

Abwasserbehandlung in Galvanikbetrieben

Allgemeines

Die Galvano- oder Oberflächentechnik umfasst die Beschichtung von Oberflächen mit Metallen und dem Ziel, Produkte zu schützen (z. B. gegen Korrosion), ein optisches Design zu erzeugen (z. B. glänzende, matte, farbige Oberflächen) oder um eine höhere Funktionalität zu erzielen (z. B. Lötbarkeit, Verschleißschutz).

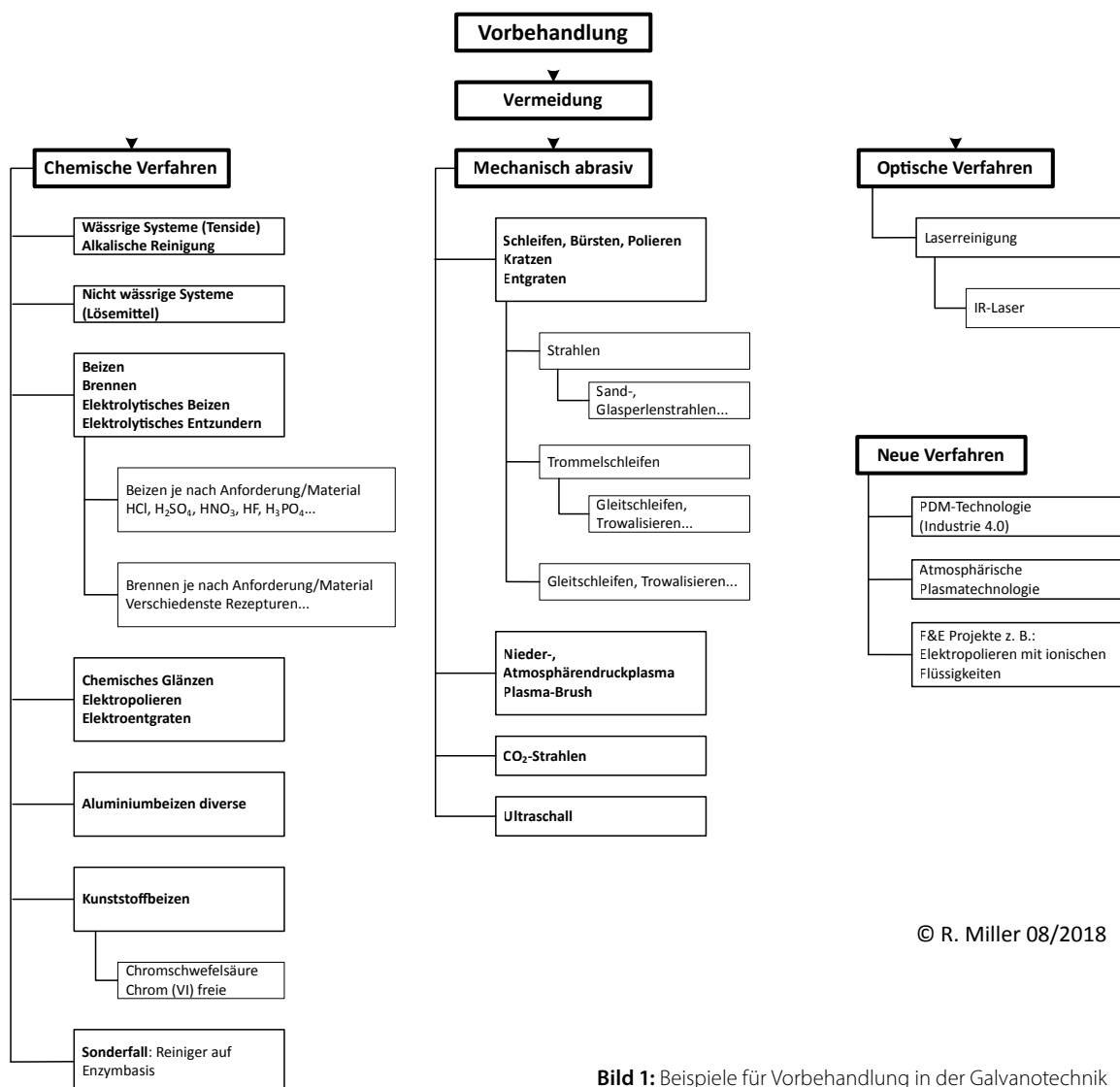
Die Art der Oberflächenbeschichtung oder Oberflächenveredelung durch angewandte Galvanotechnik basiert im Regelfall auf der Wirkung des elektrischen, meist gleichgerichteten, Stroms. Die physikalischen Eigenschaften des Stroms, Salzlösungen durch Elektrolyse in seine Bestandteile zerlegen zu können, werden hier genutzt.

Ebenso sind Verfahren zur Metallabscheidung ohne äußere Stromquelle im Einsatz. Dazu gehören Reduktionsverfahren, Tauchverfahren oder Kontaktverfahren. Beispiele sind das che-

misch-reduktive Vernickeln oder Verkupfern, Sudverkupfern, Tauchversilberung oder Zinkatbeizen für Aluminium.

Oberflächenbeschichter/Oberflächenbeschichterin (veraltet Galvaniseur) ist ein anerkannter Ausbildungsberuf, der sowohl im Industriebereich als auch im Handwerk angeboten wird. Das Umweltbundesamt definiert die Arbeitsbereiche wie folgt [1]:

(...) „Die Branche Oberflächentechnik ist in Deutschland ein erheblicher wirtschaftlicher Faktor. Sie gilt als Schlüsseltechnik für viele andere Industriebereiche (z. B. Elektro- u. Automobilindustrie). Mehr als 2.000 galvanotechnische Betriebe, Zulieferer und Dienstleistungsunternehmen mit ca. 100.000 Beschäftigten erwirtschaften einen Jahresumsatz von ca. 5 bis 6 Mrd. €. Ökonomen schätzen, dass die galvanische Oberflächenveredelung allein in Deutschland jährlich Korrosions- und Verschleißschäden in Höhe von 150 Mrd. € verhindert.



© R. Miller 08/2018

Bild 1: Beispiele für Vorbehandlung in der Galvanotechnik



Quelle: Decker Verfahrenstechnik GmbH

Bild 2: Ionentauscherkreislaufanlage

Die Arbeitsprozesse in der Galvanik wurden weiterentwickelt und den Anforderungen unserer Zeit angepasst. Energiesparende Automaten, weitgehend geschlossene Wasserkreisläufe, sorgfältige Reinigung des Restabwassers und Rückgewinnung von Wertstoffen aus Abfällen sind heute Stand der Technik. In der überwiegend mittelständisch geprägten Branche findet man Betriebe mit durchschnittlich 10-80 Beschäftigten. Sie betreiben Anlagen unterschiedlichster Größenordnung. Wirkbadvolumina, beginnend mit wenigen Litern in der Edelmetallbeschichtung bis hin zu Einheiten mit 500 m³ und mehr bei Autozulieferern oder in der Luftfahrtindustrie, sind im Einsatz“ (...)

Herausforderungen in der Galvanotechnik

Die Galvanotechnik hat sich in den letzten Jahrzehnten rasant zu einer Schlüsseltechnologie mit hohen Umweltstandards und starker Innovationskraft entwickelt. Verfahren wie der Einsatz von chlorierten und fluorierten Kohlenwasserstoffen (CKW/FCKW), metallischem Quecksilber beim Verquicken oder dem Cadmieren (Oberflächenbeschichtung durch Cadmium) sowie der Einsatz von Chrom-(VI)-Verbindungen sind durch die Gesetzgebung stark eingeschränkt, zeitlich begrenzt oder verboten worden. Zunehmendes Umweltbewusstsein mit einhergehenden Regelungen durch die Gesetzgebung (hier sei insbesondere die REACH-Verordnung genannt), stellen die Branche ständig vor neue Herausforderungen und fordern Anpassungen bei Einsatz und Auswahl von Chemikalien und in den Produktionsprozessen. Auch und gerade deshalb werden bisher gängige Oberflächenbeschichtungsverfahren adaptiert.

Neue Beschichtungen, wie Dispersionsschichten oder Schichten mit ganz spezifischen Eigenschaften, werden stetig entwickelt. Gefährliche oder problematische, beschränkte Stoffe werden verstärkt substituiert. F&E-Vorhaben haben sich vervielfacht. Umweltaspekte wie Energie-, Material- und Ressourceneinsparung haben Einzug genommen und führen zu detaillierten Effizienzbetrachtungen, die häufig mit wirtschaftlichen Vorteilen einher gehen. Neuentwicklungen und damit auch Anwendungen umweltschonender Technologien unterstützen in allen Bereichen und Prozessen die heutige innovative Galvanotechnik. Permanent steigende Anforderungen der Kunden an Oberflächeneigenschaften führen zu einer Vielfalt an unterschiedlichsten Formulierungen von Elektrolyten. Legierungsbäder mit unterschiedlichsten Farb-, und Optikeffekten sowie zur Erzeugung unterschiedlichster mechanischer oder spezieller physikalischer Eigenschaften sind möglich. Im Bereich der peripheren Verfahren, von der Vorbehandlung bis zur Entmetallisierung, stehen beinahe unbegrenzte Möglichkeiten zur Verfügung, die den unterschiedlichsten Anforderungen der Auftraggeber gerecht werden. Die in **Bild 1** gezeigte Graphik bildet eine Übersicht der Vielfalt im Bereich der Vorbehandlung von Werkstücken zur Galvanisierung grob ab.

Galvanisieren

Galvanisieren umfasst die elektrolytische Galvanisierung unter Zuhilfenahme elektrischer Energie. Im Fall von nichtleitenden, aber entsprechend vorbehandelten Kunststoffen, werden diese aufwändigen Vorbehandlungsverfahren unterzogen und i. d. R. zunächst stromlos, also chemisch beschichtet (z. B. mittels Sudverfahren oder chemischer Vernickelung). In der Vergangenheit versuchte man, die



Quelle: ENVIOLET GmbH

Bild 3: UV-Oxidation

Leitfähigkeit durch Auftragung, beispielsweise von Graphit herzustellen, später wurden auch sogenannte Leitlacke verwendet.

Beim Galvanisieren kommen alkalische, neutrale oder saure Elektrolyte zum Einsatz, die auch Komplexbildner wie Cyanide oder Ammoniak enthalten können.

Mit unterschiedlichsten Schichtfolgen, Metall- oder Legierungsschichten als Basisschichtaufbau, lassen sich Duktilität, Verschleiß, Glanz, Sprödigkeit, Abriebfestigkeit u. v. a. m. zum Teil erheblich beeinflussen. Hierzu werden eine Vielzahl an organischen Komponenten wie z. B. Netzmittel, Glanzbildner oder Eiebner eingesetzt. Verschiedene Stoffe werden verwendet, um den Korrosionsschutz durch Beeinflussung der Elektrodenpotentiale im Schichtaufbau zu verbessern. Auch werden physikalische Eigenschaften wie mikrorissige oder mikroporig hergestellte Oberflächen zur Erhöhung des Korrosionsschutzes genutzt. Durch die Legierung von Gold mit acht verschiedenen Metallen unterschiedlichster Konzentration, können ganze Paletten an unterschiedlichsten Farbnuancen erzeugt werden [2].

Nachbehandlung

Viele Verfahren der Galvanotechnik, auch die Nachbehandlungsverfahren, haben sich durch den Arbeitsschutz, REACH oder der Erforschung und Anwendung neuer Technologien vielfältig weiterentwickelt. Die Entwicklung Chrom(VI)- und cobaltfreier Passivierungen und Chromatierungen für galvanisierte Metalloberflächen zur Erhöhung des Korrosionsschutzes oder der Erzeugung funktioneller (z. B. Einflussnahme auf Gleiteigenschaften) oder dekorativer Eigenschaften (z. B. Glanz und Farbe), seien exemplarisch genannt.

Abwasserbehandlung, Wassererzeugung und Umweltschutz

Speziell entwickelte Spültechniken zwischen den einzelnen Prozessschritten sind wichtige Zwischenschritte, um Verschleppungen zu vermeiden und Voraussetzung dafür, fehlerfreie Oberflä-

chen erzielen zu können. Die aufwändigen Spülverfahren führen zum Anfall von Abwasser.

Die Anforderungen an die Einleitung von Abwasser sind national im Wasserhaushaltsgesetz, der Abwasserverordnung mit dem Anhang 40, auf Landesebene den Eigenüberwachungsverordnungen sowie auf kommunaler Ebene den spezifischen Einleitsatzungen geregelt. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal sind Direkt-, oder Indirekteinleitung. Für Galvanikbetriebe gilt zudem die sog. IE-Richtlinie 2010/75/EU, welche besondere Anforderungen an Betriebe mit einem Wirkbadvolumen ab 30 m³ festlegt sowie die Industriekläranlagen-Zulassungs- und Überwachungsverordnung – IZÜV. Ausgenommen der kleinen und mittleren Unternehmen gelten für diese Betriebe auch die Regelungen zur „Integrierten Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung“ und das „Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen“ (BVT Merkblatt), das den Stand der Technik für Galvanikbetriebe beschreibt und den Bogen zur IE-Richtlinie abrundet.

Durch den Einsatz verschiedenster Techniken werden u. a. Trink-, oder Brunnenwasser für die Bereitstellung der äußerst anspruchsvollen Galvanikproduktion aufbereitet. Ob vollentsalzt, als Umkehrosmosepermeat oder direkt als Brunnen-, oder Stadtwater eingesetzt: Wasser ist die wichtigste Komponente zur Herstellung galvanischer Oberflächen. Durch wassersparende Maßnahmen wie Kaskadenspültechnik, Mehrfachnutzung durch im Kreislauf geführte Ionentauschanlagen lassen sich in der wasserintensiven Galvanoproduktion viele Millionen Kubikmeter Wasser jährlich einsparen (s. **Bild 2**).

Ein weiteres Themenfeld ist die Anwendung des Kreislaufwirtschaftsgesetzes für Galvanikabfälle (von verbrauchten Elektrolyten bis zum sog. Galvanikschlamm) oder der Nutzung von Recyclingtechnologien, nicht nur im Hinblick auf Konfliktminerale und Edelmetalle.

Ein sehr wesentlicher Aspekt der Emissionen sind die in Galvanikbetrieben vorgeschriebenen ablufttechnischen Einrichtungen.

Diese müssen einerseits den Arbeitsschutz gewährleisten, andererseits dienen sie auch der Prozessstabilität und sind zudem energetisch aufwändig zu handhaben (z. B. Lufterwärmung in den Wintermonaten). Die Abluft muss, bevor sie in die Umwelt entlassen wird, gereinigt werden (häufig über sog. Gegenstrom Abluftwäscher). In diesen Prozessen fallen wiederum Abfälle zur Entsorgung/Verwertung oder Abwässer zur innerbetrieblichen Behandlung an.

Abwasserbehandlung in der Praxis

Das Abwasser der Galvanikbetriebe wird, je nach Produktionslinie, in verschiedenen Teilströme aufgeteilt und spezifisch behandelt. Die Bestandteile reichen von häufig giftigen Metallkationen sowie ebenso giftigen Anionen wie Nitrit, Fluorid, Cyanid oder Chromat. Auch Neutralsalze wie Chlorid und Sulfat bis hin zu einer Vielzahl an organischen Komponenten unterschiedlichster Stoffgruppen wie Tenside, Emulgatoren, Netzmittel u. v. a. m., sind mögliche Bestandteile galvanischer Abwässer. Die Abwasserreinigung hat zum Ziel, gelöste und teils toxische Metallionen in schwerlösliche, weniger giftige Verbindungen zu überführen. Die resultierenden Abfälle sind fachgerecht zu entsorgen, wobei die stoffliche Verwertung Vorrang hat. Es werden moderne und umweltfreundliche Verfahren wie die UV-Oxidation unter Zuhilfenahme von Wasserstoffperoxid oder anderen Oxidationsmitteln angewandt, um die, die Metallfällung störenden, organischen Komplexbildner zu oxidieren und damit unschädlich zu machen (s. **Bild 3**).

Beim Einsatz von sulfidischen Fällungsmitteln muss nicht mehr auf problematisches Natriumsulfid zurückgegriffen werden. Hier steht eine große Palette an spezifischen Fällungsmitteln und Organosulfiden zur Verfügung. Die negativen ökotoxikologischen und ökochemischen Eigenschaften von gängigen Organosulfiden, wie beispielsweise die Nitrifikationshemmung in kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen, sind durch modifizierte Produkte entschärft worden [3, 4].

Eine breite Diskussion findet aktuell um poly-, und perfluorierte Chemikalien statt. Vor allem über die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) welche u. a. in Cr-(VI)-Elektrolyten und Chromschwefelsäurebeizen verwendet wurde und im REACH-Verfahren in die POP-Verordnung aufgenommen worden ist. Weil PFOS als persistent und bioakkumulierbar gilt sowie humantoxische Eigenschaften aufweist, werden im Verchromungselektrolyten mittlerweile auch fluorfreie Tenside verwendet. Diese können jedoch mangels chemischer Stabilität nicht in allen Fällen, insbesondere nicht in Chromschwefelsäurebeizen, gehandhabt werden. Daher wird auf andere Fluortenside, beispielsweise 6:2-Fluortelomersulfonat (H4PFOS), zugegriffen. Nach Ersatzstoffen wird intensiv geforscht [5].

Ausblick

Die Galvanotechnik ist in ständiger Bewegung und stetiger Entwicklung. Der Einsatz von, als alternativlos geltender poly- und perfluorierter Tenside, hat eine Vielzahl von Forschungsvorhaben in Gang gesetzt. Neue Technologien zur Energieminimierung, Entwicklung neuer Entkeimungstechnologien, neuer Anoden-

materialien haben in der Produktion Einzug gefunden. Zum Beispiel wird an nanostrukturierten reaktiven Membranen zur Abwasserbehandlung, oder an UV-LED Technik mit schmalbandigen Emissionen zur gezielteren Komplexzerstörung aktuell geforscht. Entwicklung Chrom (VI) freier Beizsysteme und Passivierungen, sowie die flächendeckende Einführung von galvanisierten Oberflächen aus ungiftigen Chrom (III) Elektrolyten sind ebenfalls Schlaglichter, welche die Branche derzeit begleiten.

Der Einsatz von Chemikalien, der Verbrauch an Ressourcen und hoher Energieeinsatz führen dazu, dass alternative Technologien in die Produktionsprozesse hineindrängen. So sind Heißprägeverfahren, Lasertechniken, Lackierung, PVD-Beschichtung oder Plasmaspritzen als Alternativverfahren zu mancher galvanisierten Oberfläche bekannt und teilweise bereits im Einsatz. Die Fokussierung durch REACH auf Grundstoffe, wie sie in der Galvanotechnik verwendet werden, bereitet der Branche erhebliche Probleme. Substitutionsprozesse haben sich stark beschleunigt und größtenteils gut bewährt. Autorisierungsanträge zur weiteren Nutzung von Cr (VI)-Verbindungen sind gestellt, da sich die Suche nach Alternativen in manchen Teilen der Galvanotechnik äußerst schwierig gestaltet. So lassen sich zahlreiche Oberflächeneigenschaften, die in verschiedensten Technologien angewandt werden und als unverzichtbar gelten, durch alternative Verfahren bislang nicht abbilden. Als Beispiel seien durch Hartchrom erzeugte Oberflächen genannt.

Es bleibt somit äußerst spannend in der Galvanotechnik.

Literaturverzeichnis:

- [1] Umweltbundesamt (2013): Galvanische Oberflächenbeschichtung. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wirtschaft-konsum/industriebereichen/herstellung-verarbeitung-von-metallen/galvanische-oberflaechenbeschichtung#textpart-1> (zuletzt abgerufen am 18.08.2018).
- [2] Kurtz, O.; Barthelmes, J.; Lagorce-Broc, F.; Danker, M.; Rütger, R. (2016): Gold-Kupfer Elektrolyt für dekorative Anwendungen. Galvanotechnik (2016) H. 3, Eugen G. Leutze Verlag, S. 466-473.
- [3] Bahlinger A.; Fricke, T.; Kuch, B.; Kurschat, R.; Schmid, F.-S.; Schönberger, H. (2015): Viel zu lange unterschätzt – Die organische Mikroverunreinigung DMDC gefährdet Kläranlagen und Gewässer. ReSource (2015) H. 3. Rhombos-Verlag.
- [4] Kück, M. (2014): Umweltfreundliche Schwermetallfällungsmittel zur Abwasseraufbereitung. Galvanotechnik (2014) H. 6, Eugen G. Leuze Verlag, S. 1163-1175.
- [5] Wienand, N.; Marzinkowski, M.; Kling, H.-W. (2014): Perfluortenside und Alternativen in der Galvanik – Fortschritte zur Kreislaufführung. wwt wasserwirtschaft-wassertechnik Modernisierungsreport 2014/2015. HUSS-MEDIEN GmbH.

Autor:

Rüdiger Miller

Fürth, Tel. 0911 705 388

Hinweis:

Dieser Beitrag ist ein Auszug aus dem Buch „Taschenbuch der Industrieabwasserreinigung“, das demnächst erscheint. Weitere Informationen/Vorbestellung unter <https://www.vulkan-shop.de/taschenbuch-der-industrieabwasserreinigung>.