ABAG itm

Projektbericht

Abwasserbehandlung unter Einsatz von Wasserstoffperoxid und UV-Strahlung sowie Rückführung cyanidischer Spülwässer mittels Verdampfer in einer mittelständischen Galvanik

im Auftrag der
ABAG-itm GmbH
vormals ABAG-Abfallberatungsagentur
Baden-Württemberg
Stauferstr. 15
D-70736 Fellbach

Projektträger
Rimmler GmbH
Justus Liebig Str. 1
69190 Walldorf

Projektbegleiter
Dipl.-Ing. H. Holeczek
Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung
Stuttgart

August 1994

Erarbeitung:
Dipl.-Ing. H. Holeczek
Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung

Die Durchführung dieses Modellprojekts sowie die wissenschaftliche Begleitung wurde mit Mitteln der Sonderabfallabgabe des Landes Baden-Württemberg unterstützt.

Herausgeber:
ABAG-itm GmbH
vormals ABAG-Abfallberatungsagentur
Stauferstr. 15
70736 Fellbach
Tel.: 0711 / 95 19 11 - 0
Fax: 0711 / 95 19 11 - 20
E-Mail: info@abag-itm.de

Projektleitung:
Dipl.-Ing. Rainer Baur

1. Auflage August 1994
2. Auflage Mai 1999

Gedruckt auf: weiß mattgestrichen Offset chlorfrei gebleicht (Umschlag)

Alle Rechte der Verbreitung, auch durch Film, Funk und Fernsehen, fotomechanische Wiedergabe, Tonträger jeder Art, auszugsweisen Nachdruck oder Einspeicherung und Rückgewinnung in Datenverarbeitungsanlagen aller Art, sind vorbehalten.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel		Seite
0	Kurzfassung	4
1	Grundlagen	7
1.1	Rückführung von Badinhaltsstoffen mittels Verdampfung/ Verdunstung	7
1.2	Technische Verfahren für die Cyanid-Oxidation	8
1.2.1	Oxidation mit Natriumhypochlorit	9
1.2.2	Oxidation mit Alternativverfahren	9
2	Beschreibung des Betriebes	10
2.1	Allgemeine Daten zum Betrieb	10
2.2	Eingesetzte galvanische Verfahren	11
3	Abwasserbehandlung vor Einführung des neuen Behandlungsverfahrens	12
4	Anlagentechnische und verfahrenstechnische Änderungen in der Produktion und der Abwasserbehandlung	14
4.1	Rückführung von Badinhaltsstoffen mittels Verdampfer	14
4.1.1	Funktionsweise und Beschreibung der Anlage	14
4.1.2	Integration in die vorhandene Anlagentechnik	15
4.2	Cyanidoxidation mit Wasserstoffperoxid/UV-Strahlung	17
4.2.1	Funktionsweise und Beschreibung der Anlage	17
4.2.2	Integration in die vorhandene Anlagentechnik	18
4.3	Chromatreduktion mit Natriumdithionit	19
4.4	Verfahrensablauf der Abwasserbehandlung	20
5	Projektverlauf	21
6	Durchgeführte Untersuchungen zur Wirksamkeit der geänderten Abwasserbehandlung	22
6.1	Probenahme	22
6.2	Ergebnisse der Abwasseruntersuchungen	22
6.2.1	Zusammensetzung des Rohabwassers	22
6.2.2	Zusammensetzung des behandelten Abwassers	22
6.3	Verfolgung des Abbauverhaltens einer organischen Modellsubstanz	23

7	Auswirkung der eingeführten Maßnahmen	24
7.1	Rückführung von Badinhaltsstoffen mittels Verdampfer	25
7.1.1	Schlamm	25
7.1.2	Abwasser	25
7.1.3	Chemikalieneinsatz	25
7.2	Cyanidoxidation mit Wasserstoffperoxid/UV-Bestrahlung	25
7.2.1	Schlamm	25
7.2.2	Abwasser	26
7.2.3	Chemikalieneinsatz	26
7.3	Chromatreduktion mit Natriumdithionit	26
7.3.1	Schlamm	26
7.3.2	Abwasser	26
7.3.3	Chemikalieneinsatz	26
8	Berechnung der Betriebskosten	27
8.1	Kosten	27
8.2	Wirtschaftlichkeit der Verfahren	29
9	Weitergehende Untersuchungen	30
9.1	Untersuchung des Abbauverhaltens komplexer Nickelcyanide	30
9.2	Neuer Ablauf der Abwasserbehandlung	31
9.3	Untersuchung des Einflusses der Behandlungsdauer auf den Cyanidgehalt in Abwasser und Schlamm	33
10	Verfahrensicherheit, Verfahrensgrenzen und Übertragbarkeit der eingeführten Maßnahmen	36
10.1	Rückführung von Badinhaltsstoffen mittels Verdampfer	36
10.2	Cyanidoxidation mit Wasserstoffperoxid/UV-Strahlung	36
10.3	Chromatreduktion mit Natriumdithionit	37
11	Ausblick	38
12	Literaturverzeichnis	39

0 Kurzfassung

In einer mittelständischen Lohngalvanik sollte die Abfall- und Abwassersituation verbessert werden.

Im einzelnen wurden folgende Ziele angestrebt:

- Reduzierung der anfallenden Schlammenge.
- Reduzierung der Abwassermenge und der Schadstofffracht.
- Verbesserung der Qualität des eingeleiteten Abwassers.
  Die früher öfter zu beobachtende Überschreitung der Überwachungswerte für die Schwermetalle Nickel und Kupfer nach Anhang 40 der Rahmen-Abwasser-Verwaltungsvorschrift sollte verhindert werden.
- Minimierung der AOX-Bildung bzw. des AOX-Wertes durch Substitution des zur Cyanidoxidation eingesetzten Natriumhypochlorits.
- Einsparung von Chemikalien zur Abwasserbehandlung und zum "Nachschärfen" der Prozeßbäder.
  Dadurch sollten die Abwasserbehandlungskosten gesenkt und eine Verringerung der Aufsalzung von Abwasser und Schlamm erreicht werden.

Um diese Ziele zu realisieren wurden drei verschiedene Maßnahmen durchgeführt:

1) Aufkonzentrierung von Badinhaltsstoffen aus den Spülbädern von zwei Trommel- und einem Gestellautomaten zur galvanischen Verzinkung mittels Vakuumverdampfern.
   Das Verdampferkonzentrat wurde nach der Entfernung von Natriumcarbonat in die Aktivbäder zurückgeführt. Das Kondensat konnte wieder zu Spülzwecken eingesetzt werden.

2) Cyanidoxidation mit einer Kombination von Wasserstoffperoxid und UV-Bestrahlung.
   Dabei wurde das Abwasser zunächst einer Voroxidation unterzogen, wo unter kontinuierlicher Zudosierung von Wasserstoffperoxid in erster Linie leicht freisetzbare Cyanide oxidiert wurden.
   Während der anschließenden Hauptoxidation wurden unter weiterer kontinuierlicher Wasserstoffperoxidzugabe und gleichzeitiger UV-Bestrahlung die komplexen Cyanide weitgehend oxidiert.
   Hierfür wurde ein Abwasserteilstrom aus dem Behandlungsbehälter im Nebenschluß (Bypass) über die UV-Anlage geführt. Diese bestand aus zwei hintereinandergeschalteten Reaktoren mit einer Strahlungsleistung von je 10 kW.

3) Umstellung der Chromatreduktion vom bisher eingesetzten Natriumbisulfit auf Natriumdithionit.
   Damit sollte der Bedarf an Reduktionsmittel, Säure und Lauge gesenkt, die Handhabung verbessert und damit die Kosten verringert werden.

Um die Auswirkungen der beschriebenen Maßnahmen auf Schlamm, Abwasser und Chemikalienverbrauch zu ermitteln, wurden stichprobenartig mehrere Abwasserchargen untersucht. Eine quantitative Zuordnung der Auswirkungen zu den einzelnen Maßnahmen war aufgrund der gleichzeitigen Einführung nur in

einigen Fällen möglich. Darüberhinaus konnten, bedingt durch stärkere konjunkturelle Schwankungen im Betrachtungszeitraum und eine unvollständige Dokumentation des Ist-Zustandes vor Einführung der Maßnahmen, bestimmte Produktionsdaten nicht mit ausreichender Genauigkeit ermittelt werden.

Nach einer ersten Versuchsserie von vier Chargen ließen sich folgende Aussagen zu den Gesamtauswirkungen der Maßnahmen machen:

- Die Schlammenge konnte von 85 t auf 42 t halbiert werden.
- Die Gesamtabwassermenge sank um etwa 20 %.
- Die Salzfracht im Abwasser sank nach Einführung der Maßnahmen.

Die beobachteten Auswirkungen lassen sich den einzelnen Maßnahmen wie folgt zuordnen:

1) Durch den Einsatz der Vakuumverdampfer wurde die Gesamtmenge des Abwassers reduziert. Quantitative Angaben zum eingesparten Abwasservolumen konnten nicht gemacht werden. Die Salzfracht des Abwassers wurde gesenkt.

Die eingesetzten Verdampfer funktionieren seit der Inbetriebnahme problemlos. Die Anlagentechnik erfordert keine speziellen Kenntnisse und lediglich eine regelmäßige Wartung. Hinsichtlich der Qualität der erzeugten Zinkschichten gab es keinerlei Probleme. Dies ist jedoch nur für den beim Projektträger eingesetzten Elektrolyt sichergestellt. Generell sollte vor einer Rückführung von Badinhaltsstoffen die Tauglichkeit des verwendeten Elektrolytsystems gründlich getestet werden.

2) Eine Bewertung des Wasserstoffperoxid/UV-Verfahrens erwies sich wegen der der stark schwankenden Abwasserzusammensetzung mit ständig wechselnden Metallgehalten als schwierig.

Die Schlamm- und Abwassermenge wurden durch das Verfahren nicht beeinflußt, die in die Umwelt emittierte Salzfracht ging jedoch stark zurück.

Bei drei der vier Chargen lag der Wert für leicht freisetzbares Cyanid nach der Hauptoxidation über dem gesetzlichen Überwachungswert; im Endkontrollschacht wurde er jedoch bei allen vier Chargen eingehalten.
Diese Überschreitungen sind vermutlich zum Teil auf unterschiedliche Analysemethoden für die Bestimmung von leicht freisetzbarem Cyanid beim Projektträger und der wissenschaftlichen Begleitung, zum Teil auch auf mögliche komplexe Reaktionen im Abwasser im Zeitraum zwischen Probenahme und Analyse zurückzuführen.

Ein ungelöstes Problem war der Cyanidgehalt im Schlamm, der z.T. um das 4-8-fache über dem Orientierungswert der Sonderabfalldeponie Billigheim lag.

3) Der Einsatz von Natriumdithionit als Reduktionsmittel bei der Chromatreduktion bereitet verfahrenstechnisch keine Probleme und führt zu einer Verringerung der anfallenden Schlammenge.

Eine Amortisationsrechnung für die betrachteten Maßnahmen wurde nicht durchgeführt, da diese nur pauschal für alle drei Maßnahmen zusammen möglich gewesen wäre. Dies erschien im Hinblick auf eine Bewertung der Einzelverfahren nicht sinnvoll.

Um weitere Erkenntnisse über das Oxidationsverfahren zu gewinnen wurden zwei weitere Chargen untersucht. Dabei wurde die Behandlungsdauer stark erhöht, um auch Langzeiteffekte erkennen zu können.
Auch bei diesen Messungen wurde der Überwachungswert für leicht freisetzbares Cyanid - z.T. direkt nach der Hauptoxidation, z.T. sogar im Endkontrollschacht - überschritten. Die Verlängerung der Behandlungsdauer führte zu keiner Verringerung der Cyanidmenge im Schlamm.

Es bedürfte grundlegender weiterer Untersuchungen um zu klären, ob und unter welchen betrieblichen Randbedingungen mit dem Kombinationsverfahren der Wasserstoffperoxid-/UV-Oxidation die Einhaltung des Orientierungswertes der Sonderabfalldeponie Billigheim für Cyanid im Schlamm möglich ist.

Das Wasserstoffperoxid/UV-Verfahren kann also nicht ohne Betrachtung und gegebenenfalls Veränderung der betrieblichen Randbedingungen als Ersatz für die Cyanidoxidation mit Natriumhypochlorit eingeführt werden. Außerdem bedarf es einer optimierten, spezifisch auf den Betrieb abgestimmten Verfahrensführung, um eine zufriedenstellende Verfahrenssicherheit zu erreichen.

1 Grundlagen

1.1 Rückführung von Badinhaltsstoffen mittels Verdampfung/Verdunstung

Die Rückführung von Spülwässern ist eine direkte Forderung aus Anhang 40 zur Allgemeinen Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer /1/. Dort ist bestimmt: "Abwasser darf nur eingeleitet werden, wenn seine Schadstofffracht durch folgende Maßnahmen gering gehalten wird: ...

- Rückgewinnen oder Rückführen von dafür geeigneten Badinhaltsstoffen aus Spülbädern in die Prozeßbäder ..."

Bei der Rückführung von Spülwasser in Prozeßbäder sind nach Hartinger /3/ drei Fälle zu unterscheiden (Bild 1):

a) *Warm arbeitendes Prozeßbad;* die Verdunstungsverluste im Prozeßbad sind größer oder gleich der in der ersten Spüle anfallenden Wassermenge:
Das Spülwasser kann vollständig zurückgeführt werden.

b) *Warm arbeitendes Prozeßbad;* die Verdunstungsverluste sind geringer als die in der ersten Spüle anfallende Wassermenge:
Hier muß das Spülwasser aufkonzentriert werden, um das rückgeführte Volumen dem Bedarf anzupassen. Das entzogene Destillat (Wasser) wird wieder den Spülen zugeführt.

c) *Kalt arbeitendes Prozeßbad;* sehr geringe Verdunstungsverluste:
Hier wird das gesamte Spülwasser in das Prozeßbad zurückgeführt. Das überschüssige Wasser wird dem Prozeßbad durch einen Konzentrator entzogen.

In den Fällen b) und c) ist dem Konzentrator jeweils ein Reiniger vorgeschaltet, um unerwünschte Inhaltsstoffe, die ebenfalls mit dem Spülwasser zurückgeführt werden und sich mit der Zeit im Prozeßbad anreichern, zu entfernen. Diese Reinigung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

Die zur Umsetzung der Vorgaben von Anhang 40 der Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift geeigneten Maßnahmen sind in den sogenannten Hintergrund- oder Technologiepapieren /2/ konkretisiert. Demnach ist der Einsatz von Verdunstern oder (Vakuum-) Verdampfern eine Möglichkeit zur Aufkonzentrierung von Badinhaltsstoffen und zur Rückführung von Spülwässern in der Galvanotechnik.

Heute werden bei Einsatz von Verdampfern für die Aufkonzentrierung von Spülwässern bevorzugt Vakuumverdampfer eingesetzt. Diese haben den Vorteil, daß die Verdampfung auf einem niedrigen Temperaturniveau erfolgt und damit energetisch günstiger ist als bei Normaldruck. Die mit 30°C bis 40° C (je nach Unterdruck) geringen Verdampfungstemperaturen haben zusätzlich weniger schädlichen Einfluß auf organische Badbestandteile als höhere Temperaturen.

Zur optimalen Energieausnutzung bei der Verdampfung kommen heute oft Wärmepumpen zum Einsatz. Sie transportieren die bei der Kondensation des

Wasserdampfes freiwerdenden Wärme in den Verdampfungsbereich. Dadurch wird ein Großteil der Kondensationswärme genutzt und der Energiebedarf insgesamt gesenkt.

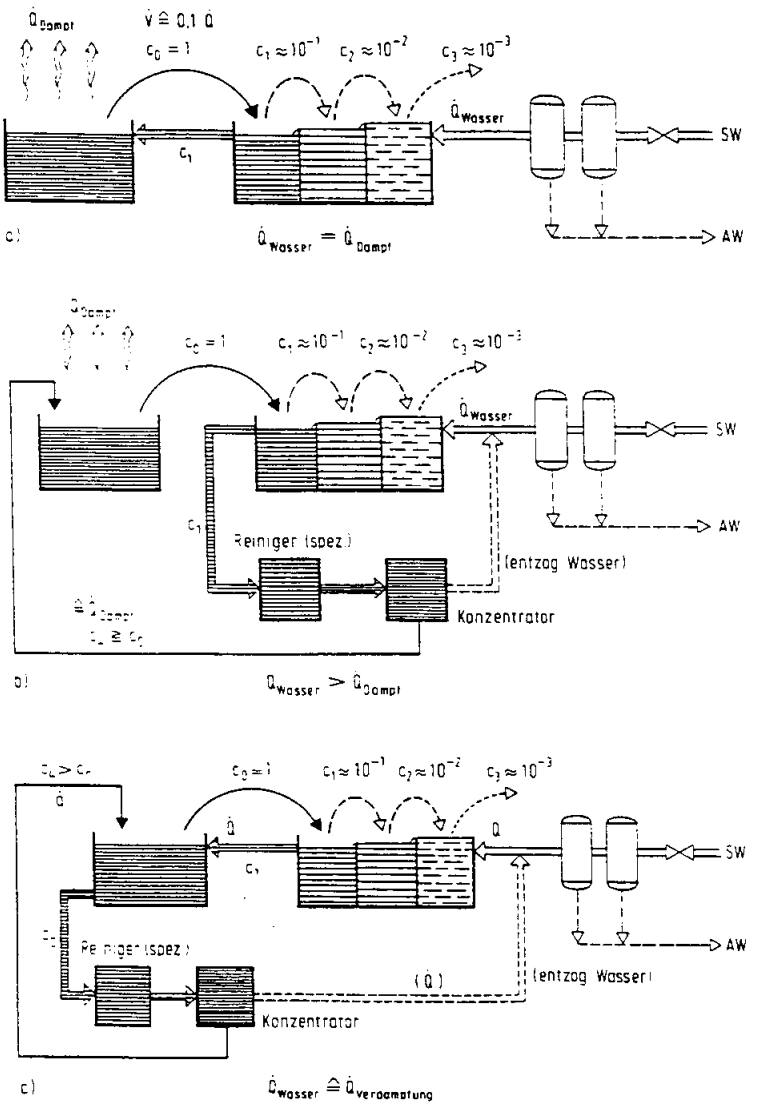

Bild 1: Varianten der Rückführung von Badinhaltsstoffen bei Prozeßbädern verschiedener Arbeitstemperatur (nach /3/)

1.2 Technische Verfahren für die Cyanid-Oxidation

Abwasserrechtlich sind die gesamten in einem Abwasser enthaltenen Cyanide (*Gesamt-Cyanid*) und die *leicht freisetzbaren Cyanide* zu unterscheiden.

Leicht freisetzbare Cyanide bezeichnen nach der DIN-Norm 38 405 D 13 den Cyanwasserstoff und alle Verbindungen, die Cyangruppen enthalten und bei Raumtemperatur und einem pH-Wert von 4 Cyanwasserstoff abspalten /5/. Im vorliegenden Bericht werden sie auch als "freie" Cyanide bezeichnet, für sie gibt es einen rechtlich festgelegten Überwachungswert.

Die Differenz zwischen dem *Gesamt-Cyanid* und dem *leicht freisetzbaren Cyanid* wird im Rahmen dieses Berichtes als *komplexes Cyanid* bezeichnet. Dabei handelt es sich meist um komplexe Schwermetallcyanide.

In dissoziierter Form voliegende, freie Cyanide können mit allen bekannten Oxidationsverfahren problemlos zerstört werden und stellen abwassertechnisch kein großes Problem dar. Die verschiedenen Schwermetalle bilden mit Cyanid anionische Komplexe unterschiedlicher Stabilität. Die Cyanidkomplexe von Kupfer, Zink und Cadmium (sogenannte Anlagerungskomplexe) sind relativ leicht zerstörbar und gehören daher ebenfalls zu den leicht freisetzbaren Cyaniden.

Hexacyanoferrat, der Cyanidkomplex des Eisens, ist ein sehr stabiler, chemisch nur schwer zerstörbarer, sogenannter Durchdringungskomplex, der mit Chlor nicht oxidierbar ist. Darüber hinaus sind die Metallsalze des Hexacyanoferrats in Wasser schwerlöslich. Eisenhexacyanoferrat z.B. fällt als weißer (Berliner Weiß) oder blauer (Berliner Blau bzw. Turnbulls Blau) Niederschlag aus.

Komplexes Nickelcyanid nimmt eine Stellung zwischen den weniger stabilen Anlagerungskomplexen der Metalle Kupfer, Zink und Cadmium und dem sehr stabilen Durchdringungskomplex des Eisens ein. Es ist zwar durch Chlor oxidierbar, aber in der Regel erst nach mehreren Stunden.

Bei allen Oxidationsverfahren erfolgt die Zerstörung der komplexen Metallcyanide über die Zwischenstufe der einfachen Metallcyanide. Diese sind schwerlöslich und bilden Feststoffe, die einer Oxidation nicht zugänglich sind. Diese Feststoffe können nur durch sehr lange Behandlungszeiten rückgelöst und die Cyanide oxidiert werden.

1.2.1 Oxidation mit Natriumhypochlorit

Bei der bisher angewandten Oxidation von Cyaniden mittels Natriumhypochlorit (Chlorbleichlauge) besteht die Gefahr der Bildung von AOX (an Aktivkohle adsorbierbare organische Halogenverbindungen) aufgrund der in jedem Abwasser vorkommenden organischen Stoffe. Bei der Oxidation des Cyanids mit Natriumhypochlorit entsteht freies Chlor, das die organischen Abwasserinhaltsstoffe leicht chloriert. Zur Reduzierung der AOX-Belastung sind deshalb Alternativverfahren anzuwenden /1/.

1.2.2 Oxidation mit Alternativverfahren

In den Hintergrundpapieren /2/werden verschiedene Alternativverfahren zur Cyanidoxidation mit Natriumhypochlorit genannt:

- Oxidation mit Wasserstoffperoxid.
- Oxidation mit Peroximonoschwefelsäure (Caroat bzw. Curox).
- Oxidation mit Ozon.
- Anodische Oxidation mittels Elektrolyse.
- Oxidation mit Wasserstoffperoxid und UV-Strahlung.

In dem hier untersuchten Betrieb wurde die Oxidation mittels Wasserstoffperoxid/UV-Strahlung ausgewählt.

2 Beschreibung des Betriebes

Bei dem in diesem Projekt betrachteten Betrieb, der Fa. Rimmler, handelt es sich um eine mittelständische Lohngalvanik. Das Produktspektrum ist breit gefächert, einen Schwerpunkt bilden Teile für die Automobilindustrie. Die Art der behandelten Teile wechselt häufig, das führt zu einer stark schwankenden Abwasserzusammensetzung.

2.1 Allgemeine Daten zum Betrieb

Allgemeine Daten über die Fa. Rimmler sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Verfahren	**eingesetzte galvanische Verfahren:**	
	Entfettungen	
	Beizen	
	Dekapierungen	
	Zink cyanidisch	*(2 Trommelreihen, 1 Gestellreihe)*
	Zink sauer	*(1 Trommelreihe)*
	Zinn	*(1 Trommelreihe)*
	Kupfer cyan./Nickel	*(1 Trommelreihe)*
	Glanznickel	*(Handgalvanik)*
	Mattnickel	*(Handgalvanik)*
	Chrom	*(Handgalvanik)*
	Kupfer cyanidisch	*(Handgalvanik)*
	Gelbchromatierung	*(an Zinkreihen angegliedert)*
	Blauchromatierung	*(an Zinkreihen angegliedert)*
	Schwarzchromatierung	*(an Zinkreihen angegliedert)*
Produktionsverteilung	Zink cyanidisch	50 %
	Zink sauer	16 %
	Kupfer/Nickel	10 %
	Zinn	10 %
	weitere Verfahren	14 %
Grundmetalle	Stahl, Messing, Aluminium	
Produkte	Gestell und Trommelware in den Reihen, Handgalvanik Klammern, Hülsen, Federn, div. Kleinteile Einzelfertigungen bis 2 m Länge und 35 kg (Wellen)	
Abnehmer	Autoindustrie, Elektroindustrie diverse Kleinserien	
Beschäftigte	20, davon 12 in der Produktion, Einschichtbetrieb	
Umsatz	3.500 TDM/a	

Tabelle 1: Allgemeine Daten zur Fa. Rimmler

Vor Einführung der nachfolgend beschriebenen Maßnahmen produzierte die Fa. Rimmler jährlich 85 t metallhaltigen Hydroxidschlamm, der auf der Sonderabfalldeponie (SAD) Billigheim abgelagert wurde. Darüber hinaus wurden große Mengen Chemikalien und Frischwasser verbraucht (siehe auch Kap. 7).

2.2 Eingesetzte galvanische Verfahren

In der Tabelle A 1 im Anhang sind die beim Projektträger eingesetzten galvanischen Verfahren mit Anzahl und Größe der jeweiligen Bäder und den Konzentrationen der jeweiligen Metalle und des Cyanids im Elektrolyt aufgelistet. Alle dort angegebenen Aktivbäder mit Ausnahme der Chromatierungen werden nicht verworfen sondern durch Ausschleppung und Nachschärfen mit der Zeit erneuert.

In Tabelle 2 sind die in den Zinkautomaten verwendeten Aktivbäder in der Reihenfolge der Prozeßschritte aufgeführt.

Aktivbäder in den Zink-Trommelautomaten	Aktivbäder im Zink-Gestellautomat
Abkochentfettung (cyanidfrei)	Elektrolytische Entfettung (cyanidhaltig)
Beize (Salz-/Schwefelsäure)	Beize (Salz-/Schwefelsäure)
Elektrolytische Entfettung (cyanidhaltig)	2x Zinkbad (cyanidhaltig)
8x Zinkbad (cyanidhaltig)	Chromatierung (gelb)
Chromatierung (gelb/schwarz)	Chromatierung (schwarz)
Chromatierung (blau)	Chromatierung (blau)

Tabelle 2: Aktivbäder in den Zinkautomaten

3 Abwasserbehandlung vor Einführung des neuen Behandlungsverfahrens

Die Herkunft des Abwassers aus den verschiedenen Produktionsbereichen ist in Tabelle A 2 im Anhang dargestellt. Die angegebenen Tagesmengen wurden als Durchschnittswerte aus den Jahresmengen und der Anzahl der Arbeitstage im Jahr errechnet. Die Jahresmengen ergeben sich aus den Verwerfungsintervallen für die einzelnen Bäder bzw. Spülen.

Ein Schema der Produktions- und Abwasseranlage der Fa. Rimmler vor Einführung der Maßnahmen ist im Bild A 1 im Anhang wiedergegeben.

Der Ablauf der Abwasserbehandlung vor Einführung der Maßnahmen ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

	Schritt	Erläuterung	pH	Dauer
1	Abwassersammlung	Vermischen von10 m^3 saurem mit 10 m^3 alkalischem Abwasser.		
2	pH-Einstellung	Einstellung des Anfangs-pH-Wertes mit Natronlauge.	> 10,5	
3	Cyanidoxidation	- Zugabe von 500 - 1000 l Natriumhypochloritlösung - Endpunktserkennung: Kalium-Jodid-Stärkepapier		4 Stunden
4	pH-Einstellung	Zugabe von ca. 100 l Salzsäure (31 %).	ca. 2	
5	Chromatreduktion	- Zugabe von ca. 350 l Natriumbisulfitlösung (15 %) - Cr (VI) wird zu Cr (III) reduziert - Reduktion von überschüssigem Natriumhypochlorit - Endpunktserkennung durch Farbumschlag der Lösung		2 Stunden
6	pH-Einstellung	- Zugabe von 100 kg Calciumhydroxid (fest) - Fällung der Metallionen als Hydroxide	8,5	5 Minuten 5 Minuten
7	Flockung	Zugabe von 250 g Flockungshilfsmittel je Charge		1/2 Stunde
8	pH-Kontrolle	Gegebenenfalls Einstellung des pH-Wertes auf die geforderten Einleitewerte	6-9	
9	Sedimentation	Verringerung des zu filtrierenden Schlammvolumens		6 - 8 Stunden
9a	Klarwasserabzug	Das Klarwasser gelangt über einen Abzug in den Kiesfilter/Selektivtauscher.		
10	Filtration in der Kammerfilterpresse	Schlamm aus der Charge wird filtriert, Filtrat gelangt in den Kiesfilter/Selektivtauscher.		1-2 Stunden
11	Kiesfiltration, Selektivtauscher	- Entfernung der evtl. noch im Filtrat vorhandenen Feststoffe durch die Kiesfiltration - Nicht gefällte Schwermetallionen werden mittels eines selektiven Kationenaustauschers aus dem Abwasser entfernt		
12	Endkontrolle	Überprüfung des pH-Wertes vor Einleitung		
13	Kanalisation			

Tabelle 3: Abwasserbehandlung vor Einführung der Maßnahmen

Die sauren Abwässer enthielten aus unterschiedlichen Quellen (z.B. saure Bodenwässer) stammendes Cyanid in wechselnder Konzentration. Saure und alkalische Abwässer wurden daher gemeinsam der Behandlung auf Cyanid unterzogen.

Der hohe Überschuß an Natriumhypochlorit bei der Cyanidoxidation führte auch zu einem hohen Bedarf an Natriumbisulfit zur Chromatreduktion, da das überschüssige Hypochlorit ebenfalls reduziert werden mußte.

4 Anlagentechnische und verfahrenstechnische Änderungen in der Produktion und der Abwasserbehandlung

Im Rahmen des vorliegenden Projektes waren vier Änderungen in der Anlagen- und Verfahrenstechnik sowie der Produktion zu berücksichtigen, die sich unterschiedlich auf Qualität und Quantität von Abwasser und Abfall auswirkten:

1) Auftragsbedingte Verringerung der Arbeitszeit und Veränderung der Produktstruktur,

2) Rückführung von Badinhaltsstoffen mittels Verdampfer,

3) Umstellung des Verfahrens zur Cyanid-Oxidation auf Wasserstoffperoxid/UV-Strahlung,

4) Umstellung des Verfahrens zur Chromatreduktion auf Natriumdithionit.

Die Auswirkungen der Arbeitszeitverkürzung auf die Qualität und Menge des Abwassers und Schlammes lassen sich nicht quantifizieren. Daher wurde diese Veränderung nicht weiter berücksichtigt.

4.1 Rückführung von Badinhaltsstoffen mittels Verdampfer

4.1.1 Funktionsweise und Beschreibung der Anlage

In Bild 2 ist einer der Verdampfer schematisch dargestellt, der an den Zinkanlagen eingesetzt wird. Zur Einsparung von Energie wird an jedem Verdampfer eine Wärmepumpe betrieben, die die bei der Kondensation freiwerdende Wärme dem Heizkreislauf zuführt.

Funktionsprinzip: Durch das im Verdampfergefäß erzeugte Vakuum wird Spülwasser direkt aus dem Spülbad angesaugt. Die Steuerung der Menge erfolgt diskontinuierlich über das Beschickungsventil 1. Die Flüssigkeit wird durch das Heizmedium der angeschlossenen Wärmepumpe erhitzt und bis zu einem gewissen Grad verdampft. Im Trenngefäß erfolgt die Trennung der flüssigen Konzentratphase und der gasförmigen Dampfphase. Die konzentrierte Flüssigkeit wird von einer Pumpe über das Ventil 2 aus dem Verdampfer gesaugt. Der Wasserdampf wird im Kondensator verflüssigt und gelangt in eine in den Verdampfer integrierte Kondensatvorlage. Dabei gibt er Wärme ab, die über die Wärmepumpe wieder zur Verdampfung genutzt wird. Aus der Kondensatvorlage wird das Kondensat diskontinuierlich in die Spülbäder zurückgeführt (siehe auch Kap 4.1.2, Bild 4). Genaue Daten zu den eingesetzten Verdampfern sind in Tabelle A 3 im Anhang angegeben.

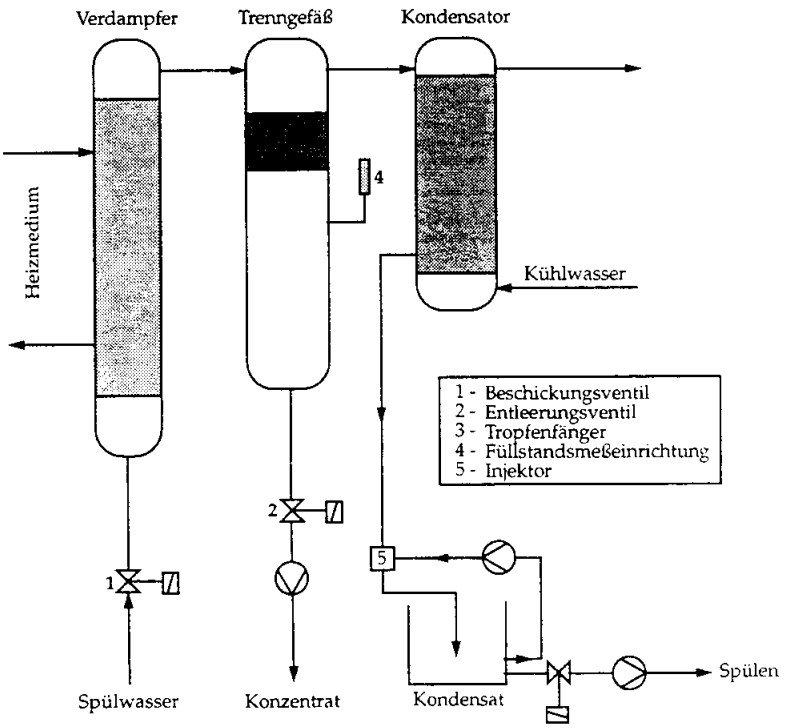

Bild 2: Schematische Darstellung des Verdampfers

4.1.2 Integration in die vorhandene Anlagentechnik

Der Anschluß des größeren Verdampfers an die Kaskadenspülen der Zinktrommelautomaten ist in Bild 4 dargestellt. Der Anschluß des kleineren Verdampfers an die Spülkaskade des Gestellautomaten ist analog ausgeführt. Zum Vergleich ist in Bild 3 die Situation vor der Installation des Verdampfers an den Trommelautomaten dargestellt.

Die Temperatur der Zinkbäder beträgt zwischen 25°C und ca. 30° C. Die Verdunstungsverluste der Zinkbäder an den beiden Trommelanlagen betragen etwa 1 kg/h und Bad, der gesamte Verdunstungsverlust beträgt zusammen also etwa 16 kg/h. Das gesamte in den Verdampfern erzeugte Konzentrat wird in einer Vorlage gesammelt. Daraus werden die Aktivbäder zweimal pro Woche aufgefüllt, wobei jeweils pro Trommelautomat durchschnittlich etwa 300 l benötigt werden. Das Kondensat wird kontinuierlich der Spüle 2 zugeführt. Hinter der Zweierkaskade ist eine Kreislaufspüle zur Erreichung des Spülkriteriums geschaltet.

In Zinkelektrolyten bildet sich verfahrensbedingt Natriumcarbonat (Soda), das entfernt werden muß, da es ab einer gewissen Konzentration den Metallisierungsprozeß beeinträchtigt. In einem Kristallisator, der in den Konzentratkreislauf der Verdampfer eingeschaltet ist, wird das Carbonat entfernt, gesammelt, in regelmäßigen Abständen aufgelöst und in die Abwasseranlage gegeben.

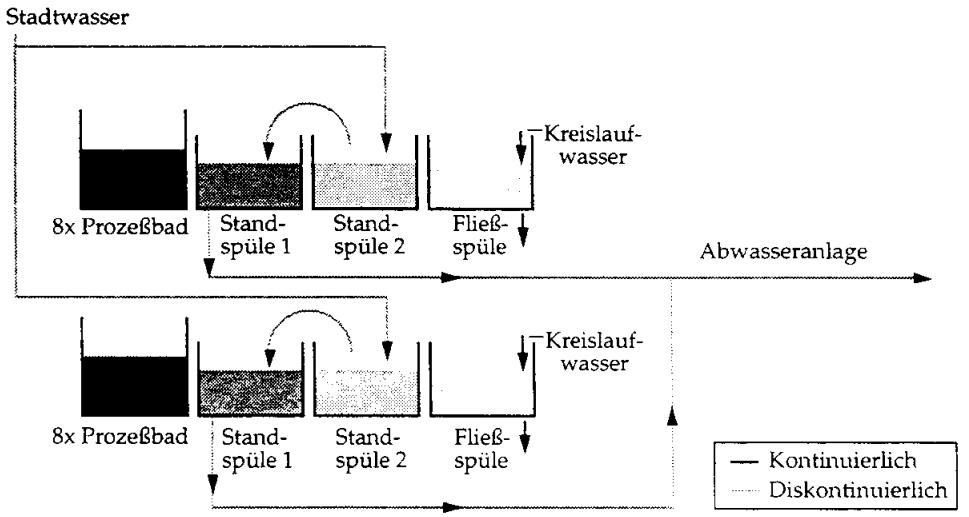

Bild 3: Zinktrommelautomaten vor Installation des Verdampfers

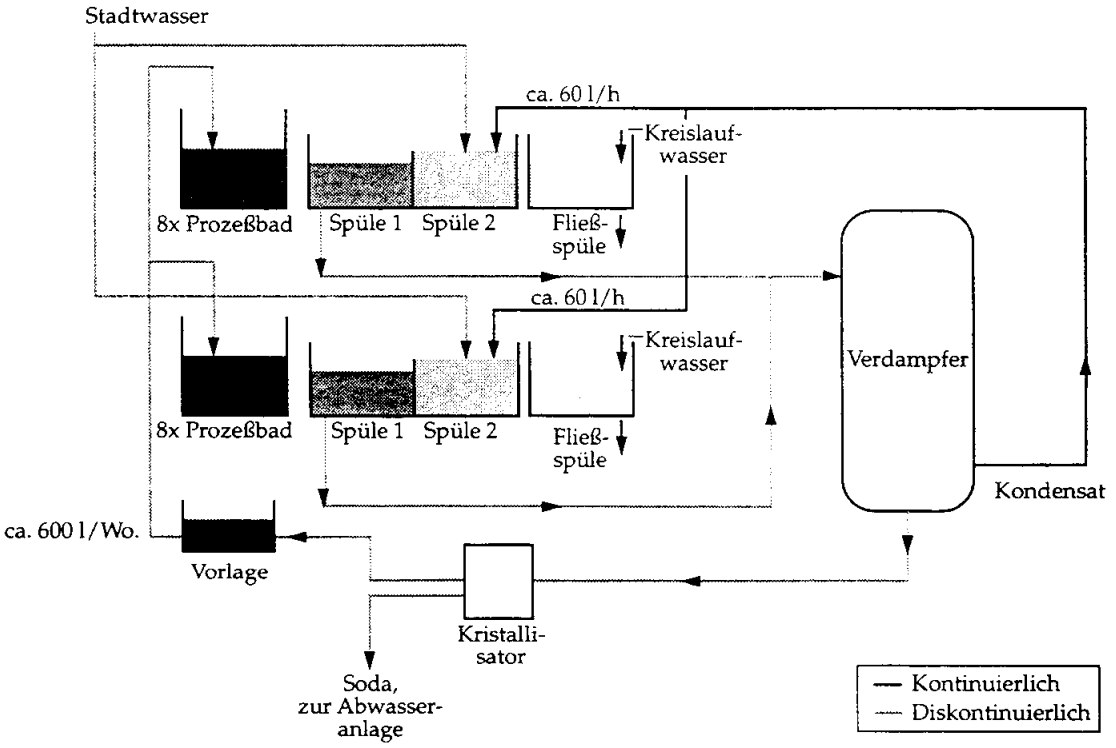

Bild 4: Integration des Verdampfers in die Zinktrommelautomaten

Die Verdampfer werden das ganze Jahr außer zur Reinigung kontinuierlich betrieben, d.h. sie reichern die ersten beiden Spülen hinter den Zinkbädern auch dann ab, wenn nicht produziert wird. Die Zinkkonzentration in der ersten Spüle schwankt täglich zwischen 0,6 g/l bei Arbeitsbeginn und 2,6 g/l bei Arbeitsende. Aus diesem Grund ist eine genaue Bestimmung des Spülkriteriums nicht möglich.

4.2 Cyanidoxidation mit Wasserstoffperoxid/UV-Strahlung

Zur Cyanid-Oxidation wird, statt wie bisher Natriumhypochlorit, das folgende Verfahren eingesetzt:

1) **Voroxidation mit Wasserstoffperoxid.**
Hier werden die leicht freisetzbaren und z.T komplexe Cyanide oxidiert. Dieser Behandlungsschritt ist beendet, wenn der Gehalt an leicht freisetzbarem Cyanid weniger als 0,1 mg/l beträgt. Dies ist bei der Fa. Rimmler in der Regel nach 2 Stunden der Fall.

2) **Hauptoxidation mit Wasserstoffperoxid und UV-Bestrahlung.**
Dabei werden die komplexen Metallcyanide oxidiert. Vermutlich erfolgt hier eine Aufspaltung der Komplexe durch die UV-Strahlung und dann die Oxidation des Cyanids. Komplexe Cyanide können jedoch auch direkt von entstehenden OH-Radikalen oxidiert werden.
Auch hier wird bis unter einen Wert von 0,1 mg/l für die leicht freisetzbaren Cyanide behandelt, dies dauert in der Regel mehrere Stunden.

4.2.1 Funktionsweise und Beschreibung der Anlage

Die UV-Anlage besteht aus zwei zylindrischen Reaktoren, die mit Quecksilberhochdruckmodulen mit je 10 kW Leistung bestückt sind. Die Reaktoren sind in Serie geschaltet, um eine möglichst lange Kontaktzeit des zu behandelnden Wassers mit der UV-Strahlungsquelle zu erzielen. Dem gleichen Ziel dient auch die spezielle Konstruktion der Reaktoren, die im Querschnitt schematisch in Bild 5 dargestellt ist. Ein- und Auslaß sind unten bzw. oben jeweils tangential am zylindrischen Reaktorgehäuse angebracht, so daß dieser vom Abwasser spiralförmig durchflossen wird. Alle wichtigen Anlagendaten sind ausführlich in Tabelle A 4 im Anhang angegeben.

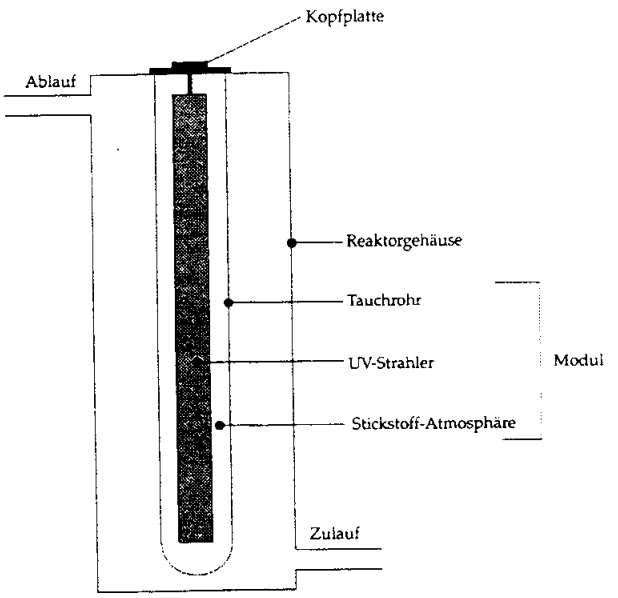

Bild 5: Schematische Darstellung des eingesetzten UV-Reaktors

Solche Anlagen werden nach folgenden beiden Parametern dimensioniert:

1) 5-10 kWh UV-Strahlungsleistung je m^3 Abwasser bei einer Chargenanlage.

2) Zudosierungsmenge 10 l Wasserstoffperoxid (35 %) je m^3 Abwasser bei einem Cyanidgehalt von 1 g/l.

Die Feineinstellung und Optimierung des Verfahrens erfolgte durch den Betreiber nach Inbetriebnahme der Anlage.

4.2.2 Integration in die vorhandene Anlagentechnik

Ein Schema der neuen Abwasseranlage ist in Bild 7, der Zustand vor Installation der UV-Anlage zum Vergleich in Bild 6 dargestellt.

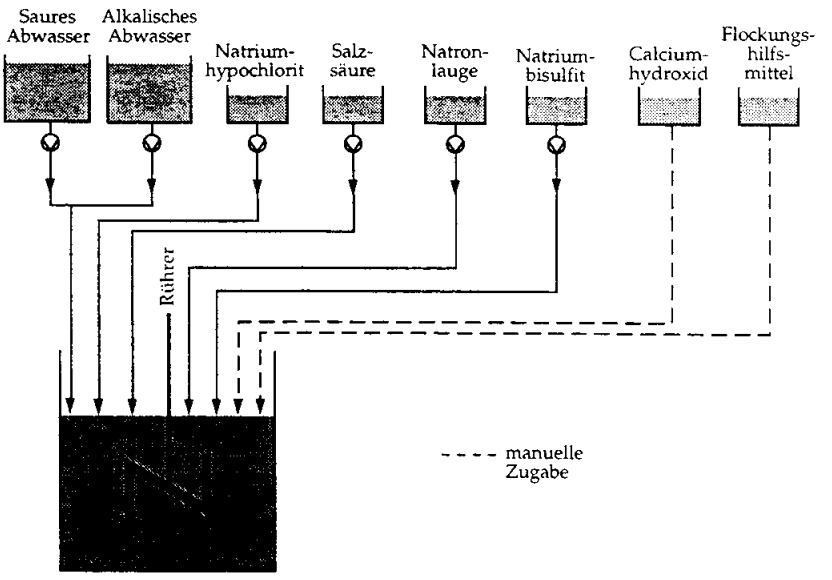

Bild 6: Schematische Darstellung des Chargenbehälters vor Einführung der Maßnahmen

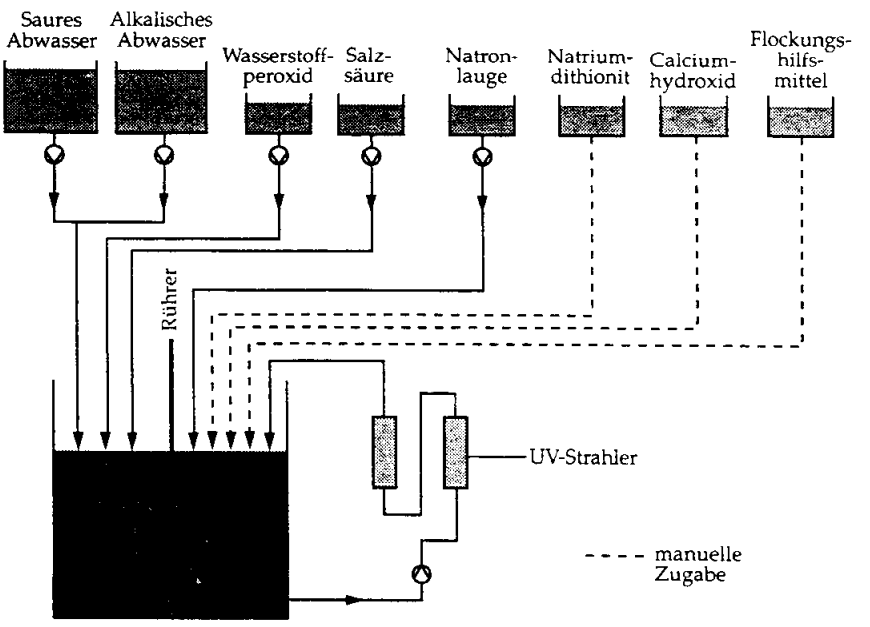

Bild 7: Schematische Darstellung des Chargenbehälters mit integriertem UV-Reaktor

Die Voroxidation findet im Chargenbehälter der Abwasseranlage statt. Dieser ist mit einer pH-Elektrode und der notwendigen Steuerung für die Einhaltung eines konstanten pH-Wertes ausgestattet. Die Zugabe des Wasserstoffperoxids in den Chargenbehälter erfolgt mittels einer Dosierpumpe mit einer maximalen Leistung von 63 l/h.

Das Abwasser wird zur UV-Bestrahlung im Bypass aus dem Chargenbehälter über die beiden Strahler wieder in den Behälter geführt. Die Leistung der dazu eingesetzten Umwälzpumpe beträgt ca. 5 m^3/h.

4.3 Chromatreduktion mit Natriumdithionit

Zeitgleich mit der Änderung der Verfahren zur Cyanid-Oxidation wurde auch das Verfahren der Chromatreduktion geändert. Gründe für diesen Wechsel waren ein geringerer Bedarf an Reduktionsmittel und Säure bzw. Lauge, damit geringere Lagerkosten, eine verbesserte Handhabung und insgesamt geringere Kosten.

Bei Verwendung von Natriumdithionit ist im Vergleich zu Natriumbisulfit weniger Reduktionsmittel notwendig, da für gleiches Reduktionsvermögen nur die halbe Stoffmenge (Mol) notwendig ist.

Vorteilhaft ist weiterhin, daß die Reduktion im neutralen pH-Bereich durchgeführt werden kann. Bei der Reduktion mit Natriumbisulfit muß der pH-Wert zunächst auf 2 abgesenkt und nach erfolgter Reaktion wieder angehoben werden. Es wird also Säure zur pH-Wert-Absenkung sowie Lauge, hier Calciumhydroxid, eingespart.

Das Natriumdithionit wird bei der Fa. Rimmler nicht, wie üblich, in Wasser gelöst und flüssig zudosiert, sondern in fester Form gelagert und diskontinuierlich zugegeben. Dadurch entfällt die Notwendigkeit eines Lagertanks für das Reduktionsmittel. Weiterhin entstehen, im Gegensatz zum Einsatz von Natriumbisulfit (15%ige Lösung), keine Probleme mit der Freisetzung von Schwefeldioxid aus dem Reduktionsmittel.

Der Endpunkt der Reaktion wird optisch durch einen Farbumschlag von grüngrau nach braun festgestellt.

4.4 Verfahrensablauf der Abwasserbehandlung

Der Ablauf der Abwasserbehandlung nach Einführung der Maßnahmen ist in Tabelle 4 wiedergegeben. Die sauren und alkalischen Abwässer wurden auch hier gemeinsam auf Cyanid behandelt.

	Schritt	Erläuterung	pH	Dauer
1	Abwassersammlung	Vermischen von10 m^3 saurem mit 10 m^3 alkalischem Abwasser.		
2	pH-Einstellung	Einstellung des Anfangs-pH-Wertes mit Natronlauge.	10,5	
3	**Cyanidoxidation**	**Voroxidation:** - **Zugabe von ca. 200 l Wasserstoffperoxid (35 %)** - **Endpunkterkennung: 0,1 mg/l leicht freisetzbares Cyanid, Cyanidbestimmung auf photometrischer Basis**	ca. 10	2 Stunden
		Hauptoxidation: - **Zugabe von 300 l Wasserstoffperoxid, UV-Einstrahlung mit 2 UV-Strahlern je 10 kW** - **Endpunkterkennung: 0,1 mg/l leicht freisetzbares Cyanid, Cyanidbestimmung auf photometrischer Basis**	ca. 9	5-7 Stunden
5	**Chromatreduktion (I)**	**Zugabe von etwa 8 kg Natriumdithionit.**	ca. 8	
6	**pH-Einstellung**	**Zugabe von Salzsäure.**	5,8-6,2	
7	**Chromatreduktion (II)**	- **Zugabe von ca. 10-15 kg Natriumdithionit (fest)** - **Endpunktserkennung durch Farbumschlag der Lösung**		2 Stunden
8	pH-Einstellung	- Zugabe von 100 kg Calciumhydroxid (fest) - Fällung der Metallionen als Hydroxide	8,5	5 Minuten 5 Minuten
9	Flockung	Zugabe von 250 g Flockungshilfsmittel je Charge		1/2 Stunde
10	pH-Kontrolle	Gegebenenfalls Einstellung des pH-Wertes auf die geforderten Einleitewerte	6-9	
11	Sedimentation	Verringerung des zu filtrierenden Schlammvolumens		6 - 8 Stunden
11a	Klarwasserabzug	Das Klarwasser gelangt über einen Abzug in den Kiesfilter/Selektivtauscher.		
12	Filtration in der Kammerfilterpresse	Schlamm aus der Charge wird filtriert, Filtrat gelangt in den Kiesfilter/Selektivtauscher.		1-2 Stunden
13	Kiesfiltration, Selektivtauscher	- Entfernung der evtl. noch im Filtrat vorhandenen Feststoffe durch die Kiesfiltration - Nicht gefällte Schwermetallionen werden mittels eines selektiven Kationenaustauschers aus dem Abwasser entfernt		
14	Endkontrolle	Überprüfung des pH-Wertes vor Einleitung		
15	Kanalisation			

Tabelle 4: Ablaufschema zur Abwasserbehandlung direkt nach Einführung der Maßnahmen (veränderte Prozeßschritte sind fett dargestellt)

Der hier dargestellte Ablauf der Abwasserbehandlung wurde im Verlauf des Projektes weiter optimiert (siehe Kapitel 9.2).

5 Projektverlauf

Die Inbetriebnahme der **Verdampfer** an den Zinkautomaten erfolgte im Februar 1992. Seit dieser Zeit arbeiten die Anlagen ohne Störungen.

Eine erste **UV-Anlage** mit V4A-Verrohrung und einer Leistung von 10 kW wurde im Januar 1992 in Betrieb genommen. Während des gesamten Jahres 1992 erfolgte eine Optimierung des Verfahrens. Bei der Behandlung von hochbelasteten Abwässern, wie z.B. Entfettungsbädern, ergaben sich aufgrund der notwendigen langen Oxidationszeiten und der begrenzten Speicherkapazität für Abwasser Engpässe, die durch den Einsatz von Natriumhypochlorit überbrückt wurden.

Im März 1993 wurde diese Anlage komplett durch eine 20 kW-Anlage mit PVDF-Verrohrung ersetzt. Der Wechsel des Rohrmaterials war aufgrund einer starken Korrosion der alten Anlage notwendig. Durch die Verdopplung der Anlagenleistung konnte die Behandlungszeit deutlich reduziert werden.

Wurde auch mit dieser Anlage der Überwachungswert für leicht freisetzbares Cyanid nicht erreicht, erfolgte eine Nachoxidation der Abwassercharge mit Caroat. Seit Abschluß der Einfahrphase im August 1993 war eine solche Nachbehandlung nicht mehr erforderlich.

In der Zeit von September 1993 bis Oktober 1993 wurde die Wirksamkeit des Wasserstoffperoxid/ UV-Verfahrens zur Cyanidoxidation mit der gegebenen Anlagentechnik und unter den zu diesem Zeitpunkt vorliegenden betrieblichen Randbedingungen stichprobenartig untersucht.

Anschließend wurden Modellversuche mit einer Technikumsanlage durchgeführt, um weitere Daten über die Leistungsfähigkeit des Verfahrens, insbesondere im Hinblick auf die Zerstörung von komplexem Nickelcyanid, zu ermitteln.

Zur weiteren Optimierung der Anlage wurde der Ablauf des Behandlungsverfahrens und einige betriebliche Randbedingungen geändert. Die wichtigste Änderung war dabei die getrennte Behandlung saurer und alkalisch-cyanidischer Abwässer. Daraufhin wurden weitere stichprobenartige Abwasseruntersuchungen durchgeführt.

6 Durchgeführte Untersuchungen zur Wirksamkeit der geänderten Abwasserbehandlung

6.1 Probenahme

Es wurden aus insgesamt 4 Chargen jeweils 4 Proben entnommen. Die Probenahme erfolgte

- Im Rohabwasser vor der Behandlung,
- Im Abwasser nach der Voroxidation,
- Im Abwasser nach der Hauptoxidation und
- Im behandelten Abwasser vor der Einleitung.

Die Randbedingungen der untersuchten Chargen sind in Tabelle A 5 im Anhang angegeben.

Die gesammelten Proben wurden in einem externen Labor nach DIN untersucht.

6.2 Ergebnisse der Abwasseruntersuchungen

Die Ergebnisse der Abwasseranalysen sind in Tabelle A 6 im Anhang wiedergegeben. Darüberhinaus sind dort auch die Ergebnisse der nachträglich untersuchten Chargen 5 und 6 angegeben (siehe Kapitel 9).

6.2.1 Zusammensetzung des Rohabwassers

Aus Tabelle A 6 sind die großen Schwankungen der einzelnen Parameter bei den verschiedenen Chargen zu entnehmen. Daneben ist der hohe Chloridgehalt des Abwassers auffällig, der vor allem auf folgende Quellen zurückzuführen ist:

- Dekapierungen (10 % Salzsäure),
- Beizen (10 % einer Salzsäure/Schwefelsäure-Mischung),
- Standspülen nach den sauren Zinkbädern (Chloridgehalt 8 - 10 g/l),
- Standspülen nach den Nickelbädern,
- Salzsäure bei der Abwasserbehandlung.

Besonders hohe Chloridgehalte stellen sich nach dem Verwerfen der Beizen ein.

6.2.2 Zusammensetzung des behandelten Abwassers

Nach Anhang 40 zur RahmenAbwVwV /1/ gelten für die untersuchten Abwasserparameter folgende Überwachungswerte:

-	Leicht freisetzbares Cyanid	0,2	mg/l
-	AOX[1]	1	mg/l
-	Nickel	0,5	mg/l
-	Zink	2	mg/l
-	Kupfer	0,5	mg/l

[1] Dieser Überwachungswert ist noch bis 31. Dezember 1994 ausgesetzt, wenn bestimmte Anforderungen erfüllt werden /1/.

Die Werte für **leicht freisetzbares Cyanid** lagen bei drei von vier Proben nach Abschluß der Hauptoxidation über dem geltenden Überwachungswert (Probe P3, siehe Anhang). Die Abweichungen von den vor Ort gemessenen Werten (Abbruchkriterium: < 0,1 mg/l) könnten darin begründet sein, daß die vor Ort durchgeführte Cyanidanalytik im Gegensatz zur DIN-Methode nicht das gesamte Cyanid erfaßt. Außerdem ist es denkbar, daß trotz durchgeführter Probenkonservierung in der Zeit zwischen Probenahme und Analyse eine Erhöhung der leicht freisetzbaren Cyanide (möglicherweise durch Auflösung der Feststoffe) stattgefunden hat. Eine Filtration der Probe kam nicht in Betracht, da dabei leicht freisetzbares Cyanid entweichen kann.

Generell läßt sich sagen, daß der weitaus größte Teil des Cyanids bereits während der Voroxidation zerstört wird. Im weiteren Verlauf der Abwasserbehandlung ergab sich eine nochmalige Abnahme des Cyanidgehaltes im Abwasser, so daß im Endkontrollschacht der geforderte Überwachungswert eingehalten wurde (Probe P4, siehe Anhang).

Die ermittelten **AOX**-Werte sind aufgrund des hohen Chloridgehaltes der Proben mit einer starken Ungenauigkeit behaftet. Aus diesem Grund wurde nur für die erste Charge eine AOX-Analyse durchgeführt.

Die Überwachungswerte für **Nickel** und **Zink** wurden im Endkontrollschacht immer eingehalten, für **Kupfer** jedoch in einem Fall überschritten.

6.3 Verfolgung des Abbauverhaltens einer organischen Modellsubstanz

Um die Wirksamkeit des eingesetzten Verfahrens hinsichtlich der Zerstörung von organischen Substanzen zu beurteilen, wurde dem Abwasser eine Modellsubstanz beigegeben, deren Abbau verfolgt werden kann.

Als Modellsubstanz wurde Saccharin ausgewählt, weil diese Substanz in der Galvanotechnik häufig eingesetzt wird. Saccharin ist nicht toxisch und kann auch bei ungenügendem Abbau in der Abwasserbehandlungsanlage keinen Schaden bei der Einleitung verursachen.

Das Saccharin wurde den Chargen 1 und 2 in einer Konzentration von 50 mg/l zugegeben. Im Anschluß an die UV-Oxidation konnte es nicht mehr nachgewiesen werden.

7 Auswirkung der eingeführten Maßnahmen

In Tabelle 5 sind die erzeugten Schlamm- und Abwassermengen sowie der Chemikalienverbrauch vor und nach Einführung der Maßnahmen gegenübergestellt:

	vorher, 1991	nachher, 1993	prozentuale Differenz
Schlamm	85 t	42 t	- 50 %
Abwasser			
Chargen	270	220	
Menge	5400 m^3	4400 m^3	- 18 %
Chemikalien zur Abwasserbehandlung			
Calciumhydroxid	24000 kg	5500 kg	- 77 %
Wasserstoffperoxid 35 %		55000 kg	
Natriumhypochlorit ≈ 15 %	160780 kg		
Salzsäure 31 %	210600 kg	104500 kg	- 50 %
Natronlauge 50 %	71550 kg	53900 kg	- 25 %
Natriumdithionit		5900 kg	
Natriumbisulfit ≈ 15 %	84420 kg		
Chemikalien zum Nachschärfen der Zinkbäder (2 Trommelanlagen)			
Natronlauge	2500 kg	1250 kg	- 50 %
Natriumcyanid	1250 kg	750 kg	- 40 %
Zink-Anoden	24000 kg	19200 kg	- 20 %

Tabelle 5: Schlamm-, Abwasser- und Chemikalienbilanz (Jahresmengen)

Darüberhinaus wurden folgende Auswirkungen beobachtet:

- Der Orientierungswert der SAD Billigheim für Cyanid im Schlamm (5 g/kg Trockensubstanz) konnte nicht eingehalten werden.
- Die Salzfracht im Abwasser sank nach Einführung der Maßnahmen.
- In der Produktion traten keine Probleme bei der Qualität der erzeugten Zinkschichten auf.

Sowohl Produktionsdaten als auch Angaben über eingesetzte Chemikalienmengen vor Einführung der Maßnahmen sind beim Projektträger nicht ausreichend dokumentiert worden.

Bedingt durch die stark schwankende Abwasserzusammensetzung konnte die Leistung des Oxidationsverfahrens nicht unter gleichartigen Bedingungen beurteilt werden. Die Verschiedenartigkeit des Abwassers entspricht den typischen Betriebsbedingungen einer Lohngalvanik.

Bei der Betrachtung der betrieblichen Auswirkungen sind drei verschiedene Maßnahmen zu berücksichtigen, die gleichzeitig eingeführt wurden:

- Rückführung von Badinhaltsstoffen mittels Verdampfer,
- Cyanidoxidation mit Wasserstoffperoxid/UV-Strahlung,
- Chromatreduktion mit Natriumdithionit.

Die Zuordnung der Daten zu den einzelnen Verfahren ist schwierig, da z.T. mehr als ein Verfahren Auswirkungen auf einen bestimmten Parameter hatte. Soweit eine Zuordnung durchgeführt werden kann, wird dies in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

7.1 Rückführung von Badinhaltsstoffen mittels Verdampfer

7.1.1 Schlamm

Durch die Rückführung der Zinkionen aus den Spülen in die Prozeßbäder muß bei der Abwasserbehandlung weniger Metall ausgefällt werden, wodurch sich die Schlammenge verringert.

7.1.2 Abwasser

Eine Verringerung des Frischwasserverbrauches und der Abwassermenge wurde durch die Rückführung des anfallenden Kondensates in die Spülen und des Konzentrates in die Prozeßbäder erreicht.

Durch die Rückführung des cyanidischen Zinkelektrolyten verringerten sich die Metall-, Cyanid- und Salzfracht im Abwasser.

7.1.3 Chemikalieneinsatz

Durch die Rückführung von ausgeschlepptem Zinkelektrolyt in die Prozeßbäder werden weniger Natriumcyanid und Ätznatron zum Nachschärfen der cyanidischen Zinkbäder benötigt.

Die Angaben über die rückgeführten Mengen beziehen sich nur auf die beiden Zinktrommelautomaten. Über den Zinkgestellautomaten liegen keine vergleichbaren Daten vor.

7.2 Cyanidoxidation mit Wasserstoffperoxid/UV-Bestrahlung

7.2.1 Schlamm

Die Auswirkung dieser Maßnahme auf die Schlammenge ist vernachlässigbar.

Der Orientierungswert der SAD Billigheim für den Cyanidgehalt im Schlamm wurde meist erheblich überschritten.

7.2.2 Abwasser

Der abwasserrechtlich relevante Wert für leicht freisetzbares Cyanid wurde nach Abschluß der Hauptoxidation nur in einem Fall unterschritten. In den anderen drei Fällen waren Überschreitungen zu verzeichnen. Im Endkontrollschacht lag der Wert in allen vier Fällen unter dem gesetzlichen Überwachungswert.

Mit dem Verzicht auf Natriumhypochlorit ist eine erhebliche Verringerung der Salzfracht verbunden.

Das Verfahren hat keinen Einfluß auf die Abwassermenge.

7.2.3 Chemikalieneinsatz

Aufgrund des geringeren Volumens wird bei Einsatz von Wasserstoffperoxid weniger Lagerfläche und Transportkapazität als bei Verwendung von Natriumhypochlorit benötigt.

7.3 Chromatreduktion mit Natriumdithionit

7.3.1 Schlamm

Die Chromatreduktion mit Natriumdithionit kann im Neutralen durchgeführt werden. Beim Einsatz von Natriumbisulfit ist eine pH-Wert-Absenkung bis auf 2 notwendig, die den Einsatz von Salzsäure und anschließend Calciumhydroxid zur Neutralisation erfordert. In einer Nebenreaktion bildet das Calciumhydroxid mit Sulfationen schwerlösliches Calciumsulfat (Gips). Jede Tonne Calciumhydroxid, die mit einem Wassergehalt von 65 % ausgefällt wird, bildet bei ausreichender Sulfatkonzentration theoretisch 5,25 t Gipsschlamm. Im alkalischen Abwasser sind Phosphate und Silikate aus Entfettungen enthalten, die ebenfalls mit Calcium schwerlösliche Verbindungen bilden. Ein großer Teil der ermittelten Schlammeinsparung ist also im vorliegenden Fall auf den Wechsel des Reduktionsmittels zurückzuführen.

Durch den verringerten Chemikalieneinsatz wird der Salzgehalt (Abdampfrückstand) im Eluat des Schlammes reduziert.

7.3.2 Abwasser

Hier ist eine geringere Aufsalzung durch die Einsparung von Chemikalien zu verzeichnen.

7.3.3 Chemikalieneinsatz

Beim Einsatz von Natriumdithionit werden erhebliche Chemikalienmengen eingespart. Eine Quantifizierung ist aufgrund der stetig wechselnden Abwasserzusammensetzung und der daraus resultierenden unterschiedlichen Verbräuche nicht möglich.

8 Berechnung der Betriebskosten

8.1 Kosten

In den Tabellen 6 und 7 sind die Betriebskosten vor und nach Einführung der Maßnahmen aufgeführt. Alle Preise entsprechen dem Stand Anfang 1994. Die Personalkosten wurden mit DM 200,-/Charge angesetzt. Grundlage der Berechnung der Transportkosten: Fahrer u. LkW DM 152,-/h, durchschnittlich 3,5 h: DM 532,-/Transport.

Die Kosten für die Schlammdeponie betrugen im vorliegenden Fall DM 510,-/t, da die gesamte Abwicklung über ein zwischengeschaltetes Labor erfolgte.

Chargen/Jahr					270
Abwasservol./Jahr [m^3]					5400
Abwasserkosten					
	Menge/Charge	**Menge/Jahr**	**Einheit**	**Kosten/Einheit**	**Kosten/Jahr**
Abwasser	20	5400	m^3	3,60 DM	**19.440 DM**
Chemikalienkosten an den Zinktrommelautomaten					
		Menge/Jahr	**Einheit**	**Kosten/Einheit**	**Kosten/Jahr**
Natriumcyanid		1250	kg	3,05 DM	3.813 DM
Zink-Anoden		24	t	2.320,00 DM	55.680 DM
Natronlauge		2500	kg	0,18 DM	450 DM
Summe Chemikalienkosten Zinktrommelautomaten					**59.943 DM**
Kosten der Abwasserbehandlung					
	Menge/Charge	**Menge/Jahr**	**Einheit**	**Kosten/Einheit**	**Kosten/Jahr**
Calciumhydroxid	88,9	24000	kg	0,30 DM	7.200 DM
Natriumhypochlorit	595,5	160780	kg	0,27 DM	43.411 DM
Salzsäure	780,0	210600	kg	0,10 DM	21.060 DM
Natronlauge	265,0	71550	kg	0,18 DM	12.879 DM
Natriumbisulfit	312,7	84420	l	0,30 DM	25.326 DM
Schlammdeponie	0,3	85	t	510,00 DM	43.350 DM
Abfallabgabe		85	Faktor	200,00 DM	17.000 DM
Analyse		13		670,00 DM	8.710 DM
Transport		13		532,00 DM	6.916 DM
Wartung, Ersatzteile					5.000 DM
Personal					54.000 DM
Summe Abwasserbehandlungskosten					**244.852 DM**

Tabelle 6 : Betriebskosten bei der Altanlage

Chargen/Jahr					220
Abwasservol./Jahr [m^3]					4400
Abwasserkosten					
	Menge/Charge	**Menge/Jahr**	**Einheit**	**Kosten/Einheit**	**Kosten/Jahr**
Abwasser	20	4400	m^3	3,60 DM	**15.840 DM**
Chemikalienkosten an den Zinktrommelautomaten					
		Menge/Jahr	**Einheit**	**Kosten/Einheit**	**Kosten/Jahr**
Natriumcyanid		750	kg	3,05 DM	2.288 DM
Zink-Anoden		19,2	t	2.320,00 DM	44.544 DM
Natronlauge		1250	kg	0,18 DM	225 DM
Summe Chemikalienkosten Zinktrommelautomaten					**47.057 DM**
Stromkosten des Verdampfers an den Zinktrommelautomaten					
		Menge/Jahr	**Einheit**	**Kosten/Einheit**	**Kosten/Jahr**
Strom		156672	kWh	0,21 DM	**32.901 DM**
Kosten der Abwasserbehandlung					
	Menge/Charge	**Menge/Jahr**	**Einheit**	**Kosten/Einheit**	**Kosten/Jahr**
Strahlerbetrieb	4,0	880	h		
Strom (Betrieb Strahler)	92,0	20240	kWh	0,21 DM	4.250 DM
Strahlerwechsel	0,01	0,59	Faktor	2.000,00 DM	1.173 DM
Calciumhydroxid	25,0	5500	kg	0,30 DM	1.650 DM
Wasserstoffperoxid	250,0	55000	kg	0,75 DM	41.250 DM
Salzsäure	475,0	104500	kg	0,10 DM	10.450 DM
Natronlauge	245,0	53900	kg	0,18 DM	9.702 DM
Natriumdithionit	26,8	5900	kg	2,80 DM	16.520 DM
Schlammdeponie	0,2	42	t	510,00 DM	21.420 DM
Abfallabgabe		42	Faktor	200,00 DM	8.400 DM
Analyse		6		670,00 DM	4.020 DM
Transport		6		532,00 DM	3.192 DM
Wartung, Ersatzteile					5.000 DM
Personal					44.000 DM
Summe Abwasserbehandlungskosten					**171.028 DM**

Tabelle 7: Betriebskosten nach Einführung der Maßnahmen

8.2 Wirtschaftlichkeit der Verfahren

In Tabelle 8 sind die Investitionskosten für die installierte Anlagentechnik aufgeführt:

Investitionen:	
UV-Oxidationsanlage	204.000 DM
Verdampfer 1+2	267.000 DM
Kristallisator	47.000 DM
alle Preise incl. Meßtechnik, Kühlkreisläufen, Montagematerial, Inbetriebnahme	
und Eigenleistungen des Projektträgers, zzgl. MWSt.	
Summe	**518.000 DM**

Tabelle 8: Investitionskosten

Eine Amortisationsrechnung für die installierten Anlagen wurde nicht durchgeführt. Eine solche Berechnung hätte nur pauschal für alle drei Maßnahmen zusammen erfolgen können, dies erschien im Hinblick auf eine Bewertung der einzelnen Verfahren nicht sinnvoll.

Die Betriebskosten bei der Cyanidoxidation mit Wasserstoffperoxid/UV-Strahlung sind erheblich vom Wasserstoffperoxidverbrauch abhängig. Dieser ist in Tabelle 7 mit einem Durchschnittswert von 250 l/Charge angesetzt, da er während der Projektlaufzeit ständig geändert wurde.

9 Weitergehende Untersuchungen

Die bisherigen Untersuchungen führten bezüglich des Cyanidgehaltes von Abwasser und Schlamm zu folgenden Ergebnissen:

- Der Cyanidgehalt im Schlamm war für eine Ablagerung auf der SAD Billigheim zu hoch.
- Die leicht freisetzbaren Cyanide im Abwasser wurden mit dem eingesetzten Verfahren in einem von vier Fällen bis unter den Überwachungswert abgebaut. In der Endkontrolle wurde der Überwachungswert jeweils eingehalten.
- Komplex gebundene Cyanide waren immer im Abwasser nachweisbar. Diese sind jedoch abwasserrechtlich nicht relevant (siehe Kapitel 1.2).
- Der sehr hohe Wasserstoffperoxidverbrauch verursachte hohe Betriebskosten. Eine Optimierung des Verbrauches senkt die Betriebskosten deutlich.

Das zu behandelnde Abwasser enthielt durch die Vereinigung der sauren und alkalischen Abwässer sowohl Cyanid als auch Nickel. Dadurch entsteht komplexes Nickelcyanid. Zusätzliche Versuche an einer Technikumsanlage sollten Aufschluß über die Eignung des Verfahrens zur Zerstörung von komplexem Nickelcyanid geben.

Darüberhinaus wurde eine geänderte Abwasserbehandlung eingeführt. Die Auswirkung dieser Veränderung wurde an zwei Abwasserchargen untersucht, wobei der Cyanidabbau über der Zeit gemessen wurde. Dabei wurde auch die Auswirkung der Behandlungsdauer auf die Reduktion des Cyanidgehaltes im Feststoff ermittelt.

9.1 Untersuchung des Abbauverhaltens komplexer Nickelcyanide

Um die Wirksamkeit des eingesetzten Oxidationsverfahrens bei der Zerstörung komplexer Nickelcyanide zu untersuchen, wurden metallarme cyanidische Lösungen aus dem untersuchten Betrieb mit einer definierten Menge Nickel versetzt und in einer Technikumsanlage mit Wasserstoffperoxid/UV-Strahlung behandelt.

Es wurden zwei Versuche mit einem Nickelgehalt der Lösung von 580 mg/l bzw. 1570 mg/l analog dem Behandlungsablauf in der großen Anlage durchgeführt. An die Voroxidation von 2 Stunden Dauer schloß sich die Hauptoxidation mit einer Dauer von 3,5 bzw. 4 Stunden an.

Das Nickel wurde titrimetrisch bestimmt, dabei wird nur das frei in Lösung befindliche Nickel erfaßt.

Die Bilder 8 und 9 zeigen die Ergebnisse dieser Versuche. Am Verlauf der Konzentrationen von Metall und komplexem Cyanid ist zu erkennen, daß nach der Metallzugabe bei Versuchsbeginn das Nickel zunächst komplexiert und dann im Verlauf der Versuche mit fortschreitender Oxidation der Komplexe wieder freigesetzt wurde.

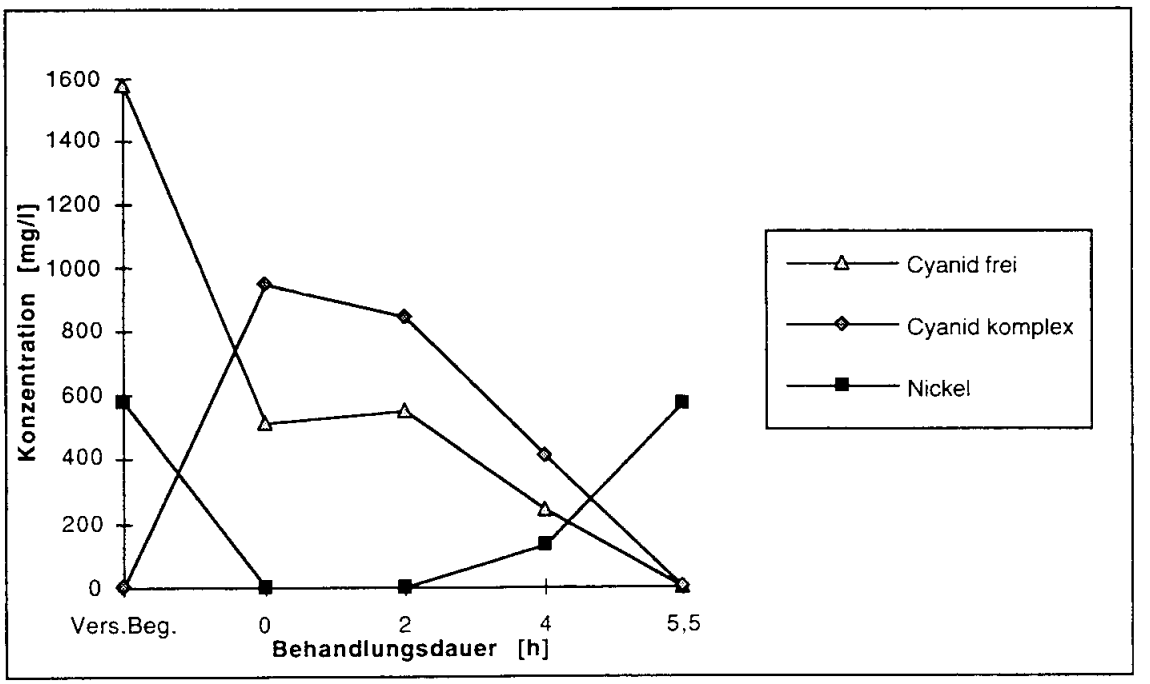

Bild 8: Modellversuch 1: Abbau von komplexem Nickelcyanid

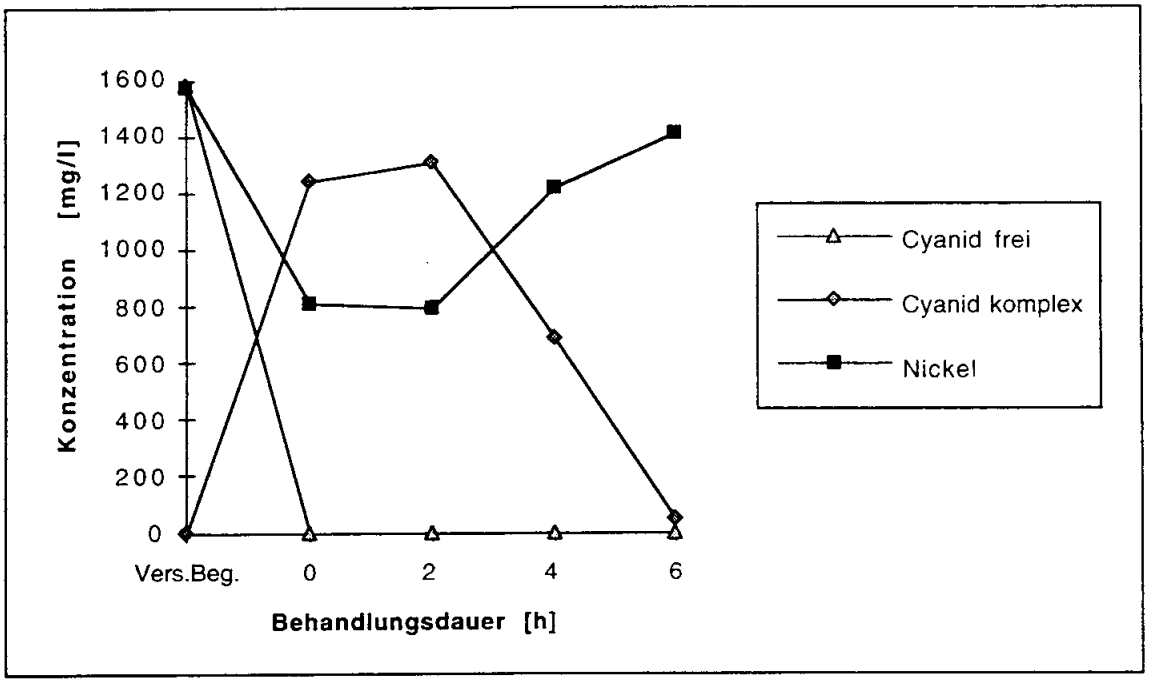

Bild 9: Modellversuch 2: Abbau von komplexem Nickelcyanid

9.2 Neuer Ablauf der Abwasserbehandlung

Trotz der Tatsache, daß auch komplexe Cyanide zerstört werden können, stellt die gemeinsame Behandlung metallhaltiger und cyanidhaltiger Abwässer eine hohe Belastung des Verfahrens dar.

Aus diesem Grund wurde die getrennte Behandlung der sauren und der alkalisch-cyanidischen Abwässer eingeführt. Die cyanidischen Abwässer werden

jetzt separat behandelt. Die sauren Abwässer werden entweder ebenfalls separat behandelt oder nach der Cyanidoxidation zu den alkalischen Abwässern gegeben.

In Tabelle 9 ist der veränderte Ablauf der Abwasserbehandlung für alkalisch-cyanidische Abwässer dargestellt.

	Schritt	Erläuterung	pH	Dauer
1	**Abwasservorlage**	**20 m^3 alkalisches Abwasser.**		
2	pH-Einstellung	Einstellung des Anfangs-pH-Wertes mit Natronlauge.	10,5	
3	Cyanidoxidation	Voroxidation: - Zugabe von ca. **100-200 l** Wasserstoffperoxid (35 %) - Endpunkterkennung: 0,1 mg/l leicht freisetzbares Cyanid, Cyanidbestimmung auf photometrischer Basis	ca. 10	**2-3** Stunden
		Hauptoxidation: - Zugabe von **150-300 l** Wasserstoffperoxid, UV-Einstrahlung mit 2 UV-Strahlern je 10 kW - Endpunkterkennung: 0,1 mg/l leicht freisetzbares Cyanid, Cyanidbestimmung auf photometrischer Basis	ca. 9	**4-6** Stunden
5	**Chromatreduktion**	**- Zugabe von ca. 18-25 kg Natriumdithionit (fest)** **- Endpunktserkennung durch Farbumschlag der Lösung**		2 Stunden
6	pH-Einstellung	- Zugabe von 100 kg Calciumhydroxid (fest) - Fällung der Metallionen als Hydroxide	8,5	5 Minuten 5 Minuten
7	Flockung	Zugabe von 250 g Flockungshilfsmittel je Charge		1/2 Stunde
8	pH-Kontrolle	Gegebenenfalls Einstellung des pH-Wertes auf die geforderten Einleitewerte	6-9	
9	Sedimentation	Verringerung des zu filtrierenden Schlammvolumens		6 - 8 Stunden
9a	Klarwasserabzug	Das Klarwasser gelangt über einen Abzug in den Kiesfilter/Selektivtauscher.		
10	Filtration in der Kammerfilterpresse	Schlamm aus der Charge wird filtriert, Filtrat gelangt in den Kiesfilter/Selektivtauscher.		1-2 Stunden
11	Kiesfiltration, Selektivtauscher	- Entfernung der evtl. noch im Filtrat vorhandenen Feststoffe durch die Kiesfiltration - Nicht gefällte Schwermetallionen werden mittels eines selektiven Kationenaustauschers aus dem Abwasser entfernt		
12	Endkontrolle	Überprüfung des pH-Wertes vor Einleitung		
13	Kanalisation			

Tabelle 9: Ablaufschema zur Abwasserbehandlung nach Einführung der Maßnahmen (veränderte Prozeßschritte oder -parameter sind fett dargestellt)

9.3 Untersuchung des Einflusses der Behandlungsdauer auf den Cyanidgehalt in Abwasser und Schlamm

Um die Auswirkungen der Veränderung des Abwasserbehandlungsverfahrens zu ermitteln, wurden zwei weitere Chargen behandelt und analytisch verfolgt. Dabei wurde eine gegenüber den ersten Chargen erweiterte Cyanidanalytik durchgeführt, um auch den Cyanidgehalt im Feststoff während der gesamten Behandlung verfolgen zu könnnen.

Die beiden Chargen wurden nach dem Ablaufschema aus Tabelle 9 behandelt. Die Behandlungszeit für die Hauptoxidation betrug insgesamt 10 Stunden, wobei nach 6 Stunden eine zusätzliche Probe genommen wurde. Alle Analysenergebnisse der beiden Chargen (Nr. 5 und 6) sind in Tabelle A 6 im Anhang wiedergegeben.

In den Bildern 10 und 11 ist der zeitliche Verlauf der Cyanidwerte während der Abwasserbehandlung dargestellt.

Folgende Ergebnisse lassen sich aus den gemessenen Werten ableiten:

- Ein nicht unbeträchtlicher Teil des Cyanids liegt im Feststoff vor.
- Der wesentliche Verfahrensschritt ist die Voroxidation. Während der gesamten Hauptoxidation ergeben sich sowohl beim Cyanid im Feststoff als auch beim komplexen Cyanid kaum noch Veränderungen.
- Der DOC als Maß für den Gehalt des Abwassers an organischen Stoffen sinkt lediglich während der Voroxidation ab. Entgegen den Erwartungen gab es während der Behandlung mit UV-Strahlung praktisch keine Veränderung des DOC.
- Der Anstieg des DOC sowie des komplexen und bei Charge 6 auch des leicht freisetzbaren Cyanids zwischen der Hauptoxidation und dem Ende der Fällung/Flockung ist derzeit nicht erklärbar. Selbst die gesamte Menge an Flockungshilfsmittel, bliebe sie in Lösung, ergäbe lediglich eine DOC-Zunahme von etwa 10 mg/l.
- Der aus dem Cyanidgehalt im Feststoff und den abfiltrierbaren Stoffen berechnete Cyanidgehalt in der Trockensubstanz nach Abschluß der Behandlung übersteigt mit 41 g/kg in Charge 6 den Orientierungswert der SAD Billigheim.
- Auch bei einem relativ hohen Nickelgehalt von 278,4 mg/l in Charge 5 wird fast das gesamte oxidierbare Cyanid bereits bei der Voroxidation zerstört. Dies ist überraschend, da komplexes Nickelcyanid mit Wasserstoffperoxid allein nicht einfach zu zerstören ist.
- Der Gehalt an komplexem Cyanid stieg bei beiden Chargen zwischen dem Ende der Hauptoxidation und dem Ende der Fällung/Flockung deutlich an. Eine Begründung hierfür konnte nicht gefunden werden.

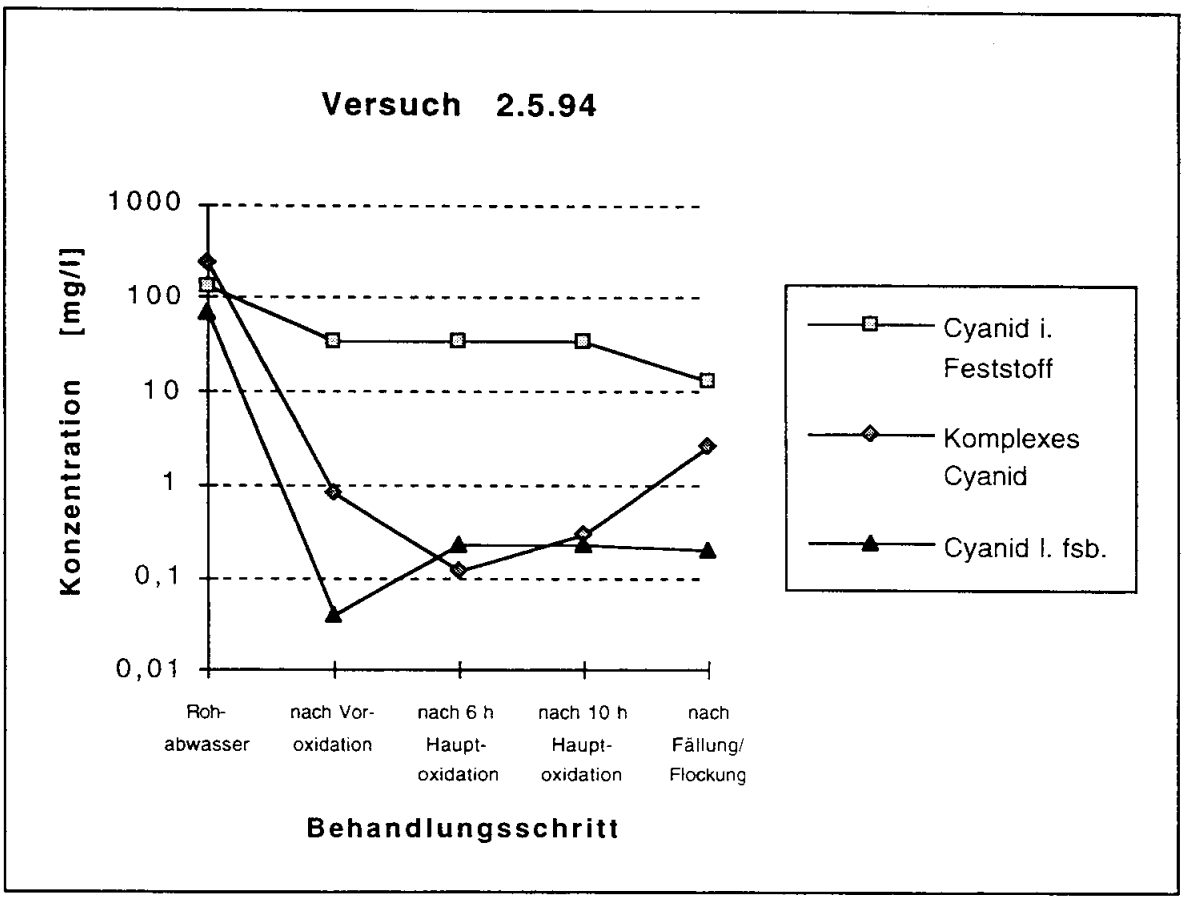

Bild 10: Verlauf der wichtigsten Cyanidwerte über der Zeit bei der Charge 5

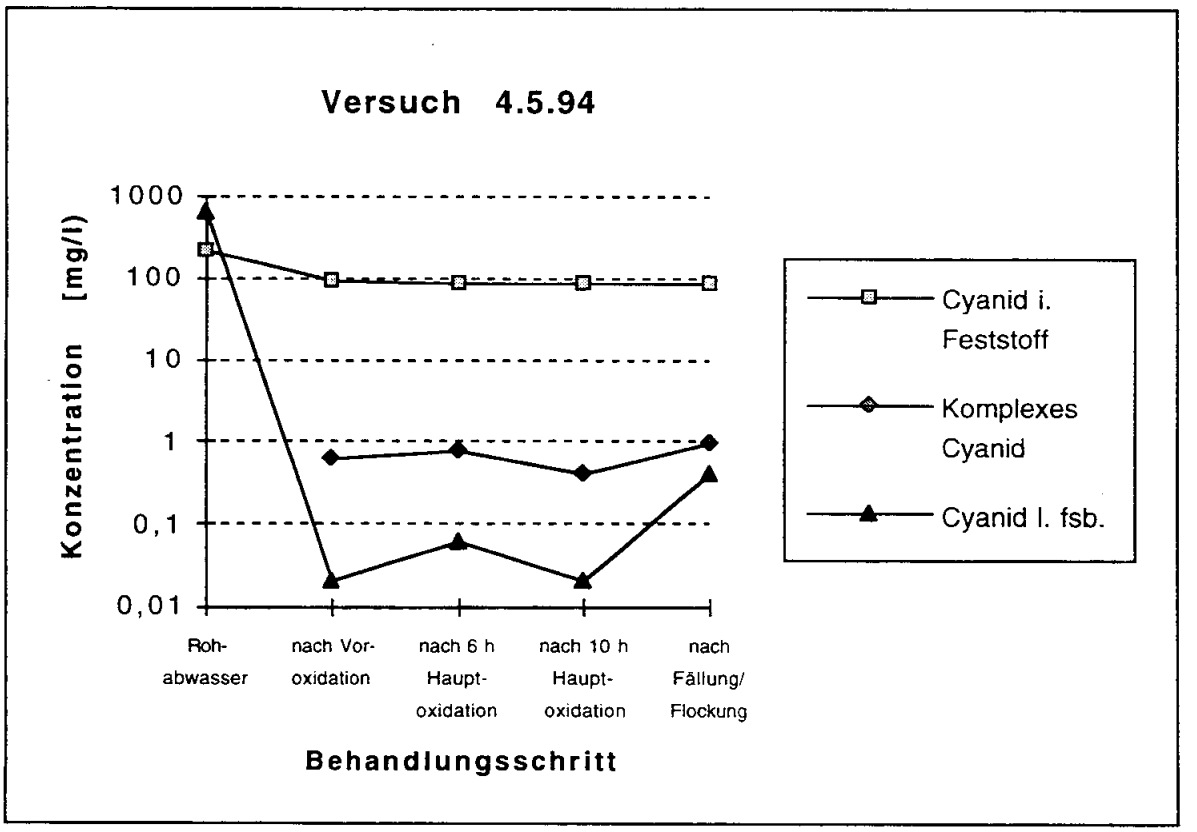

Bild 11: Verlauf der wichtigsten Cyanidwerte über der Zeit bei der Charge 6

Aus den Ergebnissen lassen sich folgende Fragen ableiten, die vor einer weiteren Bewertung des Verfahrens zu klären sind:

- Welche Art von Cyaniden liegt im Feststoff vor ?
- Welches ist die Quelle dieser Cyanide ?
- Sind die Cyanide im Feststoff durch eine pH-Wert-Absenkung freisetzbar und wenn ja, ab welchem Wert ?
- Welchen Einfluß hat die Zugabe von Natriumdithionit auf die Cyanide im Feststoff ?
- Welchen Einfluß haben die Konzentrationen der verschiedenen Metalle auf die Wirksamkeit des Verfahrens ?
- Warum werden die mit dem DOC erfaßten organischen Abwasserinhaltsstoffe während der Hauptoxidation nicht zerstört ?
- Welche Ursache hat der starke Anstieg des DOC zwischen dem Ende der Oxidation und dem Ende der Fällung/Flockung ?
- Sind die nach der Voroxidation noch vorhandenen komplexen Cyanide so stabil, daß sie nicht weiter dissoziieren ? Sollte dies der Fall sein, könnte die Cyanidoxidation allein mit Wasserstoffperoxid durchgeführt werden.

10 Verfahrenssicherheit, Verfahrensgrenzen und Übertragbarkeit der eingeführten Maßnahmen

10.1 Rückführung von Badinhaltsstoffen mittels Verdampfer

Die Betriebssicherheit der Verdampfer ist hoch. Seit ihrer Inbetriebnahme Anfang 1992 gab es keine Betriebsstörungen.

Mit dem beim Projektträger eingesetzten Zink-Elektrolyt, traten trotz wechselnder Produktionsbedingungen hinsichtlich der Schichtqualität keine Probleme auf. Andere Elektrolytsysteme müssen jedoch vor dem Einsatz eines Verdampfers auf ihre Unempfindlichkeit hin getestet werden.

Der Platzbedarf der untersuchten Anlage beträgt etwa 10 m^2. Für den Einsatz des Verdampfers waren folgende Anforderungen zu erfüllen:

- An der bestehenden Abwasserbehandlungsanlage mußten lediglich einige Rohranschlüsse durchgeführt werden.
- Für Betrieb und Wartung der Anlage sind keine speziellen Kenntnisse notwendig.

Der Einsatz unterliegt folgenden Grenzen:

- Der Einsatz eines Verdampfers ist generell nur dann sinnvoll, wenn das gewonnene Konzentrat wieder in die Produktion rückgeführt oder als Wertstoff verkauft werden kann.
- Bei Aufkonzentrierung stark verdünnter Flüssigkeiten sollte die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens überprüft werden.
- Für aggressive Flüssigkeiten (z.B. fluoridhaltig) sind evtl. teure Werkstoffe notwendig.

10.2 Cyanidoxidation mit Wasserstoffperoxid/UV-Strahlung

Für die Behandlung cyanidhaltiger Abwässer ist das untersuchte Verfahren eine mögliche Alternative. Vor einer Entscheidung über die Einführung sollten vor-Ort Pilotversuche unter Betriebsbedingungen vorgenommen werden. Dies gilt besonders für Lohnbetriebe mit einem stark schwankenden Produktspektrum. In jedem Fall ist eine sorgfältige Abstimmung der Verfahrensparameter auf die jeweiligen betrieblichen Randbedingungen notwendig.

Hohe Konzentrationen von Kupfer oder Zink im Abwasser begünstigen die Selbstzersetzung von Wasserstoffperoxid /2/ und erhöhen dadurch die Betriebskosten.

Cyanidhaltige Feststoffe, die aus der Produktion in die Abwasserbehandlungsanlage gelangen, werden nur zum Teil zerstört und führen zu einem hohen Cyanidgehalt im Schlamm.

Der Orientierungswert der SAD Billigheim für Cyanid im Schlamm kann mit dem Verfahren unter den derzeitigen betriebsspezifischen Bedingungen beim Projektträger nicht eingehalten werden.

Die hier beschriebenen Ergebnisse sind nicht nur von der Abwasserzusammensetzung abhängig, sondern auch von der Art der verwendeten UV-Reaktoren. Aus diesem Grund ist eine unmittelbare Übertragbarkeit auf Anlagen anderer Hersteller mit anderen Strahlerkonzepten nicht gegeben.

In einigen Anwendungsfällen könnte auch der Einsatz von Wasserstoffperoxid allein für eine ausreichende Cyanidoxidation ausreichen. Diese Verfahrensalternative sollte daher geprüft werden.

Für den Einsatz der Anlage zur Cyanidoxidation mit Wasserstoffperoxid und UV-Strahlung waren folgende Anforderungen zu erfüllen:

- Der Platzbedarf der untersuchten Anlage beträgt etwa 10 m^2. Dazu kommen etwa 2 m^2 für einen Wasserstoffperoxidtank.
- An der bestehenden Abwasserbehandlungsanlage mußten lediglich einige Rohranschlüsse durchgeführt werden.
- Für Betrieb und Wartung der Anlage sind keine speziellen Kenntnisse notwendig.

10.3 Chromatreduktion mit Natriumdithionit

Die Reduktion des sechswertigen Chroms zu dreiwertigem mit Natriumdithionit ist ein sicheres Verfahren. In keiner der untersuchten Abwasserchargen wurde der Überwachungswert für sechswertiges Chrom überschritten.

Durch den Einsatz des Natriumdithionits in fester Form entfällt die Bereitstellung eines Lagertankes. Weiterhin gibt es keine Probleme mit der Emission von Schwefeldioxid.

Dieses Verfahren zur Chromatreduktion kann grundsätzlich auch in anderen Betrieben eingesetzt werden.

11 Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen haben eine Reihe von Fragen in Bezug auf den Einsatz des Kombinationsverfahrens Wasserstoffperoxid/UV-Strahlung zur Cyanidoxidation aufgeworfen, die im Rahmen weiterer Untersuchungen geklärt werden müssten:

- Wo ist der Ursprung des cyanidhaltigen Feststoffes, entsteht er bereits in einem der Aktivbäder oder erst bei der Abwassersammlung ?
- Ändert sich die Art der im Feststoff gebundenen Cyanide im Verlauf der Behandlung ?
- Warum ergibt sich keine Senkung des DOC-Wertes im Abwasser ?
- Was ist die Ursache für das Absinken des Wertes für leicht freisetzbares Cyanid zwischen dem Ende der Oxidationsbehandlung und dem Ende der Fällung/Flockung ?
- Welchen Einfluß haben die verschiedenen Metalle und die vorkommenden Konzentrationsverhältnisse auf die Wirksamkeit des Verfahrens ?

Die im Verlauf des vorliegenden Projektes durchgeführten Untersuchungen zeigten eine Reihe weiterer Abwasser- und Abfallvermeidungspotentiale im Betrieb des Projektträgers auf, die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterentwickelt werden konnten. So besitzt z.B. die derzeitige Spültechnik eine Vielzahl weiterer Optimierungsmöglichkeiten.

12 Literaturverzeichnis

/1/ Allgemeine Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanfordrungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer - Rahmen-AbwasserVwV - in der ab 1. Januar 1992 geltenden Fassung

/2/ Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer: § 7a Wasserhaushaltsgesetz. Hrsg. vom Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser. - Köln: Bundesanzeiger
Metallbearbeitung, Metallverarbeitung: Hinweise und Erläuterungen zu Anhang 40 der Rahmen-Abwasser VwV. - 1993

/3/ Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie. Hauser Verlag, München, Wien (1991)

/4/ DIN 38 405 D 13

Anhang

Badreihen	Badvolumen	Konzentration Metall	Konzentration Cyanid
Zink cyan Trommelreihe I	6000 l	ca. 30 g/l Zn^{2+}	ca. 15 g/l CN^-
Zink cyan Trommelreihe II	6000 l	ca. 30 g/l Zn^{2+}	ca. 15 g/l CN-
Zink cyan Gestelle	6000 l	ca. 30 g/l Zn^{2+}	ca. 60 g/l CN^-
Zink sauer Trommeln	6000 l	ca. 30 g/l Zn^{2+}	
Zinn Trommelreihe	2000 l	ca. 15 g/l Sn^{4+}	
Blauchromatierung	ca. 800 l	0,5 g/l Cr^{6+}	
Gelbchromatierung	ca. 800 l	20 g/l Cr^{6+}	
Schwarzchromatierung	ca. 800 l	20 g/l Cr^{6+}	
Kupfer cyan/Nickelreihe	1200 l /1800 l	20 g/l Cu^{2+}/60 g/l Ni^{2+}	ca. 30 g/l CN^- (Kupferbad)
Handgalvanik			
Glanznickel I (Watts)	2500 l	60 g/l Ni^{2+}	
Glanznickel II (Watts)	2500 l	60 g/l Ni^{2+}	
Glanznickel III (Watts)	2500 l	60 g/l Ni^{2+}	
Mattnickel (Watts)	1800 l	60 g/l Ni^{2+}	
Chrom	1200 l	ca. 300 g/l CrO_3	
Kupfer cyanidisch	1800 l	20 g/l Cu^{2+}	ca. 30 g/l CN^-
Zinn	1800 l	ca. 15 g/l Sn^{4+}	
Zink I sauer	1200 l	ca. 30 g/l Zn^{2+}	
Zink II sauer	1200 l	ca. 30 g/l Zn^{2+}	
Zink III sauer	1200 l	ca. 30 g/l Zn^{2+}	

Tabelle A 1: Badsysteme

Produktionsbereich	Ablaßzyklus der Standspüle	Abwassermenge/ Tag
Zink cyanidisch (auch Handgalvanik)	2 - 3 Tage	≈ 1 m^3
Kupfer cyanidisch	Diskontinuierlich, je nach Durchsatz	≈ 0,6 m^3
Entfettungen	2 - 3 Tage	≈ 1,2 m^3
Regenerate und Rück-spülwässer Kreislaufanlage	Je nach Belastung der Anlage	≈ 7,4 m^3
Nickel	3 Tage	≈ 1,8 m^3
Zinn	Diskontinuierlich, je nach Durchsatz	≈ 0,8 m^3
Chrom (Handgalvanik)	Diskontinuierlich, je nach Durchsatz	≈ 0,3 m^3
Chromatierungen (Bäder und Spülen)	Unterschiedliche Abstände	≈ 0,6 m^3
Beizen	Diskontinuierlich, je nach Durchsatz	≈ 1,2 m^3
Zink sauer	Diskontinuierlich, je nach Durchsatz	≈ 0,7 m^3

Tabelle A 2: Herkunft und Menge der Abwässer im Jahr 1991

Der Abwasseranfall in der Handgalvanik konnte aufgrund betrieblicher Gegebenheiten in dieser Tabelle nicht erfaßt werden.

Daten der Verdampfer

Verdampfer 1 für cyanidische Zinkbäder Gestellware, 2 Standspülen	
Kondensatleistung*	60 kg/h (theoretisch)
Gesamtanschlußwert	14 kW
Stromaufnahme während des Betriebes	k. A.
Stromaufnahme Wärmepumpe	11,3 kW (theoretisch)
Energie pro kg Kondensat	0,18 kW
Abmessungen B/T/H	1340/1050/2500 mm
Verdampfer 2 für cyanidische Zinkbäder Trommelware, 4 Standspülen	
Kondensatleistung*	120 kg/h (theoretisch)
Gesamtanschlußwert	26 kW
Stromaufnahme während des Betriebes	15,8 kW
Stromaufnahme Wärmepumpe	17,8 kW (theoretisch)
Energie pro kg Kondensat	0,16 kW
Abmessungen B/T/H	ca. 1800/1200/3000 mm
Platzbedarf	ca. 10 m^2

* *Kondensatleistung bezogen auf* *20° C Wassertemperatur,*
20° C Umgebungstemperatur
40° C Kühlmittelkondensationstemperatur und
10° C Verdunstungstemperatur

Tabelle A 3: Daten zu den Verdampfern

Daten zur UV-Anlage

Durchflußmenge:	5 m^3/h
Strahler:	2
Strahlerleistung gesamt:	2 x 10 kW
Reaktionskammervolumen:	ca. 2 x 5 l
Kontaktzeit (theoretisch):	16-24 sec
Standzeit der Strahler:	mind. 2000 Betriebsstunden
Wellenlänge:	$UV_c \approx 200 - 280$ nm
Wirkungsgrad:	15 %
Typ:	Quecksilberhochdruckstrahler
Platzbedarf inkl. H_2O_2 -Tank	ca. 5-7 m^2

Tabelle A 4: Daten zur UV-Anlage

Chargen-bezeich-nung	Datum	Abwasser-volumen [m^3]	Wasser-stoff-peroxid-menge Voroxida-tion [l]	Dauer Vor-oxidation [h]	Wasser-stoff-peroxid-menge Haupt-oxidation [l]	Leistung UV-Strahler [kW]	UV-Ein-strahl-zeit [h]	Um-wälz-leistung [m^3/h]
C1	24.9.1993	20	200	2	300	2 X 10	7	5
C2	30.9.1993	20	200	2	300	2 X 10	5	5
C3	4.10.1993	20	200	2	300	2 X 10	6	5
C4	8.10.1993	20	200	2	300	2 X 10	5	5
C5	2.5.1994	20	130	2	170	2 X 10	10	5
C6	4.5.1994	20	180	2	260	2 X 10	10	5

Tabelle A 5: Randbedingungen der untersuchten Chargen

Proben-bezeichnung 1)	Kupfer mg/l	Zink mg/l	Nickel mg/l	Eisen mg/l	Chrom mg/l	Chrom VI mg/l	Cyanid gesamt im Original 2) mg/l	Cyanid gesamt mg/l	Cyanid leicht fsb. mg/l	Cyanid i. Feststoff 4) mg/l	Cyanid komplex 4) mg/l	Chlorid mg/l	Sulfat mg/l	pH	AOX mg/l	DOC mg/l	Abfiltr. Stoffe mg/l	Spez. H_2O_2-Verbrauch (bezogen auf Cyanid ges) l/kg CN^-	Verhältnis tatsächlicher/ stöchiometr. Verbrauch
C1P1	35	70	136			n.n.		878	395		483	9295	1865	9	8,4				
C1P2	38	85	128			n.n.		22,8	1,4		21,4	9110	1840	11	7,8			22,8	6,1
C1P3	39	70	113			n.n.		21,4	0,4		21	9520	1890	10,8	2,1			39473,68	10554,46
C1P4	0,4	1,2	0,5			n.n.		0,1	0		0,1	9400	1960	7,2	1				
C2P1	4,3	112	624			n.n.		1462	616		846	8831	2429	9,5					
C2P2	3,9	104	558			n.n.		158,6	5,6		153	8900	2350	11,2				15,19	4,06
C2P3	4,5	85	421			n.n.		42,7	1,7		41	8810	2400	10,6				140,98	37,69
C2P4	0,6	1,1	0,3			n.n.		0,5	0,1		0,4	9130	2480	6,1					
C3P1	36	952	238			n.n.		1548	587		961	8140	1780	10,5					
C3P2	3,1	910	185			n.n.		316,2	1,2		315	8010	1750	10,3				16,29	4,36
C3P3	2,9	925	192			n.n.		22,3	0,3		22	7820	1760	10,1				53,89	14,41
C3P4	0,2	0,5	0,4			n.n.		0,15	0		0,15	8060	1820	8,1					
C4P1	31,5	855	788			n.n.		1073	428		645	7760	2170	10,7					
C4P2	2,8	870	612			n.n.		453,4	1,4		452	7520	2140	10,4				54,54	14,58
C4P3	2	843	588			n.n.		42,1	0,1		42	7650	2180	10,4				38,51	10,3
C4P4	0,1	1,1	0,2			n.n.		0,45	0,1		0,35	7850	2240	8,6					
C5P1	57,86	109,4	278,4	54,89	100,14		436,8	308,4	67,56	128,4	240,84			12,5		425	676		
C5P2							36	0,87	0,04	35,13	0,83			9,2		208	1280	22,2	6
C5P3a							35,52	0,34	0,22	35,18	0,12			9,1		191	920		
C5P3b							34,38	0,52	0,22	33,86	0,3			9		192	965		
C5P4	10,8	0,42	7,38	0,07	0,1		5) 16,08	2,76	0,2	13,32	2,56			8,8		224	5) 194		
C6P1	186,53	160,6	153,07	84,36	96,59		840	6) 624	660	216	6)			13,2		529	673		
C6P2							89,04	0,65	0,02	88,39	0,63			9,3		196	1697	14,3	3,8
C6P3a							88,08	0,84	0,06	87,24	0,78			9,3		191	1597		
C6P3b							86,88	0,41	0,02	86,47	0,39			9,3		192	1493		
C6P4	2,21	1,46	2,32	0,84	0,35		88,3	1,38	0,4	86,92	0,98			8,7		282	2153		

Tabelle A 6: Analysenergebnisse der Chargen 1 bis 6

Anmerkungen zur Tabelle siehe nächste Seite.

1)
Probenbezeichnung

Probe	Beschreibung
P1	Rohabwasser vor der Behandlung
P2	Abwasser nach der Voroxidation
P3	Abwasser nach der Hauptoxidation
P4	Behandeltes Abwasser vor der Einleitung

Die Kennzeichnung der Proben erfolgt durch eine Zeichenkombination der Form C + *Nummer der Charge* P + *Nummer der Probe*. Die Probenbezeichnung C5P1 bezeichnet also das Rohabwasser der fünften Charge.
Die beiden Zwischenproben bei Charge 5 und 6, die nach 6 Stunden Hauptoxidation entnommen wurden, sind mit P3a bezeichnet, die beiden Proben nach Abschluß der Hauptoxidation mit P3b.
Die Probe P4 wurde bei den Chargen 1-4 in der Endkontrolle gezogen. Bei den Chargen 5 und 6 erfolgte die Probenahme im Behandlungsbehälter vor der Sedimentation.

2)
Probenvorbereitung zur Ermittlung des Cyanid gesamt im Original:
Die Probe wurde aufgeschüttelt, ein Aliquot entnommen und homogenisiert. Diese Lösung wurde nach DIN auf Cyanid gesamt untersucht.

3)
Analysenmethoden:

Chargen 1-4	
Kupfer, Zink, Nickel:	Atomabsorptionsspektrometer
Chrom(VI):	Ionenchromatographie
Cyanid:	DIN 38 405 - D 13
Chlorid, Sulfat:	DIN 38 405 - D 19
AOX:	DIN 38 409 - H 14
Chargen 5-6	
Kupfer, Zink, Nickel	
Eisen, Chrom:	ICP
Cyanid:	DIN 38 405 - D 13
DOC:	DIN 38 409
Abfiltrierbare Stoffe:	DIN 38 409 - H 2 - 3

4)
Die Werte für Cyanid im Feststoff und Cyanid komplex sind aus den Meßwerten berechnet. Als Cyanid im Feststoff wurde die Differenz zwischen Cyanid gesamt im Original und Cyanid gesamt, als Cyanid komplex die Differenz zwischen Cyanid gesamt und Cyanid leicht freisetzbar angesetzt.

5)
Bei Charge 5 sind nach Fällung/Flockung die Werte für Cyanid gesamt im Original und Abfiltrierbare Stoffe nicht plausibel.

6)
Bei Charge 6 im Rohabwasser (C6P1) ist der Wert für Cyanid gesamt nicht plausibel, es handelt sich wahrscheinlich um einen Meßfehler. Aus diesem Grund wurde kein Wert für das errechnete komplexe Cyanid angegeben.

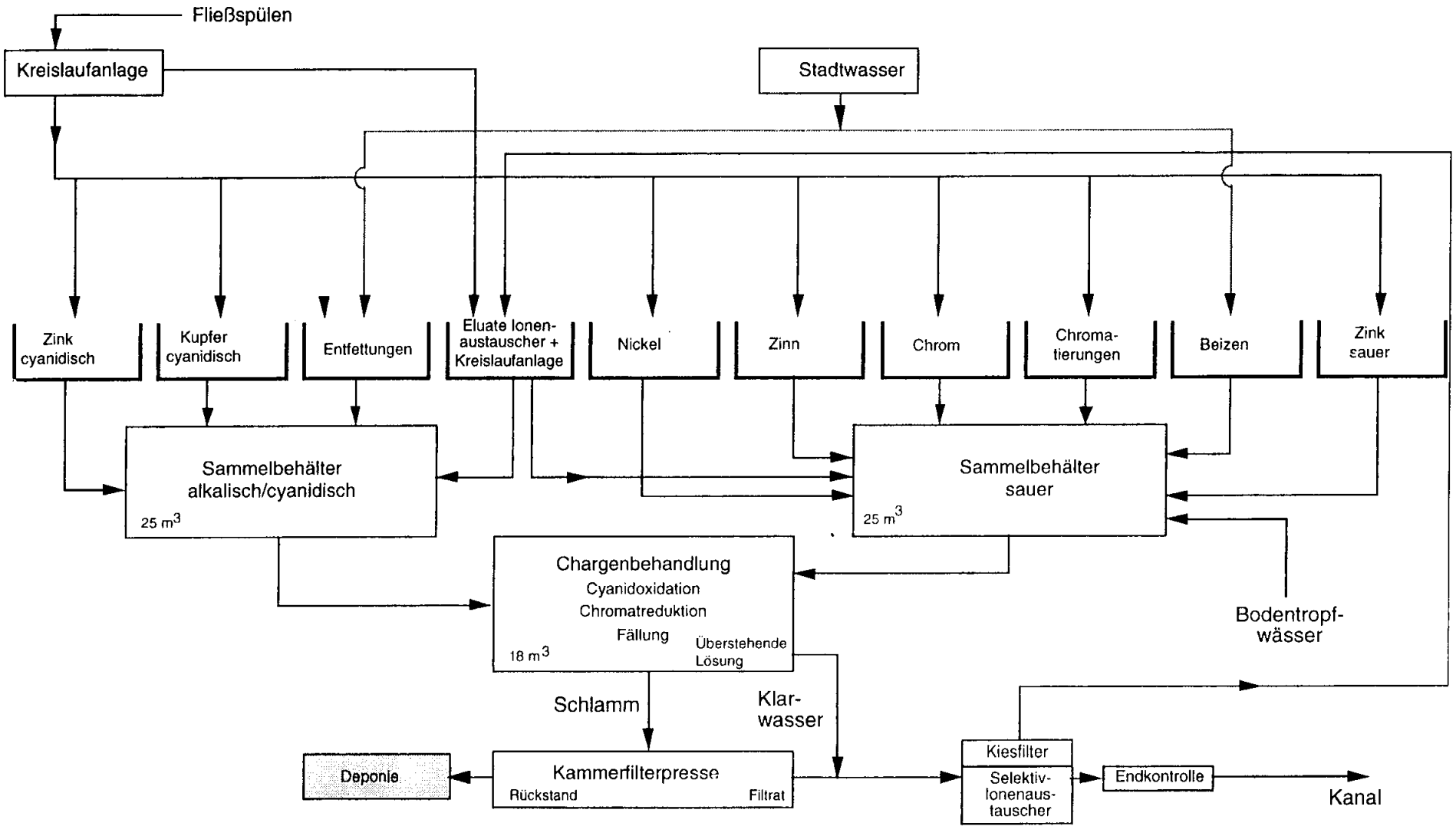

Bild A1: Abwasserführung und -behandlung vor Einführung der Maßnahmen (schematisch)