

# GESETZLICHE BEGRENZUNG VON ABWASSEREMMISSIONEN AUS DER BEHANDLUNG VON METALLISCHEN OBERFLÄCHEN

(AEV Oberflächenbehandlung BGBl. II Nr. 44/2002)

Inhaltsverzeichnis		Seite
<b>1</b>	<b>Allgemeines</b>	<b>3</b>
1.1	Verfahren der Oberflächenbehandlung	5
1.1.1	Galvanisieren	5
1.1.2	Beizen	11
1.1.3	Anodisieren	18
1.1.4	Brünieren	22
1.1.5	Feuerverzinken	23
1.1.6	Feuerverzinnen	25
1.1.7	Wärmebehandeln	25
1.1.8	Phosphatieren	29
1.1.9	Herstellen von Leiterplatten	29
1.1.10	Herstellen von Batterien	31
1.1.11	Emaillieren	36
1.1.12	Lackieren	37
1.1.13	Mechanisches Bearbeiten	46
1.2	Abwasseranfall und -behandlung	49
1.2.1	Allgemein anwendbare Operationen	49
1.2.1.1	Abwassertrennung	49
1.2.1.2	Verminderung von Verschleppungsverlusten	50
1.2.1.3	Wassersparende Spültechnik	51
1.2.1.4	Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsmaßnahmen für Abwasser	56
1.2.1.5	Abwasserreinigung	56
1.2.1.6	Anlagentechnik	62

1.2.2	Spezielle Operationen	64
1.2.2.1	Galvanisieren	64
1.2.2.2	Beizen	66
1.2.2.3	Anodisieren	69
1.2.2.4	Brünieren	72
1.2.2.5	Feuerverzinken	74
1.2.2.6	Feuerverzinnen	75
1.2.2.7	Wärmebehandeln	75
1.2.2.8	Phosphatieren	77
1.2.2.9	Herstellen von Leiterplatten	78
1.2.2.10	Herstellen von Batterien	81
1.2.2.11	Emaillieren	84
1.2.2.12	Lackieren	87
1.2.2.13	Mechanisches Bearbeiten	89
<b>2</b>	<b>Geltungsbereich</b>	<b>93</b>
<b>3</b>	<b>Gegenwärtige Entsorgungssituation</b>	<b>95</b>
<b>4</b>	<b>Stand der Technik</b>	<b>96</b>
<b>5</b>	<b>Parameterauswahl und Emissionsbegrenzungen</b>	<b>98</b>
5.1	Parameterauswahl	98
5.2	Emissionsbegrenzungen	100
<b>6</b>	<b>Umsetzung wasserbezogener EU - Richtlinien</b>	<b>101</b>
6.1	RL 76/464/EWG	101
6.2	RL 96/61/EG (IPPC)	102
<b>7</b>	<b>Fristen</b>	<b>103</b>

## 1 Allgemeines

In der Technik bezeichnet man die Begrenzung eines festen Körpers gegenüber dem umgebenden Raum als Oberfläche (wirkliche Oberfläche). Die messbare Ist - Oberfläche (als angenähertes Bild der wirklichen Oberfläche) weicht von der geometrisch idealen Oberfläche als Begrenzung des geometrisch vollkommen gedachten Körpers durch ihre tatsächliche Gestalt ab. Ihre nicht ideale, fehlerhafte Ausbildung beruht auf Werkzeugmängeln, Ungleichmäßigkeiten des Werkstoffes, nachträglichen Beschädigungen uä. Die Gestaltabweichungen werden nach ihrer Feinheit in 6 Ordnungen unterteilt

- Formabweichung
- Welligkeit
- Rauheit (3. bis 5 Ordnung)
- Abweichungen, die durch den Aufbau der Materie bedingt sind.

Die Oberflächentechnik ist ein Teilgebiet der Werkstofftechnik. Zu ihren Hauptaufgaben gehört die Untersuchung von oberflächennahen Bereichen der Werkstoffe und Bauteile (Oberflächenmessung) und die Bearbeitung der Oberflächen (Oberflächenbehandlung).

Unter dem Begriff Oberflächenbehandlung fasst man die Gesamtheit aller Verfahren zusammen, mit denen Oberflächeneigenschaften gezielt an spezifische Aufgaben angepasst werden. Dabei können sowohl technisch - funktionelle Gesichtspunkte (Korrosions- oder Verschleißschutz, Alterungsschutz, thermische oder elektrische Leitfähigkeit etc.) als auch dekorative Gesichtspunkte im Vordergrund stehen. Zu den angewandten Verfahren zählen vor allem diejenigen, bei denen die Oberflächenbereiche in ihren Eigenschaften modifiziert werden, insbesondere die Beschichtungsverfahren. Die dabei entstehenden Verbundwerkstoffe zeichnen sich durch eine Aufteilung der Beanspruchungen und der funktionellen Eigenschaften aus; der Grundwerkstoff gewährleistet die mechanische Tragfähigkeit, die Beschichtung übernimmt die Oberflächenfunktion.

Entsprechend den Materialeigenschaften der zu bearbeitenden Werkstücke (Metall, Glas, Kunststoff, Holz) kommen in der Oberflächenbehandlung verschiedene Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen zur Anwendung.

Bei Holz werden beispielsweise Behandlungsschritte wie Brennen, Sandeln, Bleichen, Beizen, Wachsen, Mattieren, Polieren oder Lackieren angewandt.

Bei metallischen Oberflächen kommt eine wesentlich größere Palette von Behandlungsverfahren zum Einsatz:

- a) mechanische Verfahren (Schleifen, Polieren, Walzen, Druckpolieren etc.)
- b) thermische Verfahren (Randschicht- oder Oberflächenhärten etc.)
- c) thermochemische Verfahren (Einsatzhärten, Nitrierhärten etc.)
- d) Reinigungsverfahren (alkalisch - wässrige Entfettung, Entfettung mit organischen Lösungsmitteln, Bürsten, Druckluftreinigen etc.)
- d) Beschichtungsverfahren durch
  - Eintauchen in schmelzflüssiges Metall (Schmelztauchverfahren)
  - Aufspritzen von Überzugsmetall (Metallspritzverfahren)
  - Kalt- oder Warmverformung aufeinandergelegter Grund- und Deckmetalle (Plattieren)
  - Abscheiden aus der Dampfphase (PVD - Verfahren, CVD - Verfahren)
  - Einwirkung von elektrischem Gleichstrom auf Metallsalzlösungen (Galvanotechnik)
  - Metallverdrängung (Ionentausch aus Metallsalzlösungen) ohne Einwirkung von elektrischem Gleichstrom
  - Einsatz von Reduktionsmitteln in Metallsalzlösungen ohne Einwirkung von elektrischem Gleichstrom (zB. beim Chemisch – Vernickeln)
  - Diffusions- oder Umschmelzlegieren (Anreicherung der Randschicht des Werkstückes mit einem Legierungselement durch Diffusion [Alitieren, Inchromieren, Sherardisieren]) bzw. durch Umschmelzen von durch Spritzen, Tauchen oder Abscheiden aufgetragenen Legierungselementen mit Hilfe von Laser- oder Elektronenstrahlen
  - Ionenimplantieren, wobei Fremdatome als hochenergetischer Ionenstrahl in die Oberflächen des Werkstückes eingeschossen werden
  - Auftrag organischer Beschichtungen mittels verschiedener Auftragsverfahren (Streich-, Spritz- oder Tauchlackierung, Pulverbeschichtung etc.)
  - Auftrag anorganischer Beschichtungen (Email-, Oxid-, Farb- oder Konversionschichten, Chromat- oder Phosphatschichten).

Die Verfahren der Oberflächenbehandlung werden in einer Vielzahl von Herstellungsprozessen der Metall-, Glas-, Halbleiter- und sonstigen Industrien als integrierter Produktionsschritt angewandt.

Andererseits existieren zahlreiche Betriebe, die sich ausschließlich mit Oberflächenbehandlungsverfahren beschäftigen.

Im folgenden werden jene Arten von Verfahren der Oberflächenbehandlung beschrieben, die in Österreich ausgeübt werden und von abwassertechnischer Bedeutung sind.

## 1.1 Verfahren der Oberflächenbehandlung

### 1.1.1 Galvanisieren

Im engeren Sinn versteht man unter Galvanotechnik die elektrochemische Beschichtung von Werkstoffoberflächen mit Metallüberzügen. Im weiteren Sinn des Wortes umfasst die Galvanotechnik auch die Metallabscheidung ohne äußere Stromquelle. Mit einbezogen in die Bezeichnung sind die erforderlichen Vor-, Zwischen- und Nachbehandlungen (zB. Beizen, Entfetten, Chromatieren etc.).

Ziel der Galvanotechnik ist die Erzeugung bestimmter Oberflächeneigenschaften der Werkstücke (Korrosionsschutz, Dekoration, Verbesserung mechanischer, elektrischer oder thermischer Eigenschaften, Lötbarkeit etc.) sowie die Erzeugung von Metallgegenständen auf elektrochemischem Weg, welche sonst schwierig zu fertigen sind (Elektroformung, Galvanoplastik).

Bei der kathodischen Metallabscheidung werden die zu beschichtenden vorbehandelten Gegenstände als Kathode in einen Elektrolyten (galvanisches Bad) eingehängt; das Bad enthält ein Salz des abzuscheidenden Metalles. Als Anode werden Platten, Stanzen, Kugeln oder kleine Stücke des abzuscheidenden Metalles verwendet. Durch Gleichstrom niedriger Spannung (1 – 15 V) wird Metall an der Kathode niedergeschlagen und eine entsprechende Menge an der Anode gelöst. Je nach Verwendungszweck erzeugt man Überzüge von 1 bis 50 µm Dicke; für technische Zwecke zB. bei Hartverchromung werden auch Dicken bis 200 µm aufgebracht. Die Bäder (sauer, alkalisch, cyanidisch oder cyanidfrei sowie mit Komplexbildnern, Glanzmitteln, Netzmitteln etc. versetzt) werden bei Temperaturen bis zu 80 °C betrieben, wobei in manchen Fällen die Kathode bewegt wird (z.B. bei Galvanisierstrommeln oder -glocken) und/oder der Elektrolyt mittels Umwälzpumpen bewegt und dabei gleichzeitig filtriert wird.

Die vorbeschriebenen Verfahren werden zB. beim Bronzieren, Verchromen, Vergolden, Versilbern, Verzinken etc. verwendet. Man kann auch Legierungen aus zwei oder drei Komponenten

abscheiden, zB. Blei – Zinn - Legierungen für Lötzwecke, Zinn – Nickel - Legierungen oä. Beim Tampon- oder Pinselgalvanisieren werden die mit Metall zu überziehenden Teile nicht in den Elektrolyten getaucht, sondern der in einem Tampon auf einer beweglichen Anode befindliche Elektrolyt wird an das Werkstück herangeführt.

Zur Qualitätsverbesserung von Metallüberzügen – besonders bei Kupfer – wird in gewissen Produktionen das Umpolverfahren benützt, bei dem die Richtung des Gleichstromes in bestimmten Zeitabständen umgekehrt wird; weiters wird das Pulsgalvanisieren (pulseplating) angewandt, bei dem die Stromstärke zeitlich variiert wird.

Metallabscheidung ohne äußere Stromquelle kann durch Metallverdrängung (Ionentausch) erfolgen. Dabei werden die Werkstücke in eine Lösung getaucht, die das Überzugsmetall in Form von Ionen enthält. Wenn das Grundelement des Werkstoffes unedler ist als das in der Lösung befindliche Metall, bildet sich ein dünner Metallüberzug, während gleichzeitig die äquivalente Menge des Grundmaterials in Lösung geht (Sudverfahren). Grundmetalle, die für das Sudverfahren nicht unedel genug sind, kann man durch Kontakt mit einem unedlen Metall (zB. Aluminium oder Zink) dazu bringen, sich mit dem edleren Metall zu überziehen (Kontaktmetallisierung).

Stärkere Überzüge als mit dem Sudverfahren lassen sich im Rahmen der stromlosen Metallabscheidung durch Anwendung von chemischen Reduktionsmitteln (Natriumhypophosphit, Natriumborhydrid etc.) erzeugen. Solche Reduktionsverfahren verwendet man zB. zur Herstellung von Spiegeln (Silberbelag auf Glas), Isoliergefäßen (Thermogefäßen) sowie zum Verkupfern oder Versilbern von Kunststoffen und anderen Nichtleitern vor dem elektrolytischen Galvanisieren. Ferner werden für besondere Zwecke stark profilierte Gegenstände oder Hohlkörper chemisch vernickelt (Kanigen - Verfahren); man erhält dadurch stark widerstandsfähige Nickelüberzüge mit etwa 8% Phosphorgehalt, die durch Wärmebehandlung ausgehärtet werden können.

Nichtleitende Gegenstände kann man elektrolytisch mit Metallen überziehen, wenn man die Oberflächen elektrisch leitend macht, zB. durch Aufbringen von Leitlacken (Lacke, die Kupfer- oder Silberpulver enthalten) oder durch chemisch - reduktives Aufbringen eines dünnen Kupfer- oder Silberüberzuges. Poröse oder weiche Gegenstände werden zuvor durch Tränken mit Paraffinwachs oder gewissen Lacken gedichtet und verfestigt. Bei der Galvanisierung von gewissen Kunststoffen (zB. ABS - Copolymeren) werden diese mit starken Säuren gebeizt, dann mit Zinn- oder Edelmetallsalzlösungen „aktiviert“ und in speziell zusammengesetzten Bädern chemisch verkupfert oder vernickelt.

Die wesentlichen Arbeitsgänge beim Galvanisieren sind

- Vorbehandeln
- Galvanisieren (elektrolytisch oder chemisch) einschließlich der notwendigen Zwischenbehandlungen
- Nachbehandeln
- Entmetallisieren.

#### 1.1.1.1 Vorbehandeln

Ziel der Vorbehandlung ist die Reinigung der Oberflächen von Schmutz, öligen oder fettigen Substanzen oder sonstigen Rückständen aus der mechanischen Bearbeitung, die Entfernung von Korrosionsprodukten und die Aktivierung der Werkstückoberflächen. Nur auf reinem Grundmaterial können festhaftende und fehlerfreie Schichten aufgebaut werden.

In der überwiegenden Zahl der Anwendungen erfolgt die Vorbehandlung in heiß arbeitenden alkalischen Reinigungsbädern (Entfettungsbädern). Mit stark abnehmender Tendenz kommen halogenierte Kohlenwasserstoffe (Trichlorethen, Tetrachlorethen etc.) als Reiniger zum Einsatz.

Wesentliche Bestandteile der alkalischen Reinigungsbäder sind Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Trinatriumphosphat, Polyphosphate, Silikate, Natriumborat und Tenside. Während des Einsatzes reichern sich die Bäder mit suspendierten Schmutzstoffen sowie Ölen und Fetten an. Die Polyphosphate können mit Korrosionsprodukten der Werkstücke Metallkomplexverbindungen bilden. Steigende Tendenz weist der Einsatz organischer Komplexbildner auf (NTA, Gluconate).

Alkalische Heißentfettungsbäder sind kurzlebige Prozessbäder; ihre Standzeit kann durch Regenerationsmaßnahmen aber stark verlängert werden. In Fällen, wo nach dem Heißentfetten gebeizt wird, werden den Beizbädern zur weiteren Verbesserung des Entfettungseffektes Emulgatoren beigegeben (Beizentfetten).

Bei bestimmten Produktionen (zB. Gestellartikel) wird als letzte Stufe der Vorbehandlung eine elektrolytische Entfettung durchgeführt. Die Badpräparation entspricht jener der Heißentfettung ausgenommen das Fehlen von Tensiden und die Anwesenheit cyanidischer Zusätze.

Verzunderte oder angerostete Werkstücke müssen nach der Entfettung gebeizt werden.

Vor dem abschließenden Galvanisieren werden die Werkstücke in der Regel dekapiert. Dabei werden sie in verdünnte Säure (Schwefelsäure, Salzsäure, Fluoroborsäure) getaucht. Vor dem Galvanisieren in cyanidhaltigen Elektrolyten ist auch eine Dekapierung in Natrium- oder Kaliumcyanidlösung gängige Praxis.

#### 1.1.1.2 Elektrolytisches Galvanisieren

Die Abscheidung der Metalle auf den gereinigten und aktivierten Werkstückoberflächen erfolgt aus sauren oder alkalischen Elektrolyten. Letztere enthalten die Metalle zumeist als Metall – Cyano - Komplexe.

Häufig eingesetzte Elektrolyte weisen folgende Zusammensetzungen auf:

Blei - Elektrolyte:	enthalten zweiwertiges Blei und sind sauer eingestellt; als Anionen fungieren Tetrafluoroborate oder Hexafluorosilikate.
Blei – Zinn - Elektrolyte:	enthalten Tetrafluoroborate des zweiwertigen Zinn bzw. Bleis und sind sauer eingestellt.
Bronze - Elektrolyte:	enthalten Kupfer als Cyanokomplex und Zinn als Hydroxo - Komplex sowie freies Cyanid.
Cadmium - Elektrolyte:	enthalten Cadmium als Sulfat oder Fluoroborat und sind sauer eingestellt. Alkalisch eingestellte Elektrolyte enthalten Cadmium als Cyano - Komplex und freies Cyanid.
Chrom - Elektrolyte:	sind stark sauer eingestellt und enthalten bei einfacher Zusammensetzung Chromsäure und Schwefelsäure. Bei mischsauren Chromelektrolyten ist ein Teil des Sulfates durch Fluorosilikat ersetzt. Auch Chromelektrolyte mit Zusätzen an Flusssäure oder Ammoniumsalzen sind im Einsatz; bei letzterer besteht die Gefahr der Bildung von Metall - Amin - Komplexen.
Gold - Elektrolyte:	enthalten Gold als Cyanoaurat und freies Cyanid bei cyanidischer Fahrweise. Cyanidfreie alkalische Goldelektrolyte arbeiten auf der Basis von Sulfito - Komplexen. Saure Goldelektrolyte enthalten Dicyanoaurat.

- Kupfer - Elektrolyte: saure Kupferelektrolyte enthalten Kupfersulfat oder Kupfertetrafluoroborat. Cyanidische Elektrolyte arbeiten auf der Basis einwertiger Cyano - Komplexe und freiem Cyanid; auch Rhodanid oder Tartrat wird eingesetzt. Alkalische, cyanidfreie Kupferelektrolyte auf der Basis von Pyrophosphat in Kombination mit Ammoniumsalzen sind auch in Verwendung.
- Nickel - Elektrolyte: sind schwach sauer auf der Basis von Sulfat oder Chlorid und enthalten auch Borsäure. Nickelelektrolyte auf der Basis von Amidosulfonsäure sind ebenfalls im Einsatz.
- Silber - Elektrolyte: sind in der Regel cyanidisch und enthalten Silber als Dicyanoargentat. Es gibt auch cyanidfreie alkalische Silber - Elektrolyte, die das Silber als Thiosulfat - Komplex einsetzen.
- Zink - Elektrolyte: stehen als saure cyanidfreie Elektrolyte (Basis Chlorid oder Sulfat) oder als alkalisch cyanidische bzw. alkalisch cyanidfreie (Amine als Komplexbildner) in Verwendung. Saure cyanidfreie Zink - Elektrolyte enthalten häufig hohe Konzentrationen an Ammoniumsalzen oder sind mit Borsäure gepuffert. Auch Zinkbäder auf der Basis von Borflusssäure sind in Verwendung.
- Zinn - Elektrolyte: alkalische Elektrolyte enthalten das Zinn als Hydroxostannat. Saure Elektrolyte arbeiten auf der Basis von Sulfat, Chlorid, Fluoroborat oder Kresolsulfonsäure.

Moderne Hochleitungselektrolyte enthalten neben Tensiden zahlreiche organische Substanzen wie Glanzmittel, einebnende Zusätze etc. in großer Menge, die einen hohen CSB – Gehalt im Abwasser verursachen. Werden mehrere Metallschichten nacheinander auf den Werkstücken abgeschieden, so sind zwischen den einzelnen Abscheidvorgängen Aktivierungsprozesse notwendig (De-kapieren, Zwischenentfetten etc.).

Die den Elektrolyten entzogenen Metallmengen werden durch Auflösung der Anoden oder durch Zusatz löslicher Metallsalze ergänzt. In manchen Fällen (zB. bei Nickel - oder schwachsauren Zink - Elektrolyten) reichern sich die Elektrolyte mit Metall an, da die Stromausbeute an der Anode jene an der Kathode übertrifft. In solchen Fällen erfolgt eine Badkorrektur durch Zugabe von metallfreien Leitsalzen.

### 1.1.1.3 Chemische Metallabscheidung

Die Hauptanwendung besteht im Chemisch - Vernickeln. Dazu werden saure und ammoniakalische Bäder eingesetzt, die neben Nickel (6 bis 7 g/l) und Reduktionsmitteln (zB. Hypophosphite oder Borate) auch Komplexbildner und Puffersubstanzen (Zitronensäure, Glykol, Essigsäure, andere organische Substanzen, Ammoniumsalze) enthalten. Als Beschleuniger werden Fluoride verwendet.

Seltener sind Lösungen zur chemischen Abscheidung von Zinn, Kupfer, Kupferlegierungen, Blei, Silber oder Gold in Verwendung. Bei Einsatz alkalischer Lösungen sind die Metalle darin komplex gebunden.

#### 1.1.1.4 Nachbehandlung

Ziel der Nachbehandlung ist der Korrosionsschutz und eine nachträgliche Färbung des Werkstückes. Überwiegend wird dabei chemisch chromatiert (bei Zink- oder Cadmiumoberflächen) oder elektrolytisch chromatiert (bei Silberoberflächen).

Die wichtigsten Inhaltsstoffe der Bäder sind drei- und sechswertiges Chrom, Ammonium, Alkalien, Nitrat, Fluorid, Sulfat, Phosphat und das Metall, dessen Oberfläche chromatiert wird.

Eingesetzt werden auch phosphat- oder nitrithaltige Tauchlösungen, um einen zeitlich begrenzten Korrosionsschutz (zB. für Lagerzeiten) zu erreichen.

Für fleckenfreies Trocknen werden die Werkstücke in Wasserverdränger getaucht (Dewatering fluids). Ausschleppungen derartiger Fluide, die aus hydrophoben organischen Lösungsmitteln bestehen, ins Abwasser sind möglichst zu verhindern.

#### 1.1.1.5 Entmetallisieren

Zweck der Entmetallisierung ist

- die Entfernung von Metallniederschlägen von den Kontaktstellen und -teilen der Galvanisierungsgestelle und -trommeln (Ausschleppungen durch Knospenbildung und schadhafte Isolierungen sind die Folge, wenn die Entmetallisierung unterbleibt)
- Entfernung von Niederschlägen der Metalle von Ausschussteilen.

Bei den Entmetallisierungsbädern unterscheidet man zwischen sauren, neutralen, alkalisch - cyanidfreien und alkalisch - cyanidhaltigen Bädern. Gearbeitet wird chemisch oder elektrolytisch.

Bei chemisch arbeitenden Entmetallisierungsbädern kommen Oxidationsmittel als Depolarisatoren und Komplexbildner als Lösungsvermittler für Metalle zum Einsatz. Ein Angriff auf das Grundmaterial wird durch Zugabe organischer Inhibitoren vermieden. Bei Stahl als Grundmaterial müssen die Bäder alkalisch sein, bei Buntmetallen dagegen sauer.

Als Oxidationsmittel werden in der Regel Nitroaromaten, als Komplexbildner Amine, EDTA, Ammoniak und Natriumcyanid eingesetzt. Damit werden Schichten aus Blei, Blei - Zinn, Cadmium, Kupfer, Nickel, Zink und Zinn entfernt. Messing kann mittels Ammoniumpersulfat, Zink mittels einfacher Säuren oder Laugen bzw. Cadmium mit Ammoniumnitrat entfernt werden. Zum Entchromen wird Salzsäure eingesetzt.

Elektrolytische Entmetallisierungsbäder bestehen neben einer sauren oder basischen Grundlage aus

- halbkonzentrierter Schwefelsäure mit Inhibitoren (zB. für Nickel)
- alkalisch - cyanidischen Lösungen (zB. für Kupfer, Zink, Cadmium, Silber oder Bronze)
- alkalischen Lösungen bei amphoterem Metallverhalten (Blei - Zinn, Chrom, Zink, Zinn).

Häufig sind Elektrolyte auf Nitrit/Nitrat - Basis in Verwendung.

#### 1.1.2 Beizen

Unter der Sammelbezeichnung „Beizen“ werden Verfahren zusammengefasst, deren Aufgaben wie folgt zu beschreiben sind:

- Entfernen von Korrosionsschichten oder Oxidationsschichten
- Entschichtung und Aktivierung
- Beeinflussung der Oberflächenbeschaffenheit (Mattieren, Aufrauen, Polieren, Glänzen)
- Formgebung.

Man unterscheidet chemisch arbeitende und elektrolytisch (anodisch) arbeitende Verfahren.

Unter Beizen versteht man auch die Herstellung einer metallisch reinen oxidfreien Oberfläche. Beim Beizen werden unter Einsatz von Säuren oder Laugen Guss- oder Walzhaut, Oxidschichten, Rost oder Zunder entfernt.

Das Entfernen von Oxidschichten auf Kupfer oder Kupferlegierungen in konzentrierten Säuregemischen nennt man Brennen.

Das Beizen ist ein wichtiger Teil der Vorbehandlung in nahezu allen Fertigungsbereichen der Oberflächenbehandlung, besonders beim Galvanisieren, Feuerverzinken, Emaillieren und Lackieren. Es erfolgt in der Regel nach der Entfettung. Die Werkstücke sollen ein blankes Aussehen und eine für die nachfolgenden Verfahrensschritte notwendige aktive Oberfläche erhalten. Durch die Wahl der Beizmittel und ihre Konzentration sowie die Mischungsverhältnisse und Zusätze ist es möglich, die technisch notwendigen bzw. dekorativ erwünschten rauen, matten oder glänzenden Oberflächen zu erhalten.

Das Beizen wird auch als Schritt der Zwischenbehandlung in der Eisenmetallindustrie vor der Herstellung von Halbzeugen eingesetzt; es dient dort der Entfernung von Rost, Zunder und Korrosionsprodukten.

Zu den chemisch abtragenden Verfahren rechnet man auch das Glänzen von Edelstahl, Buntmetallen und Aluminium in Säuren (bei Aluminium in Alkalien), das chemische Entgraten und Ätzen sowie das chemische Fräsen von Aluminium.

Bei den elektrolytisch abtragenden Verfahren handelt es sich um die Umkehrung der galvanischen Metallabscheidung, dh. um einen Abtrag von Material von anodisch geschalteten Werkstücken in einem neutralen oder sauren Elektrolyten unter Einwirkung von Gleichstrom. Man rechnet dazu das elektrolytische Beizen, Polieren, Entgraten, Konturarbeiten, Senken und Feinbohren.

Als Beizmittel werden Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Flusssäure, Phosphorsäure und Chromsäure sowie deren Gemische verwendet; für Aluminium wird als Beizmittel Natronlauge eingesetzt.

Anwendungstechnisch kann zwischen Streichverfahren, Tauchverfahren und Spritzverfahren unterschieden werden. Während das Streichverfahren nur in Einzelfällen bei kleinem Produktions-

umfang zum Einsatz kommt, werden das Tauch- und Spritzverfahren in großer Serie und bei kontinuierlich arbeitenden Produktionsabläufen eingesetzt.

#### 1.1.2.1 Beizen von unlegiertem Stahl und Guss

Normalstahl wird vorwiegend mit Schwefelsäure oder Salzsäure gebeizt, in geringem Umfang auch mit Phosphorsäure oder Gemischen dieser Säuren. Zum Entfernen von Gushäuten wird Flusssäure beigemischt, weil sie ein spezielles Lösungsvermögen für Silikate aufweist. In den Säuren liegt das Eisen überwiegend in zweiwertiger Form vor. Salzsäure wird im Konzentrationsbereich von 10 bis 20 Masseprozent bei einem Eisengehalt von 80 – 130 g/l eingesetzt; Schwefelsäure weist einen Konzentrationsbereich von 15 bis 30 Masseprozent und einen Eisengehalt von 60 bis 80 g/l auf.

Um den Säureangriff auf die abzutragenden Oxidschichten zu begrenzen und einen Säureangriff auf die Metalloberfläche des Werkstückes zu verhindern, gibt man den Beizbädern organische Verbindungen als Inhibitoren bei (Sparbeizen); die Konzentration der Inhibitoren wird gering gehalten. Inhibitoren können bei Einsatz von Regenerationsverfahren für die Beizbäder nicht eingesetzt werden, weil sie während der Regeneration zerstört werden.

Als Beizinhibitoren kommen ungesättigte Alkohole, Aldehyde (zB. Formaldehyd, Benzaldehyde) sowie schwefel- oder stickstoffhaltige organische Verbindungen (Thioamide, Thioharnstoff, Senföle etc.) zum Einsatz. Die Anwendung muss auf die eingesetzte Beizsäure abgestimmt werden; häufig werden Tenside zur Beschleunigung der Reaktion eingesetzt.

#### 1.1.2.2 Beizen von legiertem Stahl

Bei legiertem Stahl werden die gewünschten Eigenschaften durch Zugabe von Legierungselementen erreicht. Man unterscheidet niedriglegierten Stahl (Legierungsbestandteile nicht größer als 5 Masseprozent) und hochlegierten Stahl (Legierungsbestandteile größer 5 Masseprozent); letzteren bezeichnet man auch als Edelstahl. Häufig verwendete Legierungselemente sind Bor, Chrom, Cobalt, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Titan, Vanadium und Wolfram. Bei der Edelstahlbeize verwendet man überwiegend Salpetersäure - Flusssäuregemische (Masseverhältnis 4 : 1). Beim Beizvorgang geht das Eisen in dreiwertiger Form in Lösung; auch die Legierungsbestandteile finden sich in der Beizsäure. Die Flusssäure führt zu einer Komplexbildung der gelösten

ten Metallionen, gleichzeitig erfolgt ein oxidativer Angriff auf die Metallionen durch die Salpetersäure (zB. auf Chrom, wodurch Chrom VI entstehen kann).

Kombinationen von elektrolytischer und chemischer Beize werden in speziellen Fällen angewandt (zB. elektrolytische Vorbehandlung in neutralsalzhaltiger wässriger Lösung mit nachfolgender chemischer Behandlung in  $\text{HNO}_3$  – HF - Gemischen). Für spezielle Anwendungen kommt die Beize in alkalischen Schmelzen (Natriumhydroxid, Natriumhydrid) oder in oxidierenden Schmelzen (Alkalien mit Nitrit- oder Nitratzusatz) zur Anwendung. Als Entzunderungsverfahren ist auch die anodisch - kathodische Wechselbehandlung in alkalischer Lösung mit erhöhter Badkonzentration an Cyanid oder Komplexbildnern im Einsatz.

Nach der Beizbehandlung muss die Oberfläche der Werkstücke vor Korrosion geschützt werden, sofern nicht sofort die Weiterbehandlung stattfindet. Als Passivierungsmittel verwendet man dafür verdünnte Lösungen von Chromaten, Nitraten, Nitriten oder Phosphaten (1 %-ige Lösungen), denen man geringe Mengen an Netzmitteln zusetzt. Vorübergehenden Rostschutz erzielt man durch Einfetten, Einölen oder Behandeln mit Ölemulsionen. Die Passivierung in 25 – 35 %iger Salpetersäure bei Raumtemperatur ist das normal angewandte Verfahren.

#### 1.1.2.3 Beizen von Kupfer und Kupferlegierungen

Im Zuge der Warmbehandlung von Kupfer oder Kupferlegierungen (Messing, Bronze, Neusilber, Monelmetall) bilden sich oxidische Beläge; diese müssen durch Einsatz von Beizverfahren entfernt werden. Metalle, die auf Grund ihrer Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe der Elemente keinen Wasserstoff aus Säuren freisetzen können, müssen mit Hilfe einer oxidierenden Säure oder mittels einer nicht oxidierenden Säure plus zugesetztem Oxidationsmittel gebeizt werden. Geschieht dies mit Salpetersäure oder einem Gemisch aus  $\text{HNO}_3$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so spricht man von Brennen.

Bei der praktischen Anwendung des Brennvorganges unterscheidet man zwischen Vorbrennen, Glanzbrennen und Mattbrennen. Die Vorbrenne (Salpetersäure, auch Einsatz von verbrauchten Bädern aus der Glanzbrenne) dient der Erzielung einer metallisch reinen Oberfläche. Die Glanzbrenne führt zu einer glänzenden Oberfläche, die Mattbrenne zu einer matten Oberfläche. In der Glanzbrenne setzt man ein Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure ein, dem Chlorid und Weinsäure zugesetzt werden; bei der Mattbrenne enthält dieses Gemisch zusätzlich Zink.

Im Beizbad entstehen durch Reduktion von  $\text{HNO}_3$  Nitrit und giftige nitrose Gase. Letztere müssen einer aufwändigen Abluftreinigung unterzogen werden. Die Notwendigkeit der Abluftreinigung bei Einsatz von  $\text{HNO}_3$  hat dazu geführt, dass  $\text{NO}_x$  - freie Glanzprozesse entwickelt wurden. Dabei wird der Salpetersäureanteil im Beizbad durch Chromsäure ersetzt. Bevorzugt angewendet wird auch ein Gemisch aus Schwefelsäure und Peroxid. Zur Vermeidung von Flecken und Anlaufschichten nach dem Brennen werden die Werkstücke in komplexbildnerhaltige Lösungen getaucht (cyanid-, tatar- oder chelatbildnerhaltig).

Zum Beizen von Monelmetall wird ua. auch Salzsäure mit Kupferchlorid verwendet.

#### 1.1.2.4 Beizen von aluminiumhaltigen Werkstoffen

Ungeschützte Oberflächen von aluminiumhaltigen Werkstoffen (Reinaluminium, Aluminium – Magnesium - Legierungen, Aluminium – Kupfer - Legierungen, Aluminiumguss mit Siliciumbestandteilen) überziehen sich an der Atmosphäre mit einer Oxidschicht. Diese Oxidschichten können durch saure oder alkalische Beizbäder entfernt werden. In der Regel werden alkalische Beizen verwendet, da sie einen stärkeren Materialangriff bewirken als Säuren, wodurch ein zusätzlicher Reinigungseffekt eintritt. Auch zur Erzeugung dekorativer matter oder mattglänzender Flächen kann dieser Angriff genutzt werden. Als Reaktionsbeschleuniger setzt man den Beizen Natriumnitrit oder Natriumnitrat zu. Weiße oder mattglänzende Oberflächen erzielt man durch Zusatz von Natriumfluorid. Gluconat als Komplexbildner verhindert Steinbildung.

Nach dem alkalischen Beizen erfolgt eine Säurebehandlung mit Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) oder Fluorwasserstoffsäure (HF).

Saure Beizen für Aluminium sind wenig in Gebrauch. Es können Salpetersäure oder Gemische aus Salpetersäure - Fluorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure - Chromsäure eingesetzt werden.

#### 1.1.2.5 Chemische Abtragsverfahren

Im Gegensatz zum Beizen wird das Entgraten und Glänzen in konzentrierten Lösungen vorgenommen, die aus Zweifach- oder Mehrfachgemischen bestehen.

Bei Eisen und Stahl kommen in den Glanzbädern folgende Stoffe zum Einsatz: Phosphor-, Salpeter-, Schwefel-, Salz-, Fluorwasserstoff- und Essigsäure. Auch Glanzbäder auf der Basis von Oxalsäure, Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure werden verwendet.

Bei den Glanzbädern für Aluminium unterscheidet man drei verschiedene Arten:

- Gemische aus Phosphorsäure – Salpetersäure - Essigsäure; auch Schwefelsäure und Metallsalze können enthalten sein
- Gemische aus Ammoniumhydrogenfluorid und Salpetersäure; auch Fluorwasserstoffsäure und Chromsäure können enthalten sein
- Gemische aus Natronlauge, Nitrat und Nitrit; auch Natriumphosphat und Natriumfluorid können enthalten sein.

Bei Kupfer und seinen Legierungen bestehen die Glanzbäder aus Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Chromsäure und Salzsäure.

Eine Sonderanwendung des chemischen Abtrages ist das Chemischfräsen von Aluminium. Dabei werden alle nicht abzufräsenden Flächen eines Werkstückes abgedeckt. Die nicht abgedeckten Flächen werden mit alkalischer Lösung chemisch entfernt.

#### 1.1.2.6 Elektrolytische Abtragsverfahren

Folgende Verfahren sind im Einsatz:

- Elektrolytisches Entgraten und Glänzen von Stahl  
geeignet sind Elektrolyte auf der Basis von Phosphorsäure oder Chromsäure; bedingt einsetzbar sind Gemische aus Phosphorsäure und Schwefelsäure. Während des Metallabtrages entsteht auf der Werkstückoberfläche aufgrund der anodischen Schaltung Wasserstoff
- Elektrolytisches Entgraten und Glänzen von Edelstahl  
Als Elektrolyte werden phosphorsäure- und schwefelsäurehaltige Bäder verwendet. Die Legierungsbestandteile der Werkstücke werden gleichmäßig abgetragen und gehen im Elektrolyt in Lösung, werden an der Kathode abgeschieden oder sinken zu Boden. Zusätze von Reduktionsmitteln verhindern die Bildung von Chromat.

- Elektrolytisches Entgraten und Glänzen von Aluminium und Aluminiumlegierungen  
Bevorzugt werden chromsäurehaltige Elektrolyte, weil man mit ihnen glänzende bis hochglänzende Oberflächen erzielt. Chromsäurefreie Elektrolyte bestehen aus Phosphorsäure und Schwefelsäure. Das abgetragene Material geht im Elektrolyt in Lösung.
- Elektrolytisches Entgraten und Glänzen von Kupfer und Kupferlegierungen  
Der bevorzugte Elektrolyt enthält Kupfer und Alkohol. Das gelöste Kupfer wird weitestgehend als Kupfer an der Kathode abgeschieden, während die Legierungsbestandteile in Lösung bleiben. Auch Elektrolyte auf der Basis von Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chromsäure werden verwendet.

#### 1.1.2.7 Elektrochemisches Formabtragen

Die Tätigkeiten Entgraten, Konturbearbeiten, Senken und Feinbohren aber auch Schleifen, Honen und Läppen von Metallen kann man auch mit elektrochemischen Verfahren durchführen; man spricht auch von ECM - Verfahren (electrochemical machining).

Es kommen Werkzeuge zur Anwendung, deren äußere Form der gewünschten Bearbeitung bzw. der gewünschten Formgebung entsprechen. Das Werkzeug bildet die Kathode und das Werkstück die Anode. Unter Anwendung hoher Stromdichten wird Material vom Werkstück abgetragen. Die Bearbeitungstätigkeit kann stationär (zB. beim Entgraten oder Konturbearbeiten) oder instationär (Senken, Feinbohren) erfolgen. Als Elektrolyte verwendet man Natriumnitrat – oder Natriumchloridlösungen, beim Feinbohren auch Mineralsäuren. Durch kathodische Reduktionsvorgänge entstehen bei Verwendung von nitrathaltigen Lösungen Nitrit und Ammoniak. Die Metallbestandteile der Werkstücke reichern sich im Elektrolyten an. Bei chromlegiertem Material bildet sich Chromat. Die Elektrolyte werden in großer Menge eingesetzt und können im Kreislauf geführt werden.

#### 1.1.2.8 Einsatz von Beizpasten

Ist das Beizen in Beizlösungen nicht möglich (zB. auf Grund der Größe des Werkstückes), so wird der Beizvorgang mit viskos eingestellten Lösungen, den sogenannten Beizpasten, durchgeführt.

Anwendungstechnisch sind folgende Varianten in Gebrauch:

- Auftrag mit Pinsel oder Bürste (Streichmethode)
- Kombiniertes Auftrag (zB. Paste mit Pinsel auf Schweißnähte, Beizlösung mit Sprühgerät aus Flächen)
- Auftrag mit Sprühgerät.

Die beizwirksamen Agentien entsprechen jenen der Tauchbäder. Für Spezialstähle verwendet man Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure als Beizmittel.

Vor dem eigentlichen Auftrag der Beizpaste wird die zu beizende Oberfläche mit einem Beizaktivator behandelt. Die Beizpasten lässt man einige Stunden einwirken und spült sie anschließend mit Wasser ab. Danach wird eine Passivierungspaste aufgebracht, die nach einer Einwirkzeit von rund 15 Minuten mit Klarwasser abgespült wird.

### 1.1.3 Anodisieren

Die anodische Oxidation ist ein elektrolytisches Verfahren zur Herstellung oxidischer Schutzschichten auf Metallen. Bei der Elektrolyse in geeigneter Lösung (bevorzugt Schwefel-, Oxal- oder Chromsäure) bildet sich auf der Oberfläche der anodisch geschalteten Metallteile eine Oxidschicht (in der Regel 10 – 25 µm stark), die sich mit anorganischen Stoffen oder organischen Farbstoffen färben und durch Nachbehandlungsverfahren verdichten lässt. Die Schicht dient vor allem zum Schutz der Metalle vor Korrosion und Abrieb (Hartanodisieren), aber auch als elektrische Isolation oder als dekorativer Überzug. Nach Imprägnierung mit lichtempfindlichen Silberverbindungen lassen sich fotografisch auch Bilder und Zeichnungen aufbringen (zB. zur Herstellung von Skalen oder Schildern).

Die anodische Oxidation ist bei verschiedenen Metallen möglich, hat jedoch nur für Leichtmetalle größere technische Bedeutung erlangt. Besonders wichtig ist die anodische Oxidation von Aluminium und Al - Legierungen (Eloxalverfahren). Eloxiertes Aluminium verwendet man in großem Umfang in der Architektur (Hausfassaden, Türen, Fensterrahmen), im Fahrzeug- und Behälterbau sowie für Geräteteile.

Die Arbeitsgänge des Anodisierens lassen sich unterteilen in

- Vorbehandeln (Reinigen, Beizen, Glänzen, Dekapieren)
- Anodisieren (verschiedene Verfahren)

- Nachbehandeln (Färben, Verdichten, Kaltimprägnieren).

#### 1.1.3.1 Vorbehandeln

In der Reinigung (Entfettung) werden vorwiegend wässrige alkalische, neutrale oder saure Reiniger eingesetzt. Ihre wesentlichen Bestandteile sind Neutralsalze und Tensidkombinationen; zusätzlich können auch Polyphosphate und andere Komplexbildner wie Gluconat oder Nitrilotriessigsäure (NTA) eingesetzt werden.

Früher wurde die Entfettung sehr häufig mit Halogenkohlenwasserstoffen durchgeführt. Sofern dies heute noch praktiziert wird, hat es in gekapselten Anlagen zu erfolgen in Verbindung mit einer Rückgewinnung des Lösungsmittels durch Destillation und Kondensatbehandlung.

Alkalische Beizen enthalten etwa 60 bis 80 Gramm pro Liter Natriumhydroxid, bis zu 170 Gramm pro Liter Aluminium und sind zumeist nitrit- und nitratfrei; sie enthalten weiters Natriumgluconat oder organische Polyhydroxyverbindungen zur Verhinderung der Steinbildung. In besonderen Ausnahmefällen werden den Beizen Nitrat oder Nitrit als Beschleuniger zugesetzt. Durch den beim Beizvorgang entstehenden Wasserstoff werden diese Beschleuniger teilweise bis zum Ammoniak reduziert, was besondere Vorkehrungen hinsichtlich der Arbeitssicherheit und der Abwasserbehandlung auslöst.

Manchmal wird die alkalische Beize gleichzeitig auch zur Entfettung (Reinigung) benutzt. In derartigen Fällen kann es zu Kontaminationen der Beizen mit Kohlenwasserstoffen, Fetten etc. kommen. Gefällte Aluminiumhydroxide aus derartigen Beizen weisen hohe organische Verunreinigungen auf und schaffen besondere Probleme bei der Abfallentsorgung.

Im Anschluss an die Beize werden die Werkstücke in verdünnter Salpetersäure (5 bis 30 % mit oder ohne Fluoridzusätzen) oder in verdünnter Schwefelsäure (5 bis 30 % mit oxidativen Zusätzen) behandelt; diesen Vorgang bezeichnet man als Dekapieren oder Desoxidieren. Dadurch entfernt man nach dem Beizen noch allfällige an der Oberfläche vorhandene Legierungsbestandteile und anhaftende Flüssigkeitsfilme.

Glanzbäder kommen vor dem Anodisieren zum Einsatz, wenn Aluminiumteile eine glänzende Oberfläche erhalten sollen. Man unterscheidet zwischen chemischem und elektrolytischem Glänzen. Beim chemischen Glänzen bestehen die Bäder aus Salpetersäure, Ammoniumhydro-

genfluorid, Phosphorsäure sowie Chrom- und Essigsäure. Alkalische Bäder für chemisches Glänzen bestehen aus Natriumhydroxid, Nitrit, Nitrat und Phosphat. Für elektrolytisches Glänzen verwendet man saure Bäder auf der Basis von Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chromsäure sowie stark alkalische Elektrolyte auf der Basis von Natriumcarbonat und Trinatriumphosphat.

#### 1.1.3.2 Anodisieren

Die gewünschten Oberflächeneigenschaften der Werkstücke entscheiden über den Einsatz der nachfolgenden Verfahren:

- GS - Verfahren (Gleichstrom – Schwefelsäure - Verfahren)  
Dabei wird Schwefelsäure in Konzentrationen bis 220 g/l eingesetzt. Man erhält eine mikroporige Oxidschichte, die eine anschließende Verdichtung notwendig macht. Der Elektrolyt reichert sich rasch mit Aluminium an, sodass er in kurzen Intervallen teilweise durch reine Schwefelsäure ausgetauscht werden muss oder gänzlich zu verwerfen ist. Bereits mit 20 g/l Aluminium ist der Elektrolyt unbrauchbar und muss ersetzt werden. Der Einsatz von Retardationsverfahren (zB. Acidverfahren) ermöglicht einen kontinuierlichen Betrieb bei gleichzeitiger Rückführung von freier Säure.
- GX - und WX - Verfahren (Oxalsäure - Verfahren mit Gleich- oder Wechselstrom)  
Die Elektrolyte der Oxalsäureverfahren enthalten Oxalsäure in Konzentrationen von 30 bis 50 g/l. Man erhält gelb- bis bronzefarbene Oxidschichten. Gleich- und Wechselstromverfahren werden auch kombiniert eingesetzt.
- GSX - Verfahren (Gleichstrom – Schwefelsäure – Oxalsäure - Verfahren)  
Das Verfahren arbeitet wie das GS - Verfahren, jedoch mit einem Oxalsäureanteil von 5 bis 10 g/l. Die damit hergestellten Oxidschichten verfügen über sehr große Härten.
- Chromsäure – Verfahren (Bengough – Stuart – Verfahren)  
Das Verfahren liefert weiche, sehr dichte Oxidschichten, sodass ein anschließender Verdichtungsschritt entfallen kann. Die Bäder enthalten 30 bis 100 g/l Chromsäure.
- Hartanodisieren

Bei der Hartanodisierung erzeugt man dicke, harte Oxidschichten mit einer Stärke über 30 µm. Das Verfahren arbeitet bei einer Temperatur des Elektrolyten von kleiner 5 °C mit einer Spannung von 100 V und einer Schwefelsäurekonzentration von 100 g/l.

- Integralfärben

Im Einstufenverfahren erfolgt die Herstellung der Oxidschichten gleichzeitig mit einer legierungsabhängigen Einfärbung in einem Prozessschritt. Die Elektrolyte enthalten u. a. Oxalsäure, Maleinsäure, aliphatische Carbonsäuren und aromatische Sulfonsäuren.

### 1.1.3.3 Nachbehandeln

Im Anschluss an das Anodisieren werden in Abhängigkeit von den gewünschten Werkstückeigenschaften diverse Nachbehandlungsschritte durchgeführt:

- Färbeverfahren

Neben der Integralfärbung stehen eine Reihe von Verfahren in Verwendung, mittels welcher die mikroporösen Aluminiumoxidschichten mit unterschiedlichsten Farben eingefärbt werden können (elektrolytische Zweistufenfärbung, adsorptive Einfärbung, kombinierte Einfärbung). Dabei werden die Werkstücke in zinn-, nickel-, kupfer- oder cobalthaltige Metallsalzlösungen unter Anwendung von Wechselstrom auf die gewünschten Farbtöne eingestellt. Bei der adsorptiven Einfärbung werden die Werkstücke in Lösungen organischer Farbstoffe oder anorganischer Stoffe (zB. Eisen[III] – Ammoniumoxalat, Kaliumpermanganat oder Cobaltacetat) eingetaucht. Auch Kombinationen dieser Verfahren stehen in Verwendung. Die Elektrolyte reichern sich rasch mit Aluminium an und müssen regelmäßig regeneriert bzw. entsorgt werden.

- Verdichten und Imprägnieren

Mikroporöse Oxidschichten müssen zur Erzielung von Korrosionsbeständigkeit verdichtet werden; ausgenommen sind Schichten, die mit dem Chromsäure - Verfahren oder mit Hartanodisierung hergestellt werden. Das Verdichten geschieht vorwiegend in heißem Wasser (bis 96 °C), Dampf oder in nickelhaltigen Lösungen. Dem Heißwasser werden Belagsverhinderer und Puffersubstanzen beigegeben. Beim Verfahren der Kaltimprägnierung werden die Oxidschichten unter Verwendung fluoridhaltiger Nickellösungen behandelt.

#### 1.1.4 Brünieren

Die Erzeugung gleichmäßiger grauer bis schwarzer Eisenoxidschichten auf Eisenwerkstoffen (im wesentlichen unlegierten und niedriglegierten Stählen sowie Eisengusswerkstoffen) bezeichnet man als Brünieren. Zweck des Brünierens ist die Erzielung von Korrosionsschutz, die Verbesserung der Aufnahmefähigkeit für Öle und Fette und die Erzielung optischer Effekte.

Die Brünierung erfolgt in hochkonzentrierten stark alkalischen oxidierenden Salzlösungen (bei Temperaturen bis 140 °C – Tauchbrünierung). Daneben gibt es weitere Verfahren zur Schwarz- oder Braunfärbung wie Anrostverfahren, Einbrenn- oder Fettbrünierung, Inoxidieren, Schmelzbrünieren etc.

Das Tauchbrünieren setzt sich aus Vorbehandeln, Brünieren und Nachbehandeln zusammen.

In der Vorbehandlung werden anhaftende Schmutzkomponenten sowie Öle und Fette entfernt. Die Entfettung erfolgt überwiegend heiß - alkalisch. Rost, Zunder und sonstige Fremdstoffe entfernt man in einer Beizstufe, in welcher verdünnte Mineralsäuren oder spezielle Säuregemische (zB. Phosphorsäure, Schwefelsäure) eingesetzt werden. Daran anschließend erfolgt eine intensive Spülung mit Kaltwasser.

Die Tauchbrünierung findet in einer stark alkalisch - oxidierenden Lösung statt, die als Oxidationsmittel zusätzlich Nitrite oder Nitrate enthält. Phosphate und Schwefelverbindungen beschleunigen die Schichtbildung und verbessern die Färbung. Die Tauchdauer beträgt üblicherweise 5 bis 20 Minuten, bei legiertem Stahl kann sie bis 45 Minuten betragen. Der Brüniervorgang kann ein-, zwei- oder dreistufig erfolgen; bei mehrstufiger Arbeitsweise wird zwischen den Arbeitsschritten gespült. Auch nach dem Brünieren wird intensiv gespült sowohl in kaltem wie in warmem Wasser. Die letzte Spülstufe vor der Nachbehandlung enthält in der Regel Zusätze zur möglichst vollständigen Neutralisation der Brünierchemikalien.

Die Nachbehandlung besteht aus Ofentrocknung und Behandlung mit Korrosionsschutzmitteln. Bei letzterer kommen Öl – Wasser - Emulsionen bei 80 – 90 °C, Auskochöle bei 110 – 120 °C sowie wasserverdrängende CKW - freie Mittel zur Anwendung.

### 1.1.5 Feuerverzinken

Unter Feuerverzinken (auch Heißverzinken genannt) versteht man das Aufbringen von Zinnküberzügen auf Stahlteile durch Tauchen in schmelzflüssiges Zink. Ziel ist der Korrosionsschutz. Zwischen dem schmelzflüssigen Zink und der blanken Stahloberfläche bilden sich Legierungsschichten aus, die eine gute Haftung des Zinküberzuges bewirken. Der gesamte Prozess gliedert sich in die Abschnitte

- Vorbehandlung (Entfettung, Beizen)
- Fluxen
- Verzinken.

#### 1.1.5.1 Vorbehandeln

Bevor Zunder und Rost im Beizbad entfernt werden, müssen die an den Werkstücken anhaftenden Öl- und Fettreste aus der mechanischen Bearbeitung beseitigt werden. Dies erfolgt in wässrigen Entfettungsbädern, die überwiegend alkalisch eingestellt sind. Die Entfettung kann heiß (bis 85 °C) oder kalt (bis maximal 40 °C) erfolgen. Zunehmender Beliebtheit erfreut sich der Einsatz saurer Entfettungsbäder, weil im Hinblick auf eine nachfolgende saure Beize u.U. ein Spülbad eingespart werden kann. Die saure Entfettung kann bei niedriger Temperatur durchgeführt werden (20 bis 40 °C). Nachteilig ist, dass saure Entfettungsmittel sehr stabile Emulsionen bilden können.

Unabhängig von der Wahl des Entfettungssystems ist der Betrieb einer Zwischenspüle zwischen Entfettung und Beize angebracht, da mit ihr die Verschleppung von ausgetragener Entfettungslösung in das Beizbad verhindert wird.

Das Beizen erfolgt überwiegend unter Einsatz von Salzsäure. Die Beizwirkung ist von der Säurekonzentration, der Badtemperatur, der Beizdauer und dem Grad der Verrostung abhängig. Um ein Überbeizen der Werkstücke zu vermeiden und Wasserstoffversprödung zu verhindern, werden der Beizlösung häufig Inhibitoren (z.B. Hexamethylentetramin) zugesetzt.

Zur Entfernung von Zink von Gestellen, Ketten, Halterungen etc., an denen die zu verzinkenden Teile aufgehängt sind, wird verdünnte Salzsäure eingesetzt; die Reaktion ist mit heftiger Wasserstoffentwicklung verbunden. Um bessere Verwertungsmöglichkeiten für die bei der Entzinkung

entstehenden Altbeizen zu schaffen, geht man dazu über, für die Entzinkung eine von der Beizbehandlung vollständig getrennte Säurewirtschaft einzurichten.

#### 1.1.5.2 Fluxen

Die Flussmittelbehandlung hat das Ziel, eine bessere Benetzung des Verzinkungsgutes beim Eintauchen in das Zinkbad zu bewirken. Zusätzlich soll die Werkstückoberfläche während des Verzinkens durch eine weitere Beizwirkung gesäubert werden und die Bildung von Flugrost während des Transportes zwischen Fluxbad und Zinkbad verhindert werden.

Flussmittel bestehen überwiegend aus Zinkchlorid und Ammoniumchlorid. Die Salzgehalte der Fluxbäder liegen zwischen 300 bis 500 g/l. Flussmittel führen beim Eintauchen der Werkstücke in die Zinkschmelze zu starker Rauchentwicklung. Zur Vermeidung dieser Rauchentwicklung kann das Ammoniumchlorid teilweise durch Kaliumchlorid ersetzt werden. Die Flussmittel werden auf verschiedene Weise auf die Werkstücke aufgebracht:

- Tauchen in wässrige Flussmittellösung (Badtemperaturen zwischen 25 und 70 °C) mit anschließender Trocknung (Trockenverzinkung)
- Hindurchtauchen des Verzinkungsgutes durch eine auf dem Zinkbad schwimmende Flussmittelecke (Nassverzinkung)
- Aufsprühen des Flussmittels in flüssiger oder pulveriger Form auf das Verzinkungsgut.

Im Anschluss an das Fluxen werden die Werkstücke in der Regel in Trockenkammern vollständig getrocknet. Dadurch können hohe Spritzverluste an flüssigem Zink aus dem Zinkbad vermieden werden, die dadurch entstehen, dass anhaftendes Wasser im rund 450 °C heißen Zinkbad explosionsartig verdampft.

#### 1.1.5.3 Verzinken

Die zu verzinkenden Werkstücke werden in ein Bad aus schmelzflüssigem Zink getaucht. Als Legierungselemente des Zink werden Aluminium und Blei zugesetzt; sie nehmen Einfluss auf die Schichtdicke des Zinküberzuges und auf die Zinkblumenbildung. Die Bleizugabe ist so hoch, dass der Badboden vollständig von flüssigem Blei bedeckt ist, welches spezifisch schwerer ist als Zink. Dadurch wird der Kesselboden gegen die Bildung von Hartzink geschützt.

Überschüssiges Zink muss von den Werkstücken entfernt werden. Kleinteile werden nach der Verzinkung gerüttelt und geschleudert. Größere Werkstücke werden nach der Entnahme aus dem Zinkbad durch Abstreifen oder Rütteln von überschüssigem Zink befreit.

#### 1.1.6 Feuerverzinnen

Das Herstellungsverfahren der Feuerverzinnung (auch Heißverzinnung genannt) ist praktisch ident mit jenem der Feuerverzinkung. Es dient der Herstellung dünner Zinn - Überzüge auf gebeiztem Stahl (seltener auf anderen Materialien). Bevorzugtes Anwendungsgebiet ist die Herstellung von Weißblech, welches bei der Produktion von Dosen für die Konservierung von Lebensmitteln in großem Umfang gebraucht wird.

Das Herstellungsverfahren gliedert sich wie die Feuerverzinkung in die Abschnitte Vorbehandeln (Entfetten, Beizen etc.), Fluxen und Verzinnen. Beim Verzinnen selbst wird das gebeizte Werkstück in geschmolzenes Zinn eingetaucht; beim Herausziehen bleibt ein dünner weißglänzender Zinnüberzug auf dem Werkstück haften, der nach dem Erstarren eine sehr wirksame, ungiftige Schutzschicht bildet.

Bei der Heißverzinnung werden auch Zinn - Legierungen eingesetzt (bevorzugt Blei – Zinn - Legierungen). Außer Stahlblech werden auch Kupferwerkstücke verzinkt (zB. für die Leiterplattentechnik).

#### 1.1.7 Wärmebehandeln

Einen Behandlungsvorgang, in dessen Verlauf ein metallisches Werkstück oder ein Teil desselben einem definierten Temperatur – Zeit - Programm unterworfen wird, nennt man Wärmebehandlung. Ziel der Wärmebehandlung ist es, dem Werkstück spezielle Gebrauchseigenschaften zu verleihen, die für die Weiterverarbeitung oder Verwendung erforderlich sind. Die Wärmebehandlung kann zusätzlich mit physikalischen oder chemischen Einwirkungen auf das Werkstück verbunden werden.

Das Härten stellt sehr häufig den dominierenden Teil der Wärmebehandlung dar, weswegen der Begriff Härten umgangssprachlich auch als Synonym für den Begriff Wärmebehandlung angewandt wird.

Die Wärmebehandlung wird primär bei Eisenwerkstoffen eingesetzt; sie wird aber auch bei Nicht-eisenmetallen wie Kupfer, Aluminium, Titan oder Edelmetallen angewandt. Folgende Werkstückeigenschaften sollen durch die Wärmebehandlung verändert bzw. verbessert werden:

- Kaltverformbarkeit, Zerspanbarkeit und Gefügeveränderungen für die Weiterverarbeitung
- Festigkeit, Verschleißwiderstand, Korrosionsbeständigkeit und magnetische Eigenschaften für den Gebrauch.

Die Wärmebehandlungsmittel werden nach ihrem Aggregatzustand im Behandlungsvorgang eingeteilt in

- Feste Mittel :           Pulver oder Granulate aus Kohle (bevorzugt Holzkohle) oder Alkali- und Erdalkalicarbonaten
- Flüssige Mittel:        die den gesamten notwendigen Temperaturbereich (150 – 1300 °C) abdecken. Sie bestehen aus Salzmischungen (Alkalinitrite, -nitrate, -cyanate, -cyanide und -carbonate, Alkali- und Erdalkalichloride), wässrigen Lösungen von organischen oder anorganischen Verbindungen, Mineralölen oder Wasser.
- Gasförmige Mittel:    werden unterteilt in Schutzgase (zB. Stickstoff, Argon, Formiergas, Exogas) und Reaktionsgase (zB. Endogas, Stickstoff, Methanol, Ammoniak). Der Einsatz von Schutzgas verhindert chemische Veränderungen der Metalloberfläche, der Einsatz von Reaktionsgas führt zu Veränderungen der Metalloberfläche. Auch der Einsatz von Vakuum wird zu den gasförmigen Mitteln gerechnet (beim Plasmaverfahren wird unter Vakuum in einer Prozesskammer unter Einfluss eines ionisierten Gases gearbeitet). Bei Einsatz gasförmiger Wärmebehandlungsmittel ist deren Giftigkeit (zB. Kohlenstoffmonoxid) oder deren Explosivität (zB. Wasserstoff, Methan, Kohlenstoffmonoxid) zu beachten.

Aufgabe der Wärmebehandlungsmittel ist die Übertragung von Wärme auf das Werkstück. Das Mittel soll sich – je nach Einsatzgebiet – chemisch inert verhalten oder die chemische Zusammensetzung der Werkstoffrandschicht verändern.

#### 1.1.7.1 Härten

Als Härten bezeichnet man das Erwärmen des Werkstückes auf Härtetemperatur (Austenitisierung) und das nachfolgende spontane Abkühlen (Abschrecken) zwecks Ausbildung des Härtingefüges (Martensit). Je nach Stahlzusammensetzung beträgt die Härtetemperatur 760 bis 1300 °C. Beim Härten dürfen die Werkstückoberflächen keinen Kontakt zur äußeren Atmosphäre haben. Bei Einsatz cyanidischer Salzschnmelzen muss auf den Kohlenstoffgehalt der Werkstückrand-schicht geachtet werden, will man Änderungen der chemischen Beschaffenheit vermeiden. Um Abkohlungen zu vermeiden, verwendet man entweder cyanidfreie Salzschnmelzen mit Inertoren oder cyanidische Salzschnmelzen ohne Inertoren. Grundschnmelzen sind häufig bariumchloridhaltig.

Abgeschreckt wird je nach Anforderungen in Wasser, Mineralöl, in Salzschnmelzen (zB. nitrithaltig) oder in Gasen. Nach dem Abschrecken erfolgt im allgemeinen eine nochmalige Erwärmung auf 150 bis 650 °C (Anlassen).

#### 1.1.7.2 Glühbehandeln

Gemeinsam ist allen Verfahren der Glühbehandlung eine langsame Erwärmung auf eine gewünschte Temperatur, die auf eine bestimmte Zeit gehalten wird. Danach erfolgt eine Abkühlung. Werden für die Glühbehandlung Salzschnmelzen benutzt, enthalten sie in der Regel Cyanid oder Bariumverbindungen; bei niedrigen Behandlungstemperaturen kommt Alkalinitrit zum Einsatz. Es existieren mehr als 15 verschiedene Glühbehandlungsverfahren (zB. Diffusionsglühen, Lösungs-glühen, Spannungsarmglühen, Weichglühen, Normalglühen etc.).

#### 1.1.7.3 Aufkohlen, Carbonitrieren

Im Gegensatz zu den in Kap. 1.1.7.1 und 1.1.7.2 beschriebenen Verfahren, bei denen Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Werkstückrandschichten möglichst vermieden werden sollen, ist es Zweck des Aufkohlens oder Carbonitrierens, Kohlenstoff und/oder Stickstoff in die Randschichten eindiffundieren zu lassen. Durch anschließendes Abschrecken entsteht ein Verbund zwischen dem zähen Werkstückkern und der gehärteten Randschicht. Die Aufkohlung kann in verschiedenen Medien stattfinden (Gase, Salzbäder, Kohlepulver). Carbonitriert wird mit Gasen oder in Salzbädern. Die Schnmelzen arbeiten bei 850 bis 950 °C für die Aufkohlung bzw. 750 bis 850 °C für die Carbonitrierung. Die Grundschnmelzen sind vielfach bariumchloridhaltig. Die Salz-badaufkohlung wird durch Cyanide herbeigeführt.

#### 1.1.7.4 Nitrieren, Nitrocarburieren

Bei diesen Verfahren diffundiert Stickstoff (eventuell in Kombination mit Kohlenstoff) in die Randschicht des Werkstückes. Auf diesem Weg erzielt man ohne Härtevorgang sehr günstige Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit sowie im Einzelfall erhöhte Dauerschwingfestigkeit (Verzugsarme Wärmebehandlung bei 500 bis 600 °C).

Das Nitrieren ist ausschließlich mit Gaseinsatz möglich. Nitrocarburieren ist mit verschiedenen Medien durchführbar (Gase, Pulver, Salzbad); dabei hat das Salzbadnitrieren die größte anwendungstechnische Bedeutung.

Salzbäder für die Nitrocarburierung werden regenerativ betrieben; dabei wird die für das Eindiffundieren in das Werkstück maßgebliche chemische Verbindung – das Cyanat – durch Reaktion eines Regenerators mit Carbonat erzeugt. Damit kann der Anfall von Altsalz wesentlich reduziert werden.

#### 1.1.7.5 Alitieren, Borieren, Silicieren, Chromieren, Vanadieren

Bei diesen Verfahren werden Fremdmetalle in die Randschicht des (stählernen) Werkstückes eindiffundiert. Gebräuchliche Fremdmetalle sind Aluminium, Bor, Silicium, Chrom oder Vanadium. Zum Einsatz kommen die genannten Elemente in Form von Pulver, Pasten, Salzbadern oder im Fall des Alitierens von geschmolzenem Aluminiummetall.

#### 1.1.7.6 Reinigung wärmebehandelter Werkstücke

An die Wärmebehandlung selbst schließen sich Reinigungsvorgänge an, die die Aufgabe haben, die Wärmebehandlungsmittel von der Werkstückoberfläche möglichst vollständig zu entfernen. Bei Einsatz von Salzbadern werden die Werkstücke mit Wasser gereinigt. In Öl abgeschreckte Werkstücke werden – soweit möglich – mechanisch entölt und danach in alkalischen Waschflüssigkeiten behandelt; dabei entstehen Öl - Wasser-Emulsionen. Eine derartige Emulsionsbildung tritt auch ein, wenn die Abschrecköle bereits Emulgatoren enthalten und nach der Abschreckung mit Wasser gespült wird. Derartiges Abwasser ist gesondert zu erfassen und einer gesonderten Reinigung (Emulsionsspaltung) zuzuführen.

### 1.1.8 Phosphatieren

Die Behandlung von metallischen Werkstücken mit sauren (pH - Wert 2,5 – 3,5) phosphathältigen Lösungen mit dem Ziel, auf der Oberfläche eine Schicht (Stärke 1 bis 25 µm) zu erzeugen, die im wesentlichen aus Phosphaten besteht, bezeichnet man als Phosphatieren. Das Phosphat - Anion dieser Schichte stammt aus der Behandlungslösung, das Kation der Schichte stammt teilweise aus dem Grundmetall (Trägerwerkstoff) und teilweise aus der Behandlungslösung. Je nach der Temperatur des Behandlungsbades unterscheidet man Heißphosphatieren (> 80 °C), Warmphosphatieren (50 – 80 °C) und Kaltphosphatieren (20 – 50 °C). Anwendungstechnisch dominieren bei der Phosphatierung die Tauch- und Spritzverfahren.

Die Phosphatierungsmittel bestehen im wesentlichen aus Zink-, Mangan- und anderen Schwermetallphosphaten (Nickel, Kupfer), Phosphorsäure und Beschleunigungsmitteln wie zB. Nitraten, Nitriten, Chloraten, Wasserstoffperoxid sowie Spezialzusätzen (zB. Schichtverfeinerungskomponenten). Aufgabe der Beschleunigungsmittel ist primär die Depolarisierung des bei der Schichtbildungsreaktion entstehenden Wasserstoffes; gleichzeitig fördern sie die Ausbildung heterogener Oberflächen.

Außer Eisen und Stahl können auch Aluminium-, Magnesium- oder Zinkwerkstücke durch Phosphatierung behandelt werden.

Zweck des Phosphatierens ist die Erzielung von Korrosionsschutz und die Verbesserung anwendungstechnischer Eigenschaften von metallischen Werkstücken (zB. Lackierbarkeit, Aufnahme-fähigkeit für Öle oder Wachse, mechanisches Verhalten bei Ziehvorgängen etc.). Die Phosphatierung wird daher sowohl als Vorbehandlungsmaßnahme im Zuge anderer Oberflächenbehandlungsverfahren wie auch als eigenständige Tätigkeit ausgeführt. Dem eigentlichen Phosphatiervorgang werden als Vorbehandlungsmaßnahmen Entfettung und Beize vorgeschaltet. Die fertig phosphatierten Werkstücke werden in mehrstufigen Spülprozessen gereinigt. Im Einzelfall schließt sich daran eine Ölung (Weichphosphatierung) an.

### 1.1.9 Herstellung von Leiterplatten (gedruckte Schaltungen)

Eine Leiterplatte besteht aus einem nicht leitenden Basismaterial, auf dem sich Leiterbahnen mit Kontaktstellen für bestimmte Schaltfunktionen in Form dünner Kupferschichten befinden. Die Leiterbahnen können sich einseitig oder zweiseitig mit oder ohne Durchkontaktierung über feine Boh-

rungen auf dem Basismaterial befinden. Leiterplatten werden auch mehrlagig übereinander mit dazwischen liegenden Isolierschichten hergestellt (Multilayer ML).

Als elektrisch nicht leitendes Basismaterial verwendet man Phenolharz - Hartpapier, Epoxidharz - Hartpapier, Epoxidglas - Hartgewebe u.a. Das Basismaterial wird einseitig oder beidseitig mit einer galvanisch erzeugten Kupferbeschichtung kaschiert; auch unkaschiertes Basismaterial ist in Verwendung. Die Nenndicken des Basismaterials liegen zwischen 0,8 und 2,4 mm, bei ML - Fertigung zwischen 0,05 und 0,8 mm; die Dicken der Kupferfolien schwanken zwischen 17,5 bis 105 µm. Die Basismaterialien werden den Leiterplattenherstellern angeliefert.

Die Herstellung der Leiterbahnen kann durch

- Abätzen der nicht benötigten Teile der Kupferkaschierung (Subtraktiv - Verfahren)
- Aufbau von Leiterbahnen auf nicht kaschiertem Basismaterial (Additiv - Verfahren)
- chemisches Verkupfern der nichtkaschierten Platten, Aufgalvanisieren der Bahnen und Abätzen der Grundkupferschichte (Semiadditiv - Verfahren)

erfolgen. Das zumeist angewandte Verfahren ist das Subtraktivverfahren; auch kombinierte Subtraktiv – Additiv - Verfahren werden eingesetzt.

#### 1.1.9.1 Subtraktiv - Verfahren

Beim Subtraktiv - Verfahren ist das Basismaterial kupferkaschiert. Das Leiterplattenbild wird mit Siebdruck- oder Fotoverfahren aufgebracht. Die Leiterbahnen entstehen durch Abätzen der Kupferkaschierung. Dafür gibt es zwei Verfahrensvarianten, die Metallresisttechnik und die Tentingtechnik.

Bei der Metallresisttechnik für durchkontaktierte Leiterplatten wird das Basismaterial gebohrt, durchkontaktiert mit chemischer Verkupferung, galvanisch weiterverkupfert, sodann erfolgt die Aufbringung des fotoaktiven Materials (Fotoresist) und dessen Entwicklung, eine galvanische Verstärkung des Leiterzugaufbaues, eine galvanische Verzinnung (Metallresist, manchmal auch mit Blei/Zinn), die Entfernung des Fotoresist und eine selektive Ätzung.

Bei der Tenting - Technik entfallen im Vergleich zur Resisttechnik einige Arbeitsgänge, vor allem das galvanische Verstärken und das galvanische Verzinnen.

#### 1.1.9.2 Additiv - Verfahren (Voll- bzw. Semiadditiv - Verfahren)

Beim Volladditivverfahren wird das unkaschierte Basismaterial mit einem Haftvermittler versehen; dieser muss oxidativ aufgeschlossen werden. Nach dem Aufbringen des Leiterplattenbildes mit Siebdruck- oder Fototechnik erfolgt die Metallisierung (Herstellung der Leiterbahnen) im Chemisch - Kupferbad.

Beim Semiadditiv - Verfahren wird das Basismaterial chemisch verkupfert. Auf die Kupferschicht werden die Leiterbahnen aufgalvanisiert. Danach folgt ein Ätzzvorgang zur Entfernung der nicht benötigten Kupferkaschierung.

#### 1.1.9.3 Multilayer - Herstellung

Bei der Herstellung der Multilayer - Leiterplatten unterscheidet man die Bereiche

- Fertigung der Innenlagen (ML – Kern - Herstellung)
- Leiterbahnherstellung der Außenlagen.

Die Leiterbahnen der Innenlagen werden in der Regel mit Subtraktivtechnik hergestellt. Der letzte Arbeitsgang vor dem Zusammenbau des Kerns ist das Oxidieren der Kupferoberflächen. Die Lamine müssen mit den isolierenden Zwischenschichten, den Prepregs, ausreichend haftfähig verbunden sein. Delaminationen (Ablösung einzelner Lagen) lassen sich nur mit oxidierten Kupferoberflächen vermeiden.

Der Kern, bestehend aus Laminaten und Prepregs, wird gepresst und mit Kupferfolien laminiert (Außenlagen). Die Leiterbahnen der Außenlagen werden über den beidseitig durchkontaktierten Leiterplatten hergestellt.

#### 1.1.10 Herstellen von Batterien

Elektrische Batterien dienen der umweltfreundlichen Speicherung von elektrischer Energie, die bei Bedarf ortsgebunden oder ortsungebunden abgegeben werden kann. Man unterscheidet zwischen

- Primärzellen (galvanische Elemente, deren elektrochemische Reaktionen irreversibel verlaufen und die nicht wiederaufladbar sind; zur Bildung derartiger Elemente sind mehrere Elektrodenkombinationen denkbar) und
- Sekundärzellen (Akkumulatoren, die nach der Entladung durch einen dem Entladestrom entgegengesetzt gerichteten elektrischen Strom wieder voll aufgeladen werden können; im wesentlichen gehören dazu Blei - Akkumulatoren und Nickel – Cadmium – Akkumulatoren).

Der Herstellungsvorgang selbst untergliedert sich in folgende Prozessschritte:

- Fertigung der energiespeichernden Elektroden positiver und negativer Polarität (einschließlich der elektrochemischen Aktivierung zB. bei Blei - Akkumulatorenfertigung)
- Zusammenbau der Elektroden mit Separatoren zu Elektrodenpaketen
- Herstellung von Zellen- und Batteriegefäßen (fakultativ)
- Einbau der Elektrodenpakete in Zellen- bzw. Batteriegefäße
- Bereitstellung und Einfüllen des Elektrolyten (zB. Schwefelsäure, Kalilauge etc.).

Herstellungsbetriebe für Primärzellen und Akkumulatoren lassen sich in drei Gruppen einordnen:

- Herstellung von Blei - Akkumulatoren als Zellen und Batterien
- Herstellung von alkalischen Akkumulatoren als Zellen und Batterien
- Herstellung von Primärzellen.

#### 1.1.10.1 Herstellung von Bleiakkumulatoren

Positive und negative Elektroden von Blei - Akkus bestehen aus Hartbleigittern; ausgenommen sind aus Weichblei gefertigte positive Groboberflächenplatten. Die Gitterfelder werden mit aktivem Material (einer Paste aus Bleioxid, verdünnter Schwefelsäure und speziellen Zusätzen) verfüllt. Die pastierten Elektroden werden nach der Verfüllung durchoxidiert und getrocknet. Bei der Pastierung der Elektroden anfallende Abfälle werden gesammelt, entwässert und in den Pastenmischer zurückgeführt. Ebenso wird das Reinigungswasser aus der Gitterverfüllung im Kreislauf geführt.

Bei Traktionsbatterien (Antriebsbatterien) bestehen die positiven Elektroden aus Gewebetaschen mit Kunststoffröhrchen, die mit Mennige oder Bleipaste gefüllt sind. Akkumulatoren, die für den baldigen Ersteinsatz bestimmt sind, werden in ihren Gefäßen „formiert“. Zu diesem Zweck werden die

Elektroden zusammen mit den Separatoren zu Plattensätzen zusammengestellt und in Gefäße eingebaut. Nach Einfüllen der Batterie- oder Formiersäure (verdünnte Schwefelsäure) wird der Akku geladen. Dabei wandelt sich das aktive Material der positiven Elektrode in Bleioxid, das der negativen Elektrode in Bleischwamm um (Formiervorgang).

Bei Elektroden für lagerfähige Batterien findet das Formieren nicht im Batteriegefäß, sondern in speziellen Formiergefäßen statt. Die formierten Elektroden werden gewaschen und getrocknet sowie danach mit den Separatoren in die Batteriegefäße eingebaut. Bei ausreichendem Schutz der negativen Elektroden gegen Oxidation sind derartige Akkumulatoren sehr lange lagerfähig; sie werden erst kurz vor Inbetriebnahme mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt.

Die Formierbehälter werden turnusmäßig entleert, wobei der Bleischlamm abgetrennt, entwässert und einer Sekundärbleihütte übergeben wird.

Die Akku - Säure für die Batteriefertigung und -füllung wird aus konzentrierter  $H_2SO_4$  und entsalztem Wasser hergestellt. Auslaufsichere Bleiakkumulatoren sind mit gelartig eingedickter Schwefelsäure gefüllt.

#### 1.1.10.2 Herstellung von alkalischen Akkumulatoren

Bei alkalischen Akkumulatoren bestehen die positiven Elektroden aus Sinterfolien (bis zu 80 %) oder aus Taschenplatten. Positive Sinterfolien und Taschenplatten bestehen aus vernickeltem Stahlblech, welches mit Nickelhydroxid als aktivem Material gefüllt wird.

Bei Sinterfolien werden perforierte Bänder beidseitig mit einer Paste beschichtet, die Nickelpulver enthält. Durch Glühen wird das Nickel hochporös aufgesintert, dann mit einer  $NiNO_3$  - Lösung imprägniert und anschließend als Nickelhydroxid ausgefällt. Die Sinterbänder werden mehrfach (bis achtmal) imprägniert; zwischen jedem Zyklus wird gewaschen.

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

Negative Elektroden unterliegen einem ähnlichen Herstellungsvorgang wie positive; als aktives Material verwendet man Cadmiumhydroxid. Dazu wird die hochporöse Schicht des gesinterten

Nickel mit Cadmiumnitrat - und NaOH - Bädern behandelt; aus dieser Behandlung resultiert Abwasser mit hohem Nitratgehalt.

Alternativ werden negative Elektroden auch elektrochemisch erzeugt; dabei wird auf einem gelochten Stahlband Cadmiumschwamm elektrolytisch abgeschieden. Als Gegenelektrode dient eine Positiv - Sinterelektrode, die gegen eine Nickelanode formiert wird. Das Verfahren arbeitet weitgehend anwasserfrei.

Taschenplatten werden nach dem Zusammenbau mit den Separatoren in den Batteriegefäßen, die mit Lauge gefüllt sind, mit Gleichstrom formiert. Sinterfolien werden in gleicher Weise in separaten Formiergefäßen behandelt, die mit KOH gefüllt sind. Positive und negative Elektrodenbänder mit Separator werden gemeinsam in Formierbädern aktiviert, anschließend gewaschen und getrocknet.

Bei den alkalischen Akkumulatoren existieren auch neuere Elektrodensysteme:

Foamelektroden: bestehen aus einem Träger (meist vernickelter geschäumter Kunststoff oder Kunststoffvlies), in dessen Poren Nickelhydroxid eingetränkt ist. Foamelektroden sind ausschließlich als positive Elektroden einsetzbar.

Presselektroden: bestehen aus Nickelgewebe, auf das beidseitig Cadmiumhydroxid gepresst wird (mit Zusätzen).

Wasserstoffspeicherelektroden: bestehen aus Speziallegierungen, die Titan, Vanadium, Zirkon, Nickel und Chrom enthalten. Die Wasserstoffelektrode vermag Wasserstoff zu speichern; sie steht im Akkumulator getrennt durch einen mit Kalilauge getränkten Separator gegen eine Nickelelektrode. Während des Ladevorganges wird der freigesetzte Wasserstoff von der Speicherelektrode absorbiert. Mittelfristig werden die Nickel – Wasserstoff - Akkumulatoren die Ni – Cd - Akkus in zahlreichen Einsatzfeldern ablösen.

Presselektroden und Wasserstoffspeicherelektroden können abwasserfrei hergestellt werden; bei der Herstellung der Foamelektroden fällt ausschließlich Reinigungswasser an.

#### 1.1.10.3 Primärzellen

Folgende Elektrodenkombinationen kommen bei Primärzellen zum Einsatz:

- Zink – Kohle - Zellen (auch Leclanché - Zellen genannt)
- Alkali – Mangan – Zink - Zellen
- Zink – Luftsauerstoff - Zellen
- Quecksilberoxid - Zink - Zellen
- Silberoxid – Zink - Zellen
- Quecksilberoxid – Cadmium - Zellen
- Lithium - Zellen.

Beim Leclanché - Element besteht die Anode aus einem cadmiumfreien Zinkbecher (Rundzelle). Als Kathode fungiert ein zylindrischer Pressling aus einem Gemisch von Braunstein, Ruß und/oder Graphit. Als Innenelektrolyt verwendet man Ammoniumchlorid und/oder Zinkchlorid. Ein eingepresster Kohlestift dient bei der Rundzelle als Stromableitung. Zwischen Kathode und Anode befindet sich ein mit Elektrolyt getränkter Separator, bei der klassischen Leclanché - Batterie ein mit Stärke verdickter Elektrolyt, der zur leichten Amalgamierung der Anode Quecksilberchlorid enthält. Die Zinkchloridzelle ist ähnlich aufgebaut, jedoch enthält der Elektrolyt ausschließlich Zinkchlorid. Nach neueren Entwicklungen kann auf den Zusatz von Quecksilber zum Elektrolyten verzichtet werden.

Bei Alkali – Mangan – Zink - Zellen besteht die Anode aus amalgamiertem Zinkpulver (in Gelform eingebracht); die Kathode besteht aus Braunstein (Pressling). Als Elektrolyt setzt man verdünnte Kalilauge ein. Die Elektroden und der Elektrolyt werden gemeinsam mit dem Kunststoffseparator in einen vernickelten Stahlbehälter eingebaut. Alkali – Mangan - Zellen werden heute nur mehr mit reduziertem Quecksilbergehalt eingesetzt (0,025 bis 0,1 % bezogen auf die Gesamtmasse); lediglich Kupferzellen weisen noch Hg - Gehalte bis 1 Masseprozent auf.

Lithium - Knopfzellen stellen eine neuere Entwicklung der Primärzellentechnik dar. Als Anode wird Lithium verwendet. Die Kathode besteht aus Braunstein oder Kupferoxid, Wismutoxid, Chromoxid oder Eisenoxid. Als Elektrolyte dienen organische Flüssigkeiten, die mit Lithiumsalzen angereichert sind. Da Lithium mit Wasser sehr heftig reagiert, muss jeder Kontakt mit Wasser unterbleiben – die Produktion arbeitet daher abwasserfrei.

Bei der Zink – Luftsauerstoff - Zelle dringt Luftsauerstoff durch Bohrungen in das Zellengehäuse ein und wird durch Adsorption reaktionsfähig. Als Kathode dient eine Folie aus Aktivkohle, als

Anode dient Zinkpulver. Der Zellenraum ist gefüllt mit Kalilauge als Elektrolyt; als Separator dient eine Kunststoffolie. Die Herstellung der Zink – Luftsauerstoff - Zelle erfolgt ebenfalls abwasserfrei.

#### 1.1.11 Emaillieren

Als Email bezeichnet man einen als Oberflächenschutz oder Verzierung auf Metall aufgeschmolzenen glasartig erstarrten silikatischen Überzug. Emailliert werden in industriellem Maßstab vorwiegend Stahlbleche und Grauguss, aber auch gewöhnliches Gusseisen oder Aluminium.

Ausgangsstoffe des Emaillierens sind die Fritten. Sie bestehen aus Quarz, Feldspat, Borax, Soda, Pottasche, Aluminiumoxid, Hafoxiden (zB. Cobalt- oder Nickeloxiden), Trübungsmitteln (zB. Zirkon- oder Titandioxid) sowie Flussmitteln (Fluoriden). Beim Aufschmelzen wird das Email infolge der Rekristallisation von Titandioxid weiß. Durch Zugabe von Schwermetalloxiden oder sonstigen Farbkörpern kann Email beliebig eingefärbt werden. Bei der Herstellung des Email wird ein Schmelzgemenge nach vorgegebenen Versätzen zusammengestellt; das Gemenge wird entweder diskontinuierlich (in Drehöfen) oder kontinuierlich (in Wannenöfen) bei Temperaturen von rund 1200 °C geschmolzen. Nach zirka 3 Stunden wird die Schmelze abgelassen und entweder nass (in Wasser) oder trocken (zwischen Kühlwalzen) abgeschreckt. Durch Zugabe von Wasser und Zusatzmitteln (zB. Ton) und Vermahlen in Kugelmøhlen entsteht der Emailslicker – eine für die Nassauftragung benötigte Suspension. Nähere Informationen zur Frittenherstellung siehe in den Erläuterungen zur AEV Anorganische Pigmente.

Vor dem Emaillieren muss die Oberfläche des Werkstückes entfettet und gebeizt werden. Dabei kommen alkalische Entfettungsbäder zum Einsatz; gebeizt wird in der Regel mit verdünnter Schwefelsäure. Nach der Spülung folgt oft noch eine Nachentfettung und Dekapierung; daran anschließend wird neuerlich gespült. Korrosionshemmende Lösungen, die Nitrit oder Borat enthalten, unterbinden einen korrosiven Angriff bis zum Emaillieren.

Um die Haftwirkung des Email auf dem Werkstück zu verbessern wird vor dem Emaillieren häufig auch vernickelt; bei Direktweißemaillierung ist die Vorvernickelung sogar unerlässlich. Nickeltauchbäder mit langen Standzeiten (6 Monate bis 2 Jahre) sind in Verwendung. Bei elektrolytischer Emailauftragung in der Direktweißemaillierung wird das Werkstück zusätzlich verzinkt; dadurch wird eine Korrosion des Grundmaterials verhindert.

Gusseisenteile werden auch durch Strahlen mit Guss oder Stahlgranulat gereinigt. Bei der Aluminiumemaillierung wird nach alkalischer Entfettung die Werkstückoberfläche mit Salpetersäure (3 bis 10%) aufgeraut; Zweck ist die Haftverbesserung. Aluminiumwerkstücke müssen vor dem Emaillieren chromatiert werden, wenn sie einen zu geringen Anteil an Magnesium und/oder Silicium aufweisen.

Bei der Fertigung unterscheidet man zwischen

- Einschichtemaillierung (zB. Direkt – Weiß - Emaillierung DWE)
- Mehrschichtemaillierung, zB. die Zweischichtemaillierung mit Grundschicht als Haftungsträger und Deckemail mit den Gebrauchseigenschaften oder die Mehrschichtemaillierung im chemischen Apparatebau (bis zu 8 Schichten)
- Gussemaillierung.

Das Email wird im Nass- oder Trockenverfahren aufgebracht. Beim Nassverfahren wird der Schlicker durch Tauchen, Fluten, Spritzen (auch elektrostatisches Spritzen) oder Elektrophorese aufgebracht. Als trockenes Verfahren bezeichnet man die elektrostatische Pulverbeschichtung, bei welcher trocken vermahlendes und elektrisch aufgeladenes Pulver in einem elektrostatischem Feld auf das Werkstück aufgebracht wird. Nach dem Auftragen des Schlickers bzw. Emailpulvers wird bei 800 bis 950 °C gebrannt; bei Aluminium als Grundwerkstoff beträgt die Brenntemperatur rund 550 °C.

#### 1.1.12 Lackieren

Die Beschichtung von Oberflächen mit aushärtenden oder aushärtbaren organischen Stoffen bezeichnet man als Lackieren. Die organischen Stoffe werden in dünner Schicht aufgebracht. Durch chemische Reaktion oder physikalische Vorgänge bildet sich ein auf dem Werkstück haftender fester Film.

Zum Lackierprozess rechnet man auch die Vorbehandlung der zu beschichtenden Oberfläche sowie die Nachbehandlung. Die wesentlichsten Arbeitsvorgänge sind:

- Vorbehandeln (Strahlen, Schleifen, Entfetten, Beizen, Phosphatieren, Chromatieren, Passivieren)
- Lackieren

- Nachbehandeln.

Hauptbestandteile der Lacke sind organische Bindemittel (Harze), Lösungsmittel, Farbmittel (organische oder anorganische Pigmente), Füllstoffe und Lackhilfsmittel. Bezüglich Herstellung von Lacken wird auf die Erläuterungen zur AEV Kleb- und Anstrichstoffe verwiesen.

#### 1.1.12.1 Vorbehandlung

Die Oberfläche des zu lackierenden Werkstückes muss durch physikalisch - chemische Behandlungsschritte fettfrei und staubfrei gemacht werden. Verbesserung des Korrosionsschutzes und Erhöhung des Haftvermögens der späteren Lackierung sind weitere Aufgaben der Vorbehandlung. Gängige Vorbehandlungsschritte sind

- bei unlegierten Stählen Entfetten, Beizen, Phosphatieren, Passivieren
- bei Aluminium Entfetten, Desoxidieren, Chromatieren oder Aufbringen chromatfreier Konversionsschichten auf der Basis von Zirkonium, Molybdän, Titan oder Silikat, Phosphatieren.

Sämtliche Arbeitsgänge werden als Tauch-, Flut- oder Spritzvorgänge oder deren Kombination angewandt. Zwischen den Arbeitsschritten wird jeweils gespült.

Entfettet wird in der Regel alkalisch. Die wesentlichen Reinigerbestandteile sind NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Phosphate, Alkalisilikate, Tenside und Netzmittel. Saure Reiniger enthalten saure Alkaliphosphate, Tenside und Inhibitoren; sie reinigen und passivieren gleichzeitig unter Bildung oxidischer Phosphatschichten (Eisen- oder Alkaliphosphatierung). Die Eisenphosphatierung wird in der Regel bei Eisenwerkstücken mit niedrigen Korrosionsschutzansprüchen eingesetzt. Bei stark verzünderten Teilen folgt nach der Entfettung eine Beize mit Mineralsäuren. Der Entfettung schließt sich eine gründliche Spülung an. Entfettung mit halogenierten Kohlenwasserstoffen war früher eine viel praktizierte Technik, wird aber heute weitestgehend durch den Einsatz wässriger Entfettungsmittel verdrängt.

Beim Phosphatieren wird am häufigsten die Zinkphosphatierung eingesetzt, wenn Oberflächen stählerner Werkstücke behandelt werden. Die Phosphatierlösungen sind sauer und enthalten neben Phosphorsäure zweiwertige Metalle (Zink, Nickel), aber auch Calcium und Mangan. Zweck der Phosphatierung ist die Ausbildung einer feinkristallinen fest haftenden Deckschicht aus

Eisen[II] - und Zink - Phosphaten. Sie dient als Korrosionsschutz und Haftvermittler für die Lackschicht. Eine weitere Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit erreicht man durch Nachbehandlung (Passivierung) mit chromsäurehaltigen Lösungen (rund 0,2 % Chrom [VI], sonst Chrom [III]). Anschließend an die Phosphatierung und Chromatierung wird sorgfältig gespült.

Alternativ zum vorbeschriebenen Verfahren wird die organische Phosphatierung eingesetzt. Dabei wird ein Gemisch aus halogenfreien Kohlenwasserstoffen und Alkoholen mit entsprechenden Zusätzen verwendet. Reinigung, Entfettung und Phosphatierung erfolgen gemeinsam in einem Bad. Auf der ungeschützten Oberfläche des metallischen Werkstückes entsteht eine Schutzschicht aus amorphem Phosphat. Darüber lagert sich ein dünner Film aus organischem Phosphatpolymer in einer Schichtstärke von 1 – 5 µm. Eingeschleppte Ölverschmutzungen vernetzen mit dem organischen Phosphatpolymer und werden beim Trocknen in die Polymerschicht eingebunden. Die Standzeit des Bades ist praktisch unbegrenzt. Das Verfahren ist allerdings nur für geringfügig befettete Teile geeignet und kann nicht alle Ansprüche des Korrosionsschutzes abdecken. Lösungsmitteldämpfe aus dem Bad müssen abgesaugt und über eine Abluftreinigung geführt werden. Aus der Abluftreinigung kann Abwasser anfallen.

Oberflächen bei Werkstücken aus Aluminium werden zumeist chromatiert. Nach der Entfettung und Dekapierung werden die Werkstücke in ein Chromatierbad eingebracht. Das Bad ist stark sauer (pH - Wert 1 bis 2) und enthält als wichtigste Bestandteile Chromsäure und komplexe Fluoride. Bei Werkstücken in Mischbauweise (Stahl und Aluminium) mit geringem Aluminiumanteil wird phosphatiert.

Chromatiert werden aus Korrosionsschutzgründen auch Zinkoberflächen, um Weißrostbildung zu verhindern.

Teil der Vorbehandlung kann im Einzelfall auch eine mechanische Bearbeitung sein (zB. Schleifen bei Lackschäden von Fahrzeugoberflächen). Gebundenes Korn auf Schleifpapier oder Schleifpasten stellen die hauptsächlichsten Behandlungsmittel dar; gespült wird mit Wasser.

In manchen Fällen wird als Bindeglied zwischen Werkstückoberfläche und Lackierung eine Grundierung aufgebracht. Die Grundierung dient auch dem Korrosionsschutz und besteht aus Chromaten sowie Zink- und Bleiverbindungen.

#### 1.1.12.2 Lackiervorgang

Die wesentlichen Lackbestandteile sind die Bindemittel, die Farb- und Zusatzmittel sowie die Lösungsmittel.

Die Bindemittel (Lackharze) bestimmen durch ihre Zusammensetzung die Eigenschaften der Beschichtung wie Haftfestigkeit, mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit, den Glanz und die Wetterfestigkeit.

Die Farb- und Zusatzmittel dienen primär der Farbgebung. Sie können auch Zusätze für Korrosionsschutz (zB. Zinkstaub, Bleimennige) oder Stabilisatoren gegen UV - Einwirkung enthalten. Pigmente erfüllen bei Grundierungen auch die Aufgabe des Abdeckens von Unebenheiten der Werkstückoberfläche (Füller). Zusatzmittel verbessern auch die lacktechnischen Eigenschaften.

Die Lösungsmittel sind während des Trocknungsvorganges abdampfende flüchtige Stoffe. Sie halten die Harzbestandteile des Lackes in Lösung und entscheiden über die bei einem Lack jeweils anzuwendenden Verarbeitungsbedingungen.

Die unterschiedlichen Lacksysteme

- Wasserlacke (Elektrotauchlacke, Spritzlacke auf Wasserbasis)
- Lösungsmittelhaltige Lacke
- High Solids - Lacke
- Medium Solids - Lacke
- Zwei – Komponenten - Lacke
- Pulverlacke

erfordern teilweise unterschiedliche Applikationsverfahren. Zur Reduktion von Lösungsmittlemissionen werden heute verstärkt Wasserlacke eingesetzt.

Bei Wasserlacken (wasserverdünnbaren Lacken) sind die Lösungsmittel weitgehend durch Wasser ersetzt. Wasserlacke werden aus Dispersionen oder aus wasserverdünnbaren Harzen erzeugt. Bei Dispersionen beträgt der Anteil an organischen Lösungsmitteln weniger als 5 Masse %, bei wasserverdünnbaren Harzen 10 – 15 Masse %.

Lösungsmittelhaltige Lacksysteme enthalten ausschließlich organische Lösungsmittel mit einem Masseanteil von mehr als 50 %. Durch Erhöhung des Festkörperanteiles erreicht man reduzierte Lösungsmittlemissionen bei der Lackrocknung.

In „Medium – Solids - Lacken“ beträgt der Festkörperanteil 50 – 65 Masse %, in „High – Solids - Lacken“ beträgt der Festkörperanteil bis zu 80 Masse % (jeweils bezogen auf den Verarbeitungszustand). Auch Zwei – Komponenten - Lacke können mit hohem Festkörperanteil verarbeitet werden.

Pulverlacke enthalten kein Lösungsmittel. Sie werden mit elektrostatischen Sprühverfahren trocken auf die Werkstückoberfläche aufgetragen; die Art der Aufbringung ist nahezu verlustfrei.

Der Lackiervorgang kann auf unterschiedliche Weise erfolgen:

- Spritzen oder Sprühen
- Tauchen oder Elektrotauchen
- Fluten
- Aufwalzen
- Aufgießen oder Rakeln
- Elektrostatisches Pulverbeschichten.

Die einzelnen Auftragsverfahren haben unterschiedliche Wirkungen beim Lackiervorgang, bei den Emissionen in Luft und Wasser und beim Anfall von Abfällen.

#### *Spritz- oder Sprühlackierung*

Das weitaus am häufigsten angewandte Verfahren der Lackierung ist die Spritzlackierung. Der Lack wird entweder durch Anwendung von Druckluft oder durch hohen statischen Druck (Airless, ohne Drucklufteinsatz) zerstäubt und auf das zu beschichtende Werkstück aufgetragen. Der Spritztechnik wird auch das Sprühen zugeordnet, bei welchem ein elektrostatisches Feld den Farbnebel auf das Werkstück lenkt. Die einzelnen Verfahren haben hinsichtlich der auf dem Werkstück niedergeschlagenen Lackmenge unterschiedliche Wirkungsgrade; bei reiner Druckluftzerstäubung gelangen weniger als 50 %, beim Airless - Spritzen von Hand rund 50 % und bei Beschichtung mit elektrostatischer Unterstützung 75 – 95 % der eingesetzten Lackmenge auf das Werkstück. Der

nicht niedergeschlagene Lackanteil (overspray) ist meist als Material verloren und verursacht Entsorgungsprobleme.

Die Anwendung der Spritz- oder Sprühtechnik ist in besonderen Einrichtungen (Spritzständen, Spritzwänden, Spritzkabinen) durchzuführen, die mit Absaugeinrichtungen versehen werden müssen. Durch diese Absaugeinrichtungen wird der Overspray möglichst vollständig erfasst und abgeschieden. Die freigesetzten Lösungsmitteldämpfe werden mit der Abluft abgeführt und zum Teil im Wasser der Abluftwaschsysteme zurückgehalten.

Für Abluft aus Lackiervorgängen existieren gesetzliche Emissionsbegrenzungen. Zur Einhaltung dieser Emissionsbegrenzungen werden trockene und nasse Abscheidersysteme betrieben.

Als Systeme zur Trockenabscheidung kommen Filtermatten u.ä. zum Einsatz. Derartige Trockenabscheider können aber nur in bestimmten Fällen eingesetzt werden (insbesondere bei geringen Farbnebelmengen).

Die am häufigsten angewandte Abscheidetechnik für Farbnebel aus der Abluft ist die Nassabscheidung. Eingesetzt werden Rotations-, Wirbel-, Düsen-, Kaskaden- oder Venturi - Wäscher. Die Waschflüssigkeit (Waschwasser) wird im Kreislauf geführt. Im Zuge der Waschtätigkeit reichern sich im Waschwasser die ausgewaschenen Lackbestandteile an (organische Stoffe, Metalle aus Farbpigmenten etc.).

Zur Verbesserung des Wascheffektes und zur Verlängerung der Standzeiten werden dem Waschwasser Bakterizide, Entschäumungsmittel und chemische Koagulationsmittel zugesetzt. Bei letzteren verwendete man früher stark alkalische Substanzen, die zu einer Verseifung der Lackpartikel führen. Durch Einsatz neutraler Koagulationsmittel wie zB. Fettsäurederivate, organische Polymere oder Tonerdeprodukte kann eine chemische Reaktion der Lackteilchen unterbunden werden, wodurch eine Wiederverwendung des Lackes ermöglicht wird. Diese sogenannten „Paniermittel“ belassen das Waschwasser neutral, sodass der Lackschlamm vollständig entklebt vorliegt und Schwermetalle nur geringfügig in Lösung gehen. Lackkoagulation kann bei bestimmten Lacktypen auch auf physikalischem Weg erfolgen, indem das umgewälzte Waschwasser einer Lackierkabine kontinuierlich durch ein elektrostatisches Feld gepumpt wird. Durch die elektrostatische Wasserbehandlung koaguliert der Lack ohne chemische Zusätze und flockt aus. Der Lackschlamm wird kontinuierlich aus dem Waschwasser aufgetragen, wodurch sich die Standzeit des Waschwassers wesentlich verlängert.

### *Tauch- oder Elektrotauchlackierung*

Bei der Tauchlackierung werden lösungsmittelhaltige Lacke verwendet. Die Werkstücke werden automatisch oder von Hand in ein Lackbad getaucht. Nach dem Entnehmen der Werkstücke aus dem Tauchbad erfolgt Abtropfen, Trocknung und Aushärtung. Der von den Werkstücken abtropfende Lack wird mittels Tropfblechen und Wannen aufgefangen und in Sammelbehältern zugeleitet. Da während des Lackiervorganges ständig Lösungsmittel von der Badoberfläche verdunstet, muss zur Aufrechterhaltung der Verarbeitungsbedingungen (Konsistenz) immer wieder Lösungsmittel nachgefüllt werden.

Bei der Elektrotauchlackierung arbeitet man mit wasserverdünnbarem Lack. Der Festkörperanteil des Lackes wird elektrolytisch auf der Werkstückoberfläche niedergeschlagen. Je nachdem, ob das Werkstück dabei als Kathode oder Anode geschaltet ist, unterscheidet man zwischen kathodischer oder anodischer Abscheidung (Anaphorese ATL, Kataphorese KTL). Am weitesten verbreitet ist die kathodische Tauchlackierung.

Beim Entnehmen des Werkstückes aus dem Elektrotauchbad haftet ein Teil des Lacks nur lose an der Werkstückoberfläche. Vor dem Trocknungsvorgang wird der überschüssige Lackanteil abgespült. Für diesen Spülvorgang wird das Verfahren der Ultrafiltration (UF) eingesetzt, welches eine verlustfreie Rückführung des Lacküberschusses und eine nahezu abwasserfreie Fahrweise gewährleistet. Hierzu wird aus dem Elektrotauchbad kontinuierlich eine Teilmenge des Lackes entnommen und über die UF - Anlage gefahren. Das feststofffreie Filtrat der UF - Anlage verwendet man im Spülvorgang (Kaskadenspülung); das Retentat der Ultrafiltration wird dem Lackbad zurückgegeben.

Abwasser fällt nur in geringer Menge an, wenn zur Sicherung der Badstabilität eine gewisse Menge an Filtrat verworfen werden muss. Bei hohen Qualitätsansprüchen an die Lackierung folgt auf die Spülung mit Ultrafiltrat noch eine Spülung mit vollentsalztem Wasser. Elektrotauchlackieranlagen müssen von Zeit zu Zeit gereinigt werden; dabei fällt Reinigungswasser mit Lackverschmutzungen an.

### *Fluten*

Bei der Flutlackierung werden die zu beschichtenden Werkstücke in einer geschlossenen Kammer (Flutzone) mit Lack überspült. Abwasser fällt bei dieser Art der Lackierung nicht an.

#### *Pulverlackieren (Pulverbeschichten)*

Bei der Pulverlackierung wird pulveriges trockenes Material (Pulverlack) mit Hilfe eines elektrostatischen Feldes auf die zu beschichtenden Werkstücke aufgebracht. Unter Wärmeeinwirkung schmilzt das Pulver zu einem widerstandsfähigen Lackfilm. Pulver - Overspray wird aus der Abluft der Lackierkammer herausgefiltert und in den Beschichtungsprozess zurückgeführt. Abwasser fällt bei dieser Art der Lackierung nicht an.

Eine Variante der Pulverlackierung stellt das Wirbelsintern dar. Man arbeitet in einem fluidisierten Bett aus trockenem Lackpulver, in welches die Werkstücke getaucht werden. Die Werkstücke werden vor der Einbringung auf 150 – 250 °C vorgewärmt. Das Lackpulver sintert in Abhängigkeit von der Temperatur der Werkstücke und der Eintauchzeit an der Werkstückoberfläche und verschmilzt anschließend zu einem glatten porenfreien Überzug. Die Fluidisierung des Pulverbettes erfolgt durch Lufteinpressung. Abwasser fällt bei diesem Lackierverfahren nicht an.

#### 1.1.12.3 Entlacken

Beim Lackiervorgang werden neben den Werkstücken auch die Aufnahmevorrichtungen für die Werkstücke (Gehänge, Warenträger) mitlackiert. Um deren Funktionstüchtigkeit zu erhalten, müssen sie von Zeit zu Zeit entlackt werden. Folgende Verfahren werden angewandt:

- Heißentlackung
- Kaltentlackung
- Hochdruckentlackung
- thermische Entlackung.

Entlackung ist auch erforderlich zur Entfernung von Lacküberzügen bei Fehlchargen.

#### *Heißentlackung*

Bei der Heißentlackung werden die zu entlackenden Teile in ein ca. 90 °C heißes alkalisiertes Bad (ca. 30 Masseprozent Natron- oder Kalilauge) eingebracht. Das Bad enthält spezielle organische

Quellmittel, die die Lackquellung und –zersetzung beschleunigen sollen. Die Entlackungszeit schwankt zwischen 4 bis 10 Stunden; in dieser Zeit lösen sich die Lackschichten vom Grundmaterial. Da die Ablösung nur unvollständig erfolgt, muss anschließend eine Druckwasserbeaufschlagung erfolgen; dabei werden gleichzeitig die an den Werkstücken anhaftenden Chemikalienreste entfernt. Das Spülwasser ist wie das Entlackungsbad stark alkalisch.

Das Verfahren der Heißentlackung ist nicht bei allen Lacksystemen anwendbar, weil moderne Lacksysteme mitunter chemisch hochbeständig sind und dem Angriff der Badchemikalien widerstehen.

Bei Werkstücken aus Leichtmetallen oder Zink erfolgt bei der alkalischen Heißentlackung auch ein chemischer Angriff auf das Grundmaterial. Zur Entlackung derartiger Teile setzt man Lösungsmittel und wasserfreie Warmentlackungsmittel ein. Auch saure Entlackungsmittel für spezielle Entlackungsprobleme (Entfernen von Epoxi - Pulverlacken, Acrylat- oder Polyamidlacken etc.) werden verwendet.

#### *Kaltentlackung*

Bei der Kaltentlackung setzt man halogenierte Kohlenwasserstoffe (CKW, meist Dichlormethan) ein. Die Werkstücke werden in das Entlackungsbad getaucht, wo die Ablösung der Lackschichten stattfindet. Danach wird gespült zwecks Entfernung von Lackresten und Chemikalien. Beim Spülvorgang nimmt das Spülwasser zwangsläufig CKW auf; eine gesonderte Behandlung des Spülwassers zur Entfernung der CKW ist daher erforderlich. Zusätzlich muss die CKW - belastete Abluft aus dem Prozess gereinigt werden.

Der Einsatz der Kaltentlackung ist bei allen Lacksystemen möglich. Wegen der mit dieser Entlackungstechnik verbundenen Abluft-, Abwasser- und Abfallproblematik wird die Kaltentlackung immer seltener angewandt. Die Kaltentlackung kann nur in gekapselten Anlagen durchgeführt werden.

#### *Hochdruckentlackung*

Bei der Hochdruckentlackung werden die Lackschichten mit Wasser bei Drücken von 400 bis 750 bar mechanisch entfernt. Es fällt ein mit Lackresten verunreinigtes Spülwasser an, welches kreis-

lauffähig ist. Das Verfahren wird vor allem zur Reinigung mechanisch widerstandsfähiger Gestelle und Werkstücke verwendet.

### *Thermische Entlackung*

Bei der thermischen Entlackung werden die mit unerwünschtem Lack beschichteten Werkstücke unter Luftabschluss auf Temperaturen von 350 – 450 °C erwärmt; dabei werden die organischen Bestandteile der Lackrückstände verschwelt. Im Anschluss an die Pyrolyse werden die Werkstücke im Ultraschall - Bad oder durch Bestrahlung mit Eisenkies vom anhaftenden Pyrolysekoks befreit. Die beim Prozess entstehende Abluft wird einer thermischen Nachverbrennung unterworfen.

Bei Pyrolyse von PVC - haltigem Lackmaterial entsteht Salzsäure, die aus der Abluft herausgewaschen werden muss.

Die Pyrolyse – Entlackung ist praktisch universell einsetzbar; Anwendungsgrenzen ergeben sich aus Temperaturempfindlichkeiten der zu entlackenden Werkstücke oder Konstruktionen.

### 1.1.13 Mechanisches Bearbeiten

Metallische Werkstücke werden im Laufe ihrer Fertigung in der Regel mechanisch bearbeitet. Die Bearbeitung findet als Änderung der äußeren (geometrischen) Gestalt durch spanende Fertigung oder als spanlose Verformung, teilweise auch durch Änderung der Oberflächenbeschaffenheit oder der Gefügestruktur, statt. Zur Durchführung der Bearbeitungsschritte wird eine große Anzahl von Hilfsstoffen benötigt. Diese müssen den jeweils erforderlichen verfahrensspezifischen Anforderungen wie Kühlung, Schmierung, Reinigung oder Korrosionsschutz genügen und weisen demgemäß die unterschiedlichsten Zusammensetzungen auf.

#### 1.1.13.1 Spanendes mechanisches Bearbeiten

Beim Spanen werden durch Werkzeugschneiden Materialschichten von den Oberflächen der Werkstücke abgetragen, um Änderungen der Werkstückform oder Werkstückoberflächen zu erzielen. Folgende Verfahren werden beim Spanen unterschieden:

<b>Spanen mit geometrisch definierten Schneiden</b>	<b>Spanen mit geometrisch nicht definierten Schneiden</b>
Drehen, Bohren, Fräsen, Hobeln, Räumen, Sägen	Strahlen, Schleifen, Gleitschleifen, Honen, Läppen, Polieren

Bei der Bearbeitung mit geometrisch definierten Schneiden sowie beim Schleifen und Honen kommen als Hilfsstoffe Kühlschmiermittel wie Öle oder Öl – Wasser - Emulsionen zum Einsatz. Ihre Aufgabe ist es, aufeinander abgleitende Metallflächen zu schmieren, Reibungswärme abzuführen und den Metallabtrag von den bearbeiteten Oberflächen zu entfernen. Kühlschmieremulsionen müssen nach Ablauf ihrer Einsatzdauer abwassertechnisch behandelt werden. Anfallende Metallspäne können durch Einschmelzen (stofflich) verwertet werden. Beim Strahlen oder Schleifen fällt behandlungsbedürftige Abluft an.

Für das Gleitschleifen werden wässrige Tensidlösungen (Compounds) benutzt, die die Schleifkörper (Chips) und Werkstückoberflächen sauber und griffig halten, den Abrieb entfernen und anti-korrosiv wirken. Zum Polieren werden Pasten eingesetzt, die neben Waschrohstoffen auch schleifunterstützende und polierende Zusätze enthalten, die den Energieverbrauch für diesen Vorgang stark reduzieren. Im Vergleich zu den anderen Zerspanungsverfahren resultiert daraus eine relativ große Abwassermenge.

Zum Läppen werden Pasten auf Ölbasis als Hilfsmittel eingesetzt.

#### 1.1.13.2 Spanloses mechanisches Bearbeiten

Unter spanloser Verformung wird das plastische Ändern der Form des Werkstückes verstanden. Die Masse des Werkstückes bleibt dabei konstant. Folgende Umformverfahren sind im Einsatz:

<b>Druck</b>	<b>Zugdruck</b>	<b>Zug</b>	<b>Biegung</b>	<b>Schub</b>
Walzen Freiformen Gesenkformen	Tiefziehen Kragenziehen Knickbauchen	Längen Weiten Tiefen	geradlinig schief	Verdrehung Verschiebung

Hilfsstoffe für die Umformprozesse sind in erster Linie die Kühlschmierstoffe, die ua. folgende Aufgaben übernehmen:

- Einstellen einer definierten Reibung bzw. Reibungsreduktion
- Verschleißminderung

- Verhinderung örtlicher Verschweißungen
- Wärmeisolation bei Warmumformung
- Kühlung
- Korrosionsschutz.

Die Verfahren der spanlosen Umformung sind energieintensiv; Abwasser und Abfall entstehen durch die eingesetzten Hilfsstoffe.

#### 1.1.13.3 Einsatzstoffe der mechanischen Bearbeitung

Effektiver Umweltschutz im Bereich der mechanischen Bearbeitung nimmt Einfluss auf die eingesetzten Kühlschmierstoffe, Schneidöle, Entfettungsmittel, Tenside etc. Bereits im Rahmen der Fertigungsplanung muss das Ziel verfolgt werden, problematische Stoffe nicht einzusetzen. Solche sind ua.:

- sekundäre Amine
- Nitroverbindungen
- Ethylendiamintetraessigsäure und ihre Salze
- Organochlorverbindungen (zB. Chlorparaffine)
- metallorganische Verbindungen
- Formaldehyd
- Alkylphenoethoxylate (APEO).

In manchen Fällen kann auf den Einsatz der genannten Stoffe nicht verzichtet werden (zB. bei Forderung nach hoher Wirksamkeit oder bei schwierigen Entfettungsproblemen etc.).

Mengenmäßig von besonderer Bedeutung sind die eingesetzten Kühlschmierstoffe. Von den in Österreich eingesetzten rund 10000 Tonnen pro Jahr Kühlschmierstoffen ist rund ein Drittel wassermischbar. Dabei handelt es sich um Konzentrate, die mit Wasser verdünnt eingesetzt werden (Mischungsverhältnis 1:10 bis 1:50). Um die gewünschten Gebrauchseigenschaften zu erhalten, wird eine große Anzahl von Additiven zugesetzt.

Kühlschmiermittel können u.a. folgende Bestandteile enthalten:

- Mineralöle

- synthetische oder pflanzliche Öle (zB. Ester, Glykole)
- Emulgatoren zur Herstellung von Öl – in - Wasser- bzw. Wasser – in – Öl - Emulsionen (zB. Alkylbenzolsulfonate)
- Korrosionsinhibitoren (zB. Amine, Amide, Nitrite)
- Stabilisatoren (zB. Alkohole)
- Hochdruckzusätze (zB. Chlorparaffine, Organosulfide)
- Schaumverhinderer (zB. Dimethylsiloxane, Zinkdialkyldithiophosphate)
- Mikrobizide (zB. Schwefel – Stickstoff - Heterocyclen)
- Komplexbildner (zB. NTA, EDTA, DTPA)
- Tenside (zB. quaternäre Ammoniumverbindungen, ethoxylierte Fettalkohole).

Im Rahmen der Anwendung werden folgende Substanzen in die Kühlschmierstoffe eingeschleppt:

- Metallspäne und –abrieb
- Fremdöle, Ziehfette
- Metallseifen und –salze
- Nitrit
- Cyanide
- Phenole
- Mikroorganismen (Bakterien, Hefen und Pilze).

## 1.2 Abwasseranfall und –behandlung

Der Abwasseranfall in den unter Kap. 1.1 geschilderten Tätigkeiten ist durch die Behandlung der Werkstücke in wässrigen Lösungen und durch Spülprozesse gekennzeichnet. Die angewandten Verfahrensschritte sind in den einzelnen Tätigkeitsbereichen sehr unterschiedlich; trotzdem sind zahlreiche Gemeinsamkeiten in den Chemismen und Methoden feststellbar. Es wird daher zunächst auf jene grundlegenden Operationen eingegangen, die in allen geschilderten Bearbeitungsprozessen zur Anwendung kommen können (Kap. 1.2.1). In Kapitel 1.2.2 werden diese allgemeinen Angaben anwendungsorientiert näher präzisiert und ergänzt, soweit es für die Anwendung der AEV Oberflächenbehandlung erforderlich ist.

### 1.2.1 Allgemein anwendbare Operationen

#### 1.2.1.1 Abwassertrennung

Die Abwassertrennung ist eine der grundlegenden Operationen, um Behandlungen effizient, kostengünstig und im Einklang mit gesetzlichen Vorgaben durchführen zu können.

Unterteilt bzw. getrennt gesammelt und behandelt werden Abwasserströme nach folgenden Gesichtspunkten:

- cyanidisch
- chromathaltig
- nitrithaltig
- komplexbildnerhaltig
- emulsionshaltig
- sauer/alkalisch.

Teilstromanforderungen, die die Einhaltung von Emissionsbegrenzungen betreffen, zwingen weiters bei folgenden Stoffen zur getrennten Erfassung und Reinigung der Abwässer:

- Quecksilber
- Cadmium
- leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW).

Regenerate von Ionentauschern aus Spülwasserkreisläufen können mit Prozessbädern oder Inhalten von Standspülen gemeinsam behandelt werden.

#### 1.2.1.2 Verminderung von Verschleppungsverlusten

Verschleppungen beeinflussen

- die Abwassermengen
- den Verlust an Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffen
- die Menge an entstehenden Abfällen und Neutralsalzen.

Ihrer Verminderung kommt daher große wirtschaftliche und abwassertechnische Bedeutung zu. Bei der Galvanik liegt der Verschleppungsverlust bei Gestellware zwischen 100 bis 200 ml/m<sup>2</sup>, bei

Trommelware je nach Trommelgröße, -perforation und Werkstückgeometrie zwischen 1 bis 3 l Badflüssigkeit je Trommel.

Maßnahmen zur Bekämpfung von Verschleppungsverlusten lassen sich oft mit relativ geringem technischen Aufwand realisieren. In Betracht kommen :

- Techniken wie Abtropfen, Abblasen, Abquetschen, Abstreifen, Abschleudern, Rütteln bei Gestellware, Trommeldrehung über dem Bad, Abnebeln mit geringer Wassermenge
- fertigungsgerechte Konstruktion zwecks Vermeidung von Sacklöchern, Falzen, Spalten
- sachgerechte Teileaufhängung bei Gestellware (Schrägaufhängung, Auslaufmöglichkeit bei Hohlkörpern), Kantenbohrungen bei Trommeln
- Pflege der Warenträger (Entmetallisieren von Kontakten)
- Badpflege und geeignete Badzusammensetzung (Oberflächenspannung, Konzentration der Inhaltsstoffe, rechtzeitiges Nachschärfen etc.).

#### 1.2.1.3 Wassersparende Spültechnik

Wassersparende Maßnahmen lassen sich in der Oberflächenbehandlung nur durch Mehrfachverwendung von Spülwasser verwirklichen. Folgende Maßnahmen kommen prinzipiell in Frage :

- Mehrstufige Spülung (Kaskadenspülung); dabei wird das Spülwasser über mehrere Spülteile im Gegenstrom zu den behandelten Werkstücken geführt
- Kreislaufführung des Spülwassers über Ionentauscher; dabei wird das Spülwasser nach jedem Spülvorgang in der Ionentauscheranlage gereinigt und rückgeführt
- Kombination von Kaskaden- und Kreislaufspülung.

Das Spülkriterium gibt an, um welchen Faktor die Konzentration eines Badwirkstoffes an der Werkstückoberfläche nach der letzten Spülstufe im Vergleich zur Konzentration im Prozessbad reduziert sein muss. Beispielhaft können folgende Spannen von geforderten Spülkriterien angeführt werden:

<b>Arbeitsprozess</b>	<b>Spülkriterium</b>
Heißentfetten	300 - 500
Elektrolytisches Entfetten	100 – 1 000
Beizen	100 – 13 000
Dekapieren	100 – 1 000
Galvanisieren cyanidfrei Kupfer, Zink, Zinn Nickel	1 000 – 5 000 3 000 – 10 000
Galvanisieren cyanidisch	5 000 – 10 000
Glanzchrom/Hartchrom	30 000 – 100 000
Konversionsschichten (Brünieren, Chromatieren Phosphatieren, Eloxieren)	500 – 5 000

Für sehr anspruchsvolle Anwendungen (Optik, Elektronik, Hochvakuum) sind Spülkriterien von über 100 000 sowie entsprechende Spülwasserqualität gefordert; die Halbleiterindustrie kennt noch höhere Qualitätsansprüche.

Die Spülung ist ein diffusionskontrollierter Prozess, bei welchem in der Praxis die Einstellung des Gleichgewichtes nie erreicht wird. Daher weichen in der Realität tatsächlich erreichte Spülkriterien von den theoretisch geforderten Kriterien stark ab bzw. werden erreichte Spülkriterien mit entsprechender Schwankungsbreite beobachtet.

a) *Mehrstufige Spültechnik (Kaskadenspülung)*

Das Spülwasser wird im Gegenstrom zum Werkstücktransport durch mehrere Spülabteile geleitet. Dabei wird das Werkstück zuerst im am stärksten belasteten Wasser und zuletzt im am wenigsten belasteten Abwasser gespült.

Bei einem Verhältnis zwischen Spülwassermenge  $Q$  und Verschleppung  $V$  größer als 10 lässt sich das Spülkriterium ( $C_o/C_n$ ) nach der folgenden Potenzformel ausreichend genau berechnen:

$$(C_o/C_n) = (Q/V)^n.$$

Dabei ist

- $C_o$  = Konzentration des Wirkstoffes im Prozessbad
- $C_n$  = Konzentration des Wirkstoffes im letzten Spülbad
- $n$  = Anzahl der Spülstufen.

Bei vorgegebenem Spülkriterium errechnet sich die notwendige Spülwassermenge pro m<sup>3</sup> Verschleppung näherungsweise als eine Zahlenreihe, die von der n - ten Wurzel der Stufenanzahl der Spülkaskade abhängig ist.

Als Spülstufen kommen in Frage:

- Standspülen mit periodischem Wasserwechsel (eine oder mehrere in Reihe geschaltet)
- Kontinuierlich durchflossene Spülbäder
- Spritzregister über einer Tauchspüle.

In der Regel werden drei Spülstufen in einer Kaskade als ausreichend angesehen; eine höhere Stufenanzahl wird nur selten als notwendig erachtet. Eine geringere Stufenanzahl als 3 ist ausreichend

- bei sehr geringem Spülkriterium mit daraus resultierendem geringem Spülwasserbedarf
- geringer Verschleppung infolge niedriger Wirkstoffkonzentration im Prozessbad
- wenn zur Vermeidung von Nachreaktionen auf der Werkstückoberfläche ein rascher Spülvorgang gefordert wird (zB. beim Chromatieren, Glänzen von Aluminium etc.)

Die Kaskadenspülung hat neben dem Vorteil der Wassereinsparung auch folgende Nachteile:

- Warendurchsatz und Spülkriterium sind starr gekoppelt, sodass zur Vermeidung von Qualitätsproblemen oft mehr Spülwasser verwendet wird als notwendig
- bei hoher Stufenanzahl der Kaskade werden die Konzentrationsdifferenzen zwischen den einzelnen Spülstufen derart klein, dass die Diffusionsgeschwindigkeit zwischen der Werkstückoberfläche und dem Spülwasser so gering ist, dass kein wirksamer Stofftransport in das Spülwasser mehr möglich ist.

*b) Kreislauf von Spülwasser über Ionentauscher*

Die im Spülwasser enthaltenen Inhaltsstoffe werden durch Ionentauscher entfernt; das Spülwasser wird in das Spülbad zurückgeleitet. Die ionogenen Inhaltsstoffe werden an die Austauschharze reversibel gebunden und fallen bei der Regeneration in konzentrierter Form im Regenerat an.

Ein Ionentauscher reagiert nicht auf die durchgesetzte Wassermenge sondern viel mehr auf die eingetragene Stofffracht. Bei der Regeneration des Harzes erfolgt eine signifikante Erhöhung des Gesamtstoffgehaltes im Abwasser (zumindest eine Verdopplung), so dass eine Minimierung des Salzeintrages in das Kreislaufwasser anzustreben ist. Dies kann durch Vorschaltung von Standspülen oder langsam durchflossenen Vorspülen erreicht werden (Quasi - Standspüle).

Bei Kreislaufführung von Spülwasser erfolgt in der Regel eine Auftrennung auf getrennte Kreisläufe in folgenden Fällen:

- Querverschleppungen von organischen Badinhaltsstoffen in verschiedene Fertigungsprozesse sollen vermieden werden
- Cyanid und Nickel bzw. Cyanid und Eisen sollen zwecks Verhinderung von Komplexbildung getrennt werden
- komplexbildnerhaltige Teilströme sollen von komplexbildnerfreien Teilströmen getrennt werden
- getrennte Behandlung bei bestimmten Abwasserinhaltsstoffen ist gesetzlich gefordert (zB. bei Cadmium in der Galvanik).

Spülwasser, welches ionentauscherschädigende Stoffe enthält (Kolloide, Peroxide, größere Tensidmengen, Öle oder Emulsionen), darf nicht den Austauschern zugeführt werden, sondern muss direkt in der Abwasserreinigungsanlage behandelt werden.

Das verbrauchte Spülwasser wird zunächst mechanisch gereinigt (Filtration) und danach über Kationentauscher und Anionentauscher geführt. Die Einstellung der Ionentauscher (stark oder schwach sauer, stark oder schwach basisch, H - Form oder OH - Form) hängt vom jeweiligen Produktionsprozess ab. Die Entfernung der ionogenen Stoffe aus dem Spülwasser wird in der Regel bis zu einer Leitfähigkeit von kleiner als 30  $\mu\text{S}/\text{cm}$  betrieben.

Nach der Beladung werden Kationentauscher mit Mineralsäuren (in der Regel Salzsäure) und Anionentauscher mit Natronlauge regeneriert. Für die Regeneration wird erfahrungsgemäß die doppelte Menge an Regenerierchemikalien benötigt wie theoretisch errechnet. Nach der Regeneration werden die Harze gewaschen (etwa mit 5 bis 8 Bettvolumina Waschwasser).

Die Regenerate und Waschwässer enthalten die Inhaltsstoffe der den Spülstufen vorgelagerten Prozessbäder. Sie werden in der Regel gemeinsam mit kurzlebigen Prozesslösungen gespeichert und behandelt.

c) *Kombinationsverfahren*

Durch Verfahrenskombination lassen sich die Vorteile der Kaskadenspülung mit den Vorteilen der Kreislaufspülung verbinden. Dabei wird in einer Zweifach - Kaskade mit sehr wenig Wasser die Hauptmenge der Salzfracht abgespült, worauf in der Kreislaufspüle mit viel Wasser das zur Qualitätssicherung in der Produktion notwendige Spülkriterium erfüllt wird.

Das Auftrennen des Spülprozesses in zwei Teilschritte bietet folgende Vorteile:

- Flexibilisierung des Spülprozesses
- Minimierung des Teilstromes aus der Vorspülkaskade oder den Standspülen, der als Abwasser abgeleitet bzw. einer Wiederverwertung oder direkt dem Prozessbad zugeleitet werden kann
- Qualitätssicherung in der Produktion durch den großen Volumenstrom von Spülwasser in der Schlusspüle.

Die Auslegung der Kreislaufanlage kann bei Verfahrenskombination kleiner ausfallen als bei stand – alone - Betrieb. Der niedrige Salzeintrag verursacht lange Regenerationszyklen. Die Kombination Zweierkaskade - Kreislaufspüle stellt in vielen Fällen die optimale Variante dar; insbesondere bei hohen Verschleppungen, hohem Spülkriterium und langen Betriebszeiten ist dieses Verfahren auch die wirtschaftlichste Lösung.

d) *Weitere Spülverfahren*

Bei Gestellware kann in der Galvanotechnik eine zusätzliche Spülstufe in Form der Abspritzung eingeführt werden. Zum Spritzen benötigt man enthärtetes oder entsalztes Wasser. Bei getrennter Erfassung des Spritzwassers kann eine zusätzliche externe Kaskade eingerichtet werden.

An Stelle von Wasser kann mit verdünnten Chemikalienlösungen gespült werden, die mit ausgeschleppten Badinhaltsstoffen reagieren. Damit kann man Entgiftungsreaktionen steuern, sonstige

Prozessreaktionen gezielt abbrechen etc. Die Chemikalienlösungen werden im Kreislauf geführt, die verbrauchten Chemikalien nachdosiert und neu gebildete Feststoffe werden entfernt.

Durch Einsatz von Leitfähigkeitsmessgeräten an Spülkaskaden kann der Wasserdurchsatz verbrauchsbezogen reguliert werden. Dies ist besonders zweckmäßig bei stark schwankendem Werkstückdurchsatz.

#### 1.2.1.4 Vermeidungs-, Verminderung- und Verwertungsmaßnahmen für Abwasser

Für nahezu jeden Prozess der Oberflächenbehandlung sind Recyclingverfahren bekannt, die üblicherweise erst nach Prüfung des Einzelfalles zur Anwendung kommen. Für die meisten Recyclingverfahren ist eine Spültechnik Voraussetzung, die in einem geringen Abwasservolumen hohe Stoffkonzentrationen verursacht.

Zu den Recyclingverfahren gehören insbesondere auch

- Maßnahmen zur Standzeitverlängerung von Prozessbädern durch Entfernung von Störstoffen
- Rückgewinnung von Badinhaltsstoffen
- Interne oder externe Verwertung von flüssigen oder festen Abfällen.

Konkrete Angaben zu den bei den einzelnen Tätigkeiten der Oberflächenbehandlung möglichen Recyclingverfahren enthält Kap. 1.2.2.

#### 1.2.1.5 Abwasserreinigung

Ziel der Reinigung ist, die Schädlichkeit und Gefährlichkeit des Abwassers soweit zu vermindern, dass es ohne nachteilige Auswirkungen in Gewässer oder Kanalisationen eingeleitet werden kann und die gesetzlich vorgesehenen Emissionsbegrenzungen zuverlässig und ständig eingehalten werden. Folgende Reinigungsoperationen werden bei Abwasser aus der Oberflächenbehandlung routinemäßig durchgeführt :

##### a) *Cyanidoxidation*

Im Abwasser aus der Oberflächenbehandlung liegen Cyanide sowohl in freier wie auch komplex gebundener Form (Metallcyanokomplexe) vor. Rasche Zerstörung durch Oxidation ist im wesentlichen nur bei freiem Cyanid möglich; bei Metallcyanokomplexen ist die Geschwindigkeit der Oxidation primär von der Dissoziationsgeschwindigkeit des Komplexes abhängig.

Die Abwasserreinigung erfolgt im alkalischen Milieu (pH 10 – 11). Das vorwiegend eingesetzte Oxidationsmittel ist nach wie vor Chlorbleichlauge (Hypochlorit). Die Reaktion wird messtechnisch über das Redoxpotential verfolgt. Nach Abschluss der Behandlung wird der Chlorüberschuss durch Zugabe eines Reduktionsmittels unwirksam gemacht.

Die Behandlungszeit liegt im Bereich mehrerer Stunden. Nickelcyanid erfordert Oxidationszeiten von mehreren Tagen; komplexe Eisencyanide können mit Hypochlorit praktisch nicht geknackt werden.

Der Hypochloriteinsatz kann zur Bildung von halogenorganischen Stoffen führen (erfasst als AOX). Bei Metallcyanokomplexen kann trotzdem vielfach nicht auf seinen Einsatz verzichtet werden. Alternative Oxidationsmittel auf der Basis von Persauerstoffverbindungen, Caroat etc. sind im Einzelfall anwendbar.  $H_2O_2$  allein oxidiert lediglich freies Cyanid. Cyanidische Konzentrate lassen sich gut anodisch oxidieren. Bei  $CN^-$  - Konzentrationen unter 500 mg/l sinkt allerdings die Stromausbeute stark ab, sodass die weitere Oxidation chemisch durchzuführen ist. Diese Verfahrenskombination hat akzeptable Betriebskosten bei allerdings hohen Investitionskosten.

Bei allen Oxidationsreaktionen von Cyanid entsteht Ammoniak, der durch seine komplexbildenden Eigenschaften die Fällung von Schwermetallen behindert.

#### b) *Chromatreduktion*

Die Chromatreduktion wird im sauren Bereich (pH - Wert 2,5) mit Natriumhydrogensulfit durchgeführt. Zum Ansäuern verwendet man zweckmäßigerweise Abfallsäuren (vor allem eisenhaltige Beizsäuren, da das darin enthaltene zweiwertige Eisen reduzierend wirkt). Reaktionszeiten von 15 Minuten sind ausreichend. Die Reaktion lässt sich auch bei höheren pH - Werten mit Natriumditionit durchführen. Mit Eisen [II]-Verbindungen kann man auch im alkalischen Bereich reduzieren.

Das bei der Reduktion entstehende dreiwertige Chrom flockt bei der Neutralisationsfällung nur sehr schlecht aus; daher ist die Reduktion im sauren Bereich mit anschließender verbesserter Flockung vorzuziehen.

c) *Nitritentfernung*

Die Abwasserbehandlung zur Entfernung von Nitrit erfolgt immer im sauren Bereich (pH 4) und zwar oxidativ oder reduktiv. Als Oxidationsmittel steht Chlorbleichlauge in Verwendung; bei großer Gefahr von AOX - Bildung kann  $H_2O_2$  zur Oxidation eingesetzt werden. Das Endprodukt der Oxidation von Nitrit ist Nitrat.

Als Reduktionsmittel verwendet man Amidosulfonsäure. Das Endprodukt der Reaktion ist gasförmiger Stickstoff und Schwefelsäure. Nach der Behandlung ist das gereinigte Abwasser rasch abzuleiten. Bei längerer Aufenthaltszeit bildet sich durch anaerobe biochemische Vorgänge von neuem Nitrit.

d) *Metallfällung*

Bei der Neutralisationsfällung fallen die im Abwasser enthaltenen Schwermetalle als schwerlösliche Hydroxide, Oxidhydrate, basische Salze und – wenn das Abwasser Phosphationen enthält – als Phosphate aus. Der pH - Bereich, in welchem ein bestimmtes Schwermetall ausfällt, ist abhängig vom eingesetzten Neutralisationsmittel. Das gängigste Neutralisationsmittel ist Natronlauge, gefolgt von Kalkmilch und Soda. Kalkmilch wird insbesondere zur Fällung von amphoteren Metallen (zB. Zink, Chrom) verwendet. Gemische von Natronlauge und Soda ermöglichen die Fällung stark basischer Hydroxide auch bei niedrigen pH - Werten.

Vorbedingung der Metallfällung ist, dass die Operationen gemäß lit. a bis c durchgeführt wurden und harte Komplexbildner im Abwasser fehlen. Zur Vermeidung unnötiger Aufsalzungen können saure und alkalische Abwässer für die Einstellung des gewünschten pH - Wertes für die Fällung gemischt werden.

Die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Metalle im Abwasser begünstigt die Fällung schwer fällbarer Metalle; erhöhte Salzkonzentrationen dagegen erhöhen die Restlöslichkeiten. Während der Fällungsreaktion kommt es meist zu einer starken Veränderung des pH - Wertes. Insbesondere bei Anwesenheit von zweiwertigem Eisen erfolgt starker Abfall des pH - Wertes, was durch

Zugabe von Oxidationsmitteln verhindert werden kann. Manche Metalle bilden feindisperse kolloidale Fällungsprodukte (zB. Blei, Zinn, Silber). Durch Zusatz von Eisen[III] - oder Aluminiumsalzen als Flockungsmittel kann eine verbesserte Aggregation erreicht werden.

Nach der Neutralisationsfällung wird durch Zugabe von Flockungshilfsmitteln eine Flockung der gebildeten Feststoffe erzielt. Das Klarwasser wird nach Sedimentation, Filtration und/oder Schlussionentausch abgeleitet. Bei schlecht sedimentierenden Feststoffen wird das gesamte Abwasser über die Filterpresse abgearbeitet. Bei Anwesenheit von Komplexbildnern oder hohen Salzgehalten muss für manche Metalle ein erhöhter Aufwand in Form einer zweiten Behandlungsstufe getrieben werden (insbesondere für Kupfer und Nickel); gängige Maßnahmen sind dabei Selektionentauscher oder Sulfidfällung.

In folgenden Fällen kommt die Sulfidfällung zum Einsatz:

- als Nachreinigung nach einer Neutralisationsfällung
- als Fällungsstufe in einem Teilstrom, der harte Komplexbildner enthält.

Die Sulfidfällung hat folgende Nachteile:

- Anwendung toxischer Stoffe
- Geruchsbelästigung
- Schlecht sedimentierbare und filtrierbare Reaktionsprodukte.

Ihr Einsatz ist daher im Einzelfall zu prüfen. Eingesetzt werden als Fällungsmittel Natriumsulfid, Organosulfide (zB. TMT 15) oder deren Gemische. Die Auswahl hat im Einzelfall zu erfolgen. Freies Sulfid führt zu einer Verblockung von Ionentauscherharzen. Daher ist eine Kombination von Sulfidfällung mit Schlussionentauscher nicht sinnvoll.

e) Behandlung komplexbildnerhaltiger Abwässer

Komplexbildner stören die Metallentfernung durch Neutralisationsfällung. Mit einfachen abwassertechnischen Mitteln lassen sich von den Komplexbildnern das Cyanid und das Pyrophosphat entfernen. In allen anderen Fällen gelingt es nur, das Metall aus der komplexen Bindung zu lösen; der Komplexbildner selbst bleibt intakt und kann im besten Fall biochemisch abgebaut werden. Eine Oxidation mit aufwändigen Verfahren wie anodische Oxidation, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Ozon, Fenton's

Reagenz, Peroxodisulfat ua. ist zwar grundsätzlich möglich, wird jedoch nur in Einzelfällen durchgeführt. Bei Anwesenheit von Komplexbildnern muss zur Metallentfettung auf die Verfahren Ionentausch oder Sulfidfällung zurückgegriffen werden.

Folgende Komplexbildner werden in der Oberflächenbehandlung in nachstehenden Anwendungen eingesetzt:

Ammoniak:	Elektrolyte, die Zink oder Zink - Nickel enthalten, alkalische Ätzbäder (Leiterplattenherstellung), chemisch - reduktive Nickelbäder
Polyphosphatate:	Bäder aus der Heißentfettung, elektrolytische Entfettungsbäder, Kupferelektrolyte
Triethanolamin(TEA):	Chemische Entmetallisierungsbäder, alkalische Zinkelektrolyte
Nitrilotriessigsäure (NTA)	Entfettungsbäder
Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	Chemisch - Kupfer-Bäder in der Leiterplattenherstellung, Entfettungsbäder, Entmetallisierungsbäder, Nickelbäder
Tetrakis-2-Hydroxypropylethylendiamin (QUADROL):	Chemisch - Kupferbäder (Leiterplattenherstellung)
Zitronensäure:	Chemisch - Nickelbäder, Dekapierbäder
Weinsäure:	Chemisch - Kupferbäder (Leiterplattenherstellung), Dekapierbäder, Chemisch - Polierbäder, Spezialelektrolyte
Gluconsäure:	Heißentfettungsbäder, alkalische Aluminiumbeizen.

f) *Entfernung von Anionen*

Besonderes Augenmerk ist auf die Anionen Fluorid, Sulfat und Phosphat gerichtet.

Fluorid stammt aus Edelstahlbeizen, Chromatierbädern, Aluminiumbeizen und -glanzbädern, Phosphatierbädern oder seltener Dekapierbädern. Die Fällung des freien Fluorids erfolgt mit Calciumverbindungen (Kalkmilch) in Verbindung mit der Neutralisation. Liegt Fluorid komplex gebunden vor (zB. als Fluorosilikat oder als Fluoroborat), ist keine Fällung möglich.

Sulfat kommt in der Oberflächenbehandlung häufig zum Einsatz. Es wird nur bei Indirekteinleitung limitiert wegen seiner Gefährlichkeit für zementgebundene Werkstoffe. Die Fällung mit Kalkmilch (als Calciumsulfat) führt zu Konzentrationen um 1400 mg/l SO<sub>4</sub>. Die Reaktion wird zumeist wie bei

Fluorid - im Rahmen der Neutralisationsfällung durchgeführt. Die Fällung als Ettringit gelingt nur bei Natriumgehalten des Abwassers unter 500 mg/l. Wegen der mit diesem Verfahren verbundenen Aufsalzung des Abwassers und wegen des Schlammproblems sollte Ettringitfällung nur in begründeten Einzelfällen eingesetzt werden.

Die Fällung von Phosphat bereitet im Abwasser aus der Oberflächenbehandlung im allgemeinen keine Probleme, da zumeist genügend Metallionen vorhanden sind, um schwerlösliche basische Phosphate (zweiwertige Metalle) oder Metallphosphate (dreiwertige Metalle) zu bilden. Andernfalls sind Eisen- oder Aluminiumsalze einzusetzen; auch die Fällung mit Kalkmilch bei pH - Werten größer 10 ist möglich.

*g) Entfernung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW)*

Der Einsatz von LHKW (zB. in der Entfettung) ist stark zurückgegangen. Er sollte nur erfolgen, wenn es aus produktionstechnischen Gründen unerlässlich ist.

Anlagen mit LHKW - Einsatz müssen den Anforderungen der CKW - Anlagenverordnung entsprechen. Es dürfen nur jene Stoffe verwendet werden, die auf Grund des Chemikaliengesetzes zugelassen sind. Abluftreinigungssysteme ohne Abwasseranfall sind am Markt und bevorzugt anzuwenden.

LHKW - belastetes Abwasser muss am Teilstrom vor Vereinigung mit sonstigem (Ab)Wasser gereinigt werden; dafür werden Aktivkohleanlagen (entweder alleine oder in Kombination mit einer Strippanlage) eingesetzt.

*h) Entfernung von Organohalogenverbindungen*

Die über den Parameter AOX erfassten halogenorganischen Verbindungen entstehen ua. bei Oxidationsreaktionen von chlorhältigen oder chlorabspaltenden Stoffen mit der organischen Matrix des Abwassers; Chlor kann im Einzelfall auch aus Chloriden freigesetzt werden. Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe wie zB. Salzsäure, Eisenchlorid oder Chlorbleichlauge können signifikante AOX - Anteile aufweisen. Manche Kühlschmiermittel enthalten ebenfalls AOX - bildende Zusätze (zB. Chlorparaffine als Hochdruckadditive).

Für die gezielte Entfernung derartiger Stoffe aus dem Abwasser wird kein Reinigungsverfahren eingesetzt. Daher ist der Eintrag bzw. die Bildung derartiger Substanzen zu minimieren (zB. durch Stoffauswahl, Auswahl der Behandlungsverfahren).

*i) Behandlung von Öl – Wasser - Gemischen*

Mineralölhaltiges Abwasser fällt bei der Behandlung metallischer Oberflächen überwiegend in der Form von Emulsionen an. Folgende Anfallstellen können identifiziert werden:

- verbrauchte Kühlschmiermittel aus der mechanischen Bearbeitung
- Teilereinigung (Waschautomaten)
- Entfettungsbäder
- Reinigungsvorgänge an Maschinen, Behältern oder Werkzeugen.

Die Öle enthalten je nach ihrem Verwendungszweck eine große Anzahl von Additiven. Beispielsweise enthalten Kühlschmiermittel Emulgatoren, Stabilisatoren, Biozide, Konservierungs- und Korrosionsschutzmittel. Bei der Werkstückreinigung werden Waschmittel (sauer, neutral oder alkalisch) eingesetzt; zusätzlich enthalten die Waschlösungen Netzmittel, Tenside, Antischaum- und Korrosionsschutzmittel.

Die Beschaffenheit eines Öl – Wasser - Gemisches entscheidet letztlich über das eingesetzte Abwasserreinigungsverfahren. Folgende Verfahren kommen in Betracht:

- physikalische Verfahren (Elektro- oder Entspannungsflotation, Membrantechnik, Adsorption)
- Chemische Verfahren (Einsatz von Säuren, Metallsalzen und Flockungshilfsmitteln)
- Thermische Verfahren (Erhitzen, Eindampfen, Verbrennen).

Manchmal werden auch Verfahrenskombinationen gewählt (zB. Säure plus Temperatur, Säure mit Metallsalzen und anschließender Flotation).

#### 1.2.1.6 Anlagentechnik

*a) Chargenanlagen*

In der Regel lassen sich bei der Oberflächenbehandlung die Mengen an reinigungsbedürftigem Abwasser soweit reduzieren, dass sie in Chargenanlagen behandelt werden können. Voraussetzung dafür ist insbesondere eine effiziente Spültechnik.

Bestandteile einer Chargenanlagen sind:

- Ausgleichsbehälter
- Behandlungsbehälter
- Schlammwässerung.

Anzahl und Größe der Ausgleichsbehälter richten sich nach der Zahl der zu behandelnden Teilströme, den Abwassermengen und den Zeitintervallen, die zwischen Anfall und Behandlung zu überbrücken sind. Ausgleichsbehälter sind mit Füllstandsanzeigern auszurüsten.

Behandlungsbehälter sind ausgerüstet mit Füllstandsmessung, Rührwerk, Dosiereinrichtungen, Messeinrichtungen für pH - Wert und Redox - Potential sowie Entleerungspumpe. Anzahl und Volumina der Behandlungsbehälter sind abhängig von den anfallenden Abwassermengen, der notwendigen Behandlungsdauer und der Zahl der zu behandelnden Teilströme.

Die Schlammwässerung besteht aus einem Schlamm Speicher (oft mit Eindickerfunktion), einer Dosiereinrichtung für die Zugabe von Entwässerungshilfsmitteln und dem Entwässerungsaggregat. Letzteres ist heute in der überwiegenden Anzahl der Fälle eine Kammerfilterpresse; vereinzelt sind Membranfilterpressen oder Siebbandpressen in Verwendung. Der Entwässerungsvorgang lässt sich weitgehend automatisieren.

#### *b) Durchlaufanlagen*

Bei großem Abwasseranfall ist der Einsatz von Durchlaufanlagen unvermeidbar; die untere Grenze für den Einsatz einer Durchlaufanlage kann etwa bei 5 m<sup>3</sup>/h Abwasseranfall angesetzt werden. Bei Durchlaufanlagen ist ein gewisses Automatisierungspotential vorhanden. Folgende Voraussetzungen sind für den Betrieb einer automatisierten Durchlaufanlage erforderlich:

- gesicherte Vergleichmäßigung des Abwassermengen- und -stoffstromes. Als minimale Pufferzeit sind ein bis zwei Stunden anzusehen.

- gesichertes Fernhalten von Abwasser mit problematischen Inhaltsstoffen von der Durchlaufanlage (zB. unbehandelte Konzentrate oder Eluate von Ionentauschern)
- redundante Anordnung aller wichtigen Betriebseinrichtungen (Pumpen, Messeinrichtungen, Dosierungen, Neutralisation)
- zwei- oder mehrstufige Reinigungssysteme sowie Anordnung eines Schlammspeichers
- Einbau eines Notschlussorgans, welches den Anlagenablauf sperrt, wenn die geforderten Soll – Werte nicht eingehalten werden.

c) *Schlussreinigung*

Abläufe von Abwasserreinigungsanlagen gemäß lit. a oder b sowie Filtrate aus Schlammpressen können Feststoffe in feiner Kornverteilung enthalten. Durch diese Feststoffe können Überschreitungen verordneter Emissionsbegrenzungen (insbesondere für Schwermetalle) verursacht werden. Als letzte Stufe der Abwasserreinigung wird daher in der Regel eine Filtrationsstufe angeordnet; diese wird zumeist als Kiesfilter ausgebildet. In besonders kritischen Fällen werden auch andere Filterbauweisen eingesetzt (zB. Querstrom - Mikrofiltration).

Die Kombination eines Kiesfilters mit einem selektiven Schlusssionentauscher zur Entfernung gelöster Restmetalle ist gängige Praxis. Zur Verbesserung des Metallrückhaltes im Selektivtauscher kann man eine Absenkung des pH - Wertes vor dem Selektivtauscher vornehmen; bei Anwesenheit von Komplexbildnern wie zB. Zitronen- oder Gluconsäure ist die Ansäuerung sogar unerlässlich. Nach der Filtration muss der pH - Wert in einer Neutralisationsstufe wieder angehoben werden. Bei Anwesenheit starker Komplexbildner (zB. Cyanid, NTA, EDTA) sind die Selektivtauscher unwirksam.

1.2.2 Spezielle Operationen

1.2.2.1 Galvanisieren

a) *Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsmaßnahmen*

Metallhaltige Prozessbäder können bei sorgfältiger Pflege Standzeiten von mehreren Jahren erreichen und werden in der Regel nur nachgeschärft.

Verschleppte Elektrolyte können bei Anwendung wassersparender Spülsysteme durch Aufkonzentrierung (Wasserentzug) zurückgewonnen werden; angewandt werden Verdunstungs- oder Verdampfungstechniken (letztere mit Unterdruck). Die zurückgewonnenen Konzentrate werden nach entsprechender Reinigung wieder den Prozessbädern zugesetzt. Bei genügend hoher Elektrolyttemperatur mit ausreichender Eigenverdunstung kann im Einzelfall das Spülwasser direkt zurückgeführt werden. Besonders Chrom - Elektrolyte können auf diese Weise zurückgewonnen werden.

Fremdmetalle können aus Elektrolyten ua. durch Filtration, Aktivkohlebehandlung, Selektivelektrolyse (zB. bei Nickelelektrolyten), Ausfrieren oder Ionentausch (bei Chromelektrolyten) entfernt werden.

Bei alkalischen Entfettungsbädern lassen sich durch mechanische Filtration, Skimmereinrichtungen, Ultrafiltration oder durch biologische Behandlung die Standzeiten wesentlich verlängern.

Beizbäder können mit den in Kap. 1.2.2.2 beschriebenen Verfahren (Retardation, Flüssig/Flüssig - Extraktion, Elektrodialyse, Ionentausch) regeneriert werden.

Maßnahmen gemäß Kap. 1.2.1.2 zur Verminderung von Badverschleppungen und zur Mehrfachverwendung von Spülwasser sind in vollem Umfang anwendbar. In der Regel werden 3 Spülschritte angewendet (Dreifachkaskade, Kombination Doppelkaskade und Fließspüle mit Spülwasserkreislauf oder Kombination Tauchspritzspüle mit Spülwasserkreislauf). Die bei den wassersparenden Spültechniken anfallenden Halbkonzentrate können in die Prozessbäder rückgeführt werden. Ist dies aus technischen Gründen nicht möglich, so können zumindest die Metalle aus den Halbkonzentraten gewonnen werden.

Im Einzelfall lassen sich folgende gefährliche Substanzen durch weniger gefährliche ersetzen:

- cyanidhaltige Entfettungsbäder durch cyanidfreie Entfettungsbäder
- cyanidhaltige Zinkelektrolyte durch cyanidfreie Zinkelektrolyte
- Cadmiumelektrolyte durch Zinkelektrolyte
- Cyanidische Kupferelektrolyte durch Elektrolyte zur Vorvernickelung
- Komplexbildnerhaltige Bäder durch komplexbildnerfreie Bäder (zB. in der alkalischen Heißentfettung).

b) *Abwasserreinigungsmaßnahmen*

Der Abwasseranfall ist bedingt durch

- unbrauchbare, nicht mehr regenerierbare Prozessbäder, Konzentrate und Halbkonzentrate
- Spülwasser
- Regenerate von Ionentauschern
- Flüssige Reste aus Recyclinganlagen, Einrichtungen zur Badpflege, Abscheidern oder Abluftwäschern
- Anlagenreinigung.

Der größte Teil der Stofffrachten des Abwassers stammt aus den sogenannten Halbkonzentraten (kurzlebige Prozessbäder wie Entfettungsbäder, Dekapierbäder, alkalische Zwischenentfettungsbäder und Entmetallisierungsbäder); die Salzkonzentrationen schwanken zwischen 5 und 100 g/l.

Konzentrate (Bäder) fallen selten an. Bei ihnen ist eine Verwertung (zB. durch den Hersteller) anzustreben; andernfalls sind die chargenmäßig zu behandeln.

In der Abwasserreinigung kommen in Abhängigkeit von den Inhaltsstoffen des Abwassers alle Verfahren der Kap. 1.2.1.5 und 1.2.1.6 zur Anwendung. Vor der Einleitung des Abwassers in den Vorfluter (Gewässer, Kanalisation) ist als Schlussreinigung eine Feinfiltration durchzuführen. Danach folgt die Anordnung eines Selektivtauschers oder eine Nachfällung mit Sulfid sowie eine weitere Feinfiltration.

Hydroxidschlämme und Sulfidschlämme sind getrennt zu erfassen und zu entwässern, da im Sulfidschlamm enthaltene freie Komplexbildner zu einer Komplexierung von Metallen aus den Hydroxidschlämmen führen können. Zur Erleichterung der Wiederaufarbeitung der Schlämme (zB. Verhüttung in der NE-Metallindustrie) sollten diese möglichst sortenrein erfasst und abgegeben werden.

1.2.2.2 Beizen

a) *Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsmaßnahmen*

Durch Einsatz von mechanischen Oberflächenreinigungsverfahren (Bürsten, Strahlen, Biegen bei Endlostteilen) kann im Einzelfall das Beizen vermieden werden.

Beim Beizen sind weitgehend die gleichen Verfahren zur Vermeidung und Verminderung von Rohstoffen, Rückgewinnung von Wertstoffen, zur Badpflege und zur Wasserreinsparung einsetzbar wie beim Galvanisieren.

Die Pflege der Beizbäder besteht im wesentlichen in der Abreicherung der Metallkonzentrationen und in der Säurerückgewinnung. Ziel der Maßnahmen ist die Standzeitverlängerung der Beizbäder, die Wertstoffrückgewinnung und damit die Abfallvermeidung. Bei richtiger Auswahl des Regenerationsverfahrens können bis 90 % der eingesetzten Wertstoffe zurückgewonnen werden.

Beim *Retardationsverfahren* nutzt man das Rückhaltevermögen von Harzen für Säuren; dieses Rückhaltevermögen bewirkt eine Abtrennung der Metallsalze von der freien Säure. Verwendet werden feinkörnige anionische Harze, an welchen die freie Säure beim Baddurchlauf gebunden bleibt. Das Harzbett verlässt eine Metallsalzlösung mit reduziertem Säuregehalt, welche einer Metallwiedergewinnung zugeführt werden kann (zB. elektrolytische Wiedergewinnung). Das erschöpfte Harz wird mit Wasser regeneriert; bei der Regeneration fällt die Säure im Regenerat an und kann dem Arbeitsbad direkt wiederzugeleitet werden. Vor dem Retardationsschritt müssen die abgearbeiteten Beizen mechanisch gereinigt werden. Mit Retardation können praktisch alle Mineralsäuren regeneriert werden mit Ausnahme der Chromsäure, weil das Chromat durch Ionentausch an das Harz gebunden wird.

Altsäuren können auch mit *Diffusionsdialyse* aufbereitet werden. Dabei wird die osmotische Druckdifferenz zwischen Altsäure und reinem Wasser ausgenutzt. Die beiden wässrigen Phasen werden durch eine Anionentauschermembran voneinander getrennt; während des Dialyseprozesses wandert die freie Säure durch die Membran in das Reinwasser und kann als Diffusat (Regeneriersäure) dem Beizprozess wieder zugeführt werden. Der Dialyseprozess benötigt keine Fremdenergie. Vor der Dialyse ist ein Filtrationsschritt zur Abtrennung von Fremdstoffen aus der Altsäure notwendig. Das Verfahren ist für Mineralsäuren und deren Gemische geeignet; 80 – 85 % der freien Säure kann rückgewonnen werden.

Das *elektrolytische Regenerationsverfahren* kann zur Rückgewinnung von Eisensalzen oder Beizsäure bei salz- oder schwefelsauren Eisenbeizen verwendet werden. Zu diesem Zweck werden die verbrauchten Beizen einer Elektrolyse unterzogen, bei welcher Kathoden- und Anoden-

raum durch ionensensitive Membranen getrennt sind, sodass sich dort die jeweils gewünschten Elektrolyseprodukte anreichern können.

Bei der *Pyrohydrolyse* erfolgt eine thermische Umsetzung der Beizeninhalte. Eisen[II]chlorid wird bei Temperaturen über 300 °C in Gegenwart von Wasserdampf und Luftsauerstoff in Chlorwasserstoffsäure und Eisen[III]chlorid umgewandelt. Die gasförmige Säure wird in Wasser absorbiert und als Regeneriersäure dem Beizbad zugeführt.

Die *Kristallisation* ist ein Abreicherungsverfahren, bei welchem die gelösten Metalle aus den Beizen ausgeschieden und wieder verwendet werden. Es handelt sich um einen physikalischen Prozess ohne zusätzlichen Chemikalienaufwand. Das Verfahren wird als Vakuum- und als Kühlkristallisationsverfahren angewandt.

Bei Phosphorsäure- und Chromsäurebeizen ist der Einsatz von *Kationentauschern* möglich. Bei phosphorsäurehaltigen Eisenbeizen kann man damit den Eisengehalt zuverlässig unter jener Konzentration halten, bei der noch keine Vorphosphatierung eintritt.

Aluminiumhaltige alkalische Beizen können mit dem *Hydrolyseverfahren* regeneriert werden. Die Hydrolyse wird durch Keimkristalle aus feinkörnigem Aluminiumhydroxid ausgelöst, wenn die Al - Konzentration in der Beize zwischen 35 – 50 % der NaOH - Konzentration beträgt. Das gelöste Aluminium hydrolysiert zu Natriumaluminat unter gleichzeitiger Bildung von kristallinem Aluminiumhydroxid, welches durch Filtration aus der Beize abgetrennt werden kann. Die regenerierte Natronlauge geht ins Beizbad zurück; das Aluminiumhydroxid wird auf Trommelfiltern entwässert.

Zur Regeneration von Salpetersäure oder Fluorwasserstoffsäure eignet sich die *Flüssig/Flüssig - Extraktion*. Die genannten Säuren bilden Addukte mit Tributylphosphat, die sich aus den verbrauchten Säuren entfernen lassen. Die extrahierten Addukte trennen sich bei Wasserzugabe wieder in Tributylphosphat und ein Säuregemisch. Das Verfahren empfiehlt sich bei großen Einsatzmengen von Beizsäuren; es gestattet eine Totalregeneration von Mischsäuren.

Durch Einsatz von Elektrodialysezellen mit Bipolarmembranen in Kombination mit einer vorgeschalteten Diffusionsdialyse können Mischsäurebeizen weitestgehend regeneriert werden. Weiters kann durch Kombination vorstehend beschriebener Verfahren (zB. Elektrolyse mit Ionentauschern) im Einzelfall ein abwasserfreier Beizbetrieb erzielt werden.

b) *Abwasserreinigungsmaßnahmen*

Der Abwasseranfall ist beim Beizen bedingt durch

- Unbrauchbar gewordene Prozessbäder
- Spülwasser
- Abluftwäsche und Hilfseinrichtungen
- Anlagenreinigung.

Das Abwasser enthält die eingesetzten Beizchemikalien und Hilfsstoffe (Emulgatoren, Inhibitoren, Komplexbildner etc.) sowie die Metalle der gebeizten Werkstücke. Bei elektrolytischer Entzunderung fällt Cyanid an. Nitritbildung ist beim Beizen von Buntmetallen in salpetersäurehaltigen Bädern oder alkalischen Schmelzen zu erwarten. Bei Einsatz chromsäurehaltiger Beizen fällt Chromat im Abwasser an.

Bei der Abwasserreinigung kommen alle in den Kap. 1.2.1.5 und 1.2.1.6 beschriebenen Verfahren zur Anwendung. Cyanid-, chromat- und nitrithaltige Abwässer sind getrennt und vor Vermischung zu reinigen. Für die Chromatreduktion können bevorzugt die beim Beizprozess anfallenden Eisen[II]-Verbindungen eingesetzt werden. Bei der Metallfällung ist die Oxidationsstufe des Eisens zu beachten; zweiwertiges Eisen muss bei pH - Werten größer als 9 gefällt werden, nach Oxidation zu Eisen[III] ist die Fällung bereits oberhalb pH 7 möglich. Anfallende Konzentrate sind wegen der hohen Metallgehalte prinzipiell in Standanlagen zu behandeln; den Standbehandlungen können die Regenerationsanlagen vorgeschaltet werden. Beim ECM - Verfahren (siehe Kap. 1.1.2.7) wird Nitrit, Ammoniak und Chromat gebildet; im Elektrolytkreislauf wird das Nitrit durch  $H_2O_2$  oxidiert und Chromat reduziert, sodass die Konzentration dieser Substanzen ständig niedrig gehalten werden kann. Bei schwefelsauren Kupferbeizen werden alkalische, hydrazinhaltige Tauchentgiftungsbäder verwendet, in denen das Kupfer als schwerlösliches Oxid ausfällt.

Die Rückstände aus den Regenerations- und Abwasserreinigungsverfahren bei Beizereien stellen teilweise wertvolle Rohstoffe dar, die einer weiteren industriellen Verwendung zugänglich sind (zB. Eisenoxid, Kristallisationsprodukte, Schlämme).

1.2.2.3 Anodisieren

a) *Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsmaßnahmen*

Von Einzelfällen abgesehen kann die Entfettung mit wässrigen Systemen durchgeführt werden; der Einsatz von LHKW in der Entfettung sollte nur in besonderen produktionstechnisch begründeten Fällen erfolgen. Bei wässrigen Entfettungssystemen sind alle in Kap. 1.2.2.1 erwähnten Verfahren zur Standzeitverlängerung einsetzbar; häufig kann bereits durch Einsatz von Leichtstoffabscheidern die Standzeit der Reinigungsbäder signifikant verlängert werden. Bei großen Entfettungsanlagen wird bevorzugt mit Membranverfahren gearbeitet (zB. Ultrafiltration); wesentlich ist dabei eine Abgleichung der verfahrenstechnischen Anforderungen an die eingesetzten Reinigungsmittel, um hohe Produktverluste und Prozessstörungen zu vermeiden.

Der Einsatz des Retardationsverfahren oder der Elektrodialyse erlaubt bei schwefelsauren Anodisierbädern die Trennung von Aluminiumsulfat und Schwefelsäure. Die freie Schwefelsäure kann wieder in den Prozess zurückgeführt werden, was den Sulfataustrag aus dem Gesamtprozess vermindert. Bei alkalischen Beizbädern kann eine Standzeitverlängerung durch Einsatz des Kristallisationsverfahrens ermöglicht werden.

Durch Einsatz spezieller Kationenaustauscherharze kann die Standzeit von Chromatierlösungen verlängert werden. Dabei werden störende Metallionen aus der Chromatierlösung an die Ionenaustauscherharze gebunden. Bei niedrig konzentrierten Chromatierlösungen ist das Verfahren nur ausnahmsweise einsetzbar.

Lange Abtropfzeiten zwecks Minimierung von Verschleppungsverlusten können in der Anodisier-technik zu Qualitätsproblemen an den Werkstückoberflächen führen; verantwortlich dafür sind Nachreaktionen der Prozesslösungen auf den Werkstückoberflächen (zB. Fleckenbildung nach dem Beizen, Glänzen oder Färben). Dies kann im Einzelfall höhere Verschleppungsverluste bedingen (bis 500 Milliliter pro Quadratmeter Oberfläche).

Die Anodisierung erfordert wegen der hoch konzentrierten im Einsatz befindlichen Bäder und der Porosität der behandelten Oberflächen besonders intensive Spülmaßnahmen. Der Spülprozess dient nicht nur der Entfernung von an der Werkstückoberfläche haftenden Flüssigkeitsresten sondern auch der Entfernung von Stoffen aus dem Inneren der mikroporösen Oxidschichten mittels Diffusion. Die Spülwassermengen sind daher größer und die Spülzeiten sind länger als bei anderen Verfahren der Oberflächenbehandlung. Beim Betrieb von Ionentauschern zwecks Kreislauf-führung von Spülwasser können Probleme auftreten durch Aluminiumhydroxide und Zinn[IV]hydroxide, die auf den Ionenaustauscherharzen ausfallen. Die gealterten Hydroxide lassen sich bei der be-

trieblichen Ionentauscherregeneration nur teilweise entfernen und blockieren mit der Zeit die Harze. Der Einsatz von Kreislaufspülen setzt daher eine genaue Prüfung der Gegebenheiten des Einzelfalles voraus.

*b) Abwasserreinigungsmaßnahmen*

Der Abwasseranfall ist beim Anodisieren verursacht durch

- verbrauchte, nicht regenerierbare Prozessbäder (zB. Beiz-, Dekapier- oder Verdichterbäder),
- Spülwasser (nicht kreislauffähig zB. aus Stand- oder Kaskadenspülen)
- Regenerate von Ionentauschern
- Bodenwasser und Anlagenreinigung.

Die getrennte Erfassung von alkalischen und sauren Konzentraten, schwermetallhaltigen Abwässern (zB. aus der Chromatierung, Färbung oder Kaltimpregnierung) und Spülwässern ist verfahrenstechnisch und wirtschaftlich sinnvoll. Zwingende Teilstromreinigung ist im Anodisierbetrieb erforderlich, wenn chromsäurehaltige Glanz- oder Anodisierbäder anfallen oder in stark alkalischen Beizen Nitrit auftritt.

Im Abwasser aus der Anodisierung ist als Metall primär Aluminium enthalten; chromsäurehaltige Prozessbäder verursachen erhöhten Chromgehalt im Abwasser. In Nachverdichtungs- oder Farb-anodisierbädern sind im Einzelfall Nickel, Zinn, Kupfer oder Cobalt enthalten. Für die Metallfällung und Neutralisation muss das Abwasser auf einen pH-Wert von kleiner als 8,5 eingestellt werden, andernfalls bleibt das Aluminium als Aluminat teilweise in Lösung.

Als Komplexbildner werden beim Anodisieren bevorzugt Polyphosphate in Entfettungsbädern und Natriumglukonat in alkalischen Beizbädern eingesetzt. Polyphosphate können durch Ansäuern in Orthophosphate gespalten werden.

Fluorid im Abwasser wird durch Einsatz von Kalkmilch entfernt; das als Hexafluoroaluminat vorliegende Fluorid ist durch Kalkfällung nicht vollständig entfernbar.

Beim Färben der Oxidschichten können farbstoffhaltige Lösungen anfallen. Das im Abwasser enthaltene (frischgefällte) Aluminiumoxid weist gegenüber den darin enthaltenen organischen Farb-

stoffen ein gewisses Adsorptionsvermögen auf, daher sollten verbrauchte Lösungen mit organischen Farbstoffen gemeinsam mit aluminiumhaltigen Konzentraten (zB. Beizen, Anodisierbäder) abgearbeitet werden.

Bei unbrauchbar gewordenen Anodisierbädern sollte geprüft werden, ob das darin enthaltene Aluminium nicht als Flockungsmittel in der Abwasserreinigung eingesetzt werden kann (Phosphorentfernung!).

#### 1.2.2.4 Brünieren

##### a) *Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsmaßnahmen*

Durch Badpflegemaßnahmen wie mechanische Abscheidung, Skimmer, Ultrafiltration etc. sowie durch Zusatz demulgierender Entfetter kann die Standzeit von Entfettungsbädern beträchtlich verlängert werden. Bei Beizbädern können durch Maßnahmen wie in Kap. 1.2.2.2 beschrieben die Standzeiten ausgedehnt werden.

Brünierbäder werden aufgrund eingeschleppter Verunreinigungen (Schmutz, Zink, Zinn, Aluminium, Kupfer etc.) schleimig und unbrauchbar. Durch folgende Maßnahmen kann ihre Standzeit verlängert werden:

- sorgfältige Vorbehandlung der Werkstücke
- Einsatz aufeinander abgestimmter Badchemikalien, bei denen geringfügige Einschleppungen noch keine nachteiligen Wirkungen verursachen
- Badregeneration (Ausgleich von Chemikalienverlusten infolge Verschleppung, Verbrauch oder Verdunstung)
- periodisch wiederkehrende Entnahme von gebildetem Brünierschlamm.

Die Standzeit der Beölungsbäder wird durch Verschleppungen aus den Brünierbädern begrenzt. Durch Einsatz von Maßnahmen gemäß Kap. 1.2.1.2 lässt sich die Standzeit dieser Bäder wie auch aller sonstigen Bäder wesentlich verlängern.

Verdunstungs- und Verschleppungsverluste aus Aktivbädern können durch Zugabe von aufkonzentriertem Spülwasser ausgeglichen werden. Durch warme Fahrweise von Entfettungsbädern,

Beizbädern oder Brünierbädern lässt sich im Einzelfall ein Spülschritt einsparen. Spülwasser kann auch bei der Abluftwäsche eingesetzt werden.

Als Alternative zum Beizen kann im Einzelfall bei Großanlagen das Strahlen mit Sand, Glaskörpern oder Strahlschrot durchgeführt werden. Voraussetzungen dafür sind eine geeignete Geometrie der Werkstücke sowie eine Unempfindlichkeit der Werkstücke gegen die dabei auftretende mechanische Beanspruchung.

b) *Abwasserreinigungsmaßnahmen*

Der Abwasseranfall wird verursacht durch

- unbrauchbar gewordene Prozessbäder
- Spülwasser
- Abluftwäsche
- Anlagen- und Bodenreinigung.

Der Großteil der Schadstofffracht stammt aus den Entfettungs- und Beizbädern. Brünierbäder müssen nur selten verworfen werden; ihre Behandlung ist wegen der hohen Salzkonzentration (bis 800 kg Salz pro m<sup>3</sup> Badvolumen) und der Gefahr der Entstehung von Stickoxiden (nitrosen Gasen) nicht unproblematisch. Brünierbäder sind in der Regel nitrithaltig.

In den Bädern enthaltene Metalle sind durch Fällung zu entfernen (siehe Kap. 1.2.1.5). Eine Vermischung mit komplexbildnerhaltigem Abwasser (zB. aus der Entfettung) ist zu vermeiden.

Brünierschlamm aus dem Brünierbad kann intern aufbereitet und für die Ergänzung von alkalischen Entfettungs- oder Reinigungslösungen eingesetzt werden. Dabei werden zuerst die im Schlamm enthaltenen Brüniersalze mit Wasser herausgelöst und ins Brünierbad zurückgeleitet. Anschließend wird der eluierte Schlamm mit einem Gemisch aus Wasser, Netz- und Dispergiermitteln sowie Nitritzerstörern behandelt.

Auskochöle oder wässrige Ölemulsionen aus dem Korrosionsschutz werden in der Regel thermisch verwertet bzw. entsorgt. Bei wasserverdrängenden Korrosionsschutzmitteln kann der Lösungsmittelanteil destillativ zurückgewonnen und wiederverwertet werden.

Beizbäder können einer Aufarbeitung oder Verwertung zugeführt werden.

#### 1.2.2.5 Feuerverzinken

##### a) *Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsmaßnahmen*

Mit Hilfe mechanischer, chemischer oder biologischer Verfahren kann die Standzeit von Entfettungsbädern wesentlich verlängert werden. Die mechanische Öl – Wasser - Trennung kann auch innerhalb der Entfettungsbäder in einer strömungsberuhigten Zone erfolgen. Chemische und biologische Regeneration erfolgen außerhalb des Entfettungsbades.

Bei der biologischen Regeneration ersetzt ein biologisch betriebenes Entfettungsspülbad den Spülschritt nach der alkalischen Entfettung. Es handelt sich dabei um einen Bioreaktor, in dem die Spülwasserqualität durch die Aktivität von Mikroorganismen erhalten wird. Es fällt weder ein Entfettungsspülbad noch ein ölhaltiger Badschlamm an. Die ins Spülbad eingetragenen organischen Verunreinigungen (zB. Öle, Fette, Tenside) werden biochemisch abgebaut.

Durch die Einführung einer getrennten Säurewirtschaft in der Beizerei (getrennte Beizstrassen für verzinkte und nicht verzinkte Werkstücke) ist eine vollständige Verwertung der anfallenden Altbeizen möglich, wenn der Eisengehalt in den Zinkbeizen sowie der Zinkgehalt in den Eisenbeizen den Anforderungen der Verwerter entspricht. Störende Wirkung bei der Verwertung der Altbeizen können Beizinhibitoren haben, die eingesetzt werden, um Stahloberflächen vor zu starkem Angriff im Beizbad zu schützen.

Die Standzeit der Fluxbäder kann durch wirkungsvolles Spülen nach der Beize und Nachdosierung von Fluxchemikalien wesentlich verlängert werden. Anreicherungen von Eisen[II]chlorid im Fluxbad sind trotzdem nicht vermeidbar. Daher muss von Zeit zu Zeit eine Badauswechslung erfolgen. Die Regenerierung des Fluxbades kann intern oder – häufiger – von einem externen Fachbetrieb durchgeführt werden. Durch Zugabe von Ammoniakwasser zwecks Einstellung des pH - Wertes und anschließende Oxidation des Eisen[II] zu Eisen[III] - Hydroxid erfolgt die Badregeneration. Das Eisen[III] - Hydroxid ist unlöslich und kann nach Sedimentation und Abarbeitung über Filterpressen entwässert werden.

Das Abkühlen der verzinkten Werkstücke erfolgt teilweise mit Luft und teilweise in Abkühlbädern. Letztere werden als Standbäder oder im Kreislauf betrieben. Verbrauchte Abkühlbäder werden extern als Abfall entsorgt.

Zinkchloridhaltige Säuren aus der Entzinkung können für die Flussmittelherstellung verwendet werden. Ölhaltige Konzentrate aus der Entfettung werden thermisch verwertet oder entsorgt.

*b) Abwasserreinigungsmaßnahmen*

Der Abwasseranfall in Feuerverzinkereien kann weitestgehend vermieden werden, wenn die Spülwässer in der Prozessbadbereitung verwendet werden; bei Einsatz von wassersparenden Spültechniken können die Spülwassermengen zur Gänze in die Prozessbäder rückgeführt werden. Zu entsorgen sind dann lediglich verbrauchte, nicht mehr regenerierbare Prozessbäder (Entfettungs-, Beiz-, Flux- und Abkühlbäder).

Im Einzelfall noch zu entsorgendes Abwasser ist vor der Einleitung mit den in Kap. 1.2.1.5 beschriebenen Verfahren zu behandeln.

1.2.2.6 Feuerverzinnen

Die in Kap. 1.2.2.5 beschriebenen Verfahren sind in sinngemäßer Weise auf die Abwässer aus der Feuerverzinnerei anwendbar.

1.2.2.7 Wärmebehandeln

*a) Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsmaßnahmen*

Der Einsatz abwasserfreier Wärmebehandlungsverfahren ist in vielen Fällen möglich; Gas- oder Plasmaverfahren (Vakuumentchnik) sind dafür gut geeignet. Bei Härtung mit Cyanid können regenerierbare Bäder verwendet werden; im Anschluss an die Härtung werden die Werkstücke in oxidierenden Salzbädern abgeschreckt (Vermeidung von cyanidbelastetem Spülwasser und Reduktion der Salzfracht).

Durch Einsatz von Abschreckbädern auf Nitrit- oder Nitratbasis können ölhaltige Abwässer oder Öl – in – Wasser - Emulsionen vermieden werden. Kann auf den Einsatz von Ölbädern aus produk-

tionstechnischen Gründen nicht verzichtet werden, so muss vermieden werden, dass sich stabile Emulsionen bilden (Verzicht auf Emulgatorzusätze).

Der Abwasseranfall kann durch den Einsatz von Kaskadenspülungen gering gehalten werden. Nach Salzbädern kann durch Kaskadenspülung die Spülwassermenge klein und der Salzgehalt des Spülwassers derart hoch gehalten werden, dass im Einzelfall die Abwassereindampfung wirtschaftlich vertretbar wird; das Kondensat aus der Eindampfung ist als Spülwasser wieder verwendbar. Aus dem Destillationssumpf kann in einem nachgeschalteten Trockner oder durch Abkühlungskristallisation das Salz zurückgewonnen werden. Salzurückstände in geeigneter Zusammensetzung können wieder in die Salzbäder rückgeführt werden.

In der Abluftreinigung können trockene Verfahren eingesetzt werden.

*b) Abwasserreinigungsmaßnahmen*

In der Wärmebehandlung wird der Abwasseranfall verursacht durch

- wässrige Abschreckbäder
- alkalische Reinigungsbäder
- Spülwasser
- Abluftreinigung mit Einsatz nasser Reinigungssysteme
- Spritzwasser und Anlagenreinigung.

Folgende Inhaltsstoffe können im Abwasser enthalten sein

- Cyanide aus cyanidischen Aufkohlungs-, Härte- und Nitrierbädern
- Nitrit aus der Abschreckung nach dem Anlassen oder aus dem Lösungsglühen in nitrit- oder nitrathaltigen Warmbädern sowie aus alkalischen Reinigungslösungen (Einsatz als Korrosionsschutzmittel)
- Bariumverbindungen aus der Abschreckung nach bariumhaltigen Glüh-, Härte- und Aufkohlungsbädern
- Eisenverbindungen als Cyanokomplexe aus cyanidischen Warmbädern; andere Metall-Cyano - Komplexe aus der Wärmebehandlung von hochlegierten Stählen oder Nichteisenmetallen

- Mineralöle aus der Verwendung von Härte-, Anlass- oder Rostschutzölen (emulgiert und nicht emulgiert).

Die Cyanidoxidation kann bei Abwasser aus der Wärmebehandlung mit allen bekannten Verfahren erfolgen; insbesondere die Anwendung von  $H_2O_2$ , Ozon oder die anodische Oxidation sowie eine Kombination dieser Techniken ist erfolgversprechend. Cyanidisches Härtereiabwasser enthält zumeist auch Hexacyanoferrate des zwei- und dreiwertigen Eisens. Dieses komplexgebundene Cyanid ist einer Oxidation nur sehr schwer zugänglich; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitrit kommt es auch zur Bildung von Nitrosopentacyanoferraten (Nitroprussiate); auch diese sind einer Oxidation kaum zugänglich. Die Cyanokomplexe des Eisens sind schwer löslich und lassen sich durch physikalische Verfahren gut abtrennen.

Zur Oxidation des Nitrit kann mit gutem Erfolg Wasserstoffperoxid anstelle von Hypochlorit eingesetzt werden. Auch Amidosulfonsäure oder Harnstoff können verwendet werden (Reduktion zu molekularem Stickstoff).

Barium kann durch Sulfatfällung beseitigt werden; dazu genügt eine Ansäuerung mit Schwefelsäure nach der Cyanidentgiftung.

In der Metallfällung lassen sich nur jene Eisenanteile fällen, die nicht als Cyanokomplexe vorliegen.

Mineralölhaltiges Abwasser ist getrennt zu erfassen und vorzubehandeln. Anwendbar sind einfache Verfahren zur Abtrennung von nicht emulgiertem Öl (Skimmer, Schwerkraftabscheider etc.), aber auch Membranverfahren (zB. Mikrofiltration). Emulsionen werden in Ultrafiltrationsanlagen oder chemischen Spaltanlagen behandelt.

Der Abwasseranfall in Wärmebehandlungsanlagen ist in der Regel gering (5 bis 25 m<sup>3</sup>/d). Für die Abwasserreinigung sind daher Chargenanlagen gut geeignet.

#### 1.2.2.8 Phosphatieren

Die Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung, Verwertung oder Behandlung von Abwasser sind ident mit jenen, die im Zuge der Vorbehandlung für das Lackieren angewandt werden (siehe Kap. 1.2.2.12).

### 1.2.2.9 Herstellen von Leiterplatten

#### a) *Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsmaßnahmen*

Prozesslösungen aus der Leiterplattenherstellung sind mit Ausnahme der Elektrolyte zur Verstärkung der Leiterbahnen und zur galvanischen Aufbringung der Ätzresists durchwegs kurzlebig. Die Standzeit der Chemisch - Kupferbäder kann durch Badpflegemaßnahmen verlängert werden.

EDTA kann aus Chemisch - Kupferbädern zurückgewonnen werden; der Auskristallisierung der EDTA geht eine Entfernung des Kupfers aus dem Bad durch katalytische Reduktion oder elektrolytische Abscheidung voraus. Das Kupfer fällt dabei metallisch an und kann verwertet werden.

Ätzlösungen aus Ätzprozessen können chemisch oder elektrochemisch regeneriert werden. Spülwasser aus der ersten Kaskadenstufe kann in das Ätzbad zurückgeführt werden. Verbrauchte Ätzlösungen können intern regeneriert oder zur externen Entsorgung aus den Ätzmaschinen abgezogen werden. Kupfer-, Nickel- und Blei-/Zinnelektrolyte können aufgearbeitet werden (siehe auch Kap. 1.2.2.1). Verbrauchte Chemisch - Kupferlösungen und dazugehörige Sparspülen können mit elektrolytischen Verfahren aufgearbeitet werden.

Chromsäurebeizen reichern sich im Zuge ihrer Verwendung mit dreiwertigem Chrom an; durch elektrolytische Behandlung (anodische Reoxidation) kann Chromsäure zurückgewonnen und damit die Standzeit der Beizen wesentlich verlängert werden. Auch bei Einsatz von mangansauren Beizen ist dies möglich (Reoxidation von 4-wertigem zu 7-wertigem Mangan).

Vorrangiges Ziel der Vermeidungsmaßnahmen muss es auch sein, die Anwendung von organischen Komplexbildnern mit geringer biochemischer Abbaubarkeit (zB. EDTA und ihre Homologen, Quadrol etc.) zurückdrängen. In zahlreichen Anwendungsfällen stehen bereits gleichwertige Ersatzstoffe zur Verfügung.

#### b) *Abwasserreinigungsmaßnahmen*

In der Leiterplattenherstellung wird der Abwasseranfall verursacht durch

- unbrauchbar gewordene, nichtregenerierbare Konzentrate, Halbkonzentrate und Prozesslösungen
- Regenerate aus Ionentauscheranlagen
- Rückstände aus Hilfseinrichtungen (Filter-, Regenerations-, Abscheide- oder Abluftreinigungsanlagen)
- Spülwasser
- Anlagenreinigung.

Arbeitsschritte mit starkem Abwasseranfall sind

- Herstellen von Druckformen mit Sieb- oder Flachdruck
- Mechanische Bearbeitung (Entgraten, Bürsten, Strahlen)
- Oxidationsprozesse bei ML - Fertigung
- Durchkontaktieren
- Herstellen des Leiterbahnbildes in Siebdruck- oder Flachdrucktechnik
- Galvanisches Behandeln für den Leiterbahnaufbau
- Fotoresiststrippen
- Ätzen
- Metallstrippen
- Hot – Air - Leveling
- Anschmelzen der Leiterplatten.

Grundbedingung der Abwasserbehandlung ist die getrennte Erfassung von Spülwasser, Halbkonzentraten und Konzentraten. Sowohl bei den Konzentraten, Halbkonzentraten wie auch bei den Spülwässern fällt eine große Anzahl unterschiedlich belasteter Teilströme an, die zwecks gesonderter Vorbehandlung getrennt zu erfassen sind (EDTA - haltig/frei, ChromVI - haltig/frei, cyanidhaltig/frei, alkaliresisthaltig/frei).

Bei Betrieb einer eigenen fotografischen Fertigung sind die dort anfallenden Entwickler- und Fixierbäder gemeinsam mit den komplexbildnerhaltigen Abwässern zu behandeln; zuvor ist eine Silberabtrennung durchzuführen.

Besondere Bedeutung kommt der Behandlung komplexbildnerhaltiger Abwässer zu. Folgende Komplexbildner werden bevorzugt verwendet:

- Ammoniak (Ätzbäder, Ammoniumhydrogenfluorid)
- Polyphosphate (Reinigungsbäder)
- Amine (Reinigungs- und Konditionierungslösungen)
- EDTA (Chemisch - Kupferbäder, ammoniakalische Ätzbäder)
- Quadrol (Chemisch - Kupferbäder)
- Tartrate (Chemisch - Kupferbäder).

Bei strikter Beachtung der Regeln der Abwassertrennung fallen die Komplexbildner nur in Abwässern an, die als Metall Kupfer enthalten. Die Verfahren zur Abwasserreinigung dieser komplexbildnerhaltigen Teilströme haben daher die Entfernung von Kupfer zum Ziel. Da die Komplexbildner teilweise auch nach der Reinigung noch im Abwasser enthalten sind, darf eine Vermischung mit sonstigem Abwasser erst nach erfolgter Reinigung vor der Einleitung in den Vorfluter (Gewässer, Kanalisation) erfolgen. Die Fällung von Kupferhydroxid aus ammoniakalischer Lösung ist im Einzelfall möglich.

EDTA - haltiges Abwasser bedarf jedenfalls einer gesonderten Behandlung. Das Kupfer kann durch katalytische Zementation oder chemische bzw. elektrolytische Rückgewinnung entfernt werden. EDTA selbst kann bei pH - Werten um 1,5 bis auf Restgehalte kleiner 200 mg/l auskristallisiert werden. Es wird abgetrennt, gewaschen und im Prozess wiederverwendet.

Cyanid-, chromat- und fluoridhaltiges Abwasser wird entsprechend den in Kap. 1.2.1.5 und 1.2.1.6 beschriebenen Verfahren behandelt.

Abwasser, welches Resists enthält, ist gesondert zu behandeln. Diese verursachen einen sehr hohen CSB - Gehalt des Abwassers. Als Behandlungsmethoden kommen die Membrantechnik (Ultrafiltration) oder die chemische Behandlung in Frage. Bei letzterer wird das Abwasser mit einer Eisen[III] - Chloridlösung versetzt und durch Säurezugabe auf pH 2 eingestellt. Die ungesättigten organischen Verbindungen der Resists polymerisieren, fallen als unlösliche Verbindungen aus und können abfiltriert werden. Mit diesem Verfahren können rund zwei Drittel des CSB entfernt werden.

Oxidationsmittelhaltige Konzentrate (zB. Chromate, Permanganate, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Natriumchlorit, Persulfate) werden vor Vermischung mit anderem Abwasser durch Zugabe von Reduktionsmitteln (zB. Dithionit oder Hydrogensulfit) behandelt.

Die bei der Behandlung der Abwasserteilströme anfallenden Rückstände (komplexbildnerhaltig/komplexbildnerfrei) sind gleichfalls getrennt zu sammeln, zu behandeln und zu entsorgen.

Restedelmetalle (Gold, Palladium) aus abgearbeiteten Aktivierungsbädern können durch Eindampfung aufkonzentriert und in der Sekundärmetallurgie verwertet werden.

#### 1.2.2.10 Herstellen von Batterien

##### a) *Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsmaßnahmen*

Bei der Herstellung von Bleiakkumulatoren kann die in der Elektrodenpastierung anfallende Aktivmasse gesammelt, entwässert und in den Pastiermischer zurückgeführt werden. Das bei der Entwässerung der Aktivmasse anfallende bleihaltige Filtrat kann bei der Reinigung der Pastiermaschine Verwendung finden. Bleischlamm, der bei der Entleerung der Formierbehälter von Zeit zu Zeit anfällt, kann zur Sekundärverhüttung weitergegeben werden. Bei der Entwässerung des Bleischlammes fällt wässriges bleihaltiges Filtrat an, das in der Formierung verwertet werden kann. Unbrauchbar gewordene Formiersäure muss der Abwasserbehandlung zugeführt werden, sofern nicht eine Aufarbeitung (zB. mittels Retardationsverfahren) möglich ist. Spülwasser aus der Plattenwäsche bei imprägnierten Elektroden kann über eine Mehrfachkaskade im Gegenstrom geführt werden. Säurehaltiges Waschwasser aus der Elektrodenwäsche kann zur Verdünnung konzentrierter Formier- oder Batteriesäure benutzt werden. Erhöhte Sulfatgehalte im Abwasser können in einer dreistufigen Fällungsanlage deutlich abgesenkt werden (Stufe 1 und 2 Fällung mit Kalkmilch, Stufe 3 Fällung mit Calciumaluminat). Waschwasser aus der Abluftwäsche kann im Kreislauf geführt werden; gereinigtes Prozessabwasser kann für das Anmaischen von Kalkmilch oder für die Rückspülung von Kiesfiltern eingesetzt werden.

Durch Einsatz des Depositverfahrens für gesinterte Anoden kann bei der Herstellung von alkalischen Akkumulatoren der Anfall von cadmiumhaltigem Abwasser praktisch vollständig vermieden werden. Bei Vernickelung von Gehäuseteilen oder Stahlbändern kann das Spülwasser über eine 2fach - Kaskade plus Ionentauscher im Kreislauf geführt werden; der Spülwasserverbrauch lässt sich damit auf unter 1 % des Verbrauches im Durchlaufbetrieb senken. Bei Mehrfachimprägnierung von Sinterbändern kommt für die Spülung die Mehrfachkaskadentechnik zur Anwendung.

Werden in einem Betrieb saure und alkalische Akkumulatoren hergestellt, so können zwecks Vermeidung zusätzlicher Aufsalzung die sauren und basischen Abwässer zur wechselseitigen Neu-

tralisation verwendet werden. Abwasser aus der Akkumulatorenherstellung enthält beträchtliche Feststoffmengen, die durch Filter oder Siebe abgetrennt, entwässert und in der Sekundärmetallurgie verwertet werden können.

Auf den Einsatz von Quecksilberchlorid im Elektrolyten für die Oberflächenamalgamierung des Zinkbleches beim Leclanché - Element kann heute weitestgehend verzichtet werden; dadurch kann der Quecksilberanteil in Alkali – Mangan - Zellen erheblich reduziert werden. Die künftige Entwicklung geht weiter in Richtung quecksilberfreier Primärzellen; ein geeigneter Substituent sind Lithiumzellen. Ihre Herstellung ist abwasserfrei, das Produkt enthält kein Quecksilber und kein Cadmium. Lithium – Batterien können Quecksilberbatterien aber noch nicht in allen Anwendungen ersetzen.

Quecksilberhaltiges Abwasser ist jedenfalls im Teilstrom zu behandeln (Entquickung).

b) *Abwasserreinigungsmaßnahmen*

Bei der Herstellung von *Bleiakkumulatoren* wird der Abwasseranfall bedingt durch

- Reinigungsvorgänge beim Pastieren
- Waschwasser aus dem Formieren
- Verbrauchte Säuren (zB. Formiersäure)
- Regenerate von Ionentauschern
- Anlagenreinigung.

Maßgebliche Abwasserinhaltsstoffe sind Bleiverbindungen (gelöst und ungelöst) und Sulfate.

Bei der Herstellung von *alkalischen Akkumulatoren* ist der Abwasseranfall bedingt durch

- Waschwasser für Hydroxide aus der Taschenplattenfertigung
- Waschwasser aus der Imprägnierung der Sinterbänder
- Waschwasser aus dem Formieren
- Verbrauchte Formierelektrolyte
- Regenerate von Ionentauschern
- Anlagenreinigung.

Das Abwasser ist belastet mit Nickelverbindungen (gelöst und ungelöst), Cadmiumverbindungen (gelöst und ungelöst als Nitrate oder Hydroxide) und Eisenverbindungen. Wird bei der Akku – Herstellung selbst vernickelt, so fallen zusätzlich im Abwasser Verschleppungen aus Entfettungs- und Dekapierbädern sowie aus Nickelelektrolyten an.

Bei der Herstellung von *Primärzellen* ist der Abwasseranfall bedingt durch

- Regenerate von Ionentauschern
- Spritzwasser aus der Salzauflösung in der Elektrolytherstellung
- Spritzwasser aus der Herstellung der Kathodenmasse
- Regenerate aus der Vernickelung
- Waschwasser von Knopfzellen
- Anlagenreinigung
- Galvanische Vernickelung und Entfettung von Stahlteilen, wenn Außenmäntel hergestellt werden.

Je nach Herstellungsprozess für Primärzellen kann das Abwasser Zink-, Mangan-, Cadmium-, Silber-, Quecksilber- oder Nickelverbindungen (gelöst oder ungelöst) enthalten; weiters können Chloride, Graphit, Ruß, Ammoniak oder Kalilauge im Abwasser angetroffen werden.

Bei der Herstellung von *Bleiakkumulatoren* werden Spül- und Spritzwasser gesammelt und in einer Neutralisationsfällung behandelt. Anschließend wird das Abwasser über Schlussfilter und Ionentauscher abgearbeitet. Diese Art der Reinigung reduziert den Sulfatgehalt des Abwassers nicht.

Im Falle einer geforderten Begrenzung des Sulfatgehaltes wird eine zweistufige Fällung erforderlich. Dabei wird zunächst mit Eisenchlorid bei pH 3,5 bis 4 gearbeitet und als zweite Stufe mit Kalkmilch bei pH 8,5 bis 9. Damit erreicht man weitgehende Gips- und Bleifällung. Mit nachgeschaltetem Kiesfilter und Schlusssionentauscher kommt man unter den geforderten Bleigehalt von 0,5 mg/l.

Konzentrate aus der Herstellung von Blei - Akkumulatoren (Formiersäure, Regenerate von Ionentauschern) werden separat gesammelt und in Chargenanlagen behandelt. Die sonstigen Abwässer erfordern wegen ihrer großen Menge meist eine Behandlung in Durchlaufanlagen. Auch Wasser aus der Körperpflege des Personals kann stark bleihaltig sein. Soll dieses Wasser gemeinsam mit dem Prozessabwasser behandelt werden, so ist zu beachten, dass in der Reinigung eingesetzte

Tenside etc. die verwendeten Ionentauscher schädigen können. Der Körperreinigungsvorgang ist daher zweistufig auszuführen, wobei in der ersten Stufe keine Tenside eingesetzt werden dürfen. Das bleihaltige Abwasser aus diesem ersten Reinigungsschritt kann sodann der Reinigungsanlage für das Prozessabwasser zugeführt werden.

Fällt bei der Herstellung von *alkalischen Akkumulatoren* cadmiumhaltiges Abwasser an, so ist es getrennt von sonstigem Abwasser zu erfassen und zu behandeln. Dabei werden alle Verfahrensschritte (Neutralisationsfällung, Filtration, Schlusssionentausch, Schlammentwässerung etc.) gesondert durchlaufen; dementsprechend sind auch getrennte Reinigungsanlagen für cadmiumhaltiges und cadmiumfreies Abwasser notwendig.

Bei Einsatz von Quecksilberverbindungen in der *Primärzellenherstellung* (zB. Zink - Braunstein - Batterien, Quecksilberoxid - Zink - Zellen) wird das gesondert zu erfassende quecksilberhaltige Abwasser in einer Chargenanlage gereinigt. Liegt das Quecksilber in zweiwertiger Form im Abwasser vor, wird eine alkalische Fällung mit Natronlauge in Gegenwart von Eisen als Flockungsmittel durchgeführt; bei einwertigem oder metallischem Quecksilber erfolgt die Oxidation mit Wasserstoffperoxid oder Caroat in Kombination mit einem speziellen Eisen- oder Jodidkatalysator. Danach erfolgt Schlussneutralisation, -filtration und -ionentausch. Werden mit dieser Maßnahmenkombination die geforderten Emissionsbegrenzungen für Quecksilber nicht unterschritten, muss eine Abwasserbehandlung mit anorganischen oder organischen Sulfiden erfolgen.

Quecksilberfreies Abwasser aus der Primärzellenfertigung stammt primär aus der Anlagenreinigung. Es wird gemeinsam mit dem Spülwasser aus der Vernickelungsanlage und Ionentauscherregeneraten aus der Brauchwasseraufbereitung mit konventioneller Reinigungstechnik (Fällungsneutralisation, Filtration, Ionentausch) behandelt; dabei dient Natronlauge als Fällungsmittel und Eisen[III] - Chlorid als Flockungsmittel. Die Behandlung erfolgt wegen der geringen Abwassermengen in Chargenanlagen. Bei Vorliegen höherer Konzentrationen von Ammoniak am Abwasser kann die Anordnung von selektiven Kationentauschern erforderlich werden, um kationische Metall - Amin - Komplexe zu entfernen. Restkonzentrationen von Quecksilber müssen durch Nachschalten eines quecksilberselektiven Ionentauschers aus dem Abwasser eliminiert werden.

#### 1.2.2.11 Emaillieren

##### a) *Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsmaßnahmen*

Hinsichtlich des Abwassers aus der Vorbehandlung der Werkstücke gelten die Ausführungen in Kap. 1.2.2.1 sinngemäß (Badpflege bei Entfettungs-, Beiz- und Vernickelungsbädern, Kaskaden-spültechnik etc.). Abgearbeitete Schwefelsäurebeizen können durch Einsatz des Retardationsverfahrens regeneriert werden.

Chromathaltiges Spülwasser kann über Ionentauscher ebenso im Kreis geführt werden wie Spülwasser aus dem Vernickeln oder Verzinken; die Regenerate dieser Ionentauscher sind – sofern die in ihnen enthaltenen Metalle nicht recycelbar sind – in Chargenanlagen zu behandeln. Durch Einsatz vorgemahlener Fritten lässt sich der Abwasseranfall aus der Frittenbereitung minimieren.

Das angewandte Emaillierverfahren entscheidet wesentlich über den Anfall von Abfallmaterial; bei konventionellem Spritzemaillieren ist der Overspray doppelt so hoch wie bei elektrostatischem Spritzen; ähnlich ist die Relation bei der Emailaufbringung zwischen konventionellem Tauchen und Elektrotauchen.

Die Abluft aus dem Einbrennprozess im Emaillierofen enthält gasförmige Fluoride; diese können mit Trockenadsorption aus der Abluft entfernt werden.

*b) Abwasserreinigungsmaßnahmen*

Der Abwasseranfall ist beim Emaillieren bedingt durch

- unbrauchbar gewordene Bäder aus der Vorbehandlung der Werkstücke (Entfettungsbäder, borat-, nitrit- und sodahaltige Beiz- und Neutralisationsbäder)
- Bäder aus der Vernickelung
- Spülwasser
- Anlagenreinigung
- Emailschnitten
- Abluftwäsche aus Spritzkabinen
- Emailschlammwässerung.

Konzentrate aus der Beize sind einer Wiederverwertung zugänglich (Retardationsverfahren). Elektrolyte aus der Verzinkung sind bei geeigneten Pflegemaßnahmen sehr langlebig.

Aus den Vorrichtungen zum Vermahlen, Umpumpen oder Sieben der Fritten sowie aus den Anlagen zur Emailverarbeitung fällt stark feststoffbelastetes Abwasser an. Mitunter wird Nitrit als Stellmittel in der Schlickerherstellung verwendet, sodass das Abwasser Nitrit enthalten kann.

Beim Emailauftrag durch Tauchverfahren oder Spritzverfahren fällt Abwasser an (Spülwasser bzw. Overspray). Bei konventionellem Emaillieren wird pro Arbeitsgang rund 30 bis 50 l Spülwasser pro Quadratmeter Werkstückoberfläche verbraucht; bei der Direktemaillierung benötigt man 50 bis 70 l/m<sup>2</sup>. Durch Einsatz von Kaskadenspültechnik lässt sich der Frischwasserverbrauch in der Spülung stark reduzieren.

Die Abwasserreinigung hat nach den gleichen Grundsätzen und Verfahren zu erfolgen wie in Kap. 1.2.1.5 beschrieben, dh. chromat-, nitrit- und mineralöhlhaltiges Abwasser ist getrennt zu erfassen und in einer Chargenanlage zu behandeln. Abwasser aus der Schlickerbereitung kann nach Feststoffabtrennung durch Sedimentation oder Flockung der Neutralisationsanlage zugeführt werden.

Emulsionstrennung ist erforderlich, wenn Entfettungsbäder mit erhöhtem Öl- oder Fettgehalt abgearbeitet werden müssen. Gebräuchlich ist der Einsatz von Säurespaltung oder Membranverfahren. Nach der Teilstrombehandlung können die Abwässer einer gemeinsamen Neutralisationsfällung zugeführt werden.

Das von den Feststoffen befreite Abwasser aus der Emailverarbeitung reagiert schwach alkalisch; es wird üblicherweise in einer Chargenanlage behandelt. Dabei werden durch Zugabe von Eisensulfat bei pH 6,5 und anschließender Neutralisation mit NaOH oder Kalkmilch bei gleichzeitiger Belüftung die feindispersen Emailbestandteile geflockt. Die Abtrennung der ungelösten Reaktionsprodukte erfolgt durch Sedimentation oder Filtration. Schlickerwasser, welches cadmiumhaltige Pigmente enthält, ist getrennt zu erfassen und zu reinigen.

Bei Einsatz von Polyphosphaten als Komplexbildner in Entfettungsbädern müssen diese (zB. durch Ansäuern) gespalten werden; die in den Bädern enthaltenen Metalle werden als Hydroxide gefällt. Die Behandlung wird in Chargenanlagen durchgeführt.

Wird in der Produktion nur eine Emailart angewandt, so ist eine Wiederverwertung des Emailschlammes nach Entwässerung möglich. Das aus der Feststofftrennung resultierende Klarwasser kann in der Anlagenreinigung oder für die Spritzkabinenberieselung verwendet werden.

### 1.2.2.12 Lackieren

#### a) *Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsverfahren*

Der Einsatz von Badpflegemaßnahmen kann die Standzeit der Entfettungsbäder wesentlich verlängern (Faktor 5 bis 10). Als Maßnahmen kommen in Betracht

- Vorentölung der Werkstücke durch Abschleudern
- Aufteilung des Entfettungsbereiches in Vor- und Nachfettung
- Mechanische Vorreinigung der Werkstücke
- Filtersysteme für Bäder im Haupt- oder Nebenschluss zur Entfernung von partikulärem Schmutz
- Skimmer oder Ölabscheider für nicht emulgiertes Öl, bei Großanlagen auch Separatoren oder Zentrifugen
- Chemikalienauswahl (Demulgierende Wirkung)
- Membranverfahren (Ultrafiltration)
- Biologische Reinigung des Spülwassers.

Phosphatierbäder können zur Standzeitverlängerung über Filtereinheiten zwecks Feststoffabtrennung geführt werden. Bei Einsatz kombinierter Entfettungs - Phosphatierbäder können Einrichtungen zur mechanischen Abtrennung von Schwebstoffen in Kombination mit Einrichtungen zur Fett- und Ölabtrennung (Separatoren, Skimmer etc.) angewandt werden; auch Ultrafiltrationsanlagen stehen in Anwendung.

Phosphatierlösungen und –chemikalien sind kreislauffähig. Zinkphosphatierlösungen enthalten Zink, Nickel und als Beschleuniger Nitrit und Chlorat. Im Phosphatierprozess fällt bei Behandlung eiserner Werkstücke oder –flächen zinkhaltiger Eisenphosphatschlamm an, der durch Filtrieren oder Dekantieren abgetrennt wird. Das Filtrat aus der Schlammentwässerung kann ins Phosphatierbad zurückgegeben werden.

Beizbäder mit Phosphorsäure (5 bis 15 %) reichern sich stark mit Eisen an; letzteres kann durch stark saure Kationentauscher entfernt werden. Dadurch sind Standzeitverlängerungen möglich.

Chromatierlösungen können bei Führung über stark saure Kationentauscher von Fremdionen befreit werden (ausgenommen Passivierlösungen nach Zinkphosphatierungen).

Beim Spülwassereinsatz sind Kaskaden- oder kaskadenähnliche Verfahren Stand der Technik. Einsatzbereiche sind die Entfettung, Eisenphosphatierung, Zinkphosphatierung, Chromatierung und Elektrophoresebeschichtung. Spülwasser aus der Elektrotauchlackierung wird über Ultrafiltration gereinigt; dabei zurückgehaltene Lackpartikel werden dem Lackbad zurückgegeben.

Bei großen Lackierkabinen erfolgt die Abscheidung von Lacknebel mit nassen Verfahren; das Wasser aus der Lackierkabine wird im Kreislauf geführt. Durch kontinuierlichen Lackschlamm-austrag kann die Standzeit des Lackkabinenwaschwassers stark verlängert werden; der Lackschlamm wird durch Kratzförderer, Absetzbehälter, Zentrifugen oder Dekanter entfernt.

*b) Abwasserreinigungsmaßnahmen*

Der Abwasseranfall in Lackierereien ist bedingt durch

- verworfene Reinigungs- und Entfettungsbäder
- verworfene Phosphatierbäder und/oder Chromatierbäder
- Spülwasser aus der Entfettung, Phosphatierung oder Chromatierung
- Spülwasser und Regenerate von Ionentauscheranlagen
- Flüssige Rückstände aus Recyclinganlagen und aus der Abluftreinigung
- Anlagenreinigung.

Von der Beschaffenheit kann das Abwasser in zwei Arten unterteilt werden

- Abwasser aus der Vorbehandlung mit überwiegend anorganischen Inhaltsstoffen (Säuren, Basen, Phosphate, Fluoride, Schwermetalle, Beizsalze)
- Abwasser aus dem Lackieren und Entlacken mit überwiegend organischen Inhaltsstoffen (Lösungsmittel wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Aromaten, stickstoff- und schwefelhaltige organische Verbindungen).

Das Abwasser fällt kontinuierlich an bei Spülprozessen der Vorbehandlung, der Elektrotauchlackierung und der Entlackung. In allen anderen Fällen erfolgt der Abwasseranfall diskontinuierlich. Bei Einsatz wassersparender Spültechniken kann die Abwasserreinigung ausschließlich in Chargenanlagen durchgeführt werden.

Nitrit- und chromathaltige Teilströme sind gesondert zu erfassen und zu behandeln. Die vorbehaltenen Teilströme werden vor der Neutralisation in einem Pufferbecken zusammengeführt zwecks wechselseitiger Neutralisation. Die Abscheidung der Metalle erfolgt im Wege einer Neutralisationsfällung als Hydroxide.

Filtrate aus Membrananlagen (zB. Ultrafiltration) werden gleichfalls mit Neutralisationsfällung behandelt. Bei Ultrafiltrat aus Kataphoreseanlagen können erhöhte Bleikonzentrationen auftreten; das Blei ist als Hydroxid oder Phosphat fällbar. Genügt eine gewöhnliche Fällungsneutralisation nicht zur Einhaltung der geforderten Grenzwerte, so sind weitergehende Maßnahmen (wie in Kap. 1.2.2.1 beschrieben) notwendig.

Abwasser aus der Spritzlackierung kann im Kreislauf über eine Koagulieranlage geführt werden. In dieser Anlage sollten Koaguliermittel eingesetzt werden, die das Koagulat chemisch nicht verändern, sodass der anfallende Lackschlamm wiederverwertet werden kann. In halbjährlichen bis jährlichen Intervallen wird der Kreislauf geöffnet und das Wasser abgelassen; vor der Einleitung wird es einer Flockung, Neutralisation und Filtration unterzogen. Bei wasserverdünnbaren Lacken ist auf Grund der höheren Wasserlöslichkeit der eingesetzten organischen Lösungsmittel die organische Belastung des Abwasser höher als bei konventionellen Lacksystemen; die Inhaltsstoffe sind einer biologischen Behandlung zugänglich. Als weitere Abwasserbehandlungsmaßnahme kommen Membranverfahren oder die Destillation bei hohen Lösungsmittelkonzentrationen in Betracht.

Bei verschiedenen gleichzeitig durchgeführten Lackierprozessen werden die Lackschlämme getrennt erfasst, weil dies die Wiederverwertbarkeit erleichtert. Lackschlamm aus dem Kabinenumlaufwasser darf nicht durch andere Stoffe verunreinigt werden. Die Lackschlammmenge kann durch hochwirksame Applikationstechniken und optimierte Einstellung und Steuerung der Sprühvorrichtungen wesentlich gesenkt werden. Beim Einsatz von Wasserlacken wird Overspraylack durch Ultrafiltration zurückgewonnen; der rückgewonnene Lack wird dem Neulack zugemischt. Soweit als möglich sollten Nasslackierverfahren durch trockene Pulverlackierungsverfahren (Pulverbeschichtungen) ersetzt werden.

#### 1.2.2.13 Mechanisches Bearbeiten

##### a) *Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsmaßnahmen*

Bei den Vermeidungs-, Verminderungs- und Verwertungsverfahren wird auf die Rückgewinnung und Kreislaufführung von Schleifmitteln, Schneidölen, Entfettungsmitteln und Tensiden besonders geachtet. Die Fertigungspläne sollten ua. auch mit dem Ziel erstellt werden, den Einsatz von Kühlschmierstoffen, Entfettungsmitteln und Schleifmitteln so zu steuern, dass keine Stoffe mit gefährlichen Eigenschaften eingesetzt werden müssen. Derartige Stoffe sind im Bereich der mechanischen Bearbeitung

- sekundäre Amine
- Nitroverbindungen
- EDTA und ihre Salze
- Halogenorganische Verbindungen
- Metallorganische Verbindungen
- Formaldehyd.

Des Weiteren sollte auf den Einsatz nichtionischer Tenside wie Alkylphenoethoxylate (APEO) weitestgehend verzichtet werden, da sie biologisch sehr schwer abbaubar sind.

Den größten Reduktionseffekt in Bezug auf die anfallende Abwassermenge übt die Einrichtung wassersparender Spültechniken aus (siehe Kap. 1.2.1.3). Die Verminderung von Verschleppungsverlusten kann einen beträchtlichen Beitrag zur Reduktion ausgetragener Schadstofffrachten bewirken; sowohl im chemischen Bereich (Badzusammensetzung, Badpflege, etc.) wie im mechanischen Bereich (Abtropfzeilen, Werkstückbewegung etc.) sind vielfältige Möglichkeiten verfügbar.

Die innerbetrieblichen Vorkehrungen zur Maximierung der Badstandzeiten konzentrieren sich auf die optimale Chemikalienauswahl und die Badpflege. Die Beurteilung des Nutzens der Standzeitverlängerungsmaßnahmen muss in jedem Einzelfall vorgenommen werden, wobei sowohl ökonomische wie auch ökologische Kriterien zu beachten sind.

In der Regel wird die Minimalmengen - Kühlschmierung eingesetzt, bei welcher das Kühlschmiermittel durch enge Kanäle an die Bearbeitungsstelle geführt wird; damit lassen sich große Volumina an Kühlschmiermitteln vermeiden.

Folgende Maßnahmen der Standzeitverlängerung für Kühlschmieremulsionen können in Betracht gezogen werden:

- Vermeidung von Einschleppungen
- Entfernen von Feststoffen (Filter, Zentrifugen, Zyklone)
- Entfernen von freiem (nicht emulgiertem) Öl mit Skimmern, Membranverfahren oder Ringkammerentöler
- Nachschärfen mit Kühlschmierkonzentraten
- Biozideinsatz bei großen Umwälzmengen
- Ergänzung von Wasserverlusten durch Nachspeisen von entsalztem Wasser.

Die angeführten Maßnahmen lassen sich in zentralen Umwälzanlagen besonders wirksam einsetzen. Durch Zusammenfassung der Kühlschmierstoffversorgung für die Einzelanwender in einer zentralen Anlage lassen sich Pflege, Wartung und Überwachung vereinfachen und verbessern.

Im Bereich der Entfettung kann durch mehrstufige Arbeitsweise die Standzeit der Bäder signifikant verlängert werden. Bei Einsatz geeigneter Tenside können Entfettungsbäder mittels Membrantechnik entölt werden; das Permeat wird im Kreislauf geführt.

Beim Gleitschleifen können sowohl Prozesschemikalien wie auch Prozesswasser im Kreis geführt werden. Durch sortenreine Bearbeitung von Metallen und Legierungen und ausreichende Vorbehandlung lassen sich wirksame Einsparungen erzielen. Bei den Einsatzstoffen kann zumeist auf komplexbildnerfreie Mittel zurückgegriffen werden. Die Prozesslösungen können unter Einsatz von mechanischen oder physikalischen Reinigungsmaßnahmen Standzeiten von mehreren Monaten erreichen.

#### *b) Abwasserreinigungsmaßnahmen*

Der Abwasseranfall bei der mechanischen Bearbeitung ist bedingt durch

- verbrauchte Kühlschmieremulsionen
- verbrauchte Entfettungsbäder
- Spül- und Waschwässer
- Anlagenreinigung.

Besonders abwasserrelevant sind die verbrauchten Kühlschmieremulsionen. Sie fallen in der Regel diskontinuierlich an. Die Menge ist abhängig von der Größe der Versorgungssysteme. Einzelbefüllte Maschinen oder kleine Zentralanlagen liefern Kühlschmieremulsionen bis 5 m<sup>3</sup>; bei Groß-

anlagen können bei Entleerung mehrere 100 m<sup>3</sup> Emulsion abgelassen werden. Die verbrauchten Emulsionen sind komplexe Stoffgemische, deren Zusammensetzung aus der Rezeptur der Konzentrate und den Einschleppungen während der Bearbeitungsprozesse stammt (siehe hierzu Kap. 1.1.13.3).

Im Anschluss an die mechanische Bearbeitung erfolgt in der Regel eine Reinigung der Werkstücke, um die Beölung und Verschmutzung zu entfernen. Dabei fallen ölhaltige Waschwässer oder verschmutzte organische Lösungsmittel an (halogenhaltig oder halogenfrei). Die Entsorgung der wässrigen Lösungen kann gemeinsam mit den verworfenen Kühlschmierstoffen erfolgen. Bei Einsatz von CKW in der Werkstückreinigung ist auf strikte Trennung der Prozessschritte bzw. strikte Vermeidung des Kontaktes von Wasser mit den Lösungsmitteln zu achten. Organische Lösungsmittel dürfen nicht über das Abwassersystem entsorgt werden; sie sind einer Regeneration (in der Regel Redestillation) zu unterwerfen.

Bei Gleitschleifprozessen kann das Prozessabwasser diskontinuierlich oder kontinuierlich in einer Größenordnung von 0,03 bis 3 m<sup>3</sup>/h anfallen. Das Abwasser enthält neben äußerst feinverteiltem Metall- und Schleifkörperabrieb auch Tenside, Komplexbildner, Metalle, Mineralöle etc.

Die Abwasserreinigung verfolgt folgende Ziele:

- Auftrennung der Inhaltsstoffe in freies Öl, Wasser und Feststoffe bei Emulsionen und Waschwasser
- Entfernung prozessbedingter Inhaltsstoffe im Gleitschleifabwasser durch Fällung/Flockung und Feststoffabscheidung
- Endbehandlung gemäß Kap. 1.2.1.5 mit Neutralisationsfällung, Feststoffabscheidung und Schlusssionentausch.

Für die Trennung der Öl – Wasser - Gemische stehen folgende Verfahren zur Verfügung:

- Membrantechnik (Mikrofiltration, Ultrafiltration), mit welcher eine Konzentration an Kohlenwasserstoffen im Permeat von rund 20 mg/l und ein Konzentrat (Retentat) von 30 – 50 % Ölgehalt erzielt wird; das Retentat wird weiter aufkonzentriert (zB. durch Verdampfen) und der Altölentsorgung zugeführt
- Adsorptionsverfahren, bei welchen ein Adsorbens (zB. Bentonit, Kieselgur, Eisen- oder Aluminiumsalze) die Ölabtrennung besorgt; (wegen der großen anfallenden Schlamm-

mengen wird die Adsorption nur in Einzelfällen bei schwach belasteten Wässern eingesetzt)

- thermische Verfahren (Verdampfertechnik), bei denen ein uU. kreislauffähiges Kondensat und ein konzentrierter Rückstand mit hoher Öl-, Metall-, Salz- und Feststoffbelastung anfällt
- chemische Verfahren, bei welchen durch Aufhebung der Oberflächenladung der kolloidal verteilten Öltröpfchen eine Destabilisierung der Emulsion erfolgt; eingesetzt werden als Spaltnittel organische Substanzen oder Mineralsäuren und -salze. Während die mineralischen Salz- oder Säurespalter in der wässrigen Phase verbleiben, wandern die organischen Spaltchemikalien in die abgetrennte Ölphase und belasten das Abwasser nicht.

## **2 Geltungsbereich**

Im Hinblick auf die in Kap. 1 beschriebenen Tätigkeiten wird der Geltungsbereich der AEV Oberflächenbehandlung derart eingegrenzt, dass alle nachstehend genannten Tätigkeiten der Behandlung metallischer Oberflächen einschließlich der zugehörigen Vor-, Zwischen- und Nachbehandlungen erfasst werden:

1. Galvanisieren (einschließlich des Galvanisierens vorbehandelter nicht metallischer Werkstücke aus Glas, Kunststoff oder Keramik)
2. Beizen
3. Anodisieren
4. Brünieren
5. Feuerverzinken
6. Feuerverzinnen
7. Wärmebehandeln
8. Phosphatieren
9. Herstellen von Leiterplatten
10. Herstellen von Batterien
11. Emaillieren
12. Lackieren
13. Mechanisches Bearbeiten.

Bei zahlreichen Tätigkeiten nach Z 1 bis 13 fällt aus dem Herstellungsprozess belastete Abluft an, die mit nassen Systemen gereinigt wird. Im Abwasser aus dieser Abluftreinigung sind meist die gleichen Stoffe enthalten wie im Prozessabwasser, sodass eine gemeinsame Behandlung dieser Wässer den gleichen Reinigungserfolg verspricht wie separate Behandlung. Eine Teilstrombehandlung des Abwassers aus der Abluftreinigung ist daher nicht erforderlich, sodass Abwasser aus der Reinigung von Abluft der Prozesse nach Z 1 bis 13 in den Geltungsbereich der Verordnung miteinbezogen wird.

In Betrieben mit Tätigkeiten der Z 1 bis 13 können neben dem Prozessabwasser noch folgende Abwässer anfallen:

- Abwasser aus Kühlsystemen und Dampferzeugern
- Abwasser aus der Wasseraufbereitung
- Abwasser aus Laboratorien
- Häusliches Abwasser.

Für die genannten Abwässer gelten jeweils eigene AEVEN. Bei gemeinsamer Ableitung derartiger Abwässer mit Prozessabwasser der Z 1 bis 13 sind die Mischungs- und Teilstrombehandlungsregeln des § 4 Abs. 5 bis 7 AAEV zu beachten.

Ein komplexes Problem des Geltungsbereiches der AEV Oberflächenbehandlung ist die Frage der Abgrenzung zu anderen gewerblich - industriellen Tätigkeiten, insbesondere jener der Eisen - Metallindustrie. Es gelten folgende Abgrenzungen

- a) Abwasser aus dem Versilbern oder Verkupfern von Flachglas (Spiegelherstellung) oder dem Versilbern kleinstückiger Glaskörper fällt in den Geltungsbereich der AEV Glasindustrie
- b) Abwasser aus der Wärmebehandlung von Werkstücken ohne chemische Umwandlung der Werkstückoberflächen im Rahmen der Eisen- und Stahlherstellung und –verarbeitung fällt in den Geltungsbereich der AEV Eisen-Metallindustrie
- c) Abwasser aus der Veredelung der Oberflächen von Halbzeug oder Halbfertigerzeugnissen mit kontinuierlichen Verfahren im Rahmen der Eisen- und Stahlherstellung und –verarbeitung fällt in den Geltungsbereich der AEV Eisen – Metallindustrie.

Bei gemeinsamer Ableitung von Abwasser gemäß Z 1 bis 13 mit Abwasser der lit. a bis c gelten die Mischungs- und Teilstrombehandlungsregeln des § 4 Abs. 5 bis 7 AAEV.

### **3 Gegenwärtige Entsorgungssituation**

Die in Kap. 1 beschriebenen Prozesse kommen in einer großen Anzahl von Betrieben der metallverarbeitenden Gewerbe und Industrien zur Anwendung. Als wichtigste können genannt werden:

- Stahl- und Leichtmetallbau
- Fahrzeugbau
- Schiffs- und Luftfahrzeugbau
- Elektrotechnik
- Feinmechanik, Optik und Uhrenherstellung
- Eisen-, Blech- und Metallwarenindustrie (Investitionsgüterherstellung)
- Instrumentenbau, Haushaltsartikel, Spiel-, Schmuck- und Sportwaren (Konsumgüterherstellung).

Die Herstellungsprozesse werden vom großindustriellen bis zum kleingewerblichen Maßstab eingesetzt. Eine genaue Anzahl der Einleiter, die diesen Branchen angehören, ist nicht eruierbar. Vorsichtige Schätzungen sprechen von etwa 5000 existierenden Betrieben; ein Großteil von ihnen leitet das Produktionsabwasser in öffentliche Kanalisationen ein.

Im Hinblick auf die von der Behandlung metallischer Oberflächen ausgehenden Gefahren für die Gewässer kommt der Vollziehung der Bestimmungen zur Emissionsbegrenzung im Abwasserbereich besondere wasserwirtschaftliche Bedeutung zu. Aus der Behandlung metallischer Oberflächen können große Frachten an Schwermetallen, Kohlenwasserstoffen, Cyaniden, halogenierten organischen Verbindungen, Komplexbildnern etc. emittiert werden. Es war daher ein besonderes Anliegen nach der WRG - Novelle 1990, so bald als möglich Emissionsgrenzwerte für diese Sparte in Kraft zu setzen. Dies ist im September 1992 durch die Kundmachung von BGBl. Nr. 609/1992 erfolgt. Flankierend wurden mit der Indirekteinleiterverordnung BGBl. II Nr. 222/1998 derartige Einleitungen in öffentliche Kanalisationen der Bewilligungspflicht nach § 32b WRG 1959 unterstellt.

Im Zuge der Anpassung bestehender Einleitungen an den verordneten Stand der Technik ist es gelungen, im Bereich der Schwermetallemissionen signifikante Reduktionen zu erreichen. Diese

Fortschritte kommen sowohl den Gewässern wie auch den von den Indirekteinleitungen betroffenen öffentlichen Kanalisationsunternehmen zugute (Klärschlammproblematik).

Durch die gesetzlichen Vorgaben im Chemikalienbereich ist auch beim Einsatz halogener organischer Verbindungen eine Entlastung eingetreten, obwohl in manchen Fällen noch immer LHKW als z.B. Entfettungsmittel eingesetzt werden. Bezüglich der sonstigen in der Oberflächenbehandlung eingesetzten organischen Verbindungen ist nach wie vor Handlungsbedarf gegeben. Dieser Bereich ist in der Erstfassung der AEV Oberflächenbehandlung noch nicht ausreichend abgedeckt. Der in der Überwachung dafür eingesetzte Parameter CSB erfasst organische Stoffe nur summarisch, ohne über das Umweltverhalten einzelner Stoffe oder Stoffgruppen etwas auszusagen. Besonders ins Visier der Kritik geraten dabei die organischen Komplexbildner, die als langlebige und anreicherungsfähige Substanzen ein beträchtliches gewässerschädigendes Potenzial aufweisen und unter die Definition des Begriffes „gefährlich“ nach § 33a WRG fallen. Ethylen-diamintetraessigsäure (EDTA), ihre Homologen und deren Salze als Paradebeispiele für schwer abbaubare organische Verbindungen, die Remobilisierungen abgelagerter Schadstoffe in Gewässersedimenten auslösen können, sollten – wie auch andere schwerabbaubare organische Verbindungen - möglichst rasch aus allen Anwendungen entfernt werden.

Neben den LHKW kommen in einigen Anwendungsbereichen der Oberflächenbehandlung halogenorganische Verbindungen zur Anwendung, deren Umweltverhalten als kritisch angesehen wird (Hochdruckadditive, Hydrauliköle, Befettungsmittel, Wasserverdränger etc.). Auch bei diesen Substanzen sollten raschestmöglich Substitutionsprodukte bzw. Ausstiegsstrategien gefunden werden.

#### **4 Stand der Technik**

Für die in Kap. 1 detailliert beschriebenen Tätigkeiten der Behandlung metallischer Oberflächen können zusammengefasst folgende Verfahren des Standes der Technik identifiziert werden:

1. Einsatz von Verfahren zur sortenreinen Rückgewinnung von Roh-, Arbeits- oder Hilfsstoffen aus Prozessbädern oder Spülwässern (zB. Dialyse oder Elektrodialyse für Nickel, Eindampfung oder Verdunstung für Glanz- oder Hartchrom, Fällung für Zink);

2. Behandlung von Prozessbädern mittels geeigneter Verfahren wie Membranfiltration, Ionentausch, Elektrolyse, thermische Verfahren etc. zur weitestgehenden Verlängerung der Standzeiten (Badpflegemaßnahmen);
3. Rückhalt von Badinhaltsstoffen mittels verschleppungsarmer Warentransportmethoden, Spritzschutz, optimierter Badzusammensetzung etc.;
4. Mehrfachnutzung von Spülwässern mittels geeigneter Verfahren wie Kaskadenspülung, Spritzspülung, Kreislaufführung mittels Ionentauscher etc.;
5. Rückgewinnung oder Rückführung dafür geeigneter Badinhaltsstoffe aus Spülbädern in die Prozessbäder;
6. weitestgehende Einschränkung des Einsatzes von Polyaminocarbonsäuren und deren Salzen; Rückgewinnung von EDTA und ihren Salzen aus Chemisch - Kupferbädern und deren Spülwässern;
7. soweit aufgrund der eingesetzten Produktionsverfahren möglich gesonderte Erfassung und Behandlung von komplexbildnerhaltigen und komplexbildnerfreien Prozessbädern und Spülwässern zwecks Verhinderung der Bildung von schwer zerstörbaren Schwermetallkomplexen;
8. soweit aufgrund der eingesetzten Produktionsverfahren möglich Verzicht auf den Einsatz von Arbeits- oder Hilfsstoffen mit wassergefährdenden Eigenschaften; Beachtung der ökotoxikologischen Angaben in den Sicherheitsdatenblättern der eingesetzten Stoffe; Einsatz von organischen Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffen, insbesondere Komplexbildnern, die eine Gesamtabbaubarkeit durch aerobe Mikroorganismen in einem wässrigen Milieu von größer als 80 % nach einer Testdauer von 28 Tagen aufweisen (ÖNORM EN ISO 7827 Februar 1996);
9. bevorzugter Einsatz physikalischer oder physikalisch - chemischer Verfahren zur Zerstörung von Komplexbildnern oder zur Cyanid- und Nitritoxidation; bei Einsatz chemischer Verfahren bevorzugte Anwendung von Ozon, Wasserstoffperoxid oder anderer Persauerstoffverbindungen; weitestgehender Verzicht auf den Einsatz von halogenhaltigen oder halogenabspaltenden Chemikalien;

10. gesonderte Erfassung und Reinigung saurer, basischer, chromat-, cyanid-, nitrit-, komplexbildner- und sulfathaltiger Abwasserteilströme;
11. Einsatz von Pufferbecken oder anderen gleichwertigen Maßnahmen zur Abminderung von Abwassermengen- und Schmutzfrachtspitzen;
12. Einsatz physikalischer, physikalisch - chemischer oder chemischer Abwasserreinigungsverfahren für einzelne Teilströme (zB. Oxidation/Reduktion, Fällung, Flockung, Emulsionspaltung, Zementation, Extraktion, Membrantechnik, Elektrolyse) und für das Gesamtabwasser (zB. Neutralisation, Sedimentation, Filtration, Fällung/Flockung, Ionentausch);
13. vom Abwasser gesonderte Erfassung und Verwertung der bei der Produktion oder bei der Abwasserreinigung anfallenden Rückstände oder deren externe Entsorgung als Abfall (AWG, BGBl. Nr. 325/1990).

## **5 Parameterauswahl und Emissionsbegrenzungen**

### **5.1 Parameterauswahl**

Abwasser aus der Behandlung metallischer Oberflächen kann aufgrund der Vielzahl eingesetzter Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe, aber auch aufgrund der Bestandteile der bearbeiteten Werkstücke eine nicht im einzelnen kontrollierbare Anzahl von Stoffen oder Stoffgruppen enthalten. Aufgabe der Behörde (und des Kanalisationsunternehmens bei Indirekteinleitung) ist es, in sinnvoller Weise jene Stoffe und Parameter auszuwählen, die in die Überwachung einzubeziehen sind.

Allgemein eingesetzt zur Überwachung der Abwasserbeschaffenheit werden die Parameter Temperatur, Abfiltrierbare Stoffe und pH - Wert. Sie kontrollieren den Wärmeinhalt, den Feststoffgehalt und den Säure-Basen-Gehalt des Abwassers.

Der Parameter Toxizität soll eine summarische Aussage über die Gefährlichkeit der Abwasserinhaltsstoffe gegenüber Wasserorganismen ermöglichen. Bei Indirekteinleitung des Abwassers ist zu gewährleisten, dass keine Gefahr für die Biozönose der öffentlichen Abwasserreinigungsanlage besteht und die Abbauprozesse in der öffentlichen Kläranlage nicht beeinträchtigt werden.

Als Metalle oder Metalloide können im Einzelfall Aluminium, Arsen, Barium, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt, Eisen, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Selen, Silber, Zink oder Zinn im Abwasser auftreten. Sie stammen aus in Lösung gegangenen Werkstückanteilen (Hauptmetalle, Legierungsbestandteile), aus Arbeits- und Hilfsstoffen (zB. Bäder und deren Zusätze) sowie aus Chemikalien, die in der Abwasserreinigung zugesetzt werden (Eisen, Aluminium etc.).

Freies Chlor stammt im wesentlichen aus der Cyanid- oder Nitritoxidation. Ammonium ist Einsatzstoff in den Verfahren der Oberflächenbehandlung, entsteht aber auch bei der Cyanidoxidation.

Cyanid ist Arbeitsstoff in der Galvanik und der Wärmebehandlung; es kann als Freies Cyanid und als komplex gebundenes Cyanid vorliegen.

Fluorid, Phosphor, Sulfat und Nitrit stammen aus dem Einsatz von Arbeitschemikalien. Sulfid stammt praktisch ausschließlich aus der Metallfällung bei der Abwasserreinigung.

Die organischen Inhaltsstoffe des Abwassers werden über die Parameter CSB, AOX, Schwerflüchtige lipophile Stoffe, Summe der Kohlenwasserstoffe und POX erfasst. Besondere Bedeutung kommt dem CSB zu, da er auch ersatzweise den organischen Kohlenstoff (TOC), die biochemisch leicht oxidierbaren Stoffe (BSB<sub>5</sub>) und die Tenside miterfasst. Daneben werden auch oxidierbare anorganische Inhaltsstoffe des Abwassers (zB. zweiwertiges Eisen, Sulfid, Nitrit etc.) bei der CSB-Bestimmung miterfasst.

Halogenorganische Verbindungen werden durch den Parameter AOX erfasst. Derartige Verbindungen werden als Roh-, Arbeits- oder Hilfsstoffe ins Abwasser eingebracht, entstehen aber auch durch chemische Reaktion im Abwasser selbst (zB. bei der Cyanidoxidation mit Chlorbleichlauge).

Die Parameter Summe der Kohlenwasserstoffe und Schwerflüchtige lipophile Stoffe erfassen Fette, Öle, Kohlenwasserstoffe und sonstige hydrophobe Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe, die einerseits gefährlichen Charakter haben können und andererseits zu gravierenden Problemen bei der Abwasserreinigung führen können (speziell bei Indirekteinleitung in eine öffentliche Kanalisation).

Der Parameter POX ist nur in jenen Fällen anzuwenden, in denen leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe in der Fertigung eingesetzt werden.

## 5.2 Emissionsbegrenzungen

Die Emissionsbegrenzungen des Anhanges A der AEV Oberflächenbehandlung beziehen sich auf die Beschaffenheit des Abwassers an der Einleitungsstelle in ein Fließgewässer oder eine wasserrechtlich bewilligte Kanalisation. Zusätzlich werden Teilstromanforderungen für folgende Inhaltsstoffe gestellt:

- Quecksilber
- Cadmium
- Leicht flüchtige halogenierte organische Verbindungen (LHKW).

Teilstromanforderungen ergeben sich unter Umständen nach § 4 Abs. 7 AAEV auch in jenen Fällen, wo in einem Betrieb mehrere Aktivitäten nach Kap. 2 Z 1 bis 13 durchgeführt werden.

Zusätzlich zu den Emissionsbegrenzungen des Anhanges A der Verordnung enthält deren § 1 ein Verbot der Einleitung von EDTA, ihrer Homologen und deren Salzen aus Entfettungs-, Entmetallisierungs- und Nickelbädern. Die geforderte Null - Emission ist durch Chemikaliensubstitution und Verfahrensumstellung zu erreichen. Die Verhängung eines derartigen Ableitungsverbot es entspricht der Forderung des § 33b Abs. 2 WRG 1959. EDTA und seine Homologen als gefährliche Stoffe sind in den genannten Bereichen substituierbar.

Die Emissionsbegrenzungen des Anhanges A der Verordnung können – wie in Kap. 1.2 erläutert – nachgewiesenermaßen bei Einsatz der bewährten Reinigungstechniken eingehalten werden. Dazu zählen Teilstrombehandlungen für Stoffe wie Cyanid, Nitrit, Chromat, Komplexbildner, Mineralöl, Lösungsmittel etc. sowie Behandlung des Gesamtabwassers mittels Neutralisationsfällung, Fällung/Flockung, Filtration und Ionentausch. In schwierigen Fällen muss die Fällung zweistufig unter Einsatz von Sulfiden erfolgen.

Verschärfungen gegenüber der Fassung BGBl. Nr. 609/1992 bringt die AEV Oberflächenbehandlung beim Parameter AOX. Für die Teilbereiche Galvanik, Mechanische Bearbeitung, Wärmebehandlung und Leiterplattenherstellung war bisher keine Emissionsbegrenzung festgelegt. Nunmehr gilt der AOX - Grenzwert für alle Teilbereiche der AEV; für die Galvanik und die Mechanische Bearbeitung wurden aber diesbezüglich alternative Überwachungsbestimmungen definiert.

Beim Parameter Schwerflüchtige lipophile Stoffe zeigen die Überwachungsergebnisse aus dem Teilbereich Mechanische Bearbeitung, dass im Einzelfall die Einhaltung der Emissionsbegrenzung von 100 mg/l auch bei hohem technischem Aufwand nicht gesichert gelingt bzw. dies unvertretbar hohe Kosten verursacht. Daher erfolgt für den Teilbereich Mechanische Bearbeitung eine Anhebung der Emissionsbegrenzung.

Nach wie vor unbefriedigend gelöst in der AEV Oberflächenbehandlung ist das Thema Neutral-salzbelastung. Sofern es nicht durch innerbetriebliche Maßnahmen (zB. verschleppungsarme Spültechnik, Badpflege) gelingt, die emittierten Salzfrachten gering zu halten, muss mangels existierender Möglichkeiten der Verwertung oder der externen geordneten Entsorgung die Ableitung toleriert werden. Die einzige Emissionsbegrenzung stellt diesbezüglich der Parameter Toxizität dar.

Die Emissionsbegrenzung für den Parameter POX deckt sich mit den Anforderungen der CKW – Anlagenverordnung.

## **6 Umsetzung wasserbezogener EU-Richtlinien**

### **6.1 Richtlinie 76/464/EWG**

Gemäß Richtlinie 76/464/EWG legt die EU Programme zur Vermeidung oder Verminderung der Gewässerbelastung durch Stoffe der Liste I (Schwarze Liste) fest. Für die Stoffe der Liste II (Graue Liste) legen die Mitgliedstaaten autonome Programme zur Verringerung der Gewässerbelastung fest; weiters legen sie für jene Stoffe der Liste I, für welche die EU noch keine Regelungen erlassen hat, interimistisch autonome Regelungen fest.

Für folgende gefährliche Stoffe der Liste I der Richtlinie 76/464/EWG wurden Einzelregelungen erlassen, die für den Herkunftsbereich der Behandlung metallischer Oberflächen von Bedeutung sind:

84/156/EWG	Quecksilber aus der Herstellung quecksilberhaltiger Primärbatterien
83/514/EWG	Cadmium aus der Herstellung cadmiumhaltiger Primär- und Sekundärbatterien und aus der Galvanotechnik

90/415/EWG                      1,2 - Dichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen aus der Entfettung von Metallen.

Folgende Abwasserinhaltsstoffe des Herkunftsbereiches fallen in den Regelungsbereich der Listen I und II der Richtlinie 76/464/EWG, für welche die Mitgliedstaaten Festlegungen zu treffen haben:

Arsen, Barium, Blei, Chrom, Cobalt, Kupfer, Nickel, Selen, Silber, Zink, Zinn, Freies Chlor (Biozide), Ammonium/Ammoniak, Cyanide, Fluoride, Nitrit, Sulfid, AOX, Summe der Kohlenwasserstoffe und POX.

Die AEV Oberflächenbehandlung stellt aus österreichischer Sicht das Aktionsprogramm zur Umsetzung der Richtlinie 76/464/EWG im Bereich der Behandlung metallischer Oberflächen dar.

## 6.2      Richtlinie 96/61/EG (IPPC)

Am 24. September 1996 veröffentlichte der Rat eine Richtlinie, wonach für bestimmte Typen und Größen von Industrieanlagen ein integriertes Bewilligungsverfahren durchzuführen ist, bei welchem Maßnahmen zum Schutz aller Umweltkompartimente auf der Basis des Standes der Technik (BAT) vorzunehmen sind.

In Anhang I der Richtlinie sind unter Z 2.6 Anlagen zur Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen durch ein elektrolytisches oder chemisches Verfahren, wenn das Volumen der Wirkbäder 30 m<sup>3</sup> übersteigt, genannt, bei welchen ein derartiges konzentriertes Genehmigungsverfahren durchgeführt werden muss.

Gemäß Art. 16 der Richtlinie organisiert die EU einen Informationsaustausch unter den Mitgliedstaaten betreffend die in den Genehmigungsverfahren vorgeschriebenen Maßnahmen nach dem Stand der Technik zum Schutz der Umwelt (hier der Gewässer). Bei Bedarf können gemäß Art. 18 der Richtlinie auf der Basis der Ergebnisse des Informationsaustausches gemeinschaftseinheitliche Emissionsgrenzwerte erlassen werden. Derartige Grenzwerte können im Rahmen der AEV Oberflächenbehandlung in nationales Recht umgesetzt werden.

## **7 Fristen**

Die AEV Oberflächenbehandlung wurde mit BGBl. II Nr. 44/2002 am 31. Jänner 2002 kundgemacht. Sie tritt ein Jahr nach der Kundmachung in Kraft. Gleichzeitig treten BGBl. Nr. 609/1992 sowie Abschnitt VII des BGBl. Nr. 537/1993 außer Kraft.

Bei Inkrafttreten des BGBl. II Nr. 44/2002 bestehende Einleitungen, die nach dem 25. September 1992 erstmalig wasserrechtlich bewilligt wurden und die den Anforderungen der neuen AEV Oberflächenbehandlung nicht entsprechen, sind innerhalb von 5 Jahren an die Emissionsbegrenzungen nach § 1 (Einleitungsverbote) und nach Anhang A anzupassen.