

**"NEUE EMISSIONSVERORDNUNG FÜR  
OBERFLÄCHENBEARBEITENDE BETRIEBE"**

Richard Moran

Die Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Betrieben zur Behandlung und Beschichtung von metallischen Oberflächen wird für viele Betriebe des Gewerbes und der Industrie Veränderungen in ihren Arbeitsabläufen und auch Änderungen der Abwasseraufbereitung bewirken.

Nicht nur neue Emissionsbegrenzungen bringt die neue Verordnung, besonders die im § 1 Abs. 5 genannten Maßnahmen bewirken ein Umdenken sowohl in den Prozeßführungen, als auch in der Aufarbeitung.

Grundsätzlich muß der Grundsatz des Vermeidens, Verminderns u. Verwertens in Betracht gezogen werden.

**Vorerst zu Anlage A Emissionsbegrenzungen gemäß § 1:**

Die Restmetallkonzentrationen für die Einleitung in ein Fließgewässer bzw. die Anforderungen an Einleitungen in eine öffentliche Kanalisation werden soweit herunter gesetzt, daß diese mit einer jetzt üblichen Hydroxidfällung nicht erreicht werden können.

Umstellungen auf Behandlung mit Zeolithen, Sulfiden oder Organosulfiden bzw. der Einbau von Schlußtauschern wird erforderlich werden.

Gegebenenfalls muß mit zusätzlichen Parametern gerechnet werden.

**Was ist möglich und wo müssen Kompromisse getroffen werden:**

**- Sulfat:**

Ein Beispiel hiefür ist der Sulfatgrenzwert, welcher oft mit 400 mg/l limitiert wird. Dieser ist durch Fällung mit Kalziumsalzen nicht erreichbar, wobei nur ein theoretischer Grenzwert von ca. 1400 mg/l  $SO_4$  möglich ist.

Ein neu entwickeltes Fällungsverfahren, wobei in 2 Stufen gearbeitet wird ( 2-maliger Feststoffabtrennung, wobei in der zweiten Stufe schwerlöslicher Ettringit entsteht) bewirkt hohe Aufsalzung und ist gemäß dem deutschen ATV-Regelwerk noch nicht a.a.R.d.T.

SO<sub>4</sub> kann bei der Chromatreduktion vermieden werden, wenn es möglich ist, Chrom-VI in saurer Lösung mit Wasserstoffperoxid im Standverfahren oder durch Direktbehandlung nach der Art des Lancyverfahrens zu behandeln.

- **Fluorid:**

Ein weiteres Problem ist das Fluorid. Liegt komplexgebundenes wie z.B. Tetrafluorborat oder Hexafluorosilikat vor, dann ist keine Fällung möglich. Bei Hexafluoroaluminat sind nur Fluoridkonzentrationen von 50 - 60 mg/l möglich.

- **Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB):**

welcher von Direkteinleitern eingehalten werden muß, kann nur durch Vermeiden oder Verminderungsmaßnahmen beeinflußt werden.

Durch Metallfällung oder den Einsatz von adsorptiv wirkenden Substanzen, wie Zeolithen, Aktivkohle etc. kann der CSB verringert werden. Die mögliche Reduktion der CSB-Fracht muß von Fall zu Fall bestimmt werden.

Gleichzeitig muß darauf hingewiesen werden, daß durch wassersparende Maßnahmen höhere Konzentrationen, nicht Frachten anfallen können.

- **AOX (Adsorbierbare organische Halogenverbindungen):**

Hier muß der Text der Emissionsverordnung zitiert werden: Für Abwasser gemäß § 1 (Galvanik, Härtereien, Leiterplattenhersteller, Schleiferei) kann derzeit kein Emissionswert festgelegt werden. Enthält das Abwasser aus einer dieser Tätigkeiten Cyanide und werden die Cyanide durch Einsatz chlorhaltiger Chemikalien oxidiert, so darf der Zuwachs des AOX-Gehaltes infolge Cyanidoxidation im Ablauf der Cyanidoxidationsanlage 0,5 mg/l nicht überschreiten.

1.00 VERMEIDEN :1.01 Wasser:

Eine Vermeidung von Abwasser ist theoretisch möglich, indem man das Restwasser verdampft. Dies ist aber mit hohem Energieaufwand und der Möglichkeit von Schadstoffemissionen in der Luft verbunden. Daher ist es nicht sinnvoll eine abwasserfreie Galvanik anzustreben.

Der Hauptverbrauch von Wasser in Galvaniken liegt im Spülvorgang. Zum Verständnis muß erläutert werden, wo der größte Wasserbedarf liegt und was er bezwecken soll.

Die Spülung hat den Zweck, zwischen einzelnen Behandlungsschritten die Stoffkonzentration auf den Werkstücken soweit zu minimieren, daß keine Störungen im nachfolgenden Prozeßschritt erfolgen. So müssen z.B. folgende Konzentrationen an der Oberfläche im letzten Spülbad vor der nächsten Prozeßstufe erreicht werden:

Metalle	10 - 20 mg/l
CN	10 - 20 mg/l
pH	≤ 9,5
pH	≥ 3,5

Es ist festzuhalten, daß durch die Spültechnik z.B. Standspüle, Sparspüle, Kaskadenspüle, Kreislaufführung des Wassers über Ionentauscher, die Abwassermenge reduziert werden kann, aber nicht die Stoffe, welche von der Oberfläche eines Werkstückes entfernt werden müssen, hierfür müssen andere, später beschriebene Verfahren eingesetzt werden.

1.02 Cyanid:

Die Vermeidung von Schadstoffemidenten ist dann leicht möglich, wenn dieser ersatzlos ausgetauscht werden kann. So kann man Cyanide vermeiden, als Beispiel, cyanidische Zinkbäder durch schwach saure oder cyanfrei-alkalische ersetzen.

Ein Ersatz von Cyanid in allen Gebieten der Galvanotechnik ist aber nicht möglich, hier sei das Beispiel Messingelektrolyte oder ähnliche Legierungsbäder erwähnt.

### 1.03 Aktivchlor:

Durch die Forderung der weitgehenden Einschränkung des Einsatzes von Aktivchlor, wie Natriumhypochloritlösung, muß dort, wo Cyanid nicht ersetzbar ist, dieses mit Persauerstoffverbindungen, wie Wasserstoffperoxid, Ozon oder Kaliummonopersulfat (Caroat) oxidiert werden.

Zu beachten ist, daß nicht alle Cyan-Metallkomplexe, wie Nickel-, Kupfer- oder Silber-Cyankomplexe, mit Wasserstoffperoxid oxidiert werden können, daß aber beim Einsatz von Caroat für 1 g CN ein Anstieg von theoretisch 7,38 g SO<sub>4</sub> im Abwasser resultiert, was zu Überschreitungen des Sulfat- grenzwertes führen kann.

### 1.04 Metalle:

Bei Galvanisierprozessen, welche warm betrieben werden (ab ca. 50° C) können die Verdampfungs- bzw. Verdunstungsverluste aus nachgeschalteten Standspülen bzw. durch Abspülen über dem Bad, ersetzt werden. Theoretisch ist eine 100 %ige Rückführung möglich, praktisch aber nicht, da bei vielen Elektrolyten eine Anreicherung von Stoffen in der Lösung stattfindet, die durch Regenerationsverfahren wieder ausgeschieden werden müssen. Das Paradebeispiel für weitgehende Rückführung ist die Hartverchromung, wenn mit langen Expositionszeiten gearbeitet wird.

Bei Galvanisierprozessen, welche mit höheren Temperaturen betrieben werden, z.B. bei der Vernickelung, welche in der Regel mit ca. 60° C arbeitet, ist es nicht möglich, den Anfall von Emissionen zu verhindern. Man kann zwar die Ausschleppungen fast zu 100 % rückführen, aber durch die unterschiedliche kathodische und anodische Stromausbeute findet ein Ansteigen des Metallgehaltes statt, der dann wieder verringert werden muß, was zu "Abfall" führt. Dieser Vorgang findet z.B. auch bei Zink- und Kupferbädern statt.

#### **Fallbeispiel:**

Nickelbad hocheinebnend . Bei 100 % anodischer und 92 % kathodischer Stromausbeute werden bei guter Spültechnik (nur 2 % Verlust) bei einem 3000 l Bad und 1000 A Belastung in 2-Schichtbetrieb ca. 1800 l Nickelbad pro Jahr "produziert", welches entsorgt werden muß.

#### 1.05 EDTA:

EDTA (Ethylendinitrilotetraessigsäure und ihre Salze) sind wie Cyanide in vielen Fällen zu ersetzen. Eine Rückgewinnung bzw. Aufbereitung ist nach dem Stand der Technik möglich.

#### 1.06 Hartverchromung:

Es wird immer wieder behauptet, eine abwasserfreie bzw. abfallfreie Hartverchromung sei Stand der Technik. Dies ist jedoch nicht möglich, sondern nur die weitgehende Reduzierung der Abwassermenge.

##### **Begründung:**

Kreislaufführung der Spülwässer bzw. Kaskadenspüle. Diese muß mit demineralisiertem Wasser Leitwert  $< 20 \mu\text{S}$  angespeist werden. Der dafür eingesetzte Ionentauscher muß regeneriert werden. Die Eluate müssen aufgearbeitet werden und ergeben Abwasser.

#### 1.07 Standzeitverlängerung:

In der Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Betrieben zur Behandlung und Beschichtung von metallischen Oberflächen § 1 Punkt 2 die Verlängerung der Standzeit vorgeschrieben, was z.B. bei der Hartverchromung sinnvoll ist.

**Diese Standzeitverlängerung kann erfolgen durch:**

**Ionentauscher + Verdunster oder Verdampfer.** Der Ionentauscher muß regeneriert werden, ergibt also Abwasser + Abfall.

**Elektrodialyse.** Der Katholyt, welcher in der Regel aus verdünnter Schwefelsäure und den eliminierten Schwermetallen besteht, muß aufgearbeitet werden. Folge: Abwasser und Abfall.

**Dauerfiltration** bzw. Anodenschlamm, welcher aus dem Elektrolyt entfernt werden muß, ergeben Abwasser und Abfall.

##### **Abdeckungen:**

Bei der technischen Verchromung wird mit Abdeckungen gearbeitet, welche nie ganz flüssigkeitsdicht ausgeführt werden können. Durch Reaktion zwischen Chrombad und dem Grundmetall, vorwiegend Eisen, entstehen unter Abdeckungen Chrom-III-Verbindungen und Eisen geht in Lösung.

Diese Rückstände sowohl auf der Ware als auch die erforderlichen Spülwässer können nicht rückgeführt werden, da dann das Chrombad unbrauchbar wird. Mengen  $> 6 \text{ g.l}^{-1} \text{ Cr}_2\text{O}_3$  im Chrombad stören; bei  $10 - 20 \text{ g.l}^{-1}$  Eisen ist ein Hartchrombad unbrauchbar und zu entsorgen.

## 2.00 VERMINDERN :

Um Schadstoffe zu minimieren, gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten. Beispielhaft sollen diese beschrieben werden. Die Reihenfolge ist nicht nach Wertigkeit geordnet und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Die optimale Lösung eines Problems muß von Fall zu Fall durch abwägen aller in Frage kommenden Kriterien erarbeitet werden.

### 2.01 Spülen:

#### 2.01.1 Stand- bzw. Sparspülen:

Mit diesen werden die Verschleppungs bzw. Verdunstungsverluste der vorgeschalteten Prozeßbäder ergänzt. Überschüssige Stand- bzw. Sparspülen müssen anderwertig aufgearbeitet werden.

#### 2.01.2 Kaskadenspülen:

Durch Kaskadenspülungen (2- od. 3-fach Kaskade) kann der Wasserverbrauch stark gesenkt werden.

#### 2.01.3 Spritzspülungen:

Spritzspülungen senken bei gutem Spüleffekt den Wasserverbrauch stark, können aber nicht bei jeder Ware angewandt werden.

#### 2.01.4 Lufteinblasung:

Durch bessere "Spülwirkung" an der Grenzfläche Metalloberfläche - Wasser, wird der Wasserverbrauch ebenfalls gesenkt.

### 2.02 Reduktion der Ausschleppung:

#### 2.02.1 Verlängerung der Abtropfzeiten:

Die Wartezeit über den Elektrolyten verlängern bzw. bei Massengalvanisierung die Trommeln über den Bädern drehen zu lassen.

### 2.02.2 Gestelländerung:

Horizontale Streben vermeiden, achten, daß Teile nicht schöpfen.

### 2.02.3 Verringerung der Oberflächenspannung:

Durch Einsatz von Tensiden kann die Oberflächenspannung verringert werden, dadurch werden zwangsläufig die Ausschleppungen geringer.

### 2.02.4 Verfahrensumstellung:

Durch Verfahrensumstellung können die Metallkonzentrationen in Aktivbädern und damit die Metallfracht bei der Ausschleppung verringert werden.

#### 2.02.4.1 Beispiele:

Reduktion des Zinkgehaltes von 25 - 30 g/l in einem cyanidischen bzw. in einem sauren Elektrolyten auf 6 - 8 g/l in einem cyan- frei-alkalischen, reduziert die Ausschleppung (nur mehr ca. 25 % an Zink).

Reduktion der Chromsäurekonzentration von 350 - 400 g/l  $\text{CrO}_3$  auf 200 - 250 g/l.

### 2.03 Ionenaustauscher-Verfahren:

Wertstoffe, wie z.B. Metalle können aus dem Spülwasser entfernt werden und bei der Regeneration als Konzentrat wieder verwertbar zurückgewonnen. Gleichzeitig wird Wasser wieder verwertbar.

#### 2.03.1 Retardation:

Ein Verfahren, das sich bei der Aluminiumoxidation (Eloxierung) seit Jahren bewährt hat, ist die Konstanthaltung des Alu-Gehaltes im Anodisierbad durch ein Retardationsverfahren, welches auf Ionenaustausch beruht. Die Schlammbelastung wird hierbei nicht reduziert, aber die Belastung des Abwasser durch Sulfat. Nach diesem Verfahren können auch Beizlösungen aufgearbeitet werden.

### 2.04 Elektrolyse-Verfahren:

Durch Elektrolyse können Metalle aus Stand- bzw. Spülwässern zurückgewonnen werden. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß Grenzwerte im Spülwasser von z.B. 0,5 mg/l Ni oder 2 mg/l Zn durch Elektrolyse-Verfahren aus wirtschaftlichen Gründen nicht erreicht werden können.

Bei der wirtschaftlichen Berechnung muß berücksichtigt werden, daß bei der Elektrolyse äquivalente Anionen frei werden, die durch Alkalien neutralisiert werden müssen, wie es bei einer normalen Fällung nötig ist. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß Metall rückgewonnen wird. Die Aufsalzung des Abwassers wird nicht minimiert.

#### 2.05 Elektrodialyse-Verfahren:

Über Elektrodialyse ist es möglich, daß Standspülen, Fließspülen etc. nach diesem Verfahren wieder aufkonzentriert werden können. Insbesondere bei Nickel-Prozessen ist dieses Verfahren bereits üblich.

Zu berücksichtigen ist aber, wie bereits oben angeführt, daß die Menge der Nickelkonzentrate auf Grund der unterschiedlichen Stromausbeute größer wird und es Konzentrate gibt, die aufgearbeitet werden müssen.

#### 2.06 Diffusionsdialyse:

Ein Verfahren, das in Pilot-Anlagen bereits läuft, ist die Diffusionsdialyse. Hierbei ist es möglich, die Trennung freier Säure von Metallsalzen, wie dies z.B. in Beizbädern auftritt, durchzuführen.

#### 2.07 Flüssig-Flüssig-Extraktion:

Sie kann z.B. der Diffusionsdialyse nachgeschaltet werden bzw. direkt eingesetzt werden. Die Trennung z.B. von Zink- und Eisensalzen, wie sie z.B. bei der galvanischen Verzinkung bzw. Feuerverzinkung auftritt, kann durch dieses Verfahren erfolgen.

#### 2.08 Verdampfer - Verdunster:

Es ist möglich, durch Wasserentzug aufzukonzentrieren und Konzentrate wieder in Aktivbäder zurückzuführen. Dieser Prozeßschritt wird meist in Kombination mit einem Reinigungsverfahren durchgeführt.

Beispiel: Standspüle nach Chrombad. Reinigung der Lösung von Metallverunreinigung durch Ionentauscher, anschließend Aufkonzentrierung auf Elektrolyt-Konzentration.

#### 2.09 Standzeit-Verlängerung:

von Entfettungen z.B. kann erreicht werden, durch Einschaltung von z.B. Coaleszierplatten-Abscheidern, Ultrafiltration oder Flotation. Hierbei ist aber zu bemerken, daß bei allen diesen Verfahren die eingesetzten Verfahrenskemikalien sowohl auf das Trennverfahren, als



auch auf die "Verschmutzung" der Oberfläche abgestimmt sein müssen. Hierbei wird zwar die Standzeit der Behandlungslösungen verlängert, aber die zu entsorgende Menge der auf der Oberfläche eingeschleppten Verunreinigungen nicht gemindert. Bei Lohnbetrieben, da die Definition des Schmutzes an der Oberfläche fehlt, kann dieses Verfahren noch problematisch sein.

### 2.09.1 Galvanische Prozeßbäder:

Die Standzeit von metallabscheidenden Elektrolyten ist heute praktisch unbegrenzt. Dies kann durch Maßnahmen, wie Filtration, selektive Reinigung, Ausfrieren, als auch durch chemische Regenerationsverfahren erfolgen. Diese Maßnahmen sind als Stand der Technik anzusehen.

### 3.00 V E R W E R T E N:

Ziel darf es nicht sein, die Verwertung nur im eigenen Haus durchzuführen, sondern alle Verfahren einzusetzen, um verwertbare Produkte zu erreichen, welche nicht deponiert werden müssen.

Diese Verwertung muß auch im "Ausland" erfolgen dürfen, wenn in Österreich keine Aufarbeitung möglich ist z.B. einschleusen in einen Hüttenprozeß oder Einsatz als Rohstoff.

Die abfallfreie Galvanik ist nicht realisierbar.

3.10 Beispiel: Mit Metallen angereichert Chrombäder, Monoschlämme von Zink, Kupfer, Nickel

### 3.20 Anodisierung:

Bei A6-Beizen und der Anodisierung entsteht "unvermeidbarer Schlamm", der aber in Produkte umgesetzt werden kann, die wiederverwertbar sind z.B. als Flockungsmittel oder in der Keramikindustrie.

### 3.50 Chemische Verarbeitung:

**Fällungsverfahren:** Fast alle Schwermetalle können in verwertbare Metallverbindungen übergeführt werden.

#### **Fallbeispiel Nickelbad:**

Am Beispiel Nickelbad ist es ersichtlich, daß durch Fällung z.B. mit Sodalösung Nickelcarbonat erhalten werden kann, welches in der chemischen Industrie einsetzbar ist. Bei der Elektrolyse mit unlöslichen Anoden zur Nickelmetallgewinnung muß frei werdende Säure

neutralisiert werden. Es muß zusätzlich zu den Stromkosten auch die äquivalente Menge Alkalien investiert werden, wie bei obiger Fällung.

#### **Überwachung von Abwasseraufbereitungsanlagen:**

Die Emissionsverordnung verlangt gemäß § 4 Fremd- und Eigenüberwachung.

Für Fremdüberwachung sind die in Anlage B Methodenvorschriften gemäß § 4 anzuwenden.

Die Konzentrationen und Frachten sind an hand mengen- oder zeitproportionaler Tagesmischproben zu bestimmen.

Für Eigenüberwachung gilt eine Analysenmethode als gleichwertig, wenn ihre Bestimmungsgrenze unter dem Emissionswert liegt.

Für die Überwachung ist die 4 von 5 Regel einzuhalten, das heißt, ein Meßwert ist eingehalten, wenn bei 5 aufeinanderfolgenden Messungen 4 Meßwerte unter dem Emissionswert liegen und ein Meßwert den Emissionswert um nicht mehr als 50 % überschreitet. Der pH-Wert darf nicht unter- oder überschritten werden. Bei Temperatur darf das 1,2-fache des Emissionswertes nicht überschritten werden.

#### **Z i e l s e t z u n g :**

Durch Auftrennung in spezifische Teilströme wird die Verwertung wesentlich erleichtert bzw. unvermeidbarer Abfall wird möglichst gering gehalten.

Die meisten derzeit in Österreich eingesetzten Abwasseraufbereitungsanlagen entsprechen noch nicht diesen Anforderungen. Aber durch geeignete Verfahrensumstellung und zusätzliche Maßnahmen muß es möglich sein, der Emissionsverordnung zu entsprechen, den zu deponierenden Schlamm zu reduzieren und die Verwertung, egal ob betriebsintern oder -extern, voranzutreiben.

Ing. Richard Moran  
1170 Wien, Rokitaniskygasse 51