

**Hinweise und Erläuterungen
zum Anhang 40**

**- Metallbearbeitung, Metallverarbeitung -
der Verordnung
über Anforderungen an das
Einleiten von Abwasser in Gewässer**

Nur für den Dienstgebrauch

Inhaltsverzeichnis

1.	ANWENDUNGSBEREICH	9
1.1	Abwasser der Metallbearbeitung und Metallverarbeitung	9
1.2	Allgemeine Anforderungen an Direkt- und Indirekteinleiter	10
1.2.1	Allgemeine Anforderungen (Teil B des Anhangs 40)	11
1.2.2	Anforderungen an das Abwasser für die Einleitungsstelle (Teil C des Anhangs 40)	11
1.2.3	Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung (Teil D des Anhangs 40)	11
1.2.4	Anforderungen an das Abwasser an dem Ort des Anfalls (Teil E des Anhangs 40)	12
2.	ABWASSERVERMEIDUNGS-, VERMINDERUNGS- UND BEHANDLUNGSVERFAHREN (FÜR ALLE HERKUNFTSBEREICHE)	14
2.1	Allgemeine Grundsätze	14
2.2	Betriebliche Abwassertrennung und -behandlung	14
2.2.1	Chargenanlagen	15
2.2.2	Durchlaufanlagen	15
2.2.3	Ionenaustauscherkreislaufanlagen	16
2.3	Cyanidoxidation	17
2.3.1	Allgemeine Hinweise	17
2.3.2	Verfahren der Cyanidoxidation	18
2.3.2.1	Cyanidoxidation mit Natriumhypochlorit (Chlorbleichlauge) NaOCl	18
2.3.2.2	Cyanidoxidation mit Wasserstoffperoxid	18
2.3.2.3	Cyanidoxidation mit Carot	19
2.3.2.4	Cyanidoxidation mit UV-Strahlung und Wasserstoffperoxid	19
2.3.2.5	Cyanidoxidation durch anodische Oxidation	19
2.3.2.6	Cyanidoxidation mit Ozon	20
2.4	Chromatreduktion	20
2.5	Nitritoxidation bzw. -reduktion	20
2.6	Metallfällung	21
2.7	Fällung der Metalle aus komplexbildnerhaltigem Abwasser	22
2.7.1	Fällung durch Reduktion	23
2.7.2	Austrag durch Elektrolyse	23

2.7.3	Fällung durch Überalkalisieren	24
2.7.4	Fällung mit Sulfid	25
2.7.5	Fällung mit Organosulfiden	26
2.7.6	Entfernung durch Ionenaustauscher	26
2.8	Fällung von Anionen	26
2.8.1	Fluorid	26
2.8.2	Phosphat	27
2.8.3	Sulfat	27
2.9	Organische Restbelastung des behandelten Abwassers	27
2.10	Anforderung an das Abwasser für den Ort des Anfalls	28
2.10.1	LHKW-haltige Abwässer	28
2.10.2	Quecksilberhaltiges Abwasser	29
2.10.3	Cadmiumhaltiges Abwasser	29
2.11	Behandlung von EDTA-haltigem Abwasser	30
2.11.1	Allgemeine Hinweise	30
2.11.2	Konzentrate	31
2.11.3	pülwasser und schwach belastetes Abwasser	32
2.12	Vermeiden und Vermindern von AOX-Emissionen	32
2.13	Behandlung von ölhaltigem Abwasser	33
2.13.1	Ölhaltige Abwasserarten	33
2.13.2	Behandlungsverfahren	34
2.14	Meß- und Regeltechnik	35
2.14.1	Allgemeines	35
2.14.2	Überwachung	37
2.14.3	Steuerung	37
2.15	Sicherheitseinrichtungen	38
2.16	Spültechnik	39
3.	AUSWAHL DER PARAMETER, FÜR DIE ANFORDERUNGEN ZU STELLEN SIND	43
4.	EINZELPRODUKTIONSBEREICHE	45
4.1	Galvanik	45
4.1.1	Produktionsverfahren	45

4.1.1.1	Vorbehandlung	46
4.1.1.2	Elektrolytische Metallabscheidung	47
4.1.1.3	Chemische Metallabscheidung	49
4.1.1.4	Nachbehandlung	50
4.1.1.5	Entmetallisieren	50
4.1.2	Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung	52
4.1.2.1	Pflege metallhaltiger Prozeßbäder (Elektrolyte)	52
4.1.2.2	Pflege von Entfettungsbädern	52
4.1.2.3	Pflege von Beizbädern	53
4.1.2.4	Minderung der Badverschleppung	53
4.1.2.5	Mehrfachnutzung des Spülwassers	54
4.1.2.6	Rückgewinnen und Rückführen von Badinhaltsstoffen	54
4.1.2.7	Stoffsubstitution	58
4.1.3	Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit	59
4.1.4	Abwasserbehandlung	59
4.1.5	Abfallbehandlung und Abfallverwertung	59
4.2	Beizerei	61
4.2.1	Produktionsverfahren	61
4.2.1.1	Beizen von Normalstahl und Guß	62
4.2.1.2	Beizen von legierten Stählen	63
4.2.1.3	Beizen von Kupfer und Kupferlegierungen	64
4.2.1.4	Beizen von Aluminium und Aluminiumlegierungen	65
4.2.1.5	Elektrolytisches Entgraten und Polieren von Werkstücken aus Stahl	66
4.2.1.6	Elektrolytisches Entgraten und Polieren von Edelstahl	66
4.2.1.7	Elektrolytisches Entgraten und Polieren von Aluminium und Aluminiumlegierungen	66
4.2.1.8	Elektrolytisches Entgraten und Polieren von Kupfer und Kupferlegierungen	67
4.2.1.9	Elektrolytisches Entgraten und Polieren von Sonderlegierungen	67
4.2.1.10	ECM-Verfahren	67
4.2.1.11	Chemische Abtragsverfahren	68
4.2.1.12	Verwenden von Beizpasten	69
4.2.2	Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung	70
4.2.3	Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit	76

4.2.4	Abwasserbehandlung	77
4.2.5	Abfallbehandlung und Abfallverwertung	78
4.3	Anodisierbetrieb	80
4.3.1	Produktionsverfahren	80
4.3.1.1	Verfahrenstechniken	80
4.3.1.2	Vorbehandlung	81
4.3.1.3	Anodisieren	82
4.3.1.4	Nachbehandlung	83
4.3.2.	Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung	84
4.3.2.1	Entfettungs-/Reinigungsbäder	84
4.3.2.2	Alkalische Beizbäder	84
4.3.2.3	Anodisierbäder	84
4.3.2.4	Spültechnik	85
4.3.3	Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit	86
4.3.4	Abwasserbehandlung	86
4.3.5	Abfallbehandlung und Abfallverwertung	88
4.4	Brüniererei	90
4.4.1	Produktionsverfahren	90
4.4.1.1	Vorbehandlung	90
4.4.1.2	Brünierung	91
4.4.1.3	Nachbehandlung	92
4.4.2	Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung	92
4.4.2.1	Badpflegemaßnahmen	92
4.4.2.2	Minderung der Badverschleppungen	93
4.4.2.3	Mehrfachnutzung des Spülwassers und Rückführung von Badinhaltsstoffen	93
4.4.3	Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit	94
4.4.4	Abwasserbehandlung	94
4.4.4.1	Nitritbehandlung	94
4.4.4.2	Fällung der Metalle	94
4.4.5	Abfallbehandlung und Abfallverwertung	95
4.5	Feuerverzinkerei	96
4.5.1	Produktionsverfahren	96

4.5.2	Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung	
4.5.3	Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit	106
4.5.4	Abwasserbehandlung	106
4.5.5	Abfallbehandlung und Abfallverwertung	106
4.5.5	Ausblick	107
4.6	Härtere	109
4.6.1	Produktionsverfahren	109
4.6.2	Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung	112
4.6.3	Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit	113
4.6.4	Abwasserbehandlung	114
4.6.5	Abfallbehandlung und Abfallverwertung	116
4.6.6	Ausblick	116
4.7	Leiterplattenherstellung	117
4.7.1	Produktionsverfahren	117
4.7.1.1	Verschiedene Herstellungsverfahren	117
4.7.1.2	Multilayer-Fertigung	119
4.7.2	Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit	119
4.7.2.1	Herstellung von Filmunterlagen (Fotolabor)	121
4.7.2.2	Herstellung von Sieben für den Siebdruck, Entschichtung	122
4.7.2.3	Mechanische Behandlung von Oberflächen	122
4.7.2.4	Black- oder Braunoxidprozeß	123
4.7.2.5	Durchkontaktieren	123
4.7.2.5.1	Durchkontaktierung im Chemisch - Kupferbad	123
4.7.2.5.2	Direktmetallisierung	126
4.7.2.6	Herstellung des Leiterbahnbildes nach dem Siebdruck- oder Fotodruckverfahren	126
4.7.2.7	Galvanische Behandlung für den Leiterbahnaufbau	126
4.7.2.8	Strippen von Fotoresist und Siebdruckfarbe	128
4.7.2.9	Ätzen	128
4.7.2.10	Metallresiststrippen	129
4.7.2.11	Auftrag von Lötstopplack	129
4.7.2.12	Hot-Air-Leveling-Verfahren	130
4.7.2.13	Anschmelzen von Leiterplatten (Reflow)	130

4.7.3	Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung	
4.7.3.1	Mehrfachnutzung des Spülwassers	130
4.7.3.2	Rückgewinnungsverfahren	131
4.7.4	Abwasserbehandlung	132
4.7.4.1	Behandlung komplexbildnerhaltiger Lösungen	132
4.7.4.2	Behandlung von Resist-Abwasser	133
4.7.4.3	Behandlung von oxidationsmittelhaltigen Konzentraten	133
4.7.4.4	Behandlung von sonstigem Abwasser	133
4.7.5	Abfallbehandlung und Abfallverwertung	134
4.7.6	Ausblick	134
4.8	Batterieherstellung	135
4.8.1	Produktionsverfahren	135
4.8.2	Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung	142
4.8.3	Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit	144
4.8.4	Abwasserbehandlung	146
4.8.4.3	Primärzellen, Primärbatterien	148
4.8.5	Abfallbehandlung und Abfallbeseitigung	149
4.8.6	Ausblick	150
4.9	Emaillierbetrieb	151
4.9.1	Produktionsverfahren	151
4.9.1.2	Emaillieren	152
4.9.2	Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung	153
4.9.3	Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit	155
4.9.3.1	Abwasseranfall	155
4.9.3.2	Abwasserbeschaffenheit	155
4.9.4	Abwasserbehandlung	156
4.9.4.1	Emulsionstrennung	156
4.9.4.2	Neutralisation und Fällung der Metalle	156
4.9.4.3	Regenerate	157
4.9.4.4	Fällung der Metalle aus komplexbildnerhaltigen Lösungen	157
4.9.5	Abfallvermeidung und Abfallverwertung	158
4.10	Mechanische Werkstätten	159

4.10.1	Begriffsbestimmung	159
4.10.2	Produktionsverfahren	159
4.10.3	Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit	164
4.10.4	Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung	166
4.10.5	Abwasserbehandlung	168
4.10.5.1	Kühlschmieremulsionen und Entfettungs- und Waschlösungen	168
4.10.5.2	Abwasser aus Drahterodiermaschinen	172
4.10.6	Abfallbehandlung und Abfallvermeidung	172
4.11	Gleitschleiferei	173
4.11.1	Produktionsverfahren	173
4.11.2	Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung	176
4.11.3	Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit	179
4.11.4	Abwasserbehandlung	179
4.11.5	Abfallbehandlung und Abfallverwertung	181
4.12	Lackierbetrieb	182
4.12.1	Produktionsverfahren	182
4.12.2	Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung	192
4.12.3	Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit	196
4.12.4	Maßnahmen zur Abwasserbehandlung	197
4.12.5	Abfallvermeidung und Abfallverwertung	198
4.12.6	Ausblick	199
5	HINWEISE ZUR FORTSCHREIBUNG DES ANHANGS	200
6	LITERATUR	201
7	ERARBEITUNG DER GRUNDLAGEN	202

1. Anwendungsbereich

1.1 Abwasser der Metallbearbeitung und Metallverarbeitung

Die Anforderungen des Anhangs 40 gelten für Abwasser, dessen Schmutzfracht im wesentlichen aus der Metallbearbeitung und Metallverarbeitung einschließlich der zugehörigen Vor-, Zwischen und Nachbehandlung stammt. Der Anhang gilt daher insbesondere für Abwasser, das anfällt bei der:

- Oberflächenbehandlung ohne Metallabscheidung wie Beizen, Brennen, Phosphatieren, und Aufbringen von Schutzschichten wie Lackieren, Feuerverzinken/ Feuerverzinnen und Emaillieren
- Oberflächenbehandlung mit elektrochemischer oder chemischer Metallabscheidung (Galvanisieren) wie Verzinken, Verkupfern, Verchromen, Vercadmen einschließlich Entmetallisieren
- Wärmebehandlung wie Aufkohlung im Salzbad, Nitrieren, Härten, Vergüten
- spanlosen Bearbeitung wie Pressen, Ziehen
- spanabhebenden Bearbeitung wie Drehen, Bohren, Fräsen, Schleifen, Gleitschleifen, Polieren.

Zusammen mit dem Abwasser aus der unmittelbaren Metallbearbeitung und -verarbeitung können Abwasserströme anfallen. Ob für diese Teilströme Anforderungen nach anderen Anhängen zur Abwasser-Verordnung gestellt werden müssen, oder ob diese für das Gesamtabwasser als unwesentlich anzusehen sind und daher unter den Anwendungsbereich dieses Anhangs fallen, richtet sich nicht nur nach dem Abwasseranfall der Teilströme, sondern auch nach deren Beschaffenheit.

Ausschlaggebend ist, ob ein Teilstrom mit vergleichbarem Erfolg wie das Abwasser aus dem Bereich der Metallbearbeitung und Metallverarbeitung in den vorhandenen Anlagen behandelt werden kann.

Dieser Anhang gilt nicht für das Einleiten von:

- Abwasser aus Kühlsystemen und der Betriebswasseraufbereitung (Anhang 31 der Rahmen-AbwasserVwV)
- Abwasser aus der unmittelbaren Weiterverarbeitung von Eisen und Stahl (Anhang 24, Teil A und B sowie NE-Metalle, Anhang 39) der Rahmen-AbwasserVwV

- Abwasser aus der Oberflächenbehandlung von Glas (Anhang 41 der Rahmen-AbwasserVwV) mit Ausnahme der Galvanisierung von Glas
- Abwasser aus betrieblichen Sanitäranlagen, Kantinen, Gemeinschaftsunterkünften u. a. (Anhang 1 AbwV)
- Niederschlagswasser.

1.2 Allgemeine Anforderungen an Direkt- und Indirekteinleiter

In der Bundesrepublik gibt es eine Vielzahl von Betrieben der Metallbearbeitung und Metallverarbeitung von unterschiedlicher Größe und mit sehr unterschiedlichen Produktionsverhältnissen. Die Mehrzahl dieser Betriebe leitet ihr Abwasser in öffentliche Abwasseranlagen ein.

Die Anforderungen des Anhangs 40 der Abwasserverordnung (AbwV) geben den Stand der Technik wieder (§ 7 a Abs. 1, Satz 3 WHG), der zugrunde zu legen ist, wenn über eine neue Einleitung entschieden wird. Für vorhandene Einleitungen ist in § 7 a Abs. 3 WHG eine spezielle Regelung getroffen, wonach die Länder sicherstellen, daß die erforderlichen Maßnahmen zum Erreichen des Standes der Technik in angemessenen Fristen durchgeführt werden (siehe Kap. 5). Die Abwasserverordnung richtet sich - ebenso wie die ihr zugrundeliegende Gesetzesnorm des § 7 a WHG selbst - an die Behörde, nicht an den Abwassereinleiter. Die Abwasserverordnung gilt unmittelbar nur für die Einleitung in Gewässer (Direkteinleiter) und mittelbar über Landesrecht (i.d.R. Indirekteinleiterverordnung) auch für die Einleitung in öffentliche Abwasseranlagen (Indirekteinleiter).

So gelten in Verbindung mit den entsprechenden Vorschriften der Länder für Indirekteinleitungen die Anforderungen „für den Ort des Anfalls des Abwassers,“ (Teil E), „vor seiner Vermischung“ (Teil D) und „Allgemeine Anforderungen“ (Teil B). Für Direkteinleitungen gelten zusätzlich die „Anforderungen an das Abwasser für die Einleitungsstelle,“ (Teil C).

1.2.1 Allgemeine Anforderungen (Teil B des Anhangs 40)

Die allgemeinen Anforderungen (Teil B) des Anhangs sind bei jedem Herkunftsbereich des Anhangs 40 (Teils A) zu beachten. Sie dienen dazu, insbesondere den Abwasseranfall zu begrenzen sowie Abwasserbelastungen von vornherein zu vermeiden und damit die Schadstofffracht so gering wie möglich zu halten. Die aufgeführten Maßnahmen stellen Beispiele für den Stand der Technik dar. Im Einzelfall können andere Verfahren angewendet werden, wenn der Einleiter nachweist, daß damit mindestens die gleiche Verringerung der Schadstofffracht erreicht wird.

1.2.2 Anforderungen an das Abwasser für die Einleitungsstelle (Teil C des Anhangs 40)

In Teil C des Anhangs 40 sind die Anforderungen an das Einleiten des Abwassers aus den verschiedenen Herkunftsbereichen an der Einleitungsstelle ins Gewässer (Direkteinleitung) festgelegt. In Verbindung mit § 5 AbwV ist dies auch der Bezugspunkt, für den die Anforderungen gelten. Ein Rechtsanspruch auf Erteilung einer Erlaubnis besteht auch bei Einhaltung der Anforderungen nicht. Die Versagung der Erlaubnis, insbesondere nach § 6 und 34 Abs. 1 WHG, bleibt unberührt.

1.2.3 Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung (Teil D des Anhangs 40)

Teil D des Anhangs 40 enthält die bisher nach dem Stand der Technik entsprechend festgelegten Anforderungen für die gefährlichen Stoffe (z.B. Schwermetalle und adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)). Der Teil D des Anhangs 40 ist weiterhin anzuwenden, wenn das einzuleitende Abwasser aus mehreren der unter Teil A des Anhangs 40 genannten Herkunftsbereichen stammt. Die Einleitungsanforderungen ergeben sich dann durch eine Mischungsrechnung aus den Mindestanforderungen jener Herkunftsbereiche unter der Voraussetzung, daß das Mischungsverhältnis in etwa gleich bleibt. Ist dies nicht der Fall, sind die Einleitungsanforderungen entsprechend durch Überprüfen der vorgesehenen Produktions- und Abwasserbehandlungsverfahren abzuleiten. Hierbei gilt der Grundsatz, daß die Gesamtfracht in der Abwassereinleitung

nicht höher sein darf als die Fracht, die sich aus der Summe der nach den Mindestanforderungen zulässigen Frachten der einzelnen Teilströme errechnet (§ 3 Abs. 4). In Verbindung mit § 5 WHG haben die Länder die Möglichkeit, ihre Indirekteinleiterregelung so zu gestalten, daß unter der Voraussetzung, daß keine Problemverlagerungen in andere Bereiche (Abfall, Boden, Luft) sowie über Regenauslässe zwischen dem Indirekteinleiter und der kommunalen Kläranlage erfolgt, auch die Wirkung der zentralen kommunalen Kläranlage miteingerechnet werden kann.

1.2.4 Anforderungen an das Abwasser an dem Ort des Anfalls (Teil E des Anhangs 40)

Die leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (LHKW), Trichlorethen, Tetrachlorethen und Dichlormethan sowie die Schwermetalle Quecksilber und Cadmium zählen zu den Stoffen, die aufgrund ihrer Toxizität, Langlebigkeit und Bioakkumulation als besonders gefährlich eingestuft werden.

In Teil E des Anhangs 40 werden für diese Stoffe deshalb Anforderungen für den Ort des Anfalls des Abwassers (§ 3 Abs. 5 AbwV) festgelegt, die für jeden im Teil A des Anhangs 40 genannten Herkunftsbereich, unabhängig von dessen Produktionsumfang gelten, sofern Cadmium, Quecksilber und LHKW in relevanter Größe im Abwasser zu erwarten sind. Die Maßnahmen zur Substitution, Verminderung und Vermeidung sind auszuschöpfen. Am Ablauf der Vorbehandlungsanlagen ist gemäß Teil E Nr. 5 des Anhangs 40 der jeweilige Überwachungswert einzuhalten. Hier ist auch der Bezugspunkt (§ 5 AbwV), für den Anforderungen gelten, und der Ort an dem die Kontrolle und Probenahme des Abwassers durchzuführen ist.

Ist nach Vorbehandlung eine Weiterbehandlung auf weitere Schadstoffe nicht erforderlich, so kann das gereinigte Abwasser an der betrieblichen Abwasserendbehandlungsanlage vorbeigeführt und hinter deren Kontrollstelle abgeleitet werden, um eine Verdünnung des übrigen Abwassers zu vermeiden. Ist eine Weiterbehandlung des Abwassers auf andere Schadstoffe erforderlich, so wird es nach

der Vorbehandlungsstufe zu einer weiteren Behandlungsstufe geführt. Dies kann auch die betriebliche Abwasserendbehandlungsanlage sein.

Nur für den Dienstgebrauch

2. Abwasservermeidungs-, Abwasserverminderungs- und Abwasserbehandlungsverfahren (für alle Herkunftsbereiche)

2.1 Allgemeine Grundsätze

Der Anhang 40 stellt konkrete Anforderungen an die Verminderung und die Vermeidung von Schadstoffen im Fertigungsablauf. Im Vordergrund stehen damit nicht mehr die Anforderungen an die Abwasserbehandlung, sondern der integrierte Umweltschutz mit dem Ziel, sowohl die über den Abwasser-, Ablauf- als auch über den Abfallpfad in die Umwelt gelangenden Emissionen zu vermeiden und zu vermindern. Dieses soll erreicht werden durch:

- Reduzieren des Abwasseranfalls
- Vermeiden gefährlicher Stoffe
- Rückgewinnen und Wiederverwerten der eingesetzten Stoffe.

Nur nicht vermeidbare, nicht rückgewinnbare sowie nicht verwertbare Abwasserinhaltsstoffe sollen in der Abwasserbehandlungsanlage behandelt werden. Bei der Abwasserbehandlung ist darauf zu achten, daß keine vermeidbare Problemverlagerung in den Abfallbereich auftritt. Dies bedeutet, daß z. B. physikalische Verfahren ohne Chemikalieneinsatz chemischen Behandlungsverfahren vorzuziehen sind. Entsprechendes gilt für Problemverlagerungen in die Atmosphäre. Es sollten die Behandlungsverfahren gewählt werden, welche in der Bilanz die geringsten Umweltbelastungen verursachen.

2.2 Betriebliche Abwassertrennung und -behandlung

Das Abwasser wird vor der Behandlung soweit erforderlich getrennt aufgefangen bzw. getrennt der Behandlungsanlage zugeführt. Hierzu wird die Anlage entsprechend verrohrt. Um auch das Bodenabwasser (Tropfverluste, Reinigungswasser) zu erfassen, werden die Behälter in Auffangwannen gestellt, die an die entsprechenden Konzentratbehälter der Abwasserbehandlungsanlagen angeschlossen sind.

In der Regel wird unterteilt in cyanidhaltiges, chromathaltiges, nitrithaltiges, emulsionshaltiges, EDTA-haltiges sowie saures und alkalisches Abwasser je nach seiner spezifischen Behandlungsbedürftigkeit. Weiter werden cadmium- und quecksilberhaltige sowie LHKW-haltige Abwasserströme getrennt erfaßt und im Teilstrom behandelt .

Regenerate aus Ionenaustauscherkreislauanlagen können mit kurzlebigen Prozeßbädern und Inhalten von Standspülbädern zusammengeführt werden.

Bei der Kreislaufführung mittels Ionenaustauschern ist die Zusammenführung nickelhaltiger und cyanidhaltiger Spülwässer zu vermeiden (Gefahr der Nickel-Cyanid-Komplexbildung).

2.2.1 Chargenanlagen

In Kombination mit wassersparenden Spültechniken wird aufgrund des geringen Abwasseranfalls die Behandlung in allen Stufen (Oxidation/Reduktion und Fällung) in der Regel in Chargenanlagen durchgeführt. Konzentrate (z. B. verbrauchte Prozeßbäder), Halbkonzentrate (z. B. Vorspüle) und Regenerate aus Kreislauanlagen werden stets in Chargenanlagen behandelt

Chargenanlagen bieten grundsätzlich mehr Sicherheit und bessere Überwachungsmöglichkeiten als Durchlaufanlagen.

2.2.2 Durchlaufanlagen

Durchlaufanlagen werden eingesetzt, wenn der Abwasseranfall weder durch Spülwasserkreisläufe noch durch fortschrittliche Spültechniken und Recyclingverfahren so vermindert werden kann, daß eine Chargenanlage sinnvoll wäre. Dieser Fall ist bei Betrieben der Metallbe- und -verarbeitung jedoch die Ausnahme und tritt in der Regel erst dann ein, wenn der Abwasseranfall mehr als 50 m³/Schicht beträgt.

2.2.3

Ionenaustauscherkreislaufanlagen

Gering belastetes Spülwasser kann mit Hilfe von Ionenaustauschern entsalzt und in die Spülbäder zurückgeführt werden. Bei der Regeneration fallen die auf den Austauscherharzen angelagerten Stoffe in der Regel aufkonzentriert mit relativ kleinen Volumina an und können daher in Charginbehandlungsanlagen sicher behandelt werden.

Der Regeneratanfall bei einer Spülwasserbelastung von 1 mval/l beträgt ca. 12 Liter pro m³ aufbereitetes Spülwasser; bei einer Konzentration von 5 mval/l etwa 60 Liter pro m³ aufbereitetes Spülwasser.

Das Spülwasser wird meist über Kiesfilter oder Doppelschichtfilter mit Hydroanthrazit und Kies geleitet, um mechanisch abscheidbare Verunreinigungen zu entfernen. Danach wird es in einem stark sauren Kationenaustauscher und einem schwach basischen Anionenaustauscher entsalzt. Das austretende Reinwasser hat meist eine Leitfähigkeit zwischen 20 und 50 mS/cm und wird den Spülbehältern wieder zugeführt. Müssen aus fertigungstechnischen Gründen niedrigere Leitwerte als 5 - 10 µS/cm erreicht werden, wird ein stark basischer Anionenaustauscher eingesetzt, um auch die Anionen schwacher Säuren zu entfernen.

Die beladenen Kationenaustauscher werden mit Mineralsäure (meist Salzsäure) und die Anionenaustauscher mit Natronlauge regeneriert. Die anfallenden Regenerate und das Waschwasser stellen das eigentliche Abwasser dar. Kationenaustauscherregenerat enthält Metalle, überschüssige Säure und evtl. Ammoniumionen. Im schwachbasischen Anionenaustauscherregenerat befinden sich komplexe Metallcyanide und andere anionische Metallverbindungen, wie Chromat, sowie Lauge und evtl. Fluorid. Das Regenerat der stark basischen Anionenaustauscher kann freies Cyanid enthalten und überschüssige Lauge. Die Regenerate werden in Charginanlagen behandelt, wenn keine andere Verwendungsmöglichkeit gegeben ist.

Für den Betrieb der Ionenaustauscher gibt es verschiedene Schaltungen (Straßen-, Reihen- und Serienschaltung) und Verfahren (Festbettverfahren mit und ohne Gegenstromregeneration, Schwebebettverfahren mit Gegenstromregeneration und

kontinuierliche Verfahren). Die Anlagen werden von Hand, halbautomatisch und automatisch gesteuert. Für kleinere Einheiten besteht auch die Möglichkeit, die Harze an zentraler Stelle außerhalb des Betriebes bzw. Einsatzortes zu regenerieren.

Mit Peroxiden, höheren Tensidmengen, Ölen und Emulsionen belastetes Spülwasser schädigt die Austauscherharze. Es sollte daher getrennt erfaßt und gesondert behandelt werden.

2.3 Cyanidoxidation

2.3.1 Allgemeine Hinweise

Bei der Oxidation von Cyaniden ist grundsätzlich zu unterscheiden zwischen freien, in dissoziierter Form vorliegenden Cyaniden (vor allem Natrium- oder Kaliumcyanid und Erdalkalicyaniden, die leicht löslich und einer Oxidation leicht zugänglich sind) und Komplexverbindungen von Schwermetallen (Cyanokomplexe). Oxidierbar ist ausschließlich dissoziiertes Cyanid. Das bedeutet, daß die stark dissoziierenden Cyanokomplexe des Zinks und des Cadmiums sehr rasch oxidiert werden, während die Oxidation des Cyanokomplexes des Silbers und des Nickels sehr langsam vor sich geht. Die Oxidation des Kupfercyanid-Komplexes vollzieht sich rascher als bei Nickel und Silber, aber langsamer als bei Zink und Cadmium. Stehen nicht ausreichende Reaktionszeiten zur vollständigen Cyanidoxidation zur Verfügung, so besteht die Gefahr, daß infolge der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes während der Oxidation schwerlösliche Metallcyanide entstehen, die sich als Schlamm am Boden absetzen und sich der Reaktion entziehen. Die Oxidation in Chargenanlagen gibt hier ein hohes Maß an Kontrollmöglichkeit und Sicherheit.

Eine Ausnahme bei der oxidativen Zerstörung machen die Cyanokomplexe des Eisens. Diese als Berliner Blau und Berliner Weiß bekannten Komplexe weisen kein dissoziierbares Cyanid aus, so daß die außerordentlich stabilen Komplexe chemisch nicht oxidativ zerstörbar sind. Die Komplexe sind schwer löslich und lassen sich gut abtrennen.

2.3.2 Verfahren der Cyanidoxidation

2.3.2.1 Cyanidoxidation mit Natriumhypochlorit (Chlorbleichlauge) NaOCl

Die Cyanidoxidation mit Chlorbleichlauge stellt das gebräuchlichste Verfahren dar. Allerdings besteht die Gefahr der AOX-Bildung, da meistens organische Abwasserinhaltsstoffe (z. B. Fette) vorhanden sind, die während der Oxidation in Parallelreaktion durch Chlor chloriert werden. Zur Einhaltung der Anforderungen für AOX und zur Reduzierung der AOX-Belastung sind deshalb Alternativverfahren zu erproben und bei Erfolg anzuwenden (siehe Nr. 2.12). Die erhoffte weitgehende Substitution durch andere Verfahren hat sich bisher nicht durchgesetzt.

Cyanid wird in der Regel alkalisch ($\text{pH} > 10$) zum weniger giftigen Cyanat oxidiert, das bei niedrigen pH-Werten zu Ammoniumcarbonat hydrolysiert. Alkalisiert wird mit Natronlauge (NaOH).

2.3.2.2 Cyanidoxidation mit Wasserstoffperoxid

Die Oxidation mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) führt direkt zum Cyanat und verursacht keine zusätzliche Aufsalzung durch das Oxidationsmittel. Der pH-Wert des Abwassers muß zwischen 9,5 und 10,5, bei Konzentrationen über 10,5 liegen, um eine Freisetzung von Blausäure zu vermeiden.

Bei niedrigen Cyanidkonzentrationen verläuft die Oxidation sehr langsam, so daß ein Katalysator zugegen sein muß (z. B. Jodargentat), der zugleich als Redoxindikator dient. Der Cyanidabbau kann naßchemisch und meßtechnisch nachgewiesen werden.

Bei hohen Cyanidkonzentrationen (über 50 g/l CN) erwärmt sich das Abwasser durch exotherme Reaktion bis zum Sieden, wenn H_2O_2 zu schnell dosiert wird.

Mit H_2O_2 können alle freien Cyanide problemlos oxidiert werden. Spülwasser mit Schwermetallgehalten $< 100 \text{ mg/l}$ können ebenfalls mit H_2O_2 behandelt werden. Es wird kein AOX gebildet, da kein Aktivchlor vorhanden ist.

Sind Schwermetallkationen im Abwasser, muß damit gerechnet werden, daß sich H_2O_2 an den katalytisch wirkenden Metallhydroxidflocken sehr schnell zersetzt; die sich bilden, sobald das freie Cyanid zerstört ist. Die Zersetzung des H_2O_2 erfolgt dann

schneller als die Zerstörung und Oxidation des komplexgebundenen Cyanids. Eine weitere Oxidation mit H_2O_2 ist nicht mehr möglich. Dann muß mit alternativen Oxidationsmitteln weiterbehandelt werden.

2.3.2.3 Cyanidoxidation mit Caroat

Caroat ist ein Tripelsalz der Zusammensetzung $2 \text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$. Es ist ein weißer, feinkristalliner Feststoff. Zur Oxidation wird eine wäßrige ca. 15%ige Lösung eingesetzt, die ein hohes Oxidationspotential, aber eine nur sehr geringe Lebensdauer (ca. 10 Minuten bei pH 8) aufweist. Die Reaktion verläuft schon bei einem pH-Wert über 9. Der Erfolg der Oxidation ist nur in Einzelfällen über das Redoxpotential meßbar.

Zerstört werden freies und zum Teil komplexgebundenes Cyanid; bei längerer Reaktionszeit auch Nickelcyanokomplexe. Eine Oxidation von Abwasser mit geringem Cyanidgehalt ist besser möglich als mit H_2O_2 . Für hochkonzentrierte Cyanidlösungen kann die kombinierte Anwendung von Wasserstoffperoxid und Caroat sinnvoll sein. Hierbei werden die freien Cyanide in einem ersten Schritt mit H_2O_2 oxidiert. In einem zweiten Schritt wird das komplexe Cyanid mit Caroat zerstört. Auch das zweistufige Verfahren läßt sich nur in Einzelfällen über das Redoxpotential steuern.

2.3.2.4 Cyanidoxidation mit UV-Strahlung und Wasserstoffperoxid

Dieses Verfahren eignet sich zur oxidativen Zerstörung aller Metallcyanokomplexe sowie aller Schwermetallkomplexe im Abwasser. Auch besonders stabile Cyanidkomplexe wie Hexacyanoferrat werden zersetzt. Dieses Verfahren hat sich in wenigen Fällen bewährt.

2.3.2.5 Cyanidoxidation durch anodische Oxidation

Die anodische Oxidation wird fast ausschließlich als Voroxidationsstufe für cyanidhaltiges Abwasser eingesetzt. Zweckmäßigerweise bietet sich der Einsatz von speziellen Elektrolysezellen für die Reduzierung der Cyanidkonzentrationen in Standspülbädern (z. B. hinter cyanidischen Zink- oder Kupferbädern) an. Dabei können

Cyanidkonzentrationen $< 10 \text{ mg/l}$ erreicht werden, aus wirtschaftlichen Gründen beendet man allerdings i.d.R. die Cyanidoxidation bei 500 mg/l . Wenn alle Metalle an der Kathode ausreichend abgeschieden sind, kann die Restoxidation mit einem der aufgezeigten Verfahren durchgeführt werden.

2.3.2.6 Cyanidoxidation mit Ozon

Dieses Verfahren wird nur in wenigen Fällen eingesetzt.

2.4 Chromatreduktion

Chrom-VI wird i. d. R. in Chargenanlagen mit Natriumhydrogensulfit (NaHSO_3) $< \text{pH } 2,5$ zu Chrom-III reduziert. Darüber hinaus eignen sich für die Reduktion im alkalischen Bereich auch Natriumdithionit und Eisen(II)-Verbindungen. Dieses Verfahren ist allerdings nicht über das Redoxpotential zu steuern. Dies verhindert eine erhöhte Aufsalzung durch Ansäuern, die sonst nicht zu vermeiden wäre. Eisen(II)-Verbindungen erzeugen jedoch wesentlich mehr Schlammfall, so daß dieses Verfahren nur bei geringen Chrom(VI)-Konzentrationen eingesetzt werden sollte.

2.5 Nitritoxidation bzw. -reduktion

Nitrit wird mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) im schwachsauren Bereich zu Nitrat oxidiert. Mit Amidoschwefelsäure (Amidosulfonsäure, Sulfaminsäure) wird Nitrit zu Stickstoff reduziert. Beide Verfahren arbeiten bei $\text{pH} < 5$. Beim Ansäuern ist mit der Bildung nitroser Gase zu rechnen. Die reduktive Behandlung ist aus meßtechnischen Gründen nur in Chargenbehandlungsanlagen möglich.

Im Anhang 40 Teil D ist keine Anforderung für den Parameter Nitrit festgelegt.

Beim Betrieb der Behandlungsanlage ist zu beachten, daß sich bei längeren Stillstandszeiten durch biochemische Prozesse in Endkontrollschächten, Leitungen, Kiesfiltern und Schlammbecken trotz einer einwandfreien Nitritbehandlung aus Nitratverbindungen Nitrit-Stickstoff bilden kann. Durch organisatorisch- technische

Maßnahmen ist sicherzustellen, daß die Anforderung für Nitrit-Stickstoff eingehalten wird.

2.6 Metallfällung

Vorbedingung für die Fällung ist, daß die Abwasserteilströme erforderlichenfalls gemäß Nummer 2.3 - 2.5 entgiftet sind. Fallen sie sauer an, werden sie mit Natronlauge oder Kalkmilch, in einigen Fällen auch mit Soda oder Sodazuschlägen, auf den Fällungs-pH eingestellt. Fallen sie alkalisch an, erfolgt dies mit Schwefelsäure bzw. bei zu hoher Sulfatlast mit Salzsäure. Zur Vermeidung unnötiger Aufsalzungen können geeignete Säuren und von störenden Komplexbildnern freie alkalische Halbkonzentrate (z. B. Dekapier-, Beizbäder) zur gegenseitigen Neutralisation genutzt werden.

Die Abbildung 1 enthält orientierende Angaben über pH-Bereiche, in denen die einzelnen Metalle gefällt werden können. Bei Anwesenheit mehrerer Metalle wird die Fällung schwer fällbarer Metalle begünstigt.

Abbildung 1: pH-Bereich für die Fällung der wichtigsten Metalle
--

Hohe Neutralsalzkonzentrationen erhöhen die Restlöslichkeit erheblich. Werden die Anforderungen an die Restmetallkonzentration nicht erreicht, kann das behandelte Abwasser zur Feststoffabtrennung über eine nachgeschaltete Filtration und ggf. über einen Selektivionenaustauscher zur Entfernung gelöster Schwermetalle geführt werden. Alternativ zur Metallhydroxidfällung kann in speziellen Fällen eine Metallsulfidfällung vorteilhaft sein.

Komplexbildner erschweren oder verhindern die Metallfällung. Ihr Einsatz ist dennoch in der Galvanotechnik unverzichtbar. Komplexbildner können darüber hinaus auch bei galvanotechnischen Prozessen oder bei der Abwasserbehandlung entstehen. Für bestimmte Komplexbildner können Selektiv-Ionenaustauscher zur Einhaltung der Schwermetall-Überwachungswerte eingesetzt werden, bei anderen ist der Wechsel auf eine Sulfidfällung unumgänglich.

Abbildung 2: Verfahrensschritte der Abwasserbehandlung

Abbildung 2 zeigt typische Verfahrensschritte bei der Abwasserbehandlung.

2.7 Fällung der Metalle aus komplexbildnerhaltigem Abwasser

Komplexbildner im Abwasser erschweren bzw. behindern die Metallausfällung. Trotz dieser Schwierigkeiten in abwassertechnischer Hinsicht ist der Einsatz von Komplexbildnern im Galvanikbereich unverzichtbar. Dies gilt sowohl für die elektrolytische als auch für die chemische Metallabscheidung.

Folgende Eigenschaften (Auswahl) sind dafür verantwortlich:

- Komplexe erniedrigen das Normalpotential und verhindern das Ausfallen von Härtebildnern
- Komplexe verbessern bei elektrolytischer Abscheidung die Struktur des abzuscheidenden Metalls und die Glanzbildung-
- Komplexe verbessern die Streufähigkeit und führen zu einer gleichmäßigen Schichtdickenverteilung
- Komplexbildner im Elektrolyten verhindern beim Galvanisieren wirkungsvoll die Metallhydroxidbildung
- Komplexe stabilisieren außenstromlos arbeitende Elektrolyte und steuern die Geschwindigkeit der Abscheidung.

Im Abwasser können im wesentlichen folgende Komplexbildner vorkommen:

- Polyphosphate: Heißentfettungsbäder und elektrolytische Entfettungsbäder, als Pyrophosphat auch in einigen Spezialelektrolyten (Kupfer)
- Triethanolamin (TEA) und andere organische Amine: Chemische Entmetallisierungsbäder, alkalische Zinkelektrolyte
- Zitronensäure: Chemisch arbeitende Nickelbäder, spezielle Dekapierbäder
- Weinsäure: Spezielle Dekapierbäder, chemisch arbeitende Polierbäder für Massenartikel

- Glukonsäure: Heißentfettungsbäder, alkalische Aluminiumbeizen
- Ammoniak: Schwachsaure Zinkelektrolyte, alkalische Ätzbäder (Leiterplattentechnik), chemisch arbeitende Nickelbäder, Abwasser nach Cyanidentgiftung
- Nitrilotriessigsäure (NTA): Entfettungsbäder
- Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Quadrol: chemisch arbeitende Kupferbäder (Leiterplattentechnik).

Auch das vielfach eingesetzte Cyanid ist ein Komplexbildner. Dessen abwassertechnische Behandlung ist unter Nummer 2.3 dargestellt. Zur Fällung der Metalle aus komplexbildnerhaltigem Abwasser kommen die folgenden Verfahren in Betracht.

2.7.1 Fällung durch Reduktion

Soweit Kupfer das komplexgebundene Metall ist, wird es in der Leiterplattentechnik durch Reduktion metallisch abgeschieden. Als Reduktionsmittel kommen Formalin oder Natriumdithionit in Betracht. Seltener wird die Zementation durch Reduktion mit unedlen Metallen (Eisen, Zink, Aluminium) durchgeführt, da der intakt bleibende Komplexbildner mit dem in Lösung gehenden Eisen bzw. Zink bei der Neutralisation wieder Komplexverbindungen bildet. Durch Einsatz stärkerer Reduktionsmittel, z. B. Hypophosphite, können noch weitere Metalle (in der Spannungsreihe bis Nickel) reduziert werden.

2.7.2 Austrag durch Elektrolyse

Durch Elektrolyse können Kupfer und Nickel aus chemischen Bädern metallisch abgeschieden werden. Mit fallender Metallionenkonzentration sinkt aber die Stromausbeute, so daß es i. d. R. sinnvoll ist, die Elektrolyse bei Restgehalten von 500 mg/l zu beenden und den weiteren Austrag in einem anderen Verfahren vorzunehmen.

2.7.3 Fällung durch Überalkalisieren

Metalle, die keine amphoteren Hydroxide bilden, sind aus schwachen Komplexen (Ammoniak, einige organische Amine) durch Überalkalisieren mit Natronlauge fällbar. Gleichzeitig werden Ammoniak und Amine freigesetzt, was ggf. eine Abluftbehandlung notwendig macht. Wird zur Alkalisierung Kalkmilch verwendet, ist Kupfer auch aus EDTA-Komplexen, z.T. auch aus NTA-Komplexen als Hydroxid fällbar (Umkomplexierung). Dies führt zu erhöhtem Schlammanfall. Aus den harten Metallkomplexen (z. B. Kupfer-EDTA-Komplex) werden die Metalle häufig als Metallsulfide gefällt. Diese bilden erheblich schwerer lösliche Niederschläge als die Hydroxide. Die Tabelle 1 zeigt einen Vergleich der Löslichkeitsprodukte der Metallsulfide zu denen der Hydroxide.

Nur für den Dienstgebrauch

Tabelle 1: Löslichkeitsprodukte der Metallhydroxyde und Metallsulfide

Metall	Hydroxid		Sulfid	
	Formel	Löslichkeitsprodukt	Formel	Löslichkeitsprodukt
Aluminium	$\text{Al}(\text{OH})_3^*)$	$2 \cdot 10^{-32}$	-	-
Blei	$\text{Pb}(\text{OH})_2^*)$	$1 \cdot 10^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-13}$	PbS	$3 \cdot 10^{-28}$
Cadmium	$\text{Cd}(\text{OH})_2^*)$	$1,3 \cdot 10^{-14}$	CdS	$5,1 \cdot 10^{-29}$
Chrom	$\text{Cr}(\text{OH})_3^*)$	$3 \cdot 10^{-28}$	-	-
Eisen (II)	$\text{Fe}(\text{OH})_2^*)$	$2 \cdot 10^{-15}$	FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$
Eisen (III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3^*)$	$8,7 \cdot 10^{-38}$	-	-
Kupfer	$\text{Cu}(\text{OH})_2^*)$	$2 \cdot 10^{-19}$	CuS	$8 \cdot 10^{-45}$
Nickel	$\text{Ni}(\text{OH})_2^*)$	$5,8 \cdot 10^{-15}$	$\text{NiS}^{**})$	$1 \cdot 10^{-26}$
Silber	AgOH	$1,2 \cdot 10^{-8}$	Ag_2S	$1,6 \cdot 10^{-49}$
Zink	$\text{Zn}(\text{OH})_2^*)$	$4 \cdot 10^{-17}$	$\text{ZnS}^{**})$	$6,9 \cdot 10^{-26}$
Zinn (II)	$\text{Sn}(\text{OH})_2^*)$	$6 \cdot 10^{-25}$	SnS	ca. 10^{-20}
Zinn (IV)	$\text{Sn}(\text{OH})_4$	$1 \cdot 10^{-56}$	-	-

*) Im Abwasser ermittelte Löslichkeitsprodukte.

**) Es sind die Werte für die jeweils schwerlöslicheren Modifikationen eingesetzt.

2.7.4 Fällung mit Sulfid

Von den in der metallverarbeitenden Industrie hauptsächlich vorkommenden Metallen lassen sich Kupfer, Zinn und Blei aus ihren Komplexen bereits im sauren Medium fällen (H₂S-Bildung beachten). Die restlichen Metalle bilden ihre Sulfide erst im neutralen bis alkalischen Bereich. Die Fällung mit Sulfid funktioniert gut mit den Kupferkomplexen von

Ammoniak, Ethylendiamin und Quadrol, weniger gut bis schlecht mit denen von Triethanolamin (TEA), Nitrilotriessigsäure (NTA) und Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA).

Bei der Sulfidfällung muß generell das überschüssige toxische Sulfid, z.B. mit Eisen(III)-Salzen, entfernt werden.

2.7.5 Fällung mit Organosulfiden

Die Fällung mit Organosulfiden führt zu noch schwerer löslichen Niederschlägen. Mit Dimethyldithiocarbamat (DMDTC) läßt sich Kupfer aus allen Verbindungen der großtechnisch hergestellten Komplexbildner im neutralen bis schwach sauren Bereich ausfällen. Dies gilt auch für die Metalle Nickel, Zink, Cadmium und Blei, es sei denn, sie sind mit NTA oder EDTA komplexiert.

2.7.6 Entfernung durch Ionenaustauscher

Kationische Metallkomplexe mit Aminen, Triethanolamin (TEA) und Quadrol lassen sich ebenso wie Metallionen mit schwachsauren Kationenaustauschern, die Iminodiacetat-Gruppen enthalten und ebenfalls mit den Metallen relativ stabile Komplexverbindungen bilden, durch Ionenaustausch entfernen. Liegen schwache bis mittelstarke anionische Komplexe mit z. B. Glukonat, Tartrat vor, vermögen diese Ionenaustauscher die Metalle durch Umkomplexierung zu binden. Metalle, die an Citrat, EDTA und NTA komplex gebunden sind, werden vom Selektivkationenaustauscher nicht zurückgehalten. Entscheidend für das jeweils in Betracht kommende Verfahren ist die Stabilität des Metallkomplexes. Die Behandlung von EDTA ist in Nummer 2.11 dargestellt.

2.8 Fällung von Anionen

2.8.1 Fluorid

Fluorid kann z. B. durch Edelstahlbeizen, einige Chromatierbäder, alkalische Aluminiumbeizen, chemische Aluminiumglanzbäder, Phosphatierbäder, spezielle Metallstripper und seltener auch durch Dekapierbäder ins Abwasser gelangen.

Das freie Fluorid kann mit Calciumverbindungen, in der Regel mit Kalkmilch, bei der Neutralisation gefällt werden. Dabei ist zu beachten, daß die Fluoridfällung nur dann

weitgehend durchgeführt werden kann, wenn pro Äquivalent Fluorid auch ein Äquivalent Calcium vorhanden ist. Andernfalls müssen zusätzliche Calciumionen in Form löslicher Calciumverbindungen zudosiert werden. Als Reaktionszeit sind in der Regel 30 Minuten ausreichend.

2.8.2 Phosphat

Phosphat wird bei Einsatz von Kalkmilch als schwerlösliches Calciumphosphat gefällt. Dreiwertige Metallionen, wie Aluminium- und Eisenionen, bilden bei Orthophosphat ebenfalls schwerlösliche Verbindungen. Sind diese nicht ausreichend vorhanden, müssen sie gegebenenfalls zudosiert werden.

2.8.3 Sulfat

Sulfat ist im Anhang 40 nicht begrenzt. Da jedoch vielfach über kommunale Satzungen Anforderungen an die Sulfatfracht gestellt werden, werden Hinweise zur Sulfatbehandlung gegeben. In der Praxis sind trotz Kalkfällung Sulfatwerte in der Größenordnung von 5000 bis 6000 mg/l zu erwarten. Diese hohe Konzentration wird durch die in der Regel relativ geringen Abwassermengen aus der Produktion metallbearbeitender und metallverarbeitender Betriebe allerdings nur in Ausnahmefällen zu Problemen in der Kanalisation führen.

Bei der Festlegung von Sulfatwerten an der Einleitungsstelle ins öffentliche Kanalnetz (nicht am Ablauf der Abwasservorbehandlungsanlagen) sind daher in jedem Einzelfall die örtlichen Verhältnisse (Baustoff der öffentlichen Kanäle und Kanalschächte, Verdünnungsverhältnisse im öffentlichen Kanal) zu berücksichtigen. Ein anderes Verfahren zur Sulfatfällung ist die Ettringitfällung ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), das wegen der Abfallproblematik nur in Ausnahmefällen in Betracht.

2.9 Organische Restbelastung des behandelten Abwassers

Bei Einsatz wassersparender Spültechniken und Kreislaufführung des Spülwassers wird der Abwasseranfall erheblich reduziert. Dies gilt insbesondere auch für die Parameter CSB, Fischgiftigkeit und Ammonium. Die Ausgangswerte dieser Parameter werden mit

den Fällungsverfahren nur unzureichend abgesenkt. Aufgrund dieses Sachverhaltes sollte das vorbehandelte Abwasser zusätzlich vor Einleitung ins Gewässer in biologischen Kläranlagen behandelt werden.

2.10 Anforderung an das Abwasser für den Ort des Anfalls

2.10.1 LHKW-haltige Abwässer

LHKW belastete Teilströme fallen im allgemeinen nicht mehr an; sofern dieses Abwasser anfällt, muß es direkt gesammelt und behandelt werden. Damit ist der Eintrag von LHKW über undichte Entwässerungsleitungen in das Erdreich ausgeschlossen. Zur Behandlung des mit LHKW belasteten Abwassers werden u. a. Stripverfahren (Grenzschichtverdampfer) und Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle eingesetzt. Diesen Abwasserbehandlungsanlagen sind grundsätzlich Sicherheitsabscheider vorgeschaltet. Sie haben die Aufgabe, die von den Abluftreinigungsanlagen diskontinuierlich anfallenden Abwassermengen zu speichern und die im Abwasser ungelösten Lösemittelanteile zurückzuhalten bevor mit Strip- und Adsorptionsanlagen weiterbehandelt wird. Die Aufenthaltszeit des gespeicherten Abwassers sollte wenigstens 12 Stunden betragen, um eine optimale Phasentrennung zu erzielen. Häufig wird dem Sicherheitsabscheider noch ein Pufferbehälter vorgeschaltet, um dessen Wirkungsweise zu erhöhen und um bei Störungen des Systems (»Überkochen« von Lösungsmitteln) über ausreichendes Auffangvolumen zu verfügen.

Die Reinigungen des LHKW-haltigen Abwassers mittels Adsorptionsanlagen wird i.d.R. in Festbettfiltern vorgenommen, die mit Aktivkohle gefüllt sind. Mit ihnen kann am Ort des Anfalls der Überwachungswert von 0,1 mg/l eingehalten werden.

Um mit Stripanlagen die gleiche Reinigungsleistung bei gleichen Sicherheitsanforderungen zu erzielen, muß den Stripanlagen ein Aktivkohlefilter nachgeschaltet werden, da bestimmte Begleitsubstanzen wie Mineralöle und Schwebstoffe, den Behandlungserfolg negativ beeinflussen können.

2.10.2 Quecksilberhaltiges Abwasser

Quecksilber ist im Abwasser der metallverarbeitenden Industrie nur im Abwasser aus der Batterieherstellung und vereinzelt in der Galvanik zu erwarten.

Soweit Quecksilber im Abwasser der Galvanik dennoch vorkommt, wird es über Ionenaustauscher entfernt. Praxiserfahrungen haben gezeigt, daß auch bei Verwendung von cyanidischen Elektrolyten, in denen Quecksilber als Kaliumtetracyanomercurat ($K_2[Hg(CN)_4]$) vorliegt, das quecksilberhaltige Abwasser über mehrere hintereinander geschaltete Kationen- und Anionenaustauscher (KA, KA + AA, AA) geführt werden muß, um den niedrigen Überwachungswert von 0,05 mg/l einhalten zu können.

Für die Behandlung quecksilberhaltigen Abwassers in der Batterieindustrie wird auf die Hinweise und Erläuterungen zu diesem Herkunftsbereich verwiesen (siehe Nummer 4.8).

2.10.3 Cadmiumhaltiges Abwasser

Cadmium wird gezielt eingesetzt im Bereich der Galvanik (Cadmiumelektrolyte in Cadmieranlagen und in der Batteriefertigung Nickel/Cadmium-Akkumulatoren). In anderen Herkunftsbereichen tritt es häufig als Begleitelement auf und gelangt somit als Verunreinigung ins Abwasser. Es kann dann nicht gezielt im Teilstrom erfaßt werden. In einer Cadmieranlage befindet sich Cadmium nicht nur in der Spülzone nach dem Cadmiumelektrolyten, sondern auch im nachfolgenden Chromatierbad und dessen Spülbad, wenn auch in geringerer Konzentration. Cadmiumhaltig sind auch das Entcadmierungsbad und das zugehörige Spülwasser.

In die Vorbehandlung kann Cadmium aus der Entcadmierung oder durch nicht vollständige Entcadmierung eingeschleppt werden. Um eine Verschleppung aus dem Cadmierzusatzbereich zu minimieren, sollten vor der Behandlung einer neuen Charge die Warengestelle oder Trommeln eine Entcadmierungsstufe durchlaufen. Schließlich gelangt Cadmium auch beim Reinigen von Filtern, Behältern sowie anderer Hilfseinrichtungen ins Abwasser. Vorsorglich ist das gesamte Abwasser aus der Cadmierungsanlage als cadmiumhaltig zu betrachten und zu behandeln.

Cadmiumhaltiges Abwasser, welches beim gezielten Einsatz von Cadmium anfällt, ist im Teilstrom zu erfassen und selektiv vorzubehandeln. Die Vorbehandlung umfaßt die Behandlung des Abwassers von der Oxidation bis zur Metallfällung und Filtration.

Bei Einsatz von Ionenaustauscherkreisläufanlagen wird das cadmiumhaltige Abwasser einer eigenen Kreisläufanlage zugeführt. Die Regenerate werden getrennt behandelt.

Konzentriertes Abwasser aus wassersparenden Spülsystemen und das Entcadmierungsbad können über eine Elektrolysezelle geführt werden. Hierbei kann schon ein Großteil des Cadmiums abgeschieden werden. Cyanidhaltige Cadmiumelektrolyte können gegebenenfalls zur Aufkonzentrierung auch über Verdunsterstufen geführt werden.

Cadmium kann mit Natronlauge oder Natriumcarbonat (siehe Nummer 2.6) ausgefällt werden. Die Fällung mit Natronlauge erfordert pH-Werte über 11. Metalle, die amphotere Hydroxide bilden, können sich bei gemeinsamer Behandlung wieder lösen.

Eine geringere Löslichkeit bei niedrigeren pH-Werten hat Cadmiumcarbonat. Schon bei pH-Werten über 8,5 kann eine quantitative Fällung ($\text{Cd} < 0,2 \text{ mg/l}$) erreicht werden. Eine Nachreinigung kann über einen selektiv arbeitenden Kationenaustauscher durchgeführt werden, so daß $0,2 \text{ mg/l}$ sicher unterschritten werden.

2.11 Behandlung von EDTA-haltigem Abwasser

2.11.1 Allgemeine Hinweise

EDTA-haltige Prozeßlösungen sind meistens Bäder zur stromlosen Metallabscheidung. Alle mit EDTA kontaminierten Lösungen sind separat einer speziellen Behandlung zuzuführen. Das auszuwählende Behandlungsverfahren richtet sich nach der EDTA-Konzentration und den begleitenden Inhaltsstoffen.

Das Ableiten von EDTA-haltigem Abwasser aus Entfettungsbädern, Entmetallisierungsbädern und Nickelbädern ist nicht erlaubt.

2.11.2 Konzentrate

Aus Konzentraten, wie Chemisch-Kupfer-Bädern aus der Leiterplattenfertigung, die bis zu 50 g/l EDTA enthalten, wird EDTA durch chemische Fällung zurückgewonnen. Zur Erzielung eines hohen Wirkungsgrades muß EDTA zuvor von Metallen befreit werden. Hierzu werden die bekannten Verfahren der Elektrolyse oder der Reduktivfällung eingesetzt (siehe Nr. 2.7). Aus der metallabgereicherten Lösung ($< 20 \text{ mg/l}$) wird mit konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4) bei pH 1,8 EDTA als freie Säure H_4EDTA ausgefällt. Die verbleibende Restkonzentration an gelöstem EDTA liegt je nach Kristallisationszeit bei 250 - 600 mg/l.

Die auskristallisierte Säure ist sehr rein und kann in den Prozeß zurückgeführt werden. Die Restkonzentration an gelöstem EDTA muß in weiteren Verfahrensschritten verringert werden. Hierzu können eingesetzt werden:

a) Oxidativer Abbau

- mit Fenton's Reagenz. Dies besteht aus einem Gemisch aus Eisen(II)-Salzen und Wasserstoffperoxid, in dem Hydroxylradikale als das eigentliche Oxidationsmittel entstehen. Die Reaktion erfolgt in der Charge bei pH 2,5 - 3,5 über ca. 4 Stunden. Es werden EDTA-Restgehalte von weniger als 1 mg/l erreicht.
- mit Peroxodisulfat. Hierzu können die häufig eingesetzten Peroxodisulfat-Ätzlösungen eingesetzt werden, die als Abfallösungen teilweise noch aktiv sind. Die EDTA-haltige Lösung muß bei 75 °C mit Persulfatüberschuß und Kupfer als Katalysator oxidiert werden. Das Abwasser wird stark aufgesalzen.

Im halbtechnischen Maßstab wurde ferner die EDTA-Oxidation mit UV-Photolyse, anodischer Oxidation und Ozon durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen die prinzipielle Machbarkeit der Verfahren.

b) Eindampfung

- In Dünnschichtverdampfern werden salzhaltige EDTA-Lösungen bis zur Trocknung eingedampft. Der Rückstand wird als Sonderabfall entsorgt. Das Kondensat enthält

noch geringe Konzentrationen an EDTA (2 - 5 mg/l). Das Verfahren verursacht hohe Betriebs- und Investitionskosten, ist aber seit Jahren erprobt.

2.11.3 Spülwasser und schwach belastetes Abwasser

Aus Spülwasser, Brüdenkondensaten von Eindampfanlagen und aus dem Konzentratkreislauf von Elektrodialyseanlagen kann EDTA mit der Ionenaustauschertechnik entfernt werden. EDTA und seine Metallkomplexe liegen oberhalb pH 2 stets als anionische Verbindung vor, so daß schwach belastetes EDTA-Spülwasser durch eine Anionenaustauscherkreislaufanlage auf EDTA-Gehalte $< 0,1$ mg/l gebracht werden kann. Auf stark basischen Harzen in der OH-Form wird EDTA irreversibel gebunden. Das beladene Harz wird zur Verbrennung oder Deponierung abgegeben. Die nutzbare Volumenkapazität (NVR) beträgt 50 Gramm EDTA⁴⁻ pro Liter Harz.

Von schwach basischen Anionenharzen in der Chlorid-Form wird EDTA mit 5%iger Natronlauge gut regeneriert. Man erhält eine hochkonzentrierte alkalische EDTA-Lösung (bis zu 30 g/l EDTA), die entweder ins Prozeßbad zurückgeführt werden kann oder aus der EDTA mit Säure ausgefällt wird. Die Abbildung 3 zeigt ein praxisbewährtes Verfahrensbeispiel zur Rückgewinnung und Behandlung von EDTA. Anstelle der chemischen EDTA-Fällung wurde auch die bipolare Membrantechnik versuchsweise eingesetzt.

Abbildung 3: Rückgewinnung und Behandlung von EDTA

2.12 Vermeiden und Vermindern von AOX-Emissionen

Verantwortlich für das Auftreten von AOX im Abwasser sind vorwiegend folgende Ursachen:

- Einsatz von LHKW zur Entfettung:

Bei der Reinigung und Entfettung kann in vielen Fällen auf den Einsatz von LHKW verzichtet werden. Die Abluftreinigung moderner Reinigungsautomaten auf der Basis

von LHKW erfolgt abwasserfrei. Ist in speziellen Fällen der Anfall LHKW-haltigen Abwassers nicht zu vermeiden, muß es im Teilstrom abgeleitet und behandelt werden (siehe auch Nummer 2.9). Wird der Überwachungswert für LHKW 0,1 mg/l eingehalten, ist im Regelfall auch der Überwachungswert für den AOX unterschritten.

- Einschleppung durch Fertigungshilfsstoffe und Dosierchemikalien der Abwasserbehandlung:

In Fertigungshilfsstoffen können chlororganische Verbindungen enthalten sein (z.B. Chlorparaffine in Kühlschmierstoffen). Auch Fällmittelsalze (FeCl_3 , AlCl_3) und Salzsäure, die in der Abwasserbehandlung eingesetzt werden, können AOX enthalten. Deshalb sollte nur Salzsäure eingesetzt werden, die keine höhere Verunreinigung durch organische Halogenverbindungen und Chlor aufweist, als es nach der DIN 19.610 für Salzsäure zur Aufbereitung von Betriebswasser zulässig ist. Eisen- und Aluminiumsalze sollen keine höhere Belastung an organischen Halogenverbindungen haben als 100 Milligramm, bezogen auf ein Kilogramm Eisen, bzw. Aluminium in den eingesetzten Behandlungskemikalien (s. Anhang 40 Teil D Abs.5 des Anhangs 40 zur Abwasserverordnung).

- Bildung von AOX bei der Cyanid- und Nitritoxidation bei Einsatz von Natriumhypochlorit:

Die Hauptfracht des AOX im Abwasser entsteht bei der Cyanid- und Nitritoxidation durch Einsatz von Natriumhypochlorit (NaOCl). Verfahren nach dem Stand der Technik zur Behandlung des AOX haben sich noch nicht durchgesetzt.

2.13 Behandlung von ölhaltigem Abwasser

2.13.1 Ölhaltige Abwasserarten

Ölhaltiges Abwasser fällt in diesem Industriebereich vorwiegend als Emulsion an. Es handelt sich hierbei vor allem um folgende Abwasserarten:

- Verbrauchte Kühlschmiermittel aus spangebenden Bearbeitungsgängen
- Abwasser aus Teilewaschanlagen (Industriewaschmaschinen)

- Abwasser aus Entfettungsbädern
- Abwasser aus Reinigungsvorgängen an Maschinen, Werkzeugen, Behältern usw.

Die Mineralölgehalte und sonstigen Inhaltsstoffe der aufgeführten Abwasserarten sind sehr unterschiedlich. So enthalten Kühlschmiermittel Emulgatoren, Stabilisatoren, Biozide, Konservierungs- und Korrosionsschutzmittel. Die für die Reinigung von Werkstücken verwendeten Waschmittel können sauer, neutral oder alkalisch sein. Sie können Netzmittel, waschaktive Substanzen, Antischaum- und Korrosionsschutzmittel enthalten.

2.13.2 Behandlungsverfahren

Je nach Art des aufzubereitenden ölhaltigen Abwassers und der Emulsionen, des Abwasseranfalls und den Anforderungen an das zu behandelnde Abwasser kommen als Behandlungsverfahren in Betracht:

- Physikalische Verfahren (Entspannungsflotation, Elektroflotation, Ultrafiltration, Adsorption)
- Chemische Verfahren (Zusatz von Säuren, Metallsalzen, Flockungshilfsmitteln)
- Thermische Verfahren (Erhitzen, Verdampfen, Verbrennen).

Oft werden auch Verfahrenskombinationen gewählt:

- Einwirkung von Säure und Temperatur
- Zusatz von Säuren und Metallsalzen mit anschließender Flotation.

Eine detaillierte Beschreibung einzelner Verfahren enthält Nummer 4.10.

2.14 Meß- und Regeltechnik

2.14.1 Allgemeines

Die physikalischen und chemischen Prozeßabläufe bei der Abwasserbehandlung und Rückgewinnung erfordern eine gesicherte Prozeßführung, Voraussetzung hierzu ist eine ausreichend sichere Überwachung der Prozeßparameter und der Steuerung.

Typische Prozeßparameter bei der Behandlung von Abwasser und Rückgewinnung von Prozeßstoffen sind in nachfolgender Übersicht aufgeführt.

Nur für den Dienstgebrauch

Prozeßparameter	Prozeß	Meßtechnik
pH-Wert	Neutralisation CN-Oxidation Cr (VI)-Reduktion NO ₂ -Reduktion/Oxidation Metallfällung	pH-Elektrode mit Meßverstärker und Anzeige
Redox-Potential	CN-Oxidation Cr (VI)-Reduktion	Redox-Elektrode mit Meßverstärker und Anzeige
Leitfähigkeit	Beladungszustand von Ionenaustauschern	Leitfähigkeitselektrode mit Meßverstärker und Anzeige
Trübung	Permeatkontrolle bei der Ultrafiltration	Trübungsmeßgerät hat sich in der Praxis nicht bewährt → Sichtkontrolle
Schwermetall- konzentration	Erfolgskontrolle der Metallfällung Kontrolle der Schlußaustauscher	Schnelltest Photometer AAS
Durchflußmenge	Ablauf an der pH- Endkontrolle	mechanische Meßeinrichtung magnetisch - induktiver Zähler

2.14.2 Überwachung

Abwasserbehandlungsanlagen erfordern eine meßtechnische Überwachung. Werden eingestellte Sollwerte überschritten, sollte eine optische und akustische Alarmierung und bei besonderen Meßstellen wie Auslaufkontrolle eine gleichzeitige Anlagenumschaltung vorhanden sein und die Einleitung in den Kanal unterbunden werden.

Von großer Bedeutung ist die Wartung der eingesetzten Meßeinrichtungen. Eine Messung ist so gut oder schlecht wie der Zustand des Meßgerätes. Eine fachmännische Wartung in den von den Fachfirmen empfohlenen Intervallen ist unbedingt einzuhalten.

Hilfseinrichtungen wie Leuchtschaltbilder oder Monitorsysteme tragen dazu bei, dem Betriebspersonal einen schnellen Überblick zu geben und erleichtern die Überwachung.

Der Einsatz von Kommunikations- und/oder Leitrechnern erleichtert die Überwachung der Anlage (Wartungshinweise, Anleitung zur Behebung von Störungshinweisen, Anleitung zur Behebung von Störungen). Darüber hinaus ist eine ausführliche Dokumentation der Betriebsabläufe möglich. Statistische Auswertungen helfen bei der Optimierung des Chemikalieneinsatzes. Anforderungen an die Überwachung der Anlagen sind den entsprechenden landesrechtlichen Regelungen zu entnehmen.

2.14.3 Steuerung

Viele Prozeßabläufe können unter Anwendung geeigneter Regelkreise und Programmablaufsteuerungen automatisiert werden. Über den Aufwand zur Automatisierung entscheidet die Komplexität der Gesamtanlage.

Typische Behandlungsvorgänge zur Automatisierung sind:

- Regeneration von Ionenaustauschern
- Rückspülen von Filtern
- Spülen von Ultrafiltrationsanlagen
- Neutralisationsabläufe
- Oxidations- bzw. Reduktionsvorgänge
- Schlamm entwässerung.

Im Falle einer Automatisierung können Oxidations-/Reduktions- und Neutralisationsabläufe in Chargenbehandlungsanlagen über sogenannte Funktionsgruppensteuerungen gesteuert werden. Damit laufen die einzelnen Behandlungsschritte vollautomatisch ab.

Nach jedem Behandlungsschritt wie Cyanidoxidation, Chromatreduktion etc. erfolgt ein Programmstopp mit Signalisierung. Für den Betreiber besteht dann die Möglichkeit der Erfolgskontrolle und anschließender Freigabe des nächsten Behandlungsschrittes. Eine durchgehende Programmablaufsteuerung ist zu vermeiden, da bei Fehlmessungen durch die hohen Konzentrationen in den Reaktoren erhebliche Schäden für Betreiber und Umwelt auftreten können. Werden potentiometrische Meßsysteme in Durchlaufanlagen eingesetzt, sollte zur Erhöhung der Betriebssicherheit das Gebersystem verdoppelt werden.

Die erhaltenen Meßsignale werden - neben der Nutzung zur Steuerung - ständig miteinander verglichen. Abweichungen der Geber untereinander führen zur Alarmierung und gegebenenfalls zur Verriegelung.

Titrationen werden zur Überwachung und Steuerung von Redoxreaktionen eingesetzt.

Nicht alle Reaktionen können Online überwacht werden. Dies trifft besonders bei gering konzentrierten Lösungen zu.

Chargenanlagen bieten die Möglichkeit des manuellen Eingriffes. Die relevante Konzentration kann im Betriebslabor z. B. mit Schnelltests, Fotometer festgestellt werden. Anschließend wird die Chemikalienmenge für die Behandlung der Charge festgelegt.

2.15 Sicherheitseinrichtungen

Neben den Sicherheitseinrichtungen, z. B. nach Unfallverhütungsvorschriften oder dem Gerätesicherheitsgesetz (GSG) werden folgende Sicherheitseinrichtungen empfohlen:

- Alarmierung bei Speicherbehälter »übertoll«

- Pumpenverriegelung bei »Wassermangel«
- Alarmierung und Verriegelung bei Sollwertabweichungen in der Auslaufkontrolle
- Alarmierung bei Chemikalienbehälter «leer«
- Alarmierung bei Überschreiten der Dosierzeit
- Alarmierung bei Konzentrateinbrüchen in das Spülwasser bei der Kreislaufführung über Ionenaustauscheranlagen
- Alarmierung und Abschaltung der Befüllpumpe bei Füllstand «übertoll» in zu füllende Behälter
- Alarmierung bei Ausfall wichtiger Antriebe
- Vorhalten von Rückhaltevolumen für Störfälle.

2.16 Spültechnik

Um eine hohe Qualität bei der Oberflächenbehandlung von Metallen zu gewährleisten, muß zwischen den einzelnen Prozeßstufen der Fertigung intensiv gespült werden. Damit werden Verschleppungen von den vorhergehenden in die folgenden Prozeßbäder vermieden.

Ein wichtiger Faktor für die Berechnung der Spülwassermenge ist das Spülkriterium (S), das vom Betreiber festgelegt wird. Es ist abhängig von dem Prozeß und dem herzustellenden Produkt.

Das Spülkriterium ist wie folgt definiert:

$$\text{Spülkriterium (S)} = \frac{\text{Konz. } c_0 \text{ (Konzentration des zu spülenden Stoffes in der Prozeßlösung)}}{\text{Konz. } c_n \text{ (Konzentration des zu spülenden Stoffes in der letzten Spüle)}}$$

Eine Bandbreite von gängigen Spülkriterien nach verschiedenen galvanotechnischen Prozeßstufen ist nachstehend aufgeführt.

Galvanische Prozesse	Typische Spülkriterien S
Heißentfettung	300 - 500
Elektrolytische Entfettung	100 - 1.000
Dekapieren	100 - 1.000
Beizen	100 - 3.000

Metallisieren, cyanidfrei	1.000 - 5.000
Metallisieren, cyanidisch	5.000 - 10.000
Hart-/Glanzchrom	30.000 - 100.000
Konversionsschichten (Brünieren, Chromatieren, Eloxieren, Phosphatieren)	500 - 5.000

Der Spülwasserbedarf wird bestimmt durch die Menge der Badverschleppung (siehe Nr. 4.1.2.4), das zu erzielende Spülkriterium und die eingesetzte Spültechnik. Bei einem vorgegebenen Spülkriterium lässt sich der Spülwasserbedarf verringern, wenn die Verschleppungsmenge gesenkt und/oder eine mehrstufige Spültechnik eingesetzt wird.

Tabelle 2: Benötigte Spülwassermenge pro Liter ausgeschleppten Elektrolyten in Abhängigkeit von der Kaskadenzahl (Beispiel)

Um die Forderung eines möglichst hohen Spülkriteriums bei geringem Spülwasserverbrauch zu erfüllen hat sich in den letzten Jahren in der Regel die dreistufige durchgesetzt.

Dabei gilt eine Spritzspülstufe als vollwertiger Spülschritt (Ausnahme: Trommel).

Abbildung 4: Spritzspültechnik

Bei Kaskadenspülung (kein Spülwasserkreislauf) ist folgendes zu beachten:

- Überwachung des Spülwassers durch Leitfähigkeitsmessung
- Spülwasserzulauf nur bei Bedarf (z.B. Fußschalter bei Handgalvaniken und Lichtschranke bei Automaten)

Abbildung 5: Dreistufige Standspültechnik mit Druckflascheneinsatz

Ziel der mehrstufigen Spültechnik ist es, insbesondere die Abwassermenge und damit die über den Abwasserpfad in die Umwelt gegebene Schadstofffracht zu reduzieren sowie in der ersten Spülstufe eine für Rückgewinnungsverfahren ausreichend hohe Konzentration zu erreichen.

Auf die Reduzierung der Abfallmenge und die Wirtschaftlichkeit der Rückgewinnungsanlagen hat die mehrstufige Spültechnik dagegen nur einen geringen Einfluß. Eine einfache Standspüle (Standzeit je nach Verschleppung zwischen einem Tag und mehreren Wochen) bietet z.B. durch das geringe Wasservolumen mit hoher Konzentration schon allein eine gute Basis für Rückführungsmaßnahmen, wie das nachfolgende Beispiel zeigt:

* Konzentration Wirkbad (c_0)	150 g/l Elektrolyt
* Verschleppung (V^*/t)	5 l/h
* Volumen Standspüle (V_B)	1000 l
* Standzeit (t)	1 Woche (40 h)

Aus den angenommenen Basisdaten ergibt sich die Konzentration der Standspüle zum Zeitpunkt des Verwerfens ($t = 40$ h) nach

$$c_t = c_0 \{1 - [V_B / (V_B + V^*)]^t\} \text{ zu } 27,1 \text{ g/l Elektrolyt (18 \% Wirkbadkonzentration } c_0).$$

Aus diesen Daten errechnet sich:

- * die gesamte ausgeschleppte Menge an Elektrolyt ($150 \text{ g/l} \times 5 \text{ l/h} \times 40 \text{ h}$) zu 30 kg
- * die in der Standspüle enthaltene Menge ($27,1 \text{ g/l} \times 1000 \text{ l}$) zu 27,1 kg

Die aus der Standspüle ausgeschleppte Elektrolytmenge ist damit nur knapp 10 % der Masse, die in der Standspüle enthalten ist. Die Rückführungsrate beträgt somit mehr als 90 %.

Bei geringen Verschleppungsmengen bzw. bei niedrigen Spülkriterien sind auch weniger Spülstufen ausreichend.

In Einzelfällen, insbesondere bei Vorbehandlungen, muß der Elektrolyt schnellstmöglichst von der Warenoberfläche entfernt werden, um z.B. Fleckenbildung und Nachreaktionen zu vermeiden. Deshalb muß das Werkstück in solchen Fällen mit einer hohen Wassermenge gespült werden, wodurch eine Wassereinsparung durch mehrstufige Spültechnik nicht mehr erzielt werden kann.

Oft können bei der Nachrüstung alter Anlagen aus Platzgründen drei Spülbecken nicht eingesetzt werden. Hier muß auf alternative Spültechniken zurückgegriffen werden. Dies können zusätzlich eingerichtete Spülregister sein, die beim Ausheben der Ware in Funktion treten, oder separat aufgestellte Spülwasservorlagen, die nacheinander das in der Galvanisierstraße stehende Spülbecken speisen.

Durch Mehrfachnutzung von Spülwasser steigt die Salzkonzentration im zu behandelnden Abwasser stark an, so daß bei der Abwasserbehandlung Probleme entstehen können. (siehe auch Nummer 2.6)

Nur für den Dienstgebrauch

3. Auswahl der Parameter, für die Anforderungen zu stellen sind

In der Abwasserverordnung sind diejenigen Anforderungen vorgegeben, die bei der Erteilung einer Erlaubnis zur Direkteinleitung mindestens festzulegen sind.

Anforderungen nach den Teilen B, D und E gelten auch für Indirekteinleiter.

Aluminium, Eisen, Fluorid, Kohlenwasserstoffe, CSB, Phosphor:

sind typische Inhaltsstoffe, die im Abwasser der Metallbearbeitung und Metallverarbeitung zu erwarten sind. Die Anforderungen sind mit den herkömmlichen Methoden in der betrieblichen Abwasserendbehandlungsanlage zu erreichen. Außerdem sind CSB und Phosphor maßgebende Parameter für die Abwasserabgabe.

Stickstoff aus Ammoniumverbindungen und aus Nitrit:

sind typische Inhaltsstoffe, die im Abwasser der Metallbearbeitung und Metallverarbeitung zu erwarten sind. Außerdem sind sie Parameter der Abwasserabgabe.

Schwermetalle

Cadmium, Quecksilber, Arsen, Zink, Blei, Kupfer, Nickel, Zinn, Cobalt, Silber, Barium und Chrom werden durch die bei der Metallbe- und -verarbeitung eingesetzten Chemikalien und Materialien in die Be- und Verarbeitungsverfahren eingetragen. Mit Ausnahme von Zink und Arsen sind sie auch für die Abwasserabgabe maßgebende Parameter.

Sulfide und Cyanide

Sulfide werden im wesentlichen bei der Anwendung von Sulfid-Fällungen in das Abwasser übertragen. Cyanide werden bei bestimmten Verfahren zum Härten und in der Galvanotechnik eingesetzt.

Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)

Mit diesen Summenparameter werden adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) erfaßt. Der AOX ist ein für die Abwasserabgabe maßgebender Parameter.

Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe

Die im wesentlichen zur Entfettung eingesetzten leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe (LHKW) wurden aufgenommen, weil sie eine besonders leicht substituierbare Stoffgruppe der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene bilden.

Fischgiftigkeit

Die Fischgiftigkeit des Abwassers aus der Metallbe- und -verarbeitung beruht im wesentlichen auf der Belastung mit Metall- und/oder Neutralsalzen sowie Cyaniden.

Nur für den Dienstgebrauch

4. Einzelproduktionsbereiche

4.1 Galvanik

4.1.1 Produktionsverfahren

Unter Galvanisieren im engeren Sinne versteht man das Abscheiden von Metallen aus ihren wässrigen Lösungen mit Hilfe des elektrischen (Gleich)Stromes. Im weiteren Sinne gehören hierzu auch die stromlose Metallabscheidung sowie die oberflächenabtragenden Verfahren und die oberflächenumwandelnden Verfahren. Die wesentlichen Arbeitsgänge beim Galvanisieren sind:

- Vorbehandeln (Entfetten, Beizen, Dekapieren) (siehe Nr. 4.1.1.1),
- Metallisieren einschließlich notwendiger Zwischenbehandlung (siehe Nr. 4.1.1.2)
- Nachbehandeln (Chromatieren) (siehe Nr. 4.1.1.3)
- Entmetallisieren.

Aus den metallhaltigen Bädern werden die Metalle elektrolytisch abgeschieden. Man bezeichnet daher diese Bäder als Elektrolyte. Sie haben bei sorgfältiger Pflege in der Regel eine Lebensdauer von mehreren Jahren. Die technischen Einrichtungen bestehen im wesentlichen aus Behältern für Elektrolyte, für chemische Behandlungsbäder und für Spülwasser. Die Werkstücke werden an Gestellen, in Sonderfällen an Spezialhalterungen und in Trommeln (Massenartikel), durch die Galvanisieranlagen transportiert. Bei automatischen Anlagen werden hierzu gesteuerte Transportwagen eingesetzt.

Kontinuierlich arbeitende Galvanisierungsanlagen, z. B. für Drähte, Bänder, Rohre sind konstruktiv anders aufgebaut, vom Verfahren her aber gleichartig. Zur Galvanisierungseinrichtung gehören auch die Gleichstromquellen (Gleichrichter) und Einrichtungen zur Filtration, zur speziellen Elektrolytpflege, zum Neuansetzen und Speichern von Lösungen.

Abbildung 6: Vereinfachtes Verfahrensschema einer Verzinkungsanlage
--

4.1.1.1 Vorbehandlung

Die Oberfläche der zu galvanisierenden Teile muß absolut sauber sein. Nur so können festhaftende bzw. fehlerfreie Niederschläge erzeugt werden.

Zur **Entfettung** von Massenartikeln werden am häufigsten heiß arbeitende, alkalische Reiniger (selten neutrale) eingesetzt. Die alkalischen Heißentfettungsbäder sind kurzlebige Prozeßbäder. Ihre wesentlichen Bestandteile sind meist Kombinationen von Ätznatron, Soda, Trinatriumphosphat, Polyphosphaten, Natriumsilicat und als Emulgatoren wirkenden Tensiden. Die Bäder reichern sich mit emulgierten Ölen und Fetten sowie mit suspendierten Schmutzstoffen (Rückständen von Schleif- und Polierpasten) an. Neuerdings wird anstelle von Polyphosphat auch Nitrilotriacetat (NTA) eingesetzt.

Gelegentlich ist in diesen Bädern auch EDTA enthalten. EDTA kann auch durch Kühlschmieremulsionen und Befettungsmittel ins Abwasser gelangen. Abwasser aus Entfettungsbädern darf jedoch nur abgeleitet werden, wenn es kein EDTA enthält.

Polyphosphate, NTA und andere Komplexbildner bilden mit Korrosionsprodukten der Buntmetalle Komplexverbindungen. Entfettungsbäder sind daher in der Regel metallhaltig.

Sofern zur Entfettung der Einsatz von halogenierten Lösemitteln unverzichtbar ist, dürfen nur die nach der 2. BImSchV (in der jeweils neuesten Fassung) zugelassenen Lösemittel eingesetzt werden.

Die **elektrolytische Entfettung** ist für Gestellartikel als letzte Reinigungsstufe zwingend, für Massenartikel wird sie in zunehmendem Maße eingesetzt. Die Zusammensetzung dieser Bäder entspricht derjenigen der Heißentfettungsbäder mit der Ausnahme, daß sie weniger oder keine Tenside enthalten, aber Natriumcyanidzusätze haben können.

Alle verzünderten und angerosteten Teile müssen nach der Entfettung **gebeizt** werden.

Diese Vorbehandlungsverfahren werden allein oder in der Reihenfolge der Aufzählung in Kombination angewandt.

Bevor anschließend galvanisiert wird, werden die Werkstücke zur Entfernung alkalischer Elektrolytrückstände in der Regel **dekapiert**, d. h. sie werden in eine stark verdünnte Säure (Schwefelsäure, Salzsäure, Tetrafluoroborsäure) getaucht. Vor dem Galvanisieren in cyanidhaltigen Elektrolyten kann dies auch eine Kaliumcyanid- oder Natriumcyanidlösung sein.

4.1.1.2 Elektrolytische Metallabscheidung

Auf der gereinigten und aktivierten Metalloberfläche können nun andere Metalle aus sauren oder alkalischen Elektrolyten abgeschieden werden. Die letzteren - in Einzelfällen auch die sauren Elektrolyte - enthalten die Metalle als Komplexverbindungen, meist als Cyanokomplexe. Im folgenden werden Angaben gemacht über die Inhaltsstoffe, die abwassertechnisch bedeutsam sind. Es werden jedoch nur die häufig eingesetzten Elektrolyte und die darin in der Regel enthaltenen Bestandteile angeführt:

- **Bleielektrolyte** sind sauer und enthalten zweiwertiges Blei. Ihre Basis ist vor allem Fluoroborat oder Fluorosilikat.
- Die sauren **Blei-Zinn-Elektrolyte** enthalten die Metalle Blei und Zinn in zweiwertiger Form als Fluoroborat. Überwiegend kommen fluoridfreie Elektrolyte auf Sulfonsäurebasis zum Einsatz.
- **Bronzebäder arbeiten** auf cyanidischer Basis, wobei das Kupfer als Cyanokomplex und das Zinn als Hydroxokomplex anionisch gebunden sind. Außerdem enthält das Bad freies Cyanid.
- In den meisten cyanidisch-alkalischen **Cadmiumelektrolyten** ist das Cadmium anionisch als Cyanokomplex gebunden. Diese Bäder enthalten außerdem freies Cyanid. Wegen der Gefährlichkeit sollte Cadmium nur in ganz speziellen Anwendungen eingesetzt werden.
- **Chromelektrolyte** einfacher Art bestehen aus Chromsäure und etwas Schwefelsäure. Bei den sogenannten mischsauren Chromelektrolyten ist ein Teil des Sulfats durch Fluorosilikat ersetzt. In einigen Fällen kommen auch Chromelektrolyte mit Flußsäurezusätzen zum Einsatz. Die seit einigen Jahren eingesetzten

Chromelektrolyte mit dreiwertigen Chromverbindungen enthalten Ammoniumsalze. Bei deren Behandlung können sich Aminkomplexe bilden.

- **Goldelektrolyte** sind meistens cyanidisch, wobei das Gold als Cyanoaurat gebunden ist. Daneben ist freies Cyanid vorhanden. Es gibt auch cyanidfreie alkalische Goldelektrolyte auf der Basis von Sulfitokomplexen.
- Die sauren **Kupferelektrolyte** haben Kupfersulfat oder Kupferfluoroborat zur Basis. Die cyanidischen Elektrolyte enthalten Kupfer im Cyanokomplex in einwertiger Form sowie freies Cyanid. Sie können auch Rhodanid und Tartrat zusätzlich enthalten. Alkalische, cyanidfreie Kupferelektrolyte sind auf der Basis Pyrophosphat aufgebaut; und können Ammoniumsalze enthalten. Messingelektrolyte sind cyanidisch und enthalten die Metalle Kupfer und Zink in Form ihrer Cyanokomplexe.
- Schwachsauren **Nickelelektrolyte** sind auf der Basis Sulfat und Chlorid aufgebaut und enthalten Borsäure. Es gibt auch Nickelelektrolyte auf der Basis Amidosulfonsäure.
- Die meisten **Silberelektrolyte** sind cyanidisch und enthalten das Silber als Cyanoargentat. Es gibt auch cyanidfreie alkalische Elektrolyte, die auf Thiosulfatkomplexbasis aufgebaut sind. Desweiteren sind saure Elektrolyte bekannt.
- Die cyanidischen **Zinkelektrolyte** enthalten das Zink als Cyanokomplex neben freiem Cyanid. Schwachsaure Zinkelektrolyte sind auf der Basis Chlorid oder Sulfat aufgebaut. Sie enthalten zum Teil Ammoniumsalz oder sind mit Borsäure gepuffert. Es gibt auch Zinkbäder auf der Basis Borflußsäure. Außer diesen Elektrolyten gibt es noch cyanidfreie alkalische Zinkbäder, die weitgehend komplexbildnerfrei betrieben werden.

Werden mehrere metallische Schichten nacheinander abgeschieden, dann sind dazwischen unter Umständen Aktivierungsvorgänge notwendig.

Die nachfolgende Tabelle gibt beispielhaft eine Übersicht über die wichtigsten Badparameter bei häufig vorkommenden Bädern.

Tabelle 3: enthält eine Übersicht über die wichtigsten Badparameter bei häufig vorkommenden Bädern

Metall	Badtyp	pH-Bereich	Arbeitstemperatur (°C)	Metallkonzentration (g/l)
Cadmium	sauer	1	15 - 30	20 - 40
	alkalisch-CN-haltig	9,4 - 14	15 - 30	14 - 30
Chrom	Glanzchrom	< 1	30 - 65	250 - 350
	Hartchrom	< 1	55	250 - 350
Kupfer	sauer	1	20 - 35	45 - 65
	alkalisch-CN-haltig	9 - 13	60 - 75	50 - 60
Nickel	sauer	3,5 - 5,5	30 - 60	55 - 80
Zink	sauer	4 - 5,8	15 - 35	25 - 60
	alkalisch-CN-frei	13, 5	18 - 40	6 - 10
	alkalisch-CN-haltig	13,5	18 - 40	7 - 35
Gold	sauer CN-haltig	3,5 - 4,5	15 - 30	2 - 10
	alkalisch-CN-haltig	8 - 10	20 - 30	8 - 20
Silber	alkalisch-CN-haltig	11 - 12,5	18 - 25	9 - 20

4.1.1.3 Chemische Metallabscheidung

Am häufigsten wird chemisch vernickelt. Es sind saure (pH-Wert ca. 4,5, aber auch pH-Wert 6 - 7) und ammoniakalische Bäder gebräuchlich. Sie enthalten 6 - 7 Gramm Nickel pro Liter sowie Reduktionsmittel (Hypophosphit oder Boranate) und Komplexbildner, die zum Teil auch als Puffersubstanzen wirken (Citronensäure, Glykol, Essigsäure und andere organische Säuren, Ammoniumsalze). Als Beschleuniger werden Fluoride verwendet.

Seltener sind auch Lösungen zur chemischen Abscheidung von Zinn, Kupfer, Kupferlegierungen, Blei, Silber und Gold im Einsatz. Soweit alkalische Lösungen eingesetzt werden, sind die Metalle stets komplex gebunden.

Sofern beim chemischen Vernickeln EDTA eingesetzt wird, ist zu beachten, daß im Abwasser kein EDTA enthalten sein darf. Entweder muß auf den Einsatz verzichtet werden, oder es sind Verfahren einzusetzen, die das EDTA vollständig eliminieren (vergl. Nr. 2. 10.). Aus Chemisch-Kupfer-Bädern und deren Spülbädern kann EDTA

teilweise durch Ansäuern auskristallisiert und zurückgewonnen werden. Es bleiben jedoch erhebliche Restgehalte an EDTA zurück (vergl. Nr. 2.10.2).

4.1.1.4 Nachbehandlung

Durch die Nachbehandlung soll vor allem der Korrosionsschutz erhöht oder das abgeschiedene Metall gefärbt werden. In überwiegendem Maße handelt es sich dabei um ein chemisches Chromatieren von Zink- oder Cadmiumoberflächen, selten um ein elektrolytisches Chromatieren von Silberoberflächen. Hierfür werden heute noch LHKW-haltige Passivierungsmittel eingesetzt. Auch Farbe und Glanz der Niederschläge lassen sich beeinflussen. Man kennt Transparent-, Blau-, Gelb-, Oliv- und Buntchromatierungen sowie farberhaltende, jedoch stärker abtragende Glanzchromatierungen und Schwarzchromatierungen (silberhaltig). Chromatierbäder reagieren sauer und haben nur eine begrenzte Standzeit.

Die wichtigsten Inhaltsstoffe sind: sechs- und dreiwertiges Chrom, Ammoniumionen, Alkali-Ionen, Nitrat, Fluorid, Sulfat, Phosphat und das Metall, dessen Oberfläche chromatiert wird.

Man kann auch mit phosphat- oder nitriethaltigen Tauchlösungen einen vorübergehenden Korrosionsschutz, z. B. für eine Zwischenlagerung (Temporärer Korrosionsschutz) erreichen. Auch lassen sich chromatierte Metallschichten durch Tauchen in Farblösungen (Textilfarben) anfärben. Verschiedene Metalle können auch chemisch gefärbt werden.

Beim fleckenfreien Trocknen - Tauchen in Wasserverdrängern (sog. Dewateringfluids) - ist dafür zu sorgen, daß keine Lösemittel über den Abluftwäscher ins Abwasser verschleppt werden.

4.1.1.5 Entmetallisieren

Entmetallisiert wird aus zwei Gründen:

- Entfernung der Metallniederschläge von den Kontaktteilen der Galvanisiergestelle und der Trommeln. Geschieht dies nicht, kommt es zur Erhöhung der Ausschleppungen durch Knospenbildung und schadhaft werdende Isolierungen.

- Entfernung der Metallniederschläge von Ausschußteilen.

Man unterscheidet saure, neutrale, alkalische sowie alkalisch-cyanidische Entmetallisierungsbäder. Sie arbeiten chemisch oder elektrolytisch (anodisch).

Die **chemisch** arbeitenden **Entmetallisierungsbäder** enthalten als Depolarisator ein Oxidationsmittel und Komplexbildner, um die Metalle zu lösen oder in Lösung zu halten. Zur Verringerung des Angriffs auf das Grundmaterial werden auch organische Inhibitoren zugesetzt. Bei Stahl als Grundmaterial müssen die Bäder alkalisch sein. Für Buntmetalle stellt man sie sauer ein.

Als Oxidationsmittel werden in der Regel Nitroaromaten (substituiertes Nitrobenzol), als Komplexbildner Amine, EDTA, Ammoniak und außerdem noch Natriumcyanid eingesetzt. Präparationen dieser Art werden zur Entfernung von Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Zinn (alkalisch), Blei und Bleizinn benutzt. Für einige Schichten sind auch einfachere Mittel im Gebrauch: Ammoniumpersulfat (ammoniakalisch) für Messing, Säuren oder Natronlauge für Zink, Ammoniumnitrat für Cadmium. Zum Entchromen verwendet man Salzsäure mit Inhibitoren. Sofern EDTA eingesetzt wird, ist zu beachten, daß das Abwasser kein EDTA enthalten darf.

Elektrolytische Entmetallisierungsbäder sind meist auf saurer oder basischer Grundlage aufgebaut, z. B.:

- halbkonzentrierte Schwefelsäure mit Inhibitoren für Nickel
- alkalisch-cyanidische Lösungen für Kupfer (ausgenommen auf Zinkdruckguß), Zink, Cadmium, Bronze und Silber
- alkalische Lösungen (Natronlauge) bei Metallen, die sich amphoter verhalten: Zink, Zinn, Blei-Zinn und Chrom (Chromatbildung!)

Vielfach sind auch die Elektrolyte auf Nitrat / Nitrit-Basis im Einsatz.

4.1.2 Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung

4.1.2.1 Pflege metallhaltiger Prozeßbäder (Elektrolyte)

Die metallhaltigen Prozeßbäder haben bei sorgfältiger Pflege Standzeiten von mehreren Jahren und werden entsprechend der Analysenergebnisse korrigiert.

Gold wird auch bei geringerem Spülwasseranfall und niedrigen Konzentrationen mit Hilfe von Ionenaustauschern, die nach ihrer Beladung in einer Scheideanstalt verhüttet werden, zurückgewonnen.

Verschleppte verdampfungs- oder verdunstungsfähige Elektrolyte lassen sich durch Aufkonzentrieren (Wasserentzug) aus dem Spülwasser wassersparender Spülsysteme zurückgewinnen. Angewandt wird das Verdunsten und das Verdampfen (meist bei Unterdruck). Die zurückgewonnenen Konzentrate werden nach elektrolytspezifischer Reinigung den Prozeßbädern wieder zugeführt. Arbeitet ein Elektrolyt warm und hat genügende Eigenverdunstung, läßt sich unter Umständen das Spülwasser direkt zurückführen. Einzelne Prozeßschritte können auf diese Weise abwasserfrei gefahren werden. Derzeit werden nach diesen Verfahren insbesondere Chromelektrolyte zurückgewonnen.

Abbildung 7: Chromsäurerückgewinnung Rieselturm mit Vorlage
--

Zur Entfernung von Fremdmetallen werden Elektrolyte je nach Art der Verunreinigung durch Filtration, Aktivkohlebehandlung, selektive Elektrolyse (Nicklelektrolyte, eventl. Kupfer aus Messingbeizen), Ausfrieren von Soda (cyanidische Elektrolyte auf Natriumbasis) und Ionenaustauscher (Chromelektrolyte) gereinigt. Diese Verfahren sind in der Galvanotechnik zur Elektrolytpflege schon lange bekannt. Durch diese Rückgewinnung wird die Lebensdauer der Prozeßbäder erheblich verlängert.

4.1.2.2 Pflege von Entfettungsbädern

Die Standzeit von Entfettungsbädern wird durch den Eintrag von Verunreinigungen (Öl, Späne, Abrieb, Schmutz etc.) stark beeinflußt. Eine Verlängerung der Standzeit läßt sich

durch entsprechende Pflege der Entfettungsbäder erzielen: Abscheider, Mechanische Filtration, Ölabskimmen und Mikrofiltrieren.

Bei der Mikrofiltration ist zu beachten, daß das Membranmaterial auf die Inhaltsstoffe des Entfettungsbades der Anlage abgestimmt sein muß.

Abbildung 8: Demulgierende Entfettungsbäder - Standzeitverlängerung
--

Abbildung 9: Emulgierende Entfettungsbäder - Standzeitverlängerung

4.1.2.3 Pflege von Beizbädern

Für die Regeneration von Beizbädern zur Säurerückgewinnung und Standzeitverlängerung werden u.a. Retardationsverfahren, Flüssig/Flüssig-Extraktion und Dialyseanlagen eingesetzt (siehe auch Nr. 4.2).

4.1.2.4 Minderung der Badverschleppung

Zum verschleppungsarmen Warentransport zählen geringe, angepaßte Ausfahrgeschwindigkeiten aus dem Bad, Rücklauf der verschleppten Badflüssigkeiten ins Prozeßbad, vor allem aber zweckmäßige Konstruktion und Aufhängung der zu galvanisierenden Teile (nicht schöpfend). Nach dem Ausfahren aus dem Bad ist die Verschleppungsmenge noch weiter zu reduzieren durch:

- genügend Zeit zum Abtropfen (Gestell- und Massenartikel)
- Abquetschen (Bänder)
- Abstreifdüsen und Abstreifbürsten (Rohre und Drähte)
- Abblasen (Bänder)
- Absaugen (Trommeln)
- Abrütteln (Gestellartikel)
- Schrägstellen der Gestelle (bei Schienen)
- Ersetzen schadhafter Wareenträger
- Gestellpflege

- Vortauchen in der den Wirkbädern nachgeschalteten Stand-/Sparspüle, wenn der Prozeß es zuläßt.

Abbildung 10: Vortauchen in der den Wirkbädern nachgeschalteten Stand-Sparspülen

Eine weitere Möglichkeit zur Minderung des Austrages von Elektrolytsalzen ist die Einstellung einer möglichst geringen Badkonzentration.

Abbildung 11: Optimierung der Zudosierung von Chemikalien (Beispiel)

4.1.2.5 Mehrfachnutzung des Spülwassers

Hinsichtlich der Mehrfachnutzung des Spülwassers wird auf Nr. 2.16 verwiesen

4.1.2.6 Rückgewinnen und Rückführen von Badinhaltsstoffen

Das nach einem Prozeßbad zum galvanischen und chemischen Abscheiden von Metallen in der Standspüle anfallende „Halbkonzentrat“ der zuvor beschriebenen wassersparenden Spültechnik ist in das Prozeßbad zurückzuführen. Sofern dies aus technischen Gründen nicht möglich ist, können die Metalle aus den Halbkonzentraten intern oder extern zurückgewonnen werden.

Wie die zuvor beschriebene Spültechnik, in Form von Vorspülkaskade und Kreislaufspülung, mit dem Recycling von ausgeschleppten Elektrolyten kombiniert werden kann, zeigt Abbildung 12.

Abbildung 12: Schematische Darstellung einer Kombination Vorspülkaskade, Kreislaufspülung und Konzentrator

Die Verwertung zurückgewonnener Badinhaltsstoffe aus Spülbädern kann sowohl intern als auch extern erfolgen.

Tabelle 4 zeigt verschiedene Wertstoffrückgewinnungsverfahren und ihre Anwendungsbereiche.

Nur für den Dienstgebrauch

Tabelle 4: Techniken der Wertstoffrückgewinnung und Standzeitverlängerung in der Metallbe- und Metallverarbeitung

Verfahren	Wirkungsweise	Verfahrens-charakteristik	Anwendung	Grenzen des Verfahrens
Verdunster (Vakuum-) Verdampfer	physikalisch	Verdunsten/Verdampfen eines Teiles des Lösungsmittels (in der Regel Wasser)	<ul style="list-style-type: none"> Wertstoffrückführung durch Aufkonzentrieren Wasserrückführung (Verdampferkondensat) 	<ul style="list-style-type: none"> wasserdampfflüchtige Substanzen Schädigung (Abbau) der Elektrolyte durch thermische Belastung. Anreicherung von Störstoffen
Membranfiltration (Ultrafiltration/Mikrofiltration)	physikalisch	Aufkonzentrieren höhermolekularer Substanzen aus wässrigen Lösungen mit stoffspezifischen Membranen	<ul style="list-style-type: none"> Entölung von Entfettungsbädern (Standzeitverlängerung) Rückgewinnung von Elektrotauchlacken Behandlung von Fotoresist-Abwasser 	<ul style="list-style-type: none"> Irreversible Verblockung der Membranen (z.B. durch Silikate in Entfettungsmitteln) Änderung der Tensidzusammensetzung (ungleichmäßige Tensidabtrennung) Verkleben der Membranen durch Fotolacke
Umkehrosmose	physikalisch	Abtrennen von Ionen aus wässrigen Lösungen mit semipermeablen Membranen durch Überwindung des osmotischen Druckes	<ul style="list-style-type: none"> Badrückführung durch Aufkonzentrieren von (Halb)Konzentraten 	In der Praxis kaum anzutreffen, da: <ul style="list-style-type: none"> Membranschädigungen durch stark saure, alkalische oder oxidierend wirkende Badinhaltsstoffe irreversible Membranverblockungen durch Scaling und Fouling steigender Druckbedarf bei Aufkonzentrierung der Lösungen
Elektrodialyse	physikalisch/ elektrochemisch	Abtrennen von Ionen aus wässrigen Lösungen mit Hilfe von Ionenaustauschermembranen und einem dazu senkrecht angelegten elektrischen Feld	<ul style="list-style-type: none"> Badrückführung durch Aufkonzentrierung von (Halb)Konzentraten. Regeneration saurer Prozeßbäder 	<ul style="list-style-type: none"> Membranschädigung durch oxidierend wirkende Stoffe Abbau organischer Stoffe Membranschädigung durch Belagbildung und Verkohlung bedingt durch Ausfällungen (Effekt auftretender Konzentrationsüberhöhungen)

Verfahren	Wirkungsweise	Verfahrens-charakteristik	Anwendung	Grenzen des Verfahrens
Elektrolyse	elektrochemisch	<ul style="list-style-type: none"> – Abscheiden gelöster Metallionen an Elektroden – Anodische Oxidation 	<ul style="list-style-type: none"> – Metallrückgewinnung – Selektive Reinigung – Oxidative Regeneration von Chromaten 	<ul style="list-style-type: none"> – anodische Chlorbildung führt zu AOX-Stoffen – Energieverbrauch bei geringer konzentrierten Lösungen – kathodisch-reduktiver und anodisch-oxidativer Abbau von Stoffen
Ionenaustauscher	physikalisch/ chemisch	Abtrennen von Wasserinhaltsstoffen durch Adsorption/Absorption an Substanzen mit einer großen spezifischen Oberfläche (Harze); bei deren Regeneration sind dieses Stoffe in konzentrierter Form in den Eluaten enthalten	<ul style="list-style-type: none"> – Rückgewinnen von Bunt- und Edelmetallen aus Spülwasser – Selektive Reinigung von Prozeßlösungen (Chromsäure-, Chromatierungs-, Phosphorsäure- und Farbeloxalbädern) 	<ul style="list-style-type: none"> – Hoher Salzgehalt führt zum Schrumpfen des Harzes (starke Abnahme der verfügbaren Kapazität) – Oxidative Schädigung des Harzes – Negative Abwasserbilanz (Volumen rückgeführter Säure kleiner Volumen entstehenden Abwassers)
Extraktion	physikalisch	selektive Abtrennung von Metallen mit einem mit Wasser nicht mischbaren Extraktionsmittel	<ul style="list-style-type: none"> – Abtrennung und Aufkonzentrierung eines Metalles 	in der Praxis nur in Beizereien bekannt
Kristallisation	physikalisch	Ausfällen eines gelösten Stoffes aus einer Lösung z.B. durch Eindampfen, Abkühlen, so daß die Löslichkeitsgrenze des gelösten Stoffes überschritten wird	<ul style="list-style-type: none"> – Abtrennung von Salzen 	<ul style="list-style-type: none"> – in der Praxis nur für Soda aus cyanidischen Metallisierungen und Eisensalzen aus Beizen eingesetzt
Separatoren	physikalisch	Abtrennung von Stoffen unterschiedlicher Dichte (tlw. unterstützt durch Trägheitskräfte)	<ul style="list-style-type: none"> – Austrag von Feststoffen aus Wirkbädern – Austrag von Ölen/Fetten aus Entfettungsbädern 	<ul style="list-style-type: none"> – Geringer Dichteunterschied Wirkbad – Verunreinigungen – Stark emulgierende Entfettungen

Bewertung von Rückgewinnungsmaßnahmen

Die Effizienz ist bei den Verfahren am wahrscheinlichsten, die eine direkte Rückführung ausgeschleppter Elektrolyte in das Wirkbad ermöglichen.

Am häufigsten weisen die Verfahren Verdampfer und Verdunster eine hohe Effizienz auf. Mit diesen kann z.B. das Volumen der Standspülen soweit vermindert werden, so daß der auf konzentrierte Reste direkt ins Wirkbad zurückgeführt werden kann. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß mit der vollständigen Rückführung ausgeschleppter Elektrolyte auch Abbauprodukte und andere Verunreinigungen zurückgeführt werden, für die eventuell Abreinigungsverfahren vorgesehen werden müssen.

Die Elektrolyse als Verfahren zum Abreichern von Metallen aus Lösungen ist meist dann wirtschaftlich, wenn mit der Maßnahme eine Einsparung von Wirklösungen durch eine erzielte längere Standzeit des Prozessbades verbunden ist. Wird lediglich das im Spülwasser oder Abwasser enthaltene Metall elektrolytisch als Wertstoff zurückgewonnen, hat dies eine Reduzierung des Schlammanfalls zur Folge.

4.1.2.7 Stoffsubstitution

Bei einigen Fertigungsprozessen lassen sich je nach Gegebenheiten toxische Stoffe durch weniger oder nicht toxische Substanzen ersetzen:

- cyanidfreie elektrolytische anstelle cyanidhaltiger Entfettungsbäder
- alkalische oder schwachsaure (NH_4 -freie) anstelle cyanidhaltiger Zinkelektrolyte
- ammoniumfreie schwachsaure anstelle ammoniumhaltiger Zinkelektrolyte
- Zinkelektrolyte anstelle von Cadmiumelektrolyten
- Elektrolyte zur Vorvernicklung anstelle cyanidischer Kupferelektrolyte
- komplexbildnerfreie anstelle komplexbildnerhaltige Bäder (z. B. bei alkalischen Heißentfettungsbädern).

4.1.3 Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit

Der Abwasseranfall ist bedingt durch:

- unbrauchbar gewordene Prozeßbäder
- Spülwasser
- Regenerate von Ionenaustauschkreislauanlagen
- Abwasser aus Recyclinganlagen
- Filtereinrichtungen
- Einrichtungen zur spezifischen Elektrolytpflege
- Abwasser aus Abscheidern und Abluftwäschern
- Reinigungs- und Bodenabwasser der Galvanisieranlage, der Hilfseinrichtungen und der Abwasserbehandlungsanlage
- Laborabwasser.

Sofern Elektrolyte verworfen werden und intern nicht wiederverwertet werden können, sollten die in den Elektrolyten enthaltenen Metalle zurückgewonnen werden.

4.1.4 Abwasserbehandlung

Für die in Betracht kommenden Behandlungsverfahren wird auf Nr. 2 verwiesen.

Hervorzuheben sind für den Bereich Galvanik folgende Punkte:

- Nr. 2.2.1 Behandlung in Chargenanlagen,
- Nr. 2.2.3 Ionentauscheranlagen,
- Nr. 2.3 Cyanidoxidation,
- Nr. 2.4 Chromatreduktion,
- Nr. 2.6 Metallfällung,
- Nr. 2.10 Behandlungsverfahren am Ort des Anfalls

4.1.5 Abfallbehandlung und Abfallverwertung

Hydroxid- und Sulfidschlämme müssen getrennt entwässert werden, um zu verhindern, daß im Sulfidschlamm vorliegende „freie“ Komplexbildner Schwermetalle des Hydroxidschlamms wieder in Lösung bringen.

Damit wird auch die Verwertungsmöglichkeit erleichtert.

Durch den Vollzug des Teils B Pkt. 4 des Anhangs 40 der AbwV kann jedoch in Einzelfällen eine weitgehende Abreicherung an Schwermetallen in dem nicht vermeidbaren Schlamm aus der Abwasserreinigung - insbesondere bei Galvaniken - erfolgen, so daß eine externe Verwertung des Schlammes nicht mehr möglich ist.

Möglich sind sowohl die Metall-Abreicherung der Galvanikschlämme durch innerbetriebliche Rückgewinnungsmaßnahmen und deren anschließende Deponierung als auch die metallurgische Verwertung der Galvanikschlämme unter Verzicht auf abreichernde Maßnahmen.

Nur für den Dienstgebrauch

4.2 Beizerei

4.2.1 Produktionsverfahren

Unter **Beizen** versteht man die Herstellung einer metallisch reinen, oxidfreien Oberfläche. Das Beizen bewirkt die Entfernung von Guß- oder Walzhaut, Oxidschichten, Rost oder Zunder mittels Säuren oder Laugen.

Das Entfernen von Oxidschichten von Kupfer und Kupferlegierungen in konzentrierten Säuregemischen aus Salpetersäure und Schwefelsäure wird als Brennen bezeichnet.

Das Beizen ist, soweit es nicht als Zwischenbehandlung zur Entfernung von Zunder, Rost und Korrosionsprodukten bei der Herstellung von Halbzeugen durchgeführt wird, ein wichtiger Teil der Vorbehandlung nahezu aller Fertigungsbereiche mit weiterer Oberflächenbehandlung wie Feuerverzinken, Emaillieren, Lackieren und Galvanisieren. Hier erfolgt das Beizen in der Regel nach der Entfettung. Dabei sollen die Werkstücke ein blankes Aussehen und eine für die folgenden Verfahrensschritte notwendige aktive Oberfläche erhalten. Durch die Wahl der Beizmittel, ihre Konzentration, ihre Mischungsverhältnisse und Zusätze kann man technisch notwendige oder dekorativ erwünschte glänzende, matte und raue Oberflächen erzielen.

Bei den elektrolytisch abtragenden Verfahren handelt es sich um eine Umkehrung der galvanischen Metallabscheidung, d. h. um eine Abtragung von Material vom anodisch geschalteten Werkstück in neutralen oder sauren Elektrolyten unter Einwirkung von Gleichstrom. Dazu gehören elektrolytisches Beizen, Polieren, Entgraten, Konturarbeiten, Senken und Feinbohren.

Beizmittel sind die bekannten Mineralsäuren Salzsäure, Schwefelsäure, Flußsäure, Phosphorsäure, Chromsäure und ihre Gemische sowie Natronlauge für Aluminium.

Verfahrenstechnisch unterscheidet man beim Beizen von Metalloberflächen Streichverfahren sowie Tauch- und Spritzverfahren. Während das erstgenannte nur in Einzelfällen und in kleinen Serien in Frage kommt, sind die letztgenannten für große Serien und den kontinuierlichen Verfahrensablauf einsetzbar.

4.2.1.1 Beizen von Normalstahl und Guß

Normalstahl wird hauptsächlich mit Schwefelsäure oder Salzsäure gebeizt, in geringerem Maße auch mit Phosphorsäure und Gemischen dieser Säuren. Der Einsatz von Salzsäure bei Beizen von Kohlenstoffstahl hat vor allem bei Großanlagen in den letzten Jahren stark zugenommen. Zur Entfernung von Gußhäuten wird Flußsäure beigemischt, weil sie ein spezifisches Lösevermögen für Silikate besitzt. Bei Einsatz dieser Säuren liegt der überwiegende Anteil des gelösten Eisens in zweiwertiger Form vor.

Die Salzsäure wird im Konzentrationsbereich von 10 - 20 Gewichtsprozent bei einem Eisengehalt in der Beize von bis zu 80 - 130 g/l angewandt. Die Schwefelsäure wird im Konzentrationsbereich von 15 - 30 Gewichtsprozent eingesetzt. Dabei soll ein Eisengehalt in der Beize von 60 - 80 g/l nicht überschritten werden.

Vor dem Beizen wird in einigen Fällen auch in alkalischen Lösungen elektrolytisch oder chemisch entfettet. Um den Säureangriff auf die Metalloberfläche zu verhindern oder zu verzögern und ganz auf die abzulösenden Oxide zu begrenzen, werden den Beizbädern organische Verbindungen in geringen Konzentrationen als Inhibitoren zugesetzt (sog. Sparbeizen). Bei Großbeizanlagen im Durchlaufbetrieb mit Salzsäure kommen Inhibitoren nicht zum Einsatz, weil sie dort durch die angewandten Regenerationsverfahren zerstört würden.

Die Beizinhibitoren sind vorwiegend hochmolekulare organische Verbindungen, die in folgende Stoffklassen eingeteilt werden können:

- ungesättigte Alkohole
- Aldehyde, wie Formaldehyd und Benzaldehyde
- stickstoffhaltige Verbindungen wie Amine
- schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen wie Thioamide, Thioharnstoffe, Senföle.

Bei der Anwendung ist zu beachten, daß die Inhibitoren auf die Beizsäure abgestimmt werden müssen. Oft werden sie in Kombination mit grenzflächenaktiven Substanzen eingesetzt, um eine schnellere Benetzung von öligen oder befetteten Oberflächen zu erreichen.

4.2.1.2 Beizen von legierten Stählen

Legierte Stähle sind Stähle, denen man zur Erlangung gewünschter Eigenschaften genau bemessene Mengen an Legierungselementen zusetzt. Man unterscheidet zwischen niedriglegierten Stählen (bis 5 Prozent Legierungsgehalt) und hochlegierten Stählen (über 5 % Legierungsgehalt). Hochlegierte Stähle bezeichnet man als Edelstähle. Die hauptsächlich verwendeten Legierungselemente sind Mangan, Nickel, Kobalt, Chrom, Molybdän, Vanadium, Titan, Wolfram, Bor und Niob.

Zum Beizen von legierten Stählen verwendet man vorwiegend Salpetersäure-Flußsäure-Gemische (Verhältnis 20 zu 5). Hier liegt das in Lösung gegangene Eisen neben möglichen Legierungsbestandteilen, wie Chrom, Nickel, Molybdän, Vanadium, Wolfram in zwei- und dreiwertiger Form vor. Chrom kann in drei- und sechswertiger Form anfallen. Beim Beizen mit Salpetersäure ist die Bildung von sechswertigem Chrom allerdings unwahrscheinlich. Die in Lösung gehenden Metallionen werden durch die Flußsäure weitgehend komplexiert, während die Salpetersäure als oxidierendes Agens zur Verfügung steht.

In vielen Fällen wird auch elektrolytisch in neutralsalzhaltigen wäßrigen Lösungen vorbehandelt und chemisch mit Salpetersäure-Flußsäure-Gemischen nachbehandelt. Für spezielle Stähle kommen auch alkalische Schmelzen (Natriumhydroxid, Natriumhydrid) und oxidierende Schmelzen (Alkalien mit Nitrat- bzw. Nitritzusatz) sowie Schmelzen aus Alkalien mit Fluorid-Zusatz zum Einsatz. Die letzten beiden Verfahren sind auch als Kohne-Verfahren bekannt. Die Entzunderung von Eisen und von legierten Stählen kann in Einzelfällen auch in alkalischen Lösungen mit höheren Konzentrationen an Cyanid oder Komplexbildnern bei anodisch-kathodischer Wechselbehandlung vorgenommen werden.

Wird nach dem Beizen und Spülen die Oberfläche unlegierter Stähle nicht sofort weiterbehandelt, ist sie vor Korrosion zu schützen. Die am häufigsten angewandten Passivierungsmittel sind verdünnte (bis ca. 1%ige) Lösungen von Chromaten, Nitraten, Nitriten oder Phosphaten, denen man bis zu 0,5 % Netzmittel zusetzt. Ein vorübergehender Rostschutz läßt sich durch Einölen, Einfetten oder Behandeln mit Ölemulsionen erreichen. Gegebenenfalls wird nach dem Beizen in 25 - 35%iger Salpetersäure bei Raumtemperatur passiviert. Dabei entstehen praktisch keine nitrosen Gase. Danach wird in der Regel nicht mehr gespült.

4.2.1.3 Beizen von Kupfer und Kupferlegierungen

Die wichtigsten Legierungsmetalle für Kupfer sind Zink (Messing), Zinn (Bronze) und Nickel (Monelmetall, Neusilber). Es kommen auch zusätzliche Legierungsmetalle wie Blei vor.

Durch das Beizen sollen die von Warmbehandlungen herrührenden oxidischen Beläge, Anlaufschichten und sonstige Korrosionsprodukte entfernt werden. Metalle, die gemäß der elektrochemischen Spannungsreihe keinen Wasserstoff aus Säuren freisetzen können, müssen mit Hilfe einer oxidierenden Säure bzw. mit einer nichtoxidierenden Säure mit Zusatz eines Oxidationsmittels gebeizt werden. Geschieht dies mit Salpetersäure oder mit Gemischen aus Salpetersäure und Schwefelsäure, nennt man diesen Vorgang Brennen.

Bei der praktischen Anwendung des Brennens unterscheidet man drei Arten:

- Vorbrennen,
- Glanzbrennen,
- Mattbrennen.

Die Vorbrenne (Salpetersäure oder teilweise verbrauchte Glanzbrenne) dient zur Erreichung einer metallisch reinen Oberfläche, während die Glanzbrenne (Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch mit Chlorid- und Weinsäurezusätzen) oder Mattbrenne (gleiche Säurezusammensetzung mit Zusätzen von Zink) zur Erzielung einer entsprechenden Oberfläche eingesetzt wird. Bei diesem Vorgang entsteht durch Reduktion der Salpetersäure Nitrit in der Lösung. Außerdem entstehen giftige nitrose Gase (stoßweise bis zu 20 000 ppm), die eine aufwendige Abluftbehandlung notwendig machen. Die Anforderungen der TA Luft sind nur mit großem Aufwand einhaltbar.

Bei der nassen Abluftwäsche fällt behandlungsbedürftiges Abwasser an. Die Nachteile beim Arbeiten mit Salpetersäurebrennen haben deren Einsatz zurückgedrängt und zur Entwicklung NO_x -freier Glanzprozesse geführt. Die Salpetersäure des Säuregemisches kann auch durch Chromsäure ersetzt werden. Bevorzugt wird ein Gemisch aus Schwefelsäure und Peroxid. Um Anlaufschichten

und Flecken nach dem Brennen zu entfernen, taucht man das Werkstück anschließend in eine komplexbildnerhaltige Lösung (Cyanid, Tartrat, Chelate). Zum Beizen von Monelmetall wird u. a. Salzsäure mit Kupferchlorid oder anderen Zusätzen verwendet.

4.2.1.4 Beizen von Aluminium und Aluminiumlegierungen

Zur Gruppe Aluminium zählen die Werkstoffe Rein- und Reinstaluminium, Aluminium-Magnesium-Legierungen mit einem Magnesiumanteil bis zu 5 Prozent, Aluminium-Kupfer-Legierungen sowie Aluminiumguß mit einem Siliciumgehalt unter 1 Prozent. Auf ungeschützten Aluminiumoberflächen bildet sich eine Oxidschicht. Da Aluminium sowohl in Säuren als auch in Laugen löslich ist, kann es in Säuren oder in Laugen gebeizt werden. In der Regel werden alkalische Beizen eingesetzt. Sie greifen das Material stärker an als Säuren, bewirken eine zusätzliche Reinigung und können zur Erzeugung dekorativer mattglänzender oder matter Flächen genutzt werden. Zur Beschleunigung der Reaktion setzt man den Beizen Natriumnitrit oder Natriumnitrat zu. Dabei kann es zur Ammoniumbildung kommen. Um weiße und mattglänzende Oberflächen zu erhalten, wird Natriumfluorid zugefügt. Um »Steinbildung« (Natriumaluminat) zu verhindern, wird Gluconat zugegeben.

Nach dem alkalischen Beizen wird eine Säurebehandlung (meist in Salpetersäure, auch mit Flußsäurezusatz) vorgenommen, um graue Beläge von Legierungsbestandteilen zu entfernen.

Ein Sonderfall des Beizens ist das chemische Fräsen von Aluminium, wie es in der Flugzeugindustrie angewandt wird. Dabei wird nach Abdeckung nicht zu bearbeitender Stellen flächenweise mit Hilfe von Natronlauge tiefgeätzt. Dies ist auch mit Salzsäure und Mineralsäuregemischen, die Chromsäure enthalten können, möglich. Saure Beizen für Aluminium sind weniger im Gebrauch. Es können Salpetersäure zum Entfernen von Walzhäuten, Salpetersäure-Flußsäure-Gemische, Schwefelsäure, Schwefelsäure-Chromsäure-Gemische und Phosphorsäure eingesetzt werden.

4.2.1.5 Elektrolytisches Entgraten und Polieren von Werkstücken aus Stahl

Unter Stahl versteht man in diesem Zusammenhang Reineisen, Normalstahl (Eisen-Kohlenstoff-Legierung bis zu 1,7 % Kohlenstoffgehalt), gering legierten Stahl (unter 0,5 % Kohlenstoff) und Stahlformguß (jeder in Form gegossene Stahl mit beliebigen Legierungsbestandteilen).

Zum elektrolytischen Entgraten und Polieren von Werkstücken aus Stahl werden Elektrolyte mit der Basiszusammensetzung Phosphorsäure, Chromsäure eingesetzt. Bedingt einsetzbar sind Elektrolyte auf der Basis Phosphorsäure, Schwefelsäure. Während des Materialabtrags entsteht auf der Oberfläche wegen der anodischen Schaltung Sauerstoff. Dadurch ist die Wasserstoffversprödung ausgeschlossen.

4.2.1.6 Elektrolytisches Entgraten und Polieren von Edelstahl

Hochlegierte Stähle (über 5 % Legierungsgehalt) bezeichnet man als Edelstähle. Zur Gruppe der Edelstähle gehören Legierungen, wie Chromstahl ab 12 % Chrom, Chrom-Nickel-Stahl, Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl sowie Stähle mit höheren Nickelanteilen.

Zur elektrolytischen Bearbeitung dieser Stähle werden in der Regel Elektrolyte, die Phosphorsäure und Schwefelsäure enthalten, verwendet. Die Legierungsbestandteile werden gleichmäßig abgetragen und gehen im Elektrolyt in Lösung oder werden teilweise an der Kathode oder als Bodenschlamm abgeschieden. Bei modernen Elektrolyten verhindern Zusätze von Reduktionsmitteln die Bildung von Chromat.

Zum elektrolytischen Entgraten und Polieren von Werkstücken aus Stahl, legiertem Stahl und Edelstahl sind auch die sogenannten Perchlorsäureelektrolyte geeignet.

4.2.1.7 Elektrolytisches Entgraten und Polieren von Aluminium und Aluminiumlegierungen

Beim elektrolytischen Entgraten und Polieren von Werkstücken aus Aluminium sind vorwiegend chromsäurehaltige Elektrolyte im Einsatz, die gut glänzende bis hochglänzende Oberflächen erzielen. Chromsäurefreie Elektrolyte enthalten in der Regel Phosphorsäure und Schwefelsäure. Bei ihrem Einsatz können seidenglänzende bis gut glänzende Oberflächen erzielt werden. Das abgetragene

Material geht im Elektrolyt in Lösung. Ab 2 Prozent setzt sich Schlamm ab. Aluminiumguß mit einem Siliciumgehalt über 1 Prozent kann elektrolytisch entgratet, aber nicht poliert werden.

4.2.1.8 Elektrolytisches Entgraten und Polieren von Kupfer und Kupferlegierungen

Zur elektrolytischen Bearbeitung von Kupfer und Kupferlegierungen werden Elektrolyte aus Phosphorsäure-Alkoholgemischen eingesetzt. Bei diesem Arbeitsprozeß wird das in Lösung gegangene Kupfer weitgehend an der Kathode abgeschieden, während die übrigen Bestandteile der Legierungen vorwiegend in Lösung bleiben.

4.2.1.9 Elektrolytisches Entgraten und Polieren von Sonderlegierungen

Zu den Sonderlegierungen zählen Inconel, Hastelloy Udimed, Incalloy, die verschiedenen Dentallegierungen und ähnliche Werkstoffe. Zur elektrolytischen Bearbeitung dieser Legierungen werden Elektrolyte auf der Basis Phosphorsäure-Alkohol bzw. Phosphorsäure-Schwefelsäure ohne, seltener auch mit Chromsäure verwendet.

4.2.1.10 ECM-Verfahren

Der Begriff ECM (electrochemical machining) bedeutet elektrochemische Metallbearbeitung. Das Verfahren wird hauptsächlich zum Entgraten, Konturbearbeiten, Senken und Feinbohren, in seltenen Fällen auch zum Schleifen, Honen und Läppen verschiedener Metalle eingesetzt.

Es kommen Werkzeuge zum Einsatz, deren Form in der Regel der gewünschten Bearbeitung bzw. der gewünschten Formgebung des Werkstückes entsprechen. Das Werkzeug bildet die Kathode und das Werkstück die Anode, wobei unter Anwendung hoher Stromdichten Material vom Werkstück abgetragen wird. Beim Entgraten und Konturbearbeiten wird mit stationären Werkzeugelektroden gearbeitet, während sie beim Senken oder beim Feinbohren mit Vorschub gegen das zu bearbeitende Werkstück bewegt werden. Das Senken wird zur Herstellung kompliziert geformter

Werkstücke, das Feinbohren hauptsächlich zur Herstellung von Kühlbohrungen in der Turbinenschaufelfertigung eingesetzt. Als Elektrolyte verwendet man Natriumnitrat- oder Natriumchloridlösungen, beim Feinbohren auch Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Salpetersäure. Durch kathodische Reduktionsvorgänge entstehen bei Verwendung von Natriumnitratlösungen Natriumnitrit und Ammoniak. Außerdem reichern sich die Metallbestandteile der zu bearbeitenden Werkstücke als Hydroxide im Elektrolyt an. Bei chromlegierten Materialien bildet sich außerdem Chromat.

Die Elektrolyte kommen in größeren Mengen zum Einsatz und werden im Kreislauf geführt. Die angereicherten Reaktionsprodukte werden ausgeschleust.

4.2.1.11 Chemische Abtragsverfahren

Unter »Chemisch Abtragen« versteht man stromlose Tiefätzverfahren, bei denen durch Einwirken eines flüssigen Ätzmittels einzelne Bereiche eines Werkstücks gleichmäßig abgelöst werden. Gegenüber dem Beizen werden beim chemischen Abtragen dickere Schichten abgetragen. Mit den chemischen Abtragsverfahren werden Entgratungs- und Poliererergebnisse erzielt, welche weitgehend mit den Ergebnissen vergleichbar sind, die bei der elektrolytischen Bearbeitung erzielt werden.

Zur Bearbeitung von Werkstücken aus Stahl werden Bäder eingesetzt, welche Fluorid und Wasserstoffperoxid enthalten. Durch Zusatz von Stabilisatoren arbeiten diese Bäder wirtschaftlich und sind ohne nennenswerte Zersetzung handhabbar. Das abgetragene Material geht in der Regel bis zu etwa 10 bis 15 Gramm pro Liter in Lösung. Bei zunehmendem Metallgehalt wird metallsalzhaltiger Schlamm am Boden der Arbeitswanne ausgeschieden. Die Bäder werden ein- bis zweimal pro Jahr neu angesetzt.

Chemische Glanzbäder zur Bearbeitung von Edelstahl bestehen vorwiegend aus Säuregemischen auf der Basis von Salpetersäure, Flußsäure, Salzsäure und Glanzzusätzen. Andere Bäder enthalten Essigsäure, Flußsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Glanzzusätze. Die Arbeitstemperatur der Bäder liegt zwischen 50 und 90 °C. Das von den Werkstücken abgelöste Material geht größtenteils in Lösung. Bei Erreichen der Sättigungsgrenze wird es in Form von Bodenschlamm

abgeschieden. Die abgesaugte Abluft wird gewaschen. Dadurch fällt chargenweise Waschwasser an, das nitrit- und fluoridhaltig ist.

Zum chemischen Entgraten und Glänzen von **Kupfer** und **Kupferlegierungen** werden Bäder auf der Basis Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid mit Zusatz von Stabilisatoren verwendet. Diese Gemische sind wegen ihrer Stabilität unproblematisch in der Handhabung. Die Abbildung 13 zeigt in zusammengefaßter Form die Palette der wesentlichen Stoffe, die beim Beizen der verschiedenen Werkstoffe zum Einsatz kommen. Bei den elektrochemischen Verfahren kommen neben den genannten Mineralsäuren andere Stoffe wie Alkohole, Perchlorsäure, Essigsäure und andere organische Säuren, Natriumnitrit, Natriumsulfat, Natriumchlorat zum Einsatz.

Abbildung 13: Zusammenstellung der gebräuchlichsten Beizchemikalien in bezug auf den zu behandelnden Werkstoff

4.2.1.12 Verwenden von Beizpasten

Wenn das Beizen in wäßrigen Lösungen, den sogenannten Badbeizen, nicht möglich ist (z. B. bei Großbehältern), wird das Beizen mit viskos eingestellten Lösungen, den sog. Beizpasten, durchgeführt.

Die Beizpasten können mit verschiedenen Verfahren aufgebracht werden:

- Streichverfahren (Pinsel, Bürste)
- Combi-Verfahren (die Paste wird auf die Schweißnähte mit dem Pinsel, die Flächenbeize mit einem Sprühgerät aufgetragen)
- Sprühverfahren (eine Beizpaste wird auf Schweißnähte und Flächen aufgesprüht).

Die beizwirksamen Säuren entsprechen denen der Tauchbäder. Für nichtrostende Stähle, die überwiegend im Behälterbau eingesetzt werden, verwendet man Salpeter- und Flußsäure als beizwirksame Säuren.

Da beim Beizen mit Pasten nur ein bestimmter Säuregehalt und ein geringer Flüssigkeitsanteil zur Verfügung steht, ist ein Überbeizen ausgeschlossen. Zur Vermeidung von Lochkorrosion dürfen Beizpasten, die Salzsäure oder Chloride

enthalten, nicht verwendet werden. Vor dem eigentlichen Auftrag der Beizpaste wird die zu beizende Oberfläche mit einem Beizaktivator vorbehandelt. Beizpasten lässt man einige Stunden auf die Werkstückoberfläche einwirken und spritzt sie dann mit Wasser unter hohem Druck ab. Danach wird zur Ausbildung einer Passivschicht eine Passivierungspaste aufgebracht, die nach einer Einwirkzeit von ca. 15 Minuten mit klarem Wasser wieder abgespült wird.

4.2.2 Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung

In manchen Fällen kann auf das Beizen verzichtet werden. Dies ist möglich durch mechanische Oberflächenreinigungsverfahren wie Bürsten und Strahlen. Bei Endlostteilen lässt sich das Beizen unter Umständen durch Biegen ersetzen.

Beim Beizen sind zur Vermeidung und Verminderung von Reststoffen, zur Rückgewinnung von Wertstoffen, zur Badpflege sowie zur Wassereinsparung weitgehend die gleichen Verfahren einsetzbar wie im Galvanikbereich. Dabei richtet sich die einzusetzende Verfahrenstechnik nach der optimalen Abstimmung zwischen Beizgut und Beizmittel. Die Lebensdauer von Beizen kann durch Inhibitorzusätze erhöht werden. Wichtige Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung sind **Badpflege- und Regenerationsverfahren**.

Die Pflege der Beizbäder besteht im wesentlichen in der Abreicherung der Metallkonzentrationen und der Säurerückgewinnung. Ziel dieser Maßnahmen ist es, die Standzeiten zu verlängern, soweit möglich Wertstoffe zurückzugewinnen und damit Abfall zu vermeiden.

Überwiegend werden Retardationsverfahren, die Diffusionsdialyse, Ionenaustauscher und Kristallisationsverfahren eingesetzt. Elektrolytische Verfahren und vor allem Pyrohydrolyseverfahren bilden eher die Ausnahme. Auch Kombinationen der Verfahren kommen zum Einsatz. In einigen Fällen kann die Regeneration des Spülwassers mit einbezogen werden. Bei Auswahl des geeigneten Regenerationsverfahrens ist eine weitgehende, mindestens 90%ige Wertstoffrückgewinnung zu erreichen.

Das **Retardationsverfahren** nutzt den Rückhalteeffekt von Säuren an Anionen-Harzen, wodurch die Abtrennung der Metallsalze von den freien Säuren möglich wird.

Die Beizlösung wird durch das Harzbett gefördert, wobei freie Säure in das Harzbett hineindiffundiert. Die metallsalzhaltige Lösung mit einem geringen Anteil freier Säure verläßt das Harzbett und kann einem geeigneten Aufbereitungs- oder ggf. einem Rückgewinnungsverfahren für das betreffende Metall zugeführt werden (z. B. elektrolytische Rückgewinnung). Ist das Harz für die weitere Aufnahme von Säure erschöpft, wird die Säure im Gegenstrom mit Wasser eluiert und dem Arbeitsbad direkt wieder zugeführt. Die Abbildung 14 zeigt das Regenerationsprinzip und die Hauptschritte der Retardation.

Abbildung 14: Hauptschritte der Retardation

Die abgearbeiteten Beizen sind in der Regel stark verunreinigt. Für den zuverlässigen Betrieb der Retardation ist es erforderlich, die Beizen vorher mechanisch zu reinigen. Dies ist über verschiedene Filtersysteme möglich.

Prinzipiell lassen sich mit diesem Verfahren alle Beizen aus starken Säuren gut in metallsalzhaltige säurearme und in säurereiche, von Metallsalzen abgereicherte Teile trennen. Für Mischsäurebeizen ist das Verfahren auch geeignet, allerdings ist in diesem Fall die Metallabtrennung nicht so wirkungsvoll. Schwächere Säuren, wie die Phosphorsäure, ergeben keinen so günstigen Trenneffekt. Es ist außerdem zu beachten, daß eine Retardationstrennung mit chromsäurehaltigen Gemischen nicht durchführbar ist, weil das die Harze angreift. Die hier verwendeten Harze sind stark basische Anionenharze und oxidationsempfindlich. Die Retardation ist auch für kleine Beizereien geeignet.

Grundlage der **Diffusionsdialyse** ist die Aufbereitung der Altsäuren auf der Basis von Anionenaustauschermembranen unter Ausnutzung des osmotischen Druckes ohne Zuführung von Fremdenergie. Die Altsäure passiert die Diffusionsdialyse, wobei die freien Säuren durch die Membran durchdiffundieren und als Diffusat dem Prozeß wieder zugeführt werden. Die abgereicherte Altsäure wird der Neutralisation oder einer weiteren Regeneration zugeführt.

Der Diffusionsdialyse ist eine Filtration zur Abtrennung von Feststoffen vorzuschalten, ähnlich wie beim Retardationsverfahren. In der Praxis hat sich die Cross-Flow-Mikrofiltration gut bewährt. Das Verfahren ist praktisch für alle

anorganischen Säuren und Säuregemische geeignet und hat sich in vielen Fällen in der Praxis bewährt. Es ist mit diesem Verfahren möglich, 80 - 85 % der freien Säure der verbrauchten Beizlösung zu entziehen und als Diffusat dem Beizbad wieder zuzuführen. Der Trenneffekt der Membran ist besser als der beim Retardationsverfahren. Die Abbildung 15 zeigt das Schema einer Diffusionsdialyse.

Abbildung 15: Funktionsprinzip der Diffusionsdialyse

Bei kleineren Beisanlagen mit eisenhaltigen, salzsauren Bädern bietet sich der Einsatz des elektrolytischen Regenerationsverfahrens zur kontinuierlichen Beizbadregenerierung an. Zur Regenerierung erschöpfter salzsaurer Eisenbeizen können zwei Verfahrensvarianten angewandt werden:

- Anodische Oxidation von FeCl_2 zu FeCl_3 in einer Anolytzele, die von einem Katholyten durch eine hochselektive Ionenaustauschmembran getrennt ist. Als Endprodukt entsteht eine Eisen(III)-chlorid-Lösung, die durch Aufkonzentrierung einer weiteren Verwertung zugeführt werden kann.
- Anodische Oxydation von Eisen(II)-Chlorid zu Eisen(III)-Chlorid und kathodische Abscheidung von Eisen. Die freie und die an das Eisen gebundene Salzsäure werden zurückgewonnen und dem Beizbad zugeführt. Wegen des geringen Marktwertes der Salzsäure ist dieses Verfahren wenig verbreitet.

Auch die Regeneration von schwefelsauren Eisenbeizen ist mit der Elektrolyse möglich. Die Abbildung 16 zeigt das Verfahrensschema einer **elektrolytischen Schwefelsäureregenerierung**.

Abbildung 16: Verfahrensschema der elektrolytischen Schwefelsäure-Regenerierung

Die Spaltung des Eisensulfates wird in einer Elektrolyseanlage durchgeführt, in der die Kathodenraumflüssigkeit von der Anodenraumflüssigkeit durch ein Diaphragma getrennt ist. Ein Zusatzelektrolyt (Ammoniumsulfat), der über Beizbehälter und Elektrolysezellen im Kreislauf gefahren und weder verbraucht wird noch den eigentlichen Beizvorgang beeinflusst, ermöglicht die kathodische Eisenabscheidung an Edelstahlblechen aus saurer Lösung. Die Schwefelsäure bildet sich aus den

Sulfationen im Anodenraum, aus dem sie direkt ohne weitere Aufbereitung in das Beizbad zurückgeführt werden kann. Im Zusammenwirken mit einem Kaskadenspülsystem ist ein abwasserfreier Betrieb durchführbar.

Die Elektrolyse ist auch bei anderen Schwefelsäurebeizen einsetzbar, z. B. für Messing. Dabei kann man durch Anschluß der Elektrolysezelle an das Beizbad das Kupfer zurückgewinnen. An der dem Beizbad nachgeschalteten ersten Spülstufe kann eine Zinkelektrolyse in saurer Lösung (pH 2 - 4) mit gleicher Ausbeute wie bei der Kupferrückgewinnung eingerichtet werden.

Das **Pyrohydrolyseverfahren** basiert auf einer thermischen Umsetzung. Das beim Beizen anfallende Eisen(II)-chlorid wird dabei in Gegenwart von Wasserdampf und Luftsauerstoff bei höheren Temperaturen (über 300 °C) in Salzsäure und Eisen(III)-oxid umgewandelt.

Nach Abtrennung des Eisenoxids wird die gasförmige Salzsäure in Wasser absorbiert und als regenerierte Säure in das Beizbad zurückgeführt. Der schematische Aufbau einer Beisanlage nach dem Pyrohydrolyseverfahren ist in Abbildung 17 dargestellt.

Abbildung 17: Beizbadregenerierung nach dem Pyrohydrolyseverfahren

Da das Pyrohydrolyseverfahren einen erheblichen apparativen Aufwand erfordert, bleibt es sehr großen Anlagen vorbehalten. Zum Einsatz kommen die Wirbelschicht- und die Sprührosttechnik. Der Säurerückgewinnungsgrad liegt bei über 99 %.

Der Vorteil des Verfahrens besteht auch darin, daß man durch die Einrichtung einer entsprechend großen Zahl von Kaskaden den Spülwasseranfall sehr gering halten und dadurch das Spülwasser mitregenerieren kann, so daß ein abwasserfreier Betrieb möglich wird.

Die **Kristallisation** ist ein thermisches Verfahren zur Abreicherung der gelösten Metalle aus den Beizen und dient somit der Rückgewinnung von Wertstoffen. Das Verfahren beruht auf dem Prinzip, daß sowohl bei sinkenden als auch steigenden Temperaturen die Löslichkeit von Salzen abnimmt, so daß dadurch eine Trennung von der Beizsäure möglich wird. Es handelt sich um einen physikalischen Vorgang, bei dem keine Chemikalien benötigt werden.

Bei Schwefelsäurebeizen werden das Vakuum- und das Kühlkristallisationsverfahren eingesetzt, wobei das anfallende Eisensulfat als Heptahydrat anfällt.

Während die Vakuumkristallisation der großtechnischen Anwendung vorbehalten bleibt, ist die Kühlkristallisation auch bei kleinen Anlagen einsetzbar. Für die Aufbereitung von verbrauchten Mischsäuren wird die Eindampfung zur Rückgewinnung von Metallfluoriden eingesetzt. Die verbrauchte Beizlösung wird einem Durchlaufverdampfer zugeführt, wo sie durch Eindampfen aufkonzentriert wird. Die dabei freigesetzten Dämpfe enthalten einen Teil der Salpeter- und der Flußsäure und werden durch indirekte Kühlung kondensiert. Aus der konzentrierten, übersättigten Lösung fallen in Kristallisationsgefäßen die schwerlöslichen Fluoride des Eisens und der Legierungsbestandteile aus. Der ausgefallene Salzschlamm wird abfiltriert, das Filtrat wird mit dem Kondensat zusammengeführt und nach Ergänzung mit Salpeter- und Flußsäure dem Beizbad wieder zugeführt.

Der Einsatz von **Kationenaustauschern** ist insbesondere bei Phosphorsäure- und Chromsäurebeizen möglich. Das Beizen von Eisen mit Phosphorsäure ist besonders empfehlenswert, wenn anschließend phosphatiert und lackiert werden soll.

Phosphorsäure neigt bei Eisengehalten oberhalb 3 g/l zu unerwünschten Vorphosphatierungen. Mit Kationenaustauschern läßt sich die Konzentration des Eisens ständig unter 3 g/l halten. Das gelöste Eisen wird an Kationenaustauscherharzen gebunden und Phosphorsäure neu gebildet. Nach Erschöpfung der Aufnahmekapazität wird das Eisen mit starker Mineralsäure aus dem Harz eluiert.

Alkalische, aluminiumhaltige Beizen können vollständig nach dem sogenannten **Hydrolyseverfahren** regeneriert werden, wenn die Beizen komplexbildnerfrei sind und eine Entfettung vorgeschaltet ist. Das Verfahren beruht auf der Natriumaluminathydrolyse, wobei Aluminiumhydroxid und Natronlauge entstehen.

Die Hydrolysereaktion kann durch Keimkristalle aus feinkörnigem Aluminiumhydroxid ausgelöst werden, wenn die Aluminiumkonzentration bei 36 - 50 % der Natronlaugekonzentration gehalten wird. Das gelöste Aluminium hydrolysiert als Natriumaluminat unter Bildung von nichtlöslichem, kristallinem Aluminiumhydroxid, das durch Filtration aus der Lösung abgetrennt werden kann. Die regenerierte Natronlauge wird zum Beizbad zurückgeführt. Das Aluminiumhydroxid wird in Vakuumtrommelfiltern bis auf Feststoffgehalte von 80 % entwässert.

Weitere Regenerationsverfahren, die sich allerdings in der Praxis noch nicht durchgesetzt haben, sind:

- Verwendung spezieller Membranen zum Einsatz der Elektrodialyse für die Aufkonzentration der Spülwässer aus mineralischen Beizbädern.
- Einsatz kombinierter Verfahren, wie Kombination der Elektrolyse mit Ionenaustauschern, in Verbindung mit Beizverfahren bei höheren Temperaturen. Ziele sind der abwasserfreie Beizbetrieb sowie die Abfallvermeidung durch Regeneration.
- Einsatz der Flüssig/Flüssig-Extraktion. Dabei kann man sich den Umstand zunutze machen, daß Salpetersäure und Flußsäure Addukte mit Tributylphosphat bilden und sich durch Extraktion aus der verbrauchten Säure entfernen lassen. Vor der Extraktion wird der Altbeize Schwefelsäure zugegeben, wodurch Anionen freigesetzt werden. Die extrahierten Addukte trennen sich bei Zugabe von Wasser wieder in Tributylphosphat und das Gemisch der regenerierten Säuren. Das Verfahren wird nur in sehr großen Beizereien betrieben. Es ermöglicht eine totale Regeneration von Mischsäuren.
Abbildung 18 zeigt eine schematische Darstellung des Flüssig/Flüssig-Extraktionsverfahrens zum Regenerieren von Salpetersäure/Flußsäure-Beizlösungen.

Abbildung18: Schematische Darstellung des Flüssig/Flüssig Extraktionsverfahrens
--

- Verwendung bipolarer Membranen. Bei Mischsäurebeisanlagen kann durch den Einsatz von Elektrodialysezellen mit Bipolarmembranen sowie einer vorgeschalteten Diffusionsdialyse für die freien Säuren eine Totalregeneration sowohl der freien Säuren als auch der gebundenen Restsäuren erreicht werden. Abbildung 19 zeigt den Verfahrensablauf der vollständigen Rückgewinnung von Säuren aus verbrauchten Beizen.

Abbildung 19: Verfahren zur vollständigen Rückgewinnung von Säuren aus verbrauchten Beizen

- Die vollständige Rückgewinnung wird in verschiedenen Verfahrensschritten durchgeführt. Als erste Stufe wird die Diffusionsdialyse zur Rückgewinnung der freien Säuren eingesetzt. Das Dialysat wird anschließend mit verdünnter Kalilauge neutralisiert. Die Säurebestandteile reagieren mit der Kalilauge zu Kaliumnitrat und Kaliumfluorid. Nach Abscheidung des beim Neutralisationsprozeß anfallenden Metallhydroxidschlammes mittels Filtration wird die Mischsalzlösung einer Elektrodialyse zur Aufkonzentrierung zugeführt. Die aufkonzentrierte Salzlösung wird dann der Elektrodialysezelle mit Bipolarmembran zugeführt, in der aus der Salzlösung die wiederverwertbaren Beizsäuren zurückgewonnen werden. Die gewonnene Kalilauge wird für die Neutralisation verwendet. Das Verfahren ist für den praktischen Betrieb noch aufwendig und damit unwirtschaftlich. Abbildung 20 zeigt das Verfahrensschema einer Elektrodialysezelle mit bipolaren Ionenaustauschermembranen.

Abbildung 20: Schematische Darstellung einer Elektrodialysezelle mit bipolaren Ionenaustauschermembranen zur Gewinnung von Laugen und Säuren aus Salzen (Beispiel: Kalilauge und HNO_3 - HF-Mischsäure aus KNO_3 und KF).

4.2.3 Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit

Abwasser fällt an:

- als unbrauchbar gewordenes kurzlebiges Prozeßbad
- als Spülwasser
- beim Betrieb von Hilfseinrichtungen
- bei der Abluftwäsche
- als Reinigungs- und Bodenabwasser.

Das beim Beizen anfallende Abwasser enthält stets die eingesetzten Beizchemikalien sowie Metalle der gebeizten Werkstoffe. Außerdem können organische Verbindungen wie Emulgatoren und Beizinhibitoren, bei den alkalischen Aluminiumbeizen, Ammoniak und auch Komplexbildner, als sogenannte Steinverhinderer (meist Natriumgluconat) vorkommen.

Bei der elektrolytischen Entzunderung können Cyanide anfallen.

Bei der Behandlung von Buntmetallen in salpetersäurehaltigen Brennen und alkalischen Schmelzen (Vorentzunderung) entsteht Nitrit. Beim Brennen von Buntmetallen und beim Beizen von Edelstählen in Salpetersäure reichert sich das Nitrit auch im alkalischen Waschwasser der Abluftwäscher an. Außerdem enthalten schwache Konservierungsbäder für Eisen geringe Nitritmengen. Alkalische Aluminiumbeizen können Nitrit als Beschleuniger enthalten. Beim Einsatz von natriumnitrathaltigen Elektrolyten im ECM-Verfahren bilden sich größere Mengen Natriumnitrit. Werden chromsäurehaltige Beizen betrieben, gelangt auch Chromat ins Abwasser.

4.2.4 Abwasserbehandlung

Hinsichtlich der Abwasserbehandlung wird auf Nr. 2 verwiesen, auf Besonderheiten wird besonders eingegangen.

Cyanid-, chromat- und nitrihaltiges Abwasser wird getrennt erfaßt und vorbehandelt.

Für die **Chromatreduktion** bieten sich besonders die in Beizereien anfallenden Eisen(II)-Verbindungen an. Die Reduktion mit Eisen(II)-Verbindungen ist sowohl im sauren (pH 2 - 3) als auch im alkalischen Bereich (pH 8,5 - 12) möglich. Die meßtechnische Erfassung ist nur im sauren Bereich hinreichend zuverlässig möglich.

Beim Beizen und Brennen fallen insbesondere wegen der sehr kurzen Lebensdauer der Prozeßbäder größere Metallmengen im Abwasser an. Eisenbeizen enthalten das gelöste Eisen im wesentlichen in der zweiwertigen Form. Die Fällung ist entweder bei pH-Werten oberhalb 9 oder nach der Oxidation bei pH-Werten oberhalb 7 durchzuführen, um die sichere Entfernung weiterer Schwermetalle zu gewährleisten. Die Oxidation wird mit Luft oder einem Oxidationsmittel (z. B. Wasserstoffperoxid) vorgenommen. Es ist zu beachten, daß die Oxidation mit Luft erst im Hydrolysebereich des Eisens einsetzt. Gleichzeitig sinkt dabei der pH-Wert ab, so daß eine Nachkorrektur vorzunehmen ist. Komplexbildnerhaltige Lösungen, wie sie zur Nachbehandlung von Buntmetallen Verwendung finden, müssen getrennt behandelt werden (siehe auch Nr. 2.7).

Die Fällung der Anionen wird nach den unter den Nrn. 2.8, 2.10 und 2.11 genannten Verfahren durchgeführt.

Durch wassersparende Maßnahmen wie Kaskadenspültechnik in Verbindung mit den unter Nummer 4.2.2 genannten Verfahren kann der Abwasseranfall so verringert werden, daß in der Regel die Endbehandlung in einer **Chargenanlage** möglich ist.

In Beizbetrieben mit hohen Abtragungsraten ist das Verhältnis der anfallenden Konzentraten zu den Spülwassermengen relativ groß. In diesem Fall ist der Chargenbehandlungsanlage ein Regenerierungsverfahren vorzuschalten.

Das gleiche gilt für die bei elektrolytischen und chemischen Beizverfahren anfallenden Konzentrate.

Beim ECM-Verfahren bilden sich Nitrit, Ammoniak und Chromat. Im Elektrolytkreislauf wird Nitrit mit Wasserstoffperoxid oxidiert und Chromat reduziert und dadurch die Konzentration dieser Stoffe soweit vermindert, daß unter Umständen eine weitere Behandlung nicht erforderlich ist.

Bei schwefelsauren Kupferbeizen kommen Tauchentgiftungsbäder mit alkalischen Hydrazinlösungen zum Einsatz. Das Kupfer fällt darin als schwerlösliches Kupfer(I)-oxid aus.

4.2.5 Abfallbehandlung und Abfallverwertung

Das beim Pyrohydrolyseverfahren gewonnene Eisenoxid stellt einen Rohstoff dar, der in zahlreichen Industriezweigen weitere Anwendung findet.

Für den Wiedereinsatz des Heptahydrates aus der Kristallisation stehen eine Reihe von Möglichkeiten zur Verfügung, wie die Herstellung von Schwefelsäure, Erzeugung von Eisenoxidpigmenten, Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Der bei der Fluoridkristallisation aus der Salzschlammfiltration anfallende Filterrückstand kann als Rohstoff bei der Flußsäureproduktion oder zur Metallrückgewinnung verwendet werden.

Der bei der Abwasserbehandlung anfallende Schlamm ist nach den Vorschriften des Abfallrechts zu beseitigen.

Nur für den Dienstgebrauch

4.3 Anodisierbetrieb

4.3.1 Produktionsverfahren

Das Anodisieren von Aluminium - auch unter der älteren Bezeichnung Eloxieren bekannt (Eloxal- elektrolytisch oxidiertes Aluminium) - ist eines der oberflächenumwandelnden Verfahren, bei denen entweder aus dem Grundmaterial allein oder aus diesem und Bestandteilen der Prozeßbäder Schichten an Metalloberflächen gebildet werden. Es wird zur Erzeugung korrosionsschützender, dekorativer, reflektierender, harter, gleitender und dielektrischer Schichten sowie zur Bildung eines Untergrundes, der zum Einfärben oder zum Aufbringen organischer Überzüge geeignet ist, durchgeführt. Dazu wird das Aluminium in sauren - vorwiegend schwefelsauren - Lösungen anodisch behandelt, wobei sich eine Aluminiumoxidschicht bildet, die in der Regel 10 - 25 µm dick ist.

Haupteinsatzgebiete für anodisierte Aluminiumteile sind: Außen- und Innenarchitektur, Fahrzeugbau (Zierteile und Funktionsteile), Luftfahrzeugbau, Haushaltsgeräte (Küchengeräte).

4.3.1.1 Verfahrenstechniken

Die Arbeitsgänge lassen sich im wesentlichen einteilen in:

- Vorbehandlung (Entfetten, Beizen, Dekapieren, Deoxidieren, Glänzen)
- Anodisieren (verschiedene Verfahren)
- Nachbehandlung (Färben, Verdichten).

Als technische Einrichtungen dienen vor allem Behälter, welche die Elektrolyte, chemische Behandlungsbäder und Spülwasser enthalten. Die Werkstücke werden an Gestellen aus Aluminium oder Titan oder in Trommeln durch die Anodisieranlage transportiert. Bei automatischen Anlagen geschieht dies mit Hilfe von gesteuerten Transportwagen. Massenartikel können zum Gleitschleifen und chemischen Glänzen in Trommeln behandelt werden. Das Anodisieren in Spezialtrommeln wird nur vereinzelt durchgeführt. Zur Anodisieranlage gehören neben den Prozeßbädern auch Gleichstromquellen (Gleichrichter), Ansetzbehälter und Speicherbehälter (z. B. für Farblösungen).

4.3.1.2 Vorbehandlung

Vor dem Anodisieren werden die Aluminiumteile teilweise mechanisch bearbeitet. Kleinere Teile werden auch durch Naßstreicheln (Scheuern) oder Gleitschleifen behandelt.

Zur **Entfettung** werden hauptsächlich alkalische Reiniger eingesetzt. Deren wesentliche Bestandteile sind Ätznatron, Soda, Natriumsilikat und Emulgatoren. Ihre Alkalität darf nicht zu hoch sein, um unerwünschte Ätzungen zu vermeiden. Die früher häufiger angewandte Entfettung mit Halogenkohlenwasserstoffen kann durch andere Verfahren ersetzt werden. Sofern dies noch nicht möglich sein sollte, ist die Entfettung in gasdicht geschlossenen oder gekapselten Anlagen durchzuführen. Dabei sind die gesetzlichen Vorschriften der 2. und 9. Bundesimmissionsschutzverordnung vom Betreiber zu beachten.

Das Lösemittel kann durch Destillation zurückgewonnen werden. Lösemittelhaltige Kondensate sind zu behandeln oder als Abfall zu entsorgen (siehe auch Nummer 2.11).

Das **alkalische Beizen** mit 40 - 100 Gramm pro Liter Ätznatron bewirkt gewisse Oberflächeneffekte (Mattierung). Zur Steinverhinderung werden organische Polyhydroxyverbindungen und Natriumglukonat (Komplexbildung!) zugesetzt. Das gleichzeitige Entfetten und Beizen in einem alkalischen Bad ist nicht Stand der Technik, da bei der Abwasserbehandlung und Wiederverwertung der Prozeßlösungen und Schlämme durch zu hohe Kohlenwasserstoffgehalte Schwierigkeiten auftreten.

Zum **Dekapieren** wird das Werkstück anschließend in Salpetersäure getaucht.

Aluminiumteile, die eine glänzende Oberfläche haben sollen (Reflektoren, Autozierleisten, Modeschmuck), werden nach dem Entfetten mit wäßrigen Reinigern in chemisch oder elektrolytisch arbeitenden **Glanzbädern** behandelt und anschließend anodisiert. Für das chemische Glänzen werden Kombinationen aus Salpetersäure und Ammoniumbifluorid, Phosphorsäure, aber auch andere Gemische mit Zusätzen an Chromsäure und Essigsäure eingesetzt. Alkalische Glanzbäder enthalten neben Ätznatron auch Nitrit, Nitrat und Phosphat. Für das elektrolytische Glänzen verwendet man vor allem saure Bäder auf der Basis Phosphorsäure,

Schwefelsäure und Chromsäure, aber auch stark alkalische Elektrolyte auf der Basis Soda und Natriumphosphat.

4.3.1.3 Anodisieren

Je nach den Eigenschaften der zu erzeugenden Oxidschichten unterscheidet man verschiedene Verfahren:

- **GS-Verfahren** (GS = Gleichstrom-Schwefelsäure). Es ist das am häufigsten eingesetzte Verfahren. Die sich bildende Oxidschicht ist mikroporig und muß daher anschließend verdichtet werden. Beim GS-Verfahren wird Schwefelsäure in Konzentrationen bis 220 g/l eingesetzt. Da sich die Elektrolyte mit Aluminium anreichern, müssen sie entweder in kürzeren Zeitabständen regeneriert oder in größeren Abständen ganz ersetzt werden. Ab einem Aluminiumgehalt von 20 g/l sind die Elektrolyte in der Regel unbrauchbar.
- **GX- und WX-Verfahren** (GX = Gleichstrom-Oxalsäure, WX = Wechselstrom-Oxalsäure). Beide Verfahren werden auch kombiniert eingesetzt. Die Elektrolyte der Oxalsäure-Verfahren enthalten Oxalsäure in Mengen von 30 - 50 g/l. Dabei lassen sich Gelb- und Bronzefärbungen erzielen.
- **GSX-Verfahren** (GSX = Gleichstrom-Schwefelsäure/Oxalsäure). Wie GS-Verfahren, jedoch mit 5 bis 10 mg/l Oxalsäure. Die mit diesem Elektrolyten hergestellten Aluminiumoxidschichten verfügen über eine höhere Härte bei gleichen Badtemperaturen.
- **Chromsäure-Verfahren** (meist Bengough-Stuart-Verfahren). Sie werden hauptsächlich im Luftfahrzeugbau eingesetzt. Die Schichten sind weicher, aber sehr dicht. Es ist daher keine nachträgliche Verdichtung notwendig. Bäder dieser Art enthalten 30 bis 100 g/l Chromsäure.
- **Hartanodisieren**. Hierunter versteht man das Erzeugen dicker und harter Oxidschichten bei Arbeitstemperaturen unter 5 °C mit ca. 100 g/l Schwefelsäure und Spannungen von ca. 100 Volt. Hauptanwendungsbereich: Maschinenbau und Hydrauliktechnik.
- **Integralverfahren**. Im Einstufenverfahren erfolgt die Herstellung der Oxidschichten mit einer legierungsabhängigen Einfärbung in einem Prozeßschritt in besonderen Elektrolyten, die außer Oxalsäure auch Maleinsäure, aliphatische

Carbonsäuren und aromatischen Sulfonsäuren enthalten können. Erzielbare Farbtöne: Grau, Bronze bis Schwarz.

4.3.1.4 Nachbehandlung

Die mikroporösen Aluminiumoxidschichten können nach dem Anodisieren in einem weiteren Prozeßschritt in den unterschiedlichsten Farben **eingefärbt** werden.

Beim **elektrolytischen Färben (Zweistufenverfahren)** werden die Oxidschichten in Metallsalzlösungen, die Nickel, Kupfer, Kobalt überwiegend aber Zinn enthalten, unter Anwendung von Wechselstrom eingefärbt. Die Farbtöne reichen von Neusilber, Bronze bis Schwarz, aber auch von Rose bis Kupferrot.

Bei der **adsorptiven Einfärbung** werden die Werkstücke in Lösungen organischer oder anorganischer Stoffe, wie z.B. Eisen (III)- Ammoniumoxalat, Kaliumpermanganat oder Kobaltacetat getaucht. Die erzielbaren Farbtöne reichen z.B. von Grün, Rot, Gelb, Blau, Gold bis Tiefschwarz.

Bei der **kombinierten Färbung** werden elektrolytisch eingefärbte Oxidschichten in einer zusätzlichen Verfahrensstufe adsorptiv eingefärbt.

Die mikroporösen Oxidschichten (gefärbte und nichtgefärbte) müssen anschließend zur Erzielung der Korrosionsbeständigkeit verdichtet werden (**Sealing**). Verdichtet wird mit heißem Wasser bei mindestens 95 °C sowie mit nickelhaltigen Lösungen. Ausgenommen hiervon sind Schichten, die mit dem Chromsäureverfahren und dem Hartanodisierungsverfahren erzeugt wurden.

Bei Temperaturen von 50 - 65 °C werden Oxidschichten für bestimmte Einsatzzwecke im **Kaltimprägnierverfahren** unter Verwendung fluoridhaltiger Nickellösungen behandelt, wobei eine Warmwasserbehandlung mit über 60° C bei Anwendungen für den Architekturbereich nachgeschaltet wird.

Mögliche Varianten des Verfahrensablaufs einschließlich Vor- und Nachbehandlung zeigt die Abbildung 21.

<p>Abbildung 21: Mögliche Varianten des Verfahrensablaufs einschließlich Vor- und Nachbehandlung</p>

4.3.2. Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung

4.3.2.1 Entfettungs-/Reinigungsbäder

Entfettungen mittels Chlorkohlenwasserstoffen sind vermeidbar. In Einzelfällen können jedoch wäßrige Entfettungssysteme/Reinigungssysteme aus produktionstechnischen Gründen nicht angewandt werden. Bei wäßrigen Entfettungsbädern sind Maßnahmen zur Standzeitverlängerung zu treffen.

Die Standzeit von Reinigungsbädern läßt sich durch den Einsatz von Ölabscheidern wesentlich verlängern. Dabei hängt der Wirkungsgrad in hohem Maße vom eingesetzten Reinigungsprodukt und der Dimensionierung des Ölabscheiders ab. Zur Abtrennung von Öl in Entfettungs-/Reinigungsbädern eignen sich auch Zentrifugen.

Nur bei überwiegend emulgierend wirkenden Reinigern wird die Membranfiltration angewandt. Dabei sind jedoch vorher die eingesetzten Reinigungsprodukte auf eine verfahrensgerechte Zusammensetzung zu prüfen, um hohe Tensidverluste zu vermeiden. Bei der Membranfiltration zur Standzeitverlängerung von Reinigungslösungen kann es durch Aufkonzentration der Lösung im Vorlagebehälter zu einer Anreicherung von Aluminiumionen (Al^{3+}) und der Ausfällung von Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) kommen. Der Einsatz der Membranfiltration bleibt deshalb auf Einzelfälle beschränkt und erfordert im Vorfeld umfangreiche Versuche.

4.3.2.2 Alkalische Beizbäder

Maßnahmen zur Standzeitverlängerung der alkalischen Beizbäder haben sich in der Praxis nicht bewährt. Teilweise werden diese Bäder als Fällungschemikalien verwendet.

4.3.2.3 Anodisierbäder

Die Standzeit von Anodisierbädern kann durch Einsatz des Retardationsverfahrens verlängert werden. Durch dieses Verfahren ist eine Trennung von Aluminiumsulfat und Schwefelsäure bei schwefelsauren Bädern möglich. Die behandelte Schwefelsäure kann wieder dem Prozessbad zugeführt werden. Auf diese Weise

können schwefelsaure Anodisierbäder kontinuierlich betrieben und die Abfallmengen reduziert werden (siehe auch Nummer 2.2).

4.3.2.4 Spültechnik

Wegen der zum Teil konzentrierten alkalischen Lösungen und der Haftung der Lösungen an den porösen Oberflächen nach dem Anodisieren ist eine besonders intensive Spülung erforderlich. Der Spülwasseranfall läßt sich durch Einsatz von Kaskadenspülung und Ionenaustauschkreislauanlagen bei Teilkreisläufen (z.B. chromathaltiges Spülwasser) gering halten.

Nach den Prozeßschritten können zur Sicherstellung der Spülkriterien verschiedene Kombinationen von Spültechniken eingesetzt werden. Durch eine Abstimmung der Prozeßchemikalien in der Vorbehandlung (Entfettung/Beize) kann teilweise auf eine Zwischenspülung verzichtet werden.

Die Kreislaufführung der Spülwässer über Ionenaustauscher kann durch ausgefallene Aluminiumhydroxide und Zinn (IV)-Hydroxide auf den Austauscherharzen zu Schwierigkeiten führen. Die gealterten Hydroxide blockieren die Harze und lassen sich durch eine Regeneration im Betrieb nur teilweise entfernen. Die Kreislaufspüle als Endspüle zur Sicherstellung eines hohen Spülkriteriums kommt innerhalb der Verfahrenstechnik deshalb nur im Einzelfall, z. B. vor dem Verdichten, zur Anwendung.

Der Spülprozeß nach dem Anodisieren dient nicht nur dem Entfernen anhaftender Flüssigkeiten, sondern es müssen auch die in der mikoporösen Oxidschicht befindlichen Stoffe herausdiffundieren können. Die Spülwassermengen sind daher höher und die Spülzeiten länger als bei anderen Oberflächenbehandlungen.

Maßnahmen zur Verminderung der Ausschleppungen durch längere Abtropfzeiten können in Anodisierlinien durch chemische Nachreaktionen der Prozeßlösungen an der Werkstückoberfläche zu Schwierigkeiten führen (z.B. Beizen, chemisches- und elektrolytisches Glänzen, Färben). Die Abtropfzeiten sind deshalb im Einzelfall unter Berücksichtigung der Verfahrensparameter und der Werkstücke festzulegen.

Nach dem Beizen verbieten sich z.B. längere Abtropfzeiten wegen der Gefahr der Nachreaktion und irreversibler Fleckenbildung. Die Verschleppungsverluste in hochviskosen Beizbädern, betragen bis zu 1000 ml/ m².

Nach dem Anodisieren dürfen die frisch porösen Oberflächen nur kurz stromlos in dem sauren Medium verbleiben, weil sonst die Säure die Porenstruktur angreift und dadurch die Qualität der resultierenden Schichten stark mindert. Die Verschleppungsverluste nach dem Anodisieren betragen bis 400 ml/ m².

4.3.3 Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit

Der Abwasseranfall ist bedingt durch:

- Unbrauchbar gewordene Prozeßbäder, z.B. alkalische Beizen, Dekapierungen, Verdichtungen
- Austausch von Standspülen, Abwasser von der Kaskadenspülung
- Reinigungs- und Bodenwasser
- Regenerate von Ionenaustauscheranlagen zur Kreislaufwasserführung, Vollentsalzungsanlagen
- Betrieb von Hilfseinrichtungen, z. B. Abluftwäschern, Filtereinrichtungen, Ölabscheidern, Retardation.

4.3.4 Abwasserbehandlung

Für die Abwasserbehandlung ist die Trennung der Abwasserströme in:

- alkalische Konzentrate
- saure Konzentrate
- schwermetallhaltige Teilströme, z.B. Chromatierungen, elektrolytische Färbeselectrolyte
- Kaltimprägnierungen
- Spülwässer

verfahrenstechnisch geboten und wirtschaftlich sinnvoll.

Bei chromsäurehaltigen Glanz- und/oder Anodisierbädern muß zusätzlich in chromathaltiges und sonstiges Abwasser aufgeteilt werden. Bei Anwesenheit von Fluorid (alkalische Beizen, chemische Glanzbäder) wird das chromatfreie Abwasser mit Kalkmilch neutralisiert. Treten höhere Nitritgehalte in beschleunigten alkalischen Beizen auf, ist das dort anfallende Abwasser ebenfalls abzutrennen. Alkalische und saure Konzentrate werden zur gegenseitigen Neutralisation genutzt. Beim Einsatz von Ionenaustauscherkreislaufanlagen müssen alkalische und saure Spülwässer nicht getrennt werden. Die Salzkonzentration im aufzubereitenden Spülwasser liegt

normalerweise unter 1 mval/l. Vorhandenes Chromat und Fluorid fällt mit dem Regenerat des Anionenaustauschers an.

Folgende **Abwasserbehandlungsverfahren** werden angewendet:

Chromatreduktion

Beim Einsatz chromsäurehaltiger Glanz- oder Anodisierbäder ist eine Reduktion von Chromat durchzuführen (siehe auch Nummer 2.4)

Nitritbehandlung

Nitrit kommt nur in stark alkalischen Beizbädern vor. Bei allen Entgiftungsverfahren wird im schwach sauren Bereich entgiftet. Dazu werden saure Abfallkonzentrate genutzt (siehe auch Nummer 2.5).

Neutralisation und Fällung der Metalle

Im Anodisierabwasser ist vor allem Aluminium enthalten. Beim Einsatz chromsäurehaltiger Prozeßbäder fällt auch Chrom an. Beide Metalle können bei pH 7 - 8 vollständig gefällt werden. Durch bestimmte Nachverdichtungs- und Farbanodisierungsvorgänge gelangen auch andere Metalle wie Nickel, Zinn, Kupfer und Kobalt in das Abwasser. Alkalisches Abwasser muß auf einen pH-Wert unter 7,5 gebracht werden, da sonst das Aluminium teilweise als Aluminat in Lösung bleibt (siehe auch Nummer 2.6).

Fällung der Metalle aus komplexbildnerhaltiger Lösung

Als Komplexbildner sind Polyphosphate (Entfettungsbäder) und Natriumglukonat (alkalische Beizbäder) üblich. Polyphosphate werden durch Ansäuern in Orthophosphate gespalten. Glukonat wirkt unterhalb einer Konzentration von 200 mg/l nicht störend, wenn das Aluminium bei pH 7 gefällt wird.

Fällung des Fluorids

Ist Fluorid im Abwasser vorhanden, wird mit Kalkmilch neutralisiert. Das als Hexafluoroaluminat (Kryolith) gebundene Fluorid ist jedoch nicht vollständig fällbar (siehe auch Nummer 2.8.1).

Fällung des Sulfats

Das Sulfat (SO_4^{2-}) ist das beim Anodisieren am häufigste vorkommende Anion. Beim Anodisieren wird Schwefelsäure beim Dekapieren, Anodisieren und elektolytisches

Färben verwendet. Eine Substitution der Schwefelsäure innerhalb des Prozesses ist nicht möglich (siehe auch Nummer 2.8.3).

Behandlung von ölhaltigem Abwasser

Entfettungsbäder mit einem hohen Ölanteil dürfen nicht in die Abwasserbehandlungsanlage eingeleitet werden, da größere Ölmengen das Absetzen der Aluminiumhydroxidflocken im Absetzbecken erschweren. Geringe ins Spülwasser eingetragene Ölrreste werden infolge des Adsorptionsvermögens der bei der Neutralisation ausfallenden Metallhydroxide weitgehend entfernt (siehe Nummer 2.12 und 4.10).

Entfärben

Die organischen Farbstoffe ziehen auf frisch gefälltem Aluminiumhydroxid adsorptiv auf. Verbrauchte Farblösungen werden gemeinsam mit aluminiumhaltigen Konzentraten (Beizen, Anodisierbäder) behandelt. Besondere Vorbehandlungsmaßnahmen sind nicht erforderlich.

Bei den einzelnen Verfahrenstechniken ist auf folgendes hinzuweisen (siehe auch Nummer 2.2).

Das **Chargenbehandlungsverfahren** ist beim Anodisieren nur im Zusammenhang mit Kaskadenspültechnik und/oder Ionenaustauscherkreislauanlagen oder für die Konzentratbehandlung üblich. Chromat, Fluorid und Nitrit befinden sich im Regenerat des Anionenaustauschers. Im Regenerat enthaltene Chromat und Nitrit können gemeinsam mit den entsprechenden Konzentraten entgiftet werden. Fluorid wird anschließend oder in dem vereinigten Abwasser als Calciumfluorid gefällt.

Fallen trotz wassersparender Spültechnik produktionsbedingt noch hohe Abwassermengen an ($> 50 \text{ m}^3/\text{Schicht}$), so können diese unter Berücksichtigung technischer Sicherheitseinrichtungen in einer **Durchlaufanlage** behandelt werden.

4.3.5 Abfallbehandlung und Abfallverwertung

Mit Schwermetallen verunreinigte Aluminiumhydroxidschlämme eignen sich nicht mehr für die Verwertung und müssen in der Regel auf Deponien verbracht werden. Abwasserteilströme mit Schwermetallen, z. B. aus der Chromatierung,

Kaltimprägnierung und dem elektrolytischen Färben sind deshalb gesondert zu behandeln.

Die nachfolgende Übersicht zeigt einige Möglichkeiten der Verwertung

Abfall	Verwertungsart
Aluminiumhydroxidschlämme	Übernahme von sortenreinem Aluminiumhydroxid und Verwertung zu Flockungshilfsmitteln Zur Herstellung von Baustoffen (Ziegelindustrie)
aluminiumhaltige Lösungen	Übernahme der alkalischen und/oder sauren Lösungen und Verwertung in der Herstellung von Flockungshilfsmitteln
alkalische Beizen und unbrauchbar gewordene Anodisierbäder	Zur Phosphatfällung in kommunalen Kläranlagen

4.4 Brüniererei

4.4.1 Produktionsverfahren

Unter Brünieren versteht man die Erzeugung gleichmäßiger grauer bis schwarzer Eisenoxidschichten auf Eisenwerkstoffen (im wesentlichen unlegierte und niedriglegierte Stähle sowie Eisengußwerkstoffe).

Das Brünieren wird eingesetzt zur Herstellung eines Korrosionsschutzes, zur Verbesserung der Aufnahmefähigkeit von Ölen und Fetten oder zur Erzeugung einer gewünschten optischen Wirkung (Verminderung der Lichtreflexion, Dekoration).

Das überwiegend eingesetzte Brünierverfahren basiert auf der Behandlung von Werkstücken mit siedenden, stark alkalischen, oxidierenden Salzlösungen.

Es gibt neben dem Tauchbrünieren weitere Verfahren der Braun- bzw.

Schwarzfärbung, die ebenfalls als Brünieren bezeichnet werden wie Anrostverfahren, Einbrenn- oder Fettbrünieren, Inoxidieren, Schmelzbrünieren und elektrolytische Verfahren. Alternativ zu "Brünieren" spricht man auch von "Schwarzoxidieren", "Schwärzen", "Braun- oder Schwarzfärben". Diese Verfahren sind jedoch von untergeordneter Bedeutung und auf Einzelfälle beschränkt.

Das Tauchbrünierverfahren setzt sich aus einer Vorbehandlung, dem eigentlichen Brünierprozeß und einer Nachbehandlung zusammen. Die Ware wird in Körben, rotierenden Trommeln oder Gestellen transportiert. Die Abbildung 22 zeigt die beispielhafte Darstellung der Behandlungsstufen beim Tauchbrünieren.

Abbildung 22: Beispielhafte Darstellung der Behandlungsstufen beim Tauchbrünieren

4.4.1.1 Vorbehandlung

In der Vorbehandlung soll eine metallisch reine Werkstückoberfläche erzielt werden. Diese bildet die Voraussetzung für eine optimale Haftfestigkeit sowie gleichmäßige Färbung der Brünierschicht.

Öle und Fette werden in einer Entfettungsstufe von der Werkstückoberfläche entfernt. Die Entfettung geschieht überwiegend heiß-alkalisch (siehe Nummer 4.1.1.1).

Rost, Zunder und sonstige Fremdstoffe werden üblicherweise in einer nachfolgenden Beizstufe aus verdünnten Mineralsäuren oder speziellen Säuregemischen (z. B. Phosphor-/Schwefelsäure) entfernt.

4.4.1.2 Brünierung

Das Tauchbrünieren geschieht in heißer alkalisch-oxidierender Lösung bei etwa 135 - 145 °C. Neben der Lauge enthält die **Brünierlösung** Oxidationsmittel wie Nitrite und Nitrate. Zur Unterstützung der Schichtbildung und Verbesserung der Färbung können Phosphate sowie Schwefelverbindungen verwendet werden. Schwermetalle werden heute als Brünierchemikalien bzw. Zusatzstoffe nicht mehr verwendet.

Im folgenden ist die gängige Rezeptur für eine 100-Liter-Brünierbadlösung angegeben:

Wasser	60 - 80 l
Natriumhydroxid (Ätznatron)	50 - 70 kg
Natriumnitrit	10 - 30 kg
Natriumnitrat	5 - 30 kg
Phosphate	1 - 3 kg
Schwefelverbindungen	0,5-1,5 kg.

Die Tauchdauer ist abhängig von der Zusammensetzung und Temperatur der Lösung sowie Art und Beschaffenheit der Ware. Üblich sind Zeiten von 5 bis 20 Minuten, bei legierten Stählen können sie bis zu 45 Minuten und darüber liegen. Die auf diese Weise erzeugten Brünierschichten bestehen im wesentlichen aus Magnetit Fe_3O_4 , sind etwa 0,5 - 1,5 mm dick und besitzen in der Regel eine gute Haftfestigkeit.

Das Brünieren kann in Ein-, Zwei- oder Dreibadverfahren durchgeführt werden. Bei letzteren (Mehrstufenverfahren) wird häufig zwischen den Bädern zur Verbesserung des Brüniereffektes kurz in kaltem Wasser gespült.

Die erzielte Oberfläche beim Mehrstufenverfahren ist dunkler, deckender und weist einen besseren Korrosionsschutz auf. Bei Mehrstufenbrünierung unterscheiden sich

die jeweiligen Bäder durch Siedepunkt- bzw. Temperaturanstieg von Bad zu Bad um ca. 5 °C. Die Badinhaltsstoffe sind meist identisch.

Nach dem Brünieren folgt ein intensives Spülen in kaltem Wasser zur restlosen Entfernung der Brünierchemikalien. Die nachfolgende Heißspüle (ca. 60 - 80 °C) dient der Trocknung der Ware.

4.4.1.3 Nachbehandlung

Zur Nachbehandlung wird die behandelte Ware ggf im Ofen oder mit Heißluft getrocknet und mit Korrosionsschutzmitteln behandelt. Es werden im wesentlichen wasseremulgierbare Korrosionsschutzmittel (Öl-Wasser-Emulsionen) bei Temperaturen von 80 - 90 °C, Auskochöle bei 110 - 120 °C - einzeln oder in Kombinationen - sowie wasserverdrängende CKW-freie Korrosionsschutzmittel eingesetzt.

4.4.2 Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung

4.4.2.1 Badpflegemaßnahmen

Ein Brünierbad ist verbraucht, wenn es aufgrund eingeschleppter Verunreinigungen durch Schmutz und Fremdionen wie Eisen, Zink, Zinn, Aluminium, Kupfer, schleimig oder schmierig wird und die erstrebte Brünierwirkung durch Badregenerierung nicht mehr erreicht werden kann. Durch entsprechende Pflege kann die Standzeit mehrere Jahre betragen. Hierzu sind folgende Maßnahmen erforderlich:

- sorgfältige Durchführung der Vorbehandlung
- weitestgehende Verminderung des Eintrags von Fremdstoffen in das Brünierbad
- Einsatz aufeinander abgestimmter Prozeßchemikalien (Badinhaltsstoffe), damit geringfügige Einschleppungen in das Brünierbad dessen Wirkung nicht beeinträchtigen
- periodische Regeneration, d. h. Ausgleich der beim Brüniervorgang entstehenden Verluste (Verdampfung, Verschleppung, Verbrauch durch Brünierschichtbildung) durch Ergänzung aus der nachfolgenden Spüle sowie Zugabe von Brüniersalzen
- regelmäßige Entnahme des sich im Brünierbad absetzenden Brünierschlammes (siehe Nummer 4.4.5); eine kontinuierliche Entschlammung ist allerdings nicht erforderlich.
- Pflege von Entfettungsbädern.

Die Standzeit **alkalischer Entfettungsbäder** ist in der Regel durch den Öleintrag begrenzt. Sie läßt sich durch Verwendung demulgierender Entfetter und Einsatz von mechanischer Trenntechnik, wie Schwerkraftabscheider, Öl-Skimvorrichtungen und Membrananlage, verlängern. Für die Membrananlage muß die chemische Zusammensetzung der Entfettungsbäder auf die Membranen abgestimmt werden (siehe auch Nummer 4.10).

Pflege von Beizbädern

Zur **Pflege der Beizbäder** können grundsätzlich die gleichen Verfahren eingesetzt werden, wie unter Nummer 4.2.2 beschrieben. Bei geringem Badvolumen und mehrmonatiger Standzeit ist jedoch auch die externe Aufbereitung möglich. Eine längere Standzeit kann auch durch Beschränkung der Beizvorgänge auf das notwendige Maß erreicht werden.

4.4.2.2 Minderung der Badverschleppungen

Es gelten auch für diesen Herkunftsbereich die in Nummer 4.1.2 aufgezählten Maßnahmen zur Minderung der Badverschleppung. Einschränkend ist zu berücksichtigen, daß nach warmen Bädern und zu langer Abtropfzeit störende Antrocknungen (bei Beizen: Flugrostbildung) auftreten können. Die Folgen von Verschleppungen aus heißen Bädern werden verringert durch die Rückführung von aufkonzentriertem Spülwasser aus der nachfolgenden Spüle.

4.4.2.3 Mehrfachnutzung des Spülwassers und Rückführung von Badinhaltsstoffen

Die Mehrfachnutzung des Spülwassers unterscheidet sich beim Brünieren nicht von der in anderen Herkunftsbereichen (siehe Nummer 2.15)

Die Anwendung wassersparender Maßnahmen und der Rückführung von Ausschleppungen führen zu einem spülabwasserarmen Brünieren mit gleichzeitiger Chemikalieneinsparung.

4.4.3 Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit

Abwasser fällt an als:

- unbrauchbar gewordenes Prozeßbad
- Spülwasser
- Abwasser aus der Abluftwäsche
- Reinigungs- und Bodenwasser der Brünieranlage, der Hilfseinrichtungen und der Abwasserbehandlungsanlage.

Die Schadstofffracht stammt im wesentlichen aus verbrauchten Entfettungs- und Beizbädern.

Das Brünierbad muß nur selten verworfen werden. Wegen seiner hohen Konzentrationen (ca. 70 bis 80 kg Salz pro 100 Liter Badvolumen) und der nicht unproblematischen Behandlung (Entwicklung von Stickoxiden bei der Ansäuerung) sollte es einer externen Entsorgung zugeführt werden.

4.4.4 Abwasserbehandlung

4.4.4.1 Nitritbehandlung

Brünierbäder sind in der Regel nitrithaltig. Anfallendes Spülwasser ist entsprechend zu behandeln. Da auch bei nitritfreien Brünierlösungen Nitrit während des Brünierens entstehen kann, ist das Spülwasser hierauf zu untersuchen und gegebenenfalls entsprechend zu behandeln. Dabei ist zu beachten, daß aufgrund der hohen Nitritkonzentration im Abwasser die Säuredosierleitung sinnvollerweise unter den Wasserspiegel zu verlegen ist, um ein lokales Übersäuern der Lösung zu vermeiden, das zur Bildung von NO_x -Gasen führen würde (siehe auch Nummer 2.5).

4.4.4.2 Fällung der Metalle

In seltenen Fällen kann schwermetallhaltiges Abwasser anfallen, z. B. aufgrund einer ungewöhnlichen Brünierbadzusammensetzung mit Schwermetallkomponenten oder infolge fortdauernder Schwermetallherauslösung aus legiertem Stahl im Brünierbad. Metalle können durch Einstellung des günstigsten Fällungs-pH-Wertes ausgefällt werden. Eine vorausgehende Vermischung von komplexbildnerhaltigem Abwasser

(aus der Entfettung) mit metallhaltigem Abwasser ist zu vermeiden (siehe auch Nummer 2.7).

4.4.5 Abfallbehandlung und Abfallverwertung

Der im Brünierbad anfallende und in regelmäßigen Abständen (ca. 4 - 6 Wochen , in einzelnen Fällen auch wesentlich länger) zu entnehmende Brünierschlamm kann aufbereitet werden (Nitritbehandlung, eventuell nach Anmaischen).

Die zum Korrosionsschutz eingesetzten Öl-Wasser-Emulsionen oder Auskochöle kann wegen des hohen organischen Anteils einer Verbrennung zugeführt. Bei wasserverdrängenden Korrosionsschutzmitteln kann der Lösemittelanteil durch Destillation zurückgewonnen werden. Das Öl wird thermisch verwertet.

Um das Entstehen nitroser Gase zu vermeiden, sind beim Sammeln und Entsorgen die alkalischen Flüssigkeiten von den sauren Medien getrennt zu halten.

Nur für den Dienstgebrauch

4.5 Feuerverzinkerei

In der Bundesrepublik Deutschland sind ca. 180 Feuerverzinkungsanlagen in Betrieb, davon weniger als zehn Direkteinleiter.

Die Feuerverzinkereien sind zumeist mittelständisch strukturiert, wobei die Lohnverzinkereien überwiegen. In Deutschland werden jährlich ca. 1,6 Mio Tonnen Stahl mit 125 000 Tonnen Zink zum Zwecke des Korrosionsschutzes feuerverzinkt.

4.5.1 Produktionsverfahren

Beim Feuerverzinken werden Stahlteile nach einer Vorbehandlung in eine Schmelze aus flüssigem Zink getaucht. Hinsichtlich des Verfahrensablaufes unterscheidet man zwei grundsätzliche Varianten des Feuerverzinkens:

- Diskontinuierliches Feuerverzinken (Stückverzinken gemäß DIN 50976 für Fertigteile wie Geländer, Roste, Stahlbauteile, Fahrleitungsmasten, Unterkonstruktionen).
- Kontinuierliches Feuerverzinken (Bandverzinken gemäß DIN 17162 für Breitband und Bandstahl, Halbzeug zur Herstellung von Karosserieteilen, Garagentoren, Lüftungskanälen, Hallenwänden).

Die Dicke des Zinküberzuges liegt beim Stückverzinken zwischen ca. 60 und 120 μm , beim Bandverzinken zwischen 10 und 30 μm .

Da bei der Bandverzinkung keine Produktionsabwässer anfallen, beziehen sich die nachfolgenden Hinweise ausschließlich auf das Stückverzinken. Der Verfahrensablauf ist in der Abbildung 23 dargestellt.

Abbildung 23: Verfahrensablauf der Stückverzinkung (Trockenverzinkung)

Je nach den betrieblichen Gegebenheiten und produktionsspezifischen Anforderungen sind Abweichungen in den einzelnen Verfahrensschritten möglich, die jedoch keinen nennenswerten Einfluß auf die Qualität der Feuerverzinkung haben.

Beim **Trockenverzinken**, nach dem fast alle größeren Verzinkereien arbeiten, werden die Teile im Flußmittel getaucht, in einem Ofen getrocknet und in das

Zinkbad getaucht. Die Voraussetzung für eine einwandfreie Feuerverzinkung ist jedoch eine metallisch blanke Oberfläche des Verzinkungsgutes. Deshalb wird es zunächst in einem beheizten sauren oder alkalischen Entfettungsbad von Ölen und Fetten gereinigt. Nach der Entfettung erfolgt eine Zwischenspülung, an die sich zur Entfernung der Eisenoxidschichten die Beize im Salzsäurebad anschließt. Nach erneuten Spülschritten werden die Stahlteile in das Flußmittel getaucht, getrocknet und in das Zinkbad getaucht. Die schmelzflüssigen Bäder haben Temperaturen zwischen 445 und 465 °C. Die Zinkschichten liegen im Mittel bei 60 bis 120 µm. Da das Verzinkungsgut in der Regel in getrocknetem Zustand dem Zinkbad zugeführt wird, spricht man von Trockenverzinken. Beim seltener angewandten **Naßverzinken** wird das Verzinkungsgut durch eine auf dem Zinkbad schwimmende Flußmittelschicht getaucht. Die Unterschiede zwischen Naß- und Trockenverzinkung sind also in der Art der Anwendung der Flußmittel begründet.

Sowohl das Trocken- als auch das Naßverzinken zählen zum diskontinuierlichen Feuerverzinkungsverfahren.

In einzelnen Fällen wird noch mit Spezialemulsionen nachbehandelt, meist Ölemulsionen zur Vermeidung von Weißrost oder in Chromatier- oder Phosphatierlösungen, wenn eine weitere Beschichtung, z. B. Farbe, aufgetragen wird.

Beim Rohrverzinken werden Rohre in teil- oder vollautomatisch arbeitenden Spezialanlagen nach der oben geschilderten Vorbehandlung verzinkt und anschließend auf der Außenseite mit Druckluft und auf der Innenseite mit Dampf (Glättungseffekt) ausgeblasen, um überschüssiges Zink auszublasen.

Beim **kontinuierlichen Feuerverzinkungsverfahren** wird im Unterschied zum diskontinuierlichen Verfahren weder Beiz- noch Flußmittel zur Vorbereitung der Oberfläche vor der Verzinkung benutzt. Das kontinuierliche Verfahren wird vorwiegend zur Breitbandverzinkung eingesetzt. Die Werkstoffoberfläche wird durch eine Glühbehandlung im Durchlaufofen gereinigt. Das geprühte Band wird unter Schutzgas direkt dem Verzinkungsbad zugeführt. Bei einer Temperatur von 450 °C werden Schichtdicken von ca. 10 bis 25 µm aufgebracht. Meist werden die Bänder anschließend beölt oder chromatiert. Wie bereits erwähnt, fällt hier kein Abwasser an.

Oberflächenbehandlungsstufen bei der **diskontinuierlichen Feuerverzinkung**, zu welcher die Trocken- und Naßverzinkung zählen, sind:

Vorbehandlung

Die mit Kühl- und Schmiermittelresten verunreinigte Ware wird zumeist durch alkalische, seltener durch saure **Entfettung** gereinigt. Die Beizentfettung, die in wenigen Fällen bei Altanlagen noch anzutreffen ist, entspricht bei Neuanlagen nicht dem Stand der Technik. Als Stand der Technik ist die Trennung der Vorbehandlungsschritte Entfetten und Beizen anzusehen (siehe Nummer 4.5.2.1). Bei der alkalischen Entfettung sind handelsübliche Alkalien und Tenside im Einsatz. Bei der sauren Entfettung wird zumeist ein Gemisch aus Salzsäure, Phosphorsäure und Netzmitteln eingesetzt. In beiden Fällen wirken die Tenside emulgierend auf die Fette und Öle auf der Metalloberfläche und lösen sie. Die Wirksamkeit von Entfettungsbädern ist in hohem Maße abhängig von der Konzentration der Entfettungsmittel, der Badtemperatur, der Behandlungsdauer sowie vom Öl- und Fettgehalt. Auf der Badoberfläche findet man nach einer bestimmten Nutzungszeit eine aufschwimmende Ölschicht, da die emulgierende Wirkung der Entfettungslösung nachläßt. Es besteht die Gefahr, daß die bereits entfettete Ware beim Herausfahren erneut durch Fett- und Ölrreste verunreinigt wird. Deshalb muß diese Schicht regelmäßig, z. B. über einen Fett-/Ölabscheider abgetrennt werden. Die Standzeit der Bäder wird durch diese Maßnahme erheblich verlängert. Eine wirksame Entfettung verhindert darüber hinaus die Verschleppung von Ölen und Fetten in nachfolgende Behandlungsstufen, erleichtert die Verwertung anfallender Abfälle und erhöht die Beizwirkung.

Alkalische Entfettungslösungen bilden weniger stabile Emulsionen aus, was zum Aufrahmen der Öle und Fette an der Badoberfläche führt und deren Entfernung aus dem Entfettungsbad erleichtert. Nach der Entfettung wird ein Spülschritt erforderlich, um eine Neutralisation der Beizbäder durch Verschleppung zu vermeiden.

Bei der alkalischen Entfettung unterscheidet man zwischen der Heiß- und der Niedertemperaturentfettung. Bei der alkalischen Heißentfettung (überwiegend Kleinteileverzinkung) ist eine Kapselung des Bades notwendig, da die

Arbeitstemperaturen bei ca. 85°C liegen. Alkalische Niedertemperatur-Entfettungsmittel können bereits bei Temperaturen ab 40°C eingesetzt werden.

In vielen Feuerverzinkereien wird sauer entfettet. Da hiernach das Beizen ebenfalls mit Säuren erfolgt, wurde in der Vergangenheit auf eine Spülung verzichtet. Heute wird auch bei der sauren Entfettung mindestens ein Spülschritt empfohlen, um die Verschleppung organischer Stoffe in die Beizbäder zu minimieren. Die saure Entfettung wird auch deshalb bevorzugt, weil sie bei relativ niedrigen Temperaturen (20 bis 40°C) durchgeführt wird. Saure Entfettungsmittel bilden meist stabilere Emulsionen, was die Abtrennung von Ölen und Fetten aus den Entfettungsbädern erschwert.

Unabhängig von der Wahl des Entfettungssystems (sauer oder alkalisch) wird nach der Entfettung die Ware in einer Standspüle **gespült**. Die Ausschlepp- und Verdunstungsverluste des Entfettungsbades werden aus dem Spülbad ergänzt. Dort wird Ergänzungswasser nachdosiert (nicht im Entfettungsbad!).

Der Spülschritt nach der Entfettung ist nicht nur verfahrenstechnisch sondern auch unter abfallwirtschaftlichen Aspekten von Vorteil, da die Aufbereitung und Verwertung von Altbeizen durch Fett- und Ölreste erschwert wird.

Zur Entfernung von Guß- oder Walzhaut, Rost oder Zunder wird **gebeizt**. Zum Beizen wird verdünnte Salzsäure mit der Anfangskonzentration von ca. 15 Gewichtsprozent eingesetzt. Es handelt sich beim Beizen also um einen chemischen Entrostungsprozeß. Die Beizwirkung ist im wesentlichen von der Säurekonzentration, der Badtemperatur, der Beizdauer sowie dem Grad der Verrostung abhängig.

Während des Betriebes nimmt die Eisenkonzentration im Beizbad stetig zu. Dementsprechend verringert sich die freie Salzsäuremenge. Durch die Zugabe von frischer Säure (Nachschärfen) kann die Säurekonzentration über einen längeren Zeitraum konstant gehalten werden. Da Eisen(II)-Chlorid in Salzsäure nur in bestimmten Grenzen löslich ist, wird ab einer bestimmten Löslichkeitsgrenze ein Beizeffekt nicht mehr möglich. Das Beizbad muß dann neu angesetzt werden.

Nach dem Beizen ist ein **Spülen** erforderlich, um die Einschleppung von Beizsäureresten und Eisensalzen in die Flußmittellösung und von hier aus in den

Zinkkessel auf ein Mindestmaß zu reduzieren. Das Verschleppen von Eisenionen in das Zinkbad erhöht dort den Hartzinkanfall und damit den Zinkverbrauch. In etwa verursacht 1 g eingeschlepptes Eisen die Bildung von 20 g Hartzink. Es werden zumeist Standspülbäder, seltener Fließspülen eingesetzt. Bei den Fließspülen kann das Spülwasser im Kreislauf geführt werden. Bei der Standspüle wird das säurehaltige Spülwasser beim Neuansetzen des Beizbades zur Verdünnung der Frischsäure (ca. 30 Gewichtsprozent) meist im Verhältnis 1:1 verwendet. Das fehlende Volumen im Standspülbade wird durch Frischwasser aufgefüllt.

Die **Flußmittelbehandlung (Fluxen)** dient dazu, eine bessere Benetzung des Verzinkungsgutes beim Eintauchen in das Zinkbad zu bewirken, die Werkstückoberfläche während des Verzinkens durch eine zusätzliche Beizwirkung noch weiter zu säubern und die Bildung von Flugrost während des Transports zwischen Fluxbad und Zinkkessel und während des Trocknens zu verhindern.

In der Regel werden Flußmittel auf Zinkchlorid-Ammoniumchlorid-Basis eingesetzt. Handelsüblich sind Salzmischungen mit 60 % Zinkchlorid und 40 % Ammoniumchlorid. Die Salzgehalte der Fluxbäder liegen im allgemeinen zwischen 300 und 500 g/l. Die Fluxmittel führen beim nachfolgenden Eintauchen der Werkstücke in die Zinkschmelze zu einer starken Rauchentwicklung. Aus diesem Grunde werden oftmals auch raucharme Flußmittel eingesetzt, bei denen Ammoniumchlorid teilweise oder ganz durch Kaliumchlorid ersetzt ist.

Die Beizwirkung ammoniumchloridhaltiger Flußmittel beruht auf der Freisetzung von Salzsäure im Verzinkungsbad, die bei der Zersetzung des Ammoniumchlorids bei Temperaturen oberhalb von 200°C in zunehmenden Maße stattfindet.

Flußmittel können auf unterschiedliche Art und Weise auf das Werkstück aufgetragen werden:

- Tauchen der Werkstücke in eine wäßrige Flußmittellösung (bei 25 bis 70°C Badtemperatur) mit anschließender mehr oder weniger vollständigen Trocknung (Trockenverzinkung).
- Hindurchtauchen des Verzinkungsgutes durch eine auf dem Zinkbad schwimmende Flußmitteldecke (Naßverzinkung).
- Aufsprühen des Flußmittels in flüssiger oder in Pulverform auf das Verzinkungsgut.

Verzinken

Im Anschluß an das Fluxen folgt das Verzinken durch Tauchen in schmelzflüssiges Zink bei Temperaturen von 440 bis 450°C (siehe Nummer 4.5.3). Nach dem Verzinken findet meist keine weitere Nachbehandlung mehr statt. Die Ware kühlt an der Luft ab. Bei bestimmten Anforderungen an das Verzinkungsgut muß jedoch nachbehandelt werden.

Nachbehandlungsmöglichkeiten

Gelegentlich wird die verzinkte Ware zur Vermeidung von Weißrost mit Spezialemulsionen, meist Ölemulsionen, nachbehandelt.

Soll die Ware zügig abkühlen, folgt nach dem Verzinken ein Abkühlbad, mit dessen Hilfe außerdem die Graufleckigkeit der Ware vermieden wird.

In seltenen Fällen wird die verzinkte Ware zur Vermeidung von Weißrost chromatiert. Die Phosphatierung wird angewandt, um die Haftung nachfolgender Beschichtungen (Farbe) zu verbessern. Beides erfolgt im Tauchverfahren ohne weitere Spülschritte. Sowohl das Chromatierbad als auch das Phosphatierbad werden nachgeschärft. Abwasser fällt nicht an.

In Verzinkereien wird auch entzinkt (siehe Nummer 4.5.2.8). Angelieferte, altverzinkte oder fehlverzinkte Ware wird vor dem Neuverzinken in einem Abbeizbad entzinkt. Auch betriebliche Transporthilfsmittel (Traversen, Ketten usw.) werden regelmäßig entzinkt.

4.5.2 Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung

Pflege von Entfettungsbädern

Generell sollte versucht werden, die zu verzinkenden Werkstücke möglichst wenig zu befetten. Der verringerte Öl- und Fetteintrag führt unabhängig von der Art des Entfettungsverfahrens (sauer oder alkalisch) zu verlängerten Standzeiten und somit zu einem verminderten Abfallaufkommen.

Standzeitverlängerung durch mechanische Verfahren

Entfettungsmittel, die eine Emulsion geringer Stabilität bilden, führen dazu, daß die zunächst emulgierten Öle und Fette sich nach relativ kurzer Zeit wieder zusammenschließen (Gefahr der Rückbefettung). Die Trennung wird herbeigeführt,

indem die Öle und Fette in strömungsberuhigten Zonen der Entfettungsbäder oder in separaten Beruhigungsbehältern aufschwimmen und über Ablaufrinnen oder mit Skimmern entfernt werden. Eine Analyse kann im Einzelfall Aufschluß über die Verwertbarkeit des öl- und fetthaltigen Konzentrats geben.

Als weiteres Verfahren kommt die Ultrafiltration in Betracht, deren Einsatz jedoch die genaue Kenntnis der Zusammensetzung der verwendeten Öle/Fette sowie der Tenside voraussetzt.

Standzeitverlängerung durch chemische Verfahren

Hoch emulgierbare Entfettungsbäder lassen sich nach Gebrauch chemisch spalten und recyceln. Die Spaltung läuft über sogenannte Aktivatoren ab, die das Verhältnis Öl / Emulgator im solubilisierten Öl stören und damit zur Phasentrennung und zum Aufschwimmen der öligen Phase führt. Dieses Öl / Emulgator / Wassergemisch kann abgeschöpft oder abgeskimmt werden. Anschließend wird das Bad durch Zugabe des fehlenden Emulgators wieder aufgefrischt und ist damit wieder einsatzfähig.

Standzeitverlängerung durch biologische Verfahren

Hierbei ersetzt ein biologisches Spülbad die Spüle nach der alkalischen Entfettung. Bei dem biologischen Entfettungsspülbad handelt es sich um einen Bioreaktor, in dem die Spülwasserqualität durch die Aktivität von Mikroorganismen erhalten wird, so daß weder das Spülbad noch der ölhaltige Entfettungsbadschlamm zu entsorgen sind. Die in das biologische Entfettungsspülbad eingetragenen organischen Verunreinigungen (Fette, Öle, Tenside) werden von den Mikroorganismen verstoffwechselt. Feststoffe (Eisenoxide, Kieselsäure, Biomasse) werden aus dem Bad über eine kontinuierliche, parallel geschaltete Abscheideanlage (Lamellenklärer) ausgetragen und von Zeit zu Zeit in einer Kammerfilterpresse aufkonzentriert.

Spülung nach der Entfettung

Das Spülwasser aus der Standspüle wird zur Ergänzung der Verschleppungs- und Verdunstungsverluste des Entfettungsbades eingesetzt. Es fällt kein Abwasser an. Der Spülschritt nach der Entfettung ist auch aus abfallwirtschaftlichen Gesichtspunkten her sinnvoll. In der ausgeschleppten Entfettungslösung, die an den

Werkstücken anhaftet, sind emulgierte Öle und Fette enthalten, die in die Beizbäder eingetragen werden. Dadurch verkürzen sich deren Standzeiten und die Entsorgung wird erschwert. Da die Fett- und Ölreste auch die Aufbereitungs- bzw.

Verwertungsmöglichkeiten von Altbeizen behindern, sollte auf diesen Spülschritt keinesfalls verzichtet werden. Werden Werkstücke mit anhaftenden Ölen und Fetten verzinkt, gelangen die organischen Verunreinigungen in den Flußmittelrauch.

Beizen

Beim Beizen fällt kein Abwasser an. Altbeizen können aufgearbeitet werden (siehe Nummer 4.5.4). Um diese Aufarbeitung nicht zu erschweren, wird die sogenannte getrennte Säurewirtschaft betrieben, d.h. das Beizen von unverzinkten Eisenwerkstücken erfolgt in einem anderen Beizbad als das von verzinkten Teilen. Andernfalls entstehen schwer zu entsorgende Mischbeizen. Durch die getrennte Säurewirtschaft erhält man jedoch reine eisen- bzw. zinkhaltige Beizlösungen, die unmittelbar als Sekundärrohstoff in der Chemischen Industrie eingesetzt werden können.

Um Stahloberflächen, die bereits metallisch blank sind, vor einem weiteren Säureangriff (Überbeizen) zu schützen, können Beizinhibitoren eingesetzt werden. Bei einer Reihe von Verwertungsverfahren für Altbeizen wirken sich Beizinhibitoren, bei denen es sich um organische Substanzen handelt, störend aus. Aus diesem Grunde sollte die Dosierung gezielt erfolgen.

Spülen nach dem Beizen

Mit dem gesamten anfallenden Spülwasser werden die Beizbäder in der Regel im Verhältnis 1:1 (Säure:Wasser) mit der frisch angelieferten, konzentrierten Beizsäure angesetzt, wobei der Wasserbedarf noch durch Frischwasser ergänzt werden muß.

Es fällt kein Abwasser an. Gelegentlich werden auch Fließspülen eingesetzt. In diesen Fällen wird das Spülwasser im Kreislauf geführt.

In einem separaten Becken wird eine pH-Einstellung mittels Ammoniak durchgeführt, wobei das gelöste Eisen in Hydroxidform ausfällt. Im anschließenden Belüftungsbecken folgt die Oxidation des zweiwertigen Eisens zum dreiwertigen. Nach Feststoffabtrennung fließt das Filtrat zum Spülbad zurück.

Pflege des Fluxbades

Um Ausschleppungsverluste auszugleichen und die Konzentration der Flußmittel konstant zu halten, werden dem Fluxbad regelmäßig Flußmittel-Salzmischungen und Wasser zugegeben. Wichtig für eine lange Standzeit des Fluxbades ist eine wirkungsvolle Spülung im Anschluß an den Beizvorgang. Trotzdem reichert sich durch die am Verzinkungsgut anhaftenden Eisensalze Eisen(II)-Chlorid im Fluxbad an. Um eine vermehrte Hartzinkbildung im Zinkkessel zu vermeiden, ist es erforderlich, das Flußmittel von Zeit zu Zeit auszutauschen oder zu regenerieren.

Die Regeneration geschieht entweder diskontinuierlich oder kontinuierlich. In beiden Fällen wird der pH-Wert durch Ammoniakzudosierung auf pH 4 - 5 eingestellt und das Eisen durch Oxidation mit Luft oder Wasserstoffperoxid als Eisenhydroxid gefällt. Der anfallende Eisenschlamm wird als Abfall entsorgt, die Flußmittellösung wiederverwendet. Die Regenerierung wird wegen ihres erheblichen Aufwands nur in wenigen Fällen betriebsintern praktiziert. Sie wird in der Regel extern vorgenommen.

Verzinkung

Verminderung von Hartzinkanfall

Der Hartzinkanfall läßt sich durch eine wirkungsvolle Spülung der Werkstücke nach dem Beizen sowie durch eine sorgfältige Fluxbadpflege verringern.

Verminderung von verspritztem Zink

Werden noch feuchte Werkstücke in das Zinkbad getaucht, wird durch das plötzliche Verdampfen des Wassers flüssiges Zink aus dem Zinkkessel herausgeschleudert.

Die Menge an verspritztem Zink läßt sich weitgehend reduzieren, indem die zu verzinkenden Teile nach dem Fluxen vollständig getrocknet werden. Spritzzink wird wieder im Kessel eingeschmolzen.

Verminderung von Zinkasche / Zinkbadabschöpfung

Beim Verzinken setzt sich ein Teil der aufgetragenen Flußmittel zu Verbindungen um, die als Zinkasche auf der Badoberfläche aufschwimmen und abgeschöpft

werden können. Maßnahmen, die zu einer Verminderung der Zinkaschebildung führen, sind nicht bekannt.

Abkühlen nach dem Verzinken

Abwasser fällt hier nicht an. Abkühlbäder werden in der Regel als Standbäder oder, seltener, im Kreislauf betrieben. Eine Kreislaufführung kann dann notwendig werden, wenn eine bestimmte Temperatur im Abkühlbad nicht überschritten werden darf. Dieses kann z. B. bei Rohrverzinkungsanlagen oder Kleinteileverzinkungsanlagen der Fall sein. Verbrauchte Abkühlbäder werden extern als Abfall entsorgt; dies ist nur in größeren Zeitabständen erforderlich.

Entzinkung

Gestelle, Ketten und Hilfsvorrichtungen, an denen die zu verzinkenden Teile angehängt werden und in den Zinkkessel getaucht werden, müssen in regelmäßigen Abständen entzinkt werden. Auch fehlverzinkte Teile müssen vollständig vom Zinküberzug befreit werden. Dies geschieht in Bädern mit verdünnter Salzsäure, die entsprechend den Grundsätzen einer getrennten Säurewirtschaft separat von eisenhaltigen Beizen betrieben werden.

Die zinkchloridreiche Abbeizsäure kann zur Flußmittelherstellung eingesetzt werden.

Reinigungs- und Bodenabwasser

Reinigungs- und Bodenabwasser kann in das jeweilige Behandlungsbad zurückgeführt werden. Voraussetzung ist jedoch, daß die getrennt gesammelten Flüssigkeiten keine Verschmutzungen aufweisen, die einer Wiederverwertung entgegenstehen. Ansonsten werden sie auch extern entsorgt. Abwasser fällt nicht an.

Abluftreinigung

Die Entstehung von reinigungsbedürftigen Luftemissionen ist vornehmlich durch das Flußmittel bedingt. Während des Feuerverzinkens reagiert das Flußmittel mit dem schmelzflüssigem Zink. Ein Teil der Reaktionsprodukte werden gasförmig (z.B. Salzsäure und Ammoniak) ein anderer als Rauchpartikel (z.B. Ammoniumchlorid, Zinkchlorid) emittiert. Menge und Art der Schadstoffe, die durch Flußmittel verursacht

werden, ist neben der Flußmittelzusammensetzung von der in dem Verzinkungskessel eingetragenen Salzmenge (im allgemeinen zwischen 300 bis 500 g/l) abhängig. Je geringer die Salzgehalte sind, desto geringer sind die Luftemissionen. Die emittierten Schadstoffmengen hängen in besonderem Maße vom Ammoniumgehalt der Flußmittel ab. Bei den raucharmen Flußmitteln wird ein Teil des Ammoniumchlorids durch Alkalichloride (meist Kaliumchlorid) ersetzt. Werden Öle und Fette in das Zinkbad verschleppt (z.B. bei unvollständiger Entfettung oder Rückbefettung), können die Stäube bis zu 10 % Fett enthalten. In den Filterstäuben ist folglich mit unterschiedlichen Dioxinmengen zu rechnen. Die Abluft von Feuerverzinkereien wird ausnahmslos mit Trockenfiltern gereinigt. Abwasser fällt nicht an.

4.5.3 Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit

Bei strikter Anwendung der unter Nummer 4.5.2 beschriebenen Maßnahmen läßt sich eine Feuerverzinkerei so betreiben, daß in der Regel kein Abwasser anfällt.

4.5.4 Abwasserbehandlung

In Ausnahmefällen kann Abwasser anfallen, z.B. bei der Verzinkung stark schöpfender Teile. In diesem Fall wird die Abwasserbehandlung nach den Grundsätzen wie unter Nummer 2 beschrieben, durchgeführt.

4.5.5 Abfallbehandlung und Abfallverwertung

Die zinkarme, hoch eisenhaltige verbrauchte Beizsäure kann durch thermische Regenerierung wiedergewonnen werden (siehe auch Nummer. 4.2). Verbrauchte Beizsäuren werden häufig vom Säurelieferanten zurückgenommen. Auch die chemische Industrie nimmt derartige Säuren als Sekundärrohstoff an. Da Mischsäuren aus der klassischen Säurewirtschaft sowohl einen hohen Eisen- wie auch hohen Zinkgehalt aufweisen, wird ihre Aufarbeitung dadurch erschwert.

Abgearbeitete Entzinkungsbäder (Abbeizlösungen) mit Zinkchloridgehalten von teilweise über 200 g/l dienen als Ausgangsprodukt zur Herstellung von Flußmitteln.

Der abgezogene Schlamm aus den Entfettungsbädern setzt sich aus Ölen, Fetten (inclusive Additive) sowie sonstigen Verunreinigungen (Eisenoxide, Staub) zusammen und kann unter Berücksichtigung der Altölverordnung energetisch verwertet werden.

Verbrauchte Entfettungsbäder werden i.d.R. als Sonderabfall entsorgt, sofern kein biologisches Entfettungsbad zum Einsatz kommt.

Verworfene Flußmittelbäder (Altflux) werden von den Herstellern zur Regenerierung oder Rückgewinnung der enthaltenen Salze zurückgenommen.

Wird eine betriebsinterne Regenierung durchgeführt, fällt Eisenhydroxidschlamm an, der stark ammoniumhaltig und aus der Mitfällung von anderen Metallen mit Schadstoffen belastet ist und als besonders überwachungsbedürftiger Abfall einzustufen ist. Der Regelfall ist jedoch eine externe Aufarbeitung.

Anfallendes Hartzink sowie die abgeschöpfte Zinkasche werden zur Aufarbeitung an Zinkhütten abgegeben.

Filterstäube aus den Abluftfiltern bestehen im wesentlichen aus Ammoniumchlorid und Zinkchlorid. Der Staub kann von den Flußmittelherstellern wieder zur Herstellung von Flußmitteln verwendet werden. Hierbei ist jedoch auf mögliche Verunreinigung durch Dioxine zu achten, die durch verschleppte Öle und Fette entstehen können. In diesem Falle muß der Staub als Sonderabfall entsorgt werden.

4.5.5 Ausblick

Die Bestrebungen insbesondere auf dem Gebiet der Abfallvermeidung und -verwertung führen zu einem modifizierten Arbeitsablauf bei der Feuerverzinkung. Da die Aufarbeitung von Altbeizen am problemlosesten mit monometallhaltigen Altsäuren durchgeführt werden kann, geht der Trend weg von den Mischsäuren (getrennte Säurewirtschaft). Dazu müssen getrennte Beizen eingerichtet werden. Ferner müssen die Altbeizen frei von organischen Bestandteilen sein, was eine bessere Vorreinigung erforderlich macht (Entfettung, Spülung).

Insbesondere in Hinblick auf die Entstehung und die Verwertbarkeit von Abfällen als auch hinsichtlich der Belastung der emittierten Abluft (Dioxinentstehung) kommt einer möglichst vollständigen Entfettung besondere Bedeutung zu. Um hier Verschleppungen von Ölen und Fetten bis hin zum Verzinkungskessel zu vermeiden,

sind nicht nur nach der Entfettung sondern auch nach dem Beizen ein sorgfältiger Spülvorgang zu empfehlen. Aus diesem Grund ist auch generell auf eine Beizentfettung zu verzichten und durch getrennte Stufen zu ersetzen.

Zur Rückgewinnung von Eisen- und Zinkverbindungen aus Altbeizen befinden sich Verfahren wie die Solvent-Extraktion und die Elektrodialyse zur Säurerückgewinnung in der Erprobungsphase. Auch bei diesen Verfahren spielt der Öl- und Fettgehalt eine wesentliche Rolle.

Nur für den Dienstgebrauch

4.6 Härterei

4.6.1 Produktionsverfahren

Nach DIN 17014 ist Wärmebehandlung ein Vorgang, in dessen Verlauf ein Werkstück oder ein Bereich eines Werkstückes absichtlich bestimmten Temperaturen über vorgegebene Zeitfolgen und gegebenenfalls zusätzlich anderen physikalischen und chemischen Einwirkungen ausgesetzt wird, um ihm Eigenschaften zu verleihen, die für eine Weiterverarbeitung oder Verwendung erforderlich sind. Sie wird auch als Härten bezeichnet, da das Härten oft den überwiegenden Teil der Wärmebehandlung darstellt. Dabei ist dafür Sorge zu tragen, daß die Bauteiloberflächen, die nicht mehr mechanisch bearbeitet werden, nicht mit der Luftatmosphäre reagieren können.

Die Wärmebehandlung wird im wesentlichen für Eisenwerkstoffe angewandt, ist aber auch für Nichteisenmetalle wie Kupfer, Aluminium, Titan und Edelmetalle einsetzbar. Die Eigenschaften, die den Werkstücken durch die Wärmebehandlung vermittelt werden sollen, beziehen sich z.B. auf Zerspanbarkeit, auf Kaltverformbarkeit, auf Gefügeveränderungen, wenn es um die Weiterverarbeitung geht, und auf Festigkeitseigenschaften, Verschleißwiderstand, Korrosionsbeständigkeit und magnetische Eigenschaften, wenn es um die Gebrauchseigenschaften geht.

Die eingesetzten Wärmebehandlungsmittel können verschiedene Aggregatzustände haben. Sie sollen Wärme an die Werkstücke übertragen, wobei sie sich chemisch inert verhalten oder aber auch die chemische Zusammensetzung der Randschicht verändern können. Feste Mittel sind z. B. Pulver und Granulate, wie sie für das Aufkohlen eingesetzt werden. Sie sind auf der Basis Holzkohle und Alkali- oder Erdalkalicarbonate aufgebaut. Flüssige Mittel sind die Salzschnmelzen, die den notwendigen Temperaturbereich bis zu 1300° C abdecken müssen. Im allgemeinen sind es Gemische verschiedener Salze, wie Alkalinitrite, -nitrate, -cyanate, -cyanide und -carbonate sowie Alkali- und Erdalkalichloride. Hierzu zählen auch die Abschreckmittel Wasser, wäßrige Lösungen von organischen oder anorganischen Verbindungen sowie Mineralöle. Gasförmige Mittel sind Schutzgas (z. B. Stickstoff, Argon, Formiergas, Exogas) und Reaktionsgase (z. B. Endogas, Stickstoff, Methanol, Ammoniak). Beim Einsatz von Schutzgasen wird die Metalloberfläche vor Veränderungen geschützt, der Einsatz von Reaktionsgasen führt zu Veränderungen an der Metalloberfläche. Das Härten im Vakuum wird dem Gashärteverfahren

zugeordnet. Beim Plasmaverfahren wird unter Vakuum in einer Prozeßkammer unter Einfluß eines bestimmten, ionisierten Gases gearbeitet. Bei gasförmigen Wärmebehandlungsmitteln ist unter Umständen deren Giftigkeit (CO) oder die Explosionsgefahr (CO, H₂, CH₄ usw.) zu beachten. Alle Verfahren, bei denen gasförmige Mittel eingesetzt werden können, sind auch in Salzschnmelzen durchführbar. Für einige Fälle kommt nur die Salzschnmelze in Frage.

Härten

Unter Härten versteht man das Erwärmen auf Härtetemperatur (Austenitisierung), je nach Stahlzusammensetzung auf Temperaturen von 760 bis 1300 °C, und das nachfolgende Abschrecken unter Bildung von Härtungsgefüge (Martensit). Um eine Gefügerückbildung des Stahls zu verhindern (Austenit) und eine volle Martensitbildung zu erreichen, ist eine Mindestabkühlgeschwindigkeit erforderlich, die sogenannte „kritische Abkühlgeschwindigkeit“. Die Geschwindigkeit richtet sich nach der Zusammensetzung des Stahls. Je mehr Kohlenstoff der Stahl beinhaltet, desto höher muß die Abkühlgeschwindigkeit sein. Um Spannung bzw. Härterisse im Werkstück zu vermeiden, soll der Abschreckvorgang so mild wie möglich, jedoch gerade noch über der kritischen Abkühlgeschwindigkeit erfolgen. Abgeschreckt wird je nach den Gegebenheiten und Anforderungen in Salzschnmelzen (höchste Abschreckwirkung), in Wasser, in Emulsionen, in Öl oder in Gasen (geringe Abschreckwirkung). Um Änderungen der chemischen Zusammensetzung in der Randschicht zu vermeiden, werden cyanidische Salzschnmelzen auf den Kohlenstoffgehalt des zu behandelnden Werkstoffes abgestimmt. Um Abkohlungen zu vermeiden, werden Salzschnmelzen mit Schutzgas eingesetzt. Heute werden cyanidfreie Salzschnmelzen mit Inertoren gegenüber cyanidhaltigen Salzschnmelzen bevorzugt.

Bei Massenhärtungen von Serien wird in Fertigungsstraßen oft das Induktionshärten angewendet, das durch einen hochfrequenten Wechselstrom innerhalb einer um das Werkstück liegende Heizschleife erreicht wird. Im allgemeinen wird nach dem Härten in Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften nochmals auf Temperaturen zwischen 150 und 650 °C erwärmt (Anlassen). Einen Überblick über die gebräuchlichsten Härteverfahren gibt Abbildung 24.

Abbildung 24: Überblick über die gebräuchlichsten Härteverfahren**Glühen**

Im allgemeinen versteht man unter Glühen eine langsame Erwärmung auf unterschiedliche Temperaturen, die bestimmte Zeiten gehalten werden, und anschließendes Abkühlen. Dadurch werden Spannungen beseitigt.

Glühbehandlungen werden vornehmlich in Salzschnmelzen unter Schutzgas oder Vakuum durchgeführt.

Aufkohlen, Carbonitrieren

Stähle, die aufgrund mangelnden Kohlenstoffgehaltes in der Randschicht nicht härtbar sind, werden durch Aufkohlen oder Carbonitrieren härtbar gemacht. Bei diesen Behandlungen diffundieren überwiegend Kohlenstoff und auch Stickstoff in die Randschicht ein. Durch anschließendes Abschrecken entsteht ein Verbund zwischen dem zähen Werkstückkern und der kohlenstoffreicheren und daher härteren Randschicht. Die Aufkohlung kann in verschiedenen Medien (Gase, Salzbad, Pulver) durchgeführt werden. Carbonitriert wird mit Gasen oder Salzbadern. Die Schmelzen arbeiten bei 850 bis 960 °C beim Aufkohlen bzw. 750 bis 850 °C beim Carbonitrieren. Die Grundschnmelze ist vielfach bariumchloridhaltig. Die Salzbadtaufkohlung wird mit Cyanid erreicht. Die Werkstücke werden nach dem Badcarbonitrieren in Wasser oder Öl abgeschreckt.

Nitrieren

Beim Nitrieren diffundiert bei Temperaturen von 480 bis 600 °C Stickstoff (Nitride) in die Randschicht. Die Nitride sind hier die Härtebildner, ohne daß abgeschreckt werden muß. Man erreicht gute Verschleiß- und Korrosionseigenschaften sowie verbesserte Dauerschwingfestigkeiten. Nitrieren läßt sich mit Gasen, Pulvern und Salzbadern durchführen. Bei letzteren ist das Cyanat für den Nitriervorgang maßgebend. Moderne Nitrierbäder sind regenerierbar und müssen nicht mehr durch teilweises Ausschöpfen und Ergänzen betriebsbereit gehalten werden.

Weitere Verfahren

Ein weiteres Härteverfahren ist das Borieren, bei dem Bor bei Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C in die Werkstückoberfläche eindiffundiert. Es entstehen Boride, die eine große Härte aufweisen.

In seltenen Fällen werden auch Aluminium, Chrom und Silicium in die Randschicht eindiffundiert. Es kommen Pulver, Pasten oder im Falle des Aluminiums Aluminiumschmelzbäder zum Einsatz.

Reinigen wärmebehandelter Werkstücke

Beim Einsatz von Salzbädern sind die Werkstücke nach der Behandlung mit Wasser zu reinigen. In Öl abgeschreckte Werkstücke werden anschließend - soweit möglich - mechanisch entölt und dann in alkalischen Waschlaugen gereinigt. Dabei entstehen Öl-in-Wasser-Emulsionen. Dies ist auch der Fall, wenn den Abschreckölen bereits Emulgatoren zugesetzt sind und anschließend in Wasser gespült wird. Dieses Abwasser ist vom übrigen Abwasser fernzuhalten und entweder einer Emulsionsspaltanlage oder einer Eindampfanlage zuzuführen. Bei der Eindampfung wird das Kondensat zum Spülen verwendet und der Rückstand als Altöl beseitigt.

4.6.2 Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung

Der gesamte Wärmebehandlungsvorgang besteht im allgemeinen aus einem Vorreinigen der Werkstücke, der eigentlichen Wärmebehandlung und einer Nachbehandlung der behandelten Werkstücke. In den meisten Fällen können abwasserfreie Wärmebehandlungsverfahren eingesetzt werden. Sofern es die Qualitätsanforderungen an die Werkstücke zulassen, ist dies insbesondere mit Gasen als Behandlungsmittel (Gashärtereien) oder im Vakuum (Plasmaverfahren) zu erreichen. Auch in solchen Fällen kann Abwasser von der Vorreinigung des Werkstücks anfallen. Kann auf eine cyanidische Härtung nicht verzichtet werden, so besteht die Möglichkeit, regenerierbare Bäder einzusetzen und die Werkstücke anschließend in einem oxidierenden Salzbad abzuschrecken. Dadurch wird Cyanid im Spülwasser vermieden und die Salzfracht verringert. Bei Einsatz von Abschreckbädern auf Nitrit-/Nitratbasis kann öl- bzw. emulsionshaltiges Abwasser vermieden werden. Sind Ölbäder unverzichtbar, so ist auf die Vermeidung stabiler Emulsionen (Emulgatorzusätze) zu achten. Durch Kaskadenspülbäder kann der

Abwasseranfall gering gehalten werden. Bei Einbau von Kaskadenspülen nach Salzbadern verbleiben oft nur geringe Abwassermengen mit 15 - 30 % Salzgehalt. In diesen Fällen kann das Abwasser, eventuell nach Filtration, einer Eindampf- oder Verdunstungsanlage zugeführt werden. Das Kondensat wird wieder als Spülwasser verwendet und der Rückstand kann dem Salzbad zurückgegeben werden (geschlossenes System). Zur Rückgewinnung des Salzes aus dem Rückstand ist es auch möglich, eine Abkühlungskristallisation durchzuführen. Die hier erhaltenen festen Salzurückstände können bei geeigneter Zusammensetzung verwertet werden.

Feste Salzurückstände vom Reinigen des Fußbodens dürfen nicht in das Abwasser gelangen.

Abwasserfreie Abluftreinigungsverfahren (Trockenfilter) sind einsetzbar, jedoch aufgrund der hohen Abgastemperaturen nicht einfach zu realisieren.

4.6.3 Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit

Der Abwasseranfall ist bedingt durch:

- wäßrige Abschreckbäder und Spülwasser
- alkalische Reinigungsbäder und Spülwasser, nach der Wärmebehandlung
- Rückstände aus Abluftwäschern, sofern keine abwasserfreie Abluftreinigungsverfahren einsetzbar sind
- salzhaltige Spülwässer
- Reinigungs- und Bodenabwasser der Wärmebehandlungsanlagen sowie der Abwasserbehandlungsanlage selbst.

In Wärmebehandlungsanlagen ist je nach Betriebsgröße und Materialdurchsatz mit einem Abwasseranfall von weniger 1 bis etwa 20 m³ pro Tag zu rechnen.

Das Abwasser kann folgende Stoffe enthalten:

- Cyanid aus Abschreckbädern nach cyanidhaltigen Aufkohlungs-, Härte- und Nitrierbädern. Beim Abschrecken in oxidierenden Salzbadern fällt kein cyanidhaltiges Abwasser mehr an.

- Nitrit aus Abschreckbädern und nach dem Anlassen (Temperaturbehandlung auf 150 - 700 °C zur Minderung der Härte und Erhöhung der Zähigkeit) oder Lösungsglühen (Temperaturbehandlung bei 1000 - 1100 °C zum Lösen bestimmter Elemente im Kristallgefüge) in nitrit- oder nitrathaltigen Warmbädern. Alkalische Reinigungslösungen können Nitrit als Korrosionsschutzmittel enthalten.
- Bariumverbindungen aus Abschreckbädern nach bariumhaltigen Glüh-, Härte- und Aufkohlungsbädern.
- Eisenverbindungen, insbesondere seine Cyanokomplexe, sind beim Arbeiten in cyanidhaltigen Warmbädern stets vorhanden. Bei der Behandlung von hochlegierten Stählen oder Nichteisenmetallen können auch andere Schwermetalle anfallen.
- Mineralöle nach der Verwendung von Härte-, Anlaß- und Rostschutzölen. Sie können auch in emulgierter Form anfallen.

4.6.4 Abwasserbehandlung

Ölabtrennung

Das als Teilstrom erfaßte ölhaltige Abwasser wird durch einfache Maßnahmen von mechanischen Verunreinigungen und nicht emulgiertem Öl getrennt. Als wirkungsvoll erweisen sich Skimmereinsätze direkt im Abschreckbecken oder in der Waschanlage, möglichst vor den folgenden Abwasserpumpen. In der Regel wird eine ausreichende Ölabtrennung durch Koaleszenzabscheider (mit mindestens 30 Minuten Verweilzeit) erreicht. Ferner kommt der Einsatz von Eindampfanlagen oder von Membranverfahren in Betracht. Emulsionen sind entweder in Ultrafiltrationsanlagen zu behandeln, einzudampfen oder in Ausnahmefällen durch Zugabe von Chemikalien zu spalten (siehe Nummer 4.10.4).

Für die weiteren Schadstoffe im Abwasser ist die nachfolgende Reihenfolge der Behandlungsschritte einzuhalten. Fehlen bestimmte Abwasserinhaltsstoffe, dann entfällt die entsprechende Behandlung. Wegen des geringen Abwasseranfalls ist die Chargenbehandlung vorzuziehen. Durchlaufanlagen können durch Optimierung der Spültechnik vermieden werden.

Cyanidoxidation

Die Cyanidoxidation mit Wasserstoffperoxid ist für Härtereiabwasser besonders gut geeignet, weil nicht mit der Ausfällung von Metallhydroxiden zu rechnen ist. In Betracht kommen auch der Einsatz von Ozon oder die Anwendung der anodischen Oxidation (siehe auch Nummer 2.3). Bei den hohen Cyanidkonzentrationen im Härtereiabwasser bietet sich aus Gründen der Chemikalieneinsparung eine zweistufige Behandlung an. Zunächst wird anodisch oxidiert, wobei das Cyanid bis zum Stickstoff und Kohlendioxid umgesetzt wird. Dann wird mit Wasserstoffperoxid nachentgiftet.

In cyanidhaltigem Härtereiabwasser sind stets komplexe Eisencyanide in wechselnder Konzentration von wenigen Milligramm bis zu einigen hundert Gramm pro Kubikmeter Abwasser enthalten. Das hängt davon ab, wie stark die zur Wärmebehandlung eingesetzten Teile mit Oxidschichten bedeckt waren.

Die Hexacyanoferrate des zweiwertigen Eisens zählen zu den stabilsten anorganischen Komplexverbindungen, die des dreiwertigen Eisens sind nur geringfügig weniger stabil. Das in beiden Verbindungen enthaltene Cyanid läßt sich deshalb praktisch nicht oxidieren (siehe Nummer 2.3). Bei Anwesenheit von Nitrit kommt es teilweise zur Bildung von Nitrosopentacyanoferraten (Nitroprussiate); auch sie sind der Oxidation nicht zugänglich.

Bei der Behandlung von Härtereiabwässern muß beachtet werden, daß sich aus Eisencyanokomplexen bei pH-Werten unter 7, wie sie bei der anschließenden Nitrit-Behandlung eingestellt werden müssen, in Spuren freies Cyanid bilden kann. Diese Freisetzung erfolgt bei Verbindungen des dreiwertigen Eisens leichter als bei solchen mit zweiwertigem Eisen. Bei der Cyanidentgiftung mit Peroxomonosulfat liegt das Eisen in Form der Cyanokomplexe stets dreiwertig vor, während es bei der Oxidation mit Wasserstoffperoxid nur bei Unterschreiten eines pH-Wertes von 3 in die dreiwertige Form übergeht. Letztere läßt sich jedoch durch Zusatz von Natriumhydrogensulfit wieder zum stabilen Komplex des zweiwertigen Eisens reduzieren. Ist im Verlauf der Nitritbehandlung freies Cyanid aus komplexen Eisencyaniden gebildet worden, so muß eine Nachbehandlung des Abwassers mit Oxidationsmitteln im alkalischen pH-Bereich angeschlossen werden.

Nitritbehandlung

Zur Oxidation des Nitrits hat sich Wasserstoffperoxid bewährt, so daß auf den Einsatz von Natriumhypochlorid verzichtet werden kann. Liegen hohe Nitritkonzentrationen vor, dann läßt sich bei einer ausreichenden Vorgabe von Wasserstoffperoxid das Freiwerden von nitrosen Gasen vermeiden. Zur Reduktion zu Stickstoff wird Amidosulfonsäure oder Harnstoff eingesetzt.

Ausfällung des Bariums

Gelöstes Barium wird als schwerlösliches Bariumsulfat ausgefällt. Hierzu genügt in der Regel die Schwefelsäure, die zum Ansäuern nach der Cyanidentgiftung zugesetzt wird.

Neutralisation und Fällung der Metalle

Es läßt sich nur der Anteil des Eisens ausfällen, der nicht als Hexacyanoferrat oder Prussiat gebunden ist. Deshalb ist bei Wärmebehandlungsbetrieben keine Mindestanforderung für Eisen festgelegt worden.

4.6.5 Abfallbehandlung und Abfallverwertung

Die Feststoffe werden nach der Neutralisation mit Filterpressen oder mit Papierbandfiltern abgetrennt. Soweit Abfälle nicht verwertet werden können, sind sie unter Beachtung der entsprechenden abfallrechtlichen Vorschriften zu entsorgen.

4.6.6 Ausblick

Zur Zeit wird an Verfahren gearbeitet, bei denen sowohl feste Salze aus den Bädern als auch durch die Abwassereindampfung anfallende gemischte Restsalze durch Aufarbeitung getrennt und wiederverwertbar werden.

4.7 Leiterplattenherstellung

4.7.1 Produktionsverfahren

Leiterplatten sind dünne Platten, die aus einem nichtleitenden Material (Basismaterial) bestehen, auf dem sich Leiterbahnen mit Kontaktstellen für bestimmte Schaltfunktionen in Form dünner Metallschichten befinden. Die Entwicklung moderner elektronischer Geräte verlangt eine sehr hohe Leiterbahndichte. Dieses wird unter anderem dadurch erreicht, daß die Leiterbahnen auf mehrere Ebenen verteilt werden. Diese mehrschichtig übereinanderliegenden Leiterbahnen mit isolierenden Zwischenlagen sind Mehrlagenschaltungen oder Multilayer (Kurzbezeichnung: ML).

Als Basismaterial verwendet man im allgemeinen Phenolharzhartpapiere, Epoxidharzhartpapiere und Epoxidharzglashartgewebe. Für Spezialzwecke werden auch Keramikmaterial, flexible und starrflexible Materialien eingesetzt. Je nach Herstellungsverfahren ist das Basismaterial mit Kupfer ein- oder beidseitig kaschiert oder unkaschiert. Die Nenndicken liegen zwischen 0,8 mm und 2,4 mm. In der ML-Fertigung hat das Basismaterial Nenndicken zwischen 0,05 und 0,76 mm. Beispiele für den Aufbau einzelner Leiterplatten zeigt die Abbildung 25.

Abbildung 25: Leiterplattenaufbau
--

4.7.1.1 Verschiedene Herstellungsverfahren

Im Einsatz sind folgende Herstellungsverfahren:

- Subtraktiv-Verfahren
- Voll-Additiv-Verfahren
- Semi-Additiv-Verfahren.

In der Bundesrepublik wird am häufigsten das Subtraktiv-Verfahren angewendet.

Subtraktiv-Verfahren

Bei subtraktiven Herstellungsverfahren ist das Basismaterial kupferkaschiert. Das Leiterplattenbild wird im Siebdruck- oder Photoverfahren aufgebracht. Entsprechend dem Aussehen der Leiterbildmaske unterscheidet man hier zwei Varianten.

Während beim Positivverfahren die aufgebrachte Maske dem Leiterbahnbild der Leiterplatte entspricht, spart beim **Negativverfahren** die aufgebrachte Maske das Leiterbahnbild aus und deckt die übrigen Flächen der Platte ab.

Die Leiterbahnen entstehen durch das Abätzen der Kupferkaschierung. In der Praxis gibt es verschiedene Varianten zur Herstellung der Leiterplatten. Beispielfhaft seien die Metallresisttechnik und die Tentingtechnik genannt.

Die **Metallresisttechnik** ist das bekannteste Verfahren zur Herstellung doppelseitig durchkontaktierter Leiterplatten. Es werden Glanzzinn oder Blei-Zinn-Schichten auf die Leiterbahnzüge vor dem Ätzprozeß aufgebracht. Sie dienen als Ätzreserve. Das Leiterbahnbild wird im Negativverfahren mit Fotodruck aufgebracht. Die einzelnen Schritte dieses Verfahrens sind in Abbildung 26 dargestellt.

Abbildung 26: Metallresisttechnik

In der **Tentingtechnik** (Abbildung 27) übernehmen organische Resiste die Funktion der Ätzreserven.

Abbildung 27: Tentingtechnik

Voll-Additiv-Verfahren

Beim Voll-Additiv-Verfahren (Abbildung 28) verwendet man unkaschiertes Basismaterial. Es wird zunächst mit einem Haftvermittler versehen, der oxidativ aufgeschlossen werden muß. Nach dem Aufbringen des Leiterplattenbildes erfolgt das Metallisieren (Herstellung der Leiterbahnen) im Chemisch-Kupferbad.

Abbildung 28: Voll-Additiv-Verfahren

Semi-Additiv-Verfahren

Beim Semi-Additiv-Verfahren (Abbildung 29) wird das Basismaterial chemisch verkupfert. Auf diese Schicht werden die Leiterbahnen aufgalvanisiert. Dem schließt sich der Ätzprozeß an.

Abbildung 29: Semi-Additiv-Verfahren

4.7.1.2 Multilayer-Fertigung

Die Herstellung läßt sich in zwei Bereiche unterteilen:

- Fertigung der Innenlagen (ML-Kern-Herstellung)
- Leiterbahnaufbau der Außenlagen.

Die Leiterbahnen der Innenlagen werden im Subtraktiv-Verfahren hergestellt. Der letzte Arbeitsgang vor dem Zusammenbau des ML-Kerns ist das Oxidieren der Kupferoberflächen. Die Lamine müssen mit den isolierenden Zwischenschichten, den Prepregs, eine ausreichende Haftung ergeben. Delaminationen (Ablösungen einzelner Lagen) lassen sich nur mit oxidierten Kupferoberflächen vermeiden.

Der Kern der Multilayer (siehe auch Abbildung 25) bestehend aus den Laminaten und Prepregs, wird verpreßt und mit Kupferfolien laminiert (Außenlagen). Die Leiterbahnen der Außenlagen werden über den beidseitig durchkontaktierten Leiterplatten hergestellt.

Varianten der Leiterplattenherstellung zeigt Abbildung 30.

Abbildung 30: Technologische Varianten der Leiterplattenherstellung

4.7.2 Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit

Der Abwasseranfall ist bedingt durch:

- Unbrauchbar gewordene innerbetriebliche, nicht mehr aufarbeitbare Prozeßbäder, Konzentrate und Halbkonzentrate
- Spülwasser

- Regenerate von Ionenaustauscher-Kreislaufanlagen und Entsalzungsanlagen
- Betrieb von Hilfseinrichtungen (z. B. Filterreinigungen, Recyclinganlagen)
- Reinigungs- und Bodenabwasser der chemischen und elektrochemischen Anlagen, der Ätzmachines und der Abwasseranlagen
- Abwasser aus Luftwäschern und Abscheidern
- Laborabwasser.

Dabei können im wesentlichen folgende Abwasserarten anfallen:

- Spülwasser, EDTA-haltig
- Spülwasser, metallhaltig
- Spülwasser, Cr-VI -haltig und mit sonstigen Oxidationsmitteln
- Spülwasser, CN-haltig
- Spülwasser, metallfrei
- Spülwasser, alkaliresisthaltig
- Konzentrate, EDTA-frei
- Konzentrate, EDTA-haltig
- Konzentrate, CN-haltig (gold- und silberhaltig)
- Konzentrate, oxidationsmittelhaltig (z. B. KMnO_4 , H_2O_2 , NaClO_2 , $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_8$, CrO_3)
- Konzentrate, alkaliresisthaltig.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die typischen Abwasserinhaltsstoffe der in den Nummern 4.7.2.1 bis 4.7.2.13 beschriebenen Produktionsschritten.

Verfahrensschritt	typische Abwasserinhaltsstoffe
Herstellung der Filmvorlagen (Fotolabor) und von Sieben für den Siebdruck, Entschichtung	Fotochemikalien (Entwickler- und Fixierbadlösungen)
Mechanische Oberflächenbehandlung	mechanischer Abrieb (Kunstharz, Glas, Aluminumoxid, metallisch Kupfer)
Black- oder Braunoxidprozeß	Oxidationsmittel und Lauge
Durchkontaktierung: Chemisch-Kupfer Vorbehandlung - Entfernung des Schmierfilms - Aktivieren der Leiterplatten	Komplexbildner, Oxidationsmittel, Säuren, Laugen, Tenside, Chromate, Reduktionsmittel
Chemische Verkupferung	Kupfer, harte Komplexmittel (EDTA, Quadrol), Tenside, Stabilisatoren (Cyanide, Sulfide, Mercaptane)
Direktmetallisierung	Kupfer
Fotodruck	Soda, organisches Resistmaterial
Galvanische Behandlung	Metalle, Säuren, Laugen, Cyanide, Oxidations- und Reduktionsmittel, Tenside, organische Hilfsmittel
Resiststrippung	Laugen, organisches Resistmaterial
Ätzen	Kupfer, Säuren, Peroxid, Ammoniumsalze
Metallresiststrippung	Metalle, Fluorborsäure-Wasserstoffperoxid, salpetersaure Lösungen
Auftrag des Lötstopplacks	organische Lösemittel
Hot-Air-Leveling-Verfahren	vercracktes Fluxmittel
Anschmelzen von Leiterplatten	vercracktes Fluxmittel

4.7.2.1 Herstellung von Filmunterlagen (Fotolabor)

Als Ausgangsunterlagen für den Sieb- oder Fotodruck dienen Filmvorlagen, welche als Dia-Positive oder Dia-Negative Verwendung finden. Man erstellt von den Originalunterlagen meist Arbeitskopien zur Einfach- oder Mehrfachnutzung. Die mit einer lichtempfindlichen Emulsion beschichteten Trägermaterialien bestehen meist aus Polyester oder aus Glas. Die Filme werden allgemein in Durchlaufverfahren

entwickelt. Der Abwasseranfall ist im Vergleich zur Gesamtwassermenge gering (siehe auch Anhang 53 zur Rahmen-AbwasserVwV).

4.7.2.2 Herstellung von Sieben für den Siebdruck, Entschichtung

Das Sieb besteht im wesentlichen aus dem Siebrahmen, dem Siebgewebe und dem darauf aufgetragenen fotosensitiven Kopiermaterial. Die komplette Siebdruckschablone wird wie folgt hergestellt:

- Spannen des Siebgewebes auf dem Rahmen unter Benutzung von Spezialklebern
- Entfetten, Spülen und Trocknen des Gewebes
- Aufbringen der fotosensitiven Kopierschicht auf Basis Polyvinylalkohol oder Polyvinylalkohol/Polyvinylacetat auf das Siebgewebe
- Trocknen der Schicht
- Aushärten der Schicht (z. B. mit Aldehyden in Verbindung mit Ammoniumhydrogenschromat)
- Belichten (kopieren) unter Verwendung der Fotovorlage zur Erzeugung des Druckbildes
- Entwickeln (Auswaschen der nichtbelichteten Flächen)
- Trocknen und Prüfen.

Nach Gebrauch lassen sich die Siebgewebe erneut verwenden. Hierzu müssen sie durch eine oxidative Reduktion mit Entschichterlösungen wie Enzyme, Natriumhypochlorit oder Perjodate entschichtet werden. Rückstände können mit Toluol, Xylol oder Butylacetat entfernt werden. Das Siebdruckverfahren verliert, bedingt durch höhere Anforderungen an die Auflösung des Leiterplattenbildes, zugunsten des Fotodruckes immer mehr an Bedeutung. Beim Siebdruck können u. a. Natronlauge, Aldehyde, Chromate, Dispersionen von Polyvinylalkohol, Toluol und Xylol in das Abwasser gelangen.

4.7.2.3 Mechanische Behandlung von Oberflächen

Die mechanische Oberflächenbehandlung wird vor einigen Arbeitsprozessen erforderlich, u. a. nach dem Bohren, vor dem Aufbringen des Fotoresistes und Lötstopplacks.

Zu diesem Verfahren gehören z. B. Entgraten, Bürsten und Strahl läppen mit Bimsmehl. Die mechanische Behandlung ist u. a. notwendig, um ein gleichmäßiges Oberflächenrelief der Leiterplatten zu erzielen. Gebürstet wird heute meist in Durchlaufanlagen, welche mit Spülzonen, Hochdruckspülzonen, Sprühzonen mit Desoxidationsmitteln bzw. Anlaufschutzmitteln und abschließender Trocknung ausgerüstet sind. Es kann zusätzlich mit Quarz- oder Bimsmehl gebürstet werden. Zum Bürsten werden Borstenwalzen oder Schleifvlieswalzen, zum Teil auch Bürsten, deren Borsten aus Neusilber oder Bronze bestehen, eingesetzt. Beim Strahl läppverfahren arbeitet man mit Bims- oder Quarzmehlaufschlämmungen, die mit hohem Druck auf die Platten gesprüht werden. Bei diesen Produktionsprozessen fällt Spülwasser an, das den Abrieb in ungelöster Form, aber auch in kolloidaler Lösung, enthalten kann.

4.7.2.4 Black- oder Braunoxidprozeß

Bei der Multilayerfertigung müssen die Lamine mit starken Oxidationsmitteln behandelt werden. Die sich bei diesem Prozeß bildende Oxidschicht (0,5 - 5 µm) verbessert die Haftung und verhindert Delaminationen.

Eine typische Zusammensetzung des Oxidationsmediums zeigt folgendes Beispiel:

- Natriumphosphat (Na_3PO_4): 10 g/l
- Natronlauge (NaOH): 5 g/l
- Natriumchlorit (NaClO_2): 30 g/l

4.7.2.5 Durchkontaktieren

Das Durchkontaktieren ist die Herstellung von leitenden Verbindungen zwischen den Leiterbahnebenen einer doppelseitigen Leiterplatte bzw. zwischen den einzelnen Leiterbahnebenen eines Multilayers. Ein gängiges Verfahren ist die Durchkontaktierung in Chemisch-Kupferbädern. In letzter Zeit kommen verstärkt Direktmetallisierungsverfahren zum Einsatz.

4.7.2.5.1 Durchkontaktierung im Chemisch - Kupferbad

Bei der Durchkontaktierung im Chemisch - Kupferbad (außenstromlose Durchkontaktierung) sind folgende Arbeitsprozesse erforderlich:

- Entfernung des Schmierfilms (wenn erforderlich)
- Aktivieren
- Chemisch Verkupfern.

Entfernung des Schmierfilms

Beim Bohren der Leiterplatte kann ein Schmierfilm (Smearfilm) aus vercracktem bzw. zerstörtem Epoxidharz entstehen. Vor dem Durchkontaktieren muß dieser Film entfernt werden durch:

- alkalische Kaliumpermanganatlösung mit und ohne organischem Quellmittel
- Plasmaätzen
- konzentrierte Schwefelsäure
- Mischung aus Schwefelsäure und Phosphorsäure
- konzentrierte Chromsäurelösung (CrO_3 -Gehalt meist 500 g/l)
- kombinierte Verfahren.

Am häufigsten wird die Kaliumpermanganatlösung eingesetzt. Durch die Behandlung mit diesen Mitteln wird die gewünschte Rückätzung des Epoxidharzes an den Flächen der Bohrungen erreicht. Verbleibende Rückstände können später zu Störungen beim Löten führen (Ausgasen).

Nach der Behandlungsstufe mit den Oxidationsmitteln, wie Chromsäure bzw. Kaliumpermanganat, müssen das sechswertige Chrom und das siebenwertige Mangan durch Tauchen in Reduktionsmittellösungen (Natriumhydrogensulfit, Wasserstoffperoxid, Natriumdithionit) reduziert werden, um eine unerwünschte Nachoxidation zu unterbinden.

Aktivieren der Leiterplatten

Zur chemischen Durchmetallisierung müssen die Bohrlochwandungen aktiviert bzw. mit Metallkeimen katalysiert werden. Zunächst werden die meist aus Epoxidharzglasgewebe bestehenden Oberflächen der Bohrungen in einen Zustand gebracht, der es ermöglicht, Metallkeime optimal anzulagern (sensibilisieren).

Anschließend wird katalysiert, heute meist in einer einstufigen Palladium-Zinn-Lösung. Diese enthält Palladium-II - Chlorid, Zinnverbindungen als Reduktionsmittel und organische Verbindungen zur Schutzkolloidbildung. Für die spätere einwandfreie Belegung mit chemisch abgeschiedenem Kupfer ist es notwendig, daß die Palladiumkeime gleichmäßig auf dem Harz und der Glasfaser angelagert werden. Zusätzlich werden Glasfasern mit Flußsäure oder Ammoniumbifluorid-Lösung behandelt.

Nach diesem Prozeß wird das Zinnschutzkolloid in salzsauen, borfluorwasserstoffhaltigen, alkalischen oder ammoniumhydrogenfluoridhaltigen Lösungen rückgelöst. Diese enthalten auch häufig starke Reduktionsmittel. Nach diesem Prozeß ist die bekeimte Leiterplatte für die chemische Verkupferung vorbereitet.

Chemisch-Verkupfern der Leiterplatten

Nach der Vorbehandlung der Leiterplatten wird in chemisch-reduktiv arbeitenden Kupferbädern verkupfert. Diese Bäder enthalten häufig als Reduktionsmittel Formaldehyd, EDTA, Quadrol oder Tartrat als Komplexbildner und gegebenenfalls Quecksilber- und Selenverbindungen als Beschleuniger. Als Stabilisatoren stehen auch quecksilberfreie Chemikalien zur Verfügung, die bevorzugt eingesetzt werden sollten.

Bezüglich der Durchkontaktierung unterscheidet man zwischen der Korb- und der Gestelltechnik. Bei der Korbtechnik - die Leiterplatten stehen parallel in einem Korbgestell - wird eine Schicht von 2 bis 6 μm Kupfer chemisch abgeschieden. Auf diese Schicht wird später der Sieb- bzw. Fotodruck vor dem galvanischen Leiterbahnenaufbau aufgebracht. Bei der Gestelltechnik wird eine Kupferschicht von 0,5 μm niedergeschlagen, die auf 5 μm in schwefelsauren Kupferbädern galvanisch verstärkt wird.

Bei der **Semiadditivtechnik** wird nach dem Katalysieren auf der gesamten Fläche, wie bei der Korbtechnik, chemisch ca. 5 μm Kupfer abgeschieden. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß beim späteren Ätzprozeß nur diese 5 μm abzutragen sind und nicht, wie beim subtraktiven Verfahren, 17,5 bis 105 μm .

Bei der **Volladditivtechnik** wird auf dem katalysierten Leiterbild eine Kupferschicht von 30 bis 50 μm vollständig additiv chemisch abgeschieden.

4.7.2.5.2 Direktmetallisierung

Zur Direktmetallisierung sind verschiedene Verfahren entwickelt und haben sich in der Produktion bewährt. Die Abbildung 31 zeigt die einzelnen Verfahrensschritte der Direktmetallisierung. Bei diesem Verfahren kann auf Chemisch-Kupfer und somit auf Komplexbildener verzichtet werden.

Abbildung 31: Verfahrensschritte der Direktmetallisierung
--

4.7.2.6 Herstellung des Leiterbahnbildes nach dem Siebdruck- oder Fotodruckverfahren

Das Leiterbahnbild wird im Siebdruck- oder Fotodruckverfahren hergestellt.

Im Siebdruckverfahren werden die Siebdrucklacke als Ätzreserven (Positiv-Druck) oder Galvano-Resiste (Negativ-Druck) aufgebracht. Ätzreserven werden auf die Stellen gedruckt, die nach dem Ätzvorgang und dem anschließenden Strippen das Leiterbahnbild ergeben. Galvano-Resiste decken die Flächen ab, die bei weiteren Schritten keine Metallabscheidung annehmen dürfen.

Die Siebdrucklacke können entweder mit Lösemitteln oder Natronlauge entfernt werden. Auf den Einsatz von Lacken, die mit halogenierten Lösemitteln entfernt (gestrippt) werden müssen, kann verzichtet werden.

Im Fotodruckverfahren wird ein fotosensitiver Resist als Trockenresist auflaminiert oder als Flüssigresist aufgebracht. Belichtet wird mit UV-Licht. Die nichtbelichteten Teile werden in einem nachfolgenden Entwicklungsprozeß ausgewaschen.

Resiste werden i.a. in wäßrigen, alkalischen Soda-Lösungen (wasserlösliche Resiste) entwickelt.

4.7.2.7 Galvanische Behandlung für den Leiterbahnaufbau

Beim Galvanisieren werden die Leiterbahnen durch elektrolytische Abscheidung von Kupfer verstärkt und durch Aufbringung einer Zinn- oder Zinn-Bleischicht (Ätzresist) geschützt. Zinnschichten werden zunehmend eingesetzt. Die mit Sieb- bzw. Fotodruck versehenen Leiterplatten werden zunächst in sauren, alkalischen oder

neutralen Reinigern behandelt, um Reste von Fett, Fingerabdrücken usw. zu beseitigen. Anschließend wird die freie Kupferoberfläche (Leiterbild) z. B. mit Natriumpersulfat-Lösungen oder Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid-Mischungen desoxidiert. Durch diesen Arbeitsgang werden Oxidschichten, die sich auf dem freiliegenden Kupfer gebildet haben, entfernt. Dabei werden 0,5 bis 1 µm Kupfer abgetragen.

Nach der Vorreinigung, Desoxidation und Dekapierung werden die Leiterbahnen galvanisch aufgebaut. Dabei werden folgende **Elektrolyte** verwendet:

- Bleielektrolyte (Fluoroborsäure oder Kresolsulfonsäure, Blei)
- Blei-Zinn-Elektrolyte (Fluoroborsäure, Zinnfluoroborat, Bleifluoroborat, Glättungszusätze)
- Goldelektrolyte (schwachsaure cyanidhaltige, neutrale cyanidhaltige, alkalische cyanidhaltige Goldelektrolyte, die Metalle wie Nickel, Silber, Kobalt und organische Verbindungen als Glanz- und Härtezusätze enthalten; Goldelektrolyte mit einem Sulfitokomplex des Goldes)
- Kupferelektrolyte (Schwefelsäure, Kupfer, Glanzzusätze, Tenside)
- Nickelelektrolyte (Nickelsulfat, Nickelchlorid, Borsäure, Glanzzusätze, Tenside, Nickelsulfamat)
- Silberelektrolyte (Kaliumcyanid, Silber, mit und ohne Glanzzusätze)
- Rhodium-, Ruthenium- und Palladiumelektrolyte (selten).

Bei der **Vergoldung von Steckerleisten** sind folgende Arbeitsschritte typisch:

- Strippen des Blei-Zinn- oder Zinn-Niederschlages meist in fluoroborathaltigen Lösungen mit Wasserstoffperoxid oder auch in wasserstoffperoxidfreien Stripperlösungen
- Bürsten der gestripten Kontakte mit Bronze- oder Neusilberbürsten
- Desoxidation des Kupfers (z. B. in Natriumpersulfat-Lösung)
- Dekapieren (z. B. in Schwefelsäure oder Weinsäure)
- Vernickeln (als Diffusionssperre zwischen Kupfer und Gold) in Nickelelektrolyten auf Sulfat- und Sulfamatbasis

- chemische oder elektrolytische Aktivierung des Nickels
- Vorvergolden
- Vergolden.

Die Gestelle und Körbe der Galvanikanlagen müssen regelmäßig **entmetallisiert** werden. Die Anlagenteile aus der chemischen Verkupferung werden überwiegend in Natriumpersulfatlösungen, die galvanisch in Kombination abgeschiedenen Metalle wie Kupfer, Blei-Zinn-Legierung, Blei, Zinn werden chemisch, meist mit Salpetersäure oder anodisch entmetallisiert.

4.7.2.8 Strippen von Fotoresist und Siebdruckfarbe

Nach dem Galvanisieren und vor dem Ätzen müssen die aufgetragenen Sieb- und Fotodrucke (Negativdrucke) entfernt werden (siehe auch Nummer. 4.7.2.6). Soweit die Resiste in wässrig-alkalischen Systemen löslich sind, werden sie in verdünnten Alkalilösungen (KOH-Gehalt 10 - 20 g/l) gestrippt. Häufig werden zusätzlich organische Additive wie Butylglykol oder Butyldiglykol zugemischt, um die Löslichkeit der Resiste zu erhöhen. Diese Additive erhöhen jedoch die organische Belastung des Abwassers. Das auspolymerisierte Resist wird an den belichteten Stellen mittels verdünnter Alkalilösung abgestrippt.

4.7.2.9 Ätzen

Folgende Ätzmittel sind im Einsatz:

- ammoniakalisch, Kupfer(II)-Chlorid (CuCl_2)
- ammoniakalisch, Kupfersulfat (CuSO_4)
- sauer, Kupfer(II)-Chlorid (CuCl_2)
- Wasserstoffperoxid /Schwefelsäure (H_2O_2 / H_2SO_4).

Vorwiegend wird in Durchlaufanlagen geätzt. Bei Positiv- und Tentingware werden meist salzsaure Kupfer-II - Chloridlösungen verwendet. Salzsäure und Wasserstoffperoxid werden dem Verbrauch entsprechend zudosiert. Der durchschnittliche Kupfergehalt liegt bei 90 - 120 g/l, der Maximalgehalt bei 160 g/l.

Galvanisch veredelte Leiterplatten, bei denen das zuletzt abgeschiedene Metall, z. B. Blei-Zinn-Legierung, gegen die Ätzlösungen resistent sein muß, werden fast ausschließlich in ammoniakalischen Ätzlösungen bearbeitet (Metallresist-Technik). Die Basis bilden Ammoniumverbindungen, wie Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat und Ammoniak. Als Oxidationsmittel dient Luftsauerstoff. Der durchschnittliche Kupfergehalt liegt bei 150 - 170 g/l, der Maximalgehalt bei 200 g/l. Bei diesem Prozeßschritt laufen die Blei-Zinn-Niederschläge dunkel an.

Sie werden in sogenannten Aufhellern auf der Basis von Salzsäure und Thioharnstoff oder Fluoroborsäure und Thioharnstoff nachbehandelt, oder man taucht sie zum gleichen Zweck in Sudzinnbäder auf der Basis von Zinnfluoroborat, Fluoroborsäure und Thioharnstoff.

4.7.2.10 Metallresiststrippen

Nach dem Ätzen in ammoniakalischer Ätzlösung können die elektrolytisch als Ätzresists aufgetragenen Blei-Zinn- bzw. Zinnschichten gestrippt werden. Hierzu verwendet man z. B. Lösungen auf der Basis von Fluoroborsäure-Wasserstoffperoxid oder salpetersaure Lösungen. Danach liegt das Leiterbild aus Kupfer frei. Dieses kann mit Lötstopplack bedruckt und die Lötstellen anschließend mit dem Hot-Air-Leveling-Verfahren behandelt werden.

4.7.2.11 Auftrag von Lötstopplack

Bei diesem Verfahren wird auf die Blei-Zinn-Schicht oder die gestrippte Leiterplatte mit einem Gießverfahren ein fotosensitiver Epoxidharzlack beidseitig im Durchlaufverfahren aufgebracht. Nach dem Trocknen wird über eine Fotovorlage das Lötstopplackbild belichtet. Die nicht belichteten, dadurch nicht auspolymerisierten Teile werden mit einem Spezialentwickler (Soda oder Butyl- oder Äthylglykol) ausgewaschen. Anschließend wird im Durchlaufverfahren gespült und getrocknet. Es entsteht eine CSB-Belastung des Abwassers. In zunehmendem Maße werden wäßrig-alkalische Lötstopplacke eingesetzt.

4.7.2.12 Hot-Air-Leveling-Verfahren

Nach der Vorreinigung (Entfetten, Desoxidieren, Trocknen) werden die freiliegenden Lötäugen der Leiterplatte durch Tauchen in Fluxmittel (Kolophonium) aktiviert und anschließend bei ca. 240 °C in eine eutektische Blei-Zinn-Schmelze getaucht. Das Fluxmittel macht Kupfer benetzbar, indem es die Oxidation verhindert. Beim Ausheben aus der Schmelze wird die in den Bohrungen der Leiterplatten haftende flüssige Blei-Zinn-Legierung unter hohem Druck ausgeblasen. Bei der anschließenden Spülung entsteht mit vercracktem Fluxmittel belastetes Abwasser (CSB).

4.7.2.13 Anschmelzen von Leiterplatten (Reflow)

Nach dem Ätzen der Leiterplatten wird die galvanisch abgeschiedene Zinn-Blei-Schicht kurzzeitig angeschmolzen. Dabei verdichtet sich die poröse Blei-Zinn-Schicht und schützt gleichzeitig die nach dem Ätzen freiwerdenden Kupferflanken. Geschmolzen wird im Durchlaufverfahren in einer Infrarotstrecke (Fluxen, Vorwärmen, Anschmelzen im Infrarotfeld, Abkühlen, Nachreinigen).

Die vercrackten Fluxmittel werden mehrstufig abgewaschen, um eine einwandfrei saubere Leiterplattenoberfläche zu erzielen. Häufig werden hierzu neutrale Reiniger eingesetzt.

4.7.3 Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung

4.7.3.1 Mehrfachnutzung des Spülwassers

Wegen der glatten Oberfläche hat sich die getaktete Spritzspültechnik in der Galvanik bewährt. Bei dieser Technik ist die Auftrennung in Konzentrate und kreislauffähige Spülwässer sowie die getrennte Ableitung der Stoffströme nach jedem Prozeßbad und Takt möglich.

Beim Einsatz von **Ionenaustauscher-Kreislaufanlagen** werden die Spülwasserströme in kreislauffähige und nicht kreislauffähige Spülwässer getrennt. Anionische Metallkomplexe fallen mit Anionenaustauscher-Regeneraten an, kationische (z. B. mit Ammoniak, Aminen) mit den Kationenaustauscher-Regeneraten.

Beim Einsatz von Cyaniden und EDTA ist nickelhaltiges Spülwasser von Spülwasser mit diesen Inhaltsstoffen zu trennen; EDTA-haltiges Spülwasser wird in der Regel nicht im Kreislauf geführt.

Abwasser mit Oxidationsmitteln höherer Konzentration darf nicht auf die Ionenaustauscher gelangen, da es die Anionenaustauscherharze durch Oxidation irreversibel schädigen kann. Es ist vom Kreislauf fernzuhalten. Ebenso darf Abwasser mit wasserlöslichen Resists nicht auf die Kreislaufanlage gelangen (Verklebung der Harze).

Eine starke Minderung des **Abwasseranfalles bei den Bürstmaschinen** läßt sich dadurch erreichen, daß das Abwasser im Kreislauf über mechanische Reinigungseinrichtungen (z.B. Anschwemmfilter) zur Entfernung des reinen Kupferabtriebes geleitet wird. Sollte es aufgrund der Erwärmung des mechanisch gereinigten Wassers erforderlich werden, einen geringen Teilstrom auszuschleusen, kann dieser über die zentrale Ionenaustauscheranlage geführt werden.

4.7.3.2 Rückgewinnungsverfahren

Mit Ausnahme der Elektrolyte zur Verstärkung der Leiterbahnen und zum Aufbringen des galvanischen Ätzresists sind alle Prozeßlösungen bei der Leiterplattenherstellung kurzlebig. Die **Standzeitverlängerung der Chemisch-Kupferbäder** kann durch analytische Überwachung und Pflege erreicht werden. Aus den chemischen Kupferbädern wird EDTA zurückgewonnen. Vor der Auskristallisation des EDTA muß das Kupfer entweder durch katalytische Reduktion oder elektrolytische Abscheidung aus der Lösung entfernt werden. Es fällt in metallischer Form an und kann als Kupferschrott entsorgt werden.

Für die in der Leiterplattentechnik eingesetzten Kupfer-, Nickel- und Blei-Zinn-Elektrolyte bieten sich die aus der Galvanotechnik bekannten Aufarbeitungsverfahren an.

Bei den Ätzprozessen ergibt sich die Notwendigkeit der chemischen oder elektrochemischen **Regeneration der Ätzlösungen**, da diese sich bei zunehmender Aufkonzentrierung verbrauchen. Das Spülwasser der ersten Spülstufe nach dem Ätzprozeß wird dem Ätzmedium zugeführt, das über eine Meß- und Regeltechnik ständig überwacht und mit Regenerierchemikalien nachgeschärft wird. Aus der

Ätzmaschine wird ein Volumenstrom ausgeschleust. Dieser kann zur externen Aufbereitung abgegeben werden. Es sind Verfahren auf dem Markt bzw. in der Entwicklung, die die interne Regeneration der Ätzflüssigkeiten ermöglichen.

Kupfer aus Beizen, verbrauchte Chemisch-Kupfer-Lösungen und Sparspülen können mit Hilfe von Festbettzellen oder Kathoden mit großer Oberfläche elektrolytisch zurückgewonnen werden.

Die zum Beizen der aufgetragenen Haftvermittler bei den Additivverfahren benutzte Chromsäurebeize reichert sich durch die Reduktion des Chromats mit dreiwertigen Chromverbindungen an. Diese lassen sich durch elektrolytische Reoxidation anodisch zu Chromsäure oxidieren. Dabei wird die Standzeit der Prozeßlösung erhöht. Dies gilt analog für die Reoxidation von vierwertigem Mangan zu siebenwertigem Mangan.

4.7.4 Abwasserbehandlung

Als Grundbedingung für eine Abwasserbehandlung ist es erforderlich, daß Spülwasser, Halbkonzentrate und Konzentrate wegen ihrer unterschiedlichen Behandlungsverfahren getrennt erfaßt und über Zwischenspeicher der Behandlung zugeführt werden. Einen Überblick über die Abwasserführung in einem Leiterplattenbetrieb gibt die Abbildung 32.

Abbildung 32: Abwasserführung und Abwasserbehandlung in einem Leiterplattenbetrieb

4.7.4.1 Behandlung komplexbildnerhaltiger Lösungen

In der Leiterplattentechnik kommen vor allem folgende Komplexbildner zum Einsatz:

- Ammoniak (ammoniakalische Ätzbäder, Ammoniumhydrogenfluorid)
- Polyphosphate (Reinigungsbäder)
- Amine (Reinigungsbäder, Konditionierungslösungen)
- EDTA (Chemisch-Kupfer, ammoniakalische Ätzbäder, Fixierbäder)
- Quadrol (Chemisch-Kupfer)
- Tartrate (Chemisch-Kupfer)
- Hypophosphit (Chemisch-Nickel).

EDTA-haltiges Abwasser bedarf einer gesonderten Behandlung. Das EDTA aus diesen Lösungen kann weitestgehend zurückgewonnen werden. Zunächst muß das Kupfer durch katalysierte Zementation oder chemische bzw. elektrolytische Rückgewinnungsmaßnahmen entfernt werden. Im pH-Bereich 1,6 bis 1,8 läßt sich EDTA bis auf Restgehalte von 100 - 200 mg/l auskristallisieren. Es wird abgenutscht, gewaschen und für Neuansätze wiederverwendet (siehe auch Nummer. 2.7).

4.7.4.2 Behandlung von Resist-Abwasser

Das Resist-Abwasser wird gesondert behandelt. Wasserlösliche Resiste verursachen einen hohen CSB, der durch nicht auspolymerisierte Anteile verursacht wird. Häufig kann dieses Abwasser zur CSB-Minimierung über eine Ultrafiltrationsanlage geführt werden. Ist dies nicht möglich, kann das Abwasser wie folgt behandelt werden. Konzentrate werden mit Eisen(III)-Chloridlösung versetzt und dann mit einer Mineralsäure auf pH 2 angesäuert. Die ungesättigten organischen Bestandteile des Resists polymerisieren dabei, fallen in schwerlöslicher, filtrierbarer Form aus und werden über Filterpressen oder Papierbandfilter abgetrennt. Das Filtrat enthält noch etwa ein Drittel des ursprünglichen CSB als niedermolekulare organische Verbindungen und bedarf in der Regel einer Neutralisationsfällung zur Minimierung der Restkupfergehalte.

4.7.4.3 Behandlung von oxidationsmittelhaltigen Konzentraten

Oxidationsmittelhaltige Konzentrate, z. B. mit Chromsäure, Kaliumpermanganat, Wasserstoffperoxid, Natriumchlorit, Natriumpersulfat, werden vor der Zusammenführung mit dem übrigen Produktionsabwasser z. B. mit Natriumhydrogensulfit oder Natriumdithionit in einer Chargenbehandlung reduziert.

4.7.4.4 Behandlung von sonstigem Abwasser

Zur Behandlung des cyanid-, chromat- und fluoridhaltigen Abwassers wird auf die entsprechenden Ausführungen in den Nummern 2.3, 2.4 und 2.8 verwiesen

4.7.5 Abfallbehandlung und Abfallverwertung

Die bei der Abwasserbehandlung anfallenden Schlämme können grundsätzlich extern verwertet werden. Edelmetalle in „ausgearbeiteten“ Aktivierungsbädern werden aufkonzentriert und an eine Scheideanstalt abgegeben.

4.7.6 Ausblick

Die Entwicklung der Leiterplattentechnik zielt auf immer geringere Leiterplattenabstände und kleinere Bohrlochdurchmesser ab. Dadurch ist es erforderlich nach den einzelnen Arbeitsschritten intensiv zu spülen. Dem erhöhten Abwasseranfall kann dadurch eine verbesserte Spültechnik begegnet werden.

Nur für den Dienstgebrauch

4.8 Batterieherstellung

In Deutschland existierten im Jahr 1997 19 Werke dieses Produktionszweiges. Davon sind 11 Betriebe Bleiakku-Hersteller, vier Werke Nickel-Cadmium-Akku-Hersteller (davon eines mit Bleiakku-Produktion) sowie vier Hersteller von Primärbatterien. Fünf dieser Werke sind Direkteinleiter.

4.8.1 Produktionsverfahren

Batterien sind Speicher für elektrische Energie. Man unterscheidet zwischen Akkumulatoren und Primärzellen. Akkumulatoren (Sekundärzellen) sind galvanische Elemente, die sich nach der Entnahme von Strom durch einen diesem entgegengesetzten Strom wieder aufladen lassen. Hierzu gehören die Bleiakkumulatoren und die Nickel-Cadmium-Akkumulatoren. Primärzellen sind nicht wiederaufladbar. Es gibt mehrere Elektrodenkombinationen zur Bildung galvanischer Elemente dieser Art.

Die Fertigungsverfahren und damit die Abwasserbeschaffenheit sind verschieden. Daher sind die Fertigungsstätten entsprechend getrennt.

Bleiakkumulatoren

Mit Ausnahme der aus Weichblei gefertigten positiven Großoberflächenplatten bestehen alle positiven und negativen Elektroden aus Hartbleigittern. Deren Felder werden ausgefüllt mit aktivem Material, einer Paste aus Bleioxiden, verdünnter Schwefelsäure und speziellen Zusätzen. Hierbei fällt Reinigungswasser an, das Bleioxide und etwas gelöstes Blei enthält. Nachdem man die Bleioxide abgetrennt hat, wird die Lösung weiterhin als Reinigungswasser eingesetzt, d. h. vollständig im Kreislauf geführt. Die pastierten Elektroden werden nach dem Einpastieren durchoxidiert und getrocknet. Die bei der Pastierung der Elektroden anfallende aktive Abfallmasse wird gesammelt, entwässert (u. a. mit Zentrifuge) und in den Pastenmischer zurückgeführt. Das bleihaltige Filtrat wird gleichfalls zur Reinigung der Pastiermaschine genutzt.

Abweichend davon bestehen die positiven Elektroden für Traktionsbatterien (Antriebsbatterien) aus Kunststoffröhrchengewebetaschen, die mit Mennige oder Bleioxidpaste gefüllt sind. Akkumulatoren für die Erstausrüstung, d. h. für den baldigen Einsatz bestimmt, werden in ihren Batteriegefäßen formiert. Die Elektroden

werden dazu zusammen mit den Separatoren zu Plattensätzen zusammengestellt und in die Batteriegefäße eingebaut. Nach Einfüllen von verdünnter Schwefelsäure (Batterie- oder Formiersäure) wird der Akkumulator geladen. Das aktive Material der positiven Elektroden wandelt sich dabei in Bleidioxid, das der negativen Elektroden in Bleischwamm um. Diesen gesamten Vorgang nennt man Formieren.

Das Formieren der Elektroden für trockengeladene, jahrelang lagerfähige Batterien (Ersatzbedarf) wird nicht im Batteriegefäß, sondern in speziellen Formiergefäßen vorgenommen. Die formierten Elektroden werden gewaschen und getrocknet und anschließend mit den Separatoren in die Batteriegefäße eingebaut. Die Akkumulatoren sind - wenn die negativen Elektroden gegen Oxidation ausreichend geschützt sind - jahrelang lagerfähig und werden erst kurz vor ihrer Inbetriebnahme mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Durch das Waschen der Elektroden fällt Abwasser an.

Die Formationsbehälter werden turnusmäßig entleert. Der Bleischlamm wird abgetrennt, entwässert und einer Sekundärbleihütte zugeführt. Das gereinigte Filtrat wird in der Formation weiter genutzt, so daß es erst nach mehreren Jahren verworfen werden muß. Unbrauchbare Formiersäure wird der Abwasserbehandlungsanlage zugeführt. Die feuchte und säurehaltige Abluft in der Formation wird in Naßwäschern gereinigt. Das Wasser im Wäscher wird im Kreislauf geführt.

Die Akkumulatorensäure für Fertigung und Batteriefüllung (Dichte 1,05 - 1,28 g/ml) wird aus konzentrierter Schwefelsäure und entsalztem Wasser hergestellt. Zur Verdünnung kann aber auch das säurehaltige Waschwasser der positiven Elektroden wie auch das Wasser aus der Wässerung der negativen Elektroden verwendet werden. Bei der Entsalzung des Wassers mit Ionenaustauschern fallen salzsäure- und natronlaugehaltige Regenerate an, die der Abwasserbehandlungsanlage zugeleitet werden. Neuerdings werden Bleiakkumulatoren mit gelartig eingedickter Schwefelsäure auslaufsicher hergestellt.

Aus Gründen der Luftreinhaltung und des Arbeitsschutzes ist der Boden in Werkshallen, in denen mit Bleistaub zu rechnen ist, zu befeuchten. Das Wasser zur Fußbodenbefeuchtung wird entschlamm und im Kreislauf geführt. In begrenztem Umfang wird hierzu auch gereinigtes Abwasser verwendet.

Alkalische Akkumulatoren

Bei den alkalischen Akkumulatoren werden die positiven Elektroden überwiegend als Sinterfolien (80 %) oder als Taschenplatten hergestellt. Der Einsatz von Taschenplatten ist stark rückläufig. Röhrenplatten werden in der Bundesrepublik Deutschland nicht mehr hergestellt. Bei den positiven Sinterfolien und Taschenplatten geht man von vernickeltem Stahlblech und aktivem Material aus, das im wesentlichen aus Nickelhydroxid besteht.

Bei den Sinterfolien werden die perforierten Bänder beidseitig mit einer Paste beschichtet, die Nickelpulver enthält. Durch Glühen wird es zu einer hochporösen Schicht aufgesintert, die mit einer Nickelnitratlösung imprägniert und in der dann Nickelhydroxid ausgefällt wird. Die Sinterbänder werden mehrfach (bis zu achtmal) imprägniert. Zwischen jedem Zyklus wird gewaschen, wobei das Waschwasser in einer Kaskaden-Gegenstromspülung geführt wird.

Bei den Taschenplatten wird mit Graphit versetztes Nickelhydroxid zwischen zwei perforierten und vernickelten Blechstreifen aufgebracht, die anschließend gefalzt werden.

Negative Elektroden werden ähnlich den positiven Elektroden hergestellt; als aktives Material wird lediglich Cadmiumhydroxid verwendet. Dazu wird die hochporöse Schicht des gesinterten Nickels in Cadmiumnitrat- und Natronlaugebädern behandelt (Imprägnierung). Hierbei fällt Abwasser mit hohem Nitratgehalt an.

Alternativ werden negative Elektroden auf elektrochemischem Wege hergestellt. Dazu wird auf gelochtem Stahlband Cadmiumschwamm elektrolytisch abgeschieden (Elektro-Depositverfahren). Die Cadmium-Depositelektrode fällt hierbei bereits geladen an. Als Gegenelektrode dient eine positive Sinterelektrode, die in einer quasikontinuierlichen Linearformation gegen eine Nickelanode formiert wird.

Abbildung 33: Elektro-Deposit-Verfahren zur Herstellung von Cadmumelektroden

Dieses Verfahren arbeitet weitgehend abwasserfrei, lediglich das cadmiumhaltige Aktivbad (Dopingbad) muß in Intervallen verworfen und gesondert behandelt werden (siehe auch Nummer 4.8.3).

Bei der Herstellung von alkalischen Akkumulatoren fällt beim mehrfachen Waschen der frisch gefällten Hydroxide zwischen den Imprägnierzyklen Abwasser an, das Nickel und Cadmium enthält. Das Abwasser ist alkalisch und hat einen beachtlichen Nitratgehalt.

Taschenplatten werden nach ihrem Zusammenbau mit den Separatoren in den Batteriegefäßen, die mit Lauge gefüllt werden, durch Anschluß an eine Gleichstromquelle formiert. Bei den Sinterfolien geschieht dies in separaten Formiergefäßen, die mit Kalilauge gefüllt sind.

Sinterfolien (Elektrodenbänder) positiver und negativer Polarität werden nach Zwischenfügen von Separatoren zu Coils gerollt. Die Aktivierung erfolgt in Formierbädern, die als Elektrolyt Kalilauge enthalten. Anschließend werden die Coils gewaschen und getrocknet. Die Cadmium-Depositelektrode für verschlossene Zellen fällt nach dem Deposit-Verfahren bereits geladen an. Die hierfür erforderliche, gleichfalls geladene positive Sinterelektrode wird in einer quasikontinuierlichen Linearformation gegen eine Nickelanode formiert.

Die Zellen bzw. Batteriegefäße bestehen im wesentlichen aus vernickeltem Stahlblech oder aus Kunststoff. Für kleinere Zellen verwendet man aus Stahl gezogene und vernickelte Becher. Die Kalilauge wird mit entsalztem Wasser verdünnt. Bei der Entsalzung fällt durch die Regeneration der Ionenaustauscher saures und alkalisches Abwasser an.

Eine Neuentwicklung stellen in diesem Bereich die **Nickel-Metallhydrid-**Akkumulatoren dar, die völlig frei von Cadmium hergestellt werden. Der wesentliche Unterschied zwischen einer Ni-Cd- und einer Ni-Metallhydridzelle besteht darin, daß das Cadmium durch eine Wasserstoff speichernde Metallegierung in der negativen Elektrode ersetzt wird (siehe auch Wasserstoffspeicherelektrode).

Bei der Fertigung dieser Akkumulatoren werden folgende Rohstoffe bzw. Halbfabrikate verarbeitet:

Nickel, Nickelverbindungen, Nickelmetallschaum (Foam), wasserstoffspeichernde Metallegierung (seltene Erden), Cobalt, vernickeltes Stahlblech, Kunststoffseparatoren, Kalilauge und entsalztes Wasser.

Der Herstellungsablauf ist der gleiche wie bei Nickel-Cadmium-Akkumulatoren beschrieben:

- Fertigung der energiespeichernden Elektroden positiver und negativer Polarität
- Zusammenbau der Elektroden mit zugelieferten Separatoren zu Elektrodenpaketen
- Fertigung von Zellen- und Batteriegefäßen
- Bereitstellung bzw. Einfüllung von Batteriekalilauge.

Bei der Elektrodenfertigung finden unterschiedliche Technologien Anwendung:

- gepreßte Tabletten aus Nickelverbindungen bzw. Nickel-Metallhydridlegierung für die Knopfzellen
- positive Elektroden, im wesentlichen Nickelhydroxid als Sinter oder Foamelektrode
- negative Elektroden, im wesentlichen aus wasserstoffspeichernder Legierung gewalzt oder pastiert für zylindrische oder prismatische Zellen.

Für die Fertigung der positiven Sinterelektroden gilt die gleiche Verfahrensbeschreibung wie bei Nickel/Cadmium mit dem Unterschied, daß die Nickelnitratlösung für die Imprägnierung cadmiumfrei ist. Bei der Herstellung der positiven Foam-Elektrode fällt nur wenig Abwasser bei der Reinigung der Produktionsmaschinen an. Die Herstellung der negativen Walzelektroden ist abwasserfrei.

Weitere Elektrodensysteme der alkalischen Akkumulatoren sind:

- Die **Foamelektrode**, die ausschließlich als positive Elektrode anwendbar ist, besteht aus einem Träger (vernickelter geschäumter Kunststoff oder Kunststoffvlies), in dessen Poren Nickelhydroxid eingetränkt wird. Hierbei fällt ausschließlich Reinigungswasser an.
- Die **Preßelektrode**, die ausschließlich als negative Elektrode anwendbar ist, besteht aus Nickelgewebe (Elektrodenträger), auf das beiderseits Cadmiumhydroxid mit Zusätzen gepreßt ist. Bei der Herstellung fällt kein Abwasser an. Ni/Cd-Akkumulatoren mit diesen beiden Elektroden (Preß- und Foamelektroden) sind bereits auf dem Markt.

- Die **Wasserstoffspeicherelektrode** wird völlig abwasserfrei hergestellt. Kernstück dieses Systems ist eine Elektrode, die Wasserstoff zu speichern vermag. Überwiegend werden Speziallegierungen verwendet, die Seltene Erden enthalten. In geringem Umfang kommen Legierungen zum Einsatz, die Titan, Vanadium, Zirkon und Chrom enthalten. Die Wasserstoffspeicherelektrode steht - getrennt durch einen mit Kalilauge getränkten Separator - gegen eine Nickelelektrode. Während des Ladevorgangs wird der elektrochemisch freigesetzte Wasserstoff von der Speicherelektrode absorbiert und im Metallgitter eingebaut. Bei der Entladung wandert der Wasserstoff an die Gitteroberfläche und nimmt an der elektrochemischen Reaktion teil. Mittelfristig werden die cadmiumfreien Nickel/Wasserstoff-Akkumulatoren (sind identisch mit Nickel/Metallhydrid-Akkumulatoren) in zahlreichen Einsatzbereichen die Ni-Cd-Akkumulatoren ersetzen können.

Primärzellen

Für Primärzellen gibt es mehrere Elektrodenkombinationen zur Bildung galvanischer Elemente. Im wesentlichen unterscheidet man die sogenannten Zink-Kohle- oder Leclanché-Zellen (Zink-Braunstein-Rundzellen mit saurem Elektrolyt sowie Zinkchloridzellen) und Alkali-Mangan-Zink-Zellen (Zink-Braunstein-Rundzellen mit alkalischem Elektrolyt). In geringerem Umfang werden Luftsauerstoff-Zink-Zellen, Quecksilber-Zink-Zellen, Silberoxid-Zink-Zellen für Knopfzellen und Spezialbatterien sowie Quecksilberoxid-Cadmium-Zellen für militärische Zwecke hergestellt.

Bei den **Leclanché-Zellen** besteht die Anode aus einem cadmiumfreien Zinkbecher (Rundzellen). Als Kathode verwendet man einen zylindrischen Preßling aus einem Gemisch von Braunstein, Ruß und/oder Graphit mit einem Innenelektrolyten (Ammoniumchlorid, Zinkchlorid). Bei der Rundzelle dient ein eingepreßter Kohlestift zur Stromableitung. Zwischen Kathode und Anode befindet sich ein mit Elektrolyt getränkter Separator oder bei der klassischen Leclanché-Zelle ein mit Stärke verdickter Elektrolyt. Früher wurde zur leichten Amalgamierung der Anode auch etwas Quecksilberchlorid verwendet. Neue Entwicklungen erlauben den Verzicht auf Quecksilber, so daß dieses Batteriesystem heute völlig quecksilberfrei arbeitet.

Die Zinkchloridzellen sind ähnlich aufgebaut, doch enthält der Elektrolyt ausschließlich Zinkchlorid. Auch bei diesen Zellen wird auf den bis vor kurzem

üblichen Zusatz von geringen Mengen Quecksilber zum Elektrolyten zur oberflächlichen Amalgamierung des Zinkbeckers verzichtet. Dementsprechend sind Leclanché-Zellen frei von Quecksilber und Cadmium.

Bei den **Alkali-Mangan-Zink-Zellen** besteht die Anode aus Zinkpulver (als Gel eingebracht), die Kathode aus Braunstein (Preßling). Als Elektrolyt wird verdünnte Kalilauge verwendet. Die Elektroden und der Elektrolyt werden gemeinsam mit dem Kunststoffseparator in einem vernickelten Stahlbecher untergebracht.

Auf die früher übliche Amalgamierung des Zinkpulvers wird vollständig verzichtet, so daß Alkali-Mangan-Rundzellen völlig quecksilberfrei sind.

Abwasser (Spritzwasser) fällt bei der Herstellung der Elektrolyte (Lösung der Salze) und der Herstellung der Kathodenmassen (ebenfalls Spritzwasser) in den Mischeinrichtungen an. Bei den Knopfzellen dient meist vernickeltes Blech als Außenmantel. Wird dieser im selben Betrieb hergestellt, fällt auch Abwasser aus der Vernickelungsanlage an.

Bei der **Lithium-Knopfzelle** wird Lithium als Anode verwendet. Die Kathode besteht aus Braunstein oder Kupferoxid, Wismutoxid oder Eisenoxid. Organische Flüssigkeiten, die mit Lithiumsalzen versetzt sind, dienen als Elektrolyte. Lithium reagiert stürmisch mit Wasser, weshalb jeglicher Kontakt mit Wasser unterbleiben muß. Die Herstellung der Lithium-Knopfzellen ist daher abwasserfrei.

Ebenfalls abwasserfrei ist die Herstellung der **Zink-Luft-Zelle**, bei der Luftsauerstoff durch Bohrungen in das Gehäuse eintritt und durch Adsorption reaktionsfähig wird. Als Kathode dient eine Aktivkohlefolie, als Anode Zinkpulver. Der Zellenraum ist gefüllt mit einem Kalilauge-Elektrolyten und getrennt durch eine Kunststoffolie als Separator.

Beide Zellsysteme haben die Quecksilberknopfzelle in weiten Bereichen, z.B. Bei den Hörgeräten und im Photobereich, ersetzen können.

4.8.2 Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung

Bleiakkumulatoren

Die bei der Pastierung der Elektroden anfallende aktive Abfallmasse wird gesammelt, entwässert und in den Pastenmischer zurückgeführt. Das bleihaltige Filtrat wird zur Reinigung der Pastiermaschine genutzt. Die Formationsbehälter werden turnusmäßig entleert. Der Bleischlamm wird mechanisch abgetrennt, entwässert und der Rückgewinnung in einer Sekundärbleihütte zugeführt. Das gereinigte Filtrat wird in der Formation weiter genutzt, so daß es erst nach mehreren Jahren verworfen werden muß. Die unbrauchbare Formiersäure wird der Abwasserbehandlungsanlage zugeführt. (Versuche mit dem Retardationsverfahren verliefen nicht erfolgreich.)

Das in der Plattenwäsche für das Säurefreispülen für formierte Elektroden erforderliche Spülwasser wird in einer mehrstufigen Kaskade im Gegenstrom geführt, was zu einer erheblichen Wassereinsparung führt. Das säurehaltige Waschwasser der positiven und negativen Elektroden kann zur Verdünnung der angelieferten, konzentrierten Schwefelsäure zu Batterie- und Formiersäure verwendet werden. Hierdurch wird die Sulfatbelastung des Abwassers stark gesenkt.

Eine Möglichkeit der Aufarbeitung schwefelsauren Wassers, die im Test bereits erfolgreich erprobt wurde, ist die Elektrodialyse. Das entstehende Konzentrat kann hierbei zur Mischung der Säuren verschiedener Dichten verwendet werden.

Eine andere Möglichkeit der gezielten Reduzierung des Sulfatgehaltes bietet das **»Walhalla-Verfahren«**, das in einer dreistufigen Fällung (Stufe 1 und 2 mit Kalkmilch, in der letzten Stufe mit Calciumaluminat) nicht nur das Sulfat eliminiert, sondern auch Schwermetalle. Wird anstelle von Calciumaluminat in der dritten Stufe Natriumaluminat verwendet, führt dies zu einer deutlichen Senkung des Schlammanfalls und verbessert die Möglichkeiten der Verwertung.

Das Wasser für das Feuchthalten der Fußböden bei einigen Fertigungsschritten sowie das Reinigungswasser von Maschinen, Einrichtungen, innerbetrieblichen Transportpaletten für Elektroden und ungefüllten und geladenen Akkumulatoren wird in Kanälen und Absetzgruben gesammelt. Der abgesetzte Bleischlamm wird entwässert und in einer Sekundärbleihütte aufgearbeitet. Das entschlammte Reinigungswasser kann zum Feuchthalten der Fußböden wiederverwendet werden. In begrenztem Umfang kann hierzu auch gereinigtes Abwasser verwendet werden.

Durch gezielte Verbesserungen bei den Fertigungsverfahren und der verfahrenstechnischen Einrichtungen, auch im Bereich Lagerung und Transport, wird eine deutliche Verringerung der Bleistaub-Emissionen erreicht.

In den Naßwäschern für feuchte blei- und säurehaltige Abluft aus der Formation wird das Wasser im Kreislauf geführt.

Wenn Kalkmilch für die Neutralisation des Abwassers in der Abwasserbehandlungsanlage verwendet wird, dient gereinigtes Abwasser zum Anmaischen der Kalkmilch. Für die Rückspülung von Kiesfiltern kann gleichfalls gereinigtes Abwasser genutzt werden.

Soweit die hier beschriebenen Maßnahmen im Einzelfall vollständig realisierbar sind, eröffnet sich aufgrund der Reduzierung der Abwassermengen gegebenenfalls die Möglichkeit des Betriebes von Chargenanlagen.

Alkalische Akkumulatoren

Bei den gesinterten Anoden kann durch das Deposit-Verfahren cadmiumhaltiges Abwasser fast vollständig vermieden werden. Waschwasser fällt hier nicht an, sondern nur die gelegentlich zu verwerfenden Doping-Bäder.

Wenn eine Vernickelung für Gehäuseteile oder Stahlbänder betrieben wird, wird das Spülwasser über Kaskaden und Ionenaustausch im Kreislauf geführt. Dabei wird Nickel zurückgeführt und der Wasserverbrauch auf 1 % gesenkt. Bei der mehrfachen Imprägnierung der Sinterbänder, die bei jedem Zyklus gewaschen werden müssen, wird gleichfalls Kaskaden-Gegenstromspülung angewendet.

Werden in einem Betrieb sowohl alkalische als auch Bleiakkumulatoren gefertigt, so darf das alkalische mit dem sauren Abwasser **nicht** zur gegenseitigen Neutralisation eingesetzt werden, da das cadmiumhaltige Abwasser getrennt zu führen ist. Darüber hinaus werden Bleischlämme mit Cadmium und Nickel kontaminiert, was zu Problemen bei der nachfolgenden Verhüttung führt.

Eine Entlastung des Abwassers von mitgeführten ungelösten Metallen ist durch den Einsatz von Filtern möglich. Nicht selten ist durch eine durchdachte Wasserführung, d. h. Mehrfachnutzung von Brauchwasser oder durch Einbau von Spritzdüsen, Wasserdruckreglern oder durch andere einfache Maßnahmen eine weitere

Wassereinsparung zu erreichen. Die Voraussetzungen hierfür sind im Einzelfall zu prüfen. Anfallende Konzentrate und Regenerate werden in Chargen behandelt.

Primärzellen

Bei der Herstellung von Leclanché-Zellen kann auf den Zusatz von Quecksilberchlorid zum Elektrolyten verzichtet werden. Damit ist dieses System frei von Quecksilber.

In den Alkali-Mangan-Zellen ist ebenfalls kein Quecksilber mehr enthalten.

Ein Substitut für quecksilberhaltige Knopfzellen sind die Lithiumzellen, die als zylindrische Rund- oder als Knopfzellen auf dem Markt sind. Ihre Herstellung ist abwasserfrei, das Produkt enthält kein Quecksilber und kein Cadmium. Bisher kann die Lithium-Knopfzelle jedoch die quecksilberhaltige Knopfzelle nicht in allen Bereichen ersetzen. Noch in geringen Mengen verbleibendes quecksilberhaltiges Abwasser aus der Knopfzellenherstellung wird im Teilstrom entquickt.

4.8.3 Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit

Bei der Herstellung von **Bleiakkumulatoren** fallen an:

- Reinigungswasser beim Einpastieren
- Waschwasser nach dem Formieren
- verbrauchte Formiersäure
- Ionenaustauscher-Regenerate
- Abwasser aus der Fußbodenbefeuchtung.

Die wesentlichen Abwasserinhaltsstoffe bei der Bleiakkumulatorenherstellung sind lösliche und unlösliche Bleiverbindungen sowie Sulfate.

Bei der Herstellung von **alkalischen Akkumulatoren** fallen an:

- Waschwasser der Hydroxide bei der Taschenplattenfertigung
- Waschwasser aus der Imprägnierung der Sinterbänder
- Waschwasser nach dem Formieren
- Verbrauchte Formierelektrolyte

- Ionenaustauscher-Regenerate
- Reinigungswasser von Maschinen und Fußböden.

Das Abwasser aus diesem Produktionszweig enthält ungelöste und gelöste Verbindungen des Nickels, Cadmiums (Nitrate und Hydroxide) und Eisens (als diffuser Bestandteil).

Soweit im selben Betrieb vernickelt wird, fällt weiterhin Abwasser an, das Verschleppungen enthält aus:

- Entfettungsbädern
- Dekapierbädern (schwefelsauer)
- Nickelelektrolyten.

Bei der Herstellung von **Primärzellen** fallen an:

- Ionenaustauscher-Regenerate
- Spritzwasser beim Lösen der Salze zur Herstellung der Elektrolyte
- Spritzwasser bei der Herstellung der Kathodenmasse
- Regenerate aus Vernickelungsanlagen
- Reinigungswasser von Maschinen und Fußböden
- Waschwasser von Knopfzellen.

Bei der Herstellung von **Batterie-Außenmänteln** fallen an:

- Abwasser aus der galvanischen Vernickelung
- Abwasser aus der Entfettung von Tiefziehstahlteilen.

Generell kann das Abwasser, je nach Zellarten, gelöstes Zink, Mangan, Silber, und bei der Herstellung von Außenmänteln auch Nickel enthalten. Weitere Verunreinigungen sind Chloride und ungelöste Stoffe wie Graphit und Ruß. Das Abwasser ist wegen der eingesetzten Kalilauge und des Ammoniaks alkalisch.

4.8.4 Abwasserbehandlung

Bleiakkumulatoren

Die schwach konzentrierte, nach mehrmaliger Entschlammung verbrauchte Formiersäure wird eingesammelt und in die Abwasserbehandlungsanlage abgeleitet. Altsäure aus verbrauchten Akkumulatoren wird als Abfall entsorgt (siehe auch Nummer 4.8.2).

Das Abwasser aus der Herstellung von Bleiakkumulatoren sowie anfallendes Spül- und Spritzwasser werden in der Abwasserbehandlungsanlage einem Sammelbecken zugeführt und einer zweistufigen Neutralisationsfällung unterzogen.

Abbildung 34: Schematische Darstellung einer Durchlaufanlage zur Behandlung von Abwasser aus einer Bleiakkumulatorenfertigung

In der ersten Stufe wird mit Natronlauge neutralisiert. Dadurch kann eine Bleirestkonzentration von 1,5 mg/l erreicht werden. Diese Restkonzentration wird durch eine Feinneutralisation mit Natriumcarbonat (Soda) weiter vermindert. Das Abwasser gelangt über einen Lamellenklärer in einen Kiesfilter, der die Feinanteile des Niederschlages zurückhält. Ein nachfolgender Selektivionenaustauscher senkt den Bleigehalt zuverlässig auf Werte unter 0,5 mg/l.

Eine weitere, erprobte Technik der Abwasserbehandlung ist die Cross-Flow-Mikrofiltration. Dabei wird nach der oben genannten Vorbehandlung (Zugabe von Flockungsmitteln und Neutralisationsfällung mit Natronlauge) das vorgereinigte Abwasser durch einen Membranmodul gepumpt. Der Bleigehalt läßt sich so deutlich unter 0,5 mg/l reduzieren. Das Verfahren kann bei der Herstellung von gefüllt geladenen Batterien eingesetzt werden.

Im Falle einer Begrenzung des Sulfatgehaltes muß in einer zweistufigen Anlage zunächst Eisenchlorid als Flockungsmittel bei pH 3,5 bis 4 zudosiert und in der zweiten Stufe mit Kalkmilch auf pH 8,5 bis 9 eingestellt werden. Damit erreicht man eine weitgehende Gips- und Bleifällung. Mit nachgeschalteten Kiesfiltern sowie gegebenenfalls Selektiv-Ionenaustauschern wird der Bleigehalt auf 0,5 mg/l gesenkt.

Die Abwasserbehandlung wird wegen des relativ hohen Abwasseranfalls in Durchlaufanlagen durchgeführt. Bei konsequenter Anwendung von Vermeidungsmaßnahmen können gegebenenfalls Chargenanlagen eingesetzt werden. Die im Bereich der Bleiakkumulatorenherstellung anfallenden Konzentrate (Formiersäure, Ionenaustauscher-Regenerate) werden generell in einer Chargenanlage nach gleichem Chemismus, wie oben beschrieben, behandelt.

Es wird auf folgende Besonderheiten hingewiesen. Das durch Duschen und Händewaschen stark mit Blei belastete **Sanitärwasser** bedarf vor der Ableitung ebenfalls einer Behandlung. Der hohe Tensidgehalt führt jedoch zu Problemen bei den Ionenaustauschern. In diesem Falle ist die Einrichtung getrennter Dusch- und Waschvorrichtungen nach dem Schwarz/Weiß-Prinzip zu empfehlen. Der größte Anteil der Bleiverschmutzung auf der Haut wird in der ersten Dusche ohne Benutzung von Tensiden entfernt. Dieses Abwasser kann problemlos der Abwasserbehandlungsanlage zugeführt werden. Erst in der zweiten Dusche werden Tenside verwendet. Dieses Abwasser kann ohne Vorbehandlung mit dem übrigen Sanitärabwasser abgeleitet werden.

Bleierzzeugnisse wie **Rohplatten** sind so zu lagern, daß eine Verunreinigung des Niederschlagswassers mit Blei vermieden wird.

Die bleibehaftete **Arbeitskleidung** wird gelegentlich in den Betrieben selbst gewaschen. Das hierbei anfallende Waschwasser ist stark tensidbelastet und muß einer gesonderten Abwasserbehandlung zugeführt werden.

Alkalische Akkumulatoren

Bei der Fertigung alkalischer Akkumulatoren fällt sowohl nickel-/cadmiumhaltiges als auch nickelhaltiges, aber cadmiumfreies Abwasser an.

Das cadmiumhaltige Abwasser wird in allen Verfahrensschritten, von der Neutralisation bis zur Schlammmentwässerung, getrennt behandelt.

An dieser Stelle wird ausschließlich die Behandlung Ni-Cd-haltigen Abwassers beschrieben.

Abbildung 35: Schematische Darstellung einer Abwasserbehandlungsanlage für die Fertigung von Nickel-Cadmium -Akkumulatoren bei gleichzeitiger Metallnitratrückgewinnung (Darstellung für den Abwasserstrang eines Metalls)

Fertigungsbedingt fällt Ni-Cd-haltiges Abwasser bei einem pH-Wert von ca. 12 an, wobei die Metalle bereits weitgehend ausfallen. Das Abwasser wird einer Neutralisationsfällung mit Flockung (Eisen(III)-Salze) unterzogen. Zur Vermeidung einer Sulfatbelastung kann zur Neutralisation Kohlendioxid anstelle von Schwefelsäure verwendet werden. Restliche Metallgehalte werden mit Hilfe einer Schlußfiltration entfernt. Bei Bedarf kann ein Selektiv-Ionenaustauscher nachgeschaltet werden. Die Abwasserbehandlung wird wegen des relativ hohen Abwasseranfalls in Durchlaufanlagen durchgeführt.

Bei konsequenter Anwendung von Vermeidungsmaßnahmen können jedoch (außer bei Sinterelektroden) Chargenanlagen eingesetzt werden. Das Abwasser ist ferner durch den hohen Nitratgehalt charakterisiert, das bei der Erzeugung der aktiven Massen anfällt. Eine gesonderte Nitrat-Behandlung wird nicht durchgeführt.

Soweit im selben Betrieb vernickelt wird, kann das dort anfallende Abwasser gemäß Nummer 4.1 behandelt werden.

4.8.4.3 Primärzellen, Primärbatterien

Bei der Herstellung von Quecksilberoxid-Zink-Knopfzellen ist das quecksilberhaltige Abwasser getrennt zu behandeln. Das Quecksilber wird in einer Chargenbehandlungsanlage in zweiwertigem Zustand in Anwesenheit von Eisen als Flockungshilfsmittel mit Natronlauge gefällt, wobei das Zink ebenfalls ausflockt. Wenn einwertiges oder metallisches Quecksilber vorliegt, kann dieses zur Vermeidung der AOX-Bildung statt mit Natriumhypochlorit mit Wasserstoffperoxid oder Caroat unter Verwendung eines speziellen Eisen- oder Jodid-Katalysators oxidiert werden. Abschließend wird mit Natronlauge neutralisiert. Zur Schlußfiltration kann ein Anschwemmfilter verwendet werden, als letzte Reinigungsstufe dient ein Selektivionenaustauscher. Werden mit der Natronlauge-Fällung die Anforderungen nach Anhang 40 der Rahmen-AbwasserVwV nicht erreicht, kann eine Fällung mit Natriumsulfid oder Organosulfid in der gleichen Charge nachgefällt werden.

Quecksilberfreies Abwasser fällt im Bereich der Primärzellen nicht als Prozeßwasser, sondern ausschließlich als Reinigungswasser von Maschinen, Einrichtungen und Fußböden an. Es enthält vorwiegend Zink, Nickel, Braunstein sowie Elektrolytverschleppungen und wird gemeinsam mit den Regeneraten der Ionenaustauscher für die Wasserentsalzung und für den Spülwasserkreislauf der Vernickelungsanlage in einer Chargenanlage behandelt.

Zuvor werden ungelöste Stoffe (zumeist Braunstein) in einem Abscheider entfernt. Bei einem pH-Wert zwischen 8,5 und 10 werden die Metalle mit Natronlauge gefällt. Fe(III)-chlorid dient als Flockungsmittel.

Wegen des geringen Abwasseranfalls werden ausschließlich Chargenanlagen eingesetzt. Liegen höhere Ammoniakkonzentrationen vor, sind eventuell dadurch gebildete kationenaktive Metallamine mit einem nachgeschalteten Selektivkationenaustauscher zu beseitigen. Restkonzentrationen von Quecksilber machen unter Umständen das Nachschalten eines quecksilberselektiven Ionenaustauschers notwendig.

4.8.5 Abfallbehandlung und Abfallbeseitigung

Bleiakkumulatoren

Der sedimentierte, bleihaltige Schlamm aus Klärern, Kanälen und Absetzgruben für Wasser zum Reinigen und zum Feuchthalten von Böden wird in einer Filterpresse oder Zentrifuge entwässert und in einer Sekundärhütte aufgearbeitet.

Das Kreislaufwasser der Naßwäscher aus der Formation ist ebenfalls bleihaltig. Der sedimentierte Bleischlamm aus diesem Kreislaufwasser wird nach Entwässerung einer Sekundärhütte zugeführt. Bei der Abwasserbehandlung mit Kalkmilch fällt ein bleihaltiger Gipsschlamm an, der über eine Filterpresse entwässert wird und gemäß den abfallrechtlichen Vorschriften zu entsorgen ist.

Alkalische Akkumulatoren

Der cadmium- und nickelhaltige Schlamm aus der Abwasserbehandlung wird entwässert und dem Recycling in einer Nichteisenmetallhütte zugeführt, in die auch der Fertigungsausschuß abgefahren wird.

4.8.6 Ausblick

Die unter Nummer 4.8.4 beschriebene Abwasserbehandlung Ni-Cd-haltigen Abwassers läßt in Erweiterung der Verfahrensschritte die Rückgewinnung des Nickels und Cadmiums zu und macht eine Wiederverwendung in Form ihres Nitrats (bei der Imprägnierung) möglich. Hierbei werden lediglich die gefällten Hydroxide in Salpetersäure gelöst. Das Nitrat läßt sich dagegen nicht zurückgewinnen.

Nur für den Dienstgebrauch

4.9 Emaillierbetrieb

In der Bundesrepublik Deutschland existierten insgesamt ca. 70 Emaillierbetriebe.

4.9.1 Produktionsverfahren

Unter Emaillieren versteht man das Aufschmelzen eines glasartigen Überzugs auf eine gereinigte Metalloberfläche. Emaillierte Flächen sind hart, verschleißfest, korrosionsfest, hitzebeständig, chemisch widerstandsfähig, farbbeständig und hygienisch. Einsatzgebiete sind der Apparatebau (z. B. chemische Industrie), die Gebrauchsgüterindustrie (z. B. Hausgeräte) und das Kunstgewerbe. In der Technik werden Stähle, Grauguß sowie Aluminium und bestimmte Legierungen des Aluminiums emailliert, im Kunstgewerbe auch Kupfer und seine Legierungen, Edelstähle und Edelmetalle. Hinsichtlich der Fertigungsverfahren unterscheidet man drei Gruppen:

- Einschichtemaillierung, z. B. die Direkt-Weiß-Emaillierung (DWE)
- Mehrschichtemaillierung, z. B. die zweischichtige Emaillierung mit Grundemail als Haftungsträger und Deckemail mit den Gebrauchseigenschaften oder die mehrschichtige Emaillierung (bis zu acht Schichten) im chemischen Apparatebau
- Gußemaillierung.

Vorbehandlung

Stahl- oder Aluminiumblech wird zunächst von Fetten, Ölen, Harzen und Ziehmitteln befreit (**Entfetten**). Dabei kommen handelsübliche alkalische Entfettungsbäder zum Einsatz.

Anschließend werden Rost, Zunder und andere Korrosionsprodukte durch Beizen entfernt. Hierzu verwendet man heiße, verdünnte Schwefelsäure (6 - 10%ig), seltener auch Salzsäure (10 - 20%ig). Das Beizen bewirkt außerdem eine für die Haftung der Emaillierschicht notwendige Aufrauhung.

Nach dem Spülen wird oft noch eine **Nachentfettung** mit anschließender Dekapierung durchgeführt.

Anschließend folgt das Neutralisieren in alkalischen Lösungen, die Borat oder Nitrit enthalten können, um die Teile bis zum Emaillieren vor Korrosion zu schützen.

Bei einer Mehrschichtemaillierung, sowie auch dem 2-Schicht-1-Brand-Verfahren, kann normalerweise auf das Beizen und die folgenden Schritte verzichtet werden, wenn sichergestellt wird, daß das Grundmaterial nicht zu stark verrostet oder verzundert ist.

Zur Haftvermittlung wird bei der Direktweißemaillierung vor dem Emaillieren noch **vernickelt**. Die Teile werden hierzu in eine heiße, saure Nickelsulfatlösung getaucht (Austauschvernickelung) oder reduktiv in alkalischer, hypophosphithaltiger Lösung vernickelt. Die Nickeltauchbäder haben bei regelmäßiger Filtration eine Lebensdauer von mehreren Jahren.

Bei der Grundemaillierung durch elektrophoretischen Emailauftrag (Elektrotauchemaillierung, ETE) entfällt die Vernickelung, doch ist zur Aktivierung der Blechoberfläche eine stromlose Verkupferung erforderlich.

Vielfach ist eine Reinigung der Oberfläche mit wäßrigen alkalischen Lösungen ausreichend, z.B. nach dem Liberty Coat-Verfahren (Grundemail bzw. dunkles Direktemail)

Gußeisen wird durch Strahlen mit Guß- oder Strahlgranulat gereinigt.

Bei der Aluminiumemaillierung wird nach der alkalischen Entfettung zum Zwecke der Haftungsverbesserung mit 3 - 10%iger Salpetersäure die Oberfläche aufgeraut. Danach wird gespült und getrocknet. Sollen Aluminium-Legierungen mit zu geringen Anteilen an Magnesium und/oder Silicium emailliert werden, müssen sie vor dem Emaillieren nochmals chromatiert werden. Aufgrund der Gefährlichkeit von Cr VI wird zunehmend auf eine Chromatierung verzichtet. Dies setzt eine sorgfältige Auswahl des Grundemails voraus.

Nach allen Vorgängen wird gespült.

4.9.1.2 Emaillieren

Beim **Naßverfahren** wird Emailslicker durch folgende Methoden aufgebracht:

- Tauchen
- Fluten
- Spritzen (auch elektrostatisches Spritzen)

- Elektrotauchemaillierung (ETE).

Als **trockenes** Verfahren bezeichnet man die elektrostatische Pulverbeschichtung (Pu-ESTA), bei der trocken vermahlene und elektrisch aufgeladene Emailpulver im elektrostatischen Feld auf das Grundmaterial aufgebracht wird.

Nach dem Auftragen des Emailslickers bzw. des Emailpulvers wird bei 800 bis 900 °C gebrannt, Aluminium bei etwa 550 °C.

Emails werden aus Gläsern, den sogenannten Fritten, Farbpigmenten (Mineralfarben), Trübungsmitteln (Tone, Bentonite) und Stellmitteln (zur KonsistenzEinstellung des Schlickers) hergestellt. Die Fritte wird bei Temperaturen von 1100 bis 1400 °C geschmolzen. Anschließend wird die Schmelze mit Wasser oder Luft abgekühlt und granuliert. Zur Verarbeitung wird die Fritte mit den Zusätzen und Wasser fein gemahlen (Emailschlicker). Für trocken aufgetragene Emails werden die Fritten trocken vermahlen. Die Emails bestehen im wesentlichen aus den Oxiden von Silicium, Bor, Aluminium, Alkalien und Erdalkalien. Sie können im Glas oder als Zusätze geringe Mengen (weniger als 2 %) von Antimon, Cadmium, Chrom(III), Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel, Schwefel, Selen, Zink, Zinn, Zirkon enthalten.

4.9.2 Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung

Zum Stand der Technik ist die Kaskadenspülung nach Entfettungsbädern bzw. die Kaskadenschaltung von Spülen in Kombination mit Spritzspültechnik nach dem Beizen und Vernickeln zu zählen. Die Frischwasserdosierung mittels Leitwertsteuerung führt zu konstant guter Spülwasserqualität und ermöglicht erhebliche Wassereinsparungen. Die Anwendung von Badpflegemaßnahmen, wie der Einsatz der Ultra-/Mikrofiltration oder anderer Trennverfahren zur Abscheidung von Ölen und Fetten führen zu wesentlich längeren Standzeiten der Entfettungsbäder. Die Öl- und Schmutzbelastungen werden bei diesem Verfahren ständig ausgeschleust, wobei nur ein Nachdosieren der Entfettungsmittel erforderlich ist.

Ferner sind auch Badpflegemaßnahmen bei anderen Bädern wie der Vernickelung zu betreiben (siehe Nummer 4.1.2).

Häufig empfiehlt sich eine Kombination verschiedener Verfahren, z.B. Bandfilter für feste Verunreinigungen und Ultrafiltration für Öle und Fette.

Die Standzeiten von Beizbädern lassen sich mittels Diffusionsdialyse und dem Säure-Retardations-verfahren erheblich verlängern.

Durch den Einsatz des elektrostatischen Spritzens kann der Anfall von Abfall und Abwasser deutlich reduziert werden. So beträgt z. B. der Overspray beim normalen Spritzemaillieren 55 - 65 %, beim elektrostatischen Spritzen reduziert sich der Overspray-Anteil um die Hälfte. Ähnlich verhält es sich auch bei Einsatz des herkömmlichen Tauchverfahrens und des Elektrotauchemaillierens. Durch den Einsatz des Pu-Esta-Verfahrens, d.h. der elektrostatischen Pulverbeschichtung, fällt überhaupt kein Abwasser mehr an.

Es sind ebenfalls bereits technische Entwicklungen im Einsatz, die darauf abzielen, die abwasserintensiven Vorbehandlungsschritte durch den Einsatz reaktiver Emails überflüssig zu machen. Bei den reaktiven Emails ist der Anteil der für die Haftung verantwortlichen Verbindungen wie die Oxide des Nickels oder (seltener) des Kobalts derart hoch, daß eine einfache Vorreinigung ausreicht und auf das Beizen verzichtet werden kann.

Die Ableitung von abgearbeiteten Schwefelsäure-Beizen kann durch den Einsatz des Retardations-Verfahrens vermieden werden. Hierbei wird das störende Metall kontinuierlich ausgeschleust und die Schwefelsäure zurückgewonnen (siehe Nummer 4.2.2).

Nickel- und kupferhaltiges Spülwasser läßt sich über eine Ionenaustauschanlage im Kreislauf führen. Dasselbe gilt für das Spülwasser nach dem Verzinken. Soweit diese Metalle nicht zurückgewonnen werden, werden die Regenerate in einer Chargenanlage behandelt. Zur Vermeidung von hohen CSB-Belastungen, die zumeist von Tensiden verursacht werden, können z. B. Badpflegemaßnahmen bei den Entfettungsbädern angewandt werden, wodurch sich deren Standzeiten erheblich verlängern lassen.

Beim Einbrennen des Emails entsteht als Abbrandgas im Emaillierofen Fluorwasserstoff, der nach dem Trockenabsorptionsverfahren in Kalkmodulen abgeschieden wird.

4.9.3 Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit

4.9.3.1 Abwasseranfall

Abwasser fällt an:

- als unbrauchbar gewordene Entfettungsbäder, saure Beizbäder, Neutralisationsbäder (Borat, Nitrit, Soda)
- aus der Vernickelung und aus der Verkupferung
- als Spülwasser zu obigen Verfahrensschritten
- beim Reinigen der Einrichtungen zur Aufbereitung des Emails, des Schlickers sowie zum Aufbringen des Schlickers
- aus Emailschnidern, Abluftwäschern der Spritzkabinen und aus der Emailschlammmentwässerung
- als Reinigungs- und Bodenabwasser der Fertigungsanlagen, Hilfseinrichtungen und der Abwasseranlage.

4.9.3.2 Abwasserbeschaffenheit

Reinigungswasser fällt an beim gelegentlichen Reinigen von Vorrichtungen zum Vermahlen, Umpumpen, Sieben usw. Ferner wird jeweils zum Schichtende sowie bei Farb- und Emailwechsel mit Wasser gereinigt. Es sind die im Email vorkommenden Stoffe in ungelöster Form enthalten. Sofern bei der Schlickerherstellung Nitrit als Stellmittel verwendet wird, ist dieses in geringen Mengen enthalten. Abwasser, das durch den Emailauftrag entsteht, fällt beim Tauchverfahren (Spülwasser) sowie beim Spritzen und elektrostatischen Spritzen (Overspray) an. Sowohl beim Tauchen als auch bei den Spritzverfahren sind inzwischen Rückgewinnungsverfahren verfügbar, so daß nur noch bei der Anlagenreinigung Email ins Abwasser gelangen kann. Beim Tauchen wird der Schlicker über Mikrofiltration zurückgewonnen, beim Spritzen wird entweder in Trockenspritzkabinen gearbeitet oder in Naßspritzkabinen mit geeigneter Luftführung und Trockenabscheider. Die Beizkonzentrate werden wegen ihrer hohen Eisenkonzentrationen in Speichern aufgefangen und einer Behandlung zugeführt (siehe Nummer 4.2.2 Retardationsverfahren).

4.9.4 Abwasserbehandlung

Bei der Entfettung von Werkstücken aus Stahlblechen reichern sich Öle und Fette in den alkalischen Heißentfettungsbädern an. Sie werden, falls nach der gemeinsamen Neutralisation mit dem eisen- und nickelhaltigen Abwasser Mineralölgehalte von über 10 mg/l zu erwarten sind, vorher einer Emulsionstrennanlage zugeführt.

Unbrauchbare Entfettungsbäder können auch mittels einer thermischen Behandlung (Vakuumverdampfer) vorbehandelt werden.

Die verbrauchten Badkonzentrate werden zunächst in einen gemeinsamen Speicher abgeleitet und nachfolgend in einer Chargenanlage behandelt. Enthält das Neutralisationsbad mehr als 5 mg/l Stickstoff aus Nitrit, wird es einer Nitritentgiftung zugeführt (siehe Nummer 2.5), falls es nicht im Arbeitsbehälter direkt behandelt werden kann. Soweit chromathaltiges Abwasser noch anfällt, wird ebenfalls gesondert entgiftet (siehe Nummer 2.4).

Sonstiges Spülwasser sowie das Abwasser der Schlickerbereitung und der Anlagen zum Aufbringen des Schlickers kann in die Neutralisationsanlage geführt werden, nachdem die Feststoffanteile vorher durch einen Schwerstoffabscheider oder durch Flockung weitgehend abgetrennt worden sind.

4.9.4.1 Emulsionstrennung

Die Emulsionstrennung ist nur dort erforderlich, wo mit Ölen und Fetten angereicherte wäßrige Entfettungsbäder anfallen. Üblich ist die Säurespaltung mit oder ohne Einsatz von Adsorbentien in einer Chargenbehandlungsanlage. Der bisher übliche Einsatz von Abfallbeizen ist in Hinsicht auf die Abfallvermeidung nicht mehr Stand der Technik (Alternative Verfahren siehe Nummer 4.10.5.1).

4.9.4.2 Neutralisation und Fällung der Metalle

Nach Entgiftung werden die Abwässer einer Neutralisationsfällung zugeführt (siehe Nummern 2.4, 2.5 und 4.1.4).

Abbildung 36: Produktionsverfahren beim Emaillieren von Stahlblechen mit Hinweisen zur Abwasserbehandlung
--

Das Abwasser aus der Emailaufbereitung und -verarbeitung kann, soweit es keine gefährlichen Stoffe enthält, nach Entfernung der Feststoffanteile mit dem Abwasser aus der Vorbehandlung der Werkstücke gemeinsam neutralisiert werden. Das Abwasser reagiert meist schwach alkalisch (ca. pH 9). Das Emailabwasser wird bei Vorhandensein gefährlicher Stoffe in einer eigenen Chargenbehandlungsanlage behandelt. Durch Zudosierung von Eisensulfat als Flockungsmittel (bis ca. pH 6,5) und anschließender Neutralisation mit Natronlauge oder Kalkmilch (bis ca. pH 8,5), bei gleichzeitiger Belüftung, lassen sich auch die feindispersen Emailbestandteile flocken. Die Oxidation des zweiwertigen zu dreiwertigem Eisen muß noch während der Neutralisation abgeschlossen sein. Die Feststoffe sedimentieren innerhalb 1 bis 1 ½ Stunden, gegebenenfalls muß dieser Vorgang durch Flockung mit einem Flockungshilfsmittel beschleunigt werden. Auch die Nachschaltung einer Feinstfiltration kann erforderlich sein. Die Metalle sind mit Ausnahme des Eisens, des Nickels und des Kupfers Bestandteil der Pigmente. Sie liegen in unlöslicher Form eingebettet in den Glasbestandteilen der Emails vor. Bei der Neutralisation werden sie, soweit sie durch Schwerstoffabscheider nicht schon vorher abgetrennt wurden, in die Hydroxide eingebaut und mit diesen abgetrennt. Schlickerwasser, das cadmiumhaltige Pigmente (rot, orange, gelb) aufweist, wird getrennt gefaßt und behandelt. Der Einsatz cadmiumhaltiger Pigmente ist stark rückläufig.

4.9.4.3 Regenerate

Regenerate aus eventuell vorhandenen Ionenaustauscherkreisläufanlagen werden getrennt in Chargenanlagen behandelt.

4.9.4.4 Fällung der Metalle aus komplexbildnerhaltigen Lösungen

Siehe auch Nummer 2.7

Die eingesetzten Entfettungsbäder können Polyphosphate als Komplexbildner enthalten. Diese werden durch Ansäuern in Orthophosphate gespalten.

Anschließend werden die Metalle als Hydroxide gefällt. Da auf die Säurespaltung mit Altbeizen verzichtet werden sollte, ist die Überalkalisierung mit Kalkmilch ein

geeignetes Verfahren. Die Behandlung wird in Chargenanlagen durchgeführt. Auf komplexbildnerhaltige Entfettungsmittel sollte nach Möglichkeit verzichtet werden.

4.9.5 Abfallvermeidung und Abfallverwertung

Wird nur eine Emailart in der Fertigung verwendet (z. B. Direkt-Weiß-Emaillierung) ist eine Wiederverwendung des sedimentierten Emailschlammes möglich. Nach weitgehender Feststoffabscheidung kann das Klarwasser z. B. für die Berieselung von Spritzkabinen wiederverwendet werden.

Bei sortenreiner Trennung des verwendeten Emails ist es möglich, daß Abfälle vom Hersteller zurückgenommen werden.

Nur für den Dienstgebrauch

4.10 Mechanische Werkstätten

4.10.1 Begriffsbestimmung

Nahezu jeder metallische Gegenstand wird im Verlauf seiner Fertigung mechanisch bearbeitet. Dabei wird seine geometrische Gestalt durch spanende Fertigungsverfahren oder durch spanlose Verformung geändert. Die wirtschaftliche Bedeutung der mechanischen Bearbeitungsverfahren wird durch ihre breite Anwendung deutlich. Aus der großen Zahl der Fertigungsgebiete seien beispielhaft die folgenden Bereiche genannt:

- Maschinen- und Gerätebau
- Automobilindustrie
- Kugellagerindustrie
- Uhrenindustrie
- Elektroindustrie
- Verpackungsindustrie
- Hausgeräte- und Konsumgüterindustrie
- Beschlagindustrie.

Die mechanische Bearbeitung nimmt in den genannten Industriezweigen einen wesentlichen Anteil des Fertigungsumfanges ein. Bei der Zulieferindustrie beträgt er bis zu 90 % der Gesamtfertigung.

4.10.2 Produktionsverfahren

Die mechanische Bearbeitung gliedert sich auf in die Produktionsverfahren der spanenden und spanlosen Verformung. Zur Durchführung der Prozesse werden Hilfsstoffe benötigt. Diese müssen den jeweiligen verfahrensspezifischen Anforderungen genügen wie Kühlung, Schmierung, Reinigung oder Korrosionsschutz und weisen daher unterschiedliche Zusammensetzungen auf.

Spanende Verformung

Beim Spanen werden durch Werkzeugschneiden Materialschichten von der Werkstückoberfläche abgetragen, um eine Änderung der Werkstückform oder

Werkstückoberfläche zu erreichen. Eine Zusammenstellung der unterschiedlichen Fertigungsverfahren zeigt nachfolgende Übersicht:

Spanen mit geometrisch	
bestimmten Schneiden	unbestimmten Schneiden
- Drehen	- Strahlen
- Bohren	- Schleifen mit gebundenem Korn
- Fräsen	- Hobeln
- Honen	- Erodieren mittels Funken
- Räumen	- Läppen u. a.
- Sägen u.a.	

Zum Verfahren des Schleifens mit losem Korn wird auf den Herkunftsbereich »Gleitschleifen« verwiesen (siehe Nr. 4.11).

Einsatzstoffe beim Spanen

Bei der Bearbeitung mit geometrisch bestimmten Schneiden sowie beim Schleifen und Honen kommen als Kühlschmierstoffe nahezu ausschließlich Öle oder Emulsionen zum Einsatz. Sie haben im Fertigungsprozeß folgende Aufgaben:

- Kühlung des Werkstücks und des Werkzeuges
- Schmierung der Schnittflächen
- Abtransport der durch die spanabhebende Fertigung anfallenden Späne und Stäube.

Beim Schleifen werden neben Ölen und Emulsionen auch Pasten eingesetzt, die neben Waschrohstoffen schleifunterstützende oder polierende Zusätze enthalten. Beim Läppen stellen Pasten auf Ölbasis ein Hilfsmittel dar.

Bei der Funkenerosion wird Material von elektrisch leitfähigen Werkstoffen durch elektrische Entladungen abgetragen. Der Abtragsprozeß findet in einer nichtleitenden Flüssigkeit, dem sogenannten Dielektrikum, statt. Bei der Senkerodierung werden als Dielektrikum Kohlenwasserstoffverbindungen eingesetzt (z.B. Mineralöle). Bei der

Drahterodierung wird entionisiertes Wasser eingesetzt. Das Dielektrikum übernimmt die Aufgaben der Isolierung und Kühlung sowie des Abtransports der abgetragenen Partikel.

Spanlose Verformung

Unter spanloser Verformung wird das plastische Ändern der Form eines Werkstückes verstanden. Dabei bleibt dessen Masse konstant. Die nachstehende Übersicht zeigt die unterschiedlichen Verfahren:

Umformen durch

Druck	Zugdruck	Zug	Biegen	Schub
Walzen	Tiefziehen	Längen	gradliniges drehendes Biegen	Verschieben
Freiformen	Kragenziehen	Weiten		Verdrehen
Gesenkformen	Knickbauchen	Tiefen		

Umform-Hilfsstoffe sind vorwiegend ähnlich aufgebaut wie Kühlschmierstoffe. Sie übernehmen folgende Aufgaben:

- Reibungsverringering bzw. Einstellen einer definierten Reibung
- Verschleißverringering
- Vermeidung von örtlicher Verschweißung
- Wärmeisolation bei Warmumformung
- Kühlung
- Korrosionsschutz.

Einsatzstoffe bei der spanlosen Verformung

Von den etwa 90.000 t eingesetzter Kühlschmierstoffe (Stand 1989) sind etwa ein Drittel wassermischbare Produkte. Bei diesen handelt es sich um Konzentrate, die mit Wasser verdünnt eingesetzt werden (Verdünnung 1:10 bis 1:50). Um gewünschte Eigenschaften der Kühlschmierstoffe zu erzielen, werden Additive zugesetzt.

Kühlschmierstoffe können folgende Bestandteile enthalten:

- Mineralöle
- synthetische Öle (z. B. Ester, Glykole)
- Emulgatoren zur Herstellung von Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsionen (z. B. Sulfonate)
- Korrosionsinhibitoren (z. B. Amine, Amide)
- Stabilisatoren (z. B. Alkohole)
- Hochdruckzusätze (z.B. organische Sulfide)
- Schaumverhinderer (z. B. Dimethylsiloxane)
- Mikrobizide (z. B. Schwefel-Stickstoff-Heterozyklen).

Bei der Formulierung von Kühlschmierstoffen kann inzwischen auf die Verbindungen EDTA, Chlorparaffine und Nitrite verzichtet werden. Beim Kauf von Kühlschmierstoffen ist darauf zu achten, daß die o.g. Stoffe in dem Kühlschmierstoff nicht enthalten sind. Der Nachweis kann durch Herstellerangaben erbracht werden.

Die in der Metallbearbeitung eingesetzten Kühlschmierstoffe sind in DIN 51385 aufgelistet, siehe hierzu auch nachfolgende Tabelle:

Kühlschmierstoffe nach DIN 51 385

Nr.	Benennung	Definition
0	Kühlschmierstoff	Stoff, der beim Trennen und teilweise beim Umformen von Werkstoffen zum Kühlen und Schmieren eingesetzt wird.
1	Kühlschmierstoff, nicht wassermischbar	Kühlschmierstoff, der für die Anwendung nicht mit Wasser gemischt wird.
2	Kühlschmierstoff, wassermischbar	Kühlschmierstoff, der vor seiner Anwendung mit Wasser gemischt wird.
2.1	Kühlschmierstoff, emulgierbar	Wassermischbarer Kühlschmierstoff, der die diskontinuierliche Phase einer Emulsion Öl-in-Wasser bilden kann.
2.2	Kühlschmierstoff, emulgierend	Wassermischbarer Kühlschmierstoff, der die kontinuierliche Phase einer Emulsion Wasser-in-Öl bilden kann.
2.3	Kühlschmierstoff, wasserlöslich	Kühlschmierstoff, der mit Wasser gemischt Lösungen ergibt,. Hierzu gehören neben echten Lösungen auch Lösungen der Assoziationskolloide, z.B.:Lösungen von Seifen.
3	Kühlschmierstoff, Wassergemisch	Mit Wasser gemischter Kühlschmierstoff (wassermischbarer Kühlschmierstoff im Anwendungszustand).
3.1	Kühlschmier-Emulsion (Öl-in-Wasser)	Mit Wasser gemischter emulgierbarer Kühlschmierstoff (gebrauchsfertige Mischung).
3.2	Kühlschmier-Emulsion (Wasser-in-Öl)	Mit Wasser gemischter emulgierender Kühlschmierstoff (gebrauchsfertige Mischung).
3.3	Kühlschmier-Lösung	Mit Wasser gemischter wasserlöslicher Kühlschmierstoff (gebrauchsfertige Mischung).

4.10.3 Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit

Abwasser fällt an:

- als verbrauchte Kühlschmieremulsionen (Altemulsionen) (siehe Nr. 4.10.3.1)
- als Entfettungs- und Waschwasser aus wäßrigen Entfettungsbädern und Industriewaschmaschinen sowie bei Reinigungsvorgängen an Maschinen, Werkzeugen und Rohrleitungen
- beim Austausch des Dielektrikums von Funkenerodiermaschine.

Kühlschmierstoffemulsionen

Die in der Fertigung eingesetzten Kühlschmieremulsionen werden im Kreislauf geführt. Die während des Einsatzes in die Emulsion gelangenden Fremdstoffe (Metallspäne und Fremdöle) werden vor dem Wiedereinsatz abgetrennt. Die Metallspäne werden nach Durchlaufen von Absetzbecken mittels Magnetabscheidern oder durch Filtrationen (Kraft- oder Druckbandfilter) entfernt. Nicht emulgierte Öle (Lecköl) werden vorher über eine Ölabscheidevorrichtung abgetrennt. Die Bevorratung und Aufbereitung der Kühlschmieremulsionen kann maschinenintern oder in Zentralanlagen, die mehrere Einzelmaschinen versorgen, durchgeführt werden. Einzelbefüllte Maschinen und kleine Zentralanlagen enthalten bis zu 5 m³ Kühlschmiermittel. Große Zentralanlagen können 100 m³ und mehr enthalten. Im allgemeinen kann die Pflege der Kühlschmieremulsionen in Zentralanlagen effizienter durchgeführt werden.

Auch bei sorgfältiger Pflege ist eine unbegrenzte Kreislaufrführung der Kühlschmieremulsionen nicht möglich. Durch die Aufnahme von Verunreinigungen und chemische sowie biologische Abbaureaktionen während des Einsatzes verschlechtern sich die Gebrauchseigenschaften der Kühlschmierstoffe so weit, daß sie verworfen und entsorgt werden müssen.

Nicht wassergemischte Kühlschmierstoffe werden in der Regel der Wiederaufbereitung durch Raffination zugeführt. Emulgierbare Kühlschmierstoffe (Kühlschmieremulsionen) werden betriebsintern oder in externen Chemisch-Physikalischen-Abfallbehandlungsanlagen (CPB-Anlagen) behandelt. Wasserlösliche Kühlschmierstoffe (Kühlschmierlösungen) sollten nicht in das Abwasser gelangen, sondern als Abfall entsorgt werden.

Entfettungs- und Waschlösungen

Der Einsatz von Kühlschmierstoffen bei der mechanischen Bearbeitung führt zur Verunreinigung der Werkstücke, was in der Regel eine Reinigung vor dem nachfolgenden Bearbeitungsschritt erfordert. Vereinzelt wird diese Reinigung mit organischen Lösemitteln, Chlorkohlenwasserstoffen bzw. chlorfreien Verbindungen geführt. Diese Lösemittel sind getrennt zu erfassen. Soweit sie nicht wiederverwendet werden können, ist eine Entsorgung als Sonderabfall notwendig (siehe auch Nummer 4.1.5). Ihr Eintrag in wäßrige Systeme ist unbedingt zu vermeiden.

In der Mehrzahl der Fälle erfolgt die Reinigung der Werkstücke durch wäßrige Reinigungssysteme. Wäßrige Reinigungsmittel enthalten im wesentlichen Tenside und andere waschaktive Substanzen.

Somit sind folgende Stoffe und Stoffgruppen in wäßrigen Reinigungsbädern zu erwarten:

- Metallspäne und Abrieb
- Fremdöle
- Ziehfette
- Metallseifen und Metallsalze
- Tenside
- Nitrite
- Cyanide
- Phenole
- Halogenorganische Verbindungen (AOX)
- Bakterien
- Hefen, Pilze.

Abwasser aus Drahterodiermaschinen

Beim Drahterodierprozeß gelangen während des Entladungsvorganges die abgetragenen Partikel aus dem bearbeiteten Material ins Wasser. Hierbei handelt es sich um feste Metallpartikel und gelöste Schwermetalle. Der Metallabtrag ist abhängig vom Betrieb der Drahterodiermaschinen. Man unterscheidet zwei Arbeitsgänge:

Schruppen (Schnellschnitt = hoher Materialabtrag)

Schlichten und Polieren (Feinschnitt = geringer Materialabtrag).

Durch den unterschiedlichen Materialabtrag differieren auch die Konzentrationswerte erheblich. Jeder Betreiber wendet aber beide Arbeitsgänge an. Anfall und Behandlung von ölhaltigem Abwasser und Abfällen in der mechanischen Fertigung zeigt Abbildung 37

Abbildung 37: Anfall und Behandlung von ölhaltigem Abwasser und Abfällen in der mechanischen Fertigung

4.10.4 Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung

Kühlschmierstoffe

Der generelle Verzicht auf Kühlschmierstoffe ist beim heutigen Stand der Be- und Verarbeitungstechnik nur in Ausnahmefällen möglich, z.B. durch Trockenbearbeitung. Neuere Entwicklungen weisen jedoch darauf hin, daß ein erhebliches Potential bei abfallärmeren Bearbeitungsverfahren (Hartdrehen, Minimalmengenschmierung) zu erwarten ist. Technisch möglich ist die Verminderung des Anfalls verbrauchter Kühlschmieremulsionen durch Maßnahmen zur Verlängerung der Standzeit. Diese Maßnahmen zielen darauf ab, die biologischen und chemischen Reaktionen, die zur Unbrauchbarkeit der Kühlschmieremulsionen führen, zu verzögern oder zu unterdrücken. Die Verminderung des Aufkommens an verbrauchter Kühlschmieremulsion wird insbesondere durch Überwachung und Pflege der eingesetzten Produkte erreicht. Bei sorgfältiger Pflege und richtiger Produktauswahl können erhebliche Standzeitverlängerungen erreicht werden.

Zu den Maßnahmen zur Standzeitverlängerung zählen:

- Reduzieren von Fremdstoffeintrag
- kontinuierliche Entfernung fester Stoffe, wie Metallspäne und Abrieb
- Abtrennen freier Öle
- Unterdrückung anaerober und aerober biologischer Prozesse durch ausreichende Belüftung
- Nachdosieren verbrauchter oder unwirksam gewordener Komponenten

- Nachspeisung von Verdunstungsverlusten mit entsalztem Wasser
- Einsatz von Zentralanlagen statt Einzelbefüllung der Werkzeugmaschinen.

Zur wichtigsten Maßnahme der Kühlschmierstoffpflege, die in jedem Fall durchgeführt werden sollte, zählt die Entfernung von Fremdstoffen (Öle und Feststoffe), wie durch den Einbau von Tauchwänden in Schmutzwasserauffangbecken. Dadurch kann frei aufschwimmendes Öl zurückgehalten und über Ablaufrinnen entfernt werden. Tauchwände allein genügen heute nicht mehr den Anforderungen, um den notwendigen Reinheitsgrad zu erreichen. Durch den Einsatz von Ölskimmern wird das Öl über Endlosbänder oder Scheiben von der Flüssigkeitsoberfläche des Umlaufmediums entfernt. Die Bänder bestehen aus Materialien (Metalle, Kunststoffe), die eine starke Affinität zum Öl haben. Das anhaftende Öl wird am oberen Ende des Bandes abgestreift, gesammelt und entsorgt. In Zentrifugen, Separatoren werden durch Zentrifugalkräfte Stoffe mit unterschiedlichen spezifischen Gewichten wie Feststoffe, Wasser und Öle voneinander getrennt. Aufgrund der sehr hohen Schleuderkräfte werden Phasen mit einem sehr hohen Reinheitsgrad erreicht. In Zentralanlagen wird häufig nur ein Teilstrom über Zentrifugen gereinigt und wieder zurückgeführt. Durch Zentrifugen oder Separatoren lassen sich niedrige Restölanteile von 300 - 800 mg je Liter Öl in der Kreislaufflüssigkeit erreichen.

Darüber hinaus kann die Emission schädlicher Stoffe durch folgende Maßnahmen verringert werden:

- Verzicht auf Chlorparaffine als Additiv
- Verzicht auf EDTA in Entfettungsbädern, sofern technisch möglich.

Maßnahmen zur Standzeitverlängerung und Berücksichtigung des Arbeitsschutzes sind in folgenden Regelwerken dokumentiert:

- VDI-Richtlinie 3397, Blatt 2
- Technische Regeln für Gefahrstoffe TRGS 611
- Regeln für Sicherheit und Gesundheitsschutz beim Umgang mit Kühlschmierstoffen ZH 1/248 (herausgegeben vom Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften).

Entfettungs- und Waschlösungen

Die Verlängerung der Standzeit von Entfettungs- und Waschlösungen ist eine wirksame Maßnahme zur Abwasserverminderung. Die Standzeitverlängerung erfolgt analog zu den Kühlschmieremulsionen durch Abtrennen von Ölen und Feststoffen und Nachdosieren verbrauchter waschaktiver Komponenten. Als geeignete Technik haben sich die Destillation, die Elektrokoagulation und die Membranfiltration erwiesen.

Die Membranfiltration (Mikro- oder Ultrafiltration) ist die am häufigsten angewendete Technik zur Pflege wäßriger Entfettungs- und Waschlösungen. Hierbei handelt es sich um eine sog. Querstromfiltration. Kern dieses Verfahrens ist eine Membran, die durch anlegen einer Druckdifferenz wäßrige Lösungen auftrennen können und zwar in das Permeat (Wasser und niedermolekulare, gelöste Stoffe) und das Konzentrat (Wasser und höhermolekulare Verbindungen wie Öle und Fette sowie dispergierte Stoffe). In der Praxis wird ein Teilstrom des Entfettungsbades über eine Umwälzpumpe mit Drücken zwischen 1 und 8 bar durch die Membranmodule gepumpt. Infolge des aufgebauten Druckgefälles permeieren Wasser und niedermolekulare Stoffe durch die Membran und werden so von der Emulsion abgetrennt. Das Permeat wird in das Reinigungsbad zurückgeführt, während das Konzentrat entsorgt wird. In der Praxis hat sich gezeigt, daß die Membranfiltration von einer Reihe in erster Näherung unabhängigen Parameter abhängt, die in der Anwendung zu Schwierigkeiten führen können. Mit den emulgierten Ölen und Fetten werden auch einzelne Reinigerkomponenten, vor allem Netzmittel, ausgetragen. Eine Abstimmung der Reinigerchemie auf den Membranprozeß und die analytische Überwachung der Reiniger sind wichtig.

4.10.5 Abwasserbehandlung

4.10.5.1 Kühlschmieremulsionen und Entfettungs- und Waschlösungen

Auch bei sorgfältiger Pflege werden nach einer bestimmten Anwendungsdauer die Kühlschmieremulsionen unbrauchbar. Je nach Qualität der Wartung kann die Standzeit von einigen Monate bis zu zwei Jahren betragen.

Die Behandlung von **Kühlschmieremulsionen** umfaßt vier Schritte:

- Abtrennen freier Öle und Feststoffe
- Spalten der Emulsion und Trennen der Ölphase von der Wasserphase
- Behandlung der Wasserphase
- Aufbereitung der Ölphase.

Zur Emulsionsspaltung stehen unterschiedliche Basisverfahren zur Verfügung, z.B.

Trennverfahren	Trennmechanismus
<p>chemisch</p> <ul style="list-style-type: none"> - Säurespaltung - Salzsäurespaltung - Spaltung durch Demulgatoren - Spaltung durch Kohlensäure <p>physikalisch</p> <ul style="list-style-type: none"> - Eindampfung - Koaleszenzverfahren - Zentrifugen - Ultrafiltration - Mikrofiltration - Adsorptionsverfahren 	<p>Zerstörung der Emulgatorschicht, danach Phasentrennung</p> <p>Verdampfung der Wasserphase</p> <p>Zusammenschluß von dispergierten Teilchen zu Öltröpfchen, danach Phasentrennung</p> <p>Unterschiede im spezifischen Gewicht</p> <p>Unterschiede der Molekülgrößen</p> <p>Anlagerung der dispergierten Ölteilchen an Adsorptionsmittel, danach Phasentrennung durch Filtration</p>

Maßgebend für das einzusetzende Verfahren sind:

- Abfallvermeidung
- Vermeidung von Chemikalien
- Möglichkeiten des Wertstoffrecyclings, z.B. Permeatrückführung.

Physikalische Verfahren sind deshalb den chemischen Spaltverfahren vorzuziehen.

Unter den mechanisch/physikalischen Verfahren findet die Ultrafiltration immer häufiger Anwendung, da sie chemikalienfrei arbeitet, eine Aufsalzung des Abwassers vermieden wird und das Verfahren sich auch gut automatisieren läßt. Die Emulsion wird während des Trennvorgangs im Kreislauf über den Umwälzbehälter geführt und reichert sich dort mit Öl auf etwa 30 - 50 % an. Das anfallende Konzentrat wird in einen Konzentratspeicher gegeben und als ölhaltiger Abfall entsorgt, bei größeren Mengen weiter aufbereitet. In bestimmten Zeitintervallen wird der Spaltvorgang unterbrochen und das Membransystem mit einer Reinigerlösung gespült. Die Spülflüssigkeit wird in der Regel zusammen mit den Emulsionen aufbereitet, nur die zum Ende des Spülvorganges geringer belastete Spülflüssigkeit wird in den Spülmittelbehälter zurückgeführt. Das abgetrennte Permeat (Filtrat) weist einen Restölgehalt kleiner 20 mg/l auf.

Das Trennprinzip und die schematische Darstellung einer Ultrafiltrationsanlage zeigen die Abbildungen 38 und 39.

Abbildung 38: Trennprinzip der Ultrafiltration

Abbildung 39: Schematische Darstellung einer Ultrafiltrationsanlage

Bei der **chemischen Spaltung** wird unter Einsatz von Säuren und Metallsalzen die Emulsion zerstört und in Ölphase und wäßrige Phase aufgetrennt. Die Abtrennung der Ölphase läßt sich nach den in Abschnitt 4.10.4 genannten Verfahren durchführen. Wird mit Salzsäure gearbeitet, kann während der Behandlung AOX entstehen. Dabei fällt saures, chloridhaltiges Altölflotat an.

Die **chemische Spaltung** wird auch in Kombination mit **Adsorptionsverfahren** durchgeführt. Hierbei werden pulverförmige Adsorbentien (z. B. Kieselsäure oder Bentonite) in die Emulsionen eingerührt. Die dispergierten Ölteilchen lagern sich an das Adsorbens an. Die Adsorbentien enthalten in der Regel Zusätze, wie spaltend wirkende Metallsalze und Flockungshilfsmittel, um auch langzeitstabile Emulsionen besser brechen zu können. Der ölhaltige Schlamm wird durch Schwerkräftfilter abgetrennt. Bei Einsatz von Kammerfilterpressen besteht die Gefahr, daß ein Teil des Öles wiederausgepreßt wird. Bei diesem Verfahren werden hoch organisch

belastete Schlämme erzeugt, die kaum noch auf Oberflächendeponien entsorgt werden können. Das Verfahren sollte nur noch bei der Spaltung kleinster Emulsionsmengen angewendet werden bzw. nur dort, wo Restmengen an Ölen und Fetten (wenige hundert Milligramm pro Liter) aus der Spaltwasserphase zu entfernen sind.

In neuerer Zeit werden vermehrt **organische Spalter** auf Polyamin- bzw. Polyamidbasis eingesetzt. Diese arbeiten im neutralen Bereich. Der kationische Ladungscharakter der organischen Spalter destabilisiert die Emulsionen durch Ladungsneutralisation der negativen Tenside. Daraus ergibt sich auch ihr Nachteil, denn Spalter dieser Art müssen mengenproportional den anionischen Tensidkonzentrationen dosiert werden. Bei Überdosierung findet sonst eine Reemulgierung statt. Die Vorteile des Verfahrens liegen darin, daß man eine reine Ölphase mit geringem Wasseranteil erhält, kein ölhaltiger Schlamm anfällt und das Spaltwasser nicht aufgesalzen wird. Der Nachteil der organischen Spalter liegt jedoch in der höheren CSB-Belastung des Abwassers.

Nachbehandlung der Wasserphase

Werden Emulsionen chemisch gespalten, so muß nach der Phasentrennung die Wasserphase neutralisiert werden. Enthält die Phase Nitrit, so ist vor der Neutralisation eine Nitritbehandlung durchzuführen. Bei Anwesenheit von Schwermetallen ist eine Neutralisationsfällung vorzunehmen (siehe auch Nr. 2.6). Nach Neutralisation, Flockung und Schlammfiltration kann die wäßrige Phase in der Regel abgeleitet werden.

Das abgetrennte Filtrat der Ultrafiltration weist einen Ölgehalt $< 10 \text{ mg/l}$ auf und kann abgeleitet werden, wenn nicht andere Inhaltsstoffe (z. B. Schwermetalle, Nitrit) eine Behandlung erforderlich machen. Kann mittels Ultrafiltration ein Mineralölgehalt von 10 mg/l nicht eingehalten werden, so kann adsorptiv nachgereinigt werden.

Nachbehandlung der Ölphase

Die abgetrennten Ölkonzentrate enthalten noch einen hohen Restwasseranteil zwischen 50 - 60 %. Geringe Mengen Ölkonzentrat aus Einzelanlagen können der externen Entsorgung zugeführt werden. Beim Betrieb von Zentralanlagen werden die Ölkonzentrate durch thermische Verfahren (z. B. Dünnschichtverdampfer) oder

Zentrifugalverfahren (Zentrifugen, Dekanter) vor der externen Entsorgung weiter entwässert.

4.10.5.2 Abwasser aus Drahterodiermaschinen

Durch die Kreislaufführung des Dielektrikums reichern sich gelöste Schwermetalle und Metallabrieb an, die aus dem Abwasser entfernt werden müssen. Als geeignete Maßnahme zur Restmetallentfernung erweist sich hier der Einsatz von Selektivionenaustauschern. Das Austauscherharz kann nach Beladung an einen externen Entsorgungsbetrieb zur Regenerierung abgegeben werden. Ist eine Abwasserbehandlungsanlage mit Fällung, Flockung und Neutralisation vorhanden, kann das Abwasser mitbehandelt werden. Ist keine Abwasserendbehandlungsanlage vorhanden, so muß das Abwasser vor der Einleitung entsprechend vorbehandelt werden.

4.10.6 Abfallbehandlung und Abfallvermeidung

Die bei der Aufbereitung von Ölemulsionen gewonnenen Altöle können der Wiederverwertung zugeführt werden, sofern sie von Schadstoffen frei gehalten werden.

Nach den abfallrechtlichen Vorschriften unterscheidet man drei Kategorien:

- zur Aufarbeitung geeignete Altöle wie Maschinen-, Getriebe-, Hydrauliköle (PCB < 20 mg/kg, Gesamthalogengehalt < 2 g/kg)
- Altöle zur energetischen Nutzung in genehmigten Anlagen nach § 4 BImSchG
- Altöle, die aufgrund ihrer Zusammensetzung weder aufgearbeitet noch thermisch verwertet werden können (z. B. Öle mit zu hohem Chlor- und PCB-Gehalt).

Die bei der Spaltung von Kühlschmierstoffen und Reinigern anfallenden Altöle fallen in der Regel in die zweite Kategorie. Aufarbeitbare oder energetisch verwertbare Altöle sind separat zu sammeln und zu lagern. Auch chlorhaltige und chlorfreie Abfälle sollen getrennt gesammelt werden.

4.11 Gleitschleiferei

4.11.1 Produktionsverfahren

Gleitschleifen ist die Feinbearbeitung der Oberflächen von Werkstücken durch Gleit- und/oder Rollreibung (unter Umständen auch Stoßreibung) zwischen den Werkstückoberflächen und einem spezifischen Wirkmedium, das in der Regel aus leicht gebundenen oder ungebundenen Schleif- oder Poliermittel oder aber speziellen Schleifkörpern (Chips) und einer in Wasser gelösten Chemikalienzusammensetzung (Compound) besteht. Beim Gleitschleifen werden die Werkstücke und die mengenmäßig überwiegenden Chips durch Rotation oder Vibration in eine Relativbewegung zueinander versetzt.

Das Gleitschleifen wird als chemisch-mechanisches Fertigungsverfahren -vorrangig zur Feinbearbeitung von Massen- und Kleinteilen- für eine Vielzahl von Oberflächenprozessen wie Entzundern, Entrosten, Entgraten, Konturverrunden, Schleifen und Polieren von spanend oder spanlos hergestellten Werkstücken aus verschiedenen Materialien wie Stahl, Grauguß, Messing, Kupfer, Aluminium und Kunststoff eingesetzt. Die genannten Arbeitsprozesse werden in Kombination nacheinander oder in einem einzigen Arbeitsschritt durchgeführt, wobei in der Mehrzahl der Fälle entgratet wird.

Das Gleitschleifen wird überwiegend naß betrieben. Bekannt sind Polierverfahren, bei der die Bearbeitung trocken (z.B. mit Holzschrot) erfolgt.

Durch das Gleitschleifen wird entweder der Endzustand in der Oberflächenbehandlung erreicht, oder das Gleitschleifen stellt eine Vorstufe zur eigentlichen Endbehandlung wie Galvanisieren, Lackieren dar. Dem Gleitschleifprozeß kann eine Vorbehandlung (Entfetten, Spülen) vorausgehen (siehe auch Nummer 4.1.1). Eine vorgeschaltete Reinigung und Entfettung der Werkstücke bewirkt eine Verminderung des Schmutzeintrags in den Gleitschleifprozeß und wird insbesondere bei stark verölten Teilen durchgeführt. Durch den verringerten Einsatz von Ölen und Fetten wird der Compound geringer belastet. Dies führt dazu, daß er seltener regeneriert bzw. verworfen werden muß, was letztlich zu geringeren Abwasser- und Abfallaufkommen führt. Als Nachbehandlung werden Spülen, Konservieren oder Trocknen durchgeführt. Vielfach wird die Vor- und Nachbehandlung durch entsprechende Chemikalienzusammensetzung in den eigentlichen Gleitschleifprozeß integriert, um die Anzahl der Arbeitsgänge zu

reduzieren. Wird jedoch hierdurch die Kreislaufführung des Prozeßwassers in Frage gestellt, so ist darauf hinzuwirken, daß die störenden Stoffe durch Vor- und Nachschaltung des erforderlichen Prozeßschrittes (Entfettung; Korrosionsschutz) aus dem eigentlichen Gleitschleifprozeßwasser ferngehalten werden. Abbildung 40 zeigt schematisch die Arbeitsschritte beim Gleitschleifen mit Vor- und Nachbehandlung.

Gelegentlich werden für Gleitschleifen auch Begriffe wie Finishen, Rommeln, Roto-Finishen, Scheuern, Trommeln, Trowalisieren, Vibrieren genannt.

Eigenschaften der Chips

Die Chips bewirken, meistens unterstützt durch eine Chemikalienlösung, eine reinigende, spanende und/oder umformende Veränderung der Werkstückoberfläche, wobei auch chemische Reaktionen ablaufen. Sie haben auch weiterhin die Funktion, eine Beschädigung der Werkstücke durch gegenseitiges Berühren derselben zu verhindern. Chips -früher wurden Natursteine sowie Korund verwandt- bestehen aus geformten keramischen oder kunststoffgebundenen Schleifkörpern. Je nach dem gewünschten Bearbeitungseffekt unterscheiden sich die Chips in Größe, Gewicht, Form und Material.

Eigenschaften der Compounds

Die Compounds - in Konzentrationen von etwa 2 bis 20 g Compound je Liter Wasser - sollen eine von allen Verunreinigungen befreite, reine Metalloberoberfläche bewirken. Um dieses zu gewährleisten, werden im wesentlichen folgende Eigenschaften von ihm verlangt:

- Benetzungsvermögen und Gleitverhalten
- Korrosionsschutz
- Dispergier- und Schmutztragevermögen
- Löse- und Emulgierverhalten für Fette, Öle usw.

Darüber hinaus wird auch die Ausbildung bestimmter Oberflächeneffekte, wie Glanz-, Aufhellungs- oder Matteeffekte oder auch durch Passivierung bzw. Aktivierung der Oberfläche, für nachfolgende Verfahrensschritte angestrebt. Aus diesem Grunde werden Compounds auch im Spülwasser nach der Gleitschleifbehandlung eingesetzt.

Moderne Compounds sind im wesentlichen wäßrige Lösungen anionischer und nichtionischer Tenside. Alte Rezepturen, die zum Teil noch heute in Gebrauch sind, enthalten darüber hinaus Borate, Silikate, Carbonate, Sulfate, Lösungsvermittler und vereinzelt starke Komplexbildner. Die Mehrzahl der Compounds reagiert neutral bis schwach alkalisch. Zum Entzundern und Entrosten können jedoch schwachsaure Lösungen mit Beizinhibitoren eingesetzt werden.

Wegen der o.g. Eigenschaften und Aufgaben spielen die Compounds u.a. eine entscheidene Rolle bei der Frage der Kreislaufführung des Prozeßabwassers und beeinflussen in starkem Maße die Abwasserqualität. Eine schematische Darstellung der Arbeitsschritte beim Gleitschleifen mit Vor- und Nachbehandlung zeigt Abbildung 40.

<p>Abbildung 40: Schematische Darstellung der Arbeitsschritte beim Gleitschleifen mit Vor- und Nachbehandlung (Option)</p>

Anlagentypen

Das Gleitschleifen wurde früher ausschließlich in Trommel- oder Glockenapparaten durchgeführt. Solche Apparate sind auch heute im Einsatz neben neuen Anlagen wie Vibratoren, Fliehkraftmaschinen, Tauchgleitschleifanlagen, Schleppschleifanlagen.

Glocken- und Trommelapparate arbeiten grundsätzlich diskontinuierlich. Der Glocke oder der Trommel werden die erforderlichen Mengen an Chips, Wasser, Compound und die Werkstücke zugegeben. Nach der Bearbeitung wird das in der Regel stark verschmutzte Wasser zur Aufbereitung abgelassen. Die Werkstücke werden -falls erforderlich- gespült und weiterbehandelt (siehe Abbildung 41)

Vibrations- wie auch Fliehkraftanlagen können im Durchflußverfahren betrieben werden (siehe Abbildung 42). Die wäßrige Compoundlösung wird dem Behälter während des Gleitschleifprozesses kontinuierlich zugegeben und nach Aufnahme des Abriebs am Ende der Fließstrecke wieder abgezogen; die Werkstücke werden in der Charge bearbeitet. Bei Vibrationsanlagen ist auch ein kontinuierlicher Gleitschleifprozeß möglich, d.h. sowohl Compoundlösung als auch die Werkstücke werden kontinuierlich zugegeben und abgezogen (Durchlaufverfahren, siehe Abbildung 43).

Abbildung 41: Beispielhafte Darstellung des Wassereinsatzes und des Abwasseranfalls: Verfahren bei Trommel- und Glockenapparaten

Abbildung 42: Gleitschleifprozess im Durchflußverfahren (Ware chargenweise, Wasser und Compound kontinuierlich)

Abbildung 43: Gleitschleifprozess im Durchlaufverfahren (Ware, Wasser und Compound kontinuierlich)

4.11.2 Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung

Pflege von Entfettungsbädern

Die Standzeit alkalischer Entfettungsbäder ist in der Regel bedingt durch den Öleintrag. Die wichtigste Primärmaßnahme zur Pflege von Entfettungsbädern ist die Entfernung von Fremdstoffen (Öle und Feststoffe) durch Ölskimmer und/oder dem Einbau von Tauchwänden. Weiter stellt die Membranfiltration (Mikro- oder Ultrafiltration) neben Schwerkraftabscheidern eine häufig angewendete Technik zur Pflege von Entfettungsbädern dar, wobei jedoch die chemische Zusammensetzung der Entfettungsbäder auf die Membranen abgestimmt werden muß (siehe auch Nummer 4.10.4.).

Minderung der Verschleppungen

Der Verschleppung von Inhaltsstoffen ist grundsätzlich durch die Einhaltung genügend langer Abtropfzeiten über den Bädern und durch eine abtropfbegünstigte Lage des Warenkorbes bzw. der Warenaufhänger über dem jeweiligen Bad entgegenzuwirken.

Aufbereitung und Rückgewinnung von Gleitschleifprozeßflüssigkeiten

In verschiedenen Einsatzbereichen kann die beim Gleitschleifprozeß verwendete wäßrige Compoundlösung mit Hilfe entsprechender Aufbereitungsanlagen

(vorzugsweise mechanisch-physikalische Trennverfahren) zu einem wesentlichen Teil aufbereitet und im Kreislauf geführt werden (siehe Abbildung 44).

Eine wesentliche Voraussetzung für die Realisierung der Kreislaufführung ist der Einsatz von Compounds, die sowohl auf das zu behandelnde Werkstück wie auch die Bedingungen der Aufbereitungsanlage abgestimmt sein müssen. So ist es bei sorgfältiger Auswahl des Compounds möglich, unterschiedliche Werkstoffe wie Aluminium und Eisen in einem Kreislauf zu bearbeiten.

Maßgebendes Kriterium für die Anwendung der Kreislaufverfahren ist die geforderte Oberflächenqualität der Werkstücke.

Eine weitgehende Abtrennung der Feststoffe aus dem Prozeßwasser wird durch Zentrifugen oder Filtrationsanlagen erreicht. In beiden Fällen werden die unverbrauchten Bestandteile der Compounds mit dem gereinigten Wasser weitgehend zurückgewonnen. Auf diese Weise können bis zu 85% Wasser und Compound eingespart werden.

Das über Zentrifugen kreislaufgeführte Prozeßabwasser kann sich je nach Einzelfall mit Feinabrieb aufkonzentrieren (Standzeit: sechs Wochen bis mehrere Jahre).

Dieses Abwasser kann, wie unter 4.11.4 beschrieben, behandelt oder extern entsorgt werden. Verluste an Prozeßabwasser, z.B. durch Schlammaustrag und Verschleppung durch die Werkstücke, werden durch Compound-Wasser-Zugabe ersetzt.

Bei den Anlagen der mehrstufigen Filtration wird z.B. das Gleitschleifabwasser zur Entfernung von Grobabrieb vorfiltriert. Es gelangt anschließend in ein Absetzbecken, aus dem kontinuierlich eine Teilmenge über ein Selektivfilter (z.B. Mikrofilter) geführt wird. Die in dem Absetzbecken mit Abrieb aufkonzentrierte Flüssigkeit wird periodisch über die erste Filtrationsstufe entschlammt. Die regenerierte Gleitschleif-Prozeßflüssigkeit wird in einem Speicher gesammelt, in geringem Maße ergänzt und danach für den Gleitschleifprozeß wiederverwendet. Die Standzeit der Flüssigkeit beträgt nach bisherigen Erfahrungen mehrere Monate.

Beim Einsatz neutraler Compounds kann im Falle längerer Standzeiten - insbesondere in Sommermonaten- Geruchsbildung infolge erhöhten mikrobiellen Befalls auftreten. Sofern das Prozeßwasser nicht verworfen werden soll, kann durch

sorgfältige Zudosierung selektiv wirksamer und biologisch abbaubarer Einsatzstoffe oder Biozide Abhilfe geschaffen werden.

Sofern die genannten Verfahren aus prozeßtechnischen Gründen nachweislich nicht angewandt werden können, ist die teilweise Wiederverwendung des nach Fällung und Flockung behandelten Prozeßwassers im Gleitschleifprozeß möglich (siehe Abbildung). Die Flockungsmittel führen zu einer Aufsalzung des behandelten Wassers, wodurch aus technischen und Qualitätsgründen ein Verschneiden dieses Wassers mit Frischwasser, z.B. im Verhältnis 70:30 (30% Frischwasser), erforderlich wird.

Abbildung 44: Beispielhafte Darstellung für die Kreislaufführung des Prozeßwassers

Mehrfachnutzung von Spülwasser

Ist dem Entfettungsbad eine Spülstufe nachgeschaltet, sollte diese zur Geringhaltung des Abwasseranfalls mit drei Spülstufen (z.B. Dreifach-Kaskade) ausgerüstet sein. Die Dreifachspülung hat sich als eine Art Standard durchgesetzt. Verdunstungs- oder Verschleppungsverluste im Entfettungsbad werden durch das Spülwasser mit der höchsten Konzentration ersetzt (siehe auch Nummer 2.15 -Spültechnik-).

Dem Spülwasser kann zur besseren Reinigung frische Compoundlösung zugegeben werden.

Das nach dem Gleitschleifprozeß eingesetzte Spülwasser, wird, sofern eine Kreislaufführung des Prozeßabwassers nicht möglich ist, nach Verwendung dem Zulauf der Gleitschleifanlage zugeleitet (siehe Abbildung 45). Durch optimale Spültechnik, z.B. durch mehrere Spülschritte (Kaskadenspülung) oder durch eine weitgehende Kreislaufführung des Spülwassers, wird erreicht, daß die zum Spülen benötigte Wassermenge nicht über die erforderliche Prozeßwassermenge hinausgeht.

Abbildung 45: Beispielhafte Darstellung einer teilweisen Wiederverwendung des nach der Fällung behandelten Prozeßwassers

4.11.3 Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit

Abwasser kann bei der Vorbehandlung und beim eigentlichen Gleitschleifprozeß anfallen. Der Abwasseranfall ist abhängig vom Aufnahmevermögen der Gleitschleifanlage sowie der Bearbeitungsdauer und -häufigkeit. Je nach Gleitschleifverfahren fällt das Abwasser kontinuierlich oder chargenweise an. Der durchschnittliche Abwasseranfall bei Gleitschleifdurchlaufanlagen liegt zwischen 20 und 600 l/h. Im Chargenbetrieb fällt eine geringe Menge hochkonzentrierten Abwassers an, je nach Produktionsprofil von ca. 100 l/Woche bis einige m³/d bei Lohngleitschleifereien.

Besonders auffällig beim Gleitschleifabwasser sind die in der Regel vorhandenen hohen CSB- und Fischtoxizitätswerte, hervorgerufen im wesentlichen durch Compoundbestandteile.

Das Abwasser enthält neben den Compounds Metallionen wie Eisen, Kupfer, Aluminium, Chrom und Nickel, je nach Zusammensetzung der zu schleifenden Materialien. Hinzu kommen unlösliche Substanzen wie Chipabrieb (Schleifmittel), Metallabtrag von den Werkstücken und, sofern eine Vorbehandlung nicht stattfindet, Verunreinigungen der Werkstücke wie anhaftende Festteile, Fette sowie Mineralöle.

4.11.4 Abwasserbehandlung

Eine Abwasserbehandlung baut auf der vorherigen Ausschöpfung aller vertretbaren Möglichkeiten zur Vermeidung und Verminderung der zu behandelnden und einzuleitenden Schadstofffracht auf. Im folgenden sind die wesentlichen Verfahrensstufen zur Abwasserbehandlung aufgeführt: Durch Einsatz ausgesuchter Gleitschleif- sowie Abwasserbehandlungsmaßnahmen können mehrere Behandlungsstufen in einem Schritt durchgeführt werden.

Entfernung der Schwebstoffe

Die infolge des Gleitschleifprozesses elektrisch gleich aufgeladenen Schwebstoffe sedimentieren ohne zusätzliche Behandlung sehr schlecht. Damit sich gut absetzbare Flocken bilden, müssen Flockungs- oder Flockungshilfsmittel zugesetzt werden. Dann sind auch fein verteilte Schwebstoffe vom Schleifkörpermaterial und den Werkstücken entfernbar.

Die geflockten Feststoffe werden in Absetzanlagen abgeschieden und durch Filtration mit Kammerfilterpressen oder Bandfiltern, in einfachen Fällen auch mit Sackfiltern, aus dem Abwasser entfernt.

Entfernung gelöster Abwasserinhaltsstoffe

Nitrithaltiges Abwasser kann entsprechend Nummer 2.5 oxidiert bzw. reduziert werden.

Das Abwasser aus der Entfettung sollte vom Gleitschleifwasser getrennt gehalten und kann gemäß Nummer 4.10.5 behandelt werden.

Die Metallionen können durch Fällung entfernt werden (siehe auch Nummer 2.6/2.7). Ist das Abwasser komplexbildnerfrei, so genügt häufig eine Hydroxidfällung mit anschließender Filtration. Andernfalls können die Metalle in einem zusätzlichen Verfahrensschritt durch Sulfidfällung oder adsorptiv, z.B. über einen Selektiv-Ionenaustauscher, entfernt werden.

Geringe Fett- und Mineralölanteile im Prozeßwasser werden ebenfalls durch Flockung entfernt. Größere Anteile dieser Stoffe sollten durch eine Vorbehandlung der Werkstücke vom Prozeßwasser ferngehalten werden.

CSB und Fischgiftigkeit verringern Maßnahmen sind:

- Entfettung der Werkstücke vor dem Gleitschleifprozeß durch wasserfreie Verfahren oder unter Beachtung der oben genannten Badpflege- und Wassersparmaßnahmen bei wäßrigen Entfettungen.
- Berücksichtigung der biologischen Abbaubarkeit der Tenside bei der Auswahl des Compounds. Diesem Bemühen sind jedoch Grenzen gesetzt, da für Entfettungsaufgaben in der Regel nichtionische Tenside benötigt werden, deren biologische Abbaubarkeit nicht immer zufriedenstellend ist.
- Optimierung der Compound-Zudosierung unter dem Gesichtspunkt einer minimalen CSB-Ablaufkonzentration.
- Rückführung bzw. Wiederverwendung des in der Nachbehandlung verwendeten compoundhaltigen Spülwassers.

4.11.5 Abfallbehandlung und Abfallverwertung

Die wesentlichen Abfälle, die beim Gleitschleifen anfallen, sind verbrauchte Gleitschleifkörper (Chips) und die festen Rückstände aus der Kreislauf- und Abwasserreinigung (Gleitschleifschlamm). Während die verbrauchten Chips aufgrund ihres inerten Verhaltens keine Entsorgungsprobleme bereiten, ist die Entsorgung der Gleitschleifschlämme schwierig. Gleitschleifschlämme werden unter dem Abfallschlüssel 54 710 "Schleifschlamm, ölhaltig aus der Metalloberflächenbehandlung" erfaßt und gelten damit als besonders überwachungsbedürftig. Ihre Beseitigung erfolgt durch Ablagerung auf der Sondermülldeponie, vorausgesetzt, daß die Kriterien des Anhang D der TA Abfall eingehalten werden. Werden diese Kriterien nicht eingehalten, müssen die Schlämme in einer Sondermüllverbrennungsanlage beseitigt werden.

Die Entfrachtung des Gleitschleifschlammes von Öl kann durch eine vorgeschaltete Entfettung der Werkstücke erreicht werden (siehe Nr. 4.11.1).

Weiterhin bietet sich der Einsatz als Sekundärrohstoff in der Keramischen Industrie an. Versuche, Gleitschleifschlamm zur Herstellung von Gleitschleifkörper zu verwenden befinden sich im Versuchsstadium.

4.12 Lackierbetrieb

4.12.1 Produktionsverfahren

Die folgenden Erläuterungen und Hinweise beziehen sich auf Serienlackierungen. Abwasser das beim Schleifen, Reinigen und Lackieren bei handwerklichen Tätigkeiten in unwesentlichen Mengen anfällt wird von den Anforderungen des Anhangs 40 nicht erfaßt.

Unter Lackieren versteht man das Beschichten von Oberflächen mit aushärtenden oder aushärtbaren organischen Stoffen, die organische oder anorganische Farbstoffe und/oder Füllstoffe enthalten können. Diese Stoffe werden in dünner Schicht aufgebracht. Durch chemische Reaktion und/oder physikalische Vorgänge bilden sie einen auf dem Werkstück haftenden festen Film. Zum Lackierprozeß rechnet man auch die Vorbehandlung der zu beschichtenden Oberflächen sowie die Nachbehandlung. Hauptkomponenten des Lackes sind organische Bindemittel (Harze), Lösungsmittel (letztere entfallen bei der elektrostatischen Pulverbeschichtung), Pigmente, Füllstoffe und Lackhilfsmittel.

Die wesentlichen Arbeitsgänge in Lackierbetrieben sind das Vorbehandeln (Strahlen, Schleifen, Entfetten, Beizen, Phosphatieren, Chromatieren, Passivieren) und Lackieren. In diesen Arbeitsbereich fällt auch das Entlacken.

Vorbehandlung

Metalle, die mit Lack beschichtet werden, müssen zuvor durch chemische Vorbehandlung fett- und staubfrei gemacht werden. Die Vorbehandlung dient ferner dem guten Korrosionsschutz und der Haftvermittlung für den späteren Lackauftrag. Die Behandlungsfolge ist bei unlegierten Stählen in der Regel Entfetten - Phosphatieren - Passivieren. Bei stärker korrodierten oder verzunderten Teilen wird vor das Phosphatieren noch ein Beizvorgang geschaltet. Die Vorbehandlung für Aluminium besteht aus den Arbeitsgängen Entfetten - Phosphatieren - Desoxidieren mit Säuren - Chromatieren und gegebenenfalls Dünnschichtanodisieren. Sämtliche Arbeitsgänge können durch Tauchen, Fluten, Spritzen oder deren Kombinationen durchgeführt werden. Zwischen den einzelnen Behandlungsschritten wird jeweils gespült.

Zum **Entfetten** werden meistens alkalische wäßrige Reiniger eingesetzt, aber auch neutrale und saure Reiniger. Die wesentlichen Bestandteile dieser Reiniger sind

Natriumhydroxid, oder Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Phosphate, Alkalisilikate und/oder Borate, Tenside und Netzmittel. Saure Reiniger enthalten saure Alkaliphosphate, Tenside und Inhibitoren zum Schutz der Metalloberfläche. Sie reinigen und passivieren gleichzeitig unter Bildung Phosphatschichten (Eisen- oder Alkaliphosphatierung). Die Eisenphosphatierung wird stets eingesetzt, wenn Werkstücke nur weniger hohen Korrosionsschutzansprüchen genügen müssen. Bei stark verzunderten Teilen wird der Entfettung auch ein Beizvorgang mit Mineralsäuren nachgeschaltet. Der Entfettung schließt sich eine gründliche Spülung an. Die Entfettung mit chlorierten Kohlenwasserstoffen kann durch wäßrige Verfahren weitgehend ersetzt werden.

Beim **Phosphatieren** von Stahloberflächen wird am häufigsten die Zinkphosphatierung eingesetzt. Die Phosphatierlösungen sind sauer und enthalten neben Phosphorsäure zweiwertige Metalle wie Zink und Nickel. Bei nickelfreien Bädern ist üblicherweise in geringen Konzentrationen Kupfer enthalten. Bei der Phosphatierung wird auf der Metalloberfläche eine feinkristalline, festhaftende Deckschicht aus Eisen(II), Zink und Phosphaten gebildet. Sie dient dem Korrosionsschutz und der festen Haftung der nachfolgenden Lackschicht. Ein Nachbehandeln (Passivieren) mit chromsäurehaltigen Lösungen (ca. 0,2 % Chrom(VI), Rest: Chrom(III)) oder fluorzirkonsäurehaltigen Lösungen erhöht nochmals die Korrosionsbeständigkeit. Die fertig phosphatierten und passivierten Teile werden im Regelfall mit vollentsalztem Wasser nachgespült. Bei Mischbauweisen mit geringen Aluminiumanteilen findet ebenfalls die Phosphatierung Anwendung. Zu hohe Aluminiumkonzentrationen in der Phosphatierung stören den Prozeß und können nur begrenzt durch Zugabe von Fluorid komplexiert werden.

Ein abwasserfreies Verfahren ist die **organische Phosphatierung** in einem Gemisch aus halogenfreien Kohlenwasserstoffen und Alkoholen mit entsprechenden Zusätzen. Zusammen mit der Reinigung und Entfettung werden die Teile in einem Bad gleichzeitig phosphatiert. Das Verfahren ist für geringfügig befettete und verschmutzte Werkstücke geeignet, genügt jedoch nicht allen Anforderungen an den Korrosionsschutz. Zuerst entsteht auf der ungeschützten Metalloberfläche eine Schutzschicht aus amorphem Phosphat. Das Lösemittel enthält außerdem ein organisches Phosphatpolymer, das sich als dünner Film darüberlagert. Die Schichtstärke beträgt ca. 1 - 3 nm. Ins Bad eingeschlepptes Öl vernetzt sich mit dem Phosphatpolymer und wird beim Ausheben und Trocknen des Werkstücks

dreidimensional fest im Polymer eingebunden. Die Standzeit des Bades ist damit so gut wie unbegrenzt. Die Lösemitteldämpfe müssen abgesaugt und über eine Abluftreinigungsanlage geführt werden. Hierbei kann Abwasser anfallen.

Chromatieren kommt vor allem bei Aluminiumoberflächen in Betracht. Es wird nach dem Entfetten und gegebenenfalls nach einer sauren Vorbeize angewandt. Das Chromatierbad mit einem pH-Wert von 1 bis 2 kann als Badbestandteile neben Chromsäure und Fluoriden auch Phosphorsäure und komplexe Fluoride enthalten. Je nach der Badzusammensetzung erhält man Farbeffekte oder Glanzeffekte. Zinkoberflächen werden auch für den Kurzzeitschutz chromatiert, um das Entstehen von Weißrost zu unterbinden. Im anfallenden Abwasser sind neben dem sechswertigen Chrom auch die im sauren Medium gelösten Metalle zu erwarten.

Für Aluminiumteile ist auch ein chromfreies Verfahren verfügbar, das ohne Qualitätsverluste anstelle der Chromatierung eingesetzt werden kann.

Nach dem Aufbringen von Grundlacken wird die Oberfläche im Fertigungsablauf durch **Schleifen** geglättet und gereinigt. In der Regel geschieht dies nur mit Wasser ohne chemische Zusätze durch Schleifen mit gebundenem Korn auf Schleifpapier oder unter Verwendung von Schleifpasten. Beim Abspülen können Reste der Vorbehandlungs- und Grundiermaterialien, Lacke, Schleifmittelabrieb und Metallabrieb in das Abwasser gelangen. Zur Rückgewinnung des Schleifwassers kann eine Mikrofiltrationsanlage eingesetzt werden.

Als Verbindungsglied zwischen der Werkstückoberfläche und der Lackschicht wird in manchen Fällen eine **Grundierung** aufgebracht. Sie dient häufig auch dem Korrosionsschutz und kann Chromate, Zink- und Bleiverbindungen enthalten. Wenn diese Grundierung im Spritzverfahren erfolgt können die o.g. Schadstoffe über die Abscheidesysteme in das Abwasser gelangen.

Eine Grundierung als Elektrophoretische Tauchlackierung (ETL) ist weitgehend abwasserfrei.

Lackieren

Die drei wesentlichen Bestandteile eines Lackes sind:

- Lackharze (Bindemittel)

- Pigmente, Füllstoffe und spezielle Zusatzmittel
- Lösemittel.

Die **Harze (Bindemittel)** im Lack bestimmen durch ihre Zusammensetzung die Eigenschaften der Beschichtung wie Haftfestigkeit, mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit, Glanzhaltung, Wetterfestigkeit.

Die **Pigmente und Füllstoffe** dienen in erster Linie der Farbgebung. Sie können auch mit **Zusatzmittel** wie Korrosionsschutzzusätzen (z. B. Zinkstaub, früher auch Bleimennige) oder UV-Stabilisatoren für Farbbeständigkeit ausgestattet sein. Eine wichtige Eigenschaft der Pigmente bei Grundierungen ist die »Füllkraft«. Sie decken Unebenheiten im Blech ab. Eines der bekanntesten ist das weiße Titandioxid, ein Mineralpigment.

Die **Lösemittel** sind flüchtig, während der Lacktrocknung verdampfende Stoffe. Sie halten die meist festen Bindemittelbestandteile in Lösung und sind zur Einstellung auf die jeweiligen Verarbeitungsbedingungen erforderlich.

Es sind verschiedene **Lacksysteme** im Einsatz:

- Konventionelle lösemittelhaltige Lacke
- High-Solid-Lacke
- Medium-Solid-Lacke
- 2-Komponentenlacke
- Wasserlacke
- Pulverlacke.

Konventionelle lösemittelhaltige Lacksysteme enthalten ausschließlich organische Lösemittel mit einem Gewichtsanteil von mehr als 50 %. Durch Erhöhung des Festkörpergehalts im Lack lassen sich die Lösemittelemissionen reduzieren. Dies gilt insbesondere für 2-Komponenten-Lacke. In den sogenannten »Medium-Solid-Lacken« liegt der Festkörpergehalt zwischen 50 und 65 % und in den »High-Solid-Lacken« beträgt der Festkörpergehalt bis zu 80 Gew.-%, bezogen auf den Verarbeitungszustand. Die Abbildung 46 zeigt den Lösemittelrückgang bei Erhöhung des Festkörpergehalts im Lack.

Abbildung 46: Rückgang des Lösemittels bei Erhöhung des Festkörpergehalts im Lack

Bei den **Wasserlacken** bzw. wasserverdünnbaren Lacken ist der organische Lösemittelanteil weitgehend durch Wasser ersetzt. Wasserlacke werden aus Dispersionen oder wasserverdünnbaren Bindemittel hergestellt. Bei wasserverdünnbaren Bindemittel beträgt der organische Lösemittelanteil 10 - 15 %, bei Dispersionen dagegen weniger als 5 %. Der Festkörperanteil liegt bei 35 - 45 %.

Pulverlacke enthalten keine Lösemittel. Sie werden »trocken« im elektrostatischen Sprühverfahren auf die Werkstücke aufgebracht. Die Beschichtung ist nahezu verlustfrei, weil der Pulveroverspray im Kreislauf geführt wird.

Für das Lackieren metallischer Werkstückoberflächen stehen verschiedene **Auftragsverfahren (Applikation)** zur Wahl:

- Spritzen
- Tauchen
- Elektrottauchen
- Fluten
- Aufwalzen
- Aufgießen und Rakeln
- Pulverbeschichten.

Der Wirkungsgrad des Lackauftrags hat maßgeblichen Einfluß auf die Schadstoffemission in Abluft und Abwasser und auf die Abfallmenge.

Das am häufigsten eingesetzte Verfahren ist die **Spritzlackierung**. Der Lackauftrag mit Luftpistolen gewährleistet eine feine Zerstäubung. Die Sprühmenge kann in einem großen Bereich ohne nachteiligen Einfluß auf die Zerstäubungsqualität gewählt werden. Der Wirkungsgrad liegt jedoch nur zwischen 30 und 50 %. Das luftzerstäubende Spritzen weist damit die größten Sprühverluste auf.

Beim **Airless-Spritzen** wird das Lackmaterial nicht durch Luft zerstäubt, sondern unter hohem statischen Druck durch eine feine Düse gepreßt. Beim Verlassen der

Düse reißt der Lackstrahl auf und zerstäubt zu feinsten Teilchen. Die Vorteile des Airless-Spritzens sind eine höhere Beschichtungsleistung, geringere Nebelbildung und ein höherer Auftragswirkungsgrad zwischen 40 und 75 %.

Bei der **elektrostatischen Beschichtung** lenkt ein elektrisches Feld den Farbnebel auf das Werkstück. Da die aufgeladenen Farbpartikel weitgehend dem elektrischen Feldlinienverlauf zwischen Sprühkopf und Werkstück folgen, ist der Auftragswirkungsgrad bei diesem Verfahren hoch. Er beträgt ca. 75 % für Elektrostatikbeschichtung mit Luftunterstützung und bis zu 90 % für rein elektrostatisches Sprühen.

Der nicht auf den Werkstücken niedergeschlagene Lack (Overspray) ist als Material verloren, falls er nicht durch eine geeignete Rückgewinnungseinrichtung zurückgewonnen wird. Die Farbnebel müssen über Naß- oder Trockenabscheidesysteme abgeschieden werden. Bei der am häufigsten angewandten **Naßabscheidung** wird die zu reinigende farbnebelhaltige Luft in speziellen Auswaschsystemen (Rotations-, Wirbel-, Düsen-, Kaskaden-, Venturiwäscher), die mit oder ohne Wasserpumpe sowie meist mit Wandberieselung arbeiten, von den in der Kabinenluft enthaltenen Lackteilchen befreit. Die freigesetzten Lösemitteldämpfe werden nur wenig vom Auswaschsystem zurückgehalten. Sie gelangen fast vollständig in die Abluft, die gemäß TA-Luft eventuell einer Reinigung bedarf. Das Auswaschwasser der Naßabscheidesysteme wird im Kreislauf geführt. Zur Verbesserung des Auswascheffektes und zur Verlängerung der Standzeit werden dem Kreislaufwasser chemische Koagulier- und Entschäumungsmittel sowie in Sonderfällen Bakterizide zugegeben. Als Koaguliermittel werden zum Teil noch heute stark alkalische Chemikalien eingesetzt, die zur Verseifung der Lackpartikel führen.

Bei Wasserlacksystemen kann auch nahezu chemikalien- und abwasserfrei gearbeitet werden, wenn der in das Auswaschwasser gelangende Lack, z.B. durch eine Ultrafiltration aus dem Auswaschwasser entfernt und zurückgewonnen wird.

Durch den Einsatz neutraler **Koaguliermittel** wie Fettsäurederivate, organische Polymere oder solche auf Tonerdebasis erfolgt keine chemische Reaktion mit den Lackteilchen mehr. Die Koagulierwirkung beruht auf dem Entkleben durch Einhüllen der Lackteilchen mit inertem Material. Das Wasser bleibt neutral und Schwermetalle gehen nicht oder nur geringfügig in Lösung. Die Lackkoagulierung kann bei

bestimmten Lacktypen auch auf physikalischem Weg erfolgen, indem das Umlaufwasser der Lackierkabine kontinuierlich durch ein elektrostatisches Feld gepumpt wird. Durch die elektrostatische Wasserbehandlung koaguliert der Lack ohne chemische Zusätze und flockt aus.

Die Standzeit des Auswaschwassers und der Zeitraum bis zur Entsorgung ist abhängig von dem täglich verspritzten Material, dem Auftragsverfahren, dem Auswaschsystem sowie dem Nutzinhalt des Wasservorratbeckens. Stand der Technik ist es, den Lackschlamm kontinuierlich auszutragen. Dadurch wird die Standzeit des Umlaufwassers erheblich verlängert.

Bei Spritzeinrichtungen mit **Trockenabscheidung** des Overspray-Nebels über Filtermatten fällt kein Abwasser an. Der Reinigungsaufwand ist jedoch erheblich höher, und das Verfahren eignet sich nur dort, wo sich wenig Overspray bilden.

Bei geeignetem Lacksystem wässrige und lösungsmittelhaltige, (1-K-Lacksysteme, nicht lufttrocknend) kann häufig ein Teil des Oversprays über Auffangvorrichtungen (z.B. drehende Scheibe oder Säulen) als wiederverwendbares Lackmaterial zurückgewonnen und an Ort und Stelle wieder eingesetzt werden.

Tauchlackierung

Bei der Tauchlackierung werden die Werkstücke automatisch oder von Hand in ein Lackbad getaucht. Nach dem Herausnehmen und Abtropfen wird durch Luft- oder Ofentrocknung gehärtet. Der abtropfende Lack wird durch Abtropfbleche und Wannen aufgefangen. Die Wannen sollten unbedingt mit Lack beflutet werden. Der Flutlack wird zusammen mit dem abgetropften Material in einen Auffangbehälter zurückgeführt. Da während des Betriebs ständig Lösemittel an der Badoberfläche verdunstet, ist zur Erhaltung einer bestimmten Konsistenz immer wieder Lösemittel nachzufüllen. Zur Minimierung der Verdunstung sollte die Beckenumwälzung und die Flutzone auf Intervallschaltung geschaltet werden können. Die Tauchlackierung mit in Trichlorethen gelösten Kaltlacken kann durch andere Kaltlacksysteme ersetzt werden. Beim Tauchlackieren fällt im Fertigungsablauf kein Abwasser an. Abwasser fällt dagegen bei Reinigungsarbeiten an.

Elektrotauchlackierung (ETL)

Bei der Elektrotauchlackierung (ETL) werden die in einem mit Wasser verdünnbaren Lack enthaltenen Festkörper elektrolytisch (kathodisch oder anodisch) auf die Werkstückoberfläche aufgetragen. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der gleichmäßigen Schichtbildung mit gutem Kanten- und Korrosionsschutz. Die Elektrotauchlackierung kann man unterteilen in solche mit anodischer Abscheidung (Anaphorese, ATL) und solche mit kathodischer Abscheidung (Kataphorese, KTL). Neben Stahl eignet sich das Verfahren auch für Zink- und Aluminiumteile.

Nach dem Herausnehmen der Werkstücke muß das lose anhaftende Lackmaterial vor dem anschließenden Trocknungsprozeß abgespült werden. Das geschieht über ein Kreislaufsystem mit Kaskadenspülung. Mit Hilfe der Ultrafiltration, die heute zur Standardausrüstung von Elektrophoreseanlagen gehört, verläuft der Spülprozeß nahezu ohne Lackverluste. Dabei wird dem ETL-Bad im Bypass kontinuierlich eine Lackmenge entzogen und über eine Ultrafiltration geführt. Das pigmentfreie Filtrat geht zum Abspülen der Werkstücke über Sammelbehälter in die Kaskadenspülanlage. Anschließend erfolgt die Haupt-Umwälzspülung und danach noch ein Abspülen über dem ETL-Bad. Durch die Kaskadenspülung kann der Spülprozeß nahezu abwasserfrei gefahren werden. Abwasser fällt an, wenn ein Teil des Filtrats und des Anolyten aus dem Kreislauf zur Sicherung der Badstabilität in die Abwasseranlage abgeleitet wird. Außerdem fallen geringe Mengen Abwasser bei Reinigungsprozessen an. Bei hohen Qualitätsansprüchen kann sich an die Spülung mit Filtrat noch eine Spülung mit entsalztem Wasser anschließen. Eine Kreislaufführung dieses Wassers über Ionenaustauscher ist nicht möglich. Zur Kreislaufführung dieses Spülwassers kann eine Ultrafiltrationsanlage eingesetzt werden. Bei dieser Lösung kann das anfallende Konzentrat unter Umständen sogar dem ETL-Bad zugeführt werden (siehe Abbildung 47). Dadurch lassen sich sowohl eine Qualitätsverbesserung als auch erhebliche Einsparungen für Neulack, VE-Wasser-Erzeugung und Abwasserbehandlung erreichen.

Abbildung 47: Elektrotauchlackierung mit Kreislaufführung
--

Auf das im Kataphoreselack oft enthaltene Blei ist bei der Abwasserbehandlung zu achten. Gegebenenfalls ist eine Vorfällung von Blei zur Emissionsreduzierung

vorzusehen. Im Gegensatz zur Anaphorese werden keine Metallionen aus dem Werkstück herausgelöst.

Flutlackierung

Bei der Flutlackierung werden die zu lackierenden Teile in einer in der Regel geschlossenen Kammer mit Lack überspült und anschließend getrocknet. Abwasser fällt hierbei nicht an.

Pulverbeschichtung

Bei der elektrostatischen Pulverbeschichtung fällt kein Abwasser an. Automatisch oder von Hand wird ein trockener Pulverlack mit Hilfe eines elektrischen Feldes auf die zu beschichtenden Werkstücke gesprüht. Unter Wärmeeinwirkung verschmilzt er zu einem widerstandsfähigen homogenen Film. Das beim Naßlack notwendige Entschlammn der Sprühkabinen entfällt. Der trockene Lack-Overspray wird über Filterelemente oder Zyklonabscheider abgeschieden und nahezu vollständig in den Beschichtungsprozeß zurückgeführt.

Beim **Wirbelsintern** werden die auf 150 bis 250 °C vorgewärmten Teile in ein Fluidbett getaucht. Das darin enthaltene Beschichtungspulver wird durch einen Luftstrom aufgewirbelt und verhält sich dabei wie eine Flüssigkeit. Das Pulver sintert in Abhängigkeit von Temperatur und Einwirkzeit am Material an und verschmilzt zu einem glatten, homogenen Überzug. Abwasser fällt bei diesem Verfahren nicht an.

Entlacken

Das Entlacken ist erforderlich zum Entfernen von Lacküberzügen aus Fehlchargen und von Gestellanlagen (Gehänge, Warenträger), die beim Lackierprozeß mitbeschichtet werden. Im wesentlichen sind heute vier Verfahren im Einsatz:

- Heißentlackung
- Kaltentlackung
- Hochdruckentlackung
- thermische Entlackung.

Bei der **Heißentlackung** werden die zu entlackenden Teile in heiße durch Natronlauge oder Kalilauge alkalisierte Lösungen getaucht, denen organische Quellmittel beigegeben sind zur Beschleunigung und Verbesserung der Lackzersetzung. Entscheidend für die Art der Entlackung ist das Bindemittelsystem. Da die meisten Lacke heute auf polyesterhaltigen Bindemitteln aufgebaut sind, lassen sich alkalische Warmentlackungsmittel in den meisten Fällen einsetzen. Dies gilt für Pulverlacke ebenso wie für Naßlacke. Die Entlackungszeit liegt bei 1 - 10 Stunden und ist stark abhängig von der Badtemperatur. Im Anschluß an den Entlackungsprozeß müssen Lackreste und Chemikalienreste mit Wasser abgespült werden. Das Spülwasser ist alkalisch und enthält Lackreste sowie je nach Ausgangsmaterial gelöste Metalle (Blei, Chrom, Molybdän, Aluminium).

Leichtmetalle und Zink werden von alkalischen Heißentlackungsmitteln angegriffen. Für diese Teile wurden lösemittel- und wasserfreie Warmentlackungsmittel entwickelt.

Saure Entlackungsmittel ergänzen alkalische Warmentlackungsmittel. Ihr Haupteinsatzgebiet liegt im Entfernen von Epoxi-Pulverlacken, manchen Acrylaten und Polyamiden. Besonderes Einsatzgebiet ist die Entlackung bei KTL-Anlagen.

Bei der bisher noch angewandten **Kaltentlackung** werden chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) - in der Regel Dichlormethan (Methylenchlorid) - eingesetzt. Sie stellt eine stark umweltbelastende Art der Entlackung dar und erfordert daher spezielle Abluft- und Abwasserbehandlungsmaßnahmen. Wie bei der Heißentlackung müssen die entlackten Teile nachher mit Wasser abgespült werden. Dabei nimmt das Wasser CKW auf. Zur Entfernung der CKW wird dieser Abwasserteilstrom durch Strippen mit Luft und Adsorption an Aktivkohle gereinigt. Die Abluft wird ebenfalls über Aktivkohle gereinigt. Die Kaltentlackung mit CKW ist in vielen Fällen durch Warmentlackung, Hochdruckentlackung oder abwasserfreie Verfahren ersetzbar.

Die Kaltentlackung wird nur in geschlossenen, gekapselten Anlagen durchgeführt. Die entlackten Teile müssen nach dem Herausnehmen aus dem Bad im gekapselten Luftraum über dem Entlackungsmittel abtropfen können, ohne daß abgesaugt wird. Vor dem Öffnen der Anlage werden die Teile automatisch mit gereinigtem Kreislaufwasser abgespritzt, damit der Lackschlamm in der Anlage verbleibt. Damit

wird die Verdunstung von Lösemittel minimiert. Das Spülwasser der Entlackung wird im Kreislauf gefahren.

Bei der **Hochdruckentlackung** werden die Lackschichten mit Wasser bei Drücken von ca. 2000 bar mechanisch abgetragen. Es fällt ein mit Lackresten verunreinigtes Abwasser an, das weitgehend im Kreislauf geführt wird. Das Verfahren eignet sich zur Reinigung mechanisch-widerstandsfähiger Gegenstände wie Transportgestelle. Es fällt in der Regel nur mit Feststoffen belastetes Abwasser an.

Bei der **thermischen Entlackung** werden die organischen Anteile der Lackschichten durch Schwelgas-Pyrolyse in der Pyrolyse-Kammer oder im Wirbelbett unter Luftabschluß verschwelt. Die anorganischen Lackbestandteile bleiben als feine Asche oder als anhaftender Pyrolysekoks zurück, der durch Sandstrahlen von den Teilen entfernt werden muß. Die Abluft wird einer thermischen Nachverbrennung unterzogen. Hierbei kann eine Abluftwäsche notwendig werden. Ansonsten ist das Verfahren abwasserfrei. Die thermische Entlackung ist vielseitig einsetzbar. Gewisse Anwendungsgrenzen können dadurch gegeben sein, daß Werkstoffe und Konstruktionen den angewendeten Temperaturen nicht standhalten.

4.12.2 Maßnahmen zur Abwasser- und Abfallvermeidung

Pflege von Entfettungsbädern

Die Standzeit der Entfettungsbäder wird in der Regel begrenzt durch das Einschleppen von Verunreinigungen, insbesondere durch Öle und Fette. Eine Vorentölung durch Abschleudern, z. B. bei Massenartikeln, ist eine wirkungsvolle Maßnahme zur Badpflege. Bei großen Anlagen ist eine Aufteilung des Entfettungsbereiches in Vor- und Nachbehandlung anzustreben. Die Vorentfettung kann bei Edelstahlwerkstücken auch eine Heißspüle ohne Chemikalieneinsatz sein, die den Grobschmutz aufnimmt. Auch der Einsatz einer mechanischen Vorreinigung sollte in Betracht gezogen werden. Werden Neutralreiniger eingesetzt, so entfällt zwar der Aufwand für die Neutralisation in der Abwasserbehandlung, gleichzeitig erhöhen sie aber die organische Belastung des Abwassers.

Durch geeignete **Filtersysteme** im Haupt- oder Nebenstrom werden die Entfettungsbäder kontinuierlich von Grob- und Feinschmutz befreit. Auch Absetzeinrichtungen mit Kratzeraustrag haben sich bewährt. An der Oberfläche

aufschwimmende, nicht emulgierte Öle und Fette werden durch Ölabscheider und Ölskimmer entfernt. Bei größeren Anlagen und bei stark beölten Werkstücken (Tiefziehen) werden auch Separatoren oder Zentrifugen eingesetzt. Bei der Wahl der Reinigersysteme und deren Chemie sollte auf eine gute und schnelle Demulgatorwirkung geachtet werden. Durch diese einfachen Maßnahmen kann eine Standzeitverlängerung um den Faktor 2 - 3 erreicht werden.

Standzeitverlängerungen können auch erreicht werden, wenn die Entfettungsbäder im Kreislauf über Ultrafiltration geführt werden. Emulgierte Öle und Fette werden hierbei von den Membranen zurückgehalten, während die übrigen Badbestandteile die Membranen passieren. Die chemische Zusammensetzung der Entfettungsbäder muß auf den Ultrafiltrationsprozeß abgestimmt sein, um lange Standzeiten der Membranen und der Bäder zu erreichen. Hohe Konzentrationen von Silikaten in den Entfettungsbädern können bei pH-Verschiebungen zur Verstopfung der Membranen führen, was ein häufiges Rückspülen der Module erfordert. Werden Aluminiumteile und Zinkdruckgußteile entfettet, so wird die Standzeit des Bades weniger durch den Öleintrag als vielmehr durch die Anreicherung der amphoteren Metalle Zink und Aluminium begrenzt. Hier führt die Ultrafiltration nicht zu einer wesentlichen Standzeitverlängerung. Bei der Entfettung von Stahlteilen können je nach Verschmutzungsgrad Standzeitverlängerungen um das 4- bis 8fache erreicht werden. Da auch ein Teil der Tenside entzogen wird, müssen die Bäder nachgeschärft werden.

Die Kombination **Entfetten/Eisenphosphatieren** ist mit einem Schichtbildungsprozeß verbunden, der zwangsläufig zu einem (wenn auch meist geringen) Schlammanfall, der bei hohem organischem Anteil zu Entsorgungsproblemen führen kann. Zur Standzeitverlängerung der Eisenphosphatierungen können Kreislaufverfahren eingesetzt werden wie sie auch bei Entfettungsanlagen verwendet werden. Dies können Absetzbehälter und Filtersysteme zur mechanischen Abtrennung von Schwebstoffen sein, bei hohem Schlammanfall eventuell auch Separatoren und Ölskimmer zur Abscheidung freier Öle. Sollen zur Entfernung von Öl aus Eisenphosphatieranlagen Kreislaufverfahren mit Ultrafiltration eingesetzt werden, ist die Gefahr der Membranverstopfung durch hohen Schlammanfall zu beachten. Auch eingesetzte Antischaumkomponenten bei automatischen Spritzdurchlaufanlagen können die Wirksamkeit von Membranen

beeinflussen. Eisenphosphatierungen, die von Hand über Hochdruckspritzsysteme aufgetragen werden, werden im Kreislauf betrieben.

Zink-Phosphatierlösungen enthalten Zink und häufig Nickel sowie Beschleuniger wie Nitrit und Hydroxylamoniumsulfat (HAS). Bei diesem Phosphatierprozeß fällt bei der Behandlung von Eisenoberflächen zinkhaltiger Schlamm als Eisenphosphat an, der aus dem System durch Filtrieren oder Dekantieren abgetrennt wird. Für kleinere Anlagen werden Bandfilter oder Beutelfilter eingesetzt. Für Anlagen mit höherem Durchsatz und Schlammanfall (z. B. Automobilindustrie) wird zuerst der Dünnschlamm über Schrägklärer abgetrennt und eingedickt und über Kammerfilterpressen oder Dekanter abgetrennt. Der Schlamm kann auch direkt aus dem Bad auf die Kammerfilterpresse geführt werden. Das Filtrat wird dem Phosphatierbad wieder zugeführt. Durch eine weitgehende Entwässerung des Phosphatschlammes werden die Chemikalien zurückgewonnen. Außerdem werden der Verbrauch an Abwasserbehandlungschemikalien sowie das Abfallaufkommen reduziert (siehe Abbildung 48).

Abbildung 48: Recycling der Zink-Phosphatierlösungen

Pflege von Beizbädern

Das beim Beizen in 5 bis 15%iger Phosphorsäure angereicherte zweiwertige Eisen kann durch stark saure Kationenaustauscher entfernt werden. Eine vorherige Verdünnung ist nicht erforderlich. Es ist darauf zu achten, daß organische Inhibitoren eingesetzt werden, die ionenaustauschergängig sind und das Harz nicht schädigen.

Pflege von Chromatierbäder

Chromatierbäder sind Lösungen, die ca. 1 bis 2 % Chromationen enthalten. Eine Standzeitverlängerung ist durch Entfernen der Fremdionen über stark saure Kationenaustauscher möglich, jedoch nicht bei Passivierbäder nach Zinkphosphatierungen, die Chrom(III) und Chrom(VI) enthalten.

Wassersparende Maßnahmen

Das Spülwasser wird durch Kaskadenspülung oder eine kaskadenähnliche

Spültechnik mit mindestens drei Spülschritten mehrfach genutzt (siehe Abbildung 49). Einsatzmöglichkeiten für eine Mehrfachspülung ergeben sich nach der Entfettung, Eisenphosphatierung, Zinkphosphatierung, Chromatierung sowie nach der Elektrophoresebeschichtung.

Abbildung 49: Mehrfachnutzung von Spülwasser

Bei Spülzonen nach der Entfettung bzw. Eisenphosphatierung kann eine zu lange Spülzeit zu Korrosionsproblemen am Werkstück führen, dem dann dadurch zusätzlichen Chemikalieneinsatz (Passivierung) entgegengewirkt werden muß. In diesen Fällen ist die in der Abbildung 49 dargestellte kaskadenähnliche Spültechnik sinnvoller einzusetzen. Ebenso kann nach der Chromatierung eine zu intensive Spülung zur Qualitätsminderung führen.

Das Spülwasser aus Spülstufen mit vollentsalztem Wasser sollte über eine Vollentsalzungsanlage (VE) im Kreislauf geführt werden. Nach der Entfettung ist eine Kreislaufrückführung des Spülwassers über Ionenaustauscher wegen den noch enthaltenen Ölen, Fetten und Tensiden kaum durchführbar, in vielen Fällen über Membranverfahren (Ultrafiltration/Nanofiltration oder Ultrafiltration/Umkkehrosmose). Bei diesen Verfahren ist außerdem eine Wertstoffrückgewinnung gegeben.

Die Verdunstungs- und Verschleppungsverluste der Entfettungsstufe sind bevorzugt aus der nachgeschalteten Spülstufe zu ergänzen. Sie können auch durch einen vorgezogenen Sprühkranz über dem Entfettungsbad ersetzt werden. Die Reduzierung der Spülwassermenge führt zu einer Erwärmung des Spülwassers. Gegebenenfalls ist die Spülzone zwischen Entfettung und Zinkphosphatierung zu kühlen. Das Spülwasser nach der Passivierung und Chromatierung wird über Ionenaustauscher im Kreislauf geführt. Die tatsächliche Ausgestaltung der wassersparenden Maßnahmen nach der chemischen Oberflächenbehandlung durch Phosphatieren und Chromatieren hängt stark von der weiteren Behandlung der Werkstücke ab. Zu berücksichtigen ist die Eignung für die anschließende Lackierung wie Elektrolytfreiheit, Schlierenfreiheit, gleichmäßige Reaktivität der Oberfläche für die Elektrotauchlackierung, Lackhaftung und Korrosionsschutz sowie die Lagerfähigkeit. Diese Anforderungen bestimmen wesentlich das erforderliche

Spülkriterium sowie den Einsatz besonderer Passivierungs- und Konditionierungsmittel.

Das Spülwasser der Elektrotauchlackierung wird über Ultrafiltration gereinigt. Zurückgehaltene Lackpartikel werden dem Lackierbad wieder zugemischt. Pigmentfreies Filtrat dient als Spülflüssigkeit.

Bei großen Lackspritzkabinen wird der Lacknebel naß abgeschieden. Das Wasser der Lackierkabine wird im Kreislauf geführt. Die Standzeit des Kabinenumlaufwassers wird durch eine kontinuierliche Lackschlammaustragung erheblich verlängert. Der Lackschlamm wird durch Kratzförderer, Absetzbehälter, Zentrifugen oder Dekanter ausgetragen.

4.12.3 Abwasseranfall und Abwasserbeschaffenheit

In Lackierbetrieben fallen vornehmlich zwei Abwasserarten an:

- Abwasser aus der Vorbehandlung mit im wesentlichen anorganischen Inhaltsstoffen wie Säuren, Laugen, Alkaliphosphate, Fluoride, Beizsalze, Schwermetalle.
- Abwasser, das beim Lackieren und Entlacken anfällt, mit im wesentlichen organischen Inhaltsstoffen wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, stickstoff- und schwefelhaltige organische Verbindungen, Toluol, Xylol.

Abwasser fällt an als:

- unbrauchbar gewordene Entfettungs- und Reinigungsbäder
- Permeatverwurf aus Ultrafiltration-Recycling Anlagen an Entfettungsbädern
- unbrauchbar gewordene Phosphatierbäder
- unbrauchbar gewordene Chromatierbäder
- Spülwasser aus der Entfettung und Phosphatierung
- Regenerat und Spülwasser von Ionenaustauscherkreisläufanlagen
- Waschwasser aus den Naßabscheidesystemen für Lacknebel
- Permeatverwurf aus Elektrotauchlackierung-Ultrafiltration-Anlagen
- Reinigungs- und Bodenabwasser der Lackieranlage und von Hilfseinrichtungen
- Abwasser aus Abluftwäschern
- unbrauchbar gewordene Passivierbäder

- unbrauchbar gewordene Deoxidierbäder
- Umkehrosmose-Anlagen.

Das Abwasser fällt kontinuierlich an aus den Spülzonen der Vorbehandlung, der Elektrotauchlackierung und der Entlackung. Abwasser aus Lackierspritzkabinen fällt nur chargenweise an. Wird die Spülwasserkreislaufführung in der Vorbehandlung intensiver genutzt, so fallen vorwiegend Konzentrate und Halbkonzentrate an, die in Chargenanlagen behandelt werden können.

4.12.4 Maßnahmen zur Abwasserbehandlung

Abwasserteilströme, die Nitrit oder Chromat enthalten, werden getrennt abgeleitet und vorbehandelt. Zur Vermeidung unnötiger Aufsalzungen sollte vor der Neutralisation alkalisches sowie saures Abwasser in einem Misch- und Pufferbecken zusammengeführt werden. Alle vorbehandelten Abwasserströme werden mit dem sauer/alkalischen Abwasser über die Neutralisation geführt und die Metalle als Hydroxide ausgefällt.

Das Abwasser aus Ultrafiltrationsanlagen wird ebenfalls über die Neutralisation geführt. Das Ultrafiltrat aus Kataphoreseanlagen kann geringe Mengen Blei enthalten, die als Bleihydroxid oder als Bleiphosphat ausgefällt werden. Werden trotz optimierter Fällungsneutralisation einschließlich Flockung und Sedimentation die geforderten Grenzwerte nicht erreicht, sind weitergehende Maßnahmen zur Restmetallentfernung notwendig (siehe Nr. 2.6).

Abwasser aus der Spritzlackierung wird über eine Koagulieranlage geführt. Es sollten Koaguliermittel zum Einsatz kommen, die das Lackkoagulat chemisch nicht verändern, um eine spätere Wiederverwertung des Lackschlammes zu ermöglichen.

Das Abwasser wird in bestimmten Zeitabständen (ca. ½ - 1 Jahr) abgelassen und behandelt. Die Behandlung umfaßt in der Regel die Flockung, Neutralisation und Filtration.

Werden wasserverdünnbare Lacke eingesetzt, so kann durch die Löslichkeit der organischen Lösemittel die organische Belastung des Abwassers höher sein als bei konventionellen Lacksystemen. Wasserlösliche Lacke werden in der Regel in der biologischen Kläranlage gut abgebaut. Weiterhin kommen für die Behandlung des

Abwassers die Ultrafiltration und Umkehrosmose zur Aufkonzentrierung von Spritzkabinenumwälzwasser, das mit Wasserlackoverspray angereichert ist, in Betracht.

Werden in der Serienlackierung verschiedene Lacksysteme eingesetzt, so ist für jedes Lacksystem ein Wassenumlaufsystem notwendig, um ein Vermischen verschiedener Lackkoagulate zu verhindern. Die Trennung der Lackwasserkreisläufe ist Vorbedingung für eine Wiederverwertung der Lackkoagulate.

4.12.5 Abfallvermeidung und Abfallverwertung

Applikationsverfahren mit hohem Wirkungsgrad und die Optimierung der Steuerung und der Einstellung der Sprühorgane reduzieren die aus der Spritzkabinenabluft auszuwaschende Lackmenge und somit die Lackschlammenge.

Reinelektrostatik	=	sehr hoher Wirkungsgrad
Elektrostatik	=	hoher Wirkungsgrad
HVLP-Pistolen	=	hoher Wirkungsgrad
Airless und Luftspritzgeräte	=	mäßiger Wirkungsgrad verbesserbar mit Elektrostatikwirkung

Abhängig von der Werkstückgeometrie und dem eingesetzten Lacksystem kann Overspraylack in Spritzlackierkabinen durch Rückgewinnungsflächen wie Scheiben oder Bänder direkt aufgefangen und dem Frischlack wieder zugeführt werden. Beim Einsatz von Wasserlacken wird Overspraylack durch Ultrafiltration zurückgewonnen. Erfolge wurden bisher bei Alkyl-, Polyester- und Melaminharzen erzielt. Der rückgewonnene Overspraylack kann in der Anlage dem Neulack wieder zugemischt werden. Für jeden Farbton ist ein separater Auffangbehälter notwendig.

Naßlackverfahren sollten durch abfallarme Pulverlackierungen dort ersetzt werden, wo es der Prozeß zuläßt.

Lackschlämme können besser verwertet werden, wenn eine Vermischung verschiedener Lackkoagulate durch geeignete Maßnahmen verhindert wird. Der aus dem Kabinenumlaufwasser anfallende Lackschlamm darf nicht durch andere Abfälle

verunreinigt werden. Eine Nachentwässerung oder Trocknung reduziert die Abfallmenge um den entzogenen Wasseranteil.

4.12.6 Ausblick

Vermeidungspotentiale sind durch den Einsatz der Ultrafiltrationstechnik bei wasserverdünnbaren Lacken, sowie durch die Substitution konventioneller Lacksysteme durch Pulverlacksysteme zu erwarten.

Nur für den Dienstgebrauch

5 Hinweise zur Fortschreibung des Anhangs

entfällt

Nur für den Dienstgebrauch

6 Literatur

/1/Hartinger L., Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik. Carl Hanser Verlag München 1991

/2/Erlemann W., Foery M., Jantschke H., Technologien zur Rückgewinnung, Separierung und Eliminierung von EDTA, Galvanotechnik (1990) Nr. 4

/3/Fachtagung "Praxis-Forum": Neues Umweltrecht für Industrieabwasser, Mai 1991, Frankfurt

/4/Fachtagung "Praxis Forum": Deutsches Industrieabwasser Forum, Februar 1992, Bad Nauheim

/5/Hiller F.: Die Batterie und die Umwelt, Ehningen: Expert-Verlag, 1987

/6/ ATV-Merkblatt M 752, Entwurf Stand Dezember 1997

/7/ATV-Hinweis H 765: Abwasser, das in der metallverarbeitenden Industrie anfällt

/8/ATV-Hinweis H 758: Abwasser, das bei der Wärmebehandlung metallischer Werkstücke anfällt

/9/ATV-Merkblatt M 752, Abwasser bei der Herstellung von elektrischen Akkumulatoren und Primärzellen

/10/Beyer, K. u.a.: Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren. ABAG in Fellbach, März 1995

/11/Gräf, R. u.a.: Untersuchung von Galvanisieranlagen. Beratungsprogramm zur Reststoffvermeidung und -verwertung in Baden-Württemberg. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Februar 1997

/12/Zimpel, J. u.a.: Abwasser und Abfall der Metallindustrie, Expert-Verlag 1995

7 Erarbeitung der Grundlagen

Dieses Hintergrundpapier wurde vom Gesprächskreis 33/35 zu § 7 a WHG unter der Leitung von Herrn LBD Zimpel, Regierungspräsidium Stuttgart, erarbeitet.

Nur für den Dienstgebrauch