

## CyanoMat® – Moderne Cyanidentgiftung mittels UV-Oxidation

### Anwendungsbeispiele aus der Praxis

Von Martin Sörensen und Jürgen Weckenmann

#### 1 Geschichte der UV-Oxidation

##### 1.1 Technik der ersten und zweiten Generation

Die UV-Desinfektion wurde erstmals 1907 in großem Stile zur mikrobiologischen Reinigung von Trinkwasser in Marseille eingesetzt und ist heute ein etabliertes Verfahren zur Behandlung von Trink- und Prozesswasser. Sie wird in immer stärkerem Maße anstelle der Chlorung eingesetzt.

Mitte der 70er-Jahre wurde die UV-Oxidation erfolgreich zur Entgiftung von chlorierten Verbindungen bei Grundwasserschadensfällen angewendet. Diese ersten technologischen Erfolge veranlassten verschiedene Firmen, Anfang der 90er-Jahre mit großen Versprechen am Markt aufzutreten, die sich insbesondere auf die Entgiftung cyanidischer Abwässer aus der Oberflächentechnik bezogen haben. Große Erwartungen wurden geweckt. Die Illusion bestand darin, dass es ausreiche Lampen in Röhren zu stecken, mit einem Edelstahlmantel zu umgeben und der UV-Reaktor sei fertig. Als Ergebnis dieser Vorgehensweise blieben viele enttäuschte Anwender zurück.

Große Probleme bestanden seinerzeit insbesondere im Bereich der Belegung des Strahlerhüllrohres, unzureichender Reaktionen, Korrosion der Reaktoren und regelmäßigem Übersäumen der Chargenbehälter. Die Gründe lagen dabei wesentlich in einer wenig ausgereiften Reaktortechnik, einer ungenügenden, in der Regel nicht vorhandenen verfahrenstechnischen Peripherie und dem geringen Verständnis der bei der Cyanidentgiftung ablaufenden Prozesse.

So trifft man heute immer noch auf Aussagen, wonach der Abbau von komplexen Metallcyaniden auf Reaktionen mit OH-Radikalen zurückzuführen sei. Tatsächlich findet unter Bedingungen, in denen OH-Radikale in der Abwesenheit von UV-Strahlung erzeugt werden, kein effektiver Abbau von komplexen Cyaniden statt [1, 2].

##### 1.2 Technik der dritten Generation

Die moderne Cyanidentgiftung wurde 1997 bis 1998 von der Firma a.c.k. *aqua concept GmbH* entwickelt und wird in einem mehrstufigen Behandlungsprozess durchgeführt. Dabei stützt sich das Verfahren einerseits auf einen völlig neu entwickelten UV-Reaktor und andererseits auf zusätzliche verfahrenstechnische Prozessstufen, die den UV-Prozess ergänzen.

Der Zylinder des UV-Reaktors wird wegen der hohen korrosiven Anforderungen aus Borsilikat gefertigt. Der Reaktor erzeugt intern eine Rotationsströmung, die neben einer die chemische Reaktion unterstützenden hohen Turbulenz ( $Re$  etwa  $10^6$ ) das Verschmutzen der Strahlerschutzröhre wirkungsvoll unterbindet. Eine neuartige, elektronische Leistungsregelung sorgt für einen konstanten UV-Output, der nicht nur für eine gleichmäßig hohe chemische Wirkung sorgt, sondern auch zu einer mehr als doppelten Strahlerlebensdauer führt, was sich positiv auf die Behandlungskosten auswirkt.

Das Verfahren selbst, als eine zeitliche Abfolge von Verfahrensschritten, wurde 1999 erstmals mit einem Umweltpreis ausgezeichnet und ist mittlerweile in der galvanotechnischen Industrie etabliert. Viele moderne Betriebe setzen diese Technologie ein.

Es besteht im Wesentlichen aus einer Voroxidation, bei der die Vorentgiftung durch die verfahrensgerechte Reaktion von Wasserstoffperoxid mit freiem Cyanid erfolgt. Dabei wird sichergestellt, dass das Übersäumen des Behälterinhalts unterbleibt. In dieser Stufe wird bereits das freie Cyanid und ein erheblicher Teil der komplexen Cyanide entgiftet.

Im Anschluss daran erfolgt die Hauptoxidation *bei abgesenktem pH-Wert* unter Einbindung der UV-Reaktoren. Dadurch werden die komplexen Cyanide zerstört. Dieser Reaktionsschritt wird in einem durch Sicherheitstechnik abgeschlossenen Verfahrensraum

durchgeführt. Damit wird garantiert, dass bei Abweichung der Anlage vom Normalbetrieb (Betriebsstörante), wie sie immer unterstellt werden muss, keine toxischen Gase entweichen können. Die *sauere Cyanidentgiftung* ist der innovative Kern des a.c.k.-Verfahrens und bildet in Verbindung mit der Sicherheitstechnik und Leittechnik den *Cyanomat®*. Diese Kombination ist zum Patent angemeldet. Die Sicherheitstechnik ist so ausgestaltet, dass keine zusätzlichen Betriebs- und Chemikalienkosten entstehen.

In der dritten und abschließenden Stufe erfolgt die Elimination der Stickstoff-Metallkomplexe und die Konditionierung zur Fällung.

Ein erheblicher Vorteil besteht darin, dass die meisten im Betrieb anfallenden Konzentrate bei Einhaltung der Betriebsparameter mit behandelt werden können. Die Behandlungs-

kosten der Cyanidentgiftung mittels *Cyanomat®* liegen im Regelfall deutlich unter denen der klassischen Chlorbleichlauge-Behandlung.

Entgegen der oft aufgestellten Behauptung, dass die UV-Oxidation in trüben und stark gefärbten Medien nicht möglich sei, beweisen nahezu alle von a.c.k. ausgelieferten Anlagen das Gegenteil. Bei Cyanidkonzentrationen von wenigen mg/L bis zu 80.000 mg/L werden nahezu alle Arten von Abwässern und Stripperkonzentratoren aus dem Bereich der Oberflächentechnik abgedeckt und jede der ausgelieferten Anlagen erfüllt die dem Anwender zugesagte Leistung. Die Cyanidkonzentrationen liegen nach der Behandlung unter dem Grenzwert und die Metallwerte werden nach der Behandlungskette: *Entgiftung - Fällung - Filtration - Schlüssaustauscher* eingehalten.

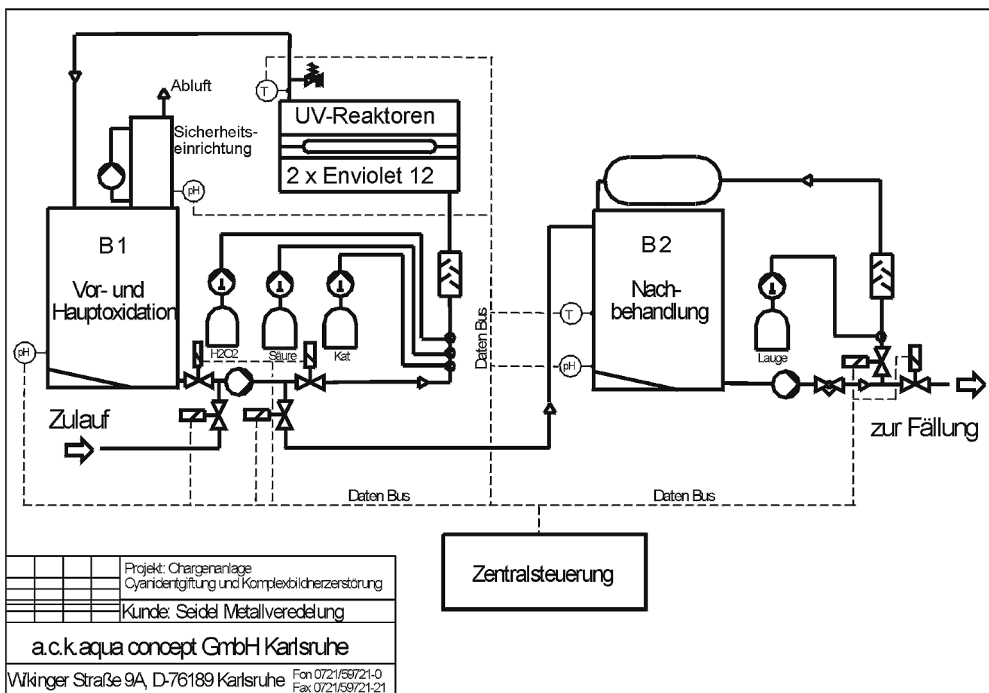


Abb. 1: Das Verfahrensschema der Demoanlage bei *Seidel Metallveredlung* in Karlsruhe zeigt einige wesentliche Merkmale des Entgiftungsverfahrens auf. Behälter 1 bildet zusammen mit dem UV-Reaktor, der integrierten Verfahrenstechnik (Pumpe, Ventile, Sensoren, Mischer, etc.), und der Dosierstation den Verfahrensraum für die Vor- und Hauptoxidation. Dieser ist nach außen durch eine Sicherheitseinrichtung abgeschlossen. Die Konditionierung für die Fällung erfolgt nach Abschluss der Oxidation in Behälter 2. Die zentrale Steuereinheit mit touch-screen überwacht alle relevanten Parameter und fährt die einzelnen Verfahrensstufen programmgemäß ab

Sogar bei der Pflege von Nickelelektrolyten gelingt die UV-Oxidation von persistenten Organika, obwohl die optische Durchlässigkeit weniger als 1 mm beträgt [3]. Bei der Entgiftung von organischen Komplexbildnern konnten die UV-Oxidation ebenfalls erfolgreich eingesetzt und die Inhaltsstoffe vollständig zerstört werden [4]. Mit Hilfe einer speziellen Strömungsführung gelingt es a.c.k., die UV-Oxidation in einem geschlossenen System zur Entgiftung von karzinogenen PAK ebenfalls mit Erfolg zum Einsatz zu bringen [5].

Mit der *Cyanomat*<sup>®</sup>-Anlagentechnik sammelte a.c.k. bereits bundes- wie weltweit Erfahrungen. Als eine der nächsten Anlagen wird die Technik an die Firma *Otto Seidel Metallveredelung* in Karlsruhe geliefert. In unmittelbarer Nähe zum eigenen Firmensitz steht somit eine Demoanlage (Abb. 1) für interessierte Kunden zur Verfügung.

Mit der heute bestehenden Anlagentechnik steht nun ein Verfahren zur Verfügung, welches nicht nur eine sichere Einhaltung der Grenzwerte für Cyanid und die Metalle gewährleistet, sondern auch die Einhaltung des AOX-Werts.

## 2 Anwendungsbeispiele aus der Oberflächentechnik

Einige ausgewählte Anwendungsbeispiele von mittlerweile fast 100 installierten Anlagen aus nahezu allen Bereichen der Oberflächentechnik sollen im Folgenden einen Überblick über die weite Bandbreite der Anwendung geben. Bis auf wenige Ausnahmen sind alle Abwässer vor der Behandlung stark gefärbt und trübe.

### 2.1 FUBAG Metallveredlung AG

Lukas Büchler

Die Firma *Fubag Metallveredlung AG* ist eine mittelständische Lohngalvanik, die seit über achtzig Jahren Oberflächen aus Metall und Kunststoff veredelt. Für die dekorative Industrie werden höchste Qualitätsanforderungen erfüllt. Die Abteilung *Leichtmetallveredlung* wendet u.a. die Verfahren Zinn, Nickel, Silber, Gold, etc. an – dies vor allem als technische Oberflächen.

1998 wurde die gesamte Entgiftungsanlage neu konzipiert und beschafft. Im Rahmen dieses Neubaus der Abwasseranlage wurde

auch die herkömmliche Cyanidentgiftung (Chlorbleichlaugung) in Frage gestellt und schlussendlich durch eine UV-Oxidation ersetzt. Derzeit war dies die erste UV-Anlage zur Cyanidentgiftung in der Schweiz. Die Entscheidung für das UV-Verfahren war klar, da die Chlorung immer erhebliche Probleme bereitet hatte (Behandlungszeit/Gefahrenpotential in der Handhabung/Abluft) und die neue Geschäftsführung seit Jahren alle Zeichen auf Modernisierung und umweltverträgliche Verfahren stellte. Obwohl der Einsatz der UV-Anlage gut geprüft wurde, waren dennoch einige leise Bedenken im Hintergrund, da die UV-Oxidation in der Galvanikbranche kein gutes Image hat.

Diese Bedenken sind inzwischen vollständig ausgeräumt: Die *Cyanomat*<sup>®</sup>-Entgiftung (Abb. 2) läuft zuverlässig und präzise – wie ein Schweizer Uhrwerk. Seit Inbetriebnahme gab es keine Probleme mehr mit dem Abwasser. Dies obwohl alle anfallenden Abwässer hausintern verarbeitet werden.



Abb. 2: Enviolet<sup>®</sup>-UV-Reaktor der Cyanidentgiftung bei Fubag (Photo: Werkphoto Fubag)

Als Vorteile sollen folgende Punkte herausgehoben werden:

- geringste Störanfälligkeit des Prozesses,
- minimaler Wartungs- und Personalaufwand,
- vollständiger Elimination der Chlorbleichlaugung,
- keine Korrosion mehr durch Chlorgase,
- preiswerte Entgiftung.

Da die schnelle Entgiftung zu hohen Standby-Zeiten der UV-Anlage führte, werden nun auch die Abwässer *Chemisch Nickel* sowie

die cyanidischen Nickel-Stripperkonzentrate in der UV-Anlage entgiftet.

Die typischen Daten des Cyanidabwassers sind in *Tabelle 1* zusammengestellt. Das Abwasser wird in einer Charge vollautomatisch abgearbeitet. Neben der Entgiftung des Cyanids und der Ausfällung der Metalle wird auch Nitrit eliminiert. Die Grenzwerte für alle einzuhaltenden Parameter werden bereits vor dem Schlussaustauscher eingehalten.

**Tab. 1.: Abwasserdaten Fubag**

Kenngröße	Wert
Gesamtmenge	5 m <sup>3</sup> /d
Cyanid	6.500 – 10.000 mg/L
Kupfer	ca. 5.000 mg/L
Nickel	10.000 – 15.000 mg/L
Zink	ca. 1.000 mg/L
Silber	ca. 10 mg/L
Gold	Spuren mg/L
Chargenbehandlungszeit	4,5 h
Färbung	braun-grün, trüb

## 2.2 Friedrich Binder GmbH & Co.

Die Firma *Friedrich Binder GmbH & Co.* (Mönsheim) ist Hersteller von Schmuckketten aus Gold und Silber. Im Produktionsprozess fallen cyanidische Abwässer an, die in der betriebseigenen Abwasseranlage zu behandeln sind.

Zur Edelmetallrückgewinnung und Voroxidation des enthaltenen Cyanids wird das Abwasser in einer Elektrolyseanlage vorbehandelt. Der Cyanidgehalt liegt nach dieser Vorbehandlung um 100 mg/l. In der Weiterbehandlung mit dem klassischen Verfahren zur Cyanidoxidation durch Natriumhypochlorit konnte aber der Einleitgrenzwert für leicht freisetzbare Cyanide von 0,2 mg/l nur durch lange Reaktionszeiten mit hohem Oxidationsmittelüberschuss eingehalten werden. Besonders intensiv zu behandeln waren Chargen mit erhöhten Rest-Edelmetallgehalten und die Regenerate der Anionenaustauscher.

Das alternative Entgiftungsverfahren mit Wasserstoffperoxid unter Bestrahlung mit ultravioletttem Licht sollte hier Verbesserungen bringen. Entsprechende Anlagen der Firma *a.c.k.* werden zur Behandlung von Abwässern mit Cyanidgehalten von einigen Gramm pro Liter eingesetzt, daher sollte ein Gehalt von

100 mg/l kein Problem darstellen. Proben des Abwassers wurden daraufhin im Labor der Firma *a.c.k.* erfolgreich behandelt, wobei allerdings für die geringe Ausgangskonzentration ein unerwartet hoher Energieaufwand von 30 bis 40 kWh/m<sup>3</sup> zur Bestrahlung nötig war.

Daraufhin wurde die Abwasseranlage der Firma Binder mit einer 12-kW-*Enviolet*-UV-Anlage ausgerüstet (*Abb. 3*). Die geplante Behandlungsdauer für eine Charge von 2,5 m<sup>3</sup> lag bei etwa acht Stunden. Im Betrieb mit wechselnder Abwasserzusammensetzung erwies sich aber, dass teilweise längere Behandlungszeiten notwendig waren, die sich im Laufe des Betriebs durch Ablagerungen im System noch weiter erhöhten. Um die anfallende Abwassermenge behandeln zu können, waren regelmäßige Reinigungen des Behandlungssystems nötig. Eine Optimierung wurde nachgetragen.

Durch eine geeignete Kombination aus Vorbehandlung, Prozessführung und apparativer Zusatzausrüstung können in der Anlage der *Binder GmbH & Co.* die Ablagerungen nahezu vollständig vermieden und die Behandlungszeiten deutlich reduziert werden. Seither liegt



**Abb. 3:** 12 kW-*Enviolet*<sup>®</sup>-UV-Anlage und Verfahrenstechnik (im Hintergrund)

**Tab. 2: Abwasserdaten Friederich Binder GmbH & Co**

Kenngröße	Größe	Untersuchung GAA 18.7.01
Gesamtmenge	3 m <sup>3</sup> /d	3 m <sup>3</sup> /d
Cyanid	100 mg/L	0,08 mg/L
AOX	1 mg/L	0,29 mg/L
Kupfer	50 mg/L	< 0,05 mg/L
Nickel	50 mg/L	< 0,05 mg/L
Silber	15 mg/L	0,01 mg/L
Zink	20 mg/L	0,20 mg/L
Behandlungszeit	8 - 12 h	
Färbung	ungefärbt	farblos, leicht getrübt

die Konzentration der leicht freisetzbaren Cyanide im abgeleiteten Abwasser in der Regel deutlich unter 0,1 mg/L (Tab. 2).

## Oberflächentechnik in Berlin GmbH & Co. (OTB)

*Dr.-Ing. habil. Uwe Landau, Frank Boschan,  
Ralf Popp*

Die OTB Oberflächentechnik Berlin GmbH & Co. ist ein mittelständisches Unternehmen der metallverarbeitenden Industrie und Bestandteil des international operierenden Firmenverbundes der OTB-Gruppe. Hauptsitz der OTB-Gruppe ist Berlin. In der Industriegalvanik erfolgt die Veredelung von Zubehöerteilen für die Automobil-, Elektronik- und Telekommunikationsindustrie. Im Bereich *Edelmetallrecycling* werden mit Hilfe von eigenen Verfahren Gold, Rhodium und Platin zurückgewonnen. Ein weiteres Geschäftsfeld stellt die Herstellung von Standards für die Schichtdickenmessung dar.

Die OTB ist ein Spezialist für das Beschichten von Steckverbindern und Leadframes, insbesondere für die selektive Beschichtung und das Handling von komplizierten, dreidimensionalen Bändern. Die selektive Oberflächenveredelung erfolgt in: Gold, Silber, Zinn, Zinnblei, Nickel, Palladium, Palladium-Nickel, cyanidisch und sauer Kupfer. Zudem ist das Unternehmen Anbieter von Galvanik- und Reinigungsanlagen für kontinuierliche Durchlaufprozesse. Plasma- und Wasserhochdruckreinigungsanlagen wurden für die Reinigung von Steckverbindern, Halbleitern, Leiterplatten und kunststoffumspritzten Chips eingesetzt.

Die Ver- und Bearbeitung von entsprechenden metallischen Körpern mit dieser Vielzahl an teilweise problematischen Metallen zur Veredelung stellt harte Rahmendingungen an die Abwassertechnologie.

Bei den getrennten Abwasserströmen, die im Chargenbetrieb entgiftet werden, handelt es sich um cyanidhaltige bzw. cyanidfreie Produktionsabwässer und geringer belastete Fußbodenabwässer sowie Sonderchargen (Tab. 3). Die bestehende Anlage, die wesentlich auf der Chlorbleichlaugentgiftung basierte, konnte diesem hohen Druck nur mit einem extremen Aufwand an Personal, Chemie, Reaktionszeit und externer Entsorgung Stand halten.

Um AOX- und Schwermetallgrenzwerte der Indirekteinleitungsverordnung einzuhalten, wurde nach einer passenden Technologie gesucht. So wurde bereits 1991 mit Hilfe von UV-Reaktoren eines Anbieters in Deutschland der Versuch unternommen die Abwassersituation zu entspannen. Eine Strahlerbelegung, die innerhalb weniger Minuten stattfand, erstickte alle Hoffnungen schnell.

Im Frühjahr 1998 entstand der Kontakt zur Firma a.c.k., die sich gerade gegründet hatte. Die Aussagen dieses Unternehmens, dass auf Grund der neuartigen Reaktorbauweise nicht mit einer Strahlerbelegung zu rechnen sei, sollte in einer mehrwöchigen Nutzung einer Mietanlage bewiesen werden. Schnell zeigte sich die Leistungsfähigkeit der *Enviolet*<sup>®</sup>-Reaktorgeneration. Die Behandlung des Fußbodenabwassers (Tab. 3) und von *Bondal* stellten kein Problem dar. In der Folge wurde eine probeweise Behandlung von *Ludigol*-Stripper versucht, um die Grenzen der Anlage auszutesten. Die Anlage eignete sich auch hierfür. So konnte ein Teil der alten *Ludigol*-bestände innerhalb der Mietzeit entgiftet und entsorgt werden. Aufgrund der Änderung der gesetzlichen Lage in Berlin wird *Ludigol* seit Mitte 2000 über die Sondermüllverbrennung entsorgt

Im Februar 1999 wurde eine 12 kW-*Enviolet*<sup>®</sup>-UV-Anlage mit verfahrenstechnischem Zubehör zur Nachrüstung der Chargentgiftung bestellt, wobei die Verrohrung durch OTB erfolgte. Nach der Inbetriebnahme im Jahr 2000 wurden weitere Nachrüstungen wie Pumpen, pH-Kontrolle, Schmutzfänger etc. durchgeführt. Die Anlage eignet sich hervorragend zur so genannten *Sauren Cyanident-*

**Tab. 3: Abwasserdaten der OTB**

Durchschnittswerte	84m <sup>3</sup> Fußbodenabwasser (= 21 Chargen)	8 m <sup>3</sup> Ludigol Sonderabwasser (= 2 Chargen)
Chargengröße	4 m <sup>3</sup>	4 m <sup>3</sup>
Behandlungszeit	6,5 h	24 h
Anfangskonzentration Cyanid	9.500 mg/L	30.000 mg/L
Endkonzentration Cyanid	0,21 mg/L	0,2 mg/L
Verbrauch H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	27,3 L/m <sup>3</sup>	100 L/m <sup>3</sup>
Verbrauch H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	58,2 L/m <sup>3</sup>	160 L/m <sup>3</sup>
Bisherige Kosten (84 m <sup>3</sup> )	6.784,- DM *	6.600,- DM
Kosten UV-Oxidation (84 m <sup>3</sup> )	3.168,- DM	687,70 DM
Einsparung durch UV-Oxidation	53 %	90 %

\* bei dreimal längerer Behandlungszeit für die konventionelle Behandlung

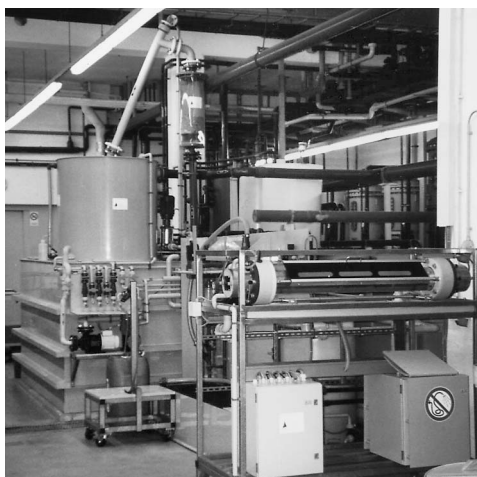


Abb. 4: 12-kW-Enviolet®-UV-Anlage vor dem Chargenbehälter mit aufgesetzter Verfahrenstechnik zur Cyanidentgiftung

giftung nach der gleichnamigen Patentanmeldung der Firma *a.c.k.* und wird routinemäßig für alle cyanidischen Abwässer eingesetzt. Schwermetalle werden wie üblich in Gegenwart von Eisensulfat gefällt. Durch die korrosionsfeste Bauweise des UV-Reaktors ist eine Reinigung mit Salzsäure möglich, die etwa alle acht Wochen erfolgt.

Die Kostensituation der Cyanidentgiftung im Hause OTB ist in *Tabelle 3* für 21 Chargen sowohl für die alte Entgiftung mittels Chlorbleichlaugung als auch mittels UV-Oxidation dargestellt. Für OTB liegen die wesentlichen Vorteile der UV-Oxidation darin, dass die Behandlung der Abwässer schneller als mit dem

alten Verfahren erfolgt und eine Einhaltung des AOX-Grenzwerts möglich ist.

Bei OTB ist eine Erweiterung der Anlage geplant, die aufgrund der modularen Bauweise möglich ist.

## tap air portugal

*Projektingenieur Emanuel Quintas (Unisida)*

*Tap air portugal* ist Portugals führende Linienfluggesellschaft mit einem weltweiten Netz. Im Rahmen der Erneuerung der Reparaturgalvanik von *tap air portugal* (Lissabon, Portugal) musste auch die Abwasseranlage erneuert werden. In der alten Anlage wurde die Entgiftung mittels Chlorbleichlaugung durchgeführt. Diese Entgiftung bereitete trotz einer 48 Stunden andauernden Vorbehandlung der Stripperkonzentrate in einer Elektrolyse regelmäßig Probleme. Die Grenzwerte für Cyanid, Nickel, Cadmium und Silber konnten nur mit sehr langen Reaktionszeiten erreicht werden. Daher sollte die neue Cyanidentgiftung mit einem UV-Verfahren umgesetzt werden. In der Literatur wurde dieses Verfahren als geeignet für komplexe Cyanide beschrieben [6, 7]. Bei der Suche des beauftragten Anlagenbauers (*Unisida*) wurden verschiedene Hersteller von UV-Anlagen angefragt und mit Probematerial des Abwassers versorgt, um ein entsprechendes System anzubieten. Das zu behandelnde Abwasser besteht aus einer Mischung von Spülwässern und Stripperkonzentraten (*Tab. 4*). Leider waren die Bemühungen bis dahin wenig Erfolg versprechend, da keine der angefragten Firmen das Abwasser für behandelungsfähig hielt.

**Tab. 4: Abwasserdaten tap air portugal**

Kenngröße	Diluidos (Spülwasser)	Concentrados (Stripper)
Menge	1,7 m <sup>3</sup> /h	0,1 m <sup>3</sup> /h
Menge pro Tag	10 m <sup>3</sup>	0,5 m <sup>3</sup>
Gesamtmenge	15 m <sup>3</sup> /d	0,8 m <sup>3</sup> /d
Cyanid	500 mg/L	50.000 mg/L
Nickel	50 mg/L	2.000 mg/L
Silber	30 mg/L	-
Cadmium	100 mg/L	300 mg/L
Kupfer	10 mg/L	-
Cadmium	100 mg/L	300 mg/L
Nitrobenzolsulfonat (Na-Salz)		40.000 mg/L
Färbung	grün-braun	dunkelrot

Auf einer Abwasserfachmesse im Jahr 1999 traf tap auf einen neuen Fachlieferanten, der gerade einen Umweltpreis für die Behandlung von cyanidischen Abwässern mit Hilfe der UV-Oxidation erhalten hatte. Im deutschen Labor des Lieferanten wurde mit dem Originalabwasser eine erfolgreiche Laborbehandlung durchgeführt. Nach Aussage der deutschen Fachfirma war kein halbtechnischer Versuch bei tap notwendig. Nach dem Besuch von zwei Referenzanlagen in Berlin und Schiltach wurde die kommerzielle Anlage für tap beauftragt.

Die Behandlung der Abwässer bei tap besteht aus einem zweistufigem Prozess. In der Voroxidation wird das gemischte, stark gefärbte und trübe Abwasser vorgelegt. Danach erfolgt die Zudosierung von Wasserstoffperoxid zur Zerstörung der freien Cyanide. In der zweiten Stufe erfolgt die Zudosierung des Katalysators und von weiterem Wasserstoffperoxid unter UV-Bestrahlung. Dabei werden zuerst die komplexen Cyanide zerstört und in der Folge das Nitrobenzolsulfonat aus dem Stripper. Das behandelte Abwasser ist klar und frei von Metallkomplexen.

Die deutsche Fachfirma lieferte die UV-Anlage (Abb. 5) mit interner Verfahrenstechnik zur Prozessführung, die Ingenieurleistung zur Auslegung der gesamten Anlage und die Steuerung der vollautomatischen Abwasserbehandlungsanlage.

Die Behandlung bereitete keine Probleme. Lediglich beim Einfahren des Cyanomat® kam es bei der Fällung in der Folge einer Überdosierung des Wasserstoffperoxids in der zweiten Oxidationsstufe zu einem Aufschwimmen



Abb. 5: Cyanomat® bei tap: links vorne 24-kW-Enviolet®-UV-Anlage, links hinten Behandlungsbehälter der Hauptoxidation mit Gasreinigung, rechts hinten Behandlungstank der Voroxidation mit integrierter Verfahrenstechnik

von Schlammflocken. An den Schlammflocken zersetzte sich überschüssiges Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff, der an den Flocken haftet. Seit Abstellen der Überdosierung des Oxidationsmittels arbeitet die Anlage ohne Beanstandungen. Alle Grenzwerte werden eingehalten.

**Tab. 5: Abwasserdaten aquaren AG**

Kenngröße	Standardabwasser	Sonderabwasser „Shipley“
Gesamtmenge	3 - 15 m <sup>3</sup> /d	6 m <sup>3</sup> /d
Cyanid	1.000 - 12.000 mg/L	ca. 500 mg/L
Kupfer	200 - 5.000 mg/L	ca. 1.000 mg/L
Nickel	100 - 10.000 mg/L	ca. 500 mg/L
Silber	0 - 20 mg/L	-
Zinn	0 - 100 mg/L	-
Zink	0 - 500 mg/L	-
EDTA	-	ca. 50 mg/L
NTA	-	ca. 50 mg/L
Behandlungszeiten*)	0,8 - 1,5 h/m <sup>3</sup>	ca. 2,5 h/m <sup>3</sup>
Färbung	intensiv, trüb	grün, trüb

\*) bei Leistungsgröße 12 kW

## Anmerkung:

Die Behandlung erfolgt unter Nutzung angemeldeter und erteilter Schutzrechte der *a.c.k. aqua concept GmbH*. Der Text wurde aus dem Englischen übertragen.

## Aquaren AG

*Peter Ramsauer und Hans Giger*

Die *aquaren AG* ist seit 1981 ein Hersteller von Abwasseranlagen für die Obeffächentechnik. Eigene Ingenieure übernehmen Projektierung, Überwachen die Fertigung der Anlagen durch Fachkräfte im eigenen Werk und sichern die Inbetriebnahme beim Kunden. Seit drei Jahren werden *Enviolet®*-UV-Anlagen von *a.c.k.* erfolgreich zur Entgiftung von Abwässern eingesetzt und sind für *aquaren* zu einem wichtigen Produkt geworden, um sich vom Wettbewerb zu differenzieren. Insgesamt wurden bisher 19 UV-Geräte eingesetzt, die alle ihre zugesagte Leistung erfüllen. Die Anwendungsbreite ist sehr groß (Tab. 5).

Der Großteil der UV-Anlagen wird zur Behandlung von so genannten *Standardabwässern*, die im Wesentlichen Cyanokomplexe von Kupfer und Nickel enthalten, eingesetzt. Verschiedene Anlagen entgiften jedoch auch Abwässer, die vor dem Einsatz der *Enviolet®*-Reaktoren teilweise jahrelange Probleme bei der Abwasserentgiftung bereiteten. Dazu zählen Abwässer, die neben Cyanokomplexen auch andere Komplexbildner (z.B.: EDTA und NTA) oder Zinnverbindungen enthalten. So wird beispielsweise das Abwasser aus der Chemikalienkonfektionierung von *Shipley* (Littau) ebenfalls durch eine UV-Oxidation entgiftet (Tab. 5).

Ein wichtiger Vorteil der *Enviolet®*-Reaktoren liegt in der geringen Anfälligkeit für die Strahlerbelegung, der permanenten Leistungsregelung der Reaktoren und einer absolut korrosionsfesten Materialwahl. Weiterhin bietet die UV-Oxidation den Vorteil, dass der AOX-Wert eingehalten wird, da keine Reaktion zwischen Chlor und organischen Wasserinhaltsstoffen stattfindet. In der Schweiz besteht bezüglich dieser Werte eine hohe Sensibilität.

Die Grenzwerte des Cyanids, wie auch der Restmetallgehalte können in allen Anlagen sicher eingehalten werden. Die konstruktiv und verfahrenstechnisch ausgereiften Reaktoren bieten eine sehr hohe Effizienz, was sich positiv auf die Einsparung von Chemikalien auswirkt. Der Einsatz von Komplexspaltern wird unnötig und die Mengen an Fällungs- und Flockungsmitteln verringern sich merklich.

Damit werden die Betriebskosten der Anlagen kalkulierbar und fallen wesentlich geringer aus als bei einer Entgiftung mittels Hypochlorit. Außerdem führt der niedrige Salzgehalt des behandelten Abwassers zu geringeren Schlammengen, was sich wiederum positiv auf die Entsorgungskosten ausübt.

## Aqua plus GmbH

*W. Baur*

Die Firma *aqua plus*, Lorch, wurde 1994 gegründet. Schwerpunkt der Firma ist die Aufbereitung von Frisch- und Abwasser in der oberflächenverarbeitenden Industrie. Ein Team innovativer Ingenieure und Techniker projek-



**Tab. 6: Abwasserdaten eines Herstellers von Elektronikbauteilen**

Kenngröße	Abwasser	Konzentrate (z.B.: Weißbronze)
Gesamtmenge	6 m <sup>3</sup> /d	0,2 m <sup>3</sup> /d
Cyanid	6.000 - 15.000 mg/L	5.000 mg/L
Kupfer	ca. 5.000 mg/L	ca. 5.000 mg/L
Nickel	ca. 3.000 mg/L	max. 100 mg/L
Silber	25 - 100 mg/L	ca. 100 - 1.000 mg/L
Zinn	100 mg/L	ca. 1.500 mg/L
Färbung	braun-grün, trüb	milchig-grau, trüb

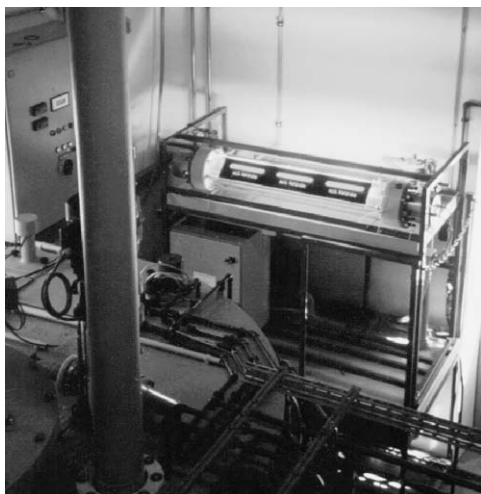


Abb. 6: UV-Reaktor hinter Chargenbehälter mit verfahrenstechnischen Aufbauten (Photo: a.c.k.)

tiert die Anlagen, die anschließend von eigenen, erfahrenen Kunststoffschlossern und Monteuren aufgebaut werden. In den vergangenen sieben Jahren wurden über 130 Anlagen weltweit installiert. Zum Kundenkreis gehören neben der Großindustrie vor allem viele Lohn- und Betriebsgalvaniken.

Auch die Firma *Rosenberger* in Fridolfing hat die Firma *aqua plus* beauftragt, das betriebliche Abwasser zu reinigen. In mehreren Etappen wurde die Anlage aufgebaut. Zwei besonders problematische Abwasserteilströ-

me haben sich dabei herauskristallisiert: die komplexbildnerhaltigen Abwässer aus den Prozessen chemisch Nickel und galvanisch Gold sowie die cyanidischen Abwässer aus Versilberung, Verkupferung und Weißbronze, einer Legierung aus Kupfer, Zinn und Zink. Die Aufarbeitung der cyanidhaltigen Abwässer (Tab. 6) war wesentlich schwieriger als zunächst angenommen. Erst mit Inbetriebnahme einer neuen UV-Anlage, die zusammen mit dem Verfahrensablauf und Spezialzubehör von der Firma *a.c.k. aqua concept* in Karlsruhe geliefert wurde (Abb. 6), konnten die geforderten Grenzwerte für Cyanid und die Metalle deutlich unterschritten werden. Seit dieser Zeit wurden die *Enviolet®*-Reaktoren in weiteren Projekten wiederholt erfolgreich eingesetzt.

#### Literatur

- [1] S. A. Zandi; Proc. Conf. Geotechn. Eng. Prog., Fort Collins, CO, USA (1989)
- [2] B. Philar and L. Kosta; *Analytica Chimica Acta*, 114 (1980)
- [3] M. Sörensen und J. Weckenmann; *Galvanotechnik*, 9, Bd. 89 (1998)
- [4] M. Sörensen; Photochemischer Abbau hydrophiler Syntheseprodukte (1996)
- [5] D. Maier, M. Maier, M. Sörensen; *Funnel & Radiation, Conf. Innovations in classic and conventional water treatment processes*, Amsterdam, Netherlands (2000)
- [6] D. Behar; *J. Phys. Chem.*, 78 (1974)
- [7] N. P. Kelada; *J. Water Pollut. Control Fed.*, 61 (1989)

#### Kontaktadresse:

Dr.-Ing. Martin Sörensen, Jürgen Weckenmann, a.c.k. aqua concept GmbH, Wikingerstraße 9a, D-76189 Karlsruhe