Zentraler Fachdienst Wasser – Boden –Luft – Abfall – Altlasten bei der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

8

Handbuch Abfall 1

Beratungsprogramm zur Reststoffvermeidung und –verwertung in Baden-Württemberg

Untersuchung von Galvanisieranlagen

Branchengutachten

IMPRESSUM

Herausgeber	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
ISSN	0941-780 X (Zentraler Fachdienst Wasser, Boden, Abfall, Altlasten bei der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg) 0949-0493 (Handbuch Abfall 1)
Bearbeitung	Prof. Dr. Rainer Gräf WRG-Ingenieurbüro für Umweltschutzberatungen und technische Übersetzungen 71679 Asperg Dipl.-Ing. (FH) Hans-Martin Pflumm Ingenieurbüro für betrieblichen Umweltschutz (IbU) 72116 Mössingen mit beratender Unterstützung durch Dr. L. Hartinger, 71229 Leonberg Nur Teil B anteilig: Peter Denz A-D-W Ingenieurbüro für Umweltschutz- und Industrieabwassertechnik G.b.R. 70734 Fellbach
Projektträger	Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg Referat Abfallvermeidung, -verwertung
Projektkoordinator	Lahmeyer International GmbH Postfach 71 06 51 60496 Frankfurt/Main
Umschlaggestaltung	Stephan May, Marxzell-Schielberg Christel Klenk, Sinsheim
Druck	Firma Druckerei Grässer, Karlsruhe
Gedruckt auf	Recyclingpapier aus 100 % Altpapier, 80 g/m^2 Umschlagkarton aus 100 % Altpapier weiß, 250 g/m^2
Bezug	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Referat 15 - Bibliothek Postfach 21 07 52, 76157 Karlsruhe Telefax 0721/983-1456
Preis	30,- DM

Nachdruck - auch auszugsweise - ist nur unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren nach vorheriger Zustimmung des Herausgebers gestattet. Die Verwendung für Werbezwecke ist grundsätzlich untersagt.

Karlsruhe 1997

Vorwort

Das Umweltministerium Baden-Württemberg - seit Juni 1996 Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg - hat im Herbst 1993 das anlagenbezogene "Beratungsprogramm zur Vermeidung und Verwertung von Reststoffen [1] aus Industrie und Gewerbe" begonnen.

Das Programm wird aus Mitteln der baden-württembergischen Landesabfallabgabe finanziert. Die Landesabfallabgabe ist seit 1991 von Erzeugern bestimmter, im Landesabfallabgabengesetz aufgeführter Sonderabfälle zu entrichten. Die Mittel der Abgabe müssen vom Land zweckgebunden eingesetzt werden, z.B. zur Erforschung und Entwicklung von Verfahren zur Vermeidung und Verwertung von Sonderabfällen sowie für die betriebliche Beratung auf diesem Gebiet.

Während der Laufzeit des Programms sollen rund 150 sonderabfallrelevante Anlagen aus den für Baden-Württemberg wichtigsten Branchen durch Fachgutachter untersucht und beraten werden. Ziel ist die Ausschöpfung der Reduktionspotentiale, die vom "Forum zur Sonderabfallwirtschaft Baden-Württemberg" ermittelt wurden.

Zur Förderung der Abfallvermeidung und -verwertung in Industrie und Gewerbe haben einzelne Bundesländer - z.B. Hessen - Vollzugsprogramme zur Umsetzung des Reststoff- bzw. nunmehr Abfallvermeidungs- und -verwertungsgebots nach § 5 Abs. 1 Nr. 3 Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) verabschiedet und durchgeführt. Beim baden-württembergischen Beratungsprogramm stehen dagegen die abfallabgabepflichtigen Sonderabfälle im Vordergrund, soweit sie in relevanten Mengen anfallen und maßgebliche Vermeidungs- oder Verwertungspotentiale erwarten lassen. Derartige Sonderabfälle fallen nicht nur in immissionsschutzrechtlich genehmigungsbedürftigen Anlagen an, sondern zu einem erheblichen Anteil auch in solchen Anlagen, auf die § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG keine Anwendung findet.

Das baden-württembergische Beratungsprogramm umfaßt daher sowohl immissionsschutzrechtlich genehmigungsbedürftige als auch nicht genehmigungsbedürftige Betriebe und beruht - im Gegensatz zu Vollzugsprogrammen zur Umsetzung des § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG - auf der freiwilligen Teilnahme von Betrieben.

---

1 Die Verwendung des Begriffs Reststoff ist historisch bedingt. Gemeint ist damit Abfall (zur Verwertung bzw. zur Beseitigung) im Sinne des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (KrW-/AbfG).

Für das Beratungsprogramm sind Fachgutachter aus den Bereichen Wissenschaft, Forschung und Technik verpflichtet worden, die spezifische Kenntnisse bezüglich der zu untersuchenden Branche haben. Diese Fachgutachter erarbeiteten zunächst ein Branchengutachten (Teil A), in dem alle bedeutsamen technischen Möglichkeiten für eine wirksame Vermeidung und Verwertung der jeweils branchentypischen Abfälle zusammengestellt sind. Das Branchengutachten enthält darüber hinaus Informationen, die für eine wirtschaftliche und ökologische Beurteilung dieser Verfahren relevant sind, soweit diese Informationen auf allgemeiner Ebene - d.h. ohne Berücksichtigung betriebsspezifischer Gegebenheiten - aussagekräftig sind.

Im Anschluß führten die Gutachter für jeden der teilnehmenden Betriebe eine detaillierte Einzeluntersuchung durch. Dabei wurden in enger Abstimmung mit Betrieben und zuständigen Fachbehörden die organisatorischen und technischen Möglichkeiten zur Vermeidung und Verwertung der anfallenden Abfälle untersucht. Um die Problematik des einzelnen Betriebes möglichst vollständig zu erfassen, betrifft dies nicht allein abfallabgabepflichtige Abfälle, sondern auch sonstige im Einzelfall relevante Abfälle und betriebliche Abwässer. Die festgestellten Möglichkeiten zur Abfallvermeidung und -verwertung wurden von den Fachgutachtern nun unter den konkreten Randbedingungen des Betriebs bezüglich der technischen Machbarkeit, der Wirtschaftlichkeit sowie anhand ökologischer Kriterien bewertet. Auf dieser Basis erarbeiteten die Gutachter Maßnahmenempfehlungen, die zusammen mit allen über den untersuchten Betrieb erhobenen Daten und Informationen in einem Einzelgutachten niedergelegt wurden. Dieses Einzelgutachten stand dann Betrieb und Behörde zur Verfügung.

Die Umsetzung der von den Fachgutachtern ermittelten Vermeidungs- und Verwertungsmöglichkeiten wird bei den am Beratungsprogramm teilnehmenden, nach BImSchG genehmigungsbedürftigen Betrieben durch subordinationsrechtliche öffentlich-rechtliche Verträge angestrebt; ggf. können die von den Fachgutachtern erarbeiteten Grundlagen aber auch für eine ordnungsrechtliche Umsetzung des Abfallvermeidungs- und -verwertungsgebots nach § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG in diesen Betrieben genutzt werden.

Bei den im Beratungsprogramm untersuchten immissionsschutzrechtlich **nicht** genehmigungsbedürftigen Anlagen wird eine Umsetzung der von den Fachgutachtern ermittelten Vermeidungs- und Verwertungsmöglichkeiten ebenfalls durch öffentlich-rechtliche, u.U. lediglich koordinationsrechtliche, Verträge angestrebt. Für eine ordnungsrechtliche Umsetzung von Vermeidungs- und Verwertungsmaßnahmen standen im Bereich der immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungsbedürftigen Anlagen bislang nur sehr begrenzte Möglichkeiten auf der Grundlage des Wasserhaushaltsgesetzes zur Verfügung. In Bezug auf die Verwertung änderte sich dies jedoch mit Inkrafttreten des Kreislauf-

wirtschafts- und Abfallgesetzes (Krw-/AbfG) am 07.10.1996. Unabhängig von der Art der Anlagenzulassung unterliegen die Erzeuger von Abfällen seit diesem Datum der Verwertungspflicht nach §§ 5 und 6 Krw-/AbfG. Die allgemeine Verwertungspflicht nach § 5 Abs. 2 Sätze 1 und 2 entspricht weitgehend den Anforderungen an die Abfallverwertung nach § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG.

Das Beratungsprogramm soll noch über die Umsetzung der Ergebnisse in den teilnehmenden Betrieben hinaus Wirkung entfalten, indem das erarbeitete Know-how auch in einer möglichst großen Zahl anderer Betriebe genutzt wird. Dazu dient die Veröffentlichung der Ergebnisse der Einzelgutachten, mit der das im Rahmen des Beratungsprogramms gesammelte Know-how einer breiten Öffentlichkeit zugänglich gemacht wird. Nutzer dieses Know-hows sollen insbesondere Betriebe und Behörden sein, denen die Umsetzung des Abfallvermeidungs- und -verwertungsgebots (BImSchG) bzw. der allgemeinen Verwertungspflicht (Krw-/AbfG) somit erleichtert wird.

Hinweise zur Nutzung des Branchengutachtens

Das hier für die Branche Galvanotechnik vorgelegte Branchengutachten beinhaltet zwei Teile:

In **Teil A** wird der technische Stand der Abfallvermeidung und -verwertung für die Galvanisierbranche umfassend und allgemeinverständlich dargestellt. Hierzu gibt Teil A u.a. Informationen zu folgenden Punkten:

- Grundlagen der branchentypischen Produktionsverfahren
- Darstellung repräsentativer Anlagentypen
- Branchentypische Abfallarten mit Angaben u.a. zu Anfallbedingungen, Zusammensetzung, Entsorgung
- Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung und Verwertung der Abfälle
- Wirtschaftliche und ökologische Bewertungskriterien von Verwertungsverfahren

Teil A beinhaltet darüber hinaus ein ausführliches Literaturverzeichnis, das dem Leser die tiefergehende Einarbeitung in die spezifische Problematik der untersuchten Branche ermöglicht.

In **Teil B** sind die Ergebnisse aller Einzelgutachten zu Betrieben der Branche Galvanotechnik tabellarisch zusammengestellt. Damit wird kompakt und übersichtlich dokumentiert, welche Vermeidungs- und Verwertungspotentiale unter Beachtung ökologischer und wirtschaftlicher Kriterien in den untersuchten Branchen ermittelt wurden. Darüber hinaus finden sich in Teil B ausgewählte Praxisbeispiele aus dem Beratungsprogramm, die besonders interessante Vermeidungs- oder Verwertungsverfahren unter den spezifischen Rahmenbedingungen einzelner, anonymisierter Betriebe zeigen.

Um diese Informationen dem Leser leicht und zeitsparend zugänglich zu machen, sind die Branchengutachten als Handbücher konzipiert: zur Nutzung des Inhalts wird dem Leser **nicht** die vollständige Durchsicht des gesamten Branchengutachtens abverlangt. Vielmehr wird mit Hilfe von Inhaltsverzeichnis, Einführungstexten und Zuordnungstabellen zu einzelnen Kapiteln ein Einstieg ausgehend von drei praxisrelevanten Fragestellungen ermöglicht:

- ausgehend vom Verfahren: welche Abfälle fallen bei welchen Produktionsverfahren an?
- ausgehend vom Abfall: welche VVV-Verfahren existieren für welchen Abfall?

- ausgehend vom VVV-Verfahren: für welche Abfälle aus welchen Produktionsverfahren eignet sich ein bestimmtes VVV-Verfahren?

Der Leser gelangt mit jeder dieser Fragestellungen sofort an die ihn direkt interessierenden Informationen. Alle damit zusammenhängenden Informationen können von der so aufgefundenen Stelle aus über Verweise erschlossen werden.

Inhaltsverzeichnis Teil A

Vorwort I

Hinweise zur Nutzung des Branchengutachtens IV

1. Einführung ..... A 1
   1.1 Ziele und Gliederung ..... A 1
   1.2 Ökologische Bewertung ..... A 3
      1.2.1 Vorgehen zur ökologischen Bewertung im Rahmen des Beratungsprogramms ..... A 3
      1.2.2 Schadlosigkeit ..... A 4
      1.2.3 Zusätzliche ökologische Beurteilungskriterien ..... A 5
      1.2.4 Fazit ..... A 7
   1.3 Weiterführende Literatur ..... A 7

2. Grundlagen der Produktionsverfahren ..... A 9
   2.1 Übersicht der Verfahrensschritte ..... A 9
   2.2 Vorgeschaltete Verfahrensschritte ..... A 10
      2.2.1 Mechanische Vorbehandlung ..... A 10
      2.2.2 Werkstückreinigung/Entfettung ..... A 10
      2.2.3 Beizen, Brennen ..... A 12
      2.2.4 Dekapieren, Aktivieren ..... A 13
   2.3 Beschichtungsverfahren ..... A 13
      2.3.1 Kupfer ..... A 15
      2.3.2 Nickel ..... A 17
      2.3.3 Chrom ..... A 18
      2.3.4 Zink ..... A 19
      2.3.5 Zinn, Zinnlegierungen ..... A 20
      2.3.6 Cadmium ..... A 22
      2.3.7 Messing ..... A 23
      2.3.8 Edelmetallabscheidung ..... A 24
      2.3.9 Außenstromlose Metallabscheidung ..... A 24

2.4 Nachgeschaltete Verfahrensschritte ..... A 27
2.4.1 Chromatieren (Passivieren) ..... A 27
2.4.2 Befetten (Beölen) ..... A 27
2.5 Maschinentechnische Einrichtungen ..... A 28
2.5.1 Warenträger ..... A 28
2.5.2 Anlagentechnik ..... A 30
2.5.3 Sicherheitseinrichtungen ..... A 34
2.6 Maßnahmen zur Emissionsminderung ..... A 34
2.6.1 Vorgelagerte Maßnahmen als Voraussetzung sinnvoller Abwasserbehandlung ..... A 34
2.6.2 Allgemeines Verfahrensprinzip der Abwasserbehandlung ..... A 36
2.6.3 Entfernung von Ölen und Fetten aus dem Abwasser ..... A 37
2.6.4 Cyanidbehandlung ..... A 40
2.6.5 Der Parameter AOX als Überwachungswertproblem ..... A 41
2.6.6 Nitritbehandlung ..... A 44
2.6.7 Chromatbehandlung ..... A 44
2.6.8 Cadmium- und Quecksilberausfällung ..... A 45
2.6.9 Neutralisationsfällung ..... A 45
2.6.10 Fällung der im Abwasser enthaltenen Anionen, die nach allgemein anerkannten Regeln der Technik begrenzt sind ..... A 47
2.6.11 Abluftbehandlung ..... A 48

3. Darstellung repräsentativer Anlagentypen ..... A 49
3.1 Beispiel einer Anlage zum Aufbringen einer Kupfer-Nickel-Chromoberfläche ..... A 50
3.2 Beispiel einer Anlage zum Verzinken mit anschließendem Chromatieren (Gelb- und Schwarzchromatieren) ..... A 52
3.3 Beispiel einer Anlage zum chemischen Vernickeln ..... A 54
3.4 Beispiel einer Anlage zum Aufbringen einer Hartchromschicht ..... A 56

4. Abfallarten und -beseitigung ..... A 59
4.1 Zuordnung der Abfallarten zu Verfahrensschritten - tabellarisch ..... A 59
4.2 Daten und Informationen zu den Abfallarten ..... A 63
4.2.1 Rechtsgrundlagen ..... A 64
4.2.2 Formale Abfalldaten ..... A 65

4.3 Umweltauswirkungen der Beseitigungsverfahren ..... A 78
4.3.1 Chemisch-physikalische Behandlung (CPB) ..... A 78
4.3.2 Sonderabfallverbrennung (SAV) ..... A 79
4.3.3 Sonderabfalldeponierung ..... A 81
4.3.4 Untertagedeponierung ..... A 82

5. Maßnahmen und Verfahren zur Vermeidung, Verminderung und Verwertung der Abfallarten ..... A 83
5.1 Allgemeine Zusammenhänge ..... A 84
5.2 Der Wirkstoffeinsatz ..... A 86
5.2.1 Angaben zur Technik des Wirkstoffeinsatzes ..... A 86
5.2.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 89
5.2.3 Information zur ökologischen Beurteilung ..... A 90
5.3 Nachschärfen ..... A 90
5.3.1 Angaben zur Technik des Nachschärfens ..... A 90
5.3.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 92
5.3.3 Information zur ökologischen Beurteilung ..... A 92
5.4 Die Verringerung der Ausschleppung von Wirkstoffen (Verschleppung) ..... A 93
5.4.1 Angaben zur Technik der Verschleppungsverringerung ..... A 93
5.4.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 97
5.4.3 Information zur ökologischen Beurteilung ..... A 98
5.5 Spülsysteme ..... A 99
5.5.1 Angaben zur Spültechnik ..... A 99
5.5.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 104
5.5.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung ..... A 105
5.6 Verdunster ..... A 106
5.6.1 Angaben zur Technik ..... A 106
5.6.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 108
5.6.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung ..... A 108
5.6.3.1 Schadlosigkeit A108
5.6.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien ..... A 109

5.7 Verdampfer ..... A 109
5.7.1 Angaben zur Technik ..... A 109
5.7.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 113
5.7.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung ..... A 113
5.7.3.1 Schadlosigkeit ..... A 113
5.7.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien ..... A 114
5.8 Ionenaustausch ..... A 115
5.8.1 Angaben zur Technik ..... A 115
5.8.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 121
5.8.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung ..... A 122
5.8.3.1 Schadlosigkeit ..... A 122
5.8.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien ..... A 122
5.9 Umkehrosmose (Revers-Osmose, RO oder UO) ..... A 124
5.9.1 Angaben zur Technik ..... A 124
5.9.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 127
5.9.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung ..... A 127
5.9.3.1 Schadlosigkeit ..... A 127
5.9.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien ..... A 128
5.10 Elektrodialyse (ED) ..... A 129
5.10.1 Angaben zur Technik ..... A 129
5.10.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 134
5.10.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung ..... A 134
5.10.3.1 Schadlosigkeit ..... A 134
5.10.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien ..... A 135
5.11 Säure-Retardation (Acid-Retardation) ..... A 136
5.11.1 Angaben zur Technik ..... A 136
5.11.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 138
5.11.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung ..... A 139
5.11.3.1 Schadlosigkeit ..... A 139
5.11.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien ..... A 140

5.12 Dialyse ..... A 141
5.12.1 Angaben zur Technik ..... A 141
5.12.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 143
5.12.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung ..... A 144
5.12.3.1 Schadlosigkeit ..... A 144
5.12.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien ..... A 144
5.13 Filtration ..... A 145
5.13.1 Angaben zur Technik ..... A 145
5.13.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 146
5.13.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung ..... A 147
5.13.3.1 Schadlosigkeit ..... A 147
5.13.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien ..... A 147
5.14 Aktivkohlefiltration ..... A 148
5.14.1 Angaben zur Technik ..... A 148
5.14.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 150
5.14.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung ..... A 150
5.14.3.1 Schadlosigkeit ..... A 150
5.14.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien ..... A 151
5.15 Mikro-/Ultrafiltration (MF/UF) ..... A 152
5.15.1 Angaben zur Technik ..... A 152
5.15.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 154
5.15.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung ..... A 155
5.15.3.1 Schadlosigkeit ..... A 155
5.15.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien ..... A 155
5.16 (Kühl-)Kristallisation ..... A 156
5.16.1 Angaben zur Technik ..... A 156
5.16.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 159
5.16.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung ..... A 159
5.16.3.1 Schadlosigkeit ..... A 159
5.16.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien ..... A 160

5.17 Elektrolyse ..... A 161
5.17.1 Angaben zur Technik ..... A 161
5.17.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 166
5.17.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung ..... A 167
5.17.3.1 Schadlosigkeit ..... A 167
5.17.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien ..... A 167
5.18 Pyrometallurgische Metallrückgewinnung ..... A 168
5.18.1 Angaben zur Technik ..... A 168
5.18.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 169
5.18.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung ..... A 169
5.18.3.1 Schadlosigkeit ..... A 169
5.18.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien ..... A 170
5.19 Flüssig-flüssig Extraktion ..... A 170
5.19.1 Angaben zur Technik ..... A 170
5.19.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit ..... A 173
5.19.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung ..... A 173
5.19.3.1 Schadlosigkeit ..... A 173
5.19.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien ..... A 174
5.20 Externe Verwerter ..... A 174
5.20.1 Liste der externen Verwerter ..... A 174
5.20.2 Adressen der Verwerter ..... A 177

6. Abfälle und VVV-Maßnahmen/-Verfahren (Zusammenstellung der Kap. 4 und 5) ..... A 179

7. Zusammenfassung ..... A 211

8. Literatur ..... A 215

Inhaltsverzeichnis Teil B

1 Untersuchte Anlagen ..... B 1

1.1 Verteilung nach angewandten Produktionsverfahren ..... B 1

1.2 Genehmigte, installierte und tatsächlich mögliche Kapazitäten ..... B 3

2 Derzeitige Abfallsituation ..... B 7

2.1 Art und Menge der anfallenden Abfälle ..... B 7

2.2 Derzeitige Verwertung/Beseitigung der anfallenden Abfälle ..... B 10

3 VVV-Maßnahmen und -Verfahren ..... B 13

3.1 Empfohlene Maßnahmen ..... B 13

3.2 Erzielbare VVV-Potentiale ..... B 16

3.3 Beurteilung der Wirtschaftlichkeit der empfohlenen Maßnahmen ..... B 20

3.4 Ökologische Beurteilung der empfohlenen Maßnahmen ..... B 24

3.4.1 Verdampfer und Verdunster als Alternative zur Deponierung ..... B 24

3.4.2 Die externe (hydro-/pyrometallurgische) Verwertung als Alternative zur Deponierung ..... B 25

3.4.3 Verdunster (mit Kühlkristallisation) im Vergleich zur externen Verwertung ..... B 27

3.4.4 Elektrolyse und Acid-Retardation im Vergleich zur Deponierung ..... B 28

3.4.5 Mikro-/Ultrafiltration als Alternative zur Deponierung ..... B 30

3.5 Umsetzungszeiträume ..... B 31

4 Praxisbeispiele für VVV-Maßnahmen ..... B 33

4.1 Bereits im Betrieb eingeführte Maßnahmen ..... B 33

4.1.1 Überblick ..... B 33

4.1.2 Ausschleppungsverringerung ..... B 34

4.1.3 Spültechnik und Spülwasser-Rückführung ..... B 36

4.1.4 Elektrolyse-Einrichtungen ..... B 38

4.1.5 Ionenaustauscher zur Abreinigung von Störstoffen ..... B 42

4.1.6 Erfolglos erprobte VVV-Verfahren ..... B 46

4.2 Betrieblich geplante oder dem Betrieb empfohlene VVV-Einrichtungen ..... B 46
4.2.1 Verdunster ..... B 47
4.2.2 Verdampfer ..... B 51
4.2.3 Mikro-/Ultrafiltration ..... B 54
4.2.4 Elektrolyse ..... B 55
4.2.5 Reduktion des Einsatzes schlammbildender Chemikalien bei der Abwasserbehandlung ..... B 61
4.2.6 Erzeugung eines "Mono"schlamms bei der Abwasserbehandlung ..... B 65

Abbildungsverzeichnis Teil A

Abb. 2.3: Vorgänge an Kathode und Anode am Beispiel der galvanischen Verkupferung ..... A 14
Abb. 2.5: Vertikal- und Tauchanlage im Vergleich ..... A 33
Abb. 2.6: Verfahrensstufen der Abwasserbehandlung ..... A 36
Abb. 3.1: Beispiel einer Kupfer-Nickel-Chrom Doppel-Gestellanlage ..... A 51
Abb. 3.2: Beispiel einer Gestellanlage zum Verzinken mit anschließendem Chromatieren ..... A 53
Abb. 3.3: Beispiel einer kleinen Gestellanlage zum chemischen Vernickeln ..... A 55
Abb. 3.4: Beispiel einer Doppel-Trommelanlage zum Hartverchromen ..... A 57
Abb. 5.1.1: Zusammenhänge der Abwasser- und Abfallentstehung ..... A 85
Abb. 5.4.1: Wochenbedarfsansatz (a) und minimaler Ansatz mit mehrmaligem Nachschärfen (b) ..... A 96
Abb. 5.5.1: Mehrfachnutzung des Spülwassers durch Kaskadenführung ..... A 99
Abb. 5.5.2: Spritzspülsystem: Einzelabteil mit externer Kaskadenführung und Konzentrat-Rückführung ..... A 102
Abb. 5.7.1: Prinzipschema des Verdampfereinsatzes ..... A 111
Abb. 5.8.1: Kupferrückführung am Beispiel eines Kupfersulfatelektrolyten mittels Kationenaustauscher ..... A 118
Abb. 5.8.2: Chromsäurerückgewinnung mit Ionenaustauscher ..... A 120
Abb. 5.9.1: Prinzip von Osmose und Umkehrosmose ..... A 125
Abb. 5.10.1: Funktionsprinzip einer ED-Anlage ..... A 130
Abb. 5.12.1: Diffusionsdialyse ..... A 142
Abb. 5.13.1: Filtration ..... A 146
Abb. 5.15.1: Mikrofiltration mit vorgeschaltetem Ölabscheider ..... A 153
Abb. 5.16.1: Kühlkristallisation ..... A 157
Abb. 5.17.1: Selektive Elektrolyse zur Entfernung von Fremdmetallionen ..... A 163
Abb. 5.17.2: Kupferrückgewinnung durch Elektrolyse nach Fällung und Wiederauflösung ..... A 165
Abb. 5.19.1: Blockschema der Verwertung von Galvanikschlämmen ..... A 171

Abbildungsverzeichnis Teil B

Abb. 4.1: Prinzip der Aufarbeitung chromsäurehaltiger Spülwässer ..... B 43

Tabellenverzeichnis Teil A

Tab. 2.6: Gegenüberstellung der Löslichkeitsprodukte von Metallhydroxiden und Metallsulfiden ..... A 46
Tab. 4.1.1: Zuordnung der Abfallarten zu Verfahrensschritten ..... A 60
Tab. 4.1.2: Formale Abfalldaten zu sonstigen Abfällen ..... A 62
Tab. 4.2.2.1: Daten und Informationen zu den Abfallarten ..... A 67
Tab. 4.2.2.2: Daten und Informationen zu den Abfallarten, "sonstige Abfälle" ..... A 71
Tab. 4.2.2.3: Verwertungshinweise zu sonstigen Reststoffen ..... A 76
Tab. 5.5.1: Benötigte Spülwassermenge pro Liter ausgeschleppten Elektrolyten zur Erlangung eines vorgegebenen Spülkriteriums in Abhängigkeit von der Kaskadenanzahl ..... A 100
Tab. 5.8.1: Einsatzmöglichkeiten der verschiedenen Ionenaustauscherarten ..... A 116
Tab. 5.11.1: Anwendungsbeispiel und Betriebsergebnisse bei der Säureretardation ..... A 139
Tab. 5.12.1: Ergebnisse der Dialysebehandlung von Ätzlösungen ..... A 143
Tab. 5.20.1: Abfälle und mögliche Verwertungsbetriebe ..... A 175
Tab. 6.1: Abfälle und mögliche VVV-Maßnahmen/Verfahren ..... A 180

Tabellenverzeichnis Teil B

Tab. 1.1: Anzahl der eingesetzten Fertigungsverfahren ..... B 2
Tab. 1.2: Genehmigte und tatsächlich abgeleitete Abwassermengen ..... B 3
Tab. 2.1: Art und Menge des Abfallanfalls ..... B 7
Tab. 2.2: Verwertung/Beseitigung der Abfälle ..... B 10
Tab. 3.1: Anzahl der geprüften, bereits durchgeführten und empfohlenen VVV-Maßnahmen ..... B 13
Tab. 3.2.1: Abschätzung der bereits erzielten VVV-Potentiale ..... B 17
Tab. 3.2.2: Abschätzung der erzielbaren VVV-Potentiale ..... B 19
Tab. 3.3: Abschätzung der Amortisationszeiten der empfohlenen Maßnahmen ..... B 21
Tab. 3.4.1: Ökologischer Vergleich Deponierung- Verdunstung/Verdampfung ..... B 25
Tab. 3.4.2: Ökologischer Vergleich externe Verwertung -Deponierung ..... B 26
Tab. 3.4.3: Ökologischer Vergleich der Kombination Verdunster / Kühlkristallisation mit der externen Verwertung ..... B 27
Tab. 3.4.4: Ökologische Bewertung der VVV-Maßnahmen Elektrolyse und Säure-retardation gegenüber der Deponierung ..... B 29
Tab. 3.4.5: Ökologische Bewertung der VVV-Maßnahmen Mikro- und Ultrafiltration gegenüber der Deponierung ..... B 30
Tab. 4.2.1: Jährliche Kosten des Verdunsters für Nickelrückgewinnung ..... B 49
Tab. 4.2.2: Kosteneinsparungen mit Hilfe des Verdunsters für Nickelrückgewinnung ..... B 49
Tab. 4.2.3: Kosteneinsparungen mit Hilfe des Verdunsters für Zinkrückgewinnung ..... B 50
Tab. 4.2.4: Jährliche Kosten des Verdampfers für Nickelrückgewinnung ..... B 52
Tab. 4.2.5: Jährliche Kosten des Verdampfers für Zinkrückgewinnung ..... B 53
Tab. 4.2.6: Schlammvermeidungspotential durch Einführung von Inertanoden ..... B 56
Tab. 4.2.7: Jährliche Einsparungen der Chromsäure-Regenerationseinrichtung ..... B 59
Tab. 4.2.8: Jährliche Einsparungen durch anodische Oxidation eines Chromsäure-Beizbades ..... B 59
Tab. 4.2.9: Einsparungen durch eine Elektrolyseanlage ..... B 61

Beratungsprogramm
zur Reststoffvermeidung und -verwertung
in Baden-Württemberg

Teil A: Untersuchung von Galvanisieranlagen

Bearbeitung:

WRG-Ingenieurbüro
für Umweltschutzberatungen
und technische Übersetzungen
Prof. Dr. Rainer Gräf
71679 Asberg

Ingenieurbüro
für betrieblichen Umweltschutz (IbU)
Dipl.-Ing. (FH) Hans-Martin Pflumm
72116 Mössingen

mit beratender Unterstützung durch

Dr. L. Hartinger
71229 Leonberg

1 Einführung

1.1 Ziele und Gliederung

Ziel des Branchengutachtens - Teil A - ist die Beschreibung der Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsmaßnahmen (VVV-Maßnahmen), die bei Galvanikanlagen zur Verringerung des Abfallanfalls führen. Sie entsprechen weitestgehend den Allgemeinen Anforderungen nach dem Stand der Technik des Anhangs 40 der Allgemeinen Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift.

Der Aufbau der Beschreibung der jeweiligen VVV-Maßnahme gliedert sich zunächst in den technischen Teil, der entsprechend den publizierten Fachbeiträgen mit Datenangaben über Ausgangs- und erreichte Endzustände versehen ist.

Den zweiten Teil bilden Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit; recherchierte Anschaffungs- und Betriebskosten für typische VVV-Anlagen bilden ein Raster, mit dessen Hilfe dann im konkreten Einzelfall eine überschlägige Vollkostenrechnung durchgeführt werden soll.

Im dritten Teil der Beschreibung werden Informationen zur ökologischen Bewertung der VVV-Maßnahmen gegeben: Kap. 1.2 enthält eine Einführung zu diesem Thema.

Der Umgang mit dem Branchengutachten sei - bei Auswahl der Verzinkung - an folgenden Beispielen dargestellt:

– Bei Vorliegen einer speziellen Abfallart aus einem bestimmten Galvanikverfahren, z.B. zinkhaltiger Galvanikschlamm, sind in Kap. 6 die zugehörigen theoretisch möglichen VVV-Maßnahmen tabellarisch dargestellt mit Erläuterung der in der Literatur angegebenen Einsatzgrenzen, qualitativer Bewertung des Nutzen-/Kostenverhältnisses und Angabe der möglichen ökologischen Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall.

– Soll eine bestimmte VVV-Maßnahme näher betrachtet werden, z.B. das Elektrolyse-Verfahren zur Zinkrückgewinnung aus Konzentraten oder Spülwässern, so sind unter Kap. 5 unter dem zugehörigen Punkt 5.17 die zur Verfügung stehenden technischen-, wirtschaftlichen- und ökologischen Daten aufgeführt. Die in den Ausführungen zitierten Literaturstellen sind in Kap. 8 zusammengefaßt.

– Interessiert den Leser das Produktionsverfahren, bei dem der Zn-haltige Galvanikschlamm entsteht, so ist in Kap. 2 unter Punkt 2.2.4 "Zink" die entsprechende Information aufgeführt.

– Eine typische in der Praxis eingesetzte Anlage oder ein Verfahren zum Verzinken mit anschließender Gelb- oder Schwarzchromatierung kann aus dem Übersichtsdiagramm des Kap. 3 unter Punkt 3.2 ersehen werden.

– Geeignete Abwasserbehandlungsverfahren zur Entgiftung von alkalisch-cyanidhaltigen Zn-Elektrolyten können aus Kap. 2, Punkt 2.4.4, die Behandlung von sauren oder alkalisch- cyanid-freien Elektrolyten aus Punkt 2.4.9 entnommen werden.

Die Auswirkungen der Abfallentsorgung zinkhaltigen Abfalls kann aus Kap. 4, mit Zuordnung der Abfallarten zu galvanischen Verfahrensschritten, entnommen werden.

In Tabelle 4.1 ist unter dem Abfall-Schlüssel 51106 der Zn-haltige Galvanikschlamm aufgeführt, der aus einer Abwasserbehandlungsanlage bei der Behandlung von Entmetallisierungslösungen entsteht. Des weiteren werden unter dem Abfall-Schlüssel 52713 cyanidhaltige Konzentrate und Halbkonzentrate genannt, die dann anfallen, wenn z.B. Zn-haltige Wirkbäder und Standspülen entleert und direkt der Entsorgung zugeführt, also keiner betriebsinternen Abwasserbehandlung unterzogen werden.

Eine Übersicht über weiterführende Basis-Literatur zu den im Branchengutachten dargestellten Ausführungen erhält der Leser in Kap. 1.3. Die in das Branchengutachten eingearbeitete Literatur ist aus der Literaturübersicht des Kap. 8 zu entnehmen.

1.2 Ökologische Bewertung

1.2.1 Vorgehen zur ökologischen Bewertung im Rahmen des Beratungsprogramms

Im Rahmen des Beratungsprogramms sind Fragen der ökologischen Vorteilhaftigkeit möglicher Verwertungsmaßnahmen [2] soweit wie möglich zu berücksichtigen. Es steht außer Frage, daß eine ausführliche quantitative Bewertung einzelner Verfahren im Sinne einer Ökobilanz im Rahmen des vorliegenden Branchengutachtens nicht geleistet werden kann. Es soll jedoch der Versuch einer qualitativen Bewertung unternommen werden; Ziel ist es, die beim derzeitigen Kenntnisstand identifizierbaren wesentlichen ökologischen Vor- und Nachteile einzelner Verfahren zu benennen, um diese Informationen als Entscheidungshilfe für die Verfahrensauswahl im konkreten Einzelfall zugänglich zu machen.

Die ökologische Bewertung wird demnach im vorliegenden Branchengutachten nicht abschließend durchgeführt. Vielmehr sind hier diejenigen Informationen zusammengestellt, die auf allgemeiner Ebene zu diesem Themenkomplex erhoben werden können. Diese werden von den Gutachtern bei der Erstellung von Einzelgutachten im Rahmen des Beratungsprogramms genutzt, um unter Berücksichtigung der indivuellen Rahmenbedingungen des untersuchten Betriebs eine vergleichende ökologische Beurteilung der im konkreten Fall bestehenden Verfahrensalternativen zu treffen. Gleichermaßen können und sollen diese Informationen von den Lesern des Branchengutachtens genutzt werden, um - ebenfalls unter Berücksichtigung der Rahmenbedingungen im konkreten Einzelfall - eine ökologische Bewertung der bestehenden Verfahrensalternativen zu treffen. Im folgenden wird die im Beratungsprogramm angewandte Vorgehensweise der Bewertung näher erläutert.

Die Vorgehensweise im Beratungsprogramm orientiert sich an den beiden Begriffen **Schadlosigkeit** und **zusätzliche ökologische Kriterien**. Während die Schadlosigkeit notwendige Voraussetzung für die Zulässigkeit einer Verwertungsmaßnahme bei genehmigungsbedürftigen Anlagen nach BImSchG ist, sollen die zusätzlichen ökologischen Kriterien die Einschätzung der Zukunftssicherheit eines Verfahrens unter ökologischen Aspekten ermöglichen. Insbesondere wird mit einer Berücksichtigung der zusätzlichen ökologischen Kriterien bereits wesentlichen Anforderungen des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (KrW-/AbfG) an eine Verwertung entsprochen.

---

2 Die Abgrenzung Vermeidung/Verwertung wird im Rahmen des Beratungsprogramms wie folgt getroffen: Als Vermeidung werden neben dem ganzen oder teilweisen Wegfall von abfallverursachenden Verfahrensschritten Maßnahmen der Stoffsubstitution, der Produktionsumstellung und des direkten Wiedereinsatzes von Stoffen bezeichnet. Sonstige Verfahren (d.h. auch innerbetriebliche Aufbereitungsmaßnahmen) werden als Verwertung eingestuft.

1.2.2 Schadlosigkeit

Die Schadlosigkeit einer Verwertung wird in den Bestimmungen des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (BImSchG) und des Kreislaufwirtschaftgesetzes (KrW-/AbfG) gefordert. Der Begriff "schadlos" im Sinne von § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG ist in einer erläuternden Auslegung des Unterausschusses "Recht" des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI) konkretisiert (zitiert in: Niederschrift über die 82. Sitzung des LAI vom 12.-14.10.92 in Potsdam, S. 238). Seit Inkrafttreten des KrW-/AbfG ist die gesetzliche Definition des Begriffs "schadlos" in § 5 Abs. 3 Satz 3 KrW-/AbfG zu beachten. Danach muß die Verwertung gemeinwohlverträglich sein und es darf insbesondere keine Anreicherung von Schadstoffen im Wertstoffkreislauf erfolgen (vgl. Ausführungen weiter unten zu den zusätzlichen ökologischen Kriterien).

Im Rahmen des Beratungsprogramms wird die Schadlosigkeit in Anlehnung an die oben genannten Ausführungen des LAI wie folgt geprüft:

- Von der Schadlosigkeit eines vorgesehenen Verwertungsverfahrens ist in der Regel dann auszugehen, wenn das Verfahren in einer planfestgestellten oder einer nach dem BImSchG genehmigten Anlage erfolgt.

- Im übrigen erklärt sich die Schadlosigkeit über die Umweltverträglichkeit der Verwertungsart (die Verwertungsart umfaßt sowohl die Verwendung des Verwertungsproduktes als auch das Verfahren zu seiner Herstellung). Diese wird in einer vergleichenden Betrachtung (siehe unten: relative Schadlosigkeit) überprüft.

Die Information, ob ein Verwertungsverfahren in einer nach dem BImSchG genehmigten oder planfestgestellten Anlage erfolgt, befindet sich in Kapitel 5 des vorliegenden Branchengutachtens.

Sofern die Verwertung nicht oder nicht immer in einer entsprechend zugelassenen Anlage erfolgt, so wird von den Gutachtern die **relative Schadlosigkeit** der Verwertungsart in Bezug auf

- mögliche Vermeidungsmaßnahmen
- mögliche andere Verwertungsmaßnahmen
- notwendige Abfallbeseitigungsmaßnahmen

geprüft. Die Prüfung soll erfolgen, indem für die möglichen Verwertungsverfahren die Vor- und Nachteile in Bezug auf die verschiedenen Umweltmedien dargestellt werden. Berücksichtigt werden sollen dabei entsprechend den Ausführungen des LAI nur "vernünftigerweise zu betrachtende Auswirkungen".

Es ist also ein Vergleich eines Verwertungsverfahrens durchzuführen mit möglichen anderen Verwertungsverfahren, aber auch mit Vermeidungsmaßnahmen und mit der ansonsten infrage kommenden Beseitigung. Als zu berücksichtigende Umweltauswirkungen wurden im Rahmen des Beratungsprogramms definiert Emissionen (Abluft, Abwasser und Abfall) sowie Energieverbrauch.

In Kapitel 4 sind für die in der TA Abfall aufgeführten Beseitigungsverfahren stichpunktartig die Umweltauswirkungen angegeben. Diese Informationen stellen keine selbständige Bewertung möglicher Umweltauswirkungen einzelner Beseitigungsverfahren dar, sondern sollen die Basis liefern, um einen Vergleich der Verwertungsverfahren mit der Beseitigung durchführen zu können.

In Kapitel 5 werden für sämtliche Vermeidungs- und Verwertungsverfahren (inkl. ihrer Verwertungsprodukte) die jeweiligen relevanten Belastungspfade in die Umweltmedien benannt und die hierzu vorliegenden Daten und Informationen dokumentiert; dies erfolgt strukturiert in analoger Weise wie die Darstellung der Umweltauswirkungen der Beseitigungsverfahren in Kapitel 4. Die Informationen können nur in Ausnahmefällen abschließend sein; im Regelfall geben sie dem Nutzer des Branchengutachtens Hinweise darauf, was im Einzelfall relevant sein kann bzw. zu prüfen ist.

Aufbauend auf diesen Informationen kann im Einzelfall der Vergleich eines Verwertungsverfahrens mit den technischen Alternativen (Vermeidung, andere Verwertungsverfahren, Beseitigung) geführt werden. Für die Behörden wird dadurch die Beurteilung der relativen Schadlosigkeit und damit der Zulässigkeit eines Verwertungsverfahrens erleichtert.

1.2.3 Zusätzliche ökologische Beurteilungskriterien

Die im Rahmen des Beratungsprogramms versuchsweise angewandten zusätzlichen ökologischen Beurteilungskriterien wurden aus der Studie "Bericht über die Auswirkungen der Abfallabgabe in Baden-Württemberg" (Öko-Institut e.V., Darmstadt, Januar 1994), die 1993 im Auftrag des Umweltministeriums Baden-Württemberg angefertigt wurde, übernommen und für die Zwecke des Beratungsprogramms angepaßt.

Einige der unten aufgeführten Kriterien wurden mit Inkrafttreten des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (KrW-/AbfG) am 7. 10. 1996 rechtsverbindlich. Es sind dies die Anreicherung von Schadstoffen (vgl. § 5 Abs. 3 Satz 3 KrW-/AbfG), die Vermischung unterschiedlicher Abfälle (vgl. § 5 Abs. 2 Satz 4 KrW-/AbfG) und das Prinzip der hochwertigen Verwertung (vgl. § 5 Abs. 2 Satz 3 KrW-/AbfG). Die übrigen Kriterien sind rechtlich nicht verbindlich. Bereits vor Inkrafttreten des KrW-/AbfG bestanden gesetzliche Regelungen über das Vermischungsverbot nach § 2 HKWAbfV, § 4 Altölverordnung und §§ 1a Abs. 2, 3 Abs. 2 Satz 3 AbfG i.V.m. Nr. 4.2 und 4.3 TA Abfall, § 4 Abs. 5 AbfG i.V.m. Nr. 4.2 und 4.4 TA Abfall sowie Nr. 3.5.1 Satz 3 der VwV zu § 5 Abs. 1 Nr. 3 BImSchG vom 04.11.1989.

Im Rahmen des Beratungsprogramms werden die zusätzlichen ökologischen Kriterien nach folgenden Vorgaben geprüft:

- Anreicherung von Schadstoffen
  Bei Kreislaufführung von Stoffen darf keine Anreicherung von Schadstoffen erfolgen. Produkte aus der Verwertung dürfen keine höheren Schadstoffkonzentrationen aufweisen als Produkte aus Neumaterialien.

- Verdünnung von Schadstoffen
  Schadstoffe dürfen durch das Verwertungsverfahren nicht in anderen Medien gestreckt bzw. verdünnt werden.

- Vermischung unterschiedlicher Abfälle
  Zu verwertende Stoffe dürfen nur dann vermischt werden, wenn dadurch eine Verwertung entsprechend den Anforderungen von §§ 4 und 5 KrW-/AbfG uneingeschränkt möglich bleibt. Eine Vermischung zum Zweck der energetischen Verwertung ist nur zulässig, wenn der Heizwert jedes einzelnen Abfalls einen Heizwert von mindestens 11.000 kJ/kg aufweist (§ 6 Abs. 2 Nr. 1 KrW-/AbfG).

- Prinzip der hochwertigen Verwertung
  Der Abfall soll nach Möglichkeit so aufbereitet werden, daß die gewonnenen Stoffe hohen Anforderungen an die Materialeigenschaften gerecht werden.

- Prinzip der Transportminimierung
  Zur Vermeidung von Verkehrserzeugung soll die Verwertung möglichst in räumlicher Nähe (am besten am Ort des Abfallanfalles) erfolgen.

Im Rahmen des Branchengutachtens befinden sich Informationen zu diesen Kriterien im Kapitel 5 zu allen dort genannten Verwertungsverfahren. Eine konkrete Bewertung erfolgt erst unter den Rahmenbedingungen des Einzelfalls. Zu beachten ist, daß die zusätzlichen ökologischen Kriterien für jedes Verwertungsfahren einzeln abgeprüft werden, es handelt sich hier also nicht um eine vergleichende Beurteilung wie im Falle der Schadlosigkeit.

1.2.4 Fazit

Ziel des Beratungsprogramms ist, Maßnahmenempfehlungen für die untersuchten Betriebe aufgrund einer Gesamtbeurteilung von Verfahren abzuleiten. Zu dieser Gesamtbeurteilung gehören technische, wirtschaftliche und ökologische Kriterien. Die Ableitung der ökologischen Kriterien, die im Rahmen des Beratungsprogramms angewendet werden, wurde in den vorstehenden Abschnitten nachvollziehbar dargestellt.

1.3 Weiterführende Literatur

Für eine vertiefende Einarbeitung in das spezielle Thema der Galvanisierverfahren und der zugehörigen VVV-Verfahren einschließlich der Abwasserbehandlung seien dem interessierten Leser nachfolgend genannte Standardwerke empfohlen.

Praktische Galvanotechnik, Lehr- und Handbuch der Lehrbuchreihe Galvanoktechnik, Eugen G. Leuze Verlag Saulgau, 1988

Hartinger: Abwasser- und Recyclingtechnik, Karl Hanser Verlag München, Wien, 1991

Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band VII: Industrieabwasser mit anorganischen Inhaltsstoffen, Verlag Wilhelm Ernst und Sohn, Berlin, 1985, z.Zt. in Überarbeitung des ATV-Handbuchs

Gräf, Hartinger, Lohmeyer, Schwering: Loseblattsammlung Abwassertechnik in der Produktion, WEKA-Verlag, 1995.

ABAG Abfallberatungsagentur: Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren; Band Galvanotechnik, März 1995.

2 Grundlagen der Produktionsverfahren

Das Abscheiden von Metall auf galvanischem Wege beruht auf dem Prinzip der Elektrolyse. Dabei werden durch das Anlegen eines Gleichstromes an einen Elektrolyten (eine wäßrige Lösung von Metallsalzen) physikalische Reaktionen eingeleitet. Das besondere Merkmal dieser Reaktionen ist die Elektronenabgabe und -aufnahme an den entgegengesetzt geladenen Elektroden.

Das Kapitel 2 gliedert sich auf in eine Übersicht der Verfahrensschritte (Kap.2.1), in die Beschreibung der einem Beschichtungsverfahren vorgeschalteten Verfahrensschritte (Kap.2.2), den verschiedenen Beschichtungsverfahren selbst (Kap.2.3) und den der Beschichtung nachgeschalteten Prozesse (Kap.2.4). Anschließend werden die unterschiedlichen Konstruktionen der Warenträger- und Anlagenformen einer Galvanik vorgestellt und die sicherheitstechnischen Einrichtungen dieser Fertigungsanlagen kurz erläutert (Kap.2.5). Die Beschreibung der einer Galvanikanlage zugehörigen Abwasser- und der Abluftbehandlung in Kap.2.6 schließen das Kapitel 2 ab.

2.1 Übersicht der Verfahrensschritte

Galvanische Schichten werden abgeschieden, um einem Werkstück Eigenschaften zu verleihen, die es aufgrund seiner Materialeigenschaften nicht besitzt. Durch die Aufbringung von Überzügen mit geringen Schichtdicken ist das Galvanisieren ein Verfahren, das zur Schonung der Ressourcen beiträgt.

Zur Erzeugung galvanischer Überzüge sind eine Vielzahl von Verfahrensschritten nötig. Sie werden im allgemeinen in drei Gruppen eingeteilt:

– Vorbehandlung
  -- mechanische Vorbehandlung der Oberfläche
  -- Entfetten
  -- Beizen
  -- Dekapieren, Aktivieren

– Metallabscheidung als zentraler Behandlungsschritt

– Nachbehandlung (Aufhellen, Chromatieren)
  zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaft (Korrosionschutz, Gleitverhalten)

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, ist zwischen den einzelnen Verfahrensschritten eine Spülung des Werkstückes nötig.

2.2 Vorgeschaltete Verfahrensschritte

Vor dem Aufbringen der gewünschten Oberfläche muß das Werkstück von Korrosionsprodukten, Schmutz und Fett gereinigt werden, eventuell ist auch eine mechanische Behandlung nötig, um die Oberfläche zu glätten. In einigen Fällen ist es vorteilhaft, die zu behandelnde Oberfläche vor dem Galvanisieren zu aktivieren, damit die Metallabscheidung besser am Untergrund haftet.

Zur Vereinfachung der Vorbehandlung und um eine gleichbleibende Qualität zu erzielen ist es vorteilhaft, wenn die angelieferten zu galvanisierenden Metallteile einen möglichst geringen Grad an Verunreinigung aufweisen, was auch zu einer geringer anfallenden Abfallmenge beiträgt.

2.2.1 Mechanische Vorbehandlung

Benötigt man für die Behandlung eine Oberfläche, die frei von Poren, Rissen und Unebenheiten ist, wird das Werkstück spanend oder unter Druck geglättet (geschliffen, poliert). Dabei werden auch Schmutz, Fette und Öle abgetragen.

Bei der Bearbeitung fällt Abrieb aus Spänen, den Verunreinigungen und Teilen des Schleifmittels an, der sich auf den Werkstücken festsetzen kann und der deshalb entfernt werden muß.

2.2.2 Werkstückreinigung/Entfettung

Um zu gewährleisten, daß eine metallische Schicht auf der Werkstückoberfläche regelmäßig und gut haftend aufgebracht werden kann, muß die Oberfläche vorher sauber und fettfrei sein. Stark verunreinigte Werkstücke müssen deshalb zunächst entfettet und gereinigt werden. Leicht verschmutzte Teile müssen lediglich entfettet werden. Dabei können verschiedene Reinigungsmittel zum Einsatz kommen:

* Halogenierte Kohlenwasserstoffe (HKW)

HKW waren wegen ihrer guten Reinigungswirkung, der schnellen Trocknung der Teile nach dem Reinigen sowie ihrer Ungefährlichkeit (Brand- und Explosionswirkung) in der Vergangenheit breit eingesetzt.

Aufgrund der Einstufung bestimmter chlorierter Kohlenwasserstoffe (CKW) in die Liste der potentiell krebserregenden Stoffe und wegen der verbreiteten Altlastenproblematik durch den CKW-Gebrauch wurde ihr Einsatz durch Vorschriften der 2. Bundesimmissionsschutzverordnung (2. BImSchV) stark reglementiert, so daß der Einsatz nur unter hohem apparativem Aufwand möglich ist [GUT, Erfassung der Abfälle aus galvanischen Betrieben, S. 90]. Sie werden in Neuanlagen nur noch eingesetzt, wenn ihr Einsatz aus fertigungstechnischen Gründen unverzichtbar ist. Dann muß allerdings streng darauf geachtet werden, daß ihre Einschleppung in nachfolgende wäßrige Systeme unterbleibt.

* Halogenfreie Kohlenwasserstoffe

Die zu dieser Stoffgruppe gehörenden Verbindungen weisen gute Reinigungseigenschaften auf, sind jedoch aufgrund ihres Verhaltens (Brand- und Explosionsgefahr) ebenfalls nur mit hohem apparativem Aufwand einzusetzten. Halogenfreie Kohlenwasserstoffe der Gefahrenklasse A III der Verordnung über brennbare Flüssigkeiten (VbF) sind zwar ungefährlicher zu handhaben, jedoch stellt der sichere Ausschluß, daß Lösemittel und entferntes Öl nicht in folgende wäßrige Systeme und damit ins Abwasser eingetragen werden, aufgrund der schlechter trocknenden Teile oder der Wassermischbarkeit der Stoffe ein Problem dar. Sie werden in der Oberflächentechnik selten eingesetzt.

* Alkalisch-wäßrige Reiniger

Zur Vermeidung des hohen Aufwandes, der für den Einsatz von Lösungsmitteln erforderlich ist, setzt die Oberflächentechnik - wo immer möglich - zur Reinigung/Entfettung wäßrige Lösungen ein [ATV Hinweis H 765 Blatt 2, S. 2]. Diese alkalisch-wäßrigen Entfettungen werden zur besseren Wirkung in der Regel als Heißentfettungen und elektrolytische Entfettungen betrieben (70-90°C). Als Komponenten der Reinigungsmittel kommen hauptsächlich Alkalien, Silikate, Phosphate und Tensidzusätze zum Einsatz.

Wird eine Entfettung mehrstufig betrieben, kann bei stark verölten Teilen in der ersten Stufe eine Heißwasser-Vorentfettung oder eine Entfettungslösung mit gering emulgierender Wirkung eingesetzt werden, um das vom Werkstück gelöste Öl mechanisch (z.B. im Ölabscheider) leicht von der Lösung abzutrennen. In der zweiten Stufe wird bei Bedarf eine Lösung verwendet, die stärker emulgierend wirkt. Auch die Schaltung von zwei Entfettungsbädern zu einer “Wirkbadkaskade” verringert das

durchschnittlich verworfene Volumen der Entfettungslösung [ABAG Vermeidung von Abfällen - Galvanotechnik, S.57].

Als letzte Stufe der Entfettung wird oft - vor allem bei Gestellartikeln - eine elektrolytische Entfettung benutzt. Die Basiszusammensetzung der Reiniger entspricht der der Heißentfettung, wobei sie allerdings wenige oder keine Tenside enthalten und oft mit Cyanidzusätzen (Eisenkomplexierung zur besseren Rostablösung) arbeiten.

2.2.3 Beizen, Brennen

Aufgabe des Beizens ist die Entfernung von Zunder, Rost, Korrosionsprodukten jeder Art, Anlauffarben und Deckschichten. Dazu werden abhängig vom Werkstoff und dessen Oberflächenverunreinigung anorganische Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Flußsäure, Phosphorsäure und deren Gemische sowie für Aluminium auch wäßrige, alkalische Lösungen verwendet.

Um den Angriff der Beizlösung auf den Werkstoff selbst gering zu halten, werden häufig organische Zusätze, sogenannte Beizinhibitoren zugegeben. Beim Beizen unterscheidet man Tauch-, Spritz-und Streichverfahren, wobei das Streichverfahren nur bei Kleinstserien in Frage kommt [Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 40, S. 36].

Die Beize wird bei ihrem Einsatz schwächer, da sich Metallionen unter Wasserstoffentwicklung in der Beize lösen (Säureverbrauch). Dem prozeßbedingten Säureverbrauch wird durch Nachschärfen mit Frischsäure oder -lauge begegnet; das Abtrennen der durch den Beizvorgang eingetragenen Metallionen trägt gleichfalls zur längeren Nutzungsdauer der Beize bei.

Das Entfernen der Oxidschichten von Werkstückoberflächen aus Kupfer und Kupferlegierungen mit Hilfe konzentrierter Säuregemische aus Salpetersäure und Schwefelsäure wird als Brennen bezeichnet.

Beizentfetter werden eingesetzt, wenn ein gleichzeitiger Entfettungs- und Beizeffekt erzielt werden soll. Die Kombination beider Behandlungsarten führt zu einem entsorgungsproblematischen, weil ölhaltigem (Beiz-)Abwasser.

2.2.4 Dekapieren, Aktivieren

Vor der galvanischen Metallabscheidung werden die Werkstücke in verdünnter Säure von alkalischen Elektrolytrückständen befreit. Man nennt diese Behandlungsstufe Dekapieren oder Aktivieren. Vor dem Galvanisieren in cyanidhaltigen Elektrolyten kann auch in Kalium- oder Natriumcyanidlösungen dekapiert werden.

2.3 Beschichtungsverfahren

Auf der in der Vorbehandlung gereinigten, aktivierten Oberfläche können im nächsten Verfahrensschritt die Metalle galvanisch oder chemisch aufgetragen werden. Bei der chemischen oder außenstromlosen Metallabscheidung (s. Kap. 2.3.9) wird die zur Abscheidung nötige Reduktion der Metallionen nicht durch das Anlegen einer äußeren Spannungsquelle bewirkt, sondern durch chemische Reaktion. Sie wurde entwickelt, um Metallschichten auf nichtleitenden Oberflächen wie z.B. Kunststoffen aufbringen zu können. Bei galvanischen Prozessen hingegen sind die zu beschichtenden Werkstücke als Kathode geschaltet; die Metallionen des Elektrolyten nehmen an der (Werkstück-) Kathode Elektronen auf und bilden Metallatome, die an der Kathodenoberfläche zu Kristallschichten zusammenwachsen. Der Aufbau dieser Kristallschichten wird durch mehrere Faktoren, wie Stromstärke und Elektrolytzusammensetzung beeinflußt.

Die Reaktionsgleichung der kathodischen Metallabscheidung bei der Oberflächenbehandlung lautet:

$$M^{z+} + ze^- \rightarrow M$$

Metallkation + z-Elektronen Metall

An der Anode wird die äquivalente Anzahl Elektronen wieder abgegeben und durch den äußeren Stromkreis zur Kathode transportiert. Dabei löst sich das Anodenmaterial üblicherweise oxidativ auf; bei Einsatz von Inertelektroden werden die Elektronen durch anodische Sauerstoffbildung (Wasserzersetzung) geliefert:

$$M \rightarrow M^{z+} + ze^-$$

Metall Metallkation + z-Elektronen

Bei Einsatz einer Anode aus dem Metall, das an der Kathode abgeschieden werden soll, findet an Anode und Kathode der jeweils umgekehrte Prozeß statt, so daß sich im Idealfall ein Stoffgleichgewicht einstellt (Abb.2.3).

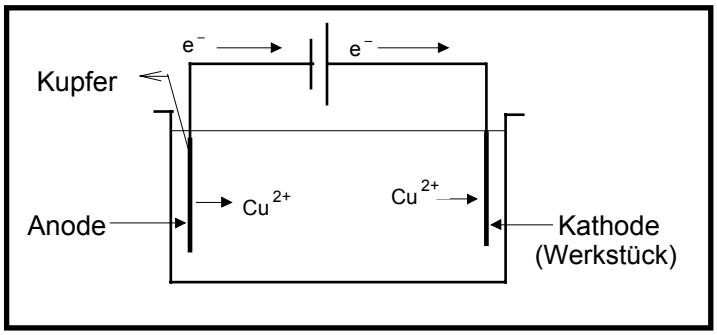

Abb.2.3: Vorgänge an Kathode und Anode am Beispiel der galvanischen Verkupferung

Um den unterschiedlichen Anforderungen an die Oberflächenbeschaffenheit nachzukommen, ist die Zusammensetzung der Elektrolyte im Wirkbad vielfältig. Sie unterscheidet sich in Bezug auf

- die Art der Metallionen
- die Konzentration der Metallionen
- Art und Zusammensetzung der Anionen
- den pH Wert
- Art und Konzentration der organischen Zusätze (Glanzbildner, Tenside, Korrosionsinhibitoren)
- den Einsatz weiterer, eigenschaftssteuernder anorganischer Zusätze

Störstoffe führen im allgemeinen zu einer Verschlechterung der Abscheideeigenschaften bis hin zur Unbrauchbarkeit der Elektrolyte. Deshalb müssen Elektrolyte entweder regelmäßig regeneriert oder bei Unbrauchbarkeit verworfen und in der Abwasseraufbereitungsanlage behandelt oder einem externen Verwerter/Entsorger übergeben werden.

Zur Regeneration werden die Elektrolyte durch geeignete technische Maßnahmen wie beispielsweise Filtration, Elektrolyse oder Aktivkohlebehandlung gepflegt, um die Standzeit zu verlängern und damit den Abwasser- und Schadstoffanfall zu begrenzen. In den letzten Jahren wurden Elektrolyte entwickelt, in denen Problemstoffe für Abwasser und Abwassertechnik (z.B. Cyanid) durch leichter abbaubare oder weniger gefährliche Einsatzmittel ersetzt sind. Die Substituenten werden teilweise in den Tabellen mit aufgeführt, auch wenn sie sich in der Anwendung noch nicht auf breiter Basis durchgesetzt haben [Lehr- und Handbuch der Galvanotechnik].

Die galvanische Behandlung erfolgt fast ausschließlich im Tauchverfahren. Beim Entnehmen des Werkstückes aus dem Behälter bleibt Elektrolyt an der Oberfläche haften, weshalb sie in einem anschließenden Spülprozeß soweit gereinigt werden muß, daß eine Störung des anschließenden Arbeitsganges durch Einbringen einer fremden Elektrolytlösung auszuschließen ist.

Die folgenden Unterkapitel betrachten die verschiedenen Elektrolyte, die für die Oberflächenbeschichtung in Galvanisierbetrieben eingesetzt werden. Neben den Angaben über typische Einsatzbereiche des jeweiligen Verfahrens sind repräsentative Elektrolyt-Zusammensetzungen sowie Störstoffe angegeben, die die Standzeit des Elektrolytbades begrenzen. Muß das Wirkbad verworfen und in einer Abwasserbehandlungsanlage aufbereitet werden, entsteht die Galvanikschlammart, die dem Beschichtungsmetall entspricht (s. Kap. 4).

Je nach Art des benutzten Transportverfahrens unterscheidet man zwischen Handgalvaniken und Automatikanlagen. Beide Anlagentypen werden nach Art der Werkstückaufnahme weiter unterteilt in Trommel- oder Gestellanlagen. (s. Kap.2.5). Es besteht kein Zusammenhang zwischen den im folgenden beschriebenen Beschichtungsarten und der Art der eingesetzten Galvanikanlage.

2.3.1 Kupfer

Kupfer ist ein mechanisch leicht zu bearbeitendes Metall mit hoher Duktilität. Es ist beständig gegen Wasser, Salzlösungen und Säuren unter der Voraussetzung, daß in den Flüssigkeiten kein gelöster Sauerstoff vorhanden ist, der oxidierend auf das Metall wirkt.

Die Haupteinsatzbereiche des Verkupferns liegen [Galvanische Überzüge aus Kupfer und Kupferlegierungen, S. 82]:

– in der Automobilindustrie
– im Haushaltsbereich
– in der Elektrotechnik und
– in der Leiterplattentechnik.

Dabei wird die Kupferschicht verwendet als

– Zwischenschicht vor dem Vernickeln und Verchromen,
– zu ätzende Druckschicht auf Druckzylindern in der Tief- und Textildrucktechnik,
– Material zur Herstellung von Formteilen und Hohlkörpern mit hoher Präzision, z.B. zur Herstellung von Tonträgermatrizen (Galvanoplastik),
– dekorative Oberfläche oder
– elektrischer Leiter.

Es gibt schwefelsaure, fluoroborat-, sulfamat-, pyrophosphathaltige und cyanidische Kupferelektrolyte, wobei die cyanidischen und die schwefelsauren Präparationen am häufigsten zum Einsatz kommen.

Die Anoden können aus Elektrolytkupfer, Guß- oder Walzmaterial bestehen und z.B. in Form von Platten, Knüppeln oder Pellets eingesetzt werden [Lehr- und Handbuch: Praktische Galvanotechnik]. Die Anodenwerkstoffe sollten möglichst frei von Verunreinigungen sein. Verunreinigungen im Elektrolyten können zu einer mangelhaften Schichtqualität und schließlich zur Unbrauchbarkeit des Elektrolyten führen, weshalb Badpflegemaßnahmen durchzuführen sind.

Störstoffe bei der Verkupferung sind das Carbonat bei cyanidischen Elektrolyten und organische Verunreinigungen, besonders bei den sauren Elektrolyten.

Elektrolytzusammensetzung:

- Saure Elektrolyte

  Kupfersulfat
  Schwefelsäure
  Netzmittel, Glanzzusätze

- Cyanidische Elektrolyte

  Kupfercyanid
  Kalium- oder Natriumcyanid
  NaOH (Leit"salz")
  Glanzzusätze
  (eventuell Kaliumtartrat)

Als Störstoffe der Verkupferung gelten:

- Chlorid bei sauren Elektrolyten
- Blei, Eisen, Chrom VI, Zink
- Organische Abbauprodukte und Fremdstoffe
- Carbonat (bei alkalischen Elektrolyten).

2.3.2 Nickel

Nickel ist ein Metall, das gegen chemischen Angriff verdünnter Säuren und Laugen relativ gut beständig ist. Anschließend an das Vernickeln wird meistens verchromt, da die Nickelschicht sehr schnell anläuft. Nickelelektrolyte sind zur Standzeitverlängerung durch regelmäßige Filtration von eingetragenen Feststoffen zu befreien. Organische Abbauprodukte können durch Aktivkohlebehandlung entfernt werden, Fremdmetalle durch selektive elektrolytische Behandlung, Überschußnickel durch Elektrolyse.

Die am häufigsten verwendeten Vernickelungselektrolyte arbeiten auf Sulfatbasis, namentlich der Watts-Elektrolyt, der als erste Elektrolytmischung zum praktischen Einsatz kam und der auch heute noch als Grundansatz für Glanznickelbäder Verwendung findet. Die Vorzüge seiner Zusammensetzung sind [Lehr- und Handbuch praktische Galvanotechnik S.259ff]:

- Einfache Überwachung der Komponenten,
- günstig im Einsatz,
- geringe Korrosivität auf die Anlagenteile und
- geringe Neigung zu verspröden.

Außerdem werden noch Elektrolyte auf Sulfamat- und Fluoroboratbasis eingesetzt, Vernickelungselektrolyte auf Sulfatbasis enthalten stets eine bestimmte Menge Chlorid zur Verbesserung der Anodenlöslichkeit. Die Glanzvernickelung hat mittlerweile die früher gebräuchlichere Mattvernickelung verdrängt [Lehr- und Handbuch: Praktische Galvanotechnik]. Der metallische Glanz der Oberfläche wird durch den Einsatz von Glanzzusätzen erreicht.

Die glänzenden Eigenschaften der Nickelschicht werden nach der Adsorptionstheorie dadurch erklärt, daß die organischen Zusätze an der Kathode eine Adsorptionsschicht bilden, die die Abscheidung größerer Metallkristalle verhindert. Die kleineren Kristalle, die daraufhin abgeschieden werden, bewirken einen stärkeren Glanz an der Oberfläche als größere Moleküle [Lehr- und Handbuch: Praktische Galvanotechnik]. Ebenso wichtig sind organische Zusätze, die als Einebner eine geringe Oberflächenrauhigkeit bewirken und damit die Lichtreflexion ermöglichen.

Das Mattvernickeln wird heute noch bei einigen Spezialverfahren zur Erzielung bestimmter optischer Wirkungen eingesetzt. Bei dieser Art der Vernickelung ist es schwierig, eine einheitliche Oberfläche zu erhalten, da schon kleinste Unebenheiten zu unterschiedlichen Abscheidungen führen. Daher ist bei der Mattvernickelung eine gründliche Vorbehandlung der Grundmaterialien nötig, z.B. durch Schleifen

und Bürsten. Neuere Verfahren versuchen, matte Überzüge durch das Mitabscheiden von suspendierenden Feststoffen (aus sogenannten Suspensionselektrolyten) zu erzielen.

Elektrolytzusammensetzung:

Nickelsalze (Sulfat, Chlorid, Sulfamat)
Borsäure
Netzmittel, Glanzzusätze, Einebner

Als Störstoffe der Vernickelung sind zu nennen:
- Fremdmetalle
- Organische Abbauprodukte und Verunreinigungen
- Nickelüberschuß durch "Kalben" des Wirkbades (höhere anodische Stromausbeute zur Nickelauflösung als kathodische Stromausbeute zur Nickelabscheidung)

2.3.3 Chrom

Chrom kann galvanisch glänzend abgeschieden werden. Grundsätzlich ist Chrom ein unedles Metall, das jedoch in der Atmosphäre sehr schnell passiviert wird und dadurch eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit erhält. Galvanisch abgeschiedene Chromschichten sind sehr hart. Zum Einsatz kommen nahezu ausschließlich Elektrolyte auf Chrom (VI)-Basis. Man unterscheidet in

– Glanzverchromung mit geringen Schichtdicken, die zu dekorativen Zwecken und bei mikrorissiger oder mikroporöser Ausbildung auch zum Korrosionsschutz als Endüberzug auf Nickel- oder Kupfer/Nickelüberzügen aufgetragen wird und
– Hartverchromung mit größeren Schichtdicken, die als hitzebeständige, verschleiß- und korrosionsfeste dicke Oberflächenschicht für hochwertige technische Anwendungen eingesetzt wird.

Chromelektrolyte weisen aufgrund höherer Viskosität meist eine hohe Verschleppungsrate (90% bei der Glanzverchromung [GUT, Erfassung der Abfälle aus galvanischen Betrieben, S. 101]) auf und müssen wegen der starken Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung an den Elektroden im allgemeinen mit einer Abluftreinigung ausgestattet werden (Aerosolabscheidung).

In Chrom (VI) Elektrolyten wirken geringe Gehalte an Chrom (III) positv auf die Abscheidequalität. Bei höheren Konzentrationen verschlechtert sich die Qualität allerdings zunehmend [Handbuch der

Galvanotechnik VEB Verlag, Berlin], weshalb im Zuge der Badpflege das Chrom (III) selektiv entfernt oder oxidiert werden muß.

Als nachgeschalteter Verfahrensschritt werden Chrombeschichtungen häufig bei ca. 200°C wärmebehandelt, um den eingebundenen Wasserstoff auszutreiben.

Begünstigt durch hohe Badkonzentrationen und meist auch hohe Verschleppungsraten läßt sich bei der Verchromung eine hohe Spülwasserkonzentration bei mehrstufiger Spültechnik und damit die Rückführung des Spülwassers in den Elektrolyten erreichen. Das Spülwasser läßt sich außerdem durch Verdampfen oder Verdunsten weiter aufkonzentrieren.

Elektrolytzusammensetzung:

Chromsäure
Schwefelsäure
Kieselfluorwasserstoffsäure (mischsaure Elektrolyte)

Als Störstoffe gelten:
- ein zu hoher Anteil an Chrom (III)
- Fremdmetalle, vor allem Eisen, Kupfer, Nickel

Grundsätzlich sind Chromelektrolyte als relativ unempfindlich zu bezeichnen [Lehr- und Handbuch praktische Galvanotechnik, S.217].

2.3.4 Zink

Die technisch wichtigste Eigenschaft der Verzinkung ist der Schutz des Grundmaterials vor Korrosion. Trotz des unedlen Charakters von Zink schützt es z.B. Eisen bei Raumtemperatur vor oxidativem Angriff. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich Zink in Berührung mit Eisen anodisch verhält. Bilden sich im Laufe der Korrosion Lokalelemente, geht das Zink in Lösung und das Eisen bleibt geschützt. Die Korrosionsanfälligkeit der Zinkschicht wird durch nachträgliches Chromatieren, Phosphatieren oder Beschichten mit organischen Materialien (Lack, Kunststoff) verbessert.

Als Verzinkungselektrolyte können saure, alkalische und alkalisch-cyanidische Elektrolyte verwendet werden. Die cyanidischen Elektrolyte sind am unempfindlichsten und lassen sich am einfachsten durch

geeignete Veränderungen in der Zusammensetzung auf eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten anpassen.

Anoden aus Zink lösen sich im Elektrolyten stromlos auf, weshalb es - ähnlich der Vernickelung - zu einer Anreicherung von Zink im Wirkbad kommt. Der Einsatz von teilweise unlöslichen Anoden kann diese Aufkonzentrierung zwar verhindern, jedoch kann die Schichtqualität unter dieser Maßnahme leiden [Hartinger, S. 473]. Es wird deshalb versucht, den Metallgehalt im Bad durch andere Pflegemaßnahmen zu senken, wie z.B: die elektrolytische Entfernung des überschüssigen Zinks im Bypass.

Zur Entfernung von organischen Verunreinigungen ist eine Regeneration mittels Wasserstoffperoxid und Aktivkohle, zur Entfernung der Fremdmetalle die Zugabe von Sulfiden und zur Ausfällung des Carbonats der Einsatz einer Kühlkristallisation möglich [Hartinger, S. 473].

Elektrolytzusammensetzung:

- cyanidische Elektrolyte:	- saure Elektrolyte:	- alkalische Elektrolyte:
Zinkcyanid	Zinksulfat	Zinkoxid
Natriumcyanid	Ammoniumchlorid	Natronlauge
Natriumhydroxid		Glanzzusätze
Glanzzusätze		Tenside

Störstoffe bei der Verzinkung sind:

- organische Abbauprodukte der Zusätze,
- Fremdmetallionen und
- Soda (bei cyanidischen Elektrolyten).

2.3.5 Zinn, Zinnlegierungen

Zinn ist ein weiches Metall, das korrosionsbeständig gegen atmosphärische Einflüsse, Feuchtigkeit, wäßrige Salzlösungen und Säuren ist. Durch diese Eigenschaften eignen sich Zinnschichten sehr gut zum Einsatz in der Lebensmittelindustrie (Weißblech). Weitere wichtige Eigenschaften von Zinn sind seine gute Lötbarkeit und seine günstigen tribologischen Eigenschaften.

Die Abscheidung von Zinn erfolgt aus sauren und alkalischen Elektrolyten. Den sauren Elektrolyten müssen organische Stoffe zur Kornverfeinerung, Glättung und Stabilisierung zugesetzt werden, was eine regelmäßige Reinigung erforderlich macht [Zinn-Taschenbuch, Berlin].

Zinn-Blei Elektrolyte finden - vor allem zum Korrosionsschutz - in der Leiterplattenindustrie als Ätzresist ihren Einsatz. Außerdem dienen sie als Schmiermittel zum Ziehen von Drähten.

Zinn-Zink Legierungen werden aufgrund ihrer Korrosionsbeständigkeit und ihrer guten Eigenschaften beim Verlöten eingesetzt [Schmidt, K.J. in: Galvanotechnik 74 (1983), S. 282].

Badzusammensetzung:

Elektrolytzusammensetzung:

- saure Elektrolyte:

  Zinn(II)sulfat
  Phenolsulfonsäure
  Schwefelsäure

- alkalische Elektrolyte:

  Natrium-/Kaliumstannat
  Ätznatron/Kalilauge

Störfaktoren für die Zinnelektrolyte sind

- Fremdmetallionen,
- organische Verunreinigungen und
- Carbonate.

Außerdem müssen die Anoden bei abgeschalteter Produktion aus dem Elektrolyten genommen werden, da sie sich sonst chemisch auflösen. Bei alkalischen Elektrolyten muß das Zinn für eine gute Abscheidequalität ausschließlich in vierwertiger Form vorliegen. Darum müssen die Elektrolyt-zusammensetzung und die Arbeitsbedingungen, insbesondere Arbeitstemperatur und Stromdichte, konstant gehalten werden [siehe "Praktische Galvanotechnik" S. 337ff].

2.3.6 Cadmium

Cadmium bildet bei der galvanischen Abscheidung eine weiche Oberfläche, die äußerst korrosionsbeständig ist und die im korrodierten Zustand weich bleibt, so daß im Gegensatz zu Zink z.B. Schrauben wieder gelöst werden können. Aufgrund der hohen Anforderungen an die Abwasserbehandlung (nach Anhang 40 der Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift 0,2 mg/l Cadmium aus cadmiumhaltigen Bädern einschließlich der Spülen in Teilstrombehandlung) wird der Korrosionsschutz durch Vercadmen heute weitgehend durch Zink ersetzt. Cadmium wird in höherem Maße noch in der Flug- und Wehrtechnik eingesetzt.

Cadmium kann aus alkalisch-cyanidischen, schwefelsauren und Fluoroborat-Elektrolyten abgeschieden werden. Als Beispiel für die möglichen Zusammensetzungen von Cadmiumelektrolyten wird im folgenden ein schwefelsaurer Elektrolyt aufgeführt. Diese Elektrolyte wurden vor allem entwickelt, um Cyanidelektrolyte und die damit verbundenen Probleme der Abwasserbehandlung zu ersetzen. Ihr Einsatz ist dennoch nicht sehr verbreitet [Lehr- und Handbuch: Praktische Galvanotechnik].

Elektrolytzusammensetzung:

- saure Elektrolyte:
  [nach R. Walker Metal finishing 72]
  Cadmiumsulfat
  Ammoniumsulfat
  Glanzzusätze
  Netzmittel
- alkalisch-cyanidische Elektrolyte:
  Cadmiumoxid
  Natriumcyanid
  Natriumhydroxid

Störfaktoren der Vercadmung sind:

- Fremdmetallionen im Elektrolyten,
- Unreine Anoden,
- zu hoher Carbonatgehalt und
- Organische Verunreinigungen.

2.3.7 Messing

Messing als Legierung aus Kupfer und Zink wird in verschiedenen Zusammensetzungen abgeschieden:

– Messingfarbene Überzüge aus 55-70% Kupfer zur Verbesserung der Haftfähigkeit von Metallen und Kautschuk sowie zu dekorativen Zwecken, wobei im letzteren Fall allerdings die Oberfläche mit einer Lackschicht gegen Anlaufen geschützt werden muß.

– Weißmessing mit 5-25% Kupfer als dekorative Schicht, ebenfalls mit Lacküberzug versehen

– Tombaküberzüge mit 80-90% Kupfer für dekorative Zwecke und Spezialanwendungen. Der Überzug läßt sich gemeinsam mit dem Grundmetall tiefziehen und schützt dann das fertige Teil vor Korrosion.

– als Trenn- und Gleitschicht in der Wehrtechnik

Schwierigkeiten macht bei der galvanischen Abscheidung von Messing die gleichmäßige Farbe des Überzugs bei profilierter Ware. Zur Verbesserung der Farbe wird daher häufig Ammoniumhydroxid zugegeben [An.: Electrodepositors]. Es werden gegossene oder gewalzte Anoden aus unterschiedlichen Anteilen Kupfer und Zink eingesetzt.

Elektrolytzusammensetzung:

Kupfer(I)cyanid
Zinkcyanid oder Zinkoxid
Natriumcyanid
Ammoniumsalze
Glanzzusätze
Tenside

Störfaktoren:
- Unreines Anodenmaterial
- sich änderndes Cu/Zn-Verhältnis im Elektrolyten
- hoher Carbonatgehalt

Das Anodenmaterial muß rein sein, da bereits bei einem geringen Gehalt an Fremdmetallen die Anode passiv und unlöslich werden kann [Lehr- und Handbuch der praktischen Galvanotechnik, S. 249]. Der Cyanidgehalt muß konstant gehalten werden.

2.3.8 Edelmetallabscheidung

In einigen Spezialanwendungen werden die Edelmetalle Gold, Silber, Platin, Ruthenium, und Rhodium abgeschieden. Während das galvanische Vergolden früher hauptsächlich zu dekorativen Zwecken eingesetzt wurde, verwendet man Gold heute wegen seiner sehr guten Leitfähigkeit zu einem großen Teil aus technischen Gründen in der Elektronik- und Raumfahrtindustrie.

Goldschichten werden hauptsächlich als Legierungen abgeschieden, da durch die geringere Dichte der Legierungen Gold eingespart werden kann [Lehr- und Handbuch praktische Galvanotechnik S. 223]. Eingesetzt werden zumeist cyanidische Elektrolyte, während die sauren und neutralen Rezepturen seltener zum Einsatz kommen.

Silber wird in der Galvanotechnik von allen Edelmetallen am häufigsten verwendet. Einsatzgebiete der Versilberung sind die Herstellung dekorativer Schichten, z.B. beim Tafelbesteck, in der Spiegelherstellung und in der Elektrotechnik. Ursprünglich wurde Silber praktisch ausschließlich aus cyanidischen Elektrolyten abgeschieden, inzwischen werden aber auch cyanidfreie Elektrolyte angeboten. Die Stromausbeute bei der Silberabscheidung ist mit bis zu 99% sehr hoch [Lehr- und Handbuch praktische Galvanotechnik S. 315].

Bei der Behandlung edelmetallhaltigen Abwassers werden aufgrund des hohen Metallwertes sehr aufwendige Rückgewinnungsmaßnahmen eingesetzt, so z.B. die Metallabscheidung durch Elektrolyse bis zu Werten im Bereich weniger Milligramm Silber pro Liter [Götzelmann, W. in: Galvanotechnik 70 (1979) 596-603] bzw. Bruchteilen von Milligramm Gold pro Liter. Bei Einsatz von Ionenaustauscheranlagen werden häufig Harze verwendet, die die Metalle (v.a. Gold) irreversibel, aber nahezu quantitativ binden. Die metallbelegten Harze werden in einer Metallhütte verascht, wobei die Metalle zurückgewonnen werden.

2.3.9 Außenstromlose Metallabscheidung

Die außenstromlose oder chemische Metallabscheidung basiert auf einem reduktiven Metallniederschlag auf dem Werkstück. Es bestehen im wesentlichen zwei Möglichkeiten, die Reduktion der Metallionen durchzuführen:

– Abscheidung durch Ladungsaustausch bei der Beschichtung eines unedleren Metalls (Sudabscheidung oder Versudung). Diese Möglichkeit findet Anwendung bei der Entfernung von Fremdmetallen aus Elektrolyten durch Zementierung. Dabei wird zur Behandlung feinkörniges, unedles Metall zugegeben, auf dem sich die Störmetalle abscheiden.

– Abscheidung durch Reduktionsverfahren. Bei diesen Verfahren werden die zur Reduktion der Metallionen benötigten Elektronen mit Hilfe eines chemischen Reduktionsmittels erzeugt, dessen Standardpotential wesentlich negativer sein muß, als das des abzuscheidenden Metalls. Das Reduktionsmittel wird oxidiert, die abgegebenen Elektronen reduzieren die Metallionen und führen zur Metallabscheidung.

Die in der Literatur noch beschriebene dritte Möglichkeit, die Abscheidung durch Kontaktieren des Grundmetalls mit einem dritten Metall, das als Elektronengeber fungiert, wird in der Praxis kaum verwendet.

Die pH-Wert-Kontrolle der Lösungen zum außenstromlosen Abscheiden übernehmen Puffersubstanzen, die dem Prozeßbad zugegeben werden und die vermeiden sollen, daß eine zu schnelle Veränderung des pH-Wertes die Abscheidung behindert.

Da die Wirkung der Elektrolyte zur chemischen Metallabscheidung auf ausschließlich chemischen Prozessen beruht, die eine ständige chemische Umwandlung der Einsatzstoffe verursachen, müssen die Bäder einer ständigen, recht aufwendigen Kontrolle unterzogen werden [GUT: Abfälle aus galvanischen Betrieben, S. 107].

Außenstromlose Abscheidung von Nickel:

Die Verwendung außenstromloser Nickelbäder gewinnt immer mehr an Bedeutung [GUT: Abfälle aus galvanischen Betrieben, S. 107]. Ihre Vorteile sind die gleichmäßige Abscheidung auf dem gesamten Werkstück, auch auf feldfreien Teilen (z.B. im Rohrinnern), da die Reduktion des Metallions unabhängig von der Geometrie der Ware oder der Anode erfolgt. Außerdem zeichnen sich abgeschiedene Nickel-Phosphorverbindungen durch eine große Härte aus, wenn Hypophosphit als Reduktionsmittel verwendet wird, wodurch teilweise auf ein abschließendes Verchromen verzichtet werden kann.

Ein Nachteil der Verfahren ist, daß sie nur schwer durch Nachschärfen zu kontrollieren sind. Bäder mit starken Komplexbildnern müssen oft nach relativ kurzer Standzeit verworfen werden, wodurch die Abwasserbehandlungsanlage belastet wird [GUT: Abfälle aus galvanischen Betrieben, S. 107].

Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist, daß auch sämtliche andere leitenden Werkstoffe im Wirkbad mitbeschichtet werden. Selbst bei Einsatz von Kunststoffbehältern setzt nach kurzer Zeit an Verunreinigungen der Behälterwand eine Abscheidung ein. Der Behälterinhalt muß daraufhin in einen Reservebehälter abgelassen werden und der Behälter mit einer salpetersauren Reinigungslösung behandelt werden. Die Ableitung dieser Reinigungslösung erfolgt ebenfalls in die Abwasserbehandlungsanlage und führt zu einer Erhöhung der Abfallmenge.

Elektrolytzusammensetzung:

Nickelsalze (Sulfat, Chlorid)
Reduktionsmittel (Natriumhypophosphit, -borhydrid oder Alkylaminborane)
Komplexbildner (Oxicarbonsäuren, meist Citronensäure, Glycokoll, Ethylendiamin, die meist auch als Puffersubstanzen arbeiten)
Ammoniumchlorid

Die Bäder arbeiten entweder im schwach sauren (pH 4-5) oder im alkalischen Bereich (pH 8-12).

Außenstromloses Abscheiden von Kupfer

Die außenstromlose Abscheidung von Kupfer gewann vor allem mit dem größer werdenden Markt der Leiterplattenherstellung zunehmend an Bedeutung. Ähnlich wie bei der Abscheidung von Nickel besteht auch bei der außenstromlosen Abscheidung von Kupfer ein Hauptvorteil darin, daß die Metallschichtdicke an allen Stellen gleich wird.

Man unterscheidet schwach und stark abscheidende Kupferbäder. Schwach abscheidend sind Bäder, die zu einer maximalen Kupferschichtdicke von 0,3-0,5 µm führen. Sie dienen zur Herstellung einer leitfähigen Oberfläche als Basisschicht (z.B. auf Kunststoffen), auf der dann später die eigentlich gewünschte Oberfläche aufgebracht wird. Mit Hilfe von stark abscheidenden Bädern können Leiterplatten durchmetallisiert werden. Stark abscheidende Bäder ermöglichen kristalline Kupferabscheidungen von ca. 5 µm [Lehr- und Handbuch praktische Galvanotechnik, S. 372].

Um Kupfer außenstromlos abscheiden zu können, muß das Substrat vorher mit einem Edelmetall bekeimt werden (z.B. Pd). Als Reduktionsmittel wird meist Formaldehyd eingesetzt.

Elektrolytzusammensetzung:

Kupfersulfat
Natriumhydroxid
EDTA, Quadrol oder Kaliumnatriumtartrat
Formaldehyd

2.4 Nachgeschaltete Verfahrensschritte

2.4.1 Chromatieren (Passivieren)

Die Korrosionsbeständigkeit galvanischer Zinküberzüge kann durch eine Chromatschicht erhöht werden. Außerdem wird die Chromatierung bei Auswahl geeigneter Zusatzstoffe zur Herstellung dekorativer Schichten verwendet. Man kennt Blau-, Gelb-, Oliv- und Buntchromatierungen sowie farberhaltende, jedoch stärker abtragende Glanz- und Schwarzchromatierungen. Die Chromatierschicht dient auch häufig als Bindeschicht für den späteren Lackauftrag. Aluminium wird vielfach chromatiert, wenn keine Anodisierung stattfindet (Flugtechnik).

Eingesetzte Chemikalien für Chromatierbäder:

- Chromate, Chromsäure
- Nitrat,
- Fluorid,
- Sulfat und selten auch andere Anionen,
- als Kationen sind Wasserstoff, Natrium, Kalium und Ammonium üblich.

2.4.2 Befetten (Beölen)

Manchmal wird nach galvanischen Produktionsverfahren befettet. Dies geschieht zur Vermeidung eines Angriffs auf die neu aufgebrachten Oberflächenschichten, zur Verhinderung der Bildung von Anlaufschichten oder zur Verbesserung der Gleiteigenschaften.

Zum Befetten werden öl-, fett- und lösemittelhaltige Bäder verwendet. Während die Lösemittel beim anschließenden Trocknen verdunsten, bleiben die Öle/Fette auf dem Werkstück haften.

2.5 Maschinentechnische Einrichtungen

In Abhängigkeit von der Zielsetzung, die mit der galvanisch beschichteten Oberfläche erfüllt werden soll sowie der Art, Größe und Anzahl der zu galvanisierenden Teile, wurden in der Galvanotechnik unterschiedliche Anlagentypen und Verfahren entwickelt.

Die unterschiedlichen Verfahrensweisen - Galvanisieren auf Gestellen, Oberflächenbehandlung von Massenware, Behandeln im Durchlaufverfahren und Tamponverfahren - unterscheiden sich vor allem in der Art der Stromzufuhr. Die technische Ausrüstung beruht für die drei erstgenannten Verfahren auf der gleichen Grundlage, eine Ausnahme bildet das Tampongalvanisieren. Die verschiedenen Anlagentypen werden nach der Bestückungstechnik sowie der Werkstückführung in handbediente, mechanisierte (halbautomatische) und automatische Anlagen aufgeteilt.

2.5.1 Warenträger

Galvanisieren auf Gestellen

Teile, die nicht in Trommeln, Glocken oder im Durchlaufverfahren zu galvanisieren sind, müssen auf Gestellen in den Elektrolyten eingebracht werden. Das Bestücken der Gestelle erfolgt fast ausschließlich per Hand, weshalb es sehr aufwendig ist [Lehr- und Handbuch Praktische Galvanotechnik, S. 75].

Meist werden die Teile während der Vorbehandlung, Metallabscheidung und Nachbehandlung auf einem Gestell belassen. Die Art der Befestigung hat einen entscheidenden Einfluß auf die Stromverteilung der zu galvanisierenden Oberfläche: Eine gute Metallabscheidung kann nur erfolgen, wenn alle wesentlichen Stellen während der Behandlung im Bereich der optimalen Stromdichte liegen. Ansonsten kann es bei zu hohen Stromdichten zum Anbrennen, bei zu niedrigen Stromdichten zu nicht ausreichenden Schichtdicken kommen. Eine gute und gleichmäßige Verteilung der Stromdichte ist manchmal nur durch den Einsatz von Hilfsanoden zu erreichen.

Die Kontaktierung der einzelnen Teile muß auch bei der Warenbewegung oder bei der Durchmischung sichergestellt sein. Leichtere Teile werden deshalb mit Federkontakten befestigt oder zwischen zwei Kontakten eingespannt, während schwerere, die schon durch ihr Eigengewicht festgehalten werden, auf Hakenkontakten aufgebracht werden können.

Trommelgalvanisieren

Galvanisiertrommeln eignen sich zur Behandlung von kleinen Teilen großer Stückzahl (Massenartikel). Im Gegensatz zu den Galvanisierglocken eignen sie sich zum Einsatz in Galvanostraßen. Es ist darauf zu achten, daß [Jelinek, T.W.: Galvanisches Verzinken. 1982]

– die Stromverteilung auf der Anode und der Kathode möglichst gleichmäßig ist,
– die Teile so angeordnet sind, daß sie alle elektrischen Kontakt haben.

Die Form der Innenseite der Trommel ist abhängig von den zu behandelnden Teilen. Bei Massenartikeln werden Trommeln mit verschiedenen Querschnitten, meist solche mit sechseckigem Querschnitt eingesetzt. In Sonderfällen läßt sich zur Rotation noch eine Schaukel- oder reversierende Bewegung durchführen.

Zum Transport zwischen den Bädern sind die Trommeln an Warenträgern aufgehängt. Die Konstruktion der Trommel ist im Idealfall den Einsatzfällen angepaßt. So werden auch für besonders sperrige Teile an der Innenseite der Trommel Befestigungsvorrichtungen angebracht [LPW-Taschenbuch für Galvanotechnik, 1970]. Außerdem läßt sich durch eine individuelle Innenwandkonstruktion der Wirkungsgrad und die Qualität der Abscheidung optimieren.

Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Stromes zu gewährleisten, sind viele Arten von Kontaktgebern entwickelt worden. Es gibt beispielsweise Knopfkontakte, die in die Trommelwände eingesetzt sind. Auch werden Kontaktleisten in den Wänden oder der Trommelmitte und Metallplatten an der Stirnseite eingesetzt. Am häufigsten sind es aber Kontakte an flexiblen Kabeln, die axial eingeführt sind [An.: Galvanotechnik 74, S. 820].

Galvanisieren in der Glocke

Eine Sonderform beim Galvanisieren von Massenware stellen die Galvanisierglocken dar. Sie werden zur Metallabscheidung kleiner Mengen oder kleiner Teile eingesetzt. Sie sind nicht Bestandteil einer Fertigungsstraße, sondern die vorbehandelten Teile werden in die Glocke eingebracht und nach abgeschlossener Behandlung wieder entfernt. Es werden nur sehr kleine Elektrolytmengen eingesetzt, die nach der Abscheidung in einem Zwischenbehälter gespeichert werden. Die Stromübertragung erfolgt durch am Boden eingelassene Kontaktknöpfe als Kathoden und von oben in die Glocke eingeführte Anoden.

Mischformen

Ist eine Galvanik auf die Behandlung sehr unterschiedlicher Werkstücke ausgelegt, kann es notwendig werden, daß in einer Behandlundstraße die Werkstücke sowohl mit Hilfe von Trommeln als auch mit Gestellen transportiert werden. Diese Betriebsweise hat natürlich Auswirkungen auf die Ausführung der Behälter, vor allem bezüglich der Stromführung. Häufig müssen in diesen Fällen Kompromisse anstelle der optimalen Führung treten.

2.5.2 Anlagentechnik

Handbediente galvanische Anlagen

Handbedient nennt man alle Anlagen, bei denen der Weitertransport des Galvanisiergutes nicht automatisch, sondern von Hand erfolgt. Dazu gehören auch Anlagen, bei denen das Ausfahren und der Transport der Gestelle oder Trommeln mit mechanischer Unterstützung wie Hebezügen erfolgt. Diese Art der Bedienung ist dann sinnvoll, wenn die zu galvanisierenden Teile sehr unterschiedlich sind, da jede Charge andere Behandlungsfolgen und andere-zeiten benötigt (stark differierende Weg-/Zeit-Diagramme).

Da das Bedienungspersonal bei dieser Betriebsform häufig mit den Elektrolyten in Kontakt kommt, ist durch regelmäßige Überprüfung die Einhaltung der BG-Sicherheitsvorschriften (Schutzkleidung u.a.) und der Arbeitschutzrichtlinien sicherzustellen. Zur Bedienung ist gut geschultes Personal erforderlich.

Mechanisierte Anlagen

Mechanisierten Anlagen wie z.B. Ring- und Wanderanlagen sowie Kettenförderanlagen werden zentral bedient, d.h. die Werkstücke durchlaufen entsprechend der Geschwindigkeit der Fördereinrichtung die galvanische Behandlung. Die Verweilzeit der Werkstücke ist demzufolge in allen Bädern gleicher Dimension identisch.

Da die mechanisierten Anlagen aufgrund der verbesserten Steuer- und Regelungstechnik heute gegenüber den Galvanoautomaten an Bedeutung verloren haben [Lehr- und Handbuch Praktische Galvanotechnik, S. 95], wird nicht mehr weiter auf sie eingegangen.

Galvanoautomaten

Die automatischen Galvanisierungsanlagen werden unterschieden in

- Bühnenautomaten
- Rundautomaten
- Langautomaten und
- Transportwagenautomaten.

Unter Bühnenautomaten werden die meist in den fünfziger Jahren entwickelten Anlagen zusammengefaßt, bei denen alle Werkstücke gleichzeitig angehoben und abgesenkt werden, mit Ausnahme derer, die sich in Mehrtaktstationen befinden. Die einzige Möglichkeit, Eintauch- und Abtropfzeiten für ein bestimmtes Bad zu verändern, besteht in sogenannten Vor- und Nacheilvorrichtungen [Lehr- und Handbuch Praktische Galvanotechnik S. 95].

Einzelne Bäder können nur taktabhängig ausgelassen werden, wodurch sich aber Verzögerungen ergeben. Außerdem besteht dabei die Gefahr, daß Werkstücke, die zu lange der Umgebungsluft ausgesetzt werden, vor der Weiterbehandlung wieder aktiviert werden müssen. Wegen dieser Nachteile wurden die Bühnenautomaten weitgehend von anderen Formen verdrängt und haben an Bedeutung verloren.

Bei Rundautomaten werden die Behandlungsbäder entsprechend der Behandlungsabfolge als Ringsegmente um das zylindrische Automatenteil angeordnet. An dem Automatenteil sind die Ausleger angebracht, die gemeinsam angehoben und abgesenkt werden. Rundautomaten werden vor allem für mittlere Produktionsmengen und kleinere Werkstücke eingesetzt.

Langautomaten stellen die klassische Anlagenform dar. Die Behälter sind in diesem Fall beidseitig der Transporteinrichtung aufgestellt, wobei auch die Kurven genutzt werden können. Zwischen den Behälterreihen ist das Bühnenteil aufgebaut. Die Transportwagen werden in Aufhängungen aus Profilstahl geführt. Zwei Rollenketten treiben die Vertikalschienen an, an denen die Ausleger zum Heben und Senken der Werkstücke angebracht sind.

Transportwagenautomaten sind Anlagen, bei denen jeder Transportwagen über eine unabhängige und selbständig arbeitende Fördereinrichtung verfügt. Die Steuerung erfolgt ebenfalls für jeden Wagen separat, wobei bei Anlagen mit mehreren Transportwagen die Steuerung entsprechend dem Förderrhythmus auf die verschiedenen Wagenbewegungen abgestimmt sein muß. Aufgrund seiner Flexi-

bilität hat dieser Anlagentyp sich heute in der Galvanotechnik durchgesetzt. Durch die automatisierte Beförderung läßt sich an einer Fertigungsstraße zur gleichen Zeit die Behandlung unterschiedlicher Werkstücke mit unterschiedlichen Elektrolyten durchführen.

Eine auf die vielfältigen Anwendungen abgestimmte Steuerung erlaubt es z.B. Bäder auszulassen, oder Taktzeiten nach den speziellen Bedürfnissen jedes Materials vorzugeben.

Durch die unabhängige Programmierung wird es möglich, eine zentrale Spüleinrichtung für mehrere Bäder einzuführen. Die Behandlungsbäder müssen außerdem nicht in der für einen bestimmten Prozeß "richtigen" Reihenfolge aufgestellt werden, bedingt durch die selbständig arbeitende Förder-einrichtung.

Bezogen auf die Fahrwagenaufhängungen und Transportwagenführung unterscheidet man folgende Ausführungsarten [Lehr- und Handbuch Praktische Galvanotechnik, S. 101]:

– Transportwagen mit Fahrschienen bzw. Fahr- und Führungsschienen oberhalb der Badbehälter
– Transportwagen mit seitlich der Badbehälter geführten Fahr- und Führungschienen
– Transportwagen mit seitlich, oberhalb der Badbehälter geführten Fahr- und Führungsschienen
– Transportwagen mit beidseitig auf den Behälterrändern, oder beidseitig neben den Behältern installierten Lauf- bzw. Führungsschienen

Die Fahrweise der Transportwagen läßt sich variabel steuern. Sie lassen sich auch mit integrierten Spüleinrichtungen versehen.

Anlagen zum Galvanisieren im Durchlaufverfahren

Die Behandlung von Endlosmaterial (Rohre, Drähte, Bänder) erfolgt am zweckmäßigsten in sogenannten Durchlaufanlagen. Diese unterscheiden sich hauptsächlich nach der Art, in der das Material durch die Behandlungsfelder geführt wird.

Unterschieden wird in [Lehr- und Handbuch Praktische Galvanotechnik, S. 69]:

- Tauchanlagen
- Vertikalanlagen
- Horizontalanlagen

Tauch- und Vertikalanlagen haben den Vorteil, daß sie weniger Fläche als Horizontalanlagen in Anspruch nehmen. Ihr entscheidender Nachteil ist allerdings, daß das zu behandelnde Endlosmaterial zum Eintauchen in die Bäder über Rollen umgelenkt werden muß. Dies führt zu einer mechanischen Belastung und zur Kaltverformung. Man setzt deshalb diese Art der Durchlaufanlagen heute nur noch sehr selten ein.

Bei den Horizontalanlagen erfolgt kein Umlenken vor dem Eintauchen; die mechanische Belastung ist deshalb weitaus geringer. Rohre sind ohnehin nur in horizontaler Weise zu behandeln. Bei Horizontalanlagen liegt der Elektrolyt in einem Arbeitsbehälter vor, durch den die Bänder und Rohre geführt werden. Vom Arbeitsbehälter läuft die Behandlungsflüssigkeit in einen Sammelbehälter über, der auch als Vorlagebehälter dient.

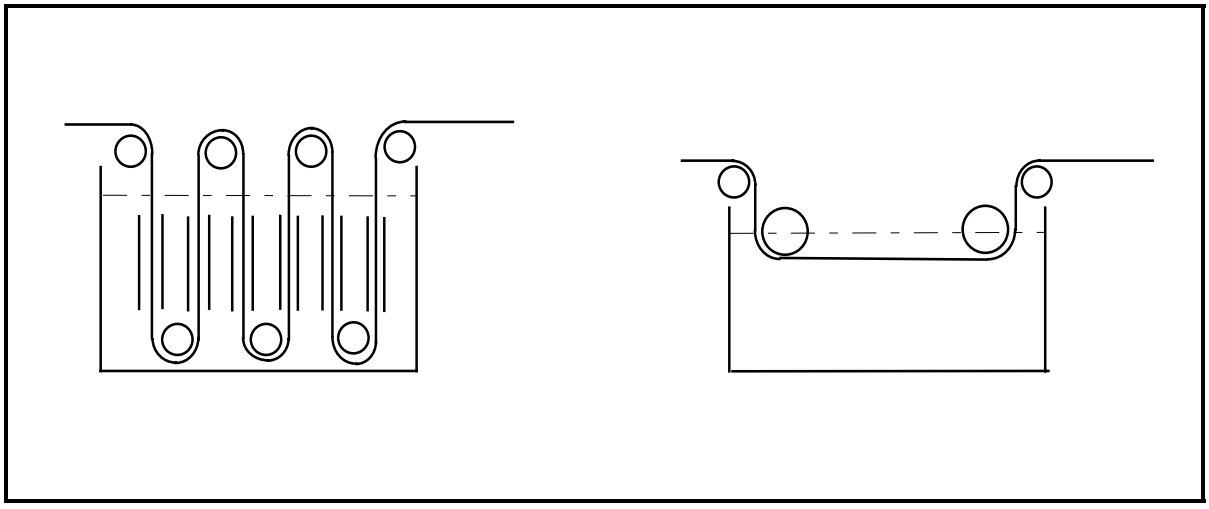

Abb. 2.5: Vertikal- (links) und Tauchanlage im Vergleich

Tampongalvanisierung

Beim Tampongalvanisieren wird das Werkstück nicht in den Elektrolyten getaucht, sondern das schichtbildende Material wird auf einen begrenzten Teil der Oberfläche aufgetragen. Die Anwendungen der Tampongalvanisierung erstrecken sich daher besonders auf die Ausbesserung von Fehlern, die Oberflächenbeschichtung von Werkstücken, die für die Behandlungsbäder zu groß sind, sowie zur Behandlung von Teilen, die nicht demontiert werden können [Groshart: Galvanotechnik 71 S. 356]. Die Anode besteht bei der Tampongalvanisierung aus einem Stab aus Beschichtungsmaterial, der z.B. von einem Baumwollstoff umgeben ist [Rubinstein M.: Galvanotechnik 73 und 74]. Der Stab wird in einen Elektrolyten gehalten und über die Oberfläche des Werkstückes, das kathodisch geschaltet ist,

geführt. Um stärkere Schichtdicken zu erreichen, kann der Vorgang einfach wiederholt werden. Mit diesem Verfahren können außer Chrom alle wichtigen Metalle aufgetragen werden.

2.5.3 Sicherheitseinrichtungen

Galvanisieranlagen gehören zu den Anlagen zum Verwenden wassergefährdender Stoffe (HBV-Anlagen = Anlagen zum Herstellen, Behandeln und Verwenden wassergefährdender Stoffe) und unterliegen damit den Vorschriften der Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen (VAwS). Die wichtigsten sicherheitstechnischen Anforderungen sind:

Die Aufstellung der galvanischen Bäder ist - getrennt in saure und alkalische Bereiche - in Auffangeinrichtungen (Tassen oder Wannen) vorzusehen, um Leckflüssigkeiten sicher zurückzuhalten.

Die früher häufig anzutreffende Entwässerung von Spülen und Wirkbädern über die Tasse, deren Ableitung in die Abwasserbehandlungsanlage mündet, entspricht nicht mehr dem beschriebenen Anforderungsniveau: Die Verrohrung der Badablaß- und -überlaufleitungen ist Voraussetzung dafür, die Tassen oder Wannen trocken zu halten. Die Auffangeinrichtungen sind mit einer Leckwarnsonde auszustatten, damit im Fall eines ungeregelten Flüssigkeitsaustritts eine sofortige Alarmierung erfolgen kann und unverzüglich Gegenmaßnahmen eingeleitet werden können.

Die Abluft der Wirkbäder wird in neueren Anlagen üblicherweise über Tropfenabscheider und/oder alkalische Naßwäscher geführt, obwohl Galvanisieranlagen - mit Ausnahme salpeter- oder flußsäurehaltiger Bäder - nicht unter die Genehmigungspflicht des BImSchG fallen.

Anlagen mit automatisierten Transportsystemen müssen mit Not-Ausschaltvorrichtungen ausgestattet sein (z.B. Reißleine oder Lichtschranke auf der Seite des Bedienungsganges, Not-Ausschalter am Steuerschrank), um den arbeitssicherheitstechnischen Anforderungen zu genügen.

2.6 Maßnahmen zur Emissionsminderung

2.6.1 Vorgelagerte Maßnahmen als Voraussetzung sinnvoller Abwasserbehandlung

Die Abwasserbehandlung dient der Entgiftung oder Elimination bestimmter Stoffe des Abwasser mit dem Ziel, die in der Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift und ihren Anhängen (für Galvanisierbetriebe: Anhang 40) festgesetzten Überwachungswerte für Inhaltsstoffe im abgeleiteten Abwasser

sicher zu unterschreiten. Grundsätzlich gilt es, die Forderung des § 7a WHG nach einer Minimierung der abgeleiteten Schadstofffracht zu erfüllen. Gemäß der Formel

$$m/t = c \cdot V/t \qquad (m = \text{Masse [g/kg]}, t = \text{Zeit [s/h]}, c = \text{Konzentration [g/l]}, V = \text{Volumen [l]})$$

wird die geforderte Emissionsminderung an Schadstofffracht (< m/t) sowohl durch eine geringe anfallende Abwassermenge (V/t) als auch durch eine geringe Restkonzentration (c) im einzuleitenden Abwasser erfüllt. Vor jeder sinnvollen Abwasserbehandlung steht somit die Pflicht, Maßnahmen zur Reduktion des Abwasseranfalls zu treffen. Dies bedeutet, daß primär Eingriffe in der Fertigung vorzunehmen sind, da nur dort die allgemeinen Anforderungen des Anhangs 40, wie wassersparende Maßnahmen oder die Rückführung ausgeschleppter Badinhaltsstoffe, erfüllt werden können. Die fertigungsseitig zu treffenden Maßnahmen werden in Kapitel 5 abgehandelt.

Zu beachten ist allerdings, daß nicht alle wasserrechtlich geforderten Maßnahmen zur Verringerung der Emission von Schadstofffrachten über den Abwasserpfad gleichzeitig zu einer Verringerung des Abfallaufkommens beitragen: Während Maßnahmen zur Standzeitverlängerung von Wirkbädern, zur Verringerung von Wirkstoffausschleppungen oder zur Rückführung ausgeschleppter Wirkstoffe eindeutig zu einem geringeren Abfallanfall beitragen, ist mit der Einhaltung der verringerten Überwachungswerte oftmals ein Wechsel des Fällungsmittels verbunden und damit ein höherer Einsatz von Flockungsmitteln wie Eisen(III)chlorid und/oder Kalkmilch, die ihrerseits als Schlammbestandteile das Abfallvolumen vergrößern. Ein erhöhter Einsatz an Fällungschemikalien ist auch dann notwendig, wenn durch erhöhten Salzgehalt aufgrund einer Verringerung des Abwasservolumens die Restlöslichkeiten an Schwermetallen oder Sulfaten ansteigen, da die Löslichkeitsprodukte über die (konzentrationsabhängigen) Ionenaktivitäten und nicht über die Stoffkonzentrationen definiert sind, die nur für sehr verdünnte Lösungen gleichzusetzen sind.

2.6.2 Allgemeines Verfahrensprinzip der Abwasserbehandlung

Die Behandlung des in Galvanisierbetrieben anfallenden Abwassers setzt sich grundsätzlich aus einer gleichartigen Abfolge von Behandlungsverfahrensschritten zusammen (Abb. 2.6).

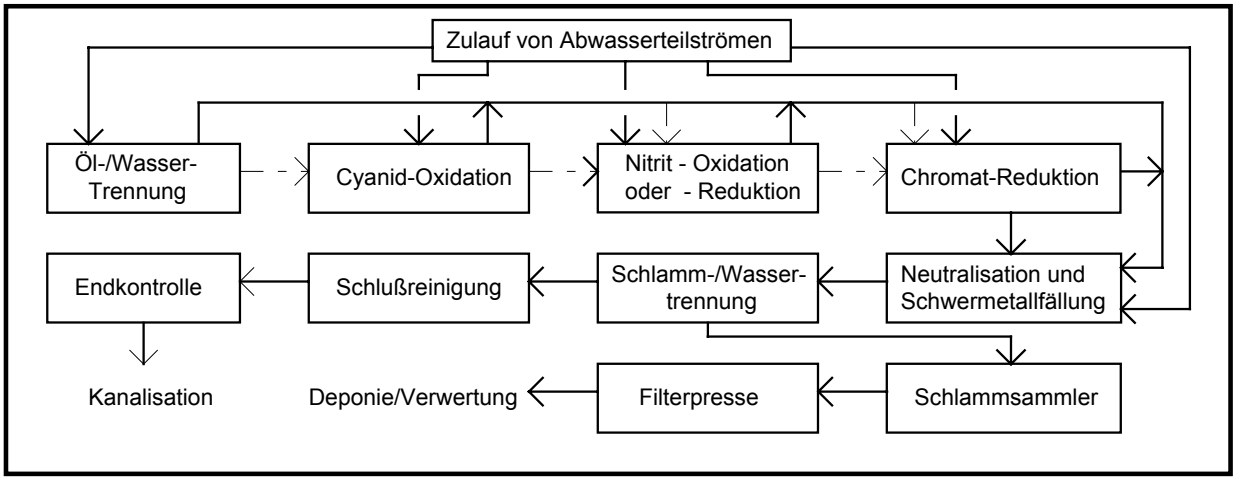

Abb.2.6: Verfahrensstufen der Abwasserbehandlung

In Abhängigkeit der Inhaltsstoffe wird für die Behandlung des betrachteten Abwasserteilstroms eine unterschiedliche Anzahl an Prozeßschritten benötigt; cyanidisches Abwasser wird üblicherweise getrennt von nitrit- oder chromathaltigem Abwasser aufbereitet. Bei Vorliegen cyanid-, nitrit- und chromathaltiger Eluate des Anionenaustauschers, müssen die angegebenen Oxidations- und Reduktionsschritte nacheinander erfolgen.

Diese grundsätzliche Verfahrensfolge im Sinne von aufeinanderfolgenden Ablaufschritten ergibt sich aus den chemischen Gegebenheiten: Die Abtrennung von Ölen oder anderen Kohlenwasserstoffen stellt stets die notwendige Vorstufe der Abwasserbehandlung dar, da freie Öle zu Behandlungs- und Entsorgungsproblemen führen. Als Beispiele sind zu nennen die Fehlmessung von Elektroden durch Verölung, die Bildung von Schwimmschlamm durch eingelagertes Öl und der zu hohe TOC-/DOC-Wert im Schlammkörper selbst bzw. dem Eluat des obertägig zu deponierenden Galvanikschlamms.

Reduzierte Chromatverbindungen liegen als Chrom(III)-Salze vor, die durch Oxidationsmittel wieder zu Chromaten (Chrom(VI)-Verbindungen) rückoxidiert werden. Bei nicht möglicher Trennung der Chromate von Cyaniden und Nitriten (z.B. alkalisches Eluat) stellt deshalb die Chromatreduktion stets die letzte Stufe der Oxidations-/Reduktionsreaktionen dar.

Die Behandlung von Nitrit kann oxidativ oder reduktiv erfolgen; beide Reaktionsarten benötigen leicht saures Milieu; sie finden in einem pH-Wertbereich zwischen 3 und 4 statt und stehen deshalb stets zwischen der Cyanidoxidation, die in alkalischer Lösung (pH > 10) durchgeführt werden muß und der Chromatreduktion, die pH-Werte < 2,5 benötigt.

2.6.3 Entfernung von Ölen und Fetten aus dem Abwasser

Öle und Fette gelangen in der Oberflächentechnik im wesentlichen auf zwei Wegen ins Abwasser:

– Durch den Einsatz von Emulsionen als Kühlschmiermittel bei der mechanischen Bearbeitung.
– Durch die Reinigung der Oberflächen von Ölen und Fetten.

Fette und Öle, die sich selbständig von den wäßrigen Lösungen trennen, können im Ölabscheider oder mit Hilfe von Skimmern abgetrennt werden. Zur Abtrennung von Kohlenwasserstoffen aus Emulsionen stehen mehrere Reinigungsverfahren zur Auswahl:

– Physikalische Verfahren (Flotation, Ultrafiltration, Adsorption, Koaleszenz)
– Chemische Verfahren (Zusatz von Säuren, Metallsalzen, organischen Spaltmitteln)
– Thermische Verfahren (Erhitzen, Verdampfen, Verbrennen)

Beschleunigt wird die Ölabtrennung durch alle Kräfte, die die Gravitationswirkung verstärken. Mechanische Umlenkungen im Ölabscheider (Koaleszenz) bis hin zu den Fliehkräften einer Zentrifuge werden eingesetzt, um die Trennung schneller zu vollziehen. Die einzelnen Verfahren und die dabei entstehenden Reststoffe werden im folgenden kurz beschrieben:

- Physikalische Verfahren

-- Ultrafiltration

Die Ultrafiltration ist ein Verfahren der Oberflächenfiltration mit Hilfe einer porösen Membran. Durch die Abtrennung des Wassers steigt die Ölkonzentration der im Kreislauf über eine Membran geführten Emulsion bis zu einem Höchstwert (etwa 40-50 % im Retentat) [Bradke, H.J. Vortrag bei der TAE, 1988 und ATV Hinweis, H 765, Blatt 1, S. 11]. Das anfallende Retentat kann einer mechanisch/ thermisch unterstützten weiteren Phasentrennung unterzogen werden, beispielsweise mit Hilfe von Verdampfern, Ringkammerentölern oder durch einfaches Erhitzen und Stehenlassen und wird als Altöl entsorgt. Das abgetrennte Permeat weist üblicherweise einen Ölgehalt kleiner 20 mg/l auf; es muß je

nach Schwermetallgehalt noch chemisch-physikalisch aufbereitet werden, bevor es in die Kanalisation eingeleitet wird.

Einsatzgrenzen der Ultrafiltration bilden irreversible Membranverblockungen durch Feststoffbeläge und erhöhte Ölgehalte im Permeat, die beim Aufkonzentrieren oder durch Trägersubstanzen wie Poliglykol sowie bei der Ultrafiltration frisch angesetzter Emulsion (hoch disperse Verteilung) und beim Trennbetrieb mit frisch gespülten Membranen auftreten können.

-- Adsorption

Adsorptive Öl-/ Wassertrennungen führen zu ölhaltigem Abfall, da das Öl im Adsorbens gebunden wird. Sie sind deshalb nur dann als sinnvoll zu betrachten, wenn die Konzentration des zu entfernenden Öls sich in der Größenordnung weniger hundert Milligramm pro Liter bewegt. Nach Eintrag des Adsorbens (z.B. Bentonit, Metallsalze, Aktivkohle) unter Rühren in die Lösung erfolgt die Abtrennung des gebildeten (ölhaltigen) Schlamms, z.B. durch Filtration, Sedimentation oder Flotation. Gelöste Inhaltsstoffe werden bei dieser Aufbereitung nur insoweit erfaßt, als sie durch Adsorption und Mitfällung ausgebracht werden. Gelingt eine Desorption des Öls in konzentrierter Form vom Trägermaterial, kann eine Wiederverwendung des Adsorptionsmittels - im Kreislauf - erfolgen. Für die Praxis steht diese Möglichkeit umweltschonender Adsorption allerdings bislang noch aus.

-- Koaleszenz

Unter Koaleszenz versteht man die Verformung der emulgierten Öltröpfen durch mechanische Kräfte an geeigneten Oberflächen derart, daß die Emulgatorhaut reißt und ein Zusammenfließen der freien Öltropfen zu größeren Agglomeraten möglich wird, die aufsteigen und an der Oberfläche abgetrennt werden können. Zum Einsatz kommen Materialen mit großer ungleichmäßiger Oberfläche, wie geriffelte Bleche und Vlieseinsätze. Unfreiwillige Verölung durch Koaleszenz wird zuweilen an Kiesfiltern beobachtet. Die Koaleszenz ist bei emulgierten Systemen nicht in der Lage, eine Wasserphase abzutrennen, deren Restölgehalt unter den Überwachungswert liegt.

- Chemische Verfahren

Das Prinzip der chemischen Spaltung beruht auf einer Entladung des hydrophilen Restes durch zugesetzte Gegenionen, wodurch ein Bindungsbruch zum Wasser stattfindet und die organische Phase sich zusammenlagern und abtrennen kann.

-- *Salzspaltung*

Bei der früher häufig anzutreffenden Salzspaltung werden dem Öl-/Wassergemisch Metallsalze (überwiegend Eisen- oder Aluminiumverbindungen) zugegeben; dabei findet neben der Entladung und Phasentrennung gleichzeitig eine Hydrolyse des Metallsalzes unter Bildung von Metallhydroxidschlamm statt. Der Schlamm bindet die Hauptmenge des freigesetzten Öles und flotiert im günstigsten Fall. Damit entsteht bei der Salzspaltung gleichermaßen ein entsorgungsproblematischer Abfall, dessen organischer Gehalt für die Deponierung zu hoch ist. Die abgetrennte Wasserphase ist stark aufgesalzen; deshalb kann die Salzspaltung in der Regel nicht mehr zu den fortschrittlichen Verfahren gezählt werden.

-- *Säurespaltung*

Die Zugabe von Säuren (H^+-Ionen) bewirkt eine Emulsionsspaltung, die auf demselben Mechanismus der Ladungstrennung beruht. Allerdings können stabile Emulsionssysteme durch Zugabe von Säuren allein nicht ausreichend gespalten werden. Dann sind Kombinationsverfahren notwendig; z.B. der gleichzeitige Einsatz mehrerer Trennprinzipien, wie Säurespaltung, Koaleszenz und Temperatureinwirkung. Die saure Spaltung ölhaltigen Abwassers hat an Bedeutung stark abgenommen, da verstärkt Membranverfahren und/oder thermische Trennverfahren eingesetzt werden.

Problematisch ist das Verfahren bei Einsatz metallhaltiger Säuren zu bewerten, da dann - wie bei der Salzspaltung - ölhaltiger Metallhydroxidschlamm entsteht (Entsorgungsproblematik).

-- *Organische Spalter*

Organische Spalter sind im weiteren Sinne gegensätzlich geladene Emulgatoren (organische Verbindungen), die mit dem Emulgator der Emulsion eine elektrostatische Wechselwirkung eingehen und so das Emulsionssystem brechen. Im Gegensatz zur Salz- oder Säurespaltung verbleibt das an der Reaktion beteiligte Spaltmittel in der abgetrennten organischen Phase und belastet die Wasserphase nicht. Als problematisch kann sich die Dosierung des Spalters erweisen: Wird ein zu hoher Überschuß des Spalters zugegeben, kann eine Umkehrung der Emulsion erfolgen. Anstelle der beispielsweise anionisch stabilisierten Emulsion bildet sich durch Überdosierung des kationisch geladenen Spalters eine kationisch stabilisierte Emulsion; die Trennung in Öl- und Wasserphase erfolgt dann nicht.

Die Bemühungen der Herstellerindustrie richten sich auf die Entwicklung von Spaltmitteln, die bei Überdosierung nicht zur Bildung der Umkehremulsion neigen. Eine meßtechnische Verfolgung der Zugabe scheint bislang nicht möglich, die Einsatzkosten für die Spaltmittel sind vergleichsweise hoch.

- ***Thermische Verfahren***

Verdampferanlagen werden vorwiegend zur Behandlung von Altemulsionen eingesetzt, deren zusätzliche Verunreinigungen (z.B. hohe Lösemittelgehalte) den Einsatz von Alternativverfahren verhindern. Das Öl-/Wassergemisch wird aus einem Speicher über Vorwärmstufen zur Verdampfereinrichtung geführt (in der Regel Vakuum- oder Dünnschichtverdampfer). Als Endprodukt fallen Kondensat und ein Rückstand an, der neben Öl Emulgatoren, Salze und Feststoffe enthält. Das Kondensat enthält neben anderen wasserdampfflüchtigen Stoffen Spuren von Öl; dies erfordert eventuell eine Nachbehandlung, die zumeist mittels Aktivkohlefilter durchgeführt wird. Betriebsprobleme können durch Inkrustierungen, Schlammbildung, Siedeverzüge oder Schaumbildung auftreten.

2.6.4 Cyanidbehandlung

Die unterschiedlichen, in der Literatur beschriebenen Methoden, Cyanid aus dem Abwasser zu entfernen, nennen folgende Verfahren:

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

Dabei hat sich die Oxidation des Cyanids als am geeignetsten erwiesen. Die Überführung in unlösliche Metallcyanokomplexe, die dem Typus Metall(II)hexacyanoferrat(III) entsprechen, führt zur Erzeugung eines cyanidhaltigen Abfalls, stellt eine Problemverlagerung von der Wasser- zur Abfallseite hin dar und ist deshalb abzulehnen.

Die Entfernung der Cyanide über Ionenaustauscher stellt gleichfalls keine Problemlösung dar: Bei der Elution des Anionenaustauschers fällt das Cyanid (in konzentrierterer Form) wieder als Abwasserbestandteil an und muß dann behandelt werden.

Die thermischen Verfahren benötigen Druck und hohe Temperaturen. Zwar lassen sich die Cyanide so durchaus hydrolysieren, jedoch hat diese dem Autoklavenumsatz nahekommende Reaktionsform aus sicherheitstechnischen Gründen keine Verbreitung gefunden.

Als Einsatzmittel für die Cyanidoxidation kommen Stoffe in Frage, deren Normalpotential positiver als - 0,97 V ist (= Nernst´sches Potential der Reaktion Cyanid -> Cyanat). Dazu gehören unter anderem

– Natriumhypochlorit
– Wasserstoffperoxid
– Caroat (= Monopersulfat)
- Sauerstoff
- Ozon
- strahlungsunterstützte Oxidation (Oxidationsmittel und UV-Bestrahlung)

Außerdem kann die Entgiftung durch anodische Oxidation (Elektrolysezelle) erfolgen.

Enthält das Abwasser organische Stoffe selbst geringer Mengen wie sie in Form von Glanzzusätzen und Netzmittel eingesetzt werden, ist die Verwendung von Natriumhypochlorit zur Entgiftung als problematisch zu betrachten, da mit der Bildung von AOX (= [an Aktivkohle] adsorbierbare organische Halogenverbindungen; Überwachungswert 1 mg/l) zu rechnen ist (s. Kap. 2.6.5).

Der Ersatz von Natriumhypochlorit als Oxidationsmittel stellt heute ein zentrales Thema der Abwasseraufbereitung dar, da keine der genannten Alternativen in jedem Fall und unbesehen für eine ausreichende Cyanidentgiftung einsetzbar ist.

2.6.5 Der Parameter AOX als Überwachungswertproblem

Mit Inkrafttreten der Rahmenabwasser-Verwaltungsvorschrift und ihrer Anhänge erhielt eine bislang in Fertigung und Abwasseraufbereitung nicht beachtete Stoffgruppe schlagartig eine hohe Aktualität: Die (an Aktivkohle) adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX). Sie gelten als gefährliche Stoffe im Sinne des § 7a des Wasserhaushaltsgesetzes. Als Konsequenz dieser Einstufung müssen Fertigungsverfahren, die AOX-Stoffe einsetzen oder bilden, die allgemeinen Anforderungen nach dem Stand der Technik erfüllen.

Für die Abwasseraufbereitung gilt dann, den vorgeschriebenen Überwachungswert ("Grenzwert") von 1 mg/l einzuhalten, der für einige Herkunftsbereiche wie Galvanisierbetriebe oder mechanische Werk-

stätten in der neuesten Novellierung des Anhangs 40 (1995) auch dann als eingehalten gilt, wenn u.a. nachgewiesen wird, daß

- auf cyanidisch arbeitende Wirkbäder nicht verzichtet werden kann,
- eine alternative Cyanidentgiftung mit chlorfreien Oxidationsmitteln zur Unterschreitung des Cyanidgrenzwertes nicht möglich ist und
- AOX-freie Produkte bzw. Produkte nach DIN eingesetzt werden (Problematik bei Lohnbetrieben).

Erschwerend für die Betriebe wirkt sich die komplizierte Analytik zur AOX-Bestimmung aus, die nur in Einzelfällen dem AOX-Betroffenen eine Selbstkontrolle ermöglicht. Eine gezielte Behandlung der AOX-Verbindungen ist abwassertechnisch bislang nicht möglich; die grundsätzlichen Verfahrensmöglichkeiten und ihre Einsatzgrenzen werden im folgenden kurz dargestellt.

- ***Ausstrippen***

Das Ausstrippen von AOX-Verbindungen beschränkt sich auf die Gruppe organischer Halogenverbindungen, die einen nennenswerten Verteilungskoeffizienten für die eingesetzte Gasphase besitzen. Dies ist vornehmlich bei den leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (LHKW) der Fall. Die mit halogenorganischen Verbindungen beladene Luft wird über ein Aktivkohlefiltersystem gereinigt und kann in die zu reinigende Lösung zurückgeführt werden. In Abhängigkeit vom Anteil leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe am Gesamtaufkommen an AOX-Verbindungen kann das Ausstrippen eine sinnvolle erste Reinigungsstufe darstellen.

- ***Aktivkohleadsorption***

AOX-Verbindungen können grundsätzlich an Aktivkohle adsorbiert und damit aus einer wäßrigen Phase entfernt werden. Es bildet sich ein Verteilungsgleichgewicht der halogenorganischen Verbindungen auf die stationäre Phase Aktivkohle und die mobile wäßrige Phase aus, die zu einer nahezu quantitativen Entfernung dieser Stoffe aus dem Wasser führt, wird eine ausreichend groß dimensionierte Oberfläche an Aktivkohle zur Verfügung gestellt (Gleichgewichtsverschiebung). Als problematisch für den Dauerbetrieb erweisen sich allerdings folgende Faktoren:

- Die Verteilungskoeffizienten unterschiedlicher adsorbierbarer Stoffe sind verschieden.
- Bei den Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichten sind alle Stoffe beteiligt, die an Aktivkohle adsorbiert werden können, also auch Nicht-AOX-Verbindungen.

- Durch die Beaufschlagung der Aktivkohle mit wäßrigen Systemen wird die verfügbare Oberfläche verringert.
- Eine kontinuierliche analytische Verfolgung des Ablaufparameters kann nicht erfolgen.
- Entstehung zusätzlicher Abfallmengen (bei Entsorgung verbrauchter Aktivkohlen).

- ***Adsorption und Mitfällung***

Eine gezielte Entfernung von AOX-Verbindungen kann aus Adsorption und Mitfällung nicht abgeleitet werden: Eine ZVEI-Umfrage des Arbeitskreises "AOX in Abwässern der metallverarbeitenden Industrie" in 1992 (500 befragte Betriebe) ergab eine derart geringe Korrelation zwischen im Abwasser vorhandenem AOX und überschrittenem AOX-Grenzwert, daß zwar ein gewisser Mitfällungsgrad vermutet werden kann, das Verfahren aber keinesfalls als eine gezielte AOX-Reinigung zu betrachten ist.

- ***Naßoxidation***

Naßchemische Oxidationsverfahren sind in der Regel nicht geeignet, in wäßriger Lösung befindliche AOX-Verbindungen unter den Überwachungswert zu entfernen. Zwar finden sich in Firmenschriften und Fachartikeln sowohl Verfahren mit Wasserstoffperoxid als auch Ozon für die Lösung der AOX-Problematik zitiert, dennoch sind bislang keine im Einsatz befindlichen Verfahren bekannt, die bei Vorliegen von AOX-Verbindungen eine ausreichend sichere Reinigung gewährleisten. Das Redox-Standardpotential des Wasserstoffperoxids reicht allerdings nicht aus, AOX-Verbindungen zu Wasser, Kohlendioxid und Salzsäure zu zersetzen. Das stärker oxidierend wirkende Ozon muß als hochgiftiger, gasförmiger Reaktionspartner mehrfach mit der Lösung in Kontakt gebracht werden und erzwingt deshalb eine mehrstufige Behandlungsführung.

- ***(UV-)Strahlungsunterstützte Oxidation***

Die auf dem Markt befindlichen Systeme arbeiten auf der Basis der Wasserstoffperoxid- oder Ozonoxidation, die mit einer gleichzeitigen Einwirkung ultravioletter Strahlung abläuft. Der Wirkungsmechanismus UV-strahlungsunterstützter Schadstoffoxidation beruht in erster Linie auf der Bildung von OH-Radikalen oder Ozon in Gegenwart von Wasser. Sie besitzen das höchste Oxidationspotential aller bekannten Oxidationsmittel, nämlich + 2,0 V im alkalischen und + 2,8 V im sauren Medium. Sie sind dadurch in der Lage, Stoffe zu oxidieren, bei denen andere Oxidationsmittel längst versagen. Allerdings ist die Eindringtiefe der Strahlung in trübe Lösungen stark reduziert, wodurch sich das potentielle Einsatzfeld des Verfahrens einengt.

2.6.6 Nitritbehandlung

Nitrit kann entweder zu Nitrat oxidiert oder zu Stickstoff reduziert werden. Beide Reaktionen finden im schwachsauren Bereich um pH 4 statt. Zur Oxidation wird meist H_2O_2 verwendet; der Einsatz von Chlorbleichlauge, das früher am häufigsten benutzte Nitritoxidationsmittel, ist wegen der damit verbundenen AOX-Bildung heute kaum mehr anzutreffen. Da durch die pH-Absenkung bei gleichzeitig hoher Nitritkonzentration mit der Bildung nitroser Gase zu rechnen ist, muß eine Behälterabsaugung vorgesehen werden. Da sich nitrose Gase in Wasser nur schlecht lösen, ist ein Abluftwäscher nur für gering gebildete Mengen nützlich; eine kurzzeitig hohe Konzentration nitroser Gase ("Stoßbelastung") wird von den alkalischen Abluftwäschern nicht ausreichend entfernt. In Standbehandlungsanlagen wird deshalb das Reaktionsmittel vorgelegt, anschließend erfolgt die Ansäuerung.

Die Reduktion des Nitrits wird in der Regel mit Amidosulfonsäure durchgeführt. Die in der Literatur beschriebene Reaktion mit Harnstoff findet erst bei erhöhter Temperatur (ca. 60°C) mit befriedigenden Ausbeuten statt. Durch den Einsatz von Amidosulfonsäure steigt allerdings der Sulfatgehalt des Abwassers. Eine wenig bekannte Möglichkeit besteht darin, Hydrogensulfit (Bisulfit) zur Reduktion einzusetzen [Hartinger, persönliche Mitteilung 1994]. Dies ist dann besonders vorteilhaft, wenn im nitrithaltigen Abwasser auch Chromate vorliegen, die dann gemeinsam entgiftet werden können. Allerdings steigt auch mit dieser Behandlung der Sulfatgehalt des Abwassers.

Bei bestimmten Voraussetzungen (z.B. Eintrag von Permeat der Ultrafiltration) besteht die Gefahr der anaeroben Nitritrückbildung aus Nitrat. Deshalb ist darauf zu achten, daß das entgiftete Abwasser nicht über einen längeren Zeitraum in der Anlage verbleibt (z.B. im Endkontrollschacht der Abwasserbehandlungsanlage), da sonst mit Überschreitungen des festgesetzten Überwachungswertes zu rechnen ist.

2.6.7 Chromatbehandlung

Bei der Entgiftung werden sechswertige Chromverbindungen (Chromate oder Dichromate) durch Reduktion in die dreiwertige Form überführt (Chrom(III)-Ionen), die als Chrom(III)-Hydroxid bei der Neutralisation gefällt wird. Die Reduktion erfolgt bei pH-Werten unter 2,5. Das gebräuchlichste Reduktionsmittel stellt derzeit Natriumhydrogensulfit dar. Angesäuert wird mit Schwefelsäure (Sulfatgehalt im Abwasser!) oder mit Salzsäure.

Ist bei hohen pH-Werten nur wenig Chrom VI vorhanden, kann die Reaktion auch im alkalischen Bereich mit Natriumdithionit oder Eisen(II)-Verbindungen durchgeführt werden, wodurch die Auf-

salzung durch das Ansäuern entfällt. Bei der Verwendung von Eisen(II)-Verbindungen fällt allerdings Eisen(III) hydroxid als Schlamm an, der entsorgt werden muß. Natriumdithionit ist zwar ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel für Chromate, weist jedoch hohe Beschaffungskosten auf.

Die kathodische Reduktion des Chrom VI ist noch nicht als ein in der Praxis gängiges Verfahren anzusehen, würde jedoch, da ohne Chemikalienzusatz durchgeführt, eine umweltverträgliche Alternative zur chemischen Behandlung darstellen.

2.6.8 Cadmium- und Quecksilberausfällung

Cadmium und Quecksilber müssen - gemäß gesetzlicher Regelung - wegen ihrer Gefährlichkeit getrennt im Teilstrom auf die Überwachungswerte behandelt werden. In der Praxis kommt Cadmium nur noch in Ausnahmefällen im Abwasser galvanischer Prozesse vor, Quecksilber ist nahezu vollständig verdrängt.

Die getrennte Behandlung verhindert, daß der gesamte anfallende Schlamm eines Galvanikbetriebes als cadmium- oder quecksilberhaltiger Sonderabfall zu entsorgen ist.

2.6.9 Neutralisationsfällung

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

- ***Hydroxidfällung***

Bei der Fällung mit Lauge fallen die Schwermetalle üblicherweise als Hydroxide, basische Salze oder Phosphate an. Die Fällungs-pH-Bereiche der Metalle beim Einsatz von NaOH als Neutralisationsmittel können durch Zugabe anderer Neutralisationsmittel erweitert werden, z.B. durch Einsatz von Kalkmilch oder Soda. Sind mehrere Metalle gleichzeitig im Abwasser vorhanden, erleichtert sich die Fällung des schwieriger zu fällenden Metalls. Bei erhöhten Neutralsalzkonzentrationen erhöht sich auch die Restlöslichkeit der Metalle. Teilweise fallen die Metalle sehr feindispers an (vor allem Blei und Zinn). Zur besseren Entfernung ist deshalb die Zugabe von Flockungsmitteln (Eisen(III)chlorid, Kalkmilch) und Flockungshilfsmitteln (Polyelektrolyte) erforderlich, was zu einer Erhöhung der anfallenden Abfallmenge führt. Um die Abwassergrenzwerte gemäß Punkt 2.3 des Anhangs 40 einzuhalten, ist

nach der Fällung und Schlammtrennung in der Regel eine Feinstfiltration erforderlich (meist: Kiesfilter), reicht auch sie nicht zur sicheren Einhaltung der Überwachungswerte aus, muß eine Nachbehandlung, z.B. mit Selektivionentauschern, durchgeführt werden.

- ***Sulfidfällung***

Wenn mit Hilfe der Neutralisationsfällung und einer Schlußreinigung (Sektiv-Ionenaustauscher) die geforderten Überwachungswerte für die Einleitung nicht erreicht werden können, muß die Fällung mit Natriumsulfid durchgeführt werden. Da die Löslichkeit der Metallsulfide im allgemeinen wesentlich geringer ist, als die der Metallhydroxide, lassen sich mit der Sulfidfällung geringere Restkonzentrationen erzielen (Tab. 2.6). Auch bei den Metallsulfiden ist häufig die Zugabe eines Flockungshilfsmittels nötig, da der gebildete Niederschlag sowie kolloidal vorliegender Schwefel ein ungünstiges Absetz- und Filtrationsverhalten zeigen. Die zur Flockung eingesetzten Eisen(III)salze binden außerdem den zur Fällung nötigen Sulfidüberschuß, der durch einen eigenen Überwachungswert begrenzt ist. Führt auch die Fällung mit Natriumsulfid nicht zu den geforderten geringen Restkonzentrationen, so ist noch die Fällung mit Organosulfiden möglich, die einen noch schwerer löslichen Niederschlag bilden.

- ***Komplexbildnerhaltiges Abwasser***

Werden Komplexbildner in den Prozeßbädern benötigt, erschwert sich die Fällung der Schwermetalle. Im Galvanikabwasser können hauptsächlich folgende Komplexbildner vorkommen:
Cyanide, Polyphosphate, Amine, Zitronensäure, Weinsäure, Glukonsäure, Ammoniak, Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Quadrol.

Tabelle 2.6: Gegenüberstellung der Löslichkeitsprodukte von Metallhydroxiden und Metallsulfiden

Metall	**Löslichkeitsprodukt**	
	Hydroxid	**Sulfid**
Aluminium	$2 \cdot 10^{-32}$	---
Blei	10^{-7} bis 10^{-13}	$3 \cdot 10^{-28}$
Cadmium	$1{,}3 \cdot 10^{-14}$	$5{,}1 \cdot 10^{-29}$
Chrom	$3 \cdot 10^{-28}$	---
Eisen(II)	$2 \cdot 10^{-15}$	$3{,}7 \cdot 10^{-19}$
Eisen(III)	$8{,}7 \cdot 10^{-38}$	---
Kupfer	$2 \cdot 10^{-19}$	$8 \cdot 10^{-45}$

Metall	Löslichkeitsprodukt	
	Hydroxid	Sulfid
Nickel	$5{,}8 \cdot 10^{-15}$	10^{-26}
Silber	$1{,}24 \cdot 10^{-8}$	$1{,}6 \cdot 10^{-49}$
Zink	$4 \cdot 10^{-17}$	$6{,}9 \cdot 10^{-26}$
Zinn(II)	$6 \cdot 10^{-25}$	10^{-20}

Kupfer kann aus Komplexverbindungen durch Reduktion mit Natriumdithionit abgeschieden werden. Durch Einsatz stärkerer Reduktionsmittel, wie z.B. Hypophosphite, können weitere Metalle wie Nickel und Zinn reduziert werden. Metalle, die keine amphoteren Hydroxide bilden, können aus schwachen Komplexen durch Überalkalisieren entfernt werden. Bei der Fällung mit Kalkmilchüberschüssen ist Kupfer sogar aus EDTA-Komplexen und z.T. aus NTA Komplexen bis auf 1-5 mg/l als Hydroxid fällbar.

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

2.6.10 Fällung der im Abwasser enthaltenen Anionen, die nach allgemein anerkannten Regeln der Technik begrenzt sind

- ***Fluoridfällung***

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

- ***Phosphatfällung***

Die Eliminierung des Phosphates stellt in der Abwasserbehandlung der galvanischen Industrie selten ein Problem dar, da fast immer ausreichend Metallionen zur Phosphatfällung anwesend sind. Ist dies

nicht der Fall, müssen Eisen- oder Aluminiumverbindungen zugesetzt werden. Um den Überwachungswert des Anhangs 40 einzuhalten, läßt sich die Fällung auch mit Kalkmilch bei pH Werten über 10 durchführen. In den meisten Fällen wird für Indirekteinleiter kein Überwachungswert für Phosphat festgesetzt.

- ***Sulfatfällung***

Die Sulfatfällung ist für die Indirekteinleiter zum Schutz des Kanalnetzes von Bedeutung. Seinem Löslichkeitsprodukt entsprechend hat Calciumsulfat eine Löslichkeit entsprechend 1404 mg/l Sulfat. Sie steigt mit steigender Neutralsalzkonzentration stark an, so daß in Gegenwart von 1 val/l Neutralsalz (dies entspricht einer Konzentration von ca. 58,5 g/l Kochsalz) Sulfat nur noch bis etwa 5 000 mg/l ausfällt, was der Löslichkeit des Calciumsulfats in diesem Fall entspricht. Unterschiedliche Neutralsalze haben dabei einen verschiedenartigen Einfluß auf die erzielbare Ausfällung.

Da bei der Fällung mit Calciumaluminaten als Ettringit eine relativ große Menge Schlamm entsteht und das Verfahren bis zu sieben Stufen (Fällung und Filtration) aufweisen kann, sollte die Behandlung des Sulfates nur dann durchgeführt werden, wenn der begründete Verdacht besteht, daß das Kanalnetz - etwa durch eine geringe Verdünnungsrate durch andere Abwässer - tatsächlich durch die Einleitung gefährdet ist. Das Verfahren wird nicht als Stand der Technik betrachtet [ATV-Hinweise H 765, Blatt 1, 1991].

2.6.11 Abluftbehandlung

Galvanisieranlagen und Abwasseraufbereitungen fallen - mit Ausnahme von fluß- und salpetersäurehaltigen Wirkbädern - nicht unter die Genehmigungspflicht nach BImSchG und unterliegen deshalb grundsätzlich auch nicht den Emissionsgrenzwerten der TA Luft.

Üblicherweise werden Prozeßbäder in Galvanisierbetrieben und Behandlungsbehälter für Abwasserkonzentrate dennoch mit einer Absaugung versehen, um den Mitarbeiterschutz zu gewährleisten. Die Abluft wird in den meisten Fällen über einen alkalischen Luftwäscher geleitet, der die sauren Komponenten der Abluft neutralisiert und auswäscht. Die Laugenvorlage des Luftwäschers wird im Kreislauf umgewälzt und pH-Wert gesteuert Natronlauge nachgeschärft. Die verworfene Waschlösung wird in der Abwasserbehandlungsanlage neutralisiert.

3 Darstellung repräsentativer Anlagentypen

In Abhängigkeit von der Zielsetzung, die mit der galvanisch beschichteten Oberfläche erreicht werden soll, sowie der Art, Größe und Anzahl der zu galvanisierenden Teile, wurden in der Galvanotechnik unterschiedliche Anlagentypen und -Verfahren entwickelt. Die unterschiedlichen Verfahrensweisen - Galvanisieren auf Gestellen, Oberflächenbehandlung von Massenware, Behandeln im Durchlaufverfahren und Tamponverfahren - (siehe Kap. 2) unterscheiden sich vor allem in der Art der Stromzufuhr.

Die technische Ausführung beruht für die drei erstgenannten Verfahren auf der gleichen Grundlage, eine Ausnahme bildet das Tampongalvanisieren, das nur noch selten im Einsatz ist.

Die verschiedenen Anlagen-Typen werden nach der Bestückungstechnik sowie der Werkstofführung in handbediente, mechanisierte (halbautomatische) und automatische Anlagen aufgeteilt. Eine Unterscheidung dieser unterschiedlichen Verfahrensweisen nach Anlagen, die besonders in Lohngalvaniken oder Betriebsgalvaniken eingesetzt werden, kann nicht getroffen werden: Sämtliche Verfahrensweisen - sowohl zur Herstellung unterschiedlicher Teilebaugrößen in großen Stückzahlen als auch für definiert festgelegte Bauteile - sind in beiden Betriebsstrukturen festzustellen.

So wird man in der Praxis sowohl in Lohn- als auch in Betriebsgalvaniken automatisierte oder teilautomatisierte Trommel- und Gestellautomaten finden.

Des weiteren werden für Teile, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Baugröße weder in Trommel- oder Gestellautomaten behandelt werden können, in handbedienten Anlagen galvanisiert, bei denen der Weitertransport des Galvanisiergutes nicht automatisch, sondern von Hand erfolgt (z. B. Kranzug).

Eine besondere Form des Galvanisierens stellt das Durchlaufverfahren für Endlosmaterial (Rohre, Drähte, Bänder) dar, das u.a. für die Herstellung von Buntmetallen eingesetzt wird.

Repräsentative Anlagen, deren Behandlungsverfahren im Kap. 2 des Branchengutachtens beschrieben sind, werden nachfolgend in Übersichtsdiagrammen dargestellt, wobei die Einteilung der Verfahrensschritte (siehe Kap.2) bei jedem Verfahren in 3 Gruppen vorgenommen wird:

- Vorbehandlung
- Metallabscheidung als zentraler Behandlungsschritt
- Nachbehandlung zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaft.

3.1 Beispiel einer Anlage zum Aufbringen einer Kupfer-Nickel-Chromoberfläche:

Die Kupfer- und Nickelschicht wird sowohl bei Gestell- als auch bei Trommelautomaten in gleicher Folge aufgebracht. Bei Gestellautomaten wird nach den Kupfer- und Nickelschichten die Chromschicht aufgebracht. Bei Trommelanlagen ist dies nicht möglich: Die Kleinteile müssen nach dem Vernickeln an Gestellen befestigt oder in spezielle, heute nur noch selten eingesetzte Massenverchromungs-anlagen umgefüllt werden.

Die Oberflächenbehandlung beginnt mit dem Reinigen und Beizen der Oberfläche, anschließend folgen elektrolytische Entfettung, Dekapieren, Verkupfern in cyanidischen Elektrolyten, Glanznickel und als Endstufe die Verchromung. In einigen Fällen wird, wo dies technisch möglich ist, zur Vermeidung von Cyanid nach dem Dekapieren eine Vorvernickelung vorgenommen (s. Abb. 3.1) und anschließend in einem sauren Elektrolyten verkupfert. Beim Galvanisieren von Massenartikeln ist dies allerdings nicht üblich.

Nach den erforderlichen Klarspülen erfolgt das Erwärmen der Ware mit anschließendem Trocknen im Trockenofen.

Die Beschreibung der einzelnen Behandlungsschritte ist in den Kap.2, 2.2.2, 2.2.3, 2.2.4, 2.3.1, 2.3.2 und 2.3.3 aufgeführt , die der erforderlichen Spülstufen in Kap. 5, 5.5.

Zur Entmetallisierung der Gestelle wird ein Entmetallisierungsbad eingesetzt, in welchem entnickelt, entkupfert und entchromt werden kann.

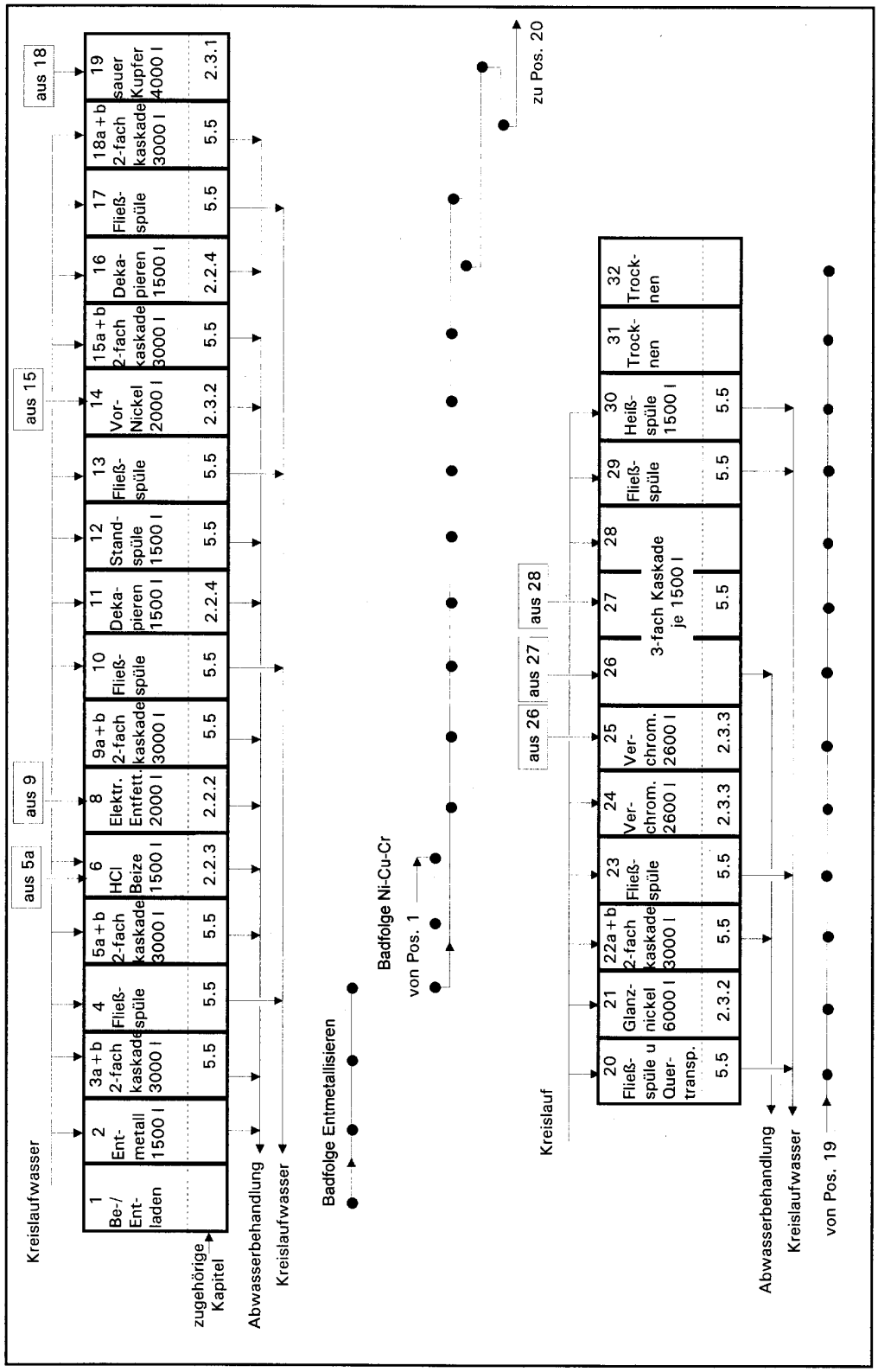

Abbildung 3.1 Beispiel einer Kupfer-Nickel-Chrom Doppelgestellanlage

3.2 Beispiel einer Anlage zum Verzinken mit anschließendem Chromatieren (Gelb- und Schwarzchromatieren)

Analog wie bei dem unter Ziff. 3.1 genannten Verfahren wird das Aufbringen einer Chromatschicht auf die zu verzinkenden Teile sowohl in Lohn- als auch in Betriebsgalvaniken vorgefunden.

Das Chromatieren wird vorwiegend für die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit bzw. des Korrosionsschutzes des verzinkten Teiles, Erzeugen eines guten Haftgrundes für Anstriche und Lackierschichten, für die Verbesserung eines Anlaufschutzes sowie für die Beeinflußung des optischen Aussehens des Grundmaterials, eingesetzt.

Bei dem nachfolgend aufgezeigten Beispiel kann nach der Vorbehandlung "Abkochentfetten, Beizen, elektrolytische Entfettung" und Aufbringen einer Zinkschicht die Nachbehandlung durch Aufhellen und Aufbringen einer schwarzen oder gelben Chromatschicht erfolgen.

Die Beschreibung der einzelnen Vor-, Metallisierungs- und Nachbehandlungsverfahren kann aus Kap. 2, 2.2.2, 2.2.3, 2.3.4 und 2.4.1, die eingesetzte Spültechnik aus Kap. 5, 5.5 entnommen werden.

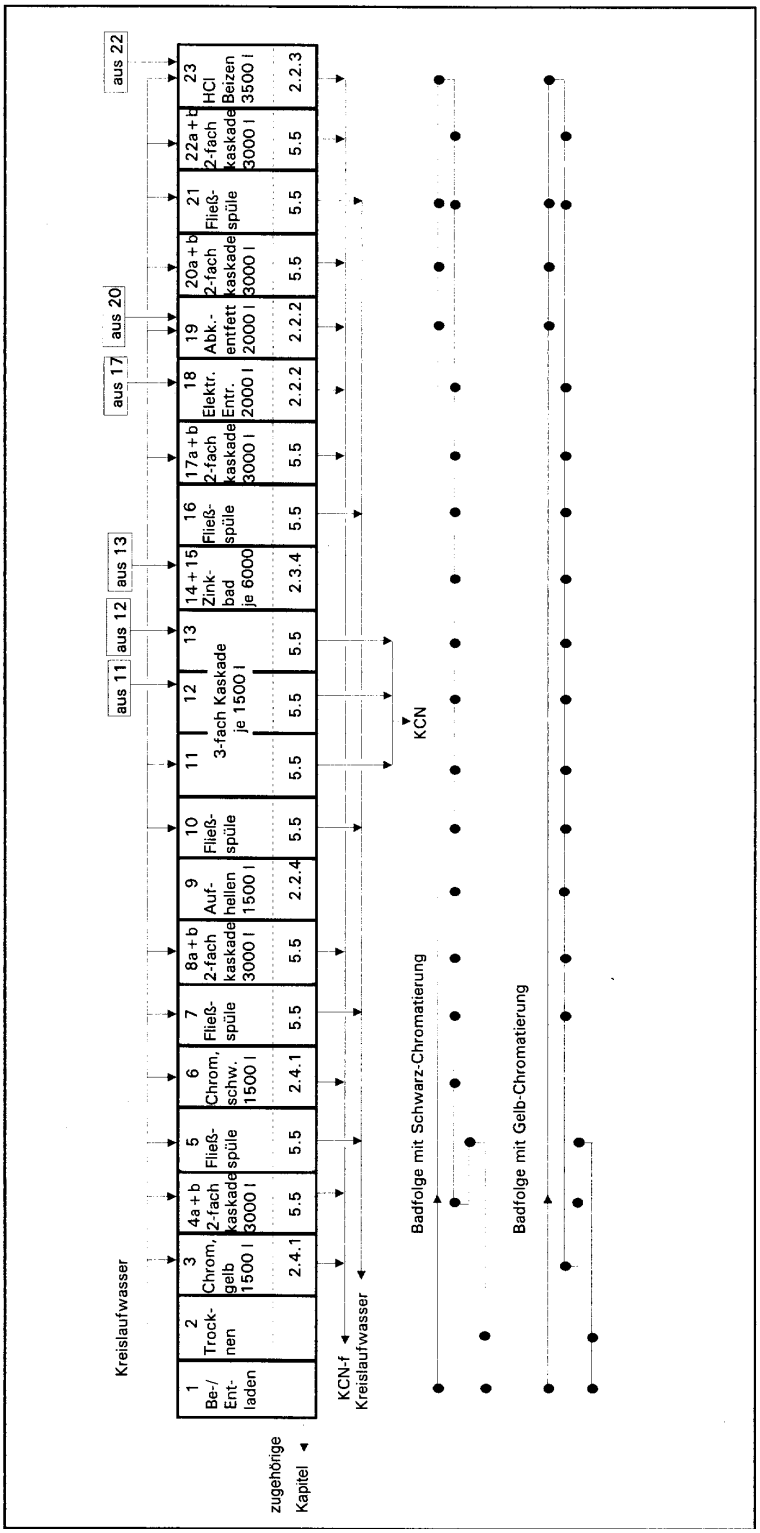

Abbildung 3.2: Beispiel einer Gestellanlage zum Verzinken mit anschließendem Chromatieren (Chrom gelb und Chrom schwarz)

3.3 Beispiel einer Anlage zum chemischen Vernickeln:

Das chemische Vernickeln von Teilen (außenstromloses Verfahren) wird für das Vernickeln von Metall- und Kunststoffteilen eingesetzt. Der Vorteil des chemischen Vernickelns liegt in der gleichmäßigen Abscheidung auf dem gesamten Werkstück und der schnellen Abscheidegeschwindigkeit.

Dieses stromlose Verfahren wird überwiegend als zusätzliche Vernickelungsvariante zum galvanischen Vernickeln, sowohl in Lohn- als auch in Betriebsgalvaniken angetroffen.

Der chemische Verfahrensablauf kann für Gestell- und Trommelstraßen, aber auch für Handgalvanik-Straßen, als identisch bezeichnet werden:

Vorbehandlung:

- Entfetten (Abkochentfetten),
- Anbeizen, in HCl,
- Kathodisches und anodisches Entfetten,
- Aktivieren, in HCl

Metallisierung:

- Vorvernickeln (Nickel strike)
- Chemisch Vernickeln
- Erwärmen in Warmspüle
- Trockenkammer

Die im Ablaufschema genannten Behandlungsschritte können aus Kap. 2, 2.2.2, 2.2.3, 2.2.4, 2.3.2 und 2.3.9, die eingesetzte Spültechnik aus Kap. 5, 5.5 entnommen werden.

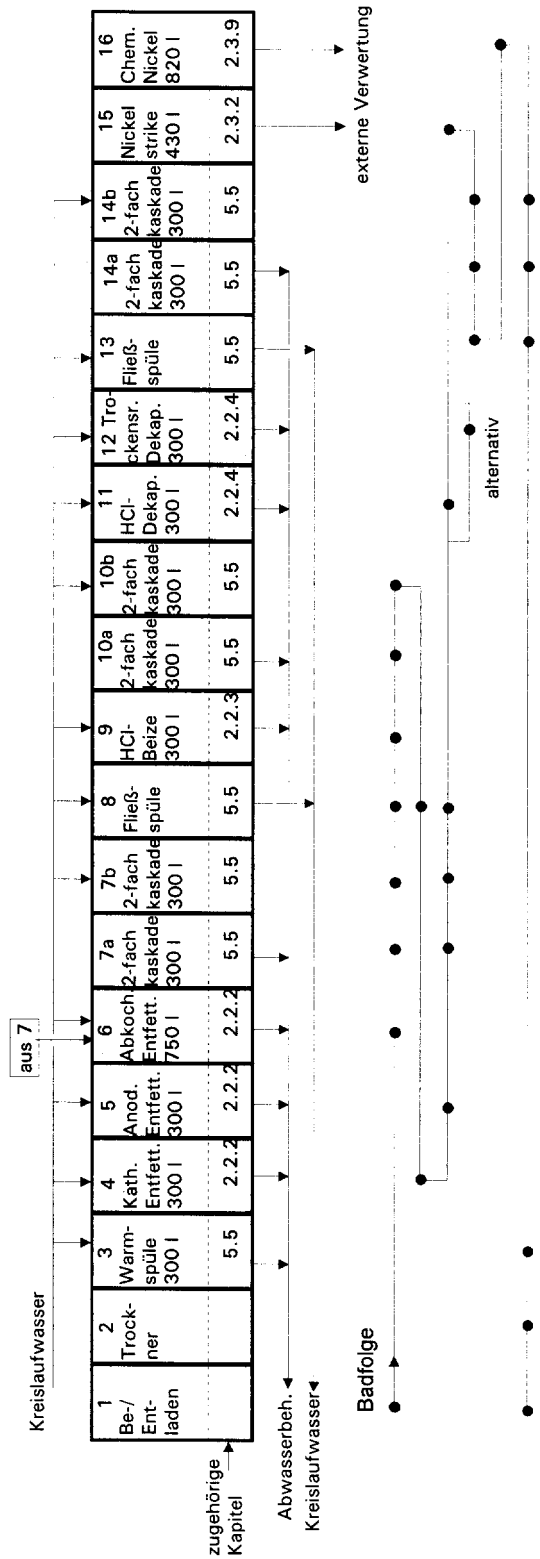

Abbildung 3.3: Beispiel einer kleinen Gestellanlage zum chemischen Vernickeln

3.4 Beispiel einer Anlage zum Aufbringen einer Hartchromschicht

Das Hartverchromen wird vorwiegend dort eingesetzt, wo mechanische Beanspruchungen vorliegen und hohe Verschleißfestigkeiten erforderlich sind.

Diese Voraussetzungen macht man sich beim Hartverchromen zunutze, da mit dickeren Schichten als beim Glanzverchromen (1 µm bis mehrere Millimeter) gearbeitet wird.

Das Hartverchromen wird beispielsweise zur Instandsetzung von Werkstücken angewandt, die bei der Herstellung oder durch Abrieb im Gebrauch die Genauigkeitsgrenzen der Maße unterschreiten bzw. deren Innendurchmesser überschritten sind.

So wird das Hartverchromen sowohl in mechanischen Fertigungsbetrieben als Nebeneinrichtung (Kleinanlage) als auch bei speziellen Lohnbetrieben vorgefunden.

Prinzip des Hartverchromens:

Die zu verchromenden Teile werden in üblicher Weise vorbehandelt (siehe Ziffer 3.1-3.3), im verdünnten Hartchromelektrolyten angeätzt, anschließend in den Hartchromelektrolyten übergehoben und ausreichend gespült.

Die Behandlungsschritte des Hartverchromens können aus Kap. 2, 2.3.3, die Spülschritte aus Kap. 5, 5.5 entnommen werden.

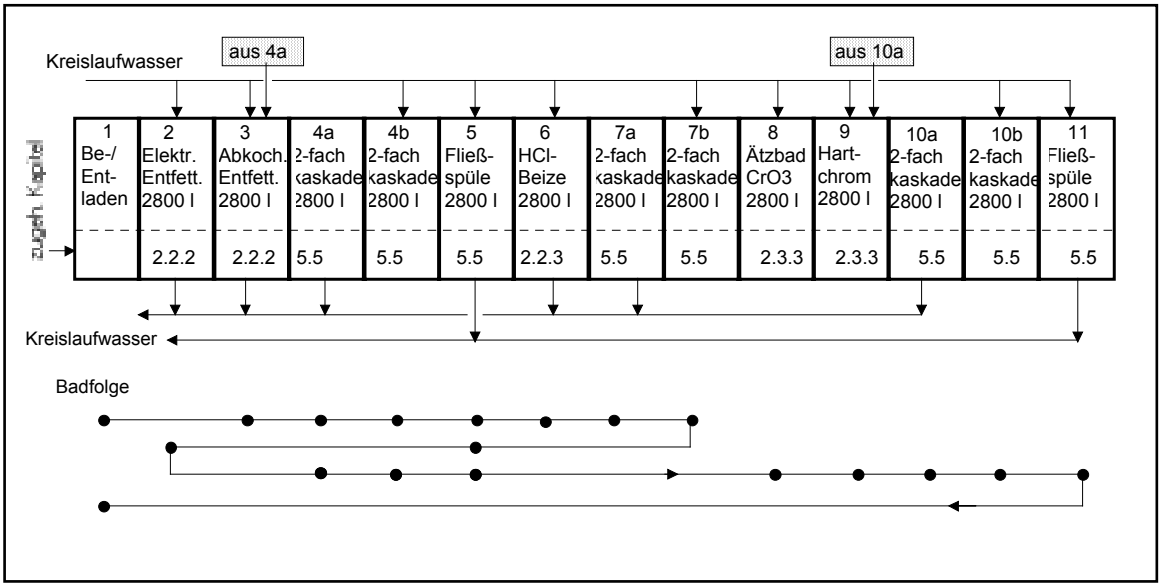

Abbildung 3.4: Beispiel einer Doppel-Trommelanlage zum Hartverchromen

4 Abfallarten und -beseitigung

Die Abfälle, die in Betrieben der Galvanikindustrie entstehen, sind in den Kapiteln 4.1 und 4.2 aufgelistet und bezüglich ihrer formalen Daten und Herkunftsverfahrensschritte charakterisiert. Die Abfallarten werden dabei in zwei Gruppen unterteilt: In den Tabellen 4.1.1 und 4.2.2.1 sind die Abfälle aufgeführt, die bei der Oberflächenbehandlung - die in Kapitel 2 beschrieben wird - entstehen. Diese Galvanikschlämme und Konzentrate stellen die Hauptmenge der Abfälle dar [ABAG: Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren - Galvanotechnik S. 40]. Maßnahmen zu ihrer Vermeidung, Verminderung und Verwertung werden in Kapitel 5 abgehandelt. In den Tabellen 4.1.2 und 4.2.2.2 sind nicht die unmittelbar mit der Prozeßdurchführung anfallenden Rückstände aufgeführt sondern solche, die in den Betrieben dadurch entstehen, daß verschiedene Materialien mit Elektrolytkomponenten kontaminiert werden. Hier sind auch die Abfallarten genannt, die bei Verfahren entstehen, die neben den Galvanisierprozessen zur Herstellung des Produktes durchgeführt werden müssen. und die häufig zu galvanikschlammähnlichen Abfällen führen (z.B. Schleif- oder Phosphatierschlämme). Zu diesen Abfällen werden in der Tabelle 4.2.2.3 Hinweise zur Vermeidung und Verwertung gegeben. Die Beschreibung der den Hinweisen zugundeliegenden Maßnahmen sind gleichfalls in Kapitel 5 angeführt.

4.1 Zuordnung der Abfallarten zu Verfahrensschritten - tabellarisch

In den Tabellen 4.1.1 und 4.1.2 sind die für Galvanisierbetriebe typischen Abfallarten mit Angaben der jeweiligen Herkunftsverfahrensschritte zusammengestellt (In Klammern finden sich Verweise auf das jeweilige im Kapitel 2 beschriebenen Verfahren).

Tab. 4.1.1: Zuordnung der Abfallarten zu Verfahrensschritten

Abfall-schlüssel	Bezeichnung	Herkunftsverfahrensschritt
511 01	Cyanidhaltiger Galvanikschlamm	Cadmium-, Gold-, Silber-, Kupfer-, Messing-, Bronze-, Zink-, Zinn-Zink-Legierungselektrolyte, Entmetallisierungslösungen (2.2.2, 2.2.4, 2.3.1, 2.3.4, 2.3.6,-2.3.8)
511 02	Chrom(VI)haltiger Galvanikschlamm	Chromelektolyte, Chromsäurebeizen Entmetallisierungslösung (2.3.3, 2.4.1)
511 03	Chrom(III)haltiger Galvanikschlamm	Chromelektrolyte, Chromsäurebeizen Entmetallisierungs-lösung (2.2.3, 2.3.3, 2.4.1)
511 04	Kupferhaltiger Galvanikschlamm	Kupfer-, Messing-, Bronze-Elektrolyte Entmetallisierungs-lösung (2.3.1, 2.3.7,)
511 05	Zinkhaltiger Galvanikschlamm	Zink-, Zinn-Zink-Elektrolyte, Entmetallisierungslösung (2.3.4)
511 06	Cadmiumhaltiger Galvanikschlamm	Cadmiumelektrolyte, Entmetallisierungslösung (2.3.6)
511 07	Nickelhaltiger Galvanikschlamm	Nickelelektrolyte, Entmetallisierungslösung (2.3.2)
511 11	Blei- oder zinnhaltiger Galvanikschlamm	Blei-, Zinn-, sowie Legierungselektrolyte, Entmetallisierungs-lösung (2.3.5)
511 12	Sonstige Galvanikschlämme	Mischlämme aus der Abwasserbehandlung (ohne nennens-werte Anteile der o.a. Metalle), Entmetallisierungslösungen (2.6.9)

Abfall-schlüssel	Bezeichnung	Herkunftsverfahrensschritt
521 02	Anorg. Säuren, Säure-gemische und Beizen (sr.)	Beizen, Entfetten, Aktivieren (2.2.2 - 2.2.4)
524 02	Laugen, Laugenge-mische und Beizen (basisch)	Beizen (2.2.3)
527 12	Konzentrate und Halb-konzentrate, Cr(VI)-haltig	Chromelektrolyte, Chromsäurebeizen (2.2.3, 2.3.3, 2.4.1)
527 13	Konzentrate und Halb-konzentrate, cyanidhaltig	Cadmium-, Gold-, Silber-, Kupfer-, Messing-, Bronze-, Zink-, Zinn-Zink-Legierungselektrolyte Entfettungs- und Entrostungsbäder (2.1.2, 2.2.1, 2.2.4 - 2.2.8)
527 14	Spül- und Wasch-wasser cyanidhaltig	Spüle nach cyanidischen Wirkbädern (2.2.2, 2.3.1, 2.3.4, 2.3.6- 2.3.8)
527 16	Konzentrate und Halb-konzentrate, metallsalzhaltig	Metallisieren (2.3.1 - 2.3.9) Entmetallisieren (2.4.1)
527 20	Spül- und Waschwasser, metallsalzhaltig	Spülen nach dem Metallisieren (2.3.1 - 2.3.9)
527 22	Eisensalzlösungen	Beizen (2.2.3)

Tabelle 4.1.2: Formale Abfalldaten zu sonstigen Abfällen

Abfall-schlüssel	**Bezeichnung**	**Herkunftsverfahrensschritt**
314 35	Filterhilfsmittel (Kieselgur u.ä.)	Badpflege (5.13)
314 35	Adsorptionsmittel (Aktivkohle u.ä.)	Badpflege (5.14)
314 35	Absorptionsmittel (Kalkstein u.ä.)	Abwasserbehandlung (2.6.9)
314 35	Filtermittel (Kies u.ä.)	Abwasserbehandlung (2.6.9.)
316 37	Phosphatierschlamm	Badpflege von Phosphatierbädern und Spülen (5.13)
351..	Eisen und Stahl Abfälle	Fehlerhaft galvanisierte Teile (kein spezifischer Verfahrensschritt)
353 15	NE metallhaltige Abfälle	Fehlerhaft galvanisierte Teile (kein spezifischer Verfahrensschritt)
355 05	Anodenschlamm	Badpflege von Metallisierungsbädern (2.2.1 - 2.2.8)
515..	Verdampferrückstände	Abwasserbehandlung, Badpflege (2.6, 5.7)
515 16	Brüniersalzabfälle	Badpflege von Brünierbädern und Spülen (5.16)
515 40	Soda (evtl. cyanidhaltig)	Kristallisation zur Badpflege (5.16)
547 02	Altöl	Entfettungsbäder, Ölabscheider zur Pflege v. Entfettungs-bädern, Ultrafiltration zur Abwasserbehandlung) (2.1.2, 2.3.2, 5.15)

Abfall-schlüssel	Bezeichnung	Herkunftsverfahrensschritt
547 03	Ölschlamm	Badpflege, Abwasserbehandlung (2.4.3)
547 10	Schleifschlamm, ölhaltig	Schleifschlamm aus der Vorbehandlung (2.2.1)
571 25	Harze	Abwasserbehandlung, Spülwasserkreislaufführung (2.6.9, 5.5, 5.8)
582 02	Filtermaterialien (Kerzen, Tücher usw.)	Badpflege durch Filtration (5.13, 5.14)
582 02	Anodensäcke	Metallisieren (2.3.1 - 2.3.9)
582 05	Gebrauchsgegenstände mit schädl. Verunreinigungen (z.B. Handschuhe, Putzlappen)	Gebrauchsgegenstände (kein spezifischer Verfahrensschritt)

4.2 Daten und Informationen zu den Abfallarten

Das Kapitel gliedert sich in die rechtlichen Grundlagen und in die Beschreibung der Abfallarten. Da die Hauptmerkmale der Abfallarten identisch sind, wird eine tabellarische Darstellungsform der Daten und Informationen zu den Abfallarten vorgenommen und gemeinsame Merkmale im Vorspann des Kapitels 4.2.2 beschrieben. Der Aufbau der Tabellen entspricht dem der Tabellen in Kapitel 4.1, womit eine einfache Zuordnung zu den Herkunftsverfahrensschritten und den speziellen Daten des Abfalles erfolgen kann. Die Reihenfolge der aufgeführten Abfälle ergibt sich entsprechend den Tabellenwerken der TA Abfall nach aufsteigender Nummer des Abfall-Schlüssels, wobei zwischen den Galvanikschlämmen einerseits und den sonstigen, in der Regel mengenmäßig untergeordnet anfallenden Abfällen aus Badpflegemaßnahmen oder aus mit der Galvanik verknüpften, nicht-galvanischen Prozessen andererseits unterschieden wird.

4.2.1 Rechtsgrundlagen

An Abfälle mit besonderem Gefährdungspotential (vgl. § 41 Abs. 1 KrW-/AbfG) stellt der Gesetzgeber hinsichtlich Überwachung, Verwertung und Beseitigung besondere Anforderungen. Das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) unterscheidet dabei nach Abfällen zur Verwertung und solchen zur Beseitigung. Diese Abfallarten sind in der Verordnung zur Bestimmung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen (BestbüAbfV) v. 10.9.1996 zusammen mit ihren Abfallschlüsseln aufgelistet. Die neue Verordnung ersetzt die bisher gültigen Abfall- und Reststoffbestimmungsverordnungen.

Wer mit diesen Abfällen umgeht, ob als Besitzer, Erzeuger, Entsorger, Einsammler oder Beförderer, unterliegt einem Überwachungsverfahren mit Nachweispflichten entsprechend der Nachweisverordnung (NachwV) v. 10.9.1996. Sie ersetzt die bisher gültige Abfall- und Reststoffüberwachungsverordnung. Durch Entsorgungsnachweise wird die Zulässigkeit der Verwertung oder Beseitigung - im Grundverfahren vorab - geprüft; durch Begleitscheine wird der Weg eines Abfalls von seiner Anfallstelle bis zum endgültigen Verbleib dokumentiert.

Im Bundesland Baden-Württemberg sind bestimmte besonders überwachungsbedürftige Abfälle seit 1991 mit einer gestaffelten Abgabe belegt. Der baden-württembergische Landtag erließ am 11.3.1991 ein entsprechendes Landesabfallabgabengesetz [LAbfAG 1991]. Vergleichbare Regelungen gibt es z.B. auch in Hessen und Niedersachsen. Über diese Lenkungsabgaben soll die Vermeidung und stoffliche Verwertung von Abfällen gefördert werden. Damit haben die in Baden-Württemberg ansässigen Erzeuger besonders überwachungsbedürftiger Abfälle - die betroffenen Abfallarten sind in einer Anlage zum LAbfAG aufgeführt - jährlich Abfallabgabe an das Land zu entrichten.

Das Gesetz ordnet die Abfälle drei Abgabekategorien zu. Die Abgabesätze liegen bei 100 DM (Kat. 1), 200 DM (Kat. 2) und 300 DM (Kat. 3) je angefangener Tonne. Kleinerzeuger mit einem jährlichen Aufkommen von insgesamt weniger als 500 kg besonders überwachungsbedürftiger Abfälle unterliegen keiner Abgabepflicht. Die Abgaben sind vom Land Baden-Württemberg zweckgebunden im Sonderabfallbereich einzusetzen, z.B. für Beratung, Forschung und Entwicklung, die Förderung von Vorhaben oder die Behebung von Umweltschäden (§ 10 LAbfAG).

Die Landesregierung hat beschlossen, die Landesabfallabgabe rückwirkend zum 1.1.1997 abzuschaffen.

4.2.2 Formale Abfalldaten

Die Abfälle (aus Produktion und Emissionsminderungsmaßnahmen) werden im folgenden durch ihre formalen Daten charakterisiert. Die Abfälle sind dabei nach der Abfallbestimmungs-Verordnung aufgegliedert und mit den jeweiligen Abfallschlüsseln und EWC-Codices aufgeführt. Die Entsorgungshinweise zu den einzelnen Abfallarten richten sich nach dem Anhang C der TA Abfall. Außerdem wird in den Tabellen auf den jeweiligen, in den Kapiteln 2 und 3 beschriebenen Herkunftsverfahrensschritten verwiesen.

Für jeden Abfall sind Angaben über die Umweltauswirkungen seiner Beseitigung nach TA Sonderabfall angegeben, hierzu zählt bei verbrennungsrelavanten Abfällen die Angabe, ob der Heizwert über oder unter 11.000 kJ/kg liegt. [3] Diese Informationen sind wesentlich für einen späteren ökologischen Vergleich eines Verwertungsverfahrens mit der Beseitigung.

Überwachungsbedürftigkeit

Die in den Tabellen aufgeführten Abfälle sind allesamt als besonders überwachungsbedürftige Abfälle eingestuft und finden sich in den Abfallbestimmungs- und Reststoffbestimmungsverordnungen.

Zusammensetzung

Die Überwachungsbedürftigkeit der in den Galvanisierbetrieben anfallenden Abfälle resultiert prinzipiell aus dem Schwermetallgehalt der Stoffe und - vor allem bei mit Elektrolyten benetzten Arbeitshilfsmitteln wie Filtermaterial oder Handschuhe - aus eventuell noch vorhandenen toxisch wirkenden Anionen, wie Cyanide, Nitrit oder Chromate. Können die Arbeitshilfsmittel in einer betriebseigenen Reinigungsanlage, die oft auch zur Entgiftung der Packstoffe von Chemikalien dient ("Packstoff-Entgiftung"), behandelt werden, sind sie entweder wieder einsetzbar oder können als nicht besonders überwachungsbedürftiger Abfall entsorgt werden. Das durch die Abreinigung entstandene Abwasser erzeugt bei seiner Aufbereitung (Entgiftung, Neutralisation) wiederum "Galvanik"schlamm, dessen Zusammensetzung und Zuordnung von der Zusammensetzung des abgereinigten Elektrolyten abhängt.

---

3 Ob die Verbrennung in einer SAV als energetische Verwertung oder Beseitigung einzustufen ist, hängt, neben der Höhe des Heizwerts, u.a. auch von dem Schadstoffgehalt des Abfalls ab.

Spezifische Abfallmengen

Eine Angabe der spezifischen Abfallmenge, z.B. in kg/m² ist bei diesen Abfällen nicht möglich, da zu viele unterschiedliche Parameter auf die Menge an gebildetem Abfall einwirken und die Abfälle auch bei gleicher Bezeichnung keineswegs eine auch nur annähernd identische Zusammensetzung besitzen. So liegt z.B. in den seltesten Fällen ein Monoschlamm vor, die Bezeichnung des Schlammes wird vielmehr von der Hauptkomponente eines Mischsystems abgeleitet, das im Prinzip aus allen metallischen Grundwerkstoffen und allen metallischen Beschichtungsstoffen besteht, die im Betrieb verarbeitet werden. Die Schlammenge ist außerdem noch vom eingesetzten Fällungsmittel und den benutzten Flockungs- und Flockungshilfsmitteln abhängig.

Umweltauswirkungen der Beseitigung

Die Auswirkungen der verschiedenen Abfallarten durch ihre Beseitigung auf die Umwelt sind - unbeschadet der Abfallart - gleichartig: Schwermetallhaltige Galvanikschlämme werden überwiegend deponiert, wobei eine zu hoher Gehalt organischer Stoffe (Zuordnungskriterien der TA Abfall, Anhang D für die obertägige Deponierung) eine thermische Vorbehandlung des Abfalls erforderlich macht.

Die verschiedenen Beseitigungsverfahren für Sonderabfälle gliedern sich auf in

- chemisch-physikalische Behandlung (CPB)
- Sonderabfallverbrennung (SAV)
- Sonderabfalldeponierung (SAD) und
- Untertagedeponierung (UTD);

sie sind in den folgenden Tabellen (4.2.2.1 und 4.2.2.2) den einzelnen Abfallarten zugeordnet; ihre jeweiligen Umweltauswirkungen werden in Kapitel 4.3 beschrieben.

Tab. 4.2.2.1: Daten und Informationen zu den Abfallarten

Abfall-schlüssel	EWC Code	Bezeichnung	Beseitigungs-priorität nach TA Abfall*	Abgabe-kategorie	Mögliche Anfallstellen (Verweise auf Kapitel, in denen die zugehörigen Verfahrensschritte beschrieben werden)	Zusammensetzung und problematische Stoffe/ Parameter (letzteres fett gedruckt)	Auswirkungen der Beseitigung auf die Umwelt
511 01	1101 01/ 1902 01	Cyanidhaltiger Galvanikschlamm	CPB = 1 SAD = 2	3	- Schlamm aus der Badpflege - Schlamm aus unzureichender Cyanidoxidation (2.3.1, 2.3.4-2.3.8, 2.6.4)	- Hydroxid-/Sulfidschlamm mit unterschiedlichen Wassergehalten (35 bis knapp 80%), Neutralsalzen, Schwermetallen und anderen Verunreinigungen der Abwasserbehandlung **- freies Cyanid,** **- Cyanidkomplexe**	Auswirkungen der **CP-Behandlung** (CPB): Die CPB entspricht der Abwasserbehandlung und führt zum Anfall neutralisierter schwermetallhaltiger Schlämme. **Luft:** Keine Beeinflus-sung, da die Behandlungsbecken abgesaugt werden. Die abgesaugte Luft wird gereinigt (Abluftwäscher) **Wasser:** Entfernen toxischer Stoffe, jedoch Aufsalzung. **Abfall:** Bildung von Galvanikschlamm **Energie:** Geringe zusätzliche Energie (Pumpen, Rührwerke) erforderlich. **SAD**: s.S.A65
511 02	1101 03/ 1902 01	Chrom(VI)haltiger Galvanikschlamm	CPB = 1 SAD = 2	3	- Schlamm aus der Badpflege - Schlamm aus unzureichender Chromatreduktion (2.3.3, 2.4.1, 2.6.7)	- Zusammensetzung ist bei allen Galvanikschlämmen ähnlich **- Chrom (VI)**	
511 03	1101 03/ 1902 01	Chrom(III)haltiger Galvanikschlamm	CPB = 1 SAD = 1	2	- Schlamm aus der Badpflege - Schlamm der Abwasserbehandlung (2.3.3, 2.4.1, 2.6.9)	- Zusammensetzung ist bei allen Galvanikschlämmen ähnlich **- Chrom (III)**	
511 04	1101 04/ 1902 01	Kupferhaltiger Galvanikschlamm	CPB = 1 SAD = 1	2	- Schlamm aus der Badpflege - Schlamm der Abwasserbehandlung (2.3.1, 2.3.7, 2.6.9)	- Zusammensetzung ist bei allen Galvanikschlämmen ähnlich **- Kupfer**	

Abfall-schlüssel	EWC Code	Bezeichnung	Beseitigungs-priorität nach TA Abfall*	Abgabe-kategorie	Mögliche Anfallstellen (Verweise auf Kapitel, in denen die zugehörigen Verfahrensschritte beschrieben werden)	Zusammensetzung und problematische Stoffe/ Parameter (letzteres fett gedruckt)	Auswirkungen der Beseitigung auf die Umwelt
511 05	1101 04/ 1902 01	Zinkhaltiger Galvanikschlamm	CPB = 1 SAD = 1	2	- Schlamm aus der Badpflege - Schlamm der Abwasser-behandlung (2.3.4, 2.6.9)	- Hydroxid-/Sulfidschlamm mit unter-schiedlichen Wassergehalten (35 bis knapp 80%), Neutralsalzen, Schwermetallen und anderen Verunreinigungen der Abwasser-behandlung **- Zink**	Auswirkungen der **Son-derabfalldeponierung** (SAD): **Luft:** Bei zu hohem Gehalt biologisch abbaubarer Stoffe Bildung von Faul-gasen (z.B. Methan) und CO_2 **Wasser:** Eintrag von Salzen, Schwermetallen und löslichen organischen Verbindungen in das Sickerwasser **Abfall:** In der Regel Entstehung von Abfall bei der CP-Behandlung von Sicker-wasser; keine zusätz-liche Abfallbildung durch die Sonderabfall-Deponierung selbst **Energie:** Kein zusätzlicher Energieaufwand bei der Deponierung; geringfügi-ger Aufwand bei der CP-Behandlung von Sicker-wasser. **CPB**: (s.S.A64)
511 06	1101 04/ 1902 01	Cadmiumhaltiger Galvanikschlamm	CPB = 1 SAD = 1	3	- Schlamm aus der Badpflege - Schlamm der Abwasser-behandlung (2.3.6, 2.6.8)	- Zusammensetzung ist bei allen Galvanikschlämmen ähnlich **- Cadmium**	
511 07	1101 04/ 1902 01	Nickelhaltiger Galvanikschlamm	CPB = 1 SAD = 1	2	- Schlamm aus der Badpflege - Schlamm der Abwasser-behandlung (2.3.2, 2.6.9)	- Zusammensetzung ist bei allen Galvanikschlämmen ähnlich **- Nickel**	
511 11	1101 04/ 1902 01	Blei- oder zinnhaltiger Galvanikschlamm	CPB = 1 SAD = 1	2	- Schlamm aus der Badpflege - Schlamm der Abwasser-behandlung (2.3.5, 2.6.9)	- Zusammensetzung ist bei allen Galvanikschlämmen ähnlich **- Blei oder Zinn**	

Abfall-schlüssel	EWC Code	Bezeichnung	Beseitigungs-priorität nach TA Abfall*	Abgabe-kategorie	Mögliche Anfallstellen (Verweise auf Kapitel, in denen die zugehörigen Verfahrensschritte beschrieben werden)	Zusammensetzung und problematische Stoffe/ Parameter (letzteres fett gedruckt)	Auswirkungen der Beseitigung auf die Umwelt
511 12	1101 04/ 1902 01	Sonstige Galvanik-schlämme	CPB = 1 SAD = 1	2	- Schlamm aus der Badpflege - Schlamm der Abwasser-behandlung (2.6.9)	- Zusammensetzung ist bei allen Galvanikschlämmen ähnlich **- Schwermetalle**	**CPB**: (s.S.A64) **SAD**: (s.S.A65)
521 02	0601 01/ 0601 02/ 0601 03/ 0601 04/ 0601 05/ 0601 99/ 1101 05	Anorganische Säuren, Säure-gemische und Beizen (sauer)	CPB = 1	3	- Altsäuren und -beizen (2.2.2 - 2.2.4)	- verschiedene Säuren - Beizinhibitoren **- Schwermetalle**	
524 02	0602 99	Laugen, Laugengemische und Beizen (basisch)	CPB = 1	3	- Altlaugen und alkalische Beizen (2.2.3)	- verschiedene Laugen **- Schwermetalle**	
527 12	0604 05/ 1101 03	Konzentrate und Halbkonzentrate, Chrom(VI)haltig	CPB = 1	3	- Chromelektrolyt - Standspüle nach Elektrolytbad (2.2.3, 2.3.3, 2.4.1)	**- Chrom(VI)- haltige Lösungen**	.

Abfall-schlüssel	EWC Code	Bezeichnung	Beseitigungs-priorität nach TA Abfall*	Abgabe-kategorie	Mögliche Anfallstellen (Verweise auf Kapitel, in denen die zugehörigen Verfahrensschritte beschrieben werden)	Zusammensetzung und problematische Stoffe/ Parameter (letzteres fett gedruckt)	Auswirkungen der Beseitigung auf die Umwelt
527 13	0603 11/ 1101 01	Konzentrate und Halbkonzentrate, cyanidhaltig	CPB = 1	3	- verworfene Bäder und Standspülen (2.1.2, 2.2.1, 2.2.4-2.2.8)	- alkalische Lösungen **- leicht freisetzbares Cyanid** **- Cyanidkomplexe**	Die **CP-Behandlung** ist die notwendige Vorbe-handlung für die Beseiti-gung der flüssigen Abfälle. Wird sie betriebs-intern durchgeführt, ent-spricht sie nicht einer Abfall-, sondern der Abwasserbehandlung Die Auswirkungen der (extern) durchgeführten **CPB** entsprechen der der Abwasserbehand-lung. **CPB**: (s.S.A64)
527 14	0603 11/ 1101 01/ 1101 02	Spül- und Waschwasser, cyanidhaltig	CPB = 1	3	- Spülen nach cyanidischen Wirkbädern (2.2.2, 2.3.1, 2.3.4, 2.3.6 - 2.3.8)	- alkalische Lösungen **- leicht freisetzbares Cyanid** **- Cyanidkomplexe**	
527 16	0603 02/ 0603 04/ 0603 06/ 0603 08/ 1101 04	Konzentrate und Halbkonzentrate, metallsalzhaltig	CPB = 1	2	- verworfene Bäder und Standspülen (2.3.1 - 2.3.9)	- saure und alkalische Lösungen **- Schwermetalle**	
527 20	0603 02/ 0603 04/ 0603 06/ 0603 08/ 1101 04	Spül- und Waschwasser, metallsalzhaltig	CPB = 1	2	- Spülen nach metallsalzhaltigen Wirkbädern (2.3.1 - 2.3.9)	- saure und alkalische Lösungen **- Schwermetalle**	
527 22	0603 02/ 0603 04/ 0603 06/ 0603 08/ 1101 05	Eisensalzlösung	CPB = 1	2	- verworfene Bäder und Standspülen (2.2.3)	- saure Lösungen - Eisen	

Tabelle 4.2.2.2: Daten und Informationen zu den Abfallarten, "sonstige Abfälle"

Abfall-schlüssel	EWC Code	Bezeichnung	Beseitigungs-priorität nach TA Abfall*	Abgabe-kategorie	Mögliche Anfallstellen (Verweise auf Kapitel, in denen die zugehörigen Verfahrensschritte beschrieben werden)	Zusammensetzung und problematische Stoffe/ Parameter (letzteres fett gedruckt)	Auswirkungen der Beseitigung auf die Umwelt
314 35	0504 01	Filtermittel (Kies u.ä.)	SAV = 1 SAD = 1	2	- Verbrauchte Filtermittel mit schädlichen Verunreinigungen (5.1.3)	- Filterkies - organische und anorganische Verunreinigungen - Schwermetalle	SAD (s.S.A68) Der Heizwert beider Abfallarten liegt unter 11000 kJ/kg SAV: Luft: Belastung mit Restmengen (Abreini-gungswerte) an Stoffen Wasser: Abwasseranfall durch Naßreinigung der Rauchgase Abfall: Mengenreduktion, evtl. Inertisierung Energie: In Abhängigkeit vom Heizwert Zusatz-feuerung erforderlich
314 35	0504 01/ 0508 01/ 0707 10/ 1502 01	Filterhilfsmittel (Kieselgur u.ä.)	SAV = 1 SAD = 1	2	- Verbrauchte Filterhilfsmittel mit schädlichen Verunreinigungen (5.1.3)	- Filtermaterial - organische und anorganische Verunreinigungen - Schwermetalle	
314 35	0613 02	Adsorptionsmittel (Aktivkohle u.ä.)	SAV = 1 SAD = 1	2	- Belegte Adsorptionsmittel (5.14)	- Filtermaterial - vorwiegend organische Verunreinigungen - Schwermetalle	Heizwert im Einzelfall > 11000 kJ/kg SAV: s.o. SAD: (s.S.A65)
314 35	0504 01	Absorptionsmittel (Kalkstein u.ä.)	SAV = 1 SAD = 1	2	- Belegte Absorptionsmittel (2.6.9)	- Filtermaterial - vorwiegend anorganische Verunreinigungen - Schwermetalle	Heizwert < 11000 kJ/kg SAV: s.o. SAD: (s.S.A65)
316 37	1101 08	Phosphatier-schlamm	SAD = 1	2	- Entschlammung Phosphatier-bad (5.13)	- Säure - Phosphate - Schwermetalle	SAD: (s.S.A65)

Abfall-schlüssel	EWC Code	Bezeichnung	Beseitigungs-priorität nach TA Abfall*	Abgabe-kategorie	Mögliche Anfallstellen (Verweise auf Kapitel, in denen die zugehörigen Verfahrensschritte beschrieben werden)	Zusammensetzung und problematische Stoffe/ Parameter (letzteres fett gedruckt)	Auswirkungen der Beseitigung auf die Umwelt
351 ..		Eisen- und Stahl-Abfälle	SAD = 1 HMD = 1	2	- fehlerhaft galvanisierte Teile, - Teile, die in den Elektrolyten gefallen sind (unspezifisch)	- Metalle	HMD, SAD: Metalle können durch oxidative Auflösung über das Sickerwasser in die Umwelt gelangen
353 15	1006 99/ 1007 99/ 1008 99/ 1201 03/ 1201 13/ 1704 01 1704 06	NE metallhaltige Abfälle	SAD = 1 HMD = 1	2	- fehlerhaft galvanisierte Teile, - Teile, die in den Elektrolyten gefallen sind (unspezifisch)	- Metalle	(s.S.A65)
355 05	1006 05	Anodenschlamm	SAD = 1	2	- galvanische Beschichtung (2.2.1 - 2.2.8)	- Metallschlamm - Schwermetalle - Verunreinigungen	SAD: (s.S.A65)
515 ..		Verdampfer-rückstände	keine Priorisierung	---	- Einengen verdünnter Lösungen (Rückführung ausgeschleppter Stoffe) (5.7)	- Salze - Verunreinigungen	CPB: (s.S.A64) SAD: (s.S.A65)
515 16	0603 99	Brüniersalzabfälle	UTD = 1 SAD = 2	2	- Reinigung von Brünierbädern - Verwerfen von Brünier-elektrolyten (5.16)	- Ätznatron - Nitritsalz - Schwermetalle	Beseitigung unter Tage (UTD): Keine Belastung der Umweltpfade Luft, Wasser, Abfall, Energie SAD: (s.S.A65)

Abfall-schlüssel	EWC Code	Bezeichnung	Beseitigungs-priorität nach TA Abfall*	Abgabe-kategorie	Mögliche Anfallstellen (Verweise auf Kapitel, in denen die zugehörigen Verfahrensschritte beschrieben werden)	Zusammensetzung und problematische Stoffe/ Parameter (letzteres fett gedruckt)	Auswirkungen der Beseitigung auf die Umwelt
515 33	0603 11	Soda	UTD = 1 SAD = 2	3	- Kühlkristallisation (Bad-reinigungen) (2.3.1, 2.3.4-2.3.8, 2.6.4, 5.16)	- Soda - Cyanid (möglich) - Schwermetalle	UTD: Keine Belastung der Umweltpfade. SAD: Hohe Eintragrate in das Sickerwasser.
547 02	0501 06/ 1305 03/ 1908 03	Altöl	CPB = 2 SAV = 2	2	- mechanische Bearbeitung - Entölung Entfettungsbäder (2.2.1, 2.2.2, 2.6.3, 5.15)	- Öl - Schwermetalle	Heizwert in der Regel > 11000 kJ/kg CPB: (s.S. A64) SAV: (s.S. A68)
547 03	0501 06/ 1305 02	Ölschlamm	SAV = 1 CPB, HMD, SAD = 2	2	- Schlamm aus Öltrennanlagen (2.6.3, 5.15)	- Öl - Schwermetalle (höherer Gehalt möglich)	Heizwert bei hohem Ölanteil > 11000kJ/kg. SAV: (s.S. A68) CPB: (s.S. A64) HMD/SAD: Öleintrag in Deponiekörper und Sickerwasser
547 10	1201 11/ 1202 02	Schleifschlamm, ölhaltig	SAV = 1 SAD = 2	2	Schlamm aus Metallspänen und Schleifmittel, mit Öl vermischt (kein Galvanikverfahren)	- Öl - Schwermetalle	Heizwert bei hohem Ölanteil > 11000kJ/kg. SAV: (s.S. A68) SAD: Öleintrag in Dep.-körper und Sickerwasser
571 25	1908 06	Harze	SAV = 1 SAD = 1	2	- Ionenaustauschsysteme (5.5)	- Schwermetalle - organische/anorganische Verun-reinigungen - Cyanid, Nitrit, Chromat	Heizwert < 11000 kJ/kg SAD: (s.S.A65) SAV: (s.S. A68)
582 02	1502 01	Filtermaterialien (Kerzen, Tücher usw.)	SAV = 1 SAD = 1	2	- Badpflege (5.13)	- Schwermetalle - organische Verunreinigungen - anorganische Verunreinigungen	SAD: (s.S.A65) SAV: (s.S. A68)

Abfall-schlüssel	EWC Code	Bezeichnung	Beseitigungs-priorität nach TA Abfall*	Abgabe-kategorie	Mögliche Anfallstellen (Verweise auf Kapitel, in denen die zugehörigen Verfahrensschritte beschrieben werden)	Zusammensetzung und problematische Stoffe/ Parameter (letzteres fett gedruckt)	Auswirkungen der Beseitigung auf die Umwelt
582 02	1502 01	Anodensäcke	SAV = 1 SAD = 1	2	- Galvanische Metallisierungs-verfahren (2.3.1 - 2.3.8)	- Textilien oder Kunststoffe - Schwermetalle - Badverunreinigungen	Heizwert bei Kunststoff-säcken > 11000 kJ/kg. SAD: (s.S.A65) SAV: (s.S.A68)
582 05	1202 99	Gebrauchsgegen-stände mit schädl. Verunreinigungen (Handschuhe, Putzlappen u.ä.)	SAV = 1 SAD = 1	2	- Wartungs- und Pflege-maßnahmen an galvanischen Einrichtungen	- Textil- oder Kunststoffmaterial - Schwermetalle - Verunreinigungen	Heizwert abhängig vom benutzten Werkstoff. SAD: (s.S. A65) SAV: (s.S. A68)

* Abkürzungslegende:

CPB - Chemisch/physikalische, biologische Behandlungsanlage

HMV - Hausmüllverbrennungsanlage oder andere Abfallverbrennungsanlagen für nicht besonders überwachungsbedürftige Abfälle

SAV - Verbrennunsanlage für besonders überwachungsbedürftige Abfälle

HMD - Hausmülldeponie oder andere Deponie für nicht besonders überwachungsbedürftige Abfälle

SAD - Oberirdische Deponie für besonders überwachungsbedürftige Abfälle

UTD - Untertägige Deponie für besonders überwachungsbedürftige Abfälle im Salzgestein

Abgabekategorie -

gemäß Anlage zum Landesabfallabgabengesetz Baden-Württemberg vom 11.3.1991

Tab. 4.2.2.3: Verwertungshinweise zu sonstigen Reststoffen, die begleitend zum Galvanikbetrieb mit untergeordneten Mengen anfallen können

[ABAG: Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren, Galvanotechnik, S. 49]

Bezeichnung	**Verwertungshinweise**					**Rückgewonnenes Material**
	SPÜ	**EVW**	**ENT**	**REG**	**WSE**	
Materialien, die mit dem Elektrolyten in Berührung kommen						
Filtermaterialien (Filterkerzen, -tücher usw.)	x					Filterschläuche und Filtertücher
Anodensäcke	x					Anodensäcke
Gebrauchsgegenstände mit schädlichen Verunreinigungen (z.B. Handschuhe, Putzlappen)	x					Gebrauchsgegenstände
Filterhilfsmittel (Kieselgur u.ä.)						-
Materialien aus der Abwasser- und Abluftbehandlung-						
Adsorptionsmittel (Aktivkohle u.ä.)				x		Adsorptionsmittel
Absorptionsmittel (Kalkstein u.ä.)						-
Harze				x		Harze
Filtermittel (Kies u.ä.)	x					Filtermittel
Verdampferrückstände						-
Reststoffe aus der Badpflege						
Soda (evtl. cyanidhaltig)					x	Entfettungschemikalien
Altöl		x				Öl
Ölschlamm		x				Energie
Anodenschlamm		x				Metall

Bezeichnung	**Verwertungshinweise**					**Rückgewonnenes Material**
	SPÜ	**EVW**	**ENT**	**REG**	**WSE**	
Reststoffe aus anderen Verfahren						
Schleifschlamm ölhaltig		x				Energie
Phosphatier-schlamm		x				Phosphatierschlamm
Brüniersalzabfälle		x				Entfettungssalze Passiviersalze
Metallschrott						
fehlerhaft galvanisierte Teile			x			Rohteile
Teile, die in die Elektrolytlösung gefallen sind	x	x				Metalle

SPÜ - Spülen, Auswaschen, Abscheiden (Prallabscheider)

EVW - externer Verwerter

ENT - Entmetallisierung

REG - Regenerieren

WSE - Wertstoffeinsatz im eigenen Betrieb

4.3 Umweltauswirkungen der Beseitigungsverfahren

In diesem Kapitel werden qualitativ die Auswirkungen der in den Tabellen 4.2.2.1 und 4.2.2.2 den jeweiligen Abfallarten zugeordneten Entsorgungsverfahren

- chemisch-physikalische Behandlung (CPB)
- Sonderabfallverbrennung (SAV)
- Sonderabfalldeponierung (SAD) und
- Untertagedeponierung (UTD)

beschrieben.

Grundsätzlich gilt, daß die zugehörigen Entsorgungsanlagen abfallrechtlich planfestgestellt (Hausmüll- und Sonderabfall-Deponien) oder nach Bergrecht (Untertagedeponien) bzw. BImSchG genehmigt sind (CPB und SAV) und somit in der Regel von einer Schadlosigkeit des Entsorgungsverfahrens auszugehen ist.

Eine Ausnahme kann die betriebsinterne CPB-Anlage bilden, die üblicherweise einem Teil der Abwasseraufbereitungsanlage entspricht und die dann einem wasserrechtlichen Genehmigungsverfahren unterliegt. Die interne CP-Behandlung kommt einer Vorbehandlung der Abfälle vor der eigentlichen Entsorgung, z.B. der Deponierung gleich; sie unterscheidet sich nicht von der klassischen Abwasserbehandlung (s. Kap.2.6).

4.3.1 Chemisch-physikalische Behandlung (CPB)

Die CP-Behandlung entspricht verfahrenstechnisch der Abwasserbehandlung. Der Unterschied zur betriebsinternen Abwasserbehandlung besteht darin, daß entweder eine externe Abwasseraufbereitung vollzogen wird oder daß Feststoffe durch die CP-Behandlung gereinigt oder entgiftet werden, um so einer anderen Entsorgungsart oder der Verwertung zugeführt werden zu können. Im letztgenannten Fall stellt die CP-Behandlung eine notwendige Vorstufe der eigentlich vorgesehenen Entsorgung oder Verwertung dar. Die Betrachtungen der Auswirkungen des CP-Verfahrens über die Belastungspfade auf die Umwelt ergeben folgendes Bild:

- Luft:

Auswirkungen auf die Abluft sind nicht zu erwarten, es sei denn durch Störfälle bei der Behandlung, wie das Freisetzen von Chlor oder Chlorcyan bei der Cyanidoxidation oder von nitrosen Gasen bei der Nitritentgiftung. Die gebildeten Gase sind schlecht wasserlöslich; deshalb können größere Mengen durch den üblicherweise vorhandenen alkalisch betriebenen Abluftwäscher nicht abgereinigt werden. Im Normalbetrieb sind durch die CP-Behandlung keine Belastungen der Luft zu erwarten.

- Wasser

Der Abwasseranfall steigt bei der CP-Vorbehandlung prozeßbedingt, da der Reinigungsschritt durch Zugabe wäßriger Medien vollzogen wird. Mit der Behandlung (Oxidation/Reduktion, Neutralisation und Schwermetallfällung) untrennbar verbunden ist die Aufsalzung des Abwassers.

- Abfall

Das Abfallaufkommen wird durch die CP-Behandlung nur dann nicht beeinflußt, wenn die gereinigten Stoffe einer Verwertung zugeführt werden können; dient die CP-Behandlung als notwendige Vorstufe zur Deponierung der Abfälle (z.B. Behandlung von cyanid-, nitrit- oder chromathaltigem Galvanikschlamm), ändert sich nur die Entsorgungsart, nicht die zu entsorgende Abfallmenge. Wird die CP-Behandlung als externes Beseitigungsverfahren eingesetzt, entspricht sie der (betriebsinternen) Abwasserbehandlung.

- Energie

Der notwendige Energiebedarf entspricht dem einer Abwasserbehandlung (v.a. Pumpen und Rührwerke) und ist als gering einzustufen.

4.3.2 Sonderabfallverbrennung (SAV)

Die Masse- und Volumenabnahme des (Rest-)Abfalls durch Verbrennung ist verbunden mit einer Umwandlung von Abfallstoffen zu gasförmigen Produkten. Idealerweise entstehen bei der vollständigen Verbrennung organischer Stoffe Kohlendioxid und Wasser, daneben bilden sich aus Abfallbestandteilen Schwefeldioxid und Stickoxide; letztgenannte Stoffgruppe bildet sich (als thermisches oder promptes NO) auch aus der eingesetzten Verbrennungsluft. Bei Verbrennung chlorhaltigen Materials ist mit der Bildung geringer Mengen an Dioxinen (genauer: chlorierte Dibenzo-dioxine und -furane) zu rechnen; diesem Umstand wird durch Einsatz von Aktivkohle-Filteranlagen oder (seltener) katalytischer Nachverbrennungssysteme begegnet.

Typische Produkte unvollständiger Verbrennung sind Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe verschiedenster Art und Ruß. Eine Sonderabfallverbrennung wird mit sehr viel höheren Luftverhältniszahlen λ betrieben (λ im Bereich > 2,0) als die Verbrennung fossiler Brennstoffe zur Energieerzeugung, um eine unvollständige Verbrennung und die damit verbundene höhere Emission gasförmiger Schadstoffe auszuschließen. Energetisch betrachtet ist diese Verfahrensweise ungünstig, weil ein größerer Überschuß an Verbrennungsluft auf hohe Temperaturen gebracht werden muß, um eine unvollständige Verbrennung durch zu tiefe Verbrennungstempraturen zu vermeiden.

Die Verbrennung der Abfallstoffe erfordert zum einen den Betrieb von Abgasreinigungsanlagen, was zum Anfall von Abwasser und Feststoffen führt, die nur teilweise (z.B. REA-Gips in Einzelfällen) als Baustoffe genutzt werden können. Zum anderen entsteht im günstigsten Fall der vollständigen Verbrennung Kohlendioxid als Gas-Hauptbestandteil, das als Leitsubstanz des Treibhauseffektes gilt. Ist der Heizwert des thermisch vorzubehandelnden Abfalls für eine selbstgängige Verbrennung bei hohem Luftüberschuß zu gering, muß eine Stützfeuerung betrieben werden, woraus energetisch ungünstigere Bedingungen resultieren. Die Funktion von SAV-Anlagen ist in der Regel auf die Zerstörung des Schadstoffpotentials des Abfalls ausgelegt und nicht auf die Energienutzung optimiert. Die Betrachtungen der Auswirkungen über die Belastungspfade auf die Umwelt ergeben folgendes Bild:

- Luft

Die Verbrennung von Sonderabfällen ist - wie die Verbrennung fossiler Brennstoffe zur Energiegewinnung - mit der Schaffung abluftseitiger Probleme verbunden. In diesem Sinne stellt die Sonderabfall-Verbrennung eine gewisse Verlagerung von Abfall-Problemen in die Abluft dar. Die Abluftreinigung nach Maßgabe der 17. BImSchV verringert die Restemissionen schädlicher Abluftbestandteile auf Werte, die als unbedenklich gelten.

- Wasser

Nasse Abluftreinigungsverfahren führen zur Bildung von Abwasser, das einer CP-Behandlung unterzogen werden muß. Je nach eingesetzter Verfahrenstechnik kann auch beim Ablöschen der Schlacke behandlungsbedürftiges Abwasser entstehen.

- Abfall

Bei der Verbrennung und ihrer zugehörigen Abluftreinigung entstehen Abfälle zur Verwertung oder zur Beseitigung (z.B. Schlacke als Verbrennungsrückstand, Gips der Rauchgasentschwefelung, Filterstäube der Rauchgas-Entstaubung). Demgegenüber stehen die Vorteile der Volumen- und Massenreduktion des Abfalls, seiner eventuellen Inertisierung, die ihn teilweise einer baustofflichen Ver-

wertung zuführbar macht und der sinnvollen Vorbehandlung zur unschädlicheren Deponierung der Verbrennungsrückstände bzw. der Deponierung geringerer schädlicher Mengen.

- Energie

Durch die Verbrennung kann ein Teil des Abfallenergieinhaltes genutzt werden. Bei schlechtem Heizwert des Abfallgemisches ist allerdings eine Zusatzfeuerung notwendig und somit Energiezufuhr, um eine vollständige Verbrennung sicherzustellen. SAV-Anlagen sind in der Regel nicht auf die Energienutzung ihrer Abfälle hin optimiert, folgerichtig findet überwiegend keine energetische Verwertung, sondern eine Abfallbeseitigung statt.

4.3.3 Sonderabfalldeponierung

Die zeitlich unbegrenzte Ablagerung von Abfällen ist mit den Problemen der - gegenüber der Verbrennung - verzögerten Stoffumwandlung und des Regenwassereintrages verbunden. Die Stoffumwandlung erfolgt dabei auf zwei Hauptpfaden: Physikalisches Lösen von Abfallstoffen des in den Deponiekörper eindringenden Regenwassers und biologische Umwandlung organischer Bestandteile des Abfalls im Deponiekörper. Damit sind folgende Auswirkungen über die Belastungspfade auf die Umwelt verbunden:

- Luft:

Die biologische Umwandlung organischer Bestandteile des Abfalls führt zur Bildung brennbarer und zum Teil geruchsintensiver Gase, was mit langfristigen Nachsorgemaßnahmen verbunden ist. Hinzu kommt die unmittelbare Ausgasung schädlicher organischer Verbindungen. Aus diesem Grund sehen die Zuordnungskriterien für obertägig abzulagernde Abfälle eine Begrenzung des organischen Kohlenstoffgehaltes (Glühverlust, TOC-Wert im Eluat) vor.

- Wasser

Die abgelagerten Abfälle der Galvanisierbetriebe führen grundsätzlich zu einem Eintrag von Schwermetallen in das Sickerwasser, weshalb die Pflichten für die obertägige Deponierung von Sonderabfällen laut TA Abfall auf die gezielte Erfassung mobilisierbarer Schadstoffe und den Schutz vor Eindringen dieser Stoffe in die Umwelt (Sickerwasserbehandlung gemäß Anhang 51 der Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift und Deponiebasisabdichtung) abzielen. Die Deponierung von Abfällen führt somit zu einem Mehranfall an Abwasser.

- Abfall

Die Sickerwasserbehandlung führt erneut zu Abfallstoffen, da die im Sickerwasser enthaltenen Schwermetalle wiederum auszufällen sind und damit ein erhöhter Abfallanfall durch die flockungsunterstützenden Maßnahmen zu erwarten ist.

- Energie

Der mit der Deponierung verbundene Energieaufwand konzentriert sich auf den Einbau des Abfalls und die Nachsorgemaßnahmen (einschl. Sickerwasserbehandlung), sieht man von den notwendigen Transportvorgängen ab, die bei jeder externen Entsorgung notwendig sind.

4.3.4 Untertagedeponierung

Bei der untertägigen Deponierung im Salzgestein findet der vollständigste Abschluß der Abfallstoffe von der Biosphäre statt: Solange keine Setzungen im Salzgestein stattfinden und die abgelagerten Stoffe weder ausgasen noch auf sonstige Art reagieren können, sind mit der untertägigen Verbringung keine Auswirkungen auf die Umweltbereiche

- Luft,

- Wasser

- Abfall

verbunden.

- Energie

Der Energieaufwand für die untertägige Deponierung entspricht dem herkömmlicher untertägiger Abbauverfahren, da auch dort eine Verfüllung der abgebauten Flöze durchgeführt wird, um Setzungen an der Oberfläche zu vermindern.

5 Maßnahmen und Verfahren zur Vermeidung, Verminderung und Verwertung der Abfallarten

In diesem Kapitel werden die einzelnen VVV-Maßnahmen aufgeführt, wobei sich die Beschreibung der einzelnen Maßnahme in drei Bereiche gliedert. Den Angaben zur Technik folgen Aussagen zu den Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit und zur ökologischen Beurteilung. Der Abfolge der beschriebenen Maßnahmen liegt folgende Systematik zugrunde: In Kapitel 5.1 wird die grundsätzliche Abwasser- und Abfallentstehung eines Galvanisierbetriebes beschrieben. Ziel dabei ist, aus den Zusammenhängen die logischen Primärmaßnahmen abzuleiten, die zu verringerter Abwasseremission und Abfallentstehung führen. Die abgeleiteten, allgemein gültigen Maßnahmen sind in den Unterkapiteln 5.2 bis 5.5 aufgeführt; ihr Geltungsbereich ist weder vom betrachteten Verfahren noch von der entstehenden Abfallart abhängig und ihre Abfolge entspricht dem methodischen Vorgehen zur Vermeidung der Abwasser- und Abfallentstehung: Die Beschreibung reicht von der gezielten Wirkstoffzugabe bis zur effizienten Spültechnik, die Voraussetzung für eine direkte Rückführung von Stoffen ist, die andernfalls zum Abfall werden.

Die folgenden Unterkapitel (5.6 bis 5.10) beschäftigen sich mit Systemen, die der Aufkonzentrierung des Spülwassers in ein rückführfähiges Konzentrat und auf diese Art dem verringerten Anfall von Abfall dienen. Mit Ausnahme des Unterkapitels 5.6 dienen die Verfahren gleichzeitig der Rückgewinnung von teil- bis vollentsalztem Spülwasser und somit - im Idealfall - dem geschlossenen System ohne Abwasser- und Abfallentstehung.

Die Unterkapitel 5.11 bis 5.17 beschäftigen sich mit unterschiedlichen Maßnahmen zur Wirkbadpflege; sie haben den allgemeingültigen Charakter verloren und sind nur für spezielle Prozeßbäder einsetzbar:

Die Unterkapitel 5.11 und 5.12 beschreiben Maßnahmen zur Standzeitverlängerung von Beizen, die Abtrennung prozeßbedingt gebildeter Feststoffe wird in 5.13 beschrieben, der Abtrennung organischer Störstoffe bzw. von Öl widmen sich die Unterkapitel 5.14 und 5.15, während Kapitel 5.16 die Pflege cyanidischer Elektrolyte abhandelt. Die verschiedenen Möglichkeiten der Metallrückgewinnung werden in den Kapiteln 5.17 bis 5.19 vorgestellt in der Reihenfolge intern - extern und mit abnehmender praktischer Umsetzung. Kapitel 5.20 schließt die Beschreibung der VVV-Maßnahmen ab mit der Angabe externer Verwerter für den in Galvanisierbetrieben anfallenden Schlamm.

Nicht betrachtet im Rahmen der VVV-Maßnahmen wird die **Schlammtrocknung**: Sie führt zwar zu einer erheblichen Reduktion der Mengen anfallenden Galvanikschlamms, wodurch sich bei hohen Abfallmengen die Trocknungsanlage rasch amortisiert, jedoch wird bei einer Deponierung des Abfalls

keine wirkliche Abfallreduzierung erreicht. Zum einen findet durch den Regeneintrag in den Deponiekörper eine Rückbefeuchtung statt, zum anderen wird die Masse der besonders überwachungsbedürftigen Stoffe (z.B. Schwermetalle) durch die Schlammtrocknung in keiner Weise verringert.

Die **Abfallverwertung durch Bergversatz** [Kielburger: Wasser, Luft und Boden, 3/1995, S. 67] wird nicht in den Katalog möglicher VVV-Maßnahmen aufgenommen, da zur Zeit noch keine Galvanikschlämme als Material des Bergversatzes angenommen werden und das bergrechtliche Genehmigungsverfahren (für kupferhaltigen Galvanikschlamm) noch unbestimmte Zeit in Bearbeitung ist [tel. Auskunft Fa. AUREC].

Die Zuordnung der in Kapitel 4 beschriebenen Abfallarten zu potentiell möglichen VVV-Verfahren des Kapitels 5 wird in Kapitel 6 vorgenommen, wobei die Darstellung in Tabellenform erfolgt.

5.1 Allgemeine Zusammenhänge

Abfall entsteht aus Wirkstoffen, sobald sie ihre Funktion verloren haben. Der Funktionsverlust des (als Wertstoff gekauften) Wirkstoffes vollzieht sich, sobald er endgültig seinen Wirkungsort, das Wirkbad, auf anderem Wege verlassen hat, als es seiner bestimmungsgemäßen Verwendung entspricht. Dem Wirkbad durch Austrag entzogene Stoffe werden nachgespeist ("Nachschärfen" des Wirkbades).

Die Zusammenhänge der galvanischen Abwasser- und Abfallentstehung lassen sich aus folgendem schematischen Aufbau ableiten (Abb. 5.1.1):

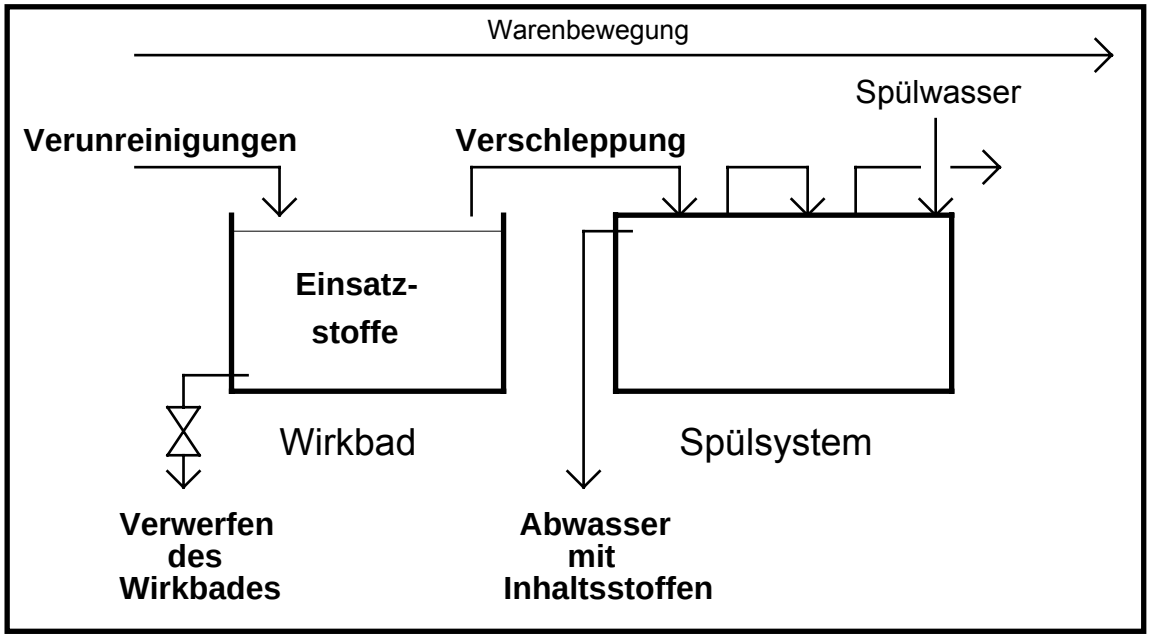

Abb. 5.1.1: Zusammenhänge der Abwasser- und Abfallentstehung

Die Entstehung von Abwasser und Abfall vollzieht sich auf zwei Pfaden:

1. Das Wirkbad wird verworfen, weil es - trotz Nachschärfens und Regenerierens - seine Wirkung verloren hat. Hierbei entsteht ein relativ geringes Abwasservolumen hoher Konzentration an Inhaltsstoffen, die bei der Abwasserbehandlung als Abfall dem Wasser entzogen werden.

2. Die ausgeschleppte Wirkbadlösung muß mit Wasser von der Werkstückoberfläche und dem Werkstückträger abgereinigt werden (Spülvorgang). Durch diesen Vorgang entstehen relativ hohe Abwassermengen mit einer relativ geringen Wirkstoffkonzentration.

Das Verwerfen des Wirkbades wird durch Verunreinigungen hervorgerufen, die einerseits von außen (über Werkstücke und Werkstückträger) in das Bad eingeschleppt werden, andererseits prozeßbedingt entstehen (prozeßbedingter Störstoffeintrag und Abbauprodukte des eingesetzten Elektrolyten).

Alle Maßnahmen zur Vorreinigung der von außen eingetragenen Verunreinigungen und zur Entfernung der prozeßbedingt gebildeten Störstoffe tragen somit zu einem geringeren Verwerfen der Wirklösung bei und belassen den Wirkstoff an seinem Wirkungsort.

Die Verringerung der Ausschleppungen führt zu einem geringeren Spülwasserbedarf bei gleicher Qualität. Sie stellt somit die vorgelagerte Maßnahme sinnvoller Spültechnik dar. Nach Ausschöpfung

der Möglichkeiten zur Ausschleppungsverringerung kommt dann dem Spülsystem die Aufgabe zu, bei hoher Spülqualität die (interne oder externe) Rückführung der ausgeschleppten Wirkstoffe in den Wirtschaftskreislauf zu ermöglichen.

Den anlagentechnischen Bemühungen zur Abfall- und Abwasserreduktion vorgelagert ist allerdings die Planung der Einsatzstoffe, mit deren Hilfe die Oberflächenqualität erzielt werden soll.

5.2 Der Wirkstoffeinsatz

5.2.1 Angaben zur Technik des Wirkstoffeinsatzes

- ***Beschreibung der Maßnahme***

Die Auswahl der Wirkstoffe, die den Oberflächen bestimmte Qualitätseigenschaften verleihen sollen, stellt den ersten Schritt der Prozeßplanung dar. Maßstab des Vorgehens ist primär die zu erzielende Oberflächenveredelung; die eingesetzten Stoffe haben noch keinen Schadstoffcharakter.

Erst mit der Durchführung des Oberflächenprozesses einhergehende Faktoren wie Wirkstoff-Ausschleppung durch Teile und Teileträger oder Verwerfen der Wirklösung, weil Abbauprodukte oder eingeschleppte Verunreinigungen dies erfordern, führen zur Abwasser- und Schadstoffproblematik.

Das ideale Wirkstoffsystem ist deshalb so zusammengesetzt, daß eine weitestgehende Unterdrückung der Schadstoffbildung ermöglicht wird. Dies kann zum einen die Substitution von Stoffen bedeuten, wie es beim Wechsel von lösemittelhaltigen Lacken auf emissionsärmere High solid - Systeme oder auf Wasserlacke praktiziert wird. Ein weiteres Beispiel findet sich im Wechsel von Chlorkohlen-wasserstoffen auf wäßrig-alkalische Reiniger.

Zum anderen verhalten sich alle Wirkstoffe dann ideal, wenn sie ausschließlich, das heißt ohne Nebenreaktionen, die ihnen zugedachte Funktion erfüllen und sich in ihrer Wirkung von eingetragenen oder während der Reaktion gebildeten Fremdstoffen nicht beeinträchtigen lassen. Der Beitrag der Wirkstoffchemie zur schadstoffarmen Oberfläche besteht also in der Entwicklung stabiler Systeme, die bei einem hohen Gehalt an Wirksubstanz einen geringstmöglichen Anteil an abbaubaren Komponenten aufweisen. Je geringer der Anteil an Fremdstoffen durch Abbau oder Eintrag über das Werkstück ist, desto länger läßt sich das Wirksystem durch einfaches Nachschärfen des Wirkstoffes betreiben.

Werden Fremdstoffe gezielt beim betrachteten Prozeßschritt ins Wirkbad eingetragen, wie beispielsweise bei der Entfettung oder dem Beizen, muß der Wirkstoff den Eintrag der vom Werkstück zu entfernenden Stoffe erleichtern. Gleichzeitig soll aber deren leichte Entfernung aus dem Bad möglich sein, um es längstmöglich betreiben zu können. Dieser nur scheinbare Widerspruch läßt sich beim chemischen Entfettungssystem beispielsweise mit einer Wirkstoffkombination auflösen, deren Schmutzaufnahmevermögen in verschiedenen Betriebszuständen stark unterschiedlich ist und somit hohes Aufnahmevermögen bei bewegter Badführung und geringes Schmutztragevermögen bei ruhendem Bad aufweist.

Die analytische Prozeßkontrolle stellt einen weiteren wichtigen Beitrag zur Schadstoffarmut dar. Sie ermöglicht, Wirkstoffe im notwendigen Umfang nachzuschärfen und prozeßstörende Stoffe sowohl in Art als auch Menge zu bestimmen. Damit wird ein chemischer "Blindflug" der Badführung vermieden, der zwangsläufig zu verringerter Qualitätskonstanz der erzeugten Oberfläche, zu erhöhten Stoffeinsatz- und Entsorgungskosten sowie zu vermehrter Schadstofffracht führt.

Ein weiteres Wirkstoffkriterium zur Verringerung von Schadstoffen findet sich in der Einsatzbeschränkung. Jedes Übermaß an Wirkstoff, sei es in Art oder Menge, führt zu einer Erhöhung der Schadstoffemission über das Ausschleppungsvolumen.

So werden für unterschiedliche Einsatzzwecke Standardzusammensetzungen von Wirkstoffen angeboten, bei denen einsatzbezogen der größere Anteil des Präparates keine Funktion ausübt, dem Wirkbad also unnötigerweise zugesetzt wird. Es lassen sich in bestimmten Metallisierungselektrolyten acht Substanzen finden, von denen nur drei elektrochemisch aktiv sind. Die fünf anderen Zusätze decken hingegen Funktionen ab, die nicht generell notwendig sind wie Verstärkung der Benetzbarkeit oder der Pufferung. Hier ist der Betreiber der Oberflächenprozesse als Verbraucher gefordert, seinen Einfluß auf die Stoffhersteller geltend zu machen, um die eingesetzten Stoffe auf den Umfang zu beschränken, den das betrachtete Verfahren erfordert.

Der Ersatz stark umweltbelastender Wirksubstanzen durch Stoffe gleicher Wirkung aber besserer Abbaubarkeit und Entsorgungsfähigkeit ist eine Forderung an die Entwicklung chemischer Badsysteme, die sich sowohl Produkthersteller als auch Anwender zu eigen machen müssen.

- ***Entwicklungsstand***

Der Entwicklungsstand optimierter Wirkstoffsysteme ist unterschiedlich und im stetigen Wandel begriffen; er hängt im wesentlichen von den Faktoren Oberflächenqualität und Auswirkungen auf Abwasserbehandlung und Abfallentsorgung ab. Jüngste Entwicklung ist die Substitution von Komplexbildnern, Cyaniden und AOX-haltigen Stoffen.

- ***Einsatzbereiche***

Der gezielte Einsatz optimierter Elektrolytsysteme ist ein grundsätzliches Thema aller Verfahrensschritte des Galvanisierens. Bei der chemischen Entrostung und den chemischen Entfettern lassen sich in den meisten Anwendungsfällen harte Komplexbildner wie EDTA oder NTA gegen Stoffgruppen wie Gluconsäurederivate ersetzen, für die sowohl leichte biologische Abbaubarkeit als auch einfache Schwermetalldekomplexierung und -ausfällung gegeben ist. Die Auswahl der Stoffsysteme muß sich also weg von maximalen hin zu optimalen Lösungen bewegen. EDTA ist mittelbar in der Praxis "verboten", da es im Abwasser von Entfettungs-, Entmetallisierungs- und chemisch Nickelbädern nicht vorhanden sein darf [Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift, Anhang 40, 1989].

Einzelbeispiele für den Ersatz entsorgungsproblematischer Einsatzstoffe sind im folgenden aufgeführt:

– cyanidfreie elektrolytisch arbeitende Entfettungsbäder anstelle cyanidhaltiger Systeme (s. Kap.2.3.4, Kap. 3)
– alkalische oder schwachsaure anstelle cyanidhaltiger Zinkelektrolyte (s. Kap. 2.3.4, 3.2)
– ammoniumfreie anstelle ammoniumhaltiger schwachsaurer Zinkelektrolyte (s. Kap. 2.3.4, 3.2)
– Zinkelektrolyte anstelle von Cadmiumelektrolyten (s. Kap. 2.3.4 und 2.3.6)
– Elektrolyte zur Vorvernickelung anstelle cyanidischer Kupferelektrolyte (s. Kap. 2.3.1, 2.3.2, 2.3.9)
– komplexbildnerfreie anstelle komplexbildnerhaltiger Bäder (z.B. bei alkalischen Heißentfettungsbädern)
- Silikatfreie, demulgierende Entfettungselektrolyte (s. Kap. 2.2.2)
- Einsatz AOX-freier Produkte.

- ***VVV-Potential***

Das VVV-Potential des optimierten Wirkstoffeinsatzes läßt sich nicht allgemeingültig angeben, da die Auswirkungen auf die Entstehung von Abfällen einsatzfallbezogen stark unterschiedlich sind. Oft dienen die Substitutionsmaßnahmen lediglich der Einsatzvermeidung eines umweltrelevanten Problemstoffes, der sich beispielsweise über den Abwasser- oder Abfallpfad freisetzt, haben aber keine direkte Auswirkung auf die entstehende Abfallmenge. Werden Problemstoffe ersetzt, z.B. Cadmium gegen Zink, resultiert zwar eine vollständige Vermeidung des Anfalls cadmiumhaltigen Schlammes, allerdings entsteht die in etwa gleiche Menge an zinkhaltigem Galvanikschlamm. Sind silikatfreie, demulgierende Entfettungselektrolyte einsetzbar, kann durch die dadurch möglich werdende kontinuierliche Entölung eine längere Standzeit des Entfettungsbades erzielt werden und somit eine geringere Belastung des Abwassers an Salzen und Kohlenwasserstoffen. Die anfallende Altölmenge verringert sich durch diese Maßnahme jedoch nicht.

5.2.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die ökonomischen Einflußgrößen stehen in den seltensten Fällen im Mittelpunkt der Betrachtungen der Stoffsubstitution. Die ausschlaggebenden Kriterien liegen in der überwiegenden Zahl der galvanischen Einsatzfälle in der mit dem Substitutionsmittel erzielbaren Oberflächenqualität und im benötigten Verfahrensablauf (Prozeßschritte) bei Umstellung auf das neue Wirksystem.

So ändert sich beim Wechsel vom cyanidischen Verzinkungselektrolyten auf ein saures oder alkalisch-cyanidfreies System in der Regel die Vorbehandlung (z.B. Entfetten, Beizen, Entrosten); die erzielte Oberflächenqualität entspricht nicht immer den vorgegebenen Anforderungen. Der Einsatz demulgierender silikatfreier Entfettungselektrolyte ist verknüpft mit einer Abnahme des Schmutztragevermögens und einer geringeren Aufnahmefähigkeit für Kohlenwasserstoffe (Öl), was ihren Einsatz für bestimmte Anwendungsfälle verhindert.

Muß durch Stoffersatz eine vorgegebene Verfahrensfolge umgestellt werden, wird beispielsweise durch die Verfahrensänderung eine höhere Zahl an Wirk- und Spülbädern benötigt, ändert sich auch der Platzbedarf, das Fahrwagendiagramm und zumeist auch die Anzahl benötigter Fahrwagen. Änderungen dieses Ausmaßes erfordern eine Investition in der Größenordnung sechsstelliger Summen und eine größere Aufstellfläche - durch das Ziel der Stoffumstellung allein lassen sich diese Aufwendungen in der Regel nicht rechtfertigen.

5.2.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

Die Substitution entsorgungsproblematischer Stoffe ist eine Vermeidungsmaßnahme. Im Einzelfall muß allerdings sichergestellt werden, daß der Substituent nicht gleich große oder größere neue Belastungen in einem anderen Umweltbereich (z.B. Abluft) hervorruft. Eine genauere Abschätzung der Auswirkungen für die Umweltbereiche

- ***Luft***
- ***Wasser***
- ***Abfall*** und
- ***Energie***

läßt sich nur in der Einzelfallbetrachtung vornehmen.

5.3 Nachschärfen

5.3.1 Angaben zur Technik des Nachschärfens

- ***Beschreibung der Maßnahme***

Der Elektrolytverbrauch ergibt sich dadurch, daß auf die Warenoberfläche Elektrolytabscheidungen stattfinden, daß mit der Entnahme der Ware Elektrolyt ausgeschleppt und daß durch Reaktionen (z.B. Oxidation mit Luftsauerstoff) Wirkstoff verbraucht wird. Um zu verhindern, daß die Lösung durch Unterschreiten der Mindestkonzentration des am schnellsten abnehmenden Wirkstoffes unbrauchbar wird sowie zur Erzielung einer gleichbleibenden Abscheidequalität muß daher in periodischen Abständen nachgeschärft werden.

Der Verbrauch der einzelnen Elektrolytbestandteile vollzieht sich nicht gleichmäßig. Bestandteile eines Elektrolyten, die einem höheren Verbrauch unterliegen, sollen deshalb selektiv nachgeschärft werden. Die gezielte Dosierung der Elektrolytkomponenten kann jedoch Probleme bereiten: Da spezifische Nachschärfchemikalien nur in wenigen Fällen auf dem Markt erhältlich sind und die chemische Zusammensetzung der Lösungen von den Herstellern häufig geheimgehalten wird, basiert das Nachschärfen in der Regel auf empirischen Untersuchungen (Betriebserfahrung) und ist oft nur schwer zu automatisieren.

- ***Entwicklungsstand***

Das Nachschärfen von Elektrolytsalzen ist eine Maßnahme, die den allgemein anerkannten Regeln der Technik zuzuordnen ist; sie wird in jedem Galvanisierbetrieb durchgeführt, allerdings unterschiedlich bezüglich analytischer Kontrolle und gezieltem Einsatz.

- ***Einsatzbereiche***

Die Einsatzbereiche reichen von der Vorbehandlung über die Abscheideprozesse bis zur Nachbehandlung. Wirkbäder geringer Elektrolytkonzentration, wie das Blau- oder Gelbchromatieren, können allerdings nur in einzelnen Fällen sinnvoll nachgeschärft werden.

Bei der elektrolytischen Metallabscheidung werden die Metalle durch Lösung des Anodenmaterials nachgeschärft. Es müssen lediglich die unterschiedlichen Stromausbeuten an Anode und Kathode ausgeglichen werden. Diese Art des Nachschärfens kann jedoch auch zu einer Zunahme der Wirkstoffkonzentration führen ("Kalben" eines Wirkbades): Führt der Stromverbrauch kathodisch zu Nebenreaktionen neben der gezielten Metallabscheidung, anodisch jedoch ausschließlich zum Lösen des Anodenmetalles, reichert sich die Metallionenkonzentration im Wirkbad an. Dieser Effekt ist bei Nickel- und auch Zinkelektrolyten häufig zu beobachten. Chrombäder und chemische Metallisierungsbäder hingegen bedürfen eines Nachschärfens mit Metallsalzen.

Die Verschleppung führt zu einer Abnahme der Konzentration anderer Badbestandteile, wie Leitsalze, Glanzzusätze oder Puffersubstanzen. Da dieser Verbrauch nicht über die Stromstärke anodisch ausgeglichen werden kann, ist ihre Zudosierung in Abhängigkeit von Verbrauch und Abbauverhalten von Zeit zu Zeit nötig.

Säuren lassen sich üblicherweise nach erfolgter pH-Wert- oder Säurepunktzahl-Bestimmung problemlos nachschärfen, bis ein gewisser Metallgehalt die weitere Wirkung trotz Nachschärfens unterbindet. Grundsätzlich kann das Nachschärfen bei allen in der Galvanotechnik benutzten Prozeßbädern eingesetzt werden.

- ***VVV-Potential***

Das VVV-Potential des Nachschärfens von Wirkstoffen ist sehr groß: Nicht nachgeschärfte Wirklösungen müssen vorzeitig verworfen werden, wodurch die Elektrolytbestandteile als Abwasserinhaltsstoffe oder als Abfall anfallen. Durch Nachschärfen findet eine Reduktion des notwendigen

Chemikalienbedarfs und der anfallenden Abfallmenge um ein Vielfaches statt, weshalb die Maßnahme allein aufgrund ihrer Wirtschaftlichkeit seit langem eingeführt ist.

5.3.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Wirtschaftlichkeit des Nachschärfens ist grundsätzlich gegeben, da dadurch das vorzeitige Verwerfen und Neuansetzen des Wirkbades vermieden wird. Einschränkungen dieses Grundsatzes sind immer dann vorhanden, wenn die prozeßbestimmenden Parameter und Konzentrationen nicht sicher bekannt sind (fehlende oder nicht verfügbare Analytik) oder bestimmte Einzelkomponenten der Elektrolyte nicht erhältlich sind.

Das nicht gezielte Nachschärfen bestimmter Stoffe führt zu einer Verschiebung des Elektrolytgleichgewichtes im Wirkbad und damit zu einem raschen Verwerfen des Bades.

5.3.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

Durch das Nachschärfen kann der eingesetzte Elektrolyt länger benutzt werden; beim Verwerfen fällt er zunächst als Abfall an. Das gezielte Nachschärfen ist eine Vermeidungsmaßnahme; ihre Auswirkungen auf die Umweltbereiche werden wiefolgt beurteilt:

- Luft:
Das Nachschärfen von Chemikalien hat keine Auswirkungen auf den Luftpfad.

- Wasser:
Durch Nachschärfen verringert sich das in der Zeiteinheit verworfene Wirkbadvolumen; die Abwassermenge verringert sich durch die Maßnahme.

- Abfall:
Das Abfallaufkommen wird durch längere Nutzung des Wirkelektrolyten verringert.

- Energie:
Der Energieverbrauch wird durch das Nachschärfen nicht beeinflußt..

5.4 Die Verringerung der Ausschleppung von Wirkstoffen (Verschleppung)

5.4.1 Angaben zur Technik der Verschleppungsverringerung

- ***Beschreibung der Maßnahme***

Die Beschränkung der Ausschleppungen aus dem Prozeßbad führt zu

- einem geringerem Austrag an Wirkstoffen in die Umwelt; durch den Austrag wird das Schadstoff- oder Abfallpotential der Wirkstoffe ausgebildet,

- einer vermehrten Rückhaltung der Wirkstoffe an ihrem Wirkungsort,

- einem geringeren Spülwasserbedarf bei sonst gleichen Bedingungen, wodurch die Schadstofffracht sinkt, die mit dem Abwasser abgeleitet wird.

Die Verschleppung von Elektrolyt aus dem Wirkbad in die nachfolgende Spüle ensteht durch den an der Werkstoff- und Warenträgeroberfläche anhaftenden Flüssigkeitsfilm. Die einfachste Möglichkeit die ausgeschleppte Elektrolytmenge zu verringern ist daher das Abtropfenlassen dieser Flüssigkeit über dem Aktivbad. Die Faktoren, von denen die Menge der ausgetragenen Flüssigkeit abhängt, sind im folgenden kurz dargestellt.

– **Abtropfzeit:**

Die Verlängerung der Abtropfzeit von 5-10 Sekunden auf bis zu 15 Sekunden kann eine um rund 20% geringere Verschleppungsrate bedeuten. Allerdings ist darauf zu achten, daß der Elektrolyt nicht antrocknet und bei einigen Bädern (z.B. Brennen, Chromatieren) ein rascher Reaktionsabbruch nötig ist. Die Abtropfrate läßt sich erhöhen, wenn man am Ende der Abtropfzeit die angesammelten Tropfen durch mechanische Erschütterung ablöst.

– **Viskosität der Flüssigkeit:**

Durch eine geringere Viskosität der Flüssigkeit bleibt weniger Elektrolyt an dem Werkstück haften. Dies kann zum einen durch Tensidzusatz, zum anderen durch erhöhte Temperatur unterstützt werden (warm betriebene Wirkbäder tropfen rascher ab).

– **Werkstückkonstruktion:**

Schon in der Konstruktion läßt sich viel für eine Verringerung der Ausschleppung erreichen. So muß darauf geachtet werden, keine unnötig schöpfenden Teile zu konstruieren, oder schöpfende Vertiefungen mit Ablaufbohrungen zu versehen (“galvanisiergerechtes Konstruieren”). Desgleichen sind Falzverbindungen immer problematisch für die Ausschleppung. Durch eine schräge Aufhängung von z.B. Rohren kann dafür gesorgt werden, daß sie nach dem Ausfahren aus dem Bad leerlaufen.

– **Gestellkonstruktion:**

Die Befestigungsvorrichtungen sind so zu konstruieren, daß höher angebrachte Befestigungsteile nicht auf darunterliegende tropfen, da sich sonst die insgesamt benötigte Abtropfzeit verlängert. Die Isolierung an den Gestellen sollte so konzipiert sein, daß keine "Tropfnasen"-Bildung durch das Isoliermaterial entsehen; hier wird zur Zeit eine "umgekehrte" Isolierung der Gestelle diskutiert, bei der die Beschichtung von untern nach oben aufgetragen wird (Fehlstellen an der Oberseite des isolierten Materials) [Hasler: Informationsveranstaltung des DGO Landesverbandes März 1995].

– **Gestellbewegung:**

Durch Rütteln am Ende der Abtropfzeit werden anhaftende Tröpfchen leichter entfernt.

– **Trommeldrehung:**

Galvanisiertrommeln sollten zunächst ohne Bewegung abtropfen. Danach kann durch eine Drehung um 90° Flüssigkeit entfernt werden, die sich in den Zwischenräumen angesammelt hat.

– **Abblasen:**

Bei Leiterplatten, Bändern und Trommeln ist die Entfernung anhaftender Elektrolytlösung durch Abblasen möglich, wobei darauf zu achten ist, daß der Elektolyt nicht antrocknet oder sich durch die Lufteinwirkung keine Korrosionserscheinungen bilden (z.B. nach dem Beizen).

– **Abquetschen:**

Abquetschen ist für flach geformte Werkstücke möglich, wie Leiterplatten und Bänder.

– **Abstreifen:**

Bei Draht- und Rohranlagen sind Abstreifvorrichtungen wirksame Einrichtungen, die Ausschleppung zu verringern.

– **Absaugen:**

Warenträger von Massenartikeln können abgesaugt werden. Trommeln lassen sich durch die Erzeugung eines geringen Unterdrucks über einer Mulde gut absaugen.

– **Vorspülen über dem Aktivbad:**

Es kann für das Vorspülen über dem Wirkbad soviel Wasser zugesetzt werden, wie den Verlusten durch Verschleppung und Verdunstung entspricht (Ausgleich der Wasserbilanz).

Zu weiteren anlagentechnischen Einflußfaktoren auf eine verschleppungsarme Betriebsweise zählen geringe, angepaßte Ausfahrgeschwindigkeiten aus den Bädern, die richtige Positionierung der Trommel beim Ausfahren aus dem Bad (Trommelkanten sind üblicherweise nicht perforiert) sowie das Anbringen von Spritzschutzeinrichtungen, z.B. Verbindungsblechen zwischen den Behältern mit Rücklaufneigung zum Bad.

Die genannten Maßnahmen zählen ausnahmslos zum Bereich Anlagentechnik. Chemische Möglichkeiten zur Ausschleppungsverringerung sind zum einen die Oberflächenhydrophobierung, bei der mit dem Prozeßschritt eine wasserabweisende Oberfläche erstellt wird. Dadurch verringert sich das ausgeschleppte Volumen an Wirklösung. Diese Maßnahme ist allerdings nur dann einsetzbar, wenn die folgenden Prozeßschritte in nicht-wäßrigen Medien durchgeführt werden. Ein Beispiel für mögliches Hydrophobieren der Warenoberfläche bietet die alkalisch-wäßrige Reinigung vor dem Härten, Lackieren oder Prüfen der Teile.

Eine universellere Einsatzmöglichkeit der chemischen Ausschleppungsbegrenzung liegt in der Verringerung der Wirkstoffkonzentration ("Nachschärfen anstelle Wochenbedarfsansatz"): Durch Ansetzen des Wirkstoffes in der geringstmöglichen Konzentration und Nachschärfen bei Bedarf entsprechend der Abscheidung auf der Oberfläche/des Verbrauchs wird mit dem gleichen Verschleppungsvolumen eine geringere Wirkstoffmenge ausgeschleppt (Abb. 5.4.1, a), die dann für das Spülen wiederum eine geringere Wassermenge benötigt.

Die verschleppungsarme Betriebsweise durch Nachschärfen (Abb. 5.4.1, b) setzt allerdings gute Kenntnisse der Badführung voraus; dies sind zum einen das Wissen um die für die Funktion notwendigen Grenzkonzentrationen des Wirkstoffes, zum anderen eine regelmäßige analytische Kontrolle des Wirkbades.

Bevor ein Betrieb sinnvoll wassersparende Maßnahmen im Bereich des Spülens einführen kann, müssen die Möglichkeiten zur Verringerung der Ausschleppung aus dem Wirkbad ausgenutzt werden. Erst nach dieser Optimierung kann die exakte Auslegung des Spülsystems erfolgen.

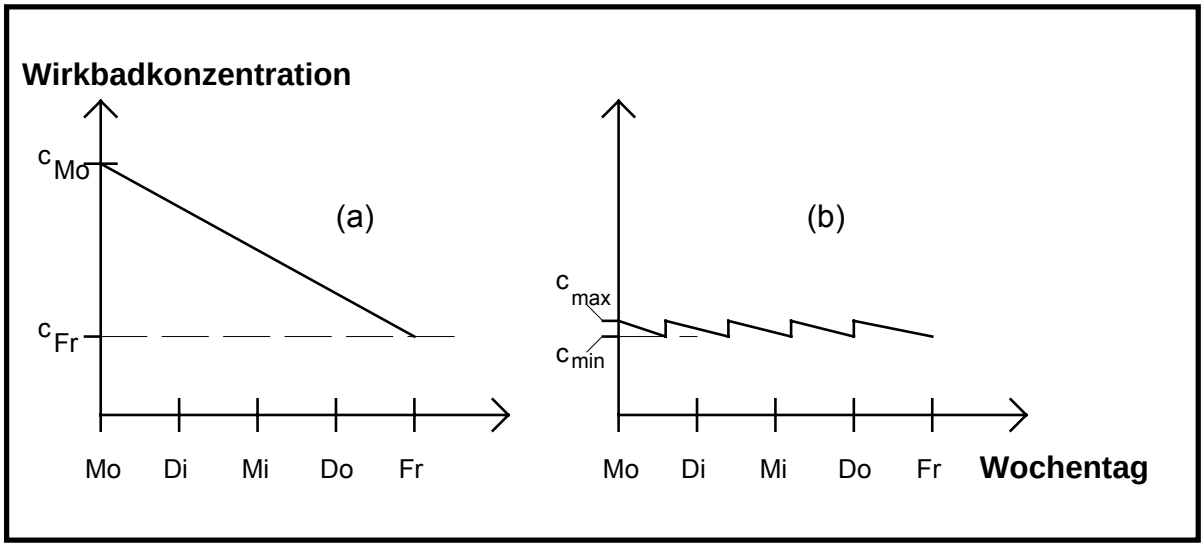

Abb. 5.4.1: Wochenbedarfsansatz (a) und minimaler Ansatz mit mehrmaligem Nachschärfen (b)

- ***Entwicklungsstand***

Die Verschleppungsverringerung wird den allgemein anerkannten Regeln der Technik zugeordnet; sie wird in jedem Galvanisierbetrieb durchgeführt, allerdings mit unterschiedlicher Effizienz der getroffenen Maßnahmen.

- ***Einsatzbereiche***

Der Einsatzbereich der Ausschleppungsverringerung erstreckt sich auf alle Anlagen der Galvanisierbetriebe. Einschränkungen sind zu beachten, wenn Ware aus sauren Wirkbädern ausgehoben wird wie dem Beizen oder Brennen (s. Kap. 2.2.3, 3.), da bei zu langem Luftkontakt der mit Säure benetzten Teile eine Rostbildung erfolgen kann oder ein zu langsames Abspülen der Säurereste von der Metalloberfläche zu Nachbeizeffekten führt.

Problematisch sind in der Praxis auch Galvanisieranlagen hohen Materialdurchsatzes (und damit kurzer Taktzeiten), bei denen zusätzliche Zeiten zum Abtropfen oder zur Trommeldrehung nicht mehr verfügbar sind.

- ***VVV-Potential***

Typische Ausschleppungsmengen bewegen sich üblicherweise in Bereichen weniger Milliliter bis einiger Liter pro Stunde; ihr Anteil am Abfallaufkommen hängt von der Standzeit des Wirkbades ab: Je länger die Standzeit einer Wirklösung ist, desto größer wird der Anteil einer vorgegebenen Verschleppung am Abfallaufkommen. Kann ein Wirkbad mit einem Volumen von 200 l beispielsweise vier Wochen im Einschichtbetrieb benutzt werden und beträgt die Verschleppung 1 l/h, beträgt der Verschleppungsanteil am Abfallaufkommen des betrachteten Automaten knapp 50%, wenn keine weiteren Rückgewinnungsmaßnahmen durchgeführt werden.

5.4.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die analytische Badkontrolle reicht von der Durchführung einfacher Bestimmungen (wie Säurepunktzahl oder Leitfähigkeit) bis hin zum Einsatz kontinuierlich betriebener Analysenautomaten. Für kleine und mittelständische Betriebe ist der Einsatz von Analysenautomaten in der Regel nicht zumutbar: Neben den hohen Investitionskosten (Bereich 50 000 bis mehrere Hunderttausend DM) steht zumeist kein chemisch geschulter Mitarbeiter zur Verfügung, der in der Lage ist, mit den kompliziert aufgebauten Gerätschaften umzugehen.

Die anlagentechnischen Faktoren zur Verringerung der Verschleppung sind wirtschaftlich unterschiedlich zu bewerten: Einzelne Maßnahmen zur Verschleppungsverringerung wie Erhöhen der Abtropfzeit oder Einführung einer Teilträgerbewegung (Drehen, Schütteln, Klopfen) lassen sich in manchen Fällen ohne größeren Aufwand nachrüsten, in anderen Systemen hingegen bedingen sie durch die sich ändernde Taktzeit (geändertes Weg-/Zeit-Diagramm) einen geringeren Teiledurchsatz und/oder eine Erhöhung der notwendigen Anzahl an Fahrwagen, was eine Neuerstellung der Anlagensteuerung erfordert. Aufwendungen dieses Ausmaßes benötigen Investitionen in der Größenordnung einiger zig- bis mehrerer hunderttausend D-Mark und sind für die die Nachrüstung an älteren Einrichtungen ökonomisch nicht sinnvoll. Hinderlich für längere Abtropfzeiten wirkt sich auch der Akkordbetrieb bei der Oberflächenbeschichtung aus: Bei einem Entlohnungssystem auf durchsatzabhängiger Basis lassen sich Verzögerungen im Ablauf schwer durchsetzen; Handgalvaniken sind dabei als potentiell schwieriger bei der Durchsetzung von Maßnahmen zur Ausschleppungsverringerung zu betrachten.

Sind die Warenträger (Trommel, Gestell oder Korb) Ursache für überhöhte Elektrolytausschleppungen, ist eine Abhilfe ökonomisch unterschiedlich zu bewerten: Werden für eine sinnvolle Ausschleppungsverringerung Trommelabblas- oder -absaugsysteme erforderlich, ändern sich meist

auch die Abmessungen der Wirkbäder, was eine Neuinvestition bedeutet. Schadhafte Isolierungen an Gestellträgern, die in der Praxis recht häufig zu beobachten sind, lassen sich hingegen mit geringerem Aufwand beheben oder durch abschließende Entmetallisierung der Kontaktstellen vermeiden.

Die ablauf- und abtropfgerechte Konstruktion der Werkstücke erfordert in der Regel eine längere Vorlaufzeit, da verschiedene Abteilungen der Herstellfirma und die Produktabnehmer in das Vorgehen einzubeziehen sind. Beispiele aus der Praxis für Produktänderungen aus Gründen der Verschleppung bei der Oberflächenbehandlung sind bislang nicht bekannt.

5.4.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

Die Verschleppungsverringerung ist eine Vermeidungsmaßnahme; ihre Auswirkungen auf die Umweltbereiche werden wie folgt beurteilt:

- Luft:
Die Verringerung der Elektrolytausschleppung hat keine Auswirkungen auf den Luftpfad.

- Wasser:
Durch Verschleppungsverringerung wird ein geringeres Spülwasservolumen benötigt; damit verringert sich auch die anfallende Abwassermenge.

- Abfall:
Der verringerte Austrag von Elektrolytsalzen führt zu einer geringeren Menge des bei der Abwasserbehandlung gebildeten Abfalls und spart Frischchemikalien ein.

- Energie:
Der zusätzliche Energieverbrauch beschränkt sich bei den Maßnahmen zur Ausschleppungsverringerung auf den Motoreneinsatz zur Warenbewegung nach dem Ausheben; er erhöht sich, wenn Fremdenergie eingesetzt wird, wie beim Abblasen der Teile mit Luft.

5.5 Spülsysteme

5.5.1 Angaben zur Spültechnik

- ***Beschreibung der Maßnahme***

Nicht vermeidbare Ausschleppungen werden in den Spülbädern vom Werkstück abgewaschen. Sie befinden sich danach im Spülwasser und können von dort zurückgewonnen werden. Unter direkter Rückführung des Spülwassers in das Wirkbad wird die Nutzung des Spülwassers ohne weitere Aufkonzentrierung verstanden. Dazu ist es nötig, daß das geforderte Spülkriterium mit einem möglichst kleinem Volumenstrom an Spülwasser erzielt wird.

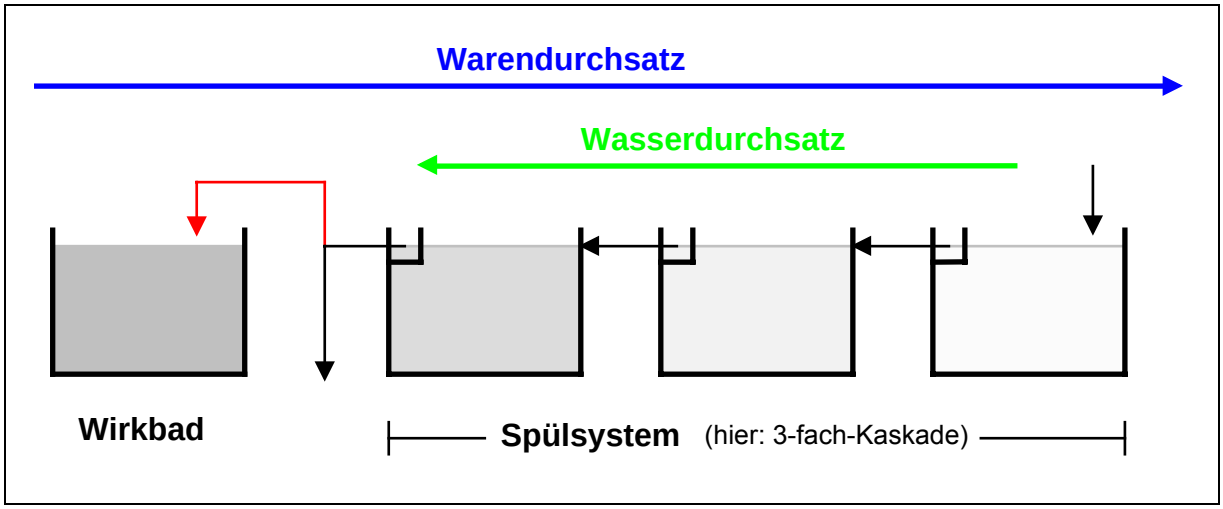

Abb. 5.5.1: Mehrfachnutzung des Spülwassers durch Kaskadenführung

Andererseits erfordert die gute Abspülung des ausgeschleppten Elektrolyten, ausgedrückt durch ein hohes Spülkriterium, eine hohe Verdünnung und damit im ersten Ansatz eine hohe Spülwassermenge. Die Forderungen an die Spültechnik formulieren somit einen vermeintlichen Gegensatz: Die Oberflächen sollen möglichst vollständig vom ausgeschleppten Elektrolyten befreit werden ("viel Wasser"), dabei sind die abgespülten Stoffe im Spülwasser möglichst hoch zu konzentrieren ("wenig Wasser"), um sie rückführen zu können oder um eine nur geringe Menge an Abwasser entstehen zu lassen.

Die Erfüllung der gegensätzlichen Zielsetzungen erzwingt ein Spülsystem, das aus zwei Blöcken aufgebaut ist. Ein Teilsystem dient der möglichst vollständigen Erfassung der Ausschleppungen, das andere der Erzielung der notwendigen Oberflächenqualität. Die Spültechnik weist so beispielsweise

eine langsam durchflossene Vorspülkaskade auf und eine kreislaufgeführte, kräftig durchflossene Schlußspüle. Besonders geeignet für das Erreichen eines hohen Spülkriteriums bei gleichzeitig geringem Einsatz an Spülwasser sind Spülkaskaden. Das Wasser wird bei diesem Spülsystem durch Führung in entgegengesetzter Richtung zum Werkstückdurchsatz mehrfach genutzt (Abb.5.5.1). Das Werkstück taucht zuerst in die Spüle mit der höchsten Konzentration an Elektrolytbestandteilen ein ("Schmutzabteil"), anschließend in Spülabteile mit stetig geringer werdender Konzentration. Der dabei entstehende Kaskadeneffekt drückt sich durch geringer werdende Spülwasserbedarfsmengen bei gleichbleibender Spülqualität (Spülkriterium) aus. Den Haupteffekt der Einsparung bewirkt der Übergang von der ein- zur zweistufigen Spültechnik; die dabei erzielte Elektrolytkonzentration im ersten Spülabteil reicht jedoch für eine direkte Rückführung zumeist nicht aus.

Wie Tabelle 5.5.1 zeigt, kann durch die Auswahl des richtigen Spülsystems eine deutlich geringere Spülwassermenge eingesetzt werden. Andererseits ist auch erkennbar, daß der Effekt der Wassereinsparung mit zunehmender Anzahl an Spülstufen abnimmt.

Tab. 5.5.1: Benötigte Spülwassermenge pro Liter ausgeschleppten Elektrolyten zur Erlangung eines vorgegebenen Spülkriteriums in Abhängigkeit von der Kaskadenanzahl
(Spülkriterium Sk = Konzentration im Wirkbad/Konzentration in der letzten Spülstufe)

Spülkriterium	10000	5000	1000	200
Benötigte Spülwassermenge in [l/h]				
Stufenzahl				
einstufig	9999	4999	999	199
zweistufig	99	70	32	14
dreistufig	21	17	9	5
vierstufig	9	8	5	3
fünfstufig	6	5	3	2

Besonders effizient sind Spüleinrichtungen, bei denen zur Entfernung des Elektrolyten gerade so viel Wasser eingesetzt wird, wie das Wirkbad an Verdunstungs- und Ausschleppungsverlusten verliert (Ausgleich der Wasserbilanz).In einem solchen Verbund kann ein nahezu abwasserfreies System geschaffen werden, sieht man von den Verunreinigungen ab, die zur begrenzten Standzeit der Wirkbäder oder zu Abwasseranfall bei ihrer Abreinigung führen. Die ausgeglichene Wasserbilanz stellt somit das eigentliche Kriterium der Spültechnik für einen emissionsarmen Oberflächenprozeß dar [Goetzelmann W., Hartinger L.: Wassersparende Spülsysteme, Galvanotechnik,1982]. Möglichkeiten

zum Ausgleich der Wasserbilanz bieten warm betriebene Wirkbäder, die neben einer höheren Verdunstungsrate einen schnelleren Stoffaustausch durch erhöhte Elektrolytleitfähigkeit bieten. Auch Konzentrierungsmaßnahmen des Spülwassers sind Maßnahmen zum Ausgleich der Wasserbilanz (s.Kapitel 5.6 und folgende).

Die geforderte mehrstufige Spültechnik erfordert eine größere Aufstellungsfläche der Anlage. Bei vorhandenen Anlagen ist die Unterbringung einer größeren Anzahl an Behältern innerhalb der Galvanisierstraße sehr oft aus Platzgründen nicht möglich. In solchen Fällen ist unter Umständen der Einsatz sogenannter externer Kaskaden möglich. Dabei wird ein Spülbehälter in der Fertigungsstraße mit mehreren extern aufgestellten Vorratsbehältern verbunden, die als Spülstufen fungieren. Das Werkstück wird in den Spülbehälter eingefahren und dann entweder nacheinander mit dem Wasser aus den einzelnen Spülstufen abgespritzt (Abb.5.5.2) oder der Behälter wird nacheinander mit den verschiedenen Wasserqualitäten geflutet. Der Ablauf aus dem niedriger konzentrierten Vorratsbehälter erfolgt dann jeweils in den Behälter mit der nächsthöheren Konzentration.

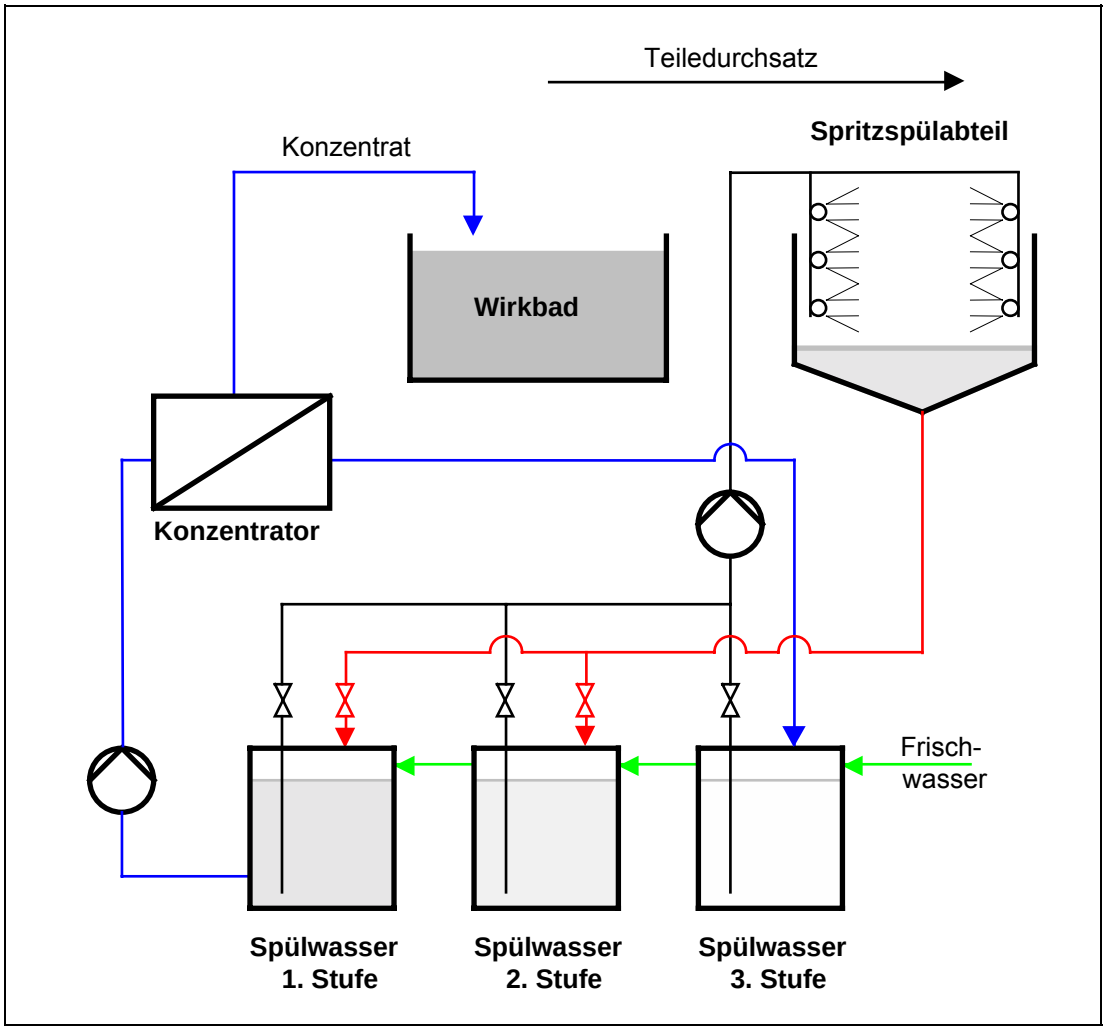

Abb. 5.5.2: Spritzspülsystem: Einzelabteil mit externer Kaskadenführung und Konzentrat-Rückführung

Die Technik des sogenannten “Vortauchens” benutzt eine zusätzliche Standspüle, die vor und nach einem Metallisierungsschritt angefahren wird. Sie dient nicht der Erzielung der benötigten Spülqualität, sondern der Rückführung des ausgeschleppten Metallisierungselektrolyten in das Wirkbad. Durch das Befahren der Spüle vor dem Metallisierungsschritt wird in etwa dieselbe Elektrolytmenge in das Metallisierungs-Wirkbad zurückgeführt, die (nach der Metallisierung) aus der Standspüle in das folgende Spülsystem eingeschleppt wird; das System führt somit zu einer ca. 50%igen Rückführung des ausgeschleppten Elektrolytsalzes. Auch diese Technik ist mit einem erhöhten Platzbedarf verbunden, da sich pro Vortauch-Einrichtung die Anlage um ein Bad erweitert.

Eine Möglichkeit zur schnelleren und sicheren Erzielung des Spülergebnisses bietet sich an mit der chemischen Spüle, dem "Lancy-System". Hier wird durch eine gleichzeitig stattfindende Reaktion des ausgeschleppten Wirkstoffes mit der Spülflüssigkeit ein beschleunigter Spüleffekt erzielt.

- ***Entwicklungsstand***

Die mehrstufige, oft dreistufige Spültechnik erfüllt eine Forderung des Anhangs 40 der Rahmen-abwasserVwV. Sie stellt eine der notwendigen Voraussetzungen dar für die direkte Rückführung ausgeschleppter Stoffe in das Wirkbad oder für die im folgenden beschriebenen VVV-Maßnahmen (Kap.5.6 ff.).

- ***Einsatzbereiche***

Der Einsatzbereich der optimalen Spültechnik erstreckt sich auf alle Anlagen der Galvanisierbetriebe. Die Verwendung einer vierstufigen Kaskade ergibt allerdings kaum noch Vorteile bei der Spülwasser-minimierung und wird in der Praxis nur in Sonderfällen eingesetzt, beispielsweise bei der abwasser-freien Verchromung (s. Kap. 2.3.3).

Nicht in jedem Fall läßt sich die Wassereinsparung durch mehrstufige Spültechnik realisieren: In Einzelfällen - beispielsweise bei einem schnellen Rostbefall der Werkstücke nach dem Beizen - muß die Warenoberfläche rasch vom anhaftenden Elektrolyten befreit werden; dies gelingt nur durch hohe Wassermengen, die schon in der ersten Spülstufe zu einer hohen Verdünnung führen. In solchen Fällen ist eine Konzentrierung der ersten Spülstufe wegen der damit verbundenen Qualitätsprobleme nicht durchführbar.

Die früher häufig eingesetzten chemischen Spülen mit Chlorbleichlauge (Cyanid-Lancy-Systeme) sind wegen der damit verbundenen AOX-Problematik heute kaum mehr anzutreffen; Metall-Lancysysteme, die durch Carbonat- oder Laugeeinsatz zu Monoschlämmen führen, sind weitgehend durch alternative Rückgewinnungsverfahren ersetzt. Im Einzelfall sinnvoll ist die Fällung des Sulfats in einer chemischen Spüle mit Kalkmilch, um geforderte Restkonzentrationen im Gesamtabwasser einhalten zu können.

- ***VVV-Potential***

Durch die Einführung mehrstufiger Spülsysteme, die teilweise mit einer Spülwasser-Kreislaufführung kombiniert wurden (s. Kap. 5.8, 3.), konnten Abwassermengen-Reduktionen bis zu 90% erzielt werden. Die zugehörige Verringerung der Abfallmengen läßt sich allerdings nicht entsprechend eindeutig angeben: Zwar kann eine Berechnung der direkt aus der ersten Spülstufe zurückgeführten Elektrolytmenge durchgeführt werden, jedoch muß diese Maßnahme mit dem Ansteigen der Verunreinigungen (z.B. organische Abbauprodukte oder Sodabildung aus Cyaniden) gekoppelt betrachtet werden, da dadurch ein schnelleres Verwerfen der Wirklösung resultiert oder eine zusätzliche Regenerierungsmaßnahme mit ihren spezifischen Konsequenzen auf die Emissionspfade zu berücksichtigen ist.

Ein realistischer Wert für eine direkte Rückführung ausgeschleppter Wirkstoffe bei der cyanidischen Verzinkung mit dreistufiger Spültechnik kann beispielsweise mit 20% angegeben werden; damit verbunden ist allerdings zum einen die Notwendigkeit des zusätzlichen Einsatzes einer Kühlkristallisation (s. Kap. 5.16), zum anderen begrenzt die mit der Rückführung verbundene Konzentrierung organischer Abbauprodukte die Lebensdauer des Wirkbades, so daß im Einzelfall eine geringere Rückführrate günstiger ist.

5.5.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Einrichtung einer mehrstufigen Spültechnik erfordert einen höheren Platzbedarf und Mehraufwendungen an Investitionsmitteln (Behälteranzahl und Steuerung). Das Wasserrecht sieht jedoch - im Gegensatz zum Abfallrecht - keine direkten Einschränkungen der Betreiberpflichten durch wirtschaftliche Zumutbarkeit vor, so daß der in Anhang 40 der Rahmenabwasser-Verwaltungsvorschrift geforderten Mehrfachnutzung von Spülwasser keine Wirtschaftlichkeitseinschränkung zugeordnet ist.

Die Einsparungen an Wasserverbrauch und Abwasseraufbereitungskapazität lassen in vielen Fällen jedoch eine Wirtschaftlichkeit der Investitionen für eine mehrstufige Spültechnik nachweisen, ungeachtet der eventuell weitergehenden Verwertung des im ersten Spülabteil aufkonzentrierten Elektrolyten, die zu einer Senkung der Entsorgungskosten beitragen kann.

Die Betrachtung ökonomischer Rahmengrößen muß im Einzelfall durchgeführt werden, da die Verschiedenartigkeit der Einsatzfälle sehr groß ist und damit allgemeingültige Rahmenwerte nicht angegeben werden können.

5.5.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

Die Minimierung des Wasserverbrauches durch Mehrfachnutzung des Spülwassers (Kaskadenspülen und Kreislaufführung) zeitigt folgende Effekte auf die Umweltbereiche:

- Luft:

Die Optimierung der Spültechnik hat keine Auswirkungen auf den Luftpfad.

- Wasser:

Durch Spültechnikoptimierung wird ein geringeres Spülwasservolumen benötigt; damit verringert sich auch die anfallende Abwassermenge. Die mit dem Abwasser abgeleitete Schadstofffracht verringert sich in gleichem Maße, entsprechend der Forderung des § 7a WHG.

- Abfall:

Die Verringerung der Schadstofffracht im Abwasser geht einher mit einer Ausfällung oder Umwandlung der Schadstoffe; zumindest bei der Ausfällung bewirkt dies den Anfall von Galvanikschlamm als Abfall, der üblicherweise entsorgt werden muß oder in geringerem Maß einer externen Verwertung zugeführt werden kann (s. Kap. 5.18 und 5.20). Das Ausfällen der Schadstoffe aus dem Abwasser entspricht ihrer Konzentrierung und wirkt demzufolge ihrer Verdünnung in der Umwelt entgegen. Durch die Konzentrierung der aus dem Wirkbad ausgeschleppten Stoffe in der ersten Spülstufe wird ihre Rückführung begünstigt; eventuell hierfür notwendige Vorbehandlungsmaßnahmen werden teilweise durch die mit der mehrstufigen Spültechnik verbundene Konzentrierung ökonomisch und ökologisch (z.B. Energieverbrauch) erst sinnvoll durchführbar. Bei Rückführung ausgeschleppter Inhaltsstoffe wird die anfallende Abfallmenge reduziert.

- Energie:

Der zusätzliche Aufwand an Energie beschränkt sich auf die Pumpenleistungen bei Einsatz einer Ionenaustauscher-Kreislaufanlage (s. Kap. 5.8) oder von Spritzspülsystemen; der Einsatz nicht kreislaufgeführter Kaskadenspülen ist ohne Energie-Mehrverbrauch möglich.

5.6 Verdunster

5.6.1 Angaben zur Technik

- ***Beschreibung des Verfahrens***

Die Verdunstung dient dazu, Spülwasservolumina so einzuengen, daß eine aufkonzentrierte Lösung resultiert, die dem Wirkbad zum Ausgleich der Wasserbilanz (Verdunstung und Ausschleppung) zurückgeführt werden kann. Bei der Verdunstung wird das Spülwasser feinverteilt mit Luft in Verbindung gebracht (siehe Abluftbehandlung Kap. 2.6.11), um diese weitgehend und schnell mit Wasser zu sättigen. Dies kann beispielsweise in einem Rieselturm geschehen. Die Luft entzieht bei diesem Vorgang der Umgebung Energie. Um zu verhindern, daß außer gasförmigen Teilchen auch Wassertropfen mit der Luft mitgerissen werden, wird dem Verdunster ein Tropfenabscheider, evtl. zusätzlich noch ein Aerosolabscheider nachgeschaltet. Die Leistung des Verdunsters ist von der Lufttemperatur und -feuchtigkeit abhängig.

- ***Entwicklungsstand***

Verdunster werden bei warm arbeitenden Chromelektrolyten (s. Kap. 2.3.3, 3.1, 4.1) häufig eingesetzt; grundsätzlich ist die Eignung der Spülwasserinhaltsstoffe für den Einsatz eines Verdunsters vor Einführung des Verfahrens zu überprüfen.

- ***Einsatzbereiche***

Das Verfahren wird häufig eingesetzt, wenn eine Abluftanlage vorhanden ist, in die man wäßrige Lösungen mit Elektrolytinhaltsstoffen einsprühen kann. Daher ist das Verdunstungsverfahren bei warm arbeitenden Chromelektrolyten in Verbindung mit mehrstufiger Spültechnik am häufigsten eingesetzt; das Verfahren kann so abwasserfrei betrieben werden [Tscherwitschke: Galvanotechnik 70, S. 620-625]. Die in die Spülbäder verschleppte Chromsäure wird dabei praktisch vollständig zurückgewonnen, indem das Abwasser mit Hilfe der vorhandenen Abluftanlage eingeengt wird. Einzige Chromverluste sind die Ausschleppungen über das Abwasser der letzten Spülstufe und die Abluft.

Für das Verdunsten von einem Kilogramm Spülwasser werden in der beschriebenen Anlage ca. 3600 kJ verbraucht, aber nicht aufgewendet, da die Energie zu einem Teil der Systemumgebung entnommen wird (Luft, Wirkbad). Um die Konzentrierung der Störstoffe Eisen und Chrom(III) zu verhindern, wird zu ihrer Abreinigung ein Kationenaustauscher installiert.

Neben der Verdunstung von Chromelektrolyten sind auch Verfahren zur Einengung von Spülwässern nach der schwachsauren oder cyanidischen Verzinkung bekannt geworden [G. Fischer Drahtwelt (1979), S. 109-111]. Um übermäßige Schaumbildung zu verhindern, müssen die Elektrolyte allerdings besonders präpariert sein.

Weitere Veröffentlichungen [M.W.Hartmann Blasberg-Mitteilungen Nr.32; und Metalloberfläche 32 (1978)] berichten von der Anwendung der Verdunster für die Rückgewinnung cyanidischer Silberelektrolyte (s. Kap. 2.3.8, 4.1).

Einsatzgrenzen des Verfahrens sind gegeben, wenn sich durch intensive Kontaktierung mit Luft bei cyanidhaltigen Lösungen Carbonate anreichern oder wenn bei der Verdunstung von Wasser aus tensidhaltigen Elektrolyten starke Schaumbildung auftritt.

- ***VVV-Potential***

Das Vermeidungspotential ist bei warm betriebenen Chromelektrolyten hoch, hängt jedoch von der Masse reduktiv gebildeter Chrom(III)- und oxidativ vom Werkstück abgelöster Eisen(III)-Ionen ab, die nach Abtrennung bei der Neutralisationsfällung Abfall ergeben. Die Rückführung ausgeschleppter Chrom(VI)-Salze kann als nahezu vollständig betrachtet werden, allerdings müssen die Bäder gelegentlich extern aufgearbeitet werden. Die Gesamtabfallbilanz stellt sich allerdings weniger günstig dar, da neben den Abfällen der Vorbehandlung auch die Konditionierung des bei der Abwasserbehandlung gebildeten Schlammes berücksichtigt werden muß (z.B. Eisen- und Kalkzugabe), die teilweise mehr als die Hälfte des anfallenden Gesamtschlammes ausmacht.

Der Einsatz von Verdunstern bei der Verzinkung (s. Kap. 2.3.4, 3.2, 4.1) erbringt geringere Einsparungen, da die rückgeführten organischen Verunreinigungen stärker störend auf den Prozeß wirken. Das Spülwasser cyanidischer Silberelektrolyte wird in der Praxis nach ihrer Konzentrierung durch Kaskadenspültechnik zur Silberrückgewinnung elektrolysiert.

5.6.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Verdunsteranlagen sind - im Vergleich zu Verdampfern - preiswert in Anschaffung und Betrieb. Die Preise für eine Anlage zur Verdunstung von 100 l/h werden von der Zuliefererindustrie mit ca. 80 TDM, für 200 l/h mit ca. 120 TDM angegeben. Die Betriebskosten (v.a. Energieeinsatz) sind gleichfalls deutlich günstiger als beim Verdampfer, allerdings ist eine direkte Leistungsabhängigkeit von den klimatischen Bedingungen gegeben.

5.6.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

5.6.3.1 Schadlosigkeit

Der Verdunster zählt nicht zu den nach BImSchG genehmigungspflichtigen Anlagen. Seine Auswirkung auf die Umweltbereiche sind im folgenden dargestellt:

- Luft:
Abluftseitig ist mit dem Verdunsten die Emission von Wasserdampf und wasserdampfflüchtigen Stoffen verbunden; hier ist im Einzelfall zu prüfen, inwieweit eine Belastung des Abluftpfades vorliegt.

- Wasser:
Die Abwasseremission wird durch das Verfahren verringert.

- Abfall:
Durch Verdunsten des Wasserüberhangs und Rückführung der konzentrierten Lösung ins Wirkbad fällt weniger Abfall an.

- Energie:
Ein gewisser, im Vergleich zum konkurrierenden Verdampfungsverfahren (s. Kap. 5.7) eher mäßiger Energieaufwand ist zur Erwärmung der Luft erforderlich, der indirekt über die (warme) Elektrolytlösung eingebracht wird.

5.6.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien

- Anreicherung von Schadstoffen

Schad- oder Störstoffe reichern sich in der aufkonzentrierten Phase (Recyclingkreislauf) an, wenn keine Abreinigung dieser Stoffe stattgefunden hat. In bestimmten Einsatzfällen stellt die Anreicherung jedoch den sinnvollen Prozeßschritt vor der Reinigung dar, um sie mit möglichst geringem Aufwand (Investition und Platzbedarf) durchführen zu können. Unbeschadet einer vorherigen oder nachträglichen Abreinigung von Störstoffen (z.B. Chrom (III)- und Eisen (III)-Ionen beim Hartverchromen) findet keine Anreicherung von Schadstoffen beim Verdunster statt gegenüber der ohne Verdunstung arbeitenden Verfahrensweise.

- Verdünnung von Schadstoffen

Eine Verdünnung von Schadstoffen in andere Medien erfolgt durch den Einsatz von Verdunstern dann, wenn mit der verdunstenden Wasserphase Fremdstoffe wie organische Verbindungen in die Abluft (s. Kap. 2.6.11) ausgetragen werden. Dies ist im Einzelfall zu prüfen.

- Vermischung unterschiedlicher Abfälle

Es findet keine Vermischung mit anderen Stoffen bei der Verdunstung statt.

- Prinzip der hochwertigen Verwertung

Die direkte Rückführung erfüllt die Bedingungen der closed-loop-Verwertung (eng gefaßt); das Prinzip der hochwertigen Verwertung ist durch die Verdunstung erfüllt.

- Prinzip der Transportminimierung

Die Rückführung der durch Verdunstung eingeengten Lösung erfolgt nach dem closed-loop-Prinzip; damit ist das Näheprinzip erfüllt.

5.7 Verdampfer

5.7.1 Angaben zur Technik

- Beschreibung des Verfahrens

Beim Verdampfen wird eine Flüssigkeit über ihre Siedetemperatur erhitzt. In Galvanisierbetrieben werden Verdampfer überwiegend für die Einengung von Spülwasser zur Wiederverwendung von Wasser und Rückführung der Ausschleppungen in das Wirkbad eingesetzt (Abb. 5.7.1). In

Abhängigkeit vom Druck arbeiten die industriell eingesetzten Verdampfer bei Temperaturen zwischen 40°C und 100°C und bei Arbeitsdrücken zwischen 0,1 und 1 bar. Moderne Verdampfer mit Energierückgewinnung (Vakuumverdampfer mit Brüdenverdichtung oder Wärmepumpe) benötigen nur noch ca. 150 - 200 kWh je Kubikmeter verdunstetes Wasser.

Problematisch beim Verdampfen elektrolythaltiger Lösungen ist, daß bei den relativ hohen Temperaturen vor allem organische Elektrolytbestandteile, die eigentlich recyclingfähig sind, zerstört werden können. In den letzten Jahren wurden deshalb Vakuumverdampfer entwickelt, die bei sehr geringem Druck arbeiten und dadurch das Wasser schon bei niedrigen Temperaturen zum Sieden bringen.

Ein weiterer Nachteil der Anlagen ist, daß an die Materialien sehr hohe Anforderungen gestellt werden müssen, um eine frühzeitige Korrosion zu vermeiden; dies bewirkt einen wesentlich höheren Preis.

- ***Entwicklungsstand***

Das Einsatzfeld der Verdampfertechnik ist breit angelegt; allerdings ist diese Aussage dahingehend einzuschränken, daß das geeignete Elektrolytsystem zur Verfügung stehen muß. So ist in der heutigen Praxis zwar die überwiegende Zahl der Wirkelektrolyte verdampfungsfähig, jedoch kann durch den damit verbundenen Abbau bestimmter Elektrolytkomponenten und die Anreicherung von Störstoffen das Schließen des Stoffkreislaufes problematisch werden. Das Problem des Verdampfereinsatzes in der Praxis stellt somit die richtige Einstellung der Rückführquote oder des Anteils auszuschleusender Abbau- und Störstoffe dar.

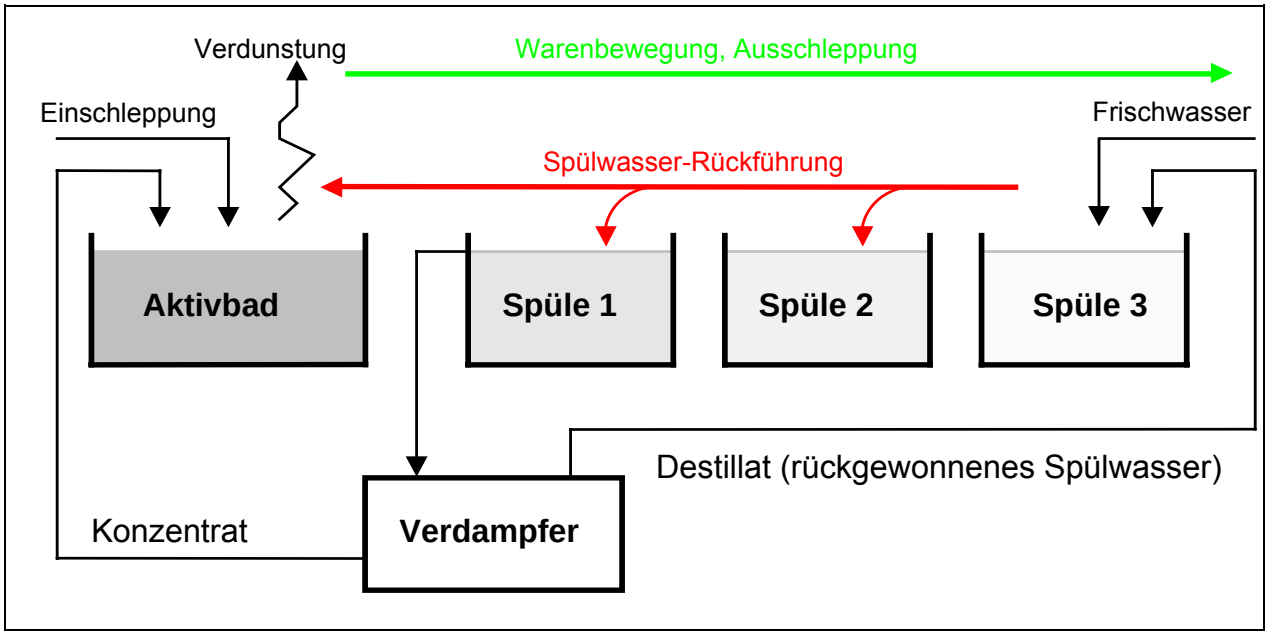

Abb. 5.7.1: Prinzipschema des Verdampfereinsatzes

Der Einsatz des Verdampfers für eine abwasserfreie (nicht: abfallfreie) Galvanik (vollständige stoffliche Kreislaufführung mit Abreinigung der Störstoffe) ist nicht als grundsätzlich durchführbare Maßnahme zu betrachten, da gerade die vorhandenen Praxisbeispiele (Fa. Knipping in Kierspe und Fa. Galvano-Dresden) belegen, daß eine detaillierte Abstimmung der Wirkstoffe auf den Verdampfereinsatz stattfinden muß, um einen Dauerbetrieb zu gewährleisten. Der notwendige Abgleich zwischen benötigter Oberflächenqualität und Verdampfertauglichkeit des eingesetzten Wirkstoffsystems setzt eine Untersuchung jedes Einzelfalles voraus und kann in der Regel nicht von den vorhandenen Beispielen übertragen werden.

- ***Einsatzbereiche***

Eine beschriebene Anwendung der Verdampfung [ABAG Projektbericht Abwasserbehandlung ... sowie Rückführung cyanidischer Spülwässer mittels Verdampfer in einer mittelständischen Galvanik, 1994, Anhang S. 3] arbeitet mit zwei Vakuumverdampfern, um cyanidische Zinkspülwässer (s. Kap. 2.3.1, 3.2, 4.1) aufzukonzentrieren und wieder als Konzentrate einzusetzen. Der kleinere der beiden Verdampfer hat eine Anschlußleistung von 14 kW bei einer Kondensatleistung von 60 kg/h. Für die Erzeugung von 1 kg Kondensat werden dank der Verwendung der Wärmepumpentechnik mit dieser Ausführung lediglich 0,18 kWh benötigt. Der größere Verdampfer wird ebenfalls mit einer Wärmepumpe betrieben (Anschlußleistung: 26 kW) und ergibt eine Kondensatmenge von 120 kg/h. Die Energiemenge zur Erzeugung von 1 kg Kondensat beträgt 0,16 kWh.

G. Hannich [Galvanotechnik 85, S. 1244-1250] berichtet ebenfalls von der Rückführung cyanidischer Zinkspülwässer mit Hilfe eines Vakuumverdampfers. Die beschriebene Anlage arbeitet zur Schonung der organischen Zusätze mit einer niedrigen Verdampfungstemperatur von 41°C. Es wird eine Kondensatleistung von 2,3 l/min bei einer Leistung des Verdampfers von 40 kW beschrieben (0,29 kWh/l).

Des weiteren wird von einem Verdampfer berichtet [Linnhoff GmbH, Staufen Technische Unterlagen, 1988], der bei einer Siedetemperatur von 65°C 0,24 kWh/kg benötigt. Dieser niedrige Energieverbrauch wird mit Hilfe einer integrierten Wärmepumpe erreicht. Eine weitere Besonderheit ist, daß der Unterdruck zur Siedetemperaturerniedrigung durch eine Wasserstrahlpumpe erzeugt wird. Der Verdampfer kann für die Aufkonzentrierung von Spülwässern zur Rückführung verwendet werden, sofern die eingesetzten Badinhaltsstoffe durch die Erhitzung nicht zerstört werden.

Die Errichtung eines abwasserfreien Betriebes mit Hilfe von Verdampfern ist ebenfalls Thema einer Arbeit [B. Czeska Galvanotechnik 85 S. 2624-2629]. Der erste Verdampfer wird zur Rückführung zinkhaltiger Spülwässer in den Elektrolyten verwendet. Er besitzt eine integrierte Wärmepumpe und kann bei Energieverbräuchen zwischen 0,15 kWh/l bis 0,30 kWh/l und einem Unterdruck von 950 mbar variabel von 100 Liter pro 24 h bis zu 10 000 l/24 h verdampfen.

Derselbe Autor beschreibt den Einsatz eines Brüdenverdampfers mit anschließendem Fallfilmtrockner zur Behandlung des Filtrates einer Kammerfilterpresse. Der Verbrauch des Brüdenverdichters wird mit etwa 0,2 kW/l Destillat angegeben bei einem Unterdruck von 900 mbar und einer Siedetemperatur von 50 °C. Der Leistungsbereich des Verdampfers reicht dabei laut Beschreibung von 600 l/24h bis zu 30000 l/24h.

- ***VVV-Potential***

Das Vermeidungspotential des Verdampfers für Abfälle kann dem des Verdunsters gleichgesetzt werden, da das Trennprinzip annähernd gleich ist. Der Verdampfer ist in der Praxis universeller einsetzbar, da seine Leistung unabhängig von den klimatischen Verhältnissen regelbar ist. Die Gesamtabfallbilanz wird vom an einem Wirkbad eingesetzten Verdampfer nur untergeordnet beeinflußt, da neben den Abfällen der Vorbehandlung auch die Konditionierung des bei der Abwasserbehandlung gebildeten Schlammes berücksichtigt werden muß (z.B. Eisen- und Kalkzugabe), die teilweise mehr als die Hälfte des anfallenden Schlammes ausmacht.

5.7.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für eine Verdampferanlage betragen in Abhängigkeit von der Leistung und der Energierückgewinnung etwa das Doppelte und mehr einer Verdunsteranlage. Für eine Leistung von 100 l/h wird ein Marktpreis von 150 TDM genannt, für 200 l/h betragen die Kosten ca. 220 TDM; bei Steigerung der Verdampferleistung steigen die Investitionskosten überproportional an. Benötigt ein Betrieb Warmwasser und wird ein Verdampfer mit Wasserkühlung betrieben, kann durch das Kühlwasser das benötigte Warmwasser gewonnen werden. Mit Niederdruckverdampfern ist das allerdings nicht möglich.

Die Leistungen von Verdampfer- und Verdunsteranlagen zur Schließung eines Prozeßkreislaufs liegen pro Wirkbad zumeist in einer Größenordnung zwischen 50 und 300 l/h.

5.7.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

5.7.3.1 Schadlosigkeit

Die Bewertungskriterien beziehen sich hier ausschließlich auf das weniger energieverbrauchende Vakuum- und Brüdenverdichtungsverfahren, da eine einfache Verdampfung für die Einengung des Spülwassers aufgrund des hohen Energiebedarfs und damit der Problemverlagerung auf die Abluftseite ökologisch abzulehnen ist (der Hauptanteil des Energiebedarfs wird durch Verbrennung fossiler Energieträger gedeckt und trägt damit zur Problematik der Luftverunreinigungen bei).

Das Verdampfen von Spüllösungen dient den gleichen Zielen wie das Verdunsten; es stellt somit für bestimmte Einsatzbereiche das Alternativ- oder Wettbewerbsverfahren zur Verdunstung dar. Unterschiede sind auszumachen darin, daß das Verdampfer-Kondensat als Spülwasser in den meisten Anwendungsfällen wieder eingesetzt werden kann, was bei der Verdunstung nicht der Fall ist, daß eine höhere Wasserabtrennrate (in l/h) durch das Verdampfen erzielt werden kann und daß keine Abhängigkeit von klimatischen Verhältnissen vorliegt; demgegenüber sind allerdings die Einsatz- und Energiekosten des Verdampfers ungünstiger zu bewerten. Der Verdampfer zählt nicht zu den nach BImSchG genehmigungspflichtigen Anlagen. Seine Auswirkung auf die Umweltbereiche werden wiefolgt beurteilt:

- Luft:

Abluftseitig ist mit dem Verdampfen keine Emission verbunden, wenn die kondensierte Phase wieder zu Spülzwecken eingesetzt wird.

- Wasser:

Die Abwasseremission wird durch das Verfahren verringert.

- Abfall:

Durch Verdunsten des Wasserüberhangs und Rückführung der ausgeschleppten Elektrolyte ins Wirkbad fällt weniger Abfall an.

- Energie:

Das Verdampfen von Wasser aus einer Elektrolytlösung ist mit einem nicht geringen Energiebedarf verbunden, der mit zunehmender Aufkonzentrierung ansteigt (Siedepunktserhöhung der konzentrierter werdenden Lösung).

5.7.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien

- Anreicherung von Schadstoffen

Schad- oder Störstoffe reichern sich in der aufkonzentrierten Phase (Recyclingkreislauf) an, wenn keine vorherige Entfernung dieser Stoffe stattfindet. In bestimmten Einsatzfällen stellt die Anreicherung jedoch den sinnvollen Prozeßschritt vor der Regeneration dar, um sie mit möglichst geringem Aufwand (Investition und Platzbedarf) durchführen zu können. Es findet allerdings keine Anreicherung von Schadstoffen beim Verdampfer statt gegenüber der ohne Verdampfer arbeitenden Verfahrensweise.

- Verdünnung von Schadstoffen

Eine Verdünnung von Schadstoffen in andere Medien erfolgt durch den Einsatz von Verdampfern nicht.

- Vermischung unterschiedlicher Abfälle

Es findet keine Vermischung mit anderen Stoffen bei der Verdampfung statt.

- Prinzip der hochwertigen Verwertung

Die direkte Rückführung erfüllt die Bedingungen der closed-loop-Verwertung (eng gefaßt); das Prinzip der hochwertigen Verwertung ist durch die Verdampfung grundsätzlich erfüllt.

- Prinzip der Transportminimierung

Die Rückführung der durch Verdampfung eingeengten Lösung erfolgt nach dem closed-loop-Prinzip; damit ist das Näheprinzip erfüllt.

5.8 Ionenaustausch

5.8.1 Angaben zur Technik

- Beschreibung des Verfahrens

Ionenaustauscher werden schon seit den 50er Jahren in der Wassertechnik eingesetzt. Mit Hilfe des Ionentausches werden Wirkstoffe aus dem Spülwasser entfernt und später bei der Regeneration (Elution) in konzentrierter Form wieder freigesetzt.

Aufgebaut sind die ionenaustauschenden Materialien in Form von gelartigen oder makroporösen Harzen, an denen Festionen haften (Festkörperelektrolyt) mit beweglichen Gegenionen, die gegen gleichgeladene Ionen der zu reinigenden Flüssigkeit ausgetauscht werden können. So werden z.B. Schwermetallionen aus dem Abwasser aufgenommen. Bei der anschließenden Beaufschlagung des schwermetallbeladenen Harzes mit Säure werden die Metallionen im Harz durch die H^+ Ionen der Säure wieder freigesetzt und eluiert (Bildung eines sauren Regenerates oder Eluates).

Die Ionenaustauscher werden unterteilt in Anionen- und Kationenaustauscher. Folgende Einsatzmöglichkeiten werden beschrieben:

Tab. 5.8.1: Einsatzmöglichkeiten der verschiedenen Ionenaustauscherarten

Austauscherart	**Einsatzmöglichkeiten**	**Beladungsform**
Kationenaustauscher, stark sauer	Spülwasserkreislauf, Reinigung saurer Prozeßlösungen	H^+
Kationenaustauscher, schwach sauer	Spülwasserkreislauf Rückgewinnung von Metallen Nachreinigung	Na^+
Anionenaustauscher, schwach basisch	Spülwasserkreislauf, Rückgewinnung von CrO_3 Rückgewinnung von Edelmetall (reversibel)	OH^-, Cl^-
Anionenaustauscher, stark basisch	Spülwasserkreislauf Rückgewinnung von Edelmetallen (irreversibel)	OH^-, Cl^-

Ein Nachteil der Ionenaustauscher ist, daß zum Regenerieren Säure bzw. Lauge eingesetzt werden muß. Dadurch steigt der Chemikalienverbrauch und der Salzgehalt des Abwassers.

- ***Entwicklungsstand***

Die Ionenaustauschertechnik zur Spülwasser-Kreislaufführung und zur Edelmetallrückgewinnung ist weit verbreitet. Selektiv-Ionenaustauscher zur Entfernung von Restgehalten an Schwermetallen im Abwasser sind ebenfalls weit verbreitet. Ionenaustauscher-Anlagen als Vorstufe zur Metallrückgewinnung und zur Entfernung ionogener Störstoffe aus bestimmten Elektrolyten sind gleichfalls großtechnisch im Einsatz.

- ***Einsatzbereiche***

In der Recyclingtechnik verwendet man Ionenaustauscher zur:

– Rückgewinnung von Spülwasser (s. Kap. 5.5)
– Rückgewinnung von Wirkstoffen aus Spülwasser durch Aufkonzentrierung
– Regeneration von Prozeßlösungen durch Entfernung störender Ionen.

Weiteres Einsatzgebiet ist die Schlußreinigung von Abwasser vor der Einleitung in die Kanalisation durch Selektivionenaustauscher; letztgenannte Einsatzform dient der Sicherstellung der Schwermetall-Überwachungswerte und zählt nicht zu den VVV-Maßnahmen.

Zur Spülwasserkreislaufführung werden üblicherweise zwei Kationen- und zwei Anionenaustauscher eingesetzt. Es gibt grundsätzlich die Möglichkeit der Reihen- oder der Parallelschaltung in zwei Straßen; bei der Reihenschaltung ist der Chemikalienaufwand geringer, da die Kapazität jeder Kolonne voll nutzbar ist. Zum Schutz vor mechanischer Beanspruchung wird vor die Austauscher ein Filter gesetzt (Kies-/Hydroanthrazit).

Das Ziel bei der selektiven Reinigung von z.B. Chromelektrolyten ist die Entfernung der metallischen Verunreinigungen mit Hilfe eines Kationenaustauschers, um den gereinigten Elektrolyten - eventuell nach einer Aufkonzentrierungsstufe - wieder einsetzen zu können. Bei Einsatz von Verdunster- oder Verdampferanlagen (s. Kap. 5.6 und 5.7) ist dieser Reinigungsschritt obligatorisch.

Für die Rückgewinnung von Schwermetallen wird der Ionenaustauscher als Konzentrator verwendet: Kupferhaltiges Spülwasser der Leiterplattenfertigung läßt sich bei Abwesenheit von EDTA über Selektiv-Ionenaustauscher entkupfern; bei der Elution des Austauschers mit Schwefelsäure fällt eine konzentrierte Kupfersulfatlösung an, aus der beispielsweise elektrolytisch Kupfer abgeschieden (Kap. 5.17) oder die zum Ansatz von Chemisch-Kupferbädern (s. Kap. 2.3.9) benutzt werden kann (Abb. 5.8.1).

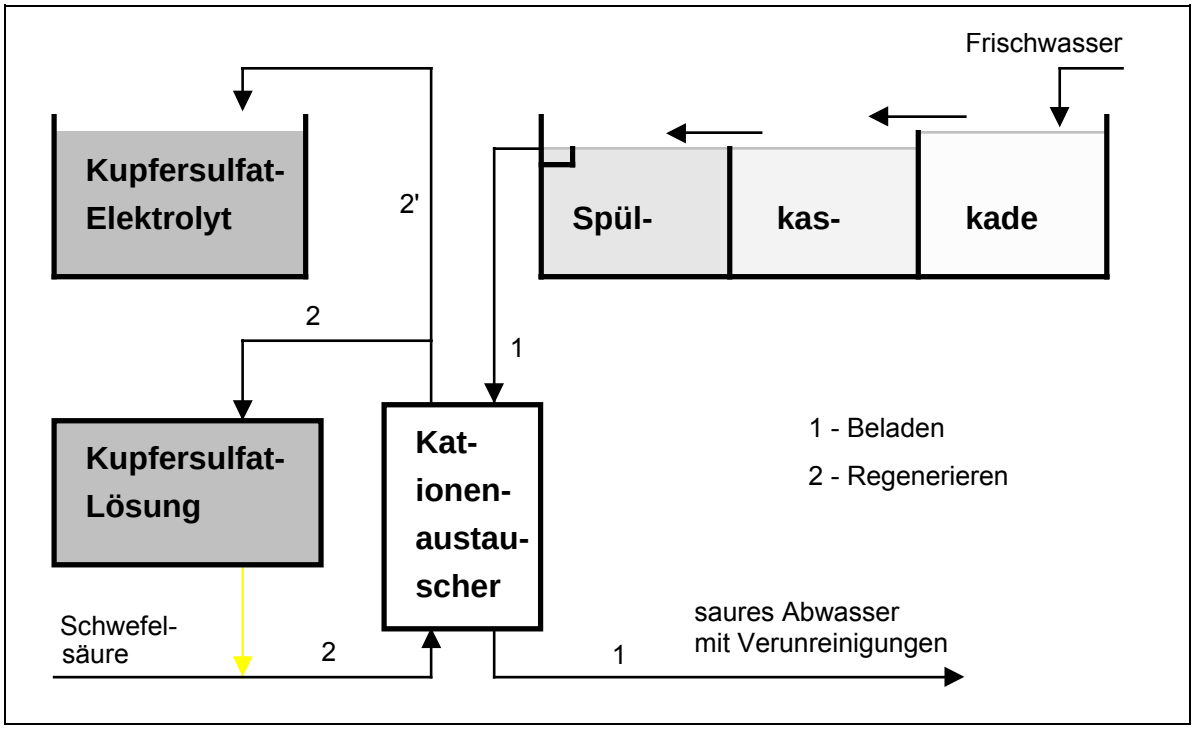

Abb 5.8.1: Kupferrückführung am Beispiel eines Kupfersulfatelektrolyten mittels Kationenaustauscher

Bei kleineren Abwassermengen, die über Ionenaustauscher gereinigt werden, ist zu überlegen, ob sinnvollerweise nicht auf eine externe Regeneration der Austauscher zurückgegriffen werden sollte [K.H. Eckhold, Galvanotechnik 85 S. 887- 889]. Diese Betriebsweise bietet den Vorteil der fachkundigen Behandlung der Harze, ohne eigenes Betriebspersonal bereitstellen zu müssen.

Eine Besonderheit des Ionenaustauschereinsatzes stellt die Rückgewinnung von Gold aus Spülwasser dar (s. Kap. 2.3.8). Bei diesem Verfahren werden starkbasische Anionenaustauscherharze verwendet, die das Gold so stark an sich binden, daß eine Regenerierung kaum noch möglich bzw. nur mit großen Rückständen an Gold im Harz verbunden ist. Deshalb wird das beladene Harz zur Verhüttung verbracht, wo das Gold wiedergewonnen und der Austauscher verascht wird. Es wird eine Anwendung beschrieben, bei der der beladene Austauscher 100 g/l Gold enthält, das aus Spülwässer mit Konzentrationen von 1 mg/l gewonnen wurde [W.A. Waitz Jr. Plating and Surface Finishing 1982].

Ionenaustauscher können auch zur Rückgewinnung von Silber (s. Kap. 2.3.8) aus Spülwasser eingesetzt werden [K.Marquardt Galvanotechnik 69, S. 115-121]. Das Spülwasser wird bei der beschriebenen Anwendung mit einer Konzentration von 0,3 g/l auf die Kolonnen gegeben und weist nach der Filtration Silberkonzentrationen in Einleiterqualität auf. Das Regenerat des Austauschers ist soweit mit

Silber aufkonzentriert, daß eine Behandlung in einer Elektrolysezelle mit hohen Wirkungsgraden möglich ist.

Buntmetalle wie Kupfer (s. Kap. 5.3.1, 3.1, 4.1) und Nickel (s. Kap. 5.3.1, 3.1, 4.1) können mit Hilfe von schwachsauren Kationenaustauschern aus Spülwasser entfernt werden [T.Nadeau, M.. Dejak Plating and Surface Finishing 1986 Apr. 48-54]. Die Betriebsparameter von Kupfer sind: Spülwasser mit 260 mg/l Kupfer verläßt die Austauscherkolonne mit einer Konzentration von ca. 0,5 mg/l. Das Regenerat weist eine Kupferkonzentration von 35 g/l auf. Insgesamt werden bis zu 3,28 kg Kupfer pro Stunde zurückgewonnen. Das Spülwasser aus der Vernickelung mit einer Ausgangskonzentration von 400 mg/l weist nach der Behandlung noch eine Belastung von ca. 1mg/l Nickel auf. Die Nickelkonzentration im Regenerat beträgt 22 g/l, womit ein Nickelrecycling von 2,8 kg/h ermöglicht wird. Die Metallkonzentrationen lassen sich bei fraktionierter Regeneration bis auf knapp 100 g/l Kupfer bzw, 60 g/l Nickel erhöhen. Wegen der hohen Affinität schwachsaurer Kationenaustauscherharze zu H^+-Ionen ist wirtschaftliches Arbeiten nur dann möglich, wenn der pH-Wert des Wassers knapp unter den Hydrolyse-pH-Wert des betreffenden Metalls eingestellt wird.

Bereits 1957 [F. Furrer Galvanotechnik (1957) S. 72-81] wurde von einer Möglichkeit des Chromsäurerecyclings aus Spülwasser mittels Ionenaustauschern berichtet (s. Kap. 5.3.3, 3.1, 4.1). Zunächst werden die Fremdmetallionen mit Hilfe eines starksauren Kationenaustauschers aus dem Spülwasser entfernt. Danach werden die im Spülwasser enthaltenen Chromationen einem schwachbasischen Anionenaustauscher zugeführt. Das Austauscherregenerat wird zur Konvertierung des Natriums gegen Wasserstoffionen über einen starksauren Kationenaustauscher in der H-Form geführt. Die erhaltene Lösung enthält 50 g/l CrO_3. Sie wird dem Chromelektrolyten zum Ausgleich von Verdampfungsverlusten wieder zugesetzt (Abb. 5.8.2).

Nachteil des Verfahrens ist, daß zur Regenerierung des starksauren Harzes hohe Mengen an Regenerierchemikalien verwendet werden müssen [K. Marquardt Galvanotechnik (1978), S. 421-429].

Über ein Verfahren zur Chrombadpflege durch Ionenaustauscher berichtet der gleiche Autor [Marquardt, K.: Galvanotechnik (1978) S. 421-429]. Pro Woche werden 750 kg Prozeßbad über einen Austauscher von Fremdmetallen gereinigt. Bei Chromsäurekonzentrationen, die größer sind als 180 g/l, muß zum Schutz der Austauscher auf mindestens diese Konzentration verdünnt werden.

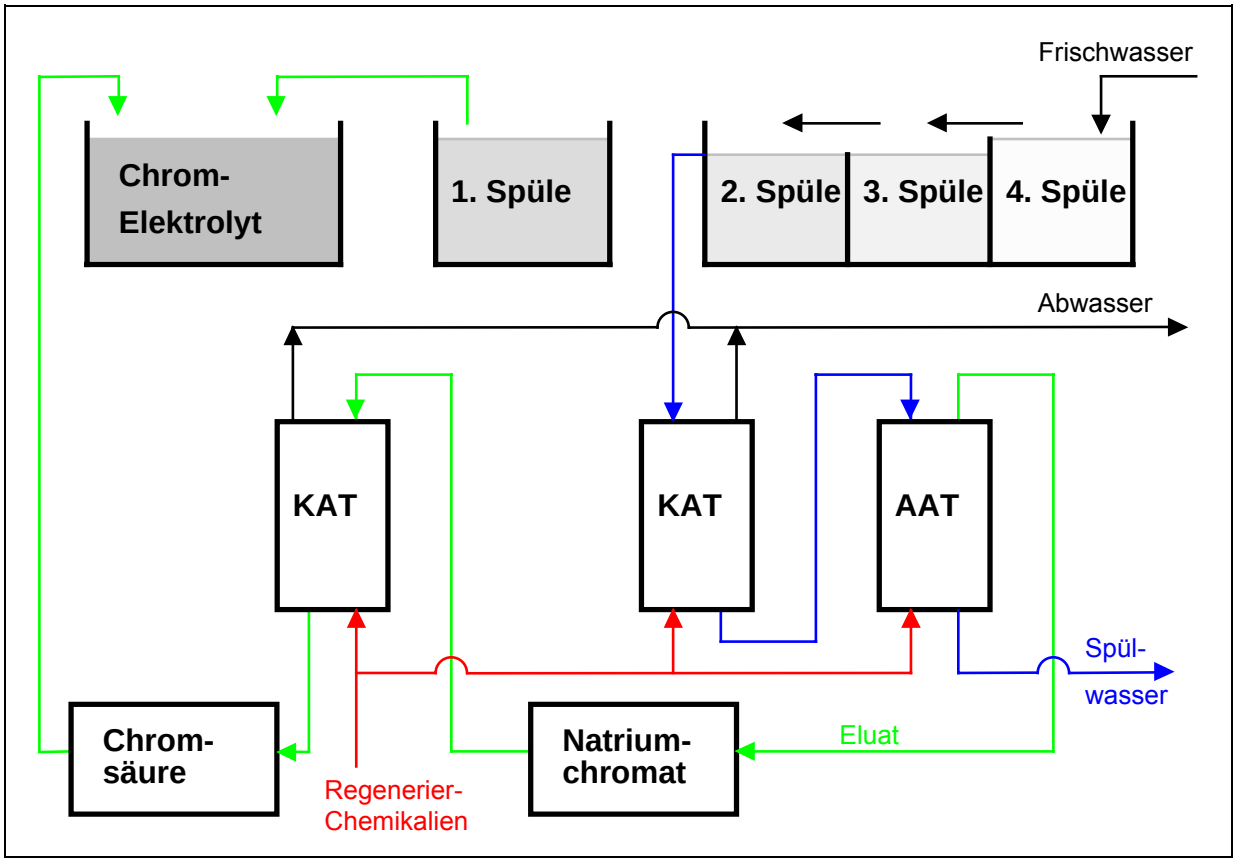

Abb. 5.8.2: Chromsäurerückgewinnung mit Ionenaustauscher

Die Temperatur darf dabei keinesfalls die Raumtemperatur überschreiten (oxidative Schädigung des Harzes). Im beschriebenen Beispiel wurden pro Woche 93 kg Schwefelsäure und ca. 2,3 m³ Wasch- und Verdünnungswasser benötigt. Das gereinigte Prozeßbad kann direkt oder bei Bedarf nach einer Aufkonzentrierung wieder eingesetzt werden.

- ***VVV-Potential***

Die in der Literatur beschriebenen Beispiele weisen für das betrachtete Metall eine nahezu vollständige Rückgewinnung nach. Bei den Beispielen zur Kupfer- bzw. Nickelrückgewinnung werden ca. 3 kg Metall pro Stunde aus Spülen mit einem Gehalt von 260 bzw. 400 mg/l an Kupfer bzw. Nickel angegeben.

Dies entspricht einer Abfallmengenreduktion von ca. 6 t Metall jährlich (Einschichtbetrieb), was einer Schlammenge in gepreßter Form (Metallhydroxid mit 35% Trockensubstanzgehalt) von ca. 27 t entspricht. Eine prozentuale Angabe des Reduktionspotentials ist nicht möglich, weil hierzu die

Gesamtbilanz der anfallenden Abfallmengen bekannt sein muß. Der Einsatz einer Kaskadenspültechnik würde sich hier, wegen der spezifischen Beaufschlagung der Austauscher, nur auf deren Abmessungen auswirken. Ansonsten lassen sich die Metallionen aus verdünnten Lösungen ebenso gut oder besser entfernen (osmotische Effekte).

5.8.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Investitionen für Ionenaustauscheranlagen zur Spülwasser-Kreislaufführung belaufen sich in Abhängigkeit vom kreislaufgeführten Wasserdurchsatz und von der Anlagenausstattung (handbedient/vollautomatisch, Art der Regeneriermittelzugabe und eingesetzte Austauschersäulen-Werkstoffe) zwischen 100 TDM (einfache Ausstattung; ca: 5 m^3/h) und 600 TDM (15-20 m^3/h; vollautomatisiert). Die Betriebskosten (Pumpenleistung, Regenerierchemikalien) sind vergleichsweise gering. Durch die Wassereinsparung (Wasserpreise bewegen sich zur Zeit im Bereich 6-10 DM/m^3) und den verringerten hydraulischen Kapazitätsbedarf der Abwasseraufbereitung sind in den meisten Fällen die Kosten in wenigen Jahren amortisiert.

Selektiv-Ionenaustauscheranlagen zur Sicherstellung der Einhaltung der Schwermetall-Überwachungswerte bedürfen einer Investition im Bereich 100-120 TDM; diese Kosten lassen sich nicht unter Wirtschaftlichkeitsgesichtspunkten betrachten, da der Einsatz von Ionenaustauschern hier der Behandlungssicherheit und nicht einer eventueller Verwertung dient.

Ionenaustauschersysteme zur selektiven Aufkonzentrierung von Schwermetallen als Vorstufe von Rückgewinnungsverfahren benötigen eine Investitionssumme in der Größenordnung 80 TDM (5m^3/h bei 600 val Austauscherkapazität) bzw. 170 TDM (15 m^3/h 3300 val Austauscherkapazität). Zu diesen Kosten sind die Anschaffung und der Betrieb des eingesetzten Rückgewinnungsverfahrens (z.B. einer Elektrolysezelle (s. Kap. 5.17) und die jeweiligen Betriebskosten zu addieren und gegen den erzielbaren Abgabepreis des abgeschiedenen Metalls zu setzen.

Zur Entfernung von Störstoffen der Prozeßlösungen eingesetzte Kationenaustauscher - Anlagen sind auf dem Markt - in Abhängigkeit vom Durchsatz - im Bereich um 50 TDM zu erhalten. Bei der Regeneration anfallendes Eluat muß üblicherweise in einer Abwasseraufbereitungsanlage behandelt werden; das abgereinigte Prozeßbad wird wieder eingesetzt. Durch die daraus resultierende Einsparung an Wirkstoffen und Abwasserbehandlungskapazität ist fallweise eine Wirtschaftlichkeit gegeben.

5.8.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

5.8.3.1 Schadlosigkeit

Ionenaustauscheranlagen sind immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungspflichtig. Ihre Auswirkungen auf die Umweltbereiche Luft, Wasser, Abfall und Energie werden im folgenden beschrieben.

- Luft:

Ionenaustauscheranlagen haben keine Auswirkungen auf die Luft.

- Wasser:

Durch Einsatz von Ionenaustauschern zur Abreinigung von Störstoffen (Standzeitverlängerung der Wirklösung) oder zur Konzentrierung von Metallösungen resultiert eine Aufsalzung durch die notwendige Überschußmenge an Regeneriermitteln. Ionenaustauscher zur Spülwasser-Kreislaufführung erzeugen gleichfalls eine Aufsalzung des Abwassers, verringern dafür aber Menge und Schadstofffracht des abgeleiteten Abwassers.

- Abfall:

Durch Einsatz von Ionenaustauschern zur Entfernung von Störstoffen (Standzeitverlängerung der Wirklösung) oder zur Konzentrierung von Metallösungen wird der Anfall schwermetallhaltigen Abfalls verringert.

- Energie:

Der Energiebedarf von Ionenaustauscher-Anlagen beschränkt sich auf die Pumpenleistungen zur Umwälzung des Wassers. Die Energiebetrachtung beschränkt sich dabei auf den betriebsinternen Rahmen; externe Aufwendungen, z.B. für die Herstellung von Regenierchemikalien oder Austauscherharzen werden nicht berücksichtigt.

5.8.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien

- Anreicherung von Schadstoffen

Schad- oder Störstoffe werden durch den Ionenaustauscher-Einsatz abgetrennt und - je nach Einsatzfall - verwertet. Eine Anreicherung von Schadstoffen findet nicht statt.

- Verdünnung von Schadstoffen

Eine Verdünnung von Schadstoffen in anderen Medien findet durch den Einsatz von Ionenaustauscher nicht statt.

- Vermischung unterschiedlicher Abfälle

Es findet keine Vermischung mit anderen Stoffen statt.

- Prinzip der hochwertigen Verwertung

Die direkte Rückführung der durch IonenaustauscherFiltration gereinigten Lösung erfüllt die Bedingungen der closed-loop-Verwertung (eng gefaßt), wenngleich durch die notwendige Elution der mit Störstoffen beladenen Harze bei ungünstigen Verhältnissen (hoher Fremdstoffeintrag in die Lösung führt zur häufigen Regeneration der Harze) Abwassermehranfall und eine Aufsalzung des Abwassers erfolgen können. Dies muß im Einzelfall quantifizierend betrachtet werden. Bei Einsatz eines Selektivaustauschers zur Konzentrierung von Einzelmetallen als Vorstufe einer Verwertung resultiert ein schwermetallfreies Abwasser und ein rückgewinnungsfähiges Eluat. Auch hier ist die Reduktion schwermetallhaltigen Abfalls der mit der Elution verbundenen Aufsalzung gegenüberzustellen.

- Prinzip der Transportminimierung

Die Rückführung der durch Ionenaustausch gereinigten Lösung erfolgt nach dem closed-loop-Prinzip; damit ist das Näheprinzip erfüllt. Bei der Entmetallisierung von Abwasser und Verwertung des Eluates ist ein Transport des Eluates zum externen Verwerter zwingend, wenn keine betriebseigene Elektrolyse eingesetzt wird. Bei externer Verwertung ist mit einer Verletzung des Näheprinzipes zu rechnen.

5.9 Umkehrosmose (Revers-Osmose, RO oder UO)

5.9.1 Angaben zur Technik

- ***Beschreibung des Verfahrens***

Die Umkehrosmose gehört - wie die Ultra- oder Mikrofiltration (s. Kap. 5.15) - zu den Membranverfahren. Trennt man zwei Flüssigkeiten unterschiedlicher Konzentration durch eine semipermeable Membran, so werden sie - bedingt durch den osmotischen Druck - das Bestreben haben, ihre Konzentrationen auszugleichen. Im Normalfall geschieht dies durch einen Wassertransport von der geringer zur höherkonzentrierten Lösung. Legt man auf Seite der konzentrierteren Lösung allerdings einen Druck an, der höher ist als der osmotische, dreht sich der Wasserstrom um, und das Wasser permeiert von der konzentrierteren Lösung in die verdünnte mit dem Ergebnis, daß auf einer Seite der Membran die Konzentration ansteigt, während die Lösung auf der anderen Seite weiter verdünnt wird (Abb. 5.9.1).

Von den UO-Membranen werden Stoffe in der Größenordnung von Ionen und Molekülen zurückgehalten und man erhält auf der Permeatseite weitgehend entsalztes Wasser. Für den Betrieb der Umkehrosmose müssen in Abhängigkeit von den Inhaltsstoffen hohe Drücke aufgewendet werden:

Die Niederdruck-Umkehrosmose arbeitet mit Drücken um 25-30 bar; die für salzreichere Lösungen benötigte Hochdruck-UO mit 80 bar und mehr. Benötigt eine Lösung aufgrund hoher Konzentrationen an Inhaltsstoffen noch höhere Drücke, kann die RO-Technik nicht mehr eingesetzt werden (Membran- und Materialstabilität).

Die Standzeiten der Membranen sind aufgrund der hohen Drücke gegenüber anderen Membranverfahren geringer (s. Kap. 5.10, 5.12., 5.15). Weitere Faktoren, durch die die Standzeiten der Membranen sich verringern, sind das Fouling, das durch organische oder kolloide Zusätze in den zu behandelnden Lösungen entsteht, das Scaling, das bei der Aufkonzentrierung des Retentates durch Inhaltsstoffe hervorgerufen wird, deren Löslichkeitsprodukt überschritten ist sowie schädigende Einflüsse auf die Membran, etwa durch Oxidationsmittel oder stark pH-Wert verschiebende Inhaltsstoffe.

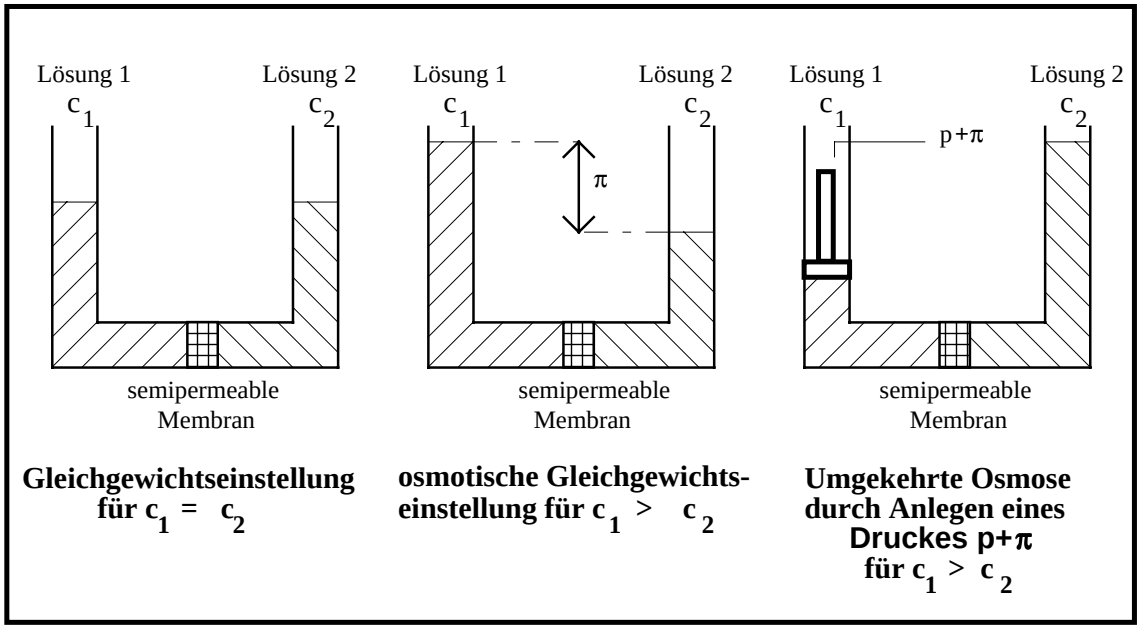

Abb. 5.9.1: Prinzip von Osmose und Umkehrosmose

Um die Verblockungen auf den Membranen durch Fouling zu vermeiden, muß zum einen vorfiltriert (s. Kap. 5.13), zum anderen regelmäßig rückgespült werden, Maßnahmen gegen Scalingeffekte sind einerseits die begrenzte Wasserabtrennung und damit verbunden eine nur schwache Aufkonzentrierung des Retentates, andererseits eine Vorbehandlung des Wassers, beispielsweise die dosierte Säurezugabe zur Vermeidung des Ausfalls von Härtebildnern.

Da die Membranen in bestimmten Maße ionenselektiv sind, kann sich beim Einsatz zum Spülwasserrecycling und zur Konzentratrückführung eine Verschiebung der Badinhaltsstoffe ergeben. Hierdurch wird eine selektives Nachschärfung erforderlich (s. Kap. 5.3), was in der Praxis meist nicht möglich ist, weil die genauen Badrezepturen dem Betreiber nicht bekannt sind. Das Permeat der Umkehrosmose ist nicht gänzlich salzfrei. Es ist daher nur für bestimmte Spülzwecke einsetzbar, nicht aber für eine Ableitung ohne vorherige Abwasserbehandlung.

- ***Entwicklungsstand***

Die Umkehrosmose ist für die Frischwasseraufbereitung häufig anzutreffen. Ihr Einsatz zur Auftrennung von Spülwasser der galvanotechnischen Prozesse ist noch mit einigen Unwägbarkeiten verbunden: Praktische Erfahrungen des Einsatzes der Umkehrosmose zur Konzentrierung ausgeschleppter Wirkstoffe und Erzeugung eines nahezu salzfreien, rückführbaren (Spül-)Wassers finden in der Praxis - trotz der ermutigenden Beschreibungen in der Literatur - bislang kaum statt: Die Einflüsse

membranschädigender oder -verblockender Stoffe auf das dauerhafte Trennergebnis sind vielfältig, die Zahl der in der Praxis fehlgeschlagenen Versuche nicht gering, so daß eine Funktionsgarantie von den Anlagenherstellern für diesen Einsatzfall nur schwer oder gar nicht zu erhalten ist. Die Umkehrosmose zum Zweck des Spülwasser-Recyclings und der Rückführung ausgeschleppter Badinhaltsstoffe hat sich in der Bundesrepublik noch nicht durchgesetzt.

- ***Einsatzbereiche***

Von Mylius [von Mylius, U. Galvanotechnik 84 S. 3053-3056] beschreibt mehrere Einsatzmöglichkeiten für Umkehrosmoseanlagen bei der Spülwasserbehandlung. So wird z.B. Spülwässer aus einer Chromatierungsanlage mit Konzentrationen an Chrom (s. Kap. 2.3.3, 3.1, 4.1) von 30 mg/l mittels eine RO-Anlage behandelt. Im Permeat der beschriebenen Anlage, die eine Reinwasserausbeute von 80% aufweist, waren noch 0,3 mg/l Chrom feststellbar. Bei der Reinigung des Spülwassers eines Entfettungsbades (s. Kap. 2.2.2, 3.) konnte der Anteil an Kohlenwasserstoffen von 30 mg/l auf 1 mg/l und der CSB von 100 mg/l auf 2 mg/l bei einer Reinstwasserausbeute von 90% gesenkt werden.

Derselbe Autor beschreibt die UO zur Behandlung des Permeates einer zur Emulsionsspaltung eingesetzten Ultrafiltrationsanlage. Der Klarablauf enthält unter anderem 20 mg/l Zink, 4 mg/l Kohlenwasserstoffe und weist einen CSB-Gehalt von 8000 mg/l auf. Das Permeat der Umkehrosmose, das einem Anteil von 90% des eingesetzten Wassers entspricht, weist folgende Werte auf: Zink = 1,8 mg/l, KW < 1 mg/l und CSB = 720 mg/l. Bei den beschriebenen Anwendungen wird der Zulauf der UO durch einen Filter von mechanischen Verunreinigungen befreit.

- ***VVV-Potential***

Das Vermeidungspotential der Umkehrosmose entspricht theoretisch dem des Verdampfers: Im Idealfall wird das Spülwasser in zwei wieder einsetzbare Fraktionen aufgetrennt, in ein in das Wirkbad wieder rückführbares Konzentrat und in eine Fraktion entsalzten Wassers, das zu Spülzwecken wieder eingesetzt wird. Für ein betrachtetes System Wirkbad und zugehörige (Kaskaden-)Spülen (s. Kap. 3 und 5.5), das mit Hilfe der Umkehrosmose im geschlossenene Kreislauf betrieben werden könnte, beträgt somit das theoretisch erzielbare Vermeidungspotential - entsprechend den Literaturangaben - 95-99%, abzüglich des Abfallaufkommens, das durch die Entfernung von Verunreinigungen aus dem Wirkbad entsteht. Der Anteil dieses theoretischen Vermeidungspotentials am Gesamtaufkommen an Galvanikschlamm muß im Einzelfall betrachtet werden.

Ist das Retentat einer Umkehrosmose nicht rückführfähig, reduziert sich der UO-Effekt auf den einer Spülwasserkreislaufführung, wobei das Abfallaufkommen dann in erster Näherung gleich bleibt.

5.9.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Investitionen für eine Umkehrosmoseanlage sind von der zu erzielenden Reinwassermenge und den Inhaltsstoffen der den Membranen zugeführten Lösung abhängig: Eine bestehende Anlage zur Erzeugung von 350 l/h gereinigtem Spülwasser unter Niederdruckbedingungen (26 bar) erfordert eine Investition in der Größenordnung von 50 TDM. Die Hochdruckpumpen haben einen höheren Energieverbrauch und führen zu häufigerem Membranwechsel, so daß die Betriebskosten stärker zu Buche schlagen, als bei alternativen Verfahren vergleichbarer Wirkung.

5.9.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

5.9.3.1 Schadlosigkeit

Umkehrosmoseanlagen sind immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungspflichtig. Ihre Auswirkungen auf die Umweltbereiche sind im folgenden dargestellt.

- Luft:
Umkehrosmoseanlagen haben keine Auswirkungen auf den Abluftpfad.

- Abwasser:
Der Abwasseranfall wird durch einen möglichen UO-Einsatz mit Rückführung der aufgetrennten Fraktionen verringert.

- Abfall:
Das Abfallaufkommen wird durch einen möglichen UO-Einsatz mit Rückführung der aufgetrennten Fraktionen verringert.

- Energie:
Der Energiebedarf von Umkehrosmose-Anlagen ist durch die zu betreibenden Hochdruckpumpen (26 - 80 bar) als mittel bis hoch einzuschätzen.

5.9.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien

- Anreicherung von Schadstoffen

Schad- oder Störstoffe reichern sich in der aufkonzentrierten Phase (Recyclingkreislauf) an, wenn keine vorherige Abtrennung dieser Stoffe stattgefunden hat. In bestimmten Einsatzfällen stellt die Anreicherung jedoch den sinnvollen Prozeßschritt vor einer Regeneration dar, um sie mit möglichst geringem Aufwand (Investition und Platzbedarf) durchführen zu können. Das Anreicherungsverbot wird durch die Konzentrierung der Ausschleppungen nicht verletzt, da sie notwendige Voraussetzung für die direkte Rückführung und damit für die Abfallvermeidung ist.

- Verdünnung von Schadstoffen

Eine Verdünnung von Schadstoffen in anderen Medien erfolgt nicht.

- Vermischung unterschiedlicher Abfälle

Es findet keine Vermischung mit anderen Abfällen statt.

- Prinzip der hochwertigen Verwertung

Die direkte Rückführung von Spülwasser und verschlepptem Elektrolyt erfüllt die Bedingungen der closed-loop-Verwertung (eng gefaßt); das Prinzip der hochwertigen Verwertung ist durch die Umkehrosmose grundsätzlich erfüllt.

- Prinzip der Transportminimierung

Die Rückführung der durch Umkehrosmose erhaltenen Fraktionen erfolgt direkt an der Anfallstelle (closed-loop, eng gefaßt), es sei denn, das abgetrennte Konzentrat (Retentat) wird einer externen Verwertung zugeführt (s. Kap. 5.20).

5.10 Elektrodialyse (ED)

5.10.1 Angaben zur Technik

- ***Beschreibung des Verfahrens***

Die Elektrodialyse ist ein Membranverfahren (s. Kap. 5.9., 5.12, 5.15), bei dem die treibende Kraft für den Stofftransport von einem elektrischen Feld ausgeht. Legt man an zwei in eine Flüssigkeit getauchte Elektroden eine Spannung an, wandern die in der Flüssigkeit enthaltenen Kationen zur Kathode und die Anionen zur Anode. Trennt man die ED-Kammer in Zellen ab, die abwechselnd durch Kationen- und Anionenaustauschermembranen abgeschlossen sind, so bilden sich Zellen, aus denen Ionen nur hinaus migrieren können und Zellen, in die sie nur hinein- aber nicht mehr herauskommen (s. Abb. 5.10.1). Daher läßt sich bei geeigneter Führung des Flüssigkeitsstromes eine Fraktion mit konzentrierter Lösung (Konzentratkreislauf) und eine zweite mit ionenverarmter Lösung (Diluatkreislauf) erzeugen.

Die Elektrodialyse kann sowohl zum Aufkonzentrieren verdünnter Lösungen als auch zur Entsalzung bzw. Vorentsalzung von Wasser dienen. In Ausnahmefällen, die aber nicht im Bereich der Galvanotechnik liegen, ist auch die Verringerung der Konzentration einwertiger Ionen (ionenselektive Abtrennung, z.B. Nitrat) möglich.

Kriterien für einen wirtschaftlichen Einsatz der Elektrodialyse sind die Standzeiten der Membranen, die Trennleistung der Anlage und die Stromausbeute. Zur Erzielung einer langen Standzeit der Membranen ist zu beachten:

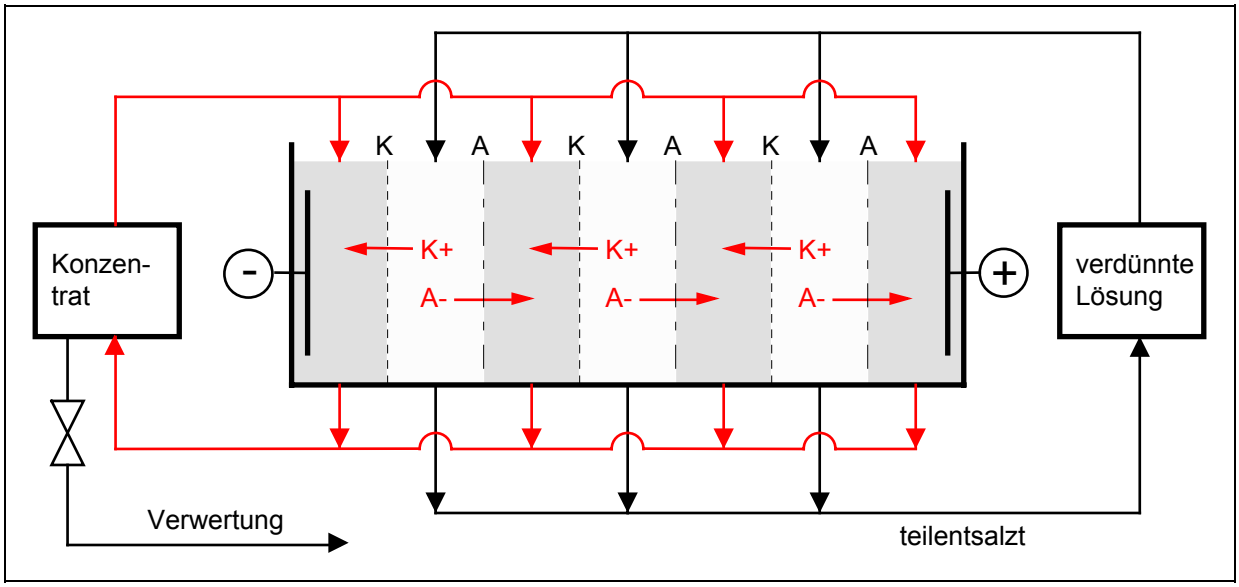

Abb. 5.10.1 : Funktionsprinzip einer ED-Anlage (K^+ = Kation, A^- = Anion)

– Die Membranen müssen durch eine Vorfiltration vor mechanischen Verunreinigungen geschützt werden.
– Das Verblocken der Membranen durch organische Störstoffe muß verhindert werden.
– Durch regelmäßiges Spülen und Umpolen (Polwechsel) kann man Polarisationen im Bereich der Membranen vermeiden, die zur Ausfällung von gelösten Verbindungen führen (Überschreiten des Löslichkeitsproduktes durch Konzentrierung und pH-Verschiebung).

- ***Entwicklungsstand***

Der Einsatz der Elektrodialyse in der Galvanotechnik ist bislang sehr eingeschränkt. In der Praxis aufgetretene Probleme sind wissenschaftlich im Rahmen einer Dissertation [K.Danz: Optimierung des ED-Verfahrens in Auswertung von Langzeituntersuchungen, 1995] untersucht worden und zeigen ein derart komplexes Bild möglicher Störungen, daß für die Realisierung von ED-Anlagen nur Planer mit Erfahrungen im Langzeitverhalten der Anlagen angesprochen werden sollten. Aus diesen Gründen kann das Verfahren zur Zeit nicht als generell einsetzbar eingestuft werden.

- ***Einsatzbereiche***

In der Literatur finden sich Veröffentlichungen über die Elektrodialyse sowohl als Verfahren zur Aufkonzentrierung von verdünnten Lösungen als auch zur Störstoffentfernung und damit Badpflege. Lindstedt und Millman ["Electrodialysis and Gold Recovery", Plating and Surface Finishing,July 32-36] beschreiben ein Verfahren zur Aufkonzentrierung des Spülwassers nach einem Vergoldungsbad (s. Kap. 2.3.8, 4.1). Eingerichtet sind eine mehrstufige Spültechnik (Dreifachkaskade, (s. Kap. 5.5)) und eine Reinigungsstufe (Entfernen organischer Verunreinigungen durch Aktivkohlefiltration (s. Kap. 5.14)) wird das Spülwasser durch eine Elektrodialyseanlage auf 2,5-4 g/l Gold aufkonzentriert und kann wiederverwendet werden. Bei dem beschriebenen Prozeß werden pro Tag etwa 8 l Konzentrat zurückgewonnen.

Die Behandlung der Standspüle eines cyanidischen Kupferbades (s. Kap. 2.3.1, 4.1) zur Rückführung des Elektrolyten beschreiben Marquardt und Schmidt [Galvanotechnik 80 (1989), S. 2300-2304]. Die Spüle wird in diesem Beispiel auf konstanter Konzentration gehalten (5-10 mg/l). Mit dieser Konzentration wird das Spülwasser der Elektrodialyse zugeführt; im ED-Konzentratskreislauf wird eine Konzentration von etwa 30-40% der Elektrolyt-Ausgangskonzentration erzielt.

Die Standspüle nach einem schwefelsauren Nickelelektrolyten (s. Kap. 2.3.2, 3.1, 4.1) wird in einem Beispiel der Fa. Sunshin MFG mit Hilfe der Elektrodialyse auf einer Konzentration von 9 g/l konstant gehalten. Mit einer Stromausbeute von 85-90% und einer Stromdichte von 1,3 A/dm² wird im Konzentratablauf der ED eine Lösung mit 55 g/l gewonnen. Bei dem Prozeß wurde aber eine Volumenzunahme im Konzentratkreislauf von 30% festgestellt (Hydratwasser der Ionen, Osmose).

Des weiteren wird vom Einsatz der ED zur Rückgewinnung von Härtereisalz berichtet [Gräf, R., Hartinger, L., Lohmeyer, S., Schwering, H.-U.: Abwassertechnik in der Produktion, Kap. 7.2.3.2, S. 14-15, 1995]. Die dem Härten nachgeschalteten Spülstufen haben einen Durchsatz von 2,4 m³/h mit einer Konzentration von 7 g/l Salz. Nach der Behandlung in der Elektrodialyse wird ein Teilstrom mit einer Konzentration von 200 mg/l wieder zurück in die Spülstufen geleitet, während das Konzentrat mit 150 g/l zu einer thermischen Aufkonzentrierung in Verdunster und Strahlungsverdampfer gelangt, um schließlich als Salz wieder in die Warmbadschmelzen rückgeführt zu werden.

F. Linnhoff [Metalloberfläche 34 (1982), 1-5] wendet die Elektrodialyse zur Rückgewinnung von cyanidischen Kupferelektrolyten aus Spülwässern an. Das Wirkbad arbeitet mit Elektrolytkonzentrationen von 57,1 g/l Kupfer und 14,7 g/l Cyanid. Aus der Standspüle wird der Diluatkreislauf der Anlage mit 8 m³/h Spülwasser beaufschlagt, wodurch die Kupfer- und Cyanid Konzentrationen der Spüle auf

jeweils weniger als 1 g/l konstant gehalten werden können. Der Konzentratkreislauf der ED-Anlage (Volumenstrom: 200 l/h) ist über einen Pufferbehälter, der zum Schutz der Membranen vor der hohen Elektrolyttemperatur des Bades eingesetzt wird, mit dem Wirkbad verbunden und erreicht so hohe Konzentrationen, daß das Konzentrat ohne zusätzliche Aufkonzentrierung wiederverwendet werden kann.

Ein interessantes Verfahren zur Rückgewinnung von Konzentraten aus Spülwasser und gleichzeitigen selektiven Störstoffentfernung stammt aus Japan [Bericht über die Kehin Insel Galvanotechnik 69 (1978) S. 391-396]. Dort wird eine mit Metallionen verunreinigte Chomsäurelösung in einer ED-Anlage regeneriert. Die Lösung wird der Kathodenkammer zugeführt und die Hydrogenchromationen wandern durch eine Inertmembran aus Keramik in den Anolyten. Von dort migrieren Natriumionen in den Katholyten, wo sie mit den - durch kathodische Wasserstoffbildung - verbleibenden OH^--Ionen Natronlauge bilden. Die Fremdmetalle fallen als Hydroxide aus und werden durch Filtration entfernt. Der Energieverbrauch für die Rückgewinnung von 1 kg CrO_3 wird mit 10 kWh angegeben. Nachfolgemaßnahmen am Elektrolyten sollen dabei nicht nötig werden. Der Diluatstrom ist allerdings für eine direkte Einleitung in die Kanalisation noch zu belastet und muß in einer Abwasserbehandlungsanlage aufbereitet werden, falls es zu Spülzwecken nicht wieder einsetzbar ist.

Gleichfalls nach diesem Prinzip arbeitet ein in technischen Schriften der Fa. INNOVA, Inc. beschriebenes Verfahren. Das Spülwasser einer Kaskade mit Konzentrationen zwischen 50 und 500 mg/l Chromsäure wird bei dieser Anwendung auf Werte im Bereich 75-112 g/l konzentriert. Fremdmetallionen fallen als Hydroxide an und können abfiltriert werden. Auch hier wird das Diluat als wiederverwendbar beschrieben (Spülwasser).

Zur Regeneration eisenhaltiger schwefelsaurer Beizen (s. Kap. 2.2.3) beschreibt H. Quitmann [Draht 10 (1959), S 225-229] ebenfalls den Einsatz der Elektrodialyse. Er führt die abgearbeitete Beizlösung der Anodenkammer zu. Die Eisen (II)-ionen migrieren aufgrund des elektrischen Stromes durch eine Kationenaustauschermembran in den Katholyten, der aus Natriumsulfatlösung besteht und fallen dort als Eisenhydroxid aus. Der Stofftransport über die Membran beträgt 60-70 g/hm². Dabei stellt Quitmann Stromausbeuten von 70 % bezogen auf die transportierten Eisen (II)-ionen fest.

Mit Hilfe einer Kombination aus ED und Elektrolyse gewinnt F. Linnhoff [Metalloberfläche 1982, 6] Chromsäureelektrolyte aus Spülbädern zurück. Das Spülwasser einer Standspüle mit 25 g/l Chromsäure wird mit Hilfe der Anlage auf 250 g/l aufkonzentriert. In der praktischen Anwendung der Anlage können damit bis zu 10 kg Chromsäure pro Tag wiedergewonnen werden. Gleichzeitig findet noch eine Reinigung des Elektrolyten von Störstoffen statt. Der Stromverbrauch zur Rückgewinnung

von 1 kg CrO_3 wird mit ca. 15 kWh angegeben. Mit Hilfe von Ionenaustauschern, die die nachfolgende Kaskadenspüle entsalzen und deren Regenerate wieder der ED zugeführt werden, läßt sich laut Verfasser eine fast vollständige Rückgewinnung der Chromsäure erreichen.

H. Schene und E. Kübler [Galvanotechnik 79 (1988) S. 3000-3010] verwenden die Elektrodialyse als Aufkonzentrierungsstufe vor einer Elektrolyseanlage (s. Kap. 5.17). Das Spülwasser aus der Standspüle nach einem Nickelbad wird von 6 g/l auf 20 g/l aufkonzentriert und der Elektrolyse zugeführt. Bei dieser Konzentration ist Nickel gut elektrolytisch abscheidbar und es wird eine Wiedergewinnung von 1400 kg Nickel beschrieben, bezogen auf einen Austrag von 1500 kg Nickel jährlich. Das Diluat der ED besitzt noch eine Nickelkonzentration von 300 mg/l.

Es muß bei der Fülle beschriebener Einsatzfälle darauf verwiesen werden, daß die überwiegende Zahl der Publikationen auf Verfahren im Labormaßstab basiert. ED-Langzeitversuche und -einsätze sind bislang äußerst selten beschrieben. Eine in 1995 abgeschlossene Dissertation [K.Danz: Optimierung des ED-Verfahrens in Auswertung von Langzeituntersuchungen] befaßt sich mit vier großtechnischen ED-Anlagen im Dauerbetrieb.

Die Anwendungsfälle beziehen sich auf

- Wasseraufbereitung,
- Sandwaschwasser-Recycling,
- Phosphatierspülwasser und
- Anlaßsalzrecycling,

wobei der letztgenannte Anwendungsfall einer der oben zitierten Literaturstellen entspricht [Gräf, R., Hartinger, L., Lohmeyer, S., Schwering, H.-U.: Abwassertechnik in der Produktion, 7.2.3.2, S. 14-15,1995].

Bei allen im Rahmen der Dissertation untersuchten Fällen traten im Dauerbetrieb Probleme auf, in einem Fall nach neunmonatigem störungsfreiem Betrieb. Die Betriebsprobleme waren zum Teil sehr gravierend. Die erforschten Problemursachen weisen ein derart komplexes Muster auf, daß Zweifel darüber bestehen, für alle Anwendungsfälle zur Zeit eine sichere Planungsbasis erstellen zu können. Grundsätzlich läßt sich ableiten, daß bei Anwesenheit von Chromaten vom ED-Einsatz abzuraten ist. Da die ED-Austauschermembranen aus stark basischen Harzen bestehen, die gegenüber Chromsäure nicht beständig sind, führen schon mäßige Chromsäure-Konzentrationen im Langzeitverhalten

zur Membranschädigung. Dieser aufgefundene Zusammenhang belegt, daß oben zitierte Literaturstelle zur Rückgewinnung von Chromsäureelektrolyten nicht auf Langzeitversuchen basiert.

- ***VVV-Potential***

Das Vermeidungspotential der Elektrodialyse ist theoretisch dem von Verdampfer oder Umkehrosmose (s. Kap. 5.7, 5.9) gleichzusetzen: Im Idealfall wird das Spülwasser wiederum in zwei rückführbare Fraktionen aufgetrennt (Wirkbad und entsalztes Wasser). Unbeschadet der Möglichkeit, das Konzentrat direkt rück- oder einer Verwertung (z.B. Elektrolyse) zuzuführen, läßt sich auch mit der ED theoretisch eine nahezu vollständige Abfallvermeidung für das betrachtete Wirkbad erzielen. Der Anteil dieses theoretischen Vermeidungspotentials am Gesamtaufkommen an Galvanikschlamm muß wiederum im Einzelfall betrachtet werden.

5.10.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Kosten einer Elektrodialyseanlage sind - im Vergleich zur Umkehrosmose (s. Kap. 5.9) - relativ hoch: Die Investitionen der Anlage zum Recycling des Phosphatierspülwassers liegen in der Größenordnung von 200 TDM. Auch die Kosten für Membranersatz liegen bei ED-Anlagen höher als bei der UO. Dafür ist der Energiebedarf der ED geringer, die erzielbare Wasserausbeute höher und die berechneten Betriebskosten können - bei Annahme funktionierenden Dauerbetriebs - einsatzfallbezogen günstiger sein.

5.10.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

5.10.3.1 Schadlosigkeit

Elektrodialyseanlagen sind immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungspflichtig. Ihre Auswirkungen auf die vier betrachteten Umweltbereiche werden wiefolgt beschrieben:

- Luft:
ED-Anlagen haben keine Auswirkungen auf den Abluftpfad, da der geringe Anteil an Gasen der Wasserzersetzung an den Elektroden vernachlässigbar ist.

- Wasser:
Der Abwasseranfall wird durch einen möglichen ED-Einsatz mit Rückführung der aufgetrennten Fraktionen verringert.

- Abfall:

Das Abfallaufkommen wird durch einen möglichen ED-Einsatz mit Rückführung der aufkonzentrierten Verschleppungen verringert.

- Energie:

Der Energiebedarf des Betriebs von ED-Anlagen liegt im Bereich von einem Drittel bis der Hälfte des Bedarfs von Umkehrosmoseanlagen.

5.10.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien

- Anreicherung von Schadstoffen

Eine Anreicherung von Schadstoffen findet durch die Konzentrierung der Ausschleppungen nicht statt, da sie notwendige Voraussetzung für die direkte Rückführung und damit für die Abfallvermeidung ist.

- Verdünnung von Schadstoffen

Eine Verdünnung von Schadstoffen in anderen Medien erfolgt nicht.

- Vermischung unterschiedlicher Abfälle

Es findet keine Vermischung mit anderen Abfällen durch den ED-Einsatz statt.

- Prinzip der hochwertigen Verwertung

Die direkte Rückführung von Spülwasser und verschlepptem Elektrolyt erfüllt die Bedingungen der closed-loop-Verwertung (eng gefaßt). Wird die ED - wie in der Literatur beschrieben [H. Quitmann, Draht 10 (1959), S 225-229] - zur Reinigung von Beizen eingesetzt, fällt Eisenhydroxid als Abfall an und der ED-Effekt reduziert sich auf die Säureeinsparung und damit verbunden auf eine etwas geringere Aufsalzung des Abwassers bei der Neutralisationsbehandlung.

- Prinzip der Transportminimierung

Die Rückführung der durch Elektrodialyse erhaltenen Fraktionen erfolgt direkt an der Anfallstelle (closed-loop, eng gefaßt); wird das abgetrennte Konzentrat (Retentat) einer externen Verwertung zugeführt, ist das Prinzip der Transportminimierung in der Regel nicht erfüllt.

5.11 Säure-Retardation (Acid-Retardation)

5.11.1 Angaben zur Technik

- ***Beschreibung des Verfahrens***

Das Verfahren der Acid-Retardation basiert auf dem Umstand, daß Metalle beim Passieren eines stark basischen Anionenaustauschers nicht zurückgehalten werden, während die Säuren erst mit einer gewissen Verzögerung (Retardation) im Auslauf der Kolonne festgestellt werden.

Wird eine abgearbeitete Beizlösung auf eine Kolonne aufgebracht, die mit einem stark basischen Anionenaustauscher gefüllt ist, kann man in derem Ablauf zunächst eine säurearme, metallsalzreiche Lösung feststellen. Die Metallionen gelangen also ohne Verzögerung über den Austauscher, während die Säuren offensichtlich zurückgehalten werden. Spült man nach dem Beladen des Austauschers im Gegenstrom mit Wasser, erhält man eine säurereiche Lösung, die einen nur noch geringen Anteil an Metallsalzen aufweist und die nach entsprechendem Nachschärfen wieder in die Beize zurückgeführt werden kann.

Ein Vorteil der Acid Retardation besteht darin, daß zur Regeneration lediglich Wasser benötigt wird. Die metallsalzreiche Eluatfraktion kann einer Metallrückgewinnung unterzogen (z.B. Elektrolyse für kupferhaltige Fraktionen (s. Kap. 5.17), zu Flockungszwecken eingesetzt (eisen- oder aluminium-haltige Fraktionen) oder muß vor der Ableitung in einer Abwasserbehandlungsanlage aufbereitet werden. Die Retardation funktioniert umso besser, je stärker die in der Beize eingesetzte Säure ist ($HCl = HNO_3 > H_2SO_4 > H_2F_2 > H_3PO_4$). Bei ihrem Einsatz an Salzsäurebeizen kann sich die Trennleistung bei einigen Metallen infolge der Bildung von Chlorokomplexen verschlechtern [W.Götzelmann, L.Hartinger, M.Gülbas, Metalloberfläche 1987], so daß der Erfolg des Verfahrenseinsatzes sehr von den jeweils gegebenen Randbedingungen abhängt.

- ***Entwicklungsstand***

Die Säureretardation ist in der Praxis nicht selten anzutreffen; allerdings muß im Einzelfall geprüft werden, welchen Verlauf die jeweiligen Elutionskurven zeitlich aufweisen. Bei günstigen Voraussetzungen wird der Abwassergesamtanfall geringer. Liegen die Elutionskurven allerdings zu dicht benachbart, kann keine sinnvolle Auftrennung in Salz und Säure erfolgen, das Verfahren somit nicht sinnvoll eingesetzt werden. Bei extrem ungünstigen Verhältnissen (hoher Metalleintrag in die Lösung,

hoher Austragsgrad an Metall und ungünstig liegende Elutionskurven) kann sogar ein Mehrfaches an (metallhaltigem) Abwasser pro zurückgewonnenem Säurevolumen anfallen.

Zur Zeit sind Entwicklungen der meßtechnischen Optimierung von Beizzeiten im Gange, um ein zu langes Beizen zu verhindern, das mit vermehrtem Metalleintrag verbunden ist [Schmidt Galvanotechnik Solingen: Persönliche Mitteilung]. Dieses innovative Vermeidungsverfahren des Eintrags von Metallionen in die Beize kann allerdings noch nicht als generell praxiserprobt betrachtet werden.

- ***Einsatzbereiche***

Die Acid Retardation wird hauptsächlich zur Standzeitverlängerung von Anodisierbädern für Aluminium und von Metallbeizen (s. Kap. 2.2.3, 3.) eingesetzt. Besonders vorteilhaft ist der Einsatz bei den Anodisierbädern: Neben dem Funktionserhalt des Säureelektrolyten und der Verringerung der Sulfatlast des Abwassers (s. Kap. 2.6.10) ist vor allem die Energieeinsparung von Bedeutung. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt der Elektrolyte steigt der Energieverbrauch [Jenny in Hübner, K., Speiser, D.: Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums, 1977], die dadurch bewirkte zusätzliche Erwärmung der Beize muß durch stärkere Kühlung ausgeglichen werden. Bei mittleren Aluminiumgehalten wird eine Gesamtenergieeinsparung von ca. 0,4 kWh/m^2 anodisierter Oberfläche angegeben. In einer Anlage zum Anodisieren von 150 m² Aluminium pro Stunde wird die Aluminiumkonzentration des Anodisierbades auf 10 g/l konstant gehalten. Als Ergebnis dieser Maßnahme können 95-98% der Schwefelsäure zurückgewonnen werden.

Je nach zeitlichem Versatz und Verlauf der Metallsalz- und Säureelutionskurven läßt sich nach neueren Erkenntnissen eine dritte metall- und säurearme Fraktion ausschleusen, die anstelle von Wasser zur Elution des Austauschers nach erneuter Beizaufgabe eingesetzt wird.

Unterschiedliche Anwendungen der Säurerückgewinnung mit Hilfe der Acid Retardation werden an anderer Stelle aufgezeigt [K. Klein, Galvanotechnik 85, S. 210]. Der Autor stellt gleichzeitig klar, daß das Ziel der Anwendung nicht die Herstellung möglichst reiner Säuren ist, sondern lediglich die Entfernung störender Metallsalze. Ein wichtiger Faktor bei der Betrachtung der Wirtschaftlichkeit einer Retardationsanlage sind die Massenbilanz und der Säureschlupf. Klein nennt ein Beispiel, bei dem eine Aluminiumbeize mit 162 l Volumen und 10 g/l Aluminium mit 200 g/l Schwefelsäure behandelt wird. Für die Elution werden 100 l Wasser verwendet. Dabei werden 162 l Lösung mit 193 g/l Schwefelsäure zurückgewonnen und 100 l Abwasser mit 7,8 g/l Aluminiumgehalt verworfen. Der absolute Säureverlust beträgt 7,7%. Weitere Ergebnisse seiner Untersuchungen zeigt Tab. 5.11.1.

- ***VVV-Potential***

Das Rückgewinnungspotential an Säure liegt bei den publizierten Daten im Bereich von ca. 60 bis 95%. Dies trägt zu einer geringeren Aufsalzung und - bei Einsatz von Kalkmilch in der Abwasserbehandlung und Rückgewinnung schwefelsaurer Beizen- zu einem entsprechend geringeren Schlammvolumen bei, da pro Liter zurückgewonnener 20%iger Schwefelsäure ca. 990 g 35%iger Galvanikschlamm als Gips eingespart werden.

Das aus der Beize abgetrennte Metallsalz ruft seinerseits einen Schlammanfall hervor, der durch die Säureretardation nicht verringert wird. Erst wenn die metallsalzhaltige Lösung als Flockungsmittel (s. Kap. 2.6.9) eingesetzt wird, resultiert durch die Einsparung von Frischchemikalien zur Flockungsunterstützung eine weitere Minderanfallmenge an Abfall. Die Einsparungsmöglichkeit ist einzelfallspezifisch und kann nicht mit allgemeingültigem Bereich angegeben werden. Die Ergebnisse eines Anwendungsbeispiels sind in Tab. 5.1.11 aufgeführt.

5.11.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Wirtschaftlichkeit ist beim Einsatz zur Standzeitverlängerung von Anodisierbädern üblicherweise gegeben. Es sind weniger die eingesparten Kosten für Frischsäure und Abwasserbehandlung, die zu einer wirtschaftlichen Betriebsweise des Verfahrens führen, als die geringeren Aufwendungen für die Abfallentsorgung (es fallen geringere Mengen Sulfatschlamm an) und den Energieeinsatz.

Fraglich - und damit im Einzelfall prüfpflichtig - ist die Wirtschaftlichkeit für die Reinigung eisenhaltiger Beizen. Die Investitionen einer Anlage zur Abreinigung von 2 kg/h Eisen betragen ca. 30 - 50 TDM; diese Aufwendungen zuzüglich der (geringen) Betriebskosten sind gegen einen Frischsäurepreis von etwa 0,25 DM/kg Frischsäure und - im Falle schwefelsaurer Beizen - den verringerten Entsorgungspreis (Schlammanfall, Gipsbildung) bei der Abwasseraufbereitung zu setzen.

Tabelle 5.11.1: Anwendungsbeispiel und Betriebsergebnisse bei der Säureretardation
[K. Klein, Galvanotechnik 85, S. 210]

Badzusammensetzung (Prozeßart)	**Badkonzentration (Zulauf) [g/l]**	**Regenerierungs-ergebnis (Ablauf) [g/l]**	**Abwasser (Ableitung) [g/l]**
Schwefelsäure	190	182	13
Aluminium	10	5,5	6
Schwefelsäure	127	116	10
Eisen	36	10,5	21
Salpetersäure	514	581	10
Nickel u. Kupfer	99	47,5	70,8
Schwefelsäure	128	113	18
Wasserstoffperoxid	41	35	7
Kupfer	13,3	5,9	9,2
Salzsäure	146	146	10
Eisen	34	25	15
Salpetersäure	150	139	4,5
Flußsäure	36	28,8	7,2
Eisen	29	8,7	20,3
Nickel	7,02	2,1	4,9
Chrom	7,33	2,2	5,1
Schwefelsäure	61,3	54,9	5,88
Natrium	7,8	0,8	5,56

5.11.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

5.11.3.1 Schadlosigkeit

Säure-Retardationsanlagen sind immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungspflichtig. Ihre Auswirkungen auf die Pfade Luft, Wasser, Abfall und Energieeinsatz sind im folgenden aufgeführt.

- Luft:

Retardationsanlagen haben keine Auswirkungen auf den Abluftpfad.

- Wasser:

Abwasserseitig resultiert eine geringere Aufsalzung durch den verminderten Anfall zu neutralisierender Säure. In ungünstigen Fällen kann es allerdings durch die Säure-Retardation zu einer höheren Abwasseranfallmenge kommen.

- Abfall:

Das Abfallaufkommen wird bei der Rückgewinnung schwefelsaurer Beizen und Kalkmilchfällung bei der Abwasserneutralisation deutlich gesenkt. Werden andere Beizen ohne Verwertung der abgetrennten Metalle behandelt, findet keine nennenswerte Abfallreduktion statt.

- Energie:

Der Energiebedarf von Retardationsanlagen beschränkt sich auf die - relativ geringen - Pumpenleistungen zur Beschickung der Austauschersäulen.

5.11.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien

- Anreicherung von Schadstoffen

Eine Anreicherung von Schadstoffen findet durch die Säure-Retardation nicht statt.

- Verdünnung von Schadstoffen

Eine Verdünnung von Schadstoffen in anderen Medien erfolgt nicht.

- Vermischung unterschiedlicher Abfälle

Es findet keine Vermischung mit anderen Stoffen statt.

- Prinzip der hochwertigen Verwertung

Die direkte Rückführung abgetrennter und von Metallsalzen gereinigter Säure erfüllt die Bedingungen der closed-loop-Verwertung (eng gefaßt); die abgetrennten Salze unterliegen einer Bewertung, die von der Art der weiteren Verwendung abhängt: Findet eine Metallrückgewinnung statt oder werden die Metallsalze anstelle von Frischchemikalien als Flockungsmittel eingesetzt, liegt eine open-loop-Verwertung vor, wobei in beiden Fällen eine Verminderung des Abfallaufkommens resultiert. Muß die Metallsalzfraktion ungenutzt der Abwasseraufbereitung zugeführt werden, reduziert sich die Retardation auf den Effekt einer gewissen Säureeinsparung und damit verbunden einer etwas geringeren Aufsalzung bei der Neutralisationsbehandlung der Abwässer.

- Prinzip der Transportminimierung

Die Rückführung der durch Säure-Retardation erhaltenen Säurefraktion erfolgt direkt an der Anfallstelle (closed-loop, eng gefaßt), wie in der Regel auch die Verwendung der Metallsalzfraktion. In Einzelfällen, beispielsweise bei der externen Abgabe der Metallsalzfraktion zur Verwertung, ist das Prinzip der Transportminimierung nicht erfüllt.

5.12 Dialyse

5.12.1 Angaben zur Technik

- Beschreibung des Verfahrens

Die Dialyse kann zur Abtrennung von Verunreinigungen aus starken Mineralsäuren, vor allem zur Reinigung von Beizbädern (s. Kap. 2.2.3, 3.) eingesetzt werden. In den Dialysezellen sind die Rohsäure und entmineralisiertes Wasser durch Anionenaustauschermembranen (siehe auch 5.10) voneinander getrennt. Die in der Rohsäure enthaltene Mineralsäure diffundiert durch die Membran hindurch, während die Metallsalze zurückgehalten werden (Abb. 5.12.1).

Die Flüssigkeit wird über einen Vorlagebehälter in ca. 2 m Höhe durch die Membranstapel geleitet. Es sind also keine hohen Drücke aufzuwenden, die die Betriebskosten erhöhen und die Standzeiten der Membranen verkürzen. Ein weiterer Vorteil der Dialyse ist, daß bei diesem Verfahren keine zusätzlichen Chemikalien eingesetzt werden müssen. Es ensteht ein säurereicher, metallsalzarmer Ablauf im Diffusat und ein säurearmer, metallsalzreicher im Dialysat. Die Konzentration der wiedergewonnenen Säure kann die Konzentration der eingesetzten Beize erreichen. Begünstigt wird die Aufkonzentrierung der Säure dadurch, daß Wasser aus dem Diffusat durch Osmose über die Membranen in das Dialysat gelangt. Das Volumen des Diffusats ist bedingt durch diesen Wassertransport in der Regel geringer als das des Dialysats.

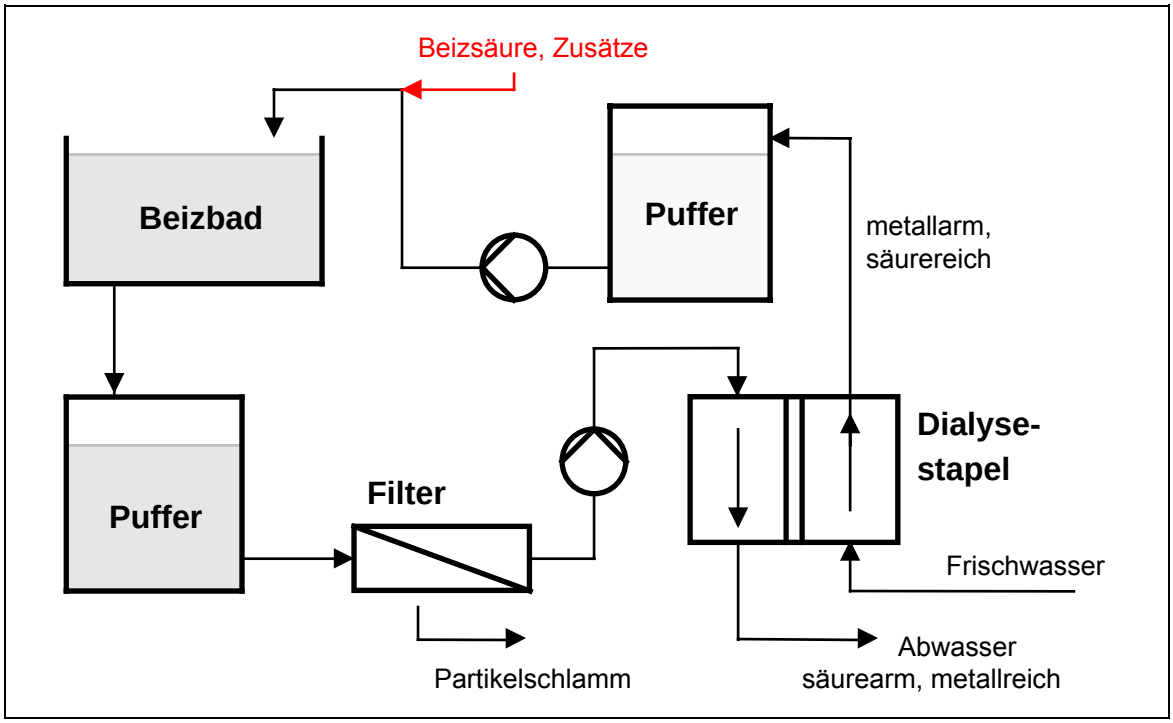

Abb. 5.12.1: Diffusionsdialyse

Zu beachten ist:

– Eine Vorfiltration ist notwendig, um die Membranen vor mechanischen Belastungen zu schützen (5.13).
– Die Membranen sind nur über einen begrenzten Temperaturbereich beständig.
– Die eingesetzten Membranen erreichen Standzeiten zwischen 2 und 5 Jahren.

- ***Entwicklungsstand***

Es sind mittlerweile einige Anlagen zur Dialyse in der Praxis eingesetzt, die noch Versuchscharakter aufweisen. Die Dialyse befindet sich im Übergang zu allgemeiner Anwendung.

- ***Einsatzbereiche***

Beim Ätzen von Aluminiumbändern wird die Behandlungslösung verbraucht. Es fallen Aluminiumsulfat. bzw. Aluminiumchlorid- Ätzabwässer an. In der Literatur wird eine Möglichkeit beschrieben, diese Abwässer durch Dialysebehandlung wieder aufzubereiten [Gräf, Hartinger, Schwering , Lohmeyer, Abwassertechnik in der Produktion, WEKA Verlag Augsburg].

Bei einem Volumenstrom von 510 l/h mit einer Aluminiumkonzentration von 7 g/l kann mit der Anlage eine Säurerückgewinnung von 90% und eine Metallrückhaltung von 95% erreicht werden.

An anderer Stelle wird von Versuchen mit verschiedenem Ätzlösungen berichtet [Fa. Asahi Glass Selemion Ion-Exchange Membrans, 1974]. Mit einer Membranfläche von 1000 m² werden folgende Trennergebnisse erzielt (Tabelle 5.1.11 nach Hartinger: Handbuch für Abwasser- und Recyclingtechnik, S. 533):

Tab. 5.12.1: Ergebnisse der Dialysebehandlung von Ätzlösungen

Zu trennende Bestandteile	**Parameter**	**Zuläufe**		**Abläufe**	
		Lösung	Wasser	säurereicher Teil	säurearmer Teil
HCl, $AlCl_3$	Volumenstrom [l/h]	830	830	700	960
	HCl [g/l]	100		85	25
	$AlCl_3$ [g/l]	30		0,7	26
H_2SO_4, $NiSO_4$	Volumenstrom [l/h]	20	20	14	26
	H_2SO_4 [g/l]	32		27	12
	Ni [g/l]	1,7		<0,04	1,6

- ***VVV-Potential***

Die Dialyse erzeugt im Vergleich zur Retardation (s. Kap. 5.11) eine reinere Säurefraktion bei etwa gleicher Rückgewinnungsrate, die in der Literatur in Bereichen von 60 bis 90% angegeben werden. Die Dialyse ist als Alternativverfahren somit mit den gleichen Vermeidungspotentialen ausgestattet wie die Retardation.

5.12.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Laut Herstellerangaben betragen die Investitionskosten für eine Anlage zur Entfernung von 2 kg Eisen pro Stunde 100-120 TDM. Da die Einsatzbereiche der Dialyse denen der Retardation gleichen, ist die Wirtschaftlichkeit - bedingt durch die wesentlich höhere Investitionssumme, die das Zwei- bis Dreifache der für die Retardation notwendigen Aufwendungen beträgt - grundsätzlich schlechter.

5.12.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

5.12.3.1 Schadlosigkeit

Dialyseanlagen sind immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungspflichtig. Ihre Auswirkungen auf die Pfade Luft, Wasser, Abfall und Energieeinsatz sind im folgenden aufgeführt.

- Luft:

Dialyseanlagen haben keine Auswirkungen auf den Abluftpfad.

- Wasser:

Abwasserseitig resultiert eine geringere Aufsalzung durch den verminderten Anfall zu neutralisierender Säure. In der Regel ist der säurearme, metallsalzangereicherte Volumenstrom etwas größer als das abgereinigte Säurevolumen, so daß eine geringfügig höhere Abwasseranfallmenge entsteht.

- Abfall:

Das Abfallaufkommen wird bei der Rückgewinnung schwefelsaurer Beizen und Kalkmilchfällung bei der Abwasserneutralisation deutlich gesenkt; werden andere Beizen ohne Verwertung der abgetrennten Metalle behandelt, findet keine nennenswerte Abfallreduktion statt.

- Energie:

Der Energiebedarf von Dialyseanlagen beschränkt sich auf die - relativ geringen - Pumpenleistungen zur Beschickung der Austauschersäulen.

5.12.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien

- Anreicherung von Schadstoffen

Eine Anreicherung von Schadstoffen findet durch die Dialyse nicht statt.

- Verdünnung von Schadstoffen

Eine Verdünnung von Schadstoffen in anderen Medien erfolgt nicht.

- Vermischung unterschiedlicher Abfälle

Es findet keine Vermischung mit anderen Stoffen statt.

- Prinzip der hochwertigen Verwertung

Die direkte Rückführung abgetrennter und von Metallsalzen gereinigter Säure erfüllt die Bedingungen der closed-loop-Verwertung (eng gefaßt); die abgetrennten Salze unterliegen einer Bewertung, die von der Art der weiteren Verwendung abhängt: Findet eine Metallrückgewinnung statt oder werden die Metallsalze anstelle von Frischchemikalien als Flockungsmittel eingesetzt, liegt eine open-loop-Verwertung vor, wobei in beiden Fällen eine Verminderung des Abfallaufkommens resultiert. Muß die Metallsalzfraktion ungenutzt der Abwasseraufbereitung (s. Kap. 2.6) zugeführt werden, reduziert sich die Dialyse auf den Effekt einer gewissen Säureeinsparung und damit verbunden einer etwas geringeren Aufsalzung bei der Neutralisationsbehandlung der Abwässer.

- Prinzip der Transportminimierung

Die Rückführung der durch Dialyse erhaltenen Säurefraktion erfolgt direkt an der Anfallstelle (closed-loop, eng gefaßt), wie in der Regel auch die Verwendung oder Entsorgung der Metallsalzfraktion.

5.13 Filtration

5.13.1 Angaben zur Technik

- Beschreibung des Verfahrens

Die Filtration von Elektrolyten dient dazu, ungelöste Verunreinigungen (z.B. Späne oder Schmutz), die durch die Werkstücke eingeschleppt worden sind sowie Anodenschlamm, Staub aus der Luft oder die im Prozeß entstandenen unlöslichen Verbindungen (meist Metallhydrolysate) zu entfernen. Dadurch soll eine über die Zeit gleichbleibend gute Beschichtungsqualität erreicht werden, da ansonsten negative Einwirkungen auf die Schichtqualität zu befürchten sind (insbesondere der Einbau der Partikel in die Schicht). Um eine kontinuierliche Entfernung der Störstoffe sicherzustellen, wird der Filter im Bypass zum Wirkbad betrieben (Abb. 5.13.1). Als Filtermaterialien werden regenerierbare Materialien bevorzugt, da bei Einwegfiltern das Filtermaterial als zusätzlicher besonders überwachungsbedürftiger Abfall entsorgt werden muß und so das Abfallaufkommen vergrößert wird (s. Kap. 4.1). Filter, die trotz Rückspülens nicht mehr eingesetzt werden können, sind mit Elektrolytresten kontaminiert und müssen als Sonderabfall entsorgt werden.

- ***Entwicklungsstand***

Die Filtration von Wirkbädern ist ein im Galvanisierbetrieb üblicherweise eingesetztes Verfahren, das seit langem breite Anwendung gefunden hat.

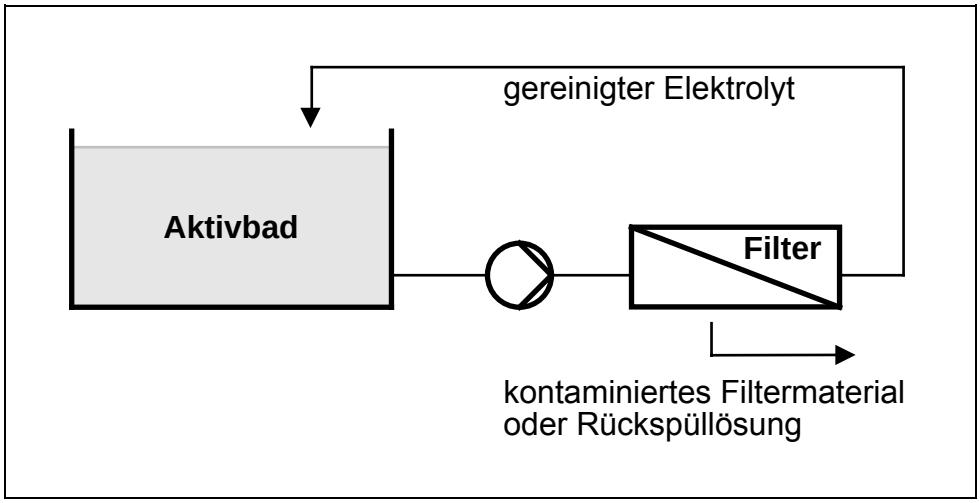

Abb. 5.13.1: Filtration

- ***Einsatzbereiche***

Die Filtration wird in allen Bereichen der Galvanisierbetriebe eingesetzt; üblicherweise werden Flächen- und Anschwemmfilter benutzt.

- ***VVV-Potential***

Das VVV-Potential entspricht der geringeren Abfallmenge, die durch längere Betriebszeiten (Standzeit) des filtrierten Wirkbades erzielt wird. In Abhängigkeit vom Eintrag störender Feststoffe in das Elektrolytbad wird eine Reduktion des jeweils metallhaltigen Galvanikschlammes um ein Vielfaches erzielt, das dem Faktor der Standzeitverlängerung durch die Filtration entspricht.

5.13.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Einsatzkosten der Filtrationseinrichtungen für Wirkbäder sind gering; sie liegen im Bereich weniger Tausend DM. Sie sind in jedem Fall wirtschaftlich, da bei ungenügender Filtration Oberflächenqualitätsprobleme auftreten und die Wirklösungen früher verworfen werden müssen, wodurch erhöhtes

Abwasser- und Abfallaufkommen und ein Mehrverbrauch an Frischchemikalien resultiert. Bei unterschiedlich einsetzbaren Filtersystemen ist abzuwägen zwischen Investitionen einerseits und entstehenden Abfallmengen, Betriebs- und Entsorgungskosten andererseits.

5.13.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

5.13.3.1 Schadlosigkeit

Filteranlagen für Galvanisierbäder sind immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungsbedürftig. Ihre Auswirkungen auf die Pfade Luft, Wasser, Abfall und Energieeinsatz sind im folgenden aufgeführt.

- Luft:

Auswirkungen auf die Abluft sind nicht vorhanden.

- Wasser:

Abwasseranfall entsteht dann, wenn die Filtereinrichtungen zurückgespült werden müssen. Demgegenüber steht der geringere Abwasseranfall durch selteneres Verwerfen des so gepflegten Wirkbades.

- Abfall:

Grundsätzlich dient die Filtration der Standzeitverlängerung des Wirkbades und damit der Verringerung des anfallenden Abfalls. Im Einzelfall ist allerdings zu prüfen, ob durch die angewandte Filtertechnik nicht ein unzulässig hohes Maß an Abfällen entsteht. Dann ist die Möglichkeit des Ersatzes der benutzten Filtertechnik gegen ein weniger belastendes System zu prüfen (z.B. Ersatz von Einwegsystemen gegen regenerierbare Filter unter Berücksichtigung der jeweils anfallenden Reststoffe und deren weiterer Verbleib).

- Energie:

Der Energieeinsatz beschränkt sich bei mechanischen Filteranlagen auf die Pumpenleistung.

5.13.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien

- Anreicherung von Schadstoffen

Die Anreicherung von Schadstoffen findet im Grundsatz durch die Konzentrierung der abfiltrierten Störstoffe nicht statt, da sie notwendige Voraussetzung für die längere Nutzung des filtrierten Systems und damit für die Abfallvermeidung ist. Fällt allerdings ein Abfallgemisch aus Filtermaterial und

abfiltrierten Stoffen an, ist eine Anreicherung der Schadstoffe im - vorher unbelasteten - Filtermaterial festzustellen.

- Verdünnung von Schadstoffen

Eine zwischenzeitliche Verdünnung von Schadstoffen in anderen Medien erfolgt dann, wenn sich die abfiltrierten Stoffe bei der Filterregeneration in einem größeren Wasservolumen wiederfinden, als ihrer Konzentration im Wirkbad entspricht. Bei der darauffolgenden Abwasseraufbereitung erfolgt in der Regel aber ihre Abtrennung aus der Wasserphase, so daß eine Verdünnung letztendlich nicht erfolgt.

- Vermischung unterschiedlicher Abfälle

Es findet eine prozeßbedingte Vermischung mit anderen Stoffen statt, wenn das Filtermaterial als Abfallgemisch anfällt.

- Prinzip der hochwertigen Verwertung

Grundsätzlich ist dieses Prinzip bei einer Vermeidungsmaßnahme als erfüllt anzusehen. Im übertragenen Sinne muß allerdings bezüglich der möglichen Filtertechniken im Einzelfall geprüft werden, ob die abfall-/abwassertechnisch optimale Verfahrensvariante eingesetzt wird.

- Prinzip der Transportminimierung

Die Rückführung der durch Filtration gereinigten Elektrolytlösung erfolgt direkt an der Anfallstelle (closed-loop, eng gefaßt); Transportvorgänge sind mit der Filtration selbst nicht verbunden; sie finden statt, wenn das Filtermaterial extern entsorgt wird.

5.14 Aktivkohlefiltration

5.14.1 Angaben zur Technik

- Beschreibung des Verfahrens

Bei der Aktivkohlefiltration wird dem Elektrolyten oder Teilen des Elektrolyten, die im Bypass geführt werden, Aktivkohle zugemischt. Um einen intensiven Kontakt zwischen Reinigungsmedium und zu reinigender Lösung sicherzustellen, muß die Mischung gut umgewälzt werden. Die organischen Verunreinigungen werden von der Aktivkohle adsorbiert und können durch Abtrennung der beladenen Aktivkohle vom gereinigten Elektrolyten (z.B. mittels Filtration) der Prozeßlösung entzogen werden. Da die Adsorption nicht selektiv erfolgt, werden alle organischen Bestandteile gemäß ihrer individuellen Verteilungskoeffizienten erfaßt, und es ist anschließend ein Nachschärfen (s. Kap. 5.3) notwendig.

Zur leichteren Handhabung des Vorgangs sind mittlerweile auch Aktivkohlekapseln zur Reinigung im Einsatz, die in Kolonnen ähnlich denen der Ionenaustauscher gefüllt und die vom Elektrolyt durchflossen werden.

Nach der Behandlung liegt die Aktivkohle als Abfall vor (s. Kap. 4.1). Da es sich bei der Behandlung um einen adsorptiven Vorgang handelt und sich die Verunreinigungen demzufolge auf der Oberfläche des Filtermaterials befinden, ist zu überprüfen, ob eine Regeneration der Aktivkohle möglich ist. Dies kann mit Wasserdampf oder Heißgas erfolgen. Die Regeneration mit Wasserdampf führt zum Anfall eines organisch hochbelasteten Abwassers; wird zur Regeneration Heißgas (z.B. Stickstoff) eingesetzt, ist ein relativ hoher Energieeinsatz notwendig, da Gase schlechte Wärmeleiter sind. Kann die Aktivkohle sinnvoll nicht regeneriert werden, muß sie als Sonderabfall entsorgt werden; aufgrund des hohen Heizwertes und des hohen TOC-Wertes des Abfalls sollte dies thermisch erfolgen.

- ***Entwicklungsstand***

Die Aktivkohlefiltration von Wirkbädern ist - wie die mechanische Filtration - ein im Galvanisierbetrieb üblicherweise eingesetztes Verfahren, das seit langem breite Anwendung findet.

- ***Einsatzbereiche***

Die Aktivkohlefiltration wird zur Entfernung organischer Verunreinigungen eingesetzt, die durch anodische Oxidation, kathodische Reduktion oder andere Abbauursachen (wie chemische Einflüsse bestimmter Inhaltsstoffe) aus organischen Elektrolytzusätzen gebildet worden sind. Sie kommt am häufigsten zur Pflege von Glanznickelelektrolyten zum Einsatz.

- ***VVV-Potential***

Das VVV-Potential entspricht der geringeren Abfallmenge, die durch längere Betriebszeiten (Standzeit) des filtrierten Wirkbades erzielt wird. In Abhängigkeit vom Eintrag störender Feststoffe in das Elektrolytbad wird eine Reduktion des jeweils metallhaltigen Galvanikschlammes um ein Vielfaches erzielt, das dem Faktor der Standzeitverlängerung durch die Filtration entspricht. Im Einzelfall ist allerdings eine eventuell zur Entsorgung anfallende Aktivkohle-Abfallmenge der bewirkten Standzeitverlängerung entgegenzusetzen.

5.14.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Wirtschaftlichkeit der Aktivkohlefiltration ist - wie bei den Filtersystemen allgemein - durch die Standzeitverlängerung und Absicherung der Oberflächenqualität gegeben. In der Regel genügen relativ kleine Filteranlagen, deren Investitionsbedarf gering ist, da die Filter einem bestimmten Wirkbad oder einer bestimmten Wirkbadgruppe zugeordnet sind.

Die Einrichtungs- und Betriebskosten der Aktivkohlefilter-Regeneration übersteigen häufig die Kosten, die mit der Beschaffung und dem Betrieb kleiner Filter selbst verbunden sind. Deshalb werden gering anfallende Mengen beladener Aktivkohle extern oder zusammen mit dem Galvanikschlamm entsorgt.

5.14.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

5.14.3.1 Schadlosigkeit

Aktivkohlefilter sind immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungspflichtig. Ihre Auswirkungen auf die Pfade Luft, Wasser, Abfall und Energieeinsatz sind im folgenden aufgeführt.

- Luft:
Auswirkungen auf die Abluft sind im Einzelfall dann vorhanden, wenn bei der Regeneration leichtflüchtige organische Verbindungen freigesetzt werden.

- Wasser:
Abwasseranfall entsteht dann, wenn die Filtereinrichtungen zurückgespült oder mit Heißdampf regeneriert werden. Grundsätzlich dient die Filtration jedoch der Standzeitverlängerung des Wirkbades, was zu einem geringeren Verwerfen des Wirkbades und damit geringeren Abwasseranfall führt.

- Abfall:
Grundsätzlich dient die Filtration der Standzeitverlängerung des Wirkbades und damit der Verringerung des anfallenden Abfalls. Im Einzelfall ist allerdings zu prüfen, ob durch die angewandte Filtertechnik nicht ein unzulässig hohes Maß an Aktivkohleabfall entsteht. Im Einzelfall ist deshalb abzuklären, ob

- eine interne Regeneration der Aktivkohle gegenüber der externen Regeneration/Entsorgung ökologisch vorteilhaft ist und

- die Abfallmengen in einem sinnvollen Zusammenhang mit der erzielten Standzeitverlängerung/ Oberflächenqualität stehen.

- Energie:

Der Energiebedarf von Aktivkohleanlagen setzt sich aus den Pumpenergien (zur Umwälzung der zu filtrierenden Lösung) und der Erhitzung der Regeneriermedien zusammen. Wird zur Regeneration anstelle von Wasserdampf Heißgas (z.B. Stickstoff) eingesetzt, ist ein relativ hoher Energieeinsatz notwendig, da Gase schlechte Wärmeleiter sind.

5.14.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien

- Anreicherung von Schadstoffen

Die Anreicherung von Schadstoffen findet im Grundsatz durch die Konzentrierung der abfiltrierten Störstoffe nicht statt, da sie notwendige Voraussetzung für die längere Nutzung des filtrierten Systems und damit für die Abfallvermeidung ist. Fällt allerdings ein Abfallgemisch aus Anschwemmasse, Aktivkohle und abfiltrierten Stoffen an, ist eine Anreicherung der Schadstoffe in der vorher unbelasteten Aktivkohle festzustellen.

- Verdünnung von Schadstoffen

Eine zwischenzeitliche Verdünnung von Schadstoffen in anderen Medien erfolgt dann, wenn sich die abfiltrierten Stoffe bei der Heißdampf-/Heißgas-Filterregeneration in einem größeren Volumen des Regeneriermediums wiederfinden, als ihrer Konzentration im Wirkbad entspricht. Bei der darauffolgenden Abwasseraufbereitung bzw. dem Ausfrieren der organischen Stoffe aus dem Gas erfolgt aber ihre Abtrennung aus dem Regeneriermedium, so daß eine Verdünnung letztendlich nicht erfolgt.

- Vermischung unterschiedlicher Abfälle

Es findet eine prozeßbedingte Vermischung mit anderen Stoffen statt, wenn die belegte Aktivkohle als Abfallgemisch anfällt.

- Prinzip der hochwertigen Verwertung

Grundsätzlich ist dieses Prinzip bei einer Vermeidungsmaßnahme als erfüllt anzusehen. Es muß allerdings im Einzelfall geprüft werden, ob die abfall-/abwassertechnisch optimale Verfahrensvariante eingesetzt wird.

- Prinzip der Transportminimierung

Die Rückführung der durch Filtration gereinigten Elektrolytlösung erfolgt direkt an der Anfallstelle (closed-loop, eng gefaßt); Transportvorgänge sind mit der Filtration dann verbunden, wenn eine externe Entsorgung des gemisches Anschwemmasse/Aktivkohle erfolgt.

5.15 Mikro-/Ultrafiltration (MF/UF)

5.15.1 Angaben zur Technik

- Beschreibung des Verfahrens

Das Verfahren der Ultrafiltration wurde bereits in Kap. 2.6.3 (Entfernen von Ölen und Fetten aus dem Abwasser) behandelt. Als VVV-Maßnahme läßt sich die Membrantechnik einsetzen, wenn durch Abtrennen des eingetragenen und eventuell emulgiert gebundenen Öles die Standzeit der Entfettungslösung verlängert wird (s. Kap. 2.2.2, 3.).

Die Mikrofiltration (MF) arbeitet nach demselben Prinzip wie die Ultrafiltration (UF); auch der Anlagenaufbau und das Handling sind gleich, allerdings werden mit Hilfe der eingesetzten MF-Membranen nur größere Teilchen zurückgehalten, während die Ultrafiltration in der Lage ist, Partikel abzutrennen, die um den Faktor 10 kleiner sind. Die unterschiedliche Größe der zurückgehaltenen Teilchen ergibt die unterschiedliche Anwendung: Die Mikrofiltration wird vor allem zur Standzeitverlängerung von Entfettungsbädern durch Abtrennung von Schmutz und Öl, aber auch zur Rückgewinnung von Pigmenten aus Abwasser und zum Abtrennen feinster Hydroxidflocken nach der Fällungsneutralisation eingesetzt. Sie weist - bei Einsatz derselben Lösung - einen höheren Permeatdurchfluß und höhere Restwerte an Kohlenwasserstoffen im Permeat auf (Abb. 5.15.1).

Es werden organische Membranen und solche aus keramischen Stoffen oder auch aus beschichtetem Graphit eingesetzt. In Abhängigkeit von Lösemittelgehalt und/oder bei höheren Temperaturen lassen sich bevorzugt keramische Membran-Werkstoffe einsetzen.

Bei der Arbeit mit Ultra-/Mikrofiltrationsanlagen ist zu beachten:

– Die Membranen müssen zur Vermeidung von Verblockungen periodisch gespült werden.
– Die Reinigungsmittel müssen sorgfältig auf die eingesetzten Membranen abgestimmt werden.
– Zur Vermeidung mechanischer Schäden ist ein Filter vorzuschalten (s. Kap. 5.13).

– Um organische Membranen nicht zu schädigen, dürfen keine halogenierten Lösemittel eingesetzt werden.
– Heißentfettungen müssen auf 40 bis höchstens 65°C gekühlt werden (organische Polimermembranen sind dabei temperaturempfindlicher als Keramikmembranen).
– Um die Beaufschlagung mit freiem Öl zu verringern, sollte ein Ölabscheider oder ein Skimmer vorgeschaltet werden.

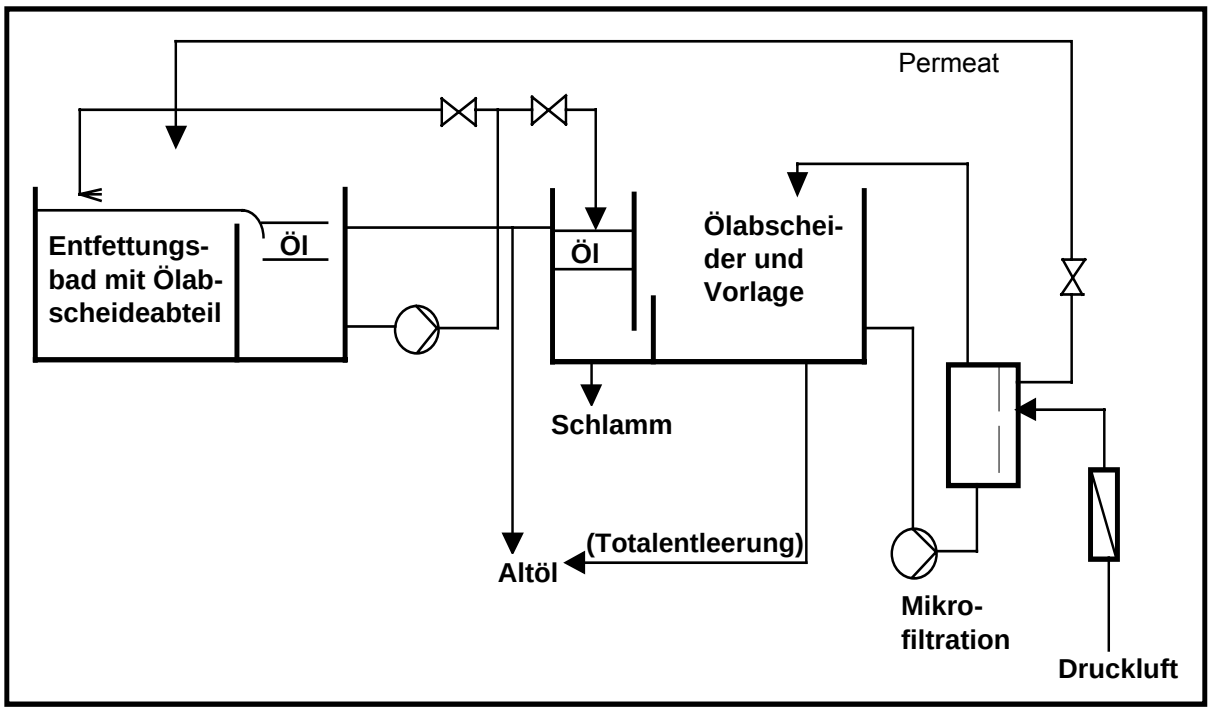

Abb. 5.15.1: Mikrofiltration mit vorgeschaltetem Ölabscheider

- ***Entwicklungsstand***

Die Standzeitverlängerung von Entfettungsbädern mit Hilfe der Membrantechnik entspricht dem Stand der Technik. Allerdings ist in der Praxis zu beachten, daß durch die Membranfiltration eine Tensidverschiebung im rückzuführenden Permeat stattfindet: Ein bestimmter Anteil der Tenside und anderer waschaktiver Substanzen wird durch die Membran abgetrennt, so daß sich im Laufe der Betriebszeit die Zusammensetzung des Reinigers ändert, wenn mit der Ausgangslösung nachgeschärft wird, wodurch sich üblicherweise die Qualität der Reinigung/Entfettung verschlechtert. Die Art der Tensidverschiebung hängt von den eingesetzten Membranen ab, ist also membranspezifisch. Es bedarf für den mehrmonatigen Dauerbetrieb der membrangepflegten Entfettung der genauen Kenntnis über die

stattfindende Tensidverschiebung, um durch speziell abgestimmte Nachschärflösungen diesem Effekt entgegenzuwirken.

Da nur für wenige Reinigerzusammensetzungen Erfahrungen über Tensidverschiebungen bei den jeweils eingesetzten Membranen bekannt sind, setzt der erfolgreiche Einsatz der Membranpflege von Entfettungsbädern das Zusammenwirken von Betreiber, Anlagenhersteller und Chemikalienlieferant voraus, um in Versuchsreihen die geeignete Zusammensetzung der Nachschärfchemikalie zu ermitteln. Aus diesem Grund wird häufig die Erprobung demulgierend wirkender Entfettungselektrolyte den Versuchen des Membraneinsatzes vorgezogen.

- ***Einsatzbereiche***

In der Literatur wird die Entfernung von Öl aus einem Entfettungsbad beschrieben, um eine Standzeitverlängerung zu erreichen [Schwering H.U.: "Strategien zur Vermeidung des Unvermeidbaren"]. Bei der kontinuierlichen Behandlung von 220 l/h Entfettungslösung fallen dabei etwa 20 l Konzentrate (Retentat) an, die entsorgt werden müssen.

- ***VVV-Potential***

Der Einsatz von Membranverfahren zur Entfettungsbadpflege führt durch kontinuierliche Entölung zu einem geringeren Abwasseranfall und einer geringeren Salzbildung, die bei der Neutralisation der alkalischen Entfettungssalze entsteht. Die erzielbaren Standzeitverlängerungen bewegen sich in Größenordnungen des Zwei- bis Zwanzigfachen. Der Anfall ölhaltiger Abfallstoffe wird durch die Membranfiltration nicht beeinflußt.

5.15.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Investitionskosten für eine Anlage zur kontinuierlichen Entölung eines Entfettungsbades durchschnittlicher Größe und Zusammensetzung sind bei durchschnittlichem Schmutz- und Öleintrag relativ gering und liegen in der Größenordnung 10-20 TDM. Da die Betriebskosten ebenfalls niedrig liegen (Hauptanteil ist die benötigte Pumpenergie), lassen sich bei dauerhaft funktionierendem Betrieb (Tensidverschiebung!) durch Einsparung von Frischwasser, Chemikalien und Abwasseraufbereitung Amortisationszeiten von einem Jahr bis wenigen Jahren erzielen.

5.15.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

5.15.3.1 Schadlosigkeit

Membran-Filteranlagen für Entfettungsbäder sind immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungsbedürftig. Ihre Auswirkungen auf die Pfade Luft, Wasser, Abfall und Energieeinsatz sind im folgenden aufgeführt.

- Luft:
Auswirkungen auf die Abluft sind nicht vorhanden.

- Wasser:
Der Abwasseranfall verringert sich durch den Einsatz von MF-/UF-Anlagen (geringeres Verwerfen der Entfettungsbäder).

- Abfall:
Der anfallende ölhaltige Abfall bleibt vom Verfahren unbeeinflußt; allerdings fällt das Öl in stärker entwässerter Form an, so daß sein Heizwert höher und die anfallende Abfallmenge geringer ist.

- Energie:
Der Energieeinsatz beschränkt sich auf die zur Filtration notwendigen Pumpenleistungen.

5.15.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien

- Anreicherung von Schadstoffen
Die Anreicherung von Schadstoffen in der Ölphase ist erwünschte Voraussetzung für eine vorteilhafte Entsorgung (z.B. thermische Entsorgung als Altöl).

- Verdünnung von Schadstoffen
Eine Verdünnung von Schadstoffen in anderen Medien erfolgt nicht.

- Vermischung unterschiedlicher Abfälle
Es findet keine Vermischung mit anderen Abfällen durch die Membranverfahren statt.

- Prinzip der hochwertigen Verwertung

Die direkte Rückführung des über Membranen gereinigten Entfettungsbades erfüllt die Bedingungen der closed-loop-Verwertung (eng gefaßt). Die mit dem Retentat abgetrennte Öl- und Schmutzfracht entspricht der Menge, die auch beim ersten Schritt der Abwasserbehandlung (Öl-/Wassertrennung mittels Membranen) auftritt. Dabei ist der noch hohe Wasseranteil der Öl-/Schmutzphase als Nachteil zu bewerten und eine weitere Einengung zu empfehlen.

- Prinzip der Transportminimierung

Die Rückführung des Entfettungsbades erfolgt direkt an der Anfallstelle (closed-loop, eng gefaßt); die externe Abgabe der Ölfraktion und damit verbunden der notwendige Transport ist immer gegeben, unabhängig von der Wahl des Rückgewinnungs- oder Abreinigungsverfahrens.

5.16 (Kühl-)Kristallisation

5.16.1 Angaben zur Technik

- Beschreibung des Verfahrens

Bei der Kühlkristallisation fällt man durch Abkühlen angereicherte Fremdsalze aus der Elektrolytösung aus, während die restlichen Stoffe in Lösung bleiben (Abb. 5.16.1). Voraussetzung für eine Behandlung nach dem Prinzip der Kühlkristallisation ist, daß die Löslichkeit des Salzes mit abnehmender Temperatur geringer wird, während die anderen Bestandteile - z.B. Säuren oder Cyanide - in Lösung bleiben.

Die auskristallisierten Salze können teilweise direkt verwertet (Soda bei der Kristallisation von cyanidischen Elektrolyten, wenn die Zugabe in ein anderes cyanidisches Wirkbad erfolgt; dies beschränkt sich allerdings auf anodisch arbeitende cyanidische Entfettungselektrolyte) oder zur Metallverwertung weiterbehandelt werden. Abgetrennte Eisensalze können als Flockungsmittel benutzt werden und sparen dann Frischchemikalien ein.

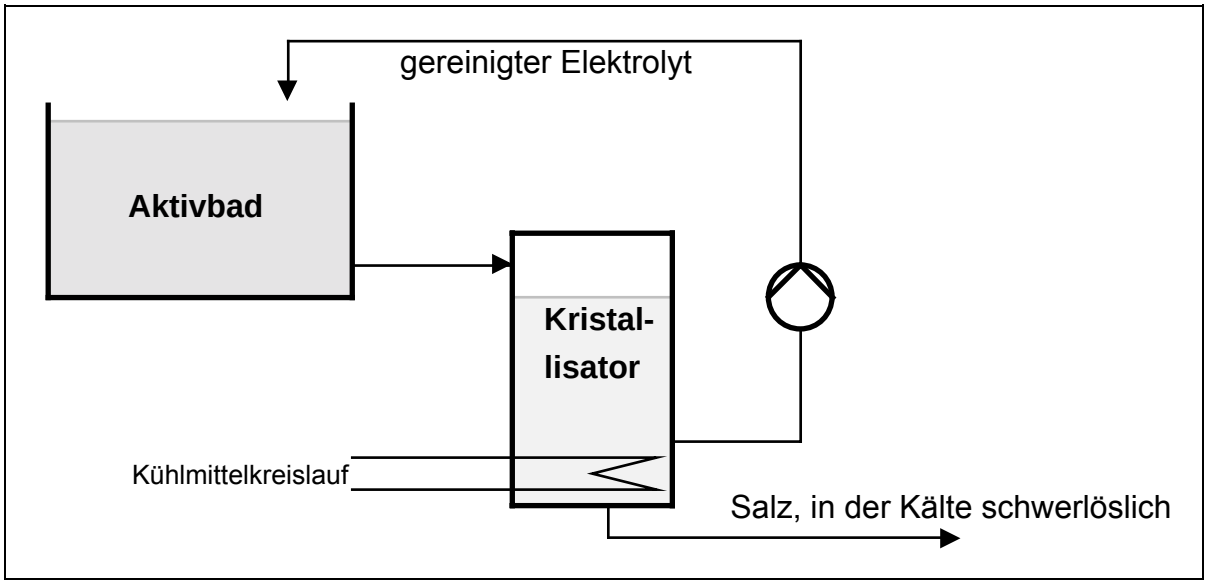

Abb. 5.16.1: Kühlkristallisation

- ***Entwicklungsstand***

Zu den gängigen Verfahren zählen die Ausfällung von Eisensalzen aus schwefelsauren Beizen durch Kühlkristallisation sowie die Entfernung von Soda aus cyanidischen Wirkbädern. Die Entfernung von Kupfer aus Ätzlösungen der Leiterplattenfertigung ist eine Anwendung der Kühlkristallisation, die in jüngster Zeit verstärkt eingesetzt wird.

- ***Einsatzbereiche***

Eingesetzt wird dieses Verfahren, um abgearbeitete Eisenbeizlösungen zu regenerieren, aus cyanidischen Elektrolyten Soda zu entfernen oder Kupfersalze aus Ätzlösungen abzuscheiden. Beim Beizen entstehen aus den eingesetzten Säuren und dem vom Werkstück abgetragenen Metall Salze (s. Kap. 2.2.3, 3., 4.1). Mit Zunahme der Metallkonzentration sinkt die Konzentration an freier Säure, die Beize verliert trotz Nachschärfens ihre Wirkung. Anstatt die Beize zu verwerfen, können durch Kühlkristallisation die störenden Salze entfernet werden, um nach erforderlichem Ausgleich des verbrauchten Säureanteils das Bad weiter zu betreiben.

Beschrieben wird ein Verfahren zur Kühlkristallisation von kupfersulfathaltigen Ätzlösungen [W. Schiller Galvanotechnik 70, S. 924-928]. Bei der Arbeitstemperatur von 45°C kann die Lösung etwa 70 g/l Kupfer aufnehmen. Um das Bad bei Erreichen dieser Konzentration nicht verwerfen zu müssen, kann z.B. über Nacht die Temperatur auf Raumtemperatur abgesenkt werden. In der Lösung sind dann

noch etwa 40 g/l Kupfer enthalten. Zweckmäßigerweise erfolgt das Abkühlen in einem separaten Behälter, in dem die sedimentierten Kristalle von der Lösung abgetrennt werden.

Bogenschütz, Jostan und Merten [Galvanotechnik 70 S. 816-823] regenerieren eine schwefelsaure, ammoniumsulfat- und wasserstoffperoxidhaltigen Ätzlösung durch Abkühlung von ca. 30°C auf 5°C. Eine andere Beschreibung fällt zur Konstanthaltung des Sodagehaltes bei Verwenden von Eisenanoden in cyanidischen Zinkbädern das gebildete Salz durch Kühlkristallisation aus (s. Kap.2.3.4, 3.2, 4.1). Die auskristallisierte Soda ist cyanidhaltig, kann aber teilweise in elektrolytischen Entfettungsbädern wieder verwendet werden [G. Fischer: Galvanotechnik 76 (1985) 691-694].

Alkalische Aluminiumbeizen können laut Literatur [L. Berry Products Finishing (1988) Apr 92-95] mit Hilfe der Kühlkristallisation regeniert werden. Das in der Beize enthaltene Aluminat hydrolisiert bei Übersättigung zu Aluminiumhydroxid, wobei Natronlauge freigesetzt wird. Das Hydroxid wird durch Filtration abgetrennt, das Filtrat erneut eingesetzt. Eine einwandfrei Führung des Prozesses ist aber sehr schwierig, sein Einsatz deshalb selten. Andere Veröffentlichungen zeigen ein Verfahren zur Kristallisation von Eisensulfat auf [R. Gräf, L. Hartinger, S. Lohmeyer, H.-U. Schwering Abwassertechnik in der Produktion, WEKA Verlag, Augsburg]: Der Beize wird Eisensulfat-Heptahydrat und damit ein gewisser, an das Eisen gebundener Säureanteil entzogen. In neueren Anlagen versucht man daher mit Hilfe von Membranverfahren das Metall von der Säure zu trennen. Kühlt man eine Schwefelsäurebeize mit 15-25% H_2SO_4 von der Arbeitstemperatur 80°C auf ca. 10°C ab, sinkt der Eisensulfatgehalt auf 10%, nach Zusatz von Schwefelsäure noch weiter ab. Bei Einsatz von mehrstufigen Vakuumkristallisatoren wird die Temperatur auf bis zu 5°C gesenkt, so daß nach Auffüllen mit Schwefelsäure und Wasser der Eisengehalt der Beize bei nur noch etwa 30 g/l liegt.

Ebenfalls über Kristallisation werden Fluoride entfernt zur Wiedergewinnung von Mischsäurebeizen für Edelstahl [H. Jedlicka in Hartinger: Taschenbuch der Abwasserbehandlung Band 2]. Jedoch werden hier die Metallionen nicht durch Temperatursenkung auskristallisiert, sondern durch Einengen der Beize. Die Beize wird hierzu dem Prozeß entnommen, filtriert und auf etwa die Hälfte ihres Volumens eingedampft (s. Kap. 5.7). Der Dampf, der einen bestimmten Anteil an Fluß- und Salpetersäure aufweist, wird durch Kühlung verflüssigt. In der konzentrierten Säurerestlösung fallen die schwerlöslichen Fluoride des Eisens und der Legierungsbestandteile aus. Die verbleibende Lösung wird mit dem Kondensat vereinigt, nachgeschärft und wieder eingesetzt. Auf diese Weise wird eine 90%ige Rückgewinnung der nicht verbrauchten Salpetersäure und eine 55%ige Rückführung der nicht verbrauchten Flußsäure beschrieben.

- VVV-Potential

Das VVV-Potential der Kühlkristallisation ist unterschiedlich ausgeprägt und hängt sowohl vom Eintrag und der Art der Störstoffe ab als auch vom benutzten Elektrolytsystem und den jeweiligen physikalischen Eigenschaften der Stoffe. In Abhängigkeit der durch Kühlkristallisation erzielten Standzeitverlängerung des Wirkbades und des geringeren durchschnittlichen (Metall-)Salzgehaltes, der in die folgenden Spülen eingeschleppt wird, resultiert eine unterschiedlich große Abfallverringerung. Eine quantifizierte Betrachtung muß im Einzelfall erfolgen, in der Regel über Versuchsdurchführung und -auswertung.

5.16.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Standzeitverlängerung von Wirkbädern durch Einsatz der Kühlkristallisation in Galvanisierbetrieben erfordert Investitionen in der Größenordnung 30 bis 40 TDM, zu denen sich die Energiekosten der Kühlung addieren (durchschnittlich in der Größenordnung 10 kW). Demgegenüber stehen Einsparungen an Wirkchemikalien, Abwasserbehandlung und Abfallentsorgung (s. Kap. 4.2.2).

Die Wiederverwendung der ausgefällten Salze hängt von den innerbetrieblichen Einsatzmöglichkeiten ab: So weist das aus cyanidischen Wirkbädern gefällte Natriumcarbonat (Soda) noch Cyanidgehalt auf und kann deshalb direkt nur in ein gleichfalls cyanidisches Bad eingesetzt werden. Ein mehrstufiges Waschen und Umkristallisieren zur Befreiung vom Cyanidgehalt scheidet als ökonomisch sinnvolles Verfahren aus. Die abgetrennten Eisensalze der Beize können hingegen problemlos als Flockungsmittel der Abwasseraufbereitung zugeführt werden und sparen dann Frischchemikalien ein (z.B. Eisen(III)chlorid).

5.16.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

5.16.3.1 Schadlosigkeit

Anlagen zur Kühlkristallisation sind immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungsbedürftig. Ihre Auswirkungen auf die Pfade Luft, Wasser, Abfall und Energieeinsatz sind im folgenden aufgeführt.

- Luft:

Auswirkungen auf die Abluft sind nicht vorhanden.

- Wasser:

Der Abwasseranfall verringert sich durch die mit der Kühlkristallisation verbundene Standzeitverlängerung des Wirkbades.

- Abfall:

Die Abfallmenge bleibt unbeeinflußt, wenn keine Verwertung der auskristallisierten Salze möglich ist.

- Energie:

Der Energieeinsatz ist als mittel bis hoch zu bewerten, bedingt durch die bereitzustellende Kühlenergie.

5.16.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien

- Anreicherung von Schadstoffen

Eine Anreicherung von Schadstoffen erfolgt durch das Ausfällen von Störstoffen aus dem Wirkbad nicht.

- Verdünnung von Schadstoffen

Eine Verdünnung von Schad- oder Störstoffen in anderen Medien erfolgt nicht.

- Vermischung unterschiedlicher Abfälle

Es findet keine Vermischung mit anderen Abfällen durch die Kühkristallisation statt.

- Prinzip der hochwertigen Verwertung

Die Kühlkristallisation dient der Standzeitverlängerung von Wirkbädern und ist deshalb eine Vermeidungsmaßnahme; die Sinnfälligkeit einer weiteren Verwendung der abgetrennten Stoffe muß im Einzelfall geprüft werden.

- Prinzip der Transportminimierung

Die Rückführung der durch Kühlkristallisation gereinigten Elektrolytlösung erfolgt direkt an der Anfallstelle (closed-loop, eng gefaßt).

5.17 Elektrolyse

5.17.1 Angaben zur Technik

- ***Beschreibung des Verfahrens***

Die Elektrolyse ist ein Verfahren, bei dem durch ein angelegtes äußeres Stromfeld kathodisch Stoffe reduziert und anodisch oxidiert werden. Eine Anwendung der Elektrolyse ist die galvanische Metallbeschichtung von Werkstücken; das im Kap.2.3 beschriebene Verfahren stellt gleichzeitig das Grundprinzip jeder Elektrolyse dar.

Zur Erzielung eines möglichst hohen Stoffumsatzes gilt es, den diffusionskontrollierten Stoffübergang von der zu elektrolysierenden Lösung an die Elektroden zu beschleunigen. Dies gelingt durch Verringern der Diffusionsgrenzschicht, weshalb zur Verbesserung des Wirkungsgrades Elektrolysezellen mit großen Kathodenflächen und einer starken Elektrolytbewegung entwickelt worden sind, da beide Faktoren den diffusionskontrollierten Stoffübergang von der Lösung auf die Elektrode begünstigen. Zur Erzielung dieses Effektes sind auch Systeme mit rotierenden Elektroden bekannt. Gemeinsam ist den in der Recyclingtechnik eingesetzten Elektrolyseverfahren, daß unlösliche Anoden verwendet werden. Bei geringen Konzentrationen (für Metalle in der Regel < 0,5 g/l) sind die Metall-Abscheideleistung und die Stromausbeute gering, da Nebenreaktionen wie die elektrolytische Wasserzersetzung einen größeren Einfluß auf das erzielte Ergebnis ausüben.

- ***Entwicklungsstand***

Die Elektrolyse zur Rückgewinnung von Edelmetallen ist ein häufig angewandtes Verfahren. Die Metallrückgewinnung ist vor allem im Bereich der Edelmetallrückgewinnung seit langem eingeführt und wirtschaftlich. Bei Buntmetallen gehört die elektrolytische Rückgewinnung zu den erst in jüngster Zeit eingesetzten Techniken, wobei der Energieverbrauch, bedingt durch einen schlechteren Abscheidewirkungsgrad, höher ist.

Vor der Elektrolyse von Spülwässern wird deshalb in der Regel die Konzentration durch Verdunsten (s. Kap. 5.6), Verdampfen (s. Kap. 5.7) oder über Ionenaustauscher (s. Kap. 5.8) erhöht. Wiedergewonnene Elektroden lassen sich je nach Verunreinigungsgrad entweder direkt wiedereinsetzen oder zur Aufbereitung verkaufen.

Spezielle Anwendungen der Elektrolyse, wie die anodische Rückgewinnung von Chromaten (s. Kap. 2.3.3, 3.1, 4), die anodische Nitritoxidation zur Regenerierung von Elektrolyten der elektrochemischen Abtragprozesse (ECM-Verfahren) oder die kombinierte Anwendung mit Membranen zur Vermeidung anodischer Chlorbildung bei der Entnickelung befinden sich allerdings noch im Erprobungsstadium.

- ***Einsatzbereiche***

Der Einsatz von Elektrolysezellen (Abb. 5.17.1) in Galvanisierbetreiben erfolgt zu folgenden Zwecken:

– Anodische Oxidation zur Bildung von Cyanat aus Cyanid (Abwasserbehandlung) (s. Kap. 2.6.4) und von Chromaten aus Chrom(III)-Ionen (Rückgewinnung),
– Kathodische Abscheidung von Edel- und Buntmetallen sowie zur selektiven Entfernung von metallischen Störstoffen aus Elektrolyten.

Bei der Badpflege wird die Elektrolyse dazu verwendet, in den Nickelelektrolyten eingetragene Fremdmetalle zu entfernen (s. Kap. 2.3.2, 3.1, 4.1).

Bei geringen Stromdichten und Einsatz großer Kathodenoberflächen pro Volumeneinheit scheidet sich eine Legierung ab, die hauptsächlich aus dem Metall des Elektrolyten und zu einem kleineren Teil aus Fremdmetallen besteht. Die abgeschiedene Legierung ist als Schrott verwertbar.

Auch die Pflege von Chromsäureelektrolyten durch anodischen Oxidation ist in der Literatur beschrieben. Das Chrom(III)-Ion, das sich im Elektrolyten durch kathodische Reduktion gebildet hat, wird durch Kontakt mit den Anoden mit annähernd 100%iger Stromausbeute zu Chromsäure oxidiert [Hartinger, Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik, S. 520].

Edelmetalle (s. Kap. 2.3.8) werden schon seit vielen Jahren bis in Konzentrationsbereiche nahe der Einleitequalität abgeschieden. Die Wirtschaftlichkeit der Edelmetallrückgewinnung gründet sich sowohl auf die hohe Stromausbeute bei der Abscheidung als auch auf den Wert der Metalle.

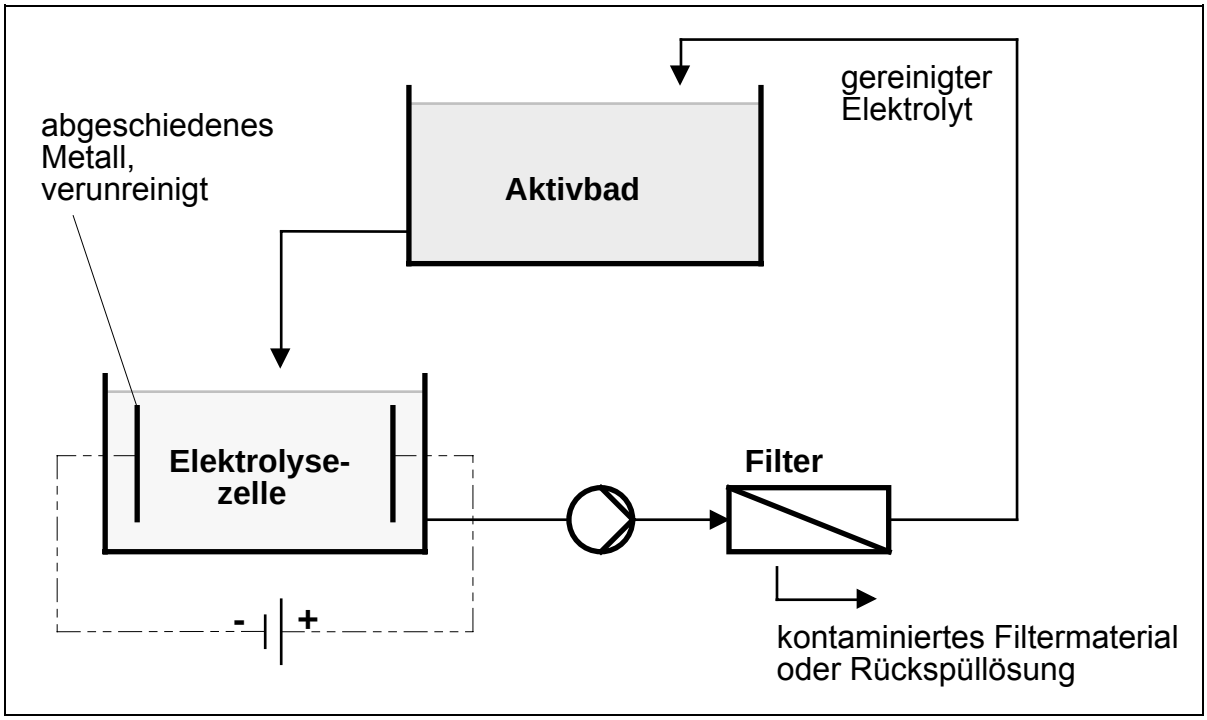

Abb. 5.17.1: Selektive Elektrolyse zur Entfernung von Fremdmetallionen

R. Kammel und H.W. Lieber berichten in einer Zusammenfassung [Galvanotechnik (1978) S. 687-696] von einer Elektrolysezelle mit Partikelelektroden, die Gold aus einem Spülsystem bis unter eine Konzentration von 0,5 mg/l entfernt. Mit Hilfe einer Wirbelschichtzelle, die die Kontaktierung der Elektroden mit dem Elektrolyten verbessert, arbeitet W. Götzelmann Gold auch noch bei geringen Konzentrationen aus [W.Götzelmann: Galvanotechnik 70 (1979) S. 596-603].

Er erreicht bei der Behandlung eines Abwassers mit 81 mg/l Gold zwar nur geringe Stromausbeuten, wegen des hohen Goldwertes ist die Elektrolyse dennoch wirtschaftlich. Beschrieben ist, daß bei einem Energieeinsatz von 2,8 kWh für 12 g Gold eine Endkonzentration von 0,4 mg/l erreicht wird.

Bei der Rückgewinnung von Silber aus cyanidischen Elektrolyten läßt sich das Metall in herkömmlichen Elektrolyseanlagen nur bis zu Konzentrationen größer 50-100 mg/l bei schlechten Wirkungsgraden ausarbeiten. Geringere Konzentrationen werden durch die chemische Rücklösung des in Pulverform abgeschiedenen Silbers verhindert. Um diese Rücklösung zu verhindern, wurden Schlagstabreaktoren eingesetzt [Goema KG: "Technische Druckschrift GOECOMET"]. Silber, das sich an den Kathoden abscheidet, wird dabei durch Schläge auf die Kathode zum Abfallen gebracht. Die Bodenkonstruktion des Reaktors ist trichterförmig ausgelegt, damit das Silber nach unten abgezogen

werden kann. Mit Hilfe dieser Konstruktion lassen sich nahezu 100%ige Stromausbeuten erzielen bis zu Konzentrationen von 500 mg/l Silber herab. Dabei werden ca. 750 g/h Silber zurückgewonnen.

Eine andere Anwendung beschreibt, daß das Silberpulver bei hohem Volumenstrom durch einen rotierenden Kunststoffabstreifer von den Elektroden gelöst und in einem Filterbeutel gesammelt wird [Schering AG: "Technische Mitteilungen"]. Hält man mit Hilfe dieser Elektrolysezelle eine Standspüle auf Konzentrationen von 1,5-2,5 g/l Silber konstant, lassen sich mit einem Energieaufwand von 6 kW für Elektrolysespannung und Pumpenarbeit pro Stunde 900 g Silber zurückgewinnen, bei einer Stromausbeute von ca. 75%.

Mit einer - oben bereits erwähnten - Wirbelschichtzelle wird eine Abscheidung des Silbers einer cyanidischen Lösung von 6 g/l auf 4 mg/l beschrieben [W.Götzelmann: Galvanotechnik 70(1979) S. 596-603]. Bei dieser Elektrolyseform nimmt die Konzentration des Cyanids von 20 g/l auf 8 g/l ab. Die Zelle arbeitet ebenfalls mit hohem Energieverbrauch. Sie benötigt für 1,2 kg Silber 12 kWh elektrische Energie, bei einem Durchsatz von 200 Liter Abwasser in 16 h.

Buntmetalle lassen sich umso schlechter aus Abwasser abscheiden, je unedler sie sind. Am häufigsten wird daher noch Kupfer (s. Kap. 2.3.1, 3.1, 4.1) durch Elektrolyse zurückgewonnen. Bereits 1967 wird über ein Verfahren berichtet, bei dem Kupfer aus einer schwefelsauren Beize mittels Elektrolyse wiedergewonnen wird [W. Götzelmann, H.-J. Schuster, P. Winkel: Metall 21 (1967 S. 627-633]. Stündlich können durch die Elektrolyse etwa 2 kg Kupfer aus der Beize entfernt und damit etwa 6 kg Schwefelsäure wiederverwendet werden. Mit Hilfe dieser Anlage wird ein vorzeitiges Verwerfen der Beize verhindert.

Kupfer aus der Standspüle nach einer Gelbbrenne liegt in Form von Nitatverbindungen vor, aus denen es elektrochemisch schwer abzuscheiden ist. Deshalb kann es laut K. Marquardt [Vortrag bei der SGO Fachtagung 1987 in Bern] zunächst als Hydroxid gefällt, um anschließend mit Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht zu werden. Aus dem entstandenen kupfersulfathaltigen Elektrolyten wird es mit Hilfe einer Elektrolysezelle abgeschieden (Abb. 5.17.2). Der verbleibende schwefelsäurehaltige und entkupferte Elektrolyt kann für das Neuansetzen der Charge verwendet werden. Im beschriebenen Betrieb werden täglich 90 kg Kupfer zurückgewonnen.

Mit einer Plattenzelle wird die Abscheidung aus einer cyanidischen Kupferlösung von 2000 mg/l auf 0,2 mg/l bei einer durchschnittlichen Stromausbeute von 10% erreicht [J.P. Wiaux: Oberfläche Surface (1988) Nr. 10 16-21]. Dabei stellt sich ein Stromausbeuteverlust in höheren Metallkonzentrationsbereichen heraus. Ein ähnlicher Verlust kann bei der Elektrolyse saurer Kupferelektrolyte allerdings

nicht festgestellt werden. Hier werden Ausarbeitungen des Kupfers von 3000 mg/l auf 0,8 mg/l beschrieben, bei einer ca 35%igen Stromausbeute.

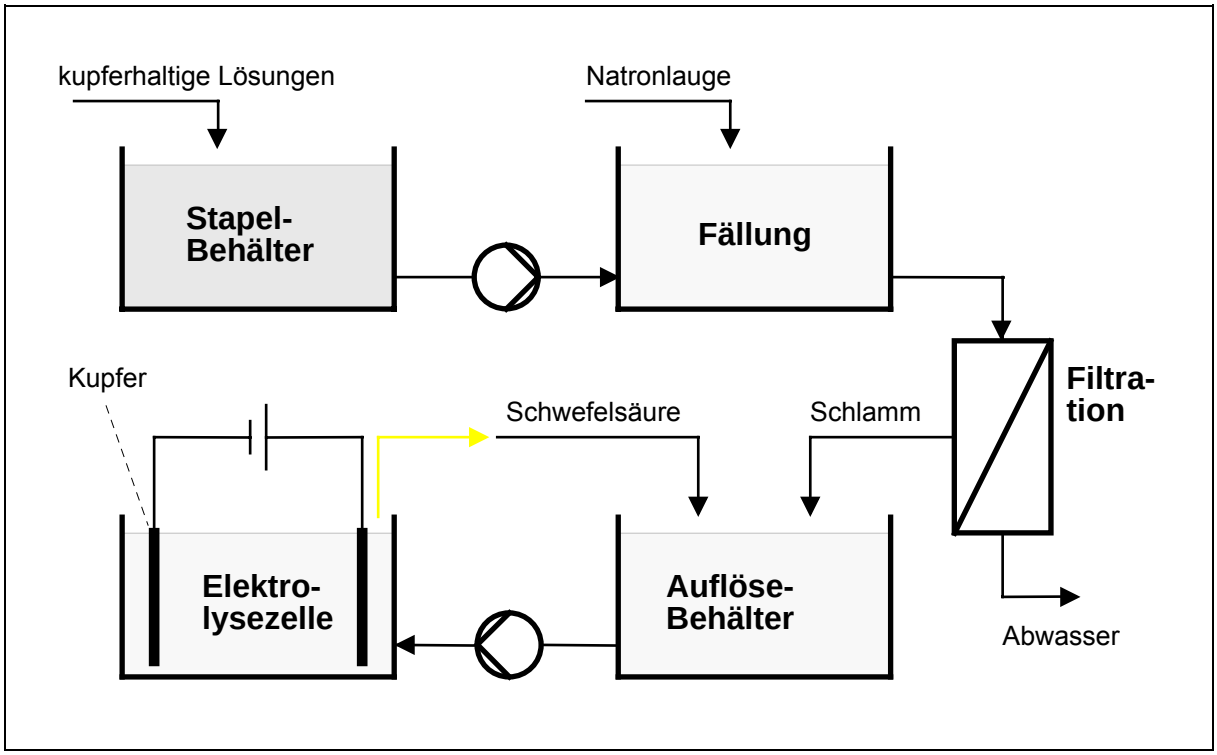

Abb. 5.17.2: Kupferrückgewinnung durch Elektrolyse nach Fällung und Wiederauflösung

Sowohl Nickel- (s. Kap. 2.3.1, 3.1, 4.1) als auch Zinkelektrolyte (s. Kap. 2.3.4, 3.2, 4.1) reichern sich, bedingt durch die höhere anodische Stromausbeute im jeweiligen Wirkbadelektrolyten an. Durch den Einsatz eines gewissen Anteils an inerten Eisenanoden kann diesem Effekt vorgebeugt werden.

Bei der Anwendung für cyanidische Elektrolyte besteht allerdings der Nachteil, daß sich aus den Cyaniden Carbonate bilden, die wiederum Störstoffe der Behandlung sind [G. Fischer, Galvanotechnik 76 (1985) S. 691-694]. Der überschüssige Nickelanteil läßt sich jedoch auch ohne den Einsatz von Inertanoden mit Hilfe der Elektrolyse aus dem Elektrolyten entfernen [W. Meyer Schering AG, Technische Druckschrift 1981]. Zunächst wird der Elektrolyt mit Hilfe von Aktivkohle von organischen Abbauprodukten gereinigt (s. Kap. 5.14), dann erfolgt die elektrolytische Selektivreinigung. Beim beschriebenen Verfahren werden zunächst höhere Stromdichten angelegt, um eine Bevorzugung der Abscheidung von Fremdmetallionen zu erreichen. Danach wird die Stromdichte abgesenkt, um die organischen Materialien mit zu entfernen. Schließlich wird sehr reines Nickel abgeschieden, das nach

Überprüfung der Reinheit wieder als Anode eingesetzt werden kann. Die restliche nickelarme Lösung kann als Ersatz für die Verdampfungsverluste wieder dem Prozeßbad zugeführt werden.

Auch für die Behandlung von mit Cadmium (s. Kap. 2.3.6, 4.1) belastetem Spülwasser durch die Elektrolyse findet sich in der Literatur ein Beispiel [E. van der Vlist: Galvanotechnik 83, S. 942-945]. Die Standspüle nach dem Cadmierungsbad wird mit Hilfe einer Zelle, die bei 50 A arbeitet, auf einer Konzentration von 2 g/l konstant gehalten. In diesem Konzentrationsbereich liegt der elektrochemische Wirkungsgrad bei >40%. Die nachfolgende Fließspüle (20 mg/l) wird mit Hilfe eines Ionenaustauschers (s. Kap. 5.8) so aufkonzentriert, daß nach der Regeneration eine Lösung mit ebenfalls 2 g/l Cadmium entsteht. Da dieses Regenerat nur einmal wöchentlich anfällt, wird eine kleinere Elektrolysezelle verwendet, die mit 20 A arbeitet. Die beschriebene Restmetallkonzentration liegt unter 2 mg/l.

- ***VVV-Potential***

Bedingt durch die Verschiedenartigkeit der Einsatzbereiche kann ein allgemeingültiger Bereich des VVV-Potentials der Elektrolyse nicht angegeben werden. Bei der elektrolytischen Regeneration von Prozeßlösungen ist wiederum die erzielte Standzeitverlängerung und die durchschnittliche Metallkonzentration des Bades die Basis zur Abschätzung der erzielbaren Abfallverminderung.

Da die in der Galvanotechnik üblicherweise eingesetzten Metalle Atommassen im Bereich 50 bis 70 aufweisen, liegt pro Kilogramm kathodisch abgeschiedenen Metalls, das einer Verwertung zugeführt wird, eine erzielte Abfallschlamm-Verminderung zwischen 4,2 und 5,8 kg zugrunde (TS-Gehalt: 35%).

5.17.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Investitionskosten einer Elektrolysezelle hängen stark von der benötigten Abscheideleistung ab: Für eine Anlage zur Abscheidung von 200 g Kupfer stündlich aus einer Kupfersulfatlösung wird von Herstellern ein Preis von ca. 15 TDM genannt, sollen 1000 g/h abgeschieden werden, belaufen sich die Anlagenkosten auf ca. 70 TDM.

Für die Begrenzung der Betriebskosten ist es wichtig, optimale Stromausbeuten zu erzielen. Dies bedingt den Einsatz der Elektrolyse bis zu einer Metallrestkonzentration, die noch weit über dem Überwachungswert für die Einleitung des behandelten Wassers liegt. Die weitgehend vollständige Metallabscheidung ist in der Regel nur mit schlechten Stromausbeuten zu erreichen und damit kostspielig.

5.17.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

5.17.3.1 Schadlosigkeit

Elektrolysezellen sind immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungsbedürftig. Ihre Auswirkungen auf die Pfade Luft, Wasser, Abfall und Energieeinsatz sind im folgenden aufgeführt.

- Luft:
Auswirkungen auf die Abluft sind nicht vorhanden, sieht man von der unbedeutenden Gasbildung durch Wasserzersetzung ab.

- Wasser:
Der Abwasseranfall verringert sich bei der elektrolytischen Entfernung von Störstoffen durch die damit verbundene Standzeitverlängerung des Wirkbades.

- Abfall:
Die Abfallmenge reduziert sich sowohl bei den Maßnahmen zur Standzeitverlängerung als auch bei der kathodischen Entmetallisierung.

- Energie:
Der Energieeinsatz ist direkt abhängig von der erzielbaren Stromausbeute des betrachteten Anwendungsfalles; er kann bei ungünstiger Konstellation extrem hoch werden.

5.17.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien

- Anreicherung von Schadstoffen
Eine Anreicherung von Schadstoffen findet durch die Elektrolyse nicht statt.

- Verdünnung von Schadstoffen
Eine Verdünnung von Schadstoffen in anderen Medien erfolgt nicht.

- Vermischung unterschiedlicher Abfälle
Es findet keine Vermischung mit anderen Abfallstoffen statt, mit Ausnahme nicht definierbarer Legierungen, die bei der elektrolytischen Selektivreinigung entstehen und die mit organischen Stoffen durchsetzt sind. Sie können nur als Mischschrott aufgearbeitet werden.

- Prinzip der hochwertigen Verwertung

Der Elektrolyseeinsatz zur Standzeitverlängerung der Wirkbäder ist als Vermeidungsmaßnahme einzustufen. Die Metallabscheidung führt zu einer werkstofflichen Verwertung des Metalles.

- Prinzip der Transportminimierung

Die elektrolytische Rückgewinnung kann sowohl direkt an der Anfallstelle als auch extern erfolgen. Mit der externer Verwertung ist in der Regel ein Transport verbunden.

5.18 Pyrometallurgische Metallrückgewinnung

5.18.1 Angaben zur Technik

- Beschreibung des Verfahrens

Durch die pyrometallurgische Metallrückgewinnung lassen sich Neutralisations- und Fällungsschlämme (s. Kap. 2.6.9, 4.1) (Hydroxidschlamm und sulfidischer Schlamm, beladene, unbrauchbare Ionenaustauscherharze) aus dem Bereich der Galvanotechnik in den Hochöfen der Metallhütten verwerten. Sulfidschlämme führen wie sulfidische Erze bei der pyrometallurgischen Verwertung zur Bildung von Schwefeldioxid, das einer Rauchgasreinigung unterzogen werden muß.

Eine kostengünstige oder -neutrale Verwertung ist für Monometallschlämme bzw. für Schlämme mit bestimmten, genau definierten Metallzusammensetzungen möglich. Eine möglichst hohe Aufkonzentrierung des Metallgehaltes ist Grundvoraussetzung für eine sinnvolle Verwertung.

Die Schlämme werden bei der pyrometallurgischen Verwertung den Vorstoffen zugeschlagen, die gleiche Metalle enthalten und daraufhin verhüttet. Der nicht verhüttbare Anteil bleibt als (thermisch vorbehandelter) Abfall zurück und wird in der Regel als Baustoff verwertet. Im Gegensatz zur Deponierung stört die organische Belastung des Schlammes die Verhüttung in der Regel nicht.

- Entwicklungsstand

Die Verhüttung von Oxiden oder Sulfiden ist ein schon seit langem industriell angewandtes Verfahren; relativ neu ist lediglich der Einsatz von Galvanikschlämmen als Ausgangsmaterial, die - im Gegensatz zu den Erzen - eine schwankende Zusammensetzung und einen höheren Wassergehalt aufweisen.

- ***Einsatzbereiche***

Der Einsatzbereich des Verfahrens umfaßt grundsätzlich alle metallhaltigen Galvanikschlämme. Allerdings werden die Galvanikschlämme in der metallerzeugenden Industrie als mengenmäßig untergeordnete Einsatzstoffe behandelt, das heißt, daß sie von ihrer Zusammensetzung her zu den Vorgaben der Metallhütten passen müssen, um angenommen zu werden.

- ***VVV-Potential***

Das Verwertungspotential entspricht dem Gehalt des Metalls im Galvanikschlamm, das durch das Verfahren zurückgewonnen wird. Gleichzeitig führt die thermische Behandlung zu einer Volumen- und Mengenreduktion des Restabfalls.

5.18.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Die Wirtschaftlichkeit der pyrometallurgischen Verwertung hängt davon ab, welche Vorstufen eingerichtet und welche Teilstrombehandlungen durchgeführt werden müssen, um einen Schlamm zu erhalten, der die Annahmekriterien der Hütte erfüllt. Zur Zeit scheitert die pyrometallurgische Verwertung noch oft an der nicht ausreichenden Schlammanfallmenge, die als Mindestannahmemenge deklariert ist.

Bei möglicher Verwertung sind dann - wirtschaftlich betrachtet - die Kosten für Transport und Entsorgung (meist: Deponierung) den Kosten für Transport und Verwertung gegenüberzustellen, die im Einzelfall stark differieren können. Ein nicht in Zahlen faßbarer wichtiger Aspekt ist die Sicherheit der Entsorgung/Verwertung, ausgedrückt im Zeitrahmen der Abnahmegarantie des Schlammes.

5.18.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

5.18.3.1 Schadlosigkeit

Von einer Schadlosigkeit der Verhüttung ist auszugehen, da das Verfahren in einer nach BImSchG zugelassenen Anlage erfolgt. Von einer weiteren Betrachtung der Belastungspfade in die Umweltbereiche Luft, Wasser, Abfall und Energie wird deshalb abgesehen.

5.18.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien

- Anreicherung von Schadstoffen

Eine Anreicherung von Schadstoffen findet nicht statt; ein Teil der Schadstoffe wird thermisch gespalten und unterliegt den immissionsschutzrechtlichen Abluftreinigungsvorschriften der Verhüttungsanlage.

- Verdünnung von Schadstoffen

Eine Verdünnung von Schadstoffen in anderen Medien erfolgt nicht unter der Voraussetzung, daß die Abluftreinigungsanlagen auf die eventuell zusätzlichen Belastungen durch Zuschlag von Galvanikschlamm zum Verhüttungsgut eingerichtet sind. Dies ist üblicherweise mit der immissionsschutzrechtlichen Genehmigung sichergestellt.

- Vermischung unterschiedlicher Abfälle

Es findet eine Vermischung mit den zu verhüttenden Erzen statt. Mit anderen Abfällen wird nur dann vermischt, wenn dies im Verwertungsverfahren vorgesehen ist. Allerdings sind nicht alle Bestandteile des Galvanikschlammes zur Ausbildung der Eigenschaften des Neuproduktes Metall erforderlich.

- Prinzip der hochwertigen Verwertung

Für angefallene Galvanikschlämme steht nur die Flüssig-flüssig-Extraktion (s. Kap. 5.19) als Alternative. Die pyrometallurgische Verwertung stellt eine zumindest teilweise werkstoffliche Verwertung dar.

- Prinzip der Transportminimierung

Die pyrometallurgische Verwertung erfolgt extern und ist mit Transportvorgängen verbunden.

5.19 Flüssig-flüssig Extraktion

5.19.1 Angaben zur Technik

- Beschreibung des Verfahrens

Eine weitere Möglichkeit zur (meist) externen Verwertung von Reststoffen aus Galvanisierbetrieben ist die flüssig-flüssig Extraktion. Bei der flüssig-flüssig Extraktion wird das metallhaltige Abwasser mit einer hydrophoben Phase vermischt, die organische Reaktionschemikalien gelöst enthält (Extraktionsmittel). Das Metall wird von dem Extraktionsmittel aufgenommen und kann mit der gesamten organischen Phase aus dem Wasser entfernt werden. Anschließend wird das Metall aus dem

Extraktionsmittel, das wieder eingesetzt werden kann, in konzentrierter Form gestrippt und kann dann der weiteren Verwertung wie z.B. der Verhüttung (s. Kap. 5.18) oder der Elektrolyse (s. Kap. 5.17) zugeführt werden. Zur Erzeugung eines metallsalzhaltigen Wassers muß der Galvanikschlamm (s. Kap. 4.1) gelaugt werden; als Laugungsmittel kommen Säuren und Laugen zum Einsatz, wie beispielsweise Schwefelsäure oder Ammoniak.

Abb. 5.19.1 zeigt das Verfahrensprinzip eines BMU-geförderten Forschungsvorhabens zur Verwertung von Galvanikschlämmen, das vom Zweckverband Sondermüllplätze Mittelfranken (ZVSMM) erarbeitet worden ist; es zeigt eindrücklich den enormen verfahrenstechnischen Umfang solcher Einrichtungen auf.

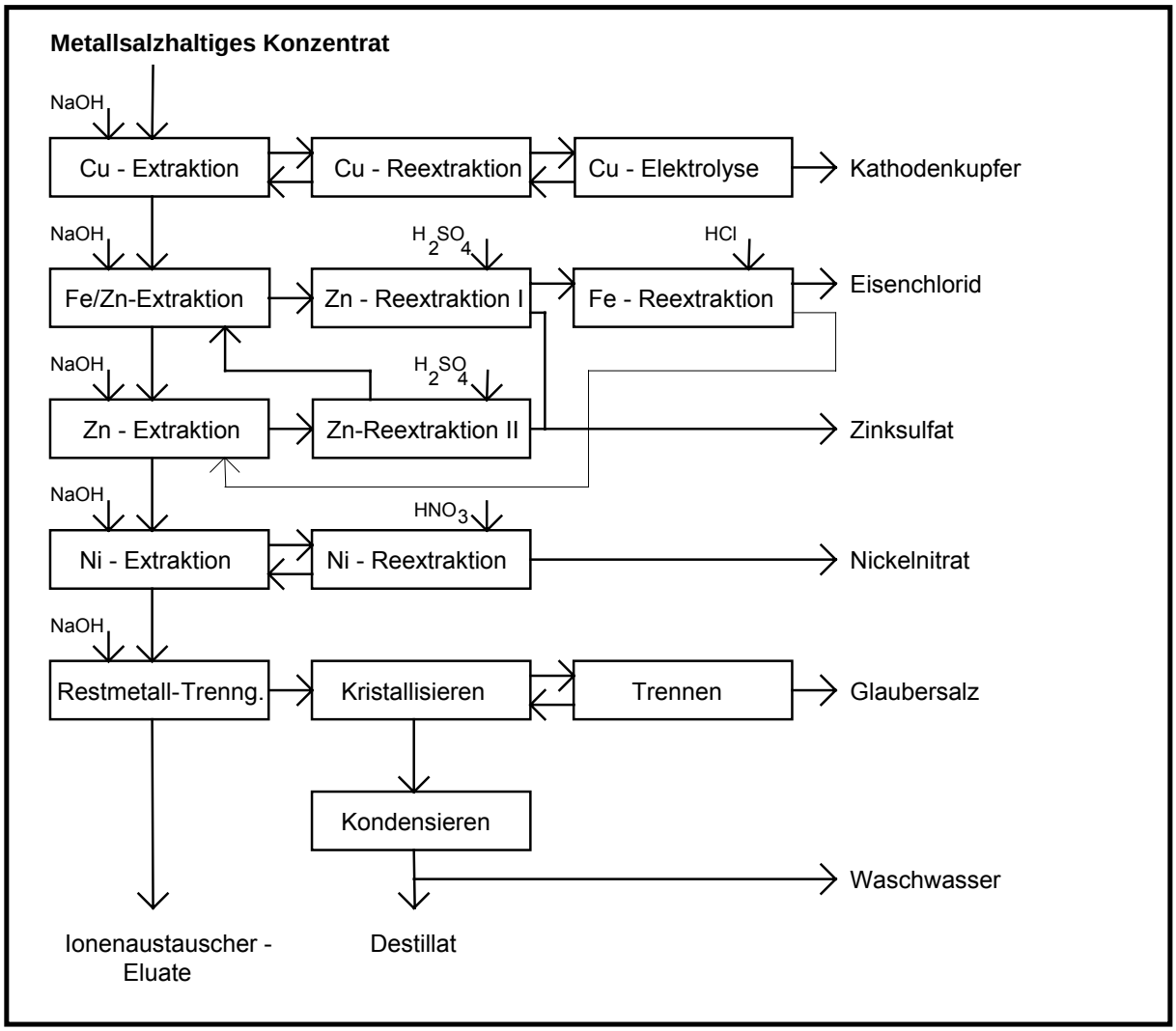

Abb. 5.19.1 : Blockschema der Verwertung von Galvanikschlämmen

Da die als kritisch erkannten Komponenten Chrom und Cadmium bereits vor dem Schlammanfall, somit also durch den Abfallerzeuger im Fertigungsbetrieb abgetrennt werden müssen und die erzeugten Sekundärrohstoffe geringere Güte als die erzeugten Neumetalle aufweisen, scheint eine Entlastung des Abfallmarktes durch breite Einführung der Schlammaufbereitung in naher Zukunft als sehr unwahrscheinlich.

Eine Weiterentwicklung der Solventextraktion stellt die Flüssigmembran-Permeation dar, bei der die Extraktions- und die Reextraktionsstufe zu einem Verfahrensschritt vereint wurden [Marr und Draxler: Flüssigmembran-Permeation in Fleischer: Abfallvermeidung in der Industrie]. Mit Hilfe einer Emulsion aus Extraktions- und Reextraktionsmittel gelangt das im Abwasser befindliche Metall in die Reextraktionsmittelphase, wobei das Extraktionsmittel als Metallüberträger fungiert. Anschließend werden die emulgierten Phasen des Extraktions- und Reextraktionsmittels durch ein elektrostatisches Hochfrequenzfeld getrennt und das im Reextraktionsmittel befindliche Metall kann weiterverarbeitet werden. Dieses Verfahren weist zwar eine geringere Selektivität gegenüber den einzelnen Metallen auf, ist aber als Aufkonzentrierungsstufe für Abwässer und verdünnte Lösungen einsetzbar.

- ***Entwicklungsstand***

Die flüssig-flüssig Extraktion ist zur Zeit als Aufbereitungsverfahren für Galvanikschlämme nicht verfügbar; sie wird allerdings bei einem Verwerter als Teil kleineren Umfangs des Aufbereitungsverfahrens angewandt (Information der ABAG, Fellbach). Gemeinsam mit der Flüssigmembran-Permeation befindet sie sich noch im Forschungs- und Entwicklungsstadium.

- ***Einsatzbereiche***

Der Einsatzbereich umfaßt grundsätzlich alle metallhaltigen Galvanikschlämme, wobei die Chrom und Cadmiumgehalte im zu verwertenden Schlamm eine bestimmte Maximalgrenze (ca. 2%) nicht überschreiten dürfen.

Eine Möglichkeit zur internen Anwendung der flüssig-flüssig Extraktion wird in einer technischen Druckschrift der Fa. Gütling dargestellt [Gütling News 1/87]. Das Verfahren ist in der Lage, Eisen, Kupfer, Zink und Nickel (s. Kap. 2.3.1, 2.3.2, 2.3.4, 3.1, 3.2, 4.1) selektiv aus einer Lösung zu extrahieren, sofern die Metalle nicht stark komplexgebunden sind. Das Extraktionsmittel wird daraufhin mit einer verdünnten Mineralsäure regeneriert und die in der Regenerationsstufe erzeugte Mineralsäure einer Elektrolyse zugeführt.

Extraktionsmittel und Mineralsäure können auf diese Weise im Kreislauf geführt werden. In der Druckschrift wird ein wöchentlich zu entsorgender Metallgehalt von 500 kg als Mindestgröße für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens angegeben.

- ***VVV-Potential***

Das Verwertungspotential entspricht dem Gehalt der Metalle im Galvanikschlamm, die durch das Verfahren abgetrennt und durch Kombination mit einem anderen Verfahren (z.B. Elektrolyse) zurückgewonnen werden. Genaue Angaben über Abfallstoffe, die durch den Einsatz der Extraktions- und Reextraktionsmittel entstehen und die den verwerteten Mengen gegenüberstehen, können aufgrund mangelnder Praxisdaten nicht angegeben werden.

5.19.2 Angaben zu Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit

Da für die Solventextraktion umfangreiche Vorbehandlungen vor den Extraktions- und Reextraktionsstufen notwendig sind, resultiert eine komplexe Großanlage mit hohem Chemikalieneinsatz. Sie scheidet deshalb als dezentrale Verwertungsmaßnahme aus und ist im Einzelfall als eine Alternative der externen Verwertung zu betrachten.

Die zitierte Anlage der ZVSMM steht mittlerweile für die Verwertung von Galvanikschlämmen nicht mehr zur Verfügung; als Grund wird mangelnde Wirtschaftlichkeit durch zu hohe Betriebskosten genannt [telef. Mitteilung der ZVSMM, April 1995]. In begrenztem Umfang wird die flüssig-flüssig Extraktion zur Abtrennung von Nickel, Kupfer, Cobalt und Zink bei der Fa. Jacob in Ennepetal eingesetzt, nachdem zuvor eine fraktionierte Fällung von Eisen, Chrom und Aluminium stattgefunden hat.

5.19.3 Informationen zur ökologischen Beurteilung

5.19.3.1 Schadlosigkeit

Von einer Schadlosigkeit der flüssig-flüssig Extraktion ist auszugehen, da das Verfahren in einer nach BImSchG zugelassenen Anlage zu erfolgen hat (Ziffern 8.4 und 8.8 des Anhangs der Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen, 4.BImSchV). Von einer weiteren Betrachtung der Belastungspfade in die Umweltbereiche Luft, Wasser, Abfall und Energie wird deshalb abgesehen.

5.19.3.2 Zusätzliche ökologische Kriterien

- Anreicherung von Schadstoffen

Eine Anreicherung von Schadstoffen findet durch die flüssig-flüssig Extraktion nicht statt.

- Verdünnung von Schadstoffen

Eine Verdünnung von Schadstoffen in anderen Medien erfolgt bei der Laugung, da bestimmte Inhaltsstoffe des Schlammes als Inhaltstoffe des Abwassers nach erfolgter Extraktion und Neutralisation abgeleitet werden. Flüchtige Bestandteile der eingesetzten organischen Lösemittel (Extraktions-/ Reextraktionsmittel) werden über Abluftreinigungsanlagen zurückgehalten. Die organische Phase löst sich in der wäßrigen entsprechend ihrer Löslichkeit.

- Vermischung unterschiedlicher Abfälle

Es findet eine Vermischung des Verwertungsgutes mit dem Laugungsmittel statt, wobei ein bestimmter Anteil im Laugungsmittel verbleibt.

- Prinzip der hochwertigen Verwertung

Im Idealfall werden die als Schlamm angefallenen Schwermetalle zurückgewonnen. Da ein bestimmter Anteil des Galvanikschlammes aus anderen Komponenten besteht, die sich in den Extraktions-/ Reextraktionsmitteln wiederfinden, kann deren Nutzungsdauer nicht unbegrenzt sein. Die flüssig-flüssig-Extraktion ist jedoch - wie auch die die pyrometallurgische Verwertung - zumindest eine teilweise werkstoffliche Verwertungsform.

- Prinzip der Transportminimierung

Die flüssig-flüssig Extraktion erfolgt üblicherweise extern und ist deshalb mit Transportvorgängen verbunden.

5.20 Externe Verwerter

5.20.1 Liste der externen Verwerter

Die nachfolgende Liste von Verwertungsfirmen, die Reststoffe aus der Galvanotechnik annehmen (Tabelle 5.20.1) wurde mit Hilfe der "Verwerterliste für Reststoffe aus der Galvanotechnik" [ZVEI, August 1994] sowie aufgrund persönlicher Angaben der Betreiber von Verwerterbetrieben zusammengestellt.

Die angegebenen Werte sind Anhaltswerte für die wirtschaftlich vorteilhafte externe Verwertung von Galvanikschlämmen. Die angegebenen Einsatzgrenzen beziehen sich auf die Trockensubstanz und verstehen sich vorbehaltlich einer Einzelfallprüfung.

Die Verwertungsart "pyrometallurgische Verwertung" wurde in den vorherigen Kapiteln gesondert beschrieben. Zu den chemisch-physikalisch-biologischen Behandlungsverfahren (CPB), die einige Betreiber als Verwertungsart angaben, gehören z.B. die Elektrolyse, Ionenaustauscherverfahen, Mikro-/Ultrafiltration. Auch diese Verfahren sind oben bereits beschrieben. Es war jedoch nicht möglich, von den Betreibern zu erfahren, welche Technik bei welcher Abfallart im speziellen eingesetzt wird, wenn als Verwertungsart CPB angegeben wurde. Die Adressen der Verwerter finden sich im Anschluß an die Tabelle 5.20.1 in Kap. 5.20.2.

Tabelle 5.20.1: Abfälle und mögliche Verwertungsbetriebe

AS	**Bezeichnung**	**Verwertungsbetrieb mit Angabe der Annahmebedingungen**
511 01	Cyanidhaltiger Galvanikschlamm	GTL: Cu, Ni, Zn, Cr (III) Schlämme 1-10 g/t komplexes Cyanid möglich. Störstoffe: F, Cl, Hg, As WRC: 1 ppm/l freies CN, 1% komplexes CN. verwertb. Metalle: Cu: 5%. Pb: 10%. Sn: 5%. Zn: 25%. Edelmetalle Doduco: Edelmetallhaltige Schlämme
511 02	Chrom(VI)haltiger Galvanikschlamm	BUS: mehr als 20% vom Metallgehalt als Chrom. Störstoffe: Cu, Pb, Na, K, Ca, Cl, S, Zn. Mindestabnahme 10t WRC: Bis 1% Cr (VI) verwertbare Metalle s.o.
511 03	Chrom(III)haltiger Galvanikschlamm	BUS: siehe Cr (VI)
511 04	Kupferhaltiger Galvanikschlamm	BUS: min. 20% C u. Störstoffe: Cr, Ni, Na, K, Ca, Cd, Cl, Wasser . Mindestabnahme 10t GTL: siehe cyanidhaltiger Galvanikschlamm WRC: min 5% Cu, Störstoffe: Cd, Cl, As, F, Hg, Pb, Se, Gramm Umwelttechnik: Verwertung durch Elektrolyse; keine Angaben über Grenzkonzentrationen; Entscheidung über Annahme im Einzelfall Siegfried Jacob Metallwerke: min. 5% Cu, CN-frei

AS	Bezeichnung	Verwertungsbetrieb mit Angabe der Annahmebedingungen
511 05	Zinkhaltiger Galvanikschlamm	Harzer Zink: min. 5% Zn. Störstoffe: Cl, Cd, S, CN, Chloride, PCB, Dioxin, Pb. BUS: mehr als 20% vom Metallgehalt als Zn, Störstoffe: Cr, Ni, Cu, Na, K, Ca, Cl, S, F. Mindestabnahme 10t Albert Edelmannn: min. 20% Zn. Störstoffe: CN, Cr (VI), TS > 70%. Mindestabn.: 2t WRC: Zn min. 25%; Störstoffe: Cd, Cl, As, F, Hg, Pb, Se, Siegfried Jacob Metallwerke: min. 5% Zn, CN-frei
511 06	Cadmiumhaltiger Galvanikschlamm	Gramm Umwelttechnik: Verwertung durch Elektrolyse, keine Angaben über Grenzkonzentrationen; Entscheidung über Annahme im Einzelfall
511 07	Nickelhaltiger Galvanikschlamm	Gramm Umwelttechnik: Verwertung durch Elektrolyse, keine Angaben über Grenzkonzentrationen; Entscheidung über Annahme im Einzelfall BUS: Störstoffe: Cr, Ni, Cu, Na, K, Ca, Cl, S, F. Mindestabnahme 10t GTL: Störstoffe: F, Cl, Hg, As WRC: min. 5% Ni. Störstoffe: Cd, Cl, As, F, Hg, Pb, Se, Siegfried Jacob Metallwerke: min. 5% Ni, CN-frei
511 11	Blei- oder zinn-haltiger Galvanik-schlamm	Gramm Umwelttechnik Verwertung durch Elektrolyse, keine Angaben über Grenzkonzentrationen; Entscheidung über Annahme im Einzelfall WRC: Sn min. 5%; Störstoffe: Cd, Cl, As, F, Hg, Pb, Se.
521 02	Anorg. Säuren, Säuregemische und Beizen (sauer)	AWETA: Verwertung möglich, wenn Säuren wieder als Behandlungslösungen einsetzbar sind.
524 02	Laugen, Laugen-gemische und Beizen (basisch)	AWETA: Verwertung möglich, wenn Laugen wieder als Behandlungslösungen einsetzbar sind.
527 12	Konzentrate und Halbkonzentrate, Chrom(VI)haltig	AWETA: Verwertung, wenn genügend hohe Metallkonzentration zur Verwertung vorhanden; Definition im Einzelfall
527 13	Konzentrate und Halbkonzentrate, cyanidhaltig	AWETA: Verwertung, wenn genügend hohe Metallkonzentration zur Verwertung vorhanden; Definition im Einzelfall
527 14	Spül- und Wasch-wasser, cyanid-haltig	AWETA: Verwertung, wenn genügend hohe Metallkonzentration zur Verwertung vorhanden; Definition im Einzelfall

AS	Bezeichnung	Verwertungsbetrieb mit Angabe der Annahmebedingungen
527 16	Konzentrate und Halbkonzentrate, metallsalzhaltig	AWETA: Verwertung, wenn genügend hohe Metallkonzentration zur Verwertung vorhanden; Definition im Einzelfall Siegfried Jacob Metallhütte: Ni, Cu, Zn haltige Lösungen
527 20	Spül- und Wasch-wasser, metall-salzhaltig	AWETA: Verwertung, wenn genügend hohe Metallkonzentration zur Verwertung vorhanden; Definition im Einzelfall Siegfried Jacob Metallhütte: Ni, Cu, Zn haltige Lösungen
527 22	Eisensalzlösungen	AWETA: Verwertung, wenn genügend Eisen zur Verwertung vorhanden; Definition im Einzelfall

5.20.2 Adressen der Verwerter

Die hier aufgeführte Adressenliste stellt eine Auswahl externer Verwerter dar, deren Annahmebedingungen in Kapitel 5.20.1 näher beschreiben sind. Die Adressen weiterer Verwerter können dem Verwerterhandbuch der ABAG entnommen werden. Die Adressen der in Kap. 5.20.1 aufgeführten Betriebe lauten:

AWETA GmbH
Gensler Str. 13
13055 Berlin
030/9764294
Frau Dr. Schwan
Verwertungsart: CPB

DODUCO GmbH & Co.
Im Altgefäll 12
75181 Pforzheim
07231/602398
Herr Nittel
Verwertungsart: Edelmetallscheide

B.U.S. Projekt
Dag-Hammarskjöld-Weg 3
65760 Eschborn
06196/920994
Herr Rados
Verwertungsart: Verhüttung

Gramm GmbH & Co. KG Im GmbH
Einsteinstraße 4
71254 Ditzingenn
07152/55040
Herr Gramm
Verwertungsart: CPB

Albert Edelmann Metall GmbH
Pottaschwald 18
66386 St. Ingbert
06894/970150
Herr Edelmann
Verwertungsart: Verhüttung

Siegfried Jacob Metallwerke
Jacobstr. 41-45
58256 Ennepetal-Voerde
02333/985188
Herr Dr. Dörner
Verwertungsart: Verhüttung

GTL-Umwelt-Service Leipzig GmbH
Torgauer Str. 76
04318 Leipzig
0341/69644290
Herr Spielvogel
Verwertungsart: Verhüttung

Harzer Zink GmbH
Landstr. 93
38644 Goslar
05321/688400
Herr Rehbein
Verwertungsart: Verhüttung

World Resources Company (WRC)
Kleine Frankfurter Str. 2
65189 Wiesbaden
0611/378167
Herr Schultz
Verwertungsart: Herstellung von Metallkonzentraten, die als Metallrohstoff in Hütten eingesetzt werden

6 Abfälle und VVV-Maßnahmen/-Verfahren (Zusammenstellung der Kap. 4 und 5)

Die folgenden Tabellen (Tab. 6.1) dienen der Zusammenfassung der in Kapitel 4 und 5 getroffenen Aussagen. Mit ihrer Hilfe kann ein schneller Überblick gewonnen werden für die jeder aufgeführten Abfallart zugeordneten VVV-Maßnahmen.

Der einzelnen VVV-Maßnahme sind jeweils Informationen über ihren Anwendungsbereich, ihre Einsatzgrenzen sowie über die ökologische Bewertung des Verfahrens und das qualitative Nutzen-/ Kostenverhältnis zugeordnet, so daß sich eine komprimierte Datensammlung ergibt. Die Begriffe “gering”, “mittel” und “hoch” für die qualitative Bewertung des Nutzen-/Kostenverhältnisses bezeichnen erwartete Amortisationszeiten im Bereich von über zehn Jahren (“gering”), von fünf bis zehn Jahren (“mittel”) und von bis zu fünf Jahren (“hoch”), die - ohne Kenntnis der jeweiligen Randbedingungen - dem betrachteten Verfahren zugeschrieben werden.

Tabelle 6.1: Abfälle und mögliche VVV Maßnahmen/Verfahren

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51101 cyanidischer Galvanikschlamm	Verdunster (Kap. 5.6)	Spülwasseraufkonzen-trierung	Tensidhaltige Elektrolyte schäumen, Anreicherung von Carbonaten ist möglich [0, 0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Verdampfer (Kap. 5.7)	Spülwasseraufkonzen-trierung	Schädigung organischer Inhaltsstoffe erfolgt Abstimmung Wirkstoffe/ Verdampfer erforderlich [0, 0]	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Aus-wirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Ionenaustauscher (Kap. 5.8)	Spülwasseraufkonzen-trierung	Regeneratmenge (pro val Elektrolyt entstehen ca. 12 l Eluate; je größer die Metallkonz. im Spül-wasser, desto häufiger muß regeneriert werden) [0]	mittel	vorteilhaft, wenn Vermeidungs-maßnahmen ausgeschöpft; keine Auswirkungen auf die Bereiche Luft und Abfall Aufsalzung des Abwassers
	Elektrodialyse (Kap. 5.10)	Spülwasseraufkonzen-trierung bei: cyanidisch Kupfer, cyanidisch Edelmetall	Grenzstromdichte Einsatz von Komplexbildnern und org. Stoffen Wassertransport (Rückdiffusion durch osmot. Effekt → Verdünnung) Diluatkreislauf ermöglicht Abreinigung bis zu Werten um 1g/l [0, 0, 0]	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Aus-wirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51101 cyanidischer Galvanikschlamm	Ultra-/Mikrofiltration (Kap. 5.15)	cyanidische Entfettungsbäder	Vorfilter erforderlich, ca. 10% Schlupf, org. Verblockungen, Temperatur max 65°C	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall
	Umkehrosmose (Kap. 5.9)	Spülwasseraufkonzentrierung bei cyanidischen Kupfer/ Messing-elektrolyten	Vorfiltration erforderlich Aufkonzentrierung begrenzt (Wasserab-trennung max.ca. 80%)	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall Energieaufwand (hoher Druck)
	Aktivkohlefiltration (Kap. 5.14)	cyanidische Elektrolyte, Badpflege	unselektive Entfernung aller Organika erfolgt	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall fällt Aktiv-kohle als Abfall an und/oder Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	Filtration (Kap. 5.13)	cyanidische Elektrolyte, Badpflege	keine	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall Auswirkungen auf den Abfall- und/oder Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51101 cyanidischer Galvanikschlamm	Kristallisation (Kap. 5.16)	cyanidische Elektrolyte, Badpflege	Löslichkeit der Salze nimmt mit fallender Temperatur nicht/ nicht genügend ab [0]	hoch	insgesamt vorteilhaft keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Elektrolyse (Kap. 5.17)	Metallrückgewinnung aus cyanidischen Elektrolyten und Spülwässern	Energieaufwand Wertverlust des Metalls durch Mitabscheidung von Fremdmetallen. Edelmetalle bis unter Grenzwert, bei "edlen" Buntmetallen ebenfalls gut möglich, bis in mg Bereich [0, 0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
51102 Chrom (VI) haltiger Galvanikschlamm	Verdunster (Kap. 5.6)	Spülwasseraufkonzentrierung	Tensidhaltige Elektrolyte schäumen organisches Material wird rückgeführt [0, 0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Verdampfer (Kap. 5.7)	Spülwasseraufkonzentrierung	Schädigung organischer Inhaltsstoffe erfolgt Abstimmung Wirkstoffe/ Verdampfer erforderlich [0, 0]	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51102 Chrom (VI) haltiger Galvanikschlamm	Ionenaustauscher (Kap. 5.8)	Spülwasseraufkonzentrierung	Hohe Regeneriermittel-menge aufwendige Verfahrens-technik [0]	mittel	vorteilhaft, wenn Vermeidungsmaßnahmen ausgeschöpft; keine Auswirkungen auf die Bereiche Luft und Abfall Aufsalzung des Abwassers
	Ionenaustauscher (Kap. 5.8)	Chromelektrolyt, Prozeßbadpflege	Elektrolyt auf 180 mg/l verdünnen, Raumtemperatur nötig [0]	mittel	insgesamt vorteilhaft keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall
	Umkehrosmose (Kap. 5.9)	Spülwasseraufkonzentrierung	Vorfilter erforderlich Aufkonzentrierung auf über 10% unrentabel. [0]	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall Energieaufwand (hoher Druck)
	Elektrodialyse (Kap. 5.10)	Spülwasseraufkonzen-trierung	Grenzstromdichte Einsatz von Komplexbildnern und org. Stoffen Wassertransport (Rück-diffusion durch osmot. Effekt → Verdünnung) Diluat hat keine Einleit-qualität [0]	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51102 Chrom (VI) haltiger Galvanikschlamm	Elektrodialyse (Kap. 5.10)	Chromelektrolyt, Prozeßbadpflege	Grenzstromdichte Einsatz von Komplexbildnern und org. Stoffen Wassertransport (Rück-diffusion durch osmot. Effekt → Verdünnung) Diluatkreislauf ermöglicht Abreinigung bis zu Werten um 1g/l c_{CrO3} < 100 mg/l [17, 58]	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Elektrolyse (Kap. 5.17)	Chromelektrolyt, anodische Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI)	erst im Entwicklungsstadium	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Filtration (Kap. 5.13)	Chrom(VI)elektrolyte Prozeßbadpflege	keine	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall Auswirkungen auf den Abfall- und/oder Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51103 Chrom (III) haltiger Galvanikschlamm	Verdunster (Kap. 5.6)	Spülwasseraufkonzentrierung	Tensidhaltige Elektrolyte schäumen organisches Material wird rückgeführt [0, 0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Verdampfer (Kap. 5.7)	Spülwasseraufkonzentrierung	Schädigung organischer Inhaltsstoffe erfolgt Abstimmung Wirkstoffe/ Verdampfer erforderlich [0, 0]	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Ionenaustauscher (Kap. 5.8)	Chromelektrolyt	Elektrolyt auf 180 mg/l verdünnen, Raumtemperatur nötig [0]	mittel	insgesamt vorteilhaft keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall
	Ionenaustauscher (Kap. 5.8)	Spülwasseraufkonzentrierung	Hohe Regeneriermittel-menge aufwendige Verfahrens-technik [0]	mittel	vorteilhaft, wenn Vermeidungsmaßnahmen ausgeschöpft; keine Auswirkungen auf die Bereiche Luft und Abfall Aufsalzung des Abwassers
	Umkehrosmose (Kap. 5.9)	Spülwasseraufkonzentrierung	Vorfiltration erforderlich Aufkonzentrierung auf über 10% unrentabel. [0]	gerimg	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall Energieaufwand (hoher Druck)

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51103 Chrom (III) haltiger Galvanikschlamm	Elektrodialyse (Kap. 5.10)	Spülwasseraufkonzen-trierung	Grenzstromdichte Einsatz von Komplexbildnern und org. Stoffen Wassertransport (Rück-diffusion durch osmot. Effekt → Verdünnung) Aufkonzentrierung bis ca. 90 g/l möglich Diluat hat keine Einleit-qualität [0]	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Aktivkohlefiltration (Kap. 5.14)	Chrom(III)elektrolyt Prozeßbadpflege	unselektive Entfernung aller Organika erfolgt	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall fällt Aktiv-kohle als Abfall an und/oder Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	Filtration (Kap. 5.13)	Chrom(III)elektrolyt Prozeßbadpflege	keine	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall Auswirkungen auf den Abfall- und/oder den Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	externe Verwertung (Kap. 5.20)	chrom(III)haltiger Galvanikschlamm	Metallgehalt, Gefahrstoffe, Fremdmetalle	mittel	vorteilhaft mit Einschränkungen Einzelfallprüfung erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51104 Kupferhaltiger Galvanikschlamm	Verdunster (Kap. 5.6)	Spülwasseraufkonzentrierung	Tensidhaltige Elektrolyte schäumen organisches Material wird rückgeführt [0, 0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Verdampfer (Kap. 5.7)	Spülwasseraufkonzentrierung	Zerstörung der org. Inhaltsstoffe	mittel	Energieaufwand erforderlich
	Elektrodialyse (Kap. 5.10)	Spülwasseraufkonzentrierung	Grenzstromdichte Einsatz von Komplexbildnern und org. Stoffen Wassertransport (Rück-diffusion durch osmot. Effekt → Verdünnung) Diluatkreislauf ermöglicht Abreinigung bis zu Werten um 1g/l. [0]	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Ionenaustauscher (Kap. 5.8)	Kupferelektrolyt, Spülwasseraufkonzentrierung	Hohe Regeneratmenge (je größer Metallkonz. im Spülwasser, desto häufi-ger wird regeneriert) EDTA-Komplexierung Spülw. mit bis 500mg/l Ab-reinigung auf Einleiterqualität [0]	mittel	vorteilhaft, wenn Vermeidungsmaßnahmen ausgeschöpft; keine Auswirkungen auf die Bereiche Luft und Abfall Aufsalzung des Abwassers

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51104 Kupferhaltiger Galvanikschlamm	Elektrolyse (Kap. 5.17)	Metallrückgewinnung aus Spülwässern und Prozeßbädern	Wertverlust des Metalls durch Mitabscheidung von Fremdmetallen Abreinigung bis in mg/l Bereich [0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall;
	Aktivkohlefiltration (Kap. 5.14)	Kupferelektrolyt, Badpflege	unselektive Entfernung aller Organika	hoch	Aktivkohle u.U. als Abfall Energieaufwand erforderlich
	Filtration (Kap. 5.13)	Kupferelektrolyt, Prozeßbadpflege	keine	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall Auswirkungen auf den Abfall- und/oder den Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	Acid Retardation (Kap. 5.11)	schwefelsaure Kupferätzlösungen	Trennschärfe muß ausreichend sein Der wiederverwertbare Teil hat nach Behandlung den ursprünglichen Schwefelsäuregehalt und 50% Kupfergehalt [0]	mittel	insgesamt vorteilhaft Einzelfallprüfung erforderlich
	Kristallisation (Kap. 5.16)	Kupferbeizen Kupferätzlösungen	Bei Abkühlung auf Raumtemperatur sinkt der Kupfergehalt bis auf ca. 40 g/l [0]	hoch	insgesamt vorteilhaft keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51104 Kupferhaltiger Galvanikschlamm	externe Verwertung CPB (Elektrolyse) (Kap. 5.20, 4.3.1, 5.17)	kupferh. Schlamm	Metallgehalt Gefahrstoffe Fremdmetalle	mittel	Einzelfallprüfung erforderlich
	externe Verwertung Verhüttung (Kap. 5.20)	kupferh. Schlamm	Metallgehalt Gefahrstoffe Fremdmetalle	mittel	Einzelfallprüfung erforderlich
51105 Zinkhaltiger Galvanikschlamm	Verdunster (Kap. 5.6)	Spülwasseraufkonzentrierung	Tensidhaltige Elektrolyte schäumen organisches Material wird rückgeführt [0, 0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Verdampfer (Kap. 5.7)	Spülwasseraufkonzentrierung	Schädigung organischer Inhaltsstoffe erfolgt Abstimmung Wirkstoffe/ Verdampfer erforderlich [0, 0]	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Kristallisation (Kap. 5.16)	cyanidische Zinkbäder mit Eisenanoden, Prozeßbadpflege	Sodagehalt läßt sich bei 60 g/l halten Löslichkeit der Salze nimmt mit fallender Temperatur nicht/ nicht genügend ab [0]	hoch	insgesamt vorteilhaft keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51105 Zinkhaltiger Galvanikschlamm	Aktivkohlefiltration (Kap. 5.14)	Zinkelektrolyte, Prozeßbadpflege	unselektive Entfernung aller Organika erfolgt	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall fällt Aktiv-kohle als Abfall an und/oder Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	Filtration (Kap. 5.13)	Zinkelektrolyte, Prozeßbadpflege	keine	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall Auswirkungen auf den Abfall- und/oder den Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	Elektrolyse (Kap. 5.17)	Zinkelektrolyte, Prozeßbadpflege	selektive Reinigung von überschüssigem Zink	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umwelt-relevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Elektrolyse (Kap. 5.17)	Zinkrückgewinnung aus Konzentraten und Spülwässern	Energieaufwand Wertverlust des Metalls durch Mitabscheidung von Fremdmetallen Abreinigung bis in mg/l Bereich	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	externe Verwertung Verhüttung (Kap. 5.20)	zinkh. Schlamm	Metallgehalt Gefahrstoffe Fremdmetalle	mittel	Einzelfallprüfung erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51106 Cadmiumhaltiger Galvanikschlamm	Verdunster (Kap. 5.6)	Spülwasseraufkonzentrierung	Tensidhaltige Elektrolyte schäumen organisches Material wird rückgeführt [0, 0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Verdampfer (Kap. 5.7)	Spülwasseraufkonzentrierung	Schädigung organischer Inhaltsstoffe erfolgt Abstimmung Wirkstoffe/ Verdampfer erforderlich [0, 0]	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Ionenaustauscher (Kap. 5.8)	Elektrolyt, Prozeßbadpflege	Hohe Regeneratmenge (je größer Metallkonz. im Spülwasser, desto häufi-ger muß regeneriert werden)	mittel	vorteilhaft, wenn Vermeidungsmaßnahmen ausgeschöpft; keine relevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall
	Filtration (Kap. 5.13)	Cadmiumelektrolyte, Prozeßbadbehandlung	keine	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall Auswirkungen auf den Abfall- und/oder den Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	ext. Verwertg.,CPB (Elektrolyse) (Kap. 5.20, 4.3.1, 5.17)	cadmiumh. Schlamm	Metallgehalt Gefahrstoffe Energieeinsatz	mittel	Einzelfallprüfung erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51106 Cadmiumhaltiger Galvanikschlamm	Elektrodialyse (Kap. 5.10)	Spülwasseraufkonzentrierung	Grenzstromdichte Einsatz von Komplexbildnern und org. Stoffen Wassertransport (Rück-diffusion durch osmot. Effekt → Verdünnung) Diluatkreislauf ermöglicht Abreinigung bis zu Werten um 1g/l [72]	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Aktivkohlefiltration (Kap. 5.14)	Cadmiumelektrolyte, Prozeßbadpflege	unselektive Entfernung aller Organika erfolgt	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall fällt Aktiv-kohle als Abfall an und/oder Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	Elektrolyse (Kap. 5.17)	Metallrückgewinnung aus Spülwässern und Prozeßbädern	Energieaufwand Wertverlust des Metalls durch Mitabscheidung von Fremdmetallen Abreinigung bis in mg/l Bereich	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51107 Nickelhaltiger Galvanikschlamm	Verdunster (Kap. 5.6)	Spülwasseraufkonzentrierung	Tensidhaltige Elektrolyte schäumen organisches Material wird rückgeführt [0, 0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Verdampfer (Kap. 5.7)	Spülwasseraufkonzentrierung	Schädigung organischer Inhaltsstoffe erfolgt Abstimmung Wirkstoffe/ Verdampfer erforderlich [0, 0]	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Ionenaustauscher (Kap. 5.8)	Spülwasseraufkonzentrierung	Hohe Regeneratmenge (je größer Metallkonz. im Spülwasser, desto häufi-ger muß regeneriert werden) [0]	mittel	vorteilhaft, wenn Vermeidungsmaßnahmen ausgeschöpft; keine Auswirkungen auf die Bereiche Luft und Abfall Aufsalzung des Abwassers
	Elektrodialyse (Kap. 5.10)	Spülwasseraufkonzentrierung	Grenzstromdichte Einsatz von Komplexbildnern und org. Stoffen Wassertransport (Rück-diffusion durch osmot. Effekt → Verdünnung) Diluatkreislauf ermöglicht Abreinigung bis zu Werten um 1g/l [0, 0]	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51107 Nickelhaltiger Galvanikschlamm	Aktivkohlefiltration (Kap. 5.14)	Nickelelektrolyte Prozeßbadpflege	unselektive Entfernung aller Organika erfolgt	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall fällt Aktiv-kohle als Abfall an und/oder Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	Filtration (Kap. 5.13)	Nickelelektrolyte, Prozeßbadpflege	keine	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall Auswirkungen auf den Abfall- und/oder den Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	Elektrolyse (Kap. 5.17)	Nickelelektrolyte, Prozeßbadpflege	Wertverlust des Metalls durch Mitabscheidung von Fremdmetallen Entfernung des über-schüssigen Nickels aus dem Elektrolyten möglich [0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Elektrolyse (Kap. 5.17)	Nickelrückgewinnung aus Konzentraten und Spülwässern	Wertverlust des Metalls durch Mitabscheidung von Fremdmetallen Abreinigung bis in mg/l Bereich.	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51107 Nickelhaltiger Galvanikschlamm	Acid Retardation (Kap. 5.11)	Nickelhaltige Salpetersäurebeize, Prozeßbadpflege	Trennschärfe muß ausreichend sein Der wiederverwertbare Teil hat nach Behandlung den ursprünglichen Säuregehalt und 50% Nickelgehalt [0]	mittel	Einzelfallprüfung erforderlich
	Dialyse (Kap. 5.12)	Nickelhaltige Salpetersäurebeize, Prozeßbadpflege	Metallschlupf muß möglichst gering sein zus. Frischwasserbedarf Membranen nur begrenzt temperaturbeständig Membranstandzeiten bis 5 Jahre [0]	gering	Im Einzelfall prüfpflichtig
	externe Verwertung Verhüttung (Kap. 5.20)	nickelh. Schlamm	Metallgehalt Gefahrstoffe Fremdmetalle	mittel	vorteilhaft mit Einschränkungen Einzelfallprüfung erforderlich
	externe Verwertung CPB (Elektrolyse) (Kap. 5.20, 4.3.1, 5.17)	nickelh. Schlamm	Metallgehalt Gefahrstoffe Fremdmetalle	mittel	Einzelfallprüfung erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51111 Blei- oder zinnhaltiger Galvanikschlamm	Verdunster (Kap. 5.6)	Spülwasseraufkonzentrierung	Tensidhaltige Elektrolyte schäumen organisches Material wird rückgeführt [0, 0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Verdampfer (Kap. 5.7)	Spülwasseraufkonzentrierung	Schädigung organischer Inhaltsstoffe erfolgt Abstimmung Wirkstoffe/ Verdampfer erforderlich [0, 0]	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Aktivkohlefiltration (Kap. 5.14)	Elektrolyte Prozeßbadpflege	unselektive Entfernung aller Organika erfolgt	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall fällt Aktiv-kohle als Abfall an und/oder Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	Filtration (Kap. 5.13)	Elektrolyte, Prozeßbadpflege	keine	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall Auswirkungen auf den Abfall- und/oder den Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	externe Verwertung Verhüttung (Kap. 5.20)	blei- zinnh. Schlamm	Metallgehalt Gefahrstoffe Fremdmetalle	mittel	Einzelfallprüfung erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51111 Blei- oder zinnhaltiger Galvanikschlamm	externe Verwertung CPB (Elektrolyse) (Kap. 5.20, 4.3.1, 5.17)	blei- zinnh. Schlamm	Metallgehalt Gefahrstoffe Fremdmetalle	mittel	Einzelfallprüfung erforderlich

51112 sonstige Galvanikschlämme	Verdunster (Kap. 5.6)	Spülwasseraufkonzentrierung	Tensidhaltige Elektrolyte schäumen organisches Material wird rückgeführt [0, 0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Verdampfer (Kap. 5.7)	Spülwasseraufkonzentrierung	Schädigung organischer Inhaltsstoffe erfolgt Abstimmung Wirkstoffe/ Verdampfer erforderlich [0, 0]	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Ionenaustauscher (Kap. 5.8)	Spülwasseraufkonzentrierung	Hohe Regeneratmenge (je größer Metallkonz. im Spülwasser, desto häufi-ger muß regeneriert werden) Abreinigung bis auf Einleitgrenzwerte	mittel	vorteilhaft, wenn Vermeidungsmaßnahmen ausgeschöpft; keine Auswirkungen auf die Bereiche Luft und Abfall Aufsalzung des Abwassers
	externe Verwertung (Kap. 5.20)	Schlamm mit mindestens 30% TS. Als Versatz 90% TS	Schlammenge Gefahrstoffe Metallgehalte	mittel	Einzelfallprüfung erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
51112 sonstige Galvanikschlämme	Elektrodialyse (Kap. 5.10)	Spülwasseraufkonzentrierung	Grenzstromdichte Einsatz von Komplexbildnern und org. Stoffen Wassertransport (Rück-diffusion durch osmot. Effekt → Verdünnung) Diluatkreislauf ermöglicht Abreinigung bis zu Werten um 1g/l	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Aktivkohlefiltration (Kap. 5.14)	Elektrolyte Prozeßbadpflege	unselektive Entfernung aller Organika erfolgt	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall fällt Aktiv-kohle als Abfall an und/oder Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	Filtration (Kap. 5.13)	Elektrolyte, Prozeßbadpflege	keine	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall Auswirkungen auf den Abfall- und/oder den Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	Elektrolyse (Kap. 5.17)	Metallrückgewinnung aus Konzentraten, Halbkonzentraten und Spülwässern	Wertverlust des Metalls durch Mitabscheidung von Fremdmetallen Abreinigung bis in mg/l Bereich	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen/Kosten	ökologische Bewertung
52102 anorganische Säuren Säuregemische und Beizen (sauer)	Elektrodialyse (Kap. 5.10)	Beizregeneration schwefelsaurer Beizen	Grenzstromdichte Einsatz von Inhibitoren, Wassertransport (Rück-diffusion durch osmot. Effekt → Verdünnung) [0]	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Acid Retardation (Kap. 5.11)	Metallhaltige Beizen Anodisierbäder	Trennschärfe muß ausreichend sein Der wiederverwertbare Teil hat nach Behandlung den ur-sprünglichen Säuregehalt und 50% des Metallgehalts [0], [0]	mittel	insgesamt vorteilhaft Einzelfallprüfung erforderlich
	Dialyse (Kap. 5.12)	Metallhaltige Beizen Anodisierbäder	Metallschlupf muß möglichst gering sein Volumenzunahme Membranstandzeiten [0]	gering	insgesamt vorteilhaft Im Einzelfall prüfpflichtig

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
52102 anorganische Säuren Säuregemische und Beizen (sauer)	Elektrolyse (Kap. 5.17)	Regeneration von schwefelsauren Eisenbeizen Kupferbeizen	Energieaufwand Verfahrenstechnischer Aufwand [0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Ionenaustauscher (Kap. 5.8)	Beizbadpflege von Phosphor- und Chromsäurebeizen	Hohe Regeneratmenge (je größer Metallkonz. im Spülwasser, desto häufi-ger muß regeneriert werden) Entfernung bis in g/l- Be-reiche zur Aufrechterhal-tung der Beizfähigkeit [0]	mittel	vorteilhaft, wenn Vermeidungs-maßnahmen ausgeschöpft; keine relevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall
	Kristallisation (Kap. 5.16)	schwefelsaure Beizen	Löslichkeit der Salze nimmt mit fallender Temperatur nicht/ nicht genügend ab [0]	hoch	insgesamt vorteilhaft keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	externe Verwertung CPB (Kap. 5.20, 4.3.1)	Aufbereitung verunreinigter Säuren zum Wiedereinsatz	Metallgehalt Gefahrstoffe Organika Energieeinsatz	niedrig	Einzelfallprüfung erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
52402 Laugen, Laugen-gemische und Beizen (basisch)	Kristallisation (Kap. 5.16)	alkalische Aluminiumbeizen	Löslichkeit der Salze nimmt mit fallender Temperatur nicht/ nicht genügend ab [0]	hoch	insgesamt vorteilhaft keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	externe Verwertung CPB (Kap. 5.20, 4.3.1)	Aufbereitung verunreinigter Säuren zum Wiedereinsatz	Metallgehalt Gefahrstoffe Organika Energieeinsatz	niedrig	vorteilhaft mit Einschränkungen Einzelfallprüfung erforderlich
52712 Konzentrate und Halb-konzentrate, Cr(VI)-haltig	Verdampfer (Kap. 5.7)	Spülwasseraufkonzentrierung	Schädigung organischer Inhaltsstoffe erfolgt Abstimmung Wirkstoffe/ Verdampfer erforderlich [0, 0]	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Verdunster (Kap. 5.6)	Spülwasseraufkonzentrierung	Tensidhaltige Elektrolyte schäumen organisches Material wird rückgeführt [0, 0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Elektrolyse (Kap. 5.17)	Chromelektrolyt, anodische Oxidation von Cr(III) zu Cr(VI)	noch im Entwicklungs-stadium befindlich	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
52712 Konzentrate und Halb-konzentrate, Cr(VI)-haltig	Umkehrosmose (Kap. 5.9)	Spülwasseraufkonzentrierung	Vorfiltration erforderlich Aufkonzentrierung auf über 10% unrentabel. [0]	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall Energieaufwand (hoher Druck)
	Filtration (Kap. 5.13)	Chrom(VI)elektrolyte Prozeßbadpflege	keine	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall Auswirkungen auf den Abfall- und/oder den Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	externe Verwertung CPB (Kap. 5.20, 4.3.1)	Regeneration unbrauchbarer Prozeß-lösungen	Metallgehalt Gefahrstoffe Organika	niedrig	Einzelfallprüfung erforderlich
52713 Konzentrate und Halbkonzentrate cyanidhaltig	Verdunster (Kap. 5.6)	Spülwasseraufkonzentrierung	Energiekosten, Tenside, organisches Material CO_2-Aufnahme [0]	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Ultra-/Mikrofiltration (Kap. 5.15)	cyanidische Entfettungsbäder	Vorfilter erforderlich, ca. 10% Schlupf, org. Verblockungen, Temperatur max 65°C	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
52713 Konzentrate und Halbkonzentrate cyanidhaltig	Umkehrosmose (Kap. 5.9)	Spülwasseraufkonzentrierung bei cyanidischen Kupfer/ Messing-elektrolyten	Vorfiltration erforderlich Aufkonzentrierung auf über 10% unrentabel.	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall Energieaufwand (hoher Druck)
	Aktivkohlefiltration (Kap. 5.14)	cyanidische Elektrolyte, Prozeßbadpflege	unselektive Entfernung aller Organika erfolgt	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall fällt Aktiv-kohle als Abfall an und/oder Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	Filtration (Kap. 5.13)	cyanidische Elektrolyte, Badpflege	keine	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall Auswirkungen auf den Abfall- und/oder den Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	Kristallisation (Kap. 5.16)	cyanidische Elektrolyte, Badpflege	Löslichkeit der Salze nimmt mit fallender Temperatur nicht/ nicht genügend ab [0]	hoch	insgesamt vorteilhaft keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Verdampfer (Kap. 5.7)	Spülwasseraufkonzentrierung	Schädigung organischer Inhaltsstoffe erfolgt Abstimmung Wirkstoffe/ Verdampfer erforderlich [0, 0]	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
52713 Konzentrate und Halbkonzentrate cyanidhaltig	Elektrolyse (Kap. 5.17)	Metallrückgewinnung aus cyanidischen Elektrolyten und Spülwässern	Wertverlust des Metalls durch Mitabscheidung von Fremdmetallen. Edelmetalle bis unter Grenzwert, bei "edlen" Buntmetallen ebenfalls gut möglich, bis in mg Bereich [0, 0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Elektrodialyse (Kap. 5.10)	Spülwasseraufkonzentrierung bei: cyanidisch Kupfer, cyanidisch Edelmetall	Grenzstromdichte Einsatz von Komplexbildnern und org. Stoffen Wassertransport (Rück-diffusion durch osmot. Effekt → Verdünnung) Diluatkreislauf ermöglicht Abreinigung bis zu Werten um 1g/l [0, 0, 0]	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	externe Verwertung CPB (Elektrolyse) (Kap. 5.20, 4.3.1, 5.17)	Metallrückgewinnung	Metallgehalt Gefahrstoffe Organika	gering	Einzelfallprüfung erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
52714 Spül- und Waschwässer, cyanidhaltig	Verdunster (Kap. 5.6)	Spülwasseraufkonzentrierung	Tensidhaltige Elektrolyte schäumen organisches Material wird rückgeführt [0, 0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Verdampfer (Kap. 5.7)	Spülwasseraufkonzentrierung	Schädigung organischer Inhaltsstoffe erfolgt Abstimmung Wirkstoffe/ Verdampfer erforderlich [0, 0]	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Ionenaustauscher (Kap. 5.8)	Spülwasseraufkonzentrierung	Hohe Regeneratmenge (je größer Metallkonz. im Spülwasser, desto häufi-ger muß regeneriert werden) [0]	mittel	vorteilhaft, wenn Vermeidungs-maßnahmen ausgeschöpft; keine Auswirkungen auf die Bereiche Luft und Abfall Aufsalzung des Abwassers
	Elektrodialyse (Kap. 5.10)	Spülwasseraufkonzentrierung bei: cyanidisch Kupfer, cyanidisch Edelmetall	Grenzstromdichte Einsatz von Komplexbildnern, Wassertransport, Rückdiffusion, Diluatkreislauf ermöglicht Abreinigung bis zu Werten um 1g/l [0, 0, 0]	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
52714 Spül- und Waschwässer, cyanidhaltig	Umkehrosmose (Kap. 5.9)	Spülwasseraufkonzentrierung	Vorfiltration erforderlich Aufkonzentrierung auf über 10% unrentabel. [0]	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall Energieaufwand (hoher Druck)
52716 Konzentrate und Halbkonzentrate, metallsalzhaltig	Verdunster (Kap. 5.6)	Spülwasseraufkonzentrierung	Tensidhaltige Elektrolyte schäumen organisches Material wird rückgeführt [0, 0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Verdampfer (Kap. 5.7)	Spülwasseraufkonzentrierung	Schädigung organischer Inhaltsstoffe erfolgt Abstimmung Wirkstoffe/ Verdampfer erforderlich [0, 0]	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Elektrodialyse (Kap. 5.10)	Spülwasseraufkonzen-trierung	Grenzstromdichte Einsatz von Komplexbildnern und org. Stoffen Wassertransport (Rück-diffusion durch osmot. Effekt → Verdünnung) Diluatkreislauf ermöglicht Abreinigung bis zu Werten um 1 g/l. [0]	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
52716 Konzentrate und Halbkonzentrate, metallsalzhaltig	Elektrolyse (Kap. 5.17)	Metallrückgewinnung aus Spülwässern und Prozeßbädern	Energieaufwand Wertverlust des Metalls durch Mitabscheidung von Fremdmetallen Abreinigung bis in mg/l Bereich [0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Filtration (Kap. 5.13)	Prozeßbadpflege	keine	hoch	vorteilhaft im Einzelfall Je nach Einsatzfall Auswirkungen auf Abfall- und Abwasseranfall Bei thermischer Entsorgung Auswirkungen auf die Luft
	Kristallisation (Kap. 5.16)	Prozeßbadpflege	Löslichkeit der Salze nimmt mit fallender Temperatur nicht/ nicht genügend ab [0]	hoch	insgesamt vorteilhaft keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	externe Verwertung CPB (Elektrolyse) (Kap. 5.20, 4.3.1, 5.17)	Metallrückgewinnung aus wertstofreichen Konzentraten	Metallgehalt Gefahrstoffe Fremdmetalle	mittel	Einzelfallprüfung erforderlich
52720 Spül- und Waschwasser. metallsalzhaltig	Verdunster (Kap. 5.6)	Spülwasseraufkonzentrierung	Tensidhaltige Elektrolyte schäumen organisches Material wird rückgeführt [0, 0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
52720 Spül- und Waschwasser. metallsalzhaltig	Verdampfer (Kap. 5.7)	Spülwasseraufkonzentrierung	Schädigung organischer Inhaltsstoffe erfolgt Abstimmung Wirkstoffe/ Verdampfer erforderlich [0, 0]	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Elektrodialyse (Kap. 5.10)	Spülwasseraufkonzen-trierung	Grenzstromdichte Einsatz von Komplexbildnern und org. Stoffen Wassertransport (Rück-diffusion durch osmot. Effekt → Verdünnung) Diluatkreislauf ermöglicht Abreinigung bis zu Werten um 1 g/l. [0]	gering	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Ionenaustauscher (Kap. 5.8)	Spülwasseraufkonzentrierung	Hohe Regeneratmenge (je größer Metallkonz. im Spülwasser, desto häufi-ger muß regeneriert werden) Spülw. mit bis 500mg/l Ab-reinigung auf Einleiterqualität [0]	mittel	vorteilhaft, wenn Vermeidungs-maßnahmen ausgeschöpft; keine Auswirkungen auf die Bereiche Luft und Abfall Aufsalzung des Abwassers

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
52720 Spül- und Waschwasser. metallsalzhaltig	Elektrolyse (Kap. 5.17)	Metallrückgewinnung aus Spülwässern	Wertverlust des Metalls durch Mitabscheidung von Fremdmetallen Abreinigung bis in mg/l Bereich [0]	hoch	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
52722 Eisensalzlösungen	Kristallisation (Kap. 5.16)	Prozeßbadpflege von Beizen	Löslichkeit der Salze nimmt mit fallender Temperatur nicht/ nicht genügend ab [0]	hoch	insgesamt vorteilhaft keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Acid Retardation (Kap. 5.11)	Regeneration von Beizen	Trennschärfe muß ausreichend sein Der wiederverwertbare Teil hat nach Behandlung den ursprünglichen Schwefelsäuregehalt und 50% Kupfergehalt [0]	mittel	insgesamt vorteilhaft Einzelfallprüfung erforderlich
	Dialyse (Kap. 5.12)	Prozeßbadpflege von Beizen	Metallschlupf muß möglichst gering sein Volumenzunahme Membranstandzeiten [0]	gering	insgesamt vorteilhaft Im Einzelfall prüfpflichtig

Abfallart	VVV Maßnahme	Anwendbarkeit	Einsatzgrenzen [siehe Literatur]	Nutzen-/Kosten-verhältnis	ökologische Bewertung
52722 Eisensalzlösungen	Elektrodialyse (Kap. 5.10)	Regeneration von Beizen	Grenzstromdichte Einsatz von Komplexbildnern und org. Stoffen Wassertransport (Rück-diffusion durch osmot. Effekt → Verdünnung) [0]	mittel	insgesamt vorteilhaft; keine umweltrelevanten Auswirkungen auf die Bereiche Luft, Wasser und Abfall; Energieaufwand erforderlich
	Ionenaustauscher (Kap. 5.8)	Prozeßbadpflege von Beizen	Hohe Regeneratmenge (je größer Metallkonz. im Spülwasser, desto häufi-ger muß regeneriert werden) Spülw. mit bis 500mg/l Ab-reinigung auf Einleiterqualität [0]	mittel	vorteilhaft, wenn Vermeidungs-maßnahmen ausgeschöpft; keine Auswirkungen auf die Bereiche Luft und Abfall Aufsalzung des Abwassers
	externe Verwertung CPB (Kap. 5.20, 4.3.1)	Aufbereitung verunreinigter Säuren zum Wiedereinsatz, bzw. Rückgewinnung der Metalle	Metallgehalt Gefahrstoffe Organika	niedrig	Einzelfallprüfung erforderlich

7 Zusammenfassung

Das Branchengutachten ist in insgesamt 8 Oberkapitel gegliedert. Dies sind die Einführung (Kap. 1), die Grundlagen der Produktionsverfahren (Kap. 2), die Darstellung repräsentativer Anlagen - Typen (Kap. 3), die Abwasser- und Abfallarten aus den einzelnen Verfahrensschritten (Kap. 4), Maßnahmen und Verfahren zur Vermeidung, Verminderung und Verwertung der in Kap. 4 genannten Abfallarten (Kap. 5) und in Kap. 6 eine Übersicht der repräsentativen Abfälle mit VVV-Maßnahmen und -Verfahren, dargestellt in einer Matrix.

Kap. 8 enthält das Literaturverzeichnis.

Zur Verdeutlichung des Aufbaus des Branchengutachtens soll dem Leser nachfolgend eine Zusammenfassung über die wesentlichen Gliederungspunkte und Zusammenhänge der Ausführungen gegeben werden.

- ***Kap. 1 Einführung in das Branchengutachten***

Kap. 1 behandelt die Ziele und Gliederung des Gutachtens und vermittelt dem Leser anhand eines Beispiels verschiedener Möglichkeiten, die zum definierten Umgang mit dem Branchengutachten geboten werden.

Des weiteren werden in Kap. 1 unter Punkt 1.2 allgemeine Informationen zur ökologischen Bewertung der VVV-Maßnahmen gegeben und in Kap. 1.3 weiterführende Literaturquellen zur vertieften Einarbeitung in das Thema des Galvanisierverfahrens genannt.

- ***Kap. 2 Grundlagen der galvanischen Produktionsverfahren***

In einer umfassenden Beschreibung werden die wesentlichen Vorbehandlungsverfahren, die galvanischen und chemischen Metallisierungsverfahren und die nachgeschalteten Verfahrensschritte erläutert.

Bei der Beschreibung der einzelnen Verfahrensschritte wurde insbesondere auf die Erläuterung der technischen Eigenschaften, der typischen Badzusammensetzungen und die Anwesenheit repräsentativer Störstoffe Wert gelegt, um anschließend in Kap. 5 typische Maßnahmen zur Emissionsminderung darzustellen.

Die Ausführungen zu den Maßnahmen der Emissisonsminderung umfassen zunächst allgemeine Verfahrensprinzipien der Abwasserbehandlung, für die aus den genannten Produktionsverfahren anfallenden typischen Abwässer, anschließend die Beschreibung von Detailbehandlungsverfahren, die die Literatur als fortschrittliche Technik ausweist.

Bei den Ausführungen zu Maßnahmen möglicher Emissionsminderungen wird der Leser sowohl über die Grenzen der einzelnen Verfahren als auch über zukünftige Entwicklungen informiert.

- ***Kap.3 Darstellung repräsentativer Anlagen-Typen***

In Kap.3 werden repräsentative Galvanikanlagen mit ihrer typischen Anlagenkonfiguration dargestellt, so daß in den textlichen Ausführungen des Kap. 2 aufgeführte Produktionsabläufe schematisch nachvollziehbar sind.

Bei der Darstellung der repräsentativen Anlagen wurde auf die Belegung der einzelnen Wirk- und Spülstufen sowie auf die Medienzu- und -abführung Wert gelegt, so daß der Betrachter betriebsinterne Stoffströme nachvollziehen kann.

- ***Kap. 4 Abfallanfallstellen der einzelnen Verfahrensschritte (Produktion und Emissionsminderungsmaßnahmen)***

Kap. 4 beinhaltet eine Detailübersicht über typische Abfallarten mit Zuordnung zu galvanischen Verfahrensschritten.

Anhand einer Tabelle können die Abfallarten, bezogen auf ihre Herkunftsverfahrensschritte mit Zuweisung zu Kap.2 (Beschreibung der galvanischen Produktionsverfahren) entnommen werden. Des weiteren werden in Übersichtstabellen branchenspezifische Abfallarten aufgelistet, getrennt nach Abfallschlüssel-Nr., Überwachungsbedürftigkeit und Abgabeverpflichtung.

Anhand der Vorgaben der TA Abfall werden die derzeit gehandhabte Abfallbeseitigung und deren Umweltauswirkungen auf die Medien Luft und Wasser aufgrund der Abfallinhaltsstoffe definiert.

Die in der Bundesrepublik Deutschland möglichen Entsorgungsverfahren, vorgegeben durch die TA Abfall werden bezüglich ihrer Zuordnungs- und Annahmekriterien beschrieben und die einzelnen Verfahren ökologisch bewertet.

- ***Kap. 5 Maßnahmen und Verfahren zur Vermeidung, Verminderung und Verwertung der Abfallarten:***

In Kap. 5 werden betriebsinterne und -externe VVV-Maßnahmen, zugeordnet zu den in Kap. 4 aufgeführten Abfallarten, technisch beschrieben, an Literatur-Beispielen Abfallreduktionspotentiale definiert und mögliche Rahmenbedingungen der Wirtschaftlichkeit der einzelnen Verfahren dargelegt.

Über den Rahmen der Literaturrecherchen hinaus werden wo möglich Einsatzbereiche abgegrenzt und der Entwicklungsstand beschrieben. Zu jedem Verfahren werden ökologische Beurteilungen vorgenommen, so daß der Leser für den zukünftigen Einsatz von VVV-Techniken auch Information über mögliche Belastungen für andere Umweltbereiche erhält.

Am Ende des Kap. 5 ist eine Liste von Verwertungsfirmen ausgeführt, die Reststoffe aus der Galvanotechnik annehmen, und es wird ein Überblick über die Annahmebedingungen dargestellt, bezogen auf gefährliche Stoffe der Abfälle.

Die angegebenen Werte sind Anhaltswerte für die wirtschaftlich vorteilhafte, externe Verwertung von Galvanikschlämmen.

- ***Kap. 6 Tabellen: Überblick Abfallarten und mögliche VVV-Maßnahmen***

Die in Kap. 4 dargestellten Abfallarten in Abhänigkeit Ihrer Herkunftsverfahrensschritte und die in Kap. 5 detailliert beschriebenen VVV-Maßnahmen sind in Kap. 6 in Matrixform zusammengefaßt, ihre Anwendbarkeit in Bezug auf Einsatzgrenzen, Nutzen/Kosten erläutert, des weiteren mögliche ökologische Auswirkungen auf die Medien Luft, Wasser und Abfall genannt.

Die Matrix-Darstellung soll dem Leser eine Kurzübersicht über die im Branchengutachten recherchierten Zusammenhänge geben.

- ***Kap. 7 Zusammenfassung zum Branchengutachten:***

Die Zusammenfassung in Kap. 7 bietet dem Leser einen Kurzüberblick über die Inhalte des Branchengutachtens.

- ***Kap.8 Literatur:***

Die im Text gekennzeichneten Literaturquellen sind am Ende des Branchengutachtens in Kap. 8 zusammengefaßt.

8 Literatur

[1] 2. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (2. BImSchV) vom 10.12.1990, geändert am 5.Juni 1991, BGBl. I S. 1218.

[2] 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (17. BImSchV) vom 23.11.1990, BGBl. I S. 2545, 2832

[3] Wasserhaushaltsgesetz (WHG) in der Fassung vom 23.9.1986, zuletzt geändert am 27.6.1994, BGBl. I S. 1440.

[4] Allgemeine Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Rahmen-AbwasserVwV) in der Fassung vom 25.11.1992, zuletzt geändert am 15.04.1996, mit Anhang 40

[5] Zweite allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall),vom 12.3.1991

[6] Landesabfallabgabengesetz des Landes Baden-Württemberg (LAbfAG) vom 11. März 1991 (GBl. S. 133).

[7] ABAG-Abfallberatungsagentur: Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren - Galvanotechnik, März 1995

[8] ABAG-Abfallberatungsagentur: Handbuch der Recycling- und Verwertungsanlagen

[9] ABAG Projektbericht: Abwasserbehandlung unter Einsatz von Wasserstoffperoxid und UV-Strahlung sowie Rückführung cyanidischer Spülwässer mittels Verdampfer in einer mittelständischen Galvanik, 1994

[10] Allmendinger, Th. Dr.: Das PCM Verfahren am Beispiel eines chloridhaltigen Nickel-Sparspülbades. Galvanotechnik 86 (1995) S. 505-511

[11] Amsoneit, N. Dietl, F.Knoblauch, Th.: Umlenkung von Sonderabfällen aus der chemisch-physikalischen Behandlung in die Verwertung am Beispiel buntmetallhaltiger Abfallstoffe, Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Abfallwirtschaft-Forschungsvorhaben Nr. 103 01 361, April 1988.

[12] An.: Galvanotechnik 74 (1983), S. 820

[13] An: Electrodepositors Tech.Soc.19 (1944) 63

[14] Asahi Glass Co., Ltd:, Tokyo: SELEMION Ion-Exchange Membrans, 1974

[15] Aurec Reststoffverwertung GmbH: Firmeninformation "Reststoffverwertung durch Bergversatz", Bernburg, 1995

[16] Baumbach, G.: Verfahren zur Emissionsminderung. In: Luftreinhaltung. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1990, S. 304ff

[17] Beckert, J.: Vergleich von Naturgips und REA Gips. Vorträge der VGB Konferenz Kraftwerk und Umwelt 1989, S. 271-274, VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, Essen 1989

[18] Bericht: Die Kehin-Inseln, Industriegebiet für Galvanikbetriebe. Galvanotechnik 69 (1978) S. 391-396

[19] Berry, L.: Cutting Caustic-New Process returns caustic to anodizers etch tank reducing caustic purchases, Products Finishing (1988) Apr. 92-95;

[20] Bogenschütz, A.F., Jostan, J.L., Merten, A.: Regenerierverfahren für Ätzlösungen in der Leiterplattenfertigung. Galvanotechnik 70 (1979) 816-823

[21] Bradke, H.J.: Verfahren und Anlagen zur Spaltung von Emulsionen und zur Abscheidung von Ölen, Fetten und chlorierten Kohlenwasserstoffen, Vortrag im Rahmen des TAE Lehrgangs: Abwasser- und Recyclingtechnik in der Metallindustrie, Esslingen 1988

[22] Brugger, R. Die galvanische Vernicklung. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, Württ., 1984

[23] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer, Hinweise und Erläuterungen zu Anhang 40 der Rahmen-Abwasser VwV, Köln 1993

[24] Czeska, B., Dr.: Geschlossene Systeme in der Praxis. Galvanotechnik 85 (1994) 2624-2629

[25] Danz, K.: Optimierung des Elektrodialyse-Verfahrens in Auswertung von Langzeituntersuchungen, Dissertation an der TU Dresden, (1995)

[26] Deisenroth, D.: Die Untertage-Deponie Herfa-Neurode, in: Teuscher, G.: Kontakt und Studium, Band 262 Umweltschutz-Abfallbeseitigung, Expert Verlag 1989

[27] Dejak, M.: Ion Exchange + Electrowinning = Recovery at Hewlett Packard. Plating and Surface Finishing (1988) Apr. 35-38

[28] Dembeck, H., Meuthen, B.: Löslichkeit von Eisen in schwefelsauren und salzsauren Beizbädern, Bänder Bleche Rohre 5 (1964) 320-325

[29] Deutsch Babcock Anlagen AG: Rauchgasentschwefelung. Firmendruckschrift 33/6/87, Krefeld 1987

[30] Dopfer, Bizer, Buchert, Ewen, Fendler; Öko-Institut e.V., Büro Darmstadt: Bericht über die Auswirkungen der Abfallabgabe in Baden-Württemberg Endbericht, 145 ff., (1994).

[31] Eckhold, K.H.: Verwertung von Elektrolyten als Dienstleistung für die Galvanotechnik, Galvanotechnik 85 887-889

[32] Fischer, G. Rückgewinnung von Metallen bei Galvanisierverfahren. Werkstoffe und ihre Veredlung 2 (1980) 281-285

[33] Fischer, G.: Metallrückgewinnung durch Elektrolyse, Galvanotechnik 74 (1983) 145-150

[34] Fischer, G.: Regenerierung von Prozeßlösungen durch Kristalisation, Galvanotechnik 76 (1985) 691-694

[35] Fischer, G.: Reinigung und Aufbereitung von Abwässern. Drahtwelt (1979) 109-111

[36] Furrer, F.: Die Verwendung von Ionentauschern in der Galvanotechnik. Metallwarenindustrie und Galvanotechnik (1957) 72-81

[37] Gesamtabwasserkonzept Wieland Werke

[38] GOEMA Dr. Götzelmann KG, Stuttgart: Technische Druckschrift GOECOMET

[39] Götzelmann, W., Schuster, H.-J., Winkel, P.: Verfahren zur wirtschaftlichen Lösung des Abwasserproblems für Metallbeizen. Metall 21 (1967) 627-633

[40] Goetzelmann W.,Hartinger L.: Wassersparende Spülsysteme und Ionenaustausch-Kreislaufanlagen, Galvanotechnik 73 (1982), 832-842

[41] Götzelmann W., Hartinger L., Gülbas M., Metalloberfläche 41 (1987) 315-322

[42] Götzelmann, W.: Die elektrolytische Metallrückgewinnung - Wirtschaftlichkeit und praktischer Einsatz. Galvanotechnik 70 (1979) 596-603

[43] Gräf, Hartinger, Lohmeyer, Schwering.: Abwassertechnik in der Produktion, 7/2.3.2, WEKA Verlag, Augsburg

[44] Gräf, Hartinger, Lohmeyer, Schwering.: Abwassertechnik in der Produktion, 7/2.6.2, WEKA Verlag, Augsburg

[45] Gräf, Hartinger, Lohmeyer, Schwering.: Abwassertechnik in der Produktion, 7/2.3.1., WEKA Verlag, Augsburg

[46] Groshart: Galvanotechnik 71(1980) S. 356

[47] Gülbas, M.: unveröffentlichte Arbeiten

[48] Gütling: Schlamminderung durch Wertstoffrückgewinnung, Gütling News 1/87

[49] GUT, Konzeptstudie zur Erfassung der Abfälle aus galvanischen Betrieben, unter besonderer Berücksichtigung der Metallsalze und Neutralisationsschlämme, Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz Berlin, 1990.

[50] Handbuch der Galvanotechnik, VEB Verlag Technik Berlin, o.J

[51] Hannich, G: Einsatz eine Vakuumverdampfers zur Aufarbeitung von Spülwässern beim cyanidischen Verzinken, Galvanotechnik 85, S.1244-1250

[52] Hartinger L.: Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie, Carl Hanser Verlag, München Wien

[53] Hartinger L.: Persönliche Mitteilungen 1994/1995

[54] Hartmann, M.W.: Die Technik der Spülwassereindampfung. Blasberg Mitteilungen, Nr.32 (1979) und Metalloberfläche 32 (1978) Nr.5

[55] Hasler, J.: Bericht über den Stand der Technik und erwartete Auswirkungen des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes; Vortrag im Rahmen der Veranstaltungen des DGO-Landesverbandes B.-W.(März 1995).

[56] Herger, Jungkamp, Lieback, Lormies, Schlums, Zabach; Gesellschaft für Umwelttechnik GmbH: Konzeptstudie zur Erfassung der Abfälle aus galvanischen Betrieben, unter besonderer Berücksichtigung der Metallsalze und Neutralisationsschlämme. Berlin, 1991

[57] Hinweis für Abwasser, das in der metallverarbeitenden Industrie anfällt, ATV Arbeitsblatt Hinweis H 765, Blatt 1 St.Augustin, 1991

[58] Hinweis für Abwasser, das in der metallverarbeitenden Industrie anfällt, ATV Arbeitsblatt H 765, Blatt 2 St.Augustin, 1991

[59] Innova Inc. , Clearwater, Florida. Diverse technische Druckschriften, 1981

[60] Jedlicka, H.: Rückgew. von Beizsäuren, in Hartinger, L.: Taschenbuch der Abwasserbeh., Band 2, Technik, S. 275-295. Carl Hanser Verlag, München-Wien, 1977.

[61] Jelinek, T.W.: Galvanisches Verzinken. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau 1982

[62] Jenny in Hübner, R., Speiser, D.: Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums. Aluminiumverlag GmbH, Düsseldorf 1977

[63] Kammel, R., Lieber, H.W.: Electrolytic Recovery of Precious Metals From Dilute Solutions. Journal of Metals 1981 Oct.1945

[64] Kammel, R., Lieber, H.W.: Möglichkeiten der Behandlung galvanischer Abwässer unter Vermeidung von Sonderabfällen Teil IX, Galvanotechnik (1978) 687-696.

[65] Kind, H.J.: Die Untertage-Deponie Herfa-Neurode und die dadurch geschaffenen langfristigen Entsorgungsmöglichkeiten, Galvanotechnik 85(1994), S. 232-239

[66] Klein, K.: "Säureretardation: ein wirtschaftlicher Weg zur Badpflege" Galvanotechnik 85 S. 210-213

[67] Krug, J.: Ionenaustauscher - ihre Zuverlässigkeit und Wirtschaftlichkeit bei der Reinigung von Galvanikabwässern. Galvanotechnik (1964) 295-300

[68] Langenfeld, E.: "Einsatzmöglichkeiten versch. Elektrolysesysteme zur Abfallvermeidung und Kosteneinsparung. Galvanotechnik 84, S. 2013-2019

[69] Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band VII: Industrieabwasser mit anorganischen Inhaltsstoffen, Verlag Wilhelm Ernst und Sohn, Berlin, 1985

[70] Lindstedt, J.S., Millman, W.G.: Electrodialysis and Gold Recovery- A closed loop Approach. Plating and Surface Finishing (1982) July, 32-36

[71] Linnhoff GmbH, Staufen: Technische Unterlagen für ECO-Vakuumverdampfer, 1988

[72] Linnhoff, F., Anwendung der Elektrodialysetechnik zur Rückgewinnung von Galvano-Elektrolyten. Metalloberfläche 1982, 6 S. 284-286

[73] LPW-Taschenbuch für Galvanotechnik, Langbein-Pfannhauser Werke AG, Neuss 1970

[74] Markovac, V. Heller, H.C.: Engineering aspects of Electrodialysis for Nickel Plating Rinswater. Plating and Surface Finishing (1982) Jan. 84-86

[75] Marquardt, K., Schmid, G.: Einsatz der Elektrodialyse in der Abwasseraufbereitung. Galvanotechnik 80 (1989) 2300 -2304

[76] Marquardt, K.: Abwasser aus der metallverarbeitenden Industrie, Vortrag gehalten an der SGO Fachtagung "Umweltschutz und Galvanotechnik der 90er Jahre" vom 26. November 1987 in Bern. Veröffentlicht in Oberfläche Surface, Heft Nr. 12/87, SHZ Forster Fachverlag AG, CH- 8700 Küsnacht

[77] Marquardt, K.: Metalle in fester Form aus Abwasser gewinnen.- Teil III Rückgewinnung von Chromsäure aus Spülwässern und Reinigung von Konzentratbädern mit Ionenaustauschern in Kombination mit dem Ionodialyse Verfahren. Galvanotechnik (1978) 421-429

[78] Marquardt, K.: Metalle in fester Form aus Abwasser gewinnen.-Teil II. Ionolyse eine Ergänzung des Katiolyse-Verfahrens. Galvanotechnik 69 (1978) 115-121.

[79] Marr, R. und Draxler J.: Flüssigmembran-Permeation in Fleischer, G.: Abfallvermeidung in der Metallindustrie 1 (IRC 89), Berlin 1989

[80] Meyer, W. Reinigung der Nickelelektrolyte vor der Rückführung. Schering AG, Berlin-Bergkamen, Technische Druckschrift, 1981

[81] Meyer, W.: Entsorgungskonzepte für chemische Kupfer- und Nickelbäder, Kurzfassung der Vorträge zur Dreiländertagung der DGO, ÖGO und SGÖ 1989 in Innsbruck. Deutsche Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik, Düsseldorf.

[82] Mitteilung der Fa. Sunshin MFG, Co Ltd Nagoya

[83] Müller W. Recyclingmöglichkeiten von Galvanikschlämmen. Galvanotechnik 67 (1976) 381-383

[84] Müller, K.-J., Bolch, T., Mertz, K.: Festbettelektrolyse zum Abbau bzw. zur Rückgewinnung von organischen Komplexbildnern im Abwasser. Galvanotechnik 79 (1988) 172-176

[85] Müller, W. Verfahren zur Rückgewinnung reiner Buntmetalle oder Buntmetallverbindungen aus Galvanikschlämmen in Seng H.J.: Entsorgung durch Reststoffverwertung, Kontakt und Studium, Band 42, 151-161, Expert Verlag, Grafenau 1980

[86] Nadeau, T., Dejak, M.: Copper, Nickel and Chromium Recovery in a Jobshop. Plating and Surface Finishing (1986) Apr. 48-54

[87] Pinner, R. und Weiner, R.: Galvanische Überzüge aus Kupfer und Kupferlegierungen. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, 1962 erschienen als Band 10 der Schriftenreihe Galvanotechnik. S. 82

[88] Quitman, H.: Die Aufbereitung von Abbeizen und Abwässern der eisenverarbeitenden Industrie mit Hilfe von Ionenaustauschermembranen. Draht 10 (1959) 225-229

[89] Raats, C.S.M., Boon, H.F., Eveleens, W.: Wirbelbettelektrolysezelle zur Entfernung von Metallen aus verdünnten Lösungen. Erzmetall 30 (1977) 365-369

[90] Rubinstein M. Galvanotechnik 73 (1982) und 74 (1983) Fortsetzungsaufsatz

[91] Rückel, H.G.: Die Behandlung von Sonderabfällen am Beispiel der Entsorgungsanlage des Zweckverbandes Sondermüllplätze Mittelfranken. In: Teuscher G. u.a.: Umweltschutz-Abfallbeseitigung, Expert Verlag, Ehningen bei Böblingen. S. 92-95

[92] Ruthner Industrieanl. AG, Wien: Rückgewinnung von Salpeter- und Flußsäure aus Edelstahl-Beizlösungen. ACHEMA 76

[93] Sancy, C. Jeanmonod, C., Schopka, Cl.: Regeneration von $FeCl_3$ und Nickelrückgewinnung, Galvanotechnik 86 (1995) 530-531

[94] Schene, H., Kübler, E.: Beitrag der Anlagen- und Verfahrenstechnik zur schadstoffarmen Oberflächentechnik. Galvanotechnik 79(1988) 3000-3010

[95] Schiller, W.: Neue Wege der Ätztechnik. Galvanotechnik 70 (1979) S. 924-928

[96] Schering AG Berlin: Silberrückgewinnung durch Elektrolyse. Technische Mitteilungen, 1975, Schering Galvanotechnik, Berlin: Silberrückgewinnung aus Standspülbädern. Galvanotechnik 68 (1977) S. 467

[97] Schmidt, K.J.: Galvanotechnik 74 (1983) S. 282

[98] Schmidt Galvanotechnik Solingen: Persönliche Mitteilung

[99] Schwering, H.U., Hasler, J. Verbesserung der Wirtschaftlichkeit bestehender Produktionsanlagen durch optimierte Ver- und Entsorgungsanlagen. Metalloberfläche 37 (1983) 48-52

[100] Schwering, H.U.: "Strategien zur Vermeidung des Unvermeidbaren", Galvanotechnik 85, S. 3382-3387

[101] Silmann, H.: Elektrolytische Verfahren zur Metallrückgewinnung aus Abwasser. Galvanotechnik 73 (1982) 589-593.

[102] Sunshin MFG: Mitteilung der Firma Sunshin MFG, Co Ltd, Nagoya

[103] Tscherwitschke, R.: Abwasserfreier Chrom-Trakt in einem modernen Nickel- Chrom-Automaten. Galvanotechnik 70 (1979) 620-625

[104] Ullmann Enzyklopädie Band 6, S. 573 ff, 1986

[105] Vachon, D. Bisset, W. Calver, B.A., Dickson, D.G.: Evaluations of Electrochemical Recovery of Cadmium at a Metal Finishing Plant. Plating and Surface Finishing (1986) Apr. 68-73

[106] Van der Vlist, E.: Entfernung von Cadmium aus Abwässern ohne Erzeugung von Nebenprodukten. Galvanotechnik 83 (1992). S. 942-945

[107] von Mylius, Ulrich: "Spülwasserrecycling mittels Umkehrosmose" Galvanotechnik 84, S. 3053-3056

[108] Waitz Jr.: Ion Exchange for Recovery of Precious Metals. Plating and Surface Finishing (1982) Apr.

[109] Walker, R.: Metall Finishing 72 (1972) 1., S. 59

[110] Kielburger, G.: Reststoffverwertung durch Bergversatz. Wasser, Luft und Boden 3/1995, S. 67

[111] Wiaux, J.P. Die Abwasserreinigung durch Elektrolyse. Oberfläche Surface (1988) Nr. 10, 16-21

[112] Wiedmann, H.: Regeneration von HCl-Beizsäuren durch flüssige Anionenaustauscher. Wasser Luft und Betrieb 15 (1971) 87-94

[113] Zinn-Taschenbuch, 2. Auflage, Metall-Verlag 1981, Berlin, von B.F. Müller

[114] ZVEI Verwerterliste für Reststoffe aus der Galvanotechnik, Frankfurt 1994

Beratungsprogramm
zur Reststoffvermeidung und -verwertung
in Baden-Württemberg

Untersuchung von Galvanisieranlagen

Teil B: Zusammenfassende Darstellung der Einzelgutachten

Bearbeitung:

WRG-Ingenieurbüro
für Umweltschutzberatungen
und technische Übersetzungen
Prof. Dr. Rainer Gräf
71679 Asberg

Ingenieurbüro
für betrieblichen Umweltschutz (IbU)
Dipl.-Ing. (FH) Hans-Martin Pflumm
72116 Mössingen

A-D-W
Ingenieurbüro
für Umweltschutz und Industrieabwassertechnik
G.b.R.
Peter Denz
70734 Fellbach

1 Untersuchte Anlagen

Im Rahmen des Beratungsprogramms zur Reststoffvermeidung und -verwertung sind 33 Galvanisierbetriebe untersucht worden, für die folgende Unterteilung vorgenommen wird:

- 4 Leiterplattenfertigungsbetriebe
- 15 Lohngalvaniken
- 13 Betriebsgalvaniken
- 1 Galvanik, die sowohl im Lohnauftrag als auch eigene Produkte fertigt

Bei Betriebsgalvaniken sind die Galvanisieranlagen Teil der Produktion und als Teil des Fertigungsablaufs in den Stoffluß Rohware - Fertigteil integriert, wohingegen Lohngalvaniken im Kundenauftrag die Oberflächen der vom Kunden bereitgestellten Produkte veredeln. Naturgemäß sind Lohngalvaniken stärkeren Schwankungen bezüglich der angelieferten Teile, Teilegeometrien und eingesetzten Stoffe unterworfen.

1.1 Verteilung nach angewandten Produktionsverfahren

Die Oberflächenbehandlungsanlagen weisen grundsätzlich Vorbehandlungsschritte auf, die in der Regel aus ein- oder mehrstufigen Entfettungen sowie Beizen und Aktivierungen bestehen. Die in Tabelle 1.1 aufgeführte Verteilung der betrachteten Einrichtungen nach eingesetzten Produktionsverfahren berücksichtigt deshalb diese “klassischen” Vorbehandlungsverfahren nicht, sondern umfaßt z.B. ein Beizverfahren nur dann, wenn es als ausschließliches Verfahrensziel und somit nicht als Vorbehandlungsstufe eingesetzt wird. Werden Verfahren mehrfach bei einem Betrieb eingesetzt (z.B. drei verschiedene Anlagen zum Verzinken von Werkstücken unterschiedlicher Werkstoffe und Bauart), sind sie in der Tabelle mehrfach aufgeführt.

Produktionsverfahren	Anzahl Einrichtungen insgesamt
Beizen	14
Phosphatieren	14
Brünieren	5
Elektropolieren	5
Eloxieren	11
Elektrochemisch Entgraten	1
Metallisieren	
- Cadmium	0
- Chrom	31
- Gold	6
- Kupfer	30
- Messing	2
- Nickel	56
- Silber	5
- Zink	46
- Zinn	11
Entmetallisieren	24
Chromatieren	60

Tabelle 1.1.: Anzahl der eingesetzten Fertigungsverfahren

Die Anzahl der Galvanisieranlagen pro untersuchtem Betrieb schwankt zwischen einer Einzelanlage (mit mehreren unterschiedlichen Behandlungsverfahren) und 16 Anlagen, die dann jedoch eine geringere Anzahl unterschiedlicher Wirkstufen in der einzelnen Einrichtung aufweisen. Die durchgesetzten Oberflächen sind bei den meisten Lohnbetrieben aufgrund stark schwankender Auslastung sowie unterschiedlicher Werkstücke und Werkstückoberflächen nicht bekannt. Die Badgrößen der Einzelanlagen unterscheiden sich gleichfalls beträchtlich.

Bei 23 der 33 untersuchten Betriebe werden Ionenaustauscheranlagen zur Spülwasserkreislaufführung betrieben, wobei acht Betriebe zwei oder drei separate Kreislaufführungen eingerichtet haben. Die Mehrzahl der Betriebe ist mit Tropfenabscheidern für abgesaugte Aerosole und Naßwäscher zur Reinigung der Abluft ausgerüstet; eine immissionschutzrechtliche Pflicht zur Reinigung der abgesaugten Luft besteht hingegen lediglich bei zwei Betrieben.

1.2 Genehmigte, installierte und tatsächlich mögliche Kapazitäten

Galvanisierbetriebe werden baurechtlich genehmigt mit Ausnahme fluß- oder salpetersäurehaltiger Wirkbäder, die nach BImSchG zu genehmigen sind (hiervon sind Chromatierungen wiederum ausgenommen). Bei der baurechtlichen Genehmigung stellt nicht die Produktionskapazität einer Galvanik (in durchgesetzter Oberfläche, Betriebsdauer o.ä.) das Genehmigungskriterium dar, sondern die durch die Produktion emittierte Abwassermenge, die im wasserrechtlichen Genehmigungsverfahren (nach § 45 e Wassergesetz Baden-Württemberg) festgesetzt wird.

Die genehmigte, installierte und tatsächlich mögliche Kapazität bezieht sich deshalb bei Galvanisierbetrieben auf die eingesetzte Frischwasser- und (damit meist gekoppelt) die emittierte Abwassermenge. Die installierte Kapazität entspricht in der Regel der tatsächlich möglichen Kapazität, während die genehmigte Abwassermenge hiervon abweichen kann, weil entweder infolge geänderter Fertigungseinrichtungen oder zwischenzeitlich durchgeführter wassersparender Maßnahmen geringere Abwassermengen abgeleitet werden.

Bei den untersuchten 33 Galvanisierbetrieben stellt sich die Situation der genehmigten und tatsächlich abgeleiteten Abwassermengen wie folgt dar (Tab.1.2):

Anlage	genehmigte Abwassereinleitmenge [m^3/a]	abgeleitete Abwassermenge [m^3/a[	Ausnutzung der genehmigten Wassermenge [%]
1	43.277	10.500	24
2	46.896	7.200	15
3	160.000	24.000	15
4	22.545	k.A.	---
5	29.216	genehmigte Menge	100
6	nicht festgesetzt	4.400	---
7	34.164	19.760	58
8	4.840	k.A.	---

Tabelle 1.2: Genehmigte und tatsächlich abgeleitete Abwassermengen

Anlage	genehmigte Abwassereinleitmenge [m^3/a]	abgeleitete Abwassermenge [m^3/a[	Ausnutzung der genehmigten Wassermenge [%]
9	10.400	genehmigte Menge	100
10	11.310	9.360	83
11	11.000	8.800	80
12	nicht festgesetzt	80.770	---
13	19.800	genehmigte Menge	100
14	nicht festgesetzt	5683	---
15	2.134	1.540	72
16	3.080	1.008	33
17	31.680	genehmigte Menge	100
18	6.300	1.700	27
19	3.385	3.000	89
20	70.000	3.800	5
21	20.000	6.200	31
22	10.400	k.A.	---
23	1.456	1.090	75
24	33.800	33.300	99
25	10.000	6.000	60
26	nicht festgesetzt	5.500	---
27	3.960	k.A.	---
28	nicht festgesetzt	4.500	---
29	5.060	genehmigte Menge	100
30	4.704	3.720	79
31	432.000*	192.000*	44
32	65.280	36.000	55
33	570.240*	157.632*	28

* Gesamtabwassermenge, die nicht nur die Galvanik umfaßt

Tabelle 1.2 ff.: Genehmigte und tatsächlich abgeleitete Abwassermengen

Aus Tab. 1.2 wird deutlich, daß die Mehrzahl der Betriebe eine - teilweise erheblich - geringere Abwassermenge ableitet, als durch die wasserrechtliche Genehmigung abgedeckt ist. Hierin kommt - neben Auslastungsproblemen bei einigen Betrieben - auch der Erfolg der Bemühungen um Erfüllung des (wasserrechtlichen) Standes der Technik zum Ausdruck. Die dreistufige Spültechnik als Regelanforderung des wasserrechtlichen Standes der Technik ist allerdings nicht bei allen Betrieben umgesetzt. Eine umfassende Untersuchung auf Einhaltung aller wasserrechtlichen Anforderungen war nicht Gegenstand der Einzelgutachten. Die empfohlenen Maßnahmen stehen wasserrechtlichen Anforderungen jedoch nicht entgegen. D.h., soweit innerhalb der Systemgrenzen wasserrechtliche Anforderungen noch nicht eingehalten werden, sind die empfohlenen Maßnahmen derart, daß sie entweder unabhängig von der Umsetzung wasserrechtlicher Anforderungen sind oder deren Umsetzung umfassen.

2 Derzeitige Abfallsituation

2.1 Art und Menge der anfallenden Abfälle

Die in den untersuchten Betrieben anfallenden Abfallmengen sind - aufgegliedert nach Abfallschlüsseln - in Tabelle 2.1 aufgeführt (Die Tabelle spiegelt das Ergebnis der 33 untersuchten Betriebe wider).

AS	Abfallbezeichnung	Menge 1994	
---	Füllkörper/Füllmatten Abluftwäscher	1 m^3	
187 11	Papierfilter		1 t
314 35	Filterhilfsmittel/Adsorptionsmittel		24,8 t
314 40	Strahlmittel, kupferhaltig		14,9 t
316 39	Manganschlamm		30,3 t
353 01	Bohrstaub, kupferhaltig		26,6 t
353 15	Sonstige NE-metallhaltige Abfälle (ohne Al und Mg)		6,5 t
511 02	Chrom(VI)haltiger Galvanikschlamm		28 t
511 03	Chrom(III)haltiger Galvanikschlamm		1.323,2 t
511 04	Kupferhaltiger Galvanikschlamm		558,1 t
511 05	Zinkhaltiger Galvanikschlamm		989,4 t
511 07	Nickelhaltiger Galvanikschlamm		556,6 t
511 12	Sonstige Galvanikschlämme		10 t
511 13	Sonstige Metallhydroxidschlämme		755 t
515 38	Nitrat- oder nitrithaltige Salze		0,5 t
515 43	Gebrauchte ammoniakalische Ätzlösung	158,2 m^3	
521 02	Säure, Säuregemisch	17 m^3	
524 02	Laugen, Laugengemische und Beizen	0,3 m^3	
527 16	Konzentrate und Halbkonzentrate, metallsalzhaltig	464,3 m^3	
527 21	Kupferätzlösungen	3.226 m^3	

Tabelle 2.1: Art und Menge des Abfallanfalls

AS	Abfallbezeichnung	Menge 1994	
541 06	Trafo-, Wärmeträger- und Hydrauliköle		2,2 t
541 13	Altöl	2,2 m^3	
542 09	Ölverschmutzte Betriebsmittel		5 t
544 02	Emulsionsgemisch		17,8 t
544 08	Sonstige Öl-/Wassergemische		34,9 t
547 02	Altöl	208,6 m^3	
547 03	Ölschlamm (aus Öltrennanlagen)	19,2 m^3	
547 10	Ölhaltiger Schleifschlamm		47 t
553 56	Glykolether	22 m^3	
553 70	Lösemittelgemische ohne halogenierte org. Lösemittel	20,2 m^3	
555 03	Lackschlamm		102,8 t
555 12	Altlacke, Altfarben	1,6 m^3	
571 25	Ionenaustauscherharze mit schädlichen Verunreinigungen	1.850 l	
571 30	Leiterplattenschrott		10 t
573 01	Kunststoffschlämme, lösemittelfrei	20 m^3	
582 02	Filtertücher und Filterrückstände	6 big bags (ca. 9 m^3)	

Tabelle 2.1ff.: Art und Menge des Abfallanfalls

Grundsätzlich sind zwei Entwicklungen bei den untersuchten Betrieben auszumachen:

a) Die Abfallmengen haben sich bei der Mehrzahl der untersuchten Betriebe gegenüber dem Auswahljahr 1992 (LfU-Statistik, Basis der Auswahl) - teilweise stark - verringert.

b) Die Entsorgungsart wurde von einigen Betrieben umgestellt: Anstelle der Deponierung trat die - meist pyrometallurgische - Verwertung (für weitere Betriebe ist als Ergebnis der Untersuchungen empfohlen worden, die Bemühungen um Verwertung der bislang noch deponierten Abfälle zu intensivieren).

Beispiele für Ursachen des verringerten Abfallanfalls sind:

– Stillegung von Oberflächen-Behandlungsanlagen und Verringerung des betrieblichen Einsatzes bestehender Anlagen, bedingt durch Verfahrensänderungen der Produktion.

– Reduzierung der Teile-Expositionszeit. Dadurch Verringerung des Chemikalienverbrauchs und Entfallen der Abschlämmung des Bades.

– Nachschärfen der Wirkbäder.

– Ausgleich der Ausschleppungsverluste bestimmter Wirkbäder durch Rückschöpfen aus den jeweils nachfolgenden Spülen.

– Kontinuierliche Badpflege durch Abschlämmen bestimmter Wirkbäder (Standzeitverlängerung).

– Einsatz einer Schlammtrocknungsanlage für den Galvanikschlamm.

– Verringerte Produktionsauslastung.

- Einführung neuer Galvanisierautomaten mit verbesserter Auftragswirkung, integriertem System zur Verschleppungsverringerung und Spülwasserrückführung.

- Entfall schlammbildender Chemikalien in Fertigung und Abwasserbehandlung (Substitution von Schwefelsäure in den Aktivbädern der Oberflächenbehandlung, von Eisen(II)sulfat zur Chromatreduktion, Verringerung des Kalkmilch- und Eisen(III)chlorid-Einsatzes als Flockungsmittel).

Der bislang einzige Fall einer deutlichen Abfallmengenerhöhung gründet auf der behördlichen Forderung, den Einleitungswert von 400 mg Sulfat pro Liter Abwasser wegen der befürchteten Betonaggressivität von Sulfat einzuhalten. Um diesen Grenzwert sicher einzuhalten, wurde zusätzlich zur Kalkmilchfällung die Fällung des Restsulfats mit Calciumaluminat (Ettringitfällung) in einer zweiten Stufe bis auf Werte zwischen 80 und 100 mg/l eingeführt, was eine Vervierfachung des Schlammanfalls zur Folge hatte.

2.2 Derzeitige Verwertung/Beseitigung der anfallenden Abfälle

Die derzeitige Verwertung bzw. Beseitigung der anfallenden Abfälle der 33 untersuchten Galvanisierbetriebe ist im folgenden dargestellt (Tab.2.2).

AS	Art der Beseitigung/ Verwertung	Beseitiger/Verwerter	Kosten einschl. Transport und Sonderabfallabgabe [DM/t] bzw. [DM/m^3]
---	Deponierung (HMD)	Landkreis	400,.--
187 11	CP-Behandlung	Fa. Weber, Salach	k.A.
314 35	energetische Verwertung thermische Beseitigung	Fa. Weber, Salach Fa. MVG, Rastatt	k.A. k.A.
314 40	pyrometallurg. Verwertung	Fa.Jacob, Ennepetal	610,--
316 39	Vorbehandlung zur hydrometallurg. Verwertung	Fa. WRC, USA	k.A.
353 01	pyrometallurg. Verwertung	Fa.Jacob, Ennepetal	270,--
353 15	stoffliche Verwertung pyrometallurg. Verwertung	Fa. UGE, Schweiz Fa. Sedema, Belgien	k.A. k.A.
511 02	Untertage-Deponierung Untertage-Deponierung	Fa. SBW, Fellbach * Fa. HIM, Biebesheim	2.273,-- 906,--
511 03	Deponierung/ pyrometall.Verwertung	Fa. SBW, Fellbach Fa. GfE, Nürnberg	748,-- bis 811,-- 630,--
511 04	Deponierung pyrometallurg. Verwertung pyrometallurg. Verwertung	Fa. MVG, Rastatt/ Fa. SBW, Fellbach Fa. BUS, Duisburg Fa. WRC, USA	780,-- bis 861,-- 560,-- bis 670,-- 645,--
511 05	Deponierung pyrometallurg. Verwertung Vorbehandlung zur pyrometallurg. Verwertung	Fa. MVG, Rastatt/ Fa. SBW, Fellbach Fa. BUS, Duisburg Fa. WRC, USA	690,-- bis 1.195,-- 740,-- 595,--

* Andienung über Fa. SBW

Tab. 2.2: Verwertung/Beseitigung der Abfälle

AS	Art der Beseitigung/ Verwertung	Beseitiger/Verwerter	Kosten einschl. Transport und Sonderabfallabgabe [DM/t] bzw. [DM/m^3]
511 07	Deponierung pyrometallurg. Verwertung	Fa. SBW, Fellbach Fa. Nickelhütte, Aue	635,-- bis 910,-- 120,-- bis 400,--
511 12	Vorbehandlung zur hydrometallurg. Verwertung	Fa. WRC, USA	680,--
511 13	Deponierung Deponierung (HMD) pyrometallurg. Verwertung	Fa. SBW, Fellbach Landkreis Fa. Nickelhütte, Aue	k.A. 270,-- 420,--
515 43	Metallrückgewinnung	Chemikalienlieferant	0
521 02	CP-Behandlung pyrometallurg. Verwertung	Fa. Weber, Salach Fa. Jacob, Ennepetal	k.A. 700,--
524 02	CP-Behandlung	Fa. MVG, Rastatt	k.A.
527 16	CP-Behandlung CP-Verwertung CP-Verwertung CP-Verwertung CP-Behandlung hydrometallurg. Verwertung	Fa. HIM, Biebesheim Fa. Atotech, Berlin Fa. McDermid Fa. Enthone, CMI Fa. Weber, Salach Fa. Gramm, Illmenau	k.A. k.A. k.A. k.A. k.A. 740,--
527 21	CP-Verwertung	Fa. Sedema, Belgien	112,50
541 06	energetische Verwertung	Fa. Röhborn	510,--
541 13	energetische Verwertung	Fa. Westab, Goch	891,--
542 09	CP-Behandlung	Fa. Buster, Mannheim	1.300,--
544 02	stoffliche Verwertung thermische Beseitigung	Fa. Brenzing Fa. Röhborn	k.A. 510,--
544 08	thermische Beseitigung CP-Behandlung	Fa. Südöl, Eislingen Fa. Weber, Salach	320,-- k.A.

Tab. 2.2 ff.: Verwertung/Beseitigung der Abfälle

AS	Art der Beseitigung/ Verwertung	Beseitiger/Verwerter	Kosten einschl. Transport und Sonderabfallabgabe [DM/t] bzw. [DM/m^3]
547 02	energetische Verwertung energetische Verwertung	Fa. Südöl, Eislingen Fa. Buster, Mannheim	k.A. 218,50
547 03	thermische Beseitigung	Fa. Kurz, Ludwigsburg	k.A.
547 10	energetische Verwertung pyrometallurg. Verwertung Deponierung (HMD)	Fa. MVG, Rastatt Fa. Deka/Simex, Duisburg Landkreis	k.A. k.A. k.A.
553 56	CP-Verwertung	Fa. Braun	k.A.
553 70	energetische Verwertung	Fa. MVG, Rastatt	k.A.
555 03	CP-Behandlung	Fa. Weber, Salach	k.A.
555 12	energetische Verwertung	Fa. MVG, Rastatt	k.A.
571 25	energetische Verwertung	Fa. Weber, Salach	k.A.
571 30	energetische Verwertung	Fa. UGE, Schweiz	k.A.
573 01	energetische Verwertung	Fa. MVG, Rastatt	k.A.
582 02	thermische Beseitigung	Nickelhütte, Aue	k.A.

Tab. 2.2 ff.: Verwertung/Beseitigung der Abfälle

3 VVV-Maßnahmen und -Verfahren

3.1 Empfohlene Maßnahmen

Die Kriterien, die zur Empfehlung einer Maßnahme führen, sind

- technische Machbarkeit
- Wirtschaftlichkeit, ausgedrückt in einer berechneten Amortisationszeit um 5 Jahre oder kürzer (s.Kap. 3.3)
- ökologische Vorteilhaftigkeit (mindestens: nicht nachteilig zu bewertendes Verfahren)

Dabei wurden die im Branchengutachten, Teil A, Kap. 5.9 und 5.10 genannten Maßnahmen und Verfahren der Elektrodialyse und der Umkehrosmose, die beide noch nicht zum Stand der Technik zu zählen sind, aufgrund mangelnder positiver Erfahrungen von der Betrachtung ausgegrenzt. Auch sind keine Empfehlungen ausgesprochen worden, eingesetzte Wirkelektrolyte zu substituieren, da hierzu umfangreiche Kenntnisse über die erforderliche Oberflächenqualität und die Leistungsfähigkeit von Elektrolytsystemen notwendig sind, die den Rahmen des Gutachtens sprengen. Allerdings sind bei der Erstellung der Gutachten geplante Umstellungen der Elektrolytchemie beschrieben worden, beispielsweise die Umstellung von cyanidischer Verzinkung auf saure Zinkbäder. Vergleichsweise häufig waren den Betreibern wichtige Betriebsdaten nicht bekannt, weshalb eine relativ hohe Zahl an Empfehlungen zur Schaffung einer ausreichend sicheren Datenbasis ausgesprochen worden ist, auf deren Grundlage das VVV-Potential sowie die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen einer in Betracht gezogenen Maßnahme beurteilt werden können.

VVV-Maßnahme	Anzahl VVV- Maßnahmen, die		
	geprüft wurden	bereits realisiert waren	empfohlen worden sind
Nachschärfen von Wirkstoffen	62	62	0
Ausschleppungs-Verringerung	29	24	4
Änderung Spültechnik	6	1	0
Spülwasser-Rückführung	55	55	0
Verdunster	53	6 *	20
Verdampfer	40	2	17
Ionenaustauscher	34	11	0
Säure-Retardation	8	3 *	0
Dialyse	7	1 *	0

Tabelle 3.1: Anzahl der geprüften, bereits durchgeführten und empfohlenen VVV-Maßnahmen

VVV-Maßnahme	Anzahl VVV- Maßnahmen, die		
	geprüft wurden	bereits realisiert waren	empfohlen worden sind
Filtration/Abschlämmen	55	55	0
Aktivkohle-Filtration	23	23	0
Mikro-/Ultrafiltration	8	5	3
(Kühl-)Kristallisation	9	4	1
Elektrolyse	62	25 *	1
Externe Verwertung	48	30	9

VVV-Maßnahme	Anzahl VVV- Maßnahmen, die		
	geprüft wurden	bereits realisiert waren	empfohlen worden sind
Maßnahmen, die nicht in Teil A abgehandelt worden sind			
Datenlage ausreichend vervollständigen	33	15	18
Andere standzeitverlängernde Maßnahme **	1	0	1
Abwasserbehandlung: Umstellung zur Erzeugung eines Monoschlamms	12	2	1
Abwasserbehandlung: Reduktion des Einsatzes schlammbildender Chemikalien	13	3	8

* jeweils eine der Anlagen ist wegen auftretender Betriebsprobleme wieder stillgelegt worden

** Erprobung der Akzeptanz einer höheren Fremdstoffkonzentration im Wirkbad (weniger häufiges Verwerfen)

Tabelle 3.1 ff.: Anzahl der geprüften, bereits durchgeführten und empfohlenen VVV-Maßnahmen

In den Einzelgutachten wurden sämtliche Maßnahmemöglichkeiten des Branchengutachtens, Teil A für die jeweils betrachtete Abfallkomponente aufgeführt und auf Einsetzbarkeit im betrachteten Einzelfall geprüft. Häufig konnten allerdings bestimmte Einsatzmöglichkeiten von der tiefergehenden, quantifizierenden Betrachtung direkt ausgeschlossen werden, weil sie unter den speziellen Randbedingungen des betrachteten Einzelfalls nicht einsetzbar waren oder kein Abfall-Einsparpotential aufweisen konnten. Als Beispiel für die erstgenannte Einschränkung sei die Kühlkristallisation genannt,

die zwar als Maßnahme zur Verringerung zinkhaltigen Galvanikschlamms aufgeführt ist, jedoch nur für cyanidische Zinkelektrolyte eingesetzt werden kann. Verfahren zur Standzeitverlängerung von Wirkbädern hingegen weisen kein Abfall-Einsparpotential auf, wenn die Wirkbäder bereits eine unbegrenzte Standzeit besitzen und nur noch nachgeschärft werden. Die nach kurzer Prüfung so offenkundig nicht einsetzbaren VVV-Verfahren werden in Tabelle 3.1 nicht aufgeführt. Für einen Betrieb mehrfach geprüfte, eingesetzte oder empfohlene Maßnahmen hingegen werden in der Tabelle entsprechend mehrfach aufgezählt.

Aus der tabellarischen Zusammenfassung wird deutlich, daß Pflegemaßnahmen zur möglichst langzeitigen Nutzung der Wirkbäder (analytische Kontrolle, Nachschärfen, Filtration, Abschlämmen und Aktivkohlereinigung) in hohem Maße bei den untersuchten Betrieben eingeführt sind. Dies gilt auch für die eingesetzte Spültechnik, was zum einen belegt wird durch die hohe Anzahl eingerichteter Spülwasser-Rückführungen, zum anderen durch die geringe Zahl änderungswürdiger Spülsysteme (im Sinne der Erfüllung der Forderungen des Standes der Technik). Allerdings war durchweg mit der Änderung der Spültechnik keine nennenswerte Abfall-Einsparung verbunden.

Aus zwei Gründen bleibt beim empfohlenen Einsatz von Verdunstern bzw. Verdampfern zur Rückführung ausgeschleppter Badinhaltsstoffe grundsätzlich ein Vorbehalt bezüglich der technischen Anwendbarkeit im Einzelfall bestehen:

Zum einen werden prozeßbedingt gebildete Verunreinigungen wieder in das Wirkbad zurückgeführt, was dessen Standzeit stark begrenzt, im ungünstigsten Fall zu einem Mehranfall an Abfall durch häufiges Verwerfen der Wirklösung führen kann. Deshalb ist es erforderlich, Art, Menge und Störeinflüsse der Verunreinigungen genau zu kennen, um gezielt Abreinigungsverfahren einsetzen zu können. Diese Daten sind allerdings nur in wenigen Fällen bekannt; selbst bei schon durchgeführten, negativ verlaufenen Betreiberversuchen sind die Gründe des Mißlingens in der Regel nicht schlüssig faßbar, wie es beispielhaft in einem Gutachten formuliert wird: *"Einschränkend muß allerdings festgehalten werden, daß Betreiberversuche zur Einführung eines Verdunstersystems bei der Vernickelung negativ verlaufen sind, weshalb die Abschätzung der Wirtschaftlichkeit lediglich flankierenden Charakter hat. Voraussetzung für die Einführung eines Verdunsters ist der Einsatz einer geänderten, verdunstungsfähigen Badchemie; dies kann allerdings aufgrund der damit verbundenen, nicht abschätzbaren Qualitätsauswirkungen nicht empfohlen werden."* Die Änderung der eingesetzten Badchemie hat stets direkten Einfluß auf die erzielbare Oberflächenqualität, weshalb sie den Kompetenzrahmen eines externen Gutachters überschreitet und als Empfehlung nicht ausgesprochen werden kann.

Zum anderen kann der Abbau von Inhaltsstoffen des Wirkbades und die damit verbundene Erzeugung von Störstoffen durch das Verdunster- oder Verdampfersystem selbst den Einsatz der Verfahren verhindern. Die Erfahrungen mit den vielen, auf dem Markt angebotenen Elektrolyten sind bezüglich ihrer Verdunster-/Verdampferstabilität zu gering, um im speziellen Einzelfall den Einsatz der Verfahren unbesehen empfehlen zu können.

Die Handlungsempfehlungen gliedern sich somit zunächst in die Erprobung des Verfahrens und anschließend - bei erfolgreichem Versuchsergebnis - in die Realisierung des Verfahrens.

Bei mehreren Betrieben ist die Empfehlung ausgesprochen worden, die Bemühungen zur Verwertung der Abfälle zu intensivieren, da die Metallgehalte der Schlämme für eine pyrometallurgische Verwertung ausreichend hoch erscheinen. Würde dies gelingen, verbliebe nur noch bei einer geringen Zahl von Betrieben der Schlamm zur Deponierung.

3.2 Erzielbare VVV-Potentiale

Die Betrachtung der erzielbaren VVV-Potentiale wird unterteilt nach Verfahren, die bereits zum Zeitpunkt der Gutachtenbearbeitung umgesetzt oder vom Betreiber geplant waren (Tab. 3.2.1) und nach Maßnahmen, die bei der Begutachtung empfohlen worden sind (Tab. 3.2.2). Die Klassifizierung der VVV-Potentiale nach Abfallschlüsseln gibt allerdings nicht in jedem Fall direkt das eingesparte Metall wieder: So führt beispielsweise der Verdunstereinsatz zu einer Anfallverringerung von nickelhaltigem Galvanikschlamm (AS 511 07), wobei durch das Verfahren jedoch nicht der Nickel-, sondern der Chromgehalt im nickelhaltigen Galvanikschlamm verringert wird.

Maßnahmen zur Standzeitverlängerung von Wirkbädern (Nachschärfen, Filtration, Aktivkohlefiltration sowie sämtliche Reinigungsverfahren vom Ionenaustausch bis zur Kristallisation) sind nur schwer mit quantifizierenden Daten zu belegen. Die Kenntnis darüber, welche Standzeit ein betrachtetes Wirkbad ohne die standzeitverlängernden Maßnahmen hätte, ist üblicherweise nicht vorhanden, so daß eine - auch nur ungefähre - Abschätzung nicht vorgenommen werden kann. Die bekannten VVV-Potentiale sind in der Tabelle aufgeführt, wobei mit Ausnahme der externen Verwertung, die betrachteten VVV-Maßnahmen auch in weiteren Anlagen betrieben werden und dort zu einer Abfallverringerung führen, die jedoch nicht abgeschätzt werden kann. Insgesamt dürften daher die real vermiedenen Abfallmengen - zum Teil beträchtlich - höher liegen, als in der Tabelle angegeben.

VVV-Maßnahme	VVV- Potential	
	gesamt	aufgeteilt auf Abfallschlüssel
Nachschärfen von Wirkstoffen	keine Angaben vorhanden	---
Ausschleppungs-Verringerung	keine Angaben vorhanden	---
Änderung Spültechnik	1,2 t **	511 04: 1,2 t *
Spülwasser-Rückführung	45,1 t **	511 04: 1,2 t 511 05: 12,5 t 511 13: 31,4 t
Verdunster	0,2 t **	511 07: 0,2 t
Verdampfer	keine Angaben vorhanden	---
Ionenaustauscher	keine Angaben vorhanden	---
Säure-Retardation	keine Angaben vorhanden	---
Dialyse	keine Angaben vorhanden	---
Filtration/Abschlämmen	keine Angaben vorhanden	---
Aktivkohle-Filtration	keine Angaben vorhanden	---
Mikro-Ultrafiltration	keine Angaben vorhanden	---
(Kühl-)Kristallisation	keine Angaben vorhanden	---
Elektrolyse	11 t **	511 03: 1 t 511 04: 5,3 t 511 05: 0,2 t 511 07: 4,5 t

* in Verbindung mit Spülwasser-Rückführung

** quantifizierbarer Anteil der VVV-Maßnahmen; zum VVV-Potential weiterer Anlagen konnten keineAngaben erhalten werden

Tabelle 3.2.1: Abschätzung der bereits erzielten VVV-Potentiale

VVV-Maßnahme	VVV- Potential	
	gesamt	aufgeteilt auf Abfallschlüssel
Externe Verwertung	1.325,8 t + 1.177,1 m^3	314 35: 19,2 t 314 40: 14,9 t 353 01: 26,6 t 511 03: 212 t 511 04: 360,6 t 511 05: 577 t 511 07: 105,5 t 511 12: 10 t 515 43: 123,2 m^3 521 02: 12 m^3 527 16: 342,7 m^3 527 21: 675 m^3 541 13: 2,2 m^3 553 56: 22 m^3
Abwasserbehandlung: Umstellung zur Erzeugung eines Monoschlamms	4,1 t **	511 07: 4,1 t
Abwasserbehandlung: Reduktion des Einsatzes schlammbildender Chemikalien	6,1 t **	511 05: 0,5 t 511 07: 5,6 t

* in Verbindung mit Spülwasser-Rückführung

** quantifizierbarer Anteil der VVV-Maßnahmen; zum VVV-Potential weiterer Anlagen konnten keine Angaben erhalten werden

Tabelle 3.2.1 ff.: Abschätzung der bereits erzielten VVV-Potentiale

Bei internen VVV-Maßnahmen wie der Rückführung ausgeschleppter Elektrolyte ins Wirkbad oder der elektrolytischen Entmetallisierung von Abwasserteilströmen ist zu beachten, daß mit der erzielten Schlammverminderung eine Verringerung der Metallkonzentration des Schlammes einhergeht, die der praktizierten externen Verwertung entgegenstehen kann. Diesem Umstand ist bei der Abfassung der Gutachten dadurch begegnet worden, daß der verbleibende Metallgehalt des Schlamms nach Durchführung der VVV-Maßnahme und damit die weitere Verwertbarkeit abgeschätzt wurde, was

jedoch mangels verfügbarer Daten nicht in jedem Fall möglich gewesen ist. In keinem der betrachteten Fälle wurde die bereits durchgeführte externe Verwertung durch eine zur Umsetzung empfohlene Maßnahme gefährdet. Die bei erfolgreicher Einführung der empfohlenen Maßnahmen erzielbaren VVV-Potentiale sind in Tab. 3.2.2 aufgeführt.

VVV-Maßnahme	**VVV- Potential**	
	gesamt	**aufgeteilt auf Abfallschlüssel**
Ausschleppungs-Verringerung	0,1 t/a	511 05: 0,1 t/a
Verdunster	158,3 t	511 03: 15,3 t 511 04: 4,9 t 511 05: 21,8 t 511 07: 116,3 t
Verdampfer	39,6 t + 1936 m^3 Wasser	511 03: 15,3 t + 527 m^3 Wasser 511 04: 4,9 t + 17 m^3 Wasser 511 05: 9,1 t + 1210 m^3 Wasser 511 07: 10,3 t + 182 m^3 Wasser
Mikro-/Ultrafiltration	19,3 t + 63 m^3 Wasser	511 05: 19,3 t + 63 m^3 Wasser
(Kühl-)Kristallisation	5,4 t	511 05: 5,4 t *
Elektrolyse	79,8 t	511 03: 79,8 t
Externe Verwertung	500,3 t	511 03: 113,9 t 511 04: 60,7 t 511 05: 246,7 t 511 07: 79 t
Andere standzeitverlängernde Maßnahme **	3,8 t	511 03: 3,8 t

* in Verbindung mit Verdunster

** Erprobung der Akzeptanz einer höheren Fremdstoffkonzentration im Wirkbad (weniger häufiges Verwerfen)

Tabelle 3.2.2: Abschätzung der erzielbaren VVV-Potentiale

VVV-Maßnahme	VVV- Potential	
	gesamt	aufgeteilt auf Abfallschlüssel
Abwasserbehandlung: Umstellung zur Erzeugung eines Monoschlamms	2,4 t	511 07: 2,4 t
Abwasserbehandlung: Reduktion des Einsatzes schlammbildender Chemikalien	114,6 t	511 03: 99,9 t 511 05: 2,1 t 511 07: ca. 12,6 t

Tabelle 3.2.2 ff.: Abschätzung der erzielbaren VVV-Potentiale

3.3 Beurteilung der Wirtschaftlichkeit der empfohlenen Maßnahmen

Zur Abschätzung der Wirtschaftlichkeit der einzelnen Verfahren ist eine vergleichende Beurteilung vorgenommen worden, die folgende Faktoren berücksichtigt:

- Erforderliche Investitionsausgaben
- Energie- und Wartungskosten
- Finanzierungskosten (Kapitaldienst)
- Einsparung von Chemikalien, die zur (Neutralisations-)Fällung benötigt werden
- Frischchemikalieneinsparung durch Rückführung ausgeschleppter Elektrolyte
- Einsparung durch verminderten Schlammanfall (verminderte Entsorgungs-/Verwertungskosten).

Die Finanzierungskosten FK der Investition (Kapitaldienst) wurden aus der Formel

$$FK = \frac{1}{2} \cdot I \cdot \frac{p}{100}$$

berechnet, wobei I für die Investitionsausgaben und p für den Zinssatz in % stehen, der mit 8% angenommen worden ist.

Der Zeitraum, in dem sich eine Investition amortisiert (Amortisationsdauer in Jahren), wurde mit Hilfe folgender Formel berechnet:

$$A = \frac{I}{E - K}$$

wobei die Faktoren wie folgt zugeordnet sind:

A - Amortisationsdauer in Jahren [a] I - Investitionsausgaben [DM]

E - Summe jährl. Einsparungen [DM/a] K - Summe jährl. Kosten [DM/a]

Maßnahmen sind dann empfohlen worden, wenn die Abschätzung der Wirtschaftlichkeit eine Amortisationszeit um fünf Jahre oder weniger ergeben hat. Betriebsspezifische Aufwendungen, wie zusätzlicher Personaleinsatz, sind nicht gesondert berücksichtigt worden, da hierzu in der Regel nicht verfügbare, betriebsspezifische Kenntnisse notwendig sind und eine große Streubreite dieser Kostenart bei den untersuchten Betrieben zu erwarten ist. Stattdessen ist ein Ansatz gewählt worden, der jährlich 2% der Investitionskosten als Wartungs- und Instandhaltungsaufwand vorsieht, wobei die so berechneten Kosten tendenziell für geringe Investitionssummen eher zu niedrig, für große Investitionssummen eher zu hoch erscheinen. Die Amortisationszeiten der empfohlenen Maßnahmen sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

VVV-Maßnahme	Amortisationszeitrahmen der empfohlenen Maßnahmen
Ausschleppungs-Verringerung	kleiner 1 Jahr
Verdunster	0,2 bis 5,5 Jahre
Verdampfer	0,33 bis 6,7 Jahre
Mikro-/Ultrafiltration	um 5 Jahre
(Kühl-)Kristallisation	um 5 Jahre
Elektrolyse	2 bis 3 Jahre
Externe Verwertung	direkte Kosteneinsparung
Abwasserbehandlung: Umstellung zur Erzeugung eines Monoschlamms	um 5 Jahre
Abwasserbehandlung: Reduktion des Einsatzes schlammbildender Chemikalien	direkte Kosteneinsparung

Tabelle 3.3: Abschätzung der Amortisationszeiten der empfohlenen Maßnahmen

Die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit möglicher VVV-Maßnahmen für die untersuchten Betriebe führte zu folgenden Erkenntnissen:

- *Die Wirtschaftlichkeit ist bei den Verfahren am wahrscheinlichsten, die eine direkte Rückführung ausgeschleppter Elektrolyte in das Wirkbad bewirken.*
  Die Wirtschaftlichkeit wird unterstützt durch den relativ hohen Einkaufspreis der zurückgeführten Behandlungschemikalien (im Mittel um DM 1,-- bis 1,50 pro Liter), weshalb die Verfahren Verdampfer und Verdunster (Einengung ausgeschleppter Elektrolyte im Spülwasser und Rückführung in das Prozeßbad) am häufigsten eine Wirtschaftlichkeit nachweisen konnten. Die Elektrolyse als Verfahren zur Entmetallisierung von Lösungen ist folgerichtig meist nur dann wirtschaftlich, wenn mit der Maßnahme eine Einsparung von Wirklösung durch eine erzielte längere Standzeit des Prozeßbades verbunden ist. Wird lediglich das im Spül- oder Abwasser enthaltene Metall elektrolytisch als Wertstoff zurückgewonnen, ergibt sich in der Regel keine Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

- *Unter den angenommenen Rahmenbedingungen erweist sich der Verdunster in allen betrachteten Fällen gegenüber dem Verdampfer als wirtschaftlich vorteilhafter, wenngleich in einzelnen Fällen nur geringfügig.*

  Diese Aussage ist vor dem Hintergrund folgender Rahmendaten zu sehen:
  * Die eingesetzte Energieform für den Verdunster ist Heißdampf gegenüber (kostenaufwendigerer) elektrischer Energie beim Verdampfer.
  * Der Energiebedarf des Verdampfers wird mit 0,2 kWh/l Wasser angesetzt (konventionelles System, da die energiegünstigeren Verdampfersysteme in der Regel spezielle Werkstoffe einsetzen müssen und nicht mehr die Investitionsvorteile gegenüber dem Verdunster aufweisen).
  * Der Vorteil des Verdampfers, das abgetrennte Wasser als Kondensat wieder zu Spülzwecken einsetzen zu können, wirkt sich erst bei einem hohen Wasserpreis (>> DM 6,--/m^3) merklich aus.

- *Die eingesetzte Spültechnik hat kaum Auswirkungen auf die Wirtschaftlichkeit der VVV-Maßnahmen.*
  Bei einigen der betrachteten Betriebe ist aufgrund ungünstiger Spültechnik (geringe Elektrolytkonzentration in der ersten Spülstufe und damit geringe Wirtschaftlichkeit für Rückführmaßnahmen) zunächst eine mehrstufige Spültechnik (entsprechend wasserrechtlichem Stand der Technik) berechnet und dann die VVV-Maßnahmenbetrachtung durchgeführt worden. In keinem

der so betrachteten Fälle ergab sich eine Wirtschaftlichkeit der VVV-Maßnahme durch Umstellung der Spültechnik, weil die erforderlichen Aufwendungen (zusätzliche Bäder, Umbauarbeiten, Verlängerung der Taktzeit) jeweils größer waren, als die erzielten Einsparungen.

- *Die mehrstufige Spültechnik entsprechend wasserrechtlichem Stand der Technik führt nicht zwingend zu wirtschaftlicheren VVV-Maßnahmen für den Abfall.*

  Eine selten verworfene Standspüle (Standzeit je nach Verschleppung zwischen einem Tag und einer bis zwei Wochen) bietet durch das geringe Wasservolumen hoher Konzentration eine gute Basis für Rückführungsmaßnahmen, die vom direkten Rückschöpfen bis zum Einsatz von Verdunstern oder Verdampfern reichen. Unbeschadet der nachfolgenden Spültechnik, die bei Nicht-Erfüllung der Mehrstufigkeit eine höhere Abwassermenge und damit -fracht nach sich zieht, bleibt die abfallrelevante Sicht auf den Inhalt der Standspüle beschränkt, da der Abfallanteil aus den nachfolgenden Spülstufen vernachlässigbar gering ist. Das folgende Beispiel soll diese Aussage verdeutlichen:

* Elektrolytkonzentration des Wirkbades:	150 g/l
* Verschleppung:	5 l/h
* Standspülvolumen:	1000 l
* Standzeit:	1 Woche (40 Stunden)
* Erreichte Elektrolytkonzentration zum Zeitpunkt des Verwerfens:	27,1 g/l (18% Wirkbadkonz.)

Aus diesen Daten berechnet sich

* die gesamte ausgeschleppte Menge an Elektrolyt zu	30 kg
* die in der Standspüle enthaltene Menge zu	27,1 kg

Die aus der Standspüle ausgeschleppte Elektrolytmenge beträgt somit knapp 10% der Masse, die in der Standspüle enthalten ist, weshalb ihr unter den Gesichtspunkten der Abfallerzeugung keine höhere Bedeutung zukommt und ihr Anteil am Gesamtabfall vernachlässigbar klein wird.

3.4 Ökologische Beurteilung der empfohlenen Maßnahmen

Die ökologische Beurteilung der empfohlenen Maßnahmen unterscheidet sich nur unwesentlich zwischen den betrachteten Einzelbetrieben. Hauptsächliche Unterschiede ergeben sich dadurch, daß einem Betrieb Abwärme als Energiequelle (z.B. für eine Verdunsteranlage) zur Verfügung steht und daß die Wege zur Deponie oder zum externen Verwerter unterschiedlich lang sind. Für die empfohlenen Maßnahmen werden beispielhaft im folgenden die ökologischen Betrachtungen aufgeführt.

3.4.1 Verdampfer und Verdunster als Alternative zur Deponierung

Weder Verdunster noch Verdampfer sind immissionsschutzrechtlich genehmigungsbedürftig und auch nicht planfeststellungspflichtig. Beides sind Verfahren, durch die eine Aufkonzentrierung der Spüllösung zum Zweck der direkten Rückführung erzielt wird. Dadurch wird der **Abfallanfall** im Vergleich zur praktizierten externen Verwertung voraussichtlich reduziert, es sei denn, daß durch notwendig werdende Abreinigung von Verunreinigungen und Zersetzungsprodukten hohe Mengen an Abfall- bzw. Abwasserinhaltsstoffen gebildet werden. Die **Abwasseremission** verringert sich gleichfalls durch den Einsatz von Verdunstern oder Verdampfern, wobei der Verdampfer in der Regel vorteilhafter zu bewerten ist, da das zurückgewonnene Kondensat wieder für Spülzwecke eingesetzt werden kann (zusätzlich Einsparung von Frischwasser). Der **Energieaufwand** ist bei der Verdunstung indirekt (Badheizung oder Hallenluft), bei der Verdampfung direkt vorhanden; kann der Verdunster nicht mit Abwärme betrieben werden, liegt sein Energiebedarf höher. Durch die Verdunstung und Verdampfung werden vor Ort keine **Abluftbelastungen** hervorgerufen, es sei denn, der emittierte Wasserdampf enthält wasserdampfflüchtige organische Kohlenwasserstoffe.

Eine **Anreicherung** von Schad- oder Störstoffen erfolgt durch keines der beiden Verfahren. Eine **Verdünnung von Schadstoffen** in anderen Medien oder eine **Vermischung von Schadstoffen** mit anderen Stoffen erfolgen gleichfalls nicht. Die **hochwertige Verwertung** ist sowohl bei der Verdunstung als auch bei der Verdampfung sichergestellt, da die Elektrolytlösung in den originären Prozeß zurückfließt. Das **Prinzip der Transportminimierung** wird ebenfalls voll erfüllt, da mit dem Betrieb beider Anlagen keine Transportvorgänge verbunden sind und Schlammtransport vermieden wird.

Gegenüber der Entsorgungsart Deponierung (von Sonderabfällen) ergibt sich folgende qualitative Beurteilung (Tab.3.4.1):

Alternativen	Luft	Wasser	Abfall	Energie
Verdunstung	+	+*	++**	o***
Verdampfung	+	++*	++**	-

Tabelle 3.4.1: Ökologischer Vergleich Deponierung- Verdunstung/Verdampfung

* unter der Voraussetzung, daß nur geringe Abwassermengen durch eventuell notwendige Abreinigungsverfahren entstehen

** unter der Voraussetzung, daß nur geringe Abfallmengen durch eventuell notwendige Abreinigungsverfahren entstehen

*** unter der Voraussetzung, daß die Verdunstungsenergie durch Überschußenergien der beheizten Prozeßbäder gedeckt werden kann.

Legende:

++ Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch eindeutig niedriger als bei der Entsorgungs- oder Verwertungsart, auf die Bezug genommen wird

\+ Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch wahrscheinlich niedriger als bei der Entsorgungs- oder Verwertungsart, auf die Bezug genommen wird

o keine Unterscheidung möglich

\- Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch wahrscheinlich höher als bei der Entsorgungs- oder Verwertungsart, auf die Bezug genommen wird

-- Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch eindeutig höher als bei der Entsorgungs- oder Verwertungsart, auf die Bezug genommen wird

3.4.2 Die externe (hydro-/pyrometallurgische) Verwertung als Alternative zur Deponierung

Da die hydro- oder pyrometallurgische Verwertung in nach BImSchG genehmigten Anlagen durchgeführt wird, ist von keiner nennenswerten **Abluftbelastung** auszugehen. Die **Abfallemissionen** werden durch die externe Verwertung vermindert, allerdings fallen nach der hydrometallurgischen Entfernung des zu verwertenden Metalles aus dem Galvanikschlamm die Begleitstoffe als Abfall an. Eine **Abwasserbehandlung** ist der externen Verwertung gleichfalls vorgeschaltet, so daß mit den

Verfahren keine Abwasserverringerung verbunden ist. Für die Verwertungsverfahren ist ein **Energieaufwand** einzukalkulieren, dessen Höhe nicht abgeschätzt werden kann.

Eine **Anreicherung von Schad- oder Störstoffen**, eine **Verdünnung von Schadstoffen** in anderen Medien oder eine **Vermischung mit anderen Stoffen** erfolgen gleichfalls nicht, außer einer Vermischung mit anderen Erzen oder Abfällen, wenn dies für die Verwertung so vorgesehen ist. Allerdings sind nicht alle Bestandteile des zu verwertenden Schlammes zur Ausbildung der Eigenschaften des Neuproduktes erforderlich. Die **hochwertige Verwertung** ist durch das Verwertungsverfahren sichergestellt, da die Erzeugung von Metall hohen Anforderungen an die Materialeigenschaften gerecht wird. Das **Prinzip der Transportminimierung** wird bei der externen Verwertung nicht erfüllt, da der anfallende Schlamm zu den jeweiligen Verwerterbetrieben transportiert werden muß, es sei denn, der Verwertungsbetrieb befindet sich räumlich näher am Abfallerzeuger als die Deponiestätte. Dies ist für Baden-Württemberg zur Zeit in der Regel nicht der Fall.

Die qualitative Beurteilung der Auswirkungen der externen Verwertung gegenüber der derzeit praktizierten Beseitigung weist folgendes Bild auf:

Alternativen	Luft	Wasser	Abfall	Energie
externe Verwertung	+	o	++	-

Tabelle 3.4.2: Ökologischer Vergleich externe Verwertung - Deponierung

Legende:

++ Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch eindeutig niedriger als bei der Entsorgungs- oder Verwertungsart, auf die Bezug genommen wird

+ Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch wahrscheinlich niedriger als bei der Entsorgungs- oder Verwertungsart, auf die Bezug genommen wird

o keine Unterscheidung möglich

- Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch wahrscheinlich höher als bei der Entsorgungs- oder Verwertungsart, auf die Bezug genommen wird

-- Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch eindeutig höher als bei der Entsorgungs- oder Verwertungsart, auf die Bezug genommen wird

3.4.3 Verdunster (mit Kühlkristallisation) im Vergleich zur externen Verwertung

Verdunster- und Kühlkristallisationsanlagen sind immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungsbedürftig und auch nicht planfeststellpflichtig. Durch das Verdunsten des Wasserüberhangs und Rückführung der konzentrierten Lösung ins Wirkbad wird der **Abfallanfall** im Vergleich zur praktizierten externen Verwertung voraussichtlich reduziert, es sei denn, die Abreinigung durch die Kühlkristallisation erzeugt hohe Abfallmengen und die Reststoffe der pyrometallurgischen Verwertung können beispielsweise im Straßenbau verwertet werden. Die **Abwasseremission** verringert sich durch den Einsatz der Kombination Verdunster/Kristallisation. Für beide Verfahren ist jedoch ein als mittel bis hoch zu bewertender **Energieaufwand** erforderlich, der in etwa dem Bedarf der Verwertung entsprechen dürfte. Auf die **Abluft** sind durch die Kühlkristallisation keine Auswirkungen zu erwarten, beim Verdunsten können mit dem Wasserdampf auch andere flüchtige Stoffe (z. B. wasserdampfflüchtige organische Verbindungen) emittiert werden.

Durch die Verdunstung der Wasserphase findet keine **Anreicherung mit Schadstoffen** in den Phasen statt, allerdings ist eine Abreinigung von Störstoffen notwendig, was für Soda als Störstoff durch die Kühlkristallisation bewirkt wird. Beim Verdunster kann es durch den Austrag von flüchtigen Stoffen mit dem Wasserdampf zu einer **Verdünnung von Schadstoffen** in der Abluft kommen. Eine **Vermischung von Abfällen** findet bei beiden betrachteten Verfahren nicht statt. Der Verdunster erfüllt das **Prinzip der hochwertigen Verwertung**, da mit diesem Verfahren ein Konzentrat erhalten wird, das wieder dem Produktionsprozeß zugeführt wird. Die Kühlkristallisation ist ein Verfahren zur Standzeitverlängerung des Wirkbads und damit nicht den Verwertungsverfahren zugehörig. Das **Prinzip der Transportminimierung** (Näheprinzip) ist durch die Verfahrenskombination Verdunster/ Kühlkristallisation erfüllt, da sie direkt an der Anfallstelle bzw. im Betrieb eingesetzt wird und somit keine Transportvorgänge mit den Maßnahmen verbunden sind.

Die qualitative Beurteilung der Auswirkungen des Einsatzes eines Verdunsters im Verbund mit einer Kühlkristallisation wird in Bezug zur externen Verwertung des Galvanikschlamms gesetzt und weist folgendes Bild auf:

Alternative zur Verhüttung	Luft	Wasser	Abfall	Energie
Verdunster und Kühlkristallisation	o	+	+	o

Tabelle 3.4.3: Ökologischer Vergleich der Kombination Verdunster/Kühlkristallisation mit der externen Verwertung

Legende:

++ Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch eindeutig niedriger als bei der derzeitigen Entsorgungsart

+ Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch wahrscheinlich niedriger als bei der derzeitigen Entsorgungsart

o keine Unterscheidung möglich

- Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch wahrscheinlich höher als bei der derzeitigen Entsorgungsart

-- Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch eindeutig höher als bei der derzeitigen Entsorgungsart

3.4.4 Elektrolyse und Acid-Retardation im Vergleich zur Deponierung

Elektrolysezellen und Acid-Retardationsanlagen sind immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungsbedürftig und auch nicht planfeststellpflichtig. Beide Verfahren sowie die Umstellung von Schwefel- auf Salzsäure tragen im betrachteten Fall zu einer Verringerung der Abfälle bei, wobei die elektrolytische Kupferabscheidung Vorteile gegenüber der Säureretardation aufweist, weil durch das Verfahren kein zusätzliches sulfathaltiges Abwasser entsteht und somit die Abfallverringerung größer ist und weil das elektrolytisch abgeschiedene Kupfer in einer verwertbaren Form vorliegt, wohingegen die Retardation eine kupfersulfathaltige Lösung niedriger Konzentration liefert, die vor einer Kupferrückgewinnung aufkonzentriert werden muß.

Durch Retardation oder Elektrolyse entstehen keine **Abluftbelastungen**; die **Abfallemissionen** verringern sich bei beiden Verfahren aufgrund der erzielten Standzeitverlängerung der Beizbäder. Allerdings ist dieser Effekt bei der Elektrolyse stärker ausgeprägt, da bei der Retardation ein gewisser Sulfatanteil im Abwasser verbleibt und damit zu höherer Gipsbildung führen kann, wenn Kalkmilch bei der Abwasserneutralisation eingesetzt wird. Die **Abwassermenge** wird nur durch die Elektrolyse verringert, da bei der Säure-Retardation mit etwa derselben Menge an (säurearmem) Abwasser zu rechnen ist, wie beim Verwerfen des Beizbades. In ungünstigen Fällen kann eine höhere Abwassermenge entstehen. Ein gewisser **Energieaufwand** ist für die Elektrolyse erforderlich, der jedoch verglichen mit anderen Verfahren wie Verdampfer als gering einzustufen ist. Er gestaltet sich deutlich günstiger bei der Säureretardation unter Nicht-Berücksichtigung des Energiebedarfs, der für die Herstellung der jeweils benötigten Chemikalien erforderlich ist. Eine Abschätzung der eingesparten Energie, die mit der Verringerung an Einsatzstoffen wie Schwefelsäure oder Kalk verbunden ist, entzieht sich allerdings der Betrachtung im Rahmen der Gutachten.

Eine **Anreicherung von Schadstoffen** erfolgt durch keine der Maßnahmen; allerdings führt die Säureretardation zu einer **Verdünnung** der Kupferkonzentration, verglichen mit der Konzentration zum Zeitpunkt des Verwerfens der Beizlösung. Ein **Vermischen** mit anderen Stoffen erfolgt durch die Maßnahmen gleichfalls nicht. Zwar können bei der elektrolytischen Kupferabscheidung auch andere Metalle und organische Verbindungen mit abgeschieden bzw. in das abgeschiedene Metall eingelagert werden, jedoch sind diese Stoffe bereits vor der Abscheidung des Metalles in der wäßrigen Elektrolytlösung vermischt vorhanden, weshalb eine (nachteilige) vermischte Abscheidung nicht der Abfallverwertungsmaßnahme als Ursache zugeordnet werden kann. Eine Verwertung des metallischen Kupfers bleibt trotz eventueller Verunreinigungen möglich. Die **hochwertige Verwertung** ist bei den Verfahren Elektrolyse und Retardation gewährleistet, da sowohl eine Rückführung der Beizsäure als auch eine Rückgewinnung von Kupfer erfolgt. Die Säureretardation benötigt hierfür allerdings einen höheren Aufwand als die Elektrolyse durch die geringer konzentriert vorliegende Kupferflösung, weshalb die Elektrolyse den Grundsatz der hochwertigen Verwertung besser erfüllt. Das **Prinzip der Transportminimierung** ist durch die Verfahren Elektrolyse und Retardation erfüllt, da sie direkt an der Anfallstelle bzw. im Betrieb durchgeführt werden und somit keine Transportvorgänge mit den Maßnahmen verbunden sind.

Die qualitative Beurteilung der Auswirkungen der alternativen Verwertungsverfahren Elektrolyse und Säureretardation wird in Bezug zur praktizierten Entsorgungsart Deponierung gesetzt und weist folgendes Bild auf:

Alternativen	Luft	Wasser	Abfall	Energie
Säure-Retardation	++	o	+	-
Elektrolyse	++	++	++	-

Tabelle 3.4.4: Ökologische Bewertung der VVV-Maßnahmen Elektrolyse und Säureretardation gegenüber der Deponierung

Legende:

++ Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch eindeutig niedriger als bei der derzeitigen Entsorgungsart

\+ Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch wahrscheinlich niedriger als bei der derzeitigen Entsorgungsart

o keine Unterscheidung möglich

- Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch wahrscheinlich höher als bei der derzeitigen Entsorgungsart
-- Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch eindeutig höher als bei der derzeitigen Entsorgungsart

3.4.5 Mikro-/Ultrafiltration als Alternative zur Deponierung

Mikro- und Ultrafiltrationsanlagen sind immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungsbedürftig und auch nicht planfeststellpflichtig. Durch ihren Betrieb entstehen keine **Abluftbelastungen**. Die **Abfallemissionen** reduzieren sich bei beiden Verfahren dadurch, daß durch den verringerten Eintrag organischer Stoffe (Öle, Tenside) in das Abwasser geringere Mengen an (schlammbildenden) Flockungsmitteln bei der Abwasseraufbereitung eingesetzt werden müssen. Bei Einsatz der Mikrofiltration wird dies durch Standzeitverlängerung von Entfettungsbädern erzielt, die Ultrafiltration entölt verbrauchte Öl-/Wassergemische, bevor sie der chemischen Aufbereitung zugeführt werden. Die **Abwassermenge** wird nur durch die Mikrofiltration (Standzeitverlängerung) verringert. Der **Energieaufwand** ist für beide Verfahren gering und beschränkt sich auf die erforderlichen Pumpenleistungen.

Die **Anreicherung von Schadstoffen** in der Ölphase ist erwünschte Voraussetzung für die thermische Entsorgung dieser Stoffe; eine **Verdünnung** von Schadstoffen in anderen Medien oder ein **Vermischen** mit anderen Stoffen erfolgen nicht. Die **hochwertige Verwertung** ist bei der Mikrofiltration zur Standzeitverlängerung von Entfettungsbädern gewährleistet, die Ultrafiltration dient nicht der Verwertung von Stoffen. Das **Prinzip der Transportminimierung** ist durch beide Verfahren erfüllt, da sie direkt an der Anfallstelle bzw. im Betrieb durchgeführt werden und geringere Transportvorgänge durch verringerte Abfallmengen resultieren.

Die qualitative Beurteilung der Auswirkungen von Mikro- und Ultrafiltrationsanlagen wird in Bezug zur praktizierten Entsorgungsart Deponierung gesetzt und weist folgendes Bild auf:

Alternativen	Luft	Wasser	Abfall	Energie
Mikrofiltration	++	++	++	o
Ultrafiltration	++	o	++	o

Tabelle 3.4.5 Ökologische Bewertung der VVV-Maßnahmen Mikro- und Ultrafiltration gegenüber der Deponierung

Legende:

++ Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch eindeutig niedriger als bei der derzeitigen Entsorgungsart

+ Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch wahrscheinlich niedriger als bei der derzeitigen Entsorgungsart

o keine Unterscheidung möglich

- Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch wahrscheinlich höher als bei der derzeitigen Entsorgungsart

-- Belastung des Umweltmediums/Energieverbrauch eindeutig höher als bei der derzeitigen Entsorgungsart

3.5 Umsetzungszeiträume

Unzureichende Datenlage

Maßnahmen zur Ermittlung notwendiger Daten können umgehend in Angriff genommen werden. Als Zeitdauer für die Ermittlung von Verschleppungen, der repräsentativen Zusammensetzung des Abfalls und für die Plausibilisierung bislang unstimmiger Daten wurden in der Regel drei bis sechs Monate als ausreichend betrachtet.

Technische Einrichtungen (Verdunster, Verdampfer, Mikro-/Ultrafiltration, Kristallisation, Elektrolyse)

Die Empfehlungen, Anlagen zur stärkeren Rückführung ausgeschleppter Elektrolyte einzusetzen, gliedern sich in zwei Bereiche: Erprobung der Funktionstüchtigkeit des empfohlenen Verfahrens für die eingesetzte Elektrolytchemie (Abklärung der Bildung von Stör- und Abbaustoffen durch das Verfahren) und Beschaffung der Einrichtung bei erfolgreichem Versuchsverlauf.

Für die Versuchsdurchführung beträgt der vorgesehene Versuchszeitraum - in Abhängigkeit von der Komplexizität der Durchführung - zwischen sechs und neun Monate, die dann folgende Beschaffung wird mit einem Zeitbedarf zwischen sechs und zwölf Monaten abgeschätzt.

Umstellung der Abwasserbehandlung (Einsparung schlammbildender Chemikalien, Erzeugung von Monoschlämmen)

Der Zeitraum, Versuche zur ausreichenden Flockung ausgefällter Abwasserinhaltsstoffe mit reduzierter Flockungsmittelzugabe durchzuführen, wurde mit drei bis sechs Monaten abgesteckt, die notwendigen anlageninternen Umbauten auf nochmals sechs Monate Zeitbedarf beziffert.

Die Umbauten der Abwasserbehandlung zur Erzeugung von Monoschlämmen benötigen in der Regel etwa ein Jahr Zeit.

Externe Verwertung des Abfalls

Der Zeitbedarf zur Abklärung der Verwertbarkeit des Abfalls beträgt in Abhängigkeit von der Anzahl notwendiger Analysen, um die repräsentative Zusammensetzung des Abfalls zu ermitteln, zwischen drei und sechs Monaten. Anschließend kann unmittelbar auf die Verwertung umgestellt werden.

Maßnahmenbündelung

Betrieben, denen mehrere Maßnahmen zur Durchführung empfohlen worden sind, wurde ein Stufenplan vorgeschlagen, der die verschiedenen Maßnahmen nacheinander abarbeitet. In diesen Fällen ergaben sich empfohlene Umsetzungszeiträume von deutlich über einem Jahr.

4 Praxisbeispiele für VVV-Maßnahmen

Empfehlungen für VVV-Maßnahmen wurden bei der Durchführung der Gutachten methodisch erarbeitet, indem die für die betrachtete Abfallart/Abfallkomponente jeweils möglichen VVV-Verfahren (aufgeführt im Branchengutachten, Teil A, Kap.6) im Einzelfall auf Einsetzbarkeit, Wirtschaftlichkeit und ökologische Auswirkungen geprüft wurden. Ein Grundmuster bestimmter anlagenspezifischer Faktoren oder Kriterien (wie Abwasser- und Abfallmenge, Verschleppung, Art des Warenträgers oder des Verfahrens), die mit hoher Wahrscheinlichkeit zur Empfehlung einer VVV-Maßnahme führen, ist dabei nicht auszumachen: Die betrieblichen Rahmenbedingungen wie Einsatzstoffmengen und -preise, eingesetzte Energieart und -kosten, Teiledurchsatz (Taktzeit) und Teilespektrum, Abfallverwertung/-deponierung und damit verbundene Kosten sind zu unterschiedlich, um allgemeingültige Ableitungen zu treffen.

Für den in den meisten betrachteten Fällen ausschlaggebenden Faktor der Empfehlungen, die Wirtschaftlichkeit, lassen sich bestimmte allgemeingültige Faktoren benennen, die die Wirtschaftlichkeit einer VVV-Maßnahme unterstützen; sie sind in Kap.3.3 aufgeführt.

4.1 Bereits im Betrieb eingeführte Maßnahmen

4.1.1 Überblick

Bestimmte standzeitverlängernde Maßnahmen, wie die ständige **Filtration der Wirkbäder** und die sporadisch (jährlich oder halbjährlich) durchgeführte **Aktivkohlereinigung** der Wirkbäder, werden von nahezu allen untersuchten Betrieben durchgeführt. Gleichfalls häufig genannt wurden die Maßnahmen **analytische Badkontrolle** und **Nachschärfen** der Wirklösungen, um ihre Standzeit zu verlängern. Die Mehrzahl der Betriebe gibt an, die **Abtropfzeiten** von Ware und Warenträger ihrer Anlagen optimiert zu haben. Bei der Mehrzahl der untersuchten Betriebe wird **Spülwasser** der ersten Spülstufe in das Wirkbad **zurückgeführt** (s. Tab.3.1), was vorwiegend für warm betriebene Wirkbäder angewandt wird. Die eingesetzte **Spültechnik** erweist sich bei den untersuchten Betrieben als sehr uneinheitlich: Im Einzelfall wird eine Sechsfachkaskade mit direkter Rückführung ins Wirkbad aufgefunden oder die doppelseitig angefahrene Standspüle (vor und nach der Metallbeschichtung), wodurch bei Erreichen des Konzentrationsgleichgewichtes in der Spüle die Hälfte der Ausschleppungen (allerdings auch die Hälfte der Verunreinigungen) wieder dem Wirkbad zugeführt werden. Maßnahmen zur **Standzeitverlängerung eingesetzter Entfettungsbäder** sind gleichfalls in der Praxis anzutreffen, wobei die Bandbreite hier von eingesetzten Membranverfahren zur Abtrennung des in die Entfettungslösung emulgierten Öles (Mikrofiltration) bis hin zu Ölabscheidesystemen zur Entfernung freien Öles aus demulgierend arbeitenden Entfettungsbädern reicht.

Schwierigkeiten bereitet die quantifizierende Betrachtung der Maßnahmen zur **Standzeitverlängerung** (Filtrationen, Nachschärfen) und zur Ausschleppungsverringerung, da der Vergleich zum System ohne diese Maßnahmen mangels verfügbarer Daten in der Regel nicht getroffen werden kann. So läßt sich beispielsweise nicht abschätzen, wie häufig ein bislang nicht verworfenes Vernickelungsbad ohne die Pflegemaßnahmen (Nachschärfen, Filtration, Aktivkohlefiltration) hätte verworfen werden müssen, da kurzlebige Vernickelungsbäder (sinnvollerweise) im Rahmen der Begutachtung nicht anzutreffen sind und somit der Datenvergleich fehlt. Es läßt sich berechnen, daß 1.000 l eines verworfenen Nickelbades der Konzentration 70 g/l (Nickel) zu 291 kg Schlammanfall mit 38% TS-Gehalt führen. Praktisch wird die anfallende Schlammenge aber dadurch bestimmt, daß einerseits der Nickelgehalt verwertet wird (Elektrolyse oder pyrometallurgisch) und andererseits die im Nickelbad enthaltenen organischen Verbindungen (wie Tenside, Glanzbildner oder Einebner) den Hauptanteil des Schlammanfalls ausmachen, da sie durch Flockungsmittel (Eisensalze, Kalkmilch) bei der Abwasserbehandlung absorbiert und in eine preßbare Form gebracht werden müssen.

Auch die **Reduzierung von Verschleppungen** entzieht sich zumeist der quantifizierenden Betrachtung, da die realen Auswirkungen von beispielsweise einer längeren Abtropfzeit oder einer nochmaligen Trommeldrehung gemessen werden müßten. Zumeist sind selbst die realen Ausschleppungsmengen dem Betreiber nicht bekannt, so daß die Basis einer Abschätzung fehlt. Die für einen Betrieb vorhandenen, quantifizierbaren Angaben zum VVV-Potential von Verschleppungsverringerungen werden im folgenden Beispiel dargestellt.

4.1.2 Ausschleppungsverringerung

4.1.2.1 Praxisbeispiel

Der untersuchte Betrieb betreibt sieben Galvanisierautomaten: Drei Gestellautomaten für Zink, einen Zink-Trommelautomat, zwei Kupfer-Nickel-Chrom-Automaten und eine Phosphatieranlage. Zur Ausschleppungsverringerung wird eine Kombination verschiedener Maßnahmen eingesetzt:

- Einstellung genügend langer Abtropfzeiten über den Wirkbädern
- Verbesserung des Abtropfens an einem der Gestellautomaten durch an den Gestellen befestigte Rüttler
- Schräge Aufhängung der Trommeln des Trommelautomaten, um ein besseres Ablaufen zu gewährleisten.

Der Rüttler kann nur an einem der drei Gestellautomaten eingesetzt werden, weil die aufgehängte Ware an den beiden anderen Automaten durch Rütteln von den Gestellen gelöst würde (nur geringe Auflageflächen). Quantifizierbar, weil gemessen, ist die Auswirkung des Rüttlers am Gestellautomaten, der eine um knapp 16% verringerte Verschleppung bewirkt, entsprechend einer gemessenen reduzierten Ausschleppung von 9 g Zink pro Stunde bei Dreischichtbetrieb an 250 Tagen jährlich.

4.1.2.2 Beurteilung der Wirtschaftlichkeit

Die durch Einsatz des Rüttlers erzielte Abfallverringerung beträgt 108 kg an Zinkhydroxid jährlich, zu denen sich ein bestimmter Anteil Schlamm addiert, der durch die der Abwasserbehandlung zugesetzten Flockungsmittel gebildet wird. Die Einsparungen an nicht ausgeschlepptem Verzinkungselektrolyten betragen 3.600 l jährlich, so daß bei Kosten von DM 0,70 pro Liter Elektrolyt eine Einsparung von ca 2.600 DM jährlich resultiert (eingesparte Entsorgungskosten DM 80,--/a, eingesparter Elektrolyt DM 2.520,--/a). Da die Investition des Rüttlers im Bereich um 3.000 DM liegt, ist - bei Berücksichtigung der Betriebskosten wie Energiebedarf und Wartung - eine Amortisation im Zeitraum um zwei Jahre gegeben.

4.1.2.3 Ökologische Beurteilung

Durch Verschleppungsverringerung wird bei gleicher Spülqualität ein geringeres Spülwasservolumen benötigt; damit verringert sich auch die anfallende Abwassermenge. Dieser Wasserspareffekt ist beim betrachteten Beispiel aber gering, da eine mehrstufige Spültechnik folgt und die theoretisch berechnete eingesparte Wassermenge bei knapp 7 l/h und damit außerhalb des Genauigkeitsbereichs der Frischwasserzuspeisung liegt. Der verringerte Austrag von Elektrolytsalzen führt zu einer geringeren Menge bei der Abwasserbehandlung gebildeten Abfalls und spart Frischchemikalien ein.

Der zusätzliche Energieverbrauch beschränkt sich auf den Motoreneinsatz zur Warenbewegung nach dem Ausheben, der als gering einzustufen ist, so daß die getroffene Maßnahme als ökologisch eindeutig vorteilhaft einzustufen ist.

4.1.3 Spültechnik und Spülwasser-Rückführung

4.1.3.1 Praxisbeispiele

Praxisbeispiel A:

Betrieb A fertigt Leiterplatten für elektronische Bauteile im Dreischichtbetrieb. Der Betrieb hat folgende Optimierungen seiner Behandlungsanlagen getroffen:

- Verschleppungsverringerung durch Abquetschen der horizontal transportierten Leiterplatten
- mehrstufige Spültechnik nach den Wirkbädern (bis zu vierstufig)
- Rückführung aus der ersten Spülstufe in das vorangestellte Wirkbad

Der Haupteffekt abfallmindender Maßnahmen kann der Verschleppungsverringerung zugewiesen werden, deren Einsparpotential auf ca. 50% eingeschätzt wird. Die Rückführung der durch mehrstufige Spültechnik aufkonzentrierten Lösung wird mit nochmals 10% Abfallmengenreduktion beziffert.

Praxisbeispiel B:

Beispielbetrieb B verzinkt als Zulieferbetrieb der Automobilindustrie verschiedene Kleinteile in großen Stückzahlen. Die Verzinkung erfolgt auf cyanidischer Basis, wobei ein Teilvolumen der Standspülen nach den cyanidischen Wirkbädern zurückgeführt wird.

Das Rückführungspotential der Spülen nach den cyanidischen Wirkbädern beträgt ca. 25% (insgesamt 1.500 l) bei den Gestellautomaten und 30% (200 l) beim Trommelautomaten. Durch die Einführung der Rückschöpfung wird der Zinkgehalt des Abfalls, der bei der Abwasserbehandlung jährlich anfällt, um folgende Mengen entlastet (Verschleppungsangaben sind aus Versuchen des Anlagenherstellers ermittelt worden):

Zn Trommel:	10,2 l	Verschlepp./h x 15 g/l x 24 h/d x 250 d/a x 30% Rückführung =	275,4kg/a
Zn Gestell.I:	2,5 l	Verschlepp./h x 15 g/l x 24 h/d x 250 d/a x 25% Rückführung =	56,3 kg/a
Zn Gestell.II:	4,0 l	Verschlepp./h x 15 g/l x 16 h/d x 250 d/a x 25% Rückführung =	60,0 kg/a
Zn Gestell.III:	3,2 l	Verschlepp./h x 15 g/l x 24 h/d x 250 d/a x 25% Rückführung =	72,0 kg/a

Es berechnet sich eine Verminderung des Zinkanteils im Abfall durch das Rückschöpfen um ca. 464 kg/a, entsprechend 11,4% der heute anfallenden Zinkabfallmenge. Des weiteren werden ca. 31 m^3 Verzinkungselektrolyt eingespart

Praxisbeispiel C:

Betrieb C galvanisiert stark unterschiedliche Teile im Lohnauftrag. Er setzt bei der Verzinkung eine sogenannte “Recu”-Spüle ein, d.h. eine Standspüle, die vor und nach dem Verzinken von den Warenträgern angefahren wird. Da die Standzeit der Standspüle unbegrenzt ist - sie dient der Rückführung von Verschleppungen, nicht eigentlich der Spülung der Ware, die in den folgenden Spülstufen erfolgt - erreicht sie eine Konzentration, die der halben Wirkbadkonzentration entspricht, im betrachteten Fall 17 g/l.

Die durch diese Spültechnik zurückgeführte Zinkmenge berechnet sich zu 1,4 t jährlich; dies entspricht im betrachteten Beispiel einer Abfallmenge von 7 t oder 2% des gesamten anfallenden Galvanikschlamms. Der Betreiber beabsichtigt aufgrund der guten Erfahrungen mit dem System eine Einführung bei zwei weiteren Automaten ähnlicher Dimension, woraus eine Verringerung des Galvanikschlamm-Aufkommens um insgesamt ca. 6% resultiert.

Weitere Praxisbeispiele der Rückführung ausgeschleppter Badinhaltsstoffe sind in Kap. 4.1.5 (Ionenaustauscher) aufgeführt, da sie in direktem Zusammenhang mit einer notwendigen Reinigung durch Ionenaustauscher stehen.

4.1.3.2 Beurteilung der Wirtschaftlichkeit

Die Investitionen im Beispielfall A sind von untergeordneter Bedeutung, da die Maßnahmen bei der Neuplanung der Durchlaufanlage integriert worden sind und somit nicht nachträglich durch aufwendige Umrüstung eingeführt werden mußten. Da die Vorlagebehälter der mehrstufigen (Spritz-)Spültechnik einen nur geringen Platzbedarf aufweisen, schlagen auch die platzgebundenen Kosten nicht nachhaltig zu Buche. Die durch die Maßnahmen erzielte Schlammengen-Reduktion läßt Einsparungen in Höhe von ca. 44 TDM jährlich erwarten.

Die Investitionen zur Rückführung von Spülwasser in die Wirkbäder (Betrieb B) sind gering; sie setzen sich aus Druckflaschen oder Membranpumpen kleiner Leistung sowie einer Füllstandsmessung mit der elektrischen Verknüpfung zusammen und sind für wenige Tausend DM erhältlich. Die erzielten Einsparungen betragen bei Betrieb B ca. 22.000 DM jährlich, die sich aus verminderter Abfallentsorgung und eingespartem Verzinkungselektrolyt (Hauptanteil) zusammensetzen.

Das Einführen einer “Recu”-Spüle (Betrieb C) erfordert als zusätzliche Einrichtung lediglich die Änderung des Weg-/Zeit-Diagramms des Fahrwagens und ist von der Kostenseite als untergeordnet zu betrachten. Wesentlich größere Probleme ergeben sich im Einzelfall dadurch, daß mit der Änderung des Fahrwagendiagramms eine Veränderung der Taktzeit und damit des Warendurchsatzes

verbunden sein können und die Anzahl benötigter Warenträger möglicherweise nicht ausreicht. Diese potentiellen Probleme sind bei Beispielbetrieb C nicht vorhanden. Daher können hier durch die eingeführte Spültechnik Einsparungen in der Größenordnung um 25 TDM jährlich nachgewiesen werden, die sich aus verminderter Schlammentsorgung (ca. 5 TDM) und eingesparter Elektrolytchemie (ca. 20 TDM) zusammensetzen.

4.1.3.3 Ökologische Beurteilung

Die direkte Rückführung von Ausschleppungen führt grundsätzlich zu einem verringerten Abwasser- und Abfallaufkommen. Sie ist nur dann als nicht vorteilhaft zu bewerten, wenn durch die Rückführung

- ein zu hoher Metall-Gesamtgehalt im Wirkbad resultiert; dies ist bei “kalbenden” Wirkbädern der Fall, bei denen anodisch ein höherer Metalleintrag stattfindet, als kathodisch abgeschieden wird
- eine zu hohe Rückführung von Verunreinigungen stattfindet, die aufwendige Abreinigungsverfahren erforderlich machen.

Wenn, wie in den betrachteten Beispielfällen, die üblichen Maßnahmen zur Badpflege (Filtration, sporadische Aktivkohlefiltration) ausreichen, eine mehrjährige Nutzungsdauer der Wirkbäder zu erzielen, ist die direkte Rückführung von Spülwasser mit den darin enthaltenen Ausschleppungen ökologisch vorteilhaft.

4.1.4 Elektrolyse-Einrichtungen

4.1.4.1 Praxisbeispiele

<u>Praxisbeispiel A:</u>
Betrieb A betreibt eine Betriebsgalvanik zum Aufbringen dekorativer und funktioneller Metalloberflächen auf Armaturenteile. Die Produktion besteht aus mehreren Vernickelungen, Verchromungen und Messingbeschichtungen.

Zur Pflege der Verkupferungsbäder sind Mehrweg-Filter eingerichtet, die zur Reinigung rückgespült werden. Die dabei entstehenden Rückspülwässer werden vor Ableitung in die Abwasserbehandlung elektrolysiert; die Elektrolyse wird bei Erreichen einer Restkupfer-Konzentration von 1 g/l beendet. Das abgeschiedene Elektrolytkupfer wird an die betriebseigene Gießerei zur Wiederverwendung abgegeben.

Praxisbeispiel B:

Betrieb B fertigt Sanitärtechnik-Teile, die verschiedenartig vernickelt, verkupfert und verchromt werden. Das sich in der Standspüle nach dem Glanzverkupfern anreichernde Kupfer wird mit Hilfe einer Elektrolysezelle bis auf Kupfer-Konzentrationen < 0,5 mg/l abgereinigt, entspricht also bereits dem Überwachungswert des Anhangs 40 der Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift, so daß das entkupferte Abwasser nur noch neutralisiert werden muß und zum Abfallaufkommen nicht mehr beiträgt. Die durch diese Maßnahme erzielte Abfallmengen-Verminderung beträgt ca. 1 t jährlich, was einen Anteil von 65% der Kupferabfallmenge, jedoch nur 0,4% des Gesamtabfalls entspricht.

Praxisbeispiel C:

Beispielbetrieb C betreibt eine Lohngalvanik zum Aufbringen funktioneller und dekorativer galvanischer Schichten für verschiedenste Kunden. Die Werkstück-Oberflächen werden vernickelt, verkupfert, verchromt, chromatiert, vergoldet und auch entschichtet (Fehlchargen).

Dazu sind derzeit 5 Elektrolyseanlagen in Betrieb:

- Elektrolyse cyanidischer Lösungen zur Cyanidoxidation
- zwei Elektrolysezellen für den Metallaustrag aus “kalbenden” Wirkbädern und aus Spülwasser der sauren Verkupferung
- eine Elektrolysezelle für den Metallaustrag aus “kalbenden” Wirkbädern und aus Spülwasser der cyanidischen Verkupferung
- eine Elektrolysezelle für den Metallaustrag aus “kalbenden” Wirkbädern und aus Spülwasser verschiedener Vernickelungen.

Die Ausarbeitung des Kupfers erfolgt dabei im Bypass an der Standspüle. Dadurch wird die Verschleppung aus der ersten Spülstufe in die folgenden Spülen gering gehalten. Die Nickelstandspülen werden chargenweise elektrolysiert, wodurch sich eine größere durchschnittliche Konzentrierung, damit allerdings auch eine höhere Verschleppung in die nachfolgenden Spülstufen ergibt. Um diese Verschleppung wieder rückführen zu können, sind die nachfolgenden Spülen als Standspülkaskaden ausgeführt.

Probleme bereitet im Beispiel C die Quantifizierung der erzielten Verminderung; lediglich die ausgearbeitete Nickelmenge ist mit stark 1 t jährlich dem Betreiber bekannt, was einer Abfallmengenreduktion um 5,3% der gesamten anfallenden Galvanikschlammenge entspricht.

Praxisbeispiel D:

Betrieb D unterhält eine Lohngalvanik für stark wechselnde Teilespektren mit verschiedenen Beschichtungsverfahren (Kupfer-Nickel, Kupfer-Nickel-Chrom, Zink, Zinn). Für die Pflege der zur Vorbehandlung eingesetzten Chromschwefelsäure-Beize wird eine selbstgebaute Membranelektrolyse eingesetzt, mit deren Hilfe eine Standzeitverlängerung von über vier Jahren erreicht wird. Durch anodische Oxidation werden Chrom(III)- wieder zu Chrom(VI)-Verbindungen, d.h. zu Chromsäure rückgebildet. Die Kathode ist bei diesem Verfahren durch ein Diaphragma vom Elektrolyten abgetrennt, um selektiv Schwermetalle wie z.B. Eisen abzuscheiden und damit abreinigen zu können.

Muß das Wirkbad verworfen werden, fallen 1.064 kg Chromsäure sowie 1.064 kg Schwefelsäure zur Abwasseraufbereitung an, was zu einer Abfallmenge von ca. 5 t führt (Chromhydroxid und Gips), entsprechend 5,6% der anfallenden Gesamtabfallmenge.

4.1.4.2 Beurteilung der Wirtschaftlichkeit

zu Praxisbeispiel A:

Die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit kann bei Beispiel A nicht durchgeführt werden, da die Datenlage hierzu zu unvollständig ist. Es war weder in Erfahrung zu bringen, welches Volumen an Rückspülwasser jährlich anfällt, noch welche Konzentration an Kupfer durchschnittlich im Wasser vorliegt.

Die Investitionen der Elektrolyseanlage werden mit 15-20 TDM abgeschätzt. Als Betriebskosten addieren sich die Energiekosten (DM 1,50/kg abgeschiedenem Kupfer). Demgegenüber stehen die Einsparungen an Neukupfer der Gießerei (DM 5,75/kg), an verringerten Behandlungskosten der Abwasseraufbereitung (NaOH, ca. DM 0,75/kg Kupfer) und die verringerten Schlammentsorgungskosten (DM 3,99/kg Kupfer).

zu Praxisbeispiel B:

Die Investitionsausgaben der eingesetzten Elektrolysezelle werden auf DM 45.000 beziffert, zu denen sich die Energiekosten (DM 1,50/kg abgeschiedenem Kupfer) sowie der Wartungs- und Energieaufwand addieren. Die dadurch jährlich abgeschiedene Kupfermenge von ca. 1 t führt zu folgenden Kostenerlösen/-einsparungen:

- Metallerlös: ca. DM 2.900,--
- Schlammentsorgung: ca. DM 3.000,--
- Abwasser-Behandlungschemikalien: ca. DM 750,--
- Spülwassereinsparung: ca. DM 900,--

zu Praxisbeispiel C:

Die Elektrolysezelle zur Cyanidoxidation dient dem Ersatz des Oxidationsmittels Chlorbleichlauge, durch das AOX-Stoffe ins Abwasser eingetragen und im Abwasser gebildet werden; sie stellt somit eine Maßnahme dar, um den geforderten AOX-Überwachungswert einzuhalten und beruht nicht auf wirtschaftlichen Erwägungen.

Die Elektrolysezellen zur Abscheidung überschüssigen Kupfers oder Nickels in den Wirkbädern dienen als Pflegemaßnahmen zu deren Standzeitverlängerung, da ansonsten bestimmte Teilvolumina der Bäder verworfen werden müßten. Die Entkupferung der Standspülen im Bypaß führt zu einer geringen Verschleppung in folgende Spülsysteme und somit zu einem verringerten Spülwasserbedarf. Mangels verfügbarer Daten können allerdings nur die Einsparungen durch die Nickelabscheidung abgeschätzt werden:

- Metallerlös (Ni): ca. DM 5.800,--
- Schlammentsorgung: ca. DM 4.100,--
- Abwasser-Behandlungschemikalien: ca. DM 810,--

Dem stehen die Investitionskosten (ca. DM 45.000,--) sowie die Stromkosten (ca. DM 1.620,--/Jahr) und der Wartungs-/Reparaturaufwand gegenüber.

zu Praxisbeispiel D:

Bei Annahme eines vor Einführung der Membranelektrolyse jährlich sechsmalig notwendigen Verwerfens der Beize sind die Einsparungen der Schlammentsorgung auf DM 27.300,-- jährlich zu veranschlagen, zu denen sich die Einsparungen an Behandlungschemikalien der Abwasser-aufbereitung (Natriumbisulfit, Natronlauge und Kalkmilch) addieren. Die Einsparungen durch nicht benötigte Behandlungschemikalien werden auf jährlich ca. DM 1.600,-- geschätzt.

Diesen Einsparungen stehen die Gestehungskosten der selbstgebauten Membranelektrolyse und ihre Betriebskosten gegenüber, die nicht verfügbar sind.

4.1.4.3 Ökologische Beurteilung

Der Einsatz der Elektrolyse ist grundsätzlich mit einem Energieverbrauch verbunden, der bei starker Verdünnung des kathodisch oder anodisch zu behandelnden Stoffes stark ansteigt. Beim Einsatz der Elektrolyse zur anodischen Oxidation von Cyaniden wird der Eintrag von AOX-Stoffen ins Abwasser vermieden, die zu den gefährlichen Stoffen zählen, weshalb hier eindeutig ökologische Vorteilhaftigkeit des Verfahrens festgestellt werden kann.

Dient die Elektrolyse der Standzeitverlängerung von Wirkbädern oder der Entmetallisierung von Spülen, trägt sie zu verringertem Abwasseranfall, Abfallaufkommen und zur Einsparung an Frischchemikalien bei, so daß auch in diesen Fällen vom ökologisch vorteilhaften Einsatz der Elektrolyse auszugehen ist.

4.1.5 Ionenaustauscher zur Abreinigung von Störstoffen

Ionenaustauscher zur Abreinigung von Störstoffen werden vornehmlich für Chrom(VI)-Elektrolyte (Chromatierungen, Verchromungen) eingesetzt, bei denen die Störkationen Eisen(III) und Chrom(III) abzureinigen sind, um ausreichende Standzeiten zu erzielen. Als Ionenaustauscher werden Kationenharze benutzt, die sowohl an der Chromatierung selbst als auch für das in die Wirkbäder (Chromatierung, Verchromung) rückzuführende Spülwasser eingesetzt werden können.

4.1.5.1 Praxisbeispiele

Praxisbeispiel A:

Betrieb A betreibt eine Betriebsgalvanik zur Erzeugung dekorativer und funktioneller Oberflächen auf metallischen und Kunststoff-Oberflächen. Der anfallende Galvanikschlamm weist Nickel und Chrom als Hauptbestandteile aus.

Ein selektiver Kationenaustauscher wird eingesetzt, um störende Fremdmetalle (wie Eisen) und prozeßbedingt gebildetes Chrom(III) aus dem Spülwasser der Verchromung abzureinigen und das gereinigte Wasser anschließend in die Verchromung rückzuführen. Es werden monatlich etwa 6.000 l Spülwässer in das Chrombad zurückgeführt, 6.000 l müssen im selben Zeitraum (Wasserüberhang) verworfen werden. Durch diese Maßnahme werden jährlich knapp 4 t ausgeschleppten Chroms wieder dem Wirkbad zugeführt, was im betrachteten Beispiel einer Abfallmengenverringerung um 12,1 t oder knapp 5% des Gesamtabfalls entspricht.

Praxisbeispiel B:

Betrieb B bietet als Lohngalvanik die Hartverchromung und Harteloxierung von Werkstücken an. Die Hartchrombäder reichern sich dabei im Laufe der Zeit mit Fremdmetallen und dreiwertigem Chrom an. Mit Hilfe einer selektiven Ionenaustauscheranlage werden diese Störstoffe aus dem Elektrolyt entfernt und die gereinigte Chromsäure wieder in die Hartchrombäder zurückgeführt, so daß diese über eine praktisch endlose Standzeit verfügen.

Das Wasser aus den nach den Verchromungsbädern eingesetzten Spülen wird über eine selektive Ionenaustauscheranlage gereinigt und wieder in die Spülbäder zurückgeführt. Das so gereinigte Spülwasser wird auch zum Abspülen der Ware direkt über den warm betriebenen (55 - 60 °C) Wirkbädern eingesetzt, so daß die Verdunstungsverluste ausgeglichen werden und gleichzeitig Chromsäure in die Verchromungsbäder zurückgeführt wird (Abb.4.1).

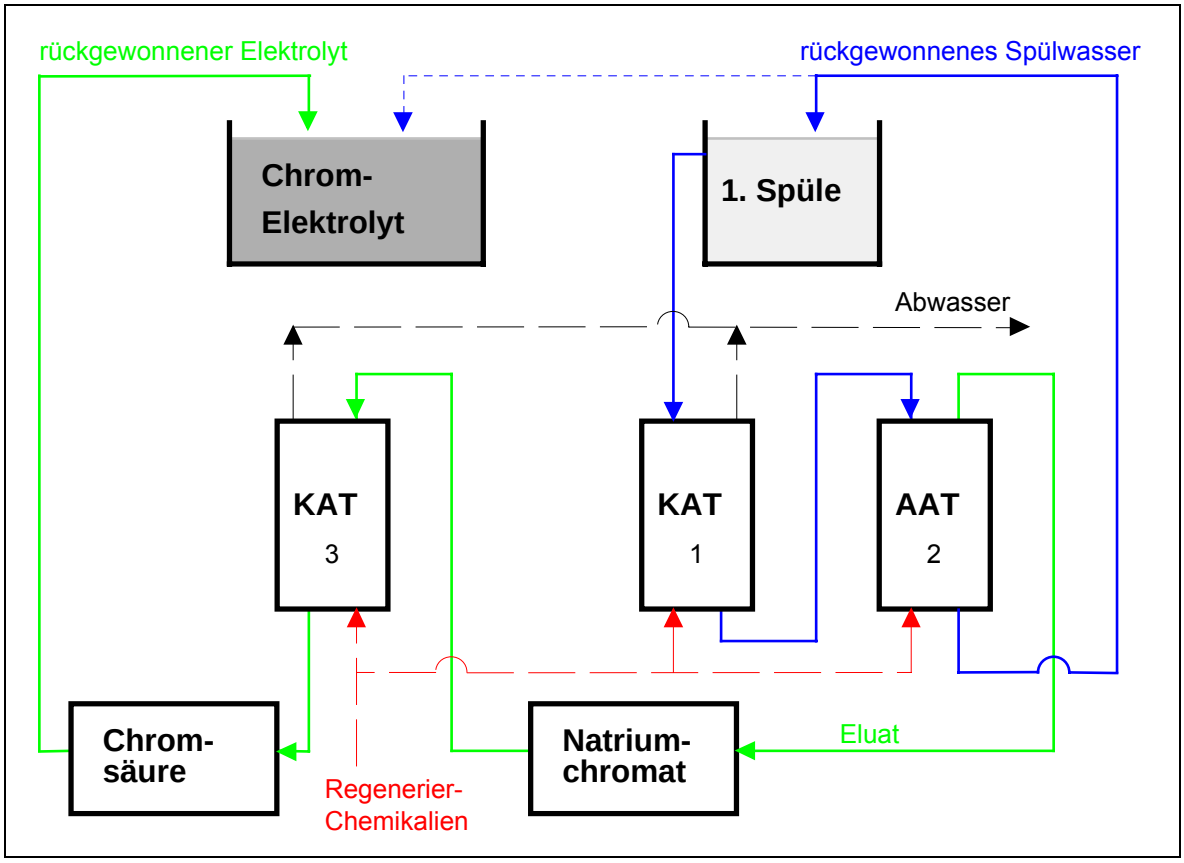

Abb. 4.1: Prinzip der Aufarbeitung chromsäurehaltiger Spülwässer

Zu berücksichtigen ist dabei allerdings, daß

- mit den Eluaten der Anlage zur Chromsäure-Rückgewinnung aus Spülwasser ca. 4,6 t Chrom (entsprechend 51% des anfallenden Abfall-Chroms) jährlich in die Abwasserbehandlung gelangen und als Abfall anfallen
- die Chromabfallmenge aus der Chromsäure-Regeneration nicht bekannt ist.

Praxisbeispiel C:

Betrieb C fertigt als Betriebsgalvanik Brausenköpfe, wobei die Verfahren Nickel, Kupfer, Chrom, Kupfer-Nickel und Kupfer-Nickel-Chrom eingesetzt werden. Das aus der Dreifach-Kaskade nach dem

Chrombad abfließende Spülwasser wird mittels zweier hintereinander geschalteter Kationenaustauscher von eingetragenen Fremdmetallionen (Fe, Cr) abgereinigt und in das Wirkbad zurückgeführt.

Da die rückführbare Spülwassermenge größer ist als der Elektrolytverlust des Chrombades, wird eine Zwangsverdunstung durch Energiezufuhr in das Chrombad bewirkt (Ausgleich der Wasserbilanz). Die Rückführung erfolgt automatisch füllstandsgesteuert, d. h. bei nicht möglicher vollständiger Rückführung wird der überschüssige Wasseranteil der Abwasseraufbereitung zugeführt. Quantifizierende Aussagen (wie rückgeführte Mengen, Verdunstungsleistung, Energieverbrauch) waren nicht erhältlich.

Praxisbeispiel D:

Der Beispielbetrieb D betreibt als Automobilzulieferer eine Betriebsgalvanik zur Beschichtung von zumeist Stahlwerkstücken, die entweder phosphatiert, verzinkt oder mit Kupfer-Nickel-Chrom beschichtet werden.

Durch die Abreinigung von Verunreinigungen (dreiwertiges Chrom und andere störende Kationen) der Schwarzchromatierungen mittels selektivem Kationenaustauscher erreichen die Schwarzchromatierungen jetzt Standzeiten von 3 bis zu 6 Monaten, gegenüber ca. 2 Wochen vor Einführung der Reinigung. Mit einem Gehalt von 15,6 g Chrom pro Liter und einem Gesamtvolumen von 6000 l aller Schwarzchromatierungsbäder, ergibt sich für eine durchschnittliche Standzeit von 3 Monaten durch diese Maßnahme eine jährliche Verringerung von 4,1 t an Galvanikschlamm, was einer Verringerung um 10,3% des Gesamtabfalls entspricht.

4.1.5.2 Beurteilung der Wirtschaftlichkeit

zu Praxisbeispiel A:

Der Investition des selektiven Ionenaustauschers (ca. 60 TDM) sowie den Betriebs- und Wartungskosten stehen Einsparungen gegenüber durch die verminderte Abfallmenge (DM 9.800,--/a), den rückgeführten Chromelektrolyt (DM 30.600,--/a) und die verminderten Abwasser-Aufbereitungskosten (DM 7.900,--/a).

Anhand dieser Zahlen wird deutlich, daß das eingesetzte Verfahren eine hohe Wirtschaftlichkeit aufweist, die sich durch einen kurzen Amortisationszeitraum auszeichnet.

zu Praxisbeispiel B:

Eine Aussage über Effizienz, Wirtschaftlichkeit und Einsparpotentiale läßt sich beim betrachteten Beispiel mangels verfügbarer Daten nicht treffen. Um eine Korrelation der durch die eingesetzten Verfahren anfallenden Chrom-Abfallmenge mit der anfallenden Menge ohne diese Verfahren zu erhalten, ist dem Betreiber empfohlen worden, sich die notwendige Datenbasis zu erarbeiten.

zu Praxisbeispiel C:

Eine konkrete Aussage zur Wirtschaftlichkeit kann für dieses Einsatzbeispiel nicht getroffen werden, da mangels verfügbarer Daten keine Berechnung möglich ist.

Da der Einsatzfall aber dem des Beispieles A entspricht, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit von einer wirtschaftlichen Betriebsweise ausgegangen werden.

zu Praxisbeispiel D:

Anhand der erzielten Einsparungen, die sich aus verminderter Schlammentsorgung (DM 3.030,--/a), eingespartem Wirkelektrolyt (DM 42.000,--/a) und verringerten Aufbereitungskosten (DM 2.600,--/a) zusammensetzen, ergibt sich für den Einsatz eines selektiven Kationenaustauschers (Investition ca. 70 TDM) eine hohe Wirtschaftlichkeit.

4.1.5.3 Ökologische Beurteilung

Bei allen betrachteten Beispielen wird durch den Einsatz der Ionenaustauscher zur Störmetall-Entfernung der Abfallanfall gesenkt, Elektrolytlösung eingespart und eine Senkung des Frischchemikalien-Einsatzes bei der Abwasseraufbereitung erreicht.

Da Ionenaustauscher-Systeme regeneriert werden müssen, ist ihr Betrieb mit dem Anfall von Abwasser verbunden, dessen Menge von der verfügbaren Austauschkapazität des Harzes und der Menge abzureinigender Störmetalle abhängt. Im Einzelfall kann dabei ein höheres Abwasservolumen resultieren als Wirkbadvolumen eingespart wird.

Dennoch überwiegt die Summe der ökologischen Vorteile (verringerter Chemikalieneinsatz und geringere Abfallmenge) klar den Nachteil eventuellen Wassermehrverbrauchs.

4.1.6 Erfolglos erprobte VVV-Verfahren

Zur Vervollständigung des Bildes über eingesetzte VVV-Verfahren sollen an dieser Stelle kurz Praxisbeispiele von Verfahren beschrieben werden, die von Betrieben erprobt, jedoch aus bestimmten Gründen nicht erfolgreich zum Einsatz gebracht werden konnten.

Praxisbeispiel A: Acid-Retardation für ein Salpetersäure-Beizbad

Zur Standzeitverlängerung eines Salpetersäure-Beizbades durch Abreinigung der eingeschleppten Metalle (Zn, Fe, Al) mittels Säureretardation ist eine Anlage errichtet worden, die zum Zeitpunkt der Gutachtenerstellung nicht mehr in Betrieb gewesen ist, da Probleme mit dem verfahrensbedingten Verdünnungsgrad der Salpetersäure auftraten und eine direkte Rückführung nicht erfolgen konnte (Volumenüberhang).

Praxisbeispiel B: Regenerierung von Färbeelektrolyten durch Oxidation prozeßbedingt gebildeter Störstoffe

Zur Oxidation des prozeßbedingt gebildeten Chrom(III) zum benötigten Chrom(VI) war bei der betrachteten Firma eine Diaphragma-Elektrolyse in Betrieb. Da diese Anlage jedoch weder eine Einsparung an Frischchemikalien noch eine Standzeitverlängerung der Färbebäder bewirkt hat, wurde sie wieder stillgelegt.

Praxisbeispiel C: Verdunstereinsatz für die Rückführung ausgeschleppter Nickelelektrolyte

Der Einsatz von Verdunstern scheiterte in diesem Praxisbeispiel an Problemen hoher Schaumbildung, die mit dem Verfahren einhergingen; die Versuche wurden deshalb abgebrochen.

4.2 Betrieblich geplante oder dem Betrieb empfohlene VVV-Einrichtungen

In diesem Kapitel werden typische VVV-Maßnahmen beschrieben, die von bestimmten Betrieben bereits für die Einführung geplant sind oder die dem Betrieb als Ergebnis der gutachterlichen Betrachtung empfohlen worden sind. Soweit verfügbar, sind die den Planungen zugrunde liegenden Daten mit aufgeführt.

4.2.1 Verdunster

4.2.1.1 Praxisbeispiele

Praxisbeispiel A:

Betrieb A betreibt eine Betriebsgalvanik zum Aufbringen dekorativer und funktioneller Metalloberflächen auf Armaturenteile. Die Produktion besteht aus mehreren Vernickelungen, Verchromungen und Messingbeschichtungen.

Das innerhalb der Fertigung betrachtete Teilsystem besteht aus folgenden Komponenten

Nickelgehalt des Vernickelungsbades		90 - 125 g/l
Standspüle	Volumen 1.700 l	Wechselzyklus: 1Woche
Fließspüle	Volumen 1.700 l	Kreislaufführung über Ionenaustauscher

Die vom Betreiber angegebene Verschleppungsmenge beträgt 80 l/ Schicht oder 5 l/h, wobei die Anlage im Zweischichtbetrieb mit 20% Auslastung arbeitet. Zum Zeitpunkt des Verwerfens stellt sich in der Standspüle eine Konzentration zwischen 8,1 und 11,2 g Nickel pro Liter ein, was zu einer jährlich verworfenen Nickelmenge zwischen 605 und 837 kg führt, entsprechend einer Abfallmenge zwischen 2 und 2,7 t/a, was einem Anteil am Gesamtabfall zwischen 0,8 und 1,1% entspricht.

Ist der Einsatz eines Verdunsters möglich (s. Kap. 4.1.6, Praxisbeispiel C) und wird die Spülwassermenge so eingeengt, daß eine vollständige Rückführung des Elektrolytgehalts aus der Standspüle ins Wirkbad resultiert, beträgt die anzusetzende Verdunsterleistung 1700 l/w, was bei kontinuierlicher Betriebsweise einer Stundenleistung von 15 l entspricht. Die dann zurückgeführte Menge an Nickel entspricht (bei Annahme des geringeren Verschleppungswertes) einem Elektrolytvolumen von 6.722 l jährlich bei einer Konzentration von 90 g Nickel pro Liter.

Praxisbeispiele B:

Beispielbetrieb B fertigt mit mehreren Anlagen zur Oberflächenbehandlung im Lohnauftrag verschiedenste Produkte. Die Oberflächen werden eloxiert, vernickelt, verzinkt, verkupfert oder verchromt.

Zur Reduktion des Zinkgehalts im Schlamm (12%) wurde untersucht, welche Auswirkungen der Einsatz eines Verdunsters für das Spülwasser der dem Zinkbad nachgeschalteten Spülkaskade auf die entstehende Abfallmenge hat. Verdunstet werden muß dabei das kontinuierlich anfallende Spülwasser (31 l/h * 16 h/d * 5 d/w = 2.480 l/w) zuzüglich des Inhalts der beiden Sparspülen, die wöchentlich verworfen werden (2 * 800 l/w= 1.600 l/w), insgesamt also 4.080 l/w. Im vorliegenden Fall

bedeutet dies eine erforderliche Verdunstungsleistung von 4080 l/w : 120 h/w = 34 l/h, vorausgesetzt, der Verdunster wird 24 Stunden pro Tag, 5 Tage pro Woche betrieben.

Die zurückgewonnene Zinkmenge berechnet sich dann zu 252,8 g/h, entsprechend 890 kg/a. Dies entspricht einer Verringerung der Naßschlammenge um ca. 2.070 kg/a, was ca. 37% des Zinkanteils oder 10 % des gesamten anfallenden Abfalls ausmacht.

Praxisbeispiel C:

Betrieb C weist als Lohnveredler eine Vielzahl verschiedener Beschichtungsverfahren auf, die aus Eloxierung, Phosphatierung, Elektropolieren, Brünieren, Verchromen, Verzinken und Vernickeln bestehen. Hauptbestandteil des als chromhaltig deklarierten Galvanikschlammes ist Zink, das einen Anteil von über 13% am Gesamtanfall aufweist.

Nach den Verzinkungsbädern folgt eine Standspüle, deren Inhalt durch den Verdunster aufkonzentriert wird, um anschließend in die Wirkbäder zurückgeführt werden zu können. Die ermittelte Verdunstungsleistung beträgt 60 l/h, dabei werden 72% des Zinkanteils im Abfall vermieden, was einem Anteil von knapp 10% am Gesamtabfall entspricht.

4.2.1.2 Beurteilung der Wirtschaftlichkeit

zu Praxisbeispiel A:

Die Investitionsausgaben für einen Verdunster der Leistung 15 l/h werden mit DM 24.000,-- angesetzt. Die jährlichen Kosten setzen sich zusammen aus den Finanzierungskosten KF der Anlage, den Kosten für die Wartung des Verdunsters und den Energiekosten des Verdunsters, bezogen auf den ”Wasserwert”, wonach 1 l Wasser eine Verdampfungsenthalpie von 2257 kJ oder 0,627 kWh aufweist. Die Wirkbäder werden mit Warmwasser beheizt. Bei der Berechnung wurde davon ausgegangen, daß die benötigte Energie zusätzlich aufgebracht werden muß. Unter Umständen vorhandene Überschußenergie, die beim normalen Betrieb der Anlagen anfällt, wurde mangels verfügbarer Daten nicht berücksichtigt (Tab. 4.2.1).

Bezeichnung	Preis pro Menge	Menge pro Jahr	Kosten pro Jahr [DM]
Finanzierungskosten KF der Investition	DM 960,--	1,00	960,--
Wartung der Anlage	2% der Investition	1,00	480,--
Energiekosten	DM 0,06 /kWh	51.163 kWh	3.070,--
Summe			**4.510,--**

Tabelle 4.2.1: Jährliche Kosten des Verdunsters für Nickelrückgewinnung

Demgegenüber stehen die jährlichen Einsparungen, die sich zusammensetzen aus dem Minderpreis für die Entsorgung des nickelhaltigen Galvanikschlammes, den eingesparten Neutralisationschemikalien für das zurückgeführte Nickel und dem eingesparten Nickelelektrolyten, der mit 2,-- DM/l für Glanznickel-Elektrolyte angesetzt wird (Tab. 4.2.2).

Bezeichnung	Preis pro Menge	Menge pro Jahr	Einsparungen pro Jahr [DM]
Fällmittel (Natronlauge)	0,45 DM/l 50%ige NaOH	1.105 l	497,--
Schlammentsorgung (inklusive Transport)	810,-- DM/t	2,0 t (49,7% TS)	1.620,--
Kosteneinsparung zurückgewonnener Elektrolyt	2,-- DM/l	6.716 l	13.432,--
Jährliche Kosteneinsparung			**15.549,--**

Tabelle 4.2.2: Kosteneinsparung mit Hilfe des Verdunsters für Nickelrückgewinnung

Aus den angeführten Daten läßt sich mit Hilfe der Formel zur Berechnung der Amortisationszeit (siehe Kap.3.3) eine Amortisationszeit von 2,17 Jahren berechnen - bei angenommener minimaler Verschleppung. Die Amortisationszeit verkürzt sich weiter, wenn der Berechnungsansatz die höhere Verschleppung berücksichtigt.

zu Praxisbeispiel B:

Die Investitionskosten des Verdunsters belaufen sich auf ca. 35 TDM. Die jährlichen Kosten werden auf ca. 22 TDM beziffert, die sich aus den Finanzierungs- und Wartungskosten sowie aus den erforderlichen Energieaufwendungen (18,5 TDM/a) zusammensetzen. Die zugehörigen jährlichen Einsparungen sind in Tab.4.2.3 aufgeführt.

Bezeichnung	**Preis pro Menge**	**Menge pro Jahr**	**Einsparungen pro Jahr [DM]**
Fällmittel (Natronlauge)	0,68 DM/kg	2.068,00 kg	1.406,24
Schlammentsorgung (Verwert.)	595,00 DM/t	2,07 t	1.231,65
Minderkosten Badchemie	0,35 DM/l	105.600,00 l	36.960,00
Summe Einsparungen			**39.579,89**

Tabelle 4.2.3: Kosteneinsparung mit Hilfe des Verdunsters für Zinkrückgewinnung

Aus den erhaltenen Daten läßt sich eine Amortisationsdauer von ca. 3 Jahren für die Einrichtung abschätzen.

zu Praxisbeispiel C:

Den Investitionskosten von 65 TDM und Jahreskosten von 29 TDM (Hauptanteil: 25 TDM Energieaufwand/a) stehen jährliche Einsparungen in Höhe von knapp 74 TDM gegenüber, die sich aus dem Minderverbrauch an Abwasserchemikalien (4 TDM/a), den verringerten Entsorgungskosten (4,5 TDM/a) und der eingesparten Badchemie (65,5 TDM/a) zusammensetzen. Die ermittelte Amortisationszeit beträgt ca. 1,5 Jahre.

4.2.1.3 Ökologische Beurteilung

Durch den Verdunstereinsatz wird die Abfallmenge - verglichen mit der alternativen Entsorgung des Schlammes auf einer Sondermülldeponie - gesenkt. Eine Anreicherung von Schad- oder Störstoffen erfolgt dabei nicht. Eine Verdünnung von Schadstoffen in anderen Medien oder eine Vermischung mit anderen Stoffen erfolgen gleichfalls nicht.

Die hochwertige Verwertung ist bei der Verdunstung sichergestellt, da die Elektrolytlösung in den originären Prozeß zurückfließt. Das Prinzip der Transportminimierung wird ebenfalls voll erfüllt, da mit dem Betrieb des Verdunsters keine Transportvorgänge verbunden sind und Schlammtransport vermieden wird.

Durch die Verdunstung werden keine Abluftbelastungen hervorgerufen. Die Abfallemissionen werden durch das Verfahren durchweg verringert. Die Abwassermengen werden um das Maß des verdunsteten Wassers verringert. Der Energiebedarf wird bei der Verdunstung meist indirekt - durch Badheizung oder die erwärmte Hallenluft - gedeckt.

4.2.2 Verdampfer

Der Verdampfer kann grundsätzlich als Alternative zum Verdunster betrachtet werden. Die Unterschiede zwischen beiden Systemen bestehen in den höheren Investitionskosten, die der Verdampfer aufweist, im geringeren Energiebedarf des Verdampfers, sofern der Verdunster nicht mit Überschuß- oder Abfallwärme betrieben wird, und in der Wiedereinsetzbarkeit des Verdampfer-Kondensates. Um einen Vergleich beider Systeme vornehmen zu können, werden die in Kapitel 4.2.1 aufgeführten Praxisbeispiele für den Einsatz eines Verdampfers nochmals betrachtet.

4.2.2.1 Praxisbeispiele

Praxisbeispiel A:

Das Beispiel entspricht dem Praxisbeispiel A des Kapitels 4.2.1.1, mit dem Unterschied, daß neben der zurückgeführten Menge an Nickelelektrolyt noch 81,6 m^3 Kondensat jährlich anfallen (1.700 l/w), die zu Spülzwecken wieder eingesetzt werden können.

Praxisbeispiel B:

Das Beispiel entspricht dem Praxisbeispiel B des Kapitels 4.2.1.1, mit dem Unterschied, daß neben der zurückgeführten Menge an Zinkelektrolyt noch 192 m^3 Kondensat jährlich anfallen, die zu Spülzwecken wieder eingesetzt werden können.

Praxisbeispiel C:

Das Beispiel entspricht dem Praxisbeispiel C des Kapitels 4.2.1.1, mit dem Unterschied, daß neben der zurückgeführten Menge an Zinkelektrolyt noch 267 m^3 Kondensat jährlich anfallen, die zu Spülzwecken wieder eingesetzt werden können.

4.2.2.2 Beurteilung der Wirtschaftlichkeit

zu Praxisbeispiel A:

Die Investitionsausgaben für einen Verdampfer der Leistung 15 l/h werden mit DM 40.000,-- angesetzt. Die jährlichen Kosten setzen sich zusammen aus den Finanzierungskosten KF der Anlage, den Wartungskosten mit 2 % der Investition und den Energiekosten, denen ein Leistungsbedarf des Verdampfers von 0,2 kWh pro Liter Kondensat zugrunde gelegt wird (Tab. 4.2.4).

Bezeichnung	**Preis pro Menge**	**Menge pro Jahr**	**Kosten pro Jahr [DM]**
Finanzierungskosten KF der Investition	DM 1.600,--	1,00	1.600,--
Wartung der Anlage	2% der Investition	1,00	800,--
Energiekosten	0,16 DM/kWh	16.320 kWh	2.611,--
Summe			**5.011,--**

Tabelle 4.2.4: Jährliche Kosten des Verdampfers für Nickelrückgewinnung

Die Einsparungen sind identisch mit denen beim Einsatz des Verdunsters (15.547,-- DM), zuzüglich der Einsparung von Wasserkosten in Höhe von 490,-- DM (1.700 l/w, 6,-- DM/m³) für das als Spülwasser einsetzbare Kondensat. Mit diesen Daten wird eine Amortisationszeit von 3,6 Jahren ermittelt, die damit für dieses Praxisbeispiel etwas über der des Verdunsters liegt.

zu Praxisbeispiel B:

Die Investitionsausgaben für einen Verdampfer der Leistung 35 l/h werden mit DM 100.000,-- angesetzt. Die jährlichen Kosten setzen sich zusammen aus den Finanzierungskosten KF der Anlage, den Wartungskosten und den Energiekosten (Leistungsbedarf des Verdampfers 0,2 kWh/l, Tab. 4.2.5).

Den Kosten stehen Einsparungen gegenüber, die denen des Verdunsters entsprechen (DM 39.579,--) zuzüglich den Wassereinsparungen durch das wiederverwendungsfähige Kondensat (DM 1.152,--/a). Damit liegt die Amortisationsdauer des Verdampfers mit knapp dreieinhalb Jahren wiederum geringfügig über der des Verdunsters für diesen Einsatzfall.

Bezeichnung	Preis pro Menge	Menge pro Jahr	Kosten pro Jahr [DM]
Finanzierungskosten	DM 4.000,--	1,00	4.000,00
Wartungskosten	DM 2.000,--	1,00	2.000,00
Energiekosten	0,15 DM/kWh	39.168,00 kWh	5.875,20
Summe Kosten			**11.875,20**

Tabelle 4.2.5: Jährliche Kosten des Verdampfers für Zinkrückgewinnung

zu Praxisbeispiel C:

Die Investitionskosten eines Verdampfers der Leistung 60 l/h werden mit 140 TDM angesetzt; die entstehenden Jahreskosten zu 16,5 TDM ermittelt. Dem stehen Einsparungen gegenüber, die denen des Verdunsters entsprechen (knapp 74 TDM/a) zuzüglich den Wassereinsparungen durch das wiederverwendungsfähige Kondensat (2 TDM/a). Damit liegt die Amortisationsdauer des Verdampfers mit 2,3 Jahren wiederum geringfügig über der des Verdunsters für diesen Einsatzfall

4.2.2.3 Ökologische Beurteilung

Durch den Verdampfereinsatz wird die Abfallmenge - verglichen mit der alternativen Entsorgung des Schlammes auf einer Sondermülldeponie - gesenkt. Eine Anreicherung von Schad- oder Störstoffen erfolgt dabei nicht. Eine Verdünnung von Schadstoffen in anderen Medien oder eine Vermischung mit anderen Stoffen erfolgen gleichfalls nicht.

Die hochwertige Verwertung ist bei der Verdampfung sichergestellt, da die Elektrolytlösung in den originären Prozeß zurückfließt, das abgetrennte Wasser anstelle von Frischwasser wieder einsetzbar ist. Die Transportminimierung wird ebenfalls voll erfüllt, da mit dem Betrieb des Verdampfers keine Transportvorgänge verbunden sind und Schlammtransport vermieden wird.

Durch die Verdampfung werden keine Abluftbelastungen hervorgerufen. Die Abfallemissionen werden durch das Verfahren durchweg verringert. Die Abwassermengen werden gleichfalls verringert. Der Energiebedarf wird bei der Verdampfung direkt - durch elektrische Beheizung oder durch Wasserdampf - gedeckt.

Der Verdampfer stellt somit für die betrachteten Einsatzfälle ein ökologisch vorteilhaftes Verfahren dar.

4.2.3 Mikro-/Ultrafiltration

4.2.3.1 Praxisbeispiel

Der untersuchte Betrieb betreibt fünf Anlagen zur Oberflächenbeschichtung von Elektronikbauteilen. Die aufgebrachten Schichten sind Zink, Silber, Gold, Kupfer, Nickel und Kupfer-Nickel. Die Entfettungsbäder weisen eine Standzeit von einer Woche auf und werden durch eine Salz-/Säurespaltung vorbehandelt. Hierzu werden jährlich 6 t Kalk sowie 4 t Eisen(II)sulfatlösung eingesetzt, die einen Anteil von 31,5% des Gesamtschlamm-Aufkommens ausmachen.

Empfohlen wird ein zweistufiges Vorgehen, das zunächst die Standzeitverlängerung der Entfettungsbäder durch Entölung mittels Mikrofiltration vorsieht, anschließend die Entsorgung des verbleibenden ölhaltigen Restabwassers durch eine Ultrafiltrationsanlage, um die bislang betriebene Salzspaltung ersetzen zu können.

4.2.3.2 Beurteilung der Wirtschaftlichkeit

Den Investitionskosten der Mikrofiltrationsanlage (DM 40.000,--) und den jährlichen Betriebskosten (abgeschätzt mit DM 2.600,--) stehen Einsparungen an Reiniger und Emulgatoren (ca. 3 t/a) sowie Wasser (63 m^3/a) und anteilig Kalk und Eisen(II)sulfat (1,6 bzw. 1,1 t/a) gegenüber, die mit gut DM 16.000,-- pro Jahr zu Buche schlagen. Auf Basis dieser Werte wird für die Einführung der Mikrofiltration eine Amortisationszeit um drei Jahre berechnet.

Der Einsatz einer Ultrafiltrationsanlage (Investition DM 60.000,--) der Leistung 60 l/h spart die seither eingesetzten Fällungschemikalien der Salzspaltung ein und verringert das Schlammaufkommen um 19 Tonnen jährlich. Die berechneten jährlichen Einsparungen (Kalk: DM 450,--/t, Eisen(II)sulfat: DM 310,--/t, Schlammentsorgung: DM 764,--/t) betragen rund DM 18.000,--, denen Betriebskosten in Höhe von ca. DM 6.500,-- pro Jahr entgegenstehen (Finanzierung, Wartung, Energieverbrauch und Konzentratentsorgung). Die Amortisationsdauer der Maßnahme beträgt somit rund fünf Jahre.

4.2.3.3 Ökologische Beurteilung

Durch Einsatz der Mikro- und der Ultrafiltration wird beim betrachteten Beispiel der Abfallanfall gesenkt, wobei der Einfluß der Ultrafiltration auf die Abfallminderung stärker ist. Mit Hilfe der Mikrofiltration wird zusätzlich der Abwasseranfall gesenkt und die Menge einzusetzender (Reiniger-) Chemikalien deutlich verringert. Abluftbelastungen werden durch die Verfahren nicht hervorgerufen; der benötigte Energiebedarf ist gering.

Eine Anreicherung des Störstoffes Öl findet (in der Retentatphase) statt und ist für die vorgesehene thermische Entsorgung erwünscht. Eine Verdünnung von Schadstoffen in anderen Medien oder eine Vermischung mit anderen Stoffen erfolgen nicht.

Die hochwertige Verwertung ist bei der Mikrofiltration sichergestellt, da Reinigerlösung dem originären Prozeß wieder zugeführt wird. Die Ultrafiltration dient der vorteilhaften Entsorgung von Öl-/Wassergemischen. Das Prinzip der Transportminimierung wird von beiden Verfahren voll erfüllt, da mit ihrem Betrieb keine Transportvorgänge verbunden sind und Schlammtransport vermieden wird.

4.2.4 Elektrolyse

4.2.4.1 Praxisbeispiele

Praxisbeispiel A:

Betrieb A betreibt eine Betriebsgalvanik zum Aufbringen dekorativer und funktioneller Metalloberflächen auf Armaturenteile. Die Produktion besteht aus mehreren Vernickelungen, Verchromungen und Messingbeschichtungen.

Ziel eines von der Abfallberatungsagentur Baden-Württemberg (ABAG) geförderten Projektes ist, die Möglichkeit der Reststoffvermeidung durch abfallarme Vernickelung mit Hilfe des Einsatzes von unlöslichen Membranelektroden, kombiniert mit Adsorbern zur Entfernung von organischen Störstoffen, zu untersuchen. Das Verfahren soll in diesem Jahr den Betrieb aufnehmen. Nach den derzeitigen Erkenntnissen wird sich die Umsetzung, wie in Tab. 4.2.6 aufgezeigt, auf die Menge des Galvanikschlammes (100 % TS) auswirken, der in der betroffenen Anlage einschließlich der Spülstufen anfällt. Die vor Einführung der Maßnahme anfallenden Schlammengen können folgenden Quellen zugeordnet werden:

Quelle	Schlammanfall	
	vorher	nachher
$Ni(OH)_2$	3350 kg/a	1000 kg/a
$CaSO_4 \times 2H_2O$	4600 kg/a	1500 kg/a
Summe	7950 kg/a	2500 kg/a

Tabelle 4.2.6: Schlammvermeidungspotential durch Einführung von Inertanoden

Die anfallende Nickelhydroxid-Abfallmenge von 3.350 kg/a ist dabei folgenden Anfallstellen zuzuordnen:

- Verwerfen von Nickelbädern zum Ausgleich des Kalbens: 2130 kg/a
- Verwerfen der Vorspülen einmal pro Woche: 207 kg/a
- Verschleppungen in die Kreislaufspüle: 52 kg/a
- Rückspülverluste der Badfiltration: 961 kg/a

Durch die Einführung der Maßnahme soll einerseits das Verwerfen zum Ausgleich des Kalbens vermieden werden, andererseits soll durch den Einsatz der Adsorberharze bei der Badpflege (Abreinigung organischer Störkomponenten) eine möglichst unbegrenzte Standzeit erzielt werden, auch bei vollständiger Rückführung des Spülwassers der Vorspülen. Die vorgesehene Abfallverminderung um knapp 11 t/a entspricht einer Verminderung des Gesamtanfalls um 4,4%.

Praxisbeispiel B:

Betrieb B verchromt dekorative und funktionelle Oberflächen, wobei der Chromanteil des Gesamtabfalls bei 7% liegt. Dieser Anteil erhöht sich beträchtlich durch die notwendige Chromatreduktion bei der Abwasserbehandlung, die mit Natriumbisulfit durchgeführt wird und damit zu einem erheblichen Gipsaufkommen beiträgt. Der Schwefelsäureanteil des Chromelektrolyten trägt weiter zur Gipsbildung bei. Der Gipsanteil im Abfall ist analytisch nicht ausgewiesen, jedoch dürfte er einen wesentlichen Anteil des Gesamtschlammaufkommens ausmachen, da der Anteil des Abfalls, der nicht durch Metallhydroxide gebildet wird, knapp 84% beträgt.

Zur Verringerung dieses Anteils ist geplant, eine Chromsäurereinigung mit Hilfe der Membranelektrolyse einzuführen, wodurch prozeßbedingt gebildetes Chrom (III) wieder zu Chromsäure rückoxidiert und in die Chromsäure eingetragene Metallionen kathodisch abgeschieden werden. Dieses Vermeidungsverfahren wird derzeit noch nicht erfolgreich im Dauerbetrieb eingesetzt.

Zusätzlich ist die Einführung von Verdunstern vorgesehen, um die Spülwässer der nachfolgenden Spülen aufzukonzentrieren und das Konzentrat direkt zurückzuführen. Dem Kombinationsverfahren (Membranelektrolyse und Verdunster) wird folgendes Vermeidungspotential zugeordnet:

Verringerung des Verlustes an Chromsäure (als Chromsalz):	4.200	kg/a
Einsparung an Natriumbisulfit (Abwasserbehandlung):	6.522	kg/a
Einsparung an Salzsäure (Abwasserbehandlung):	2.600	kg/a
Einsparung an Kalkmilch 20%ig (Abwasserbehandlung):	34.000	l/a
Einsparung an Bentonit (Abwasserbehandlung):	2.60	kg/a

Zusätzlich werden ca. 5.600 kg Salzsäure eingespart, die bei der derzeitigen Betriebsweise der Chromsäurereinigung als Regeneriermittel des Kationenaustauschers verbraucht werden. Aus den angegebenen Daten wird ein Schlammvermeidungspotential berechnet von knapp 40 t oder 16%, das sich aus folgenden Einzelbeiträgen zusammensetzt:

- Gips: 21,7 t/a
- $Ca(OH)_2$: 4,3 t/a
- $Cr(OH)_3$: 8,7 t/a
- Bentonit: 5,2 t/a

Praxisbeispiel C:

Beispielbetrieb C stellt dekorative und funktionelle Oberflächen durch Vernickeln, Verkupfern und Verchromen her. Auch in diesem Beispiel wird die Hauptmenge des anfallenden Abfalls durch Calciumverbindungen wie Gips oder Calciumphosphat gebildet; der Anteil der Chromverbindungen am Abfall beträgt knapp 12%.

Zur Verringerung des Abfallanfalls ist die Regeneration eines Chromsäure-Beizbades geplant, wobei mit Hilfe der anodischen Oxidation dreiwertiges Chrom zu sechswertigem Chrom rückoxidiert wird, außerdem organische Störstoffe zerstört werden, so daß das Beizbad bei gezieltem Nachschärfen dann über eine nahezu unbegrenzte Standzeit verfügt. Da derzeit etwa alle vier Wochen 2000 Liter des Beizbades verworfen werden, resultiert bei 52 Betriebswochen pro Jahr ein jährlicher Eintrag von 9.880 kg Chromsäureanhydrid sowie 9.880 kg Schwefelsäure in die Abwasserbehandlung.

Praxisbeispiel D:

Betrieb D stellt Automobil-Komponenten her und betreibt hierzu eine Betriebsgalvanik zum Beizen und Reinigen von Messing- und Aluminium-Oberflächen. Hauptsächliche Schwermetallkomponenten des anfallenden chrom(III)haltigen Galvanikschlamms sind Kupfer und Chrom. Als eine Hauptquelle des

anfallenden Abfallkupfers konnte eine Schwefelsäure-Beize ermittelt werden, die einen Anteil von 14% der Gesamtabfallmenge erzeugte.

Da wöchentlich 630 l Schwefelsäure-Elektrolyt aus dem Beizbad mit einer Cu-Konzentration von ca. 6 g/l anfallen, wurde bei einer angenommenen Abreinigung von 6 g/l auf 0,5 g/l (entsprechend einer Gesamtmenge von etwa 173 kg/a Kupfer) eine kleine Elektrolysezelle mit einer Stundenleistung von 100 g der Betrachtung zugrunde gelegt.

4.2.4.2 Beurteilung der Wirtschaftlichkeit

zu Praxisbeispiel A:

Der Einsatz von Inertanoden ist zunächst als kostenneutral zu betrachten, da hierdurch weniger Nickelanoden eingesetzt werden müssen. Über den Kostenaufwand und die Effizienz der Abreinigung organischer Verunreinigungen lassen sich derzeit keine Abschätzungen treffen. Die erzielbaren Einsparungen setzen sich zusammen aus der verringerten Schlammenge (DM 9.100,--/a), der eingesparten Elektrolytchemie (DM 17.000,--/a) sowie den verringerten Abwasserbehandlungskosten (DM 1.200,--/a), so daß eine hohe Wahrscheinlichkeit wirtschaftlichen Betriebs besteht.

zu Praxisbeispiel B:

Zum Einsatz kommen eine Membranelektrolyse zur Abreinigung von Störmetallen und Cr^{3+} sowie sechs Verdunster zur Aufkonzentrierung unterschiedlicher Standspülen mit einer Gesamtleistung von 90 l/h, deren Anlagenkosten zusammen DM 600.000,-- betragen. Der Energieaufwand zur Verdunstung von 475.2 m^3 Wasser jährlich (90 l/h * 24 h/d * 220 d/a) beträgt knapp 300.000 kWh jährlich; er wird durch die mit Warmwasser beheizten Wirkbäder aufgebracht (Energiekosten 0,06 DM/kWh). Unter Berücksichtigung von Kapitaldienst und Wartungsaufwendungen berechnen sich jährliche Kosten in Höhe um 50 TDM.

Dem stehen jährliche Einsparungen in Höhe von ca. 140 TDM gegenüber, die sich zusammensetzen aus den eingesparten Chemikalien zur Abwasserbehandlung, den Einsparungen durch die Schlammvermeidung sowie der eingesparten Frischware zu DM 15,-- /kg Chromsalz (Tab.4.2.7).

Bezeichnung	Preis pro Menge	Menge pro Jahr	Einsparungen pro Jahr [DM]
Natriumbisulfit	0,35 DM/kg	6.522 kg	2.283,--
Salzsäure	0,56 DM/kg	2.600 kg	1.456,--
Kalkmilch	0,37 DM/l	34.000 l	12.580,--
Bentonit	8,-- DM/kg	2.600 kg	20.800,--
Salzsäure für Chromsäurereinigung	0,56 DM/kg	5.600 kg	3.136,--
Schlammentsorgung inkl. Transport	810,-- DM/t	39,9 t (49,7% TS)	32.319,--
Eingesparte Frischware (Chromsäure)	15,-- /kg	4.200 kg	67.000,--
Jährliche Kosteneinsparung			**139.574,--**

Tabelle 4.2.7: Jährliche Einsparungen der Chromsäure-Regenerationseinrichtung

zu Praxisbeispiel C:

In Tabelle 4.2.8 werden die durch den Einsatz der Regenerationsanlage erzielbaren Einsparungen aufgeführt. Sie setzen sich zusammen aus den Kosten der eingesparten (nicht verworfenen) Frischchemikalien Chromsäure und Schwefelsäure, des eingesparten Münsterkalks zur Neutralisationsfällung und des Natriumhydrogensulfits zur Chromatentgiftung sowie den reduzierten Schlammentsorgungskosten für den durch Chromhydroxid und Calciumsulfat (Gips aus Schwefelsäure) gebildeten Schlammanteil. Die Schlammverminderung beläuft sich durch Einführung dieser Maßnahme auf knapp 25%.

Bezeichnung	Preis pro Menge	Menge pro Jahr	Einsparungen pro Jahr [DM]
Chromsäure CrO_3	5,30 DM/kg	9.880 kg	52.364,--
Schwefelsäure H_2SO_4, 50 %ig	0,52 DM/l	7.082 l	3.683,--
Natriumhydrogensulfit 40 %ig	0,35 DM/kg	38.557 kg	13.495,--

Tabelle 4.2.8: Jährliche Einsparungen durch anodische Oxidation eines Chromsäure-Beizbades

Bezeichnung	Preis pro Menge	Menge pro Jahr	Einsparungen pro Jahr [DM]
Fällmittel (Münsterkalk)	0,35 DM/kg		
- Chrom(III)-Fällung		10.982 kg	3.844,--
- Sulfatfällung		7.460 kg	2.611,--
Schlamm-Entsorgungskosten			
- Chromhydroxid-Schlamm; 38,5 % TS	673,-- DM/t	26,44 t	17.794,--
- Gips-Schlamm; 38,5 % TS	673,-- DM/t	45,05 t	30.319,--
Summe der Einsparungen			**124.110,--**

Tabelle 4.2.8 ff.: Jährliche Einsparungen durch anodische Oxidation eines Chromsäure-Beizbades

Da der Anschaffungspreis der Elektrolysezelle bei etwa DM 80.000,- und die laufenden Kosten bei ca. DM 50.000,-- jährlich liegen (wobei die Energiekosten bei angenommener 30%iger Stromausbeute ca. DM 45.000,--/a ausmachen), kann eine Amortisationsdauer von unter 2 Jahren für die vorgesehene Einrichtung abgeschätzt werden.

zu Praxisbeispiel D:

Die Investitionskosten der Elektrolysezelle werden auf 20 TDM beziffert. Die jährlichen Kosten (Betrieb, Wartung, Kapitaldienst) berechnen sich zu 1,5 TDM. Die jährlichen Einsparungen setzen sich zusammen aus dem Minderpreis für die Entsorgung, den Kosten der eingesparten Neutralisationschemikalien und dem Erlös des abgeschiedenen Kupfers, der mit dem halben Reinmetall-Marktpreis (DM 5,70 /kg Reinkupfer) angesetzt wird. Des weiteren wird angenommen, daß sich die Standzeit des Beizbades durch die ständige Abreinigung des Kupfers und die Rückführung der Schwefelsäure auf einen langen Zeitraum erhöht und somit das sporadische Verwerfen und die damit verbundene Gipsbildung vernachlässigbar ist. Der Einsparungsberechnung wird dabei eine Verbrauchsreduktion um 90% zugrunde gelegt (Tab. 4.2.9).

Bezeichnung	Preis pro Menge	Menge pro Jahr	Einsparungen pro Jahr [DM]
Erlös aus Kupferverkauf	2,85 DM/kg	173 kg	493,--
Schlammentsorgung Cu (53,4% TS)	750,-- DM/t	0,50 t	375,--
Schlammentsorgung (Gips, TS = 53,4%)	750,-- DM/t	7,7 t	5.785,--
Fällmittel (Münsterkalk)	0,352 DM/kg	2.111 kg	743,--
Schwefelsäure, 50 %ig	0,52 DM/kg	4.394 kg	2.285,--
Summe der Einsparungen			**9.681,--**

Tabelle 4.2.9: Einsparungen durch eine Elektrolyseanlage

Aus den aufgeführten Daten läßt sich für die Kupfer-Elektrolyseanlage eine Amortisationsdauer von 2,4 Jahren berechnen. Die Personalkosten für den Betrieb der Einrichtung sind dabei allerdings nicht berücksichtigt, da sie erst beim Betrieb der Anlage ermittelt werden können.

4.2.4.3 Ökologische Beurteilung

Der Einsatz der Elektrolyse dient in allen betrachteten Beispielfällen der Standzeitverlängerung von Wirkbädern. Sie trägt damit zu einem stark verringerten Abfallaufkommen bei und zu einem geringen Abwasserminderanfall. Es wird eine deutliche Einsparung an Frischchemikalien sowohl in der Fertigung als auch in der Abwasserbehandlung erzielt, so daß in allen betrachteten Fällen - trotz des notwendigen Einsatzes elektrischer Energie zum Betrieb der Elektrolyse - von einem ökologisch vorteilhaften Einsatz auszugehen ist.

4.2.5 Reduktion des Einsatzes schlammbildender Chemikalien bei der Abwasserbehandlung

4.2.5.1 Praxisbeispiele

Praxisbeispiel A:

Betrieb A unterhält verschiedene Oberflächenbehandlungsanlagen für Komponenten von medizintechnischen Geräten, wobei die Verfahren Phosphatieren, Brünieren, Eloxieren, Chromatieren, Verzinken, Verkupfern, Vernickeln und Verchromen eingesetzt werden. Bei der anfallenden Schlammenge der Abwasserbehandlung fällt auf, daß über 95% der Schlammkomponenten nicht aus Schwermetallhydroxiden der in den Bearbeitungsschritten eingesetzten Elektrolyte stammen. Deshalb

wurden gezielt die Einsatzmengen an schlammbildenden Flockungsmitteln der Abwasseraufbereitung betrachtet, um eventuell vorhandene Einsparpotentiale abschätzen zu können.

Die Betrachtung des Einsatzes von Eisenverbindungen zur Abwasseraufbereitung liefert folgendes Bild: 4.760 kg/a $FeCl_3$, entsprechend 1.638 kg Fe(III) als Flockungsmittel in der Abwasseranlage erzeugen 3.133 kg (100% TS) Eisen(III)hydroxid-Schlamm und verursachen damit ca. 21,9 % des Schlammvolumens. Die Zugabe an Eisen(III) beträgt 1.638 kg/a in 1.700 m^3 Abwasser. Dies entspricht einer Konzentration von 964 g Fe/m^3 Abwasser. Diese Menge ist relativ hoch, da üblicherweise von einer zuzugebenden Menge von 275 bis 375 g Fe/m^3 ausgegangen wird (entsprechend einer Zugabe von etwa 1,5 bis 2 l 40%igem Eisen(III)chlorid pro m^3 Abwasser). Bei Reduzierung des Einsatzes von $FeCl_3$ bei der Abwasserbehandlung auf 300 g Fe/m^3 ergibt sich eine Abfallverminderung um knapp 7,9 t jährlich oder 15%.

Praxisbeispiel B:

Beispielbetrieb B stellt Kleinteile-Zubehör für die Automobilindustrie her; die Oberflächenbehandlung besteht aus einer Trommelverzinkung. Der bei der Abwasserbehandlung anfallende zinkhaltige Galvanikschlamm besteht zu ca. 17% aus Schwermetall-(hauptsächlich Zink-)hydroxiden; die restlichen 83% bestehen zu einem erheblichen Anteil aus Calcium- und Eisenverbindungen.

Eisen gelangt auf zwei Pfaden in den zinkhaltigen Galvanikschlamm. Es wird zum einen in der Beize des Zink-Trommelautomaten vom Grundwerkstoff abgetragen, zum anderen als Einsatzstoff in der Abwasserbehandlung dem Abwasser zugesetzt. Es dient, eingesetzt als Eisen(II)-sulfat, als Reduktionsmittel zur Chromatreduktion und gleichzeitig zur Verbesserung des Fällungsverhaltens der im Abwasser enthaltenen Schwermetalle und organischen Bestandteile. Der Eiseneintrag aus der Beize ist quantitativ nicht bestimmbar, da die erforderlichen Basisdaten fehlen. Da jedoch der Eisenabtrag Ziel der Behandlung ist, ist ein VVV-Potential hier nicht gegeben. Ansatzpunkt für eine Reduzierung der Schlammenge ist deshalb die Reduzierung der Einsatzmenge in der Abwasserbehandlung.

Hierfür sind zwei Möglichkeiten denkbar: Zum einen wäre eine Umstellung der Chemikaliendosierung auf eine alternative Reaktionschemikalie wie z.B. $NaHSO_3$ möglich. Andererseits besteht die Möglichkeit, die zu verwerfende Eisenbeize, die auf Schwefelsäurebasis arbeitet, gesondert aufzufangen (Pufferbehälter) und als Reduktionsmittel zu nutzen. Aufgrund der geringen anfallenden Menge ist jedoch voraussichtlich die zusätzliche Verwendung von Frischchemikalien erforderlich. Das Vermeidungspotential liegt bei ca. 1.700 kg/a eingesetztem Eisen(II)-sulfat. Umgerechnet auf

dreiwertiges Eisenhydroxid (gebildet durch die Chromatreduktion) und unter Berücksichtigung des Trockensubstanzgehalts ergibt sich hieraus eine um 9,3% verringerte Schlammenge.

Praxisbeispiel C:

Betrieb C vernickelt und verchromt als Betriebsgalvanik Stahlteile; der bei der Abwasseraufbereitung anfallende Schlamm weist einen Anteil von ca. 94% auf, der nicht von den in der Fertigung eingesetzten Schwermetallen gebildet wird.

Die Untersuchung der Calcium- und Eisenverbindungen anhand der Einsatzstoffliste ergibt, daß die eingesetzte Kalkmilch ca. 54%, die eingesetzten Eisenverbindungen ($FeSO_4$) ca. 25% des Schlammanfalls bewirken. Die zugegebenen Eisenverbindungen erreichen eine durchschnittliche Konzentration von 607 g Fe/m^3 Abwasser, die wiederum deutlich höher liegt, als die üblicherweise zuzugebene Menge von 275 bis 375 g Fe/m^3. Ein Grund für die erhöhte Eisenkonzentration im Abwasser liegt darin, daß Eisen(II)sulfat auch als Reduktionsmittel für Chromate eingesetzt wird.

Es wurde deshalb empfohlen, zur Chromatreduktion Natriumbisulfit einzusetzen und die Eisensulfat-Zugabe zu verringern. Da die durchschnittlich vorliegende Sulfatkonzentration deutlich unter der Löslichkeitsgrenze liegt, ist durch die Zugabe von Bisulfit keine zusätzliche Ausfällung und Schlammbildung zu erwarten. Gleichzeitig könnte die Kalkmilch-Zugabe gedrosselt werden, die mit 54% Schlammanteil als sehr hoch zu bewerten ist.

Durch beide Maßnahmen wird ein Einsparpotential um 15% des Abfall-Gesamtanfalls erwartet.

4.2.5.2 Beurteilung der Wirtschaftlichkeit

zu Praxisbeispiel A.

Bei möglicher Einsparung von Eisen(III)chlorid als Flockungsmittel ergibt sich eine direkte Einsparung durch verringerten Chemikalieneinsatz und verringerte Schlammentsorgung; im betrachteten Beispiel wird eine jährliche Kostensenkung um DM 8.500,-- erwartet.

zu Praxisbeispiel B:

Durch die Umstellung auf Bisulfit als Reduktionsmittel lassen sich im betrachteten Beispiel Kosten in Höhe von ca. DM 2.000,-- jährlich einsparen.

zu Praxisbeispiel C:
Durch die Einsparung von Eisen(III)chlorid und Kalkmilch als Flockungsmittel wird eine direkte Einsparung durch verringerten Chemikalieneinsatz und verringerte Schlammentsorgung in Höhe von ca. DM 6.000,-- erwartet.

4.2.5.3 Ökologische Beurteilung

Die mögliche Verringerung des Einsatzes schlammbildender Chemikalien in der Abwasseraufbereitung trägt zu geringerer Aufsalzung des Abwassers bei und vermindert die Menge anfallenden Abfalls. Da andere Auswirkungen der Maßnahme nicht zu beobachten sind, ist sie als ökologisch vorteilhaft zu bewerten.

4.2.6 Erzeugung eines "Mono"schlamms bei der Abwasserbehandlung

4.2.6.1 Praxisbeispiele

Praxisbeispiel:
Der betrachtete Betrieb fertigt Musikinstrumentzubehör und Stative; bei der hierfür notwendigen Oberflächenbehandlung von Werkstücken ist die Vernickelung vorherrschend. Nickel macht folgerichtig mit 4,3% Schlammanteil den Hauptteil des Schwermetallgehalts von 5,6% im Abfall aus.

Um das Volumen des deponierten Schlammes zu verringern, plant Betrieb A die separate Behandlung des nickelhaltigen Abwassers zur Erzeugung eines verwertbaren Nickel-Monoschlamms. Die Hauptkomponenten der separaten Behandlungsanlage sind ein Speicherbehälter, der Behandlungsbehälter sowie die separate Kammerfilterpresse. Die Verringerung des Abfallaufkommens wird dadurch ca. 4,3% betragen.

4.2.6.2 Beurteilung der Wirtschaftlichkeit

Die Verwertungskosten für Monoschlämme sind abhängig vom erzielten Reinheitsgrad. Da bei der Behandlung von Abwasser in der Regel Flockungsmittel (z.B. Eisensalze) zugesetzt werden müssen, bildet sich auch bei monometallhaltigem Abwasser üblicherweise ein Mischmetallschlamm, der nur geringe Kosteneinsparungen erzielt. Die Preisdifferenz zwischen Deponierung und Verwertung wird deshalb im wesentlichen durch das Entfallen der Sonderabfallabgabe (DM 200,-- pro Tonne) gebildet. Vor diesem Hintergrund steht zu erwarten, daß sich die geplante Maßnahme in absehbarer Zeit nicht amortisieren wird.

4.2.6.3 Ökologische Beurteilung

Die Bildung verwertbarer Monoschlämme führt zu einer Verringerung der zu deponierenden Abfallmenge. Allerdings ist für das Verwertungsverfahren ein Energieaufwand einzukalkulieren, dessen Höhe nicht abgeschätzt werden kann. Auswirkungen auf den Abwasser- und Abluftpfad sind durch die Bildung verwertbarer Monoschlämme nicht zu erwarten, da die Vorbehandlung zur Erzeugung des Monoschlammes sich von der Behandlung des übrigen Abwassers nicht unterscheidet.