfügbaren Techniken auf ein Mindestmaß zu reduzieren.

Sofern es sich um die prozessintegrierten Maßnahmen (Teil B des Anhangs 40) und die Grenzwerte für "gefährlichen Stoffe" (Teil E und D des Anhangs 40) handelt, gelten bei **Indirekteinleitern** die gleichen Anforderungen wie bei Direkteinleitern. Die Grenzwerte für die in Teil C des Anhangs 40 genannten Stoffe werden bei Indirekteinleitern in jedem Einzelfall in Abhängigkeit von den jeweils örtlichen Verhältnissen, der Größe der Kläranlage und der Art der Beseitigung des kommunalen Klärschlammes festgesetzt.

Zur Einhaltung der in den o.g. Regelwerken festgelegten Grenzwerte ist bei der Reinigung von Galvanikabwässern ein erheblicher technischer Aufwand erforderlich. Dazu kommt ein erheblicher Einsatz an Chemikalien, der zu zusätzlicher Umweltbelastung führt. Das folgende Verfahrensfliessbild zeigt den Aufbau einer Abwasserreinigung nach dem Stand der Technik

Verfahrensschritte der Abwasserbehandlung (Idealfall)



* Getrennte Entwässerung des Hydroxidschlammes und des Sulfidschlammes

A 4.13.2 Behandlung von Galvanikabwasser

Die Behandlung des anfallenden Restabwassers setzt sich aus einer gleichartigen Abfolge von Verfahrensschritten zusammen. Diese Verfahrensabfolge im Sinne aufeinanderfolgender Schritte ergibt sich aus den chemischen Zusammensetzung der Abwasserinhaltsstoffe:

A 4.13.3 Elimination bzw. Abtrennung der einzelnen Schadstoffe am Ort des Anfalls

Cyanid-, Nitrit- und Chromathaltige Teilströme müssen vor der Vermischung untereinander oder mit dem Restabwasser getrennt vorbehandelt werden.

Die Behandlung von Nitriten kann oxidativ oder reduktiv erfolgen; beide Reaktionsarten benötigen leicht saures Milieu zwischen pH 3 - 4.

Die Cyanidoxidation muß in alkalischer Lösung (pH > 10) durchgeführt werden.

Die Chromatreduktion findet bei pH-Werten < 2,5 statt.

Die Entfernung der Schwermetalle erfolgt durch eine Neutralisationsfällung bei pH-Werten von 9-11. Aus der Fällung resultiert ein Wasser-/ Feststoffgemisch, der s.g. Galvanikschlamm.

Abtrennung von Ölen und Fetten (Kohlenwasserstoffen) aus Abwasser

Im allgemeinen erfolgt die Abtrennung von Ölen und Fetten im Rahmen der Pflege der Entfettungslösungen. In Sonderfällen ist eine Entölung Rohabwassers vor der anorganischen Behandlung erforderlich, wobei die in Kap 2.3 beschriebenen Verfahren zur Anwendung kommen.

Cyanidoxidation

Zur Entfernung von Cyaniden aus Abwasser können unterschiedliche Verfahren eingesetzt werden:

- Oxidation mit verschiedenen Oxidationsmitteln
- Überführung in unlösliche Metallkomplexe (z.B. Eisencyanidverbindungen)
- Entfernung durch Ionenaustauscher
- Zerstörung des Cyanids durch thermische Verfahren

In der Praxis hat sich die Oxidation des Cyanids durchgesetzt. Die Überführung in unlösliche Metallcyanokomplexe, die dem Typus Metall(II)hexacyano-ferrat(III) entsprechen, führt zur Erzeugung eines cyanidhaltigen Abfalls, stellt eine Problemverlagerung von der Wasser- zur Abfallseite dar und ist deshalb abzulehnen. Die Entfernung der Cyanide über Ionenaustauscher stellt gleichfalls keine Problemlösung dar: Bei der Elution des Anionenaustauschers fällt das Cyanid (in konzentrierter Form) wieder als Abwasserbestandteil an und muß dann behandelt werden. Thermische Verfahren zur Cyanidbehandlung benötigen Druck und hohe Temperaturen. Zwar lassen sich Cyanide auf diese Weise hydrolysieren, jedoch

hat diese der Autoklaventechnik nahekommende Reaktionsform aus sicherheitstechnischen Gründen keine Verbreitung gefunden.

Als Einsatzmittel für die Cyanidoxidation kommen Stoffe in Frage, deren Normalpotential positiver als $-0,97\text{ V}$ ist (= Nernst'sches Potential der Reaktion Cyanid \rightarrow Cyanat). Dazu gehören unter anderem

- Natriumhypochlorit (Chlorbleichlauge, NaOCl)
- Wasserstoffperoxid (H_2O_2)
- Caroat (= Monopersulfat, NaHSO_5)
- Sauerstoff (O_2)
- Ozon (O_3)
- strahlungsunterstützte Oxidation (Oxidationsmittel und UV-Bestrahlung)
- anodische Oxidation (Elektrolysezelle)

Die Verwendung von Natriumhypochlorit ist mit dem Einsatz und der Bildung von organischen Chlorverbindungen, ausgedrückt durch den AOX-Wert verbunden. Aus diesem Grund ist der Ersatz von Chlorbleichlauge als Oxidationsmittel ein zentrales Thema der Abwasseraufbereitung. Da jedoch mit keiner der genannten Alternativen eine universelle Lösung für eine ausreichende Cyanidentgiftung gefunden wurde, ist der Einsatz von Natriumhypochlorit nach wie vor das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Cyanidentgiftung.

Zur Zerstörung der Cyanidkomplexe in cyanidhaltigen Prozesslösungen und Spülwässer aus der Verzinkung und Verkupferung ist die anodische Oxidation eine geeignete Technik. Damit lässt sich der Einsatz von Natronbleichlauge und damit die Bildung von AOX stark reduzieren. Der Restcyanidgehalt, der mit der anodischen Oxidation erreichbar ist liegt unter $0,1\text{ g/l}$. Der vorgeschriebene Grenzwert von $< 0,2\text{ mg/l}$ wird durch chemische Behandlung mit Natronbleichlauge erreicht. Zusätzlich zur Cyanidzerstörung wird die gelösten Metalle in verwertbarer Form abgeschieden.

Nitritbehandlung

Nitrit kann entweder zu Nitrat oxidiert oder zu Stickstoff reduziert werden. Beide Reaktionen finden im schwachsauren Bereich um pH 4 statt.

Zur Oxidation wird meist H_2O_2 verwendet; der Einsatz von Chlorbleichlauge, das früher am häufigsten benutzte Nitritoxidationsmittel, ist wegen der damit verbundenen AOX-Bildung heute kaum mehr anzutreffen. Da durch die pH-Absenkung bei gleichzeitig hoher Nitritkonzentration mit der Bildung nitroser Gase zu rechnen ist, muß eine Behälterabsaugung vorgesehen werden. Da sich nitrose Gase in Wasser nur schlecht lösen, ist ein Abluftwäscher nur für gering gebildete Mengen nützlich; eine kurzzeitig hohe Konzentration nitroser Gase ("Stoßbelastung") wird von den Abluftwäschern nicht ausreichend entfernt. In Standbehandlungsanlagen wird deshalb das Reaktionsmittel vorgelegt, anschließend erfolgt die Ansäuerung und die Zuführleitung ist unter den Wasserspiegel verlegt.

Die Reduktion des Nitrits wird üblicherweise mit Amidosulfonsäure durchgeführt. Die in der Literatur beschriebene Reaktion mit Harnstoff findet erst bei erhöhter Temperatur (ca. 60°C) mit befriedigenden Ausbeuten statt. Durch den Einsatz von

Amidosulfonsäure steigt allerdings der Sulfatgehalt des Abwassers. Eine wenig bekannte Möglichkeit besteht darin, Hydrogensulfit (Bisulfit) zur Reduktion einzusetzen. Dies ist dann besonders vorteilhaft, wenn im nitrithaltigen Abwasser auch Chromate vorliegen, die dann gemeinsam entgiftet werden können. Allerdings steigt mit dieser Behandlung auch der Sulfatgehalt des Abwassers.

Chromatbehandlung

Durch die Reduktion werden sechswertige Chromverbindungen (Chromate oder Dichromate) in die dreiwertige Form überführt (Chrom(III)-Ionen), die als Chrom(III)-Hydroxid bei der Neutralisation gefällt werden. Die Reduktion erfolgt bei pH Werten unter 2,5. Das gebräuchlichste Reduktionsmittel ist Natriumhydrogensulfit. Angesäuert wird mit Schwefel- oder mit Salzsäure. Ist bei hohen pH Werten nur wenig Chrom(VI) vorhanden, kann die Reaktion auch im alkalischen Bereich mit Natriumdithionit oder Eisen(II)-Verbindungen durchgeführt werden, wodurch die Aufsalzung durch Ansäuern entfällt. Bei der Verwendung von Eisen(II)-Verbindungen bildet sich allerdings Eisen(III)hydroxid als Schlamm, der entsorgt werden muß. Natriumdithionit ist zwar ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel für Chromate, weist jedoch hohe Beschaffungskosten auf.

A.4.13.4 Neutralisationsfällung

Hydroxidfällung

Bei der Fällung mit Lauge fallen die Schwermetalle üblicherweise als Hydroxide, basische Salze oder Phosphate an. Die Fällungs-pH-Bereiche der Metalle beim Einsatz von NaOH als Neutralisationsmittel können durch Zugabe anderer Neutralisationsmittel erweitert werden, z.B. durch Einsatz von Kalkmilch oder Soda. Sind mehrere Metalle gleichzeitig im Abwasser vorhanden, erleichtert sich die Fällung des schwieriger zu fällenden Metalls. Bei erhöhten Neutralsalzkonzentrationen erhöht sich auch die Restlöslichkeit der Metalle. Teilweise fallen die Metalle sehr feindispers an (vor allem Blei und Zinn). Zur besseren Entfernung ist deshalb die Zugabe von Flockungsmitteln (Eisen(III)chlorid, Kalkmilch) und Flockungshilfsmitteln (Polyelektrolyte) erforderlich, was zu einer Erhöhung der anfallenden Abfallmenge führt. Um die Überwachungswerte des Anhangs 40 einzuhalten, ist nach der Fällung und Schlammbabtrennung in der Regel eine Feinfiltration erforderlich (meist: Kiesfilter), reicht auch sie nicht zur sicheren Einhaltung der Überwachungswerte aus, muß eine Nachbehandlung, z.B. mit Selektivionentauschern, durchgeführt werden.

Um den Einsatz zusätzlicher Chemikalien einzuschränken, können saure Abwässer mit alkalischen Halbkonzentraten neutralisiert werden, die jedoch komplexbildnerfrei sein müssen. Sind die sauren Konzentrate chromathaltig, wird nach erfolgter Reduktion durch Zugabe des alkalischen Abwassers vorneutralisiert.

Sulfidfällung

Wenn mit Hilfe der Neutralisationsfällung und einer Schlußreinigung (Sektivionaustauscher) die geforderten Überwachungswerte für die Einleitung nicht erreicht werden können, muß die Fällung mit Natriumsulfid oder Organosulfid durchgeführt

werden. Da die Löslichkeit der Metallsulfide im allgemeinen wesentlich geringer ist, als die der Metallhydroxide, lassen sich mit der Sulfidfällung geringere Restkonzentrationen erzielen (Tabelle A 4.4). Auch bei den Metallsulfiden ist häufig die Zugabe eines Flockungshilfsmittels nötig, da der gebildete Niederschlag sowie kolloidal vorliegender Schwefel ein ungünstiges Absetz- und Filtrationsverhalten zeigen. Die zur Flockung eingesetzten Eisen(III)salze binden außerdem den zur Fällung nötigen Sulfidüberschuß, der durch einen eigenen Überwachungswert (1 mg/l) begrenzt ist. Führt auch die Fällung mit Natriumsulfid nicht zu den geforderten geringen Restkonzentrationen, so ist noch die Fällung mit speziellen Organosulfiden möglich, die einen noch schwerer löslichen Niederschlag bilden.

Tabelle A 4.4: Gegenüberstellung der Löslichkeitsprodukte von Metallhydroxiden und Metallsulfiden

Metall	Löslichkeitsprodukt	
	Hydroxid	Sulfid
Aluminium	$2 \cdot 10^{-32}$	---
Blei	10^{-7} bis 10^{-13}	$3 \cdot 10^{-28}$
Cadmium	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$5,1 \cdot 10^{-29}$
Chrom	$3 \cdot 10^{-28}$	---
Eisen(II)	$2 \cdot 10^{-15}$	$3,7 \cdot 10^{-19}$
Eisen(III)	$8,7 \cdot 10^{-38}$	---
Kupfer	$2 \cdot 10^{-19}$	$8 \cdot 10^{-45}$
Nickel	$5,8 \cdot 10^{-15}$	10^{-26}
Silber	$1,24 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-49}$
Zink	$4 \cdot 10^{-17}$	$6,9 \cdot 10^{-26}$
Zinn(II)	$6 \cdot 10^{-25}$	10^{-20}

A.4.13.5 Komplexbildner

Komplexbildner, die in bestimmten Prozessen eingesetzt, erschweren die Fällung der Schwermetalle, wenn sie in die gemeinsame Abwasserbehandlung gelangen. Im Galvanikabwasser ist hauptsächlich mit folgenden Komplexbildner zu rechnen: Cyanide, Polyphosphate, Amine, Zitronensäure, Weinsäure, Glukonsäure, Ammoniak, Nitritotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Quadrol.

Kupfer kann aus Komplexverbindungen durch Reduktion mit Natriumdithionit abgeschieden werden. Durch Einsatz stärkerer Reduktionsmittel, wie z.B. Hypophosphite, können weitere Metalle wie Nickel und Zinn reduziert werden. Metalle, die keine amphoteren Hydroxide bilden, können aus schwachen Komplexen durch Überalkalisieren entfernt werden. Bei der Fällung mit Kalkmilchüber-

schüssen ist Kupfer sogar aus EDTA-Komplexen und z.T. aus NTA Komplexen auf Werte zwischen 1 und 5 mg/l als Hydroxid fällbar.

Aus den harten Komplexen werden die Metalle häufig als Sulfide gefällt. Kationische Metallkomplexe mit Ammoniak oder Aminen wie Triethanolamin und Quadrol lassen sich mit schwach sauren Kationenaustauschern (Harze mit Iminodiacetatgruppen, z.B. Selektivionenaustauscher) entfernen, bei schwachen bis mittelstarken anionischen Komplexen werden die Metalle bei pH-Werten < 7 durch Umkomplexierung gebunden. In Verbindung mit Citrat, EDTA und NTA ist die Behandlung mit Ionenaustauschern jedoch nicht möglich.

A.4.13.6 Fällung von Anionen

Fluoridfällung

Freies Fluorid kann mit Calciumverbindungen, zum Beispiel mit Kalkmilch, in Verbindung mit der Neutralisation gefällt werden. Dabei ist zu beachten, daß die Fluoridfällung nur dann weitgehend durchgeführt werden kann, wenn pro Äquivalent Fluorid auch mindestens ein Äquivalent Calcium (als Kalkmilch) vorhanden ist. Andernfalls müssen zusätzliche Calciumionen zugesetzt werden, wie beispielsweise Calciumchlorid. Liegt das Fluorid komplexgebunden vor, ist die Fällung unvollständig.

Phosphatfällung

Die Eliminierung des Phosphates stellt in der Abwasserbehandlung der galvanischen Industrie selten ein Problem dar, da fast immer ausreichend Metallionen zur Phosphatfällung anwesend sind. Ist dies nicht der Fall, müssen Eisen- oder Aluminiumverbindungen zugesetzt werden. Um den Überwachungswert des Anhangs 40 einzuhalten, läßt sich die Fällung auch mit Kalkmilch bei pH Werten über 10 durchführen. In den meisten Fällen wird für Indirekteinleiter kein Überwachungswert für Phosphat festgesetzt.

Sulfatfällung

Die Sulfatfällung ist für die Indirekteinleiter zum Schutz des Kanalnetzes von Bedeutung. Seinem Löslichkeitsprodukt entsprechend hat Calciumsulfat eine Löslichkeit entsprechend 1.404 mg/l Sulfat. Sie steigt mit steigender Neutralsalzkonzentration stark an, so daß in Gegenwart von 1 val/l Neutralsalz (dies entspricht einer Konzentration von ca. 58,5 g/l Kochsalz) Sulfat nur noch bis etwa 5.000 mg/l ausfällt, was der Löslichkeit des Calciumsulfats in diesem Fall entspricht. Unterschiedliche Neutralsalze haben dabei einen verschiedenartigen Einfluß auf die erzielbare Ausfällung.

Da bei der Fällung mit Calciumaluminaten als Ettringit eine relativ große Menge Schlamm entsteht und das Verfahren bis zu sieben Stufen (Fällung und Filtration) aufweisen kann, sollte die Behandlung des Sulfates nur dann durchgeführt werden, wenn der begründete Verdacht besteht, daß das Kanalnetz - etwa durch eine geringe Verdünnungsrate durch andere Abwässer - tatsächlich durch die Einleitung gefährdet ist. Das Verfahren wird nicht als Stand der Technik betrachtet.

A 4.13.7 Thermische Verfahren

Neben der klassischen Abwassereinigung durch chemisch/physikalische Verfahren gibt es die Möglichkeit, den Anfall von Abwasser durch ist Eindampfung des gesamten Abwasser oder von Teilströmen zu vermeiden. Anstatt der wasserunlöslichen Metallhydroxide fällt bei der Eindampfung ein Gemisch wasserlöslicher Salze an, dessen Entsorgung eine Ablagerung in einer Untertagedeponie erfordert.

Zur Eindampfung der Abwässer stehen derzeit zwei Verfahren zur Verfügung:

- Vakuumverdampfer mit Brüdenkompression und
- Infrarotverdampfer bei Atmosphärendruck

Vakuumverdampfer mit Brüdenkompression

Durch den Einsatz von Vakuumverdampfer mit Brüdenkompression gelingt es, den Energiebedarf auf ein wirtschaftliches Maß zu senken. Es ist jedoch zu beachten, dass aus dem Verdampfer nur ein Konzentrat erhalten wird, das einer zusätzlichen Trocknung bedarf. Damit steigen die Investitions- und Betriebskosten auf ein Maß, das diese Technik nur in Ausnahmefällen sinnvoll macht.

Infrarotverdampfer

Infrarotstrahlen, die von Gasstrahlern erzeugt werden, erwärmen die Oberfläche der einzudampfenden Flüssigkeit, die sich in einem konischen Behälter befindet. In einer extrem dünnen Schicht kommt es durch Strahlenabsorption zu einer schonenden und blasenfreien Verdampfung. Die durch den permanenten Wasserentzug ausfallenden Feststoffe sinken aufgrund ihres höheren spezifischen Gewichtes in die darunter liegenden "kalten" Schichten des Verdampfers hinab bis in die Spitze des konischen Behälters und werden dort als kalte, übersättigte Lösung in Form eines Kristallbreis über eine Austragvorrichtung einem Filtersack zugeführt. Die abfließende Mutterlauge wird zurückgeführt. Das Rauchgas-Wasserdampfgemisch verlässt den Infrarotverdampfer als Abgas über einen Abzug.

Auch der Einsatz eines Infrarotverdampfers ist nur in Ausnahmefällen vertretbar:

Nachteile:

- der Energieverbrauch ist mit > 100 m³ Erdgas pro m³ Abwasser unverträglich hoch

Vorteile:

- robuste, verschleißarme Technologie
- direkte berührungslose Beheizung

- sauberes Abgas durch aerosolfreie Verdampfung aufgrund der Blasenfreiheit
- konstante Leistung bei Salzlösungen, Säuren und Laugen
- vollautomatischer Salzaustrag möglich
- bedarfgesteuerte reduzierende oder oxidierende Atmosphäre im Verdampfer-
raum
- keine Verschmutzungs- bzw. Verkrustungsprobleme
- kein Chemikalieneinsatz z.B. für Reinigungszwecke erforderlich
- sehr hohe Anlageverfügbarkeit durch sicheren Dauerbetrieb
- Chrom-VI-Reduktion ohne Chemikalien möglich
- Eindampfen von Ammoniaklösungen ohne Abgasprobleme
- geräuscharmer Betrieb

Aus ökologischer Sicht macht es wenig Sinn, ein überwiegend mit Neutralsalzen belastetes Abwasser wieder aufzubereiten, was nur auf thermischem Wege unter großem energetischen und apparativen Aufwands technisch möglich ist. Dennoch finden sich trotz des immer mehr Betriebe, die ihr gesamtes Abwasser oder bestimmte Teilströme eindampfen und zwar aus verschiedenen Gründen:

Geringe Abwassermenge

Durch innerbetriebliche Maßnahmen wird die Abwassermenge drastisch reduziert, gleichzeitig steigt die Konzentration der Inhaltstoffe entsprechend an. Ein solches Abwasser ist mit klassischen Methoden schwer zu behandeln, insbesondere die strengen Konzentrationswerte der Abwasserverordnung sind kaum einzuhalten. In einem solche Fall kann die Eindampfung trotz des Energieverbrauchs wirtschaftlicher sein als die konventionelle Reinigung.

Schwer entfernbare Inhaltsstoffe

Komplexbildner wie EDTA sind im Abwasser schwer zerstörbar, andererseits ist ihr Einsatz in manchen Branchen gesetzlich limitiert. Für einen Betrieb, der auf den Einsatz von EDTA angewiesen ist, ist die abwasserfreie Produktion durch komplette Eindampfung EDTA-haltiger Teilströme praktisch der einzige Lösungsweg.

Genehmigung

In Ausnahmefällen, z.B. Ansiedlung in Wassereinzugsgebieten, kann die Genehmigungsbehörde den abwasserfreien Betrieb zur Voraussetzung für Genehmigung machen.

Überwachung

Ein Betrieb, der nachweislich abwasserfrei produziert, kann sich von der Überwachung durch die Wasserbehörden befreien.

Fazit

Die abwasserfreie Galvanik ist technisch möglich und in Sonderfällen auch ökonomisch sinnvoll, sie wird jedoch aus ökologischer Sicht nicht generell begrüßt und sollte auf keinen Fall zum Stand der Technik erhoben werden.

A 4.14 Abfälle

A 4.14.1 Entstehung von Abfällen

Bei den in der Galvanik notwendigen Spülprozessen fallen metallhaltige Spülkonzentrate und Spülwässer an. Neben diesen Spülwässern fallen zusätzlich folgende metallsalzhaltige Abwässer an:

- verbrauchte Prozesslösungen der elektrolytischen Metallabscheidung (Elektrolyte),
- verbrauchte Prozesslösungen der chemischen Metallabscheidung,
- verbrauchte Prozesslösungen der Vor- und Nachbehandlung (abtragend und umwandelnd),
- Ableitungen aus Trenn- und Regenerierprozessen wie Ionenaustausch, Retardation, Dialyse, Elektrolyse,
- Waschwässer aus dem Betrieb von Peripherieeinrichtungen wie z. B. Abgaswäschern, Filtern sowie der Anlagenreinigung.

Im allgemeinen werden die oben aufgeführten Stoffströme in die Abwasseranlage eingeleitet. Die Behandlung der metallhaltigen Teilströme in der Abwasseranlage umfasst im wesentlichen die Überführung der gelösten Metallionen in schwerlösliche Verbindungen durch chemische Fällung. Bei der gemeinsamen Fällung mit Natronlauge und/oder Kalkmilch, fallen die im Galvanikprozess verwendeten Metalle als Hydroxide bzw. Oxidhydrate aus. Als Fällungsmittel setzt man aber auch Carbonate und Sulfide ein, die zu entsprechenden Fällprodukten führen. Der so entstehende gemischte Dünnschlamm mit einem Wassergehalt von meist über 95 % wird mittels Filterpressen auf 85 bis 60 % Wassergehalt entwässert und in dieser Form als Galvanikschlamm entsorgt.

Das Mengenaufkommen an Galvanikschlamm hängt von der Beschaffenheit der angelieferten Ware und von prozessbedingten Faktoren beim Galvanisieren ab. Wesentliche Faktoren sind:

- Eintrag von Verunreinigungen,
- Abtrag von Metalloxiden von der Warenoberfläche,
- Austrag von Prozesslösungen mit der Ware (Ausschleppverluste),
- Umwandlung von Metallschichten, z. B. beim Chromatieren.
- Lebensdauer der Prozesslösungen

Das bedeutet, dass das Aufkommen an Galvanikschlamm ohne interne Recyclingmaßnahmen direkt proportional den Ausschleppverlusten und den Standzeiten

der Prozesslösungen ist. Im allgemeinen liegen die Metallverluste durch Ausschleppung, bezogen auf das eingesetzte Material, zwischen 5 und 30 %.

Galvanikschlämme sind in der Regel Mischschlämme. Sie enthalten sämtliche im Prozess verwendeten NE-Metalle, die Basismetalle Eisen und Aluminium sowie Calcium, Kalium und Natrium aus den Fällungschemikalien.

A 4.14.2 Vermeidung/Verminderung von Abfällen

Die Vermeidung und Verminderung von Abfall im Bereich der Galvanik setzt an drei Punkten an:

- Verlängerung der Lebensdauer der Prozesslösungen durch geeignete Regenerationsmaßnahmen,
- Verminderung der Ausschleppung von Prozesslösungen,
- Rückführung der ausgeschleppten Prozesslösungen.

Diese Maßnahmen wurden in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich erläutert.

A 4.14.3 Verwertung von Abfällen

Der z.T. hohe Wertstoffgehalt der Galvanikschlämme erlaubt in vielen Fällen eine umweltverträgliche, stoffliche Verwertung. Es kann für die Verwertung vorteilhaft sein, wenn die Abwasserteilströme der Abwasseranlage nach Metallinhalt getrennt zugeführt werden. Das Maß der Getrennthaltung richtet sich nach den Anforderungen des Verwertungsverfahrens. Die Verwertung umfasst die Gewinnung der Wertmetalle Kupfer, Nickel, Chrom und Zink aus geeigneten Rückständen der Galvanikbetriebe als Metalle oder Metallverbindungen. Für diese Aufgabe sind folgende Verwertungsbetriebe geeignet:

- Betriebe der hydro- und pyrometallurgischen NE-Metallgewinnung,
- Betriebe der Anorganischen Chemie, Glas- und Keramikindustrie, die Metalle oder Metallverbindungen gezielt zur Herstellung von Produkten einsetzen.

Verfahren, bei denen die Metalle unspezifisch in mineralische Matrix (Glas, Keramik, Zement) eingebunden werden, stellen keine Verwertung dar.

Herstellung verwertbarer Konzentrate

In der Galvanik fallen verbrauchte, für eine Regeneration nicht mehr geeignete Elektrolyte an, die unter bestimmten Bedingungen an die Chemikalienlieferanten zur unmittelbaren Herstellung neuer Elektrolyte abgegeben werden können (wertstoffliche Verwertung).

Der Regelfall ist jedoch die rohstoffliche Verwertung, d.h. die Gewinnung der Metalle Kupfer Nickel und Zink aus den verbrauchten Elektrolyten sowie den Prozesslösungen der chemischen Abscheidung. Diese Verwertungsmöglichkeit besteht prinzipiell auch für Halbkonzentrate wie z.B. den Inhalt der Standspülen. Vorteilhaft

kann es sein, diese Halbkonzentrate durch Verdunsten oder Verdampfen aufzukonzentrieren, was ihren Wertstoffgehalt erhöht und gleichzeitig die Transportkosten senkt.

Betriebsinterne elektrolytische Rückgewinnung

Die Metalle Nickel und Kupfer können mittels spezieller Elektrolyseverfahren aus verdünnten wässrigen Lösungen zurückgewonnen werden. Geeignete Elektrolyseeinrichtungen, mit denen Restmetallgehalte von weniger als 100 mg/l zu erreichen sind, werden in verschiedenen Größen auf dem Markt angeboten. Für die elektrolytische Metallgewinnung sind folgende Teilströme besonders geeignet:

- Spülkonzentrate aus der galvanischen Metallabscheidung (ausgenommen Chrombäder und chloridische Lösungen),
- Spülkonzentrate und verbrauchte Bäder der chemischen Metallabscheidung ausgenommen phosphathaltige Elektrolyte,
- schwefelsaure Regenerate von Kationenaustauschern aus der Behandlung NE-metallhaltiger Spülwässer.

Die Reinheit der abgeschiedenen Metalle ist in der Regel nicht ausreichend, um eine unmittelbare betriebsinterne Verwertung als Anodenmaterial zu erlauben, so daß die Verwertung über den Altmetallhandel erfolgt.

Diese zumeist betriebsintern durchgeführte Elektrolyse verursacht aufgrund der Investitionen und des Personalbedarfs hohe Kosten und erfordert zudem aufgrund der niedrigen Stromausbeute einen erheblichen Energieaufwand. Daher sind aus ökonomischer wie aus ökologischer Sicht externe Verwertungsverfahren der werksinternen Elektrolyse vorzuziehen. Eine Ausnahme bildet die elektrolytische Aufbereitung cyanidhaltiger Metalllösungen, da hier parallel zur Metallgewinnung die anodisch oxidative Zerstörung des Cyanids erfolgt.

Erzeugung von verwertbaren Metallschlämmen

In der Galvanik werden neben Eisen als Basismetall im wesentlichen die Metalle Kupfer, Nickel, Chrom und Zink eingesetzt; dazu kommen in geringen Mengen auch Edelmetalle, Zinn, Blei und Cadmium sowie Natrium und Kalzium als Fällungsmittel. Beim derzeitigen Stand der Abwasserbehandlung, der gemeinsamen Neutralisationsfällung, entsteht aus den Ionen der o.g. Metalle der Galvanikschlamm, der aufgrund seiner komplexen Zusammensetzung in der Regel stofflich nicht verwertbar ist. Eine stoffliche Verwertung ist technisch möglich, wenn durch Vor- oder Nachbehandlungsmaßnahmen Fällungsprodukte erzeugt werden, die in ihrer Konsistenz und der stofflichen Zusammensetzung den Anforderungen von Verwerterbetrieben entsprechen. Diese Anforderungen beziehen sich auf:

- physikalische Parameter wie Konsistenz und Wassergehalt,
- Mindestgehalt an verwertbaren NE-Metallen,
- Kombination der Metalle
- Höchstgehalt an Störstoffen, d.h. Verbindungen und Elementen, die die jeweiligen Verwertungsverfahren stören,

Die Anforderungen der Verwerterbetriebe an Konsistenz und Zusammensetzung unterscheiden sich z. T. erheblich voneinander, je nach eingesetztem Verwertungsverfahren.

A 4 14.4 Verfahren zur Verwertung galvanischer Abfälle

Je nach Herkunft/Prozess können die Wertmetallgehalte (Cu, Ni) bis zu 30 % betragen, z.B. bei Monoschlamm. Der größte Teil der Galvanikschlämme besteht aus Mischschlamm und hat Wertmetallgehalte in der Größenordnung von 10 %, wie die Tabelle A 4.5 zeigt.

	Cu, %	Ni, %	Zn,%	Pb, %	Cr, %	Fe, %	Ca, %	Cl, %	SO4 %	Wasser %
Cu-Schlamm	5 – 10	1 - 5	1 - 5	0 – 1	0 - 2	5 – 15	2 - 10	0 - 3	0 - 20	50 – 70
Ni-Schlamm	0 – 2	10 - 15	1	0 – 1	0 - 2	0 – 5	0 - 5	0 - 3	0 – 5	50 – 70
Misch-Schlamm	0 – 2	0 - 2	2 - 3	0 - 1	0 - 2	5 – 15	5 - 15	0 - 3	5 - 20	50 – 70

Tabelle: A.4.5 Beispielhafte Zusammensetzung von Galvanikschlammern unterschiedlicher Herkunft

A 4.14.4.1 Pyrometallurgische Metallrückgewinnung

Komplex zusammengesetzte Galvanikschlämme werden in Schmelzbetrieben der NE-Metall Industrie, wie beispielsweise Norddeutsche Affinerie AG, Hüttenwerke Kayser AG, Nickelhütte Aue GmbH oder Harzer Zink GmbH verwertet. Üblicherweise werden die Galvanikschlämme mit anderen Einsatzstoffen (primäre oder sekundäre Rohstoffe) vermischt (Ofen-Möller) und den Schmelzaggregaten portionsweise zugeführt. In mehrstufigen Schmelzprozessen werden die Wertmetalle (Cu, Ni, Edelmetalle) angereichert; das Rohmetall wird anschließend weiteren Reinigungsschritten unterzogen.

Das folgende Schema zeigt das Verfahren der Hüttenwerke Kayser AG, wobei der heutige Schachtofen-/Konverterprozess dargestellt ist und bereits die zukünftige Technik vorgestellt wird.

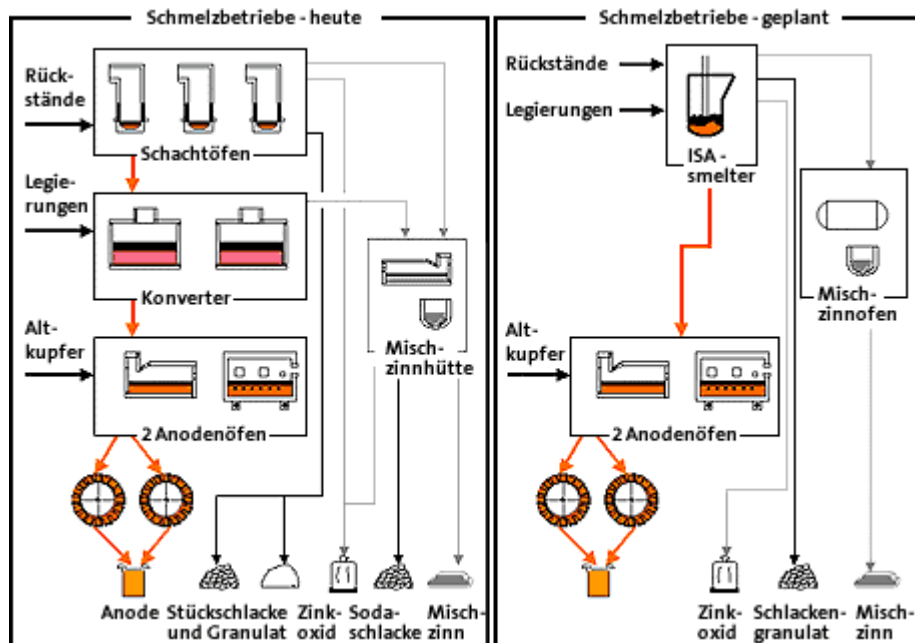


Abb. A 14: Pyrometallurgische Kupfer/NE-Metallgewinnung, Hüttenwerke Kayser AG

Zur Gewinnung von Cu, Ni, Sn, Zn werden die Galvanikschlämme und anderes Material im Schachtofen unter Zusatz von Reduktionsmittel (Koks) und Sand geschmolzen, wobei als Hauptprodukte Schwarzkupfer und Schlacke entstehen. Das Schwarzkupfer (unreines Kupfer) wird anschließend im Konverter zu Rohkupfer weiter angereichert, welches schließlich vereint mit Altkupfer im Anodenofen zu Anoden mit einem typischen Gehalt von ca. 99 % Cu raffiniert wird.

Metalle wie Zink, die flüchtige Oxide bilden, werden bei der pyrometallurgischen Buntmetallgewinnung als Staub gesammelt und entweder in Zinkhütten oder an Zinkpigmenthersteller abgegeben.

Auch Zinn und Blei können zurückgewonnen werden. Sie werden dann in der Regel als Mischzinn für die Lotherstellung verkauft.

Die Anteile an Eisen, Chrom, Kalzium und Aluminium im Galvanikschlamm werden im Schmelzprozess verschlackt und in einer umweltfreundlichen Eisensilikatmatrix chemisch fest gebunden. Dies Eisensilikat ist z.B. als Wasserbaustein hervorragend geeignet.

Komponenten wie Sulfat oder Halogene werden in den vorhandenen Abgasreinigungsanlagen der Hüttenbetriebe sicher aus der Abluft entfernt.

Das folgende Schema zeigt den pyrometallurgischen Verwertungsprozess der Nickelhütte Aue, der speziell für nickelhaltige Galvanikschlämme konzipiert ist:

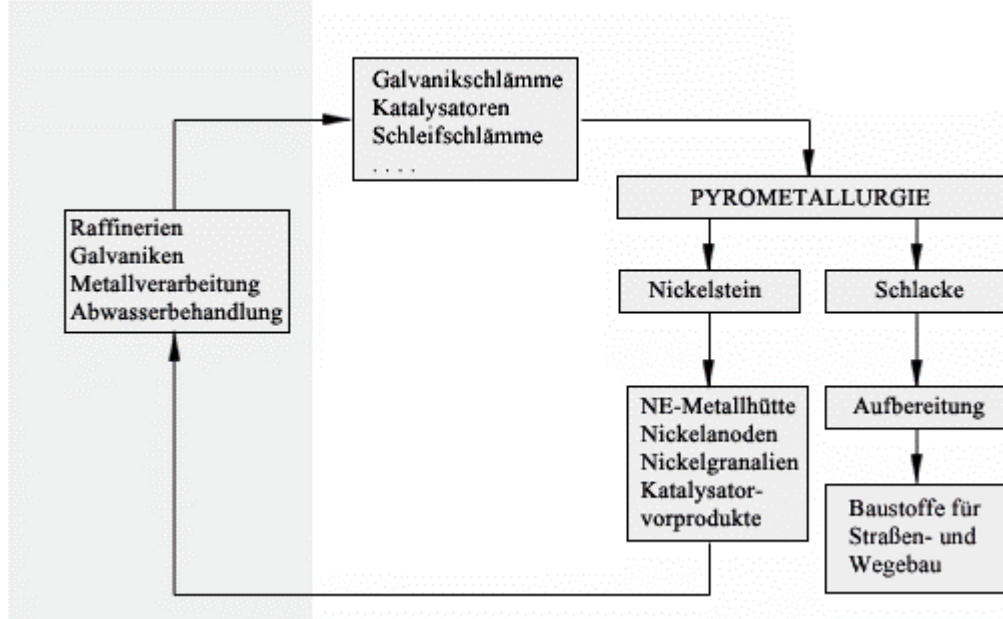


Abb. A 15 Pyrometallurgische Nickelgewinnung, Nickelhütte Aue GmbH

Das nickelhaltige Material wird in einem diskontinuierlich arbeitenden Drehflammpfen zu Nickelstein (Ni-Sulfid) und Schlacke verarbeitet. Der Nickelstein kann entweder durch Laugungsprozesse in Nickelsalze umgewandelt werden oder durch weitere pyrometallurgische und hydrometallurgische Prozesse zu Nickelmetall verarbeitet werden.

Die weiteren Reinigungsstufen des Rohmetalls können z.B. im Falle von Kupfer/Nickel/ Edelmetall elektrochemisch erfolgen oder z.B. im Falle von Nickel auf hydrometallurgischen Verfahren wie Laugung und Solventextraktion beruhen. Endprodukte sind handelsübliche Metalle oder Metallverbindungen höchster Reinheit, die in den Wertschöpfungskreislauf zurückkehren.

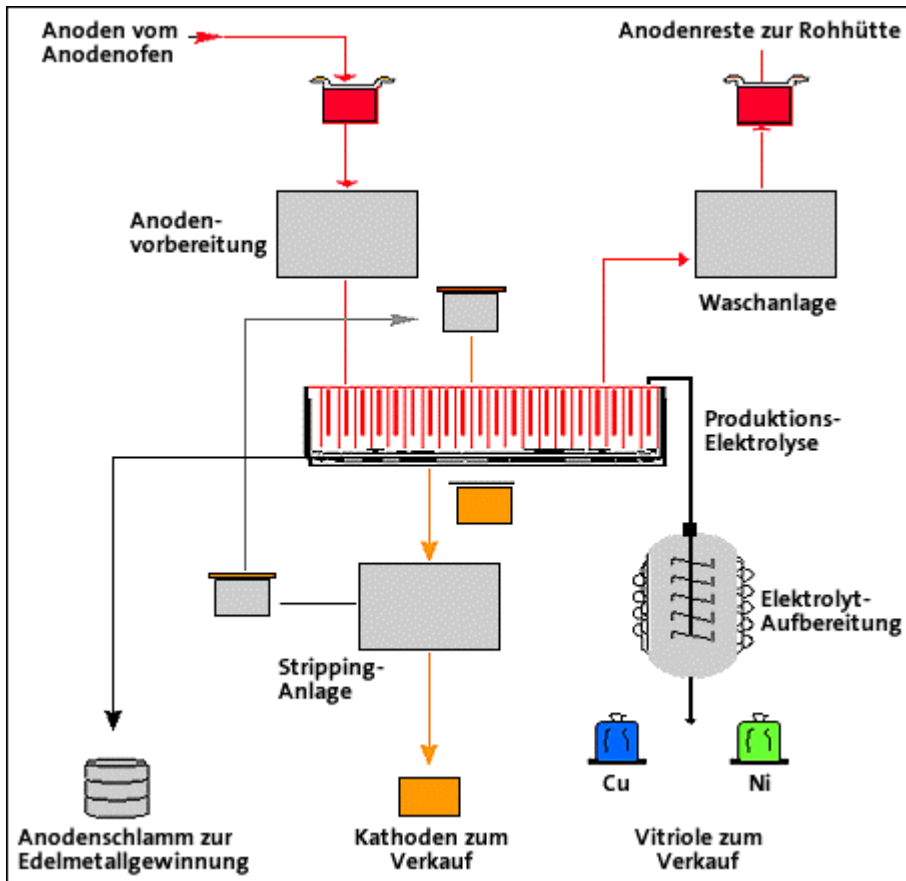


Abb A 16 Prozessschema Kupferelektrolyse, Bsp. Norddeutsche Affinerie bzw. Hüttenwerke Kayser

Der Prozess der Kupferelektrolyse ist in Abb. 4 dargestellt. Durch Anlegen von Gleichstrom wird das Anodenkupfer (99%ig) zu Kathodenkupfer > 99,99% gereinigt. Dieses Kupfer erfüllt alle Qualitätsansprüche z.B. der Elektroindustrie und wird hauptsächlich in Drähte aller Art weiterverarbeitet. Bei der Kupferelektrolyse werden aber auch Nickel und Edelmetalle separiert. Daher eignet sich die Kupferhütte auch sehr gut zum Recycling dieser Wertmetalle.

Die oben aufgeführten Hüttenbetriebe sind als Verwerter anerkannt. Welche Abfälle (Zusammensetzung, Abfallschlüsselnummer) verwertet werden können, ist in den Annahmekatalogen der Betriebe verzeichnet.

Aufgrund der großen Erfahrung in der Metallgewinnung aus Erzen bzw. Erzkonzentraten können die Hüttenbetriebe aber auch Abfälle mit untypischen Zusammensetzungen verarbeiten. Diese gehen teilweise weiter, als es in den Annahmekatalogen gefasst ist. Die direkte Absprache zwischen Abfallerzeuger und Verwerter ist in jedem Falle anzustreben.

Galvanikabfälle mit sehr hohem Zinkgehalt und wenig sonstigen Verunreinigungen können pyrometallurgisch von Spezialisten wie der B.U.S. im Wälzrohrprozess recycelt werden.

Folgende Punkte sind charakteristisch für die pyrometallurgische Verwertung von Galvanikschlämmen in der NE-Metallindustrie:

- Die Kombination verschiedener Schmelzverfahren und weiterer Reinigungsprozesse ist auf die Metallgewinnung aus komplex zusammengesetzten Rohstoffen primärer und sekundärer Herkunft optimiert. Daher ist sie auch für typische Galvanikschlämme sehr gut geeignet.
- NE-Metallrecycling ist ein seit langem bewährter und lohnender Prozess.
- Nahezu alle Inhaltsstoffe des Galvanikschlammes werden verwertet und als Produkt in den Wirtschaftskreislauf zurückgeführt. Nur minimale Mengen (z.B. Störstoffe wie Halogenide) müssen in Form von Abfall ausgeschleust werden.
- Die pyrometallurgischen Prozesse in Deutschland erfüllen hohe Umweltstandards.
- Bei der pyrometallurgischen Verwertung von Galvanikschlämmen wird die Deponiemenge um mind. 90 % reduziert.
- Der Materialdurchsatz der NE-Metallhütten ist im Vergleich zur Galvanikschlammmenge groß, d.h. bei entsprechender Wirtschaftlichkeit ist eine hohe Verwertungsquote möglich.

Allerdings ist die Verwertung in einem Hüttenbetrieb erst ab einer gewissen Losgröße sinnvoll (im Allgemeinen ab 10 t). Die zurückgewonnenen Metalle unterscheiden sich in ihrer Qualität nicht vom Neumetall. NE-Metallrecycling ist unendlich oft möglich.

Entscheidend dafür, ob eine Verwertung des Abfalls im Hüttenbetrieb erfolgt, ist nicht allein die technische Machbarkeit, sondern in der Regel die Wirtschaftlichkeit. Diese hängt entscheidend von der Wertmetallkonzentration, der physikalischen Beschaffenheit (z.B. Feuchte), eventuellen Störstoffen (z.B. Halogengehalt) und Transportkosten ab. Der Hüttenbetrieb bewertet die NE-Metalle wie Cu, Ni, Edelmetalle des Abfalls und berechnet dem Lieferanten eine Verarbeitungsg Gebühr. Die Differenz wird an den Lieferanten vergütet bzw. ist vom Lieferanten an das Hüttenwerk zu entrichten.

Eine möglichst hohe Anreicherung der Wertmetalle (z.B. durch mehrstufige Fällung, Vermeidung von Gips, Senkung des Feuchtegehalts, ...) und Verringerung von Störstoffen (hauptsächlich Halogenide) fördert die pyrometallurgische Verwertung. Dabei kann durchaus auf die aufwendige Separierung von Monoschlämmen im Galvanikbetrieb verzichtet werden.

A 4.14.4.2 Hydrometallurgische Metallrückgewinnung

Im Gegensatz zu den pyrometallurgischen werden bei den nasschemischen („hydrometallurgischen“) Verfahren die chemischen und physikalischen Prozesse nicht in der Schmelze, sondern im wässrigen Medium durchgeführt. Wesentliche nasschemische Verfahren sind Flüssig-flüssig-Extraktion (Solvent-Extraktion), Ionenaustausch, Elektrolyse, Membrantrennverfahren, Laugung, Fällung, Redoxreaktionen und Kristallisation, wobei für die eigentliche Metallrückgewinnung aus Mehrstoffgemischen die Flüssig-flüssig-Extraktion die größte Bedeutung gewonnen hat.

Die einzige deutsche Aufarbeitungsanlage für Galvanikschlämme im technischen Maßstab ist die Anlage der Fa. Siegfried Jacob Metallwerke (SJM) in Ennepetal. Dort werden nach einer Laugung mit Schwefelsäure und einer Oxidation der wäss-

rigen Phase mit Peroxoverbindungen oder Salpetersäure die Metalle Aluminium, Chrom und Eisen in einer Gipsmatrix gefällt. Anschließend erfolgt die Kupferextraktion mit langkettigen organischen Carbonsäuren. Nach der Reextraktion wird das Kupfer elektrolytisch abgeschieden. In einer zweiten Extraktionsstufe wird Zink mittels Phosphorsäureesterextraktion gewonnen. Nach Raffinationsschritten (u.a. Fällung mit Schwefelwasserstoff) wird Nickel ebenfalls mit organischen Carbonsäuren extrahiert.

Neben der Aufarbeitung von Galvanikschlämmen werden auch geeignete ausgearbeitete flüssige Galvanikbäder und feste zinnhaltige Rückstände behandelt. Das vereinfachte Verfahrensfliesschema der Anlage ist in Abb. 5 dargestellt.

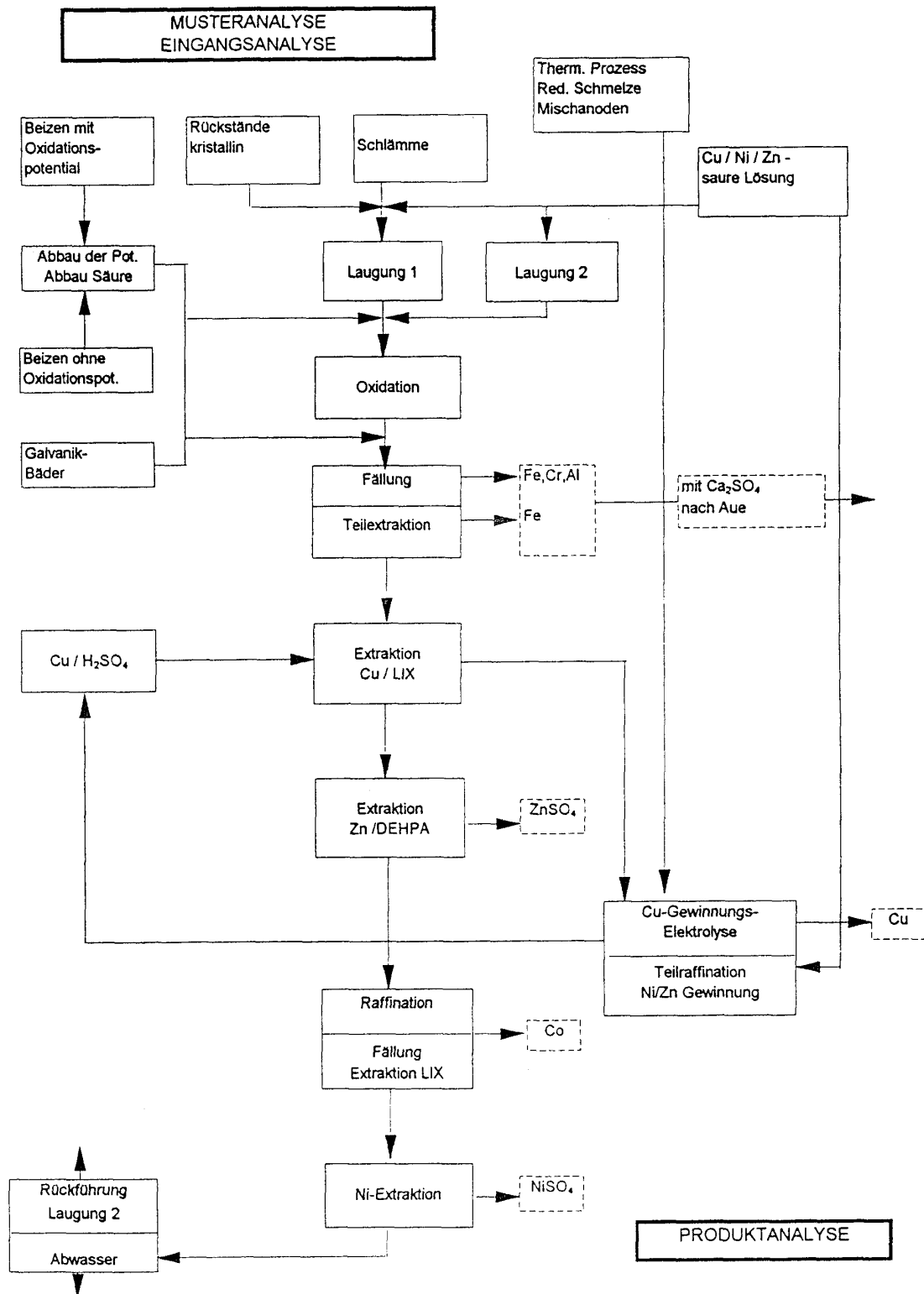


Abb A 17 Vereinfachtes Verfahrensfliesschema der Fa. Jacob

Die Gesamtmenge der in Ennepetal verarbeiteten metallhaltigen Abfällen betrug 1995 10.369 t, davon 2887 t stichfester Galvanikschlamm. Die relativ aufwendige Verfahrenstechnik rechnet sich nur bei ausgesprochen werthaltigen Abfällen.

Generell bestehen für die nasschemischen Behandlungsverfahren beim derzeitigen Preisniveau der Schlamm Entsorgung im oberirdischen Ablagerungsbereich und im Bergversatz einerseits sowie den Metallpreisen auf der anderen Seite kaum Marktchancen, um im großen Maßstab Galvanikschlämme aufzuarbeiten. Die diesbezüglichen Anwendungsfälle werden sich deshalb auf ausgewählte Schlammpartien mit hoher Wertschöpfung beschränken.

A 4.14.5 Beseitigung

Die beschriebenen Maßnahmen zur Vermeidung von Ausschleppungen sowie die Rückführung von ausgeschleppten Prozesslösungen führen zu einer deutlichen Verminderung des NE-Metallgehaltes im Abwasser und folglich zu NE-metallarmen Schlämmen. Aus der Behandlung von Beizen und der Neutralisation der Abwässer mit Kalziumhydroxid fallen Schlämme an, die überwiegend Kalzi-umsulfat und Eisenhydroxid im Gemisch enthalten. In beiden Fällen kann der Gehalt an NE-Metallen so gering werden, daß eine Verwertung weder ökologisch noch ökonomisch sinnvoll ist.

Für die Beseitigung von Galvanikschlämmen ist die Ablagerung auf Sonderabfalldeponien Stand der Technik.

Wertmetallarmen Galvanikschlämme sind auch für den Bergversatz geeignet. Durch entsprechende Behandlung können sie so konditioniert werden, daß sie den spezifischen Anforderungen der Bergämter hinsichtlich Festigkeit und anderen mechanischen und chemischen Eigenschaften entsprechen.

A 5 Best Verfügbare Techniken

A 5.1 Identifizierung und Benennung der wesentlichen umweltbelastenden Faktoren

Die wesentlichen umweltbelastenden Faktoren bei Verfahren der chemischen und elektrochemischen Oberflächenbehandlung sind die Emission von Schadstoffen in Gewässer die Erzeugung von Abfall sowie der Energieverbrauch.

Weniger umweltrelevant ist die Emission von Schadstoffen in die Luft

Abwasser entsteht im wesentlichen durch das notwendige Spülen der Werkstücke, durch Verwerfen von unbrauchbar gewordenen Prozesslösungen, durch Regeneration von Ionenaustauschern sowie durch Reinigungsarbeiten.

Abfall (Galvanikschlamm) entsteht im wesentlichen bei der chemisch-physikalischen Abwasserbehandlung durch die in der Branche üblichen Neutralisationsfällung.

Emissionen in die Luft werden durch die erforderliche Absaugung an den Prozessbädern verursacht. Die Abluftinhalstoffe bestehen im wesentlichen aus den Aerosolen der Prozesslösungen.

Energie ist ein wesentlicher Faktor in der Galvanik zum einen für den Prozess der elektrochemischen Abscheidung, zum anderen zum Aufheizen und Kühlen der Prozesslösungen.

A 5.2 Bestverfügbare Techniken, die zur Minimierung der umweltbelastenden Faktoren verfügbar sind

Zu diesen Techniken gehören alle Maßnahmen zur Standzeitverlängerung von Prozesslösungen und Rückführungen ausgeschleppter Prozessbäder. Sie sind jedoch bei allen im folgenden aufgeführten Beispielen unter ökonomisch und ökologisch Aspekten kritisch zu betrachten. Insbesondere sind zu berücksichtigen:

- betriebspezifische Rahmenbedingungen
- Anlagengroße und Warendurchsatz
- Art und Menge der Inhaltstoffe
- Regenerieraufwand (Energie, Chemikalien, Betriebskosten, Erzeugung alternativer Abfallstoffe)

A 5.2.1 Prozessinterne Maßnahmen

Zur Minimierung von Emissionen von Schadstoffen in Gewässer gehören folgende Maßnahmen zu den BAT:

- Verlängerung der Lebensdauer der Prozesslösungen
- Verminderung der Ausschleppungen
- Rückführung ausgeschleppter Prozesslösungen in die Prozessbäder
- Minimierung des Spülwasserbedarfs durch mehrstufige Spültechnik
- Weitergehende Abwasserreinigung

A 5.2.1.1 Verlängerung der Lebensdauer der Prozesslösungen

Wässrige Entfettung (Heißentfettung)

Ölabscheider oder Bandfilter zur Entfernung von freien Fetten und Ölen bzw. Schmutzstoffen, sowie das regelmäßige Reinigen der Behälter

Der Einsatz von Ölabscheidern ist nicht sinnvoll bei:

- Eintrag von Emulsionen
- geringem Öleintrag durch die Ware, d.h. lange Standzeiten bei Entfettung
- emulgierenden Reinigungssystemen

Mikrofiltration emulgierender Reinigungslösungen in Kombination mit einem Feststofffilter, einem Ölabscheider und einem auf den Öleintrag abstimmbaren Reinigersystem

Der Einsatz von Mikrofiltration ist nicht sinnvoll bei:

- demulgierenden Reinigungssystemen
- nicht definiertem und nicht beeinflussbarem Öleintrag
- stabilen, nicht membrangängigen Emulsionen

Beizen

Die Regeneration von sauren Beizen, wie sie in der Stahlverarbeitung üblich ist, ist in galvanischen Betrieben wegen der geringen Mengen, der unterschiedlichen Inhaltstoffe und der hohen Investitionskosten in der Regel nicht wirtschaftlich; der ökologische Nutzen ist wegen des hohen Energieaufwands fragwürdig.

Elektrolytische Metallabscheidung

Regelmäßiges **Filtrieren** der Elektrolyte

Ausfrieren von Karbonat aus cyanidischen Elektrolyten

Das Ausfrieren ist nicht sinnvoll bei

- Elektrolyten auf Kaliumbasis
- Prozessführung, die überschüssige Karbonatbildung ausschließt (z.B. Kühlung, keine Luftzufuhr)

Regeneration von Kupfer- und Glanznickelelektrolyte über Aktivkohle bzw. Adsorberharze

Selektive Entfernung von störenden Kationen durch Elektrolyse bei niedrigen Stromdichten

Abtrennung störender Kationen mittels Ionenaustauscher aus Spülwasserkonzentraten, insbesondere bei Chromelektrolyten, zum Ausgleich der Verdunstungsverluste

Einsatz von Membrananoden oder unlösliche Anoden zur Kompensation unterschiedlicher elektrischer Wirkungsgrade an Anode und Kathode

Passivierungen

Stoffrückführung und Regeneration von Schwarzchromatierungslösungen auf Silberbasis mittels Ionenaustausch

Bei **Blau- und Gelbpassivierungen** haben sich Maßnahmen zur Stoffrückführung und Regeneration in der Praxis nicht bewährt.

A 5.2.1.2 Verminderung der Ausschleppungen

Sprühspülen von Gestellen und Trommeln mit der Flüssigkeit der jeweils nachfolgenden Spüle über heiß betriebenen Prozesslösungen wie bei der Heißentfettung.

Optimieren der Abtropfzeiten unter Berücksichtigung der Prozesschemie und des Anlagendurchsatzes.

Abtropfgerechte Gestell- und Trommelgestaltung.

Abtropfgerechtes Aufhängen der Artikel.

Reduzierung der **Chemikalienkonzentration** und der Oberflächenspannung in der Prozesslösung.

A 5.2.1.3 Rückführung ausgeschleppter Prozesslösungen

Vortauchen in der ersten der Prozessstation nachgeschalteten Spüle (optimal Standspüle)

Nicht sinnvoll bei der Dickschichtpassivierung

Rückführung von Inhalten der Standspülen nach warm betriebenen Prozessen zur Ergänzung der Verdunstungsverluste.

Nicht sinnvoll bei abtragenden Verfahren wie z. B.

- alkalisches Beizen,
- chemisches oder elektrolytisches Glänzen

Einsatz eines **Verdunstungskühlers** bei Chrombädern zur Kühlung und Aufkonzentrierung und Rückführung des Austrags in den Prozess

Einsatz von **Vakuumverdampfern** für Prozesslösungen und Spülwässer zur Schließung des Stoffkreislaufes. Nicht sinnvoll bei:

- stark schäumenden Elektrolyten
- krustenbildenden Prozesslösungen
- aggressiven Inhaltstoffen
- wasserdampfllüchtigen und ausgasenden Substanzen

A 5.2.1.4 Minimierung des Spülwasserbedarfs

Installation einer mindestens **3-stufigen Spültechnik**, wobei eine einzelne Spülstufe definiert ist als Spritzspüle oder Tauchspüle (Stand-, Kaskade- oder Fließspüle). In Einzelfällen sind Abweichungen erforderlich

Die Installation einer 3-stufigen Spültechnik nicht sinnvoll bei

- Chemischer Nachreaktionen an der Warenoberfläche, die durch eine rasche Verdünnung der anhaftenden Prozesslösung abgebrochen werden müssen (Chromatierungen, alkalische Aluminiumbeizen, Glänzen, Färbungen ...).
- Prozesslösungen mit geringen Konzentrationen (Aktivieren, Dekapieren)
- geringer Ausschleppung z. B wegen geringen Warendurchsatzes oder niedriger Spülkriterien

Spezifischer Wasserverbrauch

Die erforderliche Spülwassermenge im Gesamtprozess wird im wesentlichen von folgenden Faktoren beeinflusst:

- Anzahl der Behandlungsstufen
- Notwendige Spülkriterien nach den einzelnen Behandlungsstufen
- Art des Warentransportes (Trommel-, Gestell-, Bandgalvanik)
- Art der behandelten Teile (Geometrie, Werkstoff, Oberflächenrauigkeit...)

Aus diesem Grund ist die Angabe eines einheitlichen, allgemein gültigen Wertes für den spezifischen Wasserbedarf (l/m^2) nicht möglich.

A 5.2.2 Abwasserreinigung

Die **chargenweise** Behandlung der in Galvanikbetrieben anfallenden Abwässer ist der Regelfall. Diese Anlagen bieten grundsätzlich mehr Sicherheit und bessere Überwachungsmöglichkeiten, als Durchlaufanlagen. Bei Verfahren mit prozessbedingt hohem Spülwasseranfall (Eloxalverfahren) oder bei gering toxischen Abwasserinhaltsstoffen kann eine Durchlaufanlage BAT sein.

A 5.2.1 Minimierung des Abwasseraufkommens

Der Einsatz von Ionenaustauschern zur Aufbereitung von Spülwasser ist BAT.

A 5.2.2 Vorbehandlung cyanidischer Teilströme

Die Vorbehandlung kupferhaltiger cyanidischer Spülwasser mittels **anodischer Oxidation** der Cyanide bei gleichzeitiger Rückgewinnung der Metalle ist BAT. Mit einer wirtschaftlich vertretbaren Stromausbeute kann der Cyanidgehalt auf $< 0,1$ g/l reduziert werden. Durch die Rückgewinnung der Metalle wird das Abfallaufkommen entsprechend vermindert.

A 5.2.3 Fällung

Die Fällung der Schwermetalle als Hydroxide ist BAT; als Fällungsmittel wird Natronlauge, Kalkmilch oder Soda eingesetzt. Falls die vorgeschriebenen Grenzwerte mit der Hydroxidfällung nicht sicher eingehalten werden können, ist eine Nachfällung mit Sulfid BAT.

A 5.2.4 Neutralsalze

Eine einfache Technik zur Entfernung der Neutralsalze ist nicht verfügbar. Zur Abtrennung der Neutralsalze ist die vollständige Verdampfung des Wassers erforderlich. Der erforderliche energetische Aufwand steht im Regelfall in keinem sinnvollen Verhältnis zum ökologischen Nutzen. Die vollständige Eindampfung von Galvanikabwässern ist daher nur in Ausnahmefällen sinnvoll und nicht BAT

A 5.2.5 Schlussbehandlung

Die Nachbehandlung des Abwassers mittels Partikelfilter und Selektivaustauscher sowie eine Schlussneutralisation mit pH-Endkontrolle vor Einleitung in die Kanalisation ist BAT.

A 5.2.6 Erreichte Emissionswerte

Mit einer gemäß BAT ausgelegten Abwasserreinigungstechnik können folgende Emissionswerte erreicht werden.

Beispiel Anlage A

Parameter	Überwachungs-Wert	Ablaufwerte		
		Eigenkontrolle	Fremdanalyse	
Chrom ges.	0,5 mg/l	0,2 - 0,4 mg/l	0,3 mg/l	-
Cyanid	0,2mg/l	< 0,2 mg/l	0,1 mg/l	-
Zink	2,0 mg/l	0,8 - 1,2 mg/l	1,1 mg/l	-

Beispiel Anlage B

Parameter	Überwachungs-Wert	Ablaufwerte		
		Eigenkontrolle	Fremdanalyse	
Chrom ges.	0,5 mg/l	0,3 - 0,4 mg/l	0,4	
Chrom VI	0,1 mg/l	< 0,05 mg/l	< 0,05	
Zink	2,0 mg/l	1,6 - 1,8 mg/l	1,7	
Nickel	0,5 mg/l	0,3 - 0,5 mg/l	0,4	

Beispiel Anlage C

Parameter	Überwachungs-Wert	Ablaufwerte		
		Eigenkontrolle	Fremdanalyse	Fremdanalyse
Chrom ges.	0,5 mg/l	0,3 mg/l	< 0,05 mg/l	< 0,05 mg/l
Chrom VI	0,1 mg/l	< 0,01 mg/l	< 0,05 mg/l	< 0,05 mg/l
Zink	2,0 mg/l	0,9 - 1,2 mg/l	0,22 mg/l	< 0,22 mg/l
Cyanid	0,2 mg/l		0,24 mg/l	< 0,05 mg/l

Beispiel Anlage D

Parameter	Überwachungs- Wert	Ablaufwerte		
		Eigenkontrolle	Fremdanalyse	Fremdanalyse
Chrom ges.	0,5 mg/l	0,3 mg/l	0,3	0,3
Chrom VI	0,1 mg/l	< 0,01 mg/l	< 0,01	< 0,01
Zink	2,0 mg/l	0,9 - 1,2 mg/l	1,0	1,1

Beispiel Anlage E:

Parameter	Überwachungswert	Eigenkontrolle
Kupfer	0,5 mg/l	0,25 mg/l
Nickel	0,5 mg/l	0,2 mg/l
Chrom	0,5 mg/l	0,10 mg/l

Die folgende Tabelle zeigt die Konzentrationswerte im Ablauf von Galvanikanlagen nach dem Stand der Technik für die Metalle Chrom, Kupfer, Nickel und Zink. Die Zahlenangaben basieren auf behördlichen Messungen

Anlage	pH-Wert	Cr mg/l	Cu mg/l	Ni mg/l	Zn mg/l
1	9,4	9,3	<0,1	<0,1	1,6
2	8,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
3	7,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
4	7,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
5	9,5	<0,1	0,2	<0,1	0,8
6	9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
7	8,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
8	9,5	<0,1	<0,1	0,2	<0,5
9	9	<0,1	<0,1	0,5	<0,5
10	7,7	0,3	<0,1	<0,1	<0,5
11	7,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
12	9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
13	7,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
14	8,9	<0,1	<0,1	<0,1	0,9
15	9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
16	9,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
17	9,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
18	9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
19	7,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
20	8,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
21	9,4	0,1	<0,1	0,1	<0,5
22	10,3	<0,1	0,1	<0,1	<0,5
23	8	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
24	9,5	<0,1	<0,1	0,1	<0,5
25	8,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
26	9,6	2	<0,1	0,3	<0,5
27	7,8	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
28	9,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
29	10	0,2	<0,1	0,1	<0,5
30	8,1	0,3	<0,1	<0,1	<0,5
31	10,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
32	7,3	0,3	<0,1	0,1	<0,5
33	9	<0,1	<0,10	<0,1	<0,5
34	9,2	0,2	<0,1	0,3	<0,5
35	8,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,5
36	9,2	0,8	1,3	1	1

Tabell A 5.1 Behördlich gemessene Konzentrationswerte im Ablauf von Galvanikanlagen

A 5.2.3 Vermeidung, Verminderung, Verwertung, Beseitigung der Abfälle aus der Galvanik

Abfall entsteht bei Prozessen der Oberflächenbehandlung im wesentlichen durch die Maßnahmen zur Abwassereinigung. Es ist BAT, das Abfallaufkommen soweit wie möglich zu verringern. Maßnahmen zur Reduzierung der Schadstofffracht im Abwasser führen zwangsläufig zur Verringerung des Abfallaufkommens. Es ist daher BAT:

- Ausschleppungen zu vermindern und
- ausgeschleppter Prozesslösungen in die Prozessbäder zurückzuführen

Weiterhin ist es BAT, angefallene Abfälle, soweit technisch möglich und wirtschaftlich vertretbar, **stofflich zu verwerten**.

A 5 3 Emission in die Atmosphäre

Es ist BAT, Prozesse, bei denen die Emission gefährlicher Stoffe zu erwarten ist, abzusaugen und – falls erforderlich – die Abluft zu reinigen. Zu diesen Prozessen gehören unter anderem, das Verchromen, das Beizen/Brennen, das elektrolytische Entfetten sowie alle cyanidischen Prozesse. Stand der Technik ist die Randabsaugungen der Prozessbäder. Die abgesaugte Abluft enthält geringe Mengen an Schadstoffen wie Stickoxide (NO_x), Fluorwasserstoff (HF), Chlorwasserstoff (HCl), Schwefeloxide (SO_x) sowie schwermetallhaltige Aerosole.

Bei Überschreitung der Grenzwerte für Luftschadstoffe ist es ist BAT, die mit der abgesaugten Abluft emittierten Schadstoffe in Abgasreinigungsaggregaten abzuscheiden. Im Regelfall ist ein Abluftwäscher mit Füllkörpern und nachgeschaltetem Tröpfchenabscheider BAT. Die eingesetzten Waschflüssigkeiten richten sich jeweils nach Abluftinhaltsstoffen. So werden Cyanide, Blausäure, Stickoxide, Flusssäure HCl und SO_2 in einem alkalischen Waschmedium, Chromate und Aerosole in neutralen oder Sauren Waschmedien abgeschieden.

A 5.4 Energieeinsatz

Zur energetischen Optimierung von Galvanikanlagen sind folgende Maßnahmen BAT:

- Einsatz von Gleichrichtern mit maximal 10 - 15 % Verlustwärme
- Nutzung der Verlustwärme mittels Wärmetauscher zur Warmwassererzeugung
- Teilabdeckung von Prozessbäder, die eine Luftabsaugung erforderlich machen, wenn technisch möglich.
- Wärmerückgewinnung bei großen Absaugvolumina ; bei Volumina $>30.000 \text{ m}^3/\text{h}$ kann die Abwärme mittels Wärmetauscher zur Hallen- und Raumheizung genutzt werden.

A 5.5 Beschreibung der optimalen umweltbezogenen Leistungsdaten die mit diesen Techniken erreichbar sind (Europa- und weltweit)

Ziel jeder Galvanikanlage ist es, Oberflächen unter wirtschaftlichen Bedingungen mit einer definierten Beschichtung zu versehen. Eine nach BAT arbeitende Anlage sollte darüber hinaus die Emission von Schadstoffen über die Pfade Abluft, Abwasser und Abfall so gering wie möglich gestalten; weiterhin ist der sparsame Umgang mit Energie erforderlich.

Bei der Bestimmung der ökologischen Leistungsdaten einer Galvanikanlage muß immer von der Gesamtanlage ausgegangen werden. Eine Anlage, bei der für jeden Teilprozess obligatorisch die jeweils verfügbaren BAT-Techniken einsetzt würde, würde vermutlich weder technisch funktionieren; noch wäre sie in der Lage, wirtschaftlich zu produzieren.

Zur Beurteilung der BAT muss vielmehr die Gesamtanlage einschließlich eventueller externer Aufbereitungs- und Verwerterbetriebe betrachtet werden. Entscheidend dafür, ob eine Anlage den BAT entspricht, ist letztlich das Maß der Luft- und Gewässerbelastung bzw. die Menge an zu beseitigendem Abfall, die der Betrieb produziert.

Das Maß der Luft- bzw. Gewässerbelastung ergibt sich aus der Menge an Schadstoffen, die mit dem Abwasser bzw. der Abluft in die Umwelt gelangen.

Die Menge des Abfalls ergibt sich im wesentlichen aus dem Anteil der aus dem Prozess verlorenen NE-Metalle.