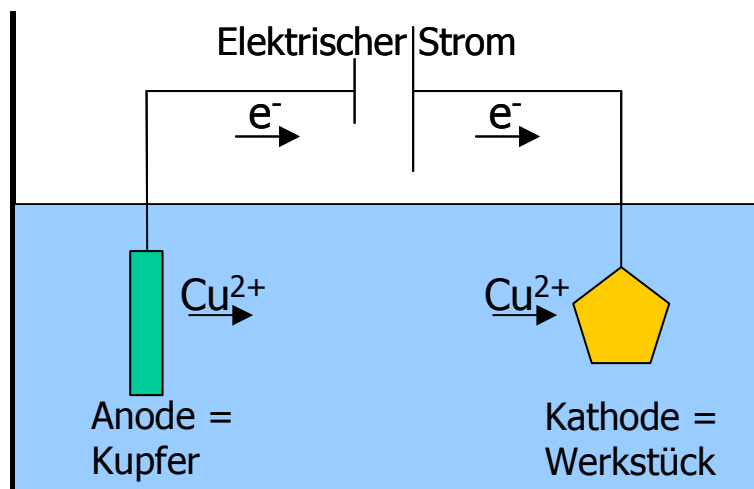


Leitfaden Gefährliche Abfälle in Galvaniken



Wilfried Denz Umweltberatung
Februar 2009

Autor/Kontakt:

Umweltberatung Wilfried Denz
Gasselstiege 231, 48159 Münster
Fax. 0251/23908906
e-mail: w.denz@muenster.de
www.denz-umweltberatung.de

© Hinweis zum copyright: Das Kopieren und Weitergeben der Datei oder von Ausdrucken der Datei wird hiermit ausdrücklich erlaubt. Sie können den Text oder Auszüge aus dem Text auch in anderen Texten / Dateien / Veröffentlichungen verwenden, wenn Sie die Quelle nennen und ein Belegexemplar an W. Denz senden.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | ZIELSETZUNG | 2 |
| 2 | GALVANISIERVERFAHREN | 3 |
| 3 | ABFÄLLE IN GALVANIKEN | 5 |
| 3.1 | Abfallentstehung in Galvaniken..... | 5 |
| 3.2 | Abfallvermeidung | 6 |
| 3.3 | Schlämme und Filterkuchen | 11 |
| 3.4 | Wässrige Spülflüssigkeiten | 12 |
| 3.5 | Abfälle aus der Entfettung..... | 13 |
| 3.6 | Beizlösungen, sauer..... | 15 |
| 3.7 | Weitere Abfälle | 16 |
| 4 | WEITERFÜHRENDE INFORMATIONEN | 16 |

1 Zielsetzung

Dieser Leitfaden wendet sich an Praktiker aus Galvaniken, die bei der Optimierung, Modernisierung oder Planung ihrer Anlage durch PIUS-Methoden gleichzeitig die Abfallmengen senken, Umwelt schützen, Qualität optimieren und Kosten senken wollen.

Unter PIUS (ProduktionsIntegrierter UmweltSchutz) werden sowohl organisatorische als auch technische Veränderungen von Produktionsabläufen und/oder Produktionsanlagen verstanden, durch die sich eine deutliche Verminderung von Umweltbelastungen erzielen lässt. Gleichzeitig soll die Qualität optimiert und durch höhere Material- und Energieeffizienz die Kosten gesenkt werden. Dabei wird durch PIUS das Entstehen von Umweltbelastungen nicht erst im Anschluss an den eigentlichen Produktionsprozess durch nachgeschaltete Schutzmaßnahmen vermindert, sondern dies erfolgt bereits innerhalb der einzelnen Produktionsschritte und Teilprozesse.

Dieser Leitfaden konzentriert sich auf PIUS-Maßnahmen durch Vermeiden, Vermindern und Verwerten gefährlicher Abfälle. Es werden die Verfahren, Abfälle und PIUS-Maßnahmen für die galvano-elektrische Metall-Beschichtung und die zugehörigen Stufen Vorbehandlung, Spülen und Badpflege beschrieben. Daher enthält dieser Leitfaden auch viele Aussagen, die für Anwender anderer Beschichtungsverfahren wie Brünieren oder Feuerverzinken oder bei der Leiterplattenherstellung hilfreich sind.

2 Galvanisierverfahren

Beim Galvanisieren werden Bauteile in wässrigen, elektrolytischen Lösungen mit Hilfe elektrischen Gleichstroms mit metallischen Schichten versehen. Die zu beschichtenden Bauteile können metallisch oder nichtmetallisch (z.B. Kunststoffe) sein.

Ziel der Beschichtung ist es, die Oberflächeneigenschaft zu verändern bzw. zu verbessern in Bezug auf:

- Aussehen (Glanz, Farbe)
- Korrosions- / Oxidationsbeständigkeit
- Verschleißbeständigkeit / Härte
- Gleitvermögen / Reibung
- elektrische Leitfähigkeit (Bsp. Leiterbahnen)
- Spezielles wie Lötbarkeit oder Gasdichtigkeit

Am häufigsten aufgetragen werden Schichten aus Zink und Nickel, des weiteren oft auch Bronze, Chrom, Gold, Kadmium, Kupfer, Messing, Silber und Zinn. Die Schichten sind meist unter 50 µm dick, beim Hartverchromen können sie aber auch mehrere 100 µm erreichen. Teilweise werden auch 2 oder mehr Schichten aufgetragen, z.B. Chrom nach dem Verzinken.

Vor dem Beschichten muss das Bauteil gründlich gereinigt, insbesondere von Öl (durch Entfetten) und Oxiden (durch Beizen) befreit werden. Nach jedem Behandlungsschritt wird das Bauteil gespült, so dass eine Galvanik-Anlage aus einer ganzen Reihe an hintereinander angeordneten Prozessbädern besteht. Die Prozessbäder haben Volumina von wenigen Litern (Schmuck) bis zu mehreren 100 m³ (Luftfahrtindustrie). Am Ende wird das Bauteil fleckenfrei getrocknet.

Die zu beschichtenden Bauteile werden an Gestellen aufgehängt, die per Hebe- und Transporteinrichtungen nacheinander in die verschiedenen Prozessbäder getaucht werden. Kleinteile werden auch in Trommeln galvanisiert, Drähte in Durchlaufanlagen bandgalvanisiert.

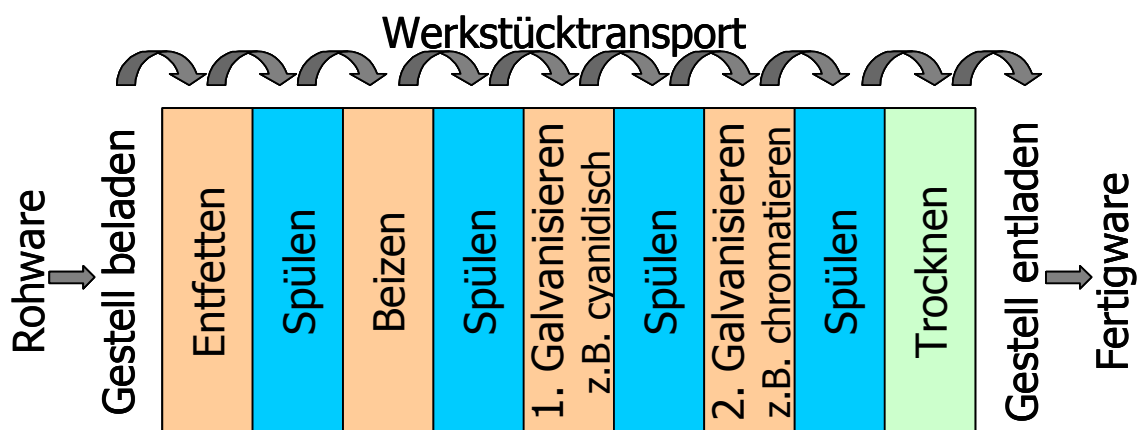


Abb.: Beispiel für Teilprozesse in Galvaniken

Ein Galvanikprozess besteht aus mehreren der im folgenden beschriebenen Verfahrensschritten:

A. Vorbehandeln / Reinigen

Die häufigsten Vorbehandlungsschritte beim Galvanisieren sind:

- Entfetten und Reinigen mit Lösemitteln oder in wässrigen, meist alkalischen Reinigern. Die Reinigung kann durch Wärme (Heißentfettung), Ultraschall oder elektrolytisch unterstützt werden.
- Beizen mit verdünnter Säure (meist Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure)
- Brennen mit konzentrierter Säure (dito)
- Elektrolytisches Entzundern und Entrosten
- Neutralisieren
- Dekapieren bzw. Aktivieren (meist Schwefel-, Salz-, Zitronen- oder Essigsäure)

B. Galvanisieren

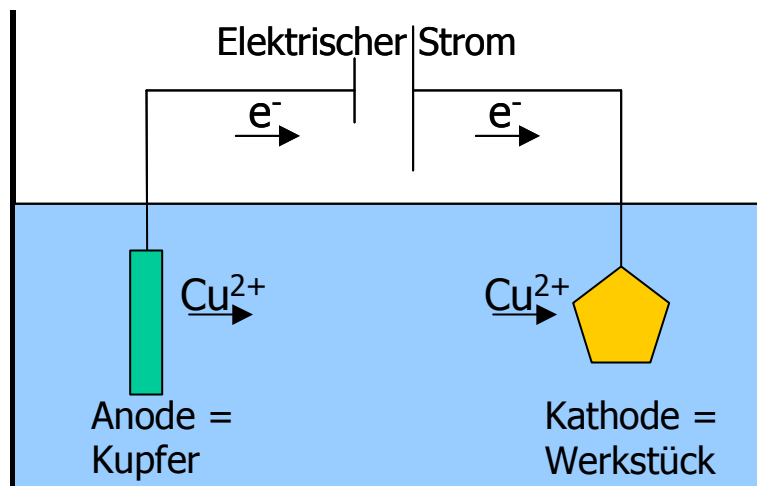


Abb.: Galvanisieren (Bsp. Kupferabscheidung)

In den Galvanisierbädern sind nicht nur die gelösten, aufzutragenden Metall-Ionen enthalten, sondern weitere Inhaltsstoffe wie – je nach Beschichtungsmaterial – Leitsalz, Säuren, Glanzzusätze, Ammoniak, Oxidationsmittel, Cyanide, Puffersubstanzen, Netzmittel etc.

Beispiele für Elektrolytbäder:

- Kupfer, sauer: Kupfersulfat, Schwefelsäure, Netzmittel, Glanzzusätze
- Kupfer, cyanidisch: Kupfercyanid, Kalium- oder Natriumcyanid, NaOH, Glanzzusätze, eventuell Kaliumtartrat
- Nickel: Nickelsalze (Sulfat, Chlorid, Sulfamat), Borsäure, Netzmittel, Glanzzusätze, Einebner
- Chrom: Chromsäure, Schwefelsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure (mischsaure Elektrolyte)
- Zink, cyanidisch: Zinkcyanid, Natriumcyanid, Natriumhydroxid, Glanzzusätze
- Zink, sauer: Zinksulfat, Ammoniumchlorid
- Zink, alkalisch: Zinkoxid, Natron-/Kalilauge, Glanzzusätze, Tenside
- Zinn, sauer: Zinn(II)sulfat oder Zinn(II)methansulfonat, Phenolsulfonsäure oder Methansulfonsäure, Schwefelsäure, Glanzzusätze
- Zinn, alkalisch: Natrium-/Kaliumstannat, Ätznatron/Kalilauge

C. Spülen

Nach jedem unter A. und B. aufgeführten Prozessschritt müssen die an dem Bauteil anhaftenden Prozesschemikalien, die so genannte Verschleppung, mit Trink- oder vollentsalztem Wasser abgespült werden. Je nach nachfolgender Prozessstufe muss ein bestimmter Reinigungs- bzw. Verdünnungsgrad erreicht werden (so genanntes Spülkriterium), der meist zwischen etwa 100 und 100.000 liegt.

Das Spülwasser enthält die Wirkstoffe des vorhergehenden Prozessbades, weshalb es sinnvoll wäre, diese wieder zurückzuführen. Die Spülwassermengen einer Einfachspüle wären aber viel zu groß, um damit die Verschleppungs- und Verdunstungsverluste auszugleichen. Mit hintereinandergeschalteten Mehrfachspülen kann der Widerspruch zwischen großem Spülkriterium und möglichst geringer Spülwassermenge aufgelöst werden (siehe Kap. 3.2.5 und 3.2.6).

D. Trocknen

Nach der letzten Spülstufe des Gesamtprozesses müssen die Bauteile i.d.R. fleckenfrei getrocknet werden, was entweder durch vollentsalztes Wasser oder mit organischen Wasser- verdrängern (z.B. Testbenzine) erreicht werden kann.

E. Badpflege

Um lange Standzeiten der Prozessbäder zu erreichen, müssen Störstoffe wie eingetragener Schmutz und Reaktions-/Abbauprodukte kontinuierlich aus den Prozess-Spülwasser-Kreisläufen entfernt werden (siehe Kap. 3.2.7)

3 Abfälle in Galvaniken

3.1 Abfallentstehung in Galvaniken

Galvanik-Abfälle werden verursacht durch die mit den Bauteilen in den Galvanikprozess eingetragenen Verschmutzungen (Öl/Fette, Oxide) und den mit den Verschleppungen aus den Prozessbädern in die Spülbäder eingetragenen Badchemikalien und deren Abbauprodukte.

Tab.: Abfallarten aus Galvaniken (

| | EAK | Bezeichnung gemäß EAK |
|----------------------|----------------|---|
| Herkunft | Gruppe 1101 | Abfälle aus der chemischen Oberflächenbearbeitung und Beschichtung von Metallen und anderen Werkstoffen (z.B. Galvanik, Verzinkung, Beizen, Ätzen, Phosphatieren, alkalisches Entfetten und Anodisierung) |
| Reinigen / Entfetten | 110113* | Abfälle aus der Entfettung, die gefährliche Stoffe enthalten |
| | 110114 | Abfälle aus der Entfettung mit Ausnahme derjenigen, die unter 110113 fallen |
| | 140601-05* | Abfälle aus organischen Lösemitteln |
| Vorbehandlung | 110105* | saure Beizlösungen |
| | 110106* | Säuren anders nicht genannt |
| | 110107* | alkalische Beizlösungen |
| | 110108* | Phosphatierschlämme |

| | | |
|--------------------------------|----------------|--|
| Vorbehandlung und Beschichtung | 110111* | wässrige Spülflüssigkeiten, die gefährliche Stoffe enthalten |
| | 110112 | wässrige Spülflüssigkeiten mit Ausnahme derjenigen, die unter 110111 fallen |
| Beschichtung / Badpflege | 110109* | Schlämme und Filterkuchen, die gefährliche Stoffe enthalten |
| | 110110 | Schlämme und Filterkuchen mit Ausnahme derjenigen, die unter 110109 fallen |
| | 110115* | Eluate und Schlämme aus Membransystemen oder Ionenaustauschsystemen, die gefährliche Stoffe enthalten |
| | 110116* | gesättigte oder verbrauchte Ionenaustauscherharze |
| diverse | 110198* | andere Abfälle, die gefährliche Stoffe enthalten |
| | 110199 | Abfälle anders nicht genannt |
| | 150202* | Aufsaug- und Filtermaterialien (einschließlich Ölfiler a. n. g.), Wischtücher und Schutzkleidung, die durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind |
| | 150203 | Aufsaug- und Filtermaterialien, Wischtücher und Schutzkleidung mit Ausnahme derjenigen, die unter 150202 fallen |

Hinweise: * bei Abfall-Code: gefährlicher Abfall; fett formatierte Abfallart: mengenrelevant

3.2 Abfallvermeidung

Bei der Galvanisierung fallen vorwiegend verbrauchte Prozesslösungen (Laugen, Säuren, Konzentrate) und Spülwässer als Abfälle an. Maßnahmen zur Verringerung der Abfallmengen zielen in erster Linie darauf

- den Eintrag von Verschmutzungen (Öle/Fette, Oxide) zu reduzieren
- den Austrag der Wirkstoffe aus den Prozessbädern bzw. die Verschleppungen zu verringern
- die in den Spülbädern enthaltenen Wirkstoffe in die Prozessbäder zurückzuführen.

Alle Maßnahmen, die die Prozessbadzusammensetzung verändern können, sollten Sie nur nach eingehenden Planungen und Versuchen und in Zusammenarbeit mit Ihrem Prozesschemikalien- und/oder Anlagenlieferanten durchführen (Kap. 3.2.1 und 3.2.5-3.2.7).

3.2.1 Auswahl der Bad-Inhaltsstoffe

Mit dem Einsatz optimierter Elektrolytsysteme hinsichtlich Oberflächenqualität unter Verzicht auf entsorgungspromatische Einsatzstoffe können Sie Aufwand und Kosten bei der Prozessbad-/Spülwasserbehandlung vermindern. Auch bei der chemischen Entrostung und den chemischen Entfettern lassen sich in den meisten Anwendungsfällen harte Komplexbildner wie EDTA oder NTA gegen Stoffgruppen wie Gluconsäurederivate ersetzen. Bspe.:

- cyanidfreie elektrolytisch arbeitende Entfettungsbäder anstelle cyanidhaltiger Systeme
- alkalische oder schwachsaure anstelle cyanidhaltiger Zinkelektrolyte
- ammoniumfreie anstelle ammoniumhaltiger schwachsaurer Zinkelektrolyte
- Zinkelektrolyte anstelle von Cadmiumelektrolyten
- Elektrolyte zur Vorvernickelung anstelle cyanidischer Kupferelektrolyte
- komplexbildnerfreie anstelle komplexbildnerhaltiger Bäder (z.B. bei alkalischen Heißentfettungsbädern)
- wässrige Entfettung statt Lösemittelentfettung
- falls Lösemittelentfettung, dann halogenfreie Lösemittel statt CKW
- Silikatfreie, demulgierende Entfettungselektrolyte
- Einsatz AOX-freier Produkte.

Wählen Sie möglichst Badinhaltsstoffe aus, die sich leicht überwachen lassen, stabil sind und auch nach der Badregenerierung ihre Wirksamkeit beibehalten.

3.2.2 Eintrag von Störstoffen vermindern

Die beste, einfachste und dazu kostenlose Maßnahme, die Standzeit der Reinigungsbäder erheblich zu verlängern und die Abfallmenge aus den Reinigungsstufen zu reduzieren, ist es, die auf den Werkstücken aufgebrachte Schmutz-, Fett bzw. Ölmenge so gering wie möglich zu halten. Arbeiten Sie dazu mit den Kunden bzw. Werkstücklieferanten zusammen.

3.2.3 Nachschärfen der Bad-Inhaltsstoffe ohne Überdosierung

Vermeiden Sie eine Überdosierung der Badchemikalien durch kontinuierliche analytische Kontrolle der Badparameter und selektive Nachschärfung (Nachdosierung fehlender Wirkstoffe). Motto: so wenig wie möglich, so viel wie nötig.

Dadurch sparen Sie erhebliche Mengen an teuren Einsatzstoffen und vermindern in gleichem Umfang auch Ihre Abfallmengen, denn es werden entsprechend weniger Wirkstoffe aus den Prozessbädern ausgetragen.

Achten Sie daher auf möglichst geringe Metallkonzentration im Elektrolyten und optimierte Stromstärken. Bei wässrigen Entfettungsbädern nur die notwendige Menge an Reinigungsmitteln zugeben. Achten Sie darauf, dass anders als beim Wochenbedarfsansatz die Wirkstoffkonzentration durch quasi kontinuierliches Nachschärfen immer nur leicht über der Minimal-Konzentration liegt.

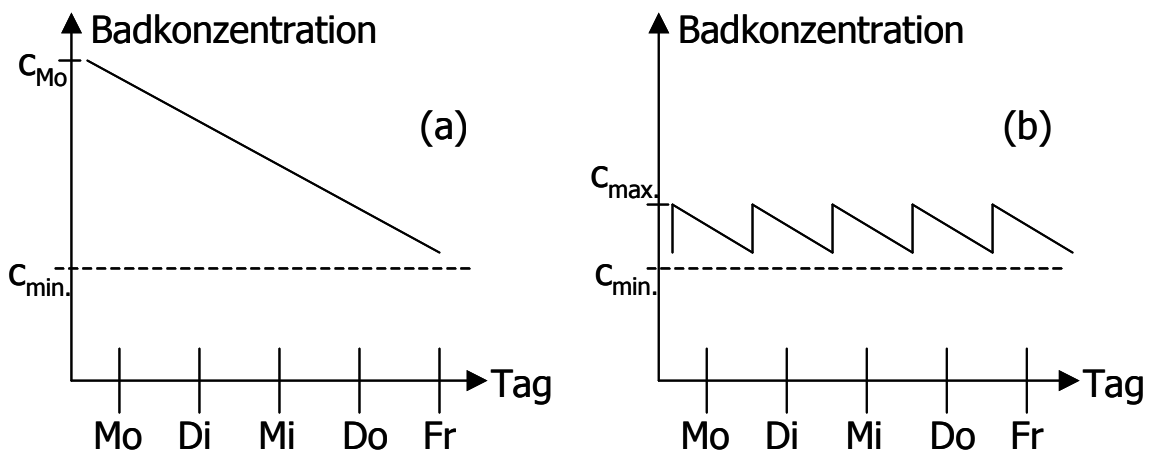


Abb.: Wochenbedarfsansatz (a) und minimaler Ansatz mit mehrmaligem Nachschärfen (b)

Tipp: durch das Bewegen und Verwirbeln der Prozessbadlösungen wird eine einheitliche Lösungskonzentration – auch an der Oberfläche – gewährleistet. Der Spülvorgang wird so effektiver, Spülwasser- und Reinigermenge kann reduziert werden.

3.2.4 Verringerung der Ausschleppung von Wirkstoffen (Verschleppung)

Führen Sie Maßnahmen durch, um die Badverschleppungen bzw. den Austrag des Prozessbades und seiner wertvollen Wirkstoffe zu verringern. Dies führt zu

- einem geringeren Austrag an Wirkstoffen (weniger Werkstoffeinkauf, weniger Abfall, weniger Umweltbelastung, weniger Kosten),
- einem geringeren Spülwasserbedarf bei sonst gleichen Bedingungen, wodurch die Schadstofffracht sinkt, die mit dem Abwasser abgeleitet wird.

Maßnahmen zur Verringerung der Verschleppung sind:

- Verlängerung der Abtropfzeiten: Die Verlängerung der Abtropfzeit von 5-10 Sekunden auf bis zu 15 Sekunden (bei Trommeln > 30 s) kann eine um rund 20% geringere Verschleppungsrate bedeuten,
- verringerte Aushebgeschwindigkeiten,
- schütteln / ruckweises bewegen oder abblasen / absaugen / abspritzen der Gestelle bzw. Trommeln über dem Bad,
- zentrifugieren der Ware bei Kleinteilen in Trommeln,
- abstreifen oder abquetschen von Bändern, Drähten oder Leiterplatten
- vorspülen über dem Aktivbad: Es kann für das Vorspülen über dem Wirkbad soviel Wasser zugesetzt werden, wie den Verlusten durch Verschleppung und Verdunstung entspricht (Ausgleich der Wasserbilanz),
- gleichmäßige, niedrige Stoffkonzentrationen in der Prozesslösung (s. vorheriges Kap.),
- Tensidzugabe (dadurch geringere Viskosität),
- erhöhen der Prozessbadtemperatur,
- geneigte Abtropfbleche zwischen den Bädern führen abtropfende Flüssigkeiten in das vorherige Bad zurück,
- kontrollieren der Gestellisierungen, da ansonsten Metalle auf den Fehlstellen abgeschieden und in die Folgebäder verschleppt werden,
- abtropfoptimierte Gestelle mit leichter Neigung; höher angebrachte Befestigungsteile dürfen nicht auf darunter liegende tropfen,
- Falls Sie Einfluss auf die Konstruktion der Werkstücke haben: so weit möglich schöpfende Bereiche bei den Werkstücken ausschließen oder schöpfende Vertiefungen mit Auslaufbohrungen versehen.

Achten Sie aber darauf, dass der Elektrolyt nicht antrocknet und dass bei einigen Bädern (z.B. Brennen, Chromatieren) ein rascher Reaktionsabbruch nötig ist.

3.2.5 Optimierte Spülssysteme

Um hohe Spülkriterien zu erreichen (siehe Kap. 2c) ist es sinnvoll, mehrere Spülstufen hintereinander zu schalten (Kaskadenspülung), wodurch der Spülwasserverbrauch erheblich reduziert werden kann. Ein großer Teil der ausgeschleppten Wirkstoffe kann – ggf. nach Badregenerierung – in das Prozessbad zurückgeführt werden. Dazu werden das Spülwasser und die zu spülenden Bauteile im Gegenstrom geführt, d.h. die Bauteile werden zuletzt in dem ständig mit Frischwasser versorgten Behälter gespült und zuerst in dem am stärksten belasteten Spülwasser.

Tab.: Wasserverbrauch in Abhängigkeit von Spülkriterium und Anzahl Spülstufen

| Spülkriterium | Spülwassermenge* [Liter] für x Spülstufen | | | | |
|---------------|---|-------|-------|-------|-------|
| | x = 1 | x = 2 | x = 3 | x = 4 | x = 5 |
| 100 | 99 | 9,5 | 4,3 | 2,8 | 2,2 |
| 1.000 | 999 | 31,1 | 9,6 | 5,3 | 3,7 |
| 10.000 | 9.999 | 99,5 | 21,2 | 9,7 | 6,1 |
| 100.000 | 99.999 | 315,7 | 46,1 | 17,5 | 9,8 |

* typische Spülwassermenge pro Liter verschlepptes Prozessbad.

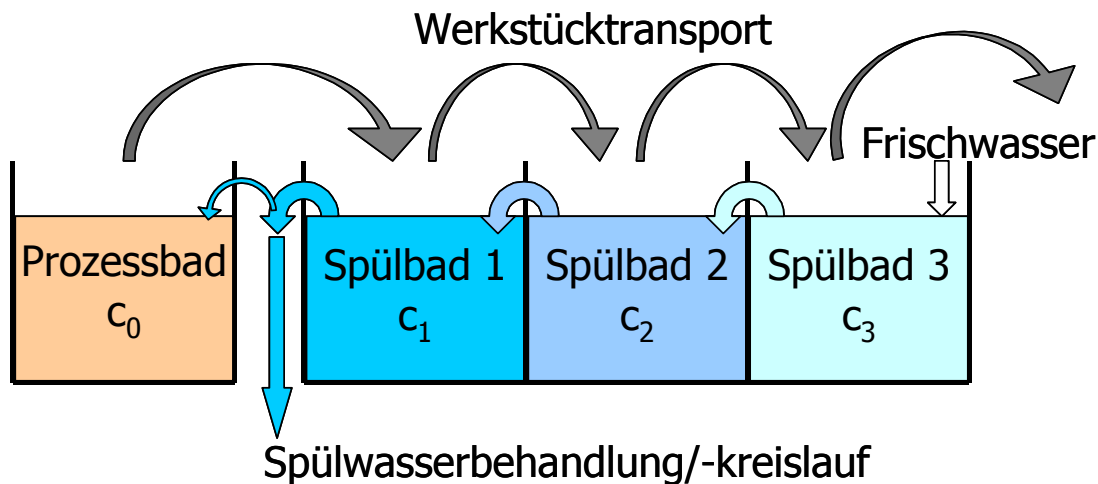


Abb.: Hohes Spülkriterium mit wenig Spülwasser durch 3-stufige Spülkaskade erreichbar (Spülkriterium $R = c_3/c_0$)

Bei niedrigen Spülkriterien werden meist 2, bei hohen 3 Spülbäder in Reihe betrieben. Oft werden auch Kaskaden-, Stand-, Sprüh- und Sparspülung miteinander kombiniert (Sprühspülung: abspülen durch brausen/besprühen über dem Prozessbad; Sparspüle bzw. Vortau-chen: letzte Spülstufe wird vor das Prozessbad positioniert).

Weil auch bei mehrstufigen Spülkaskaden mehr Spülwasser eingesetzt als Prozesswasser ausgeschleppt wird und verdunstet (Ausnahme bei warm arbeitenden Elektrolyten möglich), muss die Spülwassermenge für eine Kreislaufführung via Verdunster oder Verdampfer verringert werden (siehe Kap. 3.2.6). Störstoffe wie Schmutz und Abbauprodukte sind kontinuierlich aus dem Bad zu entfernen (siehe Kap. 3.2.7).

Auch wenn Sie die Reinigung mit Lösemitteln durchführen, ist die Realisierung einer mehrstufigen Kaskadenführung sinnvoll (z.B. eine Arbeitskammer mit zwei oder mehr Vorlagebehältern, die als Kaskade verschaltet sind). Führen Sie das Lösemittel über eine Destillationsanlage im Kreislauf.

3.2.6 Verdunster und Verdampfer

Über Verdunster oder Verdampfer können Sie die Spülwassermenge soweit reduzieren, dass die Restmenge der Menge an verschleppter und verdunsteter Prozessbadlösung entspricht.

Verdunstung:

Bei der Verdunstung wird das Spülwasser feinverteilt mit Luft in Verbindung gebracht, um diese weitgehend und schnell mit Wasser zu sättigen. Dies kann beispielsweise in einem Rie-selturm geschehen. Die Luft entzieht bei diesem Vorgang der Umgebung Energie. Um zu verhindern, dass außer gasförmigen Teilchen auch Wassertropfen mit der Luft mitgerissen werden, wird dem Verdunster ein Tropfenabscheider, evtl. zusätzlich noch ein Aerosol-abscheider nachgeschaltet. Die Leistung des Verdunsters ist von der Lufttemperatur und -feuchtigkeit abhängig.

Das Verfahren wird häufig eingesetzt, wenn eine Abluftanlage vorhanden ist, in die man wässrige Lösungen mit Elektrolytinhaltstoffen einsprühen kann. Daher wird das Verdunstungsverfahren bei warm arbeitenden Chromelektrolyten in Verbindung mit mehrstufiger Spültechnik am häufigsten eingesetzt.

Verdampfen:

Beim Verdampfen wird eine Flüssigkeit über ihre Siedetemperatur erhitzt. In Abhängigkeit vom Druck arbeiten die industriell eingesetzten Verdampfer bei Temperaturen zwischen 40° C und 100° C und bei Arbeitsdrücken zwischen 0,1 und 1 bar. Moderne Vakuumverdampfer mit Brüdenverdichtung oder Wärmepumpe benötigen nur noch ca. 150 - 200 kWh je Kubikmeter verdampftes Wasser.

Problematisch beim Verdampfen elektrolythaltiger Lösungen ist, dass organische Elektrolytbestandteile zerstört werden können. Es wurden deshalb Vakuumverdampfer entwickelt, die bei sehr geringem Druck arbeiten und dadurch das Wasser schon bei niedrigen Temperaturen zum Sieden bringen.

3.2.7 Betreiben Sie Badpflege und Badregeneration

Durch Badpflege, d.h. die kontinuierliche Entfernung von Störstoffen (Schmutz/Staub, Abbauprodukte, Fremdmetalle) aus Prozessbädern, kann deren Standzeit erheblich verlängert werden. Außerdem sorgen Sie dadurch für eine konstante Badqualität und somit für eine konstante Wirkung der Bäder.

Badpflege bei wässrigen Entfettungsbädern:

Betreiben Sie Badpflege durch das Austragen von Fremdstoffen wie Ölen oder Feststoffen. Folgende Verfahren stehen zur Verfügung:

| Austragsverfahren | Funktionsprinzip der Reiniger – Öl-Trennung | geeignet zur Abtrennung von | Ölabscheidegrad | Investition | Betriebskosten |
|--------------------------|---|--|--|-------------|-------------------|
| Skimmer | Trennung durch Adhäsionskräfte | aufrahmende Öle | niedrig | gering | gering |
| Schwerkraftabscheider | Trennung durch Schwerkraft | freie Öle; Grobpartikel | mittel | mittel | gering bis mittel |
| (Zentrifugal-) Separator | Trennung durch Zentrifugalkraft | freie bis schwach emulgierte Öle; Fein-/Grobpartikel | hoch | hoch | hoch |
| Mikro-/ Ultrafiltration | Emulsionstrennung bei Überströmen einer Membran | emulgierte Öle (freie Öle vorab entfernen); Feinstpartikel | hoch (aber auch Tensidverlust z. T. beträchtlich) | hoch | mittel bis hoch |

Tab.: Übersicht über Verfahren zur Abtrennung von Verschmutzungen aus wässrigen Reinigungslösungen

Badpflege bei Beizbädern:

Prüfen Sie den Einsatz von Verfahren zur Entfernung von Metallionen / Metallsalzen

- bei sauren Beizlösungen: z. B. durch Kühlkristallisation, Retardation, Membranverfahren, Ionenaustausch
- bei alkalischen, aluminiumhaltigen Beizlösungen: Verfahren zur Entfernung des Aluminiums aus der Beizlösung wie z. B. Hydrolyse-Verfahren, Al-Fällung mit Kalziumoxid.

Badpflege bei Galvanikbädern:

Durch Badregeneration können Prozessmetalle zurückgewonnen und Störstoffe aus den Bädern entfernt werden. Setzen Sie Aufbereitungsverfahren ein, die auf die in Ihren Prozessbädern enthaltene Metallionen und Abbauprodukte angepasst sind. Beispiele:

- Kationenaustauscher bei Metallionen wie Cu und Ni (getrennt erfassen zur metallurgischen Verwertung)
- selektiver Elektrolyse gegen Fremdmetalle
- Flächen- und Anschwemmfilter gegen feste Verunreinigungen
- Aktivkohlefilter gegen organische Verunreinigungen (häufig bei Glanznickelelektrolyten)
- Kühlkristallisation gegen Natriumcarbonat bei alkalischen und cyanidischen Elektrolyten

Weitere Verfahren mit speziellen Einsatzgebieten: Umkehrosmose, Elektrodialyse, Dialyse, Säure-Retardation (Beizen), Kühl-Kristallisation (Eisen-Beizen), Elektrolyse (Edelmetalle).

3.2.8 Erzeugen Sie sortenreine Metallschlämme

Erfassen und behandeln Sie die verschiedenen Galvanikbäder getrennt. Für eine stoffliche Verwertung (s. Kap. 3.3) der in den Bädern enthaltenen Metallanteile bzw. der Galvanikschlämme ist eine getrennte Erfassung und Behandlung der verschiedenen Bäder unbedingt nötig.

Galvanikschlämme sollten möglichst trocken sein und möglichst wenig Fremdstoffe (z.B. Flockungshilfsmittel) enthalten, dadurch geringere Menge und kostengünstigere Verwertbarkeit. Schlämme, die durch Fällung mit Natronlauge erzeugt wurden, sind besser verwertbar als solche mit Natriumsulfid oder Kalkmilch.

Im folgenden werden die wichtigsten gefährlichen Abfälle beschrieben, die in Galvaniken entstehen können. Zusätzlich werden Möglichkeiten für deren Verwertung und Beseitigungswege aufgeführt.

3.3 Schlämme und Filterkuchen

Typische Bezeichnungen:

Galvanikschlamm, (schwer)metallhaltiger Schlamm

Abfallcode und Bezeichnung:

110109* Schlämme und Filterkuchen, die gefährliche Stoffe enthalten

Anfallstelle / Herkunft:

Galvanikbetriebe, Betriebe mit metallischer Oberflächenbeschichtung; entstehen bei der Abwasserbehandlung (Entgiftung und Neutralisation), Prozessbadregenerierung bzw. Spülwasseraufbereitung.

Abfallbeschreibung:

Inhaltstoffe: Schwermetallhaltiger Schlamm mit Cadmium, Chrom(III), Chrom(VI), Kobalt, Kupfer, Nickel etc., meist Hydroxid- oder Sulfidschlamm, kann auch Restgehalte an freiem Cyanid enthalten.

Konsistenz: schlammig bis stichfest, Wassergehalt meist 50-85 %

Dichte: je nach Inhaltsstoffen etwa 1,3 t/m³

GG-Kl. 6.1 möglich, Ziffer je nach Inhaltsstoffen; Cyanide, Chrom(VI), Zinnoxid und lösliche Metall-Salze sind wassergefährdend

Typische Kennzahlen:

Pro Tonne eingesetztem Beschichtungs-Metall entsteht je nach Metall, Verfahren, Werkstück-Geometrie und Beschichtungsdicke ein Metall-Schlupf von 50 - 300 kg. Die Galvanik-Schlammmenge kann daher je nach Wassergehalt einige 100 kg bis einige t pro Tonne eingesetztem Beschichtungs-Metall betragen.

Lager-/Transportbehältnis:

Lagerung je nach Konsistenz in Mulde, Tank, Fass, Spezialbehältnis (z. B. ASK / ASF / ASP mit 250 - 1.000 l) oder vergleichbar

Externe Verwertung:

Verfahren: R 4

Je nach Metall- und Störstoffgehalt lassen sich viele sortenreine Galvanikschlämme metallurgisch (Verhüttung) oder hydrometallurgisch verwerten. Ggf. vorab entwässern/trocknen und entgiften (Cyanid, Chromat).

Pyrometallurgisches Verfahren:

Durch die pyrometallurgische Metallrückgewinnung lassen sich Neutralisations- und Fällungsschlämme (Hydroxidschlamm und sulfidischer Schlamm sowie beladene Ionenaustauscherharze) aus Galvaniken in den Hochöfen der Metallhütten verwerten. Sulfidschlämme führen wie sulfidische Erze allerdings zur Bildung von Schwefeldioxid, das in einer Rauchgasreinigung herausgefiltert werden muss.

Eine möglichst hohe Aufkonzentrierung des Metallgehaltes in den Galvanikschlämmen ist Grundvoraussetzung für eine sinnvolle, kostengünstige oder -neutrale Verwertung. Typische Metall-Mindestgehalte sind: Cu, Ni, Sn > 5 %; Zn > 15 %

Hydrometallurgisches Verfahren:

Hydrometallurgische Verwertungsverfahren bestehen meist aus einer Kombination mehrerer nasschemischer Verfahren (z.B. Flüssig-Flüssig-Extraktion). Sie sind daher primär zur Verarbeitung flüssiger Rückstände (Konzentrate und Halbkonzentrate) geeignet.

Bei diesem Verfahren findet eine Überführung der Metallinhalte der eingesetzten Rückstände in wässrigen Lösungen statt. Aus diesen werden dann die Metalle und Metallverbindungen zurückgewonnen. Auch hier sind Monometallschlämme für eine stoffliche Verwertung günstiger.

Beseitigung:

Verfahren: D 9 (CPB), D 1 (SAD)

3.4 Wässrige Spülflüssigkeiten

Typische Bezeichnungen:

Spülflüssigkeiten, Spülbäder, Waschflüssigkeiten, Waschlaugen, Reinigungsbäder (wässrig)

Abfallcode und Bezeichnung:

110111* wässrige Spülflüssigkeiten, die gefährliche Stoffe enthalten

Anfallstelle / Herkunft:

Reinigung von Werkstücken; hier: Entfernung von Wirkstoffen / Chemikalien von den Werkstücken zwischen zwei Prozessbädern

Abfallbeschreibung:

Inhaltstoffe: Schwermetallhaltige wässrige Flüssigkeit mit Cadmium, Chrom(III), Chrom(VI), Kobalt, Kupfer, Nickel etc.; kann auch Restgehalte an freiem Cyanid enthalten.

Konsistenz: flüssig

Dichte: etwa 1,1 t/m³

GG-Kl. 6.1 möglich, Ziffer je nach Inhaltsstoffen; Cyanide, Chrom(VI), Zinnoxid und lösliche Metall-Salze sind wassergefährdend

Lager-/Transportbehältnis:

Lagerung in einem Fass, Tank, Spezialbehältnis (z. B. ASK / ASF mit 250 - 1.000 l) oder vergleichbar

Innerbetriebliche Behandlung / Kreislaufführung:

In Kap. 4.2 wird ausführlich beschrieben, wie sich die Standzeit der Spülbäder verlängern und die Wasser- und Abfallmenge reduzieren lässt.

Externe Verwertung:

Verfahren: R 4

Im Regelfall interne Behandlung mit dem Ziel, das Wasser im Kreislauf zu führen und möglichst verwertbare Schlämme zu erzeugen (siehe Kap. 4.2.8). Direkte Verwertung wegen der geringen Konzentration an verwertbaren Inhaltsstoffen kaum möglich, ggf. hydrometallurgische Verwertung (siehe Kap. 4.3).

Beseitigung:

Verfahren: D 9 (CPB)

3.5 Abfälle aus der Entfettung

3.5.1 Abfälle aus der wässrigen Entfettung, die gefährliche Stoffe enthalten

Typische Bezeichnungen:

Entfettungsbäder (anorganisch), Entfettungsbäder mit anorganischen Chemikalien

Abfallcode und Bezeichnung:

110113* Abfälle aus der Entfettung, die gefährliche Stoffe enthalten

Anfallstelle / Herkunft:

Metallentfettung vor dem Beizen und Galvanisieren; insbesondere Entfernung von Mineralölanhaftungen

Abfallbeschreibung:

Inhaltstoffe: anorganische, fettemulgierende Stoffe wie Laugen (NaOH, KOH) und Lösungen von Soda, Phosphaten, Tensiden; verunreinigt mit Mineralölen, Fetten, Wachsen, Rost und Schmutzpartikeln

Konsistenz: flüssig bis schlammig

Dichte: etwa 1 t/m³

GGVE/GGVS: evtl. Kl. 8/42b, c oder 47a-b; meist WGK 1

Lager-/Transportbehältnis:

zugelassene Tanks/Tankfahrzeuge oder Flüssigkeitsverpackungen wie Fässer, Kanister

Innerbetriebliche Behandlung / Kreislaufführung:

Abtrennung der Feststoffe (Filter) und Ölanteile (Skimmer, Dekanter, Ultrafiltration, siehe Kap. 4.2.7).

Externe Verwertung:

Verfahren: R 1

Eine hochkonzentrierte Ölphase kann energetisch verwertet werden.

Beseitigung:

Verfahren: D 9 (CPB), D 10 (SAV)

3.5.2 Abfälle aus organischen Lösemitteln (nicht halogeniert)

Typische Bezeichnungen:

Lösemittel; Lösemittelgemische; Waschflüssigkeiten, organisch; Entfettungsbäder, organisch; organische Lösemittel enthaltende Entfettungsbäder (nicht halogeniert)

Abfallcode und Bezeichnung:

| | |
|---------|--|
| 110113* | Abfälle aus der Entfettung, die gefährliche Stoffe enthalten |
| 140603* | andere Lösemittel und Lösemittelgemische |
| 140605* | Schlämme oder feste Abfälle, die andere Lösemittel enthalten |

Anfallstelle / Herkunft:

Metallentfettung in metallverarbeitenden Betrieben vor dem Bearbeiten wie Beizen oder Galvanisieren; insbesondere zur Entfernung von Mineralölresten

Abfallbeschreibung:

Inhaltsstoffe: Organische Lösemittel(gemische) wie Benzine, Petrolether, Petroleum, Spiritus, Cyclohexanon, Kaltreiniger sowie Emulgatoren bzw. Dispergiemittel wie Fettalkohol-, Fettamin-, Fettsäure-, Fettsäureamid- und Alkylaryl-Polyglykoether; verunreinigt mit Mineralölen, Fetten, Wachsen, Rost und Schmutzpartikeln

Konsistenz: flüssig bis schlammig

Dichte: 0,8-1,2 t/m³

Je nach Art des Lösemittels GG-Kl. 3, 6.1 oder 8 möglich; wassergefährdend (WGK 1-2, je nach Art); evtl. Brand- und Explosionsschutz erforderlich

Lager-/Transportbehältnis:

zugelassene Tanks/Tankfahrzeuge oder Flüssigkeitsverpackungen wie Metall- oder Kunststoff-Spundlochfass (bis 200 l bzw. 60 l), Spezialbehältnis (z. B. ASF mit 250 - 1.000 l); Lagerung auf abgedichtetem Untergrund

Innerbetriebliche Behandlung / Kreislaufführung:

Destillation und Abtrennung der Feststoffe zum innerbetrieblichen Wiedereinsatz

Externe Verwertung:

Verfahren: R 1, R 2

Destillation und Abtrennung der Feststoffe zum Wiedereinsatz, thermische Verwertung

Beseitigung:

Verfahren: D 10 (SAV)

3.5.3 Abfälle aus organischen Lösemitteln (halogeniert)Typische Bezeichnungen:

halogenierte Lösemittel, Lösemittelgemische, Waschflüssigkeiten, Entfettungsbäder

Abfallcode und Bezeichnung:

| | |
|---------|--|
| 110113* | Abfälle aus der Entfettung, die gefährliche Stoffe enthalten |
| 140601* | Fluorchlorkohlenwasserstoffe, H-FCKW, H-FKW |
| 140602* | andere halogenierte Lösemittel und Lösemittelgemische |
| 140604* | Schlämme oder feste Abfälle, die halogenierte Lösemittel enthalten |

Anfallstelle / Herkunft:

Metallentfettung in metallverarbeitenden Betrieben vor dem Bearbeiten wie Beizen oder Galvanisieren; insbesondere zur Entfernung von Mineralölresten

Abfallbeschreibung:

Inhaltsstoffe: halogenierte organische Lösemittel, auch im Gemisch, sowie Rückstände aus der Anwendung (Fette, Öle, Schmutz, Wasser)

Konsistenz: flüssig

Dichte: 0,9 - 1,5 t/m³

Meist GG-Kl. 3, je nach Zusammensetzung auch 6.1 oder 8; wassergefährdend (WGK 2 – 3)

Lager-/Transportbehältnis:

zugelassene Tanks/Tankfahrzeuge oder Flüssigkeitsverpackungen wie Metall- oder Kunststoff-Spundlochfass (bis 200 l bzw. 60 l), Spezialbehältnis (z. B. ASF mit 250 - 1.000 l); Lagerung auf abgedichtetem Untergrund.

Innerbetriebliche Behandlung / Kreislaufführung:

Abtrennung der Fest- und Schmutzstoffe zum innerbetrieblichen Wiedereinsatz. Innerbetriebliche Aufbereitung in einer Lösemittel-Recyclingsanlage (Destillation) lohnt sich erst ab großen Mengen.

Externe Verwertung:

Verfahren: R 2

Aufbereitung in einer Lösemittel-Recyclingsanlage (Destillation) zur Abtrennung der Störstoffe und Gewinnung von wiederverwendbaren Lösemitteln.

Auch thermische Spaltung mit Halogen-Rückgewinnung möglich.

Beseitigung:

Verfahren: D 10 (SAV)

3.6 Beizlösungen, sauerTypische Bezeichnungen:

Beizen, Beizbäder, Beizlösungen, Säuren, meist Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure

Abfallcode und Bezeichnung:

110105* saure Beizlösungen

Anfallstelle / Herkunft:

Beizbad zur Entfernung von Oxidschichten auf Metallen vor dem Galvanisieren

Abfallbeschreibung:

Inhaltsstoffe: anorganische Säuren (meist Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure) mit Verunreinigungen (Metall-Ionen)

Konsistenz: flüssig

Dichte: etwa 1,05 t/m³

In der Regel GG-Kl. 8; meist WGK 1, teilweise auch WGK 2

Lager-/Transportbehältnis:

Kunststoff-Kanister (bis 60 l), Spezialbehältnis (z. B. ASK mit 250 - 1.000 l) oder vergleichbar

Innerbetriebliche Behandlung / Kreislaufführung:

Evtl. zur Neutralisation bei der betrieblichen Abwasserbehandlung oder nach Reinigung/Regenerierung Wiedereinsatz als Beize (s. Kap. 4.2.7).

Externe Verwertung:

Verfahren: R 5, R 6

Neutralisation; Schwefeldioxid-Gewinnung aus Schwefelsäure; Phosphor- und Salpetersäure in Düngemittelproduktion

Beseitigung:

Verfahren: D 9 (CPB)

3.7 Weitere Abfälle

Des Weiteren entstehen in Galvaniken noch eine ganze Reihe an weiteren gefährlichen Abfällen, die aber nicht direkt aus dem Galvanisier-Prozess stammen. Beispiele sind

- Nebenprozesse: Kompressorkondensate aus der Druckluftherzeugung oder Hydrauliköle
- Bearbeitungsprozesse: Kühlschmierstoff-Emulsionen und Schleifschlämme aus der spanenden Metallbearbeitung
- Haustechnik: Leuchtstoffröhren, Batterien und Rückstände aus der Wärmeerzeugung / Heizanlagen.

4 Weiterführende Informationen

Viele PIUS-Infoschriften zum Galvanik-Prozess und verwandten Verfahren finden Sie bei www.pius-info.de: dort unter <Suche> - <Stichwort-Suche> in der <Profilliste> die Begriffe „Oberflächenveredelung“ und „Oberflächenreinigung“ auswählen. Auch auf meiner Homepage gibt es noch viele weitere Infos zum betrieblichen Umweltschutz: www.denz-umweltberatung.de/download-infoschriften/