

# Schulungsunterlagen

## Prozess- und Abwassertechnik

Verfasser:

Dipl. Ing. (FH) Herbert Hauser  
Hauser + Walz GmbH  
8416 Flaach ZH

Zeitraum:

Ort:



### Urheberrechte

Diese Schulungsunterlagen sind unser geistiges Eigentum und dürfen ohne unsere schriftliche Zustimmung unbefugten Dritten weder vollständig noch teilweise ausgehändigt oder zur Kenntnis gebracht werden. Ebenso ist das Vervielfältigen untersagt.

# Inhaltsverzeichnis:

Seite:

## Kapitel 1 Prozesswasserversorgung

1.1	Prozesswasser für die nasschemische Produktion	5
1.2	Die Wasserhärte	6
1.3	Funktionsweise von Enthärtungsanlagen	7
1.4	Umkehrosmose zur Demineralisierung	9
1.5	Funktionsweise von Umkehrosmoseanlagen	10

## Kapitel 2 Vermeiden und Vermindern von Abwasser

2.1	Wodurch entsteht Industrieabwasser?	12
2.2	Abwässer in der Galvanik	12
2.3	Präventivmassnahmen zur Abwasservermeidung	12
2.4	Spültechnik	15
2.5	Verfahren zur Abwasserverminderung	19
2.6	Geschlossene Kreisläufe am Beispiel Verchromen	21
2.7	Ionenaustauschertechnik	22

## Kapitel 3 Chemische Grundlagen

3.1	Begriffe	30
3.2	Chemische Reaktionen	30
3.3	Säuren/Alkalien	31
3.4	Elektrochemie	32

## Kapitel 4 Rechtliche Grundlagen

4.1	Abwassereinleitung	33
4.2	Umweltschutzgesetz	33
4.3	Lenkungsabgabe für VOC	33
4.4	Strafbestimmungen	34
4.5	Gewässerschutzverordnung	34
4.6	Chemikaliengesetz	36
4.7	Globally Harmonized System	39

Seite:

## Kapitel 5 Schadstoffe und deren Behandlung

5.1	Einführung	40
5.2	Chromate	41
5.3	Säuren und Alkalien	43
5.4	Metalle	43
5.5	Organische Komplexbildner	44
5.6	Fluoride	45
5.7	Phosphate	45
5.8	Sulfate	46
5.9	Nitrit	46
5.10	Ammonium/Ammoniak	47
5.11	Kohlenwasserstoffe	48
5.12	Halogenierte Kohlenwasserstoffe	49
5.13	Sulfide	49

## Kapitel 6 Metallfällung und Flockung

6.1	Fällungsreaktion als basische Salze	50
6.2	Mechanismus der Flockung	53
6.3	Besonderheiten bei der Metallfällung	54
6.4	Sulfidische Metallfällung (Komplexbildnern)	55

## Kapitel 7 Anlagentechnik

7.1	Unterteilung der galvanischen Abwässer	57
7.2	Chargenweise Behandlung	58
7.3	Kontinuierliche Behandlung	60
7.4	Schlammabtrennung	62
7.5	Schlammabtrocknung	65
7.6	Schlammensorgung	67
7.7	Mechanische Nachfiltration	68
7.8	Selektivaustauscher (Polizeifilter)	69
7.9	pH-Endkontrolle	72

## Kapitel 8 Eigenkontrolle

8.1	Allgemeine Kontrolle/Betriebstagebuch	73
8.2	Anlagenwartung	73
8.3	Ablaufbezogene Analysen	75
8.4	Störmeldungen	77

## Kapitel 9 Beilagen

**Mischbarkeit von Chemikalien**  
**Liste über Entsorger**  
**Typische Komplexbildner**  
**Auszug aus der Gewässerschutzverordnung**

# **Kapitel 1      Prozesswasser**

## **1.1    Prozesswasser für die nasschemische Produktion**

Es gibt Dinge, die für jeden Betrieb, in dem Menschen und Maschinen arbeiten, unerlässlich sind. Trinkwasser gehört in jedem Fall dazu. Speziell aufbereitetes Wasser = Prozesswasser statt Trinkwasser wird vermehrt in der nasschemischen Produktion eingesetzt zum Ansatz und zur Ergänzung von Prozesslösungen, für Spülzwecke, für Reinigungszwecke, für Kühl- und Heizungsanlagen, im Labor etc.

Folgende Wasserqualitäten und Aufbereitungsverfahren stehen zur Verfügung:

<b>Pos.</b>	<b>Qualität (Trivialnamen)</b>	<b>Leitwerte (<math>\mu\text{S}/\text{cm}</math>)</b>	<b>Salzgehalte (<math>\text{mg}/\text{l}</math>)</b>	<b>Aufbereitungsverfahren</b>
1	Trink- und Brunnenwasser* (Frischwasser, Stadtwasser)	300 - 800	150 - 600	keine
2	Enthärtetes Wasser (Weichwasser)	wie Pos. 1, leicht höher	wie Pos. 1, jedoch Mg, Ca, Sr, Ba durch Na ersetzt	Enthärtungsanlage
3	Teilenthärtetes Wasser	wie Pos. 1, leicht höher	wie Pos. 2, jedoch 5 bis 10 °FH	Enthärtungsanlage (0 °FH) und anschliessend mit Trinkwasser verschnitten
4	Vollentsalztes Wasser (Reinwasser, Demi.- Wasser, Osmosewasser)	1 - 30	0,5 - 20	Umkehrosmoseanlage (Zulauf = 0° FH oder Antiscaling -Dosier.) oder Ionenaustauscheranlage (Kationen und Anionen)
5	Vollentsalztes Wasser (Reinstwasser)	< 1	< 0,5	Verfahrenskombination aus: Enthärtung, Umkehrosmose mit Mischbettaustauscher oder mit Elektrodeionisation

\* Anmerkung

Typische Werte in der Schweiz

Das häufigste Verfahren zur Herstellung von vollentsalztem (demineralisiertem) Prozesswasser in der Galvanotechnik ist die Umkehrosmose (mit vorgeschalteter Enthärtung) oder der Ionenaustauscher mit Kationen- und Anionenaustauscher. Es gibt zusätzliche Reinigungsverfahren wie Entgasung von gelöster Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ), Aktivkohle zur Bindung von organischen Stoffen, die Photooxidation (UV-Strahler) zur Entkeimung/Abtötung von Mikroorganismen sowie die Sterilfiltration.

Die Wasserqualität wird anhand der elektrischen Leitfähigkeit in  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Kehrwert des elektrischen Widerstandes) definiert, wobei völlig salzfreies Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) immer noch eine elektrische Leitfähigkeit aufweist: 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$  bei 25 °C aufweist. Dies entspricht 18,18 Mega Ohm/cm.

**...und so weiter.**

## Kapitel 2 Vermeiden und Vermindern von Abwasser

### 2.1 Wodurch entsteht Industrieabwasser?

Die zu veredelnde Werkstücke werden in eine nass-chemische Lösung getaucht, bei der die Eigenschaften der Werkstoffoberfläche positiv verändert werden. Die Werkstücke erhalten eine funktionale oder dekorative Oberfläche.

Die Werkstücke wie auch ihre Hilfsmittel (z.B. Gestelle, Trommeln etc.) sind mit wässrigen Lösungen (Chemikalien) benetzt und müssen vor dem Gebrauch entfernt werden. Zudem sind in der Regel viele chemische Prozesse erforderlich und es darf zu keinem Eintrag der Chemikalie A in die Chemikalie B erfolgen. Das Entfernen des chemisch behafteten Filmes erfolgt durch Spülung mit Wasser. Dabei wird der Film mit einer bestimmten Chemikalienkonzentration mit Wasser verdünnt, so dass die Konzentration der Chemikalie abnimmt.

Des Weiteren haben die Aktiv- oder Wirkbäder eine begrenzte Lebensdauer und müssen nach einer gewissen Zeit verworfen, das heisst, ausgetauscht werden.

Diverse Rückgewinnungsanlagen, wie z.B. Ionenaustauscher (Eluate) verursachen ebenfalls Abwasser.

Zielsetzung ist nicht nur Abwasservolumen zu verkleinern, sondern vor allem die Schadstoff-Frachten (Chemikalien) im Abwasserstrom zu reduzieren!

### 2.2 Abwässer in der Galvanik

- 1.) ätzende Stoffe:  
konzentrierte Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Flusssäure, Chromsäure  
konzentrierte Laugen, wie Natron- und Kalilauge, Calciumhydroxid (Kalkmilch)
- 2.) sehr giftige Stoffe:  
Cyanide, wie NaCN, KCN und deren Komplexe  
oxidative Stoffe, wie NaOCl, HNO<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
reduktive Stoffe, wie NaHSO<sub>3</sub>, NaS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
Bildung giftiger/ätzender Gase wie NO<sub>x</sub>, HCN, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>  
Schwermetalle

### 2.3 Präventivmassnahmen zur Abwasservermeidung

Bevor Abwasser entsteht und behandelt wird, muss alles unternommen werden, dass das Abwasser gar nicht entsteht. Die Verschleppung von Elektrolyten in die Spülen und die Anreicherung von Fremdstoffen in den Wirkbädern bedeutet nicht automatisch, dass es sich um Abwasser handelt. Im Zentrum unserer Aktivitäten sollte zu aller erst die Vermeidung und dann die Verminderung, dann die Verwertung und zuletzt die Entsorgung (sprich: Abwasserreinigung) der Wirklösungen und Spülwässer erfolgen. Es hat sich der Begriff der „drei grossen V's“ eingebürgert (Vermeiden, Vermindern, Verwerten).

Die Entsorgung suggeriert uns, dass wir im Betrieb die „Sorgen“ los sind, jedoch gilt dies für unsere Umwelt und somit für uns selber.

Was ist zu tun, um Abwasser zu vermeiden und zu vermindern:

1. Substitution (Ersatz) von gefährlichen Stoffen
2. Verminderung der Verschleppung in die Spülen
3. Rückführung der Verschleppungen in die Wirkbäder
4. Standzeitverlängerung der Aktivbäder durch Entfernung von Störstoffen
5. Rückgewinnung des (Spül-)Wassers durch Kreislaufführung

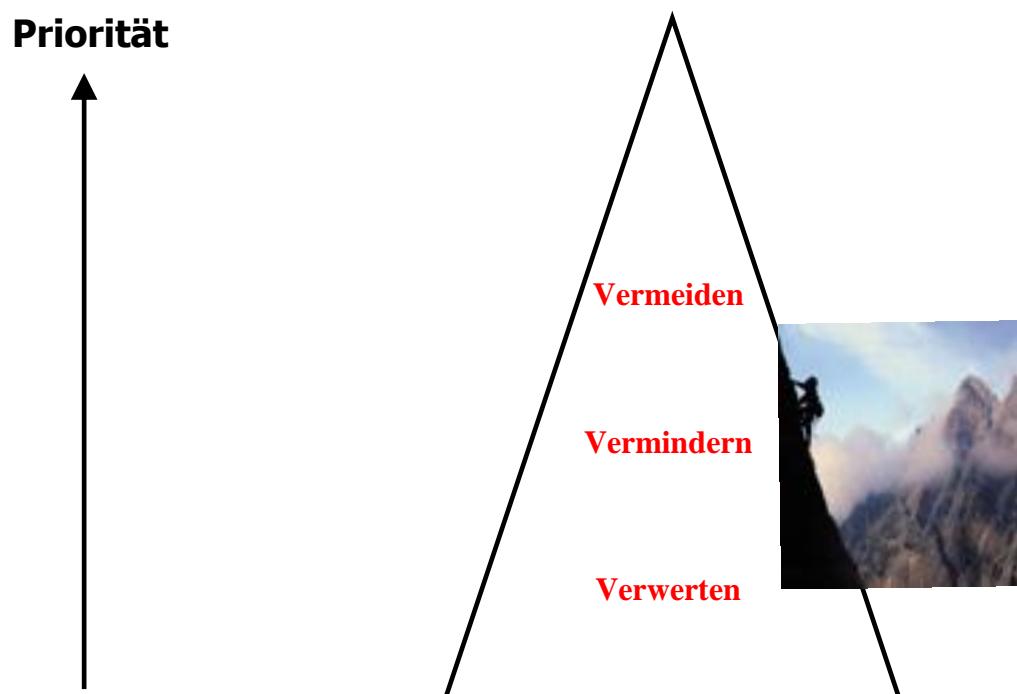
Was ist zu tun um Abwasser und deren Inhaltsstoffe zu verwerten:

1. Rückgewinnung der Metalle aus dem Abwasser in metallischer Form, als Salz, als basische Salze (Metallhydroxid) oder gebunden an Ionenaustauscherharzen
2. Rückgewinnung von Chemikalien aus dem Abwasser
3. Konzentration von Inhaltsstoffen zur besseren externen Aufbereitung
4. Trocknung von Metallhydroxidschlammern der Filterpresse zur besseren externen Wiederverwendung

Die nachfolgende Pyramide (**Abb. 05**) stellt graphisch die Reihenfolge dar, mit der wir die Aufgaben der Aufbereitung von Wirk- und Spülböder abarbeiten sollen. Zunächst sollte alles daran gesetzt werden, dass Abwasser und Abfall gänzlich vermieden wird, bevor es vermindert oder verwertet wird. Gleich einem Bergsteiger sollten wir die Spitze erreichen, erst dann sind wir am Ziel.

Pyramide der Prioritäten

**Abb. 05**



Nachfolgend sind einige Beispiele aus der Praxis aufgeführt, wie in der Galvanik Abwasser präventiv (also vorbeugend) vermieden werden kann:

- 1.) Zusammensetzung der Bäder:
  - ✓ die Wirkkonzentrationen, vor allem bei Metallen, sollte im Elektrolyten so niedrig wie möglich gehalten werden
  - ✓ Eisenteile, die in die Aktivbäder fallen, müssen umgehend mit einem Magneten aus dem Bad gefischt werden
  - ✓ auf schwimmende Oele in Reinigungsbäder sind turnusmäßig zu entfernen (abschöpfen)
- 2.) Geometrie der Teile:
  - ✓ die Teile sollten so montiert werden, dass die Lösung auslaufen kann (z.B. Becher oder Löffel)
  - ✓ sind viele Sacklöcher vorhanden, in denen die Lösung stecken bleibt, muss diese mit einem Wasserstrahl entfernt werden
- 3.) Gestelle:
  - ✓ die Teile müssen auf dem Gestell so montiert werden, dass sie sich gegenseitig nicht behindern bei der Verdünnung auf der Teileoberfläche
  - ✓ die Gestelle sollten möglichst nicht mit flachem Material (Flachkupfer) verarbeitet worden sein, sonst kommt die Lösung auf der oberen Fläche zum liegen
  - ✓ die Gummierung darf nicht veraltet (spröde) sein, sonst nimmt sie sehr viele Chemikalien auf
  - ✓ die Gestelle sollten in die Spülungen bewegt werden (alternativ Lufteinblasung), sonst kommt es zu einer schlechten Verdünnung auf der Teileoberfläche
- 4.) Trommeln:
  - ✓ umso grösser die Trommelteile sind, umso grösser sollten die Löcher in den Trommelwänden sein
  - ✓ die Trommeln sollten in den Spülungen gedreht werden, sonst wird eine schlechte Verdünnung in der Trommel stattfinden

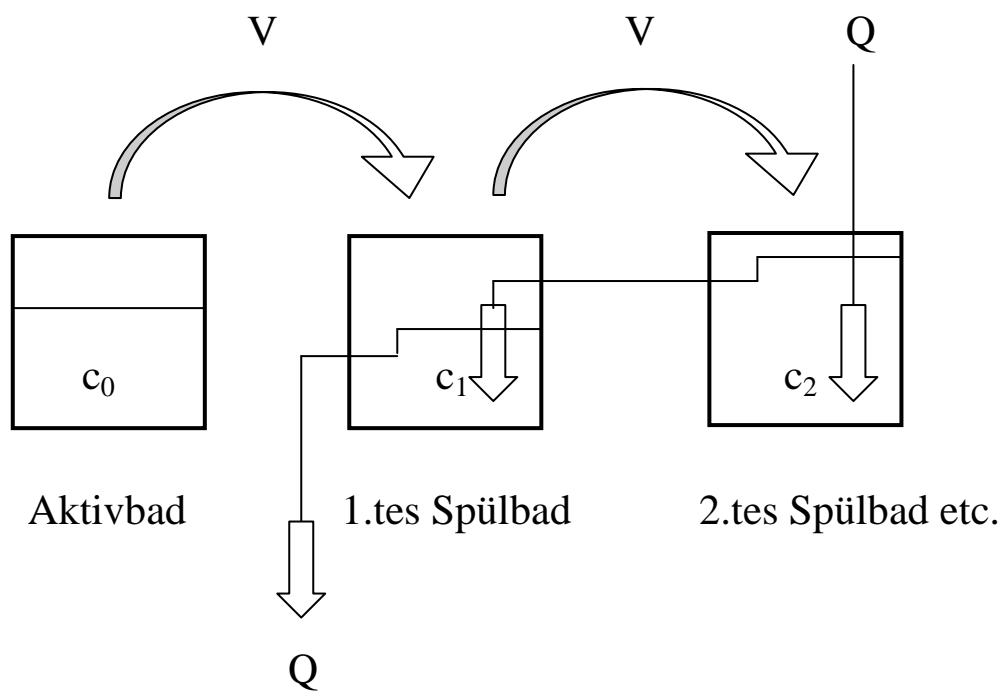
- ✓ die durch Abrieb verkleinerten Löcher von alten Trommeln sollte mit einem Bohrer wieder erweitert werden
- ✓ Saug-/Blassysteme sind Bestandteil moderner Trommelanlagen zur Verringerung der Verschleppung
- ✓ Drainagekanten in der Trommel zur Verringerung der Verschleppung
- 5.) Spültechnik:
  - ✓ Verdunstungsverluste im Aktivbad mit Sparspülwasser ergänzen
  - ✓ Teile nach dem behandeln 10 sec. über dem Wirkbad abtropfen lassen
  - ✓ Absprühen (Vernebeln) der Teile über dem warm betriebenen Aktivbad

## 2.4 Spültechnik

Wie bereits erwähnt, stellt das Spülen eine Verdünnung des Flüssigkeitsfilmes auf der Oberfläche der Ware und deren Hilfseinrichtungen dar. Die verschleppte Flüssigkeitsmenge, abgekürzt  $V$  mit der Konzentration an Chemikalien des Wirkbades ( $c_0$ ) wird beim Eintauchen in eine Spülung mit einer bestimmten Wassermenge ( $Q$ ) verdünnt.

### Stoffbilanz für 2-fach Spülkaskade

Abb. 06



...und so weiter.

## Kapitel 3 Chemische Grundlagen

### 3.1 Begriffe

Atom:

Kleinstes, chemisch nicht weiter teilbares Teilchen eines Stoffes.

z.B. H (Wasserstoffatom)

Molekùl:

Kleinste Einheit einer chemischen Verbindung oder Atomgruppe aus gleichen Atomen.

z.B. H<sub>2</sub>O (Wassermolekùl)

Ion:

Elektrisch geladenes Teilchen, das aus einem neutralen Atom oder Molekùl durch Elektronenaufnahme (negatives Ion) oder Elektronenabgabe (positives Ion) entsteht.

z.B. H<sup>+</sup> (Wasserstoffkation)

z.B. OH<sup>-</sup> (Hydroxidanion)

Wertigkeit:

Zahl der Elektronen, die ein Atom beim Verbinden mit anderen Atomen aufnehmen oder abgeben kann.

z.B. H<sub>2</sub>O 2H<sup>+</sup> (einwertig)

und

O<sup>2-</sup> (zweiwertig)

### 3.2 Chemische Reaktionen

Wenn zwei oder mehrere Grundstoffe vereinen zu einer Verbindung, die eine andere Eigenschaft als die der Grundstoffe hat, spricht man von einer Synthese.

z.B.  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  (Knallgasreaktion)

Bei der Analyse wird eine chemische Verbindung zerlegt.

z.B. H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$   $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2$

Bei einer Reduktion nimmt das Ion oder Atom Elektronen auf, während bei der Oxidation Elektronen abgegeben werden.

z.B.  $3\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}$  (Reduktion)  
 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+} + 3\text{e}^-$  (Oxidation)

...und so weiter.

## Kapitel 4 Rechtliche Grundlagen

### 4.1 Abwassereinleitung

Das gereinigte Industrieabwasser, welches den Betrieb verlässt, wird je nach Einleitung unterteilt in:

- Direkteinleiter**       $\Rightarrow$       in natürliche Gewässer (See, Fluss, Bach)  
**Indirekteinleiter**       $\Rightarrow$       in die öffentliche Kanalisation (zentralen ARA)

Es bestehen unterschiedliche Anforderungen für Direkteinleiter und Indirekteinleiter. Bei Direkteinleiter werden in der Regel zusätzliche Anforderungen in Bezug auf den chemischen oder biologischen Sauerstoffgehalt, Phosphat- und Sulfatgehalt gestellt.

Indirekteinleiter behandeln ihre Abwässer chemisch/physikalisch und entfernen Anionen resp. Organika nur unspezifisch. Der Schwerpunkt liegt in der Entfernung der Schwermetalle. Die nachfolgende zentrale (kommunale) Abwasser-Reinigungsanlage ist mit biologischen sowie weiteren Behandlungsstufen ausgestattet.

### 4.2 Umweltschutzgesetz

Das Bundesgesetz über den Umweltschutz (Umweltschutzgesetz = USG) stellt das übergeordnete Gesetz in allen Belangen des Umweltschutzes dar. Aus ihm leiten sich alle weiteren Gesetze und Verordnungen ab. Das Gesetz regelt im Wesentlichen:

- 1. Grundsätze**
- 2. Grenzwerte und Lenkungsabgaben**
- 3. Vollzug**
- 4. Haftpflicht**
- 5. Strafbestimmungen**

Das USG schreibt unter Kapitel 1, Art. 1, **Zweck**:

"Dieses Gesetz soll Menschen, Tiere und Pflanzen, ihre Lebensgemeinschaften und Lebensräume gegen schädliche oder lästige Einwirkungen schützen sowie die natürlichen Lebensgrundlagen, insbesondere die biologische Vielfalt und die Fruchtbarkeit des Bodens, dauerhaft erhalten."

Das USG ist den kantonalen Umweltrechten übergeordnet. Das Gesetz kann über die Internetadresse [www.admin.ch/ch/d/sr/814\\_01/index.html](http://www.admin.ch/ch/d/sr/814_01/index.html) jederzeit eingesehen werden.

### 4.3 Lenkungsabgabe für VOC

Flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds, VOC) sind als Lösungsmittel in verschiedenen Produkten enthalten, so etwa in Farben, Lacken und diversen Reinigungsmitteln. Gelangen diese Stoffe in die Luft, so tragen sie zusammen mit Stickoxiden zur übermässigen Bildung von bodennahem Ozon (Sommersmog) bei.

Seit 1. Januar 2000 wird die VOC-Lenkungsabgabe erhoben. Treib- und Brennstoffe sind hiervon ausgenommen. Durch diese Steuer soll der Einsatz bestimmter Stoffe nicht verboten, aber verteuert werden, so dass andere umweltschonende Verfahren und Chemikalien eingesetzt werden.

VOC-Emissionen sollen so weiter reduziert werden. Es betrifft vor allem (aber nicht nur) halogenorganische Stoffe, wie Dichlorethan (Methylenchlorid), Trichlorethen (Tri) und Tetrachlorethen (Per), die als Reinigungsmittel eingesetzt werden/wurden. Die betroffenen Stoffe sind in einer Positivliste aufgeführt. Die Lenkungsabgabe lag für diese Stoffe im Jahre 2003 bei CHF 3.00 pro kg VOC.

#### 4.4 Strafbestimmungen

Wer Abwasserreinigungsanlagen betreibt, mit umweltgefährdenden Chemikalien sowie mit Abfall umgeht, kann als Privatperson für Schäden an der Umwelt und Personen haftbar gemacht werden. Dies regelt Artikel 60 Vergehen, Kapitel 5 Strafvergehen im USG.

Als Vergehen wird unter anderem angesehen, wer:

- nichts unternimmt um Katastrophen zu verhindern
- mit Stoffen entgegen den Anweisungen (z.B. Sicherheitsblatt, Gebrauchsanleitung) so umgeht, dass die Umwelt und Menschen gefährdet werden
- Sonderabfälle nicht kennzeichnet und einer Unternehmung übergibt, die keine Bewilligung besitzt
- Vorschriften über Abfälle verletzt

Handelt man/frau fahrlässig wird man/frau mit einer **persönlichen Busse** oder bis zu sechs Monaten **Gefängnis** bestraft, handelt man/frau vorsätzlich, wird man grundsätzlich mit Gefängnis verurteilt. Als Verantwortlicher und Bediener von Abwasseranlagen steht man/frau sozusagen immer mit einem Bein im Gefängnis. Dies bedeutet eine hohe persönliche Verantwortung, aber auch ein Machtmittel innerhalb des Betriebes. Werden z.B. Anlagenausrüstungen oder Personalschulungen vom Verantwortlichen der Abwasseranlage angefordert, aber von der Geschäftsleitung nicht genehmigt, so geht die Verantwortung auf die Entscheidungsträger über.

Des Weiteren regelt der Artikel 61 Übertretungen. Demnach finden Übertretungen statt, wenn

- von den Behörden verlangte Auskünfte nicht wahrheitsgemäß mitgeteilt werden
- Emissionsgrenzwerte verletzt werden

Es wird mit Busse oder Haft gedroht.

#### 4.5 Gewässerschutzverordnung

Die aktuelle Gewässerschutzverordnung (GSchV.), Stand 10. August 1999 soll als Verordnung die nachteilige Einwirkung der Gewässer schützen. Sie stellt die **Gesetzesbibel** dar für jeden Einleiter von Industrieabwasser. Leitet ein Betrieb dagegen weder in die öffentliche Kanalisation (zentrale Abwasser-Reinigungsanlage) noch in ein Gewässer ein, so ist diese Verordnung für ihn nicht relevant.

**...und so weiter.**

## Kapitel 5 Schadstoffe und deren Behandlung

### 5.1 Einführung

Diverse Schadstoffe im Abwasser müssen wegen ihrer Giftigkeit (toxisch, krebserregend, frucht- und erbgutschädigend) einer spezifischen Abwasserbehandlung unterzogen werden. Dies schreibt die Gewässerschutzverordnung vor. Weitere Inhaltsstoffe im Abwasser müssen behandelt werden, damit die Metallausfällung nicht behindert wird!

Hinweise über die eingesetzten Schadstoffe in der Produktion, die ins Abwasser gelangen können, gibt das **EU-Sicherheitsdatenblatt**. Für alle eingesetzten Produkte sollten Sicherheitsdatenblätter vorliegen.

Neutralsalze sind hier nicht aufgeführt. Grundsätzlich wirken auch Neutralsalze wie z.B. Natriumsulfat, Kaliumchlorid etc. in höheren Konzentrationen (z.B. über 10 g/l) toxisch.

Physikalische Verfahren haben den Vorteil, dass keine oder weniger Chemikalien eingesetzt werden. Der Umgang mit Chemikalien und die Aufsalzung von Abwasser reduzieren sich. Folgende physikalische Verfahren zur Vorbehandlung der Abwasser (vor der klassischen Abwasserreinigung) haben sich in der Praxis bewährt:

#### 1. Ultrafiltration

zur Emulsionsspaltung von Entfettungen und Kühl-Schmier-Emulsionen sowie Abtrennung von KW's und Konzentration von Photoresisten

#### 2. Elektrolyse

Kathodische Metallabscheidung von Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Zink, Nickel etc. und simultan

Anodische Oxidation von Cyaniden

#### 3. Separation

Abtrennung von Metall- und Keramikabrieb beim Gleitschleifen, Bürsten oder Strippen von Lack/Photoresist durch Korbzentrifugen

#### 4. Verdampfung

Reduktion des Abwasservolumens zur Verringerung der Transportkosten bei externer Entsorgung von Abwasser

#### 5. Ionenaustausch

Selektive Entfernung von Stoffen, z.B. Nickel aus Chemisch-Nickelbäder oder Gold aus Spülabwässer

#### 6. Leichtstoffabscheidung

Entfernung von auf schwimmenden Oelen

#### 7. UV-Oxidation

Oxidation von Cyaniden und organischen Komplexbildner (z.B. Chemisch Nickel-Entmetallisierung) durch Einsatz von UV-Strahlung unter zu Hilfenahme von Wasserstoffperoxid

#### 8. Strippen

Strippen von leichtflüchtigen Stoffen, wie z.B. Ammoniak im alkalischen Medium durch Lufteinblasung und katalytische Oxidation im Abluftstrom

## 5.2 Chromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ der $\text{CrO}_4^{2-}$ )

Chromsäure wird in sehr konzentrierten Lösungen (25-35 %) bei der galvanischen Verchromung verwendet. Chromsäurehaltige Bäder dienen zudem zur Oxidation des Aluminiums. Ferner werden chromsäurehaltige Lösungen zur korrosionsschützenden Oberflächenbehandlung von Magnesium, Zink, Cadmium und deren Legierungen verwendet. Weiter enthalten manche Glanzbäder Chromsäure, ebenso Färbebäder sowie einige Kupfer- und Messingbeizen.

Die hohe Giftigkeit der Chromsäure, selbst in grosser Verdünnung, erfordert ihre Abtrennung aus den Abwässern. Chromsäure ist kanzerogen.

Die Entgiftung der chromsäurehaltigen Abwässer erfolgt durch Reduktion zu dreiwertigem Chrom, das anschliessend als Hydroxid gefällt wird. Der Redoxvorgang ist nötig, da  $\text{Cr}^{6+}$ -Verbindungen über den gesamten pH-Bereich löslich sind und kanzerogen sind. In der Praxis haben sich folgende Reduktionsmittel für sechswertiges Chrom bewährt:

im saurem Medium:

1. Natriumhydrogensulfit, flüssig ( $\text{NaHSO}_3$ ) oder Natriumpyrosulfit, fest ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )

im alkalischen Medium:

2. Eisen(II)salze ( $\text{Fe}^{2+}$ )
3. Natriumdithionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )

### Zu 1. Natriumhydrogensulfit / Natriumpyrosulfit

In beiden Fällen liegt der Schwefel 4-wertig vor. Natriumhydrogensulfit kann nur flüssig (38 – 40 %) beschafft werden, während dessen Natriumpyrosulfit (97 %) in Säcken bezogen wird. Natriumpyrosulfit dissoziiert im Wasser zu Natriumhydrogensulfit:



Natrium**hydrogensulfit** wird in der Praxis auch als Natriumbisulfit bezeichnet. Des Weiteren kann Natriumsulfit, fest ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) eingesetzt werden, das im sauren Medium ebenfalls zu Bisulfit reagiert.

Die Gleichung zur Reduktion des sechswertigen Chroms mit Hydrogensulfit ( $\text{HSO}_3^-$ ) im sauren Medium lautet:



Der Schwefel wird von + 4 auf + 6 oxidiert, dabei werden für die Gleichung 6 Elektronen mit den beiden Chromionen ausgetauscht. Wenn der niedrige pH-Wert von  $\text{pH} = 2,5$  eingehalten wird, geht die Reduktion der Chromsäure binnen 10 Minuten und restlos vor sich. Eine Absaugung ist unbedingt erforderlich. Die Reaktion verlangsamt sich erheblich, wenn der pH-Wert höher liegt.

Unbedingt zu beachten ist, dass chromhaltige Abwässer auf keinen Fall einer späteren oxidativen Behandlung, etwa zur Zerstörung von Cyanid oder Nitrit, unterworfen werden dürfen, weil dabei sechswertiges Chrom wieder rückgebildet werden könnte.

...und so weiter.

## Kapitel 6 Metallfällung und Flockung

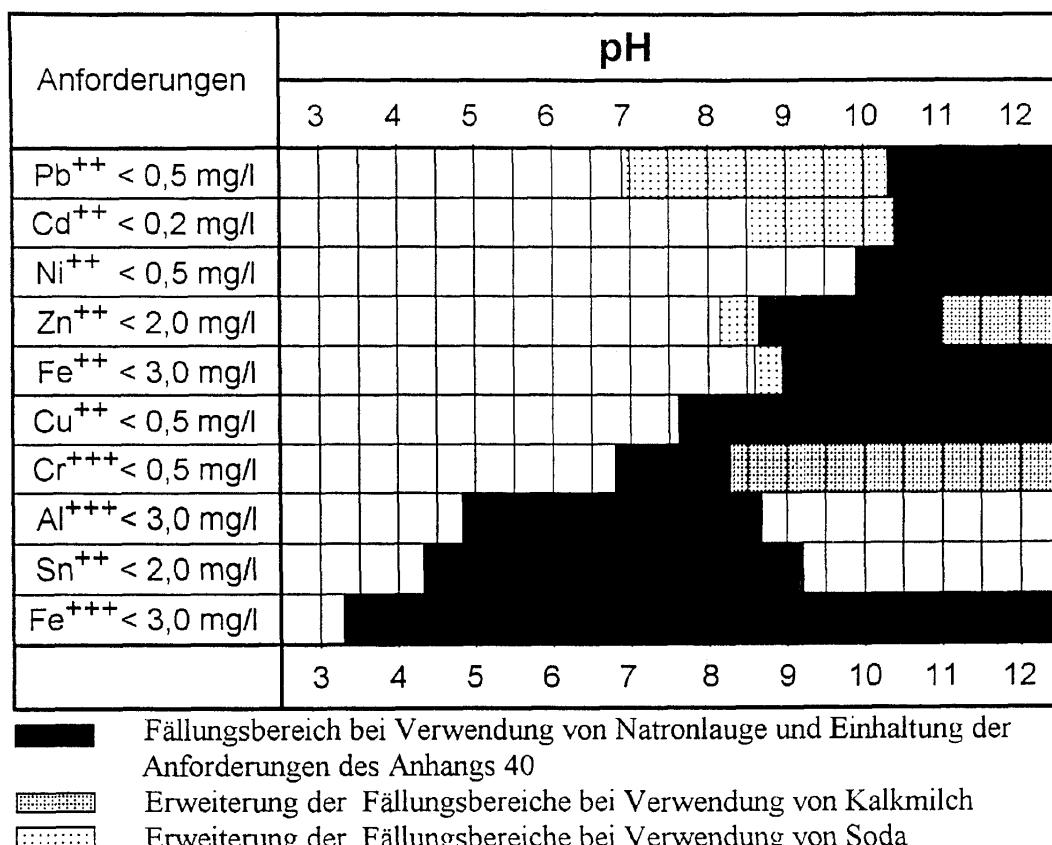
### 6.1 Fällungsreaktion mit Basen

Sind die Behandlungen der spezifischen Schadstoffe, wie z.B. Nitrite, Chromate und Cyanide abgeschlossen, so erfolgt anschliessend die Entfernung der gelösten Metallsalze im Abwasser. Dies geschieht seit jeher durch pH-Wertverschiebung bez. Neutralisation, so dass die Metalle als unlösliche basische Salze (Hydroxide, Phosphate, Karbonate) ausfallen und dadurch filtrierbar werden.

Jedes Metall hat seinen optimalen Fällungs-pH-Wert. Bei diesem Wert ist das entsprechende Metallhydroxid ( $Me_x[OH]_y$ ) besonders unlöslich, so dass die Restlöslichkeit des Metallsalzes sehr gering ist. Da diese Werte von Metall zu Metall unterschiedlich sind, kann durch Zugabe von Kalkmilch der Bereich zu höheren Werten erweitert werden, siehe nachfolgende Darstellung der Fällungs-pH-Werte. Die Zugabe von Kalkmilch ist vor allem bei chrom- und zinkhaltigen Abwässern angezeigt. Nickel, Kobalt und Cadmium fallen erst bei relativ hohen pH-Werten aus. Blei und Cadmium kann durch Zugabe von Karbonaten ( $Na_2CO_3$ ) im leicht alkalischen pH-Wert gut gefällt werden. Aluminium und Zinn müssen im engen pH-Bereich gefällt werden, um niedrige Restgehalte bei einer Hydroxidfällung zu erzielen, siehe auch Abb. 10.

Darstellung der Fällungs-pH-Werte

Abb. 10



aus Bundesanzeiger in D-Köln: Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer, Seite 19

In der Praxis liegt zumeist ein Gemisch aus diversen Metallsalzen vor, die als so genannte Mischkristalle ausfallen. Dabei gehen die Metalle stärker in eine unlösliche Form über als das obige Diagramm, dass nur isolierte Metalle untersucht haben. Typische Fällungs-pH-Werte für Schwermetalle bei Fällung als basische Salze liegen zwischen pH = 9,0 bis 9,5.

Ein typischer Entgiftungsablauf für gemischte Abwässer stellt sich wie folgt dar:

- 1. Ansäuern des Abwassers** auf pH = 2,5
- 2. Reduktion der Chromates** mit Natriumhydrogensulfit
- 3. Prüfung auf Chromate**
- 4. Zugabe von mehrwertigen Metallsalzen** (Fe, Al, Ca,) zur Koagulation
- 5. Zugabe von Kalkmilch** bis ca. pH = 5,0
- 6. Neutralisation mit Natronlauge** bis zum optimalen Fällungs-pH-Wert (z.B. pH = 9,5)
- 7. Prüfung auf Schwermetalle**
- 8. Zugabe von Flockungshilfsmittel** zur Flocculation
- 9. Visuelle Prüfung der Flockung** bezüglich Makroflocken
- 10. Altern lassen des Dünnschlammes** (0,5 - 2 Stunden)

...und so weiter.

## Kapitel 7 Anlagentechnik

### 7.1 Unterteilung der galvanischen Abwässer

Die Abwässer werden zunächst nach der Schadstoffart unterteilt, wobei einige spezifische Schadstoffe gemeinsam gesammelt werden können. Saure werden zumeist mit chromathaltigen und alkalische mit cyanidhaltigen Abwässern verrohrt und gespeichert. Bei der Vermischung von Abwässern können stark exotherme Reaktionen stattfinden.

Ausfällungen von Schwermetallen oder die Bildung von toxischen Gasen, wie Blausäure, Schwefelwasserstoff, Chlorgas oder nitrose Gase können entstehen. Des Weiteren können schwer behandelbare Stoffe entstehen, z.B. stabile Nickelcyanide oder Nickel-EDTA-Komplexe.

Eine vielfältige Aufteilung der Abwässer führt zu geringeren Entgiftungszeiten und -chemikalien und somit zu niedrigeren Betriebskosten. Durch getrennte Speicherung einzelner, metallhaltiger Abwässer können diese separat ausgefällt und filtriert werden. Dadurch fallen monometallische Schlämme an, die ggf. mit Erlös verkauft oder mit reduzierten Kosten entsorgt werden können.

Neben der Schadstoffart wird das Abwasser anhand der Konzentration unterteilt:

1. Stark verdünnte Abwässer der Fliess-Spülen  
0 bis 100 mg/l
2. Teilkonzentrate durch Wechsel der Sparspülen, Dekapierungen und Zn-Chromatierungen  
0,1 bis 50 g/l
3. Konzentrate durch Verwurf von Aktivbädern, Regenerate (Eluate) der Ionenaustauscher sowie Tropf- und Reinigungsabwässer  
über 50 g/l

Tropf- und Reinigungsabwässer stammen aus Bodenabläufen, Abluftwäscher und Waschbecken. Diese sammeln sich in Bodensümpfen. Diese Abwasserart ist besonders schwierig zu behandeln, da die Abwässer vermischt sind und im Bodensumpf durch natürliche Verdunstung aufkonzentriert werden. Zudem enthalten Bodenabläufe Feststoffe, z.B. durch das Reinigen von Filterkerzen. Auch Zigarettenkippen, Ionenaustauscherharz und Putzlappen finden sich leider in den Bodensümpfen wieder.

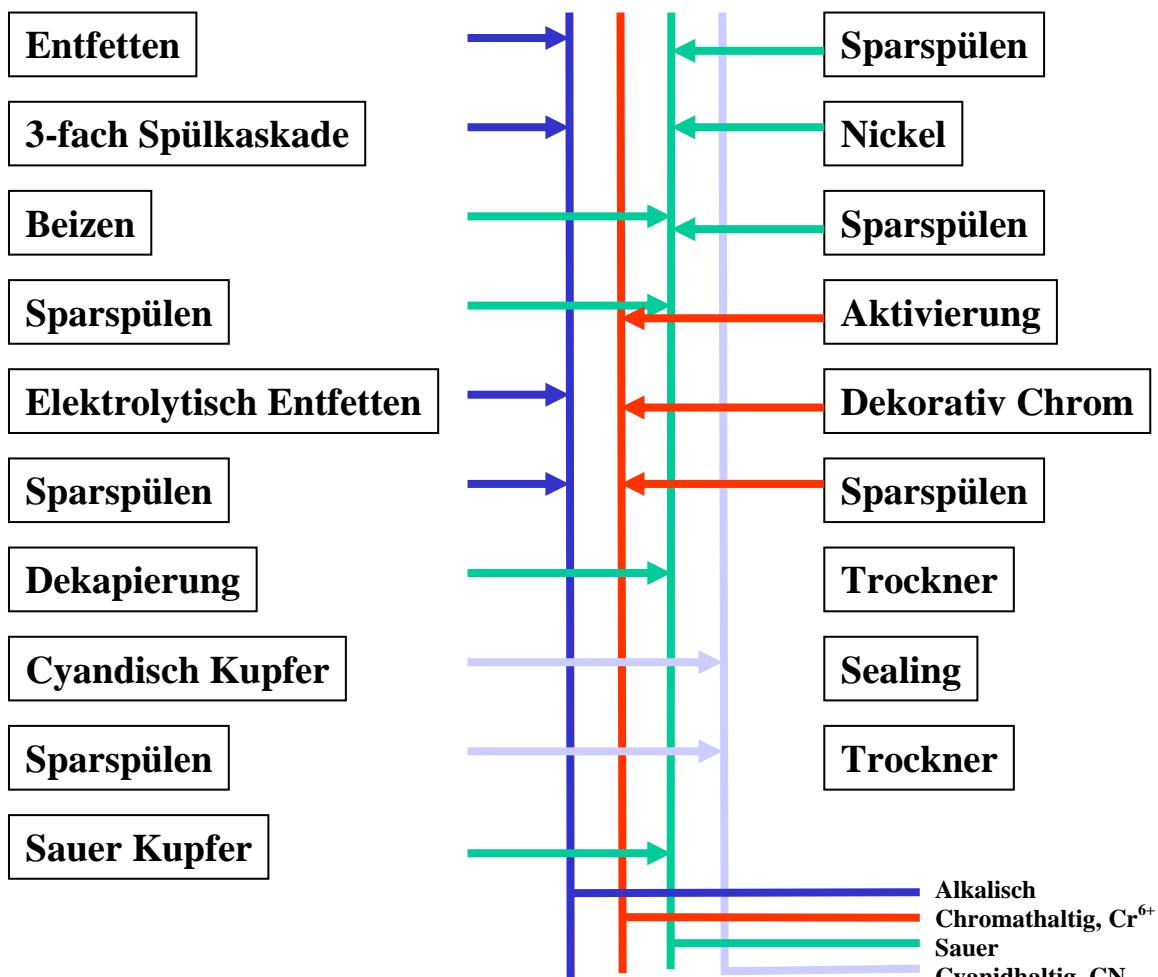
Zur Behandlung muss das Bodenabwasser auf Schadstoffe analysiert werden, bevor ein Behandlungsablauf festgelegt wird. Zumeist ist eine sulfidische Fällung der Schwermetalle erforderlich.

Abwässer aus sonstigen Anfallstellen, wie Lackiererei, Härterei etc. sollten separat gesammelt und behandelt werden.

Besondere Beachtung ist der Verrohrung von Waschbecken (Lavabo) in der Produktion und Abwasseranlage zu schenken. Da zumeist Filter und Anoden gereinigt werden und Analysenreagenzien ausgeschüttet werden, müssen die Abläufe dieser Becken in die Abwasseranlage fliessen.

**Schematische Darstellung der Abwasserverrohrung einer Dekorativverchromung (ohne Berücksichtigung von Spülwasser-Kreislauf mit Fliessspülen)**

## Verkupfern, Vernickeln, Verchromen



### 7.2 Chargenweise Behandlung

Bei der chargenweisen Behandlung werden alle Abwässer in einem oder (besser) mehreren Abwasser-Speicherbehältern gesammelt. Diese Behälter müssen so ausgelegt sein, dass sie den Abwasseranfall eines Tages aufnehmen können ohne überzulaufen. Vom Speicherbehälter aus wird das Abwasser in den Reaktionsbehälter, auch Chargen- oder Standbehandlung genannt, gepumpt. Die Abwässer werden darin chemisch entgiftet. Rührwerke, Absaugung, Dosierungen von Entgiftungsschemikalien, pH- und Redox-Elektroden sind hierfür erforderlich. Die Entgiftungsschemikalien werden in Gitterboxen (Transportcontainer), Dosierbehälter resp. Chemikalentank gelagert und dosiert. Nach der Metallausfällung wird das Klarwasser auf Schwermetalle geprüft. Werden die geforderten Grenzwerte unterschritten, so wird das Abwasser einem Schlamm-Speicherbehälter zugepumpt, wo der Dünnschlamm zur besseren Filtration nochmals altert. **...und so weiter.**

## Kapitel 8 Eigenkontrolle

### 8.1 Allgemeine Kontrolle/Betriebstagebuch

Grundlage der betriebsinternen Kontrolle der Abwasseranlage sind die gesetzlichen Anforderungen. Die Gewässerschutzverordnung, Art. 13 Fachgerechter Betrieb, fordert von den Inhabern von Abwasseranlagen, dass sie die Anlagen funktionstüchtig halten, Abweichungen vom Normalbetrieb feststellen und dass das Betriebspersonal über die erforderlichen Fachkenntnisse verfügt. Des weiteren fordert die Verordnung, dass die Mengen und Konzentrationen der eingeleiteten Stoffe ermittelt werden, wenn die Bewilligung numerische Anforderungen enthält.

Für einen einwandfreien Betrieb einer Abwasseranlage sind in regelmässigen Zeitintervallen Wartungs- und Kontrollarbeiten durchzuführen. Die Kontrolle erfolgt täglich, wöchentlich, monatlich, halbjährlich oder bei Bedarf. Hinzu kommen Analysen des Abwassers auf Schadstoffe nach der Abwasserbehandlung. Die (betriebsinterne) Überwachung kann untergliedert werden in:

allgemeine Kontrollen,  
Anlagenwartungen und  
ablaufbezogene Analysen.

Die Kontrolle und Wartung wird zweckmässigerweise in einem Betriebstagebuch (Betriebsjournal) dokumentiert. Das Betriebstagebuch sollte eine Rubrik "Bemerkungen" enthalten. Hier werden Reparaturen, Unterbrüche und Störungen eingetragen.

Bei einer Chargenbehandlungsanlage werden das Volumen des behandelten Abwassers sowie ggf. die Abwasserart im Betriebstagebuch eingetragen. Der Zeitpunkt der Regeneration eines Ionenaustauschers sollte erfasst werden. Bei Durchlaufneutralisationen wird die Abwassermenge abgelesen und eingetragen, soweit das nicht automatisch durch elektronische Datenerfassung erfolgt.

Die Filterpressenleerung und die Abholung des Sondermülls werden notiert. Die Erfassung von Füllständen der Dosier- und Chemikalentanks zur Berechnung der Chemikalienverbräuche ist sinnvoll.

### 8.2 Anlagenwartung

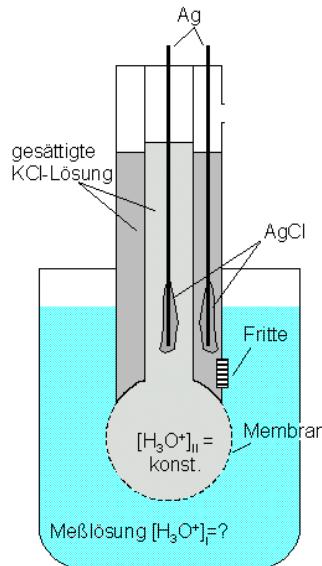
Folgende Anlagenteile sollten turnusmäßig gewartet werden:

pH- und Redoxelektroden

Die pH-Messsonden müssen im Reaktionsbehälter sowie in der pH-Endkontrolle gemäss der Bedienungsanleitung der Messgeräte wöchentlich gereinigt und kalibriert werden. Hierzu werden handelsübliche Pufferlösungen mit bekanntem pH-Wert verwendet.

Redox-Messsonden müssen je nach Verschmutzungsgrad wöchentlich gereinigt werden.

*Schematische Darstellung einer pH-Einstab-Messkette:*



*Kalibrierung der pH-Elektroden:*

Zunächst wird die pH-Elektrode in eine Pufferlösung mit einem pH-Wert von pH = 7 eingetaucht. Das Messgerät wird so eingestellt, dass es diesen Wert anzeigt. Dazu wird der Regler für den "0" – Punkt (ZERO) betätigt. Danach wird gespült und die Elektrode in eine Pufferlösung mit pH = 4 oder pH = 10 eingetaucht. Der Regler für die Steilheit wird betätigt, bis an der Anzeige der Sollwert erscheint. Bei Messgeräten mit Mikroprozessor wird statt durch Drehen am Regler nur der entsprechende Schalter gedrückt. Können die pH-Elektroden nicht mehr kalibriert werden (nach ca. einem halben bis einem Jahr), so müssen diese ausgetauscht werden.

**Schreiber der pH-Endkontrolle**

Auf dem Papierstreifen ist das Datum einzutragen.

**Behälter/Rohrleitungen/Filterpresse**

Die Komponenten müssen täglich visuell auf Dichtigkeit sowie Korrosion geprüft werden.

**Ventile**

Die Leichtgängigkeit der Kugelhähne und Magnetventile wird von Hand überprüft. Die Dichtigkeit an den Ausläufen von Dosierleitungen und Wasserzuläufen ist zu prüfen.

**Dosierleitungen**

Es ist zu prüfen, ob Ausläufe von Dosierleitungen verkrustet sind und ob bei Dosierungen die entsprechenden Entgiftungschemikalien tatsächlich aus den Leitungen austreten.

**Aggregate**

Pumpen, Rührwerke etc. müssen auf ihre Funktion geprüft werden durch kurzes Einschalten von Hand.

**...und so weiter.**