Umwelt Bundes Amt
Für Mensch und Umwelt

Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung

Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen

September 2005

mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung

Umweltbundesamt
(German Federal Environmental Agency)
National Focal Point - IPPC
Wörlitzer Platz 1
D-06844 Dessau
Tel.: +49 (0)340 2103-0
Fax: + 49 (0)340 2103-2285
E-Mail: nfp-ippc@uba.de (Subject: NFP-IPPC)

Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und die 16 Bundesländer haben eine Verwaltungsvereinbarung geschlossen, um gemeinsam eine auszugsweise Übersetzung der BVT-Merkblätter ins Deutsche zu organisieren und zu finanzieren, die im Rahmen des Informationsaustausches nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) (Sevilla-Prozess) erarbeitet werden. Die Vereinbarung ist am 10.1.2003 in Kraft getreten. Von den BVT-Merkblättern sollen die für die Genehmigungsbehörden wesentlichen Kapitel übersetzt werden. Auch Österreich unterstützt dieses Übersetzungsprojekt durch finanzielle Beiträge.

Als Nationale Koordinierungsstelle für die BVT-Arbeiten wurde das Umweltbundesamt (UBA) mit der Organisation und fachlichen Begleitung dieser Übersetzungsarbeiten beauftragt.

Die Kapitel des von der Europäischen Kommission veröffentlichten BVT-Merkblattes „Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen“, in denen die Besten Verfügbaren Techniken beschrieben sind *[Zusammenfassung, Kapitel 4, Kapitel 5, Glossar],* sind im Rahmen dieser Verwaltungsvereinbarung im Auftrag des Umweltbundesamtes übersetzt worden.

Die nicht übersetzen Kapitel liegen in diesem Dokument in der englischsprachigen Originalfassung vor. Diese englischsprachigen Teile des Dokumentes enthalten weitere Informationen (u.a. Emissionssituation der Branche, Technikbeschreibungen etc.), die nicht übersetzt worden sind. In Ausnahmefällen gibt es in der deutschen Übersetzung Verweise auf nicht übersetzte Textpassagen. Die deutsche Übersetzung sollte daher immer in Verbindung mit dem englischen Text verwendet werden.

Das Kapitel „Zusammenfassung“ basiert auf der offiziellen Übersetzung der Europäischen Kommission in einer zwischen Deutschland, Luxemburg und Österreich abgestimmten korrigierten Fassung.

Die Übersetzungen der weiteren Kapitel sind ebenfalls sorgfältig erstellt und fachlich durch das Umweltbundesamt und Fachleute der Bundesländer geprüft worden. Diese deutschen Übersetzungen stellen keine rechtsverbindliche Übersetzung des englischen Originaltextes dar. Bei Zweifelsfragen muss deshalb immer auf die von der Kommission veröffentlichte englischsprachige Version zurückgegriffen werden.

Dieses Dokument ist auf der Homepage des Umweltbundesamtes (http://www.bvt.umweltbundesamt.de/kurzue.htm) abrufbar.

Durchführung der Übersetzung in die deutsche Sprache:

Rudolf Kreisel
Händelstraße 9
D-90491 Nürnberg
Tel.: +49 911 511476
Fax: +49 911 516233
E-Mail: Kreisel-Nuernberg@t-online.de

Dieses Dokument gehört zu einer Reihe geplanter, nachstehend aufgeführter Dokumente (zur Zeit der Erstellung dieses Dokuments liegen nicht alle Dokument vor:

Vollständiger Titel	BREF-Code
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Intensivtierhaltung von Schweinen und Geflügel	ILF
Merkblatt zu allgemeinen Überwachungsgrundsätzen	MON
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Lederindustrie (Gerben von Leder und Häuten)	TAN
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Glasindustrie	GLS
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Zellstoff- und Papierindustrie	PP
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Eisen- und Stahlherstellung	I&S
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Zement- und Kalkindustrie	CL
Merkblatt zur Anwendung der besten verfügbaren Techniken für industrielle Kühlsysteme	CV
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Chloralkaliindustrie	CAK
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Verarbeitung von Eisenmetallen	FMP
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Nichteisenmetallindustrie	NFM
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Textilindustrie	TXT
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für Mineralöl- und Gasraffinerien	REF
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Herstellung von organischen Grundchemikalien	LVOC
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie	CWW
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Lebensmittelindustrie	FM
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für Gießereien	SF
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Lagerung gefährlicher Substanzen und staubender Güter	ESB
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für ökonomische und medienübergreifende Aspekte	ECM
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für Großfeuerungsanlagen	LCP
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für Tierschlacht- und Tierkörperverwertungsanlagen	SA
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für das Management von Bergbauabfällen	MTWR
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Oberflächenbehandlung von Metallen (Galvanik)	STM
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für Abfallbehandlungsanlagen	WT
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Herstellung von anorganischen Grundchemikalien (Ammoniak, Säuren und Düngemittel)	LVIC-AAF
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für Abfallverbrennungsanlagen	WI
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Polymerherstellung	POL
Merkblatt zu Energieeffizienztechniken	ENE
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Herstellung von organischen Feinchemikalien	OFC
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Herstellung von anorganischen Spezialchemikalien	SIC
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Oberflächenbehandlung unter Verwendung von Lösemitteln	STS
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Herstellung von anorganischen Grundchemikalien (feste und andere)	LVIC-S
Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken in der keramischen Industrie	CER

ZUSAMMENFASSUNG

Das Merkblatt über die Besten Verfügbaren Techniken (BVT-Merkblatt) mit dem Titel „Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen (STM)“ beruht auf einem Informationsaustausch nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG des Rates (IVU-Richtlinie). In der vorliegenden Zusammenfassung werden die wichtigsten Ergebnisse, die wesentlichen Schlussfolgerungen zu den BVT und die damit verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte beschrieben. Sie ist im Zusammenhang mit dem Vorwort zu sehen, in dem die Zielsetzungen dieses Dokuments, seine Verwendung und seine Rechtsgrundlage erläutert werden. Sie kann als eigenständiges Dokument gelesen und verstanden werden. Dem Charakter einer Zusammenfassung entsprechend sind jedoch nicht alle Aspekte des gesamten Merkblattes enthalten. Im Prozess der BVT-Entscheidungsfindung ist diese Zusammenfassung daher nicht als Ersatz für den vollen Wortlaut anzusehen.

Anwendungsbereich dieses Dokuments

Der Anwendungsbereich dieses Dokuments ergibt sich aus Anhang I Nummer 2.6 der IVU-Richtlinie 96/61/EG: *„Anlagen zur Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen durch ein elektrolytisches oder chemisches Verfahren, wenn das Volumen der Wirkbäder 30 m^3 übersteigt“*. Die Auslegung von „wenn das Volumen der Wirkbäder 30 m^3 übersteigt“ ist wichtig für die Entscheidung darüber, ob für eine konkrete Anlage eine IVU-Genehmigung erforderlich ist. Maßgebend ist die Einleitung zu Anhang I der Richtlinie: *„Führt ein und derselbe Betreiber mehrere Tätigkeiten derselben Kategorie in ein und derselben Anlage oder an ein und demselben Standort durch, so addieren sich die Kapazitäten dieser Tätigkeiten“*. Viele Anlagen betreiben eine Mischung aus Klein- und Großproduktionslinien und aus elektrolytischen und chemischen Verfahren sowie damit verbundene Aktivitäten. Damit wurden beim Informationsaustausch alle Verfahren innerhalb des Anwendungsbereichs unabhängig von ihrer Größenordnung berücksichtigt.

In der Praxis werden die zur Zeit angewendeten elektrolytischen und chemischen Verfahren auf wässriger Basis durchgeführt. Direkt damit verbundene Aktivitäten werden ebenfalls beschrieben. Nicht behandelt werden im Merkblatt:

- das Härten (mit Ausnahme von Wasserstoffentsprödung)
- andere physikalische Oberflächenbehandlungen wie das Vakuumbedampfen mit Metallen
- das Feuerverzinken und Massenbeizen von Eisen und Stählen: diese werden im BVT-Merkblatt für die Verarbeitung von Eisenmetallen erörtert
- Oberflächenbehandlungsverfahren, die im BVT-Merkblatt für die Oberflächenbehandlung mittels Lösemitteln erörtert werden, wenngleich die Entfettung mittels Lösemitteln im vorliegenden Dokument als Entfettungsalternative erwähnt wird
- das elektrophoretische Lackieren, das ebenfalls im BVT-Merkblatt zu STS erörtert wird.

Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen (STM)

Metalle und Kunststoffe werden behandelt, um ihre Oberflächeneigenschaften für folgende Zwecke zu verändern: Dekor und Reflexion, verbesserte Härte und Abriebfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit und als Basis für die bessere Haftung anderer Behandlungen wie Lackierungen oder lichtempfindliche Beschichtungen zum Bedrucken. Kunststoffe, die preiswert erhältlich und problemlos gieß- oder formbar sind, behalten ihre Eigenschaften wie Isolationswirkung und Biegsamkeit, während ihren Oberflächen die Eigenschaften von Metallen verliehen werden können. Leiterplatten sind ein Sonderfall, geht es doch dabei um die Herstellung komplizierter elektronischen Schaltkreise unter Verwendung von Metallen auf der Oberfläche von Kunststoffen.

STM bildet selbst keinen eigenen vertikalen Sektor, da eine Leistung für eine Vielzahl verschiedener anderer Industriezweige erbracht wird. Leiterplatten könnten als Erzeugnisse gelten, werden aber in großem Umfang bei der Fertigung von Computern, Mobiltelefonen, Elektro-Haushaltsgeräten oder Fahrzeugen usw. eingesetzt.

Der Markt für Produkte der Oberflächenbehandlung ist annähernd so strukturiert: Kraftfahrzeuge 22 %, Bauwesen 9 %, Lebensmittel- und Getränkebehälter 8 %, Elektroindustrie 7 %, Elektronik 7 %, Stahlhalbzeuge (Komponenten für andere Baugruppen) 7 %, industrielle Ausrüstungen 5 %, Luft- und Raumfahrt 5 %, andere 30 %. Die Bandbreite von behandelten Komponenten reicht von Schrauben, Muttern und Bolzen, Schmuck und Brillengestellen, Bauteilen für Kraftfahrzeuge und andere Industriezweige bis hin zu Stahlwalzen von bis zu 32 t und über 2 m Breite für das Pressen von Fahrzeugkarosserien, Lebensmittel- und Getränkebehältern usw.

Der Transport von Werkstücken oder Substraten im Rahmen der Fertigung erfolgt entsprechend ihrer Größe, Form und geforderten Oberflächenspezifikation durch Gestelle (*rack ist die amer. Form für jig*, Anm. d. Bearb.) für Einzelteile oder Werkstücke in kleinen Stückzahlen und hoher Qualität oder durch Trommeln für große Mengen von Teilen geringerer Qualität; kontinuierlich zu behandelnde Substrate (von Draht bis hin zu großen Stahlbandrollen) werden in Durchlaufanlagen bearbeitet. Bei Leiterplatten sind die Produktionsabfolgen besonders kompliziert; sämtliche Tätigkeiten werden unter Verwendung von Gestellen ausgeführt, weshalb die Tätigkeiten unter Gestellanlagen beschrieben und erörtert werden mit ergänzenden Abschnitten, die sich mit speziellen Aspekten der Trommel-, Band- und Leiterplattenbearbeitung befassen.

Gesamtzahlen für die Produktion liegen nicht vor, aber im Jahre 2000 belief sich der Bandstahldurchsatz auf rund 10,5 Mio. t, und es wurden rund 640 000 t Aluminium für das Bauwesen anodisiert. Ein anderer Gradmesser für Größe und Bedeutung der Industrie ist die Tatsache, dass jedes Auto über 4000 oberflächenbehandelte Komponenten enthält, darunter auch Karosseriepaneele, beim Airbus-Flugzeug sind es sogar mehr als zwei Millionen.

In der EU-15 gibt es ca. 18 000 Anlagen (IVU und Nicht-IVU), obwohl durch den Verlust von Maschinenbaukapazitäten, vor allem an Asien, die Industrie in den letzten Jahren um mehr als 30 % geschrumpft ist. Mehr als 55 % sind spezialisierte Subunternehmer („Lohnbetriebe"), während die übrigen Oberflächenbehandlungen unter anderen anbieten, in der Regel sind dies KMU. Einige große Anlagen gehören großen Unternehmen, aber die meisten sind KMU mit 10 bis 80 Mitarbeitern. Verfahrenslinien sind üblicherweise modular aufgebaut und aus einer Reihe von Behältern zusammengesetzt. Großanlagen sind allerdings zumeist spezialisiert und kapitalintensiv.

Wichtigste Umweltprobleme

Die Oberflächenbehandlung spielt eine wichtige Rolle bei der Verlängerung der Lebensdauer von metallischen Gegenständen, etwa bei Kfz-Karosserien und Baumaterialien. Ein weiteres Einsatzgebiet sind Ausrüstungen, die die Sicherheit erhöhen oder den Verbrauch anderer Rohstoffe senken (z. B. Galvanisieren von Brems- und Federungssystemen in der Luft- und Raumfahrt und bei Kraftfahrzeugen, Galvanisieren von Präzisionskraftstoffeinspritzpumpen für Kfz-Motoren zur Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs, Galvanisieren von Dosenblechen zur Lebensmittelkonservierung usw.). Die wichtigsten Einwirkungen auf die Umwelt stehen in Verbindung mit dem Energie- und Wasserverbrauch, dem Verbrauch von Rohstoffen, Emissionen in das Oberflächen- und das Grundwasser, festen und flüssigen Abfällen und der Situation des Standorts bei Stilllegung der Anlage.

Da die in diesem Dokument erfassten Verfahren vorwiegend auf wässriger Basis ablaufen, sind der Wasserverbrauch und seine Steuerung zentrale Themen, denn er hat auch Einfluss auf die Verwendung von Rohmaterialien und deren Emission in die Umgebung. Sowohl prozessintegrierte als auch end-of-pipe-Techniken beeinflussen die Menge und Güte von

Abwässern sowie die Art und Menge von anfallenden festen und flüssigen Abfällen. Obwohl Praxis und Infrastruktur in der Industrie sich verbessert haben, kommt es immer noch zu vielen Umwelthavarien und der Gefahr ungeplanter Emissionen, deren Auswirkungen als zu hoch angesehen werden.

Für die elektrochemischen Reaktionen und den Betrieb der Anlagen wird elektrische Energie benötigt. Fossile Brennstoffe werden vor allem für das Beheizen von Prozessbehältern und Arbeitsräumen sowie zum Trocknen verbraucht.

Die wesentlichen Emissionen, die ins Wasser gelangen, sind Metalle, die als lösliche Salze eingesetzt werden. Je nach Verfahren können die wässrigen Emissionen auch Zyanide enthalten (wenn auch in sinkendem Maße) sowie Tenside mit unter Umständen geringer biologischer Abbaubarkeit und kumulativer Wirkung, z. B. NPE und PFOS. Die Vorbehandlung von zyanidhaltigen Abwässern mit Hypochlorit kann zur Entstehung von AOX führen. Komplexbildner (einschließlich Zyanide und EDTA) können die Fällung von Metallen bei der Abwasserbehandlung beeinträchtigen oder bereits gefällte Metalle in aquatischem Milieu rücklösen. Örtlich können noch andere Ionen, z. B. Chloride, Sulfate, Phosphate, Nitrate und borhaltige Anionen, eine Rolle spielen.

Die Oberflächenbehandlung spielt keine wesentliche Rolle bei Emissionen in die Luft, aber einige Emissionen können örtlich von Bedeutung sein, wie NO_X, HCl, HF und Säurepartikel aus Beizprozessen, Chrom(VI)-Nebel aus der Verchromung mit Chrom(VI) sowie Ammoniak aus dem Kupferätzen bei der Leiterplattenherstellung und der chemischen Metallabscheidung. Staub - als Gemisch aus Schleifmitteln und Abschliffsubstrat – entsteht durch die mechanische Vorbehandlung von Komponenten. Bei einigen Entfettungsprozessen werden Lösemittel verwendet.

Angewandte Prozesse und Techniken

Bis auf einige einfache Tätigkeiten erfordern alle Vorgänge eine gewisse Vorbehandlung (z. B. Entfettung), gefolgt von mindestens einer Hauptbehandlungsstufe (z. B. Galvanisieren, Anodisieren oder chemische Bearbeitung) und schließlich Trocknen. Alle Verfahren sind für Gestellteile entwickelt worden; einige Verfahren werden auch für Teile in Trommeln durchgeführt, und einige Band-Substrate auf Spulen- oder großen Rollen. Bei Leiterplatten sind die Fertigungsabläufe kompliziert und können bis zu 60 Schritte umfassen. Für Trommel-und-, Bandgalvanik sowie für die Leiterplattenfertigung werden zusätzliche Informationen aufgeführt.

Verbrauchs- und Emissionswerte

Best geeignet wären die Daten, die auf den Produktionsdurchsatz bezogen sind, wie auf die behandelte Fläche (in m^2), aber hier liegen kaum Angaben vor. Der Großteil der Daten betrifft die Emissionskonzentrationen für spezielle Anlagen oder die Bandbreite für Industriezweige oder Regionen/Länder. Wasser wird - abgesehen von einigen Kühlsystemen - am meisten beim Spülen verbraucht. Energie (fossile Brennstoffe und Elektrizität) wird für Heizprozesse und das Trocknen verbraucht. Elektrizität wird in einigen Fällen auch zum Kühlen sowie für die elektrochemischen Prozesse, für Pumpen und Verfahrensausrüstungen, Behälterzusatzheizungen, zur Beheizung des Arbeitsplatzes und für Beleuchtung verbraucht. Bei Rohmaterialien ist der Verbrauch von Metallen von Bedeutung (wenn auch nicht global, denn beispielsweise werden nur 4 % des in Europa verarbeiteten Nickels für die Oberflächenbehandlung verwendet). Säuren und Basen werden ebenfalls in großen Mengen verbraucht, andere Materialien wie Tenside hingegen werden oft als fertige Mischungen geliefert.

Emissionen erfolgen hauptsächlich in das Wasser, zusätzlich fallen jedes Jahr rund 300 000 t gefährliche Abfälle an (im Schnitt 16 t pro Anlage), vor allem in Form von Schlamm aus der Abwasseraufbereitung oder als verbrauchten Prozesslösungen. Örtlich sind einige Emissionen in die Luft, einschließlich Lärm von Bedeutung.

Bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigende Techniken

Wichtige Probleme für die Verwirklichung von IVU in diesem Industriezweig sind: wirksame Managementsysteme (eingeschlossen die Verhinderung von Umweltunfällen und Minimierung ihrer Auswirkungen, besonders für Böden, das Grundwasser sowie die Standortstilllegung), effizienter Rohmaterial-, Energie- und Wasserverbrauch, die Substitution schädlicher durch weniger schädliche Stoffe sowie die Minimierung, Aufbereitung und Wiederverwendung von Abfällen und Abwasser.

Zu den genannten Problemen gibt es eine Vielzahl verschiedener prozessintegrierter und end-of-pipe-Techniken. Im vorliegenden Dokument werden über 200 Techniken zur Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung vorgestellt, und zwar in den folgenden 18 Rubriken:

1. Instrumente des Umweltmanagements: Umweltmanagementsysteme spielen eine wesentliche Rolle bei der Minimierung der Umweltauswirkungen industrieller Aktivitäten im Allgemeinen; einige Maßnahmen sind von besonderem Belang für STM, darunter die Standortstilllegung. Weitere Instrumente sind die Minimierung von Neubearbeitungen zur Verringerung von Umweltauswirkungen, das Festlegen von Benchmarks für den Verbrauch, die Optimierung von Verfahrensanlagen (am einfachsten durch Software) und die Verfahrenssteuerung.

2. Anlagenplanung, -bau und -betrieb: Viele allgemeine Maßnahmen können angewendet werden, um ungeplante Freisetzungen zu vermeiden und zu vermindern, und diese vermeiden die Verunreinigung von Boden und Grundwasser.

3. Allgemeine Betriebsprobleme: Techniken zum Schutz der zu behandelnden Materialien senken den Umfang der erforderlichen Behandlung und die entsprechenden Verbrauchs- und Emissionswerte. Mit der richtigen Positionierung von Werkstücken in der Prozessflüssigkeit wird der Austrag von Chemikalien aus Prozesslösungen reduziert, und durch das Bewegen von Lösungen wird eine einheitliche Lösungskonzentration an der Oberfläche gewährleistet und zusätzlich beim Anodisieren Wärme von der Oberfläche von Aluminium abgeführt.

4. Energie-/Wassereinsatz und sein Management: Es gibt Techniken zur Optimierung des Stromverbrauchs und zur Optimierung der beim Kühlen verbrauchten Energie- und/oder Wassermenge. Es kommen andere Brennstoffe vorrangig für das Erwärmen von Lösungen unter Verwendung von direkten oder indirekten Systemen zum Einsatz, und Wärmeverluste können vermindert werden.

5. und 6. Austragsverringerung und -verhinderung: Spültechniken und Rückgewinnung von Austragsverlusten: Die Hauptquelle für Verunreinigungen in dieser Branche sind Rohstoffe, die von den Werkstücken aus Prozesslösungen ausgetragen und in das Spülwasser eingetragen werden. Der sparsame Einsatz von Materialien in den Verfahren sowie die Nutzung von Spültechniken zur Rückgewinnung von Austrag sind maßgebend für eine Senkung des Rohmaterial- und Wasserverbrauchs sowie die Verringerung von Emissionen in das Abwasser sowie das Entstehen von Abfall.

7. Andere Wege zur Optimierung des Rohmaterialverbrauchs: Wie das Austragsproblem (siehe oben) kann auch eine mangelhafte Verfahrenssteuerung zur Überdosierung führen, wodurch der Materialverbrauch und die Verluste ins Abwasser zunehmen.

8. Elektrodentechniken: Bei einigen elektrolytischen Verfahren ist die anodische Stromausbeute höher als die an der Kathode, was zu Metallanreicherung im Elektrolyten und erhöhten Verlusten führt; dies wiederum ist Ursache für vermehrte Abfall- und Qualitätsprobleme.

9. Ersatz: Die IVU-Richtlinie verlangt, den Einsatz weniger gefährlicher Substanzen zu prüfen. Es werden verschiedene Ersatzmöglichkeiten für chemische Stoffe und Verfahren erörtert.

10. Pflege der Prozesslösung: In Lösungen sammeln sich Verunreinigungen durch Eintrag oder Abbau von Einsatzstoffen usw. an. Es werden Techniken zur Entfernung dieser Verunreinigungen erörtert, durch die die Qualität des fertigen Produkts verbessert und die Nachbearbeitung von Fehlchargen verringert sowie Rohmaterialien gespart werden.

11. Rückgewinnung von Prozessmetallen: Diese Techniken kommen oft in Verbindung mit Austragkontrollen zur Rückgewinnung von Metallen zum Einsatz.

12: Nachbehandlungstätigkeiten: Dazu gehören das Trocknen und Entsprödung, doch es wurden keine Daten vorgelegt.

13: Bandbeschichtung im Durchlaufbetrieb – Stahlbandbeschichtung im großtechnischen Maßstab: Hierbei handelt es sich um spezielle Techniken für die Stahlbandbeschichtung in Großanlagen, und sie ergänzen Techniken in anderen Abschnitten, die anwendbar sind. Sie können auch bei anderen Bandbeschichtungs- oder Reel-to-Reel-Verfahren angewendet werden.

14: Leiterplatten: Diese Techniken dienen speziell der Leiterplattenfertigung, die allgemeine Erörterung von Techniken schließt jedoch die Leiterplattenherstellung ein.

15: Verminderung von Luftemissionen: Bei einigen Tätigkeiten kommt es zu Emissionen in die Luft, die verringert werden müssen, um örtliche Umweltqualitätsnormen zu erfüllen. Es werden prozessintegrierte Techniken sowie Extraktion und Behandlung erörtert.

16: Verminderung von Abwasseremissionen: Abwasser und der Verlust von Rohstoffen können gesenkt werden, aber sehr selten auf Null. Zusätzliche Abwasserbehandlungstechniken richten sich nach der Art der vorhandenen Chemikalien einschließlich Metallkationen, Anionen, Öle und Fette und Komplexbildner.

17: Abfallmanagement: Abfallminimierung wird durch Kontrolle der Ausschleppverluste sowie durch Pflege der Elektrolyte erreicht. Das Hauptabfallaufkommen sind Schlämme aus der Abwasserbehandlung, verbrauchte Lösungen und Abfälle aus der Prozesswartung. Interne Techniken können die Verwendung von Aufbereitungstechniken Dritter unterstützen (die jedoch nicht zum Umfang des vorliegenden Dokuments gehören).

18: Lärmmanagement: Beispielhafte Praktiken und/oder maßgeschneiderte Techniken können Lärmeinwirkungen verringern.

BVT für die Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen

Im BVT-Kapitel (Kapitel 5) werden die Techniken genannt, die als BVT im Allgemeinen gelten, vor allem basierend auf den Angaben in Kapitel 4 sowie unter Berücksichtigung der Definition des Begriffs „beste verfügbare Techniken“ in Artikel 2 Absatz 11 und der Erwägungen in Anhang IV der Richtlinie. Im BVT-Kapitel werden keine Emissionsgrenzwerte festgelegt oder vorgeschlagen, sondern Verbrauchs- und Emissionswerte empfohlen, die mit der Anwendung bestimmter BVT erreicht werden können.

Im Folgenden werden die wichtigsten BVT-Schlussfolgerungen zu den relevantesten Umweltproblemen zusammengefasst. Auch wenn die Industrie im Hinblick auf die Größe und Bandbreite der Tätigkeiten komplex ist, gelten die gleichen grundlegenden BVT für alle, und es werden andere BVT für spezielle Verfahren genannt. Die BVT-Elemente müssen dann an den speziellen Anlagentyp angepasst werden.

Grundlegende BVT

BVT bedeutet die Umsetzung und Einhaltung von Umwelt- und anderen Managementsystemen. Dazu gehören die Festlegung von Vergleichswerten für Verbrauchs- und Emissionswerte (im zeitlichen Verlauf gegenüber internen und externen Daten), die Optimierung von Verfahren und die Minimierung von Nacharbeit. BVT bedeutet Schutz der Umwelt, vor allem von Boden und

Grundwasser, durch einfaches Risikomanagement bei der Planung, beim Bau und Betrieb von Anlagen im Verbund mit Techniken, die im vorliegenden Dokument und im BVT-Merkblatt zur Lagerung gefährlicher Substanzen und staubender Güter (Lagerung und Verwendung von Prozesschemikalien und Rohmaterialien) beschrieben werden. Diese BVT sind hilfreich bei der Standortstilllegung durch Verminderung ungeplanter Emissionen in die Umwelt, der Aufzeichnung der Vorgeschichte des Einsatzes von Vorrang- und gefährlichen Chemikalien und der unverzüglichen Regelung von potenzieller Verunreinigung.

BVT ist die Minimierung der Verluste an elektrischer Energie im Versorgungssystem sowie die Verringerung von Wärmeverlusten bei den Heizprozessen. In Bezug auf das Kühlen heißt BVT, den Wasserverbrauch durch Verwendung von Verdunstungssystemen und/oder Systemen mit geschlossenen Kreisläufen zu verringern und außerdem Systeme zu konstruieren und zu betreiben, die die Bildung und Übertragung von Legionellen verhindern.

BVT ist die Minimierung von Materialverlusten durch das Zurückhalten von Rohmaterialien in Prozessbehältern und gleichzeitig die Minimierung des Spülwasserverbrauchs durch Verminderung des Ein- und Austrags von Prozesslösungen sowie der Anzahl der Spülstufen. Dies kann erreicht werden durch Behandlung von Werkstücken auf Gestellen und in Trommeln, die ein schnelles Abtropfen zu ermöglichen, durch die Vermeidung einer Überdosierung von Prozesslösungen und durch den Einsatz von Öko- und Mehrfach- Gegenstrom-Spülen (Kaskaden) insbesondere mit der Rückführung von Spülwasser in den Prozessbehälter. Diese Techniken können noch aufgewertet werden durch die Anwendung von Techniken zur Rückgewinnung von Materialien aus den Spülstufen. Der Referenzwert für den Wasserverbrauch bei einer Kombination dieser Techniken liegt bei 3 - 20 l/m^2 Substratoberfläche/Spülstufe; es werden einschränkende Faktoren für diese Techniken beschrieben. Für beispielhafte Anlagen werden einige Materialeffizienzwerte in Verbindung mit diesen Rückhalte- und Rückgewinnungstechniken angegeben.

In manchen Fällen kann der Spülwasserverbrauch für ein spezielles Verfahren einer Linie verringert werden, bis der Materialkreislauf geschlossen ist: Das ist BVT beispielsweise für Edelmetalle, Chrom(VI) und Cadmium. Diese „abwasserfreie Technik“ ist nicht für eine gesamte Verfahrenslinie bzw. Anlage geeignet; sie kann in einzelnen Fällen erreicht werden, ist aber keine generelle BVT.

Andere BVT, die Aufbereitung und Rückgewinnung unterstützen, sind aufgeführt, um potenzielle Abfallströme für die Trennung und Behandlung ermitteln, um Materialien wie Aluminiumhydroxidsuspension extern wieder verwenden oder bestimmte Säuren und Metalle extern rückgewinnbar zu machen.

BVT beinhaltet die Vermeidung, die Trennung von Abwasserteilströmen, die Maximierung der internen Aufbereitung (durch Behandlung gemäß der Einsatzanforderungen) und die Anwendung geeigneter Behandlungen für das Abwasser. Dazu gehören Techniken wie chemische Behandlung, Ölabscheidung, Sedimentation und/oder Filtration. Vor dem Einsatz neuer Prozesschemikalien ist es BVT, diese auf mögliche Folgen für das Abwasserbehandlungssystem zu prüfen und potenzielle Probleme zu lösen.

Die folgenden Werte werden beispielhaft in STM-Anlagen erreicht, in denen jeweils mehrere BVT angewendet werden. Sie sollten mithilfe der Anmerkungen in den Kapiteln 3 und 4 und der Anleitung des Merkblatts zu den allgemeinen Überwachungs-grundsätzen interpretiert werden:

Emissionswerte in einigen Anlagen bei Anwendung einer Reihe verschiedener BVT*				
	Gestelle, Trommeln, kleine Bandbeschichtungs- und andere Verfahren außer Stahlbandbeschichtung im großen Maßstab		**Beschichtung von Stahlband in großtechnischem Maßstab**	
Alle Angaben in mg/l	Abgaben in die öffentliche Kanalisation oder das Oberflächen-wasser	Zusätzliche Bestimmungsgrößen, nur anwendbar bei Abgaben in das Oberflächenwasser	**Weißblech oder ECCS**	**Zn oder Zn-Ni**
Ag	0,1 – 0,5			
Al		1 – 10		
Cd	0,10 – 0,2			
CN, frei	0,01 – 0,2			
CrVI	0,1 – 0,2		0,001 – 0,2	
Cr gesamt	0,1 – 2,0		0,03 – 1,0	
Cu	0,2 – 2,0			
F		10 – 20		
Fe		0,1 – 5	2 – 10	
Ni	0,2 – 2,0			
Phosphat als P		0,5 – 10		
Pb	0,05 – 0,5			
Sn	0,2 – 2,0		0,03 – 1,0	
Zn	0,2 – 2,0		0,02 – 0,2	0,2 – 2,2
CSB		100 – 500	120 – 200	
Kohlenwasser-stoffe gesamt		1 – 5		
VOX		0,1 – 0,5		
Suspendierte Feststoffe		5 – 30	4 – 40 (nur Oberflächenwas ser)	
*Diese Werte beziehen sich auf die Tagesmenge von Verbundstoffen, ungefiltert vor der Analyse und ermittelt nach der Behandlung und vor einer Verdünnung, z. B. durch Kühlwasser, anderes Prozesswasser oder Niederschlagswasser				

Luftemissionen können die örtliche Umweltqualität beeinträchtigen, und dann ist es BVT, diffuse Emissionen aus einigen Verfahren durch Extraktion und Behandlung zu verhindern. Diese Techniken werden mit dazugehörigen Referenzswerten für beispielhafte Anlagen beschrieben.

Es ist BVT, Lärm durch beispielhafte Praktiken zu verhindern, z. B. durch Schließen von Türen, Minimierung der Lieferintervalle und Anpassung von Lieferzeiten, oder gegebenenfalls durch spezielle Maßnahmen

Spezielle BVT

Es ist allgemeine BVT, weniger gefährliche Stoffe zu verwenden. Es ist BVT, EDTA durch biologisch abbaubare Alternativen zu ersetzen oder alternative Techniken anzuwenden. Wenn EDTA verwendet werden muss, ist es BVT, Verluste möglichst gering zu halten und alle Reste im Abwasser zu klären. Bei PFOS ist es BVT, den Einsatz durch die Kontrolle der Zugabe zu minimieren, Dämpfe zu minimieren, und zwar durch Kontrolle mittels Techniken wie schwimmende Oberflächenisolierung: die Gesundheit am Arbeitsplatz kann jedoch ein

wichtiger Faktor sein. Bei der Anodisierung kann schrittweise darauf verzichtet werden, und es gibt alternative Verfahren für die Chrom(VI)- und die cyanidfreie alkalische Verzinkung.

Cyanid kann nicht bei allen Anwendungen ersetzt werden, aber die cyanidische Entfettung ist keine BVT. BVT-Ersatz für cyanidisches Zink ist saures oder alkalisch-cyanidfreides Zink und für cyanidisches Kupfer – mit einigen Ausnahmen – saures Kupfer – oder die Möglichkeit, Kupfer-Pyrophosphat einzusetzen.

Chrom(VI) kann bei der Hartverchromung nicht ersetzt werden. BVT für das dekorative Galvanisieren sind Chrom(III) oder alternative Verfahren wie Zinn-Kobalt. Doch können in einer Anlage besondere Gründe für die Verwendung von Chrom(VI) gegeben sein, beispielsweise Abriebfestigkeit oder Farbe. Bei einer Chrom(VI)-Galvanisierung ist es BVT, Luftemissionen durch Techniken wie das Abdecken der Lösung oder des Behälters und einen geschlossenen Kreislauf für das Chrom(VI) und bei neuen und umgebauten Linien in bestimmten Situationen durch Einhausen der Linie zu reduzieren. Es ist derzeit nicht möglich, eine BVT für die Chrom-Passivierung zu formulieren, aber es ist BVT, Chrom(VI)-Systeme bei Phosphor-Chrom-Oberflächen durch Systeme ohne Chrom(IV) zu ersetzen.

Für das Entfetten ist es BVT, mit den Kunden zusammenzuarbeiten, um die aufgebrachte Fett- bzw. Ölmenge so gering wie möglich zu halten und/oder überschüssiges Öl mittels physikalischer Techniken zu entfernen. Es ist BVT, die Lösemittelentfettung durch andere Techniken zu ersetzen, in der Regel durch solche auf Wasserbasis, es sei denn, diese Techniken können das Substrat beschädigen. Bei wässrigen Entfettungssystemen ist es BVT, die Menge an verbrauchten Chemikalien und den Energieverbrauch zu reduzieren, indem Langzeitsysteme mit Wartung oder Regenerierung der Lösung eingesetzt werden.

Es ist BVT, die Nutzungsdauer von Prozesslösungen zu verlängern sowie die Qualität zu erhalten, indem Lösungen innerhalb festgelegter Grenzwerte mittels der in Kapitel 4 beschriebenen Techniken überwacht und gewartet werden.

Für das Beizen in großtechnischem Maßstab ist es BVT, die Standzeit der Säure durch Techniken wie Elektrolyse zu verlängern. Die Säuren können außerdem extern rückgewonnen werden.

Es gibt spezielle BVT für das Anodisieren, darunter in bestimmten Einzelfällen die Rückgewinnung von Wärme aus Verdichtungsbädern. Es ist ebenfalls BVT, Ätzlauge rückzugewinnen, wenn der Verbrauch hoch ist, keine Zusatzstoffe stören, und die Oberfläche die Spezifikationen erfüllen kann. Es ist keine BVT, Spülwasserkreisläufe mit entionisiertem Wasser zu schließen, und zwar wegen der medienübergreifenden Auswirkungen des Regenerationsaufwands.

In großtechnischen Stahlbandanlagen ist es – zusätzlich zu anderen relevanten BVT – BVT,

- Echtzeitprozesssteuerungen zur Verfahrensoptimierung zu benutzen
- defekte Motoren durch energieeffiziente Motoren zu ersetzen
- Abquetschwalzen zu benutzen, um den Ein- und Austrag von Prozesslösung zu verhindern
- die Polarität der Elektroden beim elektrolytischen Entfetten und Beizen in regelmäßigen Abständen zu wechseln
- den Ölverbrauch durch die Verwendung von abgedeckten elektrostatischen Ölern gering zu halten
- den Anoden-Kathoden-Abstand bei elektrolytischen Verfahren zu optimieren
- die Leitrollenleistung durch Polieren zu verbessern
- Kantenpoliermittel zu verwenden, um Metallabscheidungen an der Bandkante zu entfernen

- Kantenabdeckungen (Blenden) zu verwenden, um überschüssige Metallabscheidungen zu vermeiden, und um eine Streuung zur Rückseite zu verhindern, wenn nur eine Seite galvanisiert wird.

Bei Leiterplatten ist es – zusätzlich zu den anderen relevanten BVT – BVT,

- Abquetschwalzen zu verwenden, um den Aus- und Eintrag von Prozesslösung zu vermeiden
- umweltverträgliche Techniken für das Bonden der Innenlagen zu verwenden
- für das Trockenresist: den Austrag zu verringern, die Konzentration und das Aufsprühen des Entwicklers zu optimieren und das entwickelte Resist aus dem Abwasser zu entfernen
- für das Ätzen: die Konzentrationen der Ätzchemikalien regelmäßig zu optimieren und beim Ammoniakätzen die Ätzlösung zu regenerieren und das Kupfer rückzugewinnen.

In Entwicklung befindliche Techniken

Für die Minimierung von Umweltauswirkungen sind derzeit einige Techniken in der Entwicklung oder begrenzt im Einsatz. die als in der Entwicklung befindliche Techniken angesehen werden. Fünf von ihnen werden in Kapitel 6 erörtert: Die Integration der Oberflächenbehandlungen in die laufende Fertigung ist in drei Fällen erfolgreich demonstriert worden, kann aber aus verschiedenen Gründen doch nicht in jedem Falle umgesetzt werden. Ein Chrom(III)-Ersatzverfahren für die Hartverchromung mittels modifiziertem Impulsstrom ist weit fortgeschritten und befindet sich jetzt im Vorlauftest bei drei typischen Anwendungen. Die Kosten für die Ausrüstung werden höher sein, was aber durch die geringeren Kosten für Energie, Chemikalien und andere Posten wieder ausgeglichen wird. An Ersatzmaterialien für Chrom(VI) bei Passivierungsbeschichtungen wird derzeit gearbeitet, um die Anforderungen beider Richtlinien zu erfüllen. Das elektrochemische Abscheiden von Aluminium und Aluminiumlegierungen aus organischen Elektrolyten ist erfolgreich demonstriert worden, bedingt aber den Einsatz explosiver und leicht entflammbarer Elektrolyte. Bei Leiterplatten können Feinstleiter-Schaltungen mit weniger Material auskommen und der Bildauftrag kann verbessert werden, und zwar bei reduziertem Chemikalieneinsatz durch Verwendung von Lasern.

Abschließende Bemerkungen

Das Dokument beruht auf über 160 Informationsquellen mit maßgebenden Informationen sowohl aus der Industrie (vor allem von Betreibern, weniger von Zulieferern) und Mitgliedstaaten. Probleme mit Daten werden im Einzelnen dargelegt: in erster Linie geht es um das Fehlen einheitlicher Mengenangaben. Die Verbrauchs- und Emissionswerte werden überwiegend nicht für einzelne Techniken, sondern für Gruppen von Techniken genannt. Dadurch sind einige BVT allgemein oder es werden keine Schlussfolgerungen gezogen, obwohl konkrete Schlussfolgerungen für Industrie und Regulierer hilfreich wären.

Im Allgemeinen bestand ein hohes Maß an Übereinstimmung, die Schlussfolgerungen betreffend, und es waren keine abweichenden Meinungen zu verzeichnen.

Der Informationsaustausch und seine Ergebnisse, d. h. das vorliegende BVT-Merkblatt, stellen einen wichtigen Schritt auf dem Weg zur Erreichung der integrierten Vermeidung und Verminderung der von der Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen ausgehenden Umweltverschmutzung dar. Mit der künftigen Arbeit könnte dieser Prozess fortgesetzt werden. Zu diesem Zweck sollten folgende Schritte unternommen werden

- Bereitstellung aktueller Informationen zum Einsatz von PFOS und dessen Alternativen sowie Ersatztechniken für die Chrom(VI)-Passivierung

- Bereitstellung von mehr mengenbezogenen Daten zu erreichten Verbesserungen im Umweltbereich, Nebenwirkungen und Kosten, insbesondere für Heizen, Kühlen, Trocknen und Wasserverbrauch/-wiederverwendung
- weitere Informationen zu neuen Techniken, die in Kapitel 6 genannt werden
- Software zur Verfahrensoptimierung für eine Reihe unterschiedlicher Verfahren und in ausgewählten Sprachen.

Weitere wichtige Empfehlungen, die über den Anwendungsbereich des vorliegenden BVT-Merkblatts hinausreichen, sich jedoch aus dem Informationsaustausch ergeben, betreffen folgende Punkte:

- die Entwicklung strategischer Umweltziele für die Industrie insgesamt
- eine Liste von Forschungsschwerpunkten der Industrie
- die Organisation von „Klubs“ oder Kooperationsaktivitäten, insbesondere für die Durchführung eines Teils dieser weiteren Arbeit
- die Nutzung eines „Klub“-Ansatzes für die Entwicklung der Rückgewinnung bestimmter Abfälle durch Dritte (speziell Metalle und Beizsäuren), wenn keine prozessintegrierten Techniken verfügbar sind
- die Entwicklung des Konzepts der „unendlichen Wiederverwertbarkeit“ für Metalle und und Metalloberflächen zur Beratung von Herstellern und Verbrauchern
- die Entwicklung und Förderung von leistungsbezogenen Normen, um die Akzeptanz neuer Techniken mit besserer Umweltverträglichkeit zu steigern.

Ferner wurden im Rahmen des Informationsaustauschs einige Bereiche ausgemacht, in denen FuE-Projekte sinnvoll wären, beispielsweise

- die Verlängerung der Standzeiten der Elektrolyte und/oder Metallrückgewinnung bei der chemischen Metallabscheidung. Diese Elektrolyte haben eine sehr begrenzte Standzeit und sind eine Hauptquelle für Metallabfälle.
- Techniken zur schnellen und preiswerten Messung der Oberfläche von Werkstücken würden der Industrie helfen, ihre Verfahren, Kosten und damit auch Verbrauch und Emissionen leichter zu kontrollieren. Die Techniken sollten eine Bezugnahme der Oberflächengröße zu anderen durchgehenden Maßen wie dem Metallverbrauch oder dem Substratdurchsatz (in Tonnen) einschließen
- Optionen für die weitere Anwendung von Techniken, die mit moduliertem Strom arbeiten und –Ausrüstungen hierfür. Diese Technik kann einige der Probleme der herkömmlichen Gleichspannungsgalvanisierung lösen.
- Verbesserung der Materialeffizienz bei einigen ermittelten Verfahren.

Die Europäische Kommission initiiert und fördert im Rahmen ihrer FuE-Programme zahlreiche Projekte, saubere Technologien, neue Abwasserbehandlungs- und -aufbereitungsverfahren sowie Managementstrategien betreffend. Diese Projekte können möglicherweise einen nützlichen Beitrag zu künftigen Überarbeitungen dieses Dokuments leisten. Die Leser werden daher gebeten, das Europäische Büro für die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (EIPPCB) über etwaige Forschungsergebnisse zu unterrichten, die für dieses Merkblatt von Bedeutung sind (siehe auch Vorwort).

VORWORT

1. Status dieses Dokuments

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Hinweise auf „die Richtlinie“ im vorliegenden Dokument auf die Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung. Wie die Richtlinie berührt auch dieses Dokument nicht die Vorschriften der Gemeinschaft über die Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz.

Dieses Dokument ist Teil einer Reihe, in der die Ergebnisse eines Informationsaustauschs zwischen den EU-Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über beste verfügbare Techniken (BVT), die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet vorgestellt werden. Es wird von der Europäischen Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie veröffentlicht und muss daher gemäß Anhang IV der Richtlinie bei der Festlegung der „besten verfügbaren Techniken” berücksichtigt werden.

2. Rechtliche Pflichten und Definition der BVT gemäß der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung

Um dem Leser das Verständnis des rechtlichen Rahmens zu erleichtern, in dem das vorliegende Dokument ausgearbeitet wurde, werden im Vorwort die wichtigsten Bestimmungen der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung beschrieben und eine Definition des Begriffs „beste verfügbare Techniken” gegeben. Diese Beschreibung muss zwangsläufig unvollständig sein und dient ausschließlich der Information. Sie hat keine rechtlichen Konsequenzen und ändert oder berührt in keiner Weise die Bestimmungen der Richtlinie.

Die Richtlinie dient der integrierten Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung, die durch die im Anhang I aufgeführten Tätigkeiten verursacht wird, damit insgesamt ein hoher Umweltschutz erreicht wird. Die Rechtsgrundlage der Richtlinie bezieht sich auf den Umweltschutz. Bei ihrer Anwendung sollten auch die anderen Ziele der Gemeinschaft, wie die Wettbewerbsfähigkeit der europäischen Industrie, berücksichtigt werden, so dass sie zu einer nachhaltigen Entwicklung beiträgt.

Im Einzelnen sieht sie ein Genehmigungsverfahren für bestimmte Kategorien industrieller Anlagen vor und verlangt sowohl von den Betreibern als auch von den Durchführungsbehörden und sonstigen Einrichtungen eine integrierte, ganzheitliche Betrachtung des Umweltverschmutzungs- und Verbrauchspotenzials der Anlage. Das Gesamtziel dieses integrierten Konzepts muss darin bestehen, das Management und die Kontrolle der industriellen Prozesse so zu verbessern, dass ein hoher Schutz der gesamten Umwelt gewährleistet ist. Von zentraler Bedeutung für dieses Konzept ist das in Artikel 3 verankerte allgemeine Prinzip, nach dem die Betreiber alle geeigneten Vorsorgemaßnahmen gegen Umweltverschmutzungen zu treffen haben, insbesondere durch den Einsatz der besten verfügbaren Techniken, mit deren Hilfe sie ihre Umweltschutzleistungen verbessern können.

Der Begriff „beste verfügbare Techniken“ ist in Artikel 2 Absatz 11 der Richtlinie definiert als „der effizienteste und fortschrittlichste Entwicklungsstand der Tätigkeiten und entsprechenden Betriebsmethoden, der spezielle Techniken als praktisch geeignet erscheinen lässt, grundsätzlich als Grundlage für die Emissionsgrenzwerte zu dienen, um Emissionen in und Auswirkungen auf die gesamte Umwelt allgemein zu vermeiden oder, wenn dies nicht möglich ist, zu vermindern.“ Weiter heißt es in der Begriffsbestimmung in Artikel 2 Absatz 11:

„Techniken“ beinhalten sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird.

Als „verfügbar“ werden jene Techniken bezeichnet, die in einem Maßstab entwickelt sind, der unter Berücksichtigung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses die Anwendung unter in dem betreffenden industriellen Sektor wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen ermöglicht, gleich, ob diese Techniken innerhalb des betreffenden Mitgliedstaats verwendet oder hergestellt werden, sofern sie zu vertretbaren Bedingungen für den Betreiber zugänglich sind.

Als „beste“ gelten jene Techniken, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzes für die Umwelt als Ganzes sind.

Anhang IV der Richtlinie enthält eine Liste von „Punkten, die bei Festlegung der besten verfügbaren Techniken im Allgemeinen wie auch im Einzelfall zu berücksichtigen sind ... unter Berücksichtigung der sich aus einer Maßnahme ergebenden Kosten und ihres Nutzens sowie des Grundsatzes der Vorsorge und Vermeidung“. Diese Punkte schließen jene Informationen ein, die von der Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 veröffentlicht werden.

Die für die Erteilung von Genehmigungen zuständigen Behörden haben bei der Festlegung der Genehmigungsauflagen die in Artikel 3 verankerten allgemeinen Prinzipien zu berücksichtigen. Diese Genehmigungsauflagen müssen Emissionsgrenzwerte enthalten, die gegebenenfalls durch äquivalente Parameter oder technische Maßnahmen erweitert oder ersetzt werden. Entsprechend Artikel 9 Absatz 4 der Richtlinie müssen sich diese Emissionsgrenzwerte, äquivalenten Parameter und technischen Maßnahmen unbeschadet der Einhaltung der Umweltqualitätsnormen auf die besten verfügbaren Techniken stützen, ohne dass die Anwendung einer bestimmten Technik oder Technologie vorgeschrieben wird. Hierbei sind die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr Standort und die jeweiligen örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. In jedem Fall haben die Genehmigungsauflagen Vorkehrungen zur weitestgehenden Verminderung weiträumiger oder grenzüberschreitender Umweltverschmutzungen vorzusehen und einen hohen Schutz für die Umwelt als Ganzes sicherzustellen.

Gemäß Artikel 11 der Richtlinie haben die Mitgliedstaaten dafür zu sorgen, dass die zuständigen Behörden die Entwicklungen bei den besten verfügbaren Techniken verfolgen oder darüber informiert sind.

3. Ziel des Dokuments

Entsprechend Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie hat die Kommission „einen Informationsaustausch zwischen den Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über die besten verfügbaren Techniken, die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet“ durchzuführen und die Ergebnisse des Informationsaustausches zu veröffentlichen.

Der Zweck des Informationsaustausches ist unter der Erwägung 25 der Richtlinie erläutert, in der es heißt: „Die Entwicklung und der Austausch von Informationen auf Gemeinschaftsebene über die besten verfügbaren Techniken werden dazu beitragen, das Ungleichgewicht auf technologischer Ebene in der Gemeinschaft auszugleichen, die weltweite Verbreitung der in der Gemeinschaft festgesetzten Grenzwerte und der angewandten Techniken zu fördern und die Mitgliedstaaten bei der wirksamen Durchführung dieser Richtlinien zu unterstützen.“

Zur Unterstützung der unter Artikel 16 Absatz 2 vorgesehenen Maßnahmen hat die Kommission (GD Umwelt) ein Informationsaustauschforum (IEF) geschaffen, unter dessen Schirmherrschaft mehrere technische Arbeitsgruppen eingesetzt wurden. Bei diesem Forum und in den technischen Arbeitsgruppen sind, wie in Artikel 16 Absatz 2 verlangt, sowohl die Mitgliedstaaten als auch die Industrie vertreten.

In dieser Dokumentenreihe werden der Informationsaustausch, wie er gemäß Artikel 16 Absatz 2 stattgefunden hat, genau wiedergegeben und der Genehmigungsbehörde Referenzinformationen für die Genehmigungsauflagen zur Verfügung gestellt. Mit ihren Informationen

über die besten verfügbaren Techniken sollen diese Dokumente als ein wertvolles Mittel zur Verbesserung der Umweltschutzleistung dienen.

4. Informationsquellen

Dieses Dokument enthält eine Zusammenfassung von Informationen, die aus verschiedenen Quellen, einschließlich sachkundiger Angaben der zur Unterstützung der Kommission geschaffenen Arbeitsgruppen, stammen und von den Dienststellen der Kommission geprüft wurden. Alle Beiträge werden dankbar anerkannt.

5. Anleitung zum Verständnis und zur Benutzung des Dokuments

Die im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen sind als Unterstützung bei der Bestimmung der BVT in speziellen Fällen gedacht. Bei der Bestimmung der BVT und bei den auf BVT basierenden Genehmigungsauflagen ist stets vom Gesamtziel, d. h. einem hohen Schutz für die Umwelt als Ganzes, auszugehen.

Der verbleibende Teil dieses Abschnitts beschreibt, welche Art von Informationen die einzelnen Kapitel des Dokuments enthalten.

Kapitel 1 und 2 geben allgemeine Informationen über die Branche und über die in der Branche angewandten industriellen Verfahren. Kapitel 3 enthält Daten und Angaben über die Emissions- und Verbrauchswerte bestehender Anlagen. Sie zeigen den Stand zum Zeitpunkt der Erarbeitung des Dokuments.

In Kapitel 4 werden eingehender die Verfahren zur Emissionsverminderung und andere Methoden beschrieben, die als die wichtigsten für die Bestimmung der BVT wie auch für die auf BVT basierenden Genehmigungsauflagen betrachtet werden. Diese Informationen schließen die Verbrauchs- und Emissionswerte ein, die sich mit dem jeweiligen Verfahren erreichen lassen, einige Vorstellungen über die mit der jeweiligen Technik verbundenen Kosten und die medienübergreifenden Aspekte sowie Angaben über die Anwendbarkeit der Technik in Anlagen, die der IVU-Genehmigung unterliegen, z. B. neue, bestehende, große oder kleine Anlagen. Verfahren, die allgemein als veraltet gelten, wurden nicht berücksichtigt.

In Kapitel 5 werden die Verfahren und die Emissions- und Verbrauchswerte aufgeführt, die allgemein den Anforderungen an die besten verfügbaren Techniken entsprechen. Dabei geht es darum, allgemeine Angaben über die Emissions- und Verbrauchswerte bereitzustellen, die für die auf BVT basierenden Genehmigungsauflagen oder für allgemein verbindliche Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8 als Bezug gelten können. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass es sich in diesem Dokument nicht um Vorschläge für Emissionsgrenzwerte handelt. Bei den Genehmigungsauflagen sind lokale, standortspezifische Faktoren wie die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr Standort und die örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. Ferner ist bei bestehenden Anlagen die wirtschaftliche und technische Vertretbarkeit einer Modernisierung zu beachten. Allein die angestrebte Sicherung eines hohen Schutzes für die Umwelt als Ganzes erfordert nicht selten ein Abwägen der einzelnen Umweltauswirkungen, das wiederum oft von lokalen Erwägungen beeinflusst wird.

Obgleich im vorliegenden Dokument der Versuch unternommen wird, einige dieser Aspekte aufzugreifen, ist eine umfassende Behandlung in diesem Rahmen nicht möglich. Somit sind die in Kapitel 5 aufgeführten Verfahren und Zahlenwerte nicht notwendigerweise auf alle Anlagen anwendbar. Andererseits verlangt die Pflicht zur Sicherung eines hohen Umweltschutzes einschließlich einer weitestgehenden Verminderung der weiträumigen oder grenzüberschreitenden Umweltverschmutzung, dass Genehmigungsauflagen nicht aus rein lokalen Erwägungen festgesetzt werden. Daher ist die vollständige Berücksichtigung der im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen durch die Genehmigungsbehörden von größter Bedeutung.

Da sich die besten verfügbaren Techniken mit der Zeit ändern, wird dieses Dokument bei Bedarf überprüft und aktualisiert. Stellungnahmen und Vorschläge sind an das Europäische IPPC-Büro beim Institut für technologische Zukunftsforschung zu senden:

Edificio Expo, c/ Inca Garcilaso s/n, E-41092 Sevilla, Spanien
Telefon: +34 95 4488 284
Fax: +34 95 4488 426
E-Mail: eippcb@jrc.es
Internet: http://eippcb.jrc.es

Beste verfügbare Techniken für die Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen

ZUSAMMENFASSUNG I

VORWORT XI

UMFANG LI

1 ALLGEMEINE INFORMATIONEN ZUR OBERFLÄCHENBEHANDLUNG VON METALLEN UND KUNSTSTOFFEN 1

1.1 Industriezweige, die Oberflächen behandeln 2
1.2 Industriestruktur und wirtschaftlicher Hintergrund 4
1.2.1 Art und Größe der Anlagen 4
1.2.2 Lebensdauer der Einrichtungen 5
1.2.3 Technische Merkmale der Anlagen 5
1.2.4 Marktstruktur 5
1.2.4.1 Wettbewerbssituation 5
1.2.4.2 Marktgröße 6
1.2.4.3 Auf dem Markt befindliche Ersatzverfahren 6
1.2.5 Zusammenfassung der allgemeinen wirtschaftlichen Situation 7
1.3 Spezielle Tätigkeitsfelder des Industriezweigs 7
1.3.1 Anodisieren von Aluminium Platten und Profile für Bauten 16
1.3.2 Großanlagen für die Beschichtung von Stahlband 7
1.3.3 Anodisieren von Bändern und Platten für lithographische (Offset-) Druckplatten 9
1.3.4 Bandbehandlung von Aluminium 12
1.3.5 Gedruckte Schaltungen 12
1.4 Umwelttechnische Schwerpuktsthemen 12
1.4.1 Allgemeines 14
1.4.2 Wasser 14
1.4.3 Energie 14
1.4.4 Substanzen von Bedeutung 15
1.4.4.1 Metalle 16
1.4.4.2 Zyanide 18
1.4.4.3 Chlorbleichlauge, Chlor und AOX 19
1.4.4.4 Netzmittel 19
1.4.4.5 Komplexbildner 19
1.4.4.6 Säuren und Laugen 19
1.4.4.7 Andere Ionen 20
1.4.4.8 Lösemittel 20
1.4.4.9 Stäube 20
1.4.4.10 Abfälle 20
1.4.5 Weitere Emissionen 20
1.4.5.1 Lärm 20
1.4.5.2 Gerüche 21

EXECUTIVE SUMMARY I

PREFACE XI

SCOPE LI

1 GENERAL INFORMATION ON THE SURFACE TREATMENT OF METALS AND PLASTICS 1

1.1 Industries using surface treatments 2
1.2 Industry structure and economic background 4
1.2.1 Type and size of installations 4
1.2.2 Equipment lifetime 5
1.2.3 Technical characteristics of installations 5
1.2.4 Market structure 5
1.2.4.1 Competition 5
1.2.4.2 Extent of the market 6
1.2.4.3 Market substitutes 6
1.2.5 Summary of general economic situation 7
1.3 Specific industry activities 7
1.3.1 Anodising of aluminium architectural panels and profiles 16
1.3.2 Large scale continuous coating of steel 7
1.3.3 Coil and sheet anodising for lithographic (offset) printing plates 9
1.3.4 Continuous coil processing of aluminium 12
1.3.5 Printed circuit boards 12
1.4 Key environmental issues 12
1.4.1 Overall 14
1.4.2 Water 14
1.4.3 Energy 14
1.4.4 Substances of concern 15
1.4.4.1 Metals 16
1.4.4.2 Cyanides 18
1.4.4.3 Hypochlorite, chlorine and AOX 19
1.4.4.4 Surfactants 19
1.4.4.5 Complexing agents 19
1.4.4.6 Acids and alkalis 19
1.4.4.7 Other ions 20
1.4.4.8 Solvents 20
1.4.4.9 Dusts 20
1.4.4.10 Wastes 20
1.4.5 Other emissions 20
1.4.5.1 Noise 20
1.4.5.2 Odour 21

2	**ANGEWANDTE PROZESSE UND TECHNIKEN**	**23**
2.1	Anlieferung und Lagerung – Werkstücke und Verbrauchsrohstoffen	27
2.1.1	Zur Behandlung angelieferte Werkstücke und/oder Substrate	27
2.1.2	Verbrauchsrohstoffe	28
2.2	Techniken zum Behandeln und Beladen vor der Behandlung	29
2.3	Vorbehandel der Werkstücke oder Substrate	31
2.3.1	Mechanische Vorbehandlung	31
2.3.1.1	Schleifen und Polieren	31
2.3.1.2	Strahlen (abrasiv)	32
2.3.1.3	Entgraten und/oder Gleitschleifen	32
2.3.2	Elektrolytisches und chemisches Polieren	32
2.3.2.1	Elektropolieren	33
2.3.2.2	Elektropolieren durch elektrische Endladung (auch unter Plasma-Elektropolieren bekannt)	33
2.3.2.3	Elektrolytische und chemische Polierverfahren für Aluminium	34
2.3.3	Lösemittelentfettung	34
2.3.4	Reinigen in wässrigen Lösungen	35
2.3.5	Weitere Reinigungstechniken	36
2.3.5.1	Luftmesser	36
2.3.5.2	Zentrifugen	36
2.3.5.3	Trockeneis	36
2.3.5.4	Manuelles Abwischen	36
2.3.6	Beizen, Dekapieren und Reinigen	37
2.3.7	Ätzen und Dekapieren von Aluminium	38
2.3.8	Elektrolytisches Beizen, Aktivieren und Entfetten	38
2.3.9	Metallstrippen	39
2.3.10	Vorbehandeln von Kunststoff (Ätzen)	39
2.3.10.1	Konditionieren von Kunsststoff	39
2.3.10.2	Ätzen oder Beizen von Kunststoff	40
2.4	Austrag und Spülen	40
2.5	Hauptbehandlung	41
2.5.1	Verkupfern und elektrolytisches Abscheiden von Kupferlegierungen	41
2.5.1.1	Zyanidisch Kupfer	42
2.5.1.2	Sauer Kupfer	42
2.5.1.3	Pyrophoshatkupfer	43
2.5.1.4	Messing	43
2.5.1.5	Bronze	43
2.5.2	Vernickeln	44

2	**APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES**	**23**
2.1	Delivery and storage – workpieces and consumable raw materials	27
2.1.1	Incoming workpiece and/or substrates to be treated	27
2.1.2	Consumable raw materials	28
2.2	Handling techniques for processing and loading for processing	29
2.3	Workpiece or substrate pretreatment	31
2.3.1	Mechanical pretreatment	31
2.3.1.1	Linishing and polishing	31
2.3.1.2	Abrasive blasting	32
2.3.1.3	Deburring and/or tumbling	32
2.3.2	Electrolytic and chemical polishing	32
2.3.2.1	Electropolishing	33
2.3.2.2	Electropolishing with electric discharge (also known as plasma-electrolytic polishing)	33
2.3.2.3	Electrolytic and chemical polishing processes for aluminium	34
2.3.3	Solvent degreasing	34
2.3.4	Aqueous cleaning	35
2.3.5	Other cleaning techniques	36
2.3.5.1	Air knives	36
2.3.5.2	Centrifuges	36
2.3.5.3	Dry ice	36
2.3.5.4	Hand wiping	36
2.3.6	Pickling, descaling and desmutting	37
2.3.7	Etching and descaling of aluminium	38
2.3.8	Electrolytically assisted pickling, activation and degreasing	38
2.3.9	Metal stripping	39
2.3.10	Pretreatment of plastics (etching)	39
2.3.10.1	Conditioning of plastics	39
2.3.10.2	Etching or pickling of plastic	40
2.4	Drag-out and rinsing	40
2.5	Core activities	41
2.5.1	Copper and copper alloy plating	41
2.5.1.1	Cyanide copper	42
2.5.1.2	Acid copper	42
2.5.1.3	Pyrophosphate copper	43
2.5.1.4	Brass	43
2.5.1.5	Bronze	43
2.5.2	Nickel electroplating	44

2.5.2.1	Wattssche Nickelelktrolyte	45	2.5.2.1	Watts-type nickel solutions	45
2.5.2.2	Nickelsulphmat-Elktrolyte	46	2.5.2.2	Nickel sulphamate-based solutions	46
2.5.2.3	Nickelchlorid-Elektrolyte	47	2.5.2.3	Nickel chloride-based solutions	47
2.5.2.4	Nickelsulfat-Elektrolyte	47	2.5.2.4	Nickel sulphate-based solutions	47
2.5.2.5	Weitere Nickel-Elktrolyte	47	2.5.2.5	Other nickel plating solutions	47
2.5.2.6	Nickelllegierungs-Elektrolyte	47	2.5.2.6	Nickel alloy plating solutions	47
2.5.3	Verchromen	48	2.5.3	Chromium plating	48
2.5.3.1	Glanzverchromen (sechswertige Chromelektrolyte)	49	2.5.3.1	Bright chromium plating (hexavalent chromium electrolytes)	49
2.5.3.2	Glanzverchromen (dreiwertige Chromelektrolyte)	49	2.5.3.2	Bright chromium plating (trivalent chromium electrolytes)	49
2.5.3.3	Schwarzverchromen…	49	2.5.3.3	Black chromium plating	49
2.5.3.4	Hartverchromen	50	2.5.3.4	Hard chromium plating	50
2.5.4	Verzinken und elektrolytisches Abscheiden von Zinklegierungen	50	2.5.4	Zinc and zinc alloy plating	50
2.5.4.1	Alkalisch-zyanidische Verzinkung	51	2.5.4.1	Alkaline cyanide zinc..	51
2.5.4.2	Alkalisch-zyanidfreie Verzinkung	51	2.5.4.2	Alkaline cyanide-free zinc	51
2.5.4.3	Sauer Verzinken	52	2.5.4.3	Acid zinc	52
2.5.4.4	Elektolytisches Abscheiden von Zinklegierungen.	52	2.5.4.4	Zinc alloy plating	52
2.5.5	Verkadmen	53	2.5.5	Cadmium plating.	53
2.5.6	Verzinnen und elektrolytisches Abscheiden von Zinnlegierungen	54	2.5.6	Tin and alloy plating	54
2.5.7	Elektrolytisches Abscheiden von Edelmetallen	54	2.5.7	Precious metal plating.	54
2.5.7.1	Silber	55	2.5.7.1	Silver	55
2.5.7.2	Gold	55	2.5.7.2	Gold	55
2.5.7.3	Palladium und seine Legierungen	56	2.5.7.3	Palladium and alloys…	56
2.5.7.4	Rhodium	56	2.5.7.4	Rhodium	56
2.5.7.5	Platin	47	2.5.7.5	Platinum	47
2.5.8	Autokatalytische (stromlose) Abscheidung (katalytische, chemisch-reduktive Abscheidung)	47	2.5.8	Autocatalytic plating (catalytic chemically reduced coatings)	47
2.5.8.1	Autokatalische Vernickelung von Metallen	48	2.5.8.1	Autocatalytic nickel on metals	48
2.5.8.2	Autokatalytische Vernickelung von Kunststoffen	48	2.5.8.2	Autocatalytic nickel coating for plastics	48
2.5.8.3	Autokatalytische Verkupferung von Metallen und Kunststoffen	49	2.5.8.3	Autocatalytic copper on metals and plastics	49
2.5.9	Tauch- oder Sudmetallisierung – nicht katalytische, chemisch-reduktive Abscheidung	50	2.5.9	Immersion or displacement coatings – non-catalytic chemically reduced coatings	50
2.5.10	Elektrophoretische Beschichtung	50	2.5.10	Electropainting or electrocoating	50
2.5.11	Elektrophoretische Lackierung	50	2.5.11	Lacquering	50
2.5.12	Beölen	50	2.5.12	Oiling	50
2.5.13	Anodisieren	51	2.5.13	Anodising	51
2.5.13.1	Anodisieren von Aluminium in einem Sulfatelektrolyten	52	2.5.13.1	Sulphuric acid anodising of aluminium	52
2.5.13.2	Anodisiern von Aluminium in einem Chromsauren Elektrolyten	52	2.5.13.2	Chromic acid anodising of aluminium	52

2.5.13.3	Anodisiern von Magnesium, Titan, Tantal und Niob	53
2.5.13.4	Anodiseiren in einem phosphorsauren Elektrolyten	54
2.5.14	Farbanodisieren von Aluminium	54
2.5.14.1	Tauch-Färben	55
2.5.14.2	Elektrolytisch Färben	56
2.5.14.3	Interferenz-Färben	56
2.5.14.4	Integral-Färben	56
2.5.15	Sealing (Verdichten) nach Anodisieren	57
2.5.15.1	Heißverdichten	68
2.5.15.2	Kaltverdichten	68
2.5.16	Phosphatieren	68
2.5.16.1	Alkalisch Phosphatieren	69
2.5.16.2	Zink-Phosphatieren	70
2.5.16.3	Mangan-Phosphatieren	71
2.5.17	Chrom-Konversionsschichten	71
2.5.17.1	Chrom(VI)-Konversionsschichten	72
2.5.17.2	Chrom(VI)-Konversionsschichten auf elektrolytisch abgeschiedenem Zink	72
2.5.17.3	Chrom(VI)-Konversionsschichten auf Kupfer, Messing und Bronze	72
2.5.17.4	Chrom(VI)-Konversionsschichten auf Aluminium	72
2.5.17.5	Chrom(VI)-Konversionsschichten auf Magnesium und seinen Legierungen	73
2.5.17.6	Chrom(III)-Konversionsschichten auf Aluminium und elektrolytisch abgeschiedenem Zink	73
2.5.17.7	Opcoats auf Chromatschichten	74
2.5.18	Metallfärben	74
2.5.19	Glanzbrennen	75
2.5.20	Chemisch Schwarzfärben – Oxidschichten	75
2.5.21	Glänzen	76
2.5.22	Ätzen – Alkalisches Ätzen von Aluminium	76
2.5.23	Chemisches Formteilätzen	77
2.6	Nachbehandlung	78
2.6.1	Trocknen mit Heißwasser	78
2.6.2	Trocknen mit Heißluft	78
2.6.3	Trocknen mit Luftmesser	78
2.6.4	Wärmebehandlung zum Austreiben des Wasserstoffs (Tempern)	79
2.7	Übliche Techniken für die Wasser- und abwasserbehandlung, Wartung von Prozesslösungen und Rückgewinnung von Stoffen	79
2.7.1	Filtration	79
2.7.2	Absorptionstechniken	79

2.5.13.3	Anodising of magnesium, titanium, tantalum and niobium	53
2.5.13.4	Phosphoric acid anodising	54
2.5.14	Colour anodising on aluminium	54
2.5.14.1	Immersion colouring	55
2.5.14.2	Electrolytic colouring	56
2.5.14.3	Interference colouring	56
2.5.14.4	Integral colouring	56
2.5.15	Sealing following anodising	57
2.5.15.1	Hot sealing	68
2.5.15.2	Cold sealing	68
2.5.16	Phosphating layer conversion coatings	68
2.5.16.1	Alkali phosphating	69
2.5.16.2	Zinc phosphating	70
2.5.16.3	Manganese phosphating	71
2.5.17	Chromium conversion coatings	71
2.5.17.1	Chromium (VI) conversion coatings	72
2.5.17.2	Chromium (VI) conversion coatings on electroplated zinc layers	72
2.5.17.3	Chromium (VI) conversion coatings on copper, brass and bronze	72
2.5.17.4	Chromium (VI) conversion coatings on alum	72
2.5.17.5	Chromium (VI) conversion coatings on magnesium and its alloys	73
2.5.17.6	Trivalent chromium (Cr(III)) conversion coatings on aluminium and electroplated zinc	73
2.5.17.7	Topcoatings for chromate conversion coatings	74
2.5.18	Metal colouring	74
2.5.19	Bright dipping	75
2.5.20	Chemical blacking – oxide coatings	75
2.5.21	Brightening	76
2.5.22	Etching – Alkaline etching of aluminium	76
2.5.23	Chemical milling	77
2.6	After treatment activities	78
2.6.1	Drying using hot water	78
2.6.2	Drying using hot air	78
2.6.3	Drying using air knives	78
2.6.4	Heat treatment for hydrogen de-embrittlement	79
2.7	Common techniques for water and waste water treatment, process solution maintenance and materials recovery	79
2.7.1	Filtration	79
2.7.2	Absorption techniques	79

2.7.3	Kristallisation	80	2.7.3	Crystallisation	80
2.7.4	Atmosphärische Verdunstung	80	2.7.4	Atmospheric evaporation	80
2.7.5	Vakuumverdampfung	80	2.7.5	Vacuum evaporation	80
2.7.6	Elektrolyse - Ausmetallisieren	80	2.7.6	Electrolysis – plating out	80
2.7.7	Elektrolyse – Oxidieren	81	2.7.7	Electrolysis – oxidation	81
2.7.8	Ionenaustausch - Harze	81	2.7.8	Ion exchange – resin	81
2.7.9	Elektrodeionisieren	81	2.7.9	Electrodeionisation	81
2.7.10	Säure- (Harz) Sorption	81	2.7.10	Acid (resin) sorption	81
2.7.11	Flüssig.Flüssig-Ionenaustausch	81	2.7.11	Ion exchange – liquid/liquid	81
2.7.12	Membranfiltration	81	2.7.12	Membrane filtration	81
2.7.13	Umkehrosmose	82	2.7.13	Reverse osmosis	82
2.7.14	Diffusionsdialyse	82	2.7.14	Diffusion dialysis	82
2.7.15	Membranelektrolyse	82	2.7.15	Membrane electrolysis	82
2.7.16	Elektrodialyse	82	2.7.16	Electrodialysis	82
2.8	Behandlung in Trommeln	82	2.8	Barrel processing	82
2.8.1	Vorbereitung der Werkstücke	82	2.8.1	Workpiece preparation	82
2.8.2	Hauptbehandlungen	82	2.8.2	Core activities	82
2.8.3	Trocknen von in Trommeln behandelten Teilen	83	2.8.3	Drying for barrelled components	83
2.9	Großanlagen für Bandbehandlung	83	2.9	Continuous coil – large scale steel	83
2.9.1	Einlaufvorrichtungen	84	2.9.1	Entry equipment	84
2.9.2	Spülen und Austrag	84	2.9.2	Rinsing and drag-out	84
2.9.3	Vorbehandlung	84	2.9.3	Pretreatment	84
2.9.3.1	Entfetten und Reinigen	84	2.9.3.1	Degreasing and cleaning	84
2.9.3.2	Beizen	85	2.9.3.2	Pickling	85
2.9.4	Galvanische Beschichtung	85	2.9.4	Coating activities – electroplating	85
2.9.5	Beölen	89	2.9.5	Coating activities – oiling	89
2.9.6	Konversionsbehandlung der abgeschiedenen Schichten	89	2.9.6	Layer conversion activities	89
2.9.7	Nachbehandlung	89	2.9.7	After treatment activities	89
2.9.7.1	Trocknen	89	2.9.7.1	Drying	89
2.9.7.2	Entladen - Auslaufbandspeicher	89	2.9.7.2	Unloading - exit looper	89
2.9.8	Elektroölytische Verzinkung und Vernickelung von Band	90	2.9.8	Continuous electrolytic zinc or zinc nickel plating activities	90
2.9.8.1	Einlaufvorrichtungen	90	2.9.8.1	Entry equipment	90
2.9.8.2	Entfetten	90	2.9.8.2	Degreasing	90
2.9.8.3	Trocknen	92	2.9.8.3	Drying	92
2.9.8.4	Einlaufbandspeicher und Ausgleich der Bandspannung	92	2.9.8.4	Entry looper and tension leveller	92
2.9.8.5	Elektrolytische Entfettung	93	2.9.8.5	Electrolytic degreasing	93
2.9.8.6	Beizen	94	2.9.8.6	Pickling	94
2.9.8.7	Galvanisieren	95	2.9.8.7	Electroplating	95
2.9.8.8	Strippolieren	96	2.9.8.8	Strip polisher	96
2.9.8.9	Phosphatieren	97	2.9.8.9	Phosphating	97
2.9.8.10	Chromatieren und Spülen	97	2.9.8.10	Full chromating and chromate rinsing	97
2.9.8.11	Beölen	98	2.9.8.11	Oiling	98
2.9.8.12	Auslaufsbandspeicher	98	2.9.8.12	Exit looper	98
2.9.9	Elektrolytisch Verzinnen von Band	98	2.9.9	Continuous electrolytic tin plating activities	98
2.9.9.1	Entfetten und Reinigen	99	2.9.9.1	Degreasing and cleaning	99
2.9.9.2	Beizen	100	2.9.9.2	Pickling	100
2.9.9.3	Elektrolytisch Verzinnen	101	2.9.9.3	Tin plating	101
2.9.9.4	Austrag	102	2.9.9.4	Drag-out	102
2.9.9.5		102	2.9.9.5	Differential marking	102
2.9.9.6	Aufschmelzen – Erzeugen einer glänzenden Zinnschicht	102	2.9.9.6	Reflow – tin brightening	102
2.9.9.7	Passivieren	103	2.9.9.7	Passivation treatments	103
2.9.9.8	Beölen	104	2.9.9.8	Oiling	104

2.9.10	Elektrolytisch Verchromen von Stahlband	105	2.9.10	Continuous electrolytic chromium plating activities (electrolytic chromium coating of steel – ECCS)	105
2.9.10.1	Entfetten und Reinigen	105	2.9.10.1	Degreasing and cleaning	105
2.9.10.2	Beizen	105	2.9.10.2	Pickling	105
2.9.10.3	Elektrolytisch Verchromen	107	2.9.10.3	Chromium plating	107
2.9.10.4	Austrag und Spülen	107	2.9.10.4	Drag-out and rinsing	107
2.9.10.5	Beölen	108	2.9.10.5	Oiling	108
2.9.11	Elektrolytisch Verbleien von Stahlband	108	2.9.11	Continuous electrolytic lead coating of steel	108
2.10	Herstellen von Aluminiumblechen für den Offsetdruck	108	2.10	Sheet processing for aluminium lithography plates	108
2.10.1	Oberflächenaufrauen	108	2.10.1	Surface graining	108
2.10.2	Anodische Oxidation (Anodisieren)	109	2.10.2	Anodic oxidation (anodising)	109
2.10.3	Nachbehandlung	109	2.10.3	Post-treatment	109
2.10.4	Beschichten und Foldebehandlung	109	2.10.4	Coating and further processing	109
2.11	Herstellen Gedruckter Schaltungen	109	2.11	Printed circuit board manufacturing	109
2.11.1	Vorbereitungsschritte	110	2.11.1	Preparatory operations	110
2.11.1.1	Plattendesign	114	2.11.1.1	Design of board	114
2.11.1.2	Herstellen der Fotovorlagen (Fotografisches Labor)	114	2.11.1.2	Generation of phototools (photo lab)	114
2.11.1.3	Siebdrucken	114	2.11.1.3	Screen printing	114
2.11.2	Produktionsschritte	115	2.11.2	Production steps	115
2.11.2.1	Mechanische und chemische Vorbehandlung	115	2.11.2.1	Mechanical and chemical preparation	115
2.11.2.2	Bohren	116	2.11.2.2	Drilling	116
2.11.2.3	Herstellen des Leiterbildes	116	2.11.2.3	Generation of the primary image	116
2.11.2.4	Durchkontaktieren (PTH)	120	2.11.2.4	Plating through holes (pth, through hole plating)	120
2.11.2.5	Elektrolytisches Herstellen der Leiterbahnen	122	2.11.2.5	Electroplating of conductive Pattern	122
2.11.2.6	Haftfestes Verbinden der Innenlagen	124	2.11.2.6	Inner layer bonding adhesion	124
2.11.2.7	Laminieren	124	2.11.2.7	Lamination	124
2.11.2.8	Resist-Strippen	125	2.11.2.8	Resist stripping	125
2.11.2.9	Ätzen	127	2.11.2.9	Etching	127
2.11.2.10	Zinn-Strippen	128	2.11.2.10	Tin stripping	128
2.11.2.11	Aufbringen der Lötstopmaske	129	2.11.2.11	Application of solder mask	129
2.11.3	Zusätzliche Oberflächenbehandlungsschritte	131	2.11.3	Additional surface finishing activities	131
2.11.3.1	Aufbringen der Lötschicht	131	2.11.3.1	Solder application	131
2.11.3.2	Nickel-Gold und/oder Nickel-Zinn	132	2.11.3.2	Nickel gold and/or tin	132
2.11.3.3	Organische Passivierung	132	2.11.3.3	Organic passivation	132
2.11.3.4	Weitere Aktivitäten – Strippen (Entfernen der Metallschicht) von Gestellen und Behandlungskörben	132	2.11.3.4	Other activities – Stripping (de-metallising) racks and plating baskets	132
2.12	Versorgung	132	2.12	Utility inputs	132
2.12.1	Energie	132	2.12.1	Energy	132
2.12.1.1	Elektrische Energie	133	2.12.1.1	Electricity	133
2.12.1.2	Beheizen der Prozesslösungen mit fossilen Brennstoffen	133	2.12.1.2	Fossil fuels and process heating	133
2.12.1.3	Kühlen der Prozesslösungen	134	2.12.1.3	Cooling of process solutions	134
2.12.1.4	Weiterer Enrgiebedarf in der Anlag	134	2.12.1.4	Other energy requirements within the installation	134
2.12.2	Wasser	134	2.12.2	Water	134
2.13	Vermindern potentieller Emissionen in die Umwelt	135	2.13	Abatement of potential releases to the environment	135

2.13.1 Abwasser ... 135
2.13.1.1 Behandlungstechniken ... 137
2.13.1.2 Organische Stoffe ... 137
2.13.1.3 Säuren und Laugen ... 138
2.13.1.4 Sondermaterielien ... 139
2.13.1.5 Metallionen ... 139
2.13.1.6 Reduzieren von Metalloxiden ... 139
2.13.1.7 Ausfällen von Metallhydroxiden oder –sulfiden ... 139
2.13.1.8 Komplexbildner ... 141
2.13.1.9 Stickstoffhaltige Materielien ... 141
2.13.1.10 Zyanide ... 142
2.13.1.11 Sulfide ... 142
2.13.1.12 Fluoride ... 142
2.13.1.13 Phosphorverbindungen ... 142
2.13.1.14 Weitere Salze ... 142
2.13.1.15 Endbehandlung der Abwässer (Feinreinigung) ... 143
2.13.2 Abfälle ... 143
2.13.2.1 Schlammentwässerung ... 143
2.13.2.2 Schlammtrocknung ... 143
2.13.2.3 Flüssige Abfälle ... 143
2.13.2.4 Weitere feste Abfälle ... 143
2.13.2.5 Schlammverfestigung ... 144
2.13.2.6 Bewertung der Abfälle ... 144
2.13.3 Abgase und ander gasförmige Emissionen ... 144
2.13.3.1 Emissionsquellen und Emissionsarten ... 144
2.13.3.2 Maßnahmen zumReduzieren von Emissionen ... 145
2.13.3.3 Abluftsysteme ... 145
2.13.3.4 Abgasbehandlung ... 145
2.13.4 Lärm ... 146

3 DERZEITIGE VERBRAUCHS- UND EMMISSIONSWERTE DER OBER-FLÄCHENBEHANDLUNG VON METALLEN UNDKUNSTSTOFFEN ... 147

3.1 Einführung – Versorgung und Rohstoffe ... 147
3.2 Verbrauchs- und Emissionswerte – Versorgung ... 148
3.2.1 Energie ... 148
3.2.2 Wasser ... 148
3.2.3 Verbrauchs- und Emissionswerte.- Rohstoffe ... 149
3.2.3.1 Vorbehandlung - Entfetten ... 149
3.2.3.2 Beizen ... 150
3.2.3.3 Spülen ... 151
3.2.3.4 Hauptbehandlungen ... 151
3.3 Gesamtemissionen ... 154
3.3.1 Abwasser ... 154
3.3.1.1 Schlussfolgerungen bezüglich der Abwasseremissionen ... 161
3.3.2 Abfall ... 164
3.3.3 Emissionen in die Atmosphäre ... 165
3.3.3.1 Schlussfolgerungen bezüglich der Emissionen in die Atmosphäre ... 174

2.13.1 Waste water ... 135
2.13.1.1 Treatment techniques ... 137
2.13.1.2 Organic materials ... 137
2.13.1.3 Acids and alkalis ... 138
2.13.1.4 Particulate material ... 139
2.13.1.5 Metals – soluble anions ... 139
2.13.1.6 Reduction of oxidation state of metal ions ... 139
2.13.1.7 Precipitation of metallic floc ... 139
2.13.1.8 Complexing (sequestering, chelating) agents ... 141
2.13.1.9 Nitrogenous materials ... 141
2.13.1.10 Cyanides ... 142
2.13.1.11 Sulphide ... 142
2.13.1.12 Fluorides ... 142
2.13.1.13 Phosphated compounds ... 142
2.13.1.14 Other salts ... 142
2.13.1.15 Final cleaning of effluent (polishing) ... 143
2.13.2 Wastes ... 143
2.13.2.1 Sludge dewatering ... 143
2.13.2.2 Sludge drying ... 143
2.13.2.3 Liquid wastes ... 143
2.13.2.4 Other solid wastes ... 143
2.13.2.5 Sludge stabilisation ... 144
2.13.2.6 Valorisation of wastes ... 144
2.13.3 Waste gases and other airborne emissions ... 144
2.13.3.1 Emission sources and types ... 144
2.13.3.2 Measures for reducing emissions ... 145
2.13.3.3 Extraction systems ... 145
2.13.3.4 Waste gas treatments ... 145
2.13.4 Noise ... 146

3 CURRENT EMISSION AND CONSUMPTION LEVELS FOR THE SURFACETREATMENT OF METALS AND PLASTICS ... 147

3.1 Introduction – utilities and input materials ... 147
3.2 Consumptions and emissions – utilities ... 148
3.2.1 Energy ... 148
3.2.2 Water ... 148
3.2.3 Consumptions and emissions – materials ... 149
3.2.3.1 Pretreatment – degreasing ... 149
3.2.3.2 Pickling ... 150
3.2.3.3 Rinsing ... 151
3.2.3.4 Core surface treatments ... 151
3.3 Overall emissions ... 154
3.3.1 Waste water ... 154
3.3.1.1 Conclusions for waste water emissions ... 161
3.3.2 Waste ... 164
3.3.3 Air emissions ... 165
3.3.3.1 Conclusions for emissions to air ... 174

3.3.4 Lärm..... 178
3.4 Verbrauchs- und Emissionswerte für weitere Aktivitäten 179
3.4.1 Elektrolytisch Verzinnen und Verchromen von Stahlband (ECCS)..... 179
3.4.2 Elektrolytisches Verzinken von und Abscheiden von Nickel-Zink auf Stahlband..... 181
3.4.3 Herstellen Gedruckter Schaltungen.... 182
3.4.3.1 Wasserverbrauch beim Herstellen Gedruckter Schaltungen..... 182
3.4.3.2 Rohstoffe und Hilfsstoffe und Möglichkeiten ihrer Entsorgung..... 182
3.4.3.3 Abwasser aus der Fertigung von Gedruckten Schaltungen 186
3.4.3.4 Abfälle aus der Fertigung von Gedruckten Schaltungen 186
3.4.3.5 Emissionen in die Atmosphäre aus der Fertigung von Gedruckten Schaltungen..... 187

4 TECHNIKEN, DIE BEI DER BESTIMMUNG VON BVT ZU BERÜCKSICHTIGEN SIND..... 189
4.1 Management Techniken 190
4.1.1 Umweltmanagement-Systeme 190
4.1.1.1 Spezifische UMS-Merkmale für Oberflächenbehandlungsanlagen.... 198
4.1.2 Verringern von Nacharbeit durch Spezifizierung des Verfahrens und Qualitätskontrolle..... 199
4.1.3 Benchmarking (Datenabgleich)..... 201
4.1.3.1 Benchmarking des Wasserverbrauchs..... 203
4.1.4 Optimieren der Behandlungslinien (Anlagen) 205
4.1.5 Steuerung des Verfahrens in Echtzeit..... 206
4.2 Anlagenkonstruktion, -bau und -betrieb 207
4.2.1 Vermeidung von Umweltverschmutzung durch unvorhergesehen entweichende Stoffe – Planung, Konstruktion, Bau und andere Systeme..... 207
4.2.1.1 Dichte Ölauffangwannen 209
4.2.2 Chemikalienlagerung..... 210
4.2.3 Art und Bau der Anlage..... 211
4.3 Allgemeine betriebliche Probleme .. 212
4.3.1 Schutz von Werkstücken und Grundmaterial – vor und nach der Behandlung……..... 212
4.3.1.1 Verkürzen der Lagerzeit 212

3.3.4 Noise..... 178
3.4 Consumptions and emissions and for other activities…….. 179
3.4.1 Continuous electrolytic tin coating of steel and continuous electrolytic chromium coating of steel (ECCS)…….. 179
3.4.2 Continuous electrolytic zinc and zinc-nickel coating of steel…….. .. 181
3.4.3 Printed circuit board manufacturing……. ... 182
3.4.3.1 Water consumption in PCB production…… .. 182
3.4.3.2 Raw materials and auxiliary products used and their potential disposal……... 182
3.4.3.3 Waste water from PCB production…… 186
3.4.3.4 Waste from PCB production .. 186
3.4.3.5 Air emissions from PCB productio…… 187

4 TECHNIQUES TO CONSIDER IN THE DETERMINATION OF BAT..... 189
4.1 Management techniques..... 190
4.1.1 Environmental management tools..... 190
4.1.1.1 Specific EMS issues for surface treatment activities..... 198
4.1.2 Reduction in reworking by process specification and quality control…….. 199
4.1.3 Benchmarking..... 201
4.1.3.1 Benchmarking water consumption…… 203
4.1.4 Process line optimisation 205
4.1.5 Real time process control..... 206
4.2 Installation design, construction and operation 207
4.2.1 Pollution prevention from unplanned releases – planning, design, construction and other systems……..... 207
4.2.1.1 Oil tight trays..... 209
4.2.2 Storage of chemicals… 210
4.2.3 Process line type and construction……..... 211
4.3 General operational issues..... 212
4.3.1 Protection of workpieces and substrates - before and after treatment……. 212
4.3.1.1 Shortening storage time 212

4.3.1.2	**Lager- und Transportbedingungen**	**213**	4.3.1.2	Storage and transport conditions	213
4.3.1.3	**Verpackung**	**213**	4.3.1.3	Packaging	213
4.3.1.4	**Korrosionsschutz durch Beschichtung mit Öl oder Fett**	**214**	4.3.1.4	Corrosion prevention coating with oil or grease	214
4.3.2	**Minimieren und Optimieren von Rückständen aus vorgelagerten Prozessen – Öle und Fette**	**215**	4.3.2	Minimisation and optimisation of coatings from previous mechanical treatments oil and grease	215
4.3.3	**Gestellbehängung**	**216**	4.3.3	Jigging	216
4.3.4	**Elektrolytbewegung**	**216**	4.3.4	Agitation of process solutions	216
4.3.5	**Wartung – Anlage und Einrichtungen**	**217**	4.3.5	Maintenance – plant and equipment	217
4.4	**Versorgung mit Rohstoffen und Energie sowie ihre Handhabung**	**217**	4.4	Utility inputs and their management	217
4.4.1	**Elektrische Versorgung**	**218**	4.4.1	Electricity	218
4.4.1.1	**Hochspannungsversorgung bei Großverbrauchern**	**218**	4.4.1.1	Incoming high voltage supplies and large current demands	218
4.4.1.2	**Gleichstromversorgung**	**219**	4.4.1.2	DC supply	219
4.4.1.3	**Energieeffiziente Einrichtungen**	**220**	4.4.1.3	Energy efficient equipment	220
4.4.1.4	**Optimieren des elektrischen Wirkungsgrades des Prozesses**	**220**	4.4.1.4	Optimising process electrical efficiency	220
4.4.2	**Beheizen der Elektrolyte**	**221**	4.4.2	Heating of process solutions	221
4.4.3	**Reduzieren der Heizungs- (Wärme-) Verluste aus Prozesslösungen**	**221**	4.4.3	Reducing heating losses from process solutions	221
4.4.4	**Kühlen von Elektrolyten**	**223**	4.4.4	Cooling of process solutions	223
4.4.4.1	**Kühlsysteme mit Wasser**	**223**	4.4.4.1	Water cooling systems	223
4.4.4.2	**Verdunstung (zur Kühlung von Prozesslösungen)**	**224**	4.4.4.2	Evaporation	224
4.4.5	**Wasser**	**225**	4.4.5	Water	225
4.4.5.1	**Wasserversorgung, Behandlung, Rückgewinnung, Wiederverwendung**	**225**	4.4.5.1	Water supply, treatment and recycling/re-use	225
4.4.5.2	**Überwachen des Wasserverbrauchs**	**226**	4.4.5.2	Control of water usage	226
4.4.5.3	**Spülstufen, die mit aufbereitetem Wasser arbeiten**	**228**	4.4.5.3	Rinsing stages using recycled water	228
4.5	**Reduzieren des Eintrags**	**229**	4.5	Drag-in reduction	229
4.6	**Reduzieren des Austrags**	**229**	4.6	Drag-out reduction	229
4.6.1	**Vorbemerkungen**	**229**	4.6.1	Preliminary remarks	229
4.6.2	**Einsatz von zueinander passenden Chemikalien**	**230**	4.6.2	Use of compatible chemicals	230
4.6.3	**Reduzieren des Austrags – Gestellbehandlung**	**230**	4.6.3	Reduction of drag-out – jig (rack) processing	230
4.6.4	**Reduzieren des Austrags – Trommelbehandlung**	**232**	4.6.4	Reduction of drag-out barrel processing	232
4.6.5	**Eigenschaften der Prozesslösungen – Auswirkungen auf den Austrag**	**235**	4.6.5	Properties of process solutions – effect on drag-out	235
4.6.6	**Verringern des Austrags durch Abtropfen – Spülen**	**236**	4.6.6	Transition from drag-out draining to rinsing	236
4.7	**Spültechniken und Austragsrückführung**	**236**	4.7	Rinsing techniques and drag-out recovery	236
4.7.1	**Einführung**	**236**	4.7.1	Introduction	236
4.7.2	**Verdunstung als Voraussetzung für Austragsrückführung**	**238**	4.7.2	Evaporation as a requirement for drag-out recovery	238
4.7.3	**Benchmarking für das Spülen**	**239**	4.7.3	Benchmarking for rinsing	239
4.7.4	**Ökospülen oder Vortauchen**	**239**	4.7.4	Eco rinse or pre-dipping	239
4.7.5	**Sprühspülen**	**240**	4.7.5	Spray rinsing	240

4.7.6	**Handbediente oder halbautomatische Anlagen**	**241**	4.7.6	Manual or semi-automatic lines	241
4.7.7	**Chemisches Spülen**	**242**	4.7.7	Chemical rinses	242
4.7.8	**Regenerieren und Wiederverwenden von Spülwasser (Kreislaufführung)**	**243**	4.7.8	Regeneration and re-use/recycling of rinsing water	243
4.7.8.1	**Regeneration durch Ionenaustausch**	**243**	4.7.8.1	Regeneration by ion exchange	243
4.7.8.2	**Regeneration durch Umkehrosmose**	**244**	4.7.8.2	Regeneration by reverse osmosis	244
4.7.9	**Einfach-Spültechniken**	**244**	4.7.9	Single rinsing techniques	244
4.7.10	**Mehrfach-Spültechniken**	**245**	4.7.10	Multiple rinse techniques	245
4.7.10.1	**Mehrfach-Gegenstromspülung**	**248**	4.7.10.1	Multiple stage counterflow rinse	248
4.7.10.2	**Mehrfach-Standspülen**	**249**	4.7.10.2	Multiple static rinse	249
4.7.10.3	**Zweifach-Standspüle vor einer abschließenden Kreislaufspüle**	**251**	4.7.10.3	Dual static rinse followed by final flow rinse with recirculated water	251
4.7.10.4	**Mehrfach-Kaskadenspülen bei begrenztem Platz in der Behandlungsanlage**	**252**	4.7.10.4	Multi-cascade rinsing with limited process line space	252
4.7.11	**Steigern der Austragsrückgewinnungsrate und Schließen des Stoffkreislaufs**	**253**	4.7.11	Increasing drag-out recovery rate and closing the loop	253
4.7.11.1	**Hinzufügen eines Ökospül-Behälters**	**256**	4.7.11.1	Addition of an eco rinse tank	256
4.7.11.2	**Verdunstung durch Ausnutzung des internen Energieüberschusses**	**256**	4.7.11.2	Evaporation using surplus internal energy	256
4.7.11.3	**Verdampfung durch Einsatz zusätzlicher Energie mit einem Verdampfer**	**258**	4.7.11.3	Evaporation using additional energy with an evaporator	258
4.7.11.4	**Elektrodialyse**	**260**	4.7.11.4	Electrodialysis	260
4.7.11.5	**Umkehrosmose – Galvanisieren bei geschlossenem Stoffkreislauf**	**261**	4.7.11.5	Reverse osmosis – closed loop electroplating	261
4.7.11.6	**Elektrolytische Verchromung – Galvanisieren bei geschlossenem Kreislauf**	**264**	4.7.11.6	Electrolytic chromium plating - closed loop electroplating	264
4.7.12	**Kombinieren von Techniken und anlagenumfassende Ansätze**	**265**	4.7.12	Combining techniques and installation-wide approaches	265
4.7.13	**Abwasserfreier Betrieb**	**267**	4.7.13	Zero discharge	267
4.8	**Sonstige Techniken zur Optimierung der Rohstoffnutzung**	**267**	4.8	Other techniques to optimise raw material usage	267
4.8.1	**Überwachen der Konzentration von Verfahrenschemikalien**	**267**	4.8.1	Control of concentration of process chemicals	267
4.8.2	**Unterschiedliche Stromausbeuten an den Elektroden**	**269**	4.8.2	Different electrode yields	269
4.8.3	**Polwechsel bei elektrolytischen Verfahren**	**270**	4.8.3	Switching the polarisation of the electrodes in the electrolytic processes	270
4.9	**Ersatzstoffe – Auswahl von Rohstoffen und Verfahren**	**271**	4.9	Substitution – choice of raw materials and processes	271
4.9.1	**Ersatz für EDTA und sonstige starke Komplexbildner**	**272**	4.9.1	Substitution for EDTA and other strong complexing agents (chelating agents)	272
4.9.2	**Ersatz und Reduzierung toxischer Netzmittel (NPE und PFOS)**	**273**	4.9.2	Substitution for, and reduction of, toxic surfactants (NPE and PFOS)	273
4.9.3	**Ersatz für Zyanide – Überblick**	**274**	4.9.3	Substitution for cyanide – overview	274
4.9.4	**Verzinken**	**275**	4.9.4	Zinc electroplating	275

4.9.4.1	**Alkalisch-zyanidisch Zink**	**275**	4.9.4.1	Alkaline cyanide zinc	275
4.9.4.2	**Alkalisch-zyanidfreies Zink**	**275**	4.9.4.2	Alkaline cyanide-free zinc	275
4.9.4.3	**Sauer Zink**	**276**	4.9.4.3	Acid zinc	276
4.9.4.4	**Zinklegierungen**	**277**	4.9.4.4	Zinc alloys	277
4.9.5	**Sonstige Elektrolyte auf Zyanidbasis**	**278**	4.9.5	Other cyanide based solutions	278
4.9.6	**Ersatz und Minimierung von sechswertigem Chrom**	**278**	4.9.6	Substitution for, and minimisation of, hexavalent chromium	278
4.9.7	**Minimierung der Freisetzung sechswertigen Chroms aus behandelten Oberflächen**	**279**	4.9.7	Minimisation of release of hexavalent chromium from treated surfaces	279
4.9.8	**Verchromungstechniken**	**280**	4.9.8	Chromium electroplating techniques	280
4.9.8.1	**Verchromen mit Cr(VI)-Elektrolyten**	**280**	4.9.8.1	Hexavalent chromium plating	280
4.9.8.2	**'Kaltverchromung' – sechswertiges Verfahren**	**281**	4.9.8.2	'Cold chromium' – hexavalent process	281
4.9.8.3	**Verchromen mit Cr(III)-Elektrolyten auf Chloridbasis**	**282**	4.9.8.3	Trivalent chromium chloride-based electroplating process	282
4.9.8.4	**Verchromen mit Cr(III)-Elektrolyten auf Sulfatbasis**	**284**	4.9.8.4	Trivalent chromium sulphate electroplating process	284
4.9.9	**Chromfreie Verfahren – sonstige Beschichtungsverfahren**	**285**	4.9.9	Chromium free processes – other coating processes	285
4.9.10	**Chrom-Konversionsschichten**	**287**	4.9.10	Chromium conversion coatings	287
4.9.10.1	**Sechswertige Chromkonversions-verfahren**	**288**	4.9.10.1	Hexavalent chromium	288
4.9.10.2	**Dreiwertige Chrom-Konversionsverfahren**	**288**	4.9.10.2	Trivalent chromium conversion processes	288
4.9.10.3	**Chromfreie Konversionsverfahren**	**289**	4.9.10.3	Chromium-free conversion processes	289
4.9.11	**Anodisieren mit Chromsäure**	**290**	4.9.11	Chromic acid anodising	290
4.9.12	**Phosphorchromatierung (Phosphatierung mit Chrom)**	**290**	4.9.12	Phosphochromating (phosphating with chromium)	290
4.9.13	**Ersatz für mechanisches Polieren**	**290**	4.9.13	Substitution for mechanical polishing and buffing	290
4.9.14	**Ersatz und Auswahl an Entfettungen**	**291**	4.9.14	Substitution and choices for degreasing	291
4.9.14.1	**Anodisieren mit Chromsäure**	**291**	4.9.14.1	Mechanical pre-cleaning – centrifuging	291
4.9.14.2	**Lösemittelentfettung**	**291**	4.9.14.2	Solvent degreasing	291
4.9.14.3	**Entfetten in wässriger Lösung mit Hilfe von Chemikalien (Heißentfetten)**	**292**	4.9.14.3	Chemical aqueous (soak) degreasing	292
4.9.14.4	**Entfetten in schwach emulgierenden Lösungen**	**293**	4.9.14.4	Weak emulsion degreasing	293
4.9.14.5	**Biologische Entfettung**	**295**	4.9.14.5	Biological degreasing	295
4.9.14.6	**Trockeneis**	**295**	4.9.14.6	Dry ice	295
4.9.14.7	**Reinigen mit Ultraschall**	**295**	4.9.14.7	Ultrasonic cleaning	295
4.9.14.8	**Elektrolytische Reinigung mit Überwachung des pH-Werts**	**297**	4.9.14.8	Electrolytic cleaning with pH control	297
4.9.14.9	**Hochleistungs-Entfettungssysteme**	**297**	4.9.14.9	High performance degreasing systems	297
4.9.15	**Weitere Entfettungstechniken**	**298**	4.9.15	Other degreasing techniques	298
4.9.16	**Ersatz durch alternative Verfahren**	**298**	4.9.16	Substitution by alternative processes	298

4.10	**Gängige Techniken zum Behandeln von Wasser und wässrigen Lösungen: Speisewasser, Spülen, Abwasserbehandlung, Prozesslösungen und Stoffrückgewinnung**	**300**	4.10	Common techniques for treating waters and aqueous solutions: feed-water, rinses, waste water treatment, process solutions, and materials recovery	300
4.11	**Warten von Prozesslösungen**	**305**	4.11	Process solution maintenance	305
4.11.1	**Filtrieren von Prozesslösungen**	**308**	4.11.1	Filtration of process solutions	308
4.11.2	**Elektrodialyse**	**309**	4.11.2	Electrodialysis	309
4.11.3	**Retardation (Adsorption von Säuren durch Harze)**	**309**	4.11.3	Retardation (acid resin sorbtion)	309
4.11.3.1	**Retardation zum Regenerieren von schwefelsauren Anodisierelektrolyten**	**310**	4.11.3.1	Retardation regeneration of sulphuric acid anodising solution	310
4.11.4	**Kristallisieren von Karbonaten und Metallsulfaten**	**311**	4.11.4	Crystallisation of carbonates and metal sulphates	311
4.11.5	**Rückgewinnen der Natronlaugebeize beim Anodisieren**	**313**	4.11.5	Anodising caustic etch recovery	313
4.11.6	**Behandeln mit Aktivkohle**	**314**	4.11.6	Activated carbon treatment	314
4.11.7	**Entfernen von metallischen Verunreinigungen durch Ionenaustausch**	**314**	4.11.7	Ion exchange purification of metallic contamination	314
4.11.8	**Elektrolyse – Entfernen von überschüssigem Metall aus Prozesslösungen**	**316**	4.11.8	Electrolysis – purification of process solutions	316
4.11.9	**Elektrolyse – Entfernen von überschüssigem Metall aus Prozesslösungen**	**316**	4.11.9	Electrolysis – removal of surplus metal from process solutions	316
4.11.10	**Elektrolyse – Aufoxidieren von Abbauprodukten**	**317**	4.11.10	Electrolysis – reoxidation of breakdown products	317
4.11.11	**Membranelektrolyse zum Warten von Chromsäurelösungen**	**317**	4.11.11	Membrane electrolysis for chromium solution maintenance	317
4.11.12	**Reinigen und Regenerieren von Phosphatierungslösungen**	**319**	4.11.12	Cleaning and regeneration of phosphate solutions	319
4.11.13	**Wartung von Entfettungslösungen**	**320**	4.11.13	Maintenance of degreasing solutions	320
4.11.13.1	**Mehrfaches Verwenden von Entfettungslösungen in Kaska**	**320**	4.11.13.1	Cascade (multiple) use of degreasing solutions	320
4.11.13.2	**Einfache Verfahren**	**321**	4.11.13.2	Simple methods	321
4.11.13.3	**Statischer Abscheider für Entfettungslösungen**	**321**	4.11.13.3	Static separator for degreasing baths	321
4.11.13.4	**Biologisches Regenerieren der Entfettungslösung**	**322**	4.11.13.4	Biological degreasing regeneration	322
4.11.13.5	**Zentrifugieren von Entfettungslösungen**	**325**	4.11.13.5	Centrifuging of degreasing baths	325
4.11.13.6	**Membranfiltration von emulgierenden Entfettungslösungen (Mikro- oder Ultrafiltration)**	**326**	4.11.13.6	Membrane filtration of emulsifying degreasers (micro- or ultrafiltration)	326
4.11.13.7	**Mehrstufiges Warten von Entfettungslösungen**	**328**	4.11.13.7	Multistage maintenance of degreasing solutions	328
4.11.13.8	**Warten von Lösungen zum elektrolytischen Entfetten**	**328**	4.11.13.8	Maintenance of electrolytic degreasing processes	328
4.11.14	**Beizen**	**328**	4.11.14	Pickling	328
4.11.14.1	**Maßnahmen zum Verringern des Beizmittelverbrauchs**	**329**	4.11.14.1	Measures for decreasing pickling acid consumption	329
4.11.14.2	**Verlängern der Standzeit von Beizlösungen durch Diffusionsdialyse**	**330**	4.11.14.2	Extension of the service life of pickling solutions by diffusion dialysis	330

4.11.14.3	**Rückgewinnen von Kupfer aus Beizlösungen**	**333**	4.11.14.3	Recovery of copper from pickling baths	333
4.12	**Rückgewinnen von Metallen aus dem Prozess**	**333**	4.12	Recovery of process metals	333
4.12.1	**Elektrolytische Rückgewinnung**	**333**	4.12.1	Electrolytic recovery	333
4.12.2	**Rückgewinnen von Edelmetallen aus Spülwässern durch Ionenaustausch**	**336**	4.12.2	Ion exchange – recovery of precious metals from rinses	336
4.12.3	**Chromatieren**	**337**	4.12.3	Chromating	337
4.12.4	**Fällung**	**337**	4.12.4	Precipitation	337
4.13	**Nachbehandlungsmaßnahmen – Techniken, die im Zusammenhang mit der Bestimmung von BVT stehen**	**337**	4.13	Post-treatment activities – techniques relevant to the determination of BAT	337
4.13.1	**Trocknen**	**337**	4.13.1	Drying	337
4.13.2	**Beseitigen der Wasserstoffversprödung**	**338**	4.13.2	De-embrittlement	338
4.14	**Bandanlagen – Großanlagen für Stahlband**	**338**	4.14	Continuous coil – large scale steel coil	338
4.14.1	**Einsatz digitaler Prozesssteuerungen**	**338**	4.14.1	Using digital process control	338
4.14.2	**Dichte Ölauffangwannen**	**339**	4.14.2	Oil tight trays	339
4.14.3	**Energieeffizienz**	**339**	4.14.3	Energy efficiency	339
4.14.3.1	**Energieeffiziente Motoren**	**339**	4.14.3.1	Energy efficient motors	339
4.14.3.2	**Erhöhen der Leitfähigkeit des Elektrolyten**	**340**	4.14.3.2	Raising the conductivity of the electrolyte	340
4.14.4	**Effizienter Einsatz von Wasser**	**340**	4.14.4	Water efficiency	340
4.14.4.1	**Rückgewinnen von Abschreckwasser**	**340**	4.14.4.1	Re-cycling of quench waters	340
4.14.4.2	**Kaskadenspülsysteme**	**340**	4.14.4.2	Use of cascade rinse systems	340
4.14.5	**Abquetschrollen**	**341**	4.14.5	Squeeze rolls	341
4.14.6	**Elektrolytische Reinigung**	**341**	4.14.6	Electrolytic strip cleaning	341
4.14.7	**Ultrafiltrationssysteme zum Regenerieren von Entfettungslösungen**	**341**	4.14.7	Use of ultrafiltration systems to regenerate degreasing solution	341
4.14.8	**Kaskadenförmige (Mehrfach-) Nutzung von Entfettungslösungen**	**341**	4.14.8	Cascade (multiple) use of degreasing solutions	341
4.14.9	**Überwachen der Säure in der Beizstufe**	**341**	4.14.9	Control of the acid bath in the pickling section	341
4.14.10	**Überwachen und Steuern des Elektrolytverbrauchs**	**342**	4.14.10	Control and management of electrolyte consumption	342
4.14.11	**Polwechsel bei elektrolytischen Verfahren**	**342**	4.14.11	Switching the polarisation of the electrodes in the electrolytic processes	342
4.14.12	**Optimieren des Abstands zwischen Anode und Kathode**	**343**	4.14.12	Optimisation of the anode-cathode gap	343
4.14.13	**Polieren der Leitrollen**	**343**	4.14.13	Polishing the conductor roll	343
4.14.14	**Kantenpoliereinrichtungen**	**344**	4.14.14	Using edge polishers	344
4.14.15	**Abschirmen der Bandkanten**	**344**	4.14.15	Using edge masks	344
4.14.16	**Verringern des Ölverbrauchs durch gekapselte elektrostatische Beöler**	**345**	4.14.16	Minimise use of oil by covered electrostatic oilers	345
4.14.17	**Warten von Prozesslösungen**	**345**	4.14.17	Maintenance of process solutions	345
4.14.17.1	**Reinigung und Kreislaufführung von Entfettungslösungen**	**345**	4.14.17.1	Cleaning and recirculation of degreasing baths	345
4.14.17.2	**Kontinuierliche Filtration und Wiederverwendung des Zinkelektrolyten**	**346**	4.14.17.2	Continuous filtering and re-use of the zinc bath	346
4.14.17.3	**Kontinuierliche Entfernung von Eisen und Wiederverwendung des Zinkelektrolyten**	**346**	4.14.17.3	Continuous removal of iron and re-use of the zinc bath	346

4.14.17.4	**Reinigen und Regenerieren der Phosphatierung**	**347**	4.14.17.4	Cleaning and regeneration of the phosphate bath	347
4.14.17.5	**Reinigen und Regenerieren der Chromatierung**	**347**	4.14.17.5	Cleaning and regeneration of the chromate bath	347
4.14.18	**Überwachen der Emissionen in die Atmosphäre**	**348**	4.14.18	Control of emissions to air	348
4.14.18.1	**Absaugen und Reinigen**	**348**	4.14.18.1	Collection and scrubbing	348
4.14.18.2	**Abdecken der Behandlungsbehälter**	**348**	4.14.18.2	Covered treatment baths	348
4.14.19	**Abwasserbehandlungsverfahren**	**349**	4.14.19	Waste water treatment processes	349
4.14.20	**Metallrückgewinnung aus Elektrolytrückständen in Behältern**	**349**	4.14.20	Recovery of residual metals from tanks	349
4.15	**Herstellen gedruckter Schaltungen**	**349**	4.15	Printed circuit board processing	349
4.15.1	**Herstellen der Innenlagen**	**350**	4.15.1	Manufacture of inner layers	350
4.15.2	**Spülen zwischen zwei Verfahrensstufen**	**350**	4.15.2	Rinsing between steps	350
4.15.3	**Stromloses (autokatalytisches) Metallabscheiden**	**350**	4.15.3	Electroless (autocatalytic) plating	350
4.15.4	**Galvanisches Metallabscheiden auf gedruckten Schaltungen**	**351**	4.15.4	Electroplating PCBs	351
4.15.5	**Ausentwickeln von Fotoresist mit Natriumkarbonat**	**351**	4.15.5	Development of dry resist by sodium carbonate	351
4.15.6	**Ätzen**	**352**	4.15.6	Etching	352
4.15.7	**Online-Rückgewinnung von alkalischen Ätzlösungen und Kupfer (durch Flüssig-flüssig-Ionenaustausch**	**353**	4.15.7	Recycling of alkali etchants online with copper recovery (liquid-liquid ion-exchange)	353
4.15.8	**Resiststrippen**	**355**	4.15.8	Resist stripping	355
4.15.9	**Strippen von Metallresist (Zinn)**	**355**	4.15.9	Stripping of etch (tin) resist	355
4.15.10	**Entsorgen von Lösungen**	**356**	4.15.10	Disposal of solutions	356
4.15.11	**Lösemittelemissionen beim Aufbringen der Lötstopmaske**	**357**	4.15.11	Solvent emissions from the application of solder mask	357
4.16	**Techniken zur Verminderung der Abwasseremissionen**	**357**	4.16	Waste water emission abatement techniques	357
4.16.1	**Ermitteln problematischer Abwasserströme**	**358**	4.16.1	Identification of problem flows	358
4.16.2	**Beseitigen und/oder Abtrennen einzelner Verunreinigungen am Entstehungsort**	**358**	4.16.2	Elimination and/or separation of the individual pollutants at the point of generation	358
4.16.3	**Abtrennen von Ölen und Fetten (Kohlenwasserstoffen) aus Abwässern**	**360**	4.16.3	Separation of oils and greases (hydrocarbons) from waste water	360
4.16.4	**Zyanidoxidation**	**360**	4.16.4	Cyanide oxidation	360
4.16.5	**Nitritbehandlung**	**361**	4.16.5	Nitrite treatment	361
4.16.6	**Chromatbehandlung**	**362**	4.16.6	Chromate treatment	362
4.16.7	**Neutralisationsfällung**	**363**	4.16.7	Flocculation and precipitation of metals	363
4.16.7.1	**Hydroxidfällung**	**363**	4.16.7.1	Hydroxide precipitation	363
4.16.7.2	**Sulfidfällung**	**364**	4.16.7.2	Sulphide precipitation	364
4.16.7.3	**Weitere Flockungsmittel**	**365**	4.16.7.3	Other flocculating agents	365
4.16.8	**Komplexbildner**	**365**	4.16.8	Complexing agents	365
4.16.9	**Fällung von Anionen**	**366**	4.16.9	Precipitation of anions	366
4.16.9.1	**Fluoridfällung**	**367**	4.16.9.1	Fluoride precipitation	367
4.16.9.2	**Phosphatfällung**	**367**	4.16.9.2	Phosphate precipitation	367
4.16.9.3	**Sulfatfällung**	**368**	4.16.9.3	Sulphate precipitation	368
4.16.10	**Endbehandlung der Abwässer vor deren Einleitung**	**369**	4.16.10	Final treatment prior to discharge	369
4.16.10.1	**Sedimentation**	**370**	4.16.10.1	Sedimentation	370
4.16.10.2	**Flotation**	**371**	4.16.10.2	Flotation	371
4.16.10.3	**Filtration**	**371**	4.16.10.3	Filtration	371

4.16.11 Kombinierte Techniken ... 371
4.16.12 Techniken, mit denen Abwasserfreiheit erreicht werden kann ... 372
4.16.12.1 Thermische Verfahren ... 372
4.16.12.1.1 Vakuumverdampfen mit Brüdenkompression ... 373
4.16.12.1.2 Infrarotverdampfer ... 374
4.16.12.2 Membrantechnologien mit physikalisch-chemischen Verfahren ... 366
4.16.12.2.1 Behandlung mit Ultrafiltration ... 374
4.16.12.2.2 Behandlung mit Ultrafiltration und Umkehrosmose im Verbund ... 375
4.16.13 Überprüfung, Endkontrolle und Ableitung von Abwässern ... 377
4.17 Abfallbehandlung ... 378
4.17.1 Entstehen und Behandeln von Abfällen ... 378
4.17.2 Vermindern und Vermeiden von Abfällen ... 379
4.17.3 Wiederverwenden und Recycling von Abfällen ... 379
4.17.4 Betriebsinterne elektrolytische Rückgewinnung ... 381
4.18 Verringern der Emissionen in die Atmosphäre ... 381
4.18.1 Zusatzstoffe ... 381
4.18.2 Luftabsaugung, Abdeckungen und Behandlungsverfahren ... 382
4.18.3 Vermindern der abzusaugenden Luftmenge ... 384
4.18.4 Behandlung der Abluft ... 387
4.18.5 Steuerung der Luftabsaugung ... 387
4.18.6 Energierückgewinnung aus der Abluft ... 387
4.19 Lärmmanagement ... 388

5 BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN ... 389
5.1 Allgemeine BVT ... 391
5.1.1 Managementtechniken ... 391
5.1.1.1 Umweltmanagement ... 391
5.1.1.2 Betriebstechnik und Wartung ... 392
5.1.1.3 Minimieren der Auswirkungen von Nacharbeit ... 392
5.1.1.4 Benchmarking der Anlage ... 393
5.1.1.5 Optimieren der Behandlungslinie (Anlage) und Prozesskontrolle ... 393
5.1.2 Konstruktion, Bau und Betrieb von Anlagen ... 393
5.1.2.1 Lagerung von Chemikalien und Werkstücken/Substraten ... 394
5.1.3 Elektrolytbewegung ... 395
5.1.4 Versorgung mit Energie und Wasser ... 395

4.16.11 Combining techniques ... 371
4.16.12 Zero discharge techniques ... 372
4.16.12.1 Thermal procedures ... 372
4.16.12.1.1 Vacuum evaporators with vapour compression ... 373
4.16.12.1.2 Infrared evaporators ... 374
4.16.12.2 Membrane technologies with physico-chemical processes ... 366
4.16.12.2.1 Treatment using ultrafiltration ... 374
4.16.12.2.2 Treatment using combination of ultrafiltration and reverse osmosis ... 375
4.16.13 Monitoring, final control and discharging of waste waters ... 377
4.17 Waste management techniques ... 378
4.17.1 Generation and management of waste ... 378
4.17.2 Waste minimisation and avoidance ... 379
4.17.3 Re-use and recycling of waste ... 379
4.17.4 In-house electrolytic recovery ... 381
4.18 Air emission abatement techniques ... 381
4.18.1 Additives ... 381
4.18.2 Air extraction, lids and treatment techniques ... 382
4.18.3 Reduction of the volume of extracted air ... 384
4.18.4 Treatment of extracted air ... 387
4.18.5 Air extraction control techniques ... 387
4.18.6 Energy recovery from extracted air ... 387
4.19 Noise management ... 388

5 BEST AVAILABLE TECHNIQUES ... 389
5.1 Generic ... 391
5.1.1 Management techniques ... 391
5.1.1.1 Environmental management ... 391
5.1.1.2 Housekeeping and maintenance ... 392
5.1.1.3 Minimising the effects of reworking ... 392
5.1.1.4 Benchmarking the installation ... 393
5.1.1.5 Process line optimisation and control ... 393
5.1.2 Installation design, construction and operation ... 393
5.1.2.1 Storage of chemicals and workpieces/substrates ... 394
5.1.3 Agitation of process solutions ... 395
5.1.4 Utility inputs – energy and water ... 395

5.1.4.1	**Elektrische Energie – Hochspannungseinspeisung und hoher Strombedarf**	**395**
5.1.4.2	**Heizung**	**396**
5.1.4.3	**Reduzieren der Wärmeverluste**	**396**
5.1.4.4	**Kühlung**	**396**
5.1.5	**Minimieren der Abwasser- und Abfallmenge**	**397**
5.1.5.1	**Minimieren des Wasserverbrauchs innerhalb des Prozesses**	**397**
5.1.5.2	**Reduzieren des Eintrags**	**397**
5.1.5.3	**Reduzieren des Austrags**	**397**
5.1.5.3.1	**Reduzieren der Viskosität der Prozesslösung**	**398**
5.1.5.4	**Spülen**	**398**
5.1.6	**Stoffrückgewinnung und Abfallmanagement**	**399**
5.1.6.1	**Vorbeugen und Reduzieren**	**400**
5.1.6.2	**Wiederverwendung**	**400**
5.1.6.3	**Stoffrückgewinnung und Kreislaufschließung**	**400**
5.1.6.4	**Recycling und Rückgewinnung**	**402**
5.1.6.5	**Weitere Techniken zur Optimierung der Rohstoffverwendung**	**402**
5.1.7	**Allgemeine Wartung der Prozesslösung**	**402**
5.1.8	**Abwasseremissionen**	**403**
5.1.8.1	**Minimieren von Abwasserströmen und der zu behandelnden Stoffe**	**403**
5.1.8.2	**Untersuchen, Erkennen und Trennen problematischer Abwasserströme**	**403**
5.1.8.3	**Abwasserableitung**	**403**
5.1.8.4	**Techniken, mit denen Abwasserfreiheit erreicht werden kann**	**405**
5.1.9	**Abfall**	**405**
5.1.10	**Emissionen in die Atmosphäre**	**405**
5.1.11	**Lärm**	**408**
5.1.12	**Grundwasserschutz und Stillegung des Standorts (der Betriebsstelle)**	**408**
5.2	**BAT für bestimmte Prozesse**	**408**
5.2.1	**Gestellbehängung**	**408**
5.2.2	**Gestellanlagen – Reduzieren des Austrags**	**409**
5.2.3	**Trommelanlagen – Reduzieren des Austrags**	**409**
5.2.4	**Handanlagen**	**410**
5.2.5	**Ersetzen und/oder Überwachen von überwachungsbedürftigen Stoffen**	**410**
5.2.5.1	**EDTA**	**410**
5.2.5.2	**PFOS (Perfluorooktansulfonat)**	**411**
5.2.5.3	**Zyanide**	**411**
5.2.5.4	**Zyanidische Verzinkung**	**411**
5.2.5.5	**Zyanidische Verkupferung**	**411**
5.2.5.6	**Verkadmen**	**412**
5.2.5.7	**Sechswertige Verchromung**	**412**
5.2.5.7.1	**Dekorative Verchromung**	**412**
5.2.5.7.2	**Sechswertige Verchromung**	**413**

5.1.4.1	Electricity – high voltage and large current demands	395
5.1.4.2	Heating	396
5.1.4.3	Reduction of heating losses	396
5.1.4.4	Cooling	396
5.1.5	Waste minimisation of water and materials	397
5.1.5.1	Water minimisation in-process	397
5.1.5.2	Drag-in reduction	397
5.1.5.3	Drag-out reduction	397
5.1.5.3.1	Reduction of viscosity	398
5.1.5.4	Rinsing	398
5.1.6	Materials recovery and waste management	399
5.1.6.1	Prevention and reduction	400
5.1.6.2	Re-use	400
5.1.6.3	Materials recovery and closing the loop	400
5.1.6.4	Recycling and recovery	402
5.1.6.5	Other techniques to optimise raw material usage	402
5.1.7	General process solution maintenance	402
5.1.8	Waste water emissions	403
5.1.8.1	Minimisation of flows and materials to be treated	403
5.1.8.2	Testing, identification and separation of problematic flows	403
5.1.8.3	Discharging waste water	403
5.1.8.4	Zero discharge techniques	405
5.1.9	Waste	405
5.1.10	Air emissions	405
5.1.11	Noise	408
5.1.12	Groundwater protection and site decommissioning	408
5.2	BAT for specific processes	408
5.2.1	Jigging	408
5.2.2	Jig lines – drag-out reduction	409
5.2.3	Barrel lines – drag-out reduction	409
5.2.4	Manual lines	410
5.2.5	Substitution for, and/or control of, hazardous substances	410
5.2.5.1	EDTA	410
5.2.5.2	PFOS (perfluorooctane sulphonate)	411
5.2.5.3	Cyanide	411
5.2.5.4	Zinc cyanide	411
5.2.5.5	Copper cyanide	411
5.2.5.6	Cadmium	412
5.2.5.7	Hexavalent chromium	412
5.2.5.7.1	Decorative chromium plating	412
5.2.5.7.2	Hexavalent chromium plating	413

5.2.5.7.3 Chromkonversionsschichten (Passivierung) ... 413
5.2.5.7.4 Phosphorchromatschichten ... 413
5.2.6 Ersatz für (mechanisches) Polieren ... 413
5.2.7 Ersatz und Auswahl von Entfettungen ... 413
5.2.7.1 Zyanidische Entfettung ... 414
5.2.7.2 Lösemittelentfettung ... 414
5.2.7.3 Entfetten in wässriger Lösung ... 414
5.2.7.4 Hochleistungsentfettung ... 414
5.2.8 Wartung von Entfettungslösungen ... 414
5.2.9 Beizen und andere stark saure Lösungen – Techniken zur Standzeitverlängerung und Rückgewinnung der Lösungen ... 414
5.2.10 Rückgewinnen sechswertiger Chromlösungen ... 415
5.2.11 Anodisieren ... 415
5.2.12 Bandanlagen – Großanlagen für Stahlband ... 415
5.2.13 Gedruckte Schaltungen ... 416

6 TECHNIKEN IN ENTWICKLUNG FÜR DIE OBERFLÄCHENBEHANDLUNG VON METALLEN UND HKUNSTSTOFFEN ... 417

6.1 Prozessintegriertes automatisches Galvanisieren ... 417
6.2 Ersatz von Cr(VI) durch Cr(III) beim Hartverchromen und bei Anwendung von pulsierendem Strom ... 418
6.3 Ersatz von Cr(VI)-Konversionsschichten durch Cr(III)-Konversionsschichten ... 420
6.4 Abscheidung von aluminium und Aluminiumlegierungen aus organischen Elektrolyten ... 421
6.5 Gedruckte Schaltungen ... 422
6.5.1 Direkte Bilderstellung mit Laser ... 422
6.5.2 Hochverdichtete Verbindungen ... 422
6.5.3 Eingebettete passive Bauelemente ... 423

7 ABSCHLIESSENDE BEMERKUNGE ... 425
7.1 Zeitplanung für die Tätigkeiten ... 425
7.2 Informationsquellen ... 425
7.3 Grad der erreichten Übereinstimmung ... 426
7.4 Empfehleungen für zukünftige Arbeiten ... 426
7.5 Empfohlene Themen für F&E-Projekte in der Zukunft ... 429

REFERENZEN ... 431

GLOSSAR ... 439

8 ANHANG ... 453

5.2.5.7.3 Chromium conversion (passivation) coatings ... 413
5.2.5.7.4 Phospho-chromate finishes ... 413
5.2.6 Substitution for polishing and buffing ... 413
5.2.7 Substitution and choices for degreasing ... 413
5.2.7.1 Cyanide degreasing ... 414
5.2.7.2 Solvent degreasing ... 414
5.2.7.3 Aqueous degreasing ... 414
5.2.7.4 High performance degreasing ... 414
5.2.8 Maintenance of degreasing solutions ... 414
5.2.9 Pickling and other strong acid solutions – techniques for extending the life of solutions and recovery ... 414
5.2.10 Recovery of hexavalent chromating solutions ... 415
5.2.11 Anodising ... 415
5.2.12 Continuous coil – large scale steel coil ... 415
5.2.13 Printed circuit boards (PCBs) ... 416

6 EMERGING TECHNIQUES FOR THE SURFACE TREATMENT OF METALS AND PLASTICS ... 417

6.1 Process-integrated automated plating ... 417
6.2 Substitution by trivalent chromium plating for hexavalent chromium in hard chromium applications using modified pulse current ... 418
6.3 Substitution by chromium (III) conversion coatings for chromium (VI) conversion layers ... 420
6.4 Aluminium and aluminium alloy plating from organic electrolytes ... 421
6.5 Printed circuit boards ... 422
6.5.1 Laser direct imaging ... 422
6.5.2 High density interconnects (HDI) ... 422
6.5.3 Embedded passives ... 423

7 CONCLUDING REMARKS ... 425
7.1 Timing of the work ... 425
7.2 Sources of information ... 425
7.3 Degree of Consensus reached ... 426
7.4 Recommendations for future work ... 426
7.5 Suggested topics for future R&D projects ... 429

REFERENCES ... 431

GLOSSARY ... 439

8 ANNEXES ... 453

8.1	Metalle und Verbindungen in der einschlägigen Gesetzgebung und in Vereinbarungen	453
8.2	PFOS (Perfluoroktansulfonat) in der Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen	455
8.3	Beispielefür zu kontrollierende Emissionsgrenzwerte	456
8.3.1	Verordnungen auf dem Gebiet der Oberflächenbehandlung in Frankreich	458
8.4	Überwachen	461
8.4.1	Allgemeines zum Thema Überwachung bei der Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen	461
8.4.1.1	Organische Kohlenstoffverbindungen	461
8.4.1.2	Berwachen der Atmosphäre	461
8.4.2	Eigenüberwachung von Abwässern aus Anlagen zur Oberflächenbe-handlung von Metallen und Kunststoffen	461
8.5	Anlagenbeispiele in Deutschland	466
8.5.1	Referenzanlage A	466
8.5.2	Referenzanlage C	474
8.5.3	Referenzanlage D	478
8.5.4	Referenzanlage E	482
8.5.5	Referenzanlage F	488
8.5.6	Referenzanlage G	494
8.5.7	Referenzanlage H	500
8.5.8	Referenzanlage K	506
8.5.9	Referenzanlage L	512
8.6	Chromverbrauch in typischen Kleinanlagen zur dekorativen Verchromung	519
8.7	Ionenaustausch – allgemeine Beschreibung der Technik	520
8.8	Ultraschallreinigung - Anlagenbeispiele	524
8.9	Analgenbeispiel für die Reduzierung der Ablauftmenge	525
8.10	Tabelle, mt Kommentaren zur Anwendung von sechs- und dreiwertigem Chrom	527
8.11	Rechenbeispüele zur Optimierung von Anlagen	531
8.12	Kalkulationsbeispiel zur Ermiittlung der Kostenvorteile, die sich aus der Reduzierung der NO_x-Emissionen beim Glanzbrennen von Aluminium ergeben	541
8.13	Abwasserminimierung und abwasserfreie Galvanisieranlagen in Deutschland	543
9	**ERRATUM**	**547**

8.1	Metals and compounds in relevant legislation and agreements	453
8.2	PFOS (perfluorooctane sulphonate) in the surface treatment of metals and plastics	455
8.3	Examples of regulatory emission limit values	456
8.3.1	Regulations applicable to surface treatment activities in France	458
8.4	Monitoring	461
8.4.1	General issues for monitoring in the surface treatment of metals and plastics	461
8.4.1.1	Organic carbon	461
8.4.1.2	Air monitoring	461
8.4.2	Self monitoring of aqueous effluents from the surface treatment of metals and plastics	461
8.5	Reference plants in Germany	466
8.5.1	Reference plant A	466
8.5.2	Reference plant C	474
8.5.3	Reference Plant D	478
8.5.4	Reference Plant E	482
8.5.5	Reference Plant F	488
8.5.6	Reference Plant G	494
8.5.7	Reference plant H	500
8.5.8	Reference plant K	506
8.5.9	Reference Plant L	512
8.6	Chromium usage for typical small decorative plating lines	519
8.7	Ion exchange – general description of techniques	520
8.8	Ultrasonic cleaning – example plants	524
8.9	Example plant for the reduction of the volume of extracted air	525
8.10	Table of comments on the use of hexavalent and trivalent chromium	527
8.11	Example of plant optimisation calculations	531
8.12	Example calculation of the cost benefit of reducting NOX emissions from aluminium brightening	541
8.13	Waste water minimisation and waste water-free electroplating in Germany	543.

Beste verfügbare Techniken für die Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen

ZUSAMMENFASSUNG ..... **I**
VORWORT xi
UMFANG ..... **LI**
1 GENERAL INFORMATION ON THE SURFACE TREATMENT OF METALS AND PLASTICS **1**
1.1 Industries using surface treatments 2
1.2 Industry structure and economic background 4
1.2.1 Type and size of installations 4
1.2.2 Equipment lifetime 5
1.2.3 Technical characteristics of installations 5
1.2.4 Market structure 5
1.2.4.1 Competition 5
1.2.4.2 Extent of the market 6
1.2.4.3 Market substitutes 6
1.2.5 Summary of general economic situation 7
1.3 Specific industry activities 7
1.3.1 Anodising of aluminium architectural panels and profiles 7
1.3.2 Large scale continuous coating of steel 9
1.3.3 Coil and sheet anodising for lithographic (offset) printing plates 12
1.3.4 Continuous coil processing of aluminium 12
1.3.5 Printed circuit boards 12
1.4 Key environmental issues 14
1.4.1 Overall 14
1.4.2 Water 14
1.4.3 Energy 15
1.4.4 Substances of concern 16
1.4.4.1 Metals 18
1.4.4.2 Cyanides 19
1.4.4.3 Hypochlorite, chlorine and AOX 19
1.4.4.4 Surfactants 19
1.4.4.5 Complexing agents 19
1.4.4.6 Acids and alkalis 19
1.4.4.7 Other ions 20
1.4.4.8 Solvents 20
1.4.4.9 Dusts 20
1.4.4.10 Wastes 20
1.4.5 Other emissions 20
1.4.5.1 Noise 20
1.4.5.2 Odour 21
2 APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES **23**
2.1 Delivery and storage – workpieces and consumable raw materials 27
2.1.1 Incoming workpiece and/or substrates to be treated 27
2.1.2 Consumable raw materials 28
2.2 Handling techniques for processing and loading for processing 29
2.3 Workpiece or substrate pretreatment 31
2.3.1 Mechanical pretreatment 31
2.3.1.1 Linishing and polishing 31
2.3.1.2 Abrasive blasting 32
2.3.1.3 Deburring and/or tumbling 32
2.3.2 Electrolytic and chemical polishing 32
2.3.2.1 Electropolishing 33
2.3.2.2 Electropolishing with electric discharge (also known as plasma-electrolytic polishing) 33
2.3.2.3 Electrolytic and chemical polishing processes for aluminium 34
2.3.3 Solvent degreasing 34
2.3.4 Aqueous cleaning 35
2.3.5 Other cleaning techniques 36

2.3.5.1 Air knives ... 36
2.3.5.2 Centrifuges ... 36
2.3.5.3 Dry ice ... 36
2.3.5.4 Hand wiping ... 36
2.3.6 Pickling, descaling and desmutting ... 37
2.3.7 Etching and descaling of aluminium ... 38
2.3.8 Electrolytically assisted pickling, activation and degreasing ... 38
2.3.9 Metal stripping ... 39
2.3.10 Pretreatment of plastics (etching) ... 39
2.3.10.1 Conditioning of plastics ... 39
2.3.10.2 Etching or pickling of plastic ... 40
2.4 Drag-out and rinsing ... 40
2.5 Core activities ... 41
2.5.1 Copper and copper alloy plating ... 41
2.5.1.1 Cyanide copper ... 42
2.5.1.2 Acid copper ... 42
2.5.1.3 Pyrophosphate copper ... 43
2.5.1.4 Brass ... 43
2.5.1.5 Bronze ... 43
2.5.2 Nickel electroplating ... 44
2.5.2.1 Watts-type nickel solutions ... 45
2.5.2.2 Nickel sulphamate-based solutions ... 46
2.5.2.3 Nickel chloride-based solutions ... 47
2.5.2.4 Nickel sulphate-based solutions ... 47
2.5.2.5 Other nickel plating solutions ... 47
2.5.2.6 Nickel alloy plating solutions ... 47
2.5.3 Chromium plating ... 48
2.5.3.1 Bright chromium plating (hexavalent chromium electrolytes) ... 49
2.5.3.2 Bright chromium plating (trivalent chromium electrolytes) ... 49
2.5.3.3 Black chromium plating ... 49
2.5.3.4 Hard chromium plating ... 50
2.5.4 Zinc and zinc alloy plating ... 50
2.5.4.1 Alkaline cyanide zinc ... 51
2.5.4.2 Alkaline cyanide-free zinc ... 51
2.5.4.3 Acid zinc ... 52
2.5.4.4 Zinc alloy plating ... 52
2.5.5 Cadmium plating ... 53
2.5.6 Tin and alloy plating ... 54
2.5.7 Precious metal plating ... 54
2.5.7.1 Silver ... 55
2.5.7.2 Gold ... 55
2.5.7.3 Palladium and alloys ... 56
2.5.7.4 Rhodium ... 56
2.5.7.5 Platinum ... 57
2.5.8 Autocatalytic plating (catalytic chemically reduced coatings) ... 57
2.5.8.1 Autocatalytic nickel on metals ... 58
2.5.8.2 Autocatalytic nickel coating for plastics ... 59
2.5.8.3 Autocatalytic copper on metals and plastics ... 59
2.5.9 Immersion or displacement coatings – non-catalytic chemically reduced coatings ... 60
2.5.10 Electropainting or electrocoating ... 61
2.5.11 Lacquering ... 62
2.5.12 Oiling ... 62
2.5.13 Anodising ... 62
2.5.13.1 Sulphuric acid anodising of aluminium ... 64
2.5.13.2 Chromic acid anodising of aluminium ... 65
2.5.13.3 Anodising of magnesium, titanium, tantalum and niobium ... 66
2.5.13.4 Phosphoric acid anodising ... 66
2.5.14 Colour anodising on aluminium ... 66
2.5.14.1 Immersion colouring ... 67
2.5.14.2 Electrolytic colouring ... 67
2.5.14.3 Interference colouring ... 67
2.5.14.4 Integral colouring ... 67
2.5.15 Sealing following anodising ... 67

2.5.15.1 Hot sealing 68
2.5.15.2 Cold sealing 68
2.5.16 Phosphating layer conversion coatings 68
2.5.16.1 Alkali phosphating 69
2.5.16.2 Zinc phosphating 70
2.5.16.3 Manganese phosphating 71
2.5.17 Chromium conversion coatings 71
2.5.17.1 Chromium (VI) conversion coatings 72
2.5.17.2 Chromium (VI) conversion coatings on electroplated zinc layers 72
2.5.17.3 Chromium (VI) conversion coatings on copper, brass and bronze 72
2.5.17.4 Chromium (VI) conversion coatings on aluminium 72
2.5.17.5 Chromium (VI) conversion coatings on magnesium and its alloys 73
2.5.17.6 Trivalent chromium (Cr(III)) conversion coatings on aluminium and electroplated zinc 73
2.5.17.7 Topcoatings for chromate conversion coatings 74
2.5.18 Metal colouring 74
2.5.19 Bright dipping 75
2.5.20 Chemical blacking – oxide coatings 75
2.5.21 Brightening 76
2.5.22 Etching – Alkaline etching of aluminium 76
2.5.23 Chemical milling 77
2.6 After treatment activities 78
2.6.1 Drying using hot water 78
2.6.2 Drying using hot air 78
2.6.3 Drying using air knives 78
2.6.4 Heat treatment for hydrogen de-embrittlement 79
2.7 Common techniques for water and waste water treatment, process solution maintenance and materials recovery 79
2.7.1 Filtration 79
2.7.2 Absorption techniques 79
2.7.3 Crystallisation 80
2.7.4 Atmospheric evaporation 80
2.7.5 Vacuum evaporation 80
2.7.6 Electrolysis – plating out 80
2.7.7 Electrolysis – oxidation 81
2.7.8 Ion exchange – resin 81
2.7.9 Electrodeionisation 81
2.7.10 Acid (resin) sorption 81
2.7.11 Ion exchange – liquid/liquid 81
2.7.12 Membrane filtration 81
2.7.13 Reverse osmosis 82
2.7.14 Diffusion dialysis 82
2.7.15 Membrane electrolysis 82
2.7.16 Electrodialysis 82
2.8 Barrel processing 82
2.8.1 Workpiece preparation 82
2.8.2 Core activities 82
2.8.3 Drying for barrelled components 83
2.9 Continuous coil – large scale steel 83
2.9.1 Entry equipment 84
2.9.2 Rinsing and drag-out 84
2.9.3 Pretreatment 84
2.9.3.1 Degreasing and cleaning 84
2.9.3.2 Pickling 85
2.9.4 Coating activities – electroplating 85
2.9.5 Coating activities – oiling 89
2.9.6 Layer conversion activities 89
2.9.7 After treatment activities 89
2.9.7.1 Drying 89
2.9.7.2 Unloading - exit looper 89
2.9.8 Continuous electrolytic zinc or zinc nickel plating activities 90
2.9.8.1 Entry equipment 90
2.9.8.2 Degreasing 90

2.9.8.3 Drying ... 92
2.9.8.4 Entry looper and tension leveller ... 92
2.9.8.5 Electrolytic degreasing ... 93
2.9.8.6 Pickling ... 94
2.9.8.7 Electroplating ... 95
2.9.8.8 Strip polisher ... 96
2.9.8.9 Phosphating ... 97
2.9.8.10 Full chromating and chromate rinsing ... 97
2.9.8.11 Oiling ... 98
2.9.8.12 Exit looper ... 98
2.9.9 Continuous electrolytic tin plating activities ... 98
2.9.9.1 Degreasing and cleaning ... 99
2.9.9.2 Pickling ... 100
2.9.9.3 Tin plating ... 101
2.9.9.4 Drag-out ... 102
2.9.9.5 Differential marking ... 102
2.9.9.6 Reflow – tin brightening ... 102
2.9.9.7 Passivation treatments ... 103
2.9.9.8 Oiling ... 104
2.9.10 Continuous electrolytic chromium plating activities (electrolytic chromium coating of steel – ECCS) ... 105
2.9.10.1 Degreasing and cleaning ... 105
2.9.10.2 Pickling ... 107
2.9.10.3 Chromium plating ... 107
2.9.10.4 Drag-out and rinsing ... 108
2.9.10.5 Oiling ... 108
2.9.11 Continuous electrolytic lead coating of steel ... 108
2.10 Sheet processing for aluminium lithography plates ... 108
2.10.1 Surface graining ... 109
2.10.2 Anodic oxidation (anodising) ... 109
2.10.3 Post-treatment ... 109
2.10.4 Coating and further processing ... 109
2.11 Printed circuit board manufacturing ... 110
2.11.1 Preparatory operations ... 114
2.11.1.1 Design of board ... 114
2.11.1.2 Generation of phototools (photo lab) ... 114
2.11.1.3 Screen printing ... 114
2.11.2 Production steps ... 115
2.11.2.1 Mechanical and chemical preparation ... 115
2.11.2.2 Drilling ... 116
2.11.2.3 Generation of the primary image ... 116
2.11.2.4 Plating through holes (pth, through hole plating) ... 120
2.11.2.5 Electroplating of conductive pattern ... 122
2.11.2.6 Inner layer bonding adhesion ... 124
2.11.2.7 Lamination ... 124
2.11.2.8 Resist stripping ... 125
2.11.2.9 Etching ... 127
2.11.2.10 Tin stripping ... 128
2.11.2.11 Application of solder mask ... 129
2.11.3 Additional surface finishing activities ... 131
2.11.3.1 Solder application ... 131
2.11.3.2 Nickel gold and/or tin ... 132
2.11.3.3 Organic passivation ... 132
2.11.3.4 Other activities – Stripping (de-metallising) racks and plating baskets ... 132
2.12 Utility inputs ... 132
2.12.1 Energy ... 132
2.12.1.1 Electricity ... 133
2.12.1.2 Fossil fuels and process heating ... 133
2.12.1.3 Cooling of process solutions ... 134
2.12.1.4 Other energy requirements within the installation ... 134
2.12.2 Water ... 134
2.13 Abatement of potential releases to the environment ... 135
2.13.1 Waste water ... 135

2.13.1.1 Treatment techniques ... 137
2.13.1.2 Organic materials ... 137
2.13.1.3 Acids and alkalis ... 138
2.13.1.4 Particulate material ... 139
2.13.1.5 Metals – soluble anions ... 139
2.13.1.6 Reduction of oxidation state of metal ions ... 139
2.13.1.7 Precipitation of metallic floc ... 139
2.13.1.8 Complexing (sequestering, chelating) agents ... 141
2.13.1.9 Nitrogenous materials ... 141
2.13.1.10 Cyanides ... 142
2.13.1.11 Sulphide ... 142
2.13.1.12 Fluorides ... 142
2.13.1.13 Phosphated compounds ... 142
2.13.1.14 Other salts ... 142
2.13.1.15 Final cleaning of effluent (polishing) ... 143
2.13.2 Wastes ... 143
2.13.2.1 Sludge dewatering ... 143
2.13.2.2 Sludge drying ... 143
2.13.2.3 Liquid wastes ... 143
2.13.2.4 Other solid wastes ... 143
2.13.2.5 Sludge stabilisation ... 144
2.13.2.6 Valorisation of wastes ... 144
2.13.3 Waste gases and other airborne emissions ... 144
2.13.3.1 Emission sources and types ... 144
2.13.3.2 Measures for reducing emissions ... 145
2.13.3.3 Extraction systems ... 145
2.13.3.4 Waste gas treatments ... 145
2.13.4 Noise ... 146

3 CURRENT CONSUMPTION AND EMISSION LEVELS FOR THE SURFACE TREATMENT OF METALS AND PLASTICS ... 147
3.1 Introduction – utilities and input materials ... 147
3.2 Consumptions and emissions – utilities ... 148
3.2.1 Energy ... 148
3.2.2 Water ... 148
3.2.3 Consumptions and emissions – materials ... 149
3.2.3.1 Pretreatment – degreasing ... 149
3.2.3.2 Pickling ... 150
3.2.3.3 Rinsing ... 151
3.2.3.4 Core surface treatments ... 151
3.3 Overall emissions ... 154
3.3.1 Waste water ... 154
3.3.1.1 Conclusions for waste water emissions ... 161
3.3.2 Waste ... 164
3.3.3 Air emissions ... 165
3.3.3.1 Conclusions for emissions to air ... 174
3.3.4 Noise ... 178
3.4 Consumptions and emissions and for other activities ... 179
3.4.1 Continuous electrolytic tin coating of steel and continuous electrolytic chromium coating of steel (ECCS) ... 179
3.4.2 Continuous electrolytic zinc and zinc-nickel coating of steel ... 181
3.4.3 Printed circuit board manufacturing ... 182
3.4.3.1 Water consumption in PCB production ... 182
3.4.3.2 Raw materials and auxiliary products used and their potential disposal ... 182
3.4.3.3 Waste water from PCB production ... 186
3.4.3.4 Waste from PCB production ... 186
3.4.3.5 Air emissions from PCB production ... 187

4 TECHNIKEN, DIE BEI DER BESTIMMUNG VON BVT ZU BERÜCKSICHTIGEN SIND189
4.1 Management Techniken ... 190
4.1.1 Umweltmanagement-Systeme ... 190
4.1.1.1 Spezifische UMS-Merkmale für Oberflächenbehandlungsanlagen ... 198
4.1.2 Verringern von Nacharbeit durch Spezifizierung des Verfahrens und Qualitätskontrolle199
4.1.3 Benchmarking (Datenabgleich) ... 201

4.1.3.1 Benchmarking des Wasserverbrauchs ... 203
4.1.4 Optimieren der Behandlungslinien (Anlagen) ... 205
4.1.5 Steuerung des Verfahrens in Echtzeit ... 206
4.2 Anlagenkonstruktion, -bau und -betrieb ... 207
4.2.1 Vermeidung von Umweltverschmutzung durch unvorhergesehen entweichende Stoffe – Planung, Konstruktion, Bau und andere Systeme ... 207
4.2.1.1 Dichte Ölauffangwannen ... 209
4.2.2 Chemikalienlagerung ... 210
4.2.3 Art und Bau der Anlage ... 211
4.3 Allgemeine betriebliche Probleme ... 212
4.3.1.1 Verkürzen der Lagerzeit ... 212
4.3.1.2 Lager- und Transportbedingungen ... 213
4.3.1.3 Verpackung ... 213
4.3.1.4 Korrosionsschutz durch Beschichtung mit Öl oder Fett ... 214
4.3.2 Minimieren und Optimieren von Rückständen aus vorgelagerten Prozessen – Öle und Fette ... 215
4.3.3 Gestellbehängung ... 216
4.3.4 Elektrolytbewegung ... 216
4.3.5 Wartung – Anlage und Einrichtungen ... 217
4.4 Versorgung mit Rohstoffen und Energie sowie ihre Handhabung ... 217
4.4.1 Elektrische Versorgung ... 218
4.4.1.1 Hochspannungsversorgung bei Großverbrauchern ... 218
4.4.1.2 Gleichstromversorgung ... 219
4.4.1.3 Energieeffiziente Einrichtungen ... 220
4.4.1.4 Optimieren des elektrischen Wirkungsgrades des Prozesses ... 220
4.4.2 Beheizen der Elektrolyte ... 221
4.4.3 Reduzieren der Heizungs-(Wärme-)Verluste aus Prozesslösungen ... 221
4.4.4 Kühlen von Elektrolyten ... 223
4.4.4.1 Kühlsysteme mit Wasser ... 223
4.4.4.2 Verdunstung (zur Kühlung von Prozesslösungen) ... 224
4.4.5 Wasser ... 225
4.4.5.1 Wasserversorgung, Behandlung, Rückgewinnung, Wiederverwendung ... 225
4.4.5.2 Überwachen des Wasserverbrauchs ... 226
4.4.5.3 Spülstufen, die mit aufbereitetem Wasser arbeiten ... 228
4.5 Reduzieren des Eintrags ... 229
4.6 Reduzieren des Austrags ... 229
4.6.1 Vorbemerkungen ... 229
4.6.2 Einsatz von zueinander passenden Chemikalien ... 230
4.6.3 Reduzieren des Austrags – Gestellbehandlung ... 230
4.6.4 Reduzieren des Austrags - Trommelbehandlung ... 232
4.6.5 Eigenschaften der Prozesslösungen – Auswirkungen auf den Austrag ... 235
4.6.6 Verringern des Austrags durch Abtropfen - Spülen ... 236
4.7 Spültechniken und Austragsrückführung ... 236
4.7.1 Einführung ... 236
4.7.2 Verdunstung als Voraussetzung für Austragsrückführung ... 238
4.7.3 Benchmarking für das Spülen ... 239
4.7.4 Ökospülen oder Vortauchen ... 239
4.7.5 Sprühspülen ... 240
4.7.6 Handbediente oder halbautomatische Anlagen ... 241
4.7.7 Chemisches Spülen ... 242
4.7.8 Regenerieren und Wiederverwenden von Spülwasser (Kreislaufführung) ... 243
4.7.8.1 Regeneration durch Ionenaustausch ... 243
4.7.8.2 Regeneration durch Umkehrosmose ... 244
4.7.9 Einfach-Spültechniken ... 244
4.7.10 Mehrfach-Spültechniken ... 245
4.7.10.1 Mehrfach-Gegenstromspülung ... 248
4.7.10.2 Mehrfach-Standspülen ... 249
4.7.10.3 Zweifach-Standspüle vor einer abschließenden Kreislaufspüle ... 251
4.7.10.4 Mehrfach-Kaskadenspülen bei begrenztem Platz in der Behandlungsanlage ... 252
4.7.11 Steigern der Austragsrückgewinnungsrate und Schließen des Stoffkreislaufs ... 253
4.7.11.1 Hinzufügen eines Ökospül-Behälters ... 256
4.7.11.2 Verdunstung durch Ausnutzung des internen Energieüberschusses ... 256
4.7.11.3 Verdampfung durch Einsatz zusätzlicher Energie mit einem Verdampfer ... 258

4.7.11.4 Elektrodialyse 260
4.7.11.5 Umkehrosmose – Galvanisieren bei geschlossenem Stoffkreislauf....261
4.7.11.6 Elektrolytische Verchromung – Galvanisieren bei geschlossenem Kreislauf....264
4.7.12 Kombinieren von Techniken und anlagenumfassende Ansätze 265
4.7.13 Abwasserfreier Betrieb 267
4.8 Sonstige Techniken zur Optimierung der Rohstoffnutzung....267
4.8.1 Überwachen der Konzentration von Verfahrenschemikalien 267
4.8.2 Unterschiedliche Stromausbeuten an den Elektroden....269
4.8.3 Polwechsel bei elektrolytischen Verfahren....270
4.9 Ersatzstoffe – Auswahl von Rohstoffen und Verfahren 271
4.9.1 Ersatz für EDTA und sonstige starke Komplexbildner 272
4.9.2 Ersatz und Reduzierung toxischer Netzmittel (NPE und PFOS)....273
4.9.3 Ersatz für Zyanide – Überblick....274
4.9.4 Verzinken 275
4.9.4.1 Alkalisch-zyanidisch Zink....275
4.9.4.2 Alkalisch-zyanidfreies Zink 275
4.9.4.3 Sauer Zink 276
4.9.4.4 Zinklegierungen....277
4.9.5 Sonstige Elektrolyte auf Zyanidbasis 278
4.9.6 Ersatz und Minimierung von sechswertigem Chrom....278
4.9.7 Minimierung der Freisetzung sechswertigen Chroms aus behandelten....279
Oberflächen 279
4.9.8 Verchromungstechniken....280
4.9.8.1 Verchromen mit Cr(VI)-Elektrolyten....280
4.9.8.2 'Kaltverchromung' – sechswertiges Verfahren 281
4.9.8.3 Verchromen mit Cr(III)-Elektrolyten auf Chloridbasis 282
4.9.8.4 Verchromen mit Cr(III)-Elektrolyten auf Sulfatbasis....284
4.9.9 Chromfreie Verfahren – sonstige Beschichtungsverfahren 285
4.9.10 Chrom-Konversionsschichten 287
4.9.10.1 Sechswertiges Chrom 288
4.9.10.2 Dreiwertige Chrom-Konversionsverfahren 288
4.9.10.3 Chromfreie Konversionsverfahren 289
4.9.11 Anodisieren mit Chromsäure....290
4.9.12 Phosphorchromatierung (Phosphatierung mit Chrom) 290
4.9.13 Ersatz für mechanisches Polieren 290
4.9.14 Ersatz und Auswahl an Entfettungen....291
4.9.14.1 Mechanische Vorreinigung – Abschleudern....291
4.9.14.2 Lösemittelentfettung....291
4.9.14.3 Entfetten in wässriger Lösung mit Hilfe von Chemikalien (Heißentfetten) 292
4.9.14.4 Entfetten in schwach emulgierenden Lösungen....293
4.9.14.5 Biologische Entfettung 295
4.9.14.6 Trockeneis 295
4.9.14.7 Reinigen mit Ultraschall 295
4.9.14.8 Elektrolytische Reinigung mit Überwachung des pH-Werts 297
4.9.14.9 Hochleistungs-Entfettungssysteme 297
4.9.15 Weitere Entfettungstechniken....298
4.9.16 Ersatz durch alternative Verfahren 298
4.10 Gängige Techniken zum Behandeln von Wasser und wässrigen Lösungen: Speisewasser, Spülen, Abwasserbehandlung, Prozesslösungen und Stoffrückgewinnung....300
4.11 Warten von Prozesslösungen....305
4.11.1 Filtrieren von Prozesslösungen....308
4.11.2 Elektrodialyse....309
4.11.3 Retardation (Adsorption von Säuren durch Harze) 309
4.11.3.1 Retardation zum Regenerieren von schwefelsauren Anodisierelektrolyten....310
4.11.4 Kristallisieren von Karbonaten und Metallsulfaten 311
4.11.5 Rückgewinnen der Natronlaugebeize beim Anodisieren....313
4.11.6 Behandeln mit Aktivkohle....314
4.11.7 Entfernen von metallischen Verunreinigungen durch Ionenaustausch 314
4.11.8 Elektrolyse – Reinigungsverfahren für Prozesslösungen 316
4.11.9 Elektrolyse – Entfernen von überschüssigem Metall aus Prozesslösungen....316
4.11.10 Elektrolyse – Aufoxidieren von Abbauprodukten 317
4.11.11 Membranelektrolyse zum Warten von Chromsäurelösungen....317
4.11.12 Reinigen und Regenerieren von Phosphatierungslösungen 319

4.11.13 Warten von Entfettungslösungen ... 320
4.11.13.1 Mehrfaches Verwenden von Entfettungslösungen in Kaskadenform ... 320
4.11.13.2 Einfache Verfahren ... 321
4.11.13.3 Statischer Abscheider für Entfettungslösungen ... 321
4.11.13.4 Biologisches Regenerieren der Entfettungslösung ... 322
4.11.13.5 Zentrifugieren von Entfettungslösungen ... 325
4.11.13.6 Membranfiltration von emulgierenden Entfettungslösungen (Mikro- oder Ultrafiltration) ... 326
4.11.13.7 Mehrstufiges Warten von Entfettungslösungen ... 328
4.11.13.8 Warten von Lösungen zum elektrolytischen Entfetten ... 328
4.11.14 Beizen ... 328
4.11.14.1 Maßnahmen zum Verringern des Beizmittelverbrauchs ... 329
4.11.14.2 Verlängern der Standzeit von Beizlösungen durch Diffusionsdialyse ... 330
4.11.14.3 Rückgewinnen von Kupfer aus Beizlösungen ... 333
4.12 Rückgewinnen von Metallen aus dem Prozess ... 333
4.12.1 Elektrolytische Rückgewinnung ... 333
4.12.2 Rückgewinnen von Edelmetallen aus Spülwässern durch Ionenaustausch ... 336
4.12.3 Chromatieren ... 337
4.12.4 Fällung ... 337
4.13 Nachbehandlungsmaßnahmen – Techniken, die im Zusammenhang mit der Bestimmung von BVT stehen ... 337
4.13.1 Trocknen ... 337
4.13.2 Beseitigen der Wasserstoffversprödung ... 338
4.14 Bandanlagen – Großanlagen für Stahlband ... 338
4.14.1 Einsatz digitaler Prozesssteuerungen ... 338
4.14.2 Dichte Ölauffangwannen ... 339
4.14.3 Energieeffizienz ... 339
4.14.3.1 Energieeffiziente Motoren ... 339
4.14.3.2 Erhöhen der Leitfähigkeit des Elektrolyten ... 340
4.14.4 Effizienter Einsatz von Wasser ... 340
4.14.4.1 Rückgewinnen von Abschreckwasser ... 340
4.14.4.2 Kaskadenspülsysteme ... 340
4.14.5 Abquetschrollen ... 341
4.14.6 Elektrolytische Reinigung ... 341
4.14.7 Ultrafiltrationssysteme zum Regenerieren von Entfettungslösungen ... 341
4.14.8 Kaskadenförmige (Mehrfach-) Nutzung von Entfettungslösungen ... 341
4.14.9 Überwachen der Säure in der Beizstufe ... 341
4.14.10 Überwachen und Steuern des Elektrolytverbrauchs ... 342
4.14.11 Polwechsel bei elektrolytischen Verfahren ... 342
4.14.12 Optimieren des Abstands zwischen Anode und Kathode ... 343
4.14.13 Polieren der Leitrollen ... 343
4.14.14 Kantenpoliereinrichtungen ... 344
4.14.15 Abschirmen der Bandkanten ... 344
4.14.16 Verringern des Ölverbrauchs durch gekapselte elektrostatische Beöler ... 345
4.14.17 Warten von Prozesslösungen ... 345
4.14.17.1 Reinigung und Kreislaufführung von Entfettungslösungen ... 345
4.14.17.2 Dauerfiltration und Wiederverwendung des Zinkelektrolyten ... 346
4.14.17.3 Kontinuierliche Entfernung von Eisen und Wiederverwendung des ... 346
Zinkelektrolyten ... 346
4.14.17.4 Reinigen und Regenerieren der Phosphatierung ... 347
4.14.17.5 Reinigen und Regenerieren der Chromatierung ... 347
4.14.18 Überwachen der Emissionen in die Atmosphäre ... 348
4.14.18.1 Absaugen und Reinigen ... 348
4.14.18.2 Abdecken der Behandlungsbehälter ... 348
4.14.19 Abwasserbehandlungsverfahren ... 349
4.14.20 Metallrückgewinnung aus Elektrolytrückständen in Behältern ... 349
4.15 Herstellen gedruckter Schaltungen ... 349
4.15.1 Herstellen der Innenlagen ... 350
4.15.2 Spülen zwischen zwei Verfahrensstufen ... 350
4.15.3 Stromloses (autokatalytisches) Metallabscheiden ... 350
4.15.4 Galvanisches Metallabscheiden auf gedruckten Schaltungen ... 351
4.15.5 Ausentwickeln von Fotoresist mit Natriumkarbonat ... 351
4.15.6 Ätzen ... 352

4.15.7 Online-Rückgewinnung von alkalischen Ätzlösungen und Kupfer (durch Flüssig-flüssig-Ionenaustausch 353
4.15.8 Resiststrippen 355
4.15.9 Strippen von Metallresist (Zinn) 355
4.15.10 Entsorgen von Lösungen 356
4.15.11 Lösemittelemissionen beim Aufbringen der Lötstopmaske 357
4.16 Verfahren zur Verminderung der Abwasseremissionen 357
4.16.1 Ermitteln problematischer Abwasserströme 358
4.16.2 Beseitigen und/oder Abtrennen einzelner Verunreinigungen amEntstehungsort 358
4.16.3 Abtrennen von Ölen und Fetten (Kohlenwasserstoffen) aus Abwässern 360
4.16.4 Zyanidoxidation 360
4.16.5 Nitritbehandlung 361
4.16.6 Chromatbehandlung 362
4.16.7 Neutralisationsfällung 363
4.16.7.1 Hydroxidfällung 363
4.16.7.2 Sulfidfällung 364
4.16.7.3 Weitere Flockungsmittel 365
4.16.8 Komplexbildner 365
4.16.9 Fällung von Anionen 366
4.16.9.1 Fluoridfällung 366
4.16.9.2 Phosphatfällung 367
4.16.9.3 Sulfatfällung 367
4.16.10 Endbehandlung der Abwässer vor deren Einleitung 368
4.16.10.1 Sedimentation 369
4.16.10.2 Flotation 370
4.16.10.3 Filtration 371
4.16.11 Kombinierte Techniken 371
4.16.12 Techniken, mit denen Abwasserfreiheit erreicht werden kann 371
4.16.12.1 Thermische Verfahren 372
4.16.12.1.1 Vakuumverdampfen mit Brüdenkompression 372
4.16.12.1.2 Infrarotverdampfer 373
4.16.12.2 Membrantechnologien mit physikalisch-chemischen Verfahren 374
4.16.12.2.1 Behandlung mit Ultrafiltration 374
4.16.12.2.2 Behandlung mit Ultrafiltration und Umkehrosmose im Verbund 375
4.16.13 Überprüfung, Endkontrolle und Ableitung von Abwässern 377
4.17 Abfallbehandlung 378
4.17.1 Entstehen und Behandeln von Abfällen 378
4.17.2 Vermindern und Vermeiden von Abfällen 379
4.17.3 Wiederverwenden und Recycling von Abfällen 379
4.17.4 Betriebsinterne elektrolytische Rückgewinnung 381
4.18 Verringern der Emissionen in die Atmosphäre 381
4.18.1 Zusatzstoffe 381
4.18.2 Luftabsaugung, Abdeckungen und Behandlungsverfahren 382
4.18.3 Vermindern der abzusaugenden Luftmenge 384
4.18.4 Behandlung der Abluft 387
4.18.5 Steuerung der Luftabsaugung 387
4.18.6 Energierückgewinnung aus der Abluft 387
4.19 Lärmmanagement 388

5 BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN 389
5.1 Allgemeine BVT 391
5.1.1 Managementtechniken 391
5.1.1.1 Umweltmanagement 391
5.1.1.2 Betriebstechnik und Wartung 392
5.1.1.3 Minimieren der Auswirkungen von Nacharbeit (bei fehlerhaft behandelten Teilen) 392
5.1.1.4 Benchmarking der Anlage 393
5.1.1.5 Optimieren der Behandlungslinie (Anlage) und Prozesskontrolle 393
5.1.2 Konstruktion, Bau und Betrieb von Anlagen 393
5.1.2.1 Lagerung von Chemikalien und Werkstücken/Substraten 394
5.1.3 Elektrolytbewegung 395
5.1.4 Versorgung mit Energie und Wasser 395
5.1.4.1 Elektrische Energie – Hochspannungseinspeisung und hoher Strombedarf 395
5.1.4.2 Heizung 396

5.1.4.3 Reduzieren der Wärmeverluste ... 396
5.1.4.4 Kühlung ... 396
5.1.5 Minimieren der Abwasser- und Abfallmenge ... 397
5.1.5.1 Minimieren des Wasserverbrauchs innerhalb des Prozesses ... 397
5.1.5.2 Reduzieren des Eintrags ... 397
5.1.5.3 Reduzieren des Austrags ... 397
5.1.5.3.1 Reduzieren der Viskosität der Prozesslösung ... 398
5.1.5.4 Spülen ... 398
5.1.6 Stoffrückgewinnung und Abfallmanagement ... 399
5.1.6.1 Vorbeugen und Reduzieren ... 400
5.1.6.2 Wiederverwendung ... 400
5.1.6.3 Stoffrückgewinnung und Kreislaufschließung ... 400
5.1.6.4 Recycling und Rückgewinnung ... 402
5.1.6.5 Weitere Techniken zur Optimierung der Rohstoffverwendung ... 402
5.1.7 Allgemeine Wartung der Prozesslösung ... 402
5.1.8 Abwasseremissionen ... 403
5.1.8.1 Minimieren von Abwasserströmen und der zu behandelnden Stoffe ... 403
5.1.8.2 Untersuchen, Erkennen und Trennen problematischer Abwasserströme ... 403
5.1.8.3 Abwasserableitung ... 403
5.1.8.4 Techniken, mit denen Abwasserfreiheit erreicht werden kann ... 405
5.1.9 Abfall ... 405
5.1.10 Emissionen in die Atmosphäre ... 405
5.1.11 Lärm ... 408
5.1.12 Grundwasserschutz und Stillegung des Standorts (der Betriebsstelle) ... 408
5.2 BAT für bestimmte Prozesse ... 408
5.2.1 Gestellbehängung ... 408
5.2.2 Gestellanlagen – Reduzieren des Austrags ... 409
5.2.3 Trommelanlagen – Reduzieren des Austrags ... 409
5.2.4 Handanlagen ... 410
5.2.5 Ersetzen und/oder Überwachen von überwachungsbedürftigen Stoffen ... 410
5.2.5.1 EDTA ... 410
5.2.5.2 PFOS (Perfluorooktansulfonat) ... 411
5.2.5.3 Zyanide ... 411
5.2.5.4 Zyanidische Verzinkung ... 411
5.2.5.5 Zyanidische Verkupferung ... 411
5.2.5.6 Verkadmen ... 412
5.2.5.7 Sechswertige Verchromung ... 412
5.2.5.7.1 Dekorative Verchromung ... 412
5.2.5.7.2 Sechswertige Verchromung ... 413
5.2.5.7.3 Chromkonversionsschichten (Passivierung) ... 413
5.2.5.7.4 Phosphorchromatschichten ... 413
5.2.6 Ersatz für (mechanisches) Polieren ... 413
5.2.7 Ersatz und Auswahl von Entfettungen ... 413
5.2.7.1 Zyanidische Entfettung ... 414
5.2.7.2 Lösemittelentfettung ... 414
5.2.7.3 Entfetten in wässriger Lösung ... 414
5.2.7.4 Hochleistungsentfettung ... 414
5.2.8 Wartung von Entfettungslösungen ... 414
5.2.9 Beizen und andere stark saure Lösungen – Techniken zur Standzeitverlängerung und Rückgewinnung der Lösungen ... 414
5.2.10 Rückgewinnen sechswertiger Chromlösungen ... 415
5.2.11 Anodisieren ... 415
5.2.12 Bandanlagen – Großanlagen für Stahlband ... 415
5.2.13 Gedruckte Schaltungen ... 416

6 EMERGING TECHNIQUES FOR THE SURFACE TREATMENT OF METALS AND PLASTICS ... 417
6.1 Process-integrated automated plating ... 417
6.2 Substitution by trivalent chromium plating for hexavalent chromium in hard chromium applications using modified pulse current ... 418
6.3 Substitution by chromium (III) conversion coatings for chromium (VI) conversion layers ... 420
6.4 Aluminium and aluminium alloy plating from organic electrolytes ... 421
6.5 Printed circuit boards ... 422

6.5.1 Laser direct imaging 422
6.5.2 High density interconnects (HDI) 422
6.5.3 Embedded passives 423

7 CONCLUDING REMARKS 425
7.1 Timing of the work 425
7.2 Sources of information 425
7.3 Degree of Consensus reached 426
7.4 Recommendations for future work 426
7.5 Suggested topics for future R&D projects 429

REFERENCES 431

GLOSSAR 439

8 ANNEXES 453
8.1 Metals and compounds in relevant legislation and agreements 453
8.2 PFOS (perfluorooctane sulphonate) in the surface treatment of metals and plastics 455
8.3 Examples of regulatory emission limit values 456
8.3.1 Regulations applicable to surface treatment activities in France 458
8.4 Monitoring 461
8.4.1 General issues for monitoring in the surface treatment of metals and plastics 461
8.4.1.1 Organic carbon 461
8.4.1.2 Air monitoring 461
8.4.2 Self monitoring of aqueous effluents from the surface treatment of metals and plastics461
8.5 Reference plants in Germany 466
8.5.1 Reference plant A 466
8.5.2 Reference plant C 474
8.5.3 Reference Plant D 478
8.5.4 Reference Plant E 482
8.5.5 Reference Plant F 488
8.5.6 Reference Plant G 494
8.5.7 Reference plant H 500
8.5.8 Reference plant K 506
8.5.9 Reference Plant L 512
8.6 Chromium usage for typical small decorative plating lines 519
8.7 Ion exchange – general description of techniques 520
8.8 Ultrasonic cleaning – example plants 524
8.9 Example plant for the reduction of the volume of extracted air 525
8.10 Table of comments on the use of hexavalent and trivalent chromium 527
8.11 Example of plant optimisation calculations 531
8.12 Example calculation of the cost benefit of reducting NO_X emissions from aluminium brightening 541
8.13 Waste water minimisation and waste water-free electroplating in Germany 543

9 ERRATUM (ANMERKUNGEN DES ÜBERSETZERS) 547

Abbildungsverzeichnis

Figure 1.1: Total production of coatings for aluminium 7
Figure 1.2: Total European aluminium surface finishing of architectural profiles 8
Figure 1.3: Leading anodising countries in Europe 8
Figure 1.4: Steel for packaging (tin plate and ECCS) production in EU-15 (in kt) 9
Figure 1.5: Main consuming industries for tin plate and ECCS outputs 10
Figure 1.6: Production of continuous electrolytic zinc/zinc-nickel in EU-15 (in kt) 11
Figure 1.7: Production of continuous zinc and zinc-nickel coating steel in EU-15 (in kt) 11
Figure 1.8: World market for PCBs 1999 – 2002 per regions, value in million USD 12
Figure 1.9: Number of PCB manufacturers in Europe by turnover 13
Figure 1.10: Industry sectors served by European PCB production in 2002 13
Figure 2.1: A simplified process line workflow diagram 23
Figure 2.2: Example of a jobbing shop layout 24
Figure 2.3: Common route in Chapter 2 for workpieces and substrates and the activity descriptions 25
Figure 2.4: Automotive body undergoing spray pre-treatment 28
Figure 2.5: Jig or rack plating: unloading finished components 30
Figure 2.6: Linishing 31
Figure 2.7: Section through a jig plating process line for PCB production 41
Figure 2.8: Example of mirror processing line 61
Figure 2.9: Example of decorative anodising process options 63
Figure 2.10: Typical anodising plant layout 65
Figure 2.11: Outline of typical coil coating process 84
Figure 2.12: Vertical cell 87
Figure 2.13: Radial cell 87
Figure 2.14: Horizontal cell 88
Figure 2.15: Schematic of an electrolytic zinc coating line layout 90
Figure 2.16: Spray degreasing and brushing 91
Figure 2.17: Spray rinsing 92
Figure 2.18: Electrolytic degreasing 93
Figure 2.19: Pickling section 95
Figure 2.20: Schematic of a tin coating line layout 99
Figure 2.21: Schematic of a cleaner section 100
Figure 2.22: Schematic of a pickler section 100
Figure 2.23: Schematic of a plating tank – vertical cell 101
Figure 2.24: Schematic of flow-melt section 103
Figure 2.25: Schematic of passivation treatment 104
Figure 2.26: Chrome coating line layout 105
Figure 2.27: Typical arrangement of ECCS line 106
Figure 2.28: Examples of printed circuit board construction 111
Figure 2.29: Flow diagram of typical printed circuit board production process sequence 113
Figure 2.30: Application of dry resist 118
Figure 2.31: Exposure of resist 118
Figure 2.32: Development of resist 119
Figure 2.33: Copper electroplating 122
Figure 2.34: Tin electroplating 123
Figure 2.35: Schematic of a multilayer board 125
Figure 2.36: Stripping of dry film 126
Figure 2.37: Etching 127
Figure 2.38: Stripping of tin resist 129
Figure 2.39: Coating with solder mask 130
Figure 2.40: Curtain application by and curing of solder mask 130
Figure 2.41 Hot air levelling 131
Figure 2.42: Flow diagram for a typical waste water treatment plant 137
Figure 2.43: Example of waste water treatment plant using ion exchange 139
Figure 2.44: Variation of solubility of dissolved metal with pH 140
Figure 3.1: Continuous mass stream overview of tin plate and ECCS 179
Figure 3.2: Continuous coating mass stream overview for zinc and zinc-nickel 181
Abbildung 4.1: Definition von Spülstufe 204
Abbildung 4.2: Eingehauste Durchlaufverchromungsanlage 211
Abbildung 4.3: Beispiel eines Durchflussabsperrventils (*Durchflussmessers*, Anm. d. Ü.) 227
Abbildung 4.4: Abfall der Chemikalienkonzentration in der Prozesslösung durch Eintrag von Spülwasser und Austrag von Prozesslösung ohne Chemikalienergänzung 237

Abbildung 4.5: Austragsrückführung durch Ökospülen 239
Abbildung 4.6: Manuelles Sprühspülen,....240
Abbildung 4.7: Mehrfach-Spültechnik (Kaskadentechnik) 246
Abbildung 4.8: Austragsrückgewinnung mit einer Dreifach-Gegenstromspüle 248
Abbildung 4.9: Spezifischer Wasserverbrauch w Dreifach- und Vierfach-Gegenstromspülen....249
Abbildung 4.10: Austragsrückgewinnung mit Dreifach-Standspüle 250
Abbildung 4.11: Spezifischer Wasserverbrauch in Liter pro Liter Austrag, w_1 einer Dreifach-Standspüle, w_2 einer Dreifach-Gegenstromspüle 250
Abbildung 4.12: Zweifach-Standspüle, mit nachfolgender Einfach-Spüle, die mit Kreislaufwasser gespeist wird, das kontinuierlich über Ionenaustauscher gereinigt wird (IAK) 251
Abbildung 4.13: Anstieg der Konzentrationen C_1 und C_2 bezogen auf die Anzahl gespülter Trommelchargen....252
Abbildung 4.14: Externes Kaskadensystem: Einfach-Spülabteil mit externer Kaskade und Konzentratrückgewinnung 253
Abbildung 4.15: Spülwasser- und Chemikalienrückgewinnung durch Aufkonzentrieren 254
Abbildung 4.16: Spezifische Wasserverdunstung aus Prozesslösungen bei Absaugung am Behälter 257
Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der Austragsrückführung unter Einsatz eines Verdampfers....259
Abbildung 4.18: Verfahrensprinzip der Elektrodialyse 260
Abbildung 4.19: Umkehrosmoseanlage 261
Abbildung 4.20: Metallentfernung aus der Spüle vor dem Ionenaustausch....266
Abbildung 4.21: Schwach emulgierende Entfettung mit Auffangbehälter zur Reinigung....294
Abbildung 4.22: Filtration von Prozesslösungen 308
Abbildung 4.23: Schematische Darstellung des Retardationsverfahrens 309
Abbildung 4.24: Funktionsprinzip der Kühlkristallisation 312
Abbildung 4.25: Regenerieren eines Chromelektrolyten über Ionenaustauscher 315
Abbildung 4.26: Elektrolytisches Entfernen von überschüssigem Metall und Fremdmetallen....316
Abbildung 4.27: Biologisches Entfettungsverfahren auf wässriger Basis....323
Abbildung 4.28: Bypass-Mikrofiltration zum Verlängern der Standzeit von Entfettungslösungen 326
Abbildung 4.29: Regenerieren von Beizlösungen durch Dialyse 331
Abbildung 4.30: Optimierte Elektrolysezelle mit Wirbelbetttechnik 334
Abbildung 4.31: Rückgewinnung einer alkalischen Ätzlösung bei der Herstellung gedruckter Schaltungen 354
Abbildung 4.32: Behandlung mit Ultrafiltration und Umkehrosmose im Verbund....376
Abbildung 4.33: Gestellanlage mit Abdeckungen und Luftabsaugung 382
Abbildung 4.34: Beispiel einer Absaugung über Stege am Behälterrand....384
Abbildung 4.35: Einseitige Absaugung (für W<0,5 m) Abbildung 4.36: Zweiseitige Absaugung (für W>0.5 m)....385
Abbildung 4.37: Abdeckung der freien Lösungsoberfläche durch einen am Warenträger befestigten und mit diesem bewegten Deckel....385
Abbildung 4.38: Abdeckung der freien Lösungsoberfläche durch einen auf den Absaugstegen abgelegten Deckel, der durch den Transportwagen bewegt wird....386
Figure 8.1: Plant A process flow diagram 467
Figure 8.2: Plant A nickel inputs 473
Figure 8.3: Plant A nickel outputs 473
Figure 8.4: Plant C process flow diagram....475
Figure 8.5: Plant C waste water treatment plant flow diagram....477
Figure 8.6: Plant D process flow diagram 480
Figure 8.7: Plant D waste water treatment flow diagram....481
Figure 8.8: Plant E process flow diagram....483
Figure 8.9: Plant E waste water treatment plant flow diagram 485
Figure 8.10: Plant E zinc emissions....487
Figure 8.11: Plant F process flow diagram 489
Figure 8.12: Plant F waste water treatment flow diagram 492
Figure 8.13: Plant G process flow diagram 495
Figure 8.14: Plant G waste water treatment plant flow diagram....498
Figure 8.15: Plant H process flow diagram 501
Figure 8.16: Plant H waste water treatment plant flow diagram....504
Figure 8.17: Plant K process flow diagram 508
Figure 8.18: Plant K six step cascade rinse....510
Figure 8.19: Plant K waste water treatment plant flow diagram....511

Figure 8.20: Plant L process flow diagram 513
Figure 8.21: Plant L waste water treatment plant flow diagram..... 517
Figure 8.22: UK industry average plant schematic 531
Figure 8.23: Industry optimised ‘good practice’ plant, SE2000..... 531
Figure 8.24: Summary of improvements made from average (benchmark) plant to good practice 532
Figure 8.25: Page showing where standard factors are entered for calculation..... 533
Figure 8.26: Page setting drag-out rates..... 533
Figure 8.27: Alkaline cleaning station 534
Figure 8.28: Pickling station 535
Figure 8.29: Post-pickle rinsing; comparison of operation and costs for average and good practice plants and payback period..... 536
Figure 8.30: Electrocleaning station..... 537
Figure 8.31: Plating station and rinses 538
Figure 8.32: Chiller requirements of plating station..... 539
Figure 8.33: After passivation rinsing..... 540

Tabellenverzeichnis

Table 1.1: Examples of key treatments and their uses 3
Table 1.2: Production tonnages for the year 2000 for both tin plate and ECCS by country in EU-15 9
Table 1.3: Number of continuous lines producing both tin plate and ECCS in EU-15 10
Table 1.4: Key substances of concern across the sector and media potentially affected 17
Table 2.1: Zinc and zinc alloy layer thickness as a function of industry application....88
Table 2.2: Gaps between anode and steel strip for different electrolytic cell types....89
Table 2.3: Comparison of resist layer types for primary imaging 117
Table 2.4: Comparison of desmearing processes....121
Table 3.1: Energy losses at the surface of hot process solutions in watts/m^2 148
Table 3.2: Specific consumption of degreasing chemicals 150
Table 3.3: Specific consumption of pickling agent....150
Table 3.4 Metal losses from pickling and related processes....150
Table 3.5: Metal losses from coating processes....151
Table 3.6: Specific consumption of electrolyte 151
Table 3.7 Efficiency benchmarks for different zinc plating installations 152
Table 3.8 Phosphating efficiencies and losses in the automotive industry 152
Table 3.9: Process efficiencies with respect to input materials 153
Table 3.10: Data sources and types for waste water discharges 154
Table 3.11: ACEA emission values for phosphating plants 155
Table 3.12: CETS Netherlands (VOM) Flow and load data for a contract plater....156
Table 3.13: Finnish phosphate emission values....156
Table 3.14: Heavy metal loads from electroplating installations to municipal sewerage systems 157
Table 3.15:German reference plants in Annex 8.5: percentage of input metals discharged in waste water 157
Table 3.16: Summary data from German surface treatment waste water samples 158
Table 3.17: Summary data for waste water samples for a Netherlands factory....159
Table 3.18: Summary of Swedish waste water data from nine installations....160
Table 3.19: UK data for emission values to waste water from 30 IPPC permit applications 161
Table 3.20: Summary data for emission ranges to water including values associated with potential BAT 163
Table 3.21: Solutions and activities which may require prevention of fugitive emissions....166
Table 3.22: Data sources and types for air emissions....167
Table 3.23: Emissions to air from alkali zinc barrel and copper-nickel barrel lines, Austria 167
Table 3.24: Emission to air CETS Netherlands....168
Table 3.25: Emissions to air from trivalent chromium plating 169
Table 3.26: Air emission values for examples of pickling and chromium plating plants in Germany 172
Table 3.27: Air emission values for examples of activities for the surface treatment of metals in Sweden 173
Table 3.28: Summary data for emission ranges to air from some installations 177
Table 3.29: Typical input and consumption levels for continuous steel coating by electrolytic tin or ECCS 180
Table 3.30: Typical emission values for continuous steel coating by electrolytic tin or ECCS 180
Table 3.31 Typical consumption and emission levels for continuous steel coating by zinc and zinc nickel 182
Table 3.32: Printed circuit boards: summary of types of consumptions and waste outputs 185
Table 3.33: Wastes arising from PCB manufacture....186
Table 3.34: Air emissions from PCB production....187
Tabelle 4.1: Auflistung der Informationen zu jeder Technik, die in diesem Kapitel beschrieben ist. 189
Tabelle 4.2: Ausheb- und Verweilzeiten für Gestelle....231
Tabelle 4.3: Ausheb- und Abtropfzeiten für Trommeln 234
Tabelle 4.4: Austragsmengen, Trommeldurchmesser 380 mm mit 8 mm Bohrung 234
Tabelle 4.5: Austragsmengen, Trommeldurchmesser 380 mm mit 2 mm Bohrungen 234
Tabelle 4.6: Einige empfohlene Spülkriterien 237
Tabelle 4.7: Das Spülkriterium ist eine Funktion der Spülwassermenge (ausgedrückt in Liter Spülwasser pro Liter ausgetragenen Elektrolyts) und der Anzahl der Kaskadenstufen....246
Tabelle 4.8: Rückgewinnungsraten, die durch einige Mehrfach-Spültechniken zu erreichen sind 247
Tabelle 4.9: Elektrolyte auf Zyanidbasis 278
Tabelle 4.10: Freisetzung von Cr (VI) von einem behandelten Substrat....279
Tabelle 4.11: Zusammenfassung der chromfreien Ersatzverfahren für Hartchrom- und dekorative Chromelektrolyte North East Waste Management Officers' Association, USA [108, NEWMOA, 2003] elektrolytische Abscheidung von Zinn-Kobalt-Legierungen 286

Tabelle 4.12: Auflistung der Abschnitte, in denen die Anwendung von Behandlungstechniken diskutiert wird 300
Tabelle 4.13: Verbreitete Techniken zum Behandeln wässriger Systeme 304
Tabelle 4.14: Beispiele für Techniken zum Warten von Prozesslösungen 307
Tabelle 4.15: Techniken zum Warten von Entfettungslösungen 320
Tabelle 4.16: Ergebnisse der Dialysebehandlung von Ätzlösungen 331
Tabelle 4.17: Typische Kapital- und Betriebskosten für eine elektrolytische Wirbelbettzelle 335
Tabelle 4.18: Löslichkeitsprodukte von Metallhydroxiden und Metallsulfiden 364
Tabelle 4.19: Beispielhafte Zusammensetzung von Galvanikschlämmen unterschiedlicher Herkunft 379
Tabelle 5.1: Werte für Stoffausbeuten innerhalb des Prozesses 400
Tabelle 5.2: Emissionswertebereiche der Wasserabgabe aus einigen Anlagen, die mit verschiedenen BVT ausgerüstet sind 404
Tabelle 5.3: Lösungen und Tätigkeiten, bei denen flüchtige Emissionen verhindert werden müssen 406
Tabelle 5.4: Bereiche für Emissionen in die Atmosphäre, die in einigen Anlagen erreicht werden 407
Table 6.1: Comparison of hard chromium plating by traditional Cr(VI) and modified pulse current Cr(III) 418
Table 8.1: Metals and compounds in relevant legislation and agreements 454
Table 8.2: Emission limit values for surface treatment waste water in Europe (values in mg/l) (CETS) 456
Table 8.3: Helsinki Water Co. and Helcom emission limit values for industrial waste waters 457
Table 8.4: Air pollutants in surface technology 457
Table 8.5: Typical limit values for discharge of waste waters from PCB manufacture to public sewer . 458
Table 8.6:Typical values addition parameters for discharge from PCB manufacture to watercourse 458
Table 8.7: Plant A input materials 468
Table 8.8: Plant A service lifetime of the feeds, cycles of monitoring and refill of chemicals 469
Table 8.9: Plant A service life of the process baths 469
Table 8.10: Plant A emission levels for heavy metals 471
Table 8.11: Plant A waste quantities 471
Table 8.12: Plant A metal constituents of electroplating sludge 472
Table 8.13: Plant D metals losses to waste water and waste 482
Table 8.14: Plant E input materials 484
Table 8.15: Plant E service life of the solutions – cycle of the monitoring and refill of chemicals 484
Table 8.16: Plant E waste water emission values for heavy metals 486
Table 8.17: Plant E waste produced 486
Table 8.18: Plant E unit costs per m^2 487
Table 8.19: Plant F input materials 488
Table 8.20: Plant F chemicals used in waste water treatment 490
Table 8.21: Plant F service lifetime of process solutions 490
Table 8.22: Plant F heavy metals in the waste water 491
Table 8.23: Plant F sludge details 492
Table 8.24: Plant F metal concentrations the sludge 493
Table 8.25: Plant G input materials 496
Table 8.26: Plant G cycle of monitoring and refill of chemicals 497
Table 8.27: Plant G service lifetime of the process solutions 497
Table 8.28: Plant G waste water emission values for heavy metals 498
Table 8.29: Plant G composition of the waste water treatment sludge 499
Table 8.30: Plant G costs per tonne and per m^2 processed 500
Table 8.31: Plant H input material 502
Table 8.32: Plant H top up cycle and service lifetime of the process solutions 503
Table 8.33: Plant H metal concentrations in the waste water 504
Table 8.34: Plant H waste quantities 505
Table 8.35: Plant H consumption costs EUR/m^2 506
Table 8.36: Plant K input material 507
Table 8.37: Plant K service lifetime of the process solutions 509
Table 8.38: Plant K cycle of monitoring and refill of chemicals 509
Table 8.39: Plant K waste quantities 511
Table 8.40: Plant L input material for plating and waste water treatment 514
Table 8.41: Plant L analytic control, refill cycle and service lifetime of the process solutions 515
Table 8.42: Plant L concentration of heavy metals in the waste water after treatment 516
Table 8.43: Plant L waste-quantities 517
Table 8.44: Plant L composition of electroplating sludge for metallurgical recycling 518
Table 8.45: Plant L costs as EUR/m^2 treated 518
Table 8.46: Typical ion exchange capacities for general resin types (in milliequivalents per litre, meq/l) 522

Table 8.47: Selective catalytic reduction (SCR) of NO_X: Cost in EUR (2001) 542

UMFANG

Der Umfang dieses Dokuments basiert auf Abschnitt 2.6 des Anhangs 1 der IVU Richtlinie 96/61/EC: *'Anlagen zur Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen durch elektrochemische oder chemische Verfahren, in denen das Volumen der „Wirkbäder" 30 m³ übersteigt.*

Die Interpretation des Teilsatzes 'in denen das Volumen der "Wirkbäder" 30 m³ übersteigt' ist für die Entscheidung von Bedeutung, ob eine Anlage im Sinne der IVU genehmigungspflichtig ist oder nicht. Dieses Dokument befasst sich nicht mit der Interpretation dieses Sachverhalts. Die technische Arbeitsgruppe (TWG) diskutierte jedoch diese Definition und akzeptierte, dass sich dieser 30 m³-Schwellenwert auf das Gesamtvolumen aller Arbeitsbehälter innerhalb eines Anlagenstandorts bezieht und. das Volumen von Sprühstationen mit einschließt. Unterschiedliche Meinungen gab es zur Frage, ob die Volumina der Entfettungsbehälter mit zu berücksichtigen seien.

An vielen Standorten arbeiten mehrere kleinere und größere Anlagen mit unterschiedlichen elektrochemischen und chemischen Prozessstufen sowie damit zusammenhängenden Aktivitäten. Punkt 2 des Anhangs 1 zur Richtlinie lautet: *'Wo ein Betreiber mehrere Aktivitäten in einer Anlage oder an einem Standort durchführt, sind alle Volumina der einzelnen Aktivitäten zu addieren.* Das heißt, dass alle Prozesse, die dieses Dokument umfasst, unabhängig von ihrem Umfang und ihrer Größe beim Gedankenaustausch berücksichtigt worden sind.

Mit einfachen Worten: die derzeit angewandten elektrochemischen und chemischen Verfahren werden in wässrigen Lösungen durchgeführt. Die damit direkt verbundenen Aktivitäten werden ebenfalls beschrieben. Dieses Dokument befasst sich nicht mit folgenden Verfahren:

- Das Härten (mit Ausnahmen der Wasserstoffentsprödung, wenn sie im Zusammenhang mit dem Galvanisieren steht)
- Andere physikalische Oberflächenbehandlungsverfahren wie das Metallbedampfen
- Das Feuerverzinken und das Massenbeizen von Stahl und Eisen, die in dem BREF-Dokument „Stahlbearbeitende Industrie" behandelt werden
- Oberflächenbehandlungsverfahren, die in dem BREF-Dokument für die Oberflächenbehandlung mit Lösemitteln behandelt werden, obwohl die Entfettung mit Lösemitteln als Entfettungsvariante auch in diesem Dokument kurz behandelt wird
- Die elektrophoretische Lackierung, die ebenfalls im BREf-Dokument für die Oberflächenbehandlung mit Lösemitteln behandelt wird

1 GENERAL INFORMATION ON THE SURFACE TREATMENT OF METALS AND PLASTICS

Treating the surfaces of metals

The surface treatment of and by metals dates back to early man using gold decoratively before 4000 BC. Gold and silver plating (including their deposit from amalgams) was well-known by the 13th century AD, and tin plating of iron was carried out in Bohemia in 1200 AD. In the mid-19th century, the electrodeposition of metals was discovered enabling new possibilities, which are still being extended [4, Cramb, , 5, Hook and Heimlich, 2003, 41, 2003].

The surface properties of metals are typically changed for:

- decoration and/or reflectivity
- improved hardness (to maintain cutting edges and resistance to damage and wear)
- prevention of corrosion.

Currently, the main areas of application are: automotive and transportation, packaging, building and construction (for more information, see Section 1.1) [118, ESTAL, 2003]. Two further commercial areas of application have emerged since the 1960s:

- in microelectronics, especially with the advent of telecommunications and microprocessor controls in many common appliances. These demand mass-produced components with high conductivity capable of carrying very small electrical currents. This is achieved by applying precious metal plating on cheaper substrates
- in printing, where aluminium is usually the substrate of choice for lithographic plates. The aluminium is first treated by electrochemical graining and anodic oxidation (anodising) prior to photosensitive treatments.

Treating the surfaces of plastics

Plastics are now widely used in their own right and not only to replace metals. However, although they can be easily formed, may be flexible or rigid, and are corrosion-resistant and insulating, they lack other desirable properties. This has led to demands to change the surface properties of these new materials for:

- decoration, to achieve a high value, metal-like appearance similar to gold, brass, and chromium
- reflectivity, similar to chromium
- durability, as plastics are generally softer than metals
- electrical conductivity, usually in selected areas.

These requirements are met by depositing layers of metals on the surface of the plastic.

Printed circuit boards are a specific case, where intricate electronic circuits are manufactured using metals on the surface of a plastic – usually resin or glass fibre board but also plastic films. A complicated series of processes removes and adds successive layers of metals as circuits to connect small holes. The inside surface of these holes are also coated with metal during the processes to enable electronic components to be subsequently soldered into them.

1.1 Industries using surface treatments

The surface treatment of metals and plastics does not itself form a distinct vertical industry sector. Surface treatments do not create products; they change the surface properties of previously formed components or products for subsequent use. Printed circuit boards might be considered products but are components manufactured for use in other products, and are made by a considerable number of interdependent manufacturing stages. The surface treatment of metals and plastics is therefore largely a service to many industries and examples of key customers are given below:

- automotive
- aerospace
- information systems
- telecommunications
- heavy engineering
- construction (building)
- bathroom fittings
- hardware
- food and drink containers
- printing
- domestic appliances
- jewellery, spectacles and ornaments
- furniture
- clothing
- coinage
- medical.

The market structure in volume is approximately: automotive 22 %, construction 9 %, food and drink containers 8 %, electric industry 7 %, steel semi product 7 %, electronic industry 7 %, industrial equipment 5 %, aerospace industry 5 %, unspecified 30 % [121, France, 2003]. Table 1.1 sets out examples of key treatments and their uses.

Treatment type	Substrate	Example workpieces	Effect achieved
Zinc plating and chromium passivation	Steel	Fastenings (nuts, bolts, screws, nails, specialist design, etc.) for construction, automotive, furniture. Automobile brake system components, windscreen washer system components. Chassis and casings for domestic goods (TVs, Hi-fis, videos, washing machines, fridges).	• corrosion protection • decoration
Hard chromium plating	Steel	Heavy duty engines (marine, etc.). Rolling mill bearings (steel and non-ferrous metal). Rollers (in paper mills). Aerospace undercarriage and control components. Medical equipment. Automotive shock absorbers [157, ACEA, 2004].	• durability • prevention of sticking • micro-smooth surface
Chromium plating	Steel coil	Food, domestic and commercial products packaging (cans)	• corrosion protection • decoration
Nickel, autocatalytic plating (for subsequent chromium plating)	Plastic, steel, aluminium, etc.	Bathroom fittings. Furniture fittings. Textile and printing machinery. Automotive trim [124, Germany, 2003].	• decoration • corrosion protection
Nickel, electrolytic	Steel	Coins (all EU currencies). Fittings (screws, etc.). Automotive trim [157, ACEA, 2004].	• corrosion protection • decoration
Copper and copper alloy (brass) plating	Steel	Coins (all EU currencies). Fittings.	• decoration
Cadmium plating	Steel	Aerospace fittings.	• corrosion prevention • prevention of sticking
Gold plating	Copper, printed circuit boards	Connectors and wires for telecommunications and IS hardware.	• corrosion prevention • high conductivity
Precious metal plating (gold, silver, iridium, platinum)	Steel, copper, brass, alloys	Jewellery, ornaments (hollowware), spectacle frames.	• decoration • corrosion prevention
Anodising	Aluminium	Automotive components [111, ACEA, 2003]. Aerospace wing and fuselage panels. Building door and window frames, cladding panels. Packaging and consumer goods.	• corrosion protection • decoration (with or without colour)
Hard anodising	Aluminium	Bearing surfaces in turbine compressor housings for automotive engines.	• durability, increased hardness
Conversion coatings, such as phosphating, chromating and others [118, ESTAL, 2003]	Steel, aluminium and other metals	Nuts, bolts, screws, tubes. Engine pinions, camshafts, pistons, gears, valves. Cold forming of wires, tubes, etc. Food and domestic goods packaging. Automotive bodies and panels [111, ACEA, 2003]. Domestic electrical goods, etc.	• corrosion protection • durability (surface lubrication for cold drawing, or forming) • overcomes surface irregularities • adhesion of paints
Printed circuit boards (tin and copper plating, etching,etc.)	Copper on plastics	Control systems for aerospace, automotive products (engine management, braking, etc.), telecommunications and IS, domestic goods.	• circuit systems

Table 1.1: Examples of key treatments and their uses

1.2 Industry structure and economic background

1.2.1 Type and size of installations

The surface treatment of metals and plastics discussed in this document is carried out in more than 18300 installations (both IPPC and non-IPPC) in Europe, ranging from small private companies to facilities owned by multinational corporations. The large majority are small or medium enterprises (SMEs, [61, EC, 2002]); in Germany the typical number of employees is between 10 and 80. Altogether, the industry for the surface treatment of metals and plastics employs about 440000 people in Europe. These figures include manufacturers of printed circuit boards. More than 10000 (55 %) are specialist surface treatment installations (known as job or jobbing shops). The remaining 8300 (45 %) are surface treatment shops within another installation typically also an SME. The majority of jobbing shops serve more than one industry (see those listed in Table 1.1). There is no installation typical of the whole range of activities, and even though there are strong similarities between sites engaged in the same activities, no two sites will be identical. [3, CETS, 2002, 104, UBA, 2003] For gathering economic statistics, electroplating, plating, polishing, anodising and colouring are classified under the Standard Industrial Classification (SIC) code 3471, but this includes establishments engaged in all types of metal finishing. Companies that both manufacture and finish (surface treat) products are classified according to the products they make. For data on sources of emissions, the industry is classed under general purpose manufacturing processes (for emissions, NOSE-P 105.01 [2, EC, 2000]). These groupings make the extraction of data for specific surface treatments or for the whole sector difficult as they cannot be differentiated readily from the other engineering activities.

Surface treatment is positioned between initial workpiece or substrate manufacture and final product assembly, completion and packaging. Treatment (both in jobbing shops and many in-house workshops) often has low priority in the production chain, although there are significant exceptions. Low priority can result in insufficient attention to correct and up to date specifications, insufficient attention given in product design to minimise and reduce consumptions, as well as a lack of investment.

Surface treatment is usually carried out after the primary metal or plastic has been formed into workpieces or shaped substrates, such as nuts, bolts, pressed or moulded components, sheets, or coils. They may even be sub-assemblies made of several components, often of different materials. These components and sub-assemblies can be complex shapes which have been pressed, cast and/or machined. However, in coil processing the surface treatment is applied before the substrate used. The size varies from wires to steel strip 2008 mm wide. In smaller scale reel-to-reel applications, copper, brass or other alloys are also coated. Printed circuit boards are made from plastic or glass fibre boards which are already laminated (usually with copper) or plastic films.

Process lines are usually modular, and small lines can be easily assembled as a series of tanks. However, large automated lines and the modules in those installations handling steel coil on a large scale, or large components such as parts of aircraft wings, are typically specialist, large and capital intensive.

Most installations, particularly the jobbing shops, will operate multiple lines side by side. This assists in increased capacity and reliability of delivery, and allows the installation to offer different treatments (jig, coil or small scale coil, see Chapter 2) for different products and prices and/or to offer different finishes. In these cases, point 2 of Annex 1 to the IPPC Directive applies: "*Where one operator carries out several activities falling under the same subheading in the same installation or on the same site, the capacities of such activities are added together*" [1, EC, 1996].

As an example of geographic distribution and structure of the industry, in France the industry is widely spread, with concentrations in the south east (21 %) and the Paris area (24 %). The number of surface treatment installations where the volume of treatment vats exceed 1.5 m^3 is 2250 (the threshold level for French national legislation), and the number where the volume of treatment vats exceed 10 m^3 is 1260 [121, France, 2003].

1.2.2 Equipment lifetime

The vast majority of process lines are modular and the actual plant life is difficult to quantify as individual modules are repaired or replaced as necessary. Typically, complete production lines are only replaced at long intervals (when maintenance of individual modules is no longer sufficient), or when radically new technology is introduced. However, for large scale surface treatment operations such as steel coil coating and treating automotive bodies and panels, capital investment can be many millions of euros (and up to EUR 500 million for a complete paint shop installation) with a lifetime of 20 to 40 years. Depreciation is usually over 20 years [111, ACEA, 2003].

1.2.3 Technical characteristics of installations

Due to the modular nature of the process lines, some techniques can be installed or changed relatively quickly and cheaply. For instance, some process solutions are changed on a regular basis, others are expensive with a long life and change is an investment decision. Some techniques may require alterations or extensions to production lines. Although the modular nature facilitates such changes, in many cases other factors will affect the ease of change, such as the limits of transporter mechanisms and control systems, and the space available in the installation. In-house operations tend to be for specific products. Introducing changes for these and for plants handling larger products such as steel coil coating, aerospace parts or automotive bodies may be technically more difficult and/or involve higher capital costs. For larger plants, depreciation is usually between 6 and 20 years [157, ACEA, 2004].

Because of overcapacity in the sector, it is rare for totally new plants to be built. In existing installations, it is more common to replace modules or lines.

1.2.4 Market structure

1.2.4.1 Competition

The low cost and ease of modular construction of lines is a low barrier to entry. Businesses treating the surfaces of metals and plastics using only one or two process lines, often of small vat volumes, are frequently in direct competition for some customers with installations operating larger process lines utilising more abatement techniques.

While this industry serves several major manufacturing areas, there is a high concentration of customers in some areas (such as the automotive industry) with highly competitive markets, and surface treatment overcapacity. Very few jobbing shops are large enough to serve more than three or four industry types or provide more than three finish options, with most company business strategies focused on specialising in certain finish types. There are some limited opportunities to differentiate the business by providing specialist treatment finishes and/or by specialist quality standards, or for vertical integration such as manufacturing the components to be treated. The in-house installation is the complete vertical integration of the business. The large scale production lines depend on large volumes of very specific surface finishes, such as one type of coating for steel coil, and typically opportunities for diversification or new markets are extremely limited.

1.2.4.2 Extent of the market

The geographic size of the market is often proportional to the degree of specialisation of the treatment. Those treatments that are widely carried out by jobbing shops (such as zinc plating with chromium passivation) are carried out on a very local basis, with customers usually controlling the price. Other, more specialised, finishes where the higher price justifies transport costs (such as cadmium plating or anodising of large components to aerospace specifications) may be carried out on a national scale, or even between neighbouring countries. However, the concentration of surface treatment installations within Europe usually means physically extending markets brings more competitors within range.

The extent of the market for the customers' goods is also an important factor. During 2001 and 2002 the volume of business in the light engineering industries fell by 30 % across Europe. This was due to the increased exporting of the total manufacture of engineered components and assemblies to Asia (Verbal discussions, TWG).

Current predictions for printed circuit board (PCB) production are that by 2005/6 the worldwide PCB production may again reach the level of the boom year 2000. Due to the cost structure of Asian competitors, the long-term competitiveness of high volume PCB production in Europe using standard technologies remains questionable with global customers. Worldwide overcapacity may result in further mergers and insolvencies, unless further growth is generated in Europe. [122, UBA, 2003]

The percentage growth of multilayer boards (MLBs) and other high-tech products, including the disproportionate growth of HDI (high density interconnect) or microvia boards, demonstrates the technological development of European PCB production. It is expected that European PCB manufacturers will continue to move to high-tech areas, concentrating in segments such as sensor technology, industrial applications, telecommunications, automotive electronics, and medical and aeronautical industries (see Section 1.3.5).

1.2.4.3 Market substitutes

Substitutes in this context [88, EIPPCB,] means alternative, competing ways for the customer to achieve the desired result, and not the substitution for chemicals or other processes described in Section 4.9. Alternatives are readily available for many of the surface treatments of metals and plastics. The customer may change to one of these alternatives because of price or for design reasons. This type of substitution can take three forms:

- a different surface treatment system. For example, electrolytic or chemical treatments compete with surface treatments by solvent-painting: painted car door handles have largely replaced chrome-plated ones; lithographic printing from aluminium plates can be replaced by laser or ink jet for small runs
- component manufacture from a different material. The customer may redesign the products or components from alternative materials, reducing the need for surface treatment. For example, paint or foodstuffs can be sold in plastic containers instead of metal cans; lithographic plates can be produced with different substrates such as plastics
- a combination of the above. Car light reflectors can now be moulded from plastic with vapour deposition of a metal, instead of copper/nickel/chrome plating of a steel pressing.

Figure 1.1 and Figure 1.2 both show example activities where customers can switch between anodising and other coatings, according to design trends, customer specification requirements and cost.

1.2.5 Summary of general economic situation

Opportunities to pass increased costs to customers are limited because of:

- the large number of surface treatment installations competing for a decreasing number of customers
- the decline of engineering businesses in Europe
- the increasing substitution options (as described above).

1.3 Specific industry activities

1.3.1 Anodising of aluminium architectural panels and profiles

The surface treatment of aluminium predominantly for construction use as architectural profiles is carried out in more than 460 plants across the EU-15 and 6 non-EU-15 countries. Again, these are mainly small or medium enterprises [9, ESTAL, 2002]. In Europe, the consumption of anodised aluminium amounts to approximately one square metre per capita per year [118, ESTAL, 2003].

Figure 1.1 shows the total production for both anodising and other coatings for aluminium profiles in Europe.

Figure 1.1: Total production of coatings for aluminium
[9, ESTAL, 2002]

Figure 1.2: Total European aluminium surface finishing of architectural profiles
[9, ESTAL, 2002]

Figure 1.2 shows the European production of anodising by batch (jig line, see Chapter 2), other coatings by batch, and other coatings on coils from 1996 to 2000.

Figure 1.3 shows the production of the leading four European countries for anodising of profiles from 1996 to 2000.

Figure 1.3: Leading anodising countries in Europe
[9, ESTAL, 2002]

1.3.2 Large scale continuous coating of steel

There are four types of electrolytic treatment systems applied to steel coil in the EU-15: tin plate, chromium (ECCS: electrolytic chrome coated steel), zinc or zinc-nickel alloy and lead [19, Eurofer, 2003]. In the Czech Republic, copper, brass, nickel, and zinc are applied to steel strip in widths of 145 – 265 mm. [116, Czech-Republic, 2003] No data are known for other European countries.

Electrolytic tin plate and electrolytic chromium coated steel (ECCS)

The main application for the substrate from this process is packaging. The production of continuous electrolytic tin plate and electrolytic chromium (ECCS) in EU-15 was 4800 kt in 2000. The trend in production for both tin plate and ECCS is shown in Figure 1.4 and by country in Table 1.2.

Figure 1.4: Steel for packaging (tin plate and ECCS) production in EU-15 (in kt) APEAL [19, Eurofer, 2003][1]

Country	Production (kt) tin plate in 2000 nd = no data	Production (kt) ECCS in 2000 nd = no data
Austria	nd	nd
Belgium	281	12
Denmark	nd	nd
Finland	nd	nd
France	886	207
Germany	802	147
Greece	69	nd
Ireland	nd	nd
Italy	283	67
Luxembourg	nd	nd
Netherlands	612	51
Portugal	76	nd
Spain	494	61
Sweden	nd	nd
United Kingdom	588	147
Totals for data given	**4091**	**692**

Table 1.2: Production tonnages for the year 2000 for both tin plate and ECCS by country in EU-15

[1] APEAL: - The Association of European Producers of Steel for Packaging – a federation of four multinational producers of steel packaging for Europe across seven countries. This represents some 90 % of the total European production of steel for packing and hence of tin plate and ECCS lines.

EUROFER STATS [19, Eurofer, 2003]
Tin plate and ECCS activities annual turnover is in the order of EUR 3000 million and employs directly and indirectly 15000 people.

There are installations in nine Member States. The number of continuous coil production lines in EU Member States operating, under construction and planned is shown in Table 1.3.

Country	No of tin plate lines nd = no data	No of ECCS lines nd = no data
Austria	nd	nd
Belgium	1	1*
Denmark	nd	nd
Finland	nd	nd-
France	5	5*
Germany	3	1
Greece	1	
Ireland	nd	nd
Italy	nd	nd
Luxembourg	nd	nd
Netherlands	4	2 including tinning*
Portugal	1	0
Spain	4	1*
Sweden	nd	nd
United Kingdom	2	1
* Indicates lines that can produce tin plate ECCS [119, Eurofer, 2003].		

Table 1.3: Number of continuous lines producing both tin plate and ECCS in EU-15 [19, Eurofer, 2003]

Figure 1.5 shows the share of tin plate and ECCS consumption by industries in the EU-15 with an average annual production close to five million tonnes. Steel packaging of human and pet food represent the main application with a 48 % share, followed by general production lines (for paint cans, industrial cans, etc.).

Figure 1.5: Main consuming industries for tin plate and ECCS outputs APEAL [19, Eurofer, 2003]

Continuous electrolytic zinc and zinc nickel (Zn and Zn-Ni) coating of steel
Since the 1970s, the production of zinc and zinc alloy-coated steel sheet has increased significantly. This has been largely for the automotive industry in response to the demand for anti-corrosion guarantees and longer vehicle lifetimes.

Figure 1.6: Production of continuous electrolytic zinc/zinc-nickel in EU-15 (in kt)
[19, Eurofer, 2003]

The production of continuous electrolytic Zn or Zn-Ni coating steel was 5.37 Mt in 2001. The evolution of the production in the EU-15 is shown in Figure 1.7, below.

Figure 1.7: Production of continuous zinc and zinc-nickel coating steel in EU-15 (in kt)

[19, Eurofer, 2003]

Continuous electrolytic lead coating of steel
There is only one continuous lead coating plant in Europe (Austria). This plant will lose key European automotive customers and is due to close by 2005 – 6. This is due to European legislation controlling the amount of lead in end-of-life vehicles [99, EC, 2000].

Other continuous electrolytic coating of steel
In the Czech Republic, there is an installation for the continual application of metallic coatings (copper, brass, nickel, zinc) on steel strip (width 145 – 265 mm) with a total capacity 8000 t/yr steel. [116, Czech-Republic, 2003]

1.3.3 Coil and sheet anodising for lithographic (offset) printing plates

Lithographic or offset printing uses an intermediate roller to transfer ink from a plate to paper. It requires plate-making that is simple, quick, and economical. Aluminium is the usual substrate of choice. There are two types of plates: [38, Ullmann, 2002/3]

- pre-sensitised (PS) plates (manufactured with a photosensitised finish). Current world sales are about 180×10^6 m^2
- wipe-on plates which are not pre-coated and are coated by the printer as required. They are still being used in some countries, mainly the United States and Eastern Europe. Worldwide consumption amounts to about 30×10^6 m^2.

1.3.4 Continuous coil processing of aluminium

Many hundreds of kilotonnes per year of aluminium coil are processed through lines of the main rolling mills and other companies. Processes include cleaning, pretreatment, etching, anodising, colouring, sealing, electrobrightening and tunnel etching [118, ESTAL, 2003].

1.3.5 Printed circuit boards

The world market for PCBs in 2002 was USD 31640 million, down 24.3 % from the market peak in 2000 of USD 41824 million, which was a boom year for electronics (see Figure 1.8) [122, UBA, 2003].

The European share of the world market in 2002 was 18.0 %. The shares of the other regions were: Africa and the Middle East: 1.3 %, South East Asia: 26.4 %, Japan: 25.1 % and the Americas 29.2 %.

Figure 1.8: World market for PCBs 1999 – 2002 per regions, value in million USD [122, UBA, 2003]

Production of PCBs in Europe

In 2002, the total PCB production in Europe was EUR 3422 million, and employed 29000 people at 434 plants.

The number of European manufacturers has changed significantly. In 1999, there were 612 manufacturers, which reduced to 434 by 2002. More than 80 % of these have a turnover of less than EUR 7.5 million/yr showing the European industry is dominated by SMEs, despite the high level of technology (see Figure 1.9).

Figure 1.9: Number of PCB manufacturers in Europe by turnover
[122, UBA, 2003]

Figure 1.10 shows the industrial sectors served in 2002.

Figure 1.10: Industry sectors served by European PCB production in 2002
[122, UBA, 2003]

In Europe, the percentage of high-tech PCB production has grown as a proportion of the total, showing the technological strength of the European PCB industry. This underlines the trend to higher specification products, with ever-more detailed structures in the smallest possible dimensions (see Section 1.2.4.2).

1.4 Key environmental issues

1.4.1 Overall

The STM industry plays a major role in extending the life of metals, such as in automotive bodies and construction materials. It is also used in equipment that increases safety or reduces consumption of other raw materials (e.g. plating of aerospace and automotive braking and suspension systems, plating precision fuel injectors for automotive engines to reduce fuel consumption, etc.). The main environmental issues arising from the surface treatment of metals and plastics relate to energy and water consumption, the consumption of raw materials, emissions to surface and groundwater, solid and liquid wastes and the site condition on cessation of activities.

Surface treatments have traditionally been associated with large water usage creating a wet working environment, although many installations have moved away from this way of working. The chemicals used have the potential to cause environmental harm particularly to surface waters, groundwaters and soil. Metals removed from waste waters end up in solid wastes and, together with some used process solutions, may need special management for recovery or disposal. The industry can discharge fumes and dust to air, as well as generating noise. The sector is a significant user of electricity, water and non-renewable resources (metals). The following issues are crucial:

- minimisation of the consumption of raw materials, energy and water
- minimisations of emissions by process management and pollution control
- minimisation of waste production and its management
- improvement of chemical safety and reduction of environmental accidents.

The measures to achieve better environmental performance are frequently complex and have to be assessed in respect to their potential impacts on the product and other processes (both pre- and post-treatment), the age and type of installation as well as the benefits to the environment as a whole. Best available techniques will be balanced against these criteria and therefore include changes within process units as well as end-of-pipe abatement techniques.

Sophisticated process and treatment techniques play an important part in achieving improved environmental performance. Competent operation and regular maintenance are as essential as the choice of technology. Important considerations therefore include good management and working practices, good process and site design, education of the workforce on environmental and process performance, workplace safety and accident prevention, and finally, monitoring of the process and environmental performance.

1.4.2 Water

The activities covered in the scope of this document predominantly use aqueous solutions as the medium, therefore the management of water, its pathways and targets – the protection of surface water, groundwater and soils – are central themes. Both in-process techniques and end-of-pipe processes can affect the type and quantity of solid and liquid wastes produced (sometimes negatively), as well as changing the quality of waste waters.

Process waters are often treated in on-site waste water treatment plants. The discharge is then usually to municipal (urban) waste water (sewage) treatment plants, or if the effluent is treated to a suitable standard, directly to surface waters. This is the principal route for chronic pollution and can be caused by poor process controls and/or inadequate end-of-pipe controls. This may be due to poor management and maintenance, or lack of investment.

Although the industry has improved both its practice and infrastructure in many areas, it is still the source of a significant number of environmental accidents [44, France, 2003]. For France, from 1992 to 2002, 1.2 % of all serious industrial water pollution incidents were attributable to this sector, rising to 5 % for 'near misses' [121, France, 2003]. Thames Water plc in the UK has identified the sector as posing a high risk to sewage and water resource operations [Tempany, 2002 #18]. The impacts can include the loss of biological sewage treatment processes, disruption of sewage sludge management, as well as damaging water resources for drinking water use and aquatic ecosystems.

Poor housekeeping or accidents in handling and storing solutions, including the failure of storage containers and process tanks, cause acute polluting discharges to surface waters, as well as both chronic and acute pollution events affecting groundwaters and soils. The batch discharge of used process solutions without adequate treatment [113, Austria, 2003], or which overload treatment facilities, is also a cause of surface water pollution. Overload may be caused by poorly designed or out-of-date facilities, production capacity increasing beyond the projected design capacity, changes in process type and/or poor control of water and material usage in the processes [158, Portugal, 2004].

Water usage is also an important issue. The largest proportion of water intake is used in rinsing between process stages and then discharged. In some sites, significant amounts of water are used in cooling. There may be insignificant amounts of water in wastes and there are some losses in evaporation from drying components, hot solutions in open tanks and from some recovery processes. Some water is used in making fresh process solutions (make up); the service life of these solutions varies according to the activity and throughput.

1.4.3 Energy

Electricity is consumed in electrolytic and other electrochemical reactions (*inter alia,* electroplating and anodic oxidation). Electricity is also used to operate the process plant and equipment such as pumps, transporter equipment, other motors and compressors. It may also be used for supplementary vat heating (by immersion heaters) as well as space heating and lighting in the installation.

There are transmission losses when electricity is transformed from high to low voltages [111, ACEA, 2003]. Energy can also be lost when drawing from more than one phase (reactive energy), as well as in DC (direct current) supplies to the treatment lines. Energy is lost, too, as heat when electric current is passed through the treatment solutions: some process chemistries are less energy efficient than others.

Energy is also consumed in raising the temperature of the process baths, in drying components and for other heating activities. Losses occur from evaporation and as radiant heat from equipment. Some process chemistries require more heat energy than others. Energy is also used in drying workpieces or substrate and in extracting process fumes. [158, Portugal, 2004]

Cooling can consume significant amounts of water in open flow or some cooling towers, and electricity is consumed by sealed refrigerating systems.

1.4.4 Substances of concern

Due the wide range of process activities, the range of substances used and emitted by the industry is substantial. However, most installations will only use or generate some (and not all) of these substances [111, ACEA, 2003]. Table 1.4 identifies key substances used and the media they may affect when emitted. As most substances are used in aqueous solutions, they will be found in process waste waters as well as in-plant leakages and spills. Very little is known of the breakdown products in the processes.

Principal substances of concern	Medium affected			
Note: It is unlikely that all substances will be used or arise in one installation, as they are process-dependent	**Water**	**Soil**	**Air**	**Other issues to be considered**
Metals:				See Annex 8.1
Zinc	√	√		
Copper	√	√		
Nickel	√	√		Health issues during use and in products
Chromium	√	√	√	Health issues with aerosols of Cr(VI) solutions
Lead	√	√		Pb and Cd are EU priority pollutants
Cadmium	√	√	√	
Non-metals:				
Cyanides	√	√	√	Toxic
Hypochlorite	√		√	Concern for formation of AOX with other substances. Can release chlorine under certain conditions
AOX (absorbable organic halogens)	√	√		May be formed in some effluent treatments
Peroxides				Oxidising agent: storage issues
Surfactants:				
Dispersing agents, emulsifiers, detergents, wetting agents (including nonyl and other alkyl phenyl ethoxylates (NP/NPEs) brightening agents (brighteners), PFOS	√			NPE is banned. Health and environment issues with PFOS, see Annex 8.2
Complexing agents:				
EDTA	√			
Tartrate, EDDS, NTA, gluconate, Quadrole	√			
Sodium dithionite	√			Storage issues
Acids and alkalis:				
Hydrochloric, nitric, phosphoric, sulphuric, hydrofluoric, acetic	√	√	√	Acid fumes, particularly NO_X
Sodium and potassium hydroxides, lime	√	√	√	Dusts
Other ions	√	√		Local environmental issues
Solvents:				
Trichloroethylene (TRI)	√	√	√	Other legislation applies to air emissions
Tetrachloroethylene (PER)	√	√	√	
Trichlorotrifluoroethane (CFC-113)	√	√	√	
Methylene chloride	√	√	√	
Gases:				
Chlorine			√	Used in cyanide treatment
Dusts		√	√	From linishing and polishing
Wastes	√	√	√	

Table 1.4: Key substances of concern across the sector and media potentially affected

Process discharge problems with metals, cyanides, surfactants, complexing agents, acids, alkalis and their salts can be addressed by substituting processes and/or chemicals, and managing processes and rinsing systems to reduce the amount of chemicals dragged out of the solution on the substrates being treated. End-of-pipe treatment may also be applied.

1.4.4.1 Metals

The main impact of metals is as soluble salts. Metals are conservative materials, that is, they cannot be created or destroyed: they are neither created nor destroyed in the treatment processes or in waste water treatment. Their form may be changed and/or managed so they cannot readily access environmental pathways but their disposal means that the metals still remain in part of the environment. Options exist for maximising their in-process recovery and recycling as well as for external recovery. They can also be separated in end-of-pipe systems into sludge. Metals not removed from the effluent accumulate in sewage sludge or in aquatic ecosytems. Management routes for municipal waste water treatment sludges vary in all Member States and are strongly dependent on the acceptability of applying the sludges to agricultural land where the metal content is a key determining factor.

While all the metals used in surface treatment (including substrates) can have adverse effects, depending on their speciation, six metals are of most concern for their environmental and/or health effects: cadmium, lead, nickel, chromium, copper and zinc [114, Belgium, 2003]. A Commission Decision [2, EC, 2000] implementing an inventory of emissions and sources from IPPC installations requires the reporting of the quantities emitted above certain thresholds and the six metals are mentioned in key EU environmental directives, PARCOM (now OPSAR) [12, PARCOM, 1992] and four are restricted in product-related directives (see Annex 8.1).

Cadmium's toxic properties are well established and it is a priority hazardous substance according to the Water Framework Directive [93, EC, 2000]. However, it has certain key properties important in surface treatment (see Section 2.5.5), for applications with high fail-safe requirements such as aeronautical and aerospace, nuclear, mining, and communications applications. Its use is therefore restricted to these by the Marketing and Use Directive as amended [144, EC, 1976]. These controls have been in place for many years and emissions of cadmium have been considerably reduced from the surface treatment industry.

Hexavalent chromium has adverse health effects, causing skin and mucus membrane irritation and certain cancers. Aerosols are generated from the electroplating process solution by cathodic hydrogen evolution (see Section 2.5.3). Workplace health and safety regulations usually require measures to meet maximum allowable concentrations (MACs). Hexavalent chromium is also soluble at a wide range of pHs contributing to high aquatic toxicity. Due to its solubility and chemistry, it must first be reduced to trivalent chromium before precipitation in waste water treatment plants. Recent Directives [99, EC, 2000, EC, 2003 #98] limit the quantities of hexavalent chromium (but not the metal) in certain products treated by this industry.

Nickel metal and its salts have adverse health effects: nickel sulphate is currently classed as a category 3 carcinogen[2] [105, EC, 1967]. Aerosols and airborne particles can arise from electroplating and autocatalytic (electrocatalytic) as well as plant and solution maintenance operations. Again, workplace health and safety regulations usually require measures to meet maximum allowable concentrations (MACs). Nickel and its salts can cause allergic contact dermatitis and contact can be avoided by using good health and safety at work practices [144, EC, 1976, CETS, 2003 #115].

Lead is subject to a review for possible identification as a priority hazardous substance. Recent Directives [99, EC, 2000, EC, 2003 #98] also limit the quantities of lead in certain products treated by this industry.

[2] R40: possible risk of irreversible effects. R42/43; may cause sensitisation by inhalation and skin contact.

1.4.4.2 Cyanides

Cyanides are well-known hazardous substances but are still essential in some processes. As well as their inherent toxicity, cyanides give off cyanide gas in acid conditions. Cyanides can cause problems in effluent treatment by strongly complexing some metals, such as nickel, and this interferes with both the easy oxidation of the cyanide and the separation by precipitation of the metal (see complexing agents, Section 1.4.4.5). There is a PARCOM recommendation for cyanide to be substituted [12, PARCOM, 1992].

1.4.4.3 Hypochlorite, chlorine and AOX

Hypochlorite and chlorine are used in the oxidation of cyanide in waste water treatment plants. They are capable of reacting with organic substances to form AOX (absorbable organic halogens). [104, UBA, 2003] Hypochlorite has been flagged by OSPAR as a candidate substance for prioritisation for cessation of emission [131, OSPAR, 2002 ongoing]. Chlorine is the only gas likely to be used in surface treatment installations for the oxidation of cyanide, and is not widely used. Hypochlorite can release chlorine in certain conditions, such as low pH.

1.4.4.4 Surfactants

Surfactants are widely used in many of the processes, such as in degreasing, in wetting surfaces and assisting other processes such as etching, and as brighteners by promoting finely divided metal deposition. Some surfactants have low degradability in aquatic systems, and the by-products of degradation may have adverse effects. Nonyl phenyl ethoxylate (NPE) is cited as being used in the industry. [38, Ullmann, 2002/3] For metal working, with effect from 17 January 2005 [115, CETS, 2003], NPE and nonylphenol are OSPAR chemicals for priority action and are banned except for uses in "*controlled systems where the washing liquid is recycled or incinerated"* [30, EC, 2003]. PFOS (perfluorooctane sulphonate) is widely used as a foam suppressant and surfactant, especially in preventing the formation of mists in hexavalent chromium electroplating and alkali non-cyanide/zinc baths. However, it is now under investigation (see Annex 8.2, [109, DEFRA, 2004]) and the OECD Task Force on existing chemicals has already agreed that it is persistent, bio-accumulative and toxic.

1.4.4.5 Complexing agents

Complexing agents [73, BSTSA,] including cyanides and EDTA retain metals as complexes and preventing the absorption the metal onto sediments or suspended sediments. The soluble metals may be carried through effluent treatment systems and into sewage and aquatic systems. EDTA is both a strong complexing agent and has low biodegradability. Excess uncomplexed EDTA carried into aquatic systems may remobilise metals from sediments with high metals loads [22, Fraunhofer, 2002].

1.4.4.6 Acids and alkalis

Acids and alkalis are commonly used industrial chemicals and their discharge without neutralisation may affect sewers or receiving watercourses. Spillage and leakage can also contaminate soils. When used in hot solutions, the resulting fumes may cause problems in the workplace or locally when extracted. Hydrochloric acid is the most commonly used acid and its fumes can also cause corrosion damage inside the installation, affecting equipment controls. Specific problems occur with nitric acid, as it can release NO_X when in contact with metals. This is a local environmental and workplace health issue, as most installations are not significant NO_X emitters. Sulphuric acid is widely used, particularly in anodising. However, concentrations are lower than the level for the emission of fumes.

1.4.4.7 Other ions

Chlorides, sulphates, phosphates and other salts are the necessary anions in treatment solutions and are not usually a problem when discharged to municipal waste water treatment plants. However, they may occasionally cause salinity problems, and phosphates and nitrates [121, France, 2003] contribute to eutrophication, especially if discharged directly to surface waters.

1.4.4.8 Solvents

Solvents are used for degreasing incoming components. 1,1,1,-trichloroethane used to be widely used, but is being phased out under controls as an ozone layer damaging substance. The heavier solvents trichlorothethylene and tetrachloroethylene can cause problems including accumulation into, and leakage from, sewerage systems [70, Ellis, 2001]. This can cause health and safety problems to maintenance workers and pollution problems to groundwater. Non-halogenated solvents are also used, but have lower environmental impacts. The Solvent Emissions Directive [97, EC, 1999] controls the use and emission of VOCs and the Reference Document on Surface Treatments using Solvents (the STS BREF) discusses BAT for solvent-based processes [90, EIPPCB,]. Organic solvents also have health and safety effects in use and the degree and type of control depends on the substance [113, Austria, 2003].

1.4.4.9 Dusts

Dusts are generated from linishing and polishing where these occur as directly related activities. They are usually a mixture of particles of abrasives with the abraded substrate. They may have health and safety impacts in the workplace, but can have adverse environmental impacts when extracted to the outside environment. The collected dusts require disposal as wastes, and may be hazardous.

1.4.4.10 Wastes

Much of the waste produced from process activities is likely to be classed as hazardous [92, EC, 1991, 100, EC, 2000]. The industry produces in the order of 300000 tonnes of hazardous waste a year in Europe[3] (approximately 16 tonnes a year per installation). Liquid wastes are spent process solutions that cannot be treated or discharged, and solid wastes are largely sludges from waste water treatment plants and treatments of process solutions. Metals may be recovered from both solid and liquid wastes. Other solid wastes include broken equipment such as jigs (which may contain recoverable materials), packaging for workpieces as well as used chemicals (see Section 2.13.2).

1.4.5 Other emissions

1.4.5.1 Noise

Surface treatment is not a major noise emitting industry. However, some activities and associated activities do generate significant noise. These can be as peaks, such as unloading of metal components in stillages, or continuous noise from linishing and polishing or fans and motors sited externally.

[3] This derived from an industry estimate of <1 % of hazardous waste in Europe and the Eurostat figures from hazardous waste management in the EU-15.

1.4.5.2 Odour

Again, odour is not a major factor for this industry. However, odour can be associated with some activities, particularly acid fumes and especially when stripping metal layers. The impact will depend on the type and size of activity carried out, the design and operation of any extraction system (e.g. chimney height) and the proximity of receptors, such as housing.

2 APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES

General description of activities

The surface treatments of plastics and metals described in this document are mostly water-based and the installations carry out activities sequentially, usually in process lines made up of a series of vats or activities. Figure 2.1 shows a simplified process workflow of a typical process line. All lines (except some simple iron phosphating lines, see Section 2.5.16) contain more than one treatment or activity type, usually with rinsing vats in between. Some activities are waterless, such as drying and, for printed circuit boards, drilling. The size of an individual vat can range from a few litres for precious metal coating, to 500 m^3 or more for some installations processing aerospace workpieces. Historically, the surface treatment industry has been characterised by the large volumes of water used in processing, and these were often visible running across process area floors: this is no longer usual [124, Germany, 2003] [111, ACEA, 2003].

Figure 2.1: A simplified process line workflow diagram

A common feature of surface treatment installations is the large number and complex mix of processes and activities carried out in an installation, particularly in jobbing shops (as shown in Figure 2.2), as well as in single purpose installations (see Figure 2.27). Figure 2.7 shows a section through a typical jig plating process line with multiple processes and activities (note the activities are not carried out in numeric order because of transporter programming) and Abbildung 4.33 shows two large scale jig lines in an installation.

The size and complexity of the installation, the core activities and associated activities are dictated by:

- the type of surface treatments to be carried out
- the quality standards being worked to
- the type, size and amount of workpieces (substrates) to be treated
- the transport systems required to handle the workpieces.

These all also impact on the pollution potential from the installation.

Before and after the activities described here, subsequent operations may be performed on the workpiece or substrate such as pressing, forming, bending, crimping, drilling, welding, soldering, etc. These subsequent operations, as well as the final use of the treated product, will be critical factors in determining the specification and type of surface treatment to be applied.

The manufacture of printed circuit boards is the most complex, and can involve over 40 activities.

Figure 2.2: Example of a jobbing shop layout

Despite this complexity and the range of activities described in this chapter, all workpieces or substrates pass along a common route of activities, described in Figure 2.3. The first activity on-site is the delivery and storage (Section 2.1) of incoming workpieces, substrates and raw materials. Workpieces or components are loaded onto the appropriate transport systems (see Section 2.2) prior to pretreatment, such as degreasing. Most workpieces or substrates are given more than one pretreatment (see Section 2.3), and some of these may be prior to loading to a process line. The workpieces or substrates are then surface treated with one or more of the activities described in core processes. Rinsing, (see Section 2.4), is usually carried out between processes steps, whether they are pretreatment and/or core processing steps. Treatment is followed by after treatments such as drying, (see Section 2.6), and the workpieces or substrates are stored and dispatched (described in Section 2.1, together with incoming goods).

All the core treatment processes and other activities have historically been developed for jig lines. Indeed, jig lines still carry out the widest range of activities. **The treatments are therefore described generically for jig lines. Specific issues for barrel and coil processing and printed circuit boards are described subsequently:** barrel processing in Section 2.8, coil processing for large scale steel coils in Section 2.9, coil and sheet processing for aluminium lithographic plates in Section 2.10, and printed circuit boards in Section 2.11.

There are also utility inputs - energy and water - to surface treatment installations (described in Section 3.2), as well as the use of abatement techniques for the treatment of water, waste and air emissions (see Section 2.13).

Figure 2.3: Common route in Chapter 2 for workpieces and substrates and the activity descriptions

Electrolytic processes

An electrolytic process needs:

- a solution of electrolytes, i.e. capable of carrying a current
- at least two electron conductors (electrodes) and the ability to form a circuit
- a current – usually direct current (DC), although the voltage can be AC or reversing DC in specific cases.

The electrolytic process requires the electrolyte to complete an electric circuit between the electrodes. When the electrodes are connected to a source of direct current (DC), one electrode, the cathode, becomes negatively (−ve) charged while the other, the anode, becomes positively (+ve) charged. The positive ions (cations) in the electrolyte will move towards the cathode and the negatively charged ions (anions) toward the anode. This migration of ions through the electrolyte constitutes the electric current in that part of the circuit. The migration of electrons into the anode, through the wiring and an electric power supply (supplied by rectifiers), and then back to the cathode constitutes the current in the external circuit. Electrolysis therefore converts electrical energy into chemical energy [11, Tempany, 2002, 34, Brett, 2002, 35, Columbia, 2002, 36, IUPAC, 1997].

Chemical energy in electrolytic reactions is associated with changes in the oxidation state in part of the circuit (in the electrolyte, at the anodes or at the interface) and can be manifested as some or all of the following:

- the dissolution of metal ions into electrolyte
- the deposit of metal from the electrolyte
- some layer conversion coatings, e.g. anodising, change the oxidation state at the anode surface (see Section 2.5.13)
- the release of gases. In the circuits discussed here, hydrogen and/or oxygen are the gases usually released.

Electrolytic cells and reactions

When the workpiece or substrate is connected to the circuit in the electrodeposition cell, the cations (in the example, M^+ and H^+) move towards the cathode (–ve). The metal is deposited while hydrogen is generated as a secondary cathodic reaction. The anions (e.g. Cl^-) move towards the anode (+ve) [118, ESTAL, 2003, Ireland, 2003 #125].

As a simple example, M is the metal being electroplated, and X is the anion in solution:

- in acid solution:

  anode reaction: $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2\uparrow + 4e^-$ Electrolysis of water

  cathode reaction: $M^+ + e^- \rightarrow M\downarrow$ Reduction to metal

- in alkali solution:

  anode reaction: $4OH^- \rightarrow O_2\uparrow + 2H_2O + 4e^-$

  cathode reaction: $M^+ + e^- \rightarrow M\downarrow$

The choice, design and sizing of the other line components and associated activities are dependent on the choice of the electrolytic cell and its components. The choice of an electrolytic cell depends on:

- the industrial applications the producer intends to supply
- the layer type and thickness required (deposit and/or conversion) and of the throughput capacity required
- the type of substrates (workpieces) to be treated
- the transport type required to move them: jig, barrel or coil.

Electrolytic cells may be classified in function by four main parameters:

- electrolytic cell geometry
- current density
- types of electrolyte bath (described for each process, below)
- anode types.

Two families of anodes are available:

- soluble anodes which have two functions: to provide metal ions to the electrolyte bath and to repel the positive ions towards the substrate (forming the cathode). The anodes are consumed during the process and need to be replaced regularly to maintain the solution strength. They are fixed on a supporting rail which carries the current to them
- insoluble anodes have only one function: to repel the positive ions towards the steel strip (cathode). They are constructed of current carrying materials that do not take part in the solution reaction. They are used in electrochemical processes where the anode material does not take part in the process, such as electrolytic degreasing. Where there is deposition of material, process solution strength is maintained by additions as make-up, often from a separate feed tank, e.g. a zinc dissolution tank.

2.1 Delivery and storage – workpieces and consumable raw materials

2.1.1 Incoming workpiece and/or substrates to be treated

The workpiece and/or substrates to be treated are delivered in different ways according to size, substrate material, quality and cost, and whether they are intended for in-house treatment or for external shipment to another site or a subcontractor. Jig treatment is most costly, and workpieces may be packed in bulk in stillages for cheaper steel components but are more carefully packaged for more valuable workpieces: from layering in stillages with protective inter-layers (to protect against physical damage and/or corrosion) to high value components such as aluminium alloy aircraft wing sections being individually packed in robust boxes. Automotive bodies are moved individually before and into processes on large jigs (or sleds) see Figure 2.4 [111, ACEA, 2003]. Handling of workpieces can be mechanical or manual. Barrel plating tends to be cheaper, where the quality of the finish is less critical and substrate is robust, and here workpieces are usually transported loose in stillages and often emptied mechanically. For coils, the external initial layers protect the rest of the coil. While small coils (in reel-to-reel processing) can be moved by hand, large scale coils (because of their weight) need specialist equipment, such as air flotation rafts and overhead cranes.

Environmental considerations
The amount and type of packing used and the minimisation of loss of materials by damage to workpieces or substrate.

Figure 2.4: Automotive body undergoing spray pre-treatment [ACEA]

2.1.2 Consumable raw materials

Raw material inputs will vary according to the installation and will depend on the chemistry the various processes carried out and the workpiece or substrate condition, shapes and surface area throughput. Larger sites will receive some liquid chemicals in bulk by tanker, most IPPC sites will receive at least some chemicals in IBC (Intermediate Bulk Containers) and all will receive liquids in sizes from 2.5 to 210° litre containers. Bulk liquid storage is in bulk tanks or in IBC containers, with smaller quantities being stored 'as delivered' and used from the delivery containers.

Large scale solids deliveries may be by bulk tanker, but are more usually in the form of big bags. Most commonly, 25 kg sacks, bags, drums and other containers including disposable packaging, are used for powders, pellets and flakes. Storage of bulk solids may be in silos. Other solids are stored in the containers they are delivered in. [111, ACEA, 2003].

Metals for deposition are usually delivered as anode bars or anode balls, or as salts (see solids, above) but may be in proprietary solutions for chemical treatments (including autocatalytic processes) or precious metal plating.

Smaller quantities of chemicals are used in laboratories and for replenishing costly ingredients, such as in gold solutions or some trace components of process solutions.

The largest amount of chemicals in an installation are usually stored in use in the process line vats and the containment of these chemicals, the use of chemicals in maintaining the solutions and leakage issues are analogous to those for the incoming raw materials.

A description of the storage and handling of chemicals is given in the reference document on BAT for emissions from storage [23, EIPPCB, 2002].

Environmental considerations
Prevention of unplanned releases to surface and groundwaters, and soils.

2.2 Handling techniques for processing and loading for processing

When workpieces are in a suitable state for the core treatments, they are loaded for processing using one of the three transport types described below: [104, UBA, 2003]

- jigs or racks – frames carrying the workpieces singly or in groups
- barrels – plastic cylinders holding many workpieces
- coil – coils or reels of substrate working on a continuous basis.

In a limited number of cases, components are treated *in situ* (see brush electroplating and anodising, below).

Jigs or racks
Jigs (also known as racks or frames) provide both physical support for handling during processing, as well as electrical contact when needed in electrolytic processing. Jigs may be used for all sizes of components from small, such as jewellery and small precision engineered components, to large installations handling parts of aircraft and automotive bodies (see Figure 2.4). Small components are secured by hand on jigs, either by being clipped onto spring retainers forming part of the jig or fixed using copper wire: both systems carry the current in electrolytic processes. Jigs are hung on flight bars: these assemblies are used both to move the jigs through the core process steps and (where the processes depends on electrical current) to carry the electrical current to the jig [128, Portugal, 2003]. Where current is carried, the flight bars need to make good electrical contact: for example, the jigs are hung in each process vat from copper U- or V-shaped cradles. For very large components, the jig may be a large platform or frame without a separate flight bar, and electrical connectors are attached to the jig where necessary.

Figure 2.5 shows finished gold plated components being unloaded from jigs with spring retainers, visually inspected and packed in specialised plastic trays. There are two jigs suspended from a flight bar.

Flight bars can be moved by two types of mechanism:

- transporters, which are hoists travelling on rails running the length of the process line. This is the most flexible type of system and can be programmed for various finish options, with different dwell times in different vats, or operated manually
- beams, where the flight bars are hung on a beam. The beam moves up and down at present intervals. In the up position, the flight bars are moved to the next process vat position. However, the only way of varying the process time in different vats is to change the tank length.

In process lines with low throughput, or small components, jigs may also be moved by hand. Large, individual components, such as aircraft parts or automotive bodies may be moved on conveyor systems or by overhead transporters.

Figure 2.5: Jig or rack plating: unloading finished components
Graingorge S.A., France and Agence de l'eau Seine-Normandie

Barrels
Barrel lines tend to be used for high volume, lower cost work such as nuts and bolts, and can only achieve lower quality finishes than jigs. Barrels are usually hexagonal or octagonal plastic drums, with many holes in the long panels allowing access for the process liquids. The barrels are usually moved by transporter systems, although for very small components (such as contact pins being gold plated) small barrel units can be moved by hand. They are loaded from stillages of components. Usually workpieces are emptied from stillages onto the floor, and the barrels are then loaded manually using a shovel. Large scale barrel operations may use a mechanical loader or a mechanised system. The barrel hangs from cradles which carry current at the appropriate process vats. The barrel spindle carries current to a flexible electrode which trails in the barrel from the central spindle and carries current to the loaded components in the relevant process vats. The barrel is constantly rotated usually via a drive mechanism on the side. The current is then passed through a flexible inert anode which trails in the rotating barrel and current is passed through the contacting workpieces.

Steel coils
Coils can be up to 32 tonne rolls of steel up to 2080 mm wide [119, Eurofer, 2003]. Coils are loaded in an entry loader section and welded onto the end of the preceding coil, see Section 2.9.

Aluminium coils
Aluminium coils up to about 25 tonnes, up to 2200 mm wide and up to about 3 mm thick are processed [118, ESTAL, 2003].

Printed circuit boards
The transport of boards can vary during production, they are moved both as individual boards across rollers in some parts of the process lines and in other parts they are moved in sets on jigs.

Brush electroplating and anodising
This is a specialised technique, developed for selective plating using portable equipment and anodes surrounded by absorbent material that do not require immersion of the part. The method is not generally used for production, but repair of worn or defective parts, e.g. large printing rollers, large bearings, military and aviation parts, statues and other parts too large to process by immersion techniques. [38, Ullmann, 2002/3]

2.3 Workpiece or substrate pretreatment

Workpieces or substrates to be surface treated must be clean from dust, swarf and moulding flash, as well as being corrosion- and grease-free to ensure uniform application and permanent adhesion of the surface treatment. Many workpieces or substrates are oiled to prevent corrosion in transit or from a previous operation such as pressing. Usually (but not necessarily) the workpieces will need to be totally smooth to produce a high quality treated finish. Some preparation of the workpieces may be carried out at the site producing them, but these activities are also carried out at the surface treatment installation [6, IHOBE, 1997].

Activities preparing steel coil and wires prior to surface treatment in coil coating process lines are described in the BREF on the ferrous metals processing industry [86, EIPPCB,].

While virtually all process lines include cleaning or degreasing, where components are heavily oiled or surface preparation is critical, it may be necessary to supplement this by an additional pre-degreasing step. [104, UBA, 2003]

The pretreatment steps not only remove greases and oil, but also remove oxides and provide chemically active surfaces for the subsequent treatment [73, BSTSA,].

Overall environmental considerations
If cleaning is a separate activity to the main processing, the increased handling (such as emptying containers, etc.) may give rise to additional noise [73, BSTSA,].

2.3.1 Mechanical pretreatment

2.3.1.1 Linishing and polishing

Mechanical polishing produces a flowed amorphous surface under the influence of pressure and high local temperatures [121, France, 2003, Finland, 2003 #120]. Individual components are linished using abrasive belts, and then polished with an abrasive paste applied on fabric mops, which removes fine marks and gives a highly polished finish. These activities are carried out less frequently as modern production techniques produce better engineered components than in the past, or use alternative materials such as plastics which can be precision moulded. Where large numbers of workpieces are handled, the linishing and polishing are usually automated.

Figure 2.6: Linishing
Producmetal S.A., France and Agence de l'eau Seine-Normandie

Environmental considerations
Noise and dust are associated with this activity.

Wastes may be hazardous depending on the substrate.

2.3.1.2 Abrasive blasting

This traditionally uses sand or grit, but may use softer, finer abrasives such as ground nut shells. These techniques may be used to de-stress the surface of the workpieces.

Environmental considerations
Noise and dust are associated with this activity.

Abrasive blasting creates solid wastes. With non-ferrous metals, the wastes (a mixture of abrasives and abraded material from the metals) may be hazardous [113, Austria, 2003].

2.3.1.3 Deburring and/or tumbling

Applied to smaller, mass-produced components often followed by barrel treatment. The workpieces are mixed with abrasive stones and tumbled or vibrated for up to several hours [73, BSTSA,]. These techniques can also be used in aqueous media with chemical additives to clean, deburr and pickle the parts.

Environmental considerations
Noise and dust are associated with this activity.

Wastes generated directly may be contaminated with oils, surfactants and abrasive particles, particularly vibratory finishing [73, BSTSA,].
Where used with an aqueous system, the effluent may require specific treatment to eliminate metals in solution and COD. This effluent is often recycled after centrifugation, simple filtration or ultrafiltration. The residues from treatment may be treated off-site in a suitable waste treatment plant or on-site in a physico-chemical waste water treatment plant. The residues may be hazardous waste [121, France, 2003].

2.3.2 Electrolytic and chemical polishing

As well as the mechanical methods, electrolytic and chemical processes are employed in the production of smooth, bright surfaces. Although their function in industry is similar, the principle by which polishing is carried out is very different. While mechanical polishing produces a flowed amorphous surface under the influence of pressure and high local temperatures, chemical and electrolytic polishing are selective dissolution processes where the high points of the rough surface are dissolved faster than the depressions. The potential advantages of these methods are [118, ESTAL, 2003, Finland, 2003 #120, P G Sheasby, 2002 #132]:

- being similar in operation to anodising and electroplating processes, they can be employed together in a single production line, with considerable reduction in plant and simplified control, while mechanical polishing may often be replaced entirely
- they are suitable for bulk treatment and labour costs are appreciably lower, particularly on components not suited to automatic polishing machines
- the surface is clean and gives better subsequent deposit adhesion as well as high corrosion resistance
- the reflectivity and colour are often superior and there is no tendency to ‘bloom’.

Overall environmental considerations
Some of the chemicals used in electropolishing are toxic and this should be taken into account both in the workplace and when disposing of spent baths. For chromium compounds, see Sections 1.4.4.1 for health effects, and Section 2.5.3 for overall environmental considerations.

Spent electrolytes and acids have a low pH and high concentration of dissolved metals including chromium and nickel and may need to be treated before disposal as effluent (see Section 4.16.2). Alternatively, spent electrolytes may be managed as hazardous wastes. Electrolytes for stainless steels deteriorate due to excessive iron in solution [73, BSTSA,].

Rinsing waters may also require treatment for the same reasons.

Acid fumes, particularly those containing hexavalent chromium, may need extraction and treatment. Where nitric acid is used, an air-scrubber may be used to remove nitrogen oxides (NO_X).

There is no associated dust and noise, unlike mechanical polishing processes.

2.3.2.1 Electropolishing

Electropolishing is a commonly used electrochemical method for smoothing, polishing, deburring and cleaning various metals, generally steel, stainless steel, copper and its alloys and aluminium and its aluminium alloys. It is widely used in food equipment, surgical equipment and implants, the pharmaceutical, paper, pulp and food industries, as well as in automotive and architectural applications. Electropolishing removes a fine surface layer electrolytically, and is often used in cases where very smooth and bright finishes are needed. In electropolishing, the workpiece (anode) is immersed in electrolyte and electric current (usually DC) is connected between the workpiece and the cathode. The workpiece becomes polarised and metal ions start to diffuse to the cathode, and metal is removed from the anode. The reaction can be controlled by adjusting bath and process parameters and by choosing the metal or alloy being electropolished.

In these electropolishing processes, different electrolytes are used. Electrolytes are usually mixtures of various acids (sulphuric acid, chromic acid, citric acid, and/or phosphoric acid) and sometimes organic compounds (such as glycerine or diethyleneglycolmonobutylether) are added. [133, Hensel, 2002, 134, CEN/BSI, 1997, 135, Swain, 1996, 136, Webber and Nathan, 2000], [137, ISO/BSI, 2000]

Environmental and other considerations
During electropolishing of stainless steels, hydrogen is formed, which mixes with oxygen at the solution surface. If ignited by a spark, this can produce an explosion. It is therefore advisable to extract gases forming on top of the solution. This is vital when processing the internal surfaces of enclosed vessels, otherwise a serious, possibly fatal, injury may occur. Repeated noise of this type may have an impact beyond the perimeter of the installation (as well as being an occupational health issue).

2.3.2.2 Electropolishing with electric discharge (also known as plasma-electrolytic polishing)

Plasma-electrolytic polishing is an alternative method for some applications. The process differs from conventional electropolishing mostly because of its electrolytes and process parameters used. Instead of mixed acids, these electrolytes are different salt solutions and far more friendly for employees and for environment. In this process, the used electric potential between anode and cathode is in the range of 200 – 400 V DC depending on the solution and temperature (40 – 95 °C) used.

The same process can be used also for plasma-electrolytic oxidation in order to get hard oxide-ceramic coatings.

2.3.2.3 Electrolytic and chemical polishing processes for aluminium

Industrial electrolytic and chemical polishing processes for aluminium are of two types:

- processes designed to replace or reduce mechanical polishing. These provide a smooth, bright, though not a 'mirror', finish, and are characterised by high dissolution rates (between 2.5 and 5.0 µm per minute). In most cases, the best results are obtained on high purity aluminium or its alloys, but some processes may be employed on commercial purity based grades of aluminium, producing a correspondingly lower grade of finish

- processes employed after mechanical polishing. These processes have a low rate of attack and are employed on aluminium reflectors and other components which require a higher specular reflectivity than is obtained by mechanical methods alone. Their use is generally restricted to high purity based materials as reflectivity falls off sharply as the quantity of second-phase constituents present increases.

Hot, highly concentrated acid mixtures are normally used, especially phosphoric acid, sulphuric acid and sometimes nitric acid. The temperature is >80 ºC.

2.3.3 Solvent degreasing

Solvent degreasing is usually by means of chlorinated hydrocarbons (CHC), alcohols, terpenes, ketones, mineral spirits or hydrocarbons [90, EIPPCB, , 104, UBA, 2003], [73, BSTSA,]. CHCs are used because of their good cleaning efficiency and universal applicability, as well as their quick drying and incombustibility, but their use is restricted by environmental and health legislation. All solvents affect the central nervous system and exposure should be controlled (see environmental considerations, below) [73, BSTSA, , 90, EIPPCB,].

There are two types of process:

- **cold cleaning:** The workpieces and/or substrates are immersed in the solvent or cleaned in a stream of solvent. In some cases, the solvent is pumped round taking the liquid from near the top of a holding tank, leaving dirt to settle at the bottom. The tank is cleaned periodically
- **vapour phase:** The solvent is vaporised in a purpose-built bath and the cold component suspended in the vapour. The vapour condenses on the component dissolving grease and drained off with the dirt and grease, leaving the component clean and dry. The most common solvents are CHCs. As the vapours are heavier than air they are contained in the bath. Hydrocarbon solvent may be used.

The choice of solvents will depend on a number of factors including the substrate to be cleaned, the type of oil or grease to be removed, the previous manufacturing process and the requirements of the subsequent surface treatments. Chlorinated ethanes and ethylenes attack aluminium and should not be brought into contact with substrate, tanks, containers, valves, etc. made of aluminium. Dichloroethylenes in contact with copper should be avoided under all circumstances as explosive acetylides may be formed.

Chlorinated solvents have no flashpoints [73, BSTSA,]. Ketones and mineral spirits may be used, but are flammable. Higher hydrocarbons with a narrow distillation range give the highest flashpoints commensurate with solvent drying from the workpieces and/or substrate.

Environmental considerations
Because of the classification of certain CHCs as potentially carcinogenic materials, their water-endangering potential and problems with emissions to the air, their use is strongly regulated [[93, EC, 2000, 97, EC, 1999]. Most other solvents are either inflammable or not self-drying [73, BSTSA,]

2.3.4 Aqueous cleaning

The workpieces are placed in this process solution for several minutes, or placed in a spray bath. The solution is usually alkaline or neutral but may be acidic and usually working at increased temperatures (40 – 90 °C) because of the improved cleaning effect. The main components of the aqueous cleaning system are alkalis or acids, silicates, phosphates and complexing and wetting agents. Aqueous cleaning systems work either by forming unstable emulsions (known as weak emulsion systems) or stable emulsions. [3, CETS, 2002, 104, UBA, 2003]

Aqueous chemical systems avoid the use of solvents. The cleaned items can remain wet if the subsequent treatment is water-based, such as electroplating. Process solutions have a short life, dependent on throughput and the amount of oil or grease on the workpieces. The efficiency of aqueous cleaning systems depends on the type and concentration of chemicals, the mechanical effect, the temperature and the time. The mechanical effect can be applied by spray pressure or flowrate, agitation of parts or solution, or by using ultrasonics.

Hot water is used effectively to remove oil and grease, especially from steel panels. It is widely used in the automotive industry.

Strong alkalis and silicates are not suitable for aluminium. Complexing agents (tensides) are not used in aluminium cleaners. For wetting agents, only very specific agents can be applied (for instance, non-anionic agents). Cleaning at a low temperature is possible, from 40° upwards [160, ESTAL, 2004]

Environmental considerations
Energy usage: process tanks operate at 50 – 90 °C and may require fume extraction to remove water vapour and alkaline or acid fumes.

Rinse-waters (including those from air scrubber units) may require simple pH treatment in waste water treatment plants.

Metals can be stripped from the substrate surface (including trace elements such as lead which may have toxic effects). They can be separated after pH adjustment.

Alkaline degreasing agents may contain small amounts of substances of concern, such as nonyl phenols [161, Assogalvanica, 2004].

Used acid or alkali solutions are often treated separately as they create a large pH change which may not be accommodated by continuous flow waste water treatment plants.

Solution maintenance by replacing consumed components and removing the accumulated oil dirt, oil and grease can greatly increase the solution life by various options [73, BSTSA,].

Cleaning solutions may need to be separated from other process effluents to avoid interference with the waste water treatment plant by excess surfactants. Cleaning solutions containing complexing agents should be separated from other waste water streams containing metal ions [73, BSTSA,], see Section 4.16.2.

2.3.5 Other cleaning techniques

2.3.5.1 Air knives

Air knives can be used to remove excess oil and grease from parts [73, BSTSA,]. They are low pressure, high volume systems where air is emitted through precision slits, giving a laminar air curtain, through which components can be passed, either manually or on a conveyor belt. The air heats up due to compression and movement in the system, and this warms oils and greases, assisting their removal. Both the laminar air movement and the temperature also facilitate drying of components.

2.3.5.2 Centrifuges

Centrifuges are used on a batch basis to remove excess grease, and usually applied to smaller workpieces prior to barrel treatment.

2.3.5.3 Dry ice

Blasting with pellets of dry ice by a process called 'Cryoclean' can be used to remove oil and grease as well as particles, paint, etc. The cleaning effect comes from cooling and cracking of contaminant layers, mechanical impact and lifting by the gas formed from sublimation of the dry ice. [115, CETS, 2003, 116, Czech-Republic, 2003]

Pellets are made from liquid CO_2 with a diameter of 3 mm and length of 8 mm at a temperature of -78 °C. They are accelerated by air to a velocity of 100 to 300 m/s. The pellets release kinetic energy at the surface. On impact, they sublimate immediately. The surface is locally cooled and due to different thermal expansion coefficients of the substrate and any coating and/or contaminants, the cleaning ability is increased.

After use, the pellets of dry ice evaporate so the only waste formed is the solid waste of the stripped coatings. This method is used mainly for cleaning pressing forms and other special parts. In special cases, it is used to strip coatings (organic and metallic).

Environmental considerations
The method is noisy, and requires protection of workers. The waste may contain toxic compounds (such as paints with heavy metals, lead, cadmium, etc.). Workers must protect eyes and respiration. Air extraction and filtration may be necessary.

2.3.5.4 Hand wiping

Hand wiping uses a clean cloth and solvent, or an absorbent such as ground chalk or limestone. This is carried out on large, high value workpieces such as aerospace components. It is also used for small, quality critical components [73, BSTSA,].

2.3.6 Pickling, descaling and desmutting

Pickling and descaling are chemical metal-stripping procedures used to brighten and/or remove oxides from the degreased metallic surface prior to other surface treatment processes [73, BSTSA,]. The bulk pickling of steels is described in the BREF on ferrous metals processing [86, EIPPCB,]. During the pickling processes disturbed or adhering layers, such as scale, oxide films and other corrosion products of the metal, are removed by chemical reaction with an acid-based pickling agent. In order to remove strong oxide layers effectively, specified acid concentrations, temperature and pickling times must be adhered to. Hydrochloric or sulphuric acids are normally used. In special cases nitric, hydrofluoric or phosphoric acid, or mixtures of acids are used. Solutions containing fluorides are necessary for reliably pickling certain alloys. The typical pickling reaction is described by the following chemical equation:

- metal oxide + pickling solution $\longrightarrow$ metal ion + water

Some erosion of the metallic surface is desirable, but excessive attack of the acid on the basic material is unwanted. Hydrogen is usually formed:

- metal + pickling solution $\longrightarrow$ metal ion + hydrogen

The attack can be reduced by using so-called pickling inhibitors. These also cause an inhibition of hydrogen development, thus minimising so-called hydrogen (or pickling) embrittlement (or brittleness), caused by entrapment of hydrogen in the metal crystalline structure at the surface and diffusion of hydrogen to stress concentration sites in the material. This may cause catastrophic failures in high strength steels [73, BSTSA,].

The concentration of the ions of the dissolved metal increase in the pickling solution while the strength of the free acid declines. The acid consumption associated with the dissolution of metal and metal oxide can be supplemented by adding fresh pickling solution [73, BSTSA,]. However, this technique is limited by the constantly increasing metal content. A maximum iron content of 8 % is recommended for sulphuric acid, 12 % for hydrochloric acid and 2.5 % for phosphoric acid. When the limiting concentrations are reached, the pickling solution must be disposed of completely or partly. [104, UBA, 2003]

The workpieces to be pickled must be completely grease-free, otherwise uneven pickling will occur as the acid attacks grease-free areas only. The use of wetting agents accelerates the pickling procedures as the workpieces are wetted better and more quickly. Iron materials can be de-rusted and descaled in so-called acid degreasing agents without prior degreasing. The commercial acid degreasing agents contain mixtures of wetting agents and emulsifying agents, which can support the emulsification of fats and oils in strong acid media.

The pickling time is reduced with increasing acid concentration and temperature. A maximum pickling effect is reached with a sulphuric acid concentration of 25 %. Above this, the pickling speeds decrease. The optimal temperature is at 60 °C.

The pickling effects can also be accelerated by movement of the workpieces in the pickling solution or movement of the pickling solution by solution injection [159, TWG, 2004].

Hydrochloric acid is also good for descaling and pickling. It works rapidly in most cases, with a concentration of 18 – 22 %. However, its disadvantage is aggressive vapours. Heating up to 30 – 35 °C not only increases the pickling effect, but also the formation of hydrochloric acid air emissions.

Hydrofluoric acid is nearly exclusively used for the pickling of cast iron, for example engine blocks. A concentration of 20 – 25 % (as HF) and temperatures of 35 - 40 °C are generally preferred.

For aluminium, the process is called desmutting, and nitric acid is at concentrations below 150 g/l

Environmental issues
Process tanks may need to be equipped with fume extraction to remove generated aerosols and hydrochloric acid gas and nitrous oxides if nitric acid is used.

Spent pickling solutions require either treatment and disposal through an effluent treatment system or disposal as liquid wastes. Excessive attack of the metal surface removes a significant amount of iron, which can have adverse effects on the waste water treatment systems, such as significantly increased sludge production [158, Portugal, 2004].

Effluents can easily be treated in typical waste water plants.

Maintenance of pickling electrolytes by acid retardation and diffusion dialysis is used in Germany in some cases, such as anodising; it is not widely used in electroplating [124, Germany, 2003].

2.3.7 Etching and descaling of aluminium

Descaling and pickling are not normally applied to aluminium processing because the natural oxide on aluminium is very thin, unlike that on steel. Aluminium oxide removal may not be necessary as part of a pretreatment but as a consequence[118, ESTAL, 2003].

The etching of aluminium and its alloys is usually carried out in sodium hydroxide solutions, fluorides being added as necessary. Zincate treatment is necessary for good adhesion prior to autocatalytic or electrolytic metal plating. This solution is based on sodium hydroxide containing <20 g/l zincates.

2.3.8 Electrolytically assisted pickling, activation and degreasing

Pickling can be enhanced by making the substrate anodic. The non-electrolytic pickling of metals is often followed by electrolytic activation to remove the remains of unwanted residues from the surface, such as oil and dirt, which remain trapped in the micro-roughness of the substrate surface. These are removed by the formation by electrolysis of H_2 at the surface of the cathode and O_2 gas at the surface of the anode [73, BSTSA,]. The basic composition of the solution is similar to alkaline degreasers, although the chemical concentration is generally twice as high. Wetting agents are omitted to prevent foaming; however, cyanides or other complexing agents may be added to improve the activation of steel items. For normal applications, cyanide- and chelating-agent free electrolytes are sufficient. The solution lifetime is mainly determined by dilution through drag-in of rinse-water and drag-out of process solution. [3, CETS, 2002]. This process is not used in anodising [159, TWG, 2004].

Environmental considerations
Process tanks may be equipped with fume extraction to capture vigorously generated aerosols.

Rinse baths are rapidly saturated with dirt, fats and oils.

Rinse effluents and used solutions can be treated as alkaline or cyanide solutions in waste water treatment plants. The waste water can upset the waste water installation because of the amount of oils and grease, and the composition and concentration of components, e.g. phosphates and surface active agents which can interfere with settlement processes [20, VITO, 1998].

2.3.9 Metal stripping

Metal stripping is necessary for the processing of defectively electroplated components without losing the properties of the base material [73, BSTSA,]. It may also be used [73, BSTSA,] for the new treatment of nascent workpieces. It may be also used for the recovery of expensive metals (such as the precious metals), both from the base metals and the coating materials. Often scrap iron substrate metal can only be regenerated if certain metal coatings which cause problems are removed. The metal stripping of jigs and/or of jig contacts used in the electroplating process extends the life of the jigs and recovers the metal deposited.

To preserve the form of the surface to be stripped, the metal stripping techniques should remove the coating material quickly and safely and not attack the base metal. In exceptional cases, [73, BSTSA,] electrolytic activation of the coat can be necessary, for example with chemical chrome stripping. Chemical procedures are simple in application and they require less expenditure on plant equipment. On the other hand, electrolytic procedures usually work more quickly, more economically and with more control. They are therefore preferable for activities such as the metal stripping of rack contacts.

Environmental considerations
The use of strong acids can generate spillage capable of attacking concrete floors and subsequently polluting the soil and any groundwater beneath with acid and the dissolved metals. The disposal of used acid stripping solutions may exceed the treatment capacity of effluent systems. Acid fumes and mists are caused by reaction with the metals and substrate. These can cause local air problems, health effects in staff and deterioration of equipment in the installation.

Stripping of previous treatments is often carried out as a batch process outside of the normal process controls of an installation. They are a potentially significant source of breach of permit conditions and pollution from the industry.

There can be increased waste production (in sludges from treatment and used acids), as well as wasted energy, water and raw materials where defective components are stripped for reworking.

2.3.10 Pretreatment of plastics (etching)

Pretreatment is essential in the surface treatment of plastics by autocatalytic plating (see Section 2.5.8) and printed circuit boards (see Section 2.11).

2.3.10.1 Conditioning of plastics

This provides wetability of the surface as a prerequisite for subsequent voidless covering and good adhesion of metal layers [3, CETS, 2002, 77, BSTSA,].

The process solution contains sulphuric acid (<20 % by volume) or sodium hydroxide and carbonate (<10 % by volume), water soluble organic biodegradable solvents (alcohol, glycol derivatives).

For PCB boards, cleaning using a mix of pumice and water may be used to provide a micro-rough surface for the subsequent adherence of layers [125, Ireland, 2003].

Environmental considerations
Acid effluents may require pH adjustment in waste water treatment plants.

2.3.10.2 Etching or pickling of plastic

The pickling of plastic is a prerequisite for good metal adhesion. It is carried out in an aqueous mixture of chromic acid (up to 380 g/l) [73, BSTSA,] sulphuric acid (380 g/l) and wetting agent. It is applied to ABS-type plastic surfaces to oxidise and dissolve the butadiene component, thus generating a micro-rough surface [3, CETS, 2002].

Environmental considerations
Process tanks may be equipped with fume extraction to remove small amounts of generated aerosols and acid gases.

The solution lifetime can be extended by membrane electrolysis to oxidise Cr(III) to Cr(VI).

Effluents can easily be treated in a similar manner to other solutions containing hexavalent chromium in waste water treatment plants.

2.4 Drag-out and rinsing

Drag-out is the liquid from the previous process which adheres to the workpiece or substrate surfaces. Rinsing is necessary:

- between most process steps to prevent cross-contamination of process solutions
- to ensure there is no deterioration of the workpiece and/or substrate surface by residual chemicals, such as by over-reaction or by staining by the drying of dissolved chemicals.

A reduction of drag-out is a primary measure for minimising losses of chemicals, operating costs and environmental problems in rinse-waters. In some processes, such as etching in anodising, a certain amount of drag-out is used to maintain the solution by preventing the build-up of by-products, such as in aluminium etching [159, TWG, 2004].

Rinsing is therefore a common activity carried out after nearly all process steps in surface treatment [3, CETS, 2002]. Figure 2.7 shows a section through a typical jig plating line with six rinsing stations [65, Atotech, 2001].

Rinse-water may vary in quality depending on the process requirements (see Section 2.12.2). Many rinsing techniques have been developed to reduce water consumption to a minimum, and some of these are discussed in Sections 4.6 and 4.7. There is usually a balance to be sought between achieving the requisite cleanliness of the surface, the quality and quantity of the water used, and the way rinsing is carried out.

Figure 2.7: Section through a jig plating process line for PCB production (Atotech Deutschland GmbH)

Environmental considerations
Rinsing is one of the largest potential sources of waterborne contamination as rinse-waters carry all the process chemicals from an activity. In many cases rinse-waters are treated prior to discharge (treatment options are discussed in Section **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**. Key issues are:

- minimisation of the loss of materials, including possible re-use of rinse-water
- metals: these are conservative, i.e. can only be treated and moved to another waste stream, but cannot be destroyed
- cyanides: these are usually treated by oxidation
- complexing agents: (including cyanides) these may need to be treated separately to enable metals to be successfully treated subsequently
- surfactants, brighteners and other additives may interfere in waste water treatment or have their own environmental impacts
- other cations may have local water quality effects.

Rinsing is also one of the two largest water usages in installations (the other large use is cooling).

2.5 Core activities

2.5.1 Copper and copper alloy plating

[3, CETS, 2002] Copper plating is common for items in daily use, such as coins, and buttons or zip fasteners with a patina for haberdashery. These types of workpieces can be plated on jigs or in barrels. Copper plating is also essential in printed circuit board manufacture, see Section 2.11.

2.5.1.1 Cyanide copper

Cyanide copper low temperature electrolytes are necessary for strike plating on steel and zinc die casts to prevent spontaneous cementation of copper and poor adhesion of the subsequent metal deposit. This type of solution is based on copper cyanide and sodium cyanide, with a copper concentration of 15 – 20 g/l. Copper strike layers are usually no thicker than 2 - 3 µm.

Thicker layers (6 - 8 µm) are achieved with potassium cyanide and potassium hydroxide based high performance electrolytes at a metal content of 25 – 50 g/l, mainly for barrel plating and others.

Another high performance electrolyte is based on copper cyanide and sodium cyanide with potassium sodium tartrate providing higher current densities system, enhanced brightness of layers and reduces the tendency to anode passivation. The metal content is 40 – 60 g/l.

Potassium carbonate is generated in potassium-based systems during processing. This disrupts bright copper deposition and causes roughness at concentrations beyond 90 g/l.

Environmental considerations
Process tanks may be equipped with fume extraction to remove generated aerosols.

Sodium-based solutions can be regenerated by batch or continuous precipitation of sodium carbonate.

Potassium-based electrolytes have to be discarded as soon as the content of potassium carbonate exceeds 90 g/l.

Effluent can be treated in typical waste water plants, with a cyanide oxidation stage.

2.5.1.2 Acid copper

These solutions are now the usual choice for copper plating [124, Germany, 2003]. Due to their excellent levelling capability, acid copper electrolytes based on copper sulphate and sulphuric acid are used to make polishing and buffing redundant prior to decorative bright nickel and copper plating on furniture frames, bathroom fittings, wire work, etc. The normal copper content is 50 – 60 g/l and sulphuric acid is 60 – 90 g/l.

An important technical application of acid copper electrolytes is for through-hole, panel and pattern plating of printed circuit boards and multilayers. Sulphuric acid enhances the conductivity, the macro-throwing power and provides fine crystalline and ductile layers. In such electrolytes, the concentration of sulphuric acid is in the range of 180 – 200 g/l and the copper concentration is 20 g/l.

The solutions are also cyanide free, do not suffer from carbonate build-up and are more electrolytically efficient.

Environmental considerations
Process tanks may need to be equipped with fume extraction to remove aerosols generated by air agitation of the plating solution.

Effluents can be treated in typical waste water plants for low pH and to remove copper.

2.5.1.3 Pyrophosphate copper

Pyrophosphate copper electrolytes no longer play an important role. They are based on copper pyrophosphate (110 g/l) and potassium pyrophosphate (400 g/l). Additives are citric acid (10 g/l) and ammonia (3 g/l) [124, Germany, 2003].

They are used for special technical applications such as shielding on heat treated parts, as a drawing aid for wires, and for other thick bright layers that need little or no polishing, to prevent hydrogen embrittlement and as an intermediate layer below nickel and silver.

Pyrophosphate electrolytes can also be used for through-hole and panel plating of printed circuit boards and multi layers, but are currently substituted mainly by acid copper electrolytes.

Pyrophosphate is continuously decomposed by hydrolysis if pH is not maintained sufficiently, shortening the lifetime of the process solution. Appropriate regeneration means are not currently available. However, properly maintained baths can last more than 10 years [129, Spain, 2003].

Environmental considerations
Fume extraction is normally used at process tanks.

Effluents have to be treated with lime, as sodium or potassium hydroxides do not precipitate copper from the pyrophosphate.

Due to the ammonia content, separate treatment from other effluents containing metals is required.

2.5.1.4 Brass

Brass is predominantly an alloy of copper and zinc although nickel, tin, or lead may be added. A mixture of copper and zinc cyanides in solution are widely used to deposit copper and zinc alloys for decorative purposes. They are alkaline electrolytes containing between 8 – 15 g/l copper and 5 – 30 g/l zinc (depending on the formulation used). The total sodium cyanide content can vary from 70 to 90 g/l and working pH around 10. The deposited alloy contains 65 to 80 % of copper and the colour is light yellow. It can be used as a flash over a bright substrate or if heavier deposits are used then different finishes can be obtained through a subsequent chemical colouring of the deposit.

2.5.1.5 Bronze

Bronze is copper alloyed with tin and zinc. Cyanide bronze alloy is used as a decorative plating process. It is used as a substitute for nickel in jewellery as a ‘nickel free’ coating to avoid skin allergy effects. Acid bronze is under development [124, Germany, 2003].

The metal concentration in this stannate and cyanide-based electrolyte is 4 – 10 g/l of stannate, 4 – 20 g/l copper, and 1 – 4 g/l zinc, with 6 – 10 g/l potassium cyanide. It is used in two different colours: white or yellow bronze.

Lead is used in low concentration as a brightener in some electrolytes. Its future use in many products is banned by new directives [98, EC, 2003, 99, EC, 2000].

Cyanide oxidises with the passage of current to carbonate. Solutions have to be discarded as soon as the carbonate level exceeds 40 g/l.

Environmental considerations
Process tanks may need to be equipped with fume extraction to remove generated aerosols.

Effluent can be treated for pH, cyanide and metals in a typical waste water treatment plant with a cyanide oxidation step.

2.5.2 Nickel electroplating

[73, BSTSA,] Nickel electroplating and electroless plating processes are used in a wide range of industrial and consumer applications. Although the prime function of these processes is to improve the resistance of substrates to corrosion, wear and abrasion, nickel provides a smooth, highly reflective and corrosion-resistant coating below a range of other coatings for decorative finishes.

Nickel plating processes - including both electrolytic and electroless (autocatalytic) systems - can conveniently be considered in seven separate categories.

Nickel/chromium electroplating
The most important application of nickel is in nickel/chromium electroplated coatings, commonly called 'chrome plating'. They consist of a very thin chromium topcoat (1 %) over an undercoat of nickel (99 %). Nickel provides a very smooth, brilliant corrosion-resistant finish.

Nickel electroplating with other topcoats
Brass, gold and silver topcoat systems are used as alternatives to chromium.

Nickel electroplating
Nickel can be used on its own without any topcoat. Generally, this is only for engineering purposes, such as refurbishment of worn components.

Nickel composite electroplating systems
Almost uniquely, nickel matrixes can be formed in which inert, non-metallic particles, such as silicon carbide, diamond or PTFE are incorporated by co-deposition to improve engineering properties such as hardness, abrasion resistance and coefficient of friction.

Nickel alloy electroplating
Electrodeposited nickel alloys of commercial significance include zinc-nickel, nickel-cobalt, and nickel-iron.

Nickel electroforming
Nickel electroforming is a unique process that allows articles to be produced by the electrodeposition of relatively thick nickel layers - it is a vital part of the process of manufacturing compact discs, DVDs, holograms and screen printing cylinders.

Electroless nickel plating
This is a chemical process giving hard uniform coatings. They can also be deposited on materials that cannot be electroplated, such as plastics and some alloys. A full description of these processes is given in Section 2.5.8.

Overall environmental considerations
The health issues related to nickel metal and its soluble salts, and the principal areas of concern are described in Section 1.4.4.1.

Nickel solutions are likely to require agitation and the choice of agitation can affect the amount of airborne pollutants, see Section 4.3. Effectiveness of distribution can be improved by the addition of wetting agents.

Exhaust extraction is regularly used and mist eliminators are often employed and the effluents may be treated with other waste waters (see below).

Waste waters can be treated in a typical waste water treatment plant. However, waste waters containing nickel must be separated from cyanide-bearing waste waters, as nickel forms stable complexes with cyanide which are difficult to treat. Contact with other complexing agents should also be avoided.

Solid residues will require management as a hazardous waste [92, EC, 1991, 100, EC, 2000].

Substrate considerations
Nickel is regularly deposited onto a wide range of metallic substrate materials commonly used in manufacturing processes such as steel, copper, brass, zinc alloys, aluminium, and magnesium as well as onto a range of plastics substrates.

It can successfully be plated directly, achieving good adhesion, onto some of these substrates (steel, copper and lead-free brass) if the correct cleaning and other pretreatment processes (see Section 2.3) are properly carried out.

Zinc alloys are, however, susceptible to corrosive attack in acidic nickel plating solutions and consequently require a layer of copper deposited from a cyanide solution (see Section 2.5.1) before nickel can be successfully deposited.

With aluminium and its alloys, because of their very high surface reactivity, it is necessary to deposit a layer of zinc (produced by non-electrolytic chemical treatments known as the 'zincate' or 'double zincate' processes) before a layer of copper can be applied, again from a cyanide-based solution. Magnesium alloys require similar treatment.

2.5.2.1 Watts-type nickel solutions

Watts-type nickel solutions account for the majority of solutions used in the nickel plating industry, including those used for nickel-chromium plating, nickel with other topcoat systems and composite nickel plating. Nickel sulphate (240 - 375 g/l) is used with nickel chloride (35 - 60 g/l) and boric acid (30 - 45 g/l). Operating temperatures can range from 25 to 70 °C although the more restricted range of 50 to 60 °C is more common. The pH is normally 3.5 - 4.5. Formulations with a nickel chloride content at the higher end of the range may be used to achieve increased deposition rates.

Watts-type solutions can be used without any additions to produce dull nickel deposits, although wetting agents are almost always added to reduce gas bubble retention on the nickel surface which would result in 'pitting'. However, Watts-type solutions are most frequently employed with the addition of organic compounds. These modify the metallurgical structure of the nickel to produce either a lustrous and fully bright appearance or alternatively semi-bright or satin nickel deposits. As well as altering the visual appearance of the nickel, these additives also inevitably bring about changes in deposit ductility, hardness and internal stress. Typical additions depend on the required function of the nickel deposit and varies from a small amount of organic semi-brightener (<1 ml/l) and wetting agent (<1 ml/l) for a semi-bright finish to primary and secondary brighteners at 10 - 20 ml/l and <10 ml/l wetting agent for a bright finish.

There are many types of organic compounds used to modify the properties of deposits produced from Watts-type solutions. In general, they are added as proprietary mixtures.

If regularly analysed, used and maintained with care, Watts-type solutions can have an almost indefinite working life. Nickel metal deposited at the cathode is rather more than fully replenished by that dissolved at the anode since the cathode efficiency is normally only between 96 – 98 %, compared to an anode efficiency of 100 %. This small difference in efficiencies is normally compensated for by removal ('drag-out') of solution from the process tanks by work being carried forward into the rinsing system. In systems where 'drag-out' is low, the solution concentration may actually increase; this may require treatment to keep the concentration within operating limits.

The problem most likely to shorten the working life of the nickel solution is the introduction of contamination which can be either inorganic or organic in nature.

Inorganic contaminants can be introduced by an impure water supply, solution carried forward into the nickel solution from those preceding it in the process chain (e.g. cleaning solutions) or metallic components accidentally dropped into the nickel solution, such as work falling from jigs, subsequently dissolving into the process solution. Some inorganic contaminants (Fe) can be removed by measures such as high pH precipitation and others (Cu and Zn) by low current density electrolysis known as 'plating out', see Section 4.11.9.

A considerable number of organic contaminants can be removed simply by filtration over activated carbon or using adsorber polymers. Others may require additional treatment either with hydrogen peroxide or with potassium permanganate in order to break down the compound into simpler ones that can then be removed by active carbon treatment.

Environmental considerations
See overall environmental considerations.

The wetting agents used do not usually interfere with typical waste water treatments.

With suitable maintenance and rinsing measures, closed loop operation can be achieved, reducing effluent treatment requirements and increasing raw material and water conservation.

2.5.2.2 Nickel sulphamate-based solutions

These solutions are widely used, and most frequently in electroforming applications where the low internal stress of the deposits they produce is absolutely vital. In these cases chloride-free solutions can be used (but only if a form of sulphur-activated nickel anode material is employed) to reduce deposit stress to a minimum. They are also used in barrel plating operations and reel-to-reel, since their higher electrical conductivity allows faster deposition rates to be used, and for thicker layers (>2000 µm).

Generally, sulphamate-based solutions are not used in situations where Watts-type solutions will prove effective due to their higher cost.

The solutions are based on nickel sulphamate (rather than nickel sulphate) in concentrations ranging from 350 to 600 g/l of the tetrahydrate salt, allowing a higher current. These solutions always contain boric acid (35 – 45 g/l) and frequently nickel chloride (1 - 15 g/l).

These solutions normally operate in similar temperature and pH ranges as those used for Watts-type solutions although high concentration sulphamate solutions that are used to achieve high metal deposition rates, using current densities up to 35 A/dm^2, are often operated at around 70 °C.

Sulphamate-based solutions are frequently used without any additions, other than wetting agents to reduce 'pitting'. However, selected organic compounds, such as saccharin and naphthalene tri-sulphonic acid, can be added to the solution to increase deposit hardness or to control deposit internal stress.

Like Watts-type solutions, those based on nickel sulphamate can have an almost indefinite life if analysed regularly and carefully maintained. There is, however, an additional complication to be considered in relation to the chemical and electrochemical stability of the sulphamate anion. At higher temperatures and lower pH values this will hydrolyse to produce sulphate ions plus ammonium ions in solution. The ammonium ion increases the deposit stress and hardness to unacceptable levels and, furthermore, cannot be removed from the solution. In addition, if the anodes in the process solution become passive, the sulphamate anion will undergo electrochemical oxidation to produce an unspecified mixture of by-products that radically and detrimentally affect deposit properties.

The avoidance of inorganic and organic contamination and treatment are as for Watts-type solutions.

Environmental considerations
Issues relating to solution loss by 'drag-out' and effluent treatment are the same as for Watts-type ones.

2.5.2.3 Nickel chloride-based solutions

Solutions based on nickel chloride have very limited uses due to the very high internal stresses of the deposits they produce. One exception is the Woods nickel strike solution which normally consists of 240 g/l of nickel chloride hexahydrate plus 125 ml/l hydrochloric acid and is operated at 20 - 30 °C. It is used for one specific purpose only: to provide an initial adherent nickel layer on the surface of materials, such as stainless steel and nickel-chromium alloys, where it is difficult to achieve adhesion due to the naturally forming passive oxide film.

2.5.2.4 Nickel sulphate-based solutions

Solutions based on nickel sulphate and not containing nickel chloride are only rarely used as they do not promote good dissolution of the nickel anode material. Formulations similar to the Watts-type solution (but without chloride) can be used when it is vital to use inert anodes in order to deposit into highly inaccessible recesses.

A sulphate-based (70 g/l nickel sulphate plus 100 g/l sulphuric acid) nickel strike solution is sometimes used for a similar purpose as the Woods solution (see above).

2.5.2.5 Other nickel plating solutions

Solutions based on nickel fluoroborate are mentioned in literature but currently find little, if any, commercial application.

2.5.2.6 Nickel alloy plating solutions

Nickel-cobalt alloys are used in electroforming because they are harder than pure nickel and nickel-iron alloys find applications in the electronics industry, generally related to their magnetic properties. Solutions used for depositing both types of alloy are normally based on the standard Watts-type or nickel sulphamate formulations, with the same issues of operation and maintenance.

Nickel-iron processes, however, require special additives to stabilise the ferrous ions in solution and prevent spontaneous oxidation to the ferric state.

Nickel-zinc alloy plating processes that produce alloys containing 10 - 14 % nickel have been developed recently and are becoming increasingly important since they can provide almost 10 times the level of corrosion protection that can be achieved with pure zinc (see Section 2.5.4.).

2.5.3 Chromium plating

[3, CETS, 2002] Chromium plating has found wide usage both as a decorative surface finish (bright chromium plating) and as a functional coating (hard chromium plating), because of its typical high hardness and wear resistance properties. It is also widely used in packaging applications (see Section 1.3.2).

For decoration, often referred to as bright chrome or bright chromium, it is usually applied as a thin layer to prevent the corrosion of the very level and bright surfaces generated by bright nickel undercoats. Deposit thickness is generally in the range 0.1 to 0.4 µm [73, BSTSA, , 124, Germany, 2003], with a treatment time from 2 to 13 minutes [73, BSTSA]. The finish has a typical silver-bright colour and has a very high resistance to tarnishing.

Bright chromium can be plated either from a hexavalent or trivalent chromium electrolytes [122, UBA, 2003].

Hard chromium plating (usually known as hard chrome) consists of heavy deposits applied on particular components (drive shafts, hydraulic cylinders, aircraft landing gear [73, BSTSA,] pins, valves, etc.) to give high resistance to mechanical and wear damage. Hard chromium plating can only be plated from hexavalent chromium electrolytes.

Aerosols are generated from the hexavalent process solution by significant cathodic hydrogen evolution. The health effects of hexavalent chromium are described in Section 1.4.4.1. Theoretically, trivalent processes based on a chloride solution may produce hazardous organic halogens (AOX) and chlorine gas, but production solutions prevent this by additives reducing the chlorine. There is no problem with sulphate-based solutions.

Further issues relating to Cr(III) and Cr(VI) are discussed in Section 4.9.6.
Annex 8.10 contains a spreadsheet setting out all the comments received and their validation.

Overall environmental considerations for hexavalent chromium
Process tanks are normally equipped with fume extraction to remove hexavalent chromium aerosols.

Fume suppressants may be used to control foaming and to reduce the amount of aerosol, whether in conjunction with fume extraction or not [73, BSTSA,]. However, the suppressants are based on PFOS, which is toxic and persistent [73, BSTSA,].

Extracted vapours may be treated through a suitable mist eliminator and the wash liquor treated with other chromium effluents.

Effluents may be treated in a typical waste water treatment plant, with reduction of Cr(VI) to Cr(III) followed by flocculation and precipitation.

Cr(III) solutions do not require separation and reduction prior to treatment.

2.5.3.1 Bright chromium plating (hexavalent chromium electrolytes)

Bright hexavalent chromium plating electrolytes are based on chromic acid (80 - 400 g/l), sulphate as the primary catalyst (0.8 - 5.0 g/l) such as fluoride ions (<2 % of the concentration of the chromic acid). Where high corrosion protection is required so-called 'micro-cracked or micro-porous' chromium coating can be applied using readily available techniques, with a thickness from 0.7 to 0.8 µm, and a treatment time of 7 - 8 minutes [113, Austria, 2003].

Decorative chromium coating properties are determined by the characteristics of the nickel underlayer, by the CrO_3/catalyst ratio and by the operating temperature (20 – 45 °C) [73, BSTSA,]; [124, Germany, 2003].

Environmental considerations
See overall environmental considerations for hexavalent chromium, above.

2.5.3.2 Bright chromium plating (trivalent chromium electrolytes)

Bright trivalent chromium electroplating electrolytes are based on chromium III compounds, such as sulphate or chloride, together with proprietary chemicals. The electrolyte contains only about 20 g/l of the trivalent chromium, compared with about 200 g/l of chromic acid in the hexavalent chromium process.

Currently, trivalent chromium can only be used for decorative finishes, and cannot replace hexavalent chromium for hard chrome plating (see Section 2.9.8.3) [124, Germany, 2003]

The use of trivalent chromium eliminates the carcinogenic and other hazards associated with hexavalent chromium in the workplace. Fume extraction and scrubbing, or fume suppressant are not required for hexavalent chromium. However, additives are required to prevent the formation of free chlorine and AOX.

The lower electrolyte concentration has a lower viscosity than the hexavalent electrolyte. This results in better draining of plated parts, and subsequently less drag-out, less loss of electrolyte, less effluent treatment required and less chromium-containing waste being produced.

Environmental considerations
There is no hexavalent chromium aerosol to control, but fume extraction may be required to deal with any acid fumes [115, CETS, 2003, 124, Germany, 2003].

Fume extraction will assist with, providing evaporation and sufficient volume reduction for additions made during solution maintenance [124, Germany, 2003] or returned drag-out from rinsing processes. However, evaporation may be needed.

The significantly reduced drag-out losses result in much reduced associated effluent treatment and sludge disposal requirements: up to 90 % reduction is possible.

The waste water requires less chemical treatment as the chromium is already in the trivalent state and will precipitated at a suitable pH.

2.5.3.3 Black chromium plating
[113, Austria, 2003]

Black chromium finishes can be achieved for decorative black pieces and on the same substrates as for bright chromium plating. They are also plated onto a preceding nickel layer. Usually, they are treated in emulsions to achieve a decorative finish after the plating process (see Section 2.5.11).They are based on hexavalent chromic acid electrolytes (350 - 520 g/l) and catalysts (nitrates, fluorides). The layers are porous and <1µm.

Environmental considerations
See overall environmental considerations for hexavalent chromium, above.
Although not usually required, there may be a need to treat nitrates and/or fluorides in any waste waters.

2.5.3.4 Hard chromium plating

[3, CETS, 2002, 74, BSTSA,] Hard chromium plating electrolytes are based on chromic acid (180 – 350 g/l) and on one of the following catalysts:

- sulphate ions (1.8 – 6.0 g/l)
- mixed sulphate and fluoride ions (<2 % of the content of the chromic acid)
- pre-prepared proprietary fluoride-free (<2 % of the content of the chromic acid).

The catalyst choice is fundamental to the efficiency of the electrolyte (from 25 - 33 % [73, BSTSA,] for the sulphate catalyst to 25 – 27 % for the pre-prepared proprietary fluoride-free type). The type of catalyst used, and the operating temperature have a great influence both on the physical properties (cracked, micro-cracked and crack-free coatings) and on the chemical and mechanical properties, e.g. the corrosion and wear resistance, the mechanical workability, etc.

Environmental considerations
See overall environmental considerations for hexavalent chromium, above.

Due to the long plating times and high process temperatures (50 - 60 °C) there is usually sufficient evaporation to use rinse-water returned from the subsequent rinsing station. This may enable closed loop operation, with or without an evaporator. Alternatively, there may be high water consumption [73, BSTSA,].

2.5.4 Zinc and zinc alloy plating

[3, CETS, 2002, 78, BSTSA,] Zinc and zinc alloy coatings are the most widely used electrolytic surface treatment, providing corrosion resistance and/or cheap decorative coating to a very wide variety of iron and steel items for the automotive, construction and other industries. For example, they are used for steel sheet or wire, screws, washers, nuts, bolts, shopping trolleys, construction frames (chassis) and casings for domestic appliances (such as washing machines) and many other kinds of applications (see Section 1.1).

Zinc layers require post-treatment (see Section 2.5.17): in conjunction with various coatings, zinc layers of only 2.5 –18 µm thick will be sufficient to protect parts for their whole working lifetime [159, TWG, 2004].

Zinc plating has been in existence for a hundred years and because of its wide application, many different electrolyte systems are in use. The most common ones are described below.

Overall environmental considerations
Zinc ores contain cadmium. At the purity used for zinc electroplating, anodes contain about 1 gram of cadmium per tonne of zinc or 0.0001 %. EN 1179: requires a zinc purity of 99.995 %. The maximum amount of cadmium allowed is 0.003 %, although in practice, this is about 0.0003 % or 3 g per tonne [124, Germany, 2003] Trace quantities of cadmium may therefore appear in the effluent. These traces are largely removed in typical waste water treatment plants, and will be in the sludge produced. The quantities in either treated effluent or wastes are not usually significant. Treatment to remove zinc to regulatory levels are usually sufficient to remove this incident cadmium. If necessary, additional steps such as filtering may be added (see Section 4.16.10 [124, Germany, 2003].

2.5.4.1 Alkaline cyanide zinc

This is used mainly for technical (non-decorative) corrosion-resistant layers. The process electrolytes are easy to operate, and have compositions of zinc oxide (10 – 30 g zinc/l), sodium hydroxide (80 – 120 g/l) and sodium cyanide (5 – 100 g/l). They operate at pH values close to 14, using both soluble and insoluble anodes.

Alkali zinc gives coating with good post-forming properties. Some sources suggest this is due to a fine structure of the deposit, others that is due to the cleaning action of the cyanide solution giving good adhesion [73, BSTSA,].

The cyanide-based electrolyte has good throwing power into holes and blind spaces.

The plating solution has low conductivity, thus a higher voltage (6 - 8 V for jig plating, 10 -15 V for barrel plating) and a higher energy demand is needed. [73, BSTSA,] Carbonate build-up from cyanide decomposition can be dealt with by crystallising out (see Section 4.11.4), which also removes metallic impurities in the electrolyte.

The current efficiency is from 50 % to 75 % on a well-run process at an average current density of 2A/m^2 [73, BSTSA,], but decreases with increasing current density.

Fume extraction of the process tanks to remove aerosols may be used.

Environmental considerations
There is an industry tendency towards decreasing the cyanide content because of environmental and safety reasons.

Cyanide in rinse-waters can be readily oxidised by several methods in the waste water treatment plant.

Zinc can be readily removed in a typical waste water treatment plant.

2.5.4.2 Alkaline cyanide-free zinc

These are mainly applied for technical corrosion-resistant layers (non-decorative). The process solutions contain zinc oxide (5 – 15 g zinc/l) and sodium hydroxide or potassium hydroxide (100 – 150 g/l). This process may require better pre-cleaning treatment than for cyanide solutions [73, BSTSA,]. The process can give better metal distribution than cyanide electrolytes.

The plating solution has a low conductivity, thus a higher voltage (6 - 8 V for jig plating, 10 - 15 V for barrel plating) and higher energy demand is needed

Current efficiency 65 - 70 %, decreasing with increasing current density. 70 – 85 % is achievable at 2A/m^2 for well-managed processes [129, Spain, 2003, CETS, 2003 #115].

Environmental considerations
Zinc from rinses can be readily removed in an waste water treatment plant.

Aerosols from the bath can be reduced by using wetting agents, which create a foam blanket over the bath.]. However, the suppressants may be based on PFOS, which is toxic and persistent [73, BSTSA,].

Air extraction may be required from the plating vats and any external dissolution tank for zinc metal (see Section 2.13.3[113, Austria, 2003].

This process has a much higher energy demand than other zinc-processes (cooling, lower current efficiency). Potassium electrolytes have better current efficiency than sodium electrolytes [113, Austria, 2003].

2.5.4.3 Acid zinc

Acid zinc electrolytes give bright decorative layers, and used, for example, on furniture frames, shopping trolleys and baskets. In conjunction with post-treatments, they provide corrosion resistance comparable with finishes from alkaline-type electrolytes. Metal distribution is poor to acceptable, but this improves with warm electrolytes.

Electrolytes contain zinc chloride (30 – 55 g zinc/l), potassium and/or [124, Germany, 2003] sodium chloride (130 - 180 g/l) [116, Czech-Republic, 2003], boric acid (10 – 40 g/l) and wetting agent. Only soluble anodes are used. The solutions have good conductivity and high cathode efficiency, typically 93 - 96 %. It has a lower energy demand than alkali processes[73, BSTSA,].

Plating tanks may be equipped with fume extraction hoods to remove chloride-containing mists, thus preventing the corrosion of equipment.

Environmental considerations
Current efficiency of the electrolyte means lower power consumption.

If the extracted air is passed through mist elimination, effluents may require treatment to adjust pH and remove zinc.

Effluents may be easily treated in typical waste water treatment plants.

Acid zinc electrolytes generate more solids in effluent treatment than alkali cyanide processes, resulting in possibly four times as much solids. This may be due to increased dissolution of steel substrates, where the iron both bulks and acts as a flocculant in waste water treatment (Personal communication, D. Hemsley).

2.5.4.4 Zinc alloy plating

Zinc alloy coatings provide extended corrosion resistance and the main use is for automotive applications (see Sections 1.1 and 2.9).

The main zinc alloys deposited are:

- zinc-iron (<1 % Fe), from alkaline cyanide-free electrolytes
- zinc-cobalt (<3 % Co), from acid or alkaline cyanide-free electrolytes
- zinc-nickel (<15 % Ni), from acid (ammonium chloride-based) or alkaline cyanide-free electrolytes. Alloys containing 10 % - 14 % nickel have been developed recently and are becoming increasingly important since they can provide almost 10 times the level of corrosion protection than can be achieved with pure zinc. They can be deposited either from acidic chloride-based solutions or from alkaline solutions where the relatively low concentration of nickel in solution (1 - 2 g/l) is stabilised by the addition of small amounts of amines. The alkaline solutions are becoming the preferred formulations since they give a more consistent alloy composition on complex work geometry [115, CETS, 2003].

Environmental considerations
Plating tanks may be equipped with fume extraction hoods to capture aerosols or ammonium chloride fumes.

The extracted air may be passed through mist elimination.
Alkaline cyanide-free effluents are treated in typical waste water plants.

Treatment of effluents from ammonium chloride-based electrolytes is difficult and has to be effected separately. Recovery of drag-out can be close to 100 % (closed loop operation) and this facilitates effluent treatment.

For zinc-nickel, the dilution factor that occurs in rinse-waters generally overcomes the complexing effect of the amines so that special treatment is not required to remove the nickel from the effluent. If it is necessary to dispose of quantities of undiluted process solution, however, chlorination treatment will be necessary be to destroy nickel amine complexes before the nickel can be precipitated from the effluent stream [73, BSTSA,].

2.5.5 Cadmium plating

[114, Belgium, 2003, 115, CETS, 2003, 121, France, 2003] Cadmium is mainly used to protect parts made of steel, and aluminium or titanium alloys. It has particular properties: a low risk of hydrogen embrittlement, a low friction coefficient and constant torque for fasteners, and has better throwing power and penetration as well as better corrosion resistance than zinc. It's toxicity has resulted in it being restricted to specific vital technical uses where it is difficult to replace in aviation and aerospace, military equipment, mining and nuclear industries and some safety critical electrical contacts (see Section 1.4.4.1, Annex 8.1, [105, EC, 1967])

Cadmium plating can be performed in acidic as well as alkaline cyanide baths. The pretreatment is the same as for zinc plating. After plating the coating is often given a passivation treatment in chromic acid. High strength steel parts are heat treated to minimise the hydrogen uptake and then activated in diluted nitrous acid before chromating. Cadmium covering layers can be chromate plated.

Electrolytes may be based on cyanide, fluoroborate, sulphate or chloride:

- electrolyte based on cyanide:
  NaOH: 20 g/l; NaCN: 120 g/l; cadmium: 20 -30 g/l; temperature: 20 - 35 °C
- electrolyte based on fluoroborate:
  Cadmium fluoroborate: 250 g/l; ammonium fluoroborate: 60 g/l; boric acid: 25 g/l; temperature: 20 - 35 °C
- electrolyte based on sulphate:
  Cadmium sulphate: 52 - 85 g/l; sulphuric acid: 50 - 120 g; temperature: 18 - 30 °C
- electrolyte based on chloride:
  Cadmium chloride: 114 g/l; ammonium chloride: 112 g/l; complexing agent (EDTA, NTA): 180 g/l

Environmental considerations
The toxic effects of cadmium are well-known. [114, Belgium, 2003], see Annex 8.1.

Discharge levels from waste water treatment plants are likely to be orders of magnitude lower than for other metals (such as zinc, see Annex 8.3). Effluent may be treated by chemical-physical treatment. The precipitation of cadmium can be to improve by adding Fe^{2+} during the coagulation step, when there is a co-precipitation of cadmium and iron. It can be very difficult to obtain very low emission values for cadmium by precipitation. Additional treatment may be required, such as separate treatment at the point source prior to mixing with other effluents: e.g. electrolysis, mobile ion exchangers, evaporation [114, Belgium, 2003, 121, France, 2003].

2.5.6 Tin and alloy plating

Tin plated metal is widely used in many applications because of its unique properties. Plated tin coatings are non-toxic, ductile, resistant to corrosion, easy to coat, and have high throwing and good distribution properties. This makes it possible to plate items with complex shapes to a uniform thickness compared with hot tin dipping methods. Tin finishes are also subsequently easier to solder components onto[73, BSTSA,].

The main applications of tin are the coating of steel coil for packaging of food, beverages and aerosols, etc (see Sections 1.3.2 and 2.9.9). It is also widely used in printed circuit boards (see Section 2.11), electronic components [73, BSTSA,], appliance chassis, as well as for kitchen utensils.

Several different electrolytes are available, such as acid stannous sulphate, acid tin fluoroborate, alkaline sodium or potassium stannate and more recently the stannous systems based on organic acids, such as methane sulphonic acid, (MSA) and accounts for 13 % of European tin plate production [73, BSTSA,]. The simpler sulphate baths containing stannous sulphate, sulphuric acid and addition agents (antioxidants for stannous tin, plus grain refiner) are the most popular in rack and barrel applications because of their high current efficiency [73, BSTSA,].

Tin lead plating is the most commonly tin plated alloy. It is used as solder coat in different alloy ratios (60/40, 90/10, 95/5) traditionally using stannous, and lead fluoroborates with fluoroboric acid and additives[73, BSTSA,].

Non-fluoroboric tin lead electrolytes are now available based on the organic methane sulphonate acid They have improved stability, low sludge formation, higher plating rates, [73, BSTSA,] better deposit properties and structure of the deposit. They are widely-used in reel- to-reel machines, as well as in barrel processing.

Tin-nickel has high throwing power, good distribution of metal, ductile, non-toxic, and is readily soldered to.

Environmental considerations
Process tanks may be equipped with fume extraction to remove aerosols generated during the electrolysis.

Effluents may be treated in typical waste water plant.

The MSA-based process is fully biodegradable, contains no chelates, complexing agents or phenols, has low COD and simple waste treatment (neutralisation and filtration) [73, BSTSA,].

Fluoroborate bath effluents should be pretreated separately to a typical waste water treatment plant.

The organic load from MSA-based processes is usually biodegradable [73, BSTSA,].

2.5.7 Precious metal plating

[3, CETS, 2002, 75, BSTSA,] Silver and gold have been deposited electrolytically since the first half of the nineteenth century. More recently, processes for the so-called platinum metals (palladium, rhodium, ruthenium and platinum) have also been developed. Thin layers of less than 1µm are used to make a wide range of items appear valuable without commensurate cost. They also provide stain and corrosion resistance. Other specific technical properties such as conductivity, hardness and wear resistance have led to their wide-spread application in the electric and electronic industries.

2.5.7.1 Silver

[73, BSTSA,] The silver plating of cutlery and hollowware is one of the oldest decorative applications of electroplating (see Chapter 1). Bright silver deposits are widely used for jewellery as well as on ornaments, trophies, giftware, etc. Due to its high conductivity and mechanical and chemical properties, silver layers are found on many components of electrical and electronic devices. Also, silver-palladium layers as a substitute for gold on electrical connectors have recently gained importance.

The majority of silver electrolytes are based on potassium-silver cyanide (potassium dicyano-argentate). A silver content of 30 – 65 g/l with free potassium cyanide of 100 – 160 g/l and potassium carbonate (15 – 20 g/l) is necessary for good plating performance. However, a potassium carbonate concentration of over 200 g/l makes it necessary to discard the electrolytes.

Attempts to replace cyanide, for example by thiosulphate and alternative complexing agents, have had limited success due to lower stability of the bath, high cost and cosmetic differences of the deposit.

Environmental considerations
The cost of silver makes recovery economic. Residues of silver may be recovered from rinse-water through electrolysis or ion exchange. Recovery of silver from spent electrolytes may be achieved through precipitation with zinc powder.

Plating tanks may be equipped with fume extraction hoods to remove cyanide fumes.

Cyanide can be readily oxidised in typical effluent treatment in waste water treatment plants.

2.5.7.2 Gold

[73, BSTSA,] Gold can be plated using rack, barrel or high speed equipment either as a very pure metal or as an alloy. It finds use in a wide range of industries such as connectors, printed circuit boards, integrated circuits, semiconductor manufacture, bathroom fittings, giftware, tableware, buttons, watches, pens, jewellery, and spectacle frames.

The majority of gold plating solutions in commercial plating facilities, whether the deposit has a decorative or a functional requirement are based on mildly acid solutions of gold potassium cyanide as potassium cyanoaurate, $KAu(CN)_2$. These solutions typically contain 2 - 6 g/l of gold together with buffering agents to maintain the pH. These solutions often contain alloying metals such as cobalt, nickel, iron or indium. These harden, increase the wear resistance, and brighten the deposit. They also give distinctive colours.

A gold strike solution is often used to deposit the initial layer of gold to promote adhesion. Strike solutions usually based on gold potassium cyanide at 1 - 2 g/l but may use gold (III) potassium cyanide ($KAu(CN)_4$) at a pH of around 1. These are often used on difficult to plate base materials such as stainless steel.

Alkaline solutions containing free cyanide are occasionally used for jewellery plating and for electroforming.

There are non-cyanide gold electrolytes, which are based on one of the gold sulphite complexes, which generally operate in mildly alkaline conditions, these typically contain 8 - 15g/l of gold together with organic or inorganic brightener systems.

Environmental considerations
Drag-out recovery and gold recovery with electrochemical reactions on ion exchangers from the rinse-water is economically viable.

Chelating agents resistant to degradation have been largely substituted by biodegradable ones.

Effluent treatment is similar to other electroplating rinse streams in typical waste water treatment plants.

Air emissions from potassium gold cyanide plating operations can give rise to emissions of hydrogen cyanide. The levels of emissions can be significant depending on the size of operation when considered in conjunction with emission limits contained in the revised TA Luft guidelines for air emissions regulation (inorganic gaseous substances Class II) [125, Ireland, 2003]

2.5.7.3 Palladium and alloys

Layers of palladium-nickel alloy (75 – 80 % Pd/25 – 20 % Ni) are hard, extremely ductile [73, BSTSA,] and have a white colour with good corrosion resistance. They are suitable for coating spectacle frames and writing implements.

Pure palladium deposits are also used to substitute for nickel as a diffusion barrier below a final gold flash on spectacle frames, jewellery and buttons. Sandwich layers of nickel, palladium or palladium/nickel alloy and gold flash have proven applicability on printed circuit boards and connectors as substitutes for hard gold layers.

The most common formulation is based on the complex tetraamine palladium (II) dichloride (4 - 20g Pd/l), [73, BSTSA,] containing ammonia. Alloying metals are nickel, cobalt and silver.

Environmental considerations
Besides drag-out recovery, electrolytic and ion exchange recovery of palladium are normally practical.

Tanks for ammonia-containing electrolytes may be equipped with fume extraction hoods to capture ammonia escaping from the plating electrolyte.

Effluents may be treated in typical waste water treatment plants.

2.5.7.4 Rhodium

Very thin rhodium deposits on silver have a silvery-white colour and are used to prevent staining. Their hardness and wear resistance properties are suitable for technical applications such as on reed contacts and on heavy duty connectors. Rhodium is also applied on reflectors for optical equipment and in aerospace applications.

Electrolytes are based on rhodium (III) sulphate or rhodium (III) phosphate, with a rhodium content of 2.5 – 20 g/l depending on their application for decorative (thickness of layer 0.05 - 0.5 µm) or for technical purposes (thickness of layers 0.5 - >8 µm), where selenium and sulphites are added to prevent cracking.

Environmental considerations
Besides drag-out recovery, electrolytic and ion exchange recovery of rhodium are normal practice.

Tanks for sulphuric acid-containing electrolytes may be equipped with fume extraction hoods to remove acid fumes.

Effluents may be treated in typical waste water treatment plants.

2.5.7.5 Platinum

Thin platinum layers are applied for decorative purposes, with thicker layers on electrical devices and on equipment for the chemical industry. Non-soluble platinised titanium anodes and anode baskets are in common use in electroplating.

Acid electrolytes are based on chloride, sulphate, nitrate and nitrite complexes of platinum, alkaline electrolytes on phosphate, ammonia and sodium hydroxide complexes, with metal contents of 6 – 40 g/l.

Environmental considerations
Besides drag-out recovery, electrolytic and ion exchange recovery of platinum are normal practice.

Effluents may be treated in typical waste water treatment plants.

2.5.8 Autocatalytic plating (catalytic chemically reduced coatings)

This is also known as electroless plating according to BS EN ISO 4527: 2003, [73, BSTSA,] but the term should be avoided, according to [101, CEN, 2000]. The fundamental reaction requires the presence of a catalytic metal – the metal being deposited - that allows the reaction to proceed. The advantages of the system are:

- provided there is sufficient agitation to maintain fresh undepleted solution in contact with all surfaces at all times, the deposit is uniform over the entire surface even if the shape is highly complex
- deposits are usually less porous than the same metal deposited electrolytically
- racking or fixing is greatly simplified
- non-conductors (such as plastic) are coated
- deposits often have special chemical or physical properties since the deposit is an alloy of the metal and a compound formed from the reducing agent. For example, with hypophosphite [73, BSTSA,] the deposit is an alloy of the metal and the metal phosphide, and with boron reducing agents the metal and the metal boride.

Overall environmental considerations:
Autocatalytic coatings commonly generate more waste than other plating techniques, but efficiency can vary significantly between facilities [69, NCDPPEA, 2003].

Improvement in process efficiency and a reduction in waste can be achieved by the use of electrodialysis to continuously remove the by-products from the plating solutions during operation [73, BSTSA,].

2.5.8.1 Autocatalytic nickel on metals

Autocatalytic nickel electrolytes are based on nickel sulphate and nickel chloride (nickel 2 - 10 g/l). Sodium hypophosphite (10 – 50 g/l) is the most often used reducing agent [73, BSTSA,]. Solutions also contain chelating agents (organic carboxylic acids 10 - 50 g/l) and buffers as sodium hydroxide and sodium carbonate. Cadmium may be present in some formulations as a brightener, 1 - 5 mg/l giving approximately 0.03 % in the deposit. [73, BSTSA,] Lead may be used in some formulations as an alternative up to 3mg/l. Modern formulations are available which avoid the use of both cadmium and lead, in line with the requirements of the End-of-Life Vehicles Directive [99, EC, 2000].

Autocatalytically deposited nickel-alloy layers contain 2 – 15 % phosphorus.
Their key properties are:

- uniform thickness of deposit irrespective of the size and shape of items to be plated, provided that the plating solution can freely circulate around all surfaces of the components to be treated
- deposit thickness can be controlled accurately,
- surface hardness as high as electroplated finishes and within the range 350- 750 Knoop
- high resistance against wear and abrasion,
- inherent high resistance to corrosion resistance,
- good adhesion on base material,
- special properties such as natural lubricity, easily soldered to, magnetic properties.

Applications include (among many others):

- data storage devices as rigid memory discs
- components for chemical and oil and gas industry
- automotive, machine tool and electronics industries
- plastics molding tools.

Environmental considerations
See overall environmental considerations for Section 2.5.8.

Fume extraction may be required at process tanks including mist elimination to remove nickel containing aerosols.

The solution working life is short (6 - 8 MTOs, metal turnovers) due to the formation of reaction by-products. Process performance deteriorates requiring frequent discarding of used solutions. The working bath then requires disposal as a hazardous waste.

Effluents may have to be pretreated before discharge to the waste water treatment plant. Ammonia, which can complex other metals, and can be oxidised. Hypophosphite ions and phosphite ions can be oxidised to phosphates. The phosphate ion can be precipitate by adding calcium ions during the neutralisation. Metals can be separated from effluents by precipitation, plate-out or ion-exchange.

The strong chelating agent may require separate waste water treatment.

There may be trace amounts of cadmium and lead in the effluent. [124, Germany, 2003]

2.5.8.2 Autocatalytic nickel coating for plastics

Similarly to autocatalytic copper, electroless nickel solutions are used for generating a first conductive metal layer on plastic surfaces prior to further electrolytic metal (copper, nickel) deposition. [73, BSTSA,]

Plastics require etching (see Section 2.3.10.2) before deposition. Process solutions contain nickel sulphate or nickel chloride (nickel 2 - 5 g/l), reducing agents e.g. sodium hypophosphite (5 – 20 g/l), dimethylaminoborane (>10 g/l) and optionally, chelating compounds such as organic acids. Both weakly acidic (sulphuric acid at pH 3 - 6) and alkaline solutions (sodium hydroxide or ammonia hydroxide at pH 8 - 10) are in use.

An example of a process line plating on plastics (PCBs) using autocatalytic nickel [73, BSTSA,] is shown in Figure 2.7

Environmental considerations
See overall environmental considerations

Fume extraction may be used for alkaline or high temperature processes. Typical effluent treatment will remove metals except where effluents contain strong chelating agents, which may have to be treated separately.

2.5.8.3 Autocatalytic copper on metals and plastics

Autocatalytic copper plating is still a key process [73, BSTSA,] in printed circuit boards (see Section 2.11) and as well as for the metallisation of plastics. The main properties of the copper layers are uniform thickness, and fine crystalline, ductile layers with low internal stress. Copper layers are applied on small items as buttons, fashion jewellery as well as on plastic housings for electric shielding and printed circuit boards.

Plastics require etching (pretreatment, see Section 2.3) before deposition. Copper deposition starts on metal nuclei such as palladium and continues autocatalytically, thus providing an initial conductive layer. The deposition rate is 5 - 8 µm/h. The solution has a copper content of 2 – 5 g/l, with sodium hydroxide (15 – 20 g/l), chelating agents such as EDTA or similar (10 - 15 g/l) or tartrates (5 – 10 g/l) and reducing agents, e.g. formaldehyde (3 – 5 g/l).

The process solution lifetime is limited by the build-up of reaction products.

Environmental considerations
See overall environmental considerations.

Fume extraction for the process tanks may be necessary to remove gases (formaldehyde and others).

Effluent containing EDTA requires separate treatment as EDTA will prevent the precipitation of metals in the treatment process. There was an industry trend to replace EDTA as a chelating agent, although high specification work may require its use and the trend is currently being reversed [22, Fraunhofer, 2002]. Some parts of industry report the trend is being maintained [73, BSTSA,].

2.5.9 Immersion or displacement coatings – non-catalytic chemically reduced coatings

Non-catalytic chemically reduced coatings have been in use for many years, and are often known as immersion or displacement coatings. [38, Ullmann, 2002/3] They are formed when the metal to be deposited is precipitated on its reduction in solution either (i) chemically from solution, or (ii) the metallic substrate is more active than the ions in the solution in terms of the electromotive or electrochemical series, e.g.

$$Cu^{2+} + Fe^{0} \rightarrow Cu^{0} + Fe^{2+}$$

Although these deposits are often non-adherent and of poor physical quality, careful attention to solution composition and operating conditions can produce deposits that are acceptable for certain purposes. The zincate and stannate solutions used for plating aluminium are examples of special finishes producing acceptable deposits.

Printed circuit boards
High purity deposits, usually only of gold, silver and tin, are widely used on printed circuit boards. Thickness does not exceed 0.1 – 0.2 µm. [121, France, 2003] (see Section 2.11.3.2).

Mirrors
Their best known use is in producing mirrored surfaces from silver, although other techniques can now be used (such as vapour phase deposition). Their two main drawbacks are that only relatively thin coatings can be deposited and that all surfaces, including the container, receive a coating. While these solutions are sometimes used by immersion, they are now more often applied by spraying the solutions from a dual spray gun.. [38, Ullmann, 2002/3] [116, Czech Republic, 2003] The first step in silver coating of mirrors is the activation of the glass surface by stannous chloride ($SnCl_2$). This is followed by the application of a solution of silver nitrate ($AgNO_3$) and a reducing agent (usually glucose) by spraying. The precipitated silver (about 12 – 17 µm thick is rinsed by deionised water. The Ag coating is fixed by cementing copper with iron or zinc, forming a layer several µm thick: the copper is precipitated from solution by contact with the more electropositive silver deposit. This technique was discovered in 1835 and is still the best one. Some years ago a Belgian patent was given for a technique which used tin for fixation of Ag coating solution of Sn. This process is used by the largest producer of mirrors in the Czech Republic. Passivation using mercaptosilanes is also used.

The metallic layers are protected by a 50 - 70 µm of solvent-based lacquers. Replacement by water-based lacquers has so far been unsuccessful.

Figure 2.8 shows an example of a mirror processing plant.

Figure 2.8: Example of mirror processing line (SVUOM, Czech Republic)

Environmental considerations
For mirrors: copper from the cementation process can form a complex in the waste water s, and is difficult to precipitate in a typical waste water treatment plant. [116, Czech-Republic, 2003]

For printed circuit boards, the environmental considerations for gold and silver are as for tin [73, BSTSA,] (see Sections 2.5.6 and 2.5.7) Tin concentrations are low, and are treated in a typical waste water treatment plant.

2.5.10 Electropainting or electrocoating

Also known as: electrophoretic painting, E-coat, Elpo, electrodeposition.

Electropainting is covered in detail in [90, EIPPCB,].

The activity is increasingly found alongside surface treatment activities covered in this document, both for subsequent painting and/or in conjunction with other coatings described here. It is used to apply a protective coating after decorative finishes (for example, applying a lacquer coat to brass plating) and as an alternative or supplement to corrosion-prevention layers, such as replacing hexavalent chromium conversion coatings on its own or used in conjunction with trivalent chromium systems, discussed in Sections 2.5.17 and 4.9.10.2. They may also reduce friction, and enable parts to be evenly or readily distributed without surface damage [124, Germany, 2003].

Common issues discussed in this document are:

- rinsing and drag-out control techniques (Sections 2.4, 4.6 and 4.7)
- solution maintenance (Section 4.11.1)
- water usage (Sections 2.12.2 and 4.4.5)
- electricity supply to the process and the workpieces (Sections 2.12.1.1 and 4.2.3)
- waste water treatment (Sections 2.13.1 and 4.10).

2.5.11 Lacquering

Lacquers are applied to protect and enhance decorative coatings (such as copper plating of hollowware) or to supplement corrosion protection systems such as chromating (see Section 2.5.17). They also reduce friction, and enable parts to be evenly or readily distributed without surface damage [124, Germany, 2003]. They can be applied by dipping in a proprietary water-based solution or by electropainting (see Section 2.5.10) [76, BSTSA,].

Topcoatings are applied immediately after chromate or trivalent chromium conversion coatings, by dipping in an appropriate proprietary medium or by electropainting (electrophoretic painting), see Section 2.5.10.

Environmental considerations
Effluents have no impact on typical waste water treatment plants. Rinsing waters may need to be treated separately to reduce BOD or TOC levels in the discharged effluent.

2.5.12 Oiling

See coil coating, Section 2.9.5, for electrostatic oiling.

2.5.13 Anodising

The anodising of metals is an electrolytic surface oxidation process which enhances the natural aptitude for the metal to oxidise; coatings can be 1000 times thicker than the natural layer Aluminium is the most important material to be anodised, with alumina (Al_2O_3) formed at the surface: magnesium, titanium, tantalum and niobium are also anodised in smaller quantities [3, CETS, 2002, 45, France, 2003] [118, ESTAL, 2003].

Aluminium is normally (90 % of cases) anodised in sulphuric acid electrolyte. For special applications, aluminium may be anodised in many different types of process solution: phosphoric acid, sulphuric/oxalic acids, sulphuric/salicylic acids and chromic acid electrolytes. [73, BSTSA,].

A wide variety of current forms and wave shapes may be used for the process, depending on the solution selected and the purpose of the anodic film. Direct current (DC), alternating current (AC), and DC with superimposed AC. are all used in various processes.

The workpiece or substrate to be treated is made anodic. During the anodising process the negatively charged anion migrates to the anode where it is discharged with a loss of one or more electrons. The metal reacts with the oxygen of the anion and a layer of oxide forms on the surface.

Figure 2.9 shows examples of decorative anodising options and Figure 2.10 shows a typical anodising line layout.

Figure 2.9: Example of decorative anodising process options
[45, France, 2003] Note: Rd means rinsing ratio

The alumina coating is sealed to improve corrosion resistance and retain any surface colouring (see Section 2.5.14). Sealing is described in Section 2.5.15.

Overall environmental considerations for all anodising processes
Anodised aluminium (coloured or not) is very easily recycled for metal recovery, i.e. anodising processes have no significant effect on the recovery of aluminium metal, and other metals are not added.

Typical emission levels after typical waste water treatment are given in Section 3.3.1

2.5.13.1 Sulphuric acid anodising of aluminium

On most aluminium alloys a colourless, transparent aluminium oxide is formed, but alloys containing high quantities of elements such as iron, manganese, silicium and others [118, ESTAL, 2003] tend to give greyish or brownish coloured layers. The anodising voltage is in the range of 17 – 22 V and the temperature of the electrolyte. is generally 20 °C ± 5 °C and electrolyte concentration is generally 190 g/l ± 40 g/l H_2SO_4. A film thickness of 5 - 30 µm is used for decorative and protective sulphuric acid anodising. The working parameters may vary according to the application, especially in architectural anodising. Sulphuric acid anodised coatings are often coloured by special colouring processes. (See Figure 2.10). The oxide coating is sealed to obtain improved corrosion resistance (see Section 2.5.15).

In hard anodising, a film thickness of 25 – 250 µm is obtained. The electrolyte is operated at - below 5 °C [73, BSTSA,]. Processes with oxalic acid and sulphuric acid with organic additions can also be used for hard anodising. The hard anodising layer is normally not sealed. In this state it can be impregnated with lubricants.

Environmental considerations
Acid concentrations and operating temperatures are low. If necessary, aerosols can be minimised by a layer of foam. [118, ESTAL, 2003]. However, the suppressants may be based on PFOS, which is toxic and persistent see Annex 8.2, [109, DEFRA, 2004], although alternatives to PFOS exist and are used successfully [159, TWG, 2004].

Effluent may be treated in typical waste water treatment plants.

Figure 2.10: Typical anodising plant layout

2.5.13.2 Chromic acid anodising of aluminium

This forms an aluminium oxide film on most aluminium alloys ranging from a light to dark grey. The process is mainly used for aerospace and military applications. Parts can be treated after joining since residual chromic acid in the joins does not cause corrosion and the process gives very limited degradation of fatigue properties of the materials [73, BSTSA,].

The electrolyte contains 30 – 100 g of chromic acid per litre. The temperature is kept within the range of 38 - 42 °C for most aluminium alloys. The voltage cycle used depends on the alloy treated and must be closely followed to avoid etching. The coating is thin with an average of 2 - 5 µm and is relatively soft. Its corrosion resistance is good and the coating is normally not sealed.

The regeneration of anodising baths using a retardation process extends the electrolyte life by reducing its aluminium content.

Environmental considerations
Effluent may be treated in typical waste water plants.

Process tanks may to be equipped with fume extraction to remove generated acid aerosols and gases. Section 1.4.4.1includes a discussion of the health effects of chromium and Section 2.5.3 for environmental considerations for hexavalent chromium solutions. [118, ESTAL, 2003],. [116, Czech-Republic, 2003]

2.5.13.3 Anodising of magnesium, titanium, tantalum and niobium

[73, BSTSA,] Anodising of magnesium gives the best protection for abrasive wear. The coatings are relatively porous and contain crystalline phases like $Mg(OH)_2$ and MgO. The oxide layer can be 25 µm or more.

Anodising of the DOW-17 type is dark grey or green and has very good adhesion. Alternating current is preferable. The coating has an attractive appearance and is well suited for being coated by for example a transparent paint. The oxide layer is soluble in the acid electrolyte meaning that the deposition rate decreases until a steady state condition is reached. Thorough rinsing is required and if the parts are not to be painted a sealing in 50 g/l $Na_2Si_4O_9$ at 93 - 100 °C for 15 minutes can be performed.

Anodising of the HAE type gives the hardest oxide and is well suited for protecting against abrasion. It has very good adhesion and gives good protection against corrosion. The coating is from light to dark brown, depending on alloy and thickness and the best properties are achieved by using alternating current. Dipping in a $Na_2Cr_2O_7/NH_4HF_2$ solution at 20 - 30 °C for 40 - 60 seconds can seal the coating.

Environmental considerations
High temperature, toxic and aggressive electrolyte (for DOW-17) require good ventilation.

2.5.13.4 Phosphoric acid anodising

Phosphoric acid anodising is being increasingly used as a preparative treatment for subsequent applications of organic or plated coatings. Phosphoric acid anodising produces a relatively thin, porous oxide that is used for bonding, painting, plating and printing applications. [132, Sheasby and Pinner, 2002].

This process has been originally developed by the aerospace industry and is presently used mainly as a pretreatment for preparing adhesively bonding aluminium structures in the aerospace industry, for painting aluminium in architectural applications and for the printing industry.

Phosphoric acid anodising produces a porous, hydration-resistant oxide and increases fracture toughness. The anodic coatings resulting from phosphoric acid anodising have a high porosity compared to those produced with other processes.

2.5.14 Colour anodising on aluminium

[118, ESTAL, 2003]

Aluminium can be coloured in many shades and colours in conjunction or after sulphuric acid anodising and is normally referred to as ‘colour anodising’. Normally colouring methods are identified as ‘dip dyeing’, ‘electrolytic dyeing’ or ‘two-stage colour anodising’, ‘self-colouring process’, or ‘integral colour process’. [118, ESTAL, 2003]. There are four methods [3, CETS, 2002, 45, France, 2003].

2.5.14.1 Immersion colouring

This is the most widely used colouring method with a large range of dyes giving good light resistance. The anodised aluminium workpieces or substrate are immersed in a water-based organic or inorganic dye solution before sealing. The pores in the oxide layer adsorb the dye and then sealing is carried out to achieve durability. For colouring the oxide, thickness depends on the type of product and on the colour required. For a good corrosion protection and weather resistance, at least 15 µm minimum is needed. [118, ESTAL, 2003, Sheasby, 2002 #132].

Environmental considerations
Some organic dyes may require additional waste water treatment.

2.5.14.2 Electrolytic colouring

The anodised aluminium is placed in an acid solution containing metal salts and an alternating current (AC) is applied. This deposits oxide of the other metal which penetrates 1 - 5 µm deep into the pore of the alumina, with the residual oxide layer remaining on top. The film obtains a colour characteristic of the metal salts used. The metal salt most commonly used in Europe is tin. For special applications, nickel, cobalt and copper can be used. Tin sulphate gives shades from light bronze to black depending on the process time, of 0.5 to 15 minutes. A major use is for architectural panels. Electrolytic and immersion colouring can be combined to form new shades. [73, BSTSA,] [118, ESTAL, 2003]

Environmental considerations
The other metals used may require treatment in a waste treatment plant prior to discharge.

2.5.14.3 Interference colouring

Interference colouring is a special technique based on the electrolytic colouring principle. The appearance is produced by interference effects between two light-scattering layers: the electrochemically deposited metal layer at the bottom of pores and the aluminium oxide/aluminium interface beneath.

2.5.14.4 Integral colouring

With integral colouring, the aluminium oxide layer is coloured itself during the anodising process. Colouring occurs either by anodising in a solution of special organic acids or by normal anodising in sulphuric acid of special aluminium alloys with substances that are not oxidised such as Al-Si or Al-Fe-Mn. The oxide layer appears with a colour ranging from light bronze, through dark bronze to black, depending on the layer thickness. This technique has almost entirely been replaced by electrolytic colouring [73, BSTSA,]

2.5.15 Sealing following anodising

Sulphuric acid anodising is normally followed by a sealing process. Sealing improves the corrosion and stain resistance of the oxide layers. It also prevents organic dyes from leaching out and improves the light fastness. Sealing may be carried out in hot or cold processes. (For architectural applications see ref [138, QUALANOD, 1999, ESTAL, 2003 #118])

2.5.15.1 Hot sealing

With hot sealing, the pores in the oxide layer are closed by hydrating the aluminium oxide to boehmite: the pores are close by the increased volume of the boehmite structure. The sealing process is carried out by dipping the anodised parts in hot or boiling (minimum 95- 96 °C) deionised water for three minutes per µm thickness. Sealing with steam achieves the same effect. [118, ESTAL, 2003, CETS, 2003 #115]

2.5.15.2 Cold sealing

Sealing methods at lower temperatures have been developed. So-called mid-temperature sealing processes are also available operating at about 60 °C. These are not based on the hydrothermal conversion of aluminium oxide for closing the pores, but by the use of nickel salts, such as the fluoride or silicate. In the past, in the European market, there was some concern about long term-properties such as light fastness and corrosion resistance. However, such processes have now been proven and accredited for outside use (see Qualanod [138, QUALANOD, 1999, ESTAL, 2003 #118])

There are also processes working at 25 - 35 °C. Advantages with cold processes are lower energy consumption and shorter process times[73, BSTSA,].

Environmental considerations
Hot sealing may also require ventilation and have very high energy consumption. However, this can be reduced by covering the tanks or with proper insulation [159, TWG, 2004]. There is lower energy consumption with cold sealing [73, BSTSA,].

2.5.16 Phosphating layer conversion coatings

[38, Ullmann, 2002/3, 71, BSTSA,]Phosphate coatings are the most widely used conversion coatings and probably the most widely used surface treatment. They are used to treat steel, aluminium and zinc for:

- cold forming: this involves very high surface stresses and phosphating is used in all types of cold forming operations, i.e. drawing of wire, tube, or profile; deep drawing; cold heading, cold extrusion, cold forging. These applications are described in the reference [86, EIPPCB,]
- coil coating: steel strip electroplated with zinc is phosphated in the process line to improve formability in subsequent drawing operations, such as steel can forming, as well as for corrosion resistance and subsequent paintability, see Sections 2.9.6 and 2.9.8.9. Hot dip galvanised steel strip is discussed in [86, EIPPCB,]
- rustproofing: heavy zinc and manganese phosphate coatings retain a protective oil film and provide substantial corrosion prevention, e.g. for nuts, screws, bolts, and tubes
- bearing surface lubrication: manganese phosphate improves the retention of lubricant and shortens running-in periods. It is used for pinions, camshafts, pistons, gears, and valves
- paint base: phosphating enhances the adhesion and corrosion protection of paints, see [90, EIPPCB,]
- electrical insulation: phosphate layers can be used to coat the silicon steel sheets forming the cores of electric motors, generators or transformers. A phosphate coating of 1 - 6 µm thickness is sufficient insulation to prevent eddy currents.

There is a wide variety of phosphating processes, but the most important are alkali (iron) and zinc phosphating. The surface weight of layers is 0.05 – 5 g/m^2.

Methods of application
The phosphating solutions are generally applied by spraying or by immersion depending on the number, size, and shape of the parts to be treated. The type of application may lead to differences in the composition and morphology of phosphate coatings. Coiled strip is also coated by the roll-on, dry-in-place process, in which phosphating solution is applied to the strip and, without rinsing, is dried to form the phosphate coating, see Section 2.9.6.

Phosphating requires workpieces or substrates to be degreased and pickled see Section 2.3. [116, Czech-Republic, 2003] Activation prior to phosphating may be with hot water or with special proprietary titanium or manganese phosphate dispersions to induce the formation of a fine-grain phosphate coating in the subsequent step. Final rinsing may be with deionised water or passivating chemicals based such as Cr(VI) and Cr(III) compounds. Rinsing with water is needed between the processing stages as described in Section 2.4.

Overall environmental considerations for all phosphating processes
Effluents may require pH control and may [124, Germany, 2003] contain nickel, manganese, as well as zinc (according to solution make-up), which can be dealt with in a typical waste water treatment plant. Anions that may be of concern include nitrite and fluoride, which may require additional treatment.

Sludges formed in the process solutions require removing as wastes as part of the solution maintenance.

Health and environmental concerns have instigated the development of:

- nitrite-free processes with hydroxylamine, nitroguanidine, or hydrogen peroxide as accelerators
- nickel-free processes
- chromium-free after-rinses based on organotitanium, inorganic zirconium, or polymeric compounds
- effluent-free phosphating lines using ultrafiltration for cleaning, hydrogen peroxide acceleration in phosphating, and precipitation plus ion exchange for chromium-free after-rinses, without compromising the performance of the subsequently painted parts.

2.5.16.1 Alkali phosphating

This is mainly used when corrosion protection does not have to satisfy stringent requirements. For steel substrates, the solutions (pH 4 - 6) consist of acid alkali phosphates, free phosphoric acid, and small amounts of additives; oxidising agents (e.g. chlorates, chromates, or nitrites), condensed phosphates (e.g. pyrophosphate or tripolyphosphate), and special activators (e.g. fluorides or molybdates). The first reaction is the pickling reaction which produces Fe^{2+} ions from the substrate (steel). These ions react with phosphate ions from the solution to form sparingly soluble iron phosphate that precipitates and adheres strongly to the metal surface. Iron phosphating processes may not require acceleration. The coating weight varies with the bath composition. Coatings formed on ferrous surfaces contain iron oxides and phosphates. Iron phosphating solutions normally contain surfactants for cleaning and oily surfaces may thus be treated in one step (so-called ‘cleaner-coater’).

On zinc surfaces, zinc phosphate layers are formed in an analogous reaction sequence. Aluminium is usually treated with solutions containing fluoride; thin, complex coatings are formed that contain aluminium, phosphate, and fluoride. The baths are adjusted to a concentration of 2 – 15 g/l. Treatment may be by spraying, flooding, or dipping. The bath temperature is normally 40 - 70 °C, but can be lowered to 25 - 35 °C with special bath compositions. Treatment times are 5 - 10 seconds (spraying of strip material) and 1 - 3 minutes (spraying or dipping of individual parts). Iron phosphating includes both thin-coating

(0.2 - 0.4 g/m^2) and thick-coating methods (0.6 - 1.0 g/m^2). The colour of the layers is blue-green, but may be reddish iridescent. The surfaces become more matt and grey with increasing coating weight.

2.5.16.2 Zinc phosphating

Zinc phosphating is primarily used for the surface treatment of steel and zinc (or zinc coatings on steel) as well as composites of these metals with aluminium. Application may be by spraying or immersion. Essential constituents are zinc, phosphate ions, and an oxidizing agent, often sodium nitrite. The pH value is between 2 and 3.5. Concentrations vary considerably; additives such as nitrate, fluoride, silicofluoride, nickel ions, or manganese ions are common.

The following is an example of a process suitable for the phosphating of steel sheets as a pretreatment prior to painting:

$$Zn^{2+}\ 1.2\ g/l,\ Ni^{2+}\ 1.0\ g/l,\ H_3PO_4 + H_2PO_4^{-}\ 15\ g/l,\ \text{and}\ NO_2^{-}\ 0.1\ g/l$$

A pH of 3.2 is achieved with sodium hydroxide. The process is usually carried out at up to 95 ºC. For cold forming applications total concentrations may well be ten times higher.

Typically, the phosphating reaction may be broken down into five steps:

Pickling reaction
Part of the metal surface is dissolved by the acid:

$$Fe + 2H^{+} \rightarrow Fe^{2+} + H_2 \text{ for Fe} \quad \textit{or} \quad Zn + 2H^{+} \rightarrow Zn^{2+} + H_2 \text{ for Zn}$$

The phosphating of aluminium requires fluoride ions to attack surface oxides which only slowly dissolve in phosphoric or nitric acid:

$$AlOOH + 3HF \rightarrow Al^{3+} + 3F^{-} + 2H_2O;\ \ Al + 3H^{+} \rightarrow Al^{3+} + 3/2H_2$$

Acceleration
The pickling reaction is accelerated by oxidising agents called accelerators, which also prevent the evolution of excessive amounts of molecular hydrogen thus minimising hydrogen embrittlement: [159, TWG, 2004]

$$H_2 + 2O_x \rightarrow 2HO_x;\ Fe^{2+} + H^{+} + O_x \rightarrow Fe^{3+} + HO_x \text{ for Fe}$$

Complexation
When coating aluminium, sufficient fluoride ions must be available for complexation of surplus Al^{3+} ions as, in concentrations as low as 3 mg/l, they prevent the formation of zinc phosphate coatings. If different metals including aluminium are to be treated, the use of fluoride-free phosphating solutions may allow phosphating of steel or zinc without coating the aluminium:

$$Al^{3+} + 6F^{-} \rightarrow AlF_6^{3-} \text{ for Al}$$

Coating formation
Metal dissolution in the pickling reaction results in a significant increase of the pH value close to the metal surface. Consequently, the equilibrium constant for the precipitation reaction is exceeded and zinc phosphate is precipitated as the metal surface offers favourable nucleation sites. Once the whole metal surface is covered, the reaction ceases:

$$3Zn^{2+} + 2H_2PO_4^{-} + 4H_2O \rightarrow Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O + 4H^{+}$$

$$2Zn^{2+} + Fe^{2+} + 2H_2PO_4^- + 4H_2O \rightarrow Zn_2Fe(PO_4)_2\,4H_2O + 4H^+$$

Sludge formation
Dissolved iron and AlF_6^{3-} ions from the pickling reaction do not accumulate in the phosphating solution but are precipitated as iron(III) phosphate or trisodium hexafluoroaluminate, respectively. When treating galvanised surfaces and in spraying processes, relatively small amounts of tertiary zinc phosphate sludge are formed as well. Nitrate-accelerated processes often do not involve sludge formation. Iron(II) nitrate accumulates until equilibrium is reached between iron dissolution and drag-out.

$$Fe^{3+} + H_2PO^-_4 \rightarrow FePO_4 + 2H^+ \text{ for Fe; or } AlF_6^{3-} + 3Na^+ \rightarrow Na_3AlF_6 \text{ for Al}$$

The sludges formed must be removed either periodically or continuously.

Pre-paint processes
Zinc phosphating processes carried out prior to painting can be classified as high zinc or low zinc processes. High zinc processes operate at 3 - 4 g/l Zn^{2+} and low zinc processes at 0.7 - 1.5 g/l Zn^{2+}, the upper limit for dip applications. Low zinc concentration, i.e. high phosphate to zinc ratio, improves corrosion protection. Coatings on steel produced by low zinc processes consist mainly of phosphosphyllite and show superior paint-base performance to the high zinc processes with their hopeite coatings, such as stone chipping resistance and wet adhesion on galvanised substrates. Performance has further increased with the introduction of trication processes, which contain zinc, nickel, and manganese both in solution and in the coating. These processes have become commonplace in, for example, the automotive industries. [38, Ullmann, 2002/3]

For powder coatings, iron phosphate often gives optimum results [90, EIPPCB,].

Low temperature processes for cold forming
These are accelerated by nitrate, and the iron(III) concentration in the bath is limited to 5 - 8 g/l by oxidation with air, preferably continuously in a separate reaction tank. The operating temperature has thus been lowered by about 30 °C to 50 - 60 °C, and the phosphating tank remains virtually free of sludge.

2.5.16.3 Manganese phosphating

This is performed by dipping only, and iron(II) nitrate is often used for acceleration.

2.5.17 Chromium conversion coatings

[3, CETS, 2002, 104, UBA, 2003]
Chromium conversion coatings are used to enhance corrosion protection on various metal surfaces, including electroplated zinc and cadmium, zinc die castings, tin, aluminium, magnesium and magnesium alloys, copper, brass and bronze, nickel, silver and stainless steel. Without such protection, zinc electroplated steel surfaces have a strong tendency to white (zinc oxide) corrosion. Often referred to as ‘chromating’ because the process originally used only hexavalent chromium as the chromate ion ($Cr_2O_4^{2-}$), it is used in nearly all areas of the steel processing industry and is an essential post treatment step in zinc plating. The wide spread use of the original yellow chromating was increased by the development of further layer systems of blue and black chromating, which have decorative effects in addition to corrosion protection.

Phospho-chromating exists with both hexavalent chromium (Cr(VI)) and trivalent chromium (Cr(III)) versions and is used in the treatment of aluminium prior to painting [118, ESTAL, 2003].

The layer thicknesses of the chromating coats lie between 0.1 and 2 µm. They are well suited as adhesion mediators for subsequent treatment with paint layers or synthetic material coatings. Lubricants can be included in order to decrease the friction values of treated pieces.

The corrosion protection of the chromium coatings can be increased by further sealing layers, described in topcoatings, Section 2.5.17.7.

The typical composition of solutions are chromic acid, dichromate, chloride, fluorides, sulphates, borates, nitrates and acetates, which are used in different combinations and concentrations to produce different colours and layer characteristics.

Overall environmental and health considerations
For health issues relating for Cr(VI), see Section 1.4.4.1.

For Cr(VI) aerosols and effluents, see Section 2.5.3.

2.5.17.1 Chromium (VI) conversion coatings

Conventional processes are all based on the use of acid oxidising solutions, the oxidant being hexavalent chromium (Cr(VI)). The protection mechanism is based on the dissolution of the Cr(VI) present at the surface of the film. The presence of chromate works locally to inhibit any corrosive action on the exposed metal surface.

2.5.17.2 Chromium (VI) conversion coatings on electroplated zinc layers

Coatings are applied by chemical reaction in aqueous solutions. Numerous proprietary conversion coating processes are available, producing decorative and protective films with colours ranging from clear through iridescent yellow to brass, brown, olive drab and black. Broadly, the deeper the colour the better the corrosion resistance.

2.5.17.3 Chromium (VI) conversion coatings on copper, brass and bronze

Chromate solutions to treat copper and copper alloys are prepared with proprietary materials. The treatment not only passivates the surface but also provides effective chemical surface polishing. Consequently, chromate treatments on copper and copper alloys are used both as a final finish and as a whole or partial substitute for mechanical buffing prior to nickel or chromium plating. The passivity obtained is effective in reducing corrosion and sulphide tarnishing.

Environmental considerations
Chromate bright dipping solutions are preferred because of their non-fuming nature.

Increased effluent treatment may be required because of the dissolution of copper in the process bath.

2.5.17.4 Chromium (VI) conversion coatings on aluminium

Chromate or phospho-chromate conversion films, ranging from clear yellow for chromate to green for phospho-chromate [118, ESTAL, 2003] can be produced on aluminium. The film colour depends on the immersion time, pH, solution concentration and, to some extent, on the composition of the alloy to be treated. The main use is as a pretreament prior to painting or powder coating, although it is used for components in aerospace, electronics and other applications [118, ESTAL, 2003, CETS, 2003 #115].

The ability of the treatment to provide corrosion resistance without a corresponding loss of conductivity is particularly useful for electronic applications.

Solutions containing low Cr(VI) are available (Personal communication, ESTAL).

Environmental considerations
Low Cr(VI) solution reduce drag-out and typical waste water treatment requirements.

2.5.17.5 Chromium (VI) conversion coatings on magnesium and its alloys

Because of their corrosion characteristics, chromate treatment is still the only common method to treat magnesium and magnesium alloys. This treatment is often applied at the raw material source, in order to ensure good storage characteristics. Chromate treatment is also used to prepare magnesium and magnesium alloys for subsequent plating, particularly for nickel autocatalytic plating.

There are two typical process methods in use:

- pickling is mainly used to protect parts during storage and shipment
- dichromate treatment provides maximum corrosion protection and improved adhesion properties for paint.

2.5.17.6 Trivalent chromium (Cr(III)) conversion coatings on aluminium and electroplated zinc

Trivalent chromium (Cr(III)) conversion coating processes were first developed about 20 years ago as a more environmentally acceptable alternative to hexavalent chromium (Cr(VI)) processes, mainly on electroplated zinc. These conversion coating systems and treatment baths do not contain hexavalent chromium and therefore avoid the environmental or health problems associated with hexavalent chromium. [118, ESTAL, 2003]

Trivalent chromium-based blue coating processes can produce the appearance traditionally associated with hexavalent processes over acid, cyanide or alkaline non-cyanide zinc plating systems.

Trivalent chromium conversion coating processes usually produce clear or blue conversion coatings only. Recently, trivalent chromium passivates producing a higher film thickness and greater corrosion resistance have been developed that perform well in comparison with iridescent hexavalent chromium passivation.

At least one process is available with coatings that are Cr(VI)-free. They have a unique light green, yellow iridescent colour and provides up to 120 hours to first white corrosion when barrel processing and up to 240 hours when rack processing. These numbers vary depending on the process and if a topcoat or sealer has been added. This passivation can be used on all zinc plating (acid, alkali non-cyanide and cyanide) as well as zinc alloys (Zn-iron, Zn-cobalt and Zn-Nickel). It is claimed that treated parts can be baked at 200 °C for four hours and still retain up to 90 % of their corrosion protection abilities.

Black Cr(VI)-free passivations have also been developed which, with sealers, give the comparable corrosion test results [124, Germany, 2003].

However, the thickest conversion coatings, olive drab, that give greater corrosion protection for zinc can only be achieved using hexavalent chromium conversion coating processes.

Compared to hexavalent chromium conversion coating processes, the trivalent chromium conversion coating:

- can provide equal or more corrosion-resistant for the same colour finish [124, Germany, 2003]
- does not require a running in period for freshly prepared passivation solutions
- the colour and performance of the processes are more uniform throughout the solution life
- solution is normally at least twice that of conventional hexavalent chromium and limited by impurities rather than consumption of the active chromium compounds, resulting in less solution disposal
- cannot produce the range of colours and corrosion resistance given by hexavalent coatings
- requires more process control
- may require a top coating or sealer to produce similar corrosion performance to darker Cr(VI) passivations.

Environmental considerations
There are no specific health and safety considerations for Cr(III).

Reduction of Cr(VI) to Cr(III) is not required during waste water treatment.

Cr(III) processes generally contain approximately ten times the concentration of chromium to Cr(VI) baths. The zinc removal from zinc plating is twice that of Cr(VI). Cr(III) may therefore generate more waste in waste water treatment [113, Austria, 2003].

Cr(III) processes with a similar corrosion resistance to Cr(VI) processes are usually heated baths with a higher energy consumption than the corresponding Cr(VI) processes [73, BSTSA,].

2.5.17.7 Topcoatings for chromate conversion coatings

Both hexavalent and trivalent chromate conversion films are porous and adsorbent in nature and their thickness is very limited. Their protective action can be enhanced by applying a subsequent top coating film, either organic (e.g. methacrylate, see electropainting, Section 2.5.10 and lacquering, Section 2.5.11) or inorganic (e.g. metasilicate) and/or mixed inorganic-organic. These topcoatings have additional functions: a self-healing effect, providing protection against local mechanical scratches due to improper handling during processing; a substantial reduction in the quantity of Cr(III) leaching out from the treated surface, and a reduction in friction parameters [124, Germany, 2003]. Top coating protection is mainly due to the physical barrier of the coating itself.

2.5.18 Metal colouring

[3, CETS, 2002] It is possible to obtain a wide range of shades and colours over different metals by heat treatment, chemical dip or electrolytic treatment. These processes are used for brass, copper and steel parts. The most commonly used system is chemical dipping. The results obtained will depend more on the practice of the operation and process parameters than on the formula used. Originally, sulphide and polysulphide solutions in alkaline media using sodium, ammonium or barium salts from room to high temperatures were used. It is now more usual to use solutions containing metallic ions (copper, selenium, molybdenum, etc.) in an acid medium and at room temperature.

Small articles may be coloured in bulk, then proud surface areas relieved by tumbling with an abrasive media, see Section 2.3. All sulphide treated workpieces require wet or dry scratch-brushing and must be protected by a topcoat of clear lacquer.

Environmental considerations
Depending on the precise formulations used, effluents may need to be pretreated separately prior to typical waste water treatment.

2.5.19 Bright dipping

For all substrates including aluminium, this term is synonymous with 'brightening' and 'chemical polishing', see Section 2.5.21 [118, ESTAL, 2003, 159, TWG, 2004].

2.5.20 Chemical blacking – oxide coatings

Immersion-type chemical oxidation coatings are used mainly for appearance, as a paint base, or for their oil-retention characteristics. [38, Ullmann, 2002/3]

Environmental considerations for all chemical blacking processes
Fumes from processes containing alkali and chromium may require extraction and possibly scrubbing. Scrubber effluents may require treatment in a waste water plant.

Rinsing waters may require treatment for pH. Other materials such as nitrogen-containing compounds, other oxidising agents and sulphides may require additional treatments to those found in a typical waste water treatment plant.

Steel
Steel may be blackened in a high temperature bath containing 480 – 840 g/l of a mixture of about 75 wt -% sodium hydroxide and 25 wt -% sodium nitrate. The solution is operated at the boil between 121 – 149 °C. Instead of 25 wt -% sodium nitrate, a mixture of 12 wt -% sodium nitrate and 13 wt -% sodium nitrite may also be used.

Lower boiling points are obtained by including various additives containing sulphur.
The resulting oxide coating is somewhat less corrosion-resistant because of the inclusion of iron sulphide in the film. Some of the sulphide-modified materials may also be used to blacken stainless steel.

Following thorough rinsing, the oxide film is normally coated with an oil, wax, or lacquer.

Stainless steel
Stainless steel can also be blackened in molten sodium/potassium dichromate at about 370 °C provided the parts are not adversely affected by the high temperature. The resulting oxide has good corrosion resistance, and the procedure is covered by military specifications.

The 'Inox' process, dipping in chromic acid and sulphate at 60 – 90 °C can be used, and chromium-nickel steel can be coloured black by dipping in $NaOH/NaNO_2$ at 125 - 130 ºC [113, Austria, 2003].

Copper
Copper may be blackened in a bath containing 120 g/l of a mixture of 75 wt -% sodium hydroxide and 25 wt % sodium chlorite at 93 – 100 °C. The black copper (II) oxide produced has a fuzzy appearance. On bright finished parts, this fuzzy nap disappears when lacquer is applied, restoring the lustrous appearance, or it may be laid down (not removed) by gentle buffing or tumbling in sawdust or other soft abrasives (see Section 2.3).

Brass
Brass may be blackened in the same solution but may not respond, depending on the zinc content and metallurgical history. Activation may be carried out by immersion in a bath containing 120 g/l of a mixture of 85 wt -% sodium hydroxide and 15 wt -% sodium chlorite operated at 93 - 100 °C for 5 - 10 min to dezincify the surface, after which the blackening bath will usually function normally.

Aluminium
Aluminium may be given an oxide coating by immersion by a number of different processes including the Alzac and Juratka processes. Electrolytic processes (anodising) are generally preferred.

2.5.21 Brightening

In the brightening of steel, concentrated nitric acid is used to form a very clean surface. Note that this process forms nitrous gases in the exhaust gas. [104, UBA, 2003]

Copper and brass are brightened by oxidising a surface layer.

Aluminium and some of its alloys can be brightened by chemical or electrochemical processes for special applications such as lighting and decorative finishes [118, ESTAL, 2003, 132, Sheasby and Pinner, 2002].

Phosphoric acid pickles have specific uses such as chassis parts and bicycle frames. It is usually used at a concentration of 10 - 15 %, at temperatures of 40 - 50 °C and sometimes as high as 80 °C.

Metal surfaces must be degreased thoroughly. Poor results, such as uneven attack or stained surfaces after brightening, are frequently due to insufficient pre-degreasing.
Environmental considerations
Spent brightening solutions may require treatment for low pH and possibly metal content prior to disposal as effluent. Alternatively, they may be disposed of as liquid wastes.

Acid fumes, particularly those containing NO_X may require extraction, possibly with treatment.

2.5.22 Etching – Alkaline etching of aluminium

The most frequently used method for etching aluminium is aqueous solutions of caustic soda, with or without other additives. It can be used for general cleaning purposes where oxide, grease of subsurface detritus may be removed. With more prolonged etching, it can produce stain or matt finish for nameplates or decorative architectural work; or for deep engraving and chemical milling. It is a relatively cheap and easy method of etching but the details can be exceedingly complex.

Solutions for decorative etching may contain from 4 - 10 % or more caustic soda, used at 40 - 90 °C, possibly with a wetting agent to disperse grease and give a light foam blanket.

The most common are ‘long-term use’ etch processes operated on a never-dump basis. These processes contain special additives, which stabilize the aluminate solution. Etch rate must be controlled to get a constant etch finish. Important parameters are: temperature, free sodium hydroxide, aluminium and additive content.

Alkaline etches with increased etch rates are used to remove the anodised film from aluminium jigs before the next jigging.

[118, ESTAL, 2003, 132, Sheasby and Pinner, 2002, 138, QUALANOD, 1999].

Environmental considerations
Spent alkali etch baths may be re-used in municipal waste water treatment [159, TWG, 2004].

2.5.23 Chemical milling

[47, France, 2003] Chemical milling is a process used to remove metal on workpieces by dissolution in a caustic or acid bath without an external source of energy (mechanical or electrical). Metal is removed off the whole surface of the part dipped in the milling bath provided this surface is in contact with the solution. Areas to remain are masked. The speed of the chemical dissolution is low, processing 0.5 to 3 mm/h compared with mechanical processes. The thickness removed is almost constant all over the surface, but with a roughness created which varies with the process used.

The most important uses are on aluminium alloys for the aeronautical and aerospace industry. It is generally used on sheets that have been previously curved and where it is necessary to save weight. Chemical milling can also be used on titanium alloys, stainless steel and some special alloys with a nickel, cobalt or magnesium base.

Process chemistries used are:

- for aluminium: caustic soda with additives (sodium gluconate, sodium sulphide)
- for titanium: hydrofluoric acid (20 – 50 g/l) with nitric acid (50 – 70 g/l)
- for stainless steel: hydrochloric acid with nitric and phosphoric acid.

The main control parameters for aluminium and aluminium alloys are:

- concentration of the bath: from 100 to 150 g/l of free NaOH
- temperature: 80 °C for older processes, types up to 110 °C for high speed processes
- concentration of dissolved metals: 70 to 90 g/l Al
- composition of the alloy chemically milled.

All these parameters affect the speed of processing, the thickness regularity and roughness of the finish.

Generally, the entire surface is not milled. In order to prevent milling on some areas it is necessary to mask those areas with protecting layers such as neoprene. The usual technique is to mask the whole part and then remove the mask from the areas to be milled. The mask is cut by scalpel or laser beam.

A typical process sequence is:

- solvent degreasing
- alkaline etching
- rinsing
- pickling (e.g. sulphochromic pickling)
- rinsing
- drying
- masking
- removal of mask on surface to be treated
- attack
- rinsing
- surface passivation: (e.g. sulphochromic or nitric acid)
- rinsing
- removal of mask
- quality control.

Environmental issues
The main problem for this treatment is the large quantity of sludge due to the dissolved metals. The concentration of the chemical milling bath is generally kept below 70 g/l of aluminium and so used solutions are discarded beyond this concentration. Normal waste water treatment may be used and the principle component of the sludge is $NaAlO_2$.

2.6 After treatment activities

2.6.1 Drying using hot water

[3, CETS, 2002] After all wet processing operations have been completed, the workpieces or substrates need to be quickly and effectively dried in order to avoid staining and corrosion. The simplest method of drying is by immersing the components in hot water for a few seconds and then allowing them to dry-off in the air.

The disadvantage of hot water drying is the high energy loss from the tank surface. It is, however, common practice in surface treatment shops moving jigs manually (and hence low throughput of workpieces).

The water temperature needs to be carefully controlled. The temperature must be limited to 60 °C for plated plastic components in order to avoid deformation. Zinc plated and passivated components also are limited to 60 °C to avoid dehydration of the coating and loss of corrosion protection of the passivate film. Chrome plated components can be dried at up to 90 °C.
Deionised water is usually used to prevent drying stains. Some plants use a continuous trickle feed of deionised water, the water overflow is then used to provide a feed for a preceding cascade rinsing system. The hot water stage may also be a final rinsing step.

Environmental considerations
Energy efficiency can be low.

2.6.2 Drying using hot air

Drying in automated jig plants is most easily accomplished on automatic lines using hot air. The jigs are placed in a tank-shaped drier at the end of the process line; the tank has the same dimensions as the vats in the line to fit into the transporter system. Hot air is evenly re-circulated from the top to the bottom of the tank at temperatures of 60 – 80 °C. Hot air escaping from the top of the drier tank makes the equipment thermally inefficient.
In some cases, such as the new thick film passivations or to reduce drying times, it is necessary to heat the substrate or workpieces to 80 °C and higher. The temperature of the air circulating in the tank-shaped driers then needs to be above 100 ºC. The air is normally heated by circulation or heat-exchangers using steam or hot oil. Direct heating systems are an alternative, using a special gas burner with an open gas flame in the circulating air. The burning gas heats the air directly with an efficiency of nearly 100 % of the energy input [124, Germany, 2003].

Environmental considerations
There is a potential for poor energy efficiency if air is not retained and recirculated effectively.

2.6.3 Drying using air knives

There is a growing use of localised air drying by means of precision nozzles or ‘air knives’ that is more energy efficient than hot air tank drying. See Section 2.3 for a description.

2.6.4 Heat treatment for hydrogen de-embrittlement

Heat treatment to avoid the hydrogen embrittlement formed in pickling, cathodic cleaning, and the electrodeposition of metal where the current efficiency is less than 100 %, or in chemical deposition (phosphating). The temperature and time of the de-embrittlement process depend on the substrate [159, TWG, 2004].

Environmental considerations
Energy consumption [124, Germany, 2003].

2.7 Common techniques for water and waste water treatment, process solution maintenance and materials recovery

There are a number of techniques that are used for treating water and water-based solutions, and are widely used in the surface treatment of metals for:

- treating incoming water supplies
- treating waste waters prior to discharge or for re-use
- process solution maintenance
- in-process materials recovery. This may also serve as process solution maintenance

The basic techniques only vary slightly according (e.g. choice of resins for ion exchange) to the application, they are briefly described here and more fully in Chapter 4. They are well described elsewhere, and some are especially useful when considering closing the loop for process materials, see Section 4.7 [162, USEPA, 2000].

2.7.1 Filtration

There are many types of filtration. On the smaller scale they start with cellulose (paper) sheets usually clamped in filters (sometimes layered with activated carbon or other absorbents), and cartridges. On a larger scale, sand filters are used for cleaning raw water or polishing effluents, and belt filters or filters presses are used with higher solids applications such as waste water sludges, often in conjunction with coagulants.

Environmental considerations
Pumps (with an associated energy demand) are usually require for filtering, although in some cases (such as some sand filters) gravity is sufficient.

The filter medium, with the filtrate is usually disposed of as a waste.

2.7.2 Absorption techniques

Activated carbon is used to adsorb unwanted organic substances formed from breakdown products in a solution. It can be added to the solution on batch basis and then filtered out, or it can be used in a layered filter system.

Granulated polypropylene felt or other lipophilic filter media can be placed in filter housings and used for removal of oils by adsorption.

Polymer filtration uses chelating, water soluble polymers to selectively bind target metals in aqueous streams.

Environmental considerations
Activated carbon will also remove a portion of the useful organic chemical additives, such as brighteners and these will need replenishing.

The absorbent material along, with the retentate and filter medium, is usually disposed of as a waste, although precious metals may be recovered.

2.7.3 Crystallisation

Various evaporation and cooling systems are used to bring solutions to a super-saturation point where solid crystals form and can be separated from solution.

Environmental considerations
Energy requirements for heating or cooling

2.7.4 Atmospheric evaporation

Atmospheric evaporation occurs when solutions are heated. As a basic technique, it reduces the volume of process solutions and allows drag-out to be returned or fresh chemicals to be added to the process solution. It can be increased by using air agitation and/or using an evaporator. The evaporator may be filled with a packing material to increase the air-to-water evaporation surface. Evaporators are often used with a condenser to recover distilled water.

Environmental considerations
Evaporators can often beneficially use the heat from the solution when the process is self-heating, e.g. from the electrical current passed. The heat lost then assists with cooling the solution.

2.7.5 Vacuum evaporation

Reduced pressure and elevated temperature combine to separate constituents with relatively high volatility from constituents with lower volatility, e.g. removal of water from an acid plating solution. Evaporating the process solution (e.g., acid distillation) from contaminant phases with higher volatility can also purify process solutions. Multiple stages may be used to increase separation purity, to reduce energy requirements, or to accomplish multiple phase separations.

Environmental considerations
Energy requirements for heating and evacuation to vacuum conditions.

2.7.6 Electrolysis – plating out

Transition metals can be removed from waste water streams by plating out on high surface area electrodes in metal recovery cells. It can also be used in combination with ion exchange as a means to concentrate metal ions, see Section 2.7.8.

Environmental considerations
At concentrations below about 10 mg/l the metal deposition becomes very inefficient with 10 to 100 times the theoretical energy requirement actually needed for metal deposition.

2.7.7 Electrolysis – oxidation

It is possible to oxidise both unwanted organic by-products and metals in solutions, such as Cr(III) to Cr(VI). This can be done with or without a ceramic membrane, depending on current density conditions.

2.7.8 Ion exchange – resin

Ions in solution are selectively removed by exchanging positions with resin-functional groups. The direct ion exchange treatment of waste water provides a means of concentrating multivalent cations for subsequent treatment on column regeneration or by plating out (see Section 2.7.6) [3, CETS, 2002], [159, TWG, 2004].

Environmental considerations
Ion exchange requires energy for pumping during use and regeneration, and also requires extensive chemical dosing; the chemical requirement for metal ion capture is generally three to four times the theoretical requirement.

2.7.9 Electrodeionisation

Ions are removed using conventional ion exchange resins. An electric current is used to continuously regenerate the resin, instead of regeneration chemicals.

2.7.10 Acid (resin) sorption

Acid (resin) sorption is configured similarly to ion exchange. Resins are designed to selectively adsorb mineral acids while excluding metal salts (adsorption phase). Purified acid is recovered for re-use when the resin is regenerated with water (desorption phase).

2.7.11 Ion exchange – liquid/liquid

Ionic contaminants are removed from process solutions into immiscible primary liquid extraction solutions. Secondary liquid extraction solutions are used to remove the contaminants and to regenerate the primary extraction solution.

So far, the only application is ammoniacal etch solutions that are regenerated by removal and recovery of copper, with a closed loop extraction solution system.

2.7.12 Membrane filtration

There are various types of membrane filtration and their use depends on their pore size. These systems are pressurised because of the small pore size.

- microfiltration (MF) is a membrane filtration technology that uses low applied pressures with pore sizes in the range of 0.02 to 10 microns to separate relatively large particles in the macromolecular to micro particle size range (approximate molecular weights >100000)
- ultrafiltration (UF) passes ions and rejects macromolecules (0.005 to 0.1 micron) and removes organics from process solutions
- nanofiltration (NF) is used for larger size rejection than reverse osmosis (rejects molecules larger than 0.001 to 0.008 microns).

Environmental considerations
Energy is used in pressurising the systems.

2.7.13 Reverse osmosis

Reverse osmosis, effectively filtration of ions through a semi-permeable membrane at high pressure, provides an alternative means of concentrating metal impurities for subsequent removal. This approach can be capital intensive and any solids, together with organics, have to be removed prior to treatment.[3, CETS, 2002].

Environmental considerations
The technique runs at high pressures with a subsequent energy demand.

2.7.14 Diffusion dialysis

Diffusion dialysis is a membrane separation process that typically uses an anionic exchange membrane to transport acid anions and protons from waste acid solutions into deionised water streams (for treatment in waste water treatment plant) and the acid is recovered.

2.7.15 Membrane electrolysis

Membrane electrolysis uses one or more ion-selective membranes to separate electrolyte solutions within an electrolysis cell. The membranes are ion-permeable and selective. Cation membranes pass cations such as Cu and Al, but reject anions. Anion membranes pass anions, such as sulphates and chlorides, but reject cations

Environmental considerations
The electrolytic reactions may generate hazardous gases, depending on the solutions.

2.7.16 Electrodialysis

Anions and cations are removed from solutions with an applied electric field in cells with alternating anion- and cation-permeable membranes

2.8 Barrel processing

The use of barrels is described in 0 and 2.2 above.
Processing is carried out as described in the generic jig Sections 2.4 to 2.6. The following sections refer specifically to activities normally associated with barrel treatments.

2.8.1 Workpiece preparation

Deburring and tumbling, as well as degreasing workpieces for barrel treatment by centrifuging are described in Section 2.3.

2.8.2 Core activities

Core activities are the same as for jigs or racks, except chromium and anodising where barrel use is impossible. Workpieces should be small and without flat areas to prevent the flat surfaces adhering during treatment. This can cause marking, or in some cases burning, from uneven surface treatment [121, France, 2003].

2.8.3 Drying for barrelled components

Barrel plants use centrifugal drying or hot air drying depending upon the type of component. Centrifugal drying is effective and energy efficient.

2.9 Continuous coil – large scale steel

[73, BSTSA, , 86, EIPPCB,]. The coating of large steel coils is traditionally associated with the production of the coil. Coils weigh up to 32 tonnes and can be up to 2080 mm wide [119, Eurofer, 2003].

Finished cold-rolled steel (pickled, cold-rolled, annealed and tempered) is a material with mechanical characteristics that make it suitable for use in many industrial applications. Unfortunately, it suffers the major disadvantage of low corrosion resistance. The use of surface treatments to improve the corrosion resistance of the coiled steel substrate is described in this document.

Electroplating is a major surface treatment for large scale steel coil production. Other surface treatment options of printing and painting are discussed in [90, EIPPCB,].

The electrolytic coating procedure is fundamentally the same as that used in jig and barrel processes, even using similar solution chemistries. It is also preceded by the same type of pretreatments such as cleaning and pickling, and followed by post-treatments including layer conversion techniques such as chromating and phosphating. The specific activities for steel coil are described below.

There are two key differences for large-scale steel coil:

- the size and nature of the coils and the equipment used to handle and process them. These require:
  - coil handling equipment
  - loading and unloading systems (entry and exit loopers)
  - equipment to keep the coil in process at the right tension and flat (to prevent coil distortion and contact with anodes)
  - edge trimming to size.
- the continuous nature of the substrate, with only small thickness and limited width changes. This allows the use of some techniques that cannot be used for jig and barrel systems (which have constantly changing shapes of components), such as:
  - brushes to assist with activities such as degreasing and wringer rolls to reduce process solution drag-over
  - the continuous nature of the strip and the type of plant layout also lends itself to the widespread use of other techniques such as spray rinses and electrostatic oiling which are used less frequently in other transport systems.

A typical process outline is described in Figure 2.11. Details for specific process lines are described in the following sections.

Figure 2.11: Outline of typical coil coating process

2.9.1 Entry equipment

The reception of coils, the uncoiling and welding of the coil end with the start of the next coil allows for a continuous process. The entry equipment involves the following:

- transport between the storage of uncoated steel coils to the uncoilers by means of a transfer chain, fork lift or an air-cushion vehicle
- uncoiling of the strip (including uncoiler, magnetic strip and pressure rolls)
- the entry looper guarantees that the strip can go on moving at a constant speed in the processing section even during welding when the strip end is held still at the entry section. The looper stores coil by running it through a series of vertical or horizontal loops. These are then used when the coil end is held still for welding on a new coil
- shearing of coil tails and scrap collection
- seam welding of the coil end with the start of the next coil
- continue strip thickness measurement
- tension leveller: used at the entry section or prior to any point where flatness is essential such as running between anodes or edge trimming knives. This flatness is corrected continuously by traction and flexion.

Environmental considerations
Power consumption can be assisted by maintenance of correct settings and ensuring bearings are free running.

2.9.2 Rinsing and drag-out

These activities are described in Section 2.4. Specific control techniques for coil processing are described for the individual processes.

2.9.3 Pretreatment

2.9.3.1 Degreasing and cleaning

The coiled blackplate is usually contaminated with fatty residues (oil and grease) and mill dirt (amorphous carbon or abraded iron fines) left over from the rolling process. It is essential that the surface of the steel strip is free of these impurities to ensure the entire surface is exposed to the treatment activities to ensure strong adhesion of the coatings is achieved.

Aqueous systems are now standard, and solvent degreasing is no longer used.

The cleaning is usually a combination of soak and electrolytic activities, see Section 2.3. Cleaning solutions are usually based on sodium hydroxide, phosphate or polyphosphates and wetting and complexing agents.

Electrolytic cleaning.
Impurities such as grease, oil, amorphous carbon or abraded iron fines may exist in the depressions of the surface roughness after the degreasing treatment. It is essential that these impurities are removed to ensure a strong adherence of the coating and it is achieved by electrolytic cleaning.

The uncoiled strip is polarised, either:

- directly - where the strip passes over a conductor roll, and then travels between two pairs of mild steel electrodes. The current passes from the conductor roll via the strip and electrolyte to the electrodes, or
- indirectly - grid electrodes where the steel strip travels between two pairs of mild steel plates which form two electrodes of opposite polarity. The current passes from one pair of electrodes via the electrolyte and the strip to the other pair of electrodes.

The electrolysis of the alkaline solution produces the release of H_2 gas at the cathode and of O_2 gas at the anode. The polarity of the electrodes is inverted after each coil or after a certain time to avoid polarisation.

Environmental considerations
See Section 2.3.4 and the individual processes.

Where oily waste is collected from the activities, it is usually treated off-site.

2.9.3.2 Pickling

Although the strip should be free of surface oil and dirt as it leaves the cleaner rinse, oxides formed during the various stages of steel processing are not removed. The purpose of acid pickle is to remove these oxides and lightly etch the strip to present as clean a steel surface as possible to the plating section. Strip pickling can be carried out by immersion, spraying or more commonly by electrolysis, with the same electrical arrangements as for cleaning, i.e. contact rollers or grids. See also Section 2.3 and [86, EIPPCB,].

Lead anodes are used because of the 50 g/l (max) concentration of the sulphuric acid electrolyte.

Electrolytic pickling (bipolar action) in neutral electrolyte (Na_2SO_4) may also be used in treating steel coil [113, Austria, 2003].

Environmental considerations
See Section 2.3.6.

2.9.4 Coating activities – electroplating

The materials commonly used for electroplating steel strip because of their special characteristics are: tin, chromium, zinc, copper, lead and some of their alloys. Electrolytic reactions are described at the start of Chapter 2.

Electrolytic cells for continuous steel coil
The cleaned and pickled strip is fed through electrolytic cells. The electrolytic cells are the heart of an electrolytic line. The choice, design and sizing of the other line components and supplying sections are dependent on the choice of the electrolytic cell and its components.

The main components of a continuous coil electrolytic cell are:

- conductor roll: this gives the steel strip a negative electrical charge. The voltage is transformed into current by means of a rectifier. The negative pole of the rectifier is connected to the carbon brushes of the conductor roll
- press roll: provides good contact and high electric conductivity between conductor roll and steel strip
- anode: repels the positive ions towards the steel strip (cathode). The positive pole of the rectifier is connected to the anode
- sink roll: turns the steel strip by 180°
- wringer rolls or squeeze rolls: minimise the drag-over (drag-in) into the next cell
- edge masks: prevents zinc edge overthrow (build-up of zinc preferentially at the edge of the coil where charge density is highest)
- conductor roll cleaning device: cleans the surface of the conductor roll to avoid surface defects on the steel strip.

The choice of an electrolytic cell depends on the industry applications the producer intends to supply, on the layer thickness they intend to deposit and on the capacity they intend to install. Electrolytic cell type is a function of four main parameters:

- cell geometry
- current density
- electrolytic solution type
- anode type.

Cell geometry
The three main types of cell geometry are:

Vertical cell
The two strip sides may be coated simultaneously in one cell. On entry to the cell the strip runs from top to bottom, from the conductor roll through one pair of guiding rolls and the first anode pair down to the sink roll. From there it runs to the exit side, upwards through to the second electrode pair and wringer rolls and on to the next conductor roll.

Conventional cells are filled in with electrolyte and the sink roll and the two pairs of anodes are submerged in the electrolyte bath. In the Gravitel cell, the electrolyte enters via a weir in the narrow gap between the insoluble anode and the strip, holding only a small amount of electrolyte in contact with the strip. In this case, neither the anodes nor the sink roll are submerged in the electrolyte.

Figure 2.12: Vertical cell

Radial cell

Only one side of the strip may be coated at a time in one cell. On entry to the cell, the strip runs from the top to the bottom, from the conductor roll through one pair of wringer rolls down to the sink roll. From there the strip runs to the exit side, upwards through the wringer rolls and on to the next conductor roll. Only the lowest part of the sink roll is plunged in the electrolyte bath.

In a variant, the carousel cell, the top rolls have the function of deflector rolls while the sink roll, equipped with a metallic winding, combines the functions of deflector roll and conductor roll.

Figure 2.13: Radial cell

Horizontal cell

Both strip sides may be coated simultaneously in one cell. The strip runs horizontally through the cells. At the entry to the cell, the strip leaves the conductor roll and runs through one pair of wringer rolls, then between a pair of anodes and from there to the exit side, onwards through a another pair of wringer rolls to the next conductor roll. The electrolyte is continuously injected between the two anode pairs, thereby only holding a small amount of electrolyte in contact with the strip at any one time.

Figure 2.14: Horizontal cell

Current density

Installations normally working at low current density can be differentiated from those normally working at high current density. The current density will depend on the main industrial application, the normal metal thickness required and the normal steel substrate thickness. Table 2.1 shows thicknesses for zinc and zinc alloy coil coating applications. A high current density allows a thicker metal layer to be plated onto the steel substrate with a shorter anode length.

Current density (A/dm^2)	Main industrial applications	Zinc layer thickness (µm)	Steel thickness minimum (mm)	Electrolyte relative speed (m/sec)
60 to 120	Vehicle	5 to 12	0.5	1.0 to 4.0
30 to 90	White goods	2.5 to 3.5	0.3	<1.0
30 to 90	Others	2.5 to 3.5	0.3	<1.0

Table 2.1: Zinc and zinc alloy layer thickness as a function of industry application

High current density cells are equipped with systems such as electrolyte injection devices to realise a high relative electrolyte speed (electrolyte speed versus strip speed). These systems assure a sufficient supply of metal ions to the polarisation layer at the steel strip surface to carry the current.

Electrolyte bath

These are described for each process separately, see Sections 2.9.8, 2.9.9 and 2.9.10.

Anode type and gap

Two families of anodes are available: soluble anodes and insoluble anodes, see the introduction of Chapter 2, Electrolytic cells and reactions.

The gap between the anode and the steel strip differs as a function of the cell geometry and of the maximum steel strip width.

Electrolytic cell	Minimum gap (mm)
Vertical	16 to 26
Vertical gravitel	7 to 14.5
Radial	7 to 15
Horizontal	10 to 20

Table 2.2: Gaps between anode and steel strip for different electrolytic cell types

2.9.5 Coating activities – oiling

A wet film of oil is applied to the surface by spray, by wringer rolls or by an electrostatic oiler. This provides a coating for improving protection against white rust (oxide layers on zinc plating) corrosion. It can also act as a lubricant film to minimise subsequent damage by abrasion, to facilitate sorting and to aid in subsequent lacquering and printing operations.

2.9.6 Layer conversion activities

In order to prevent surface damages and flaws during storage and transportation, such as white rust (zinc corrosion) caused by water condensation where there is insufficient air access, the deposited layer may be subsequently phosphated (see Section 2.5.16), passivated with a chromate treatment (see Section 2.5.17) and/or oiled prior to recoiling (see Section 2.9.5). These layers also significantly improve the processing properties, during these and subsequent processes, such as painting or deep drawing.

2.9.7 After treatment activities

2.9.7.1 Drying

The strip is dried by means of hot air drying devices. The hot air temperature depends on the process stage. The drier device is usually situated at the end of the post-treatment; the same type of device is used for the phosphate and the chromate sections. See Section 2.6.2.

Environmental considerations
Energy efficiency according to type of drier and the installation.

2.9.7.2 Unloading - exit looper

The exit looper allows the strip end to remain at standstill in the exit section during the cutting of a completed coil. It stores sufficient coil for the strip to continue moving at a constant speed in the processing section. Construction and operation is the same as for an entry looper, with the coil running in the reverse direction.

Environmental considerations
Power consumption which will be minimised by maintenance of correct settings and ensuring bearings are free running.

2.9.8 Continuous electrolytic zinc or zinc nickel plating activities

This is the electrolytic deposition of a thin layer of pure or alloyed zinc onto the surface of a steel strip substrate.

On continuous electrolytic zinc plating line, the cold rolled, annealed and tempered steel strip is passed continuously through degreasing and pickling pretreatments, then through a series of electrolytic cells containing a zinc electrolyte. It is then passed through one or more post-treatments, either layer conversion such as chromating or phosphating, or through an oiling step.

Plating lines layout may vary in design. As an example, Figure 2.15 shows a typical layout of a continuous electrolytic zinc plating line.

Figure 2.15: Schematic of an electrolytic zinc coating line layout

2.9.8.1 Entry equipment

See Section 2.9.1.

2.9.8.2 Degreasing

Degreasing of steel strip surface is by means of both chemical action (alkaline agent) and mechanical action (spray and brushes).

The cleaning process involves the following steps:

- alkaline degreasing via immersion or by spraying. This may be coupled with brushing
- rinsing with water and brushing between intermediate rinsing tanks
- drying.

The degreasing and rinsing sections may be in horizontal or vertical tanks.

Alkali degreasing
A typical horizontal spray degreasing section for the treatment of oiled coils consists of three successive stages:

- stage 1: spray nozzles and brushes
- stage 2: spray nozzles
- stage 3: spray nozzles and brushes.

Cascade degreasing has the advantage of achieving a high cleaning rate using only a small amount of degreasing solution. Degreasing is performed in counter-flow direction to the steel coil movement, which means that clean degreasing solution is used in the third (final) stage where it becomes slightly contaminated. This degreasing agent is used for cleaning in the second (more contaminated) stage and subsequently in the first (most contaminated) degreasing stage. The degreasing agent overflows between any two stages are controlled by means of wring rollers.

Section 2.9.3.1 describes typical chemical degreasing systems. In steel coil coating, the degreasing agent is usually an alkaline containing phosphate (a non-siliceous solution) containing mainly sodium hydroxides, orthophosphates and surfactant compounds with a concentration of 5 to 40 g/l, a temperature between 60 and 85 °C and a pH of about 13. The degreasing solution may be used first in the electrolytic degreasing section and be moved to the chemical degreasing stage to replace the spent chemical degreaser.

Environmental considerations
The use of cascade degreasing minimises the amount of raw materials and water used.

When the cleaning solution has reached the maximum oil content it is regenerated by centrifuges.

The solution may be used first in the electrolytic degreasing section.

Fumes generated in degreasing and brushing are normally collected, scrubbed and treated prior to release.

Spent degreasing agent is sent to waste water treatment before release.

The oily waste is treated off-site.

Figure 2.16: Spray degreasing and brushing

Rinsing
See Section 2.4. The alkaline degreaser is completely removed by cascade rinsing in three stages. Cascade rinsing has the advantage of achieving a high cleaning rate using only a small amount of rinsing water. Rinsing is performed in a counter-flow direction to the movement of the steel strip: the clean water is used in the third stage where it consequently becomes contaminated. This slightly contaminated water is then used for cleaning in the second stage and subsequently in the previous rinsing stage. The water overflows between two stages are controlled by means of wring rollers. The rinsing equipment involves the following steps:

- stage 1: spray nozzles and brushes
- stage 2: spray nozzles
- stage 3: spray nozzles.

The process solution in the first stage is demineralised water at a temperature of 70 to 85 °C.

Quality control techniques are used to determine the oil content in the water which gives the required standard of cleaning with minimum water usage. During processing, when the oil content in the water has reached this maximum allowed concentration, the water is sent to waste water treatment before discharge.

Environmental considerations
Countercurrent rinsing optimises process efficiency and minimises use of heated demineralised water.

Used water is treated to remove oil prior to discharge.

Water vapour and/or fumes generated in rinsing and brushing are collected and injected into the rinsing tanks.

Figure 2.17: Spray rinsing

2.9.8.3 Drying

The degreased strip is dried by means of a hot air drying device. The hot air temperature lies between 100 and 120 °C.

Environmental considerations
Energy efficiency.

2.9.8.4 Entry looper and tension leveller

See Section 2.9.1

2.9.8.5 Electrolytic degreasing

The final degreasing of steel strip surface is carried out by means of chemical (alkaline agent) and mechanical (sprays and H_2 and O_2 gases bubbles generated by electrolysis at the strip surface) actions, see Section 2.3.8.

The electrolytic degreasing section involves the following steps carried in cells:

- alkaline degreasing by an electrolytic system
- rinsing with water, possibly coupled with brushing.

The degreasing and rinsing sections may be in horizontal or vertical tanks.

The electrolytic degreasing is carried out by the electrolysis of the alkaline solution releasing H_2 gas at the cathode and O_2 gas at the anode. The polarity of the electrodes is inverted after each coil or after a certain period in order to avoid polarisation. The solution drag-out to the next stage is controlled by means of wringer rollers.

The degreasing solution is usually the same as that used in the degreasing section. Once the solution has reached a certain oil level it is re-used on the degreasing section (cascade use). The operating temperature of the solution lies between 60 and 85 °C.

Environmental considerations
Re-use of the solution in the more contaminated degreasing section is possible.

Alkali fumes generated in electrolytic degreasing cells are usually collected, scrubbed and treated prior to release to maintain a healthy working environment and to prevent corrosion of equipment and substrates.

Figure 2.18: Electrolytic degreasing

Rinsing
Cascade rinsing in two stages completely removes the alkaline solution. Cascade rinsing has the advantage of achieving a high cleaning rate using only a small amount of rinsing water. Rinsing is performed in the counter-flow direction (i.e. the water flows in the opposite direction to the coil). This means that clean water is used in the last stage where it consequently becomes contaminated. This slightly contaminated water is used for cleaning in the second stage and subsequently in the previous rinsing stage. The water drag-over between two stages are controlled by means of wringer rolls. The rinsing equipment involves the following steps:

- stage 1: spray nozzles and brushes
- stage 2: spray nozzles.

Demineralised water having a temperature of 70 to 85 °C is used in the first stage.

Environmental considerations
Use of countercurrent rinsing to minimise use of heated demineralised water.

Water vapour and alkali fumes generated in rinsing and brushing are usually collected and injected in the rinsing tanks.

When the water has reached the maximum allowed oil content commensurate with process quality, it is sent to waste water treatment before release.

2.9.8.6 Pickling

Pickling removes any oxides formed during the various stages of steel processing and prepares a reactive steel surface for the plating section. For further information, see [86, EIPPCB,].

Coil pickling can be carried out by spraying, or immersion with or without electrolysis.
Typical pickling sections involve the following steps:

- stage 1: pickling
- stage 2: rinsing.

Spray pickling
Two types of pickling solution may be used:

- sulphuric acid at a concentration within a range of 10 to 60 g/l with a temperature range of 25 to 60 °C.
- hydrochloric acid at a concentration within a range of 100 to 150 g/l with a temperature range of 20 to 40 °C.

Both the temperature and the acid concentration are dependent on the available pickling time (which is a function of the contact length and the maximum strip speed).

Environmental considerations
Fumes generated in pickling are usually collected and scrubbed prior to release. In some lines, the contaminated water of the scrubber is treated together with the fumes from the electroplating cells in an evaporator and both the concentrate and the evaporated water are returned to the process.

Spent pickling solution is sent to waste water treatment before release.

Spray rinsing
The same system is used as for degreasing (see Section 2.9.8.5).

Figure 2.19: Pickling section

2.9.8.7 Electroplating

In this section, thin deposits of pure or alloyed zinc are electrolytically deposited onto the surface of a steel strip substrate. A typical plating section involves the following steps:

- stage 1: plating through several electrolytic cells
- stage 2: rinsing.

Sections 2.9.4 discuss the process and describe types of electrolytic cell. Current density for various zinc and zinc alloy thicknesses, and the industries they are used in are set out in Table 2.1.

Types of electrolyte bath
Electrolyte baths in continuous electrolytic zinc plating lines are predominantly acid-based. Alkaline-based electrolytes are no longer in common use. Electrolytes can be sulphate-based or chloride-based. The sulphate-based bath is used with soluble and insoluble anode processes. The chloride-based bath is only used with soluble anodes as chlorine gas is generated with insoluble anodes. In both baths, ionic additions are made to increase the conductivity of the electrolyte bath (e.g. sodium sulphate, aluminium sulphate, sodium chloride). Buffer additions are made to stabilise the pH (e.g. CH_3COONa).
Typical sulphuric base electrolytic bath compositions are:

- zinc 70 - 120 g/l
- free H_2SO_4 3 - 25 g/l
- Na_2SO_4 0 - 100 g/l
- pH 1.0 - 3.0 pH units.

Anodes types
These are generally described at the start of Chapter 2. For this process:

- soluble anodes: the zinc anodes are fixed on a supporting rail and, as they are consumed during the process, they are displaced from the entry side rail to the exit side rail
- insoluble anodes: two materials are used for the anode plate: a plate substrate in titanium coated with a thin layer of tantalum oxides or iridium oxides and a plate in lead alloyed with Sn or with Ag and In.

Rinsing step
The coil is then rinsed to completely remove the electrolyte from the strip surface. Also, in some cases where the coil is coated only on one side, the rinse may be used to pickle the zinc residues on the non-coated side. Rinsing can be carried out by immersion or by cascade spraying, and in horizontal or vertical tanks depending on the available surface. The same cascade principles described in the degreasing section are applied here, see Section 2.9.3.1.

Demineralised or fresh water is used, with a temperature of between 20 – 50 °C and a pH 0.3 to 3 (among other control parameters).

When the water has reached the maximum allowed contaminant (electrolyte) content determined by quality control, it is sent for waste water treatment before discharge. In some lines, the contaminated water is treated in an evaporator. The evaporated water can be re-used for rinsing and the concentrate re-used in the process electrolyte.

Environmental considerations
Counter-flow cascade rinsing can maximise the rinse efficiency and minimise the use of hot demineralised water.

Re-use of the water outputs distilled from evaporators.

2.9.8.8 Strip polisher

The strip polisher is used to clean the tarnished/oxidised uncoated side of the strip and to remove any stray coating particles which may have been deposited. When producing single sided coated material, some lines omit the polishing technology.

A typical polishing section involves the following stages:

- stage 1: polishing
- stage 2: rinsing
- stage 3: drying.

Polishing
Brushes are used to polish the cold reduced surface on the uncoated side. Demineralised water is used. The metal particulates are filtered from the used water.

Environmental considerations
The used water is sent to waste water treatment before release.

Rinsing
The strip is passed through a hot water rinse to remove any debris, before being dried. Rinsing can be carried out by immersion or by cascade spraying, in horizontal or vertical tanks depending of the available surface. The same principles as described for the degreasing section are applied. See Section 2.9.8.2.

Environmental considerations
The used water is sent to waste water treatment before release.

Drying
The polished strip is dried by means of a hot air drying device. The hot air temperature lies between 100 and 120 °C. The drier device is usually situated at the end of the post-treatment; the same type of device is used for the phosphate and the chromate sections. See Section 2.6.

Environmental considerations
Heat efficiency and losses.

2.9.8.9 Phosphating

This process forms a high quality light phosphate coat with the hopeite chemical structure which is widely used in the automotive industry and for household appliances. Phosphating can improve the performance of the zinc-coated strip with regard to drawability, corrosion resistance and subsequent paintability. See Section 2.5.16.

The strip is treated after zinc coating using spray banks in a two-stage process:

- stage 1: activation
- stage 2: phosphating.

Activating
The first stage consists of spray of a titanium refiner, which provides activation sites for the second stage of phosphate coating. The activation solution circulates in a closed loop. The pH lies in a range of 8 to 10, and the temperature is maintained below 40 °C. Spent (used, out of specification) solution it is treated in the waste water treatment section.

Phosphating
Phosphate coatings are described in Section 2.5.16. A phosphate coat of approximately 1 - 1.8 g/m^2 is applied. The phosphate system used can either be single or tricationic, depending on customer requirements. The hopeite crystal $Zn_3(PO_4)_2.4H_2O$ incorporates approximately 1 % Ni and 5 % Mn. A refiner is added to ensure that the phosphate crystals deposited are small, uniform and tight, which enhances the performance of the coating.

Following phosphating, the strip is rinsed in a spray of dilute chromate solution to form a chromate seal. This seal further enhances the corrosion performance of the phosphate coating. The strip is then dried.

The phosphate solution circulates in a closed loop at a temperature below 40 °C.

Environmental considerations
See Section 2.5.16.

Spent solution is treated in the waste water treatment section.

Effluents may contain traces of nickel and manganese.

2.9.8.10 Full chromating and chromate rinsing

This is described in Section 2.5.17. A typical chromating section involves the following steps:

- stage 1: chromating
- stage 2: rinsing
- stage 3: drying.

Chromating
Full chromating or chromate rinsing of the strip after zinc coating is achieved using spray banks. Chromate rinse or passivation is a spray treatment with solvents containing chromic acids. A coat of 10 – 35 mg/m^2 per side is applied. During passivation, Cr(VI) is largely converted to Cr(III). The strip is treated with solutions between 0.5 – 2 % of chromium and at temperatures below 40 °C. The chromate solution circulates in closed loop.

Environmental considerations
General health and environmental issues for chromium passivation are described in Sections 1.4.4.1 and 2.5.17.

Spent (used, out of specification) solution may be treated in a typical waste water treatment plant or disposed of as hazardous waste.

Rinsing
Rinsing can be carried out by cascade spraying in horizontal tanks. The same principles as described for the degreasing section are applied. See Section 2.9.8.2

Environmental considerations
The used water is sent to waste water treatment before release.

Drying
The chromate rinse strip is dried by means of a hot air drying device. The hot air temperature lies between 100 and 120 °C which is necessary for the chemical reaction of the excess Cr(VI) with the solution additives to become Cr(III).

Environmental considerations
Heat efficiency and losses.

Anti-finger marking section
This provides a chromate coating for improving protection against white rust corrosion. This coating has the advantage of not showing fingerprints, which is critical for some customers.

A typical chromating section involves the following steps:

- stage 1: coating. The chromate coating is applied via a roller coater system, similar to that used in paint lines
- stage 2: drying. The wet coating is passed through an air oven to dry.

Environmental considerations
The coating is dried in place with no rinsing, so no effluent arises.

Heat efficiency and losses may need to be addressed for the oven.

2.9.8.11 Oiling

A wet film of oil is applied on the surface of the strip, see Section 2.9.5. The oiling coat is between 0.25 – 3 g/m^2/side, applied in an electrostatic oiler, with the oil circulating in close loop.

2.9.8.12 Exit looper

See Section 2.9.7.2

2.9.9 Continuous electrolytic tin plating activities

Mild low carbon steel can be coated with tin either with equal or different thicknesses on either side, and in a range of thicknesses.

On a continuous electrolytic tin coating line, the blackplate strip is passed through cleaning and pickling pretreatments, then through a series of tanks containing a tin electrolyte. This process electrolytically deposits a light layer of pure tin onto the strip, which may be subsequently reflowed, then passivated and oiled prior to recoiling.

Plant layouts vary in design; some modern lines now incorporate a side trimming unit prior to pretreatment. Figure 2.20 shows a typical layout of a continuous tin coating line.

Figure 2.20: Schematic of a tin coating line layout

2.9.9.1 Degreasing and cleaning

As with other surface treatments, tin plating requires appropriate preparation of the substrate as poor surface condition can lead to inadequate adhesion of the tin or even dewetting during the remelting operation. See Sections 2.3 and 2.9.3.1. Cleaning solutions are usually proprietary mixtures of polyphosphates, sodium hydroxide and wetting agents. The chemical action of the bath is enhanced by electrolytic treatment. Concentrations range from 7 to 50 g/l and the solution is operated at a typical temperature of about 90 °C maintained by circulating the solution through a heated reservoir storage tank. Additions of water and cleaning compound are made as required. Figure 2.21 shows a typical cleaner section with rinsing.

The strip is polarised using one of two methods:

- directly - where the strip passes over a conductor roll, and then travels between two pairs of mild steel electrodes. Current passes from the conductor roll via the strip and electrolyte to the electrodes
- indirectly - by grid electrodes where the steel strip travels between two pairs of mild steel plates which form two electrodes of opposite polarity. Current passes from one pair of electrodes via the electrolyte and the strip to the other pair of electrodes.

Rinsing
Rinsing is as thorough as possible to avoid contamination of the pickle liquor pretreatment by the cleaning solution. It is carried out by spraying hot water, typically between 150 – 400 l/min.

Environmental considerations
Alkali fumes generated during cleaning are typically collected and scrubbed prior to release.

Spent cleaning agent and waste water from rinsing can be treated in a typical waste water treatment plant.

Figure 2.21: Schematic of a cleaner section

2.9.9.2 Pickling

See Section 2.9.3.2. Lead anodes are used because of the 50 g/l (max) concentration of the sulphuric acid electrolyte. The acid is deliberately not heated, but the process current induces an equilibrium temperature of 25 to 40 °C, depending on operating conditions.

Figure 2.22: Schematic of a pickler section

Environmental considerations
Acid fumes generated during pickling are usually collected and scrubbed prior to discharge. Spent acids and rinse waste water are sent for waste water treatment prior to discharge.

2.9.9.3 Tin plating

There are two widely used tinning processes:

- the 'Du Pont' process which represents 20 % of worldwide tin plate production. It has the ability to accept high current densities. However the electrolyte composition is complex, with high chloride and fluoride contents making it highly aggressive to plant materials
- the 'Ferrostan' process is the most widely used, with between 75 and 80 % of worldwide tin plate production. This is due to the use of less hazardous and corrosive chemicals.

Other electrolytes are based on tin sulphate, tin fluoroborate or tin methyl sulphonate [113, Austria, 2003].

The plating section of a tinning line consists of several rubber-lined steel vertical tanks arranged in tandem. Each tank contains a rubber driven sink roll at its base and two chromium plated copper conductor rolls above the electrolyte surface. Current is transferred from the roll to the strip so that the strip becomes cathodic. Soluble tin anodes are hung from bridges across the vats into the plating electrolyte. Anodes are cast from electrorefined tin which is typically more than 99.85 % pure.

Figure 2.23: Schematic of a plating tank – vertical cell

The plating electrolyte consists of stannous sulphate, phenolsulphonic acid (PSA) and an organic addition agent. The stannous sulphate provides an initial source of tin ions in solution; the PSA makes the solution highly conductive and the addition agent ethoxylated alpha-naphthol sulphonic acid (ENSA) aids uniform and consistent tin deposition. This is essential for making the plate bright at after the later flow-melting stage.

Typical composition and temperature of tin electrolyte to ensure good plating conditions is:

- stannous tin 25 – 45 g/l
- phenol sulphonic acid (PSA) 20 – 27 g/l
- ENSA 1.5 - 6.0 g/l
- at temperatures of 30 – 55 °C.

The plating electrolyte is circulated through heat-exchangers, the rate of circulation being high enough to maintain a constant plating temperature for all coating weights.

2.9.9.4 Drag-out

After plating, the strip goes through a series of drag-out and rinsing operations.

At the drag-out tank, electrolyte is spray-rinsed with a dilute solution of PSA and a tin compound, and then returned to the electrolyte circulation tank. This tank is connected to an evaporator and the dilute electrolyte is concentrated by evaporation then recirculated back to the plating tank.

The exit squeeze rolls on the drag-out recovery tank leave the optimum amount of electrolyte on the strip required for 'fluxing' of the tin coating during melting. The film only needs to be dried before the strip enters the flow-melting or brightening unit which is accomplished by passing the strip through a series of hot air jets.

On high speed lines, a second drag-out recovery unit is provided to increase the dilution ratio. This means a recovery ratio of more than 90 % of the drag-out electrolyte is accomplished.

Environmental considerations
Dragged over plating solution can be concentrated and returned to the plating process.

Acid fumes generated during plating and drag-out may be collected by an extraction unit and are usually scrubbed prior to discharge.

2.9.9.5 Differential marking

Differential coatings are shown by marking one side of the strip usually with a solution of sodium dichromate. This is printed onto the strip in a pattern of diamonds, circles or, more commonly, lines. The solution is dried onto the strip and after melting will leave a dull, non-lustrous finish in the areas that have been in contact with the printer.

Environmental considerations
As for other chromium coatings, see Section 2.9.8.10.

2.9.9.6 Reflow – tin brightening

The tin coating deposited on the strip has a dull matt appearance. Reflowing or flow melting is the process used to give a bright lustrous finish. The strip is heated to above 232 °C (the melting point of tin) and then quickly cooled to solidify the coating. Melting is achieved by resistive heating (applying a voltage between two conducting rolls supporting the strip), supplemented by induction heating (which provides 20 % of the total energy).

Figure 2.24: Schematic of flow-melt section

The mixed resistive and inductive heating makes it easier to obtain stable melting conditions, avoiding certain cosmetic coating defects.

Environmental considerations
Energy efficiency and energy losses.

2.9.9.7 Passivation treatments

Passivation is carried out by a chromating treatment, see Section 2.5.17, in order to reduce the thickness of tin oxides formed during remelting. The treatment electrolytically produces a layer containing chromium which prevents subsequent oxidation in air and also improves adhesion of the paint layer.

The operation is performed in a solution of sodium dichromate

Figure 2.25: Schematic of passivation treatment

Environmental considerations
General health and environmental issues for chromium passivation are described in Sections 1.4.4.1 and 2.5.17.

Spent (used, out of specification) solution may be treated in a typical waste water treatment plant or disposed of as hazardous waste.

2.9.9.8 Oiling

Prior to recoiling the treated coil, a thin film of lubricant is applied to the tin plate surface. This film minimises subsequent damage by abrasion, facilitates sorting and aids subsequent lacquering and printing operations.

A pure grade of either dioxyl sebacate (DOS) or acetyltributyl citrate (ATBC) is used. The oil can be added by two methods:

- electrostatically, where a negatively charged oil mist is driven away from similarly charged repeller plates onto the surface of the strip
- emulsion oiling, where a thin, uniform oil film is applied by flooding the surface of the tin plate with a dilute oil-in-water emulsion.

The total oil levels on the strip range typically from 6.0 to 12.0 mg/m^2.

2.9.10 Continuous electrolytic chromium plating activities (electrolytic chromium coating of steel – ECCS)

This is also known as tin-free steel: a low carbon, mild steel, coated equally on both sides with a complex layer of metallic chromium and chromium hydroxides. The processes are described in general in Section 2.5.3, along with the health and environmental issues. Figure 2.26 shows a typical process line layout and Figure 2.27 gives a cross-section through a line. The chromium plating of the steel strip is performed electrolytically in a chromic acid bath. The coating is applied equally to both sides as a complex layer of chromium metal and chromium oxides. The overall process is similar to the electrolytic tin process – the steel strip is passed through the entry section of the line, cleaned, pickled and then treated electrolytically in a solution containing chromic acid, rinsed thoroughly, dried, oiled and then recoiled.

Figure 2.26: Chrome coating line layout

2.9.10.1 Degreasing and cleaning

Cleaning is performed electrolytically in an alkaline bath (see Section 2.3.8) and sodium hydroxide is generally used at concentrations of typically 50 to 90 g/l. Wetting agents and chelating agents are also added to the cleaning agent to improve cleaning performance.

- sodium hydroxide 60 - 65 %
- sodium phosphate 30 - 35 %
- wetting agent 0 - 2 %
- chelating agent 2 - 5 %.

Electrodes
Electrodes are made of mild steel plates. The polarity of the strip can be selected from anodic, cathodic or any combination of the two. The strip is polarised either:

- directly, where the strip passes over a conductor roll, and then travels between two pairs of mild steel electrodes. Current passes from the conductor roll via the strip and electrolyte to the electrodes, or
- indirectly, by grid electrodes where the steel strip travels between two pairs of mild steel plates which form two electrodes of opposite polarity. Current passes from one pair of electrodes via the electrolyte and the strip to the other pair of electrodes.

See Figure 2.18: Electrolytic degreasing

The temperature of the cleaning solution is kept constant by circulating the solution between the cleaning tank and the storage tank with a steam heater coil.

Rinsing
This is thorough to avoid contamination of the pickle liquor pretreatment by the cleaning solution. It is carried out by spraying heated water typically between 150 – 400 l/min.

Environmental considerations
Alkali fumes generated during cleaning are typically collected and scrubbed prior to release.

Spent cleaning agent and waste water from rinsing are sent for waste water treatment before discharge.

Figure 2.27: Typical arrangement of ECCS line

2.9.10.2 Pickling

Sulphuric acid is used for the pickling solution at concentrations of 60 to 115 g/l at ambient temperature. See Sections 2.3 and 2.9.3.2.

Environmental considerations
Acid fumes generated during pickling are usually collected and scrubbed prior to release.

Spent pickling agents and waste water from rinsing are sent for typical waste water treatment before discharge.

2.9.10.3 Chromium plating

See Section 2.5.3 for a general description of chromium plating and the health and environmental considerations.

Pre-dip
Before chrome plating takes place, the strip is passed through a pre-dip tank. This is essential to prepare the surface of the strip for electrodeposition and prevents stains and other surface defects forming on the surface of the strip. It is carried out in a sulphuric acid solution of 0.3 – 0.5 g/l at ambient temperature.

Electroplating
The strip is passed through an electrolyte containing Cr(VI) ions, which are reduced cathodically on the strip surface to form a duplex layer of hydrated chromium oxide and metallic chromium. The current applied is determined according to the strip width, line speed, current efficiency and aimed film weight and flows from the insoluble electrodes to the strip through the electrolyte, and then returns to rectifier through the conductor rolls.

The plating solution is pumped from a circulation tank, passed through a heat-exchanger and then travels up into the bottom of the coating tanks, which contain inert anodes of lead-antimony. It is overflowed from the top part of the tank and then returned to the circulation tank.

A typical plating electrolyte will consists of:

- chromic acid 110 - 130 g/l
- hydrofluoroboric acid (HBF_4) 0.30 - 0.44 g/l
- sulphuric acid (H_2SO_4) 0.60 - 0.80 g/l.

The hydrofluoroboric and sulphuric acids both act as catalysts: they improve the efficiency of the plating process but are not themselves consumed in the process. In the US, the solutions are more usually Cr/sulphuric acid only [73, BSTSA,]. Temperature can have a marked effect on the electrolyte efficiency; the solution is far more efficient at lower temperatures. However, because the electrolyte is heated by the electric current passing through it, the temperature has to be kept constant by the heat-exchanger which cools the solution. In operation the optimum temperature of the electrolyte is 58 +/- 2 °C.

Environmental considerations
The health and environmental issues are described in general in 2.5.3.

Acid fumes are generally collected and scrubbed prior to discharge. The scrubbing solutions may need treatment prior to discharge.

2.9.10.4 Drag-out and rinsing

At the drag-out tank, electrolyte is spray rinsed away and the washings are returned to the electrolyte circulation tank. This is connected to an evaporator where the diluted electrolyte is concentrated and returned the process tank. The amount of spray rinse at the drag-out recovery tank and the capacity of the evaporator are decided from the chromic acid concentration in the effluent.

The chromic acid treated strip must be fully rinsed with water before drying, oiling and recoiling. The strip is sprayed with hot water at the entry and exit ends of the rinse tank to remove any carry-over of electrolyte or water-soluble constituents in the oxide film. Spraying is carried out at 50 – 60 °C with a flowrate of about 5000 – 10000 l/h. Spraying at higher temperatures and pressures could damage the freshly formed film.

Environmental considerations
The health and environmental issues are described in general in Section 2.5.3.

Chromium and other electrolyte components may be recovered by countercurrent rinsing and evaporation of drag-out.

Fumes generated during electrolytic plating and drag-out are collected by an extraction unit and typically scrubbed prior to discharge.

2.9.10.5 Oiling

Prior to recoiling, a thin film of lubricant is applied to the chrome-plated surface. The function of this film of lubricant is to minimise subsequent damage by abrasion, to facilitate sorting and to aid in the lacquering and printing operations. A pure grade of either dioxyl sebacate (DOS) or acetyltributyl citrate (ATBC) is used. The oil is usually applied by an electrostatic oiler. See Section 2.9.9.8.

The aim weight of oil film on the strip is 3.0 – 7.0 mg/m^2

2.9.11 Continuous electrolytic lead coating of steel

The only plant operating in Europe is due to close by 2005 or 2006. No specific information has been exchanged. General information on analogous coil and jig processes can be used for the majority of the activities and issues.

2.10 Sheet processing for aluminium lithography plates

[118, ESTAL, 2003], [38, Ullmann, 2002/3] Substrates for lithographic plates (see Section 1.3.3) must be easily and cheaply prepared, chemically resistant to acid and alkali solutions, and solvents in inks or for cleaning. They must also be flexible for fixing to rollers, physically robust and stable in use for print runs of thousands of copies, with a well defined microroughness and hydrophilicity for retaining and spreading the dampening agent. Aluminium is the substrate of choice as it can be easily prepared by the processes described in Sections 2.10.1, 2.10.2, 2.10.3 and 2.10.4.

2.10.1 Surface graining

Although the surface can be prepared mechanically, it is now more usual to use electrochemical graining. The raw aluminium surface is first degreased (see Section 2.3) and then uniformly corroded by using an AC treatment in dilute nitric acid, hydrochloric acid, or mixtures of these with other acids. This process of graining is a type of pitting corrosion which attacks the entire surface of the aluminium leaving a very uniform rough surface. The depth of roughness can be controlled within wide limits (2.5 - 9 µm) by varying the electrical parameters. Both processing speed and the uniformity of the resulting substrates depend on temperature, flowrate of the electrolyte, geometry of the tank, and other parameters. Combination processes have also been used in graining. In these processes, mechanical graining is followed by electrochemical treatment.

Graining with wire brushes produces the lowest increase in surface area of the plate, and electrochemical graining, the highest. This influences, not only the quality of reproduction and the optical resolution, but also the printing properties (water spreading and length of run). The finer the graining of an aluminium surface, the lower is the mechanical resistance. With wire-brushed aluminium, a second hardening step is not required. However, an anodic oxidation step is essential for electrochemically grained aluminium.

2.10.2 Anodic oxidation (anodising)

Anodic oxidation (as described in Section 2.5.13) involves conversion of the uppermost layer of the aluminium workpiece to aluminium oxide, without affecting the surface topography significantly. Two processes are in general use: sulphuric acid or a phosphoric acid electrolyte. The former leads to smaller pores and thicker oxide layers than the latter.

In general, not more than 5g of oxide is produced per square metre; depending on the roughness of the surface, this corresponds to a layer thickness of about 1 µm. The oxide formed during anodising is X-ray amorphous and an extremely strong adsorbent. The properties of the substrate are greatly improved during this step, i.e. the adhesion to the light-sensitive coating; resistance of the surface to chemicals; its hydrophilicity, hardness and abrasion resistance, and thus the potential of running length. However, the extent to which the aforementioned aspects can be effective depends on process parameters and on the process itself.

2.10.3 Post-treatment

Post-treatment of the oxide with certain hydrophilising solutions has proved advantageous in the production of pre-sensitised (PS) plates. The main purpose of this treatment is to improve the hydrophilicity of the aluminium oxide surface. However, the adhesive properties, the ability to be photo-developed and shelf-life of the plates are all influenced at the same time. Solutions of the following substances have been proposed for this purpose: alkali silicates, phosphonic acids, hexafluorometalates of group 4 elements (titanium, zirconium, and hafnium), heteropolyacids, oxy acids of pentavalent phosphorus, and hydrophilic colloids. All of these compounds coat the surface of the aluminium oxide to generate a very polar covering layer, which improves the hydrophilicity of the surface.

2.10.4 Coating and further processing

Preliminary treatment of the carrier is followed by in-line coating of the plate in a fully continuous process. A solution of the components of the light-sensitive coating in a more or less volatile solvent mixture is applied to the carrier in a defined wet film thickness. The coatings are generally applied with a fishtail die, with a roller coater, or by spraying. The thickness of dry coatings is 0.3 – 5 mm.

The line speed in modern plants is <1 m/s. The length of individual steps is adjusted to this process speed. After drying, the web is automatically inspected for coating defects. It is cut apart, and defective plates are removed. Cutting of the plates requires special attention. Pre-sensitised lithographic plates are available in many sizes up to about 3 m^2 (1500 × 2000 mm).

The finished faultless plates are stacked by using a suitable interleaving paper and packed in lightproof wrapping paper (if necessary, after shrink-film packaging).

The shelf-life required for these pre-sensitised lithographic plates depends on the extent of their distribution. Also, the more diverse the climatic conditions under which the plates are to be stored and used, the more diverse are the requirements.

2.11 Printed circuit board manufacturing

[73, BSTSA,] Printed circuit boards are the basis of electronic sub-assemblies. They are electronic circuits, often complex, with the thin layers of tracking printed onto thin, non-conductive layers. Components such as resistors, capacitors, semi-conductors, mounts for processing chips and memory chips, etc. are added in subsequent operations (not described in this document). Modern electronic equipment demands a very high tracking density which is achieved in 'multilayers' or 'multilayer boards (MLBs)' where multiple conductive layers (cores) are separated by insulating layers called prepregs. A further development of this technique is the HDI (high density interconnect) board.

Processing is a complicated set of individual operations and will vary to produce any specific design of board. Over 40 activity stages may be used in the production of boards, although not all of them will be used for any one board design. Many of these stages have little or no environmental impacts and are only described briefly in the following sections.

In general, the base materials are phenolic paper, epoxy paper or epoxy glass laminates. For special applications, ceramic materials, flexible or flex-rigid materials are used. The base material is clad with copper on one or both sides, with a thickness usually between 5 and 105 µm, depending on design requirements. Metals other than copper may be occasionally used for specific applications, such as aerospace. Examples of the construction of PCBs are shown in Figure 2.27.

The cores are laminated with prepregs, with copper foil outer layers. The cores and the copper foil are patterned and processed in similar ways, and some stages may be repeated to complete a complex multilayer board.

Figure 2.28: Examples of printed circuit board construction

Over 90 % of European production is made by a subtractive method, where copper is removed from the base layer to leave the conducting track. called a connect. Additive or semi-additive processes, which lay down a conductive track are not used often, and are not described.

The following Figure 2.28 shows the production steps involved in creating a typical multilayer board, as shown in Figure 2.35.

The overall process is complicated, with many of the steps being repeated.

The diagram shows first the ancillary operations essential to all PCB manufacture, such as production of the design and preparation of phototools.

The inner layers are created, assembled and the outer layers created around them.

Holes (called vias) may be:

- buried: not visible from the outside and drilled in the inner layers
- blind: visible from one side only and drilled from the outside
- visible and drilled right through.

The holes may be plated on the inside (known as through-hole plating, abbreviated to pth) to provide a connection between layers, see Figure 2.28. Non-plated holes are referred to as non-pth.

Figure 2.29: Flow diagram of typical printed circuit board production process sequence

2.11.1 Preparatory operations

2.11.1.1 Design of board

The printed circuit design is normally developed on CAD software, including reference marks such as locating holes for jigs to hold the board during the various processes such as drilling. The design is transferred to an artwork template called a phototool.

Environmental considerations
Removing large areas of copper slows production, wastes etchant and increases waste and copper concentration in effluents. Also, a PCB etches more consistently if all regions of the board have the same ration of copper to bare substrate. Therefore designs may widen connects, leave unconnected copper in place, or leave large areas of board covered with arrays of small, electrically isolated copper diamonds or squares [139, Wikipedia, 2004].

2.11.1.2 Generation of phototools (photo lab)

There are two ways of applying a design to a PCB: screen printing or photo-printing. Phototools are used in both processes and are made of polyester, or, for extremely high dimensional stability and accuracy, glass. The images are either dia positive (the tracking is shown as a positive image) or dia negative (the tracking is shown as a negative image). The phototools are coated with silver-halide emulsion produced by two techniques, although the photo technique or photo plotting have largely replaced screen printing technology.

Photo plotting uses laser plotters with high resolution to trace the design onto the film with an accuracy of up to 15 µm for trace and space. A development and fixation process follows in a continuous horizontal line.

Environmental considerations
To use as much of the raw laminate as possible, multiple sets of small designs are generated on the phototool by repeat processes. This will result in multiple images on each laminate panel processed.

Film generation: due to the silver content, revenues can be generated of wastes originating from films and developer solutions. Diazofilms, however, are disposed of, as they are not suited for recycling. Alternative processes, such as direct imaging, are not commercially viable.

When using the screen printing process sodium hydroxide solution, aldehydes, dispersions of polyvinyl alcohols, toluene and xylene may be discharged into the effluents.

2.11.1.3 Screen printing

Screen printing is based on the well-known printing technique [90, EIPPCB,]. An ink-permeable screen is stretched on a frame, degreased, rinsed and dried. A photo-sensitive emulsion based on a silver halide and polyvinyl alcohol/acetate is applied and dried. The film is cured with ammonium hydrogen dichromate. The image is applied and developed. If the screens are used again, they are cleaned by an oxidative cleaning process using stripping solutions such as enzymes, sodium hypochlorite, and periodate. Residues may be removed using toluene, xylene or butyl acetate.

Due to higher resolution requirements for the track pattern, the screen printing process is increasingly losing its importance against the photo printing process.

Environmental considerations
Wastes cannot be recovered.

Water-based effluents may be treated if necessary.

Solvents may be used in cleaning the screens.

2.11.2 Production steps

2.11.2.1 Mechanical and chemical preparation

Cut laminates to size
Prior to the application of the photoresist (see Section 2.11.2.3), the blank laminate has to be cut or punched to size and shape, and preliminary holes drilled for locating and initial contact through the board, see board design, Section 2.11.1.1.

The laminate is cleaned to remove the corroded copper surface. A pre-cleaning process provides a clean face for subsequent treatments (as in Section 2.3.4), but for PCBs a level surface is also essential for the high-accuracy circuitry. The cleaning processes are typically set up sequentially in horizontal continuous production lines.

Cleaning
The copper surface is initially cleaned with NaOH or a mixture of tensides and acids (H_3PO_4). This is followed by three further processes [159, TWG, 2004]:

- **Brushing**
  Brushing stations then roughen the board surface with roller brushes of bristles or non-woven abrasives under a water spray to wash away the abraded copper. Bristles can also be nickel silver or bronze. Problems caused by uneven wear can be overcome by oscillating rollers. The surface roughness should be between 1.5 and 2.5 µm. The subsequent adhesion of dry or liquid resists depends on the number of grooves and pores per surface unit.

  The surface is subsequently cleaned (usually on a conveyor system) by spraying in a rinsing cascade (see Section 4.7).

- **Abrasion**
  An inert pumice slurry (SiO_2 72.0 %, Al_2O_3 13.0 %, K_2O 4.2 %, Na_2O 3.5 % (unknown 7.3 %) is sprayed at high pressure to restructure the copper surface to a surface roughness of Rz = 1.6 to 1.9 µm, rather than to remove copper. Following this treatment the surface is rinsed under high pressure (10 bar) and subsequently dried.

- **Chemical roughening or microetching**
  This is spray etching using either copper chloride or a pickle of an acidic sodium persulphate, and for very thin inner cores, is the preferred method, as no mechanical damage of the cores should occur. The persulphate pickle consists of approximately 100 ml/l sulphuric acid and between 70 and 120 g/l sodium persulphate. During the microetch process, the copper value rises continuously. The performance of the etchant is reduced as soon as the concentration exceeds a value of approximately 30 g/l and the solution has to be prepared afresh. During a batch process, the concentrate is either precipitated as copper hydroxide slurry in an alkaline solution, pressed out and discarded as waste, or is recycled electrolytically.

The surface is rinsed in a cascade followed by a drying process.

Excess water is removed from the boards by squeegee rollers, and then residual humidity is evaporated by an almost pressureless preheated airflow.

Environmental considerations
The effluent from the rinsing cascade may be treated through an in-line neutralisation module prior to discharge.

Copper may be mechanically recovered by centrifuging or filtration, and this, coupled with cascade rinsing, can enable recycling of the waste water, and near-closed circuit operation of rinsing.

Where effluents are discharged, they can be treated in a typical waste water treatment plant. However, it is important to remove as much particulate copper as possible at source, as the copper can readily dissolve. If dissolved in acid solutions, it requires neutralisation, flocculation and precipitation; if complexed, it can be more difficult to treat (see Section 2.13.1.1).

Laminate and PCB wastes and off-cuts can be collected by specialist companies for recycling of the metals.

2.11.2.2 Drilling

In modern high density boards, holes are to be drilled as small as possible, often below 0.5 mm. NC controlled single spindle machines are used, but are increasingly replaced by the CNC/DNC controlled multi-spindle machines, as well as laser and the X-ray drilling machines used to generate very high hole densities for HDI technology.

Multi-spindle CNC drilling machines have table constructions which are extremely warp-resistant, relatively light and in addition fast to accelerate and to position. Spindles with air bearings can achieve more than 100000 rpm with individually controlled Z-axis modules.

Environmental considerations
The compressors and air drives produce noise, often at high frequencies. Modern drilling machines are usually contained in cabinets to reduce noise and maintain clean room working conditions.

Wear resistant tungsten carbide drill bits are breakage resistant, and can be resharpened, achieving high drill counts.

The swarf from drilling and routing is only generated in small quantities and cannot be recycled as the metal content is too low.

Entry boards made of aluminium which are commonly used and drills (for which resharpening no longer is possible) can be recycled 100 %. Drill-back boards are either disposed of or returned to the manufacturer. Dusts generated in drilling and routing operations with a remaining content of metals between 10 and 25 % are disposed of as wastes.

2.11.2.3 Generation of the primary image

There are two types of photoresist (or resist) used to produce the track image including the reference marks on the laminates from the phototools (see Figure 2.27):

- liquid resist applied by roller coating
- dry resist applied by lamination.

Inner layers for MLBs may be either structured by screen printing or by dry resist (dry film). The pattern of the outer layers is generally structured by dry resist. In isolated cases, a third process, screen printing, may be used. For photo-printing the three process steps are coating (liquid or dry), exposure and developing. These process steps may be automated and conducted in a continuous process.

Coating

During the first step, the pretreated surface is coated with a photosensitive layer (photo resist) which is available either as liquid resist or as dry resist. For the coating, two different important processes are available: roller coating for liquid resists and lamination for dry resists. Table 2.3 shows the advantages and the disadvantages of both systems

Process	Advantages	Disadvantages
Roller-coating (liquid resist)	Low film thickness (approximately 2 - 12 µm)	Risk of pinhole formation
	Lower pollution in effluents due to lower material usage	Contain more than 50 % VOC-based solvents which may require reduction under Solvent Emissions Directive
	High yield from material used	Potential problems during ultrafiltration of effluents from developer and stripper
	Lower investment	Higher energy requirement
	Low under-etching of copper	Risk of involuntary bonding of inner layers
Lamination (dry resist)	Constant coating thickness because of dry film	Film thickness is generally 37.5 µm, more resist removed creating more effluents and resist waste
	No pinholes	Higher investment
	Low energy consumption as no drier is needed	
	No VOC emissions	

Table 2.3: Comparison of resist layer types for primary imaging [122, UBA, 2003]

- Roller coating (liquid resist). The liquid resist consists of acrylates, photo-initiators and fillers and is dispensed through a metering gap and spread under pressure by a corrugated rubber roller onto the surface of the laminate. Because of the corrugation of the roller, the contact pressure and the solid content of the liquid resist, the coating thickness is adjusted to a thickness of between 2 to 12 µm. The resist is continuously filtered and monitored in its viscosity while being circulated through a storage tank. The condition of the rollers is important as damaged rollers produce defective coatings. The inner layers are coated on both sides and then dried with on-line infrared driers. The conveyor speed is about 2 – 4 m/min with a high yield from the liquid resist. Material losses occur only during the cleaning of the equipment or when changing the resist
- Lamination (dry resist) (Figure 2.30). Dry resists are structured in several layers. In clean room conditions with only yellow light, the photo sensible emulsion is applied by curtain coating on a polyester carrier foil of 25 µm thickness, dried and covered with a polyethylene protective layer. This sandwich can be rolled onto a paper or a plastic roll core from which it is laminated to the surface of the inner layer. Either manual or fully automatic laminators are used, the centre core of which is the roller system. Principal factors influencing the process are: laminating rollers with an aluminium core to maintain dimensional stability, temperature, contact pressure, waviness of the laminate surface, laminating speed and the pretreatment method of the copper surface

Figure 2.30: Application of dry resist

Exposure

The image is photo-printed onto either type of photoresist– either manually or automatically - in imaging equipment in clean rooms under amber light conditions. In Figure 2.30, the phototool (see Section 2.11.2.3) is exposed to UV light which passes through the transparent areas of the phototool, and polymerises the monomer components of the resist by cross-linking. The resulting polymer is resistant to the following development process.

Figure 2.31: Exposure of resist

Developing
The laminate (resist) is developed by spraying with a sodium carbonate solution while passing along horizontal continuous line. This step exposes the final track pattern (tracks, pads with holes, pads for SMDs (surface mount device) and ground planes for the following process (Figure 2.32).

Figure 2.32: Development of resist

The typical development line consists of the main development chamber, followed by a smaller chamber(s) with fresh sodium carbonate supply. This enables the panel surface to be rinsed with clean development solution, reducing the drag-out of contaminated solution into the following fresh water rinsing zone. The development chamber may be equipped for the first 60 % with cone nozzles and for the remainder with fan jet nozzles. The manifolds are equipped with an oscillation to bridge the mechanical effect of the spray nozzles and a better exchange of solution. The fan jet nozzles are to be installed at an angle of approximately 30 - 40° transverse to the direction of the process. In case of multiple nozzle bars, these may be installed against each other.

Screen printing process
In isolated cases non-pth PCBs are still manufactured using screen printing technology. The copper surface of the panel is coated with a special ink applied through a screen, described in Section 2.11.1.3. The exposed copper surfaces will be removed during the following etching process. The pattern is finished; although further processing with solder mask can follow (see Section 2.11.2.11). Screen printing inks may be removed either by solvents or sodium hydroxide solution.

Environmental considerations
Table 2.3 sets out the advantages and disadvantages of the two layer coating techniques.

Liquid resists contains more than 50 % solvents that evaporate causing VOC emissions, which may require reduction by the Solvent Emission Directive [97, EC, 1999, TWG, 2004 #159]

The exposure stage generates no waste or waste water. Cooling water can be recirculated. The development stage can use successive static rinses of developer to reduce drag-out, and use of fresh rinsing water (see Section 4.7).

Removed resist can be filtered from the effluent from the developer stage.

Screen printing inks that have to be removed (stripped) by halogenated solvents can now be substituted by alternatives.

Process tanks are usually equipped with fume extraction and scrubbing to remove generated aerosols.

Waste water s may need treatment including neutralisation and settlement.

Packing and protection of dry resists generates significant volumes of waste. Different types of plastic are used, making separation and return difficult. Some material may be separated and returned for recycling. Due to the elaborate packing requirements, a return to the suppliers is generally not possible. It is possible to minimise the incurring wastes by using liquid resists for inner layers.

2.11.2.4 Plating through holes (pth, through hole plating)

Plating through the holes provides electrically conductive connections between the conductor tracking planes on both sides of a double sided board or between the multiple tracking planes of MLBs. There are usually three stages, desmearing, activation and electroless (autocatalytic) copper plating. However, there is a tendency to replace autocatalytic copper by direct plating (see environmental considerations at the end of this section).

Note: do not confuse this process with through hole construction, which is a type of PCB construction where the wires of components are placed through holes drilled through the board. This has now largely been superseded by surface mounted components.

Desmearing - removal of the smear film
The high drilling and advance speeds cause the drill bits to heat up, causing the drilled polymer residues to smear as films in the barrel of the holes. It is essential to remove these residues or there will be poor adhesion of the metal layer to be deposited. Remaining residues may also lead to later problems by vaporising during the soldering process (out-gassing).

The desmear process is best accomplished by using either potassium or sodium permanganate in several working steps:

- degreasing with phosphoric acid
- deburring with abrasive rollers
- swelling with sodium hydroxide, butyl diglycol and additives
- permanganate process with permanganate and sodium hydroxide
- cleaning process with hydrogen peroxide to prevent undesirable reoxidation.

The etch-back process using concentrated sulphuric acid (96 %) is being superseded by the permanganate process.

A plasma etch process exists but is rarely used.

	Process		
	Desmear (frequently used)	**Etch-back (less frequently used)**	**Plasma (rarely used)**
Equipment used	Horizontal in-line module	Horizontal in-line module	Vacuum chamber
Operation	Continuous	Continuous	Batch process
Medium	Potassium permanganate, alkaline	Sulphuric acid (96 %)	O_2/F_2/HF/Freon
Reaction type	Oxidising	Resin-solvent, sulphonating	Radical reaction
Residues	Potassium permanganate	Dissolved resin (sludge)	Fluorinated surface 'ash'
Speed of action	Fast	Fast	Medium to slow
Number of process steps	3 – 4	2	2 – 3
Effect on adhesion glass fibre/resin	None	Strong	Medium
Suitable for	Epoxy	Epoxy	Polyacrylates, polyester, epoxy
Adhesion of low built copper	Good	Satisfactory	Adequate
Adhesion of high built copper	Satisfactory	Inadequate	Problematic

Table 2.4: Comparison of desmearing processes
[122, UBA, 2003]

Environmental considerations
Table 2.4 compares the processes and residues.

Activation and electroless (autocatalytic) copper plating
See Section 2.5.8.

Direct plating
In direct plating, a conductive polymer layer is applied instead of a copper layer. The usual processes are based on either polymer-carbon or palladium deposition.

The following list shows the sequence and conditions of one of the possible processes (DMSE, direct metallisation system evaluation):

- DMSE conditioner — 60 °C, 3 to 5 ml/l
- rinsing — ambient temperature
- oxidative conditioning ($KMnO_4$, NaOH) — 90 °C 50 g/l of each
- catalysing (catalyst DMSE) — 20 °C 65 %
- fixing (H_2SO_4) — 20 °C 100 g/l
- drying — high temperature.

During the first process steps (conditioning with subsequent oxidation with potassium permanganate) manganese dioxide is formed. Manganese dioxide reacts with a monomer compound (a thiophene derivate) during catalysis. In the fixing bath, the sulphuric acid causes the monomer compound and manganese dioxide to react to form a conductive polymer layer. This layer serves as a conductive layer during the subsequent electrolytic copper plating process.

Environmental considerations
Autocatalytic copper baths have a limited lifetime before they require complete replacement. Disposal of the baths is difficult (see Section 2.5.8). They are difficult to use, inherently unstable and use formaldehyde and complexing agents including EDTA, which are carried over in waste waters. While autocatalytic copper, especially with EDTA, was being replaced by 'direct plating', the high technical standards required for modern HDIs has lead to a resurgence in the use both of the autocatalytic process and the use of EDTA. However, the use of direct plating is increasing again, and about 60 % of the autocatalytic copper baths have been replaced by direct plating [122, UBA, 2003].

Desmearing has used chromium salts. However, they can now be substituted with potassium or sodium permanganate (see the direct plating process description in the paragraph above).

The direct plating baths containing complexing agents have to be batch treated or segregated and treated separately. Rinse-waters containing palladium are treated to extract the metal. The rinsing water can be countercurrent cascade (see rinsing, Section 4.7). After dealing with the complexing agents, effluent may treated in a typical waste water treatment plant. The hydroxide sludge may be recycled as it has a high metals content (see Section 4.17).

2.11.2.5 Electroplating of conductive pattern

Following the structuring process of the primary image, electroplating processes are used for:

- build-up (increasing of layer thickness) of conducting structures (primary image)
- protection of a copper surface against the etching medium (etch resist)
- plating of contact fingers with precious metals.

Figure 2.33: Copper electroplating

Pre-cleaning, deoxidation and acid
The panels that so far have been processed either by screen or by photo printing are now treated to eliminate any residues of grease, finger prints, etc.(see Section 2.3) They are first pre-cleaned in acidic, in alkaline or in neutral solutions. The open copper surface (conductive pattern) is then deoxidised either with sodium persulphate solutions or sulphuric acid/hydrogen peroxide solutions. Between 0.5 and 1 µm copper are removed. The copper surface is finally acid dipped to provide a freshly activated surface for plating.

Electrolytic deposition of copper
Generally, the primary image is built up by a minimum of 20 µm on top of the base copper surface where the surface is not protected by the plating resist, see Figure 2.33 (proportionately less within the barrel of the holes). For details, see Section 2.5.1

Etch resist – tin electroplating
In order to protect the electroplated primary image against the attack of etching media the copper surface is covered with a tin layer (Figure 2.34), described in Section 2.5.6.

Figure 2.34: Tin electroplating

Electroplating with gold or other precious metals
Contact fingers for plug connectors are frequently gold plated. In rare cases, they are finished with rhodium, ruthenium or palladium. See Section 2.5.7.

Environmental considerations
Electrolytes for etch resists were generally based on lead- and tin fluoroborate solutions. Several Directives restrict the use of lead in products, and by 1 July 2006 lead additives in electroplating baths for PCB production will removed to use 100 % tin depositions. (The Directives are:

- the End-of-Life Vehicles (ELV) Directive [99, EC, 2000]
- the Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Directive [96, EC, 2003] and
- the Directive on the Restriction and Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (ROHS Directive) [98, EC, 2003]).

In order to satisfy customer requirements for niche products (reflow boards) with 10 µm deposits of tin/lead (60/40 %) electrolytes are still used, but with reduced lead content.

The manufacturers of PCBs and their chemical suppliers are in a position to change to lead-free electrolytes rapidly.

Chemical coppering may be replaced by palladium, graphite or conducting copolymers, which are so-called ‘clean technology’ techniques.

To prevent deterioration of the workplace atmosphere, process tanks may be equipped with fume extraction to remove generated aerosols.

Effluents may require treatment in a waste water treatment plant. These treatments include filtering, neutralisation and settlement.

2.11.2.6 Inner layer bonding adhesion

Oxide processes have been commonly used and are described below. However, other processes are now emerging (sometimes referred to as oxide alternative treatments). One type creates a copper azole complex at the surface. Developments of these processes are rapid and driven by ever-increasing higher technical requirements [159, TWG, 2004].

The copper surface on inner layers is oxidised to Cu(I) to improve the adhesion between cores and prepregs and to prevent subsequent delamination (separation of multilayer boards). The oxide layer of 0.5 – 5 µm is formed by one of two processes:

- the brown oxide process is most commonly used and consists of hydrogen peroxide, organic additives (for passivation) and chloride (in mg quantities only), running at 30 °C
- the black oxide process is carried out in a solution of sodium phosphate (Na_3PO_4), sodium hydroxide (NaOH), and sodium chlorate ($NaClO_2$) or hypochlorite (NaOCl) at 80 °C.

Effluents can be minimised by ensuring the concentration of the individual components is maintained by additions equalling the evaporation rate.

Thorough rinsing is necessary after the process (see Section 2.4)

Environmental considerations
The brown oxide process is increasingly used as it runs at lower temperatures and does not use chlorate or hypochlorite.

The process may need air extraction.

Effluents can be minimised (see above) and treated in a typical waste water treatment plant.

A new bath is made up at approximately 24 months intervals, and can be discarded after batch treatment by alkaline precipitation.

Oxide alternative treatments reduce consumptions of chemicals and water and generation of waste.

2.11.2.7 Lamination

Both the laminates and the insulating layers (the prepregs) have to be bonded strongly and using oxidised copper surfaces (see Section 2.11.2.6) prevents delamination of the finished board. The pre-oxidised cores of the multilayer are laminated with bonding sheets (prepregs) and copper foils (outer layers), see Figure 2.35.

The prepregs are shaped sheets of pre-polymerised epoxy resin reinforced with glass fibre. They liquefy under the influence of pressure and temperature and bond with the inner cores.

Figure 2.35: Schematic of a multilayer board

The principal working steps for the lamination process are:

- lay up (registration) in the lay-up station
- lamination in a vacuum press
- destacking of the lamination tool
- trimming of the flash on the rim of the MLB.

Environmental considerations
Offcuts from laminating and trimming can be recycled to recover the metals via specialist companies.

2.11.2.8 Resist stripping

After electroplating, the photoresist film has served its purpose of defining the circuit image and is, therefore, completely removed from the board surfaces (Figure 2.36).

Figure 2.36: Stripping of dry film

Resist strippers are designed to strip fully both aqueous dry film and liquid photoresists. The resist strippers have been formulated in order to remove the resist rapidly without attacking the copper or the tin/tin-lead. Controlled swell characteristics minimise lock in between fine tracks.

- typical operating temperature 30 °C [159, TWG, 2004]
- dwell time approximately 60 - 120 seconds.
- solution dilute alkali (NaOH or KOH 10 - 20 g/l) with organic additives such as butyl glycol or butyl diglycol, although in Germany systems are often run without organic additives [159, TWG, 2004]

Environmental considerations
Copper emissions, and COD from the soluble organic additives.

The stripper breaks down the film into large particles, which are easily removed from the effluent by filtration. The effluent may be concentrated using filtration and evaporation, with distillate being sent to waste water treatment (for COD) and concentrate being managed as a hazardous waste.

To prevent deterioration of the workplace atmosphere, process tanks may be equipped with fume extraction to remove generated aerosols.

Waste waters may require treatment in a treatment plant. These treatments include filtering, neutralisation and settlement.

2.11.2.9 Etching

Etching is undertaken to completely remove the base copper thus leaving only the circuit pattern which is protected by the tin/tin-lead deposit (etch resist), see Figure 2.37. Typically, modern etchants will remove copper at 5 to 50 microns per minute at 50 °C.

The type of etchant used, the equipment in which it is used and the rate of etch is of great importance, as they all influence the amount of undercut that occurs. The undercut is where copper is dissolved from beneath the metal etch resist, producing an overhang of the metal resist.

Figure 2.37: Etching

The following etchants are in use:

- ammoniacal etchants: ammonium salts (chloride, sulphate, carbonate): PCBs that have been made resistant by deposited metals, i.e. tin (metal-resist technology) are almost exclusively used in this process, and it is frequently used. Atmospheric oxygen acts as an oxidising agent
- acidic etchants: copper(II) chloride solution used as a starter solution (approximately 30 g/l Cu), attacks metallic copper in the presence of HCl and forms copper (I) chloride (CuCl). In the presence of hydrochloric acid (200 – 240 mg/l) and hydrogen peroxide, the inactive copper (I) is oxidised to copper (II). It is used for inner layer etching, single-sided, double-sided and multilayer non-pth boards
- hydrogen peroxide/sulphuric acid are used for micro-etching and as a replacement for persulphate sulphuric acid
- acidic, ferric chloride ($FeCl_3$) is now rarely used.

Etching is performed predominantly in horizontal in-line installations. Those PCBs that have been made resistant by deposited metals, i.e. tin (metal-resist technology), subsequently are almost exclusively processed in ammoniacal etchants. The bases are ammonia compounds like ammonium chloride, ammonium sulphate and ammo-nium carbonate. Aerial oxygen serves as oxidation agent. The etching solution has the following parameters [159, TWG, 2004]:

- pH: 8.0 - 9.5
- temperature: 20 - 45 °C.
- copper: 145 - 170 g/l
- halide: 235 - 265 g/l; content of chloride 4 – 4.5 mol/l
- redox potential: about 600 mV.

Ventilation is likely to be required to remove ammonia and achieve a comfortable work environment, as well as meeting health and safety requirements. A controlled balance is necessary. Excessive ventilation will reduce pH and ammonia levels; insufficient ventilation will allow excessive fumes and an increase in pH and ammonia. Ideally, the ventilation should be dedicated to the etch line only.

Environmental considerations
Processes are available to recover significant amounts of copper and minimise etchant top up as well as storage and transport of hazardous solutions.

Where ammonia etchant is used, process tanks may be equipped with fume extraction to remove generated aerosols and fumes to maintain the workplace atmosphere within health and safety levels. Fume extraction may require scrubbing, which will increase ammonia levels in the effluent.

Effluents may require separate treatment prior to a typical waste water treatment plant, depending on etchant chemistry.

Etching solutions are generally returned to suppliers or external companies for processing. This involves exchanging used bath solutions for new ones, with handling and storage. Internal reprocessing may be possible with additional recycling modules.

Acidic etching solutions: generated concentrates in the acidic etching process (hydrochloric acid, copper chloride and hydrogen peroxide) are recycled by external suppliers or contractors. By optimum management of all parameters and by enriching the copper, these wastes can be sold. The regenerated hydrochloric acid can be re-used in the process. Other methods of recycling have not proven to be successful.

Ammonia etching solutions: processes are available to recover significant amounts of copper and minimise etchant top-up as well as storage and transport of hazardous solutions, see Section 4.15.7.

2.11.2.10 Tin stripping

This process is now typically undertaken in a horizontal mode as a two-stage tin lead stripping technique. The first stage strips to the intermetallic layer, then the second stage strips the intermetallic layer thus leaving a blemish-free copper surface. Hydrogen tetrafluoroborate, tin fluoroborate or nitric acid solutions are used:

- stage 1: temperature and immersion time 25 – 35 °C for 20 – 60 seconds
- stage 2: temperature and immersion time 25 – 35 °C for 10 – 30 seconds.

Figure 2.38: Stripping of tin resist

Environmental considerations
To prevent deterioration of the workplace atmosphere, process tanks may be equipped with fume extraction to remove generated aerosols.

Waste waters may require treatment in a treatment plant. These treatments include filtering, neutralisation and settlement. Internal reprocessing has not proven effective for the quantity of metal recovered.

2.11.2.11 Application of solder mask

After the stripping of the etch resist, the unprotected copper surfaces on the PCBs needs protection from corrosion, and from solder bridging (solder making unwanted connections between tracks) during the soldering process when components are added to the board. All copper portions which are not required in the assembly process are covered with an insulating resin matrix (see Figure 2.39 and Figure 2.40). Several methods are available, the most important ones being screen printing and curtain coating.

Screen printing is described in Section 2.11.1.3. The difference here is that a solder mask is applied. However, this technique is not normally used for high volume production.

Figure 2.39: Coating with solder mask

Curtain coating is more efficient and used for high production volumes. The panels are passed on a horizontal belt (at approximately 20 m/min) through a curtain of solder mask. After it is tack cured it is exposed through a photo stencil (similarly to etch resist, see Section 2.11.2.5). As in developing etch resist, the non-exposed surfaces are selectively stripped in a developer solution of sodium carbonate or ethyl glycol: aqueous alkaline masks are increasingly used. The panels are then rinsed, dried and cured in line, see Figure 2.39.

Figure 2.40: Curtain application by and curing of solder mask

Environmental considerations
Residues originating from developing photosensitive inks and masks are disposed of. The containers in which lacquers have been supplied may still have residues of their contents after emptying. These containers may be collected for recycling.

2.11.3 Additional surface finishing activities

There are several surface finishes: Hot Air Solder Level (HASL), Organic Solderability Preservative (OSP), Electroless Nickel Immersion Gold (ENIG), Immersion Silver (ImmAg), Immersion Tin (ImmSn), Reflowed Tin/Lead, Electrolytic Nickel Gold, and Electroless Palladium. Some of these are described below and in Sections 2.5.7 and 2.5.9. The selection of which steps are applied depends on specifications and subsequent process requirements.. As this industry develops rapidly, further information can be found on industry websites. [159, TWG, 2004].

The application of a solder mask leaves areas (called pads and lands) for the surface mounting of components. These surfaces need protecting, usually by Ni/Au, if the soldering of components is not carried out immediately.

Figure 2.41 Hot air levelling

2.11.3.1 Solder application

This is also called Hot Air Leveling (HAL) or Hot Air Solder Leveling (HASL). After pre-cleaning (degreasing, deoxidation and drying), the boards are immersed in a flux (rosin) bath, followed by dipping in a eutectic tin-lead bath at approximately 240 °C. The molten tin-lead is blown out of the holes under high pressure. This hot air knife levels the tin-lead deposit, with a thickness of about 1 – 25 µm., as in Figure 2.41. The boards are rinsed and dried.

Environmental considerations
Rinsing produces effluents containing thermally cracked fluxes and therefore has a chemical oxygen demand.

Fume extraction may be required.

The replacement of tin-lead solder used in the HAL process will be finalised by 1 July 2006 to meet the requirements of the ELV Directive [99, EC, 2000] and the ROHS Directive [98, EC, 2003]. Alternatives are either lead-free solders or electroless plating of tin, nickel/gold or organic substances, which protect the metallic copper of tracks and holes from dirt and oxidation and maintain their solderability.

The resulting dross and solder has a commercial value and is returned to the suppliers for external processing.

2.11.3.2 Nickel gold and/or tin

After surface preparation, a layer of electroless nickel is applied (see Section 2.5.8), followed by an immersion gold coating (see Section 2.5.9) [159, TWG, 2004].

Environmental considerations
Precious metals can be recovered.

2.11.3.3 Organic passivation

Organic passivations are increasingly used on horizontal moving lines. A protective layer of 0.2 – 0.3 µm is deposited out of a solution of acetic acid, imidazole derivates and ammonium compounds. This layer is removed by a flux immediately prior to the soldering process.

Environmental considerations
Rinsing waters and concentrates can be treated in a waste water treatment plant. Prior separation and/or treatment may be required to prevent complexes being formed with metals.

2.11.3.4 Other activities – Stripping (de-metallising) racks and plating baskets

The plating racks and plating baskets must be regularly stripped of metal build-up (see Section 2.3.9). Carriers used in electroless copper plating are usually stripped in sodium persulphate solutions. Metal carriers which have been electroplated with copper and tin are stripped chemically, very often with nitric acid or in an anodic process.

2.12 Utility inputs

The utilities used in surface treatment include natural gas, propane gas and/or liquefied propane gas (LPG), fuel oil, coal, electricity and water [128, Portugal, 2003].

2.12.1 Energy

The energy uses are described in Section 1.4.3. Electricity is used in the form of direct current for the electrochemical processes. Gas, oil, coal and/or electricity can be used for process heating, depending on availability and cost.

Electricity is also used for process cooling and fume extraction. Gas and/or electricity are used for the drying of surface treated work.

The range of the typical proportion of energy consumptions per usage for a sub-contract acid zinc plating shop are:

- direct current for pretreatment and zinc plating 20 – 40 %
- process heating for pretreatment and zinc plating 20 – 40 %
- process cooling for zinc plating 0 – 17 %
- fume extraction 5 – 13 %
- drive motors, drying, space heating, lighting 13 – 40 %.

2.12.1.1 Electricity

Energy can be drawn from three-phase supplies and/or stepping down from high voltage supplies. These AC supplies are rectified to DC power for the electrochemical reactions within the installation via a system of bus bars (usually aluminium or copper) between the rectifiers and the anodes. There can be significant energy losses associated with these activities which are highlighted in Section 1.4.3.

The electrical power consumption in the electrochemical reaction per m^2 of surface treated in the process can vary according to the process chemistry. Some processes, such as acid zinc are more power efficient than others (such as cyanide zinc) where energy is lost in electrochemical side reactions (in this case, the oxidation of cyanide).

2.12.1.2 Fossil fuels and process heating

Many of the process vats have to be heated above ambient temperatures to operate efficiently. Oil and gas (and possibly in some cases, coal) are used as the main heating sources for process solution. Vats are often indirectly heated by a hot liquid circulating through heating coils. High pressure hot water systems (where the water can be circulated under pressure and at temperatures above 100 °C), and thermal fluid systems (oils which can also be run at temperatures above 100 °C) can provide a greater energy input for the space used, and may be required where process operating temperatures are close to 100 °C. Unpressurised hot water can be used where process temperatures are below 85 °C.

Leakages from water-based systems do not usually damage process solutions, but may dilute solutions beyond economic recovery. Thermal fluid leaks can require the complete replacement of process solutions, but are more easily observed.

Burners may be installed to heat tanks directly [128, Portugal, 2003]. Individual electric tank (immersion) heaters are widely used for process lines with small tank volumes (such as precious metals, and reel to reel), and may be used in manually operated lines with larger tank volumes but low throughputs or to assist other systems to achieve operating temperatures.

Energy use depends on the operating temperature required for the process to operate efficiently and heat losses from the system.

In electrochemical processes, heat also comes from the passing of current through the solution, and some chemical processes may be exothermic.

2.12.1.3 Cooling of process solutions

Many processes need to be maintained within a temperature range for optimum efficiency of quality of treatment and minimising breakdown of process chemicals. They may require heat input before starting to process (such as after a shutdown period overnight), but current passed during the electrochemical reactions or some chemical reactions may heat the solution beyond the range required. More information is provided in [85, EIPPCB,]. There are three common systems used in surface treatment:

- the simplest cooling system is once-through with water running once through cooling coils in the vats and discharging the water to foul sewer or surface water: water may come from the town supply, a nearby river or a borehole extracting groundwater. Water may also be recycled from other uses in the installation (such as used rinse-water or treated effluent) before discharge. The water used may require treatment before use, such as filtration of river or groundwater. These systems have the highest water usage and will be one of the biggest uses of water in an installation
- in recirculating cooling tower systems, the cooling water is recycled constantly through a cooling tower. However, running the water over the cooling tower maintains a high dissolved oxygen level which can cause corrosion within the system and evaporation of water at the tower can cause the build-up of suspended solids. The recirculating water may therefore require treatment to prevent corrosion and some of the water must be discharged periodically to prevent build-up of excess dissolved solids
- in closed systems, where the coolant is not in contact with the outside air. This minimises corrosion and there is no build-up of dissolved solids. The cooling system may be refrigerated or pass through fan-cooled radiators.

Electricity is also consumed in cooling systems for pumping and for chilling in refrigerated systems.

2.12.1.4 Other energy requirements within the installation

Electricity is also used for ancillary equipment, see Section 1.4.3 Energy use in the heating, cooling and ventilation of work and storage spaces will depend on the installation construction, the location (such as northern or southern Europe) and the heat and water vapour losses as well as fumes from the process lines.

2.12.2 Water

Water supply and quality is critical in this industry. It is can be used in cooling (see Section 2.12.1.3) but its other large use is in rinsing between process stages to prevent contamination of the next process, overreaction at, or staining of, the workpiece or substrate (see Section 2.4). The use of the water determines the quality required and the source(s) that can be used, and an installation may have more than one water source for different purposes. Water sources are:

- borehole
- river
- towns (mains) water
- recycling from other uses in the installation, such as rinses or treated effluents.

2.13 Abatement of potential releases to the environment

This section summarises abatement treatment options for potential releases. The main releases are described in Section 1.4.4. Potential environmental releases are identified as key environmental considerations for each activity described in the preceding sections of Chapter 2. These are:

- the emission of pollutants in waste waters
- the production of hazardous waste
- the emissions to air.

Emissions to air are the least significant of these. [104, UBA, 2003] Any release may require treatment to meet environmental regulations (IPPCD, art 9 and art 10 [1, EC, 1996]), including local requirements (environmental quality standards or legislation) [121, France, 2003].

2.13.1 Waste water

Installations for surface treatment by chemical and electrolytic activities are predominantly water-based and generate significant quantities of effluents containing both inorganic and organic pollutants. The wide range of processes and of raw materials means that effluents are complex and vary in composition by time, process and plant.

The most effective method for preventing pollutants entering the water environment is minimisation of the loss of materials. The water-based processes lose their materials by drag out into rinse-waters, and minimisation of these material losses in rinsing is discussed in the sections describing methods for rinsing and drag-out control, Sections 2.4, 4.6 and 4.7. Minimisation of water usage is also discussed in these sections.

The following issues form the basis for selecting the most appropriate means of waste water treatment and for setting emission limit values [111, ACEA, 2003] [3, CETS, 2002]:

- the type of processes which give rise to the waste water
- the volume and the composition of the waste water
- the fate or use of the waste water discharge (i.e. internal or external re-use, discharge to municipal waste water treatment, or direct discharge to surface waters) and the associated quality standards or requirements (environmental: receiving water and/or sewage sludge standards or production requirements) [111, ACEA, 2003]
- regulatory discharge requirements
- the composition of other streams discharging to the same watercourse or foul sewer (this may be for the consideration of the regulator)
- wider environmental impacts of adopting any particular process (for example, high energy consumption for little environmental gain).

Waste water treatment is described extensively elsewhere, such as generally in [87, EIPPCB,] and specifically for this sector [6, IHOBE, 1997, 13, UNEP, et al., 2002, 21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002]. The following sections (Sections 2.13.1.2 to 2.13.1.15) are therefore a brief description of the usual contaminants and the activities used to treat them.

Waste water is contaminated by used reagents and the breakdown products from the processes. The main ingredients of concern are metal ions (cations), which are conservative, see Section 1.4.4.1 and toxic anions such as cyanide or chromate. Some of the waste water treatments themselves may produce contaminants that require further treatment, so any or all of the following categories of constituents may be present and are discussed in this section [21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002] and see Section 1.4.4:

- organic materials (Section 2.13.1.2)
  - immiscible – non-halogenated oils, greases, solvents
  - immiscible – halogenated oils, degreasing solvents, paint solvents
  - soluble – wetting agents, brighteners, organic ions and ligands, e.g. acetate, EDTA (Section 2.13.1.8), organic materials expressed as COD
  - AOX – potentially formed in effluent treatment
- particulates suspended solids – metal hydroxides, carbonates, powders and dusts, film residues, metallic particles, etc. (Section 2.13.1.4)
- acids and alkalis (Section 2.13.1.3)
- metals – soluble anions from process activities (Sections 2.13.1.5, 2.13.1.6 and 2.13.1.7)
- nitrogenous materials – NH_4^+, NO_3^-, NO_2^- (Section 2.13.1.9) from greasing, scouring, coating, phosphate coating, heat treatment, chemical nickel plating, etc.
- cyanides – CN^-, SCN^-; from degreasing, coating, etc.(Section 2.13.1.10)
- fluorides –from scouring, passivation, polishing, coating, etc.(Section 2.13.1.12)
- phosphated compounds – from degreasing, phosphate coating, brightening, chemical nickel plating, etc.(Section 2.13.1.13)
- sulphides (Section 2.13.1.11)
- other salts – Cl^-, SO_4^{2-}, K^+, Na^+, Ca^+.(Section 2.13.1.14).

All contaminants need either or both:

- chemical treatment to destroy or change them to less harmful chemical species, or more readily managed or removable chemical species
- separation from the water to predetermined levels. The removal of the contaminants from water can be by filtering and/or settlement techniques, followed by flocculation at the correct pH and settlement.

In some cases, the whole waste water treatment plant can operate with mixed waste streams. With some substances, it is preferable to segregate the waste water streams for individual treatment prior to separate discharge, or subsequent mixed treatment.

Treatment may be by batches or continuously for the whole or portions of the flow [3, CETS, 2002]. Batch treatment may be easier to control and supervise, but requires more capital plant capacity to contain the flow to be treated and may require more direct supervisory time. Continuous treatment requires more sophisticated control systems and their consequent maintenance.

Figure 2.42 describes the layout of a typical waste water treatment plant.

Figure 2.42: Flow diagram for a typical waste water treatment plant
[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002]

Separation is normally by removing the contaminants from the water, but can also be by removing the water from the contaminants by:

- evaporation, with or without condensation of the water vapour, with a residual sludge
- by reverse osmosis, providing a purified, but not pure, water and with a waste water, which contains the concentrated impurities.

The residual concentrates may in turn be reduced to a solid by the addition of other materials or the evaporation of the remaining water [3, CETS, 2002].

2.13.1.1 Treatment techniques

Various treatment techniques are mentioned in the following sections. Some of them are also used for process solution maintenance, treatment of incoming water and for treating waste waters prior to recycling, see Section 2.7.

2.13.1.2 Organic materials

Immiscible organics
These are split into two groups:

- non-halogenated - oils, greases, solvents
- halogenated - oils, degreasing solvents, paint solvents.

These may first be reduced to their solubility limit by physical separation, such as flotation (such as for oils, electropainting solids) or for volatile substances, by liquid/liquid phase separation. For volatile organics, when levels below the solubility limit are required, two options exist [3, CETS, 2002]:

- air stripping, with removal from the air, e.g. by activated carbon, to circa 1 mg/l and final polishing by passing the waste water through activated carbon
- oxidation to carbon dioxide (and halogen acid in the case of halogenated organics) using UV irradiation and hydrogen peroxide addition.

Soluble organic materials
Wetting agents, brighteners, organic ions and ligands, e.g. acetate, EDTA, etc.

Sequestering agents increase the difficulty in removing metals by flocculation and settlement by complexing them and, if in surplus, may solubilise metals in the outside environment [22, Fraunhofer, 2002]. The concentration of miscible organics may be reduced by oxidation (such as by hypochlorite) by UV irradiation and hydrogen peroxide addition (typically 30 minutes), or their deleterious effects reduced by the addition of a benign metal salt, e.g. calcium chloride/hydroxide [3, CETS, 2002].

Reduction of COD
Dissolved organics in waste water raise the chemical oxygen demand (COD). The types of compounds present have highly variable breakdown rates, both chemically and biologically. Upstream prevention is usually the easiest option in reducing COD load.

Where COD requires treatment, biological treatment by arranging discharge to the municipal waste water treatment plant is usually the easiest treatment option. Note, however, some compounds in effluents can be resistant to biological oxidation, and it may be necessary to test the biodegradability of the effluent [121, France, 2003]. In some circumstances, chemical treatments may be necessary and they include [21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002]:

- physico-chemical treatment
- chemical emulsion breaking
- adsorption on activated carbon or other similar materials
- membrane techniques
- concentration by evaporation
- oxidation techniques using hypochlorite, peroxide, etc.

AOX
Organic chlorine compounds can potentially be formed in effluent treatment when hypochlorite or chorine are used as the oxidising agents.

2.13.1.3 Acids and alkalis

Acid and alkali discharges usually require pH adjustment to a range dependent on the receiving water or sewer before discharging. Continuous flow streams of opposite pH may be partially neutralised by mixing together. Batch discharges such as end-of-service life process solutions may be stored and mixed with solutions of opposite pH.

The chemistries of effluent pretreatments, such as reduction of hexavalent chromium or oxidation of cyanide, require a pH close to that of the originating process solution and are usually carried out prior to neutralisation.

Usually, pH control is on a continuous flow basis with automatic controls, although some discharges are treated on a batch basis.

2.13.1.4 Particulate material

Metal hydroxides, carbonates, powders and dusts, film residues, metallic particles, etc. may be removed by settling or filtration, see Section 2.13.2.1.

2.13.1.5 Metals – soluble anions

The concentration of metals re-use or for recycling, either directly or after further treatment, may be viable, depending on the chemistry of the solution and the technique used. Techniques are described in Section 2.7. The capture of precious metals, e.g. platinum, gold, silver, rhodium and ruthenium may be achieved from waste water by electrochemical recovery or by ion exchange (see Section 2.7.6 and 2.7.8 with the subsequent sale of the loaded resin or the concentrated regeneration liquor stream to specialist recyclers. The reclamation of other cations from waste water streams may be carried out individually or as a composite of several metals. Figure 2.43 shows an example of a treatment plant using ion exchange.

Where multiple processes are operated and where metal recycling is carried out, it may be preferable to concentrate or precipitate the metals arising from different metal plating lines in segregated streams. This may improve the economics and/or the practicalities of recovering the metals.

Figure 2.43: Example of waste water treatment plant using ion exchange (Productmetal S.A. and Agence de l'eau Seine-Normandie)

2.13.1.6 Reduction of oxidation state of metal ions

In some cases, it is necessary to reduce the oxidation state of the metal as the higher oxidation state(s) may not be readily flocculated and precipitated by pH change [3, CETS, 2002]. For instance, the reduction of Cr(VI) by sodium dithionite:

$$4\ Na_2Cr_2O_7 + 3\ Na_2S_2O_3 + 13\ H_2SO_4 \rightarrow 4\ Cr_2(SO_4)_3 + 7\ Na_2SO_4 + 13\ H_2O$$

2.13.1.7 Precipitation of metallic floc

The multivalent metal ions are most conveniently removed by precipitation as the hydroxide and concentrations of individual metals in the post-settlement effluent well below 1 mg/l are achievable in theory. As the transition metals are amphoteric, there is a minimum solubility requiring careful pH selection and control (Figure 2.44):

Figure 2.44: Variation of solubility of dissolved metal with pH

Simultaneous removals of several metal ions to very low levels may require selection of different pH values and settlement sequentially. The treatment of segregated streams may be preferable to sequential pH adjustments with intervening solids removal stages. The pH may require further adjustment prior to discharge.

The precipitated metals may be separated by settling. There are various types of separator or settlement tank such as [21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002, 87, EIPPCB,]:

- longitudinal
- upward flow radial
- laminar.

The use of an anionic settling aid (a coagulant with high ionic charge density, such as ferric ions, aluminium chlorohydrate) or a polyelectrolyte may be beneficial in coagulating a stable floc and optimising settlement. They also assist with any subsequent sludge dewatering, see Section 2.13.2.1.

For low discharge levels (for example, below about 3 mg/l for zinc), the effluent will require polishing (tertiary treatment) by filtration using sand, mixed media, cartridge or pressure filters. For small discharges, direct filtration of the suspension instead of settlement may be more cost effective.

The settled floc or filtrate will contain about 5 % solids and is normally further concentrated by dewatering (see Section 2.13.2.1).

For residual metal ion concentrations below that achievable by hydroxide addition alone, insoluble sulphide based salts may be used in conjunction with post hydroxide addition. Dithio-carbamate (DDC) is one of a range of suitable materials which are capable of reducing the concentration of soluble transition metals to below 0.1 mg/l.

2.13.1.8 Complexing (sequestering, chelating) agents

Sequestering agents, particularly EDTA are being used in increasing quantities again in the printed circuit board industry to achieve the high specifications being demanded in modern printed circuit technology [22, Fraunhofer, 2002].

The success of precipitation processes is dependent on the reaction between the soluble metal ion and hydroxide. Complexed metals present problems as hydroxides are difficult to form and the presence of complexing agents can be a cause of failure in waste water treatment plants (i.e. breach of operating limits for metals in the effluent). Waste water streams containing the cyanide (which is a complexing agent) may be easily treated (see Section 2.13.1.10). Other sequestering agents present in a number of cleaners and proprietary electrolytes are more difficult to overcome. Where complexing agents are a problem, metal precipitation may be possible with the use of calcium hydroxide in place of sodium hydroxide or by the addition of calcium or magnesium chlorides which preferentially complex with the agent. Extensive prior digestion (>30 minutes) with strong oxidising agents has been found to be beneficial in reducing the effect of sequestering agents but will oxidise chromium and manganese which then require subsequent reduction prior to precipitation where these metals are present. Alternative organic removal treatments, e.g. activated carbon and non-ionic resins, prior to precipitation may be environmentally sound. Microbiological oxidation of organics remains a theoretical possibility.

2.13.1.9 Nitrogenous materials

Compounds containing nitrogen such as NH_4^+, NO^{3-}, NO^{2-} come from degreasing, scouring, coating, phosphate coating, heat treatment, chemical nickel plating, etc. [21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002].

Ammonia
If recovery by steam stripping is not economic, then ammonia may be oxidised to nitrogen and water with sodium hypochlorite. Any excess hypochlorite can be reduced using sodium sulphite. Ammonia can also be oxidised biologically, usually in a municipal waste water treatment plant.

Oxidation of nitrites
Nitrites can be oxidised with sodium hypochlorite at pH 6 with control of rH, usually automatically. It can also be oxidised with hydrogen peroxide to nitrate [113, Austria, 2003]. Nitrites can be reduced to N_2 with sodium bisulphite at pH 2; in this case, control by rH is not possible [121, France, 2003]. In an acid solution, nitrite can easily be reduced to nitrogen gas by using sulphamic acid [113, Austria, 2003].

Environmental considerations
AOX may be formed when using hypochlorite solution [113, Austria, 2003].

2.13.1.10 Cyanides

Cyanide (CN^-, SCN^-) from degreasing and coating may be oxidised. The cheapest and most widely used option is hypochlorite or chlorine gas used at high pH, which first oxidises the cyanide to sodium cyanate, and secondly to ammonium and carbonate after pH neutralisation (about pH 8.5). Any excess hypochlorite can be reduced using sodium sulphite. Sodium hypochlorite solution can be used, or chlorine gas can be used to generate hypochlorite ions *in situ* at larger facilities. Other oxidising agents such as hydrogen peroxide can be used, with pH varying according to oxidising agent [113, Austria, 2003] [159, TWG, 2004].

Environmental considerations
AOX may be formed when using hypochlorite solution or chlorine gas.

When using hypochlorite solution or chlorine gas, the pH for the first stage must be kept high to ensure a rapid rate of reaction and to prevent the formation and release of the volatile lachromate, cyanogen chloride.

2.13.1.11 Sulphide

Sulphide is normally controlled by the excess of the multivalent cations present in most waste water streams, with no further treatment necessary. Where it occurs in excess, it may be precipitated out as elemental sulphur on oxidation with hydrogen peroxide or iron III salts.

2.13.1.12 Fluorides

Fluoride occurs from scouring, passivation, polishing, coating etc, and is readily precipitated out as calcium fluoride at a pH above 7. The lowest solubility of calcium fluoride is 15 mg/l at pH 11.2.

2.13.1.13 Phosphated compounds

Phosphate compounds are used in degreasing processes, phosphate coating, heat treatment, brightening, chemical nickel plating, etc. Although they are not usually a problem, if necessary they may require control because of local environmental conditions: the release of several kilos of phosphorus per day can have an impact on a receiving river and its eutrophication [121, France, 2003], phosphate is most conveniently precipitated out as calcium hydroxide phosphate.

The solubility is less than 5 mg/l at a pH greater than 10.

2.13.1.14 Other salts

Other ions such as Cl^-, SO_4^{2-}, K^+, Na^+, and Ca^+ are not normally a problem, but local environmental conditions may require their removal.

Sulphate can be readily precipitated as calcium sulphate; the solubility product is 2 g/l depending on concentration of other ions.

Concentration of other ions may be desirable, and ion exchange, reverse osmosis or evaporation may be used either prior to one of the other treatments (above) or to produce a concentrate for disposal as a waste.

2.13.1.15 Final cleaning of effluent (polishing)

Whatever waste water treatment technologies are used, the treated water will contain small amounts of the treated components and a significantly higher concentration of more benign materials arising from the treatment reagents used. The effluent may be treated further and examples of this are [3, CETS, 2002]:

- fine (sand) filter (circa 5 µm) to remove residual particulate material
- activated carbon bed to remove organic material
- chelating, crown or thiol cation exchange resin bed to selectively remove multivalent ions.

2.13.2 Wastes

2.13.2.1 Sludge dewatering

Solids removed from the main effluent by precipitation or filtering may be further concentrated using a filter press, belt press or centrifuge to produce a cake manageable as a solid. Filter press treatment of metal hydroxide sludge at pressures above 15 bars can give a final cake with 15 - 35 % solids. The final solids of sludges from anodising rarely rise above 25 % [118, ESTAL, 2003, Sheasby, 2002 #132].

2.13.2.2 Sludge drying

Filter cake may be further dried to lower water content.

Environmental considerations
Drying requires 450 kWh of thermal energy per tonne. Waste heat from other processes can be used.

Drying may create a powdery waste at a water content of less than 40 %. This may cause more dust problems in handling than a solid cake.

Dried sludge containing residues of oxidising components, such as H_2O_2, NaOCl or persulphates, are reported to heat up through exothermal reactions when stored in big bags, (tonne bags) and may eventually spontaneously combust [3, CETS, 2002].

In some cases, drying sludge may assist subsequent processing, such as solidification.

2.13.2.3 Liquid wastes

Some waste process solutions may be stored and disposed of as liquid waste, sent for specialist recycling or recovery or disposed of as hazardous wastes. Examples are autocatalytic plating solutions, spent etchants and sludges from anodising.

2.13.2.4 Other solid wastes

Surface treatment of metals and plastics generates other industrial wastes. These normally comprise the used packaging from raw materials (chemicals) and incoming workpieces or substrates, as well as discarded equipment such as broken jigs and barrels.

2.13.2.5 Sludge stabilisation

In some cases, such as where waste management regulations require, sludge may be stabilised [21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002], although this is usually carried out off-site by specialist waste management contractors, [89, EIPPCB,]. For solidification, two main types of binder are used:

- hydraulic, such as cements, fly ashes from cement kilns or coal-fired power generation
- hydrocarbon-based, such as tars or bitumen (a process derived from the nuclear industry).

Drying of the sludge may be required prior to stabilisation.

Environmental considerations
The volume of waste solidified with hydraulic binders increases in volume 1.5 to 2 fold.

Waste treated with hydraulic binders (such as lime) may have a pozzolanic action and develop mechanical properties that increase stability with time. However, the surface active agents present may interfere with this reaction.

2.13.2.6 Valorisation of wastes

Techniques exist to externally re-use or recycle wastes. These include using sludges as a raw material in on-ferrous metals refining, and regenerating waste acids. These are described in Section 4.17.

2.13.3 Waste gases and other airborne emissions

There are two reasons for managing airborne emissions in surface treatment installations [111, ACEA, 2003]:

- where health and safety legislation applies to the workplace atmosphere for the protection of the employees from dangerous substances in the workplace
- working atmospheres that are damp, acid, alkali or which contain other chemicals and/or particulates are likely to be corrosive to materials, workpieces and substrates, equipment and the fabric of buildings. This can lead to problems such as deterioration of raw materials, finished products becoming corroded and being rejected, equipment malfunctioning and buildings deteriorating at a high rate. Many installations extract water vapour, as well as acid, alkali and other gaseous or aerosol contaminants to prevent these problems.

Additional treatment of the exhaust gases may be required to meet emission values,

2.13.3.1 Emission sources and types

Airborne emissions include gases, vapours, mists and particulates [111, ACEA, 2003]. The main sources are highlighted throughout Chapter 2 and include layer stripping (such as pickling and stripping baths), electrolytic degreasing baths, individual treatment processes, as well as some drag-out and rinsing processes (especially where the rinses are heated and/or sprayed). Particulates can be from mechanical processes such as linishing and polishing, or form from some mists containing chemicals where water vaporises from the droplets leaving airborne chemical particulates.

Harmful substances can be emitted to air as gases from relevant processes (e.g. NO_X, HF, HCl) as well as aerosols loaded with caustic, acids or other chemicals (e.g. caustic soda solution, sulphuric acid, chromium (VI) compounds, cyanide), see Table 1.4.

Emissions of solvents from solvent degreasing or drying of organic coatings (such as electropainting or lacquering) are discussed in [90, EIPPCB,].

2.13.3.2 Measures for reducing emissions

Measures can be taken to minimise pollutant emissions from sources. For example:

- air agitation of process solutions can be replaced with other methods such as:
  - circulating the process solution by pumping
  - mechanisms to move the jigs
- baths not in constant use can be kept covered
- additives can be used to suppress aerosol formation, such as for chromium plating. See Sections 1.4.4.1 and 2.5.3.

2.13.3.3 Extraction systems

Extraction systems can be installed for the capture of the emissions. Although some shops will have general extraction of the workspace, edge or lip extraction at the emitting vat is a widespread procedure. Lines may be fully enclosed with extraction systems. Transporter systems can include an integral lid which is put in place with the flight bar.

The quantity of exhaust air caught by the edge exhaust and the quantity of pollutants contained depend on several parameters:

- bath size
- continuous or intermittent operation of the bath
- bath temperature
- physico-chemical characteristics of the specific chemicals
- classification and permissible concentration values in the workplace
- use of additives for the decrease and/or avoidance of the emissions to HF, NO_X and Cr (VI)
- other emission control procedures
- fully enclosed treatment lines.

2.13.3.4 Waste gas treatments

The following cleaning systems are used:

- droplet separators which use a fill material to condense aerosols and droplets. Condensate is usually treated in a waste water treatment plant.
- exhaust air wet scrubbers. These may be:
  - fibrous packing scrubbers with mats of fibrous packing
  - moving bed scrubbers with a zone of mobile packing, usually low density plastic spheres which are free to move between support grids
  - packed bed scrubbers containing a fixed bed of variously shaped packing material
  - impingement plate scrubbers
  - spray towers.

Water or specific chemical solutions are sprayed into the wet scrubbers usually (but not always) countercurrent to the gas flow.

Reduction of NO_X could be achieved by selective reduction using NH_2-X compounds (with X = H, CN or $CONH_2$) injected into the gas stream. The most common reducing agent is ammonia. Both non-catalytic (SNCR) and catalytic (SCR) techniques exist.

These techniques and devices are described in more detail in the reference document on BAT in the waste water and waste gas treatment/management systems in the chemical sector [87, EIPPCB,]

2.13.4 Noise

The loading and unloading of loose components during delivery in stillages and loading for processing in barrels can give non-continuous peaks. Linishing and polishing generate continuous levels. Both may have associated in-house health effects.

For occupational health and safety it is often necessary to install air extractors combined with exhaust air scrubbers. The extractor motors and fans working at high rotational speeds can have deleterious effects outside the site buildings [121, France, 2003].

Other noise sources include refrigeration systems, heating systems, delivery vehicles, etc. [158, Portugal, 2004]

3 CURRENT CONSUMPTION AND EMISSION LEVELS FOR THE SURFACE TREATMENT OF METALS AND PLASTICS

3.1 Introduction – utilities and input materials

The most significant environment factors for surface treatment installations are energy and water consumption the efficient use of raw materials, the emission of pollutants in waters, and the production of hazardous wastes. The emission of pollutants into the air is of less consequence.

Many factors determine the consumption of raw materials as well as the emission of pollutants at these installations. There is some difficulty in producing comparable statistics for both consumptions and emissions because of the large variation between installations: it is likely that no two of the 18000 installations operated in the 15 EU Member States (EU-15) are similar enough in design and customers to be directly comparable with one another on a like-for-like throughput basis. The variations in the options for plant design are due to the large number of the operating parameters, see Section 1.2. and the general introduction to Chapter 2. The most important are: [104, UBA, 2003]

- the input substrates (e.g. steel, non-ferrous metals, plastics, etc.)
- the form of the workpieces (e.g. small components, wires, sheet metals, small and large coils, pipes, complex assemblies)
- the transport technology of the treatment (jig, barrel, continuous coil)
- the cleaning technology (aqueous, alkaline, acid, electrochemical, etc.)
- the technology for the manufacture of a metallic bright surface (pickling with hydrochloric acid, sulphuric acid, acid mixtures, etc.)
- the coating programme (e.g. copper, nickel, chromium, zinc, tin, alloys, combinations of individual layers such as plating followed by electropainting)
- the selection of individual coatings (chemical, electrolytic and process chemistry)
- the post treatment systems (chromating type, other systems)
- the rinsing technology
- the waste water and waste gas purification technology.

The best starting point for determining consumptions and emissions for comparisons would be on a throughput measure such as ‘unit used per square metre treated’. This would enable both interplant comparisons and individual plants to monitor their performance when considering and managing changes within the same plant. For surface treatments, the preferred basis would be surface area treated. However, the differing sizes, shapes and complexity of the workpieces and/or substrates make the accurate calculation of surface area difficult in all but the most straightforward cases.

On the emission side, the situation appears simpler, as emission standards and measurements exist. However, these are largely for end-of-pipe discharges. Relating discharge quantities to throughput factors for accurate comparison would be best, but are again very difficult.

However, none of these problems should prevent benchmarks being set. Consumption data such as energy usage can always be used in-house to monitor the individual installations’ ongoing performance [112, Assogalvanica, 2003]. Other benchmarks can be derived that may be used on an interplant basis. Material efficiency benchmarks are less complex to apply than surface-related ones and are closely related to the economic efficiency of the process, for example see Table 3.7 and examples in Annex 8.5. They can be derived by subtracting the amount of material emitted in wastes and waste water from the total amount of metal input [127, Oekopol, 2003, ÜBA, 2004 #123]. However, care must still be taken to ensure a like for like basis: there may be other sources of the material within the installation, for example dissolution of substrate such as zinc from zinc die castings in processing vats.

Some basic data are provided in this section. A set of studies on consumption and emission of metals for ten reference plants in Germany are included in Annex 8.5

Data on the key environmental considerations, such as substances of concern emitted, are given with process descriptions in Chapter 2.

Annex 8.3.1 provides examples of regulatory limits for various processes and countries.

3.2 Consumptions and emissions – utilities

3.2.1 Energy

Energy sources and uses are described in Section 2.12.1

Energy losses from the surface area of heated process solutions
Energy losses from the surface area of heated process solutions related to processing temperatures are shown in Figure 3.1, below. It demonstrates that the highest energy loss occurs from the solution surface with air extraction and with liquid agitation. Air extraction above the surface of process solutions enhances evaporation and thus the energy loss [3, CETS, 2002].

Processing temperature (°C)	*Without* liquid agitation, *without* air extraction (W/m² tank surface area)	*Without* liquid agitation, *with* air extraction (W/m² tank surface area)	*With* liquid agitation, *with* air extraction (W/m² tank surface area)
30	352	559	839
35	530	837	1209
40	757	1196	1677
45	1048	1635	2268
50	1426	2198	3012
55	1922	2910	3949
60	2587	3815	5129
65	3505	4973	6621
70	4824	6469	8521
75	6844	8436	10974
80	10279	11096	14212
85	17386	17386	21188
90	41412	41412	46023

Table 3.1: Energy losses at the surface of hot process solutions in watts/m^2

3.2.2 Water

Water is used directly for rinsing purposes, or as make-up for recirculating water rinse systems. To a much lesser extent, it is required for making-up evaporation losses from process tanks and the washing of filtration and heat-exchange equipment. It may also be used in cooling systems. Note that unless water is recycled or re-used elsewhere, this consumption figure will be the discharge figure to waste water treatment.

The typical rinse-water usage for an example automated barrel zinc plating plant is [3, CETS, 2002]:

- output 6 barrels/h
- barrel length 1200 mm
- throughput c. 500 kg/h depending on the components
- plating electrolyte acid zinc, 33 g/l zinc
- plating stages 5
- zinc anode usage 20 – 25 tonnes/year
- plating time 45 min
- cascade rinsing
  - post first stage cleaning 4 stages (with return of drag-out)
  - post acid pickle 3 stages
  - post electrolytic degreasing 3 stages [125, Ireland, 2003]
  - post plating 5 stages (with forced evaporation and drag-out return)
  - post passivate 2 stages
- overall rinse-water usage 600 - 1000 l/h.

Benchmarks for water usage are:

- a cleaned effluent discharge of 50 l/m^2 of treated surface area and with effluent containing less than 0.1 % of the metal used [8, Nordic-Council, 2002]
- an industry benchmark of about 40 l/m^2 (personal communication from Surface Engineering Association, UK)
- a maximum of 8 l/m^2 at each rinse stage [121, France, 2003] [58, France, 2003]. This equates to 40 l/m^2 with five rinse stages. is met by approximately 80 % of French surface treatment companies where the volume of treatment vats is greater than 10m^3. Details of how this is calculated and rinse stage is defined are given in Section 4.1.3.1. PCB manufacture is a significant area where theses figures may not be met (see Section 3.4.3.1).

3.2.3 Consumptions and emissions – materials

3.2.3.1 Pretreatment – degreasing

[104, UBA, 2003] The main emissions from aqueous degreasing processes are rinsing waters, separated oil and used degreasing solutions. Their generation, as well as consumption of degreasers, are determined by a number of factors which the operator can only partly influence. Three factors are important for the consumption of chemicals and the appropriate generation of waste water:

- degree of pollution of the workpieces
- service lifetime of the degreasing solution
- recycling of rinsing water concentrates into the degreasing tank.

Table 3.2 shows the large differences which are found in practice. All the enterprises here have similar coating programmes and are considered reference plants for good practice techniques.

Enterprise	Throughput of treated surface (m^2/yr)	Consumption of cleaning agent (t/yr)	Specific consumption (t/100000 m^2)
1	158000	1.24	0.78
2	200000	12.8	6.4
3	63000	0.13	0.2
4	468000	12.4	2.6
5	66000	7	9.0

Table 3.2: Specific consumption of degreasing chemicals

The substantial differences show that it is difficult to set up generally valid consumption figures for this production step.

Both separated oil and oil-saturated process solutions are produced. The quantity of the separated oil is identical to the quantity of oil which is introduced with the workpieces.

Rinsing waters and used degreasing baths are usually disposed of together through a waste water treatment system. It is assumed that all materials used in the cleaning solutions end up in the waste water.

3.2.3.2 Pickling

There are wide differences in the data for the specific consumption of acids in pickling, see Table 3.3. [104, UBA, 2003]

Enterprise	Throughput coated surface (m^2/yr)	Acid consumption (type and strength of acid not known) (t/yr)	Acid consumption t/100000 m^2
1	158000	24	15
2	200000	202	101
3	63000	21	33
4	468000	150	32
5	6000	1.3	2

Table 3.3: Specific consumption of pickling agent

In Denmark, a consumption of 5000 kg (96 %) H_2SO_4/100000 m^2 is usual. [73, BSTSA,] (5 t/100000 m^2, compared with Table 3.3).

The data in Table 3.4 show the metal dissolved from the substrate by the pickling action and discharged as a percentage divided by the quantity of metal treated.

Process	Emission ratio (%)
Copper pickling (copper and alloys)	0.013
Zinc pickling (zinc and alloys)	0.045
Stainless steel pickling (18 %Cr and 10 % Ni)	0.12
Copper printed circuit board etching	10
Stripping tin-lead	15
Aluminium etching	2

Table 3.4 Metal losses from pickling and related processes
[51, France, 2003]

3.2.3.3 Rinsing

See Section 3.2.2, above, and Sections 4.7.9 and 4.7.10.

3.2.3.4 Core surface treatments

These include not only the metals used, but also process chemicals (e.g. inorganic acid, alkalis and salts) and proprietary additives (e.g. brighteners, anode metals and effluent treatment chemicals). The loss of materials is mainly due to drag-out, but cleaning and maintenance (especially of filtration equipment) leakage and spillage are small but significant contributors.

Coating (deposition) processes

The French water agencies have determined the emissions of pollutants for the principal uses in surface treatment. These values are estimated without taking into account any techniques for reducing or recycling pollution. Some of these may be over-estimated, especially for the printed circuit board industry [51, France, 2003].

The data indicate the metal discharged as a percentage of metals used in the process (anodes, salts, etc.).

Process	Emission ratio (%)
Nickel (electrolytic)	19
Nickel (autocatalytic/chemical)	45
Nickel (phosphating)	55
Copper (electrolytic)	9
Copper (autocatalytic/chemical)	16
Zinc hot dip coating (not covered in this BREF)	6
Zinc (phosphating)	32
Cadmium (plating)	8
Chromium (hard)	40
Chromium (decorative)	52

Table 3.5: Metal losses from coating processes [51, France, 2003]

There are similar differences for the specific electrolyte consumption with zinc electroplating. [104, UBA, 2003] (It is important to specify the type of zinc bath. [73, BSTSA,])

Enterprise	Throughput coated surface (m^2/yr)	Electrolyte consumption (t/yr)	Specific electrolyte consumption (t/100000 m^2)
1	158000	38	24
2	200000	160	80
3	63000	6	9.5
4	468000	90	19.2
5	66000	15.3	23

Table 3.6: Specific consumption of electrolyte

In Denmark, metal consumption for a hot acid zinc-bath is estimated to be 1500 kg Zn/100000 m^2, if drag-out recovery is used (1.5t Zn/100000m^2).

Installation	Metal	Metal input	Metal in waste	Metal in waste water	Metal efficiency
I	Zn kg/yr	4520	770	15	82.63
	Zn %	100	17.04	0.33	
II	Zn kg/yr	10000	1830	0.75	81.69
	Zn %	100	18.30	0.01	
III	Zn kg/yr	12500	2630	3.9	78.93
	Zn %	100	21.04	0.03	
IV	Zn kg/yr	25200	4620	32	81.54
	Zn %	100	18.33	0.13	

Table 3.7 Efficiency benchmarks for different zinc plating installations
Oekopol: extract of installation database 2003 [127, Oekopol, 2003]

Autocatalytic nickel

There are many autocatalytic nickel processes with varying amounts of phosphorus, each with a different life in terms of MTOs. The amount of nickel per litre is about 6g. With 8 MTOs and plate out, up to 5 g/l results in a nickel use of 49g and residue of 5 g in the spent solution. The nickel waste can be reduced by membrane electrolysis and the rest of the spent solution can be reduced to about 3 g/l using steel cathodes. Current processes are being trialled with MTOs of 15 – 20. An MTO of 4 is not unusual and has a much lower efficiency. This makes calculating a universal % efficiency very difficult (personal communication, CETS VOM).

Hexavalent chromium plating

Annex 8.6 gives details of a typical small decorative chromium line, with eco-rinse (see Section 4.7.4) and two counter-flow cascade rinses (which do not return to the eco-rinse). The material efficiency has been measured as 52 %. Without eco-rinse, this would fall to 20 – 30 % (Collini, GmbH).

Phosphating

Table 3.8 shows the efficiency of metal uptake in the applied phosphate layer and losses from a typical modern tri-metal system for corrosion prevention, such as that used in the automotive industry. Nickel efficiency may be in the range of 8 – 16 %.

	Zn %	Ni %	Mn %
Process conditions			
Process pH	1.3 to 1.7		
Metal phosphate solubility	95	98	96
Distribution of metals in a typical phosphating system			
Efficiency of metal uptake in phosphate corrosion layer	40	8	21
Metal in waste water	7	55	25
Metal in phosphate sludge	53	37	54

Table 3.8 Phosphating efficiencies and losses in the automotive industry
[163, Gock and Schlmrosczyk, 2004]

Sludge production is inevitable with steel substrates at this pH, with an industry view that the more Fe dissolved the better the coating. Phosphating on zinc gives hardly any sludge, and on aluminium gives large amounts of cryolyte (a Na_3AlF_6).

Modern standard paint lines (over the last 10 – 15 years) will make use of countercurrent rinsing usually with 2 or 3 stages. This technique has been responsible for massive water savings in many companies. The rinses could be fed back, but generally there is too much liquid when the make up chemicals are included.

There have been attempts to concentrate the rinsing waters using membrane techniques such as reverse osmosis or electrodialysis. However, these give rise to pH control problems and precipitation of phosphates, although H_3PO_4 can be added. Electrodialysis has been trialled on large lines, but has failed as process control of the solution is quickly lost, due to the complicated solution kinetics. [164, Wittel, 2004]

Conclusions

Industry data in Table 3.9 demonstrate low material efficiencies except where financial factors (such as for gold, silver) or environmental regulatory pressures (such as for cadmium) are paramount. [3, CETS, 2002]. In these cases, higher efficiencies can be achieved by reducing reworking and using techniques for drag-out and materials recovery, and many of these techniques can be used with other processes (in general, see Sections **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**, 4.6, 4.7, and 4.12). Material efficiency data for modern zinc plating installations vary mainly with the form of the workpieces and the transport technology used.

Process	Efficiency % [29, EA, 2001-3]	Efficiency % [3, CETS, 2002]	Comments on data
Zinc plating (all processes)	90 95 for coil coating [119, Eurofer, 2003]	70 – 80	70 % is likely with passivation (when Zn is redissolved by the acid chromating), 80 % without passivation
Nickel plating (closed loop)	95	(without recycle) 80 – 85 (with recycle) 95	
Autocatalytic nickel plating	95 (excluding losses in spent solutions)	95(excluding spent baths)	This varies widely according to process type, specification to be met and MTOs and is very difficult to define (see Section 2.5.8 and comments in this section)
Copper plating (cyanide process)	95	80	
Tin and tin alloys	95	95	
Chromium plating (closed loop)	95	96 15 (without recycle)	Low efficiency (25 – 30 %) without recovery confirmed (Annex 8.6)
Precious metal plating	98	98	
Cadmium	99	99	
Phosphating	90		Zn 40 %, Ni 8 -.16 %, Mn 21 % are typical values achieved and there is a lack of data desribing techniques accounting for the wide range between column 2 and Tbale 3.8
Anodising	90		
Electroplating pigment, (i.e. electropainting)		98	

Table 3.9: Process efficiencies with respect to input materials

3.3 Overall emissions

3.3.1 Waste water

Overall
Information about waste water discharges from several sources has been reviewed.

Source	Data type	Sample type
ACEA	Phosphating discharges from three automotive production installations	According to local regulation, i.e. German or UK.
CETS Netherlands	One installation: review of data over six years	Daily composites
Finland	Two installations treating for phosphate	
France	Review of unannounced sampling over the period 2002 – 2003 for more than ten surface treatment installations representing the range of activities in the BREF.	Daily composites
Germany	419 samples taken	According to the German sampling regulations
Netherlands	One installation	Spot samples for a year
Nordic Council	Summary data from a BAT assessment study	
Sweden	Analytical and annual emission reports for nine installations, both contract and in-house	Daily and monthly flow-proportional composites
UK	Review of 30 IPPC applications	Mainly spot samples

Table 3.10: Data sources and types for waste water discharges

The individual sources are discussed in more detail, below. The data are summarised at the end of this subsection, and in Table 3.20. This includes the derivation of emission ranges associated with potential BAT.

The data focuses on the emission values of substances, and the ranges found. There are number of examples of high outliers. However, it is also important when considering an installation to look at the overall load discharged per day (or per other period, such as year). In some cases, it has been possible to identify that unusually high emission values are associated with relatively low loads. Also, it can be seen that loads may not vary significantly, even where there are high outliers to the associated emission values.

As can be seen from the sources (above) there is a large variation in the source and type of data and the sampling and analysis used. The analysis of the data (below) shows:

- some data provided has already been summarised, some not. It is not possible to draw overall conclusions about the reliability, repeatability and accuracy of data, as well as confidence intervals
- little information on likely errors in the data provided
- each installation has differences which are not fully given (including potential BAT used) for:
  - size and throughput
  - production lines layout
  - rinsing and other in-process control techniques
  - chemicals
  - waste water treatment
- no data is given for the:
  - age of installation or significant processes
  - percentage of full capacity of each production process
  - capacities and relative contributions where there is more than one production process,
  - geographic location and local environmental conditions (except see below: ACEA information on discharge to public sewer, and Swedish discharges containing phosphate and aluminium to public sewer).

ACEA

ACEA submitted data from three phosphating plants (prior to painting), shown in Table 3.11. The samples are taken according to local regulations (Germany and the UK). The discharges from the surface treatment activities on these large plants are combined with effluents from other sources: the contributors have taken account of the dilution given. ACEA comment that discharges from these plants are to public sewer (PS) and these values take into account local environmental conditions, including treatment in municipal waste water treatment plants. They also comment that suspended solids is relevant for effluent discharges, not settleable solids. Settleable solids is used internally for the operator's process control.

	PS mg/l	**Type of sample (e.g. spot or 2 hour or daily composite), dilution by and types of non-PO_4 effluents included in sample**
Nickel	**0.99**	Batch WWT process so batch samples. Dilution minimal, about 5 % is non-STM effluent.
COD	**600 - 1400 (plant 1) or 2000 (plant 4)**	Composite samples, sampled after the waste water treatment plants, so diluted by non-STM processes, give range 600 - 1400mg/l (plant 1). Spot samples from 2002 (for plant 3) as high as 1100mg/l. Plant 4 WWT batches sampled, giving 2000mg/l.
HC total	Estimate composite: **2.7 - 20, average 8 (plant 3)** **22.5 (plant 4)**	Data is oil/grease expressed as non-volatile matter extracted by 40/60 petroleum spirit. Spot samples average 24mg/l (range 8 - 61) Similarly, oil and grease data for plant 4 = 22.5mg/l (Determined by acidification and extraction with tetrachloroethylene. The samples are passed through columns containing florisil and magnesium sulphate and the resulting extracts are quantified by Fourier Transform Spectroscopy.)
VOX	**0.3**	Annual mean values based on random sampling. Sampling at point of discharge to river, so concentration is reduced due to dilution from other sources. We/the authorities calculate with a dilution factor of 10, which has already been applied to give 0.3mg/l (plant 5).
Settleable solids	**30 - 100**	Composite samples after the waste water treatment plants, so diluted by non-STM processes (1).

Table 3.11: ACEA emission values for phosphating plants

CETS Netherlands

CETS Netherlands (VOM) provided data ranges for a large contract plating shop, with both electro- and electroless plating. The samples reviewed were flow-proportional daily samples. The range of emission values are given in Table 3.11. Data was also supplied on total metals loads and total volumes for several years. Flow has been approximately halved, with the introduction of more cascade rinsing and changing one nickel barrel plating line to electroless nickel. However, loads have stayed broadly the same (apart from the effect of the overall economic situation of the industry). This is attributed to the difficulty in older process lines of finding space to increase the number of cascade rinsing stages. Also, it was commented that it is not possible to achieve the lowest levels for all metals simultaneously, or for any metal 100 % of the time. This may be due to different loading on different lines, some process chemical interference or the physico-chemical chemical characteristics of the waste water treatment plant (for example, see differing metal solubilities, Figure 2.44). See also German data, below.

	Annual flow m^3	Annual metal load k/yr*	Mean daily load kg/day	Comments
1979 to 1997	9032	20	0.084	
1998	9244	12.5	0.053	
2000	10233	26	0.109	Changes in rinses and processes implemented
2002	5607	14.5	0.052	Abnormally low throughput due to sector economic situation
2003	5881	10.5	0.042	
*Metals are: Total Cr, Cu, Ni, Zn, Sn, Pb. 238 working days a year				

Table 3.12: CETS Netherlands (VOM) Flow and load data for a contract plater

Finland

Ranges for phosphate emissions were given for two Finnish reference plants based on average daily composite samples for installations using potential BAT to treat phosphate (see Section 4.16.8.2)

	Reference plant 1	Reference plant 2
Process	First stage: Separate precipitation with $Ca(OH)_2$ for waste waters coming from phosphating (10 m^3/h). Second stage: Treat the residues from first stage together with other waste waters (5 m^3/h) from a surface treatment installation. This includes hydroxide precipitation and sand filtration and after both treatments waste waters are discharged into public sewer	Waste waters coming from an anodising plant are treated by precipitation
Discharge to:	Combined flows discharged to public sewer (PS)	Discharged into surface water (SW)
Ranges	0.4 – 2.5 mg/l as total phosphorus	0.03 – 0.41 mg/l as total phosphorus
Proposed range		**0.5 - 4.0 mg/l as total phosphorus**

Table 3.13: Finnish phosphate emission values

France

In France, for many years national policy has been to discharge waste water from surface treatment installations to surface water after complete treatment on site. Discharge to municipal waste water treatment plant is only considered after a detailed analysis including biodegradation studies, and must achieve an additional reduction in pollution [121, France, 2003].

France reviewed daily composite samples from unannounced (unexpected) sampling during the years 2002 to 2003. These were for more than ten surface treatment installations chosen to represent the range of activities in this BREF. The summarised data is shown in Table 3.20.

Germany

Currently, in Germany approximately 94 % of the surface treatment industry discharges its waste water into local sewerage systems. [104, UBA, 2003] Pretreatment is required in the installation prior discharging. In the case of physico-chemical pretreatment the toxic anions (such as cyanide) in the sewage are destroyed and heavy metals are removed to the required standard. Further treatment is given in the local biological municipal water treatment plant.

By using state of the art water-saving rinsing techniques and by multi-stage waste water treatment plants, both the waste water amount and the pollutant concentration in the cleaned waste water can be minimised. The load of pollutants from surface treatment into the waters is small, as Table 3.14 and the reference plants in Annex 8.5 show:

Enterprise	Coated surface m^2/y	Zinc load kg/y	Chromium load kg/y	Specific zinc load kg/100000 m^2	Specific chromium load kg/100000 m^2
I	63000	3036	0.910	4600	1370
II	158000	3900	1120	2470	0.709

Table 3.14: Heavy metal loads from electroplating installations to municipal sewerage systems [104, UBA, 2003]

Germany has provided data on nine reference plants (see Annex 8.5). Table 3.15shows the percentage of input metal that is discharged from each reference plant after waste water treatment (the data sets are not complete for all plants).

Reference Plant	Chromium %	Copper %	Nickel %	Zinc %	Overall metals discharged as % of input
A		0.05	0.05		0.05
C	0.032	0.14	0.008		0.02
D	Insufficient data				
E				0.007	0.007
F	0.05 (estimated)			0.008	0.01
G				0.037	0.037
H				0.015	0.015
K	Zero discharge				
L				0.002	0.002
Ranges	0.32 - 0.48	0.05 - 0.14	0.008 - 0.05	0.002 - 0.037	0.002 - 0.037

Table 3.15:German reference plants in Annex 8.5: percentage of input metals discharged in waste water

These data broadly show metals outputs to waste water as a percentage of metal inputs of 0.002 to 0.037 %. These levels are significantly lower than the Norwegian value (see below). Exact details are not known, but the waste water treatment plants may be optimised for one of the

metals, such as zinc or nickel, as in two cases where more than one metal is used, the least used metal is the least efficiently recovered or removed (see also CETS Netherlands).
Germany also supplied 429 details of samples taken of waste water discharges. The samples were taken according to the German sampling regulations. These data are summarised in Table 3.16.

	Cr total mg/l	Cu mg/l	Ni mg/l	Zn mg/l	CN free mg/l
Number of samples reported for the metal	398	419	399	419	116
Maximum mg/l	0.5	0.6	0.7	1.9	0.11
Minimum mg/l	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.05
Median mg/l	0.125	0.2	0.2	0.8	0.04
Average mg/l	0.181	0.207	0.215	0.972	0.046
Standard deviation (SD)	0.109	0.123	0.116	0.368	0.024
95 % confidence interval (1.96SD)	0.214	0.241	0.227	0.721	0.047
Max value for 95 % confidence	0.395	0.448	0.442	1.693	0.093
99 % confidence interval (3.29SD)	0.359	0.405	0.382	1.211	0.079
Max value for 99 % confidence	0.54	0.612	0.597	2.183	0.125
Note: calculated using Excel and assuming average equates to mean value.					

Table 3.16: Summary data from German surface treatment waste water samples
UBA

From these data it can be seen that the average and median values are generally well below the mid-point given by averaging the two extremes of the ranges: the exception is zinc. This suggests that there is a skewed distribution. It is important to note that the actual average discharge as an instantaneous value or load lies well below the theoretical mid-point between the range values in most cases. The 95 % and 99 % confidence values show the value to be set to cover respectively 95 % and 99 % of values in the range. For example, for zinc, a value of 2.183 mg/l covers the full expected range of values with 99 % confidence, while for chromium it is 0.54 mg/l.

The Netherlands
The data set summarised in Table 3.17 is for 312 spot samples from one factory for 2003. The company specialise in hard anodising, chemical nickel, silver plating, tin plating as well as other finishes. The average values are very low, and the median values frequently zero. The standard deviations are significantly larger than the averages. Interestingly, the range maximum for nickel and the 99 % confidence level are the same as the limit value. The maximum and 99 % confidence value for aluminium are also close to the limit value. The values for chromium are less close, but for this data set, the data show that for an average of 0.127 mg/l (which is again low) and 99 % compliance can be achieved at 1.059 mg/l.

	Al	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	Daily volume
Limit value **Units**	**20** **mg/l**	 **mg/l**	**0.7** **mg/l**	**1.5** **mg/l**	**1.5** **mg/l**	**1.5** **mg/l**	**15** **m³**
Samples per determinand (maximum 312)	303	302	302	302	302	303	312
Max	19.500	0.070	0.358	0.245	1.500	1.500	81
Min	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0
Median	1.958	0.000	0.000	0.000	0.020	0.174	26.5
Average	3.165	0.003	0.004	0.011	0.127	0.323	26
Standard Deviation	3.553	0.011	0.026	0.035	0.238	0.386	19.64
95 % confidence level	10.264	0.022	0.025	0.067	0.585	1.274	55.45
99 % confidence level	19.122	0.067	0.069	0.181	1.059	1.500	72

Table 3.17: Summary data for waste water samples for a Netherlands factory
Note: calculated using Excel and assuming average equals mean value.

Nordic Council
In the Nordic countries, an investigation of installations using good practice derived a benchmark figure of a treated effluent discharge of 50 l/m^2 of treated surface area with an effluent containing less than 0.1 % of the metal used [8, Nordic-Council, 2002].

Sweden
The policy in Sweden is similar to France: surface treatment installations treat their effluent for discharge to surface water. The exceptions are effluents high in aluminium and phosphate, which are usually required to discharge to municipal waste water treatment plant. Regulatory control is based on load per year, with guidance values for emission limit values. These are based on daily and monthly flow - proportional composites.

Raw data were supplied for nine installations. They are a range of contract and in-house installations, and of typical sizes for the sector: usually two or three production lines and 25 to 100 m^3 per day discharges. The samples were for daily or monthly averages, according to the priority for control: daily samples for substances such as cyanide, where impact is instantaneous and monthly where load was more critical. The data is summarised in Table 3.18. When examining the data, where the maxima data were found, it was possible to calculate the daily load based on average flows (individual daily flows were not available). For aluminium, the next highest value has also been given to show the outlying nature of the highest values. These all imply the daily load to be relatively small, and that the occasional high value does not have a great impact on the annual load figure (or average daily load). This suggests that the mean (averages) and the median for these data would also be well below the value mid-way between the range maximum and the range minimum, as for the data from Germany and Netherlands.

The ranges for daily and monthly samples are usually similar and have been combined to form one range in most cases. The ranges for surface water discharges and public sewer discharges to waste water treatment plant have also been combined where there is little practical difference: they have been kept separate where there is a significant difference and for aluminium, where there are reasons to consider the ranges separately.

Determinand (and Swedish advisory limit values)	Surface Water (SW)		Public Sewer		Combined range	Load kg per day associated with highest emission value
	Daily composite sample	Monthly composite sample	Daily composite sample	Monthly composite sample		
Ag mg/l (0.1)	0.013 - 0.019	-	-	-	0.013 - 0.019	-
Al mg/l	-	<0.2 - 75	17 -120	<0.002 - 230	SW <0.2 - 75 (next highest 0.67) PS <0.002 - 230	SW 0.291 (next highest 0.001) PS 0.341
CN free mg/l (0.1)	<0.01 - 0.17	-	-	-	<0.01 - 0.17	
CN total mg/l (1.0)	<0.01 - 0.26	-	-	-	<0.01 - 0.26	
Cr VI mg/l (0.1)	<0.01 - 0.18	-	<0.02 - 0.11	<0.02 - 0.02	<0.1 - 0.18	0.0005
Cr total mg/l (0.05)	-	<0.01 - 1.5	-	<0.01 - 0.28	<0.01 - 1.5	0.008
Cu mg/l (0.05)	-	<0.01 - 0.8	-	-	<0.01 - 0.8	0.063
Fe mg/l	-	0.06 - 1.2	0.08 - 1.5	-	0.06 - 1.5	0.071
Ni mg/l (0.05)	-	<0.03 - 2.1	-	<0.04 - 0.31	<0.03 - 2.1	0.046
Phosphate as $P0_4$ mg/l	0.11 - 2.6	1.1 - 20	-	0.02 - 5.1	0.11 - 20	0.017
Pb mg/l (0.05)	-	<0.05 - <0.1	-	-	<0.05 - <0.1	
Sn mg/l (1.0)	-	0.2 - 30	-	-	0.2 - 30 (next highest 2.4)	0.002
Zn mg/l (0.05 - 2.0)	-	0.01 - 1.3	-	<0.01 - 0.62	0.01 - 1.3	0.025
COD mg/l	110 - 240	-	-	-	110 - 240	
Total extractable aliphatic material mg/l	<1 - 15	-	-	-	<1 - 15 <1 – 32 Range for total extractable organic material <1 - 32	
Total extractable aromatic material mg/l	<1 - 32	-	-	-		
Suspended solids mg/l (10 for SW)	<5 - 17	<5 - 25	<5 - 710	5 - 10	SW <5 - 25 PS <5 - 710	

Table 3.18: Summary of Swedish waste water data from nine installations

The United Kingdom

Data were compiled from 37 IPPC permit applications. Of these sites: 4 only released aluminium to public sewer, one discharged to surface water at very low levels, two were so small that the effluent was tankered away. The remaining 30 sites all discharged to public sewer after effluent treatment. Regulation in the UK is usually with instantaneous emission limit values, although load per day is taken into consideration. The data is based on a mixture of spot samples, averages of spot samples over a period of time, and some composite samples. The data are summarised in Table 3.19. It is not known if the peak values are for spot samples, but a range derived from spot samples are likely to show higher values than composite samples (see data from Germany). The new benchmark value is included.

Metal	Number of sites discharging metal in sample of 30 sites	Minimum mg/l	Maximum mg/l	normal range mg/l	IPPC benchmark value (Oct 04)
Chromium (total)	17	0.1	5	1 to 3	1
Copper	6	0.25	3	0.25 to 1	1
Lead	7	<0.01	0.2	0.05 to 0.15	1
Nickel	10	0.1	5	0.2 to 1	1
Silver	1	0.1	-	-	0.1
Tin	1	2	-	-	2
Zinc	16	0.01	8	0.2 to 6	2

Table 3.19: UK data for emission values to waste water from 30 IPPC permit applications

3.3.1.1 Conclusions for waste water emissions

Overall comments

The ranges of emissions discussed above are summarised in Table 3.20. Benchmark (reference) emission values have been derived from this data, as representing the current performance of the installations discussed above, using a selection of techniques such as those described in Chapter 4 describes for:

- minimisation of water and material discharged from the processes (see Sections 4.5, 4.6, 4.7)
- treating waste water (see Section 4.16).

However, it should be noted that it can become difficult to maintain stable pH values in the narrow margins required to minimise the solubility of individual metals when dealing with a mixture. The reduction in the volumes of water can also increase the concentration of dissolved salts and the various metals. Both these factors can increase the solubility of metals in the waste water treatment. This demonstrates that when a applying a number of potential BAT in the process and the end-of-pipe treatment, it is not possible to optimise for every parameter, i.e. to minimise all metals discharged, maximise their retention in-process and reducing water consumption (see Section 4.16).

The amount of metals discharged as a percentage of the input metals varies between 0.002 and 0.1 %. The limited data indicates that this will be dependent on the in-process and waste water treatment techniques, as well as the combination of process techniques and metals used. The retention and/or removal efficiency is independent of the proportion of the metal used where there is more than one process, showing that it may not be possible to optimise the system to reduce all components discharged equally (see cadmium and mercury, below).

Examples of applying a mixture of both minimisation and treatment techniques is described in the reference plants in Annex 8.5 [123, UBA, 2004], and in reports on sites visited [Tempany, 2002 #18].

The emission values associated with potential BAT derived here reflect the current performance of some installations in the sector (where data has been provided). However, they are not limit values (see the Preface and introduction to Chapter 5). Some limit values are included in the discussion above for reference. Some typical emission limits for some European countries are given in Table 8.2 and Table 8.3, Annex 8.3. Values are also given for PARCOM 92/4 and HELCOM 23/7 recommendations, and for metals limits in the Drinking Water Directive 98/83/EC. The benchmark ranges in Table 3.20 largely fall within the limit values.

The emission values associated with potential BAT are expected for samples that are daily composites:

- taken after treatment and before any kind of dilution before discharge
- unfiltered prior to analysis.

When considering the values, weighting has been given to daily composite samples and outliers have been discarded. As discussed in individual data sets, what cannot be seen in range values is that, in many cases, the average values used for load calculations will be towards the low end of the range.

Cadmium and mercury
Both are controlled by other legislation. Cadmium is used in the sector, but in a limited number of installations and under tight controls. It is also present as a contaminant; particularly in all zinc anodes (see Section 2.5.4). Low levels can sometimes be detected and this supports the argument that metals are not retained or removed in proportion to their usage in the plant. Mercury is not used in this sector's processes, but may be present due to contamination in caustic soda produced by mercury cell chlor-alkali processes.

Other metals
Silver has been assumed to be towards the low end of the limited data range available, for cost reasons (see Section 4.11). Concentrations of aluminium are only important to surface water discharges (see 4.17.3), so a range has been derived on this basis. For chromium, copper, nickel and zinc the data shows that the installations considered operate within these ranges (excluding some outlying results), although for individual sites, the average data may be towards the bottom of the range. The iron range is only applicable to surface water discharges.

Fluoride
A range for surface waters has been derived from French data.

COD
A range for surface waters has been derived from French data.

Phosphates
The range here is derived for only for effluents discharging to surface water (see Section 4.18.8.2).

Hydrocarbons
For these substances, definitions and analytical methods vary between sources. A range for surface waters is derived from French data.

VOX
There is data for surface waters from France and public sewer from ACEA.

Solids
Some Member States use suspended solids (such as Sweden) and others use settleable solids (such as France). There is no data for any relationship between these values. The range has been derived for surface waters data from France and Sweden: both these ranges are close, but the top of the range has been raised slightly to account for any differences.

All values are mg/l	France	Finland	UK	Germany	Sweden	NL	CETS VOM	ACEA	Emission levels associated with potential BAT	
Note: **PS = Public sewer** **SW =surface water**	>10 plants	2 plants	Normal range 30 plants	1 plant	9 plants	1 plant	1 plant	Discharges to PS 3 plants	PS or SW	Additional determinands applicable to surface waters (SW) only
Ag	0.1 – 0.5				0.01 - 0.02		LoD - 2.0		0.1 – 0.5	
Al	1 – 5.0				<0.02 - 6.7 (SW) <0.02 - 230 (FS)	<0.1 - 19.5				1 – 10
Cd	0.1 – 0.2								0.1 – 0.2	
CN free	0.1 – 0.2			<0.02 - <0.28	<0.01 - 0.17				0.01 – 0.2	
Cr(VI)	0.1 – 0.2				<0.01 - 0.18				0.1 – 0.2	
Cr total	0.5 – 2.0		1 – 3	<0.1 - 0.5	<0.01 - 1.5	<0.1 - 1.5	0.02 - 0.1		0.1 – 2.0	
Cu	0.5 – 2		0.25 – 3.0	<0.1 - 0.5	<0.01 - 0.8	<0.1 - 1.5	LoD - 2.8		0.2 – 2.0	
F	10 – 20									10 – 20
Fe	1 – 5				0.06 - 1.2 (SW) 0.06 - 1.2 (FS)					0.1 to 5
Hg	<0.05								0.01 – 0.05	
Ni	0.5 – 2		0.2 – 1.0	<0.1 - 0.3	<0.03 - 2.1	<0.1 - 1.5	0.02 - 2.7	0.99	0.2 – 2.0	
Phosphate as P	5 – 10	0.03 – 2.5			0.11 - 0.62					0.5 – 10
Pb	0.2 – 1		0.05 – 0.15		<0.05 - <0.1		All <LoD		0.05 – 0.5	
Sn	1 – 2				0.2 - 2.4		0.3 - 2		0.2 – 2	
Zn	0.5 – 2.0		0.2 – 6.0	<0.5 - 1.5	0.01 - 1.3	<0.1 - 0.4	0.5 - 1.4		0.2 – 2.0	
COD	150 – 500				110 - 240			600 - 2000		100 – 500
HC Total	1 – 5 (PS or SW)							2.7 - 20 (average 8)		1 – 5
VOX	0.1 – 0.5							0.3		0.1 – 0.5
Solids	5 – 20				<5 - 25 (SW) <5 - 710 (FS)			30 - 100		5 – 30 (for discharges to surface waters)

Table 3.20: Summary data for emission ranges to water including values associated with potential BAT

3.3.2 Waste

There are several types of waste (see Section 1.4.4.10). An overview of the consumption of materials to processes and emissions, particularly to waste and waste water are given in Section 3.1. For most surface treatment shops the most significant waste is the solids (sludge) produced in the waste water treatment plant, and the amount produced is directly linked to the material consumptions and process efficiencies, and more details of these are given in 3.2.3.

The sludge or filter cake is usually concentrated by batch pressure filter and contains 60 – 80 % water, depending upon the maximum filtration pressure and sludge composition [104, UBA, 2003]. Aluminium hydroxide sludges from anodising generally do not go below 75 % water content [118, ESTAL, 2003]. The addition of flocculating agents can aid water extraction (see Section 4.16.7.3). At this water content, the filter cake has a dry appearance and is easily friable. The sludge contains dirt, small quantities of insoluble inorganic salts, organic compounds and metals removed (dissolved) from the surface of workpieces or substrate and chemicals, including dissolved metals, carried over from the treatment processes. The dissolved metals are usually precipitated as hydroxides, including Fe(II) and Fe(III) hydroxides and oxides dissolved from steel substrates, or aluminium dissolved from the substrate in anodising precipitated as alumina. Phosphating process waste is mainly iron manganese or zinc phosphate. These can form large proportions of the sludge. The sludge is usually considered to be hazardous waste, and the industry produces in the order of 300000 tonnes of hazardous waste a year in Europe[4] (approximately 16 tonnes a year per installation) [92, EC, 1991, 100, EC, 2000] and requires managing according to the appropriate regulations [93, EC, 2000, 103, EC, 1991].

Filter cake can be dried to a lower water content to reduce transport and disposal costs. It does however, become dusty when the water content is less than 40 %. See Section. 2.13.2.2.

The amount of sludge generated depends on the one hand on the condition of the workpieces, and on the other hand on specific process factors during the electroplating process.

The substantial factors are:

- input of pollutions
- erosion of metal oxides from the workpieces surface
- drag-out of process solution with the workpieces
- conversion from layers of metal, for example with chromating
- service lifetime of the process solutions.

From the quantity of the metals used in the electroplating shops in Germany and the drag-out occurring, the amount of electroplating sludge from all the galvanic shops can be estimated. Taking an annual metal usage of 20000 t/yr as a basis, with a drag-out rate of 20 %/t/yr, a metal loss of 4000 t can be calculated. Assuming that the metals are present as sulphates and are precipitated by means of classical lime precipitation:

$$MSO_4 + Ca\,(OH)_2 \rightarrow M(OH)_2 + CaSO_4 \qquad (M = \text{metal})$$

And presupposing that the sludge has a water content of 70 %, then the ratio of metal to sludge is a factor of roughly 1:10. This means approximately 10 tonnes of electroplating sludge result per tonne of lost metal. Consequently, in Germany 40000 t of electroplating sludge is generated by non-ferrous metal losses.

[4] This derived from an industry estimate of <1 % of hazardous waste in Europe and the Eurostat figures from hazardous waste management in the EU-15.

An investigation on consumptions and emissions for 1998 - 2000 has been carried out in 13 nickel electroplating shops in northern Italy. All of the shops produce filter cake from batch pressure filters. The usual water content is about 70 % wt; the content of nickel in the sludges ranges between 1800 and 42000 mg/kg; the emission factor (nickel emitted to sludge/total nickel used) ranges between 40 and 80 g/kg (4 to 8 %) [112, Assogalvanica, 2003]. This is slightly less than the German ratio.

In addition to the German estimation, it is necessary to take into account the metals arising from the metal processes prior to electroplating, in particular pickling. Here, however, the estimation is difficult, since the condition of the delivered workpieces, which is an important factor, is unknown. In view of these uncertainties, the amount of electroplating sludge can be only estimated. For the total number of electroplating shops in Germany, 70000 to 80000 t/yr seems realistic.

In 2003, in Germany, approximately 30 % of the electroplating sludge was used as a secondary raw material in the non-ferrous metal industry. The remainder was disposed of in hazardous waste landfills. The efficiency of the non-ferrous metal in utilising the sludge is not taken into account: it is not 100 % and may be as low as 70 % [165, Tempany, 2004].

Some service solutions reaching the end of their life are disposed of directly as liquid wastes. They may be returned to the producers for recycling (for instance, copper etchants in printed circuit board manufacture) or managed off-site as hazardous liquid wastes, e.g. used process solutions containing cadmium, cyanides, autocatalytic nickel solution, and/or complexing agents, etc. [121, France, 2003].

3.3.3 Air emissions

Overall

The surface treatment of metals and plastics is not a major source of emissions to air [104, UBA, 2003] and these emissions are not a significant contribution to trans-boundary problems such as acid rain. However, local air quality may be an issue for some installations (for instance, NO_X in urban areas). Techniques and reasons for controlling emissions to air are discussed Section 4.15.

Some materials used in the processes have adverse health effects and their atmospheric concentrations in the workplace are usually controlled by health and safety legislation. Where workplace conditions and regulations require, these substances will need control, also by the techniques discussed in Section 4.15, such as by air extraction. Some substances may also be corrosive to buildings, equipment and workpieces or substrates in storage and require control to prevent unnecessary corrosion, damage and reworking (see Section 4.3.1.2).

Table 3.21 lists some substances and/or activities whose fugitive emissions may have local environmental impacts in some situations and are highlighted in the specific sections of Chapters 2 and 4.

Type of solution or activity	Solutions needing air extraction	
In all cases:		
Cyanide		
Cadmium		
Hexavalent chromium	Solutions which are used for electroplating, and/or are heated and/or are agitated with air	
Nickel solutions	Solutions agitated with air	
Ammonia	Solutions emitting ammonia, either where ammonia is a component or a breakdown product	
Dust producing activities such as polishing and linishing		
Using insoluble anodes	In all solutions hydrogen and/or oxygen are formed and there is a risk of deflagration, see individual processes and techniques in Chapters 2 and 4.	
Acid solutions		
	Solutions not needing extraction	**Solutions needing extraction**
Processes containing nitric acid with emissions of NO_X		Processes for the surface treatment of metals which are likely to result in the release into the air of any acid-forming oxide of nitrogen include: • chemical brightening of aluminium • bright dipping or chemical polishing of copper alloys • pickling using nitric acid, which may also contain hydrofluoric acid • in-situ cleaning using nitric acid • chemical stripping using nitric acid
Pickling and stripping using hydrochloric acid	Hydrochloric acid used at ambient temperatures and concentrations below 50 vol % technical grade with water generally does not evolve HCl gas or fumes which require extraction for health and safety reasons	Hydrochloric acid used at higher concentrations and/or at elevated temperatures generates significant releases of HCl gas or fume which requires extraction for health and safety reasons and to prevent corrosion in the workplace
Pickling and stripping using sulphuric acid	Sulphuric acid used at temperatures below 60 °C generally does not evolve acid mists which require extraction for health and safety reasons	Sulphuric acid used at temperatures above 60 °C releases a fine aerosol of the acid which requires extraction for health and safety reasons and to prevent corrosion in the workplace
Pickling using hydrofluoric acid		In all cases
Alkali solutions		
Aqueous alkaline cleaning	Alkaline cleaning chemicals are non-volatile and do not require fume extraction for health and safety reasons or local environmental protection	Alkaline cleaning tanks operating above 60 °C can generate significant amounts of water vapour which may be extracted for operator comfort and to prevent corrosion

Table 3.21: Solutions and activities which may require prevention of fugitive emissions

Information about air emissions data has been reviewed from several sources and is summarised in Table 3.22:

Source	Data type	Sample type
Austrian industry	Two large barrel lines	Regulatory measurements made for control by standard methods
CETS Netherlands	One installation (the same as in Section 3.3.1)	Regulatory measurements made for control by standard methods
CETS UK	One major chromium plating contractor	One regulatory measurement made by standard methods
Germany	Ten installations	
Sweden	Six installations, 14 sample points	Regulatory measurements made for control by standard methods

Table 3.22: Data sources and types for air emissions

Austrian industry

Examples of air emissions from two large production lines with three processes are given in Table 3.23.

Processes and emissions	Alkaline zinc barrel line	Copper/nickel barrel line	
Process type and size	16 baths in the process line 26 m^3 alkaline zinc bath with insoluble anodes	9 baths 28 m^3 cyanide copper	18 baths 58 m^3 Watts type nickel
Exhaust air treatment	Water scrubber	Cyanide air stream washed in an alkaline air scrubber	Extraction of water droplets to heat exchanger. Condensate to waste water treatment.
Volume of emitted air Nm^3/h	37700	27800	12200
Zinc emitted mg/Nm^3	0.048 – 0.071		
Zinc load emitted g/h	2.2		
Copper emitted mg/Nm^3		<0.01	
Copper load emitted g/h		<2.78	
Cyanide emitted mg/Nm^3		0.11 – 0.16	
Cyanide load emitted g/h		3.75	
Nickel in the emitted air mg/Nm^3			<0.01 – 0.011
Nickel load emitted g/h			0.134
Dust emitted mg/Nm^3	<1 – 4.0	<1	<1

Table 3.23: Emissions to air from alkali zinc barrel and copper-nickel barrel lines, Austria Collini Gmbh, Austria

CETS Netherlands

Emission measurements taken during 2001 for regulation at a large contract surface treatment installation in the Netherlands are given in Table 3.24. The same installation supplied waste water emissions data given in Section 3.3.1.

Substance	Process details and comments	Measured value (mg/m^3)	Range (mg/m^3)	Flow m^3/h
Nickel	Electroless nickel, with wet scrubber		0.014 - 0.039	2450
Copper	Air agitated bath 1.7m^3, no scrubber	0.001		3320
Ammonia	Electroless nickel, with wet scrubber. Adding 1kg/h to process solution		<LoD - 9.2	
Cyanide	Nickel stripping	<LoD		No figure available
Cyanide	Silver cyanide, low temperature Agitation by pumps, no scrubbers		<LoD – 2.7	1847
HCl		1		
Chromium including CrVI)	Mainly hard chromium, using PFOS (2 kg/yr)	Cr(VI): five measurements at 0.0001	0.006 to 0.019 total Cr	2000
Ag		<LoD		
NOx	From stripping nickel from plastics (PDVF): Before installation of wet scrubber After installation		 9033 to 35450 <500	
Note: LoD is limit of detection				

Table 3.24: Emission to air CETS Netherlands
CETS VOM

CETS UK

Emissions to air from a large contract plating installation in the UK are given in Table 3.25. The samples were taken according to methods given in the Annex 8.4.1.2. The data relate to a trivalent chromium plating installation working 8 hour shifts.

Source	Hydrochloric acid tank 801 3x 0.9x0.9m^3	Hydrochloric acid tank 225 3x 0.9x 0.9m^3	Hydrochloric acid tank 100 3x 0.9x 0.9m^3	Hydrochloric acid with bright trivalent chromium 2.5x0.8x1.2 m^3	Black trivalent chromium 2.5x0.8x1.2 m^3
Emission abatement equipment	2 lip extraction No treatment	2 lip extraction No treatment	2 lip extraction No treatment	2 lip extraction No treatment	2 lip extraction No treatment
Flowrate (normalised) Nm^3/h	4418	1907	6031	5600	7189
Total particulate matter mg/m^3	-			0.4	0.2
Chromium (total) mg/m^3	-			<0.01	<0.01
HCl mg/m^3	0.6	4.2	0.6	1.3	

Table 3.25: Emissions to air from trivalent chromium plating
CETS UK (SEA)

The emissions from a UK aluminium brightening installation are described in Annex 8.12. The facility has automatic/semi-automatic brightening of aluminium prior to anodising. Processing line is alkaline soak clean/degrease; brightener; hot smut removal; anodising, with rinses between, using:

- brightening solution 6 - 7 % of 70 % nitric acid (as supplied)
- 15 % sulphuric acid (supplied as 96 %)
- 78 - 79 % phosphoric acid (supplied as 50 %).

Air is extracted at 30000 m^3/h through a scrubber. Most NO_2 is absorbed, leaving mainly NO which is more difficult. Typical figures for NO_X emitted after water scrubbing are 60 - 70 mg/m^3

Germany

Table 3.26 shows emission value for pickling plants and a hexavalent chromic plating line in Germany [104, UBA, 2003],[NRW UBA]. Additional parameters are given, such as exhaust air flowrate, composition of the pickles, etc. where this information is known. Simple emission control procedures were used, such as exhaust scrubbers with fill materials and countercurrent scrubbing or droplet separators. Note that each pickling plant differs in its pickling process chemistry.

A water scrubber is normally is sufficient for NO_X (e.g. plant 5, Table 3.26). In order to reach the German TA Luft emission value for HF (3 mg/m^3) an alkaline scrubber is usually necessary. As a consequence, where NO_X is discharged, then a very low value for NO_X is also reached (see plant 1, 2 and 10, Table 3.26). Plant 8 used HF and HNO_3 for the pickling baths; before they built their new plant and changed the composition of the baths, they had problems in reducing levels to <3 mg/m^3 HF using a water scrubber without alkali. They now reach a low HF value and have eliminated NO_X as the solution no longer uses nitric acid.

HCl emission values in the range from 30 to 10 mg/m^3 can generally be reached using a water scrubber. Values under 10 mg/m^3 are attainable with a water scrubber, however with the disbenefits of significantly increased water consumption.

Very low emission values for Cr (VI) (0.001 - 0.011 mg/l) can be achieved using a mist eliminator/aerosol. Low levels for Ni can also be reached, but no data have been supplied.

Plant data	Plant 1	Plant 2	Plant 3	Plant 4	Plant 5	Plant 6	Plant 7	Plant 8	Plant 9	Plant 10
Type and size of baths	Pickling 8.2 m^3	Pickling >10 m^3	Pickling 22 m^3	Pickling ~50 m^3	Pickling 11 x 18 m^2	Pickling ~150 m^3	Pickling ~90 m^3	New plant pickling high grade steel: 22 m^3	Chromium plating: 25 m^3	Pickling 9.3 m^3
Edge exhaust				No	Exhaust air pipes			Yes	Yes	Yes
Exhaust airflow rate in m^3/h	6500	<10000	12000	3000 - 6000	<8500	~50000	30000	4600 – 7460	2800	7000
Emission abatement and wash medium	Exhaust scrubbers; sodium hydroxide solution	Exhaust scrubbers; sodium hydroxide solution	None	Absorption chamber; water	Exhaust scrubbers; sodium hydroxide solution	None	Exhaust scrubbers water	No scrubber; only mist eliminator/aerosol separator	No scrubber; only mist eliminator/aerosol separator	Countercurrent wash tower with 3 plates and a mist eliminator; pH value is maintained at 9.0 with addition of KOH
Composition of the pickle										
Nitric acid %	20 - 40	<30	12	-	<40	Not known	Not known	None		15
Hydrofluoric acid %	<7	<2	4	5	<7	Not known	0	5 – 6.5		10
Sulphuric acid %								1.5 – 2		
Phosphoric acid %								0.5		
Picking additives	Nitrite		Nitrite, HF							
g CrO_3/l									250 – 260	
Management of baths								low temperature, no air agitation, no additives	Tenside as additives (not PFOS)	Temperature is about 70 °C

Plant data	Plant 1	Plant 2	Plant 3	Plant 4	Plant 5	Plant 6	Plant 7	Plant 8	Plant 9	Plant 10
Substance in mg/Nm^3										
NO_X	4 - 45	<15	21 - 29		15 – 40 (limit value 200) –	<12	<5			7 - 11
HF	0.04 – 0.06	<0.1	2 – 5	0.01 – 0.1		0.05 – 0.07		0.4 – 1.6		0.1 – 0.2
HCl						0.07 – 0.27	<0.4			
H_2SO_4							<0.6			
NaOH							0			
NH_3							<0.2			
CN^-						0.25 - 0.46				
CrVI (ions)						<0.1	<0.3			
Total chromium									0.001 – 0.011 (LoD 0.001)	
Ni	<0.003					<0.1				
Note: LoD = limit of detection										

Table 3.26: Air emission values for examples of pickling and chromium plating plants in Germany [104, UBA, 2003],[Germany, NRW]

Sweden

Table 3.27 shows data from samples taken for regulatory reports for 2003 from five installations. Plants 1 to 4 carry out machining activities, and plants 5 and 6 have electroplating lines.

	Plant 1	Plant 2	Plant 3	Plant 4	Plant 5							Plant 6		
Process	**Al foundry**	**Foundry**	**Machining**		**Zn II**	**$CuSO_4$**		**Pickling**	**Zinc**	**Cyanide**	**Nickel**	**Zinc rack**	**Zinc barrel**	**Ni/Cr**
Nm^3/h												33100	2100	2400
Emissions in mg/Nm^3														
Hydrogen chloride					0.49 – 0.63			6.89 – 9.13	0.49 – 0.63		0.177 – 0.184	0.6 – 1.0	0.04 – 2.3	<0.3 – <0.4
SO_x as SO_2					0.05 – 0.96	0.02 to 0.06			0.05 – 0.96		0.01 to 0.08	0.2 –2. 7	1.1 – 7.0	<0.3 – <0.4
NaOH												0.03 – 0.04	0.2 – 1.2	<0.01 – 0.09
Hydrogen cyanide										<0.01				
Cr(VI) and compounds as Cr														<0.01 – <0.01
Ni and its compounds as nickel				0.05 – 0.08 after filter							<0.04 – 0.06			<0.3 – <0.4
Particulate matter	1. After cleaning <5 2. Other emission sources <10	1.7 – 1.8	23.1 – 29. 7 without cleaning				7.1 – 8.5							
Zinc					0.06 - 0.126				0.06 to 0.126			<0.01 to <0.01	0.08 to 0.46	
Copper						<0.005 to 0.012								

Table 3.27: Air emission values for examples of activities for the surface treatment of metals in Sweden [104, UBA, 2003]

3.3.3.1 Conclusions for emissions to air

Overall comments
The ranges of emissions discussed above and from large scale steel coil coating (Table 3.30 and Table 3.31) are summarised in Table 3.28. The emission ranges are for this sample of surface treatment plants only; each plant is associated with the data in the sections and tables and a range of BAT (for example, see Section 4.18). The values should be interpreted taking into account the comments below, and the guidance of the Monitoring BREF [91, EIPPCB,]. When considering a specific installation, the air emissions are only likely to be significant locally. It is important to take account of the overall load discharged, in addition to the concentration. In many cases, extraction is for health and safety inside the installation and not to gather fugitive emissions. Some of the low values reported for some substances result from the low emissions from processes and/or in-process measures: low values are not always associated with using end-of-pipe treatments.

The data generally show little variation between sources. This may be because the air emissions from this sector are not large and are easily dealt with using readily available in-process and/or end-of-pipe techniques discussed in Section 4.15. Also, air emission measurements are taken using standardised techniques that may not vary significantly between countries and regulatory systems (unlike water emission measurements, see Section 3.3.1).

The analysis of the data shows:

- some data provided have been provided in a summarised form, and some have not. In some cases, it is not clear if the data provided is from one sample, a composite or summarised from several samples
- it is not possible to draw overall conclusions about errors and the reliability, repeatability and accuracy of data, as well as confidence intervals
- in some cases, low values may have been included for substances that are not used in the process or installation being considered. However, they have been submitted as part of a prescribed group (or suite) of regulatory parameters
- each installation has differences which are not fully stated for:
  - the potential BAT used, particularly whether air agitation is used
  - size and throughput of the process being considered
  - chemicals used in the processes and their concentrations
  - the substrates being treated
  - waste air treatment
- few data are given for the:
  - type and age of the installations, significant processes or potential BAT used
  - percentage of full capacity of the production activity and control techniques at the time of sampling
  - relative contributions where air is extracted through the same sampling point from more than one production activity
  - geographic location and local environmental conditions.

The emission ranges associated with potential BAT derived here reflect the current performance of some installations in the sector (where data has been provided). However, they are not limit values (see the Preface and Chapter **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Some typical emission limits for some European countries are given in Annex 8.3. The benchmark ranges in Table 3.28 largely fall within the limit values.

The emission ranges associated with potential BAT are for regulatory samples and the time intervals are specified in the standard methods used. These are often taken over a period of 30 to 60 minutes during operating time.

Comments on deriving ranges
Due to the uncertainties raised above, particularly that some low values may be due to the substance not being used, the bottom values of the ranges have been rounded up. The tops of some ranges have been rounded to appropriate figures, also to take account of uncertainties.

Oxides of nitrogen (total acid forming as NO_2)
The data sets for NO_X have widely different values: from Germany <5to 45 mg/Nm^3 to CETS Netherlands with <500 mg/Nm^3. One installation reported in Germany has controlled NO_X from pickling by substituting a different process chemistry. The range for NO_X is wide but levels below 100 mg/l have been achieved in the UK when using scrubbers or adsorption towers, (see Annex 8.12).

Hydrogen fluoride
A range has been derived from the German pickling plant data.

Hydrogen chloride
Table 3.25 shows that low values may not be associated with waste gas treatment. The range includes data from CETS Netherlands and CETS UK, Germany and Sweden.

SO_x as SO_2
A range has been derived from the Swedish data.

NaOH
Data are given for one plant in Sweden. However, no method for determination was given and it is generally thought that where NaOH needs to be controlled, it is included in the dust limit value. No range associated with possible BAT has been derived.

Ammonia as N-NH_3
Data are for electroless nickel. No data are included for printed circuit board manufacture, where ammonia etching is frequently used and may be a significant source of ammonia in the sector.

Hydrogen cyanide
Low values could be achieved for one process by in-process measures: using a low temperature solution with pumped agitation (not air). A range has been derived from four sources and several processes. The lower end of the range is achievable with alkali scrubbers.

Zinc
A range has been derived with the data from Austria and Sweden.

Copper
A range close to the limits of detection has been derived with the data from Austria, CETS Netherlands and UK and Sweden.

Chromium and its compounds
A range has been derived for hexavalent chromium of <0.1 to 0.2 mg/Nm^3. Total chromium figures are all below <0.1 mg/Nm^3. The figure for total chromium should be greater than that for hexavalent, however, the figures are close to the limit of detection and this may account for the abnormality.

Nickel and its compounds
A range close to the limits of detection has been derived from three sources.

Particulate matter
The range is derived from three sources that include wet and dry processes. The range can be met in some circumstances without cleaning, although to achieve the lower end of the range for dry particulates cleaning may be necessary. The low end of the range for aqueous processes is usually achieved after wet or alkali scrubbing for other emissions.

Emissions mg/Nm^3	Jig or barrel activities					Large scale steel coil activities	Some emission ranges	Some techniques used to meet local environmental requirements associated with the emission ranges (see Table 3.21)
Source	**Austria Table 3.23**	**CETS NL Table 3.24**	**CETS UK Table 3.25**	**Germany Table 3.26**	**Sweden Table 3.27**	**EUROFER Table 3.30 and Table 3.31**		
Oxides of nitrogen (total acid forming as NO_2)		<500		<5 – 45		nd *See Note 1*	<5 – 500	Scrubbers or adsorption towers
Hydrogen fluoride				<0.1 – 1.6			<0.1 – 2	Alkali scrubber
Hydrogen chloride			0.6 – 4.2		0.3 – 9.0	tin or chromium (ECCS) process 25 – 30	<0.3 – 30	Water scrubber *See Note 2*
SO_x as SO_2					0.1 – 7.0	nd	1.0 – 10	Countercurrent packed tower with alkaline scrubber
NaOH					0.3 - 1.2	nd	No range derived	
Ammonia as N - NH_3		0.1 – 9.2				nd	0.1 – 10	Note: Data is from electroless nickel. No data is given for PCB manufacture Wet scrubber
Hydrogen cyanide	0.11 – 0.16	LoD – 2.7		0.25 – 0.46	<0.1	nd	1) 0.1 – 3.0 2) 0.1 – 0.5	Non-air agitation Low temperature processes Non-cyanide processes The lower end of the range can be met by using an alkali scrubber
Zinc	0.05 – 0.07				<0.01 – 0.46	zinc or zinc nickel process 0.17 – 2.2	<0.01 – 2.5	Water scrubber *See Note 2*
Copper	<0.01	0.001			<0.005 – 0.012	nd	<0.01 – 0.02	*See Note 2*

Emissions mg/Nm^3	Jig or barrel activities					Large scale steel coil activities	Some emission ranges	Some techniques used to meet local environmental requirements associated with the emission ranges (see Table 3.21)
Source	**Austria Table 3.23**	**CETS NL Table 3.24**	**CETS UK Table 3.25**	**Germany Table 3.26**	**Sweden Table 3.27**	**EUROFER Table 3.30 and Table 3.31**		
Cr(VI) and compounds as chromium		Cr(VI) 0.006 – 0.02 Total Cr (5 results) 0.0001	Total Cr <0.01 – <0.01	Cr(VI) <0.01 – 0.11	<0.01 – <0.01	nd	Cr(VI) <0.01 – 0.2 Total Cr <0.1 – 0.2 *See Note 3*	Substitution for Cr(VI) by Cr(III) or non-chromium techniques Droplet separator Scrubbers or adsorption tower
Ni and its compounds as nickel	<0.01 – 0.01	0.014 – 0.04			<0.04 – 0.06	nd	<0.01 – 0.1	Extraction and condense in heat exchanger Water or alkali scrubber Filter *See Note 2*
Particulate matter			0.2 – 0.4		<5 – 29.7	tin or chromium (ECCS) process 1 – 20	<5 – 30	Wet scrubber Cyclone Filter (Values include where there is no treatment)

Note 1: nd = *no data provided*
Note 2: in some circumstances, some operators are meeting these ranges without EoP
Note 3: The total Cr <0.1 – 0.2 is derived from the range of both measurements of Cr(VI) emissions and total Cr emissions

Table 3.28: Summary data for emission ranges to air from some installations

3.3.4 Noise

Internal noise issues are controlled by occupational health legislation.

External noise is a nuisance factor and depends on nearby targets, such as housing, other businesses, socially sensitive targets such as hospitals, public access, wildlife etc. Noise is usually measured as constant levels and peak levels are often compared with local background levels. Regulation often considers a maximum noise level and level additional to the local norm. Sometimes noise is also controlled by working hours permitted or giving different noise limits for different times of day and weekends, e.g. when people living or working locally will be most affected.

Activities that are especially noisy are identified in Sections 2.13.4 and 4.19. No values have been given for operating installations.

An example of a regulatory level being given as an addition to the background level is given in Annex 8.3 [121, France, 2003].

Vibration may also be considered along with noise as a local nuisance issue. It is more difficult to determine.

3.4 Consumptions and emissions and for other activities

3.4.1 Continuous electrolytic tin coating of steel and continuous electrolytic chromium coating of steel (ECCS)

The data in this section are based on information supplied from up to seven European lines. The data should be seen as typical data for this type of process and should not be seen as definitive.

Figure 3.1: Continuous mass stream overview of tin plate and ECCS

Table 3.29 and Table 3.30 represent ranges in consumption and emission levels for the total coating lines. It should be noted that common site effluent treatment facilities (shared with other steel processing activities) are often used for these types of processes and hence limited data are available for final effluent discharges from individual coating lines. Due to the relatively low impact, only limited data are available for emissions to air.

Materials	
Tin plate – electrolyte tin	250 – 300 t/yr
	Composition 17 – 40 g/l – Sn
	10 - 28 g/l – SA
	3 - 5 g/l - ENSA
Chromate – sodium dichromate	40 - 50 t/yr
Energy	
Natural gas	26 - 40 MJ/t
Electrolyte	360 - 720 MJ/t
Steam	124 - 368 Kg/t
Water total	6.71 - 42.1 m^3/t

Table 3.29: Typical input and consumption levels for continuous steel coating by electrolytic tin or ECCS

Specific emission	Typical range
To the air	
HCl Particulate (dry)	25 - 30 mg/Nm^3 1 - 20 mg/Nm^3
To the water*	
Total suspended solids	4 - 40 mg/l
COD	120 - 200 mg/l
Iron	2 - 10 mg/l
Chromium	0.03 - 1 mg/l
Zinc	0.02 - 0.2 mg/l
Tin	0.03 - 1 mg/l
Chromium (VI)	0.0001 - 0.01 mg/l
To waste**	
Filter cake from effluent treatment	8000 - 14000 t/yr
*following waste water treatment and for several different production lines ** wet and depending on production throughput	

Table 3.30: Typical emission values for continuous steel coating by electrolytic tin or ECCS

3.4.2 Continuous electrolytic zinc and zinc-nickel coating of steel

The data in this section are based on information supplied from up to 14 European lines. The data should be seen as typical data for this type of process and should not be seen as definitive values.

Figure 3.2: Continuous coating mass stream overview for zinc and zinc-nickel

Table 3.31 represents ranges in consumption and emission levels for the total coating lines. It should be noted that common site effluent treatment facilities (shared with other steel processing activities) are often used for these types of processes and hence limited data are available for final effluent discharges from individual coating lines. Due to the relatively low impact, only limited data are available for emissions to air.

Input/consumption level	
Energy (GJ/t plated steel) Electrical Natural gas/steam	 0.4 to 1.5 0.08 to 0.63
Materials (kg/t plated steel) Zinc Nickel Detergent	 9.3 to 16.3 0.7 to 1.3 <0.45
Specific emissions	
Treated waste water (m^3/t plated steel) Released water	0.3 to 4.1
To the air (mg/nm^3) Zinc Nickel	 0.17 to 2.2 -
To the water* (mg/l) Zinc Nickel Chromium COD	 0.2 to 2.2 - - -
**Solid wastes ** ** (kg/t plated steel) Oily sludge Filter cake	 0.18
Recycled/Valorised	
Metal Steel scrap Zinc anodes	 Recycled Recycled (processes with soluble anodes)
Electrolyte Zinc electrolyte	 Recycled (processes with soluble anodes)
* Following waste water treatment and for several different production lines ** Wet and depending on the level of production throughput	

Table 3.31 Typical consumption and emission levels for continuous steel coating by zinc and zinc nickel

3.4.3 Printed circuit board manufacturing

3.4.3.1 Water consumption in PCB production

The specific consumption of water per m² PCB produced depends on the processes being applied (for instance, there will be increased consumption when manufacturing multilayer boards with a higher layer count and HDI boards). Therefore, the consumption can be a range between 170 and 600 l/m².

3.4.3.2 Raw materials and auxiliary products used and their potential disposal

[122, UBA, 2003] The following table gives a summary of substances used in the individual production steps, as well as the resulting emissions to air and water, as well as wastes produced.

Ref	Process step	Significant substances					
		In the individual product	In the effluent of the process	In the exhaust air	Effluent resulting from air scrubbing	In the waste	Possible waste management route
	Generation of phototools	Fixing: emulsions, ammonium thiosulphate, acidic acid, sodium sulphite, sodium tetraborate, aluminium sulphate, sulphuric acid Developer: potassium sulphite, potassium phosphate, hydroquinone, n-butyl diethanol amine	Fixing: emulsions, ammonium thiosulphate, acidic acid, sodium sulphite, sodium tetra borate, aluminium sulphate, sulphuric acid Developer: potassium sulphite, potassium phosphate, hydroquinone, n-butyl diethanol amine, silver	Acidic acid, sulphites		Silver	Good potential for recycling as silver can be retrieved
	Generation of sieves for screen printing, stripping	Emulsions, hypochlorite, iodine compound, halogen free solvent	Emulsions, hypochlorite, iodine compound	Hypochlorite, iodine compound			Disposal
	Treatment of surfaces	Copper clad laminate, aluminium, wood	Mechanical processes: abrasion of brush rollers, copper Chemical processes (micro etch, etch back, desmear): sodium persulphate, sulphuric acid, copper, hydrogen peroxide, sodium permanganate	SO_2	SO_2	Mechanical processes: drill dust (consisting of epoxy resin/glass fibre, copper, aluminium) Chemical processes: copper hydroxide, potassium sulphate	Mechanical processes: disposal Chemical processes: recycling in waste water equipment with recycling of sludge
	Brown oxide process	Hydrogen peroxide, sulphuric acid, copper compounds		SO_2 vapours	SO_3	Copper hydroxide	Recycling in waste water equipment with recycling of sludge
	Mechanical processing	Copper clad laminate		Dusts (epoxy resin and glass fibre)		Drilling and routing dust consisting of copper, glass fibre and epoxy resin Drill back boards made of aluminium and drill parts	Hazardous waste disposal recycling by specialised companies Return to manufacturer or disposal

Ref	Process step	Significant substances					
		In the individual product	In the effluent of the process	In the exhaust air	Effluent resulting from air scrubbing	In the waste	Possible waste management route
		Cut-to-size and processing of outline				Laminate and PCB waste	Recycling
	Electroplating of PCBs						
	Plating in electroless copper process	Sulphuric acid, sodium persulphate, tin compounds, palladium, hydrochloric acid, formaldehyde, EDTA/tartrate/Quadrol, sodium hydroxide, copper compounds		HCl, SO_2		Copper sulphide	Recycling in waste water equipment with recycling of sludge Recovery of palladium
	Direct plating	Thiophene derivate, sulphuric acid, potassium permanganate		SO_2			
	Generation of primary image by screen printing or photo printing	Dry film, photo sensible screen printing inks	Polyacrylates, sodium carbonate	Acrylates		Sludge of solder mask Protective films (PE, PES), packing material, dry film, inks	Treatment of effluents with disposal of ink sludge Recycling of plastics and packing materials
	Electroplating of primary image	Sulphuric acid, sodium persulphate, tin sulphate, copper sulphate, hydrochloric acid, tetrafluoroboric acid, nitric acid		SO_2, HCl, NO_X		Copper hydroxide sludge, tin hydroxide sludge	Recycling in waste water equipment with recycling of sludge
	Stripping of photo resist and screen printing ink	Sodium hydroxide, polymerised acrylates	Polyacrylates, sodium hydroxide	Acrylates		Sludge of solder mask	Recycling in waste water equipment and disposal of sludge
	Etching						
	Acidic, etching	Hydrochloric acid, copper compounds, hydrogen peroxide		Hydrochloric acid, copper compounds, hydrogen peroxide		Hydrochloric acid, copper compounds, hydrogen peroxide	Recycling of concentrates
	Alkaline, etching	Ammonium compounds, copper compounds		Ammonium compounds, copper compounds		Ammonium compounds, copper compounds	Recycling
	Stripping of metal resist	Nitric acid, metal compounds (tin)		NO_X		Metal compounds, especially tin hydroxide	Recycling in waste water equipment with recycling of sludge

Ref	Process step	Significant substances					
		In the individual product	In the effluent of the process	In the exhaust air	Effluent resulting from air scrubbing	In the waste	Possible waste management route
	Application of solder mask	Multifunctional acrylates, methoxypropylacetate, ketones, sodium carbonate	Monomeric and polymeric acrylates, sodium carbonate	Halogen free solvent (MPA)		Sludge of solder mask	Recycling in waste water equipment with recycling of sludge
	Hot air levelling	Tin-lead alloy, hydrogen bromide, polyethylene glycol	Bromide, tin, lead	Polyethylene glycol (decomposition products)		Polyethylene glycol (decomposition products), tin-lead dross	Hazardous waste incineration Recycling
	Nickel/gold surface	Sodium peroxide sulphate, sulphuric acid, hydrochloric acid, nickel salt, sodium phosphite, organic acids, gold salt		HCl, SO_2		Nickel, gold, sulphate	Selective ion exchange with subsequent refining of gold, precipitation in waste water equipment with recycling of sludge
	Organic surface passivation	Acidic acid, imidazole derivate, ammonium compounds		CO_2, NO_X, NH_4	Acidic acid, ammonium		Effluent treatment

Table 3.32: Printed circuit boards: summary of types of consumptions and waste outputs

3.4.3.3 Waste water from PCB production

As similar techniques to control emission to water are used for PCB production, the discussion and conclusions in Section 3.3.1 are applicable. Typical regulatory discharge limit values from PCB production to both public sewer and watercourses are shown in Annex 8.3.

3.4.3.4 Waste from PCB production

Wastes arising from the various process steps are described in the relevant sections in Section 2.11.

Table 3.33 below states the maximum quantities of the most common wastes occurring during the production of PCBs (per 1000 m^2 surface produced), with their possible management routes, and indicative Hazardous Waste List (HWL) numbers [100, EC, 2000]. The quantities are highly dependent on the production programme, types and designs of board produced and the treatments of wastes and effluents.

PCB wastes arising	Indicative HWL Number	Possible waste management routes	Maximum quantity (kg/1000 m²)
Sludges which may contain hazardous substances from physico-chemical treatment	11 01 09	Recycling	2500
Sludges from an in-house water treatment plant	11 01 09	Disposal	1000
Acidic pickling agents	11 01 05	Recycling	3000
Alkaline pickling agents	11 01 07	Recycling, use in reconditioned replenisher	2500
Bare PCB (without Au), wastes originating of outline processing	16 03 04	Recycling	1500
Bare PCB (with Au)	16 03 04	Recycling	100
Drill back material	12 01 05	Disposal/return	1000
Drilling and routing dust	12 01 05	Disposal	600
Drill entry boards		Recycling	800
Solder mask sludge and dry resist of photo print dept.	08 01 16 08 01 18	Material recycling, thermal disposal	900
Protective films PP/PE	150102	Recycling	400
Precious metals/metals (Ag, Au, Cu, Ni, Pd, Sn/Pb)	11 01 99	Recycling, significant compensation by refineries	<100 - 500

Table 3.33: Wastes arising from PCB manufacture

3.4.3.5 Air emissions from PCB production

Substances to be expected in the various processes are shown in Table 3.34 below: As similar techniques to control emissions to air are used for PCB production, the discussion and conclusions in Section 3.3.3 are applicable

Process	Substances
Direct plating	Formaldehyde, manganese, copper and sulphuric acid as aerosol
Plating	Sulphuric acid, nitric acid, hydrogen fluoride and nitrogen oxides
Etching and stripper	Ammonia, copper aerosol, hydrogen chloride, and nitrogen oxides
Hot air levelling equipment	C_{total}, aldehydes, lead and tin
Immersion tin plating	Tin, sulphuric acid, methyl sulphonic acid and thiourea
Plasma treatment to clean drill holes	Adsorption of radicals by gas scrubbing necessary
Solder masks	C_{total} and CO

Table 3.34: Air emissions from PCB production

Thermal or catalytic air scrubbing may be required to ensure the C_{total} levels meet regulatory requirements.

4 TECHNIKEN, DIE BEI DER BESTIMMUNG VON BVT ZU BERÜCKSICHTIGEN SIND

In diesem Kapitel werden Techniken dargestellt, von denen allgemein angenommen wird, dass sie in hohem Maße die Umwelt in den Industriezweigen, die in diesem Dokument erfasst sind, entlasten können. Management Systeme, prozessintegrierte Techniken und "end-of-pipe"-Maßnahmen sind enthalten, aber es gibt ein gewisses Maß an Überschneidungen zwischen diesen dreien, wenn man nach optimalen Ergebnissen sucht.

Vermeidungs-, Steuerungs-, Verminderungs- und Rückgewinnungs-Verfahren werden ebenso betrachtet, wie die Wiederverwendung von Stoffen und Energie.

Techniken zur Erreichung der Ziele der IVU können einzeln oder als Kombinationen aufgeführt sein. Anhang IV zur Direktive enthält eine Anzahl allgemeiner Gesichtspunkte, die bei der Bestimmung von BVT in Betracht gezogen werden müssen; die in diesem Kapitel aufgeführten Techniken werden sich auf einen oder mehrere dieser Gesichtspunkte beziehen. Soweit wie möglich wird bei der Darstellung der Techniken eine Standardstruktur verwendet, damit sie mit einander verglichen und mit der in der Direktive vorgegebene Definition von BVT überprüft werden können.

Dieses Kapitel enthält keine vollständige Liste aller Techniken; andere bestehende oder in Entwicklung befindliche können im Rahmen von BVT gleichwertig sein.

Die zur Beschreibung jeder Technik verwendete Standardstruktur ist in Tabelle 4.1 aufgeführt:

Art der Information	Inhalt der Information
Beschreibung	Technische Beschreibung der Technik
Erreichter Nutzen für die Umwelt	Wesentliche umweltbezogene Auswirkungen dieser Technik (Veränderung oder Verminderung), einschließlich erreichter Emissionswerte und Effizienz. Umweltrelevante Vorteile dieser verglichen mit anderen Techniken.
Medienübergreifende Aspekte	Alle medienübergreifende Aspekte und Nachteile, die sich aus der Anwendung dieser Technik ergeben. Detaillierte Informationen zu umwelttechnischen Problemen dieser verglichen mit anderen Techniken.
Betriebsdaten	Erreichte Emissionswerte, Daten über Abfallaufkommen und Verbrauchsdaten (Rohstoffe, Wasser und Energie). Andere nützliche Informationen zu Betrieb, Warung und Überwachung der Technik, einschließlich Sicherheitsaspekten, betriebsbedingte Einschränkungen der Technik, Einfluss auf die Produktqualität, usw..
Anwendbarkeit	Aufzählung der Faktoren,die bei der Neuanwendung oder Nachrüstung dieser Technik zu berücksichtigen sind (z. B. räumliche Verfügbarkeit, prozessspezifische Faktoren).
Wirtschaftlichkeits-betrachtungen	Information zu Kosten (für Investment und Betrieb) und jeder Art Einsparungen (z. B. verringerter Materialverbrauch, anfallende Abfallmengen), auch bezogen auf die Leistung der Technik.
Gründe für die Einführung	Gründe, die zur Einführung der Technik führen (z. B. geänderte Gesetzgebung, Verbesserung der Produktionsqualität).
Anlagenbeispiele	Referenzanlagen, in denen die Technik eingesetzt ist.
Referenzliteratur	Literatur für eine vertiefte Information zu dieser Technik.

Tabelle 4.1: Auflistung der Informationen zu jeder Technik, die in diesem Kapitel beschrieben ist.

Schlüsselthemen bei der Umsetzung der IVU in diesem Industriezweig sind:

- wirksame Managementsysteme,
- effiziente Nutzung von Rohstoffen, Energie und Wasser,
- optimierte Verwendung von Chemikalien in den Verfahren und den unmittelbar damit verbundenen Aktivitäten,
- der Ersatz durch weniger gefährliche Substanzen,
- Verminderung und Rückgewinnung von Abfallstoffen,
- Verhinderung umweltrelevanter Unfälle und Verminderung ihrer Folgen.

In den einzelnen Abschnitten können mehr als eines dieser Themen aufgeführt sein. Gute Managementsysteme, sowohl fertigungs- als auch umwelttechnischer Art, sind von zentraler Bedeutung, wenn die Integrierte Vermeidung von Umweltverschmutzung (IVU) bei der Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen umfassend berücksichtigt wird. Bedeutende Themen für Managementsysteme, wenn man optimale Wirkung erzielen will, sind:

- konstruktiv selbstkritisch sein,
- Produktions- und umwelttechnische Systeme vollständig auf einander abstimmen,
- Überwachung sowohl des Energie- und Wasserverbrauchs, als auch des Verbrauchs von Rohstoffen,
- Auslegung und Betrieb von Anlagen in der Art, dass ungeplantes Austreten von Stoffen sowohl ständig als auch aktuell verhindert wird.

4.1 Management Techniken

4.1.1 Umweltmanagement-Systeme

Beschreibung
Üblicherweise lässt sich die beste Umweltleistung durch die Installierung der besten Technologie und deren möglichst effektiven und effizienten Betrieb erzielen. Dem wird in der Definition von „Techniken“ in der IVU-Richtlinie Rechnung getragen, die diese als „*sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird*“ versteht.

In IVU-Anlagen stellen Umweltmanagementsysteme (UMS) Werkzeuge dar, mit denen der Betreiber Fragen zu Auslegung, Bau, Wartung, Betrieb und Stilllegung auf systematische und nachvollziehbare Weise behandeln kann. Ein UMS umfasst die Organisationsstruktur, Zuständigkeiten, Verhaltensweisen, förmliche Verfahren, Abläufe und Mittel für die Entwicklung, Umsetzung, Erhaltung, Überprüfung und Überwachung der Umweltpolitik. Am effektivsten und effizientesten sind Umweltmanagementsysteme, wenn sie inhärenter Bestandteil des Managements und des Betriebes der Anlage insgesamt sind.

In der Europäischen Union haben sich viele Organisationen entschieden, freiwillig ein Umweltmanagementsystem nach EN ISO 14001:1996 oder dem EU-Umwelt-Audit-System EMAS einzuführen. EMAS beinhaltet die Anforderungen an das Managementsystem nach EN ISO 14001, legt darüber hinaus jedoch Wert auf die Einhaltung von Rechtsvorschriften, erreichte Umweltleistung und die Einbeziehung der Mitarbeiter. Außerdem fordert es die externe Verifizierung des Managementsystems und die Validierung einer veröffentlichten Umwelterklärung (nach EN ISO 14001 ist die Eigenerklärung eine Alternative zur externen Verifizierung). Außerdem haben sich viele weitere Organisationen entschieden, nicht standardisierte UMS aufzubauen, die auf ihre Bedürfnisse zugeschnitten sind.

Während die zwei genormten Systeme (EN ISO 14001:1996 und EMAS) und auch die nicht genormten („benutzerdefinierten“) Systeme grundsätzlich die *Organisation* als die betrachtete Einheit sehen, legt das vorliegende Dokument eine engere Sichtweise an, da die durch die IVU-Richtlinie regulierte Einheit die *Anlage* (gemäß Definition in Artikel 2) ist.

Umweltmanagementsysteme (UMS) für IVU-Anlagen können die folgenden Bestandteile haben:

(a) Festlegung einer Umweltpolitik
(b) Planung und Festlegung von allgemeinen Zielen und Unterzielen
(c) Einrichtung und Einhaltung von definierten Verfahrensabläufen
(d) Überprüfung und Korrekturmaßnahmen
(e) Überprüfung durch die Betriebsleitung/das Management
(f) Erstellung einer regelmäßigen Umwelterklärung
(g) Validierung durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Prüfer
(h) Planungserwägungen zur Außerbetriebnahme der Anlage im Falle der Stilllegung
(i) Entwicklung sauberer Technologien
(j) Vergleich betrieblicher Leistung mittels Kennzahlen (Benchmarking).

Diese Bestandteile werden im Folgenden etwas ausführlicher erläutert. Detaillierte Informationen zu den Bestandteilen (a) bis (g), die alle im EMAS enthalten sind, finden sich in der unten angegeben Literatur.

(a) Festlegung einer Umweltpolitik

Die Unternehmensleitung ist verantwortlich für die Festlegung einer Umweltpolitik für die Anlage und hat dafür Sorge zutragen, dass diese:

- der Art, dem Umfang und den Umweltauswirkungen der Tätigkeiten gerecht wird,
- eine Verpflichtung zur Vermeidung und Kontrolle von Umweltverschmutzungen enthält,
- eine Verpflichtung zur Einhaltung sämtlicher relevanter anwendbarer Umweltgesetze und -bestimmungen sowie anderer Anforderungen enthält, denen die Organisation verpflichtet ist,
- den Rahmen für die Festlegung und Überprüfung von Umweltoberzielen und -einzelzielen setzt,
- dokumentiert ist und an allen Mitarbeitern kommuniziert wird,
- der Öffentlichkeit und sämtlichen interessierten Parteien zugänglich ist.

(b) Planung, d.h.:

- Verfahren zur Identifizierung von Umweltaspekten der Anlage, damit diejenigen Tätigkeiten erkannt werden können, die eine erhebliche Auswirkung auf die Umwelt haben oder haben können, sowie aktualisiert halten dieser Informationen
- Verfahren, das die Identifizierung und den Zugriff auf rechtliche und andere Vorschriften ermöglicht, denen die Organisation unterliegt und die auf die Umweltaspekte ihrer Tätigkeiten anwendbar sind
- Festlegung und kontinuierliche Überprüfung dokumentierter Umweltoberziele und -einzelziele, wobei die rechtlichen und anderen Vorschriften sowie die Standpunkte interessierter Parteien berücksichtigt werden
- Aufstellung und regelmäßige Aktualisierung eines Umweltmanagementprogramms, das die Festlegung von Verantwortlichkeiten für das Erreichen von Zielsetzungen und Einzelzielen für jede relevante Funktion und Ebene ebenso einschließt, wie Mittel und Wege und den Zeitraum zu ihrer Erreichung.

(c) Einrichtung und Einhaltung von definierten Verfahrensabläufen

Es ist wichtig, Systeme eingerichtet zu haben, mit denen gewährleistet ist, dass Verfahrensabläufe bekannt sind, verstanden und eingehalten werden; ein wirksames Umweltmanagement beinhaltet deshalb:

(i) Struktur und Zuständigkeiten

- Festlegung, Dokumentation und Mitteilung von Rollen, Zuständigkeiten und Befugnissen, wozu auch die Benennung eines speziell für das Management Verantwortlichen gehört.
  Bereitstellung von ausreichenden Mitteln, die für die Umsetzung und Steuerung des Umweltmanagementsystems unabdingbar sind, wozu Mitarbeiter, spezielle Fähigkeiten sowie technologische und finanzielle Mittel zählen.

(ii) Schulung, Bewusstseinsbildung und Kompetenz

- Identifizierung des Schulungsbedarfs, damit sichergestellt ist, dass sämtliche Mitarbeiter, deren Arbeit wesentlichen Einfluss auf die Umweltauswirkungen einer Aktivität haben, entsprechend geschult wurden.

(iii) Kommunikation

- Einrichtung und Pflege von Verfahren für die interne Kommunikation zwischen den verschiedenen Ebenen und Funktionen des Betriebs einerseits und von Verfahren zur Förderung des Dialogs mit externen interessierten Parteien andererseits, sowie von Verfahren zur Entgegennahme, Dokumentation und ggf. Bearbeitung von relevanten Kommunikation mit externen interessierten Parteien.

(iv) Einbeziehung von Mitarbeitern

- Einbeziehung der Mitarbeiter in den Prozess zur Erreichung einer hohen Umweltschutzleistung durch angemessene Beteiligung, wie z.B. Vorschlagsystem, projektbasierte Gruppenarbeiten oder Umweltausschüsse.

(v) Dokumentation

- Erstellung und Pflege von aktuellen Informationen in elektronischer oder Papierform, mit denen die Kernelemente des Managementsystems und ihre Wechselwirkungen beschrieben und Hinweise auf damit in Verbindung stehende Dokumentation gegeben werden.

(vi) Effiziente Prozesssteuerung

- Angemessene Steuerung der Prozesse in allen Betriebsweisen, d.h., während der Vorbereitungs- und Startphase, im Routinebetrieb, beim Herunterfahren und unter Ausnahmebedingungen.
- Bestimmung der Schlüsselindikatoren für die Leistung und der Methoden zur Messung und Steuerung dieser Parameter (z. B. Durchfluss, Druck, Temperatur, Zusammensetzung und Menge).
- Dokumentation und Untersuchung von betrieblichen Ausnahmebedingungen zur Identifizierung und anschließenden Behebung der Grundursachen zwecks Vermeidung ihres wiederholten Auftretens (dies lässt sich durch eine Arbeitsatmosphäre ohne Schuldzuweisungen erzielen, in der es wichtiger ist, Ursachen zu erkennen, als Einzelnen Schuld zuzuweisen).

(vii) Wartungsprogramm

- Erstellung eines strukturierten Programms für die Wartung auf Grundlage der technischen Beschreibungen der Geräte, Normen etc., sowie für das Versagen von Geräten und der sich daraus ergebenden Folgen.
- Unterstützung des Wartungsprogramms durch geeignete Dokumentationssysteme und Tests.
- Eindeutige Zuweisung der Zuständigkeiten für die Planung und Durchführung von Wartungsarbeiten.

(viii) Vorbereitung auf Notfälle und Reaktionen im Notfall

- Erstellung und Pflege von Verfahren zur Identifizierung von möglichen Unfall- und Notfallsituationen, sowie zur Festlegung der Reaktionen darauf und zur Vermeidung und Verminderung etwaiger damit verbundener Umweltauswirkungen.

(d) Überprüfung und Korrekturmaßnahmen, d. h.:

(i) Überwachung und Messungen

- Erstellung und Pflege dokumentierter Verfahrensabläufe zur regelmäßigen Überwachung und Messung der wichtigsten Charakteristika von Prozessen und Aktivitäten, die wesentliche Auswirkungen auf die Umwelt haben können. Dazu gehören die Aufzeichnung von Informationen zur Verfolgung der erzielten Ergebnisse, relevante betriebliche Kontrollen und die Einhaltung der für die Anlage festgelegten Umweltzielsetzungen und -einzelziele *(siehe auch BVT-Merkblatt zur Emissionsüberwachung)*.
- Festlegung und Pflege eines dokumentierten Verfahrensablaufs zur regelmäßigen Bewertung der Einhaltung relevanter Umweltgesetze und -bestimmunge

(ii) Korrektur- und Vorbeugemaßnahmen

– Erstellung und Pflege von Verfahrensabläufen zur Festlegung von Verantwortlichkeiten und Befugnissen für den Umgang mit und für notwendige Untersuchung im Falle von Nichteinhaltungen von Genehmigungsauflagen, anderen rechtlichen Vorschriften, Zielsetzungen und Einzelzielen; Ergreifen von Maßnahmen zur Minderung etwaiger Auswirkungen und zur Initiierung und Durchführung von Korrektur- und Vorbeugemaßnahmen, die der Größenordnung des Problems angemessen sind und im richtigen Verhältnis zur aufgetretenen Umweltauswirkung stehen.

(iii) Berichte

– Festlegung und Pflege von Verfahrensweisen zur Identifizierung, Pflege und Vorlage von verständlichen, identifizierbaren und nachverfolgbaren Umweltberichten, einschließlich Schulungsunterlagen und Berichten zu Audit- und Überprüfungsergebnissen.

(iv) Audit

– Erstellung und Pflege eines oder mehrerer Programme und Verfahren für regelmäßige Audits des Umweltmanagementsystems, die Besprechungen mit dem Personal, Inspektionen der Betriebsbedingungen und Anlagenteile sowie die Prüfung von Unterlagen und Dokumentationen beinhalten und in die Abfassung eines schriftlichen Berichts münden. Diese Audits müssen neutral und objektiv von Mitarbeitern (interne Prüfung) oder externen Parteien (externe Prüfung) durchgeführt werden. Die Programme und Verfahren müssen Umfang, Häufigkeit und Methoden für die Audits sowie die Zuständigkeiten und Anforderungen für die Durchführung von Audits und für die Ergebnisberichterstattung festlegen, damit festgestellt werden kann, ob das Umweltmanagementsystem planmäßig funktioniert und ordnungsgemäß umgesetzt und gepflegt wird.
– Abschluss des Audits bzw. des Prüfungszyklus in Intervallen von nicht mehr als drei Jahren, je nach Art, Umfang und Komplexität der Aktivitäten, der Bedeutung der damit einhergehenden Umweltauswirkungen, der Bedeutung und Dringlichkeit der in früheren Prüfungen festgestellten Probleme und der Vorgeschichte der Umweltproblemen. Komplexere Aktivitäten mit bedeutenderen Umweltauswirkungen werden häufiger einer Auditierung unterzogen.
– Es müssen angemessene Mechanismen vorhanden sein, mit denen sichergestellt werden kann, dass die Ergebnisse der Prüfungen nachverfolgt werden.

(v) Regelmäßige Bewertung der Einhaltung rechtlicher Bestimmungen

– Überprüfung der Einhaltung des geltenden Umweltrechts und des Status der Umweltgenehmigungsbedingungen oder -auflagen der Anlage.
– Dokumentation dieser Auswertung.

(e) Überprüfung durch die Betriebsleitung/das Management, d.h.:

– Überprüfung des Umweltmanagementsystems durch die oberste Leitungsebene in von dieser festgesetzten Zeitabständen, damit kontinuierlich die Eignung, Angemessenheit und Effektivität des Systems sichergestellt ist.
– Sicherstellung der Erhebung und Zusammenstellung der notwendigen Information, um der Leitung diese Bewertung zu ermöglichen.
– Dokumentation dieser Überprüfung.

(f) Erstellung einer regelmäßigen Umwelterklärung:

- Erstellung einer Umwelterklärung, in der besonderes Augenmerk auf die mit der Anlage erzielten Ergebnisse im Vergleich zu den jeweiligen Umweltober- und -einzelzielen gelegt wird. Die Umwelterklärung wird regelmäßige erstellt – einmal jährlich oder weniger häufig, je nach Bedeutung der Emissionen, Abfallerzeugung usw. In der Erklärung wird der Informationsbedarf relevanter interessierter Parteien berücksichtigt und sie ist öffentlich zugänglich (z. B. als elektronische Veröffentlichung, in Büchereien usw.).

Bei der Erstellung der Erklärung kann der Betreiber bestehende relevante Umweltindikatoren verwenden, muss dabei aber sicherstellen, dass die gewählten Indikatoren:

i. die Leistung der Anlage genau einschätzen,
ii. verständlich und nicht mehrdeutig sind,
iii. einen Vergleich von Jahr zu Jahr erlauben, damit die Entwicklung der Umweltleistung der Anlage möglich ist,
iv. einen Vergleich mit den nationalen, regionalen oder branchenbezogenen Kennzahlen – soweit sinnvoll und zweckmäßig – erlauben („*benchmarking*“),
v. einen Vergleich mit den zutreffenden behördlichen Anforderungen erlauben.

(g) Validierung durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Prüfer:

- Die Überprüfung und Validierung von Managementsystem, Prüfungsverfahren und Umwelterklärung durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Prüfer kann bei ordnungsgemäßer Durchführung die Glaubwürdigkeit des Systems erhöhen.

(h) Planungserwägungen zur Außerbetriebnahme der Anlage im Falle der Stilllegung

- Im Planungsstadium für eine neue Anlage sind die Umweltauswirkungen zu berücksichtigen, die von der endgültigen Außerbetriebnahme der Anlage ausgehen, da die Außerbetriebnahme durch vorausschauendes Denken einfacher, sauberer und kostengünstiger wird.
- Die Außerbetriebnahme erzeugt Umweltrisiken für die Kontamination des Bodens (und des Grundwassers) dar und erzeugt große Mengen festen Abfalls. Vorbeugende Techniken sind prozessspezifisch, aber allgemeine Erwägungen können folgende Punkte umfassen:
  i. Vermeidung von unterirdischen Anlagenteilen
  ii. Ausstattung mit Eigenschaften, die den Abbruch erleichtern
  iii. Auswahl leicht zu dekontaminierender Oberflächenstrukturen
  iv. Verwendung von Gerätekonfigurationen, durch die das Einschließen von Chemikalien minimiert wird, und die das Ablaufen lassen oder Endreinigung der Anlagenteile erleichtern.
  v. Planung flexibler, eigenständiger Einheiten, durch die es möglich wird, die Anlage phasenweise zu schließen.
  vi. falls möglich, Verwendung biologisch abbaubarer und wieder verwertbarer Materialien.

(i) Entwicklung saubererer Technologien:

- Der Umweltschutz sollte inhärenter Bestandteil sämtlicher Aktivitäten zum Anlagendesign des Betreibers sein, da Techniken sowohl effektiver als auch kostengünstiger sind, wenn sie zum frühest möglichen Zeitpunkt eingeplant werden. Die Absicht sauberere Technologien zu entwickeln kann beispielsweise durch F&E-Maßnahmen oder Einzelstudien realisiert werden. Alternativ zu internen Aktivitäten kann durch externe Vergabe von Aufträgen sichergestellt werden, auf dem Stand der Entwicklung zu bleiben, beispielsweise durch Kontakt halten oder Beauftragung anderer auf dem Gebiet tätiger Betreiber oder Forschungsinstitute.

(j) Vergleich betrieblicher Leistung mittels Kennzahlen (Benchmarking), d.h.:

- Durchführung systematischer und regelmäßiger Vergleiche mit nationalen, regionalen oder auf Branchen bezogenen Kennzahlen, auch für Aktivitäten im Bereich Energieeffizienz und Energiesparmaßnahmen, für die Wahl der eingesetzten Rohstoffe, Emissionen in die Luft und Einleitungen in das Wasser (beispielsweise unter Verwendung des Europäischen Schadstoffemissionsregisters, EPER), Wasserverbrauch und Abfallerzeugung

Genormte und nicht genormte Umwelt-Management-Systeme (UMS)
Ein UMS kann in genormter oder nicht genormter („benutzerdefinierter“) Form bestehen. Die Implementierung und Befolgung eines international anerkannten genormten Systems wie EN ISO 14001:1996 kann dem UMS eine höhere Glaubwürdigkeit verleihen, insbesondere, wenn es einer ordnungsgemäß durchgeführten externen Überprüfung unterzogen wird. Die Beteiligung der Öffentlichkeit durch die Umwelterklärung und die Verpflichtung und Sicherstellung geltende umweltrechtliche Bestimmungen einzuhalten, kann EMAS zusätzliche Glaubwürdigkeit verleihen. Prinzipiell können jedoch auch nicht genormte System genauso effektiv sein, sofern sie ordnungsgemäß geplant und umgesetzt werden.

Erzielte Umweltvorteile
Bei der Einrichtung und Einhaltung eines UMS konzentriert sich die Aufmerksamkeit des Betreibers auf die Umweltleistung der Anlage. Insbesondere die Pflege und Einhaltung eindeutiger Arbeitsanweisungen sowohl für den Normalbetrieb als auch für Ausnahmesituationen und die damit verbundenen Verantwortlichkeitsstrukturen sollten sicherstellen, dass die Einhaltung der Genehmigungsauflagen und anderer Umweltzielsetzungen und -einzelziele für die Anlage jederzeit gewährleistet sind.

Umweltmanagementsysteme gewährleisten normalerweise die laufende Verbesserung der Umweltleistung der Anlage. Je schlechter der Ausgangszustand ist, desto wesentlichere kurzfristige Verbesserungen können erwartet werden. Wenn die Anlage bereits eine gute Umweltleistung aufweist, hilft das System dem Betreiber, das hohe Leistungsniveau zu halten.

Medienübergreifende Effekte
Umweltmanagementsysteme sind darauf ausgelegt, sich mit den Umweltauswirkungen insgesamt einer Anlage zu befassen, was dem integrierten Ansatz der IVU-Richtlinie entspricht.

Betriebsdaten
Dazu liegen keine spezifischen Informationen vor.

Anwendbarkeit
Die oben beschriebenen Bestandteile lassen sich normalerweise auf alle IVU-Anlagen anwenden. Der Umfang (z. B. die gewählte Detailebene) und die Art des UMS (z. B. genormt oder nicht genormt) hängen im Allgemeinen von der Art, Dimension und Komplexität der Anlage und der Bandbreite ihrer möglichen Umweltauswirkungen ab.

Wirtschaftliche Aspekte
Die genaue Ermittlung der Kosten und des wirtschaftlichen Nutzens der Einführung und Pflege eines guten UMS ist schwierig. Im Folgenden werden einige Studien vorgestellt, die jedoch nur Beispiele darstellen, und deren Ergebnisse nicht immer kohärent sind. Sie sind möglicherweise nicht für alle Branchen in der gesamten EU repräsentativ und sollten daher mit Vorsicht behandelt werden.

In einer schwedischen Studie von 1999 wurden alle 360 ISO-zertifizierten und EMAS-registrierten Unternehmen in Schweden befragt. Die Rücklaufquote betrug 50 %; die Studie kam unter anderem zu dem Schluss, dass:

- der Aufwand für die Einführung und den Betrieb eines UMS hoch, aber - außer im Falle von sehr kleinen Unternehmen - nicht übermäßig hoch ist; für die Zukunft ist ein Rückgang des Aufwands zu erwarten
- eine bessere Koordination und Integration des UMS mit anderen Managementsystemen eine Möglichkeit zur Kostensenkung ist
- die Hälfte aller Umweltzielsetzungen und -einzelziele innerhalb eines Jahres zu Kosteneinsparungen und/oder höheren Erträgen führen
- die größten Kosteneinsparungen durch niedrigere Ausgaben für Energie, Abfallbehandlung und Rohstoffe erzielt wurden
- die meisten Unternehmen der Ansicht sind, dass ihre Marktposition durch das UMS gestärkt wurde; ein Drittel der Unternehmen hat durch das UMS bedingte Ertragszuwächse gemeldet.

- In manchen Mitgliedsstaaten werden ermäßigte Gebühren für die Umweltüberwachung verlangt, wenn die Anlage über ein zertifiziertes UMS verfügt. Eine Reihe von Studien [5] zeigt, dass die Unternehmensgröße im umgekehrten Verhältnis zu den Kosten der Implementierung eines UMS steht. Ein ähnliches umgekehrtes Verhältnis besteht für den Amortisationszeitraum des investierten Kapitals. Beide Faktoren bedeuten für die Implementierung eines UMS in kleinen und mittelständischen Unternehmen - im Vergleich zu größeren Unternehmen - ein ungünstigeres Kosten-Nutzen-Verhältnis.

Einer Schweizer Studie zufolge können sich die durchschnittlichen Kosten für den Aufbau und die Durchführung von ISO 14001 unterscheiden:

- bei Unternehmen mit 1 bis 49 Mitarbeitern: 64000 CHF (44000 EUR) für den Aufbau des EMS und 16000 CHF (11000 EUR) pro Jahr für dessen Betrieb
- bei Industriestandorten mit über 250 Mitarbeitern: 367000 CHF (252000 EUR) für den Aufbau des EMS und 155000 CHF (106000 EUR) pro Jahr für dessen Betrieb.

Diese Durchschnittszahlen stellen nicht unbedingt die tatsächlichen Kosten eines UMS für einen bestimmten Industriestandort dar, da diese sehr stark abhängig sind von der Anzahl der bedeutsamen Einflussfaktoren (Schadstoffe, Energieverbrauch, ...) und der Komplexität der zu untersuchenden Umweltprobleme.

Eine jüngere deutsche Studie (Schaltegger, Stefan und Wagner, Marcus, *Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis*, Februar 2002, S. 106) gibt die folgenden EMAS-Kosten für verschiedene Industriezweige an. Es ist auffällig, dass diese Zahlen deutlich unterhalb der oben genannten Angaben aus der Schweizer Studie liegen, was belegt, wie schwierig es ist, die Kosten eines UMS zu beziffern.

Kosten für den Aufbau (EUR):

Mindestens	18.750
Höchstens	75.000
Durchschnitt	50.000

Kosten für die Validierung (EUR):

Mindestens	5.000
Höchstens	12.500
Durchschnitt	6.000

Eine Studie des Unternehmerinstituts/Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU von 1997 (*Umweltmanagementbefragung - Öko-Audit in der mittelständischen Praxis - Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis*, Bonn) enthält Angaben zu den durchschnittlichen Einsparungen durch EMAS pro Jahr und der durchschnittlichen Amortisationsdauer. Darin wurden beispielsweise bei Implementierungskosten von 80000 EUR durchschnittliche Einsparungen von 50000 EUR pro Jahr festgestellt, was einer Amortisationszeit von etwa anderthalb Jahren entspricht.

Externe Kosten im Zusammenhang mit der Validierung des Umweltmanagementsystems lassen sich anhand der Richtwerte des Internationalen Akkreditierungsforums (http://www.iaf.nu) schätzen.

[5] (Z. B. Dyllick and Hamschmidt (2000, 73) zitiert in Klemisch H. und R. Holger, *Umweltmanagementsysteme in kleinen und mittleren Unternehmen – Befunde bisheriger Umsetzung,* KNI Papers 01/02, Januar 2002, S. 15; Clausen J., M. Keil und M. Jungwirth, *The State of EMAS in the EU.Eco-Management as a Tool for Sustainable Development – Literature Study,* Institut für ökologische Wirtschaftsforschung (Berlin) und Ecologic – Institut für Internationale und Europäische Umweltpolitik (Berlin), 2002, S. 15.)

Gründe für die Einführung
Umweltmanagementsysteme können eine Vielzahl von Vorteilen bieten, z. B.:

- verbesserte Einsicht in Umweltaspekte des Unternehmens
- verbesserte Entscheidungsgrundlagen
- höhere Motivation des Personals
- zusätzliche Möglichkeiten zur Betriebskostenreduzierung und Produktqualitätsverbesserung
- verbesserte Umweltleistungen
- verbessertes Unternehmensimage
- geringere Haftungs-, Versicherungs- und Nichteinhaltungskosten
- größere Attraktivität für Mitarbeiter, Kunden und Investoren
- größeres Vertrauen der Aufsichtsbehörden und damit möglicherweise weniger Reglementierungsaufwand
- verbessertes Verhältnis zu Umweltorganisationen.

Anlagenbeispiele
Die oben unter (a) bis (e) beschriebenen Punkte sind Bestandteile von EN ISO 14001:1996 und dem EU-Umwelt-Audit-System (EMAS), wogegen die Punkte (f) und (g) nur im EMAS enthalten sind. Diese zwei genormten Systeme werden in einer Reihe von IVU-Anlagen eingesetzt.

Beispiele von Vor-Ort-Besichtigungen:

- CROPU S.A., Burgos, Spanien: ISO 14000,
- SIKEL N.V, Genk, Belgien: ISO 14001,
- Société de Galvanoplastie Industrielle (SGI), Plaisir, Frankreich,
- Exhall Plating, Ltd., Coventry, UK: EMAS und ISO 14001. Reduzierung von direkten Kosten GBP 500000 (EUR ca.750000 Anm. d. Übers.) in sieben Jahren.

In diesem Industriezweig ist die Anwendung eines UMS (und zwar eines standardisierten UMS) oft eine Kundenforderung.

Referenzliteratur
((EU-)Verordnung Nr. 761/2001 des Europäschen Parlaments und des Rates, die einem Unternehmen in der Gemeinschaft die freiwillige Teilnahme an dem EU-Umwelt-Audit-System (EMAS), OJ L 114, 24/4/2001, ermöglicht. http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm).

(EN ISO 14001:1996, http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html; http://www.tc207.org)

4.1.1.1 Spezifische UMS-Merkmale für Oberflächenbehandlungsanlagen

Spezifische UMS-Merkmale, die relevant sein mögen, sind:

- Nummerieren der installierten Ventile in allen Rohrleitungen. Die Nummern werden dann in der Anleitung sowohl für Langzeit- als auch Kurzzeit-Stillsetzungen verwendet,
- Überprüfen aller Behälter und Rohrleitungen auf Undichtigkeit. Das erfordert, dass Behälterböden und Rohre einsehbar sind; Bodentassen und der Bereich von Behältern und Rohren müssen frei von Schmutzablagerungen, Abfällen, alten Gestellen, Anodenenden, usw. sein.
- Verwendung von tragbaren Pumpen, hydraulischen Fördersystemen und Filtern über mobilen Behältern oder Auffangschalen mit ausreichendem Fassungsvermögen, um Leckagen und verschüttete Lösungen zurückzuhalten. Rohre enden über Arbeitsbehältern oder Auffangschalen. So können Flüssigkeitsreste aufgefangen, in den Arbeitsprozess zurückgeführt bzw. als Abfall oder Abwasser behandelt werden,
- Sauberhalten der Räume und Anstriche in allen Arbeitsbereichen, um Dauerleckagen leicht erkennen zu können,
- Einsatz von Füllstandsmeldern sowohl in Arbeitsbehältern als auch in Abwasseranlagen, wo ein Überlaufen möglich ist, [125, Irland, 2003]
- Organisation des Umgangs mit Chemikalien und Fertigpräparaten, insbesondere unter dem Aspekt von Risiken, die mit der Lagerung und dem Gebrauch von mit einander unverträglichen Materialien verbunden sind, [125, Irland, 2003]
- Feststellung der Verwendung von besonders überwachungsbedürftigen Schadstoffen in der Anlage (gegenwärtige und aus der Vergangenheit). Dies mag auch zur Feststellung der Übereinstimmung mit der Gesetzgebung zur Überprüfung solcher Schadstoffe erforderlich sein, siehe Anhang 8.1 der Wasser-Rahmen-Richtlinie (2000/60/EG) [113, Österreich, 2003]. Besonders überwachungsbedürftige Schadstoffe sind auch bei PARCOM aufgeführt [12, PARCOM, 1992]. Beispiele für diese Gruppe sind:
  - polychlorierte Biphenyle, z. B. in Kondensatoren und anderen elektrischen Geräten
  - Kadmium
  - andere Stoffe, die nicht oder nur langsam abbaubar sind, wie Metalle in löslicher Form (wie Nickel, Chrom, Zink, Kupfer, Blei)
  - Organische Kohlenwasserstoffe (VOC) zum Entfetten (einschließlich der C10 bis C13 Chlorparaffine)
  - Zyanide
  - Säuren und Laugen
- Feststellung der Boden- und Gebäudenutzung durch Anlagen oder Aktivitäten vor der bestehenden Anlage, durch die der Betrieb der Oberflächenbehandlungsanlage gestört werden könnte.
- Eigenüberwachung von Umweltindikatoren und solcher, die das eigene Verfahren beeinflussen. Beispiele hierfür sind:
  - Abwasserabgabe und -qualität, siehe Anhang [56, Frankreich, 2003, 121, Frankreich, 2003]
  - Rohstoffverbrauch
  - Energieverbrauch
  - Wasserverbrauch
  - Art und Menge des erzeugten Abfalls

Diese Zahlen sind sehr bedeutsam, wenn sie zu anderen Produktionsgrößen ins Verhältnis gesetzt werden, wie z. B. zu Teileoberfläche oder Grundmaterialdurchsatz, zur Anzahl behandelter Trommeln oder Warenträger, zum Gewicht der behandelten Teile oder des behandelten Grundmaterials usw.

4.1.2 Verringern von Nacharbeit durch Spezifizierung des Verfahrens und Qualitätskontrolle

Beschreibung
Wird die Oberfläche von Werkstücken oder Substraten wegen falscher oder ungeeigneter oder falsch angewandter Verfahrensführung unsachgemäß behandelt, kann dies dazu führen, dass beträchtliche Mengen an Metall wieder abgetragen (gestrippt) werden müssen und zwar bei der Trommel- wie auch der Gestellbehandlung, siehe Abschnitt 2.3.4, Metallstrippen. Es kann auch vorkommen, dass Werkstücke (Gestell- oder Trommelware) oder Substrate zu Abfall werden; Bei Substraten handelt es sich überwiedend um Blech-Coils oder gedruckte Schaltungen.

Die Verringerung von Nacharbeit und Abfall kann auf vielen Wegen erreicht werden, so z. B. durch formale Qualitätsmanagement-Systeme (QMS), die mit den in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen umwelttechnischen Management Werkzeugen innerhalb der Anlage erfolgreich sein können. Es ist gute Praxis, sicherzustellen, dass diese Systeme dokumentiert und den Beschäftigten zugänglich gemacht werden. Obwohl viele dieser Systeme von Außenstehenden akkreditiert sind (dies kann auch eine Kundenforderung sein) ist dies nicht unbedingt notwendig. Allerdings ist es üblich, das System von Außenstehenden prüfen zu lassen, um einen objektiven Beitrag zu Validierung und Aktualisierung des Systems zu leisten und damit beim Kunden für Vertrauen zu sorgen. Solche Systeme schließen üblicherweise die statistische Prozesskontrolle (SPK) mit ein.

Ein wichtiger Faktor ist auch, dass einer angemessenen Spezifikation des Verfahrens und seiner Qualitätskontrolle Aufmerksamkeit geschenkt wird. Bei der Oberflächenbehandlung wird normalerweise mit einem Pilotprojekt begonnen, das oft Teil eines formalen Systems ist. Damit wird sichergestellt, dass das richtige Verfahren in richtiger Weise angewandt und das gewünschte Ergebnis erreicht wird. Das erfordert auch richtiges Verstehen der Oberflächenbehandlung und der sich anschließenden Behandlung des Werkstücks oder Substrats, wie Pressen, Stanzen, Biegen, Bördeln, Bohren, Schweißen, Löten, usw.. Andere Techniken, die beim Erstellen einer richtigen Spezifikation anzuwenden sind, werden im Zusammenhang mit UMS (Abschnitt 4.1.1) und in Produktionsmanagement-Systemen, wie ISO 9000 diskutiert.

Umwelt- und/oder Qualitätsmanagement-Systeme können (je nach Erfordernis) einen Dialog zwischen Betreiber und Kunden über die richtige Spezifikation des Verfahrens, die technischen Zeichnungen und die Qualitätskontrollmaßnahmen herbeiführen, um eine zielgerichtete Behandlung sicherzustellen. Im Folgenden sind Beispiele von Themenfeldern aufgeführt, die Gegenstand des Dialogs sein könnten:

- Die Oberflächenbehandlung kann die Abmessungen des Werkstücks um die Dicke des Auftrags (z. B. Größe von Teilen mit Gewinde) und die Merkmale des Substrats verändern (z. B. Wasserstoffversprödung durch *saure*[6] Verzinkung). Sie kann auch für eine nachfolgende Behandlung ungeeignet sein (z. B. können manche Endschichten spröde sein und abblättern, wenn ein behandeltes Teil nachträglich gebogen oder gebördelt wird).
- In elektrolytischen Prozessen, wo der Materialauftrag durch elektrischen Strom erfolgt, findet die Abscheidung bevorzugt an Kanten und Ecken des Teiles oder Substrats statt und zwar dort, wo die Stromdichte am höchsten ist. Die Messmethode und die Messpunkte für die Qualitätskontrolle der Schicht können unter Berücksichtigung der Schichtdickenunterschiede für verschiedene Stellen des behandelten Teils oder Substrates vereinbart werden. Manche Messmethoden erfordern flache Oberflächen Um den Leistungsanforderungen zu genügen, muss darauf geachtet werden, dass die Schichtdicke in flachen Bereichen beträchtlich geringer ist, als an den Kanten (das Verhältnis von Mitte zu Kante kann 1:3 oder 1:4 sein). Wenn die Spezifikationen an den flachen Stellen, wo gemessen wird, eingehalten werden, kann es an den Kanten zum Abblättern der Schicht kommen, wenn nachträglich eine Verformung durchgeführt wird.
- Spezifikationen der Gebrauchseigenschaften (wie z. B Grad der Korrosionsbeständigkeit) sind normativen Spezifikationen vorzuziehen. Die gebräuchlicheren und schon erprobten Dickenmessungen eignen sich am besten zusammen mit Leistungsspezifikationen, wenn

[6] *eher durch akkalische oder alkalisch-zyanidische Verzinkung (Anm. d. Ü.)*

festgeschrieben werden kann, dass die Schichtdicke an vereinbarten Punkten der Spezifikation entsprechen muss. (Siehe auch die Diskussion von Ersatz, Abschnitt 4.9)

- Änderungen der Fertigungsverfahren, die der Oberflächenbehandlung vorangehen, Art des Substrats, Stanzen von Werkstücken statt Formteilätzen, Härten vor der Oberflächenbehandlung usw.; so kann sich z. B. ein anderes Bearbeitungsöl, das in die Mikro-Struktur eingepresst wird, einer normalen Entfettung widersetzen,
- Änderung der Spezifikationen in Bezug auf den Endverbrauch,
- Trommel- statt Gestellbehandlung (möglicherweise wegen Kostendrucks),
- größere Unternehmen oder Industriezweige, die einen großen Bedarf an Oberflächenbehandlung haben, können ihre eigenen Spezifikationen verfassen (wie z. B. die Automobil- oder Raumfahrtindustrie). Kleinere Unternehmen übernehmen häufig die öffentlich zugänglichen Spezifikationen. Um Spezifikationen zu erfüllen, muss darauf geachtet werden, dass jeweils auf die letzte Fassung Bezug genommen wird, außerdem darauf, dass sie auch auf andere Erzeugnisse, deren Folgebehandlung und Endgebrauch anwendbar sind,
- einige Kunden fordern die höchsten verfügbaren Qualitätsspezifikationen, wie z. B. Militär- und Raumfahrtspezifikationen, die auch den Einsatz von Kadmium für bestimmte Produkte mit einschließen. Jedoch entziehen sich die Anwendungen beim Militär und in der Raumfahrt den üblichen Marktkräften; für Kadmium gelten gesetzliche Ausnahmeregelungen.

Es gibt viele Wege, auf denen Verfahren hinsichtlich ihrer Stabilität und Lebensdauer vervollkommnet werden können und viele der in Kapitel 4 beschriebenen Techniken besitzen diese Vorteile ebenso wie die Vervollkommnung ihrer umweltbezogenen Leistung. Wo dies zutrifft, wird es im Abschnitt 'Gründe für die Einführung' behandelt. Beispiele sind der Gebrauch unlöslicher Anoden mit externem Chemikalienansatz (siehe Abschnitt 4.8.2), Elektrolytbewegung (Abschnitt 4.3.4) und Überwahung der Chemikalienkonzentration in Prozesslösungen (Abschnitt 4.8.1).

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Die Vermeidung von Nacharbeit verringert Materialverluste, Energie- und Wassereinsatz, reduziert den Aufwand bei der Abwasserbehandlung und den Anfall von Schlamm und Säureabfällen.

Metallstrippen mit starken Säuren wird oft im Chargenverfahren durchgeführt. Eine Reduzierung der Strippenarbeit kann folgende Schäden vermindern:

- Verschütten von Lösungen, die den Betonboden angreifen und das Oberflächen- und Grundwasser verunreinigen können,
- Überschreiten der Kapazität der Abwasserbehandlung, die zur Überschreitung von genehmigten Abwassergrenzwerten führt,
- Säurenebel und –dämpfe, die zu Problemen mit der örtlichen Luftqualität, mit Gesundheit und Sicherheit der Mitarbeiter sowie Zerstörung der Anlagen und Einrichtungen führen.

Eine Reduktion von oberflächenbehandeltem Abfall kann die Emissionen in die Luft aus anderen Einrichtungen, wie Schmelzöfen und Gießereien mindern. In diesen können Nichteisenmetalle verdampfen und organische Beschichtungen mit unbekannten Abbauprodukten abgebrannt werden.

Medienübergreifende Aspekte
Es gibt keine negativen Medienübergreifende Aspekte.

Betriebsdaten
Falls Spezifikationen oder die Behandlung falsch sind, kann ein beträchtlicher Teil der Fertigungskapazität betroffen sein.

In manchen Fällen werden Werkstücke und/oder Substrate durch Nacharbeit beschädigt oder können nicht nachbearbeitet und so zu Schrott werden.

Anwendbarkeit
In allen Anlagen anwendbar. Es ist jedoch zu beachten, dass die IVU-Richtlinie die Anlagen und ihre Managementsysteme betrifft; sie betrifft nicht die Versorgungskette und die Produkte.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Es gibt gute Gründe dafür, sicherzustellen, dass die richtige Spezifikation angewandt wird, um Nacharbeit zu vermeiden. Das Vermeiden von Nacharbeit ist ein positiver Beitrag zu umweltgerechter Fertigung und erhöht den Durchsatz der Anlage ebenso, wie es das Vertrauen des Kunden steigert. Hier gibt es Kosteneinsparungen bei den Rohstoffen, bei der Ablagerung gefährlichen Abfalls, Energie und Wasser ebenso, wie beim Personal. Im Falle von Lohnbetrieben werden die Kosten für Strippen und Nacharbeit vom Subunternehmer getragen.

Umgekehrt entstehen Kosten, die mit der Einführung und der Pflege von Verfahrensmanagement-Systemen und statistischer Qualitätskontrolle zusammenhängen.

Gründe für die Einführung
Wirtschaftlichkeit des Geschäfts und Nachhaltigkeit.
Forderung des Kunden nach Qualitätsmanagement-Systemen.

Anlagenbeispiele
Alle besichtigten Betriebe haben Qualitätsmanagement-Systeme; einige sind akkreditiert, aber alle sind extern überprüft. Beispiele sind: SIKEL N.V., Genk, Belgien; Exhall Plating, Coventry, GB; SGI, Plaisir, Frankreich; Corus, Llanelli, GB; Cropu SA, Burgos, Spanien.

Referenzliteratur
[11, Tempany, 2002, 18, Tempany, 2002]

4.1.3 Benchmarking (Datenabgleich)

Beschreibung
Benchmarking ist das systematische Aufzeichnen von Inputs (Rohstoffen, Energie und Wasser) und Outputs (Emissionen in die Luft, in das Wasser und als Abfall), einschließlich des regelmäßigen Abgleichs mit früheren Daten der Anlage, mit sektoralen, nationalen oder regionalen Vergleichsdaten, siehe Abschnitt 4.1.1(j). Angemessener Datenabgleich erfordert vergleichbare Daten – einen Vergleich von "Gleichem mit Gleichem". Bei der Oberflächenbehandlung wird dies am besten auf der Basis von behandelter Oberfläche, oder Verbrauch bzw. Durchsatz erreicht. Z. B. Zinkverbrauch in kg pro 10000 m^2 Oberfläche, Zink in kg, das pro 10000 m^2 Oberfläche abgeleitet wird, kWh-Verbrauch pro10000 m^2 Oberfläche.

Die Oberfläche von Schnitt- und Stanzteilen oder Teilen, die aus gleich dickem Grundmaterial bestehen, können nach [145, LeCarre, 2004] wie folgt berechnet werden:

$$O\,(m^2) = \frac{\text{Gewicht (kg)}}{\text{Spezifisches Gewicht (kg/m}^3\text{)} \times \text{d (m)}}$$

Worin: O = Oberfläche, d = Dicke und m = Meter

In der Lösemittel-Emissions-Verordnung [97, EU, 1999] ist eine Formel zur Berechnung der Oberfläche für die Autolackierer und andere beschichtete Blechteile angegeben (man beachte den Faktor '2x' bei zweiseitiger Beschichtung):

$$O\,(m^2) = \frac{\text{Gesamtgewicht der Schale (kg)}}{\text{durchschnittliche Blechdicke (m)} \times \text{spez. Gewicht des Blechs (kg/m}^3\text{)}}$$

Mehrere Variable können die Bestimmung genauer Daten erschweren: So haben z. B. Werkstücke eine unregelmäßige Gestalt und unterschiedliche Dicke, weshalb Schätzungen der Oberfläche in ihrer Genauigkeit unterschiedlich sein können und die Dicke der Beschichtung breit streut [124, Deutschland, 2003]. Jedoch kann diese Schwierigkeit das Sammeln brauchbarer Daten nicht verhindern, wie in Abschnitt 4.1.1(j) beschrieben (siehe Tabelle 3.5). Konstruktionszeichnungen, die mit CAD erstellt wurden, können ebenfalls zur Bestimmung der Oberfläche genutzt werden.

Werden Daten in einer Anlage erfasst, ist es gute Praxis, ein System zur Handhabung der Daten zu pflegen; das schließt folgendes ein:

- Benennung einer Person oder mehrerer Personen, die für Auswertung und Handhabung von Daten verantwortlich sind,
- Information derjenigen, die für die Anlagenleistung verantwortlich sind und das Bedienungspersonal schnell und wirkungsvoll auf Abweichungen von der normalen Anlagenleistung aufmerksam machen,
- Durchführung anderer Untersuchungen, um festzustellen, warum sich die Leistungen geändert haben oder gegenüber externen Vergleichsdaten aus dem Ruder gelaufen sind.

Beispiele für Datenabgleichsmethoden sind unten genannt. Wo sektorale, nationale oder regionale Daten gesammelt werden, können diese veröffentlicht werden, während individuelle, anlagenbezogene Daten vertraulich zu behandeln sind.

Anlage
Eine Firma, die kompliziert geformte Teile galvanisiert oder phosphatiert, betreibt 5 Trommelanlagen, alle mit Trommeln gleicher Größe. Der Wasserzulauf wird an jeder Einspeisestelle gemessen. Die Trommelbewegungen werden bezogen auf Warenträger aufgezeichnet. Alle Daten wie Rohstoff-, Wasser- und Energieverbrauch usw. werden in Bezug zu Warenträgerbewegungen gesetzt, verfolgt und regelmäßig verglichen, um die Leistung und Kosten der Anlage zu kontrollieren.

Industriezweig
In Großbritannien führt die Surface Engineering Association eine nationale Befragung von Mitgliedern durch, um Kosten usw. zu vergleichen.

Regional
Data envelope analysis (DEA) ist eine Analysenmethode die entwickelt wurde, um die Leistungsfähigkeit organisatorischer Einheiten auch dann zu vergleichen, wenn es schwer ist, Input und Output aufgrund fehlender eindeutiger Größen zu vergleichen. Sie kann in Situationen angewandt werden, in denen Beobachtungen aus vielen relativ homogenen Fertigungseinheiten vorliegen. In diesem Zusammenhang bezieht sich die Homogenität auf Einbringung und Ausstoß der Anlagen. Sie müssen nicht notwendigerweise in gleicher Art organisiert sein oder nach gleichen Technologien fertigen.

Ein Beispiel von DEA, auf Oberflächenbehandlung angewandt, ergibt „Data“, für das variable Größen aus einer Befragung von 15 Galvanisierbetrieben in vier Gruppen analysiert wurden:

- Durchsatzmenge bezogen auf Werkstücke/Substrate
- Beschäftigte und in Anlagen investiertes Kapital
- Energie- und Wasserverbrauch
- Emissionen

Die DEA-Resultate wurden aus einer variablen Kombination von Inputfaktoren berechnet. Die erreichte Leistung (Produktionsleistung) wurde für Inputs an Kapital und Mann-Stunden, Wasser und Energie mit verschiedenen Outputs in die Umwelt berechnet. Die einzige Größe zur Bewertung des Ausstoßes waren die Erträge, die mit der Behandlung erzielt wurden. Data wurde unter Verwendung von linearen Programmiermethoden mit Wichtungsfaktoren ausgeführt. Beispiele finden sich auch unter Stahl-Bandbeschichtung, in Abschnitt 3.3.4.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Unterstützt die Überprüfung eigener mit anderen Anlagen hinsichtlich ihrer umwelttechnischen Leistung. Unterstützt die Identifizierung von Techniken, die in Anlagen eingesetzt werden, die am besten abschneiden.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Betriebsdaten
Liefert Vergleichsdaten und ermöglicht die Überprüfung von betrieblicher Umweltleistung für Anlagen und Techniken.

Anwendbarkeit
Daten müssen für mehrere Anlagen mit homogenen Inputs und Outputs vorliegen, bevor sie mit Daten der eigenen Anlage verglichen werden können. Die Datenmenge und die Zahl der Anlagen müssen genügend groß sein, um einen Vergleich sinnvoll zu machen, Beispiel: Vergleichswert für den Wasserverbrauch 50 Liter pro m^2 [8, Nordic-Council, 2002]. Der Industrie-Mittelwert liegt in GB bei 44 Litern pro m^2 (mündliche Information der TWG) während der maximale Wert in Frankreich 8 Liter pro m^2 und Spülvorgang beträgt, was 40 Litern pro m^2 bei 5-stufiger Behandlung entspricht (siehe Abschnitt 3.2.2) [58, Frankreich, 2003].

Die Wichtungsfaktoren müssen bestimmt werden. Kenntnisse über DEA und seine Anwendung mit linearer Programmierung sind erforderlich. Dieser Ansatz mag für eine Gruppe von Firmen oder einen Wirtschaftsverband nützlich sein. Die Technik nimmt jedoch keinen Bezug auf Medienübergreifende Aspekte.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
DEA kann für seine Anwendung Unterstützung durch Experten erfordern.

Optimierung der umweltbezogenen Anlagenleistung führt üblicherweise zu wirtschaftlicher Optimierung.

Gründe für die Einführung
Benchmarking stimmt mit guter wirtschaftlicher Leistung überein. Mit Benchmarking und Optimierung der umweltbezogenen Leistung (bezogen auf Rohstoff-, Wasser- und Energieinput, ebenso wie Materialverluste) wird gleichzeitig eine Optimierung der Wirtschaftlichkeit erreicht.

Anlagenbeispiele
Beispiele ohne Namensangaben werden von [8, Nordic-Council, 2002] Oekepol und Eurofer genannt.
Regionale/sektorale Projekte: Ford-BOS (z. B. Frost Electroplating Ltd., Birmingham, GB),
Anlagen: Exhall Plating Ltd., Coventry, GB z. B. m^3 pro Trommelanlage und Schicht,
Metal Colours Ltd., Slough, GB: z. B. kWh/kg Zn,
SIKEL N.V., Genk, Belgien: z. B. Wirkungsgrad beim Zink-Verbrauch (>95 %).

Referenzliteratur
Anlagen- und nationaler Sektor: [18, Tempany, 2002], [127, Oekopol, 2003],
Regional: [8, Nordic-Council, 2002], [19, Eurofer, 2003]

4.1.3.1 Benchmarking des Wasserverbrauchs

Beschreibung
In Frankreich wurde 1985 ein Bezugswert für den Wasserverbrauch von 8 l pro m² beschichteter Fläche und Spülstation gesetzlich eingeführt, der alle Oberflächenbehandlungsanlagen mit einem Gesamtvolumen von mehr als 10 m^3 betrifft.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Dieser Bezugswert reduziert den Wasserverbrauch, verhindert somit die Verdünnung der Abwässer, vermindert die Anforderungen an die Abwasserbehandlung und reduziert die Materialverluste (Gewicht pro Tag).

Medienübergreifende Aspekte
Sie hängen von den gewählten Techniken zur Reduzierung des Wasserverbrauchs ab.

Betriebsdaten
Einmal festgelegt, braucht der Bezugswert nur periodisch überprüft zu werden. Es ist kein Routine-Grenzwert; wesentliche Maßnahmen, mit denen dieser Wert erreicht werden kann, können nicht ständig geändert werden, wie etwa die Anzahl der Spülstufen einer Kaskade, siehe Abschnitt 4.7. Andere Maßnahmen können zur Überprüfung von Variablen genutzt werden, wie Leitfähigkeitsmesser an Spülen oder Durchflussmesser und Reduzierventile an jedem Wasseranschluss. Dies sind wichtige Faktoren, um in den Bereich der Soll-Werte zu kommen und sie konstant zu halten, siehe Abschnitt 4.4.5.

Nur die Wassermenge, die die Anlage verlässt, wird gemessen; damit vermeidet man Probleme mit der Berechnung der Verdunstungsverluste, der Ergänzungslösungen, der Wassermenge, die im Kreislauf geführt wird usw.. Dieser Abgabewert steht für das gesamte Brauchwasser, außer dem Wasser für den häuslichen Gebrauch (Toiletten, Kantinen usw.).

Die Werte für einzelne Spülstufen (oder Spülschritte) werden nicht berechnet, nur die Gesamtmenge aus der Gesamtzahl der Spülstufen in der Anlage. Das erlaubt an einigen Spülstufen einen höheren Wasserverbrauch als an anderen, je nach Betriebserfordernis.

Es ist schwierig, die Oberfläche eines Teiles zu berechnen, siehe Abschnitt 4.1.3, jedoch bestimmt der Betreiber sie in 80 – 90 % der Fälle aus kommerziellen Gründen. In manchen Fällen kann der Betreiber auch eine Ersatzgröße bestimmen und anwenden; z. B., indem das Verfahren eine bestimmte Zeit lang mit den geometrisch einfachsten Teilen betrieben und dabei die Abwassermenge und gleichzeitig ein anderer Verbrauchs- oder Durchsatzwert gemessen wird (z. B. Energieverbrauch, Anzahl an Gestellen oder Trommeln, Anzahl oder Gewicht der Teile, Chemikalien oder Anodenverbrauch usw.). Die Menge des Abwassers wird dann zu dem sekundären Verbrauchs- oder Durchsatzwert ins Verhältnis gesetzt. Dieser Sekundärwert kann in der Folge für einen Datenabgleich zu geometrisch komplizierteren Teilen genutzt werden.
Die Oberfläche entspricht der benetzten Fläche. Sie schließt alle Flächen der Warenträger mit ein, die durch die Spülen bewegt werden, d. h. Trommeln (Innen- und Außenflächen) und Gestelle.

Eine Stufe umfasst alle Behälter einer Spüloperation nach einer Behandlungs- oder dieser zugeordneten Stufe. Es können ein oder mehrere Behälter sein; mehrere Behälter in Kaskade geschaltet reduzieren den Wasserverbrauch beträchtlich (wie in Abschnitt 4.7 beschrieben), siehe Abbildung 4.1.

Abbildung 4.1: Definition von Spülstufe

Anwendbarkeit
Dies wird seit 1985 in 80% aller französischen Anlagen erfolgreich angewandt. Der Wasserverbrauch kann in besonders anspruchsvollen Anwendungen, wie der Leiterplattenfertigung (siehe Abschnitt 3.4.3.1), höher sein.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Dieser Bezugswert kann die Investitionskosten (insbesondere für die Rohwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung) und die laufenden Kosten (insbesondere für Rohstoffe und Wasser) reduzieren.

Gründe für die Einführung
Die Reduktion des Wasserdurchflusses ist entscheidend, nicht nur wegen des Wassersparens, sondern kann, zusammen mit der Kontrolle der Ausschleppung, zur Reduzierung des Rohstoffeinsatzes und zur Steigerung der Materialeffizienz genutzt werden. Das reduziert auch die Dimension der Abwasserbehandlungsanlage, die darin verbrauchten Behandlungschemikalien und die Energie.

Anlagenbeispiele
80% aller französischen Oberflächenbehandlungsanlagen.

Referenzliteratur
[58, Frankreich, 2003], [121, Frankreich, 2003], [165, Tempany, 2004]

4.1.4 Optimieren der Behandlungslinien (Anlagen)

Beschreibung
Um den gewünschten theoretischen In- und Output ausgewählter Optionen, wie die in den Abschnitten 4.4.2, 4.4.4.2, 4.6 und 4.7 angeführten zu berechnen, ist es nützlich, ein Benchmarking für die umweltbezogene und wirtschaftliche Leistung der Anlage durchzuführen. Dies manuell auszuführen ist mühsam und kostet Zeit. Entsprechende Software kann zur Optimierung der Leistung von Behandlungslinien herangezogen werden, um die Berechnungen zu beschleunigen und zu erleichtern. Sie kann von externen Firmen oder im Haus geschrieben werden und allgemein gehalten oder auf eine bestimmte Anlage abgestimmt sein.

Ein Softwaretool basiert auf einem Excel-Rechenblatt und enthält eine Reihe von Parametern für Gestell- und Trommelverzinkung. Die im Rechenblatt benutzten Berechnungsarten sind gleich oder ähnlich denen in diesem BREF zitierten und wie andere, ähnliche Informationen, einschließlich Standardberechnungen finanzieller Art. Eine Beispielrechnung findet sich in Anhang 8.1. Der eine Datensatz bezieht sich auf eine Anlage gemäß dem Stand der Technik (wie die SE2000 Modellanlage), der andere auf eine Durchschnittsanlage der britischen Industrie, (Regel der Technik). Das genannte Beispiel macht die Kosten beim Einsatz mehrerer in Kapitel 4 dieses BREFS beschriebenen Optionen zur Verbesserung deutlich, die beim Wechsel von einer Durchschnittsanlage (Regel der Technik) zu einer dem stand der Technik entsprechenden Anlage entstehen.

Als Beispiel: Benutzt man die in Anhang 8.1 genannte Software, ist der Unterscheid zwischen einer typischen Trommelanlage für Verzinkung und Passivierung und einer durch verschiedene BVT-Techniken optimierten wie folgt:

- Typische Linie: 11500 m³ Wasserverbrauch pro Jahr.
- Optimierte Linie: 2951 m³ Wasserverbrauch pro Jahr, eine Einsparung von 74%..

Die Inputdaten für den Industrie-Durchschnitt können einer realen Anlage zum Benchmarking angepasst oder dazu benutzt werden, die Auswirkungen verschiedener Optionen, wie Einfügen von Spülstationen, Verdunster oder Verfahrensänderungen zu prüfen.

Obwohl die Software für Verzinkung erstellt wurde, können alle Variablen, wie Art des Chemikalienansatzes und alle In- und Outputkosten verändert werden, weshalb die Software auch für andere Verfahren verwendet werden kann; entweder für komplette Linien, wie Verkupfern, oder um die Änderungen nur einer Prozessstufe zu beurteilen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Erlaubt die theoretische Optimierung einer Behandlungslinie bezüglich Wasser- und Energieverbrauch sowie Einsparung von Rohstoffen, ebenso wie die Minimierung von Einleitungen in Wasser.

Medienübergreifende Aspekte
Ermöglicht gleichzeitig die Optimierung des Inputs (Rohstoffe und Hilfsstoffe) und der Emissionen in Wasser.

Betriebsdaten
Kann vorhandene Daten verwenden und kann zum Benchmarking der Leistung und zum Planen von Verbesserungen benutzt werden.

Anwendbarkeit
Für dieses Beispiel zeigt das Deckblatt (sichtbare Seite der Software) eine Verzinkung. Die gleichen Berechnungen können ohne weiteres durch den Benutzer an andere Oberflächenbehandlungsverfahren angepasst werden, indem einfach die entsprechenden Daten in das Modell eingegeben werden. Es kann deshalb für alle mehrstufigen Verfahren oder einzelne Teil-Verfahren genutzt werden.

Die Geldangabe in englischen Pfund (GBP) ist nur beispielhaft; für die Berechnung können alle anderen Währungen eingegeben werden.

Das Programm optimiert nicht die gesamte Anlage.

Auch andere manuelle Verfahren oder Software-Pakete können benutzt oder erstellt werden, manchmal auch für eine spezielle Anlage, wie unten aufgeführt.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die genannte Software ist kostenlos.
Test-Optionen auf Softwarebasis können Entscheidungen über Prozessmanagement und Investitionen unterstützen, bevor Entscheidungen getroffen werden.
Als Beispiel zeigt Anhang 8.1 eine Amortisationszeit für die Optimierung einer Trommelanlage für Verzinkung und Passivierung (ohne Arbeiten an der Infrastruktur) von 0.6 Jahren, die sich aus Einsparungen an Wasser, Rohstoffen und Aufarbeitung von Ausschussware ergibt.

Gründe für die Einführung
Umweltbezogene Optimierung kann die verfahrenstechnische und wirtschaftliche Leistung der Anlage optimieren.

Anlagenbeispiele
Ein allgemeines Beispiel einer nicht-optimierten Anlage und einer, in der verschiedene potentielle BVT-Techniken eingesetzt werden, ist als Software-Vergleich in Anhang 8.11 angeführt.

Für die Optimierung durch die angeführte Software, Sikel N.V. Genk, Belgien.

Referenzliteratur
[26, Envirowise, 2003]

4.1.5 Steuerung des Verfahrens in Echtzeit

Beschreibung
Digitale Steuerungssysteme für Verfahren erfassen Daten und reagieren darauf in Echtzeit, um festgelegte verfahrenstechnische Werte einzuhalten.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Sowohl verbesserte Anlagenleistung und Produktqualität, als auch Verminderung der Emissionen.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Anwendbarkeit
Viele kontinuierlich betriebene, automatische Galvanisieranlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Für Bandanlagen betragen die Anfangskosten für die Investition EUR >0,8/t installierter Leistung mit Betriebs- und Wartungskosten von EUR >0,8/t installierter Leistung.

Gründe für die Einführung
Verfahrenseffizienz und Qualitätsanforderungen.

Anlagenbeispiele
CROPU S.A., Burgos, Spanien, SIKEL N.V., Genk, Belgien.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003, 73, BSTSA,]

4.2 Anlagenkonstruktion, -bau und -betrieb

4.2.1 Vermeidung von Umweltverschmutzung durch unvorhergesehen entweichende Stoffe – Planung, Konstruktion, Bau und andere Systeme

Beschreibung
Abschnitt 1.4.2 kennzeichnet den Industriezweig als immer noch potentiellen Verursacher von Umweltunfällen oder unvorhergesehen entweichenden Stoffen. Ein geplanter, integrierter Ansatz kann dies verringern, indem man die Merkmale einer Anlage identifiziert, die einen signifikanten Einfluss auf die Umwelt haben können. Den erkannten Risiken werden dann sowohl durch sorgfältige Auslegung und Bau, als auch durch Managementsysteme Rechnung getragen. So kann man die Vermeidung und die Verminderung von Emissionen erreichen, das Management von Unfällen und Störfällen bewältigen sowie die Verletzung von Zulassungsbedingungen verhindern.

Kontrollsysteme sowie die Einführung guter betrieblicher Praxis zur Vermeidung von Umweltverschmutzung sind in einigen Ländern in Gebrauch, Beispiele siehe unter „Referenzliteratur“. Viele Anlagen dieses Industriezweigs haben aus der Einführung solcher Techniken Nutzen gezogen. Die folgenden Maßnahmen sind Musterbeispiele dafür, dass diese Techniken die Auftrittshäufigkeit akuter und chronischer Verschmutzung des Oberflächen- und Grundwassers sowie des Bodens verringern und den Betrieb der Anlagen kosteneffektiver machen:

- Routine- and Nicht-Routine-Wartung, welche die Pflege von Prozesslösungen einschließt, siehe Abschnitt 4.11.3
- Anlieferung und Lagerung von Rohstoffen, siehe Abschnitt 4.2.2
- Prozesskontrolle, verfahrens- und umweltbezogene Dokumentation, siehe Abschnitt 4.1.

Schlüsselthemen für Anlieferung und Lagerung von Verbrauchsmaterialien werden in Abschnitt 2.1.2, umweltbezogene und gesundheitliche Auswirkungen von Chemikalien in Abschnitt 1.4.4 angesprochen. Im BREF „Emissionen durch das Lagern von Chemikalien“ werden diese Themen ebenfalls diskutiert [23, EIPPCB, 2002]. In der Oberflächenbehandlung werden die Prozesslösungen in der Regel in offene Behälter gefüllt, die mit Rohrleitungen verbunden sind, analog zur Lagerung von Chemikalien; mehrere Techniken können gleichzeitig angewandt werden, wie etwa doppelwandige Behälter und Auffangtassen.

Einige in der Referenzliteratur zur Vermeidung von Umweltverschmutzung genannte Hauptmerkmale sind:

- Die Identifizierung von Gefährdungen und Gefährdungspfaden,
- Erstellen einer einfachen Rangliste der Gefährdungspotentiale,
- Einführung von Maßnahmen zur Vermeidung von Verschmutzungen in drei Stufen:
  - erstrangige Maßnahmen (strukturell)
    - ausreichende Dimensionierung der Gesamtanlage,
    - Auswahl von Abdichtmaterialien, dort wo Chemikalien gelagert oder umgeschlagen werden, z. B. für Böden und Lagerflächen,
    - Stabilität der Anlage sowie einzelner Komponenten, (einschließlich nur zeitweise und weniger häufig benutzter Ausrüstungsgegenständen, wie etwa gelegentlich zu Wartungszwecken benutzter Pumpen und Behälter),
  - zweitrangige Maßnahmen (Anlagen oder Ausrüstung)
    - Auffangwannen (oder sekundäre Auffangeinrichtungen) sorgen für zusätzlichen Schutz gegen austretende Stoffe aus Lagerbehältern, der über und oberhalb dem liegt, den der Behälter an sich bietet (*hier kann es sich um Lager- oder Arbeitsbehälter handeln*). Es gibt zwei Hauptarten sekundärer Auffangeinrichtungen für austretende Stoffe, nämlich die, die Teil der Behälterkonstruktion sind, wie doppelbödige (nur für oberirdische Behälter), doppelwandige oder Zweifach-Behälter und undurchlässige Barrieren, die über dem Boden unterhalb der Behälter angeordnet sind.
    - Richtige Spezifikation für Größe und Widerstandsfähigkeit der Behälter, die die ausgepumptenFlüssigkeiten aufnehmen (siehe auch Stabilität unter erstrangige Maßnahmen oben)
    - Leckerkennungssysteme
  - drittrangige Maßnahmen (Managementsysteme)
    - Betriebsrundgänge, externe und interne Sachverständige, einschließlich regelmäßige Wartung sowie Notfallpläne für mögliche Unfälle (siehe Abschnitt 4.1.1)
    - Prüfprogramme.

Die vorzeitige Erkennung möglicher Pfade und Ziele umweltrelevanter Auswirkungen kann die Auswahl des Standortes für die Anlage und Einrichtungen ebenso bestimmen, wie Auslegung und Aufbau der Infrastruktur bzw. der gesamten Anlage.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Besonders vorteilhaft zur Verringerung der Boden- und Grundwasserverschmutzung durch Emissionspfade, die nicht ohne weiteres sichtbar und schwer zu ermitteln sind.

Vereinfacht die Stilllegung des Standortes.

Verringerung unvorhergesehener ständiger und akuter Einleitungen in Oberflächenwässer, wie in kommunale Kläranlagen.

Medienübergreifende Aspekte
Keine ungünstigen Auswirkungen.

Betriebsdaten
Sorgfältige Planung und Auslegung unter Nutzung von Betriebserfahrung können den täglichen Betrieb, die Wartung und Überwachung erleichtern, verbilligen und umweltbezogen sicherer gestalten.

Einwandige Behälter innerhalb einer Auffangwanne sind ebenso sicher, wie doppelwandige, die ohne Auffangwanne betrieben werden; jedes Leck ist zudem eher zu entdecken, als bei doppelwandigen Behältern. Auffangräume und Auffangvolumina werden in der Referenzliteratur (weiter unten) behandelt: Um die beabsichtigte Funktion erfüllen zu können, muss der Auffangraum die zu erwartende Höchstmenge verschütteter oder ausgelaufener Flüssigkeit auffangen können; als Beispiel sei ein Auffangvolumen von 110 % des Volumens des größten Behälters innerhalb des Auffangraumes angenommen. Der Auffangraum kann ein abgedichteter Bereich unter den Prozessbehältern mit einem Ablauf zu einem großen Behälter sein oder chemikalienbeständig beschichtete Böden (innerhalb von Aufkantungen mit einem Abfluss oder einem Gefälle zu einem Abfluss hin). Während der Reinigung oder Wartung muss der Innhalt (des Auffangraums) gesammelt und dem entsprechenden Abwasser zugeführt werden. Um aber eine Betriebskontrolle sicherzustellen, sollte dieser Vorgang überwacht werden, siehe Abschnitt 4.1.1.

Anwendbarkeit
Diese Maßnahmen können für alle Anlagen in Erwägung gezogen werden, jedoch sind sie am besten in der Vorplanungs- Auslegungs- und Bauphase in die Tat umzusetzen. Viele Änderungen können im Rahmen größerer Aufrüstungen eingefügt werden, während einige Verbesserungen an vorhandenen Anlagen während normaler Wartungsperioden durchgeführt werden können, obwohl nachträgliche Verbesserungen schwieriger und weniger effektiv sein können. Verschiedene Standards und Anleitungen können Teil von Langzeitplanungen bezüglich Anlagenverbesserungen sein.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Diese sind Teil der Investitionskosten für die Erstausrüstung oder Aufrüstung. Einige Techniken können kostenlose Optionen bei einem Neubau oder in einer Aufrüstungsphase sein. Oft können Kosten durch effizienteres Arbeiten, durch Wartung und das Vermeiden von Kosten, die durch Unfälle und Verletzung von Vorschriften entstehen, wieder hereingebracht werden.

Gründe für die Einführung
Geschäftliche Sorgfaltspflichten und mögliche Verantwortlichkeit für verursachte Umweltschäden.

Anlagenbeispiele
Breit genutzt in vielen Ländern.

Referenzliteratur
[16, RIZA, 1999, 19, Eurofer, 2003, 23, EIPPCB, 2002, 42, SEA, 2001, 81, INRS, 1998]

4.2.1.1 Dichte Ölauffangwannen

Beschreibung
Ölleckagen von Hydrauliksystemen stellen ein besonderes Problem bei der Vermeidung von Umweltverschmutzung dar; dem kann durch Verwendung dichter Ölauffangwannen begegnet werden.

Erreichter Nutzem für die Umwelt
Der Vorteil für die Umwelt durch die Verminderung der Möglichkeiten, dass Öl in den Boden, das Oberflächen- oder Grundwasser gelangt, wird als mittelmäßig eingeschätzt.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Betriebsdaten
Die Auffangwannen müssen überwacht und geleert werden, dies ist Teil eines Wartungsprogramms. Bedeutsame und/oder wiederholt anfallende Ölmengen deuten auf Wartungsprobleme am Hydrauliksystem hin.

Anwendbarkeit von BVT
Neue und bestehende Anlagen mit bedeutenden Hydrauliksystemen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Installationskosten belaufen sich bei großen Bandanlagen auf EUR 0,001-0,15/t und die Betriebskosten auf EUR 0,001-0,15/t installierter Leistung.

Gründe für die Einführung
Wirksame Einrichtung, saubere und sicherere Arbeitsumgebung (verhindert das Ausrutschen des Bedienungspersonals).

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.2.2 Chemikalienlagerung

Beschreibung
Siehe Abschnitt 2.1.2 und für detailliertere Information Abschnitt 4.2.1 und das BREF Lagerung [23, EIPPCB, 2002]. Viele andere Unterlagen verweisen auf „gute betriebliche Praxis“ (siehe „Referenzliteratur“ weiter unten).

Die Hauptthemen sind:

- Vermeidender Bildung von Blausäuregas, indem Säuren und Zyanide getrennt gelagert werden
- Säuren und Laugen getrennt lagern
- Vermindern des Brandrisikos durch getrennte Lagerung von brennbaren und oxidierenden Stoffen
- Vermindern des Brandrisikos durch trockene Lagerung von unter Feuchtigkeit selbst-entflammbaren Chemikalien. Markieren dieser Lagerbereiche, damit im Falle eines Feuerwehreinsatzes kein Löschwasser verwendet wird
- Vermeiden von Verschmutzung von Boden und Wasser durch Verschütten oder Auslaufen von Chemikalien,
- Vermeiden oder Verhindern von Korrosion durch korrosive Chemikalien und deren Dämpfe an Lagerbehältern, Rohrleitungen, Förder- und Überwachungssystemen

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verminderung von unvorhergesehener Schadstoffabgabe in die Umwelt, vor allem durch Löschwasser.

Medienübergreifende Aspekte
Keine bekannt.

Betriebsdaten
Erfordert die Verwaltung der Chemikalien, so wie sie angeliefert und verbraucht werden.

Anwendbarkeit
Alle Standorte.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Zusätzliche Baukosten für getrennte und/oder abgeschottete Lagerflächen.

Gründe für die Einführung
Gesetzgebung zum Arbeitsschutz, UMS und andere Managementsysteme, Seveso-Richtlinie [142, EC, 1996] und Wasserabgabengesetzgebung ebenso wie [12, PARCOM, 1992].

Anlagenbeispiele
CROPU S.A., Burgos, Spanien.

Referenzliteratur
[16, RIZA, 1999, 19, Eurofer, 2003 October, 23, EIPPCB, 2002, VITO, 1998 #20, Agences de l'Eau, 1996 #82, 42, SEA, 2001, 79, Loire-Bretagne, 1985, 81, INRS, 1998]

4.2.3 Art und Bau der Anlage

Beschreibung
Die Art der Anlage ist durch verschiedene Faktoren vorgegeben (siehe die Einleitung zu Abschnitt 2).

Der Einsatz horizontaler Durchlaufanlagen für die Herstellung gedruckter Schaltungen ist ideal, ausgenommen des Leiterbild- und Ätzresistauftrages. Diese Anlagen bestehen häufig aus Modulen, die integriert werden können.

Bänder eignen sich ebenfalls für eine Behandlung in Durchlaufanlagen, sowohl in kleinem als auch großem Maßstab.

In manchen Fällen ist es möglich, Oberflächenbehandlungsanlagen einzuhausen (siehe Abbildung 4.2) oder die Oberflächenbehandlung in die Gesamtfertigung zu integrieren (siehe Abschnitt 6.1).

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Keine flüchtigen Emissionen in die Atmosphäre.
Umfassende Prozesssteuerung vermindert den Verbrauch an Chemikalien und Wasser.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Betriebsdaten
Der präzise automatische Transport der Teile und die Präzision der Metallabscheidung verkürzen die Behandlungszeit und erhöhen die Qualität.

Abbildung 4.2: Eingehauste Durchlaufverchromungsanlage

[140, Atotech, 2003]

Anwendbarkeit
Für Neuanlagen und Neuinstallationen. Meistens dort anwendbar, wo die Teile in Größe und Gestalt weitestgehend ähnlich sind, wie dies bei Stoßdämpfern (Automobilindustrie), Kolbenstangen, gedruckten Schaltungen und Bändern aus Stahl und Aluminium usw. der Fall ist.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Hohe Investitionskosten.

Gründe für die Einführung
Verbesserte Arbeitsplatzumgebung.
Niedriger Personalkostenanteil an den Fertigungskosten.

Hohe Genauigkeit und Qualität.
Anlagenbeispiele
Monroe, ZF-Sachs, Arvin in USA und Europa.
Sikel N.V., Genk, Belgien.
Abbildung 4.2.
Siehe Abschnitt 6.1.

Referenzliteratur
[122, UBA, 2003]

4.3 Allgemeine betriebliche Probleme

4.3.1 Schutz von Werkstücken und Grundmaterial – vor und nach der Behandlung

Korrosion kann auf metallischen Grundwerkstoffen vor der Oberflächenbehandlung und auf behandelten Oberflächen von Metallen und Kunststoffen nach der Behandlung und vor dem Versand auftreten. Korrosion kann mangelhafte Haftung der Beschichtung verursachen oder dekorative Schichten so zerstören, dass sie gestrippt und nachbearbeitet werden müssen oder zu Abfall werden. Korrodierte Teile erfordern zusätzliche Behandlung, um die Korrosionsprodukte vor der Oberflächenbeschichtung zu entfernen. Das Verhindern von Korrosion kann die Umweltauswirkungen verringern, die durch Strippen und Nacharbeit verursacht würden (Siehe Abschnitt 2.3).

Die meisten Metalloberflächen oxidieren oder korrodieren, wenn sie Sauerstoff oder anderen atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt werden. Die Korrosionszeit ist von der Art des Materials und den Lagerbedingungen abhängig; z. B. korrodieren Stahlteile in einer Atmosphäre mit weniger als 50% Luftfeuchte nicht. Luftfeuchte, Temperatur und Säuregehalt bestimmen, wie schnell die Korrosion stattfindet. Alle diese Faktoren sind in Betrieben zur Oberflächenbehandlung anzutreffen, deshalb ist es wichtig, die Lagerbedingungen für die Teile zu kontrollieren.

Der Schutz der Oberflächen vor mechanischer Beschädigung ist ebenso wichtig.

4.3.1.1 Verkürzen der Lagerzeit

Beschreibung
Vermeidung oder Verkürzung der Lagerzeit zwischen zwei Arbeitsgängen, z. B. zwischen Herstellung und Oberflächenbehandlung oder zwischen Oberflächenbehandlung und Versand, kann eine Zusatzbehandlung zum Korrosionsschutz überflüssig machen. Das kann Teil eines JIT- (just in time) Systems oder guter Produktionsplanung sein.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Vermeidung von Strippen und Nacharbeit.

Anwendbarkeit
Am besten anwendbar im eigenen Betrieb oder dort, wo die Transportverbindungen kurz und häufig sind. Jedoch kaum anwendbar dort, wo Kunden weit entfernt sind und wirtschaftliche Losgrößen für den Transport eine Lagerung vor und nach der Behandlung erfordern.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die einzigen vorhersehbaren Kosten sind Lohnkosten für die zeitliche Einplanung und Überwachung von Produktion und Versand. Reduzierte Kosten für Kapital und Lagerung ebenso, wie Kosten für Strippen und Nacharbeit von Ausschuss.

Gründe für die Einführung
Siehe Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen, oben.

Anlagenbeispiele
Referenzliteratur
[3, CETS, 2002] [118, ESTAL, 2003].

4.3.1.2 Lager- und Transportbedingungen

Beschreibung
Es ist üblich, Werkstücke sowohl vor als auch nach der Behandlung nicht in feuchter und saurer Atmosphäre, wie sie im Bereich vieler Oberflächenbehandlungsanlagen auftritt, zu lagern. Eine gute Absaugung am Arbeitsplatz kann helfen bzw. sicherstellen, dass die gelagerten oder auf den Abtransport wartenden Teile nicht mit der abgesaugten Feuchtigkeit und der häufig sauren Abluft in Berührung kommen. Absaugung des Lagerbereichs ist ebenso üblich, vorausgesetzt, dass dadurch nicht Feuchtigkeit und saure Luft angesaugt werden. Feuchtigkeit kondensiert an den Werkstücken, die durch den Transport oder die Lagerung abgekühlt worden sind und anschließend an einen warmen, feuchten Ort gebracht werden. Wenn man die Werkstücke während des Transports warm hält und sie in trockener Umgebung lagert, können diese Probleme ausgeschlossen werden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verringerung von Strippen und Nacharbeit.

Medienübergreifende Aspekte
Höherer Energieverbrauch für Entfeuchtung oder Absaugung kann durch Vorteile im Umweltbereich durch verringerte Nacharbeit ausgeglichen werden.

Anwendbarkeit
Alle Standorte. Jedoch wird die Anwendung im Einzelfall mit örtlichen Klimabedingungen, wie normalem Feuchtigkeitsniveau und Tagesmitteltemperaturen unterschiedlich sein.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Höhere Energiekosten für Entfeuchtung oder Absaugung können durch Einsparungen aus Nacharbeit ausgeglichen werden. Eingesparte Kapitalkosten für getrennte Lagerung mögen vielleicht durch Zusatzmaßnahmen, wie verbesserte Entfeuchtung oder Absaugung, wieder ausgeglichen werden.

Gründe für die Einführung
Finanzielle Einsparungen im Bereich und Vorteile im Umweltbereich durch weniger Strippen und Nacharbeit.

Anlagenbeispiele
SIKEL N.V., Genk, Belgien.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002]

4.3.1.3 Verpackung

Beschreibung
Werkstücke oder Grundmaterial können mit absorptionsfähigen oder korrosionshemmenden Materialien, wie Spezialpapier oder Holzspänen verpackt werden. Solche Materialien können sowohl Korrosion wie mechanische Beschädigungen beim Transport verhindern und sind oft vom Abnehmer vorgegeben, insbesondere für hochwertige Komponenten, wie gedruckte Schaltungen und Teile der Raumfahrtindustrie. Bandrollen sind üblicherweise durch die äußeren Lagen geschützt und mit einem Schutzstreifen versehen, der den direkten Kontakt mit dem Boden und der Abwickelvorrichtung vermeidet und unerwünschtes Bewegen verhindert.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Weniger Strippen und Nacharbeit.

Medienübergreifende Aspekte
Erhöhter Rohstoffverbrauch. Dieser kann durch Verwendung von rückgewinnbaren Verpackungssystemen ausgeglichen werden.

Anwendbarkeit
Kann in allen Anwendungsfällen eingesetzt werden, aber die Kosten setzen Grenzen bei Werkstücken mit niedriger Wertschöpfung.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Höhere Kosten für Verpackungsmaterialien und Lohnkosten können durch Einsparungen an Nacharbeit ausgeglichen werden.

Gründe für die Einführung
Siehe Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen, oben.
Qualitätsanforderungen des Kunden..

Anlagenbeispiele
Sikel N.V., Genk, Belgien; Corus, Trostre Works, Llanelli, UK; SGI, Plaisir, Frankreich.

Referenzliteratur
Besuch von Standorten beispielhafter Anlagen.

4.3.1.4 Korrosionsschutz durch Beschichtung mit Öl oder Fett

Beschreibung
Öl und/oder Fett können zum Korrosionsschutz beim Lagern eingesetzt werden. Der Nachteil ist, dass die Teile gereinigt werden müssen (siehe Abschnitt 2.3). Bei der Auswahl der Öl- oder Fettart muss der geforderte Schutzgrad in Betracht gezogen werden. Jedoch muss das in Abstimmung mit Abschnitt 4.3.2, unten, erfolgen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Vermeidung von Nacharbeit und Ausschuss.

Medienübergreifende Aspekte
Erhöhter Chemikalien-, Energie- und Wasserverbrauch, um Öl und/oder Fett zu entfernen.
Größere Mengen Abwasser und Abfall.

Betriebsdaten
Fette werden oft im militärischen Bereich verwendet, wenn Werkstücke vor ihrem Einsatz eine lange Zeit auf Lager liegen. Die Dauer der Beschichtung wird wichtig, wenn die Werkstücke zu einem späteren Zeitpunkt gereinigt werden. Lange Lagerzeiten, besonders bei warmem Wetter, komplizieren die Reinigung.

Rein mineralische Öle sind im Allgemeinen leichter zu entfernen als biologische. Biologische Öle und Fette werden häufig als umweltfreundlich gefördert, können jedoch viel schwerer zu entfernen sein, besonders dann, wenn die Teile während einer Warmwetterperiode gelagert werden. Das kann in wärmeren Gegenden ein bedeutenderer Gesichtspunkt sein.

Anwendbarkeit
In manchen Anwendungsfällen passend; häufig in Verbindung mit verringertem Werkzeugverschleiß beim Pressen usw..

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die ökologischen und wirtschaftlichen Einsparungen durch das Vermeiden von Strippen, Nacharbeit und Schrott können die Kosten für das Vermeiden von Korrosion ausgleichen, wenn nicht gar übertreffen.

Gründe für die Einführung
Wirtschaftlichkeit, siehe oben.
Kundenforderungen.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002]

4.3.2 Minimieren und Optimieren von Rückständen aus vorgelagerten Prozessen – Öle und Fette

Beschreibung
Öl und Fett werden eingesetzt, um z. B. Werkzeugverschleiß beim Stanzen von Stahlblech, beim Bohren und Tiefziehen zu minimieren. Sie dienen auch als Korrosionsschutz vor der Oberflächenbehandlung, weshalb die Auswahl der Reinigungsmethode bereits in einem frühen Fertigungsstadium beginnen sollte. Entfettungsvorgänge vor der Oberflächenbehandlung können häufig besser durch richtige Produktionsverfahren bzw. Lagern der Werkstücke vor der Oberflächenbehandlung als durch übermäßigen Einsatz von Öl und Fett bewältigt werden. Manche Öle, die beim Stanzen Verwendung finden, können in die Oberfläche so stark eingearbeitet werden, dass sie entfettungsresistent sind.

Alle Änderungen bezüglich Entfernung und Minimierung von Ölschichten finden häufig im Stadium der mechanischen Vorfertigung statt. Dies kann Diskussionen mit dem Abnehmer einschließen (siehe Abschnitt 4.1.2, Spezifikationen). Der Einsatz von Öl kann durch Ändern der Fertigungsmethode eingeschränkt oder ganz ausgeschlossen werden. Der Ölverbrauch kann durch regelmäßiges Überprüfen der Anwendungsart, der Art des Öls und dessen Einsatzmenge minimierte werden. Es sollte nur das Öl verwendet werden, auf das das nachfolgende Reinigungsverfahren angepasst ist, sollte verwendet werden. Möglichkeiten zur Verminderung der in der mechanischen Vorfertigung eingesetzte Öle und Fette sind:

- Verwendung flüchtiger Schmierstoffe
- Bearbeitung unter Einsatz der Minimalschmierung
- Abtropfen lassen und/oder Schleudern der Werkstücke,
- Vorreinigung der Werkstücke am Herstellungsort,
- Verkürzen der Lagerzeit siehe Abschnitt 4.3.1.4
- Bohren mit Pressluftkühlung,
- Verwendung von Schmierfilmen aus Kunststoff beim Stanzen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verringerung der Entfettungsanforderungen, einschließlich des Chemikalien- und Energieverbrauchs ebenso, wie der Menge erzeugten Abfalls.

Medienübergreifende Aspekte
Energie- und/oder Materialverbrauch für alternative Techniken, wie Trockenschmierfilme und Luftkühlung beim Bohren.
Flüchtige Schmierstoffe enthalten VOC's (flüchtige organische Komponenten), die in die Luft gelangen.

Betriebsdaten
Können für alle beölten Werkstücke/Grundwerkstoffe in Betracht gezogen werden.

Anwendbarkeit
Vom Fall abhängig. Die Verwendung und Art von Ölen und Fetten können mit allen Abnehmern kritisch und konstruktiv diskutiert werden.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Vom Fall abhängig. Ein Betrieb berichtet von Einsparungen ihres Kunden in Höhe von EUR 25.000 pro Jahr an verbrauchtem Öl (Kosten im Jahr 2000), zusätzlich nicht bezifferter Einsparungen an Entfettungschemikalien und Energie, Lohnkosten und Auswirkungen auf die Qualität.

Gründe für die Einführung
Verbesserte Überwachung des nachfolgenden Verfahrens, Nacharbeit reduziert.
Anlagenbeispiele
Exhall Plating, Coventry, GB

Referenzliteratur
[18, Tempany, 2002]; [104, UBA, 2003],[3, CETS, 2002]. [113, Österreich, 2003].

4.3.3 Gestellbehängung

Beschreibung
Siehe Abschnitt 2.2. Die richtige Gestellbehängung, seien es Gestelle mit Federkontakten, um die Werkstücke festzuhalten, oder die Befestigung mit Kupferdraht, ist aus mehreren Gründen wichtig:

- Richtige Stromverteilung auf der behängten Fläche in elektrolytischen Prozessstufen,
- Minimierung der Ausschleppung, siehe Abschnitt 4.6.3
- Verhindern, dass die Teile abfallen:
  - sich auflösende Grundwerkstoffe verunreinigen die Prozesslösung,
  - wirft für den Kunden ein schlechtes Licht auf die Qualität.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Optimiert den Metallverbrauch.
Minimiert Materialverluste.
Verringert den Wartungsaufwand für die Prozesslösung.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Betriebsdaten
Erfordert geschultes Personal (Fachpersonal)
Kann arbeitsaufwändig sein.

Anwendbarkeit
Alle Gestellanlagen.

Gründe für die Einführung
Verfahrensqualität.

4.3.4 Elektrolytbewegung

Beschreibung
Es ist gute betriebliche Praxis, Prozesslösungen zu bewegen, um innerhalb der gesamten Prozesslösung eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung zu erhalten. Durch die Bewegung wird der abgereicherte Elektrolyt, der sich unmittelbar an der Werkstückoberfläche bildet verdrängt. Elektrolytbewegung verhindert die Bildung von Gasblasen und Verunreinigungen an der Oberfläche der Werkstücke und Substrate, die Unebenheiten der Schicht, Narben usw. verursachen. Bei der Behandlung in Trommeln wird gewöhnlich schon durch die Drehung der Trommel und die sich darin bewegenden Werkstücke eine ausreichende Bewegung erzielt.

Beim Anodisieren von Aluminium ist die Bewegung des Elektrolyten unbedingt erforderlich, um die Temperatur der Lösung konstant zu halten und die Wärme von der Aluminiumoberfläche abzuführen.

Folgende Möglichkeiten der Elektrolytbewegung werden angewandt:

- Druckluft durch Düsen
- verdichtete Luft[7] *()*
- hydraulische Bewegung
- Bewegung der Werkstücke durch Bewegen des Warenträgers oder der Warenschiene durch Exzenterscheiben oder Motoren

Die Verwendung von Druckluft erzeugt hohe Verdunstungsverluste besonders dann, wenn sie zusammen mit Luftabsaugung eingesetzt wird, siehe Abschnitt 4.4.3, ebenso, wie Energieverbrauch durch den Kompressor. Allerdings können die Energieverluste bei kleinen Elektrolytvolumina vernachlässigt werden.

[7] *Erforderlicher Druck der eingeblasenen Luft: Höhe des Elektrolytspiegels über dem Einblasrohr in m plus 2-3 m WS (Anm. d. Ü.)*

Hydraulische Bewegung wird durch ein Pumpsystem über Austrittsdüsen am Boden des Behälters erzeugt. Obwohl die erforderliche Energie höher ist als die für herkömmliche Lufteinblasung oder Warenbewegung, gleicht der Energieverlust durch Wasserverdunstung mit Lufteinblasung den höheren Energieverbrauch für die hydraulische Bewegung aus.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Der Energieverbrauch von luftbewegten Systemen ist beträchtlich, siehe Abschnitt 4.4.3.

Medienübergreifende Aspekte
Luftbewegung kann die Bildung von Sprühnebel, Aerosolen oder Dämpfen in der Luft oder Tropfen erzeugen oder verschlimmern. Diese könnten Chemikalien enthalten, die am Arbeitsplatz und/oder, falls sie abgesaugt werden, in der Umwelt Schaden anrichten können.

Kompressoren für Luftbewegung können eine Lärmquelle sein.
Luftbewegung kann eine Quelle für große Energieverluste sein, siehe Abschnitt 4.4.3.

Betriebsdaten
Hydraulische Bewegung (Turbulenz) sorgt für heftigere Bewegung als Lufteinblasung. Daraus ergibt sich eine verbesserte Qualität der Abscheidung, Reduzierung von Ausschuss, und Optimierung des Verbrauchs an (urheberrechtlich geschützten) Spezialchemikalien.

Alle Systeme müssen so betrieben werden, dass eine wirksame Elektrolytbewegung erreicht wird, die aber nicht dazu führt, dass die Teile von den Gestellen fallen. Herabgefallene Teile, die im Elektrolyten verbleiben rufen oft Schwierigkeiten durch Verunreinigung hervor (siehe Abschnitt 4.11).

Anwendbarkeit
Alle Elektrolyte, die bewegt werden müssen.

Gründe für die Einführung
Kosteneinsparungen aus Energieverbrauch, verbesserter Verfahrensqualität, verbesserte Gesundheits- und Sicherheitsbedingungen am Arbeitsplatz.

Anlagenbeispiele
Bodycote, Uxbridge, GB (offiziell West Middlesex Plating)

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002], [18, Tempany, 2002] [118, ESTAL, 2003].

4.3.5 Wartung – Anlage und Einrichtungen

Die Wartung aller Anlagen und Einrichtungen ist ein wesentlicher Teil eines UMS, siehe Abschnitt 4.1.1 c viii..

4.4 Versorgung mit Rohstoffen und Energie sowie ihre Handhabung

In diesem Abschnitt wird der allgemeine Einsatz von Rohstoffen und Energie behandelt. Individuelle Maßnahmen werden in Zusammenhang mit ihren spezifischen Anwendungen beschrieben, z. B. werden die Optimierung des Energieeinsatzes in Luftabsaugsystemen in Abschnitt 4.18.2, sowie das Wassersparen beim Spülen in Abschnitt 4.18.2 behandelt. In diesem Abschnitt werden elektrische und thermische Energie getrennt betrachtet. Die Verminderung von Heizungsverlusten wird im Abschnitt „Heizung“ behandelt. Die Kühlung wird ebenfalls behandelt, da sie Wasser und/oder Energie verbraucht. Die Wasserversorgung wird ebenfalls betrachtet.

Energiesparmaßnahmen und Verfahren zur Energieeinsparung schließen den Einsatz von Betriebsmitteln oder betrieblichen Einrichtungen ein. Sie müssen das Folgende leisten können:

- Maximierung des Energienutzungsgrades in der Anlage durch z. B. wirksame Verwaltung der elektrischen Stromeinspeisung,
- Minimierung des Energieverbrauchs für das Heizen der Prozesslösungen,
- Minimierung der Energie- (Strom-) Verluste in elektrochemischen Prozessen,
- Minimierung des Energieverbrauchs für die Kühlung von Prozesslösungen,
- Maximierung des Wirkungsgrades anderer Verbraucher, wie Antriebsmotoren für die Luftabsaugung und anderer elektrisch betriebener Einrichtungen sowie von peripheren Anlagen und Rückgewinnungsanlagen,
- Optimieren der Luftabsaugung und Raumheizung.

Alle Einsatzstoffe und Energien können erfasst und dokumentiert werden. Man kann sie nach verschiedenen, vorher festgelegten Kriterien aufschlüsseln und zwar monatlich, täglich oder stündlich usw. Auch andere Produktionsgrößen (siehe Abschnitt 4.1.3), wie Durchsatz, Oberfläche, Tonnage, Anzahl von Trommeln, Verfahrenskosten können als Bezugsgröße herangezogen werden.

4.4.1 Elektrische Versorgung

4.4.1.1 Hochspannungsversorgung bei Großverbrauchern

Beschreibung
Die Einspeisung sollte so gestaltet werden, dass die Phasenbelastung gleich bleibt und die Blindstromverluste beim Transformieren minimiert werden.

Bei einer großen Anlage beispielsweise wird die elektrische Energie mit einer Spannung von 150 kV angeliefert und auf 33 V transformiert und gleichgerichtet. Typische Gleichrichtmaßnahmen enthalten folgende Schritte:

- Schritt 1: 2 Hochspannungstrafos transformieren die Spannung von 150 kV auf 15 kV.
- Schritt 2: 15 Versorgungszellen reduzieren die Spannung für die Gleichrichter von 15 kV auf 525 V.
- Schritt 3: 60 Gleichrichter (einer pro Anode, vier pro Elektrolysezelle) reduzieren die Spannung von 525 V auf 33 V. Die Gleichrichtung erfolgt über Thyristoren, Transformatoren und Dioden in Brückenschaltung.
- Schritt 4: Anschluss an 15 Elektrolysezellen. Die Kupferschienen sind kurz und wassergekühlt, um die Spannungsverluste zu minimieren. Dies wird erreicht durch:
    - einen sehr kleinen Abstand zwischen den Gleichrichtern, Leitrollen und Anoden,
    - Verbindung der Leitrollen und Anoden auf der gleichen Seite der Zellen,
    - die Einzeleinspeisung jeder Anode gewährleistet optimale Stromvorwahl.
- Schritt 5: Blindstromkompensation.

Drehstromgespeiste elektrische Einrichtungen, wie Transformatoren, Motoren usw., verbrauchen eine Gesamtenergie, die Scheinleistung genannt wird. Diese setzt sich zusammen aus Wirkleistung (in Form von Arbeit oder Wärme) und Blindleistung, die unproduktiv ist. Die Blindleistung steigt, wenn Strom- und Spannungsphase voneinander abweichen; sie ist die Differenz zwischen den Spitzen der Spannungs- und Stromkurven. Der Leistungsfaktor (cos φ) eines elektrischen Geräts ist das Verhältnis von Wirkleistung (kW) zu Scheinleistung (kVA), er ist der Kosinus des Winkels zwischen den Spitzen der Sinuskurven von Spannung und Strom. Je mehr der cos φ sich 1 nähert, desto höher ist der Wirkungsgrad der elektrischen Leistung; je niedriger der cos φ wird, je schlechter ist der Wirkungsgrad. Wenn der cos φ stetig über 0.95 liegt, halten sich die Blindleistungsverluste bei 15 kV und 150 kV in Grenzen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Minimiert Energieverluste.

Medienübergreifende Aspekte

Keine

Anwendbarkeit
Alle Einrichtungen mit Drehstromanschluss. Leistungskorrekturen und Reduktion der Scheinleistung erfordern fachmännische Überprüfung des Leistungsbedarfs und dessen Korrektur.

In allen Anlagen, in denen elektrolytische Verfahren durchgeführt werden, können die Widerstandsverluste bei der Stromversorgung gesenkt werden.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Energieverluste durch unerwünschte Erwärmung, Scheinleistung usw., steigern den Energieverbrauch und führen zu höheren Kosten.

Gründe für die Einführung
Kosten sparen.

Anlagenbeispiele
Sikel N.V., Genk, NL.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003], (Persönliche Kommunikation, Fernando Dorado Nevas, Escuela Superior de Ingenieros, Universität von Sevilla).

4.4.1.2 Gleichstromversorgung

Beschreibung
Energieeinsparungen können erreicht werden durch:

- Reduktion des Spannungsabfalls in Leitungen und Verbindungen
- Regelmäßige Wartung der Gleichrichter und Kontaktstellen (Warenschienen) im elektrischen Versorgungssystem
- Installation moderner Gleichrichter, die bei Volllast einen besseren Umrichtfaktor haben als ältere Typen
- Erhöhung der Leitfähigkeit der Elektrolyte durch Additive, z. B. Schwefelsäure in sauren Kupferelektrolyten und durch Wartung der Lösungen wie Senken des Gehalts an Eisen und dreiwertigem Chrom in Hartchromelektrolyten
- Modifizierung der Wellenform (z. B. Puls, Polwechsel), die die Metallabscheidung verbessern können. Das ist in der Leiterplattenfertigung weit verbreitet und in Abschnitt 6.2

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Insgesamt kann bei der Gleichstromversorgung eine Energieeinsparung von 10 – 20% erwartet werden.

Medienübergreifende Aspekte
Höhere Chemikalienkonzentrationen in den Lösungen verursacht höheren Materialaustrag.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Geringerer Energieverbrauch und deshalb geringere Kosten.

Gründe für die Einführung
Kosteneinsparung von 10 – 20 % im Zusammenhang mit der Gleichstromversorgung.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 159, TWG, 2004]

4.4.1.3 Energieeffiziente Einrichtungen

Beschreibung
Es ist gute betriebliche Praxis, energieeffiziente Einrichtungen, wie energieeffiziente Motoren, einzusetzen, siehe Abschnitt 4.14.3.1.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Energie sparen.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Anwendbarkeit
Je nach Größe der Anlage und ihrem Energieverbrauch ist es gute betriebliche Praxis, für große Anlagen energieeffiziente Motoren einzusetzen. Das gilt für neue Anlagen, den Ersatz für defekte Motoren oder wenn Kosten gespart werden sollen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Für große Anlagen sinnvoll, siehe Abschnitt 4.14.3.1.

Gründe für die Einführung
Kosten sparen.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.4.1.4 Optimieren des elektrischen Wirkungsgrades des Prozesses

Beschreibung
Zugabe von Leitchemikalien-Kompounds in den Elektrolyten, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduziert den Verbrauch an elektrischer Energie. Verglichen mit den Kosten, ist der umweltbezogene Nutzen hoch.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Anwendbarkeit
In neuen und vorhandenen Linien;
erfordert technische Unterstützung, entweder durch eigene Kräfte oder vom Lieferanten.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Für das Bandgalvanisieren beträgt die Anfangsinvestition EUR 0.001 bis 0.15/t installierter Leistung, mit Betriebs- und Wartungskosten von EUR 0.001 bis 0.15/t installierter Leistung.

Gründe für die Einführung
Wirkungsgrad des Verfahrens und Kosten.

Anlagenbeispiele
Viele Durchlaufgalvanisieranlagen

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.4.2 Beheizen der Elektrolyte

Beschreibung
Es gibt vier Hauptarten der Elektrolytbeheizung;
wenn Heizschlangen eingesetzt werden, sind das:

- Hochdruck-Heißwasser,
- druckloses Heißwasser,
- Thermo-Flüssigkeiten, Thermo-Öl,

oder

- direkte Beheizung einzelner Behälter mit elektrischen (Tauch-)Badwärmern oder Brennern, die am Behandlungsbehälter installiert sind. Tauchbadwärmer werden oft zusätzlich in indirekten Systemen verwendet.

Besuche vor Ort brachten folgende Informationen zu Tage:

- Hochdruck-Heißwasser kann im laufenden Betrieb und in der Wartung teuer sein
- Druckloses Heißwasser oder Thermoflüssigkeiten können billiger im Betrieb sein
- Austretende Thermoflüssigkeit kann die Prozesslösung irreparabel schädigen
- Austretendes Heißwasser kann die Prozesslösung unwiderruflich verdünnen, jedoch ist eine Rückgewinnung der Lösung möglich, wenn die Leckstelle beseitigt wird, bevor die Verdünnung zu stark geworden ist.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Medienübergreifende Aspekte
Alle Elektrolyte können durch Leckagen aus Heizschlangen geschädigt werden, sei es durch Verunreinigung mit nichtwässrigen Thermoflüssigkeiten (Ölen) oder durch Verdünnung mit Leckwasser.

Wo Tauchbadwärmer oder direkte Beheizung benutzt werden ist es angezeigt, das Flüssigkeitsniveau im Behälter zu überwachen (*einen Trockengehschutz zu installieren,* Anm. d. Ü.). Wenn ein Behälter mit Tauchbadwärmern beheizt wird, besteht die Gefahr des Trockengehens und eines daraus entstehenden Brandes.

Betriebsdaten
Hochdruck-Heißwasser-Systeme erfordern eine Wartung durch Spezialisten.
Andere Systeme erfordern eine Überwachung der Prozesslösungen, um sicherzustellen, dass keine Leckageflüssigkeit in die Lösungen gelangt.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Von einer Anlage wurde behauptet, dass sich eine Investition von EUR 96 000 für einen Thermofluid-Erhitzer im Austausch gegen eine Hochdruck-Heißwasserheizung bereits in 11 Wochen amortisiert hat. Dies beruhe auf Einsparungen, die nach einer Periode ausnehmend hoher Ausgaben für die Wartung der Hochdruck-Heißwasserheizung vor dem Wechsel erzielt wurden.

Gründe für die Einführung
Kosten sparen.

Anlagenbeispiele
Exhall Plating Ltd, Coventry, GB.

Referenzliteratur
[18, Tempany, 2002] [125, Irland, 2003, 128, Portugal, 2003].

4.4.3 Reduzieren der Heizungs-(Wärme-)Verluste aus Prozesslösungen

Es wird in der Regel versucht, Wärmeverluste aus Prozesslösungen zu minimieren, aber die dafür verwendeten Techniken hängen jedoch von den Möglichkeiten zur Wärmerückgewinnung, den verfügbaren Energien und von örtlichen Klimabedingungen ab.
In diesem Abschnitt werden die Wärmeverluste, die in der oberflächenbearbeitenden Industrie auftreten nur kurz beschrieben. Weitere Information zu Kühlung findet sich im BREF „Industrielle Kühlsysteme“.

Beschreibung
Die Temperaturen beheizter Prozesslösungen können manuell oder automatisch überwacht werden (je nach Größe und Energiebedarf des zu beheizenden Behälters), durch automatische und/oder manuelle Bedienung. Informationen zur eigenen wie fremden Datenermittlung sowie zur Optimierung der Heizsysteme finden sich in Abschnitt 4.1.3.
Energieverluste an der Oberfläche von Prozesslösungen sind in Tabelle 3.1 in Abhängigkeit von der Arbeitstemperatur aufgeführt. Diese Tabelle zeigt deutlich, dass die Energieverluste bei Luftabsaugung und Elektrolytbewegung am höchsten sind. Luftabsaugung über der Lösungsoberfläche steigert die Verdunstung und somit den Energieverlust, siehe Abschnitt 4.3.4. Techniken zur Reduzierung der Menge abgesaugter warmer Luft und der Energieverluste durch Verdunstung sind in Abschnitt 4.18.3 beschrieben.

Wenn ein Prozesses innerhalb eines Temperaturbereichs betrieben werden kann, lässt sich die Temperatur so einstellen, dass der Energieverbrauch minimiert wird indem:

- die Betriebstemperatur von Prozesslösungen, die beheizt werden müssen, auf das tiefst mögliche Niveau abgesenkt wird,
- Prozesse, die gekühlt werden müssen, bei höchst möglicher Temperatur betrieben werden.

Beheizte Arbeitsbehälter können isoliert werden, um (allerdings *nur geringfügige*, Anm. d. Ü.) Wärmeverluste zu reduzieren durch:

- Verwendung doppelwandiger Behälter,
- Verwendung vor-isolierter Behälter,
- Anbringen einer Isolation.

Aufschwimmende Kugeln zum Abdecken der Flüssigkeitsoberfläche sind weit verbreitet; das Einbringen von Werkstücken oder Substraten oder Substraten wird dadurch nicht behindert. Gestelle, Trommel, Bänder oder einzelne Werkstücke können ungehindert zwischen ihnen hindurch eintauchen. Sie können in Hand- und automatischen Anlagen eingesetzt werden.

Prozesslösungen können mit Wärme aus den Prozessstufen beheizt werden, in denen Wärme erzeugt wird. Wasser aus Kühlkreisläufen verschiedener Prozesslösungen kann zur Beheizung von Lösungen mit niederer Arbeitstemperatur genutzt werden. Alternativ kann das warme Kühlwasser in einem zentralen Behälter gesammelt und durch eine passende Wärmepumpe gekühlt werden. Die gewonnene Energie kann genutzt werden, um Prozesslösungen mit einer Arbeitstemperatur von bis zu 65 °C oder Wasser für andere Anwendungszwecke zu erwärmen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Energie sparen.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Betriebsdaten
Siehe Beschreibung oben.
Technische Unterstützung suchen, wenn sich aus Prozessänderungen andere Betriebstemperaturen ergeben.

Anwendbarkeit
Auf alle beheizten *(und gekühlten)*Lösungen.

Die Reduzierung der Betriebstemperatur von Lösungen wird von der Unterstützung durch die Fachfirmen, die das Verfahren liefern, abhängen oder von eigenen Experten, die in der Lage sind, Verfahren zu entwickeln, die bei niedrigeren oder höheren Temperaturen betrieben werden können. Das mag auch von der Art der gewählten Verfahrenschemikalien abhängen (siehe Abschnitt 4.9).

Viele Lösungen haben eine nur schmale Bandbreite für die Betriebstemperatur und können nicht außerhalb dieser betrieben werden. Andere optimale Betriebsgrößen, wie die Behandlungszeit, müssen auch berücksichtigt werden.
Beim Anodisieren kann die Wärme eines verbrauchten Verdichtungsbades genutzt werden, um einen Neuansatz aufzuheizen, indem man einen Wärmeaustauscher einsetzt oder das kalte Wasser in Rohren durch die (*noch*, Anm. d. Ü.) heiße Verdichtungslösung leitet.

In automatischen Anlagen können schwimmende Kugeln durch Trommeln oder Werkstücke in die nachfolgenden Spülen eingetragen werden. Die Kugeln können Rohre verstopfen und Funktionsstörungen an Pumpen und Förderröhren verursachen. Dies kann bis zu einem gewissen Grad durch die Auswahl der Kugelgröße und dem Einbau einfacher grobmaschiger Siebe in kritischen Rohrleitungen und Einrichtungen begrenzt werden. Die Kugeln können Ordnungsprobleme am Arbeitsplatz dadurch verursachen, dass sie aus den Behältern getragen werden.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Anwendbar für alle beheizten Lösungen.

Schwimmende Kugeln sind billig.

Ausgeklügelte Wärmeaustauschersysteme können hohen Kapitaleinsatz erfordern.

Gründe für die Einführung
Kosten sparen und Kontrolle der Verfahrensqualität.

Anlagenbeispiele
Exhall Plating Ltd, Coventry, GB; SGI, Plaisir, Frankreich, Sikel N.V., Genk, Belgien.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 18, Tempany, 2002, 165, Tempany, 2004] [85, EIPPCB,] [124, Deutschland, 2003] [118, ESTAL, 2003] [129, Spanien, 2003].

4.4.4 Kühlen von Elektrolyten

4.4.4.1 Kühlsysteme mit Wasser

Beschreibung
In Durchlaufkühlsystemen fließt das kalte Wasser einmal durch das Kühlsystem und wird dann verworfen. Wasserquellen sind in Abschnitt 4.4.5.1 beschrieben. In offenen Kühlsystemen wird das Wasser über einen offenen Kühlturm im Kreislauf geführt. In geschlossenen Systemen wird ein Sekundärkreislauf, wie z. B. eine Kältemaschine eingesetzt, um die Kühlflüssigkeit im Primärkreislauf zu kühlen. Diese sind in Abschnitt 2.12.1.3 beschrieben, weitere Information liefert das BREF „Industrielle Kühlsysteme“.

Wasser aus Durchlaufkühlsystemen kann wieder verwendet werden, z. B. um die aufgenommene Energie in der Spüle vor dem Trocknen zu nutzen. Das Wasser kann nach einer entsprechenden Behandlung auch in Prozessen verwendet werden, siehe Abschnitt 4.4.5.1. Umgekehrt kann auch Spülwasser für Kühlzwecke genutzt werden, bevor es abgelassen wird.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Der Einsatz geschlossener Kühlsysteme spart Wasser.

Medienübergreifende Aspekte
Energiebedarf ist mit jedem System verbunden, in dem Wasser umgepumpt wird; Kälteanlagen verbrauchen noch mehr Energie.
Durchlaufkühlsysteme können zur Erschöpfung örtlicher Quellen führen, das Abwasser kann mit Chemikalien verunreinigt werden und sein Wärmeinhalt kann die örtlichen Ökosysteme beeinflussen.

Offene Kühlsysteme können Infektionen mit Legionellen verursachen. Richtige Auslegung, Reinigung und Wasserbehandlung können zwar grundsätzlich die Häufigkeit von Legionellenbefall verringern, aber es kann nicht erwartet werden, dass sie sie gänzlich in jedem System beseitigen. Deshalb müssen Kühlanlagen so ausgelegt und aufgestellt werden, dass Verbreitung und Übertragung von Legionellen minimiert werden.

Betriebsdaten
Es ist keine gute betriebliche Praxis, wenn:

- Kühlwasser durch die Abwasserbehandlungsanlage geschickt wird, es sei denn, dass eine Behandlung notwendig ist (so z. B., um korrosionshemmende Additive zu entfernen),
- Kühlwasser zum Verdünnen von Abwässern benutzt wird.

Anwendbarkeit
Geschlossene Kreislaufsysteme werden häufig genutzt. Die Art des Kühlsystems kann von der Wasserverfügbarkeit und den örtlichen klimatischen Bedingungen abhängen.

Wo es die örtliche Wasserversorgung erlaubt, können Einwegkühlsysteme eingesetzt werden, insbesondere dann, wenn ein Schluckbrunnen vorhanden ist.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Einwegsysteme sind nur dort einigermaßen wirtschaftlich, wo die Wasserkosten einschließlich aller Gebühren und Steuern für Entnahme usw. sehr niedrig sind. Jedoch können sie dort kostengünstig sein, wo das Wasser aufbereitet oder an anderer Stelle der Anlage wiederverwendet wird, siehe Abschnitt 4.4.5.1. Wasser, das im Prozess zu Spülzwecken verwendet wird, kann als Kühlwasser verwendet werden, bevor es abgelassen wird, obwohl an den meisten Standorten, wo andere Wasserspartechniken angewandt werden, aus solchen Quellen nicht genügend Wasser zur Verfügung steht, um für ausreichende Kühlung sorgen zu können.

Gründe für die Einführung
Geschlossene Systeme können Kostenersparnisse aus dem Wasserverbrauch im Vergleich zu Einwegsystemen und Wartungskosten für offene Kühlsysteme bieten.

Anlagenbeispiele
Sikel N.V., Genk, Belgien, Exhall Plating, Coventry, GB, Industria Galvanica Dalla Torre Ermanno e Figli SpA, Fontane di Villorba, Italien (Wiederverwendung heißen Wassers).

Referenzliteratur
[18, Tempany, 2002, 85, EIPPCB, , 159, TWG, 2004] [121, Frankreich, 2003] [159, TWG, 2004], (persönliche Kommunikation, RIZA und Infomil NL).

4.4.4.2 Verdunstung (zur Kühlung von Prozesslösungen)

Beschreibung
Verdunstung wird häufig genutzt, um überschüssige Energie aus der Prozesslösung abzuführen und die Prozesstemperatur auf der gewünschten Höhe zu halten. Sie kann durch Lufteinblasung (siehe Abschnitt 4.3.4), oder einen atmosphärischen Verdunster verstärkt werden. Zusammen mit Kaskadenspülsystemen kann sie Rohstoffe sparen, Abfall minimieren und das Schließen von Materialkreisläufen unterstützen (siehe Abschnitte 2.7.4, 2.7.5, 4.7.11.2, 4.7.11.3 und 4.16.12).

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Die Verdunstung dient der Prozesskühlung. Der damit einhergehende Wasserverlust macht Austragsrückführung durch Spülwasser erst möglich und ist deshalb Grundlage jedes geschlossenen Stoffkreislaufs oder eines abwasserfreien Systems.

Medienübergreifende Aspekte

Der intensive Kontakt der Prozesslösung mit Luft erhöht die Karbonatbildung in alkalischen und alkalisch-zyanidischen Elektrolyten.[8]

Betriebsdaten
Wird normalerweise als integriertes System zusammen mit Gegenstromspülung betrieben, um die Austragsrückführung zu maximieren und die Elektrolytverluste zu minimieren; vereinfacht zudem die Abwasserbehandlung. Mit ausreichend vielen Gegenstromspülstufen und/oder Zusatzheizung im Verdunster können bestimmte Stoffkreisläufe geschlossen werden.

Bei elektrolytischen Prozessen ersparen Verdunster den Einsatz von Wärmetauschern und Kühlwasser Der Energiebedarf und die Betriebskosten halten sich in Grenzen. Sie müssen eingesetzt werden, wenn die Arbeitstemperatur nicht hoch genug ist, um die durch den Galvanisierstrom zugeführte Energie durch natürliche Verdunstung über die Lösungsoberfläche abzuführen (siehe Anhänge 8.5 und 8.11).

Anwendbarkeit
Wird für Lösungen eingesetzt, die in etwa bei Raumtemperatur arbeiten.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Jede kWh die durch Verdunstung abgeführt wird, entspricht 1.4 Liter Wasser, das durch die Rückführung ausgetragener Chemikalien, verdünnt in Spülwasser, ersetzt werden kann. Siehe Anhang 8.11 und Berechnungsbeispiele. Durch Besichtigungen vor Ort kann man Anregungen erhalten, wie Kosten gespart werden können.

Gründe für die Einführung
Wenn die natürliche Verdunstung ausreicht, ist kein zusätzliches Investitionskapital erforderlich. Siehe Abschnitt 4.7.11, in dem Gründe für den Einsatz von Verfahren zur Austragsrückgewinnung und abfallarmen Prozessen beschrieben sind.

Anlagenbeispiele
Merry Polishing and Plating, Wednesbury, West Midlands, GB, Frost Electroplating Birmingham, GB, die meisten Anlagen in Anhang 8.5 nutzen Verdunstung aber speziell die Anlagen K und L (Anhänge 8.5.8 und 8.5.9

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 18, Tempany, 2002, 26, Envirowise, 2003] [104, UBA, 2003]

4.4.5 Wasser

4.4.5.1 Wasserversorgung, Behandlung, Rückgewinnung, Wiederverwendung

Beschreibung
Wasser kommt üblicherweise aus der kommunalen Wasserversorgung, obwohl es auch aus Brunnen oder aus Oberflächenwässern, wie Flüssen oder Seen, stammen kann, abhängig von örtlichen Ressourcen und Vorschriften. Die Art der Prozesse und der Kundenspezifikationen bestimmen die Mindestanforderungen an die Qualität des eingesetzten Wassers.

Wasser kann nach dem Einsatz auch wiederverwendet werden, zur Kühlung, zu Spülzwecken oder nach der Abwasserbehandlung, siehe Abschnitt 4.7.8.

Wenn man die Aufbereitung und Wiederverwendung von Wasser in Erwägung zieht, ist ein Gesamtansatz für die ganze Anlage wichtig, der das Sparen von Wasser und Rohstoffen ebenso berücksichtigt, wie die Abwasserbehandlung, siehe Abschnitt 2.7 (insbesondere die Abschnitte 4.7.8, 4.7.11, 4.7.12 und 4.7.13) und Abschnitt 4.16. Optionen können die Zusammenführung miteinander verträglicher Abwasserströme von verschiedenen Prozessen zur Reinigung/ Rückgewinnung mit

[8] *Die im englischen Text zu findende „höhere Arbeitstemperatur" und der „höhere Energiebedarf" sind irreführend, da die Elektrolytkühlung mit offenen Verdunstern nur dann eingesetzt wird, wenn die durch den Galvanisierstrom eingebrachte Energie - und auch nur die – dem Elektrolyten entzogen werden muss und die Betriebstemperatur in etwa bei Raumtemperatur liegt und durch natürliche Verdunstung nicht auf dem gewünschten Niveau gehalten werden kann. (Anm. d. Ü.)*

einschließen. Dies könnte den Einsatz einzelner stationärer Rückgewinnungssysteme mit einbeziehen (Z. B. kann eine zentrale Umkehrosmose-/Ionenaustausch-Kreislaufanlage für die Aufbereitung des Spülwassers aus verschiedenen Prozesslinien kostengünstiger sein).

Für untergeordnete Zwecke, wie Kühlung, Boden- und Anlagenreinigung, können nur Parameter, wie Schwebstoffe und der Gesamtfeststoffgehalt relevant sein, so dass aufbereitetes Wasser ausreicht, aber je nach Herkunft könnte auch eine Filtration notwendig sein. Für viele Prozesslösungen und Spülen genügt Wasser in der Qualität von Trinkwasser, wiederum gegebenenfalls mit vorheriger Filtration. Für anspruchsvolle Produktqualität oder die Verbesserung der Prozessführung muss das Wasser behandelt werden müssen, um den Anteil der gelösten Stoffe soweit abzusenken, bis die Qualitätvon enthärtetem oder entsalztem Wassers erreicht ist. Dies ist insbesondere der Fall,

- Wenn Fleckenbildung durch gelöste Stoffe beim Trocknen unerwünscht ist, wie auf dekorativen Oberflächen oder gedruckten Schaltungen oder
- wenn der Prozess beeinträchtigt wird, wie beim Versiegeln nach dem Anodisieren.

Dort wo das Rohwasser zur Absenkung des Gehalts an löslichen Stoffen behandelt wird, kann es günstiger sein, stattdessen ablaufendes Spülwasser zu behandeln und rückzugewinnen, da die Menge an gelösten Salzen, die dem Wasser beim Spülen zugeführt wird, geringer sein kann als die im Rohwasser.

Behandlungsoptionen sind (siehe Abschnitt 2.7):

- Filtration
- Ultrafiltration
- Umkehrosmose
- Entsalzung/Enthärtung

Rückstände aus diesen Behandlungen enthalten die zurückgehaltenen Feststoffe und alle Salzlösungen vom Regenerieren (Entsalzung/Enthärtung). Sie können der eigenen Behandlungsanlage zugeführt oder, örtlichen Umwelterwägungen entsprechend, direkt in das Kanalnetz abgelassen werden.

Erreichte Vorteile für die Umwelt
Wasser sparen, wo Wasser aufbereitet oder wiederverwendet wird.

Medienübergreifende Aspekte
Höherer Salzgehalt im Abwasser, der vom Chemikalieneinsatz beim Entsalzen herrührt.

Anlagenbeispiele
Siehe deutsche Anlagen in Anhang 8.5; BGT, Eindhoven, NL.

Referenzliteratur
[166, RIZA, 2004]

4.4.5.2 Überwachen des Wasserverbrauchs

Beschreibung
Die Aufzeichnung aller tatsächlichen Wasserverbräuche, ohne Rücksicht auf die Kosten, ermöglicht die Einflussnahme auf den Wasserverbrauch (einschließlich des betriebsintern behandelten Speisewassers, siehe Abschnitt 4.4.5.1). Dies wird durch Messen an allen Verbrauchsstellen in der ganzen Anlage erreicht: an Spülen, Nachfüllleitungen an den Lösungsbehältern, selbst an Stellen, wie in Waschräumen usw.. Dadurch werden Stellen hohen Wasserverbrauchs erkannt und entsprechende Korrekturen ermöglicht.

Abbildung 4.3: Beispiel eines Durchflussabsperrventils (*Durchflussmessers,* Anm. d. Ü.)
Menoni SA, France and Agence de l'eau Seine-Normandie

Der Verbrauch kann nach Art und bei größerem Endverbrauch auch spezifiziert überwacht werden, wie z. B. monatlich, täglich, stündlich usw.. Der Verbrauch kann auch mit bekannten Daten verglichen und bezogen auf andere Produktionsgrößen optimiert werden (siehe Abschnitt 4.1.3.1), wie etwa auf Durchsatz an Oberfläche oder Gewicht, Anzahl Trommeln, Behandlungskosten, usw.. Wo ein höherer Verbrauch im Vergleich zu anderen Firmen oder internen Vergleichsdaten erkannt wird, können Maßnahmen ergriffen werden, um die Gründe für die Abweichungen verbraucherbezogen zu ermitteln.

Wenn das Optimum im Wasserverbrauch erreicht ist, kann der Durchfluss durch eine autorisierte Person überwacht und durch eine ganze Anzahl von Maßnahmen auf diesem optimalen Wert gehalten werden, z. B.:

- Durchflussventile - es ist gute betriebliche Praxis, Absperrventile einzusetzen
- Leitfähigkeits-, pH-Wert-, Temperatur- oder sonstige Prozess-Steuerungsmaßnahmen – diese können automatisiert werden oder auch dazu dienen, ortsfeste Füll- und Ablasssysteme von Hand oder automatisch zu steuern (siehe Abschnitt 4.7).

Erreichter Nutzen für die Umwelt
In einem Fall konnte der Wasserverbrauch durch den Einbau von 70 Wasser-Durchflussmessern (üblicherweise NW 20-32 mm) in einem Zeitraum von 7 Jahren um 83 %, von 263.636 m^3 auf 31.818 m^3 pro Jahr gesenkt werden. Andere Anlagen bestätigen, dass beträchtliche Einsparungen zu erzielen sind.

Medienübergreifende Aspekte
Keine gemeldet.

Betriebsdaten
Die größte Wirkung wird mit Durchflussabsperrventilen (Durchflussmessern) erzielt, die auf die optimale Durchflussmenge eingestellt sind; diese wird aus anderen Vergleichsdaten, wie Wasserverbrauch pro Warenträger oder pro m² behandelter Oberfläche hergeleitet.

Anwendbarkeit
Auf alle Anlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
In Anlagen mit einer Rohwasserentnahme aus Quellen, die sich vollständig und kontinuierlich auffüllen, mögen sich die Investitionskosten nicht amortisieren. Es ist zu beachten, dass durch reduzierten Wasserverbrauch auch die Abwassermenge reduziert wird und sich das in verringerten Kosten bei der Abgabe in kommunale oder andere Behandlungsanlagen bemerkbar macht.

Gründe für die Einführung
Kurze Amortisationszeit bei hohen Wasserkosten.

Anlagenbeispiele
Exhall Plating Ltd., Coventry, GB; Frost Electroplating Ltd., Birmingham, GB.

Referenzliteratur
[18, Tempany, 2002]

4.4.5.3 Spülstufen, die mit aufbereitetem Wasser arbeiten

Beschreibung
Diese Technik kann als Erweiterung eines integrierten Behandlungssystems (bekannt als Lancy-System) angesehen werden. Dabei wird Wasser aus einer Spülstufe in einer anderen wiederverwendet, in der die physikalischen oder chemischen Eigenschaften der ersten Spülstufe in der zweiten Stufe ohne zusätzliche Behandlung genutzt werden können.

Beispiel: In einer Vernickelungsanlage könnte das Wasser aus der der Vernickelung folgenden Spülstufe weiter in einer Reihe von Spülstufen verwendet werden:

1. nach dem elektrolytischen Entfetten, dann
2. nach dem Beizen und abschließend
3. nach dem Heiß-Vorentfetten

(*Das vorgeschlagene Verfahren macht esallerdings unmöglich, Austrag aus dem Nickelelektrolyten zurückzuführen,* Anm. des Übersetzers.)

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduzierung des Wasserverbrauchs um bis zu 40 %.
Reduzierung des Chemikalienbedarfs zur Änderung des pH-Werts nach den Spülstufen.
Reduzierung des Chemikalienbedarfs für die Neutralisation des Wassers vor der Einleitung in die Behandlungsanlage.

Betriebsdaten
Diese Technik kann nur in zyanidfreien Prozessen angewendet werden. Sie erfordert ein entsprechendes Rohrleitungsnetz und Pumpen.

Anwendbarkeit
Diese Technik kann in Neuanlagen eingesetzt werden. Sie kann in vorhandenen Anlagen je nach den örtlichen Gegebenheiten eingesetzt werden.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Keine Daten verfügbar.

Gründe für die Einführung
Wasser und Chemikalien sparen.

Anlagenbeispiele
Coletto Danilo Srl, Padova, Italien. Industria Galvanica Dalla Torre Ermanno e Figli SpA, Fontane di Villorba, Italien.

Referenzliteratur
Lancy Laboratories Inc., Zelienople, Pa (USA) zitiert in Bertorelle E. (1974) – Trattato di Galvanotecnica. 4th Edition, Vol. II, Hoepli Ed. Milano, pp. 693 - 697.

4.5 Reduzieren des Eintrags

Beschreibung
Eintrag kann eine Prozesslösung verunreinigen, wenn nach der vorhergehenden Prozessstufe ungenügend gespült wurde. Der Eintrag von sauberem Spülwasser kann eine Prozesslösung beträchtlich verdünnen. Eintrag von Spülwasser kann durch (das Vortauchen in) eine Öko-Spüle minimiert werden, siehe Abschnitt 4.7.4, oder dadurch, dass so viel Spülwasser wie möglich durch z. B. Luftmesser oder mit Abquetschrollen von Blechen oder Bandmaterial entfernt wird. Auch chemische Systeme (Lancy) können den Wassereintrag verringern, siehe Abschnitt 4.6.2

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verlängert die Standzeit der Prozesslösungen

Medienübergreifende Aspekte
Sprühnebel, die durch Luftmesser oder andere Abblaseinrichtungen entstehen.

Betriebsdaten
Siehe Beschreibung und Abschnitt 4.7.4.

Anwendbarkeit
Öko-Spülen können nicht immer eingesetzt werden, siehe Abschnitt 4.7.4.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Siehe Allgemeine Wirtschaftlichkeit, Abschnitt 4.7.1

Gründe für die Einführung
Verlängerung der Standzeit der Prozesslösungen, Verbesserung der Prozessqualität und Reduzierung der Materialkosten für Ansatzchemikalien.

Referenzliteratur
[159, TWG, 2004, 165, Tempany, 2004]

4.6 Reduzieren des Austrags

4.6.1 Vorbemerkungen

Der Austrag ist in Abschnitt 2.4 beschrieben.

Die Reduzierung des Austrags ist eine Primärmaßnahme für die

- Minimierung der Chemikalienverluste
- Reduzierung des Spülbedarfs
- Reduzierung der Kosten für Rohmstoffe
- Reduzierung von Qualitäts- und Wartungsproblemen in nachfolgenden Prozessen
- Reduzierung von Umweltproblemen im Zusammenhang mit Spülwässern

Die Techniken zur Reduzierung von Chemikalienverlusten durch Austrag sind in diesem Abschnitt aufgeführt. Diese gelten auch für andere prozessspezifische Abschnitte, wie Bandbehandlung, Herstellung gedruckter Schaltungen usw..

Austrag ganz zu vermeiden, ist allerdings unmöglich.

Der Austrag hängt von vielen Parametern ab, eine Reduzierung dieses Hauptfaktors, der sich erheblich auf Umwelt und Prozess auswirkt, kann nur durch Zusammenarbeit aller Beteiligten erreicht werden. Deshalb ist auch ein gründliches Verständnis der komplexen Zusammenhänge durch das Betriebspersonal erforderlich, um diese Sachlage erfolgreich verbessern zu können; siehe Themen wie Training in Umweltmanagement-Systemen, Abschnitt 4.1.1.

4.6.2 Einsatz von zueinander passenden Chemikalien

Beschreibung
Der Einsatz von zueinander passenden Chemikalien (z. B. die Verwendung der gleichen Säure zum Beizen oder Dekapieren der Oberfläche vor der Behandlung in einem sauren Elektrolyten) reduziert die Folgen des Chemikalienaustrags in den Folgeprozess.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Minimiert den Verlust an Chemikalien, da sie in der nächsten Prozessstufe ebenfalls benutzt werden.
Minimiert den Wasserverbrauch in der dazwischen liegenden Spülung.

Medienübergreifende Aspekte
Gegebenenfalls müssen in der ersten Stufe Chemikalien ergänzt werden, die sonst aus einer Gegenstromspülung hätten zurückgeführt werden können usw. (siehe Abschnitt 4.7).

Betriebsdaten
Kann den Wartungsaufwand für die nachfolgende Lösung erhöhen, z. B. durch Beseitigung gelöster verunreinigender Metalle.
Reduziert die Anzahl der notwendigen Prozessstufen durch Entfernen/Reduzieren von Spülstufen.

Anwendbarkeit
Auf alle Behandlungsarten anwendbar, aber beschränkt auf die Prozesse, die mit zueinander passenden Chemikalien betrieben werden.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Niedrige Kosten, abhängig von der Art der chemischen Systeme.

Gründe für die Einführung
Kosten sparen.

Referenzliteratur
[CETS, 2002 #3; [104, UBA, 2003].

4.6.3 Reduzieren des Austrags – Gestellbehandlung

Beschreibung
Die Werkstücke werden so auf die Gestelle gehängt, dass die größten Flächen senkrecht positioniert sind. So kann die anhaftende Flüssigkeit zur unteren Kante der Werkstücke hin ablaufen.

Die längeren Seiten der Teile werden normalerweise waagrecht und/oder leicht schräg angeordnet, um der anhaftenden Lösung das Ablaufen zu ermöglichen und das Abtropfen zu erleichtern.

Die untere Kante der Teile sollte geneigt sein, damit die anhaftende Lösung zusammenlaufen und leichter über dem Prozessbehälter abtropfen kann.

Wenn die Gestelle aus der Prozesslösung ausgehoben werden, sollten sie so geschwenkt werden, dass sich schneller große Tropfen bilden und von der untersten Kante der Teile abtropfen können.

Die Abtropfzeit über dem Prozessbehälter sollte so lang sein, dass die anhaftende Flüssigkeit zusammenlaufen und von den Teilen abtropfen kann.

Durch langsames Ausheben der Gestelle aus der Prozesslösung kann die Austragsmenge beträchtlich verringert werden. Deshalb können langsames Ausheben und ausreichend lange Abtropfzeiten über dem Prozessbehälter den Austrag beträchtlich minimieren. Ausheb- und Abtropfzeiten, die in Tabelle 4.2: aufgeführt sind, gelten für einige spezielle Prozesse und sind nur als Richtgrößen anzusehen. Die Zeiten ändern sich je nach Art des Prozesses.

Prozess	Minimale Aushebzeit (Sekunden)	Minimale Abtropfzeit (Sekunden)
Galvanisieren	10	10
Reinigen/Beizen	8	7
Passivieren	10	10
Verdichten/Lacke	10	5

Tabelle 4.2: Ausheb- und Verweilzeiten für Gestelle

Sacklöcher sollen so weit wie möglich vermieden, schöpfende Teile mit der Öffnung schräg nach unten so aufgehängt werden, dass möglichst wenig Prozesslösung in das Spülwasser eingetragen wird.

Manchmal kann mit dem Kunden vereinbart werden, dass schöpfende Teile, die viel austragen, Auslauföffnungen erhalten.

Das Abtropfen von Prozesslösung auf am Gestell im unteren Bereich angeordnete Teile wird normalerweise durch geschicktes Anordnen der Werkstücke so weit wie möglich vermieden.

Automatisch oder von Hand unter die Gestelle geschobene Auffangschalen fangen abtropfende Lösung auf und verhindern, dass nachfolgende Behälter und Lösungen verunreinigt werden (wird dort angewandt, wo nicht unmittelbar benachbarte Behälter angefahren werden). Ein schneller Warentransport von einem zum nächsten Behälter vermindert ebenfalls die Verunreinigung.

Der Austrag durch Gestelle kann durch Neigen des Tragarms am Transportwagen reduziert werden; dadurch werden horizontal liegende Flächen, von denen die anhaftende Lösung nur schwer ablaufen kann, geneigt.

Es gehört zu einer normalen Inspektion und Wartung, die Isolationsbeschichtung der Gestelle zu überprüfen, um festzustellen, ob die Oberfläche der Isolierschicht glatt und frei von Rissen und Spalten ist, in denen Lösung eingeschlossen und festgehalten werden kann. Es ist gute betriebliche Praxis, Gestelle auf defekte Isolation hin zu untersuchen und sie wenn erforderlich. zu reparieren oder zu ersetzen.

Gestellisolierungen sind meist hydrophob, um das Ablaufen ausgetragener Lösung zu unterstützen.

Um den Austrag zu entfernen, können Gestelle und Werkstücke gespült, mit Wasser besprüht oder mit Luft abgeblasen werden (siehe Abschnitt 4.6.6).

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Die Reduzierung des Austrags ist eine ganz wesentliche Maßnahme, durch die der Verlust von Chemikalien aus Prozessbehältern über das Spülen an die Umwelt verringert werden kann..

Medienübergreifende Aspekte
Keine gemeldet.

Betriebsdaten
Wo chemische Reaktionen auf der Oberfläche schnell unterbunden werden sollen, wird dies häufig durch schnelle Verdünnung der auf der Oberfläche verbliebenen Prozesslösung erreicht, insbesondere bei:

- Cr(VI)-Passivierung,
- Ätzen, Glänzen und Verdichten von Aluminium, Magnesium und ihren Legierungen,
- Zinkatdekapierung,
- Beizen,
- Vortauchen beim Aktivieren von Kunststoff,
- Aktivierung vor der Verchromung,
- Aufhellen nach alkalischer Verzinkung.

In manchen Prozessen kann die Abtropfzeit die Qualität der behandelten Oberfläche beeinträchtigen, z. B. dort, wo ein langes Verweilen an der Luft die Oberfläche zwischen zwei Behandlungen, wie etwa Vernickelung und Verchromung, deaktiviert oder schädigt.

Probleme beim Abblasen oder Sprühspülen werden in Abschnitt 4.6.6 behandelt.

Das Volumen der ausgetragenen Prozesslösung kann wie folgt berechnet werden:[9]

$$W = 0.02A \cdot \sqrt{\frac{a \cdot p}{t \cdot d}}$$

darin sind:

	W	das Austragsvolumen in cm³,
	A	die Oberfläche des Teils in cm²,
	a	die senkrechte Länge des Teils in cm,
	p	die dynamisch Viskosität in Poise (1 Poise = 0.1 Pascal Sekunde)
	t	die Aushubzeit in Sekunden und
	d	die Dichte der Prozesslösung sind.

Es wurde festgestellt, dass die Oberflächenrauigkeit der Teile keinen Einfluss auf die Menge des Austrags hat.

Der tatsächliche Austrag kann in erster Näherung über den Anstieg der Chemikalienkonzenreation in der ersten Fließspüle bei unterbrochenem Wasserzufluss oder in der Standspülen bestimmt werden.[10]
Fehlen solche Daten, können die folgenden als typisch für die Gestellbehandlung genommen werden:

- flache Teile 0.1 l/m^2
- geformte Teile 0.2 l/m^2
- Die o. g. Gleichung gilt für flache Teile. Ein typischer Wert für schöpfende Teile ist 1 l/m^2.

Anwendbarkeit
Alle Gestellanlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
All diese Maßnahmen können in allen Gestellanlagen durchgeführt werden werden. Gestelle haben eine relativ kurze Nutzungsdauer; sie sind nicht kapitalintensiv und ihre Ausgestaltung lässt sich im Laufe der Zeit verbessern. Die richtige Anordnung der Werkstücke auf den Gestellen wird üblicherweise durch Schulung des Personals erreicht.
Andere Maßnahmen, wie z. B. der Ware angepasste Ablauf- und Abtropfzeiten, hängen von der Art der Transportwagen-Steuerung ab.
Das Verlängern von Abtropfzeiten kann den Warendurchsatz und somit die Anlagenkapazität verringern.

Gründe für die Einführung
Kostenersparnis bei Chemikalien und Abwasserbehandlung.

Referenzliteratur
K. G. Soderberg (Proceedings of the American Electroplaters' Society 24 (1936) pp. 233 - 249), [3, CETS, 2002] [118, ESTAL, 2003](persönliche Kommunikation, TWG Mitglieder) [113, Österreich, 2003]. [104, UBA, 2003]

4.6.4 Reduzieren des Austrags - Trommelbehandlung

Beschreibung
Der Kunststoff, aus dem die Trommeln gefertigt sind, hat normalerweise eine glatte Oberfläche, er wird auf Verschleißstellen, Bruchstellen oder Grate im Bereich der Bohrlöcher untersucht.

[9] *Wegen der Formenvielfalt der zu behandelnden Teile ist diese Formel zur Berechnung der Austragsmenge, wenn überhaupt, nur begrenzt brauchbar. (*Anm. d. Ü.)

[10] *Eine sehr praktikable Methode zur Bestimmung der Austragsmenge findet man im* ***Jahrbuch Oberflächentechnik,*** *Band 60, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, 2004, Seiten 342 ff. (*Anm. d. Ü.)

Die Bohrlöcher in den Trommelwandungen sollen einen genügend großen Querschnitt haben, um die Kapillarwirkung zu minimieren, die Stirnwände der Trommel sollen ausreichend dick sein, um den Festigkeitsanforderungen zu genügen. Der perforierte Anteil am gesamten Trommelkörper soll so groß wie möglich sein, damit die ausgetragene Lösung leicht in den Prozessbehälter zurücklaufen kann. Dies verbessert auch den Wirkungsgrad des gesamten Galvanisierprozesses durch erleichterten Lösungsaustausch und verminderten Spannungsabfall.

Der Austrag kann durch intermittierende Drehung der Trommel während des Abtropfvorganges über dem Behandlungsbehälter (wie z. B. Drehen um etwa 90°, Stillstand von mindestens 10 s, danach Wiederholung der Abfolge usw.) weiter reduziert werden.

Eine weiter Reduzierung des Austrags kann durch Drainageleisten im Inneren der Trommel erreicht werden: Sie führen die Flüssigkeit zusammen, die aus der sich drehenden Trommel ausläuft. (*sog. Drainagetrommel*, Anm. d. Ü.)

Der Austrag kann ganz erheblich reduziert werden, wenn die überschüssige Flüssigkeit aus der Trommel während des Abtropfvorganges über dem Arbeitsbehälter ausgeblasen wird. Über heißen Lösungen können die Trommeln zusätzlich mit Wasser gespült oder besprüht werden (siehe Abschnitt 4.6.6). Eine Innenspülung der Trommel ist noch effizienter: Die Innenspülung erfolgt über ein Verteilerrohr in der Trommel, durch die das Wasser in das Innere der Trommel geführt wird und dann durch die Teile ablaufen kann.

In einer Trommel liegen die Teile üblicherweise so, dass sich die größten Flächen waagrecht anordnen. Zur Verbesserung des Auslaufens kann die Trommel schräg geneigt aus dem Behälter gehoben werden. Der Hubmechanismus des Transportwagens muss entsprechend ausgelegt sein. Bei herkömmlichen Systemen ist dies nur schwer zu erreichen.

Siebstopfen statt Bohrlöchern in der Trommelwandung haben sich durch die geringeren Bohrungslängen als günstig erwiesen. Austrag und Spannungsabfall in der Perforation können durch Siebstopfen wirksam verringert werden.

Erreichte Vorteile für die Umwelt
Die Reduzierung des Austrags ist eine ganz wesentliche Maßnahme, durch die der Verlust von Chemikalien aus Prozessbehältern über den Spülprozess an die Umwelt verringert werden kann.

Medienübergreifende Aspekte
Beim Ausblasen der Trommel mit Luft oder beim Besprühen mit Wasser muss darauf geachtet werden, dass die austretende Lösung in den Behälter zurückläuft und dass sich so wenig Aerosole wie möglich bilden. Lösungsaerosole können für die Luft am Arbeitsplatz und im Freien gefährlich sein und andere Verfahrensstufen verunreinigen (siehe Abschnitt 4.6.6).

Betriebsdaten
Wie bei Gestellbehandlung, wo eine schnelle Beendigung der Reaktion an der Oberfläche gefordert wird, erreicht man dies häufig durch schnelles Verdünnen der Prozesslösung. Bei einigen Prozessen kann überlanges Abtropfen die Oberflächenqualität beeinträchtigen, siehe Abschnitte 2.5 und 4.6.3.

Wenn die Trommel langsam aus der Lösung gehoben und anschließend ausreichend lang abtropft, wie in Tabelle 4.3 aufgeführt, kann die Austragsmenge wirksam reduziert werden.

		Minimalzeit		
Prozess	**Löcher (mm)**	**Aushebzeit (Sekunden)**	**Abtropfzeit (Sekunden)**	**Stillstandsperioden** (siehe Anmerkung*)
Galvanisieren	2	5	24	3 x 6
	3	5	20	3 x 6
	4	5	16	2 x 6
	>6	5	12	2 x 6
Reinigen/Beizen	2	5	24	3 x 6
	3	5	20	3 x 6
	4	5	16	2 x 6
	>6	5	12	2 x 6
Passivieren	2	5	16	1 x 6
	3	5	12	1 x 6
	4	5	8	1 x 6
	>6	5	4	1 x 6
Verdichten	2	5	24	3 x 6
	3	5	20	3 x 6
	4	5	16	2 x 6
	>6	5	12	2 x 6
Anm.*: Die Trommel dreht sich ein-, zwei- oder dreimal um 90° mit 6 s Verweilzeit dazwischen				

Tabelle 4.3: Ausheb- und Abtropfzeiten für Trommeln
CETS Italien, Assogalvanica

Die tatsächlichen Austragsmengen können in erster Näherung über den Anstieg der Chemikalienkonzenreation in der ersten Spüle (bei unterbrochenem Wasserzufluss oder in Standspülen) bestimmt werden.

Daten für Trommelverzinkung sind in Tabelle 4.4 und Tabelle 4.5aufgeführt:

	760 mm Trommellänge	**1200 mm Trommellänge**
Flache und verformte Oberflächen	1 – 2 l/Trommel	2 – 3 l/Trommel
Schöpfende Teile	2 – 4 l/Trommel	3 – 6 l/Trommel

Tabelle 4.4: Austragsmengen, Trommeldurchmesser 380 mm mit 8 mm Bohrung

	760 mm Trommellänge	**1200 mm Trommellänge**
Flache und verformte Oberflächen	2 – 4 l/Trommel	3 – 5 l/Trommel
Schöpfende Teile	3 – 6 l/Trommel	4 – 8 l/Trommel

Tabelle 4.5: Austragsmengen, Trommeldurchmesser 380 mm mit 2 mm Bohrungen

In manchen Prozessen, wie chromsaures Passivieren, kann überlanges Abtropfen die Qualität der Oberfläche beeinträchtigen, siehe Abschnitt 2.5. Wo chemische Reaktionen auf der Oberfläche schnell unterbunden werden sollen, wird dies häufig durch schnelle Verdünnung der auf der Oberfläche verbliebenen Prozesslösung erreicht.

Anwendbarkeit
Alle Trommelbehandlungen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Viele dieser Maßnahmen können in jeder Trommelanlage durchgeführt werden. Trommeln haben eine begrenzte Lebensdauer, erfordern Wartung, sind nicht kapitalintensiv; ihre Konstruktion kann schrittweise verbessert werden.
Andere Maßnahmen, wie der Ware angepasste Auslauf- und Abtropfzeiten, hängen von der Art der Transportwagen-Steuerung ab.

Ein Verlängern von Abtropfzeiten verringert den Warendurchsatz und somit die Anlagenkapazität.

Gründe für die Einführung
Einsparung von Chemikalien und anderen Einsatzstoffen. Reduzieren der Abfallmenge.

Anlagenbeispiele
Exhall Plating, Ltd, Coventry, GB.
Collini GmbH, Österreich.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002],[113, Österreich, 2003], [104, UBA, 2003] [165, Tempany, 2004](persönliche Kommunikation mit Martin Peter, GmbH, Collini GmbH)

4.6.5 Eigenschaften der Prozesslösungen – Auswirkungen auf den Austrag

Beschreibung
Die Austragsmenge hängt auch von den Eigenschaften der Prozesslösungen ab.

Der Austrag kann dadurch verringert werden, dass die Temperatur der Prozesslösung erhöht wird, was in der Regel die Viskosität herabsetzt.

Wenn man die Konzentration der Prozesslösung herabsetzt, wird der Austrag wirksam reduziert, zum einen durch die im Austrag verminderte Stoffmenge, zum anderen durch die verringerte Oberflächenspannung und Viskosität normaler ionischer Lösungen.

Die Zugabe von Tensiden in die Lösung verringert den Austrag durch Verringerung der Oberflächenspannung.

Um übermäßig hohe Konzentrationen zu vermeiden, sollte die Prozesslösung bei der Regeneration und Wartung auf ihre Zusammensetzung hin überprüft werden. Dies und die Auswahl entsprechender Prozesslösungen sind ein wichtiger Schritt, um den Austrag zu reduzieren.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Die Reduzierung der Lösungskonzentration ist eine ganz wesentliche Maßnahme, durch die der Verlust von Chemikalien aus Prozessbehältern über das Spülen an die Umwelt verringert werden kann.

Medienübergreifende Aspekte
Durch die Erhöhung der Temperatur von Prozesslösungen wird mehr Energie verbraucht.
Die Zugabe von Tensiden erhöht den Chemikalienverbrauch.

Betriebsdaten
Die Reduzierung der Chemikalienkonzentration unter vorgeschriebene Grenzen erfordert technische Unterstützung aus dem eigenen Haus oder von Lieferanten.
Die Sicherstellung der gleichbleibenden Zusammensetzung der Prozesslösungen ist Teil der statistischen Prozesskontrolle, siehe Abschnitt 4.8.1.
Temperaturempfindliche Glanzzusätze können bei höheren Temperaturen Schaden nehmen.

Anwendbarkeit
Alle Prozesslösungen.

Gründe für die Einführung
Verbesserte Prozessüberwachung und Kosten.

Referenzliteratur
[CETS, 2002 #3; UBA, 2003 #104, [124, Deutschland, 2003]

4.6.6 Verringern des Austrags durch Abtropfen - Spülen

Beschreibung
Zwischen Austragsminimierung und den nachfolgenden Spülschritten gibt es einen engen Zusammenhang. Beim Trommelgalvanisieren sind Absaugen oder Ausblasen eines beträchtlichen Teils des Austrags über dem Behandlungsbehälter eine erfolgreiche Maßnahme, um den Verlust an Prozesslösungen zu vermindern.

Die Hauptmaßnahme zur Verringerung des Austrags durch Teile oder Substrate mit gleichbleibendem Querschnitt sind Abquetsch- oder Abstreifwalzen. Sie werden beim Behandeln von Bändern, siehe Abschnitt 4.14.5, und beim Herstellen gedruckter Schaltungen eingesetzt, siehe Abschnitt 4.15.2.

Wenn Gestelle oder Trommeln aus dem Arbeitsbehälter mit beheizter Lösung gehoben werden, ist es gute betriebliche Praxis, sie während des Hubvorgangs mit Spülwasser zu besprühen. Dadurch wird eine Reduzierung der Austragsverluste bei gleichzeitigem Ausgleich der Verdunstungsverluste erreicht. Diese Behandlung kann mit einem Vorspülen kombiniert werden, wodurch mit Wasser verdünnte Prozesslösung aus der ersten Standspüle in die Prozesslösung zurückgeführt wird. Kombinierte Wasser-Luft-Düsen können eingesetzt werden, um anhaftende oder in Spalten eingeschlossene Lösung über dem Arbeitsbehälter, oder besser noch, in einem leeren Behälter zu entfernen.

Abgeschrägte Randabdeckungen können über den Rändern benachbarter Behälter aufgesetzt werden. Im Endeffekt verlängern sie die Abtropfzeit der Werkstücke und führen soviel Tröpfchen wie möglich in den Ausgangsbehälter zurück.[11]

Erreichte Vorteile für die Umwelt
Das Verringern des Austrags ist eine ganz wesentliche Maßnahme, durch die der Verlust löslicher Chemikalien aus Prozessbehältern über das Spülen an die Umwelt verringert werden kann.

Medienübergreifende Aspekte
Energieverbrauch für Druckluft, wenn Austrag von den Werkstücken abgeblasen wird.

Durch Abblasen oder Sprühen können Lösungsaerosole am Arbeitsplatz verteilt werden und über die Absaugung in die Umgebungsluft gelangen; zusätzlich können andere Prozesse verunreinigt werden.

Betriebsdaten
Das Abblasen oder Besprühen von Gestellen oder Trommeln ist schwierig und kann technisch kompliziert sein.

Anwendbarkeit
In allen Gestell- und Trommelanlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Kosten für den Energieverbrauch und das Pumpen können durch Einsparungen an Chemikalien und bei der Abwasserbehandlung überkompensiert werden.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002] [113, Österreich, 2003].

4.7 Spültechniken und Austragsrückführung

4.7.1 Einführung

Dieser Abschnitt muss im Zusammenhang mit Abschnitt 4.6 oben, betrachtet werden, in dem die Gründe für das Beeinflussen von Ein- und Austrag hervorgehoben werden. In diesem Abschnitt werden zwei miteinander zusammenhängende Ziele diskutiert [3, CETS, 2002]:

- wie Austrag (und Eintrag) auf unterschiedliche Art reduziert werden können,
- wie der Spülwasserverbrauch reduziert werden kann.

[11] *In derRregel laufen die Tropfen nicht ab, sondern trocknen auf der Abdeckung an, so dass Salzkrusten zurück bleiben.* (Anm. d. Ü.)

In Abschnitt 2.4 wird beschrieben, dass Spülen notwendig ist, um gegenseitiges Verunreinigen der Verfahrenslösungen und/oder Zerstören des Aussehens der Werkstücke durch chemischen Angriff oder aufgetrocknete Salze zu verhindern.

Einige empfohlene Spülkriterien sind in Tabelle 4.6 aufgeführt:

Prozess		Spülkriterium
Spülen nach Vorentfetten		2000
Spülen nach Beizen	vor einem zyanidischen Prozess	5000
	vor einem zyanidfreien Prozess	2000
Spülen nach Metallbeschichtung (Galvanisieren)	Kadmium, Silber, Zink (alkalisch)	2000
	Zink (sauer)	3000
	Elektrolytisch Nickel	5000
	Autokatalytisches Nickel	10000
	Chrom VI	15000
Spülen nach Passivieren		5000

Tabelle 4.6: Einige empfohlene Spülkriterien
[29, EA, 2001-3]

Austrag von Prozesslösung und Eintrag von Spülwasser führen zu stetigem Verdünnen und zum Absinken der Chemikalien-Konzentration in den Prozesslösungen. Das zeigt Abbildung 4.4 .

Anmerkung: *Alle in diesem Abschnitt benutzten Formeln liefern exakte theoretische Weret, die mit den im praktischen Betrieb erreichten nicht übereinstimmen müssen. Das liegt (aber nicht ausschließlich) an ganz einfachen Parametern, wie etwa an der sich mit jeder Warencharge ändernden Austragsmenge, an der sich teileabhängig ändernden Spülwirkung oder der sich ändernden Konzentration in der Prozesslösung. Die theoretischen Formeln wurden benutzt, weil nur wenige Betriebsdaten aus der Praxis zur Verfügung standen.*

Abbildung 4.4: Abfall der Chemikalienkonzentration in der Prozesslösung durch Eintrag von Spülwasser und Austrag von Prozesslösung ohne Chemikalienergänzung
Anmerkung: C = f (t) ist die Konzentration der Prozesslösung zur Zeit (t)

Die jeweilige Konzentration in der Prozesslösung kann mit der folgenden Formel berechnet werden:

$$C_{0n} = C_0\{V/(V+D)\}^n$$

Darin sind

C_{0n} = Chemikalienkonzentration in der Prozesslösung nach n Warenchargen
C_0 = Chemikalienkonzentration in der Prozesslösung zu Arbeitsbeginn
V = Volumen der Prozesslösung
D = Eintragsmenge/Austragsmenge pro Warencharge (Trommel oder Gestell)
n = Anzahl behandelter Warenchargen.

Referenzdaten für:

Trommelgalvanisieren:

- Durchsatz: 10 Trommeln/Stunde
- Eintrag/Austrag: 1,5 Liter pro Trommel, 15 Liter/Stunde
- Prozesslösung: mittelzyanidisches Zink
- Gesamtvolumen: 6 m³
- Betriebstemperatur: Raumtemperatur

Gestellgalvanisierung:

- Durchsatz: 15 Gestellträger/Stunde (25 m² zu behandelnde Oberfläche)
- Eintrag/Austrag: 0,4 Liter/Warenträger, 6 Liter/Stunde
- Prozesslösung: Glanznickel, luftbewegt
- Gesamtvolumen: 7,5 m³
- Betriebstemperatur: 60 °C

Medienübergreifende Aspekte und betriebliche Auswirkungen
Der Austrag kann als Jungbrunnen für die Prozesslösung angesehen werden, da durch ihn störende Verunreinigungen durch Abbauprodukte von Glanzzusätzen und anderen organischen Additiven stetig aus der Prozesslösung entfernt werden. Gleichzeitig gehen aber auch nützliche Komponenten verloren. Bei der Anwendung von austragsminimierenden Maßnahmen und Techniken zur Rückgewinnung müssen wahrscheinlich entsprechende Techniken zur Reduzierung und *in-situ*-Entfernung von Verunreinigungen eingesetzt werden, siehe Abschnitt 4.11.

Gesamtwirtschaftliche Betrachtungen
Die Wirtschaftlichkeit von Stoffrückgewinnung und Reduzierung des Wasserverbrauchs kann mit den Daten dieses Abschnitts und spezifischen Anlagendaten im Vergleich zu den Kosten für mehr Spülbehälter in einer Spülstufe, Ergänzungen der Anlage usw., berechnet werden. Diese Berechnung kann mit Softwaretools zur Optimierung der Anlage durchgeführt werden, siehe Abschnitt 4.1.4 Anhang 8.11 zeigt Beispiele für eine Austragsrückgewinnung durch Spülen nach dem Reinigen, nach dem Beizen, nach der elektrolytischen Entfettung und nach dem Galvanisieren in Verbindung mit erzwungener Verdunstung ebenso wie nach dem Passivieren.

4.7.2 Verdunstung als Voraussetzung für Austragsrückführung

Die Verdunstung ist in den Abschnitten 2.7.4 und 2.7.5 beschrieben. Erhöhte Austragsrückführung wird technisch durchführbar, wenn das verwendete Spülwasser zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten der Prozesslösung benutzt wird. Techniken für Nutzung und Verstärkung von Verdunstung werden in den Abschnitten 4.7.11.2 und 4.7.11.3. behandelt.

4.7.3 Benchmarking für das Spülen

Vergleichsdaten für das Spülen sind in Abschnitt 3.2.2 aufgeführt, die Methode zum Berechnen der Spülwassermenge pro m² und Spülstufe in Abschnitt 4.1.3.

4.7.4 Ökospülen oder Vortauchen

Beschreibung
Ein Teil des Austrags aus Prozesslösungen, die (aber nicht ausschließlich) bei Raumtemperatur betrieben werden, kann durch Einsatz einer einzigen Spülstation zurückgewonnen werden, in die die Warencharge vor und nach der Behandlung getaucht wird. Abbildung 4.5 zeigt die Reihenfolge des Warentransports schematisch.

Abbildung 4.5: Austragsrückführung durch Ökospülen

Die Ökospüle (oder Vortauchspüle) kann von Anfang an mit verdünnter Prozesslösung oder nur mit entsalztem Wasser angesetzt werden. In letzterem Fall wird die Gleichgewichts-Konzentration von 0.5 C_0 (50 %) erst nach einiger Zeit erreicht. Die Lösung braucht nur gewechselt zu werden, wenn der Behälter und/oder die Behälterwände gereinigt werden müssen.

Eine Ökospüle kann auch in Verbindung mit anderen möglichen Wasserspartechniken eingesetzt werden, siehe Abschnitte 4.4.5.2 und 4.7.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Während eines normalen Betriebs muss, unter der Annahme, dass der Eintrag dem Austrag mengenmäßig gleich ist, kein Wasser zugeführt werden. Die Austragsrückführrate beträgt (beim Gestell- und Trommelgalvanisieren) etwa 50 %.

Medienübergreifende Aspekte
Keine angezeigt.

Anwendbarkeit
Kann zur Minimierung des Chemikalienverbrauchs in metallabscheidenden Elektrolyten eingesetzt werden, wo die Konzentration an Metall- und anderen Ionen durch Zugabe von Salzen aufrechterhalten werden müsste. Bei einigen Prozessen kann Vortauchen zu Problemen führen: so kann es z. B beim Verkupfern von Zinkdruckgussteilen durch partielle stromlose Unterkupferung zu Haftungsproblemen kommen. Vortauchen in Ökospülen, die mit Festpartikeln verunreinigt sind, kann auch zu Rauigkeiten auf der nachfolgend aufgetragenen Schicht führen.

Eine Ökospüle muss dort in Betracht gezogen werden, wo andere Alternativen nicht einsetzbar sind oder als Ergänzung zu weiteren Spülstufen.

Die Ökospüle ist nicht einsetzbar,

- wo durch sie in nachfolgenden Prozessen Probleme verursacht werden (wie partielle chemische Unterkupferung),
- in starren Automaten (*Anlagen mit fest aneinander gekoppelten Hubeinheiten*) und in Band- oder Reel-to-Reel-Anlagen, weil das Material nicht in den Vortauchbehälter zurück bewegt werden kann. Ein zweiter Behälter könnte im Anschluss an den Behandlungsbehälter installiert und über Pumpen mit dem ersten verbunden werden, jedoch ist dies aus der Praxis nicht bekannt und würde bedeuten, dass die Linie um einen weiteren Behälter verlängert werden müsste, was in vorhandenen Anlagen nicht immer durchführbar wäre,
- nach Beizen oder Entfetten,
- in Vernickelungsanlagen wegen erhöhter Qualitätsprobleme.

Beim Anodisieren wird Material vom Substrat abgetragen (nicht hinzugefügt), weshalb die Technik nicht eingesetzt wird.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Siehe Allgemeinwirtschaftliche Betrachtungen, Abschnitt 4.7.1
Eine Vermehrung der Anzahl an Behandlungsschritten verringert die Anlagenleistung.

Gründe für die Einführung
Wo die Behandlungslösung bei Raumtemperatur betrieben wird und/oder Verdunstung nur in geringem Maße stattfindet.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002] [113, Österreich, 2003].

4.7.5 Sprühspülen

Beschreibung
Sprühspülen kann auf zwei Arten ausgeführt werden: über der Behandlungslösung (wie in Abbildung 4.6 dargestellt) oder in einem separaten Behälter.

Sprühspülen über der Behandlungslösung vor *Tauchs*pülen ist eine wirksame Spülmethode. Das Spülwasser wird auf die Teile gesprüht während sie sich noch über der Behandlungslösung befinden. Das kann an kleinen Anlagen manuell oder (*an größeren*, Anm. d. Ü.) automatisch durchgeführt werden. Die für das Sprühspülen verwendete Wassermenge darf nicht größer sein, als die aus der Behandlungslösung verdunstende Wassermenge, um den Wasserhaushalt im Gleichgewicht zu halten[12]. Das Vorspülen bewirkt eine direkte Rückführung von Prozesslösung in den Arbeitsbehälter.

Sprühspülen in einem separaten Behälter ist die erste Spülstufe, aus der das Spülwasser der Prozesslösung zugeführt werden kann, um die Verdunstungs- und Austragsverluste auszugleichen.

Abbildung 4.6: Manuelles Sprühspülen,Producmetal S.A., Frankreich

[12] Die im englischen Text genannte Differenz zwischen Ein- und Austrag ist irreführend. (Anm. d. Ü.)

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Dies ist ein wesentlicher Behandlungsschritt, durch den der Verlust von Chemikalien aus Prozessbehältern verringert werden kann.

Medienübergreifende Aspekte
Es besteht ein Infektionsrisiko durch Legionellenbakterien, die sich in Rohrleitungsenden von Sprüheinrichtungen festsetzen und über Sprühaerosole verbreitet werden können.

Betriebsdaten
Das Sprühen über der Behandlungslösung führt einen Großteil davon unmittelbar in den Behälter zurück. Ein zusätzlicher Behälter ist nicht erforderlich. Übersprühen kann jedoch zu Problemen führen, denen auf verschiedene Weise begegnet werden kann, z. B. durch

- Niederdrucksprühen beim Anodisieren, das als Spritzspülen bezeichnet wird und die Bildung von Aerosolen und das Übersprühen vermeidet und
- Sprühen in einem leeren Behälter reduziert das Übersprühen.

Legionelleninfektion kann durch entsprechende Konstruktion der Sprüheinrichtungen oder regelmäßiges Reinigen verhindert werden. Versuche sind angebracht.

Anwendbarkeit
Kann für alle Anlagen in Betracht gezogen werden, dort aber nur eingeschränkt, wo die Gefahr besteht, dass Rückstände auf den Werkstücken oder Substraten vor dem nachfolgenden Spülen oder Behandeln antrocknen.

Anlagenbeispiele
SGI, Plaisir, Frankreich.
Siehe Referenzanlagen im Anhang 8.5.

Referenzliteratur
[104, UBA, 2003] (Persönliche Kommunikation bei ESTAL)

4.7.6 Handbediente oder halbautomatische Anlagen

Beschreibung
Handbediente oder halbautomatische Anlagen werden bei kleinem Durchsatz oder für Entwicklungsarbeiten eingesetzt. Die Steuerung des Wasserverbrauchs sowie des Ein- und Austrags können sich als schwieriger erweisenen. Um in einer handbedienten Anlage eine angemessene Abtropfzeit einhalten zu können, sollten Gestelle oder Trommeln auf ein stationäres Stützgestell über dem Arbeitsbehälter gehängt werden.

Dies ermöglicht das Sprühspülen (siehe Abschnitt 4.7.5) zur Rückführung des Austrags direkt über dem Behandlungsbehälter und sorgt für genügend langes Abtropfen vor dem folgenden Tauchspülen.

In halbautomatischen Anlagen kann das Sprühspülen auch von Hand durchgeführt werden, siehe Abschnitt 4.7.5 und Abbildung 4.6.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Wie bei der Steuerung von Ein- und Austrag, siehe Abschnitte 4.5 und 4.6.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Betriebsdaten
In automatischen und halbautomatischen Anlagen wird eine höhere Zuverlässigkeit und bessere Wiederholbarkeit beim Abtropfen und Spülen erreicht.

Die Einhaltung der zulässigen Sprühmenge über dem Behandlungsbehälter erfordert höchste Aufmerksamkeit, um zu vermeiden, dass die Menge der Austrags- und Verdunstungsverluste überschritten wird.

Anwendbarkeit
In allen handbedienten und halbautomatische Anlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Billig und leicht zu installieren.

Gründe für die Einführung
Gesundheit und Sicherheit des Bedienungspersonals an Handanlagen. (*fraglich*, Anm. d. Ü.)

Anlagenbeispiele
Bodycote West Middlesex Plating Co. Ltd., Uxbridge, GB.

Referenzliteratur
[18, Tempany, 2002, 165, Tempany, 2004]

4.7.7 Chemisches Spülen

Beschreibung
Dies ist eine Technik, genannt Lancy-Verfahren, mit der eine wirksame Reinigung der Teile durch chemische Spülung erreicht wird. Hierbei reagiert die ausgetragene Prozesslösung gleichzeitig chemisch mit der Spüllösung.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduziert die erforderliche Kapazität der Abwasseranlage dadurch, dass sie die Stufen für die primäre Abwasserbehandlung überflüssig macht oder verringert.

Medienübergreifende Aspekte
Die Hauptanwendung des Lancy-Verfahrens, nämlich die Oxidation ausgetragener Zyanide durch Spülen in einer Chlorbleichlaugelösung, ist derzeit wegen der damit verbundenen und gefürchteten AOX-Bildung eingeschränkt.
Die Verfahren machen eine Austragsrückführung unmöglich.

Betriebsdaten
Technisch einfach zu betreiben.

Die Einbindung chemischer Spülen kann die Anzahl der benötigten Spülstationen reduzieren mit einem daraus folgenden Anstieg der Verunreinigungen in den Spülen.

Kann zu einem großen Schlammaufbau in den Spülbehältern führen. Es besteht die Gefahr, dass sich, wenn die automatische Dosierung nicht funktioniert, Gase entwickeln.

Anwendbarkeit
Das Verfahren erfordert eine passende chemische Reaktion, die unter den Bedingungen in der ersten Spülstufe ablaufen kann. Die Hauptanwendungsfälle sind:

- Oxidation von Zyaniden
- Reduktion von sechswertigem Chrom

Die begrenzte Kontaktzeit kann dazu führen, dass die Zielchemikalie nicht beseitigt wird; das trifft insbesondere auf Zyanide zu. Dieser Nachteil schränkt die Anwendbarkeit auf die Reduktion von Cr(VI) ein. Sie wird vor allem dort eingesetzt, wo die Werkstücke eine komplexe Geometrie aufweisen und viel Cr(VI)-Lösung austragen. Üblicherweise wird nach dem Verchromen und Vorspülen ein Behälter mit Schwefelsäure und Natriumbisulfit angefahren.

Gründe für die Einführung
Kann dort eingesetzt werden, wo die Kapazität der Abwasserbehandlung begrenzt ist.

Referenzliteratur
[IHOBE, 1997 #6; UBA, 2003 #104[3, CETS, 2002, 6, IHOBE, 1997] [124, Deutschland, 2003] Lancy Laboratories Inc., Zelienople, Pa (USA).

4.7.8 Regenerieren und Wiederverwenden von Spülwasser (Kreislaufführung)

In Abschnitt 4.4.5.1 wird hervorgehoben, wie Wasser regeneriert und wiederverwendet werden kann, und dass dies bezüglich des Wassergebrauchs in der Gesamtanlage in Betracht gezogen werden sollte.

Gebrauchtes Spülwasser kann durch eine der unten beschriebenen Techniken regeneriert werden, (wegen weiterer Möglichkeiten siehe Abschnitt 4.10). Dies kann zu Einsparungen im Wasserverbrauch führen und die Menge des zu behandelnden Wassers verringern. Gleichzeitig reduzieren sich die Kosten für die Abwasserbehandlung, für das eingesetzte Kapital, und für den Energie- und Chemikalienverbrauch. Allerdings müssen die Kosten berücksichtigt werden, die für die Regenerier-einrichtung, die Energie und die Chemikalien aufzuwenden sind. Wo das Frischwasser behandelt werden muss, ist es oft leichter und billiger (in Bezug auf Kapital-, Chemikalien- und Energiekoten), das Spülwasser zurückzugewinnen und zu Frischwasser aufzubereiten, da die Ionenkonzentration oder der Gesamtgehalt an Feststoffen im Brauchwasser höher sein können als die im Spülwasser.

Die Nebenwirkungen sind in einem Anwendungsfall untersucht worden, siehe Abschnitt 4.7.8.2 [159, TWG, 2004, 166, RIZA, 2004].

4.7.8.1 Regeneration durch Ionenaustausch

Beschreibung
Wird das Spülwasser über Kationen- und/oder Anionenaustauscherharze geleitet, werden die Kationen gegen H^+-, und die Anionen gegen OH^--Ionen ausgetauscht und man erhält annähernd ein Wasser von der Qualität entsalzten Wassers. Dieses wird den Spülbehältern wieder zugeführt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Minimierter Wasserverbrauch.

Medienübergreifende Aspekte
Konstruktion und Betrieb des Ionenaustauschers unter Einsatz von Energie und Regenerations-chemikalien.

Betriebsdaten
Vor dem Ionenaustauscher wird ein Filter gegen Verblockung durch Feststoffpartikel eingesetzt.

Anwendbarkeit
Ein Ionenaustauscher ist nicht zum Regenerieren von Spülwasser einsetzbar, wenn dieses stark oxidierende Stoffe, organische Stoffe in hoher Konzentration oder Metallzyanidkomplexe enthält. Wenn hochkonzentrierte Spülwässer gereinigt werden müssen, sind große Anlagen und häufiges Regenerieren der Ionenaustauscherharze z. B. mit HCl, H_2SO_4 oder NaOH erforderlich.

Die Harze entfernen normalerweise keine organischen Stoffe, weshalb sich diese im Spülwasser anreichern. Dies kann eine Zusatzbehandlung erfordern. Geschieht dies nicht, können die organischen Stoffe in Systemen mit zentraler Ionenaustauscheranlage auf alle Prozesse verteilt werden und andere Prozesse wie die Austragsrückführung mit Spülwasser stören. Dem kann dadurch begegnet werden, dass ein zusätzlicher Reinigungsprozess wie Aktivkohlefiltration vorgesehen, oder der Einsatz von Kreislaufwasser auf ausgewählte Anwendungen beschränkt wird.

Ionenaustausch kann untauglich werden, wenn die Gesamtkonzentration gelöster Salze über 500 ppm liegt, weil dann zu häufig regeneriert werden muss.

Kunstharze haben unterschiedliche effektive pH-Bereiche.

Oxidierende Stoffe, Lösemittel, organische Stoffe, Öle und Fette können Harze abbauen und Schwebstoffe können die Harzkolonnen verstopfen. (*Um das zu verhindern, werden Kiesfilter vorgeschaltet*, Anm. d. Ü.)

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Kapitalkosten für die Anlage und Ersparnisse aus vermindertem Wasserverbrauch sind standortspezifisch.

Anlagenbeispiele
Richard (Argenteuil), SATEC (Buchelet), SEAM (les Mureaux), Frankreich.

Referenzliteratur
[104, UBA, 2003], [114, Belgien, 2003, 124, Deutschland, 2003, 162, USEPA, 2000].

4.7.8.2 Regeneration durch Umkehrosmose

Beschreibung
Spülwasser kann in manchen Fällen durch Umkehrosmose regeneriert werden (dieser Prozess ist in Abschnitt 4.7.11.5 beschrieben).

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Der für die Umwelt erreichte Nutzen ist mehr als nur eine Reduzierung des Wasserverbrauchs und erstreckt sich auch auf Energieeinsparungen und auf eine bemerkenswerte Verringerung des Chemikalienverbrauchs für die Abwasserbehandlung. (*Nur bei Aufkonzentrierung und Rückführung des Austrags)*

Medienübergreifende Aspekte
Bau und Betrieb der Anlage ist mit Energieverbrauch verbunden. Der Salzgehalt kann im Retentat hoch und in einer herkömmlichen Abwasseranlage schwer zu behandeln sein, *sofern es nicht in den Prozess zurückgeführt wird*. Die Membranen müssen zudem mit Frischwasser rückgespült werden.

Anwendbarkeit
Das Wasser kann für die Behandlung in einer Umkehrosmoseanlage ungeeignet sein oder eine Vorbehandlung erfordern, mit der Feststoffe, nicht gelöste Partikel, organische Stoffe, sowie *fällbare Kationen*, *wie* Kalzium, Aluminium und Schwermetalle eliminiert werden können, siehe Abschnitt 4.7.11.5

Beispielanlagen
BGT Eindhoven, Niederlande.

Referenzliteratur
[126, Niederlande, 2003].

4.7.9 Einfach-Spültechniken

Beschreibung
In manchen Fällen ist Einfachspülen notwendig (siehe Abschnitt 4.6.3) und zwar dort, wo zu intensives Spülen der Oberfläche zu einem Qualitätsverlust führt, z. B. nach Schwarzpassiviern von Zink, Dickfilmpassivieren oder Spülen zwischen Nickel und Glanzchrom.

In anderen Fällen gelingt die Unterbrechung einer chemischen Reaktion auf der Oberfläche nur, wenn eine schnelle Verdünnung in der ersten Spülstation erfolgt, was einen hohen Wasserverbrauch nach sich zieht, wenn die Chemikalienkonzentration in der ersten Spüle niedrig gehalten werden soll.

Andere Beispiele für den Einsatz von Einfachspülen sind handbediente und halbautomatische Anlagen mit geringem Durchsatz, oder Entwicklungsarbeiten, siehe Abschnitt 4.7.6 oben.

Um die Auswirkungen auf die Umwelt zu minimieren, kann

- das hier benötigte Wasser regeneriert und innerhalb des Prozesses im Kreislauf geführt werden, z. B. durch einen Ioneneaustauscher, oder es kann regeneriertes Wasser aus anderen Quellen benutzt werden,
- dort, wo es technisch möglich ist, durch die Wahl zueinander passender Chemikalien in aufeinander folgenden Lösungen die Notwendigkeit zum Spülen minimiert werden (z. B. gleiche Säurebasis), siehe Abschnitt 4.6.2.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Maßnahmen, die zur Minimierung der Auswirkungen auf die Umwelt führen, sind in „Beschreibung“ weiter oben genannt.

Medienübergreifende Aspekte
Hoher Wasserverbrauch und hohe Stoffverluste, (*weil Austragsrückführung nur schwer möglich ist*. Anm d. Ü.)

Betriebsdaten
Mehrfachspülen kann die Oberflächenbehandlung beeinträchtigen, wie z. B. durch Herabsetzen der Korrosionsbeständigkeit.

Anwendbarkeit
Siehe „Beschreibung“ oben.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 104, UBA, 2003],[113, Österreich, 2003, Deutschland, 2003 #124]

4.7.10 Mehrfach-Spültechniken

Allgemeine Beschreibung
Mehrfachspülen ist besonders geeignet, eine hohe Verdünnungsrate (bzw. hohes Sppülkriterium) mit wenig Wasser zu erreichen.

Beim Gegenstrom(Kaskaden)spülen fließt das Wasser entgegen der Warentransportrichtung, wie in Abbildung 4.7 gezeigt. Der Spülwasserbedarf, der bei gleichbleibender Spülqualität (Spülkriterium) erforderlich ist, errechnet sich in erster Näherung mit der folgenden:Formel:

$$Q/t = \sqrt[n]{Sk}\ (V/t)$$

Darin sind

Q/t	= Spülwassermenge/Zeit (in l/h), um das Spülkriterium zu erreichen
n	= Anzahl der Spülstationen
Sk	= Spülkriterium
V/t	= Austragsmenge/Zeit (in l/h)

Wie Tabelle 4.7 zeigt, wird ein geringerer Spülwasserbedarf durch die Auswahl des richtigen Spülsystems erreicht. Die größte Wasserersparnis ergibt sich beim Übergang von einstufiger zu zweistufiger Spülung. Die Wassersparwirkung nimmt mit steigender Zahl der Spülstationen ab. Allerdings braucht die Wassermenge nicht kleiner gewählt zu werden, als zum direkten Ausgleich von Wasserverlusten aus den Lösungen, die bei Raumtemperatur betrieben werden, erforderlich ist. Die erzielbare Rückgewinnungsrate ist bei einer vorgegebenen Verdunstungsmenge direkt proportional der Chemikalienkonzentration in der ersten Spülstufe.

Spülkriterium (x:1)	10000	5000	1000	200
Anzahl der Spülstufen	Erforderliche Spülwassermenge in l/h			
einstufig	10000	5000	1000	200
zweistufig	100	71	32	14
dreistufig	22	17	10	6
vierstufig	10	8	6	4
fünfstufig	6	5	4	3

Tabelle 4.7: Das Spülkriterium ist eine Funktion der Spülwassermenge (ausgedrückt in Liter Spülwasser pro Liter ausgetragenen Elektrolyts) und der Anzahl der Kaskadenstufen
[3, CETS, 2002].

Einige Optionen und Varianten sind in den Abschnitten 4.7.10.1, 4.7.10.2, 4.7.10.3 und 4.7.10.4 aufgeführt. Sie können zusammen mit anderen Techniken eingesetzt werden, wie etwa denen, die in den Abschnitten 4.7.1, 4.7.4, 4.7.5, 4.7.7, und 4.7.8 beschrieben sind.

Jede Option ist nur beschrieben, andere Faktoren sind in diesem allgemeinen Abschnitt aufgeführt.

Abbildung 4.7: Mehrfach-Spültechnik (Kaskadentechnik)
[104, UBA, 2003]

Allgemeiner, mit allen beschriebenen Optionen ereichter Nutzen für die Umwelt
Mehrfach-Spültechniken spielen beim Reduzieren des Wasserverbrauchs und bei der Stoffrückgewinnung eine wichtige Rolle. Abwasserfreiheit (oder eine ausgeglichene Wasserbilanz) wird bei der Oberflächenbehandlung oft als oberstes Kriterium für die Spültechnik mit geringen Emissionen angesehen, erfordert aber zusätzliche Techniken, um jegliche Wasserabgabe zu vermeiden (siehe Abschnitt 4.16.2). Ein geschlossener Stoffkreislauf für spezielle Chemikalien in einem Prozess ist hingegen eher zu erreichen, siehe Abschnitt 4.7.11.

Bei der Kreislaufschließung innerhalb eines Prozesses wird Wasser zum Ausgleich von Verdunstungs- und Austragsverlusten aus der ersten Spüle in die Prozesslösung geführt. Prozesslösungen, die bei höheren Temperaturen betrieben werden und nach denen mehrstufig gespült wird, eröffnen diese Möglichkeit (siehe Abschnitte 4.7.11.2 und 4.7.11.3). Durch die Einführung von Mehrfach-Spülsystemen, kombiniert mit einem Spülwasserkreislauf-System und anderen Techniken (siehe Abschnitt 4.7.11), kann der Abwasseranfall um bis zu 90% gesenkt werden. Bei einer Bandanlage wird von einer Reduzierung um 30 m^3 pro Stunde berichtet.

Tabelle 4.8 zeigt Austragsrückführraten, die unter Zugrundelegung der Daten der Referenzanlagen mit verschiedenen Mehrfach-Spültechniken erreicht werden können. Ein guter Praxiswert für das Spülkriterium nach beiden Hauptbehandlungsschritten ist ein Minimum von R =1000 in den hier genannten Beispielen: Mittelzyanidische Trommel-Verzinkung und Gestell-Glanzvernickelung (siehe Abbildung 4.7).

Spültechnik	Rückgewinnungsraten Mittelzyanidisch Zink, Trommel	Rückgewinnungsraten Glanznickel, Gestell
Dreifach-Gegenstromspüle	<24 %	<57 %
Diese Technik liefert keine zufriedenstellenden Rückgewinnungsraten, da WD>3WR (siehe Formeln in Abschnitt 4.7.10.1). Ohne Zusatzinvestitionen erscheint eine Rate von 57 % in der Gestellanlage als attraktiv.		
Dreifach-Standspüle	>40 %	>95 %
Die Notwendigkeit, das Spülwasser in der Trommelanlage bereits nach weniger als 8 Stunden Betriebszeit umzupumpen, macht diese Technik schwer anwendbar, wogegen das Spülwasser in der Gestellanlage nicht eher als nach 56 Stunden Betriebszeit umgepumpt werden muss und die Rückgewinnungsrate von >95 % wiederum ohne große Zusatzinvestition erreicht werden kann.		
Zweifach-Standspüle plus Fließspüle	>90 %	>98 %
Diese Technik sollte beim Trommelgalvanisieren eingesetzt werden, wenn eine hohe Rückgewinnungsrate gefordert wird. Ein Wasserwechsel ist nach 24 Betreibstunden erforderlich. Die Installation einer entsprechenden Ionenaustausch-Kreislaufanlage oder Gegenstromspüle minimiert den Wasserverbrauch.		

Tabelle 4.8: Rückgewinnungsraten, die durch einige Mehrfach-Spültechniken zu erreichen sind

Allgemeine Medienübergreifende Aspekte aller beschriebenen Optionen
Es gibt keine für das Mehrfach-Spülen selbst.
Zusammen mit anderen Techniken kann der Energiebedarf steigen, wenn Verdunstung oder andere Techniken zum Aufkonzentrieren eingesetzt werden (siehe Abschnitt 4.7.11); der Chemikalieneinsatz für das Regenerieren kann steigen, wenn Entsalzung eingesetzt wird.

Allgemeine Betriebsdaten aller beschriebenen Optionen
Insbesondere dann, wenn Sprühspülen über der Prozesslösung durchgeführt wird, kann es, als Teil eines Mehrfach-Spülsystems, die Vorteile des Wassersparens bei Mehrstufenspülung mit minimalem zusätzlichen Platzbedarf verbinden. Zusätzlich kann es den Wasserverbrauch reduzieren.

Allgemeine Anwendbarkeit aller beschriebenen Optionen
Es gibt Optionen und Kombinationen, die für die meisten Anlagen passen. In einigen Fällen kann dies durch die Notwendigkeit, Einfach-Spülen einzusetzen, eingeschränkt sein, siehe Abschnitt 4.7.9 Abbauprodukte, die die Produktqualität verschlechtern, können sich möglicherweise anreichern, es sei denn, dass die Lösungen zusätzlich gewartet werden, siehe Abschnitt 4.11.

Allgemeine Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen für alle beschriebenen Optionen
Im Allgemeinen erfordern Mehrstufen-Spültechniken mehr Platz und kosten mehr Geld (für zusätzliche Behälter, Einrichtungen für den Warentransport und dessen Steuerung). Verminderter Wasserverbrauch, die Möglichkeit zur Rückgewinnung von Prozesschemikalien und eine geringere Abwassermenge, die eine kleinere Abwasserbehandlungsanlage und weniger Behandlungschemikalien erfordern, vermindern die Gesamtkosten..

Die Wirtschaftlichkeit von Stoffrückgewinnung und reduziertem Wasserbedarf kann unter Berücksichtigung der Kosten für die höhere Anzahl an Spülbehältern in einer Spülstufe, die Erweiterungen der Anlage usw. mit den Daten dieses Abschnitts und spezifischen Anlagendaten ausgerechnet werden. Sie kann auch unter Verwendung von Softwaretools zur Optimierung der Anlage für die Beispiele Spülen nach Reinigen, nach Beizen, nach elektrolytisch Entfetten, nach dem Metallabscheiden in Verbindung mit erzwungener Verdunstung und nach der Passivierung berechnet werden, siehe Abschnitt 4.1 und Anhang 8.11.
In einer beispielhaften Anlage wurde durch den Einsatz von Mehrstufen-Kaskadenspülung in Kombination mit Verdampfung aus der Prozesslösung, siehe Abschnitt 4.7.11.3, der Bau einer Abwasserbehandlungsanlage vermieden

Allgemeine Gründe für die Einführung, alle beschriebenen Optionen betreffend
Siehe Allgemeine Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen für alle beschriebenen Optionen, oben.

Anlagenbeispiele
SGI, Plaisir, Frankreich, Sikel N.V., Genk, Belgien, Exhall Plating Ltd, Coventry, GB. Frost Electroplating Ltd., Birmingham, Merrydale Ltd, Wednesbury, GB; Bodycote Metallurgical Coatings, Uxbridge, GB, Annex 8.5.8, Deutschland

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 18, Tempany, 2002, 104, UBA, 2003], [159, TWG, 2004]

4.7.10.1 Mehrfach-Gegenstromspülung

Beschreibung
Die Mehrfach-Gegenstromspülung ist Abbildung 4.8 mit Austragsrückgewinnung dargestellt. Das bei Gegenstromspülung erreichbare Spülkriterium R kann mit der folgenden Formel berechnet werden:

$$R = C_0/Cn = (q^{(n+1)-}1)/(q-1)$$

Worin $q = W/D$

R = Spülkriterium
C_0 = Chemikalienkonzentration in der Prozesslösung
C_n = Chemikalienkonzentration in der letzten Spüle
D = Austragsmenge,
n = Anzahl der Spülstufen
W = Spülwasserbedarf zum Erreichen eines R bei gegebenem D,

Eine Dreifach-Gegenstrom-Rückgewinnungsspüle ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Abbildung 4.8: Austragsrückgewinnung mit einer Dreifach-Gegenstromspüle

In dem Falle, wo $E \geq W$, ist die Rückgewinnungsrate:

$$Rc_R = 1 - C_3/C_0$$

In den Fällen, wo $E = W_R < W$ ist, reduziert sich die Rückgewinnungsrate auf:

$$Rc_R = (1 - C_3) * W_R/W$$

C_0	=	Chemikalienkonzentration in der Prozesslösung
C_3	=	Chemikalienkonzentration in Spüle 3
E	=	Verdunstungsverluste
Rc_R	=	Austragsrückgewinnungsrate
W	=	Spülwassermenge
W_D	=	Abwassermenge
W_R	=	Spülwassermenge, die für die Austragsrückgewinnung zur Verfügung steht

Abbildung 4.9 zeigt den spezifischen Wasserverbrauch von Drei- und Vierfach-Gegenstromspülen in Litern pro Liter Austrag bei verschiedenen Spülkriterien

Abbildung 4.9: Spezifischer Wasserverbrauch w Dreifach- und Vierfach-Gegenstromspülen

4.7.10.2 Mehrfach-Standspülen

Beschreibung
Mehrfach-Standspülen statt Mehrfach-Gegenstromspülens ermöglicht geringeren Spülwasserverbrauch [3, CETS, 2002].

Abbildung 4.10 zeigt die Anordnung der Behälter und die Verfahrensfolge einer Dreifach-Standspüle. .

Abbildung 4.10: Austragsrückgewinnung mit Dreifach-Standspüle

Statt eines stetigen Wasser-Zulaufs und -Überlaufs, wird die Spüle 1 nur dann in den Auffangbehälter abgelassen, wenn C_3 seinen Sollwert erreicht hat. Danach wird das Wasser aus der Spüle 2 nach Spüle 1 und das Wasser aus der Spüle 3 nach Spüle 2 gepumpt. Nachdem die Spüle 3 mit Frischwasser aufgefüllt ist, kann der Betrieb fortgesetzt werden.

Abbildung 4.11: Spezifischer Wasserverbrauch in Liter pro Liter Austrag, w_1 einer Dreifach-Standspüle, w_2 einer Dreifach-Gegenstromspüle
(Die Werte für w_1 gelten, wenn alle 3 Spülen mit Frischwasser gefüllt sind)

Aus Abbildung 4.11 geht hervor, dass die Wasserersparnis mit Standspülen gegenüber Fließspülen wesentlich ist: Einsparungen von etwa 45 %, wenn alle Spülen mit Frischwasser gefüllt sind und etwa 40% im normalen Betrieb, wenn das Wasser aus Spüle 2 nach Spüle 1 und Spüle 3 nach Spüle 2 gepumpt worden ist.

Die Konzentration der Prozesschemikalien in den Standspülen 1, 2 und 3 kann mit den folgenden Gleichungen[13] berechnet werden:

$$C_{1n} = C_0 (1-q^n)$$

$$C_{2n} = C_0\{1-(n+1) * q^n + n * q^{(n+1)} \}$$

$$C_{3n} = C_0 \{1-(1/2) * (n+1)(n+2) * q^n + n * (n+2) * q^{(n+1)} - (n/2)(n+1) * q^{(n+2)}\}$$

Darin sind

C_0	=	Chemikalienkonzentration in der Prozesslösung
$C_{1, 2, 3n}$	=	Chemikalienkonzentration in Spüle 1, 2, 3, nach n gespülten Warenchargen
D	=	Austragsmenge
n	=	Anzahl gespülter Warenchargen
V	=	Wasservolumen in einer Spüle.
q	=	V/(V+D)

4.7.10.3 Zweifach-Standspüle vor einer abschließenden Kreislaufspüle

Bei vergleichsweise hohen Austragsraten könnten selbst Dreifach-Gegenstromspülen oder Dreifach-Standspülen nicht für eine zufriedenstellende Austragsrückgewinnung ausreichen. Eine modifizierte Dreifachspüle ist in Abbildung 4.12 dargestellt

Abbildung 4.12: Zweifach-Standspüle, mit nachfolgender Einfach-Spüle, die mit Kreislaufwasser gespeist wird, das kontinuierlich über Ionenaustauscher gereinigt wird (IAK)
[104, UBA, 2003]

Beschreibung
Spüle 1 wird nach einer gewissen Zeit, die von der Betriebsart der Anlage abhängt, in einen Auffangbehälter abgelassen. In diesem Beispiel wäre das nach drei Schichten oder 240 gespülten Warenchargen (Abbildung 4.13).

[13] *Weitere Hinweise und Formeln zur Errechnung des Wasserverbrauchs in Standspülen finden sich in* ***Jahrbuch Oberflächentechnik 2004****, Band 60, Seiten 357 ff, Eugen G. Leuze Verlag Saulgau*

Abbildung 4.13: Anstieg der Konzentrationen C_1 und C_2 bezogen auf die Anzahl gespülter Trommelchargen

Diese Technik ermöglicht Konzentrationen von $C_2 \leq 0.2\ C_0$, entsprechend einem Durchschnittswert von etwa 0.095 C_0, von 0 beginnend und bei 0.2 C_0 endend. Die Fläche unter der Kurve C_2/C_0 entspricht der auf die Ionenaustauscher geladenen Chemikalienmenge. Die Nenndurchflussmenge des im Kreislauf geführten Wassers muss hoch sein, da die Ionenkonzentration nicht höher sein darf als 2 mVal/l.

Die Schlussspüle in Kreislaufwasser gewährleistet ein ausreichend hohes Spülkriterium bei geringem Wasserverbrauch (etwa 5 % der Durchflussmenge).

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002]

4.7.10.4 Mehrfach-Kaskadenspülen bei begrenztem Platz in der Behandlungsanlage

Beschreibung
In vorhandenen Anlagen ist der Einsatz einer größeren Anzahl von Spülbehältern aus Platzgründen oft nicht durchführbar. In solchen Fällen ist vielleicht der Einsatz von sogenannten externen Kaskaden (wo die Kaskaden außerhalb der Behandlungsanlage sind) möglich. Dabei befindet sich nur ein Spülbehälter pro Verfahrensschritt in der Behandlungslinie. Jeder Spülbehälter ist mit mehreren externen Behältern verbunden, die nach dem Kaskadenprinzip betrieben werden. Die Werkstücke oder Substrate werden in den Spülbehälter gebracht und nacheinander mit dem Wasser der jeweiligen Spülstufe beaufschlagt und so zunehmend sauberer. Das Spülen kann durch Sprühen erfolgen oder durch Tauchen der Werkstücke oder Substrate, wenn der Behälter mit Wasser gefüllt wird. Abbildung 4.14zeigt ein Sprühspülsystem, bei dem der Inhalt des ersten Vorlagebehälters aufkonzentriert wird. Das Konzentrat wird in die Prozesslösung zurückgeführt und das saubere Diluat in den ersten Vorlagebehälter. Techniken zum Aufkonzentrieren sind in Abschnitt 4.7.11 beschrieben.

Abbildung 4.14: Externes Kaskadensystem: Einfach-Spülabteil mit externer Kaskade und Konzentratrückgewinnung

Betriebsdaten
Verursacht Qualitätsprobleme, wenn das Spülwasser Feststoffpartikel enthält, insbesondere bei alkalischem Wasser.

Referenzliteratur
[104, UBA, 2003], [113, Österreich, 2003].

4.7.11 Steigern der Austragsrückgewinnungsrate und Schließen des Stoffkreislaufs

Wo die für eine angemessene Spülung erforderliche Wassermenge (zur Erreichung der Prozessstabilität und der Produktqualität) die Verdunstungsverluste übersteigt und Rückgewinnungsraten von >90 % erwartet werden, muss die Wassermenge im Austragsrückgewinnungssystem verringert werden. Dies kann durch eine Kombination von Techniken erreicht werden.

In einigen Fällen kann der Austrag durch Anwendung einer passenden Kombination von Techniken soweit zurückgewonnen werden, dass der Kreislauf für die Prozesschemikalien geschlossen ist. Das Schließen des Kreislaufs bezieht sich auf die Prozesschemie einer Stufe in der Linie, nicht auf die ganze Anlage oder die Einrichtungen.

Geschlossener Kreislauf bedeutet nicht Abwasserfreiheit, denn es können noch geringe Abgaben aus der Behandlung der Prozesslösung und aus Spülwasserkreisläufen anfallen (wie etwa bei der Regeneration der Ionenaustauscher). In Wartungsperioden könnte es vorkommen, dass der Kreislauf nicht geschlossen werden kann. Es kann auch Abfall entstehen und Gase/Dämpfe, die mit der Abluft abgeführt werden. Das Abwasser kann wahrscheinlich auch aus anderen Teilen der Behandlungsanlage stammen, wie aus Spülen nach Entfetten und Beizen.
Die Steigerung der Austragsrückgewinnung kann am besten zusammen mit anderen Verfahren und Maßnahmen, wie etwa der Kreislaufführung und Wiederverwendung von Wasser, und einem Gesamtansatz für die Anlage in Betracht gezogen werden, siehe Betriebsdaten, unten.

Die Steigerung der Austragsrückgewinnung und das Schließen des Stoffkreislaufs erfordern Techniken zum:

- Reduzieren des Austrags, siehe Abschnitt 4.6,
- Reduzieren des Spülwassers (wie durch Kaskaden- und/oder Sprühspülen) bei der Austragsrückgewinnung, siehe Abschnitt 4.7,
- Aufkonzentrieren des zurückzuführenden Austrags oder Herstellen von Lösungen, z. B. durch Ionenaustausch, Membrantechniken oder Verdampfung/Verdunstung, siehe Abschnitt 4.10. Das Wasser, das beim Aufkonzentrieren anfällt (wie durch Verdampfen), kann oftmals als Spülwasser wiederverwendet werden.

Beispielhafte Techniken für diesen Zweck sind z. B.:

- Hinzufügen einer Ökospüle
- Verdunstung unter Ausnutzung der überschüssigen verfahrensimmanenten Energie
- Verdunstung durch zusätzliche Energiezufuhr (in einigen Fällen Unterdruck)
- Elektrodialyse
- Umkehrosmose

Das Prinzip der Wasserabtrennung und Aufkonzentrierung von Chemikalien wird in Abbildung 4.15 gezeigt. Das Konzentrat (Retentat) wird zum Auffüllen der Behandlungslösung genutzt, während das Kondensat (Diluat) als Spülwasser wieder verwendet wird.

Abbildung 4.15: Spülwasser- und Chemikalienrückgewinnung durch Aufkonzentrieren

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Siehe Allgemeiner für die Umwelt erreichter Nutzen, Abschnitt 4.7.10.

Mit dem Schließen des Stoffkreislaufs wird für die Rohstoffe ein hoher Nutzungsgrad erreicht, insbesondere kann/können:

- der Rohstoff- und Wasserverbrauch (und damit Kosten) gesenkt werden,
- mit einer Vorbehandlung am Anfallort niedrige Emissionswerte erreicht werden,
- der Bedarf an end-of-pipe-Abwasserbehandlungen (z. B. Entfernung des Nickels von Kontakten durch zyanidhaltiges Abwasser) verringert werden,
- der allgemeine Energieverbrauch abgesenkt werden, wenn es in Verbindung mit Verdunstung von Wasser anstelle von Kühlsystemen angewandt wird,
- der Verbrauch an Chemikalien für die Behandlung rückgewonnener Stoffe gesenkt werden, die hätten eingesetzt werden müssen, wenn der Austrag mit dem Abwasser abgeleitet worden wäre,
- der Verlust an schwer abbaubaren Stoffen, dort wo sie angewandt werden, wie etwa PFOS, reduziert werden.

Medienübergreifende Aspekte
Siehe Allgemeine Anwendbarkeit, Abschnitt 4.7.10.
Die Standzeit von Prozesslösungen kann durch die Rückführung von Verunreinigungen verkürzt werden, was zusätzliche Wartung erfordern kann.
Techniken zum Aufkonzentrieren erfordern Energieaufwand, obgleich er für solche Prozesse weniger bedeutend ist, die durch elektrochemische Prozesse erwärmt werden, wie z. B. sechswertiges Chrom(VI). Energie wird auch zum Pumpen und bei Hochdruckfiltertechniken benötigt.
Chemikalien werden bei einigen Konzentrationstechniken, wie dem Ionenaustausch benötigt.

Betriebsdaten
Siehe einzelne Techniken, Abschnitt 4.7.10.1 bis Abschnitt 4.7.10.4.

Es ist gute betriebliche Praxis, die Austragsrückgewinnung im Zusammenhang mit anderen Möglichkeiten für die Gesamteinrichtung zu betrachten. Dies kann die Zusammenführung zueinander passender Ströme aus verschiedenen Prozessen zur Reinigung und Rückgewinnung mit einschließen.

Anwendbarkeit
Die Steigerung der Austragsrückführung wird in großem Maße praktiziert. Manche Techniken erfordern zusätzlich Energie, was Kosten bedeutet. Bei Einsatz von Verdunsteranlagen können diese Kosten durch Einsparungen an Kühlenergie sowie Rückführung ausgetragener Prozesschemikalien ausgeglichen werden. Der Chemikaliengehalt im zu behandelnden Spülwasser beeinflusst die Auswahl passender Techniken gleichermaßen.

Die Schließung des Stoffkreislaufs wurde bei einigen Verfahren erfolgreich erreicht und zwar beim:

- Edelmetallbeschichten,
- Kadmieren,
- Vernickeln in Trommeln,
- Verkupfern, Vernickeln und sechswertigen Verchromen, dekorativ auf Gestellen,
- sechswertigen dekorativen Verchromen,
- sechswertigen Hartverchromen,
- Kupferätzen von gedruckten Schaltungen.

Die Art des installierten Systems wird von der vorhandenen Infrastruktur, der Anlage und der Art des Verfahrens abhängen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Siehe „Allgemeine Anwendbarkeit“, Abschnitt 4.7.10. Diese werden standortspezifisch sein. Kapital- und Betriebskosten der Techniken können durch die gesteigerte Rückgewinnung von Verfahrenschemikalien, die >95 % betragen können, ausgeglichen werden. Diese Techniken können darüber hinaus die Betriebs- und/oder Investitionskosten einer Abwasserbehandlungsanlage vermindern. Zusätzliche Behandlungsschritte verursachen jedoch eine Reduzierung des Anlagendurchsatzes.

Berechnungen beim Planen können durch Softwaretools unterstützt werden, siehe Abschnitt 4.14 und Anhang 8.11.

Gründe für die Einführung
Siehe „Allgemeine Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen“, Abschnitt 4.7.10.
Reduzierte Kosten.

Anlagenbeispiele
Siehe einzelne Techniken, Abschnitt 4.7.10.1 bis Abschnitte 4.7.10.4 und 4.7.11.5 sowie Referenzanlagen K and L, Anhänge 8.5.8 und 8.5.9).
Bodycote, Uxbridge, GB (früher West Middlesex Plating)
Merrydale, Wednesbury, GB

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 104, UBA, 2003], [18, Tempany, 2002, 48, Frankreich, 2003, 49, Frankreich, 2003, 55, Frankreich, 2003, 113, Österreich, 2003, 162, USEPA, 2000]

4.7.11.1 Hinzufügen eines Ökospül-Behälters

Beschreibung
Wie eine Ökospüle arbeitet, ist in Abschnitt 4.7.4 beschrieben. Durch diese allein können bis zu 50 % des Austrags zurückgewonnen und das Erreichen von Gesamtrückgewinnungsraten über 50% unterstützt werden. Die Gesamtrate kann mit 50 % der Werte aus Tabelle 4.8 berechnet werden, z. B., Dreifach-Standspülen bei der Trommelbehandlung:

$$Rc_{R\ gesamt} = 50\ \% + 0.5(40)\ \% = 70\ \%,$$

Entsprechend einem Anstieg um 75 % und einer Verringerung des Spülwassers um >20 %.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Ein Öko-Spülbehälter kann dort in Betracht gezogen werden, wo andere Möglichkeiten nicht zur Verfügung stehen bzw. als Teil einer mehrstufigen Spültechnik.

Medienübergreifende Aspekte
Siehe Abschnitt 4.7.4

Betriebsdaten
Siehe Abschnitt 4.7.4. Ein Öko-Spülbehälter beansprucht sowohl zusätzlich Platz in der Behandlungsanlage als auch das Einprogrammieren einer zusätzlichen Behandlungsstation in automatischen Anlagen.

Anwendbarkeit
Ein Öko-Spülbehälter beansprucht Platz in der Behandlungslinie.
Kann zur Minimierung des Chemikalieverbrauchs in Metallelektrolyten dienen und zwar dort, wo der Metallgehalt und der Gehalt anderer Ionen durch Zugabe von Salzen aufrechterhalten werden muss. Bei manchen Verfahren kann Vortauchen zu Problemen führen, siehe Abschnitt 4.7.4.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Siehe „Allgemeine Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen“, Abschnitt 4.7.1.

Gründe für die Einführung
Siehe „Allgemeine Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen“ Abschnitt 4.7.1.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002] [113, Österreich, 2003]

4.7.11.2 Verdunstung durch Ausnutzung des internen Energieüberschusses

Beschreibung
Atmosphärische Verdunstung wird mit der überschüssigen Wärme ermöglicht, die im Prozess freigesetzt wird[14]. Die für die Verdunstung verfügbare Energiemenge entspricht grob der Energie die im Prozessbehälter als Wärmeenergie freigesetzt wird; auf diese Weise ist das System energieautark.

Verdunstung aus der Prozesslösung findet statt bei:

- erhöhter Behandlungstemperatur, wie etwa >80 °C für stromloses Nickel und >55 °C für elektrolytisch Nickel und Phosphatieren bei >90 °C (siehe Abbildung 4.16)
- Verdunstungskühlung der Prozesslösung, um die Arbeitstemperatur konstant zu halten, wie z. B. beim zyanidischen Trommelverzinken bei <25 °C, Glanzchrom bei 40 °C und Hartchrom bei 60 °C

Die Verdunstung von 1 Liter Wasser erfordert etwa 0,7 kWh[15]. *(*

[14] *Im englischen Text ist die geringe Sstromausbeute als Ursache für die Wärmezufuhr in den Elektrolyten durch den Galvanisiertromaufgeführt. Das ist irreführend, Die sachliche Klarstellung findet siehe* **ERRATUM***“zu 4.7.11.2“. Anm. d. Ü.*

[15] *Die im englischen Text genannten 1,4 kWh/l sind falsch. Anm. d. Ü.*

Abbildung 4.16: Spezifische Wasserverdunstung aus Prozesslösungen bei Absaugung am Behälter

Die Verdunstungsverluste können für das vorhergehende Beispiel wie folgt als Betriebsparameter berechnet werden:

Gestellbehandlung

- Oberfläche des Elektrolyten 6 m²
- Wasserverdunstung bei 60 ° 5,5 l/m²h
- Wasserverdunstung 33 l/h

Trommelbehandlung

- Behandlungsenergie Trommel 2,5 kWh
- Gesamte Behandlungsenergie 25 kWh
- Äquivalente Wasserverdunstung 35 l/h

Ein Rechenbeispiel ist in Anhang 8.11 für Trommelverzinkung zu finden und Beispiele sind in Anhang 8.5 dokumentiert.

Spülwasser kann in der der Wasserverdunstung entsprechenden Menge dem Prozessbehälter in Form von verdünnter Prozesslösung zugeführt werden. Die Rückgewinnungsrate hängt direkt von der Konzentration der Prozesschemikalien im Spülwasser ab und diese wiederum von der gewählten Spültechnik. Eine Auswahl entsprechender Techniken ist unten aufgelistet.

Selbst für den Fall, dass keine nennenswerte Verdunstung stattfindet, gibt es eine Technik zur Austragsrückgewinnung, die in Abschnitt 4.7.4 beschrieben wird.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Höhere Austragsrückgewinnung.
Kann für spezielle Prozessschritte Teil der Stoffkreislaufschließung sein.

Medienübergreifende Aspekte
Reduzierung des Bedarfs an Kühlsystemen.
Bei höheren Betriebstemperaturen können sich in manchen Prozessen aggressive Dämpfe bilden. Die Absaugung der Prozessdämpfe ist Teil der Verdunstung. Die abgesaugte Luft muss gegebenenfalls gewaschen werden. Die Waschflüssigkeit kann in einer typischen Abwasseranlage behandelt werden. Abbauprodukte reichern sich an, weshalb zusätzliche Wartung der Lösung erforderlich ist.

Betriebsdaten
Bei Prozesslösungen, die bei erhöhten Temperaturen arbeiten und/oder denen Energie durch den Galvanisierstrom zugeführt wird, ist die Verdunstung höchst willkommen. Dies trifft z. B. auf Chrom-VI-elektrolyte zu. In Verbindung mit Mehrfach-Spülen (in der Praxis bis zu fünf Spülstufen) kann das Verfahren fast abwasserfrei betrieben werden. Ausreichende Verdunstung kann auch schon bei Raumtemperatur auftreten. Bei der Cr(VI)-Verchromung wird die aus der Behandlungslösung in die Spülen ausgetragene Chromsäure praktisch vollständig in die Lösung zurückgeführt. Geringe Chromsäureverluste sind durch die Abluft und die Elektrolytregenerierung zu erwarten.

Verdunstung kann durch Lufteinblasen und/oder einen Verdunster, der die Oberfläche vergrößert, verstärkt werden (siehe Abschnitte 2.7.4, 2.7.5 und 4.7.11.3).

Anwendbarkeit
Bei allen Prozesslösungen, denen Energie durch den Galvanisierstrom zugeführt wird und die durch Verdunstung gekühlt werden (siehe Abschnitt 4.4.4.2). Cr(VI)-Elektrolyte eignen sich für diese Technik besonders.

Kann auch bei chemischen Prozesslösungen mit hoher Reaktionswärme eingesetzt werden.

Regionale Wettergegebenheiten können die Anwendbarkeit beeinträchtigen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Erfordert geringen oder keinen Kapitaleinsatz, wenn die Prozesstemperatur durch natürliche Verdunstung aufrechterhalten werden kann.

Gründe für die Einführung
Siehe „Allgemeine Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen“, Abschnitt 4.7.10.

Anlagenbeispiele
Siehe „Referenzanlagen“ in Anhang 8.5

Referenzliteratur
[18, Tempany, 2002, 104, UBA, 2003], [124, Deutschland, 2003] [113, Österreich, 2003].

4.7.11.3 Verdampfung durch Einsatz zusätzlicher Energie mit einem Verdampfer

Beschreibung
In elektrochemischen Anlagen werden Verdampfer zur Aufkonzentrierung von Spülwasser[16] eingesetzt, das dem Behandlungsbehälter zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten zugeführt werden kann. Die üblichen industriell eingesetzten Verdampfer arbeiten bei Temperaturen zwischen 20 und 100 °C und bei Unterdruck zwischen 0,1 und 1 bar. In der Regel sind die in Galvaniken eingesetzten Verdampfer mit einer Wärmerückgewinnung ausgerüstet (Vakuumverdampfer mit Brüdenkondensation und Wärmepumpe) und benötigen 150 – 200 kWh/m³ verdampften Wassers[17].

Das Prinzip von (natürlicher) Verdunstung (siehe Abschnitt 4.7.11.2) und Verdampfung ist ungefähr gleich. Der Verdampfer ist jedoch in der Praxis universeller einsetzbar, da er an die Prozessbedingungen angepasst werden kann (siehe Abschnitte 2.7.4 und 2.7.5)

[16] *Zum Aufkonzentrieren von Spülwasser siehe* ERRATUM *„zu 4.7.11.3“*

[17] *Da die erforderliche Verdampfungswärme als Kondensationswärme zurückgewonnen wird, stellt die von der Vakuumpumpe und dem Kompressor der Wärmepumpe benötigte Energie den eigentlichen Energiebedarf des Prozesses dar. (Anm. d. Ü.)*

Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der Austragsrückführung unter Einsatz eines Verdampfers

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Siehe „Allgemein erreichter Nutzen für die Umwelt“, Abschnitt 4.7.10.

Medienübergreifende Aspekte
Zusätzliche Energie in der Größenordnung von 150 – 200 kWh/m^3 Wasser wird in Verdampfern für den Kompressor der Wärmepumpe und zur Unterdruckerzeugung verbraucht.

Um zu verhindern, dass ggf. geringfügig verunreinigter Wasserdampf abgesaugt wird, muss der Ansaugstutzen der Vakuumpumpe hinter der Kondensationszone angeordnet werden.

Betriebsdaten
Beim Eindampfen verdünnter Elektrolyte bei normaler Siedetemperatur von Wasser können organische Zusätze des Elektrolyten zerstört werden. Deshalb wurden Vakuumverdampfersysteme entwickelt, die bei Unterdruck und entsprechend niedrigeren Siedetemperaturen arbeiten.

Anwendbarkeit
Die Prozesslösungen müssen thermisch stabil sein

Vakuumverdampfer sind nicht von einem Energieüberschuss in der Prozesslösung abhängig (siehe Abschnitt 4.7.11.2); dennoch arbeiten sie effektiver bei erhöhten Temperaturen der Prozesslösung.

Alle Prozesschemikalien müssen vor der Einführung des Systems auf ihre Eignung in einem Verdampfersystem getestet werden, um sicher zu sein, dass die Investition richtig ist.

18

Verdampfer[19] werden zur Aufkonzentrierung der Spülwässern nach saurer oder zyanidischer Verzinkung, Vernickelung und Kadmierung oder der jeweiligen Prozesslösung selbst verwendet. Bei Verzinkungselektrolyten besteht die Neigung zur Schaumbildung, was eine besondere Behandlung erfordert.

Verdampfer werden in zunehmendem Maße zur Elektrolytrückgewinnung aus Spülwässern genutzt. Die Stoffkreisläufe können mit einem Verdampfer vollständig geschlossen werden, da er eine nahezu vollständige Elektrolytrückführung mit Spülwasser ermöglicht.

[18] Die an dieser Stelle im englischen Text erwähnte Abhängigkeit von hlimatischen Bedingungen ist für Verdampfer irrelevant. Anm. d. Ü.

[19] Vakuumverdampfer warden für das an dieser Stelle im englischen Text erwähnte Aufkonzentrieren von Chromelektrolyten in aller Regel nicht genutzt, Anm. d. Ü.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Siehe „Allgemeine Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen“, Abschnitt 4.7.10.

Der Einbau eines Verdampfers, üblicherweise zusammen mit einem Vorlagebehälter, verursacht Investitionskosten. Zusätzlich entstehen Energiekosten. Kostenersparnisse ergeben sich aus der Stoffrückgewinnung, verringertem Verbrauch an Abwasserbehandlungschemikalien und in einigen Fällen reduzierten Investitionskosten für eine Abwasserbehandlungsanlage.

Die Wirtschaftlichkeit von Stoffrückgewinnung und reduziertem Wasserbedarf können mit den Daten dieses Abschnitts zusammen mit den spezifischen Anlagendaten gegen die Kosten für die höhere Anzahl an Spülbehältern in einer Spülstufe, Erweiterungen der Anlage usw. aufgerechnet werden. Sie kann auch unter Verwendung von Softwaretools zur Optimierung der Anlage für die Beispiele Spülen nach Reinigen, nach Beizen, nach elektrolytisch Entfetten und nach dem Metallabscheiden in Verbindung mit erzwungener Verdunstung sowie nach der Passivierung berechnet werden, siehe Abschnitt 4.1.4 und Anhang 8.11.

Gründe für die Einführung
Siehe „Allgemeine Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen“, Abschnitt 4.7.10.

Anlagenbeispiele
Frost Electroplating Ltd, Birmingham, GB; Merrydale, Wednesbury, GB, Sikel N.V. Genk, Belgien, Disflex France (Breuil le sec), TMN (Notre Dame de Gravenchon), Frankreich, ACRODUR (Carrière sur Seine), Frankreich (siehe Abschnitt 4.7.11.6).

Referenzliteratur
[18, Tempany, 2002, 104, UBA, 2003], [119, Eurofer, 2003], [124, Deutschland, 2003], [124, Deutschland, 2003], [119, Eurofer, 2003, Tschechische Republik, 2003 #116].

4.7.11.4 Elektrodialyse

Beschreibung
Die Elektrodialyse ist ein Membranverfahren, bei dem ein elektrisches Feld einen Stofftransport erzwingt. Anionen und Kationen werden durch ein angelegtes elektrisches Feld in Zellen, die abwechselnd mit anionen- und kationenpermeablen Membranen bestückt sind, aus Lösungen entfernt. Sie wird sowohl für die Aufkonzentrierung verdünnter Lösungen als auch für die Wasserentsalzung eingesetzt.

Anmerkung.: M^+ = Kation, A^- = Anion

Abbildung 4.18: Verfahrensprinzip der Elektrodialyse
[104, UBA, 2003]

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verringerter Wasserverbrauch.
Gesteigerte Austragsrückgewinnung.

Medienübergreifende Aspekte
Verbraucht Energie.

Betriebsdaten
Um eine lange Standzeit der Membranen zu erhalten,

- müssen die Membranen durch eine Vorfilterstufe vor mechanischer Verunreinigung geschützt,
- muss eine Verstopfung der Membranen durch organische Stoffe (wie Öle) verhindert werden,
- kann das Verstopfen der Membranoberflächen durch regelmäßiges Spülen und Wechsel der Polarität (Umpolung) vermieden werden.

Anwendbarkeit
Ist in der Oberflächenbehandlung zur Rückgewinnung von Nickelsalzen aus dem Spülwasser eingesetzt worden.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Kriterien für eine wirtschaftliche Anwendung der Elektrodialyse sind die Betriebs-Standzeit der Membranen, der Wirkungsgrad der Anlage beim Trennen der Komponenten und die Ausbeute pro kWh.

Referenzliteratur
[104, UBA, 2003], [113, Österreich, 2003, 162, USEPA, 2000].

4.7.11.5 Umkehrosmose – Galvanisieren bei geschlossenem Stoffkreislauf

Beschreibung
Die Umkehrosmose (RO) nutzt ein hydrostatisches Druckgefälle an einer semipermeablen Membran, um Wasser aus einer Salzlösung abzutrennen. Der aufgewandte Druck übersteigt den osmotischen Druck der zugeführten Lösung und zwingt das Wasser, aus der konzentrierten in die verdünntere Lösung zu fließen; das ist die Umkehr der natürlichen osmotischen Diffusion. Gelöste Stoffe werden an der Membran zurückgehalten. Viele mehrwertige Ionen können zu über 99% zurückgehalten werden. Einwertige Ionen haben charakteristische Rückhalteraten in der Größenordnung von 90 - 96%.

Abbildung 4.19: Umkehrosmoseanlage
Menoni S.A. und Agence de l'eau Seine-Normandie

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Die Umkehrosmose wird benutzt, um Spülwässer aufzukonzentrieren und Stoffe zurückzugewinnen und Abwasser sowie Rohwasser oder im Kreislauf geführtes Wasser zu behandeln.

Medienübergreifende Aspekte
Der Einsatz der Umkehrosmose erfordert Energie.

Betriebsdaten
Die Umkehrosmose wird in der Oberflächenbehandlungsindustrie zur Spülwasserreinigung und zur Stoffrückgewinnung aus Spülwässern genutzt. Sie wurde auch schon zur Reinigung von Rohwasser und Erzeugen entsalzten Wassers hoher Qualität zum Spülen und zum Ansetzen von Elektrolyten eingesetzt. Abbildung 4.19 zeigt eine Umkehrosmoseanlage für Spülwasseranwendungen. Umkehrosmose wurde einschließlich der Trennung von ausgetragenen Galvanochemikalien aus Spülwasser hauptsächlich bei Vernickelungsverfahren (Sulphamat-, Fluoborat- Wattsches Nickel und Glanznickel) angewandt. Andere Anwendungen schließen Kupfer (sauer und zyanidisch) und sauer Zink mit ein. Vor kurzem wurde die RO erfolgreich bei chromathaltigem Spülwasser eingesetzt. In typischer Bauart wird die RO-Anlage im Kreislauf mit der ersten Spüle nach dem Galvanisieren betrieben. Der Konzentratstrom wird dem Elektrolyten zugeführt, das Permeat fließt in die Schlussspüle zurück. Die Umkehrosmose wird allgemein zur Wasserbehandlung (mit und ohne Ionenaustauscher) eingesetzt, wenn Wasser hoher Qualität aus Wasser mit hohem Feststoffgehalt erzeugt werden soll. In der Oberflächenbehandlungsindustrie entwickelt sich die Umkehrosmose zu einer wichtigen Anwendung für das Wasser-Recycling in großem Maßstab.

Die Leistung aller Membranen auf Polymerbasis nimmt mit der Zeit ab und der Permeatfluss (Flux) sowie die Rückhalteleistung werden verringert. RO-Membranen sind anfällig gegen Fouling durch organische Stoffe, Wasserhärte und gelöste Feststoffe im Zustrom oder gegen Stoffe, die beim Betrieb ausfallen. Durch den Einbau von Vorfiltern im Zustrom lassen sich die Feststoffe beherrschen. Eine Änderung der Betriebsparameter, wie etwa des pH-Werts, kann Ausfällungen verhindern. Oxidierende Chemikalien wie Peroxide, Chlorverbindungen und Chromsäure, können Polymermembranen zerstören. Saure und alkalische Lösungen mit Konzentrationen über 0.025 mol können auch Membranen zersetzen. In den meisten Fällen hat die Lösung im Zustrom einen erheblichen osmotischen Druck, der durch den hydrostatischen Druck überwunden werden muss. Dieser Druck grenzt die praktische Anwendung dieser Technik auf Lösungen mit einem Gesamtfeststoffgehalt von weniger als etwa 5000 ppm ein. Im Konzentrat müssen die spezifischen Ionengehalte unter dem Produktlöslichkeitspunkt gehalten werden, um Ausfällung und Fouling zu verhindern. Ionen unterscheiden sich in Bezug auf den Rückhalteanteil. Manche Ionen, wie Borate, zeigen relativ geringe Rückhalteraten bei herkömmlichen Membranen.

Anwendbarkeit
Siehe „Betriebsdaten“.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Siehe „Anlagenbeispiele“, unten. Die Amortisationszeit kann kurz sein (siehe Anlagenbeispiel, BGT Eindhoven).

Gründe für die Einführung
Stoffrückgewinnung, Wasserrückgewinnung, reduzierte Investitions- und Betriebskosten in einer typischen Abwasserbehandlungsanlage.

Anlagenbeispiele
BGT Eindhoven, Niederlande.
Disflex France, Breuil le Sec, Frankreich.

Die folgenden Daten gelten für eine Anlage bei der Firma Disflex France:
Dort wird Nickel unter einer dekorativen Chromschicht auf einem flexiblen Grundmaterial abgeschieden.

Für die Rückgewinnung wird Spülwasser der ersten Kaskadenspüle genommen. Dieses Wasser enthält wegen des Austrags viel Nickel. Es wird über Aktivkohle in einen Stapelbehälter geleitet, bevor es mit 20 bar Druck durch die Umkehrosmoseanlage gepumpt wird. Die rückgewonnene Nickellösung (Retentat) wird in den Elektrolyten zurückgeführt und das Wasser (Permeat) wird in die erste Stufe der Spülkaskade zurückgeführt.
Prozessbedingungen:

- Temperatur Ni-Elektrolyt: 60 °C
- Volumen: 6000 l
- Nickelkonzentration: 80 g/l
- Fünffach-Kaskadenspüle, Volumen: 5Behälter zu 400 Liter
- Volumen Stapelbehälter (nach Aktivkohle und vor Umkehrosmose): 300 Liter

Nickelkonzentration in den einzelnen Spülstufen zur Beurteilung der Wirksamkeit des Systems:

- Elektrolyt Ni = 80g/l
- Spüle 1 Ni = 6.3 g/l
- Spüle 2 Ni = 1.6 g/l
- Spüle 3 Ni = 0.54 g/l
- Spüle 4 Ni = 0.250 g/l (250 mg/l)
- Spüle 5 Ni = 0.065 g/l (65 mg/l)

Die Umkehrosmoseanlage ist nicht groß, sie umfasst 2 Membranblöcke, jeder 1 m lang

Nutzen
Rückgewinnung von Ni-Elektrolyt, sowohl von Metall als auch anderen Zusätzen.
Reduzierte Abwasserbehandlungskosten.
Reduzierter Wasserverbrauch.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Für dieses Beispiel:

- Bedarf an elektrischer Energie für die Pumpe: 2,5 kWh
- Wartungskosten für die Membranen (Wechsel und Reinigen): EUR 2.000 in 3 Jahren
- Überwachung des Systems (Zeit und Personal), Niveauüberwachung und Filterreinigung: 1 Stunde pro Tag
- Kosten der Umkehrosmoseanlage: EUR 30.000.

Andere Gründe für die Einführung
Es gibt keinen Nickelverlust über Abfall oder Abwasser. Das gesamte eingekaufte Nickel wird abgeschieden, deshalb ist der Wirkungsgrad 100%.

Verbesserte Qualität der Produkte wegen verbesserter Spülung

Referenzliteratur
[55, Frankreich, 2003, 162, USEPA, 2000, 166, RIZA, 2004].

4.7.11.6 Elektrolytische Verchromung – Galvanisieren bei geschlossenem Kreislauf

Beschreibung
Galvanisieren mit Cr(VI) kann bei geschlossenem Chromsäurekreislauf durchgeführt werden. Dies wird durch eine Kombination von Kaskadenspülen und einem Verdunster erreicht, der ein Gleichgewicht zwischen Spülwassereinsatz und Wasserverdunstung herstellt.

Kationen, die sich im Elektrolyten anreichern werden durch Ionenaustausch entfernt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Cr(VI) oder andere Stoffe gelangen nicht ins Abwasser. Das minimiert die Kapitalkosten sowie den Chemikalien- und Energieverbrauch bei der Behandlung.

Chromsäure und andere Komponenten (wie Entschäumungsmittel, z. B. PFOS) werden in den Prozess zurückgeführt.

Medienübergreifende Aspekte
Cr(VI)-Elektrolyte sind durch Kationen der Basismetalle und Chrom (III)-Ionen verunreinigt. Diese Verunreinigungen müssen auf niedrigem Konzentrationsniveau gehalten werden, um die Verchromung nicht zu beeinträchtigen.

Um die Verdunstung zu unterstützen, wird Energie aufgewandt.

Betriebsdaten[20]
Auf den Chromelektrolyten folgt eine Gegenstrom-Kaskadenspüle. Das Spülwasser wird über einen Kationenaustauscher geleitet (um Cr(III) und andere Kationen zurückzuhalten) und anschließend in einem Verdampfer aufkonzentriert, wodurch ein chromsäurereiches Konzentrat erhalten wird. Dieses wird dem Elektrolyten zugeführt, während das Destillat wieder zum Spülen verwendet wird.

Der Verdampfer reduziert das Spülwasser so weit, bis eine Konzentration von 250 – 280 g/l erreicht ist; Alternativ dazu kann eine mittlere Konzentration (120 g/l) eingestellt werden, die in den Elektrolyten zurückgeführt werden kann; die weitere Aufkonzentrierung erfolgt dann durch die natürliche Verdunstung. Die Anlagengröße hängt von der Menge der ausgetragenen Verunreinigungen ab. Die Verdampferleistung liegt im allgemeinen zwischen 60 und 200 l/h.

Die Metallkationen werden aus dem Spülwasser mittels Ionenaustauscher entfernt. Die Ionenaustauscherharze werden in einer chemisch/physikalischen Behandkungsanlage regeneriert.

Anwendbarkeit
Bei allen Verchromungsanlagen mit Cr(VI).

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Kapitalkosten sind von der vorhandenen Anlage und Einflüssen, wie der Notwendigkeit, Cr(VI)-Abfälle zu reduzieren, die Kapazität der Abwasserbehandlungsanlage zu vergrößern usw. abhängig. Die Kosten für Wartung und Energie sind höher.

Gründe für die Einführung

Anlagenbeispiele
Disflex France (Breuil le sec), TMN (Notre Dame de Gravenchon), ACRODUR (Carrière sur Seine).

Referenzliteratur
[48, France, 2003]

[20] Die im Folgenden beschriebenen Betreibsdaten beziehen sich auf eine wohl existierende, jedoch für Verchromung eher untypische Anlage, Der Regelfall ist hier der Einsatz einer Verdunsteranlege. Siehe ERRATUM „zu 4.7.11.6“. Anm. d. Ü.

4.7.12 Kombinieren von Techniken und anlagenumfassende Ansätze

Allgemeine Beschreibung
Techniken können innerhalb der Anlage in größerem Umfang in Kombination eingesetzt werden, um die umweltbezogenen Gesamtziele für die Anlage zu ereichen (siehe 4.1.1(a) und (b)).

In den vorhergehenden Abschnitten (4.4.5.3, 4.5, 4.6 und 4.7) werden einzelne Techniken beschrieben, die auf einem Verfahren oder einer Behandlungsanlage basieren, um

- den Wasserverbrauch durch Rückgewinnen und Wiederverwenden sowie
- den Stoffverbrauch durch Rückgewinnen und Wiederverwenden zu reduzieren.

Diese und andere Techniken können eingesetzt werden, um sowohl die o. g. Ziele für die gesamte Anlage zu fördern, als auch die Abwässer und die Abwasserbehandlung zu minimieren. Dies bedarf allerdings einer Gesamtbetrachtung, die z. B. folgendes berücksichtigt:

- Eine detaillierte Zielvorstellung
- Vorhandene Einrichtungen (einschließlich der Infrastruktur, wie etwa der bestehenden Abwasserbehandlungsanlage), bestehende oder geplante Verfahrensänderungen
- Zustand der Einrichtung, ob sie für die laufenden und geplanten Aufgaben geeignet ist
- Zwänge, die einen Wechsel notwendig machen, z. B. Einhaltung umweltbezogener Qualitätsnormen
- Kosten, einschließlich der noch ausstehenden Abschreibungen für die vorhandenen Einrichtungen.

Es gibt Zielkonflikte zwischen Maßnahmen an Einzelanlagen und zentralisierten oder Verbundsystemen für die Reinigung/Rückgewinnung. Eine Möglichkeit ist die Installation eines ortsfesten Rückgewinnungssystems (bestehend aus einer zentralen Umkehrosmose/Ionenaustauscher-Anlage für die Kreislaufführung von Spülwässern aus mehrere Behandlungslinien). Eine andere Verbundstrategie wäre, ein mobiles System zur periodischen Reinigung/ Rückgewinnung mehrerer Einzelanlagen. Zum Beispiel könnte eine einzige mobile Diffusionsdialyseanlage eingesetzt werden, um mehrere verschiedene Beizlösungen zu reinigen/ rückzugewinnen. Verbundstrategien können aus Gründen ihrer wirtschaftlichen Größe kostengünstiger sein, es sei denn, dass bedeutend höhere Anforderungen an die Verbindungen zwischen den Anlagen gestellt werden. Z. B. basiert eine typische Abwasserbehandlungsanlage auf der Verbindung aller Abflussströme (siehe Abschnitte 2.13.1 und 4.16). Einzelanlagensysteme können, teilweise oder insgesamt, höhere Flexibilität, Reservekapazität und Zuverlässigkeit bieten; zudem können sie kostengünstiger sein. In einigen Fällen können Techniken kombiniert werden, um einen abwasserfreien Betrieb (siehe Abschnitt 4.16.12) zu erreichen.

Beispiele für das Kombinieren von Techniken
Es gibt mehrere Techniken, die es ermöglichen, Wasser im Verfahren wieder zu verwenden oder die Endreinigung von Abwasser so durchzuführen, dass die Forderungen nach niedrigen Emissionen erfüllt werden, siehe Anhänge 8.5 und 8.11.

Beschreibung
Die Endreinigung von Abwasser durch Kationenaustauscher ist wirkungsvoller, wenn zuvor eine wirksame Metallentfernung (z. B. durch Fällung oder Elektrolyse) durchgeführt wird. Die Wirksamkeit von Kationenaustauschern hängt auch vom pH-Wert des Abwassers ab. Der optimale pH-Wert ist von Metall zu Metall verschieden [121, Frankreich, 2003].

Die Metallentfernung durch Elektrolyse kann am leichtesten im Abwasser aus den Spülstationen erreicht werden (siehe Abbildung 4.20, Abschnitt 4.7), wo es in konzentrierter Form vorliegt und nicht mit anderen Verunreinigungen vermischt ist. Elektrolysezellen mit hohem Wirkungsgrad verlängern die Standzeit des Austauscherharzes.
Eine Kombination von Elektrolyse und Wirbelschicht-Technologien kann für sich oder in Kombination mit semi-permeablen Membranen und Ionenaustauscher-Technologien für die

Metallrückgewinnung aus verunreinigten wässrigen Lösungen eingesetzt werden, siehe Abschnitt 4.12.1 (einige davon sind urheberrechtlich geschützt und patentiert).

Abbildung 4.20: Metallentfernung aus der Spüle vor dem Ionenaustausch
Chemelec cell, BEWT Environmental Services Ltd.

Erreichter Nutzen für die Umwelt

Man erhält niedrige Metallwerte im Abwasser.
Bietet die Möglichkeit, Spülwässer wieder zu verwenden.

Ionenaustauschersysteme benötigen nicht nur für die Austauscherkolonnen Platz, sondern auch für die Regenerieranlage. Sie erfordern ausreichende Fachkenntnisse, um die Regenerierung und die erzeugte Wasserqualität überwachen zu können. Für kleine Anlagen gibt es Systeme auf kommerzieller Basis, wo die Harzkolonnen von einem Lieferanten ausgetauscht werden, der die Harze in einer zentralen Anlage regeneriert.

Medienübergreifende Aspekte

Energieverbrauch insbesondere bei niedrigen Konzentrationen, es sei denn, es wird eine Zelle mit hohem Wirkungsgrad eingesetzt.

Betriebsdaten

Siehe Abschnitt

Anwendbarkeit

Breite Anwendbarkeit bei Edelmetallen und unedlen Metallen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Es gibt mehrere Parameter, die einen bedeutenden Einfluss auf die Kapitalkosten haben können, aber wesentlich sind die Belastung der Ionenaustauscher und der Grad der Metallverunreinigung. Eine Metallrückgewinnung in der Anlage vor dem Austauscher kann 95% des Metalls entfernen, das ansonsten den Ionenaustauscher belasten würde mit dem Ergebnis, dass die Zeit, nach der das Harz regeneriert werden muss, um das 20-fache verlängert wird (oder mit anderen Worten, die Harzmenge und deshalb die Größe und Kosten der Anlage können erheblich reduziert werden).

- Nennleistung:
  - <1 m^3/h bei 100 ppm GBP 25.000 (Juni 2003)
  - <3 m3/h bei 100 ppm GBP 47.000

Abwasserbehandlung: Einzelanlagen, deren Einbau nur geringe bauliche Maßnahmen erfordert (d. h. Rohrleitungskanäle und Fundamente), sind modular aufgebaut und werden für einen Bereich kontinuierlichen Abwasserdurchflusses von 0,5 bis 9,0 m^3/h Spülwasser geliefert. Die Kapitalkosten variieren in Abhängigkeit von der Anzahl der Behandlungsstufen vor dem Absetzbehälter und dem Grad der einzubauenden Prozessüberwachung sowie der Art der Abwasserableitung. Die Betriebskosten sind fast nur von den Kosten der Chemikalien abhängig, die für die Vorbehandlung (Säuren, Alkalien, Flockungsmittel usw.) benötigt werden.

- Nennleistung:
  - <0.5 m3/h GBP 11.000
  - <3 m3/h GBP 23.000
  - <9 m3/h GBP 38.000

Gründe für die Einführung
Wasserschutz-Richtlinien und -Gesetzgebung.

Anlagenbeispiele
Für Kadmiumrückgewinnung und Wasserwiederverwendung:

- South West Metal Finishing Ltd, Exeter, GB,
- Moores (Wallisdown) Ltd., Bournemouth, GB.

Für Abwasserbehandlung:

- C-TEC Ltd., Leighton Buzzard, GB,
- Ekkato Ltd. (Aluminium Thrakis), 19 300 Athen, Griechenland.

Wasserentsalzung wird in Deutschland in über 1500 Anlagen eingesetzt.

Referenzliteratur
[104, UBA, 2003, 110, BEWT, 2003], [12, PARCOM, 1992].

4.7.13 Abwasserfreier Betrieb

In manchen Fällen können Techniken kombiniert werden, um einen abwasserfreien Betrieb der Anlage oder eins Anlagenteils zu erreichen, siehe Abschnitt 4.16.12.

4.8 Sonstige Techniken zur Optimierung der Rohstoffnutzung

4.8.1 Überwachen der Konzentration von Verfahrenschemikalien

Beschreibung
Prozesslösungen werden in zunehmendem Maße unwirksam, wenn die Betriebskonzentration bestimmter Verfahrenschemikalien unter den Sollwert abfällt. Durch Nachdosieren der Chemikalien kann die Standzeit einer Lösung verlängert werden, siehe Abschnitt 4.1.2. Statistische Qualitätskontrollen und/oder andere Managementsysteme werden dabei häufig dazu genutzt. Ein Hauptproblem aber bleibt bestehen, nämlich, dass das Bedienungspersonal dazu neigt, mehr Chemikalien als notwendig nachzufüllen.

Wo möglich, ist die automatische Zudosierung die beste Möglichkeit, Genauigkeit und Zuverlässigkeit zu erreichen, sie ermöglicht regelmäßige Zugaben und vermeidet Konzentrationsschwankungen. Sie kann gesteuert werden durch Parameter, wie, Zeit, Temperatur, Durchflussmenge oder andere Führungsgrößen wie pH-Wert oder rH-Wert.
Bestehende Verfahren können bezüglich der Absenkung der Chemikalienkonzentration durch Chemikalienlieferanten oder durch eigene Fachleute optimiert werden; dies gilt insbesondere für die Chemikalien mit bedeutenden Auswirkungen auf Umwelt oder Gesundheit.

Es gibt zwei Fälle, zwischen denen unterschieden werden muss:

- Metalle: Das Gleichgewicht von den an der Anode gelösten und den an der Kathode abgeschiedenen Metallionen ist beim Galvanisieren theoretisch konstant, das gilt aber nicht in der Praxis, siehe Abschnitt 4.8.2. Bei der stromlosen Abscheidung eines Metalls oder beim Verwenden unlöslicher Anoden müssen die Metallionen in der Lösung in Abhängigkeit von der abgeschiedenen Menge und dem Austrag ersetzt werden.

- Prozesschemikalien: die Konzentration der übrigen Chemikalien in der Prozesslösung, wie Säuren, Basen, Salze, Glanzzusätze oder Puffersubstanzen, wird automatisch durch Elektrolytaustrag oder Abbau im Prozess verringert.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verlängerung der Standzeit der Prozesslösungen.

Reduzierung des Mehrverbrauchs an Chemikalien durch unkontrollierte Zugaben.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Betriebsdaten
Eine Messung der Hauptbestandteile der Prozesslösung ist in vorgegebenen Intervallen notwendig, um den Verbrauch, die Zersetzungsraten und die Zugaben überwachen zu können.

Die einzelnen Bestandteile der Prozesslösung werden nicht gleichmäßig verbraucht. Einzelne Bestandteile, die in höherem Maße verbraucht werden, müssen getrennt ergänzt werden. Die Zugabe einzelner Komponenten kann problematisch sein, wo dem Bedienungspersonal die einzelnen Stoffkomponenten nicht bekannt und im Handel nicht immer erhältlich sind. Chemikalienlieferanten können mit entsprechenden Hinweisen die Kontrolle der Bestimmungsgrößen unterstützen und Konzentrate zum Nachdosieren liefern. Das Nachdosieren kann auf empirischen Untersuchungen (Betriebserfahrung) beruhen und ist oft nur schwierig zu automatisieren.

Anwendbarkeit
Alle Prozesslösungen. Das Nachdosieren von Prozesschemikalien in die Originalzusammensetzung ist Teil der allgemeinen Verfahrenstechnik und überall in der Praxis anzutreffen

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Verlängert die Standzeit der meisten Prozesslösungen.
Verbesserte Qualität und Beständigkeit des Verfahrens.

Gründe für die Einführung
Siehe „Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen“. Häufig von den Abnehmern verlangt.

Anlagenbeispiele
Alle besuchten Standorte; z. B, SGI, Plaisir, Frankreich; Sikel N.V. Genk, Belgien; Corus, Llanelli, GB.

Referenzliteratur
[18, Tempany, 2002, 104, UBA, 2003].

4.8.2 Unterschiedliche Stromausbeuten an den Elektroden

Beschreibung
Man nimmt einfach an, dass bei der elektrolytischen Metallabscheidung die Metallionenkonzentration im Elektrolyten konstant ist, weil die von der Anode gelöste Metallmenge in gleichem Maße an der Kathode abgeschieden wird. In Wirklichkeit aber gibt es Unterschiede in der Stromausbeute an Anode und Kathode. Eine höhere anodische Stromausbeute führt zu einem Anstieg der Metallionenkonzentration. Das lässt sich bei einigen Elektrolyten, wie etwa in Nickel- und Zinklösungen, beobachten.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, mit diesem Problem umzugehen, die einzeln oder in Kombination angewandt werden können. Probleme werden unter „Anwendbarkeit“ behandelt:

- Wo es die Chemie des Elektrolyten erlaubt, werden unlösliche Anoden eingesetzt und die Metalle außerhalb des Arbeitsbehälters bei überwachter Lösungsdichte gelöst (siehe Einführung zu Kapitel 2, Elektrolysezellen und Reaktionen).
- Man ersetzt einige der löslichen Anoden durch Membrananoden mit eigenem Stromkreis.,
- Man setzt spezielle unlösliche Anoden ein, die es ermöglichen, die Lösungskonzentration im Gleichgewicht zu halten.
- Behandlung von Werkstücken oder Substraten, die höhere Schichtdicken verlangen.
- ‘Ausgalvanisieren’ auf Stahlblech.
- Entfernung von Anoden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Minimierung des Energieverbrauchs und des Abfalls, der durch Austrag von Metallionen aus dem Prozess entsteht.
Reduzieren der Metallabscheidung auf das verlangte spezifizierte Maß.
Reduzieren der Auswirkungen auf die Umwelt durch Nacharbeit wegen Überbeschichtung.

Medienübergreifende Aspekte
Zusätzliche Anlagenteile sind dann erforderlich, wenn externe Lösebehälter oder Membranstromkreise und/oder separat gesteuerte zusätzliche Stromkreise eingesetzt werden.

Betriebsdaten
Alle Techniken können die Prozessüberwachung verbessern, aber siehe „Anwendbarkeit“. Der Einsatz externer Ansetzbehälter oder Zugaben zum Prozess verlangen vermehrte Qualitätskontrollen für den Prozess und Wartungsaufwand.

Anwendbarkeit
In vielen elektrolytischen Prozessen, einschließlich Zink, können unlösliche Elektroden und externe Ansetzbehälter verwendet werden oder separate Lösungszugaben erfolgen. Ein inertes Anodensystem mit externem Ansetzen erfordert zusätzliche Investition, löst das Problem aber nachhaltig auf Zeit.
Die Behandlung von Werkstücken oder Substraten, die höhere Schichtdicken erfordern oder das ‘Ausgalvanisieren’ auf Stahlblech funktioniert nur bei löslichen Anoden; die ‘Stromausbeute’ kann dann zu hoch werden. Richtig ausgewogene Spezifikationen für die Werkstücke (d. h. Kombination von dünneren und dickeren Schichtdicken) muss sich nicht mit der Notwendigkeit decken, überschüssig gelöstes Metall zu entfernen; insbesondere trifft dies auf Lohnveredler zu.

Entfernen von Anoden: Hier ist die anodische Stromdichte zu berücksichtigen. Eine zu hohe Stromdichte kann zum Passivieren der Anoden und/oder vermehrter Zersetzung von Lösungsbestandteilen führen. Eine verringerte Stromdichte vermindert den Durchsatz und benötigt mehr Zeit zum Reduzieren der Metallionenkonzentration in der Prozesslösung.

Mit Ausgalvanisieren lässt sich kein Anodenmetall zurückgewinnen. Eine elektrolytische Selektivreinigung bei niederen Stromdichten kann jedoch eingesetzt werden, um unerwünschte Metallverunreinigungen zu entfernen, z. B. aus Nickelelektrolyten mit löslichen Anoden.

In der Praxis können unlösliche Anoden in Nickelverfahren nicht eingesetzt werden (siehe Abschnitt 2.5.2).

Membrananoden sind zerbrechlich; deshalb kann es unmöglich sein, diese Technik in Lohngalvaniken einzusetzen, wo sich Form und Größe der zu galvanisierenden Teile stetig ändern, die Membranen berühren und sie zerbrechen können. Membrananoden sind auch in der Stromdichte begrenzt.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Eine Investition in ein inertes Anodensystem mit externem Ansetzen oder der Einsatz von Membrananoden mit einem separaten Stromkreis macht sich üblicherweise durch Materialeinsparung und Verbesserung der Prozessqualität selbst bezahlt. Andere Möglichkeiten sind zwar kurzfristig billiger, aber mangelnde Langzeitbeständigkeit und Einsparungen können vor allem, wenn man sich darauf verlässt, zu mehr Qualitätsproblemen (und somit Kosten) führen, als dass sie sie lösen.

Gründe für die Einführung
Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.
Nachhaltige Verfahrenssicherheit und Reduzierung der Nacharbeit.

Anlagenbeispiele
Metal Colours, Slough, GB.; SIKEL N.V. Genk, Belgien.

Referenzliteratur
[18, Tempany, 2002] (mündliche Diskussionen mit TWG-Mitgliedern), [60, Hemsley, 2003, 73, BSTSA,], [119, Eurofer, 2003], [73, BSTSA,], [113, Österreich, 2003, 165, Tempany, 2004].

4.8.3 Polwechsel bei elektrolytischen Verfahren

Beschreibung
Die Polarität der Elektroden beim elektrolytischen Entfetten und Beizen wird in regelmäßigen Zeitabständen geändert.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduzierung des Rohstoffverbrauchs durch höheren Wirkungsgrad beim Galvanisieren. (?, Fr. d. Ü.)

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Anwendbarkeit
Bei neuen und vorhandenen Bandanlagen mit bipolaren Anoden.
In Gestell- und Trommelanlagen werden die Lösungen durch die Grundmetalle verunreinigt, weshalb zwei Behälter notwendig wären.
Bei bestimmten Grundmaterialien kann sich Wasserstoff entwickeln.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Für Bandbeschichtunganlagen beläuft sich die Anfangsinvestition auf EUR 0,015 bis EUR >0,8/t installierter Leistung mit Wartungskosten von EUR 0,001 bis 0,15/t.

Gründe für die Einführung
Wirksamkeit des Verfahrens und Produktqualität.

Anlagenbeispiele
Viele Durchlaufgalvanisieranlagen.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003].

4.9 Ersatzstoffe – Auswahl von Rohstoffen und Verfahren

Allgemeine Beschreibung
Bei der Oberflächenbehandlung wird eine große Auswahl an Chemikalien und Verfahren eingesetzt. Abschnitt 1.4.4. Anhang IV der IVU-Richtlinie verlangt, dass die Verwendung weniger gefährlicher Stoffe in Betracht gezogen wird [1, EC, 1996], was auch einer PARCOM-Empfehlung entspricht. Es kann daraus aber auch zusätzlicher Nutzen für die Umwelt gezogen werden, sei es in Verbindung mit dem Einsatz weniger gefährlicher Stoffe, sei es aus eigenem Interesse, wie

- geringerer Materialverbrauch sowohl im Prozess als auch bei der Behandlung von Abwasser und Abluft
- Energieeinsparung
- Wassereinsparung

Es gibt auch noch andere betriebliche und wirtschaftliche Gründe für den Ersatz, z. B.:

- Verbesserte Qualität und Zuverlässigkeit des Prozesses
- Kosteneinsparungen durch verminderten Aufwand bei der Abwasserbehandlung
- Kosteneinsparungen durch reduzierte Abluft und Abluftbehandlung
- Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz

Ersatz kann erreicht werden durch

- unmittelbaren Ersatz einer Substanz durch eine weniger gefährliche. Ein Beispiel dafür ist der Ersatz von EDTA oder NTA durch Derivate der Glykolsäure. Dafür gibt es in der Oberflächenbehandlung nur begrenzte Möglichkeiten,
- Ersatz einer Substanz durch unterschiedliche Verfahrenschemie oder -methoden. Dies kann da angewendet werden, wo es keinen unmittelbaren Ersatz gibt, z. B. Ersatz von zyanidischen durch alkalisch -zyanidfreie oder saure Zinklösungen. Unterschiedliche Beschichtungschemie zieht aber Behandlungen mit anderen Eigenschaften nach sich, selbst für die gleichen Materialien,
- Ersatz einer Substanz durch andere Oberflächenbehandlungsverfahren, wie der Einsatz von stromlos Nickel oder von Vakuumbedampfung mit Chrom statt einer Hartverchromung. Falls der Hauptbehandlungsschritt ersetzt wird, können die Eigenschaften der Endschicht eine unterschiedliche Qualität aufweisen.

Einige entscheidende Themen werden im Zusammenhang mit Substanzen, z. B. sechswertigem Chrom, diskutiert; die denkbaren Optionen schließen den Ersatz von Chemikalien und Prozessen mit ein. Andere Themen werden als Verfahrensarten diskutiert, wie etwa Entfetten.

Allgemein erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduzieren des Einsatzes gefährlicher Stoffe und der Menge, die nachfolgend in die Umwelt gelangen kann.
Andere Verbesserungen der umweltbezogenen Leistung wie Energiesparen, Erzeugung von weniger Abfall, weniger Lärm- oder Staub usw..

Allgemeine medienübergreifende Aspekte
Medienübergreifende Aspekte hängen von der einzelnen alternativen Technik ab. Manche können erhöhten Energieverbrauch (Dampfabscheidungstechniken), erhöhte Abfallerzeugung (sauer Zink) oder erhöhten Wasser- und Rohstoffverbrauch zur Folge haben.

Substitute können bei speziellen Anforderungen zu fehlerhaften Produkten führen (siehe „Allgemeine Anwendbarkeit“) was zu vermehrtem Ausschuss und Nacharbeit mit den daraus folgenden Auswirkungen auf die Umwelt führt (siehe Abschnitt 4.1.2).

Allgemeine Betriebsdaten
Siehe individuelle Beispiele der Abschnitte 4.9.1 bis 4.9.16.

Allgemeine Anwendbarkeit
In jedem Fall ist es wesentlich, die Veränderungen mit dem Abnehmer im Voraus zu besprechen. Es ist gute betriebliche Praxis, Änderungen ohne genaue Kenntnis der verlangten endgültigen Leistungsanforderungen, nicht durchzuführen. Wenn es nicht gelingt, diese Anforderungen zu ereichen, besonders ohne Vorwarnung, kann das zum Vertrauensverlust beim Kunden und erhöhtem Ausschuss führen. Um sicher zu sein, dass die Verfahren die verlangten Standards erreichen, wird beiden, dem Betreiber und dem Kunden geraten, Qualität und Leistung bezüglich der verlangten Spezifikation zu überwachen und Informationen darüber auszutauschen (siehe Abschnitt 4.3.1).

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Diese werden von Fall zu Fall angestellt. In einigen Fällen gibt es wirtschaftliche Anreize durch Energieeinsparungen usw..

Gründe für die Einführung
Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten sind Anlass, den Ersatz gefährlicher Stoffe durch weniger gefährliche Stoffe nachdrücklicher voranzutreiben, z. B. den Ersatz für sechswertiges Chrom.
Umweltgesetze, wie etwa die Wassergesetzgebung, die durch die OPSAR und PARCOM- Empfehlungen vorangetrieben wird, die Seveso II Richtlinie oder die VOC-Verordnung
Ersatzstoffe können kostengünstiger sein.

Anlagenbeispiele
SGI, Plaisir, Frankreich; Sikel N.V., Genk, Belgien.

Referenzliteratur
[11, Tempany, 2002, 18, Tempany, 2002](mündliche Diskussionen mit den TWG-Mitgliedern aus der Industrie bei Treffen vor Ort), [60, Hemsley, 2003] [12, PARCOM, 1992], [124, Deutschland, 2003].

4.9.1 Ersatz für EDTA und sonstige starke Komplexbildner

Beschreibung
Die Probleme, die starke Komplexbildner wie EDTA verursachen, sind in Abschnitt 1.4.4.5 beschrieben. Sie werden in großem Umfang in Prozesslösungen, zum Entfetten und Ätzen sowie bei der Fertigung gedruckter Schaltungen eingesetzt. Sie können durch schwächere, biologisch abbaubare Substanzen, wie denen auf Glykolsäurebasis, ersetzt werden. In Deutschland gibt es Alternativen, die zum Beizen und Reinigen eingesetzt werden.
EDTA wird auch in gewissem Umfang bei der Herstellung gedruckter Schaltungen bei der chemischen Verkupferung verwendet. Es gibt jedoch viele Möglichkeiten, EDTA zu ersetzen, einschließlich der sog. Direktgalvanisierungsverfahren (z. B. Tartrat-Komplex in der Kupferlösung), siehe Abschnitt 2.11.2.4.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduzierung der Löslichkeit von Schwermetallen in der Abwasserbehandlungsanlagen sowie Verhinderung der Remobilisierungvon schwermetallen in aquatischen Ökosystemen.

Medienübergreifende Aspekte
Ersatz oder Verminderung der EDTA-Menge reduziert den für die Zerstörung erforderlichen Energie- und Chemikalienbedarf.

Betriebsdaten
EDTA kann auch zerstört oder entfernt werden, siehe Anschnitt 4.16.8.

Anwendbarkeit
Herstellung gedruckter Schaltungen: Spezifikationen für die neueste Technologie können die Rückkehr zu EDTA erforderlich machen.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 12, PARCOM, 1992, 22, Fraunhofer, 2002] [124, Deutschland, 2003] [120, Finnland, 2003].

4.9.2 Ersatz und Reduzierung toxischer Netzmittel (NPE und PFOS)

Beschreibung
Es gibt zwei Familien von Problemstoffen, die toxisch und bioakkumulativ sind.

- NPE und Nonylphenol sind nach OSPAR mit Vorrang zu behandelnde Chemikalien und in der Metallbearbeitung mit Wirkung vom 17. Januar 2005 an verboten mit Ausnahme ihrer Verwendung in "*überwachten Systemen und zwar dort, wo die Spülwässer zurückgewonnen oder verbrannt werden*".
- PFOS (Perfluorooktansulfonat) ist als Entschäumungs- und Netzmittel weit verbreitet im Einsatz, insbesondere, um die Tröpfchenbildung beim Verchromen in Cr(VI)-Elektrolyten und in alkalisch zyanidfreien Elektrolyten zu unterdrücken. Derzeit steht es unter Beobachtung (siehe Anhang 8.2). Die OECD-Arbeitsgruppe „Task Force on Existing Chemicals" ist sich aber bereits in der Beurteilung einig, dass es nicht abbaubar, bioakkumulativ und toxisch ist.

Für NPE wurden keine Ersatzstoffe gemeldet.

Für das Anodisieren sindErsatzstoffe verfügbar und im Einsatz.

Für PFOS gibt es beim Verchromen in Cr(VI)-Elektrolyten und beim Beizen wegen seiner Stabilität gegenüber starken Oxidationsmitteln keinen Ersatz. PFOS wird auch in alkalisch zyanidfreien Zinkverfahren gegen Tröpfchenbildung verwendet, ebenso bei der Zinklegierungsabscheidung, bei einigen Anodisierverfahren und bei stark sauren Vergoldungsverfahren.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Weniger gefährliche Stoffe oder Verfahren verringern die Auswirkungen auf die Umwelt und die Gesundheit.

Medienübergreifende Aspekte
PFOS erfüllt wichtige Sicherheits- und Gesundheitsfunktionen durch die Beherrschung von Tröpfchenbildung aus gefährlichen Lösungen.
Ein Einsatzverbot kann dazu führen, dass durch Entweichen von Cr(VI) und sonstigen Luftverschmutzern zusätzliche Abscheidemaßnahmen und Behandlungsschritte notwendig werden.

Betriebsdaten
Dort, wo PFOS im Einsatz war, wie etwa beim Cr(VI)-Verchromen, können andere Maßnahmen ergriffen werden, um Cr(VI)-Nebel zu verhindern und die MAK-Werte am Arbeitsplatz zu erreichen, z. B. durch eine schwimmende Isolierung (siehe Abschnitt 4.4.3), Deckel am Behälter und/oder umgebaute und/oder verbesserte Absaugung (siehe Abschnitt 4.18.2), Ersatz durch ein weniger gefährliches Verfahren (siehe die entsprechenden Teile dieses Abschnitts), usw..

Falls PFOS eingesetzt werden muss, ist es am besten, es in einem geschlossenen Kreislauf zu verwenden. Cr(VI)-Verchromung kann auf diese Art betrieben werden.

Andere Verfahren können mit Austragsreduzierung und Spültechniken betrieben werden, um PFOS innerhalb des Behandlungsbehälters zu halten, siehe Abschnitte 4.6 und 4.7.

Anwendbarkeit
Cr(VI)-Verchromung kann im geschlossenen Kreislauf betrieben werden. In anderen Verfahren können Austrag- und Spültechniken eingesetzt werden, um den Verlust an PFOS zu minimieren. Sein Verbrauch kann auch durch kontrollierte PFOS-Zugaben minimiert werden, z. B. durch Messen der Oberflächenspannung.

Ursprünglich wurde berichtet, dass in Frankreich kein PFOS verwendet wird, aber andere Berichte weisen darauf hin, dass es doch verwendet wird.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Kosten für erweiterte Luftabsaugung oder Überwachungseinrichtungen.
Überwachungsmaßnahmen, wie Messungen der Oberflächenspannung, sind minimal.
Durch Maßnahmen zur Austragsminderung werden auch andere Stoffe zurückgehalten.

Gründe für die Einführung
Gesetzgebung zu „Gesundheit am Arbeitsplatz“. NPE ist jetzt verboten.

Anlagenbeispiele

Referenzliteratur
[73, BSTSA,] [30, EC, 2003] [109, DEFRA, 2004, 165, Tempany, 2004]

4.9.3 Ersatz für Zyanide – Überblick

Allgemeine Beschreibung
Zyanid ist in großem Umfang in vielen elektrolytischen Verfahren, wie Verzinken, Verkupfern Verkadmen, Versilbern und Vergolden, eingesetzt worden. Es wird auch in großem Umfang in anderen Oberflächenbehandlungsverfahren, wie Entfetten und Nickelstrippen, eingesetzt.

Verfahren mit Alternativen zu Zyanid werden in den Abschnitten 4.9.4 und 4.9.5 diskutiert.

Allgemein erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduzierung des Verbrauchs und der Emission von Zyanid.
Reduzierung von AOX: AOX kann durch chemische Oxidation des Zyanids durch Hypochlorit und Chlor bei der Abwasserbehandlung entstehen.
Zyanidische Zn-Elektrolyte haben im Vergleich zu sauer Zink eine schlechte Stromausbeute (70 - 85%), siehe Abschnitt 2.5.4.

Die zyanidfreien Kupferelektrolyte haben einen Komplexbildner auf Phosphonatbasis, der in der Abwasserbehandlung nur durch Kalkfällung entfernt werden kann. Das führt, verglichen mit einem zyanidischen Elektrolyten, zu mehr Abfall.

Zyanidfreie Verkupfererungsverfahren benötigen, verglichen mit zyanidischen Verfahren, wegen der zwei Oxidationsstufen auch den doppelten Strom.

Allgemeine Medienübergreifende Aspekte
Siehe spezielle Anwendungen für Daten bei jeder Anwendung.

Allgemeine Betriebsdaten
Freies Zyanid ist leicht zu handhaben und zu behandeln

Siehe spezielle Anwendungen für Daten zu jeder Anwendung.

Anwendbarkeit
Für Zyanid gibt es keinen Ersatz, der alle chemischen Eigenschaften gleichermaßen besitzt.

Derzeit gibt es keinen erfolgversprechenden Ersatz (in chemischer oder verfahrenstechnischer Hinsicht) für Zyanid bei der Beschichtung von Basismaterialien wie Zinkdruckguss, Magnesiumdruckguss und andere. Zinkdruckgussteile werden in großem Umfang für Armaturen und Möbelbeschläge, in der Automobil-Industrie und der Telekommunikation eingesetzt. Ein Ersatzverfahren, das stabil arbeitet, ist für Großserien- und Massenproduktion nicht bekannt.

Sonstige Faktoren, die die Substitution von Zyanid beeinflussen, sind:

- Die geringere Entfettungswirkung zyanidfreier elektrolytischer Entfettungselektrolyte (zyanidische Lösungen haben inhärent gute Reinigungseigenschaften und sind unempfindlich gegen jegliche Art von Vorreinigung),
- ein höherer Grad an Wartung und Fachkenntnis, die für alternative Verfahren erforderlich sind (Elektrolytüberwachung, -analyse usw.),
- die Änderung der typischen Merkmale des Überzugs.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Beim Betreiben zyanidfreier Systeme können höhere Kosten entstehen. Diese können jedoch ggf. durch verringerten Aufwand bei der Abwasserbehandlung ausgeglichen werden.

Gründe für die Einführung
Verringertes Gesundheits- und Sicherheitsrisiko.
Öffentliche Wahrnehmung in Bezug auf die Verwendung von Zyanid.
Verbesserte Übereinstimmung mit umweltbezogenen Qualitätsnormen.
Verringertes umweltbezogenes Unfallrisiko.

Anlagenbeispiele
Metal Colours Ltd, Slough, GB; SIKEL N.V. Genk, Belgien.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 18, Tempany, 2002, 124, Deutschland, 2003], [113, Österreich, 2003]

4.9.4 Verzinken

Die Verzinkung war in in der Galvanik eines der Hauptanwendungsgebiete für Zyanid.

4.9.4.1 Alkalisch-zyanidisch Zink

Beschreibung
Siehe Abschnitt 2.5.4.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Zyanide können in Abwasserbehandlungsanlagen einfach oxidativ zerstört werden.

Medienübergreifende Aspekte
Erfordert Abwasservorbehandlung.
Kann Absaugung erfordern.
Niedriger Verfahrenswirkungsgrad von 50 % der eingesetzten Energie, mit der Stromdichte abnehmend.

Betriebsdaten
Benötigt wegen des eigenen Reinigungsvermögens keine hochwertige Entfettung.
Leicht zu betreiben und zu warten.
Hat einen geringeren Glanzzusatzverbrauch. Erfordert mehr Platz.
Am besten zum Trommelgalvanisieren geeignet. Erreicht zugesagte Schichtdicken bei Trommel- und Gestellbehandlung und hat ein gutes Streuvermögen in Löcher und abgeschirmte Bereiche.

Anwendbarkeit
Duktile Niederschläge mit guter Schichtdickenverteilung.

Referenzliteratur
[114, Belgien, 2003, 124, Deutschland, 2003].

4.9.4.2 Alkalisch-zyanidfreies Zink

Beschreibung
Siehe Abschnitt 2.5.4.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Es wird kein Zyanid verwendet.
Verringerte Anforderungen an die Abwasserbehandlung.

Medienübergreifende Aspekte
Wegen der höheren Betriebsspannung bei unlöslichen Anoden und der geringen Stromausbeute von 50 – 70%, die mit steigender Stromdichte noch abnimmt, ist dieses Verfahren mindest doppelt so energieintensiv, wie andere Verzinkungsverfahren. Bei Kaliumelektrolyten kann die Stromausbeute bis auf 70% gesteigert werden. 70 – 85% sind bei 2 A/dm^2 in gut geführten Verfahren erzielbar. Siehe Abschnitt 2.5.4.

Bei der niedrigen Stromausbeute ist eine höhere (vielleicht doppelte) Anlagenkapazität erforderlich als bei sauren Verzinkungssystemen.

Alkalisch Zink benötigt eine stärkere Luftabsaugung als die anderen Verzinkungsverfahren. Sie kann durch Anwendung von Netzmitteln optimiert werden, die eine Schaumschicht auf der Elektrolytoberfläche bilden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass der Behälter abgedeckt wird, in dem das Zink extern chemisch gelöst wird, auch wenn das Entschäumungsmittel PFOS enthält (siehe Abschnitt 4.9.2 und Anhang 8.2).

Betriebsdaten
Vorab muss eine hochwirksame Entfettung stattfinden.
Erfordert fachmännische Prozesskontrolle und -führung.
Die Schichtdickenverteilung ist besser als bei zyanidischen Verfahren.

Anwendbarkeit
Bessere Metallverteilung als bei zyanidischen Verfahren.

Gründe für die Einführung
Siehe Abschnitt 4.9.3, „Allgemeine Gründe für die Einführung“.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 18, Tempany, 2002, 124, Deutschland, 2003] [113, Österreich, 2003] [129, Spanien, 2003, CETS, 2003 #115]

4.9.4.3 Sauer Zink

Beschreibung
Siehe Abschnitt 2.5.4.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Hohe Stromausbeute, annähernd 95%.
Es wird kein Zyanid verwendet.
Verringerte Anforderungen an die Abwasserbehandlung.
Keine besondere Anforderung an die Absaugung.

Medienübergreifende Aspekte
Vermehrte Schlammerzeugung, die von der Auflösung des Basismaterials Stahl sowie von löslichen Anoden herrührt.

Kann Absaugung von Säurenebeln erfordern, was bei chloridischen Lösungen nicht notwendig ist. Absaugung ist jedoch in jedem Fall empfehlenswert.

Betriebsdaten
Vorab muss eine hochwirksame Entfettung stattfinden.
Erfordert fachmännische Prozesskontrolle und Prozessführung.
Statt ausschließlich löslicher, können lösliche und unlösliche Anoden eingesetzt werden, die eine bessere Qualitätskontrolle ermöglichen, siehe Abschnitt 4.8.2.

Anwendbarkeit
Die Metallverteilung ist mangelhaft bis befriedigend, sie steigt bei warm arbeitenden Elektrolyten.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Große Einsparungen beim Energieverbrauch.

Gründe für die Einführung
Siehe Abschnitt 4.9.3, „Allgemeine Gründe für die Einführung“.

Anlagenbeispiele
Metal Colours Ltd, Slough, GB; Sikel N.V. Genk, Belgien.

Referenzliteratur
[18, Tempany, 2002] [119, Eurofer, 2003]

4.9.4.4 Zinklegierungen

Zinklegierungen werden in großem Umfang angewandt und sind gut eingeführt, aber es wurden keine Daten bezüglich ihrer Anwendung als Ersatz für Zinkverfahren geliefert.

4.9.5 Sonstige Elektrolyte auf Zyanidbasis

Mehr Details sind in den entsprechenden Abschnitten des Kapitels 2 zu finden.

Kapitel 2 Beschreibung	Prozess oder Chemikalie	Kapitel 4 Referenz
2.3 Vorbereitung der Werkstücke oder Substrate		
	Zyanidische Entfettung	Wird als veraltet betrachtet [112, Assogalvanica, 2003]
2.5	**Hauptbehandlung - Beschichten**	
2.5.1	**Kupfer und Kupferlegierungen**	Kupferzyanid ist für die Vorverkupferung von Stahl und Zinkdruckguss und manche Trommelbehandlung notwendig. Sauerkupfer ist in Deutschland der Elektrolyt der Wahl. Pyrophosphat-Kupfer wird nur in begrenztem Umfang angewendet. Für Messing und Bronze wurden keine Alternativen zu zyanidischen Lösungen gemeldet.
	Zyanidisch Kupfer	
	Sauer Kupfer	
	Pyrophosphat-Kupfer	
	Messing	
	Bronze	
2.5.4	**Zink und Zinklegierungen**	Siehe Abschnitt 4.9.4.
	Alkalisch zyanidisch Zink	
	Alkalisch zyanidfreies Zink	
	Sauer Zink	
	Zinklegierungen	
2.5.5	**Kadmium** Die Elektrolyte können auf Zyanid-, Fluoroborat-, Sulfat- oder Chloridbasis aufgebaut sein. Für die meisten anderen Anwendungen sind annehmbare Alternativen entwickelt worden. Sauer Zink senkt die Gefahr der Wasserstoffversprödung und Zinn kann Kadmium ersetzen, wenn ein niedriger und konstanter Reibungsbeiwert bei Verschlüssen verlangt wird. Mechanische Verzinkung und Zink/Aluminium-flake-Beschichtung können gangbare Alternativen für den Oberflächenschutz hochfester Stähle sein. [115, CETS, 2003]	
2.5.7	**Edelmetalle**	
	Silber	
	Gold	

Tabelle 4.9: Elektrolyte auf Zyanidbasis

4.9.6 Ersatz und Minimierung von sechswertigem Chrom

Einführung

Sechswertige Chromchemikalien wie Chromsäure werden in der Oberflächenbehandlung vielfach eingesetzt. Die Hauptanwendungsgebiete sind:

- Dekorative Verchromung
- Hartverchromung
- Chromsäure-Anodisierung
- Chromat-Konversionsschichten (-Passivierungen).

Wegen Details zu Chrom und seinen Verbindungen in den einschlägigen Gesetzen und Vereinbarungen siehe Anhang 8.1. Sechswertiges Chrom wurde als „krebserregend beim Einatmen“ eingestuft; die einschlägigen Vorschriften beziehen sich auf seine Verwendung in Verfahren. Sechswertiges Chrom ist für die US EPA ein vorrangiger Stoff, wenn es um die verminderte Anwendung, das Entweichen in die Umwelt [148, HTMLA, 2003] [108, NEWMOA, 2003] und Einschränkungen beim Einsatz von Stoffen geht. [144, EC, 1976]. Chromtrioxid wird auch in der EU erneut überprüft und wahrscheinlich von “giftig” nach “sehr giftig” eingestuft[21] werden. Das kann den niedrigeren Schwellenwert der Seveso-II-Richtlinie auslösen der dann gilt, wenn über fünf Tonnen verbraucht werden [142, EC, 1996].

[21] Inzwischen erfolgt. Anm. d. Ü..

Die Themen Gesundheit und Umwelt, die mit sechswertigem Chrom in Verbindung stehen, sind in Abschnitt 1.4.4.1 beschrieben. Darüber hinaus kann Cr(VI) wohl nur aus Chromatschichten, die sechswertiges Chrom enthalten, beim Umgang mit und dem Gebrauch von Endprodukten freigesetzt werden. Der Kontakt mit metallischem Chrom, das nach einem beliebigen Verfahren (sechswertig oder dreiwertig) auf Werkstücken abgeschieden wurde, bereitet keinerlei Probleme [124, Germany, 2003].

Jedes verzinkte Teil oder Zn-Substrat (wie Zinkdruckguss) wird üblicherweise in einem passenden Verfahren mit einer Chromatschicht versehen. Die Farbe dieser Konversionsschicht und ihr Korrosionsschutz stehen in direktem Zusammenhang mit ihrer Dicke und ihrem Gehalt an sechswertigem Chrom.

Wegen dieser Bedenken hinsichtlich Umwelt, Gesundheit und Sicherheit, begrenzen europäische Richtlinien die Menge des sechswertigen Chroms auf Teilen der Automobil-, der Elektro- und Elektronikindustrie [96, EC, 2003, 98, EC, 2003, 99, EC, 2000]. Diese Richtlinien sind der Auslöser für innovative Cr(VI)-freie Verfahren. Verschiedene F&E-Projekte in der EU, die den Umgang mit Cr(VI) zum Thema haben, nähern sich ihrem Abschluss, [28, DG-RTD, 2002].

4.9.7 Minimierung der Freisetzung sechswertigen Chroms aus behandelten Oberflächen

Beschreibung
Topcoatings für Chrompassvierungssysteme sind in Abschnitt 2.5.17 beschrieben; sie können durch Pulverbeschichtung bzw. jede andere Art von Beschichtung erreicht werden. Aus Tabelle 4.10 geht hervor, dass durch den Auftrag einer passenden Topcoatschicht auf die Chromatschicht, die Freisetzung von Cr(VI) ganz entscheidend reduziert werden kann.

Die Freisetzung von Cr(VI) ist auch eine Funktion von der Qualität und Intensität der Spülung, die auf die Chromatierung folgt: die Spülen müssen so ausgelegt sein, dass keine Reste der Chromatierungslösung auf der Oberfläche der behandelten Teile zurückbleiben. Andererseits kann aber der Korrosionsschutz der kräftigeren Farben (gelb bis schwarz) durch übertriebenes Auslaugen beim Spülen stark gemindert werden.

Tabelle 4.10 zeigt Werte für die Freisetzung von Cr(VI) aus verschiedenen Farbpassivierungen, die auf mehreren statistischen Bestimmungen der Industrie beruhen.

Elektrolytische Beschichtung	**Chromatschicht Farbe**	**Verfahren**	Cr(VI)-**Freisetzung**
Zink und Zinklegierungen [124, Deutschland, 2003]	Hellblau	Cr(VI)	0.05 – 0.1 $\mu g/cm^2$
	Hellblau	Cr(III)	0.0 $\mu g/cm^2$
	Gelb-Tropical	Cr(VI)	0.3 – 0.6 $\mu g/cm^2$
	Grün	Cr(VI)	0.7 – 0.9 $\mu g/cm^2$
	Schwarz	Cr(VI)	0.7 – 1.0 $\mu g/cm^2$
	Gelb-Tropical, mit Topcoatschicht	Cr(VI)	0.1 – 0.2 $\mu g/cm^2$
	Schwarz, Mit Topcoatschicht	Cr(VI)	0.02 – 0.1 $\mu g/cm^2$

Tabelle 4.10: Freisetzung von Cr (VI) von einem behandelten Substrat

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduzierte Freisetzung von sechswertigem Chrom beim Umgang und Gebrauch.

Gründe für die Einführung
Steigende Bedenken bezüglich Gesundheit und Sicherheit beim Umgang mit Cr(VI) und verschiedene Richtlinien, die seine Anwendung einschränken.

Anlagenbeispiele

Referenzliteratur
[124, Deutschland, 2003] [96, EC, 2003, 98, EC, 2003, 99, EC, 2000] [3, CETS, 2002] [118, ESTAL, 2003].

4.9.8 Verchromungstechniken

Es sind mehrere Optionen verfügbar. Sechswertiges Chrom ist das am weitest verbreitete, aber die Bedenken wegen seiner Toxizität und Anwendung nehmen zu. Die am weitest verbreitete Alternative ist dreiwertiges Chrom. Über dieses Thema fand ein bemerkenswerter Informationsaustausch innerhalb der TWG statt. Die Kommentare *[146, ZVO, 2003, CETS, 2004 #147]* und Diskussionen sind in Anhang 8.10 zu finden.

4.9.8.1 Verchromen mit Cr(VI)-Elektrolyten

Beschreibung
Siehe Abschnitt 2.5.3.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Die Abwässer können in einer herkömmlichen Abwasseranlage behandelt werden.
Weil die Lösung gekühlt werden muss, kann das Verfahren durch Einsatz von Mehrfach-Gegenstromspülen und eines Verdunsters im geschlossenen Kreislauf betrieben werden.

Nebenwirkung
Sehr toxisch, die Gesundheit am Arbeitsplatz und die Umwelt gefährdend (siehe Abschnitt 4.9.6).
Die Behandlung erfordert weitere gefährliche Chemikalien.
Durch eine hohe Konzentration in der Lösung ergeben sich hohe Viskosität und Austragsraten.
Die Abluft muss über Tropfenabscheider von Cr(VI)-Aerosolen gereinigt werden.
Durch die Bleianoden entsteht viel Abfall.
Cr(VI)-Verbindungen sind stark oxidierend, weshalb es ratsam ist, sie getrennt zu lagern. Trockene Cr(VI)-Elektrolyte können Brände auslösen

Betriebsdaten
Die durch Wasserstoffentwicklung an der Kathode (bis zu 85 - 90% des Energieverbrauchs) und im Elektrolyten verursachte geringe Stromausbeute macht Kühlung notwendig.
Durch die Wasserstoffentwicklung entstehen Cr(VI)-Nebel, die beim Umgang mit der Lösung und deren Komponenten am Arbeitsplatz hochgradige berufliche Gesundheitsprobleme hervorrufen.
Nebel unterdrückende Zusätze können eingesetzt werden, die aber wiederum auf PFOS basieren, mit dem Gesundheits- und Umweltrisiken verbunden sind (siehe Abschnitt 4.9.2).
Schlechte Schichtdickenverteilung und Empfindlichkeit gegen die Restwelligkeit des Galvanisierstrom verursachen hohen Ausschuss.
Die Eigenpassivierung nicht bedeckter Stellen unterstützt den Korrosionsschutz.

Anwendbarkeit
In großem Umfang, in nahezu 3000 Anlagen weltweit eingesetzt.
Hartchromschichten oder funktionale Chromschichten für technische Zwecke können nur mit dieser Technik erzeugt werden (wegen einer in Entwicklung befindlichen Alternative aber siehe Abschnitt 6.2).

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Elektrolytkosten sind niedrig.
Hoher Energieverbrauch, höhere Ausschussraten und Abwasserbehandlungskosten.
Zur Abdeckung von Gesundheits- und Sicherheitsrisiken bei den Arbeitskräften wurden höhere Versicherungskosten gemeldet.

Gründe für die Einführung
Die Cr(VI)-Verchromung ist die einzig bkannte Technik, für die Hartverchromung im großen Maßstab; ebenso für dekorative Beschichtungen mit höheren Anforderungen. Positiv ist auch die Eigenpassivierung nicht bedeckter Stellen.

Anlagenbeispiele
In großem Umfang in nahezu 3000 Anlagen weltweit eingesetzt.
Geschlossener Stoffkreislauf (mit vorausgehendem geschlossenen Kreislauf bei Nickel und Kupfer) in Merrydale Industries Ltd, Wednesbury, GB.

Referenzliteratur
[108, NEWMOA, 2003, 147, CETS, 2004] [125, Irland, 2003, 147, CETS, 2004]

4.9.8.2 'Kaltverchromung' – sechswertiges Verfahren

Beschreibung
Eine neue Technik mit 'Kaltchrom' ist im Jahr 2000 in einer italienischen Anlage in Betrieb genommen worden. Die Arbeitstemperatur des Cr(VI)-Elektrolyten wird durch eine Kältemaschine auf 18 –19°C gehalten (statt auf 25 – 30°C). Bei dieser Temperatur kann die Konzentration des Cr(VI) im Elektrolyten um etwa 50% gesenkt werden. Die Qualität der Abscheidung bleibt gleich.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Minimierung des freigesetzten sechswertigen Chroms.
Minimierung der Verdunstung aus dem Elektrolyten.
Geringerer Energieverbrauch des Verfahrens.
Weniger Belastung der Beschäftigten.
Verringerter Wasserverbrauch.
Verringerte Abwasserbehandlung und Schlammproduktion.

Medienübergreifende Aspekte
Zusätzlicher Energieaufwand für die Kältemaschine. Es ist unklar, wie der Vergleich mit der Energieeinsparung im Prozess ausfällt.

Betriebsdaten
Geringer konzentrierte Lösungen erfordern längere Behandlungszeiten.
Bessere Qualität durch verbesserte Tiefenstreuung.
Keine weißen Kanten.

Anwendbarkeit
Nur neue Anlagen können wahrscheinlich an die neue Technik angepasst werden.

Gründe für die Einführung
Wie „Einführung" zu Abschnitt 4.9.

Anlagenbeispiele
Industria Galvanica Dalla Torre Ermanno e Figli SpA, Fontane di Villorba, Italien.

Referenzliteratur
[112, Assogalvanica, 2003].

4.9.8.3 Verchromen mit Cr(III)-Elektrolyten auf Chloridbasis

Beschreibung
Siehe Abschnitt 2.5.3.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Der Elektrolyt wird mit einer Konzentration von 20 g/l statt 200 bis 450 g/l bei sechswertigem Chrom betrieben. Reduzierte Viskosität der Lösung bedeutet weniger Chromaustrag und Reduzierung freigesetzten Chroms: Cr(VI) wird nicht freigesetzt. Die Lösung kann chloridisch oder sulfatisch sein.

In drei Fallstudien wurde folgendes gefunden:

- weniger oder keine sechswertigen Chromverbindungen waren mehr zu lagern, zu handhaben oder zu verwenden,
- durch die elektrolytische Entfernung von Chrom aus dem Abwasser (als Hydroxid) konnte in einem Falle die Schlammmenge aus der Abwasserbehandlung von jährlich 20 t auf 2 t pro Jahr gesenkt werden, in einem anderen Fall gab es dreißig mal weniger Schlamm,
- etwa 30% weniger Energieverbrauch
- kein Chemikalienverbrauch für die Reduzierung von Chromationen,
- keine Netzmittel zur Verhinderung von Tröpfchenbildung erforderlich,
- die Elektrolyte können mittels Keramikmembranen, durch Membranelektrolyse oder Ionenaustausch zurückgewonnen werden,
- weniger Aufwand, zur Vermeidung von Luftverschmutzung.

Geringere Gesundheits- und Umweltprobleme bei Cr(III), was sich in TA-Luft-Werten von 1 mg/m³ für Cr(III) gegenüber 0.05 mg/m³ für Cr(VI) niederschlägt.

Medienübergreifende Aspekte
Es wurde von Problemen in der Abwasseranlage berichtet, die durch Komplexbildner in Cr(III) Elektrolyten verursacht wurden. Allerdings wurden diese Beobachtungen bei Vorortbesichtigungen oder in den Fallstudien nicht bestätigt.

Betriebsdaten
Die Farbe von Cr(VI)-Schichten wird mit blau-glänzend angegeben, die Schichten aus chloridischen Elektrolyten abwechselnd mit grau-glänzend, gelb-glänzend oder dunkel-glänzend. Die historischen Probleme mit Farbunterschieden zu Schichten aus sechswertigen Chromelektrolyten und mit Farbänderungen während der Behandlung verglichen mit Schichten aus sechswertigen Chromelektrolyten sind größtenteils durch neue Elektrolyte überwunden worden. Diese Farbprobleme, die geringe Zuverlässigkeit und Standzeit der Elektrolyte sind längst überwunden: es ist äußerst wichtig, Aktivkohle-Filtration und Ionenaustausch oder (patentierte) Spezialverfahren zur Elektrolytbehandlung einzusetzen, ebenso wie den Lösungseintrag aus vorausgehenden Verfahrensstufen zu minimieren.

In dreiwertigen Chromelektrolyten auf Chloridbasis kann sich theoretisch an der Anode Chlor und daher AOX bilden, das ausgetragen werden könnte. In der Praxis wird dem bereits 20 Jahre lang durch Zugabe von (patentierten) Spezialchemikalien begegnet.

Erfordert Schulung des Personals und verstärkte Prozesskontrolle sowie auch für Glanznickel, das als darunter liegende Schicht eingesetzt wird.

Die Schichtdicke kann mit den gleichen Geräten gemessen werden (z. B. Couloskop, Röntgendifraktometer).

Eine höhere Stromausbeute bedeutet dichtere Gestellbehängung: es wurde von einer Durchsatzsteigerung um 15% berichtet.

Geringere Stromdichten bedeuten leichtere, billigere Gestelle und Verkabelung.

Von 5 - 10% auf 0,5% reduzierte Ausschussrate durch bessere Tiefenstreuung des Cr(III), höhere Stromkapazität und geringere Empfindlichkeit gegen Restwelligkeit des Gleichstroms, was weniger

raue Schichten (d. h. Anbrennen in Bereichen hoher Stromdichte) und vermindertes 'Whitewashing' durch Stromunterbrechung bedeutet

Anwendbarkeit
Es kann nicht für Hartverchromung eingesetzt werden.

Es kann Cr(VI) nicht bei allen Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit ersetzen, z. B. wenn im CASS-Test mehr als 16 Stunden verlangt werden. Dreiwertiges Chrom passiviert unbedeckte Stellen nicht. Geringere Korrosionsbeständigkeit wurde gemeldet, die wahrscheinlich auf Bereiche mit zu dünner Nickelschicht zurückzuführen ist. Wo Hohlware oder hinterschnittene Teile galvanisiert werden (wie z. B. Rohre) muss dafür gesorgt werden, dass keine Korrosion nach der Beschichtung stattfindet. Das schließt schnelles und gewissenhaftes Abspülen der sauren Lösung mit ein, gegebenenfalls mit anschließender Passivierung in einer urheberrechtlich geschützten organischen Lösung (durch industrielle Anwender international anerkannt) oder einer leichten Cr(VI)-Passivierung (das mindert einige der Vorteile eines Cr(VI)-freien Systems).

Die Farbe ist leicht gelblich im direkten Vergleich mit Teilen, die in Cr(VI) beschichtet wurden. Es wurde von Fällen berichtet, wo dies für spezielle Abnehmer ein Problem ist.

Farbe und Korrosionsbeständigkeit sind für einen größeren Teil von Gebrauchsgegenständen des Einzelhandels wie Kocher akzeptiert worden, auch für Teile, die hohen Temperaturen und Scheuermitteln mit stark alkalischen und sauren Bestandteilen ausgesetzt sind.

Es wurde ohne Vertrauenseinbußen seitens der Abnehmer erfolgreich eingesetzt (siehe Abschnitt 4.1.2).

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Einmalkosten schließen die Entsorgung verbrauchter Cr(VI)-Lösungen, den Ersatz von Bleiauskleidungen durch PVDF und Austausch der Blei/Antimon-Anoden gegen Kohleanoden mit ein. Ein Ionenaustauschersystem ist nötig, um Metallverunreinigungen steuern zu können, dessen Harze ungefähr im Dreijahresabstand ausgetauscht werden müssen. Die Grundchemikalien sind teuerer.

Diese Kosten werden mehr als ausgeglichen durch:

- eine 30%ige Energieeinsparung,
- eine Reduzierung der festen Abfälle und deren Beseitigung,
- reduzierte Abwasserbehandlungskosten (kein Cr(VI), das reduziert werden muss)
- reduzierte Luftüberwachung,
- reduzierte Überwachung der Gesundheit der Beschäftigten,
- reduzierte Ausschussrate,
- ein erheblich reduziertes Krankheitsrisiko für die Beschäftigten.

In einer Fallstudie wird von einer Steigerung des Gesamtbruttonutzens von USD 182 (ca. 145 €, Anm. d. Ü.) pro Schicht mit 670 m^2 in einer Gestellanlage behandelter Oberfläche berichtet (Kosten von 1995).

Gründe für die Einführung
Reduziertes Gesundheitsrisiko für die Beschäftigten. Reduziert die Erfordernisse für Gesundheit und Sicherheit ebenso, wie die Ausgaben für die Bekämpfung von Aerosolen, die Luftabsaugung, die Überwachung von sechswertigem Chrom in der Luft am Arbeitsplatz und die medizinische Überwachung des Personals. Insgesamt kostengünstig.

Anlagenbeispiele
Townrow (Hi-Tech Plating) Ltd, Sheffield, GB (Fallstudie), Foss Plating, Santa Fe Springs, Kalifornien, USA.

Referenzliteratur
[43, SEA, 2001] [108, NEWMOA, 2003, 115, CETS, 2003, 148, HTMLA, 2003]

4.9.8.4 Verchromen mit Cr(III)-Elektrolyten auf Sulfatbasis

Beschreibung
Für dekorative Nickel-Chrom-Verfahren. Das Verfahren arbeitet mit einem Sulfatelektrolyten mit einem Cr-Metallgehalt zwischen 6 und 8 g/l.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Geringere Cr-Konzentration verglichen mit Cr(III)-Verfahren auf Chloridbasis (bis zu 20 g/l) und mit Cr(VI)-Verfahren (bis zu 450 g/l).

Keine Komplexbildner (anders als bei Chloridverfahren), die Probleme in der Abwasserbehandlungsanlage aufwerfen könnten.

Zusätzlich zu dem für die Umwelt durch Chromchloridelektrolyte erreichten Nutzen, ist dieser Prozess noch sicherer, weil an der Anode kein Chlor entsteht.

Die Lösung ist weniger aggressiv und hat eine längere Standzeit. Das Problem der Eisenauflösung an abgeschirmten Stellen der Werkstücke ist ganz erheblich vermindert.

Verringerter Austrag dank niedriger Viskosität der Lösung.

Medienübergreifende Aspekte
Keine Daten verfügbar.

Betriebsdaten
Es werden unlösliche Spezialanoden eingesetzt. Sie haben eine erheblich längere Standzeit als die Graphitanoden, die in Elektrolyten auf Chloridbasis (Chlor zerstört Graphitanoden) verwendet werden.

Der Elektrolyt wird bei 55 °C betrieben. Die Verdunstung senkt den Lösungsspiegel und macht so die Zuführung rückgewonnener Lösung möglich. Wenn die Werkstücke langsam ausgehoben werden, sind sie nahezu trocken und der Austrag ist vermindert.

Die Farbunterschiede zu sechswertigem Chrom sind, verglichen mit der Farbe der in Chloridelektrolyten abgeschiedenen Schichten, weiter vermindert.

Die Tiefenstreuung ist hervorragend: Das erhöht die Gesamtbeständigkeit gegen Korrosion, insbesondere an den Stellen, die üblicherweise selbst durch Schichten aus Cr(VI)-Elektrolyten nie erreicht werden und an denen sich zuerst Rost bildet. Zusätzlich treten an Stellen hoher Stromdichte keine ”Brennflecken” auf.

Anwendbarkeit
Die Technik kann in neuen und bestehenden Anlagen angewandt werden.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Keine Daten verfügbar.
Die Elektrolytbestandteile sind, verglichen mit Cr(VI), sehr teuer. Diese Kosten werden nur teilweise durch geringere Kosten für die Abwasserbehandlung und die geringere Schlammmenge ausgeglichen. Allerdings sind noch weitere Kosten geringer (siehe Cr(III)- Chlorid-Fallstudien).

Gründe für die Einführung
Wie für das Chrom(III)-Chloridverfahren, Siehe Abschnitt 1.1.1.1.

Anlagenbeispiele
Industria Galvanica Dalla Torre Ermanno e Figli SpA, Fontane di Villorba, Italien. Etwa 12 weitere Anlagen in Italien.

Referenzliteratur
[161, Assogalvanica, 2004]

4.9.9 Chromfreie Verfahren – sonstige Beschichtungsverfahren

Optionen sind in Tabelle 4.11 aufgeführt.

Sonstige Ersatzverfahren für die Hartverchromung, wie ein Nickel-Wofram-Siliziumcarbid-Verbindung sind erst in der Forschungsphase. Für spezielle Anwendungen könnte eine chemisch abgeschiedene Nickelschicht eine Alternative sein [3, CETS, 2002]..

Hartchrom kann in einigen Fällen durch eine Legierung von Wolframcarbid-Ni(Co)Cr/Cr_2O_3, durch Hochgeschwindigkeitsspritzen oder Plasma-Sprühen [121, Frankreich, 2003] ersetzt werden.

Möglicher Chromersatz		Bemerkungen
Elektrolytische Vernickelung	Nickel-Wolfram-Bor	Wird in herkömmlichen Galvanoanlagen angewandt und arbeitet ähnlich wie ein herkömmlicher Nickelelektrolyt; kann teurer als Cr(VI) sein.
	Nickel-Wolfram-Silizum-Karbid	Liefert ggf. höhere Abscheideraten und höhere kathodische Stromausbeute; ggf. bessere Streufähigkeit und bessere Verschleißfestigkeit; kann teurer als Cr(VI) sein.
	Zinn-Nickel	Gute Korrosionsbeständigkeit gegen starke Säuren, zerfällt über 320 °C, hat eine geringere Verschleiß-festigkeit als Cr(VI)
	Nickel-Eisen-Kobalt	Der Lieferant verspricht doppelte Verschleißfestigkeit und 2.6-fache Korrosionsbeständigkeit gegenüber Cr(VI) ; die gleiche Farbe ist erreichbar
	Nickel-Wolfram-Kobalt	Enthält kein Chlorid oder starke Komplexbildner; kann für Gestelle und Trommeln benutzt werden; gute Korrosionsbeständigkeit ausgenommen im Seeklima; kann anlaufen; enthält Ammonium
Nickelfreie, elektrolytische Beschichtungen	Zinn-Kobalt	Drei auf dem Markt befindliche Optionen mit unterschiedlichen Eigenschaften: • Abscheidung auf Nickel; nur dekorativ • Abscheidung auf dekorativem Nickel und Nickellegierung; für Gestellware; schwach alkalisch • Gute Farbe, leichter Blauschimmer; kein Ammonium; keine Fluoride; keine Chloride
	Kobalt-Phosphor	Nanokristalline Schicht von extremer Härte; ein Galvanisierstrom mit modifizierter Wellenform (elektrisch vermittelte Abscheidung) wird benutzt, um nanokristalline Schichten herzustellen.
Stromlose Verfahren	Stromlos Nickel: -Nickel-Wolfram -Nickel-Bor -Nickel-Diamant-Gemisch -Nickel-Phosphor -Nickel-Polytetrafluoräthylen	Vielleicht geringere Härte und Verschleißfestigkeit als Cr(VI); keine dickeren Schichten an Ecken
Sonstige Verfahren	HVOF (Hochgeschwindigkeitsspritzen) Thermisches Sprühen	Härte und Verschleißfestigkeit ähnlich Cr(VI); begrenzt auf line-of-sight Anwendungen. (*Line-of-sight: Abscheidung nur in direkter Linie zwischen Quelle und Target, ohne jegliche Streuung*, Anm. d. Ü.)
	Physikalische Dampfabscheidung (PVD) -Titannitrid	Größere Härte als Cr(VI) bei dünnerer Schicht; geringere Korrosionsbeständigkeit
	Ionenstrahlunterstützte PVD	Line-of-sight; dünnere Schichten haben die gleichen Eigenschaften wie sonstige dickere Schichten
	Plasma-Sprühen -Titankarbid	Aluminium-, Stahl-, Kohlenstoffstahl-, Titan-Substrate
	Chemische Dampfabscheidung	Vakuumbeschichtung nicht beschränkt auf line-of-sight; säurebeständig; hohe Abscheiderate
	Ionenimplantation	Ionen werden eingebaut – keine Dicke; keine line-of-sight
	Pulverbeschichtung	Vakuummetallisierung (PVD) – entspricht den OEM-Prüfvorschriften der (Auto-?)Räderhersteller einschließlich ASTM B117, GM4472P, GM9508P, GM9682P, und GM6
	Laserbeschichtung	Nickelkarbid-Beschichtung

Tabelle 4.11: Zusammenfassung der chromfreien Ersatzverfahren für Hartchrom- und dekorative Chromelektrolyte North East Waste Management Officers' Association, USA [108, NEWMOA, 2003] elektrolytische Abscheidung von Zinn-Kobalt-Legierungen

Beschreibung
Eine chromfreie Technik mit einer Sn/Co-Legierung (Co 5 – 10%) ist untersucht worden und läuft seit mehreren Jahren in der Produktion in italienischen Anlagen und in den Niederlanden. Diese Technik besitzt eine hohe Streufähigkeit (man kann komplizierter geformte Teile als mit Cr(VI) beschichten) und liefert ein Finish höchster Qualität. Die Farbe der Schicht kann etwas dunkler sein als die, die man mit Cr(VI) erhält.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Minimierung sechswertigen Chroms.
Die Behandlung des Spülwassers ist einfach und wirksam.

Medienübergreifende Aspekte
Einige Zinn-Kobalt-Elektrolyte enthalten komplexbildende Amine, die bei der Abwasserbehandlung Schwierigkeiten bereiten. Allerdings trifft Dies nicht für alle Lösungen zu.

Betriebsdaten
Der Elektrolyt ist ziemlich instabil, eine strikte Überwachung der Arbeitsbedingungen, insbesondere des pH-Werts, ist erforderlich.
Eine Passivierungsstufe mit schwachem Cr(VI) kann notwendig sein.
Trommeln müssen aus Acrylglas sein.

Anwendbarkeit
Es wurde von General Motors in den 90er Jahren für bestimmte Innenteile im Automobil anerkannt.
Es hat keine hohe Verschleißfestigkeit.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Keine Daten verfügbar.

Gründe für die Einführung
Wie „Einführung“ zu Abschnitt 4.9.

Anlagenbeispiele
Cromotrevigiana Srl, Ponzano Veneto, Italien. Industria Galvanica Dalla Torre Ermanno e Figli SpA, Fontane di Villorba, Italien. Brandsma Metaalveredeling B.V., Hilversum, Niederlande.

Referenzliteratur
[112, Assogalvanica, 2003] [165, Tempany, 2004] (Persönliche Kommunikation mit Hank de Man, Brandsma Metaalveredeling BV.)

4.9.10 Chrom-Konversionsschichten

Die Verfahren sind weit verbreitet und in Abschnitt 2.5.17 beschrieben. Wegen der Verbote durch die Altauto- und Elektroschrottverordnung [98, EC, 2003, 99, EC, 2000] wurde für die Entwicklung von Alternativen zu Cr(VI) weltweit viel Arbeit aufgewandt. Ständig wird über Verbesserungen und Optionen berichtet. In einigen Berichten wird angedeutet, dass in Zukunft alternativen Substraten oder alternativen Beschichtungssystemen, wie dem Ersatz der Verzinkung durch Zinklegierungs-Abscheidung der Vorzug gegeben wird [149, PPT, 2004, 150, Rowan, 2003].

Die Phosphorchromatierung gibt es sowohl in Versionen mit sechswertigem Chrom (Cr(VI)) als auch mit dreiwertigem Chrom (Cr(III)); sie wird für die Behandlung von Aluminium vor der Lackierung eingesetzt [90, EIPPCB,] [118, ESTAL, 2003].

4.9.10.1 Sechswertiges Chrom

Beschreibung
Eine oft in Verbindung mit der Verzinkung weit verbreitete Technik, wie in Abschnitt 2.5.17 diskutiert.

Werden zur Passivierung von Kupfer, Messing und Bronze anstelle von Glanzbrennen eingesetzt, da weniger NOX-Dämpfe frei werden. Es wird auch für Magnesium und seine Legierungen eingesetzt.

Es wird häufig vor der Pulverbeschichtung angewandt, obwohl schwache Cr(VI)-Lösungen verfügbar sind, ebenso wie die in den Abschnitten 4.9.10.2 und 4.9.10.3 beschriebenen Alternativen

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Schwache Cr(VI)-Lösungen reduzieren die negativen Auswirkungen.
Cr(VI)-Lösungen arbeiten bei niedrigeren Konzentrationen und Temperaturen als die Alternativen.

Cr(VI) lässt sich in einer herkömmlichen Abwasserbehandlungsanlage einfach reduzieren und fällen.

Betriebsdaten
Leicht zu handhaben.

Anwendbarkeit

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Sehr billig.

Gründe für die Einführung
Kostenersparnis, leichte Handhabung und Korrosionsbeständigkeit.

4.9.10.2 Dreiwertige Chrom-Konversionsverfahren

Beschreibung
Die Dreiwertige Chrompassivierung ist in Abschnitt 2.5.17 beschrieben. Der Schutzmechanismus dreiwertiger Chrom-Konversionsschichten ist noch nicht ganz bekannt. Ihr Verhalten scheint anzudeuten, dass der Schutz hauptsächlich auf eine physikalische Barriere der Schicht selbst zurückzuführen ist, da sie gegen jegliche thermische Beanspruchung unempfindlich ist. Wie aus Tabelle 4.10 hervorgeht, wird dreiwertiges Chrom von den behandelten Werkstücken nicht freigesetzt.

Zumindest in einigen Fällen wird die Wirkung des Cr(III) katalytisch durch andere Metalle. wie Kobalt. unterstützt.

Gewisse Konversionsbeschichtungen auf Cr(III)-Basis haben eine bessere Wirkung und können sich mit normalen Cr(VI)-Konversionsbeschichtungen messen, wenn sie auf Legierungsschichten und/oder zusammen mit anderen Beschichtungen angewandt werden, siehe Abschnitte 2.5.11, 2.5.17 und unter „Techniken in Entwicklung“, Abschnitt 6.3.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Kein Verbrauch und keine Freisetzung von sechswertigem Chrom.

Medienübergreifende Aspekte
Kann die Anwendung und Freisetzung anderer Metalle wie Kobalt mit sich bringen.
Arbeitet mit zehnfacher Konzentration verglichen mit Cr(VI)-Konversionsschichten, erfordert größere Aufmerksamkeit bezüglich der Austragsminimierung und gegebenenfalls mehr Abwasserbehandlung.
Erfordert heiße Lösungen und mehr Energie.

Anwendbarkeit
Der mit diesen Verfahren erreichbare Korrosionsschutz entspricht zur Zeit nur dem Schutzgrad hellblauer und gelb-irisierender Schichten, die mit sechswertigem Chrom erzeugt werden. Obwohl dreiwertiges Chrom jetzt schon die Schutzwirkung bestimmter sechswertiger Schichten übertreffen kann, ist es nicht in der Lage, braune, matt-olivfarbene und schwarze Schichten zu ersetzen. Ihre Korrosionsbeständigkeit kann durch zusätzliche Beschichtungen so weit gesteigert werden, dass sie der Leistung sechswertiger Chromkonversionsschichten entsprechen oder gar übertreffen, siehe Abschnitt 2.5.11 und Abschnitt 2.5.17.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Einsparungen aus verringerten Kosten für Abwasserbehandlung sowie für die Gesundheits- und Sicherheitsvorsorge, die Reinigung der Abluft mit eingeschlossen.

Gründe für die Einführung
Die ELV- und ROHS-Richtlinien.
Vermindert die Voraussetzungen für Gesundheit und Sicherheit, ebenso wie die Ausgaben für Aerosolhemmer, Luftabsaugung und Überwachung der Konzentration von Cr(VI) in der Luft am Arbeitsplatz.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002] (Persönliche Gespräche mit Berthold Sessler, CETS) [98, EC, 2003, 99, EC, 2000].

4.9.10.3 Chromfreie Konversionsverfahren

Beschreibung
Chromfreie Verfahren basieren auf der Behandlung mit einer Lösung eines Gemisches aus organischen Stoffen und Zirkoniumfluorid mit einer Lösung aus Titanfluorid oder organischen Siliziumderivaten (Silane). Eine Zusatzbeschichtung mit einem Polymer, wie elektrophoretisch abgeschiedener Lack, kann notwendig sein, um die verlangte Korrosionsbeständigkeit zu erreichen, siehe Abschnitt 2.5.11.

Es gibt Schwarzfärbeverfahren, die durch eine Verdichtung oder ein Topcoat ergänzt werden müssen, um Aussehen und Korrosionsschutz zu erreichen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Minimierung freigesetzten sechswertigen Chroms.

Medienübergreifende Aspekte
Auf der Basis von Sicherheitsdatenblättern aufgebaute Alternativen können so toxisch wie Cr(VI) sein.

Anwendbarkeit
Auf dem Markt erhältliche chromfreie Lösungen sind noch nicht ganz in der Lage, einen Korrosionsschutz wie chromathaltige Konversionsschichten zu gewährleisten. Diese neuen Verfahren sind immer noch nur begrenzt einsetzbar, weil sie einen geringeren Korrosionsschutz bieten und weil nachträglich aus funktionalen oder dekorativen Gründen aufgetragene Polymerschichten schlechter haften. Für Aluminium gibt es chromfreie Lösungen, die mit Chromkonversionsschichten vergleichbare Schichten liefern.

Gründe für die Einführung
Wie für die in Abschnitt 4.9.6 beschriebenen Verfahren

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002], [76, BSTSA, 104, UBA, 2003], (Persönliche Gespräche mit Johannes Lusser, ESTAL) [152, ESTAL, 2004], Technische Spezifikationen für die Oberflächenbehandlung von Aluminium: QUALICOAT.

4.9.11 Anodisieren mit Chromsäure

Beschreibung
Siehe Abschnitt 2.5.13.

Anwendbarkeit
Wird weitestgehend vor einer Pulverbeschichtung, aber auch in der Raumfahrt, der Elektronik und anderen speziellen Anwendungen eingesetzt, da die Rückstände auf Aluminium und seinen Legierungen keine Korrosion verursachen.

Referenzliteratur
[90, EIPPCB,]

4.9.12 Phosphorchromatierung (Phosphatierung mit Chrom)

Beschreibung
Verdichtungszusätze und Phosphorchromatschichten können sechswertiges Chrom enthalten. In Phosphorchromatierungsverfahren für Aluminium entstehen Schichten, die dreiwertiges Chrom und Phosphate enthalten. Viele davon können durch Cr(VI)-freie Verfahren ersetzt werden. Silane, Zirkon und Titan sind Beispiele für Stoffe, auf denen diese Verfahren aufgebaut sein können.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Minimierung von Cr(VI) und daraus resultierende Abgaben in die Atmosphäre und in Gewässer.

Medienübergreifende Aspekte
Einige der Alternativen können gleich toxisch wie Cr(VI) (nach den Sicherheitsdatenblättern für Stoffe) sein.

Gründe für die Einführung
Gesundheit am Arbeitsplatz, ELV- und REE-Richtlinien.

Referenzliteratur
[71, BSTSA, , ESTAL, 2004 #152] [98, EC, 2003, 99, EC, 2000]

4.9.13 Ersatz für mechanisches Polieren

Beschreibung
Elektrolytisch sauer Kupfer hat eine hervorragend einebnende Wirkung. Es kann in manchen Fällen das mechanische Polieren ersetzen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduzierung oder Beseitigung von Staub und Lärm, der von mechanischen Verfahren herrührt.

Medienübergreifende Aspekte
Größerer Aufwand für die Abwasserbehandlung.

Betriebsdaten
Eine Spezifizierung der Grundrauigkeit und der notwendigen Schichtdicke ist nicht vorhanden.

Anwendbarkeit
Anwendbar vor dekorativer Vernickelung und Verkupferung.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Investitionen für das Polieren werden durch Investitionen für die saure Verkupferung ersetzt.

Gründe für die Einführung
Vereinfachte Anforderung für Gesundheit und Sicherheit.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 113, Österreich, 2003].

4.9.14 Ersatz und Auswahl an Entfettungen

4.9.14.1 Mechanische Vorreinigung – Abschleudern

Beschreibung
Überschüssige Öle und Fette können weitestgehend mechanisch, d. h. durch Abschleudern oder ein Luftmesser, entfernt (siehe Abschnitt 2.3.5 nach Alternativen), bevor die Teile chemisch in wässriger Lösung oder durch Lösemittel entfettet werden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verlängert die Standzeit von Entfettungslösungen. Einsparung an Chemikalien und anderem Aufwand für die Entfettung. Abfallreduzierung.

Medienübergreifende Aspekte
Energieaufwand für das Abschleudern und andere mechanische Techniken.

Betriebsdaten
Der größte Teil des an kleinen Teilen haftenden Öls kann durch Abschleudern entfernt werden, vorausgesetzt, dass die Teile, wie z. B. Schrauben Muttern, Nieten und Nägel, der mechanischen Beanspruchung standhalten, ohne beschädigt zu werden. In den meisten Fällen kann das abgeschleuderte Öl, nachdem es gefiltert wurde, zurückgewonnen werden. Die Reinigungswirkung kann durch Erwärmen der Teile, bei verringerter Viskosität des Öls, noch gesteigert werden.

Die Teile können zerstört oder ihre Oberfläche für eine dekorative Beschichtung beschädigt werden.

Anwendbarkeit
Die Mehrzahl kleiner verölter Teile wird üblicherweise in Trommeln behandelt.
Energieverbrauch zum Erwärmen der Teile vor dem Abschleudern.

Gründe für die Einführung
Reduzierung der nachfolgenden Entfettung, der Entfettungschemikalien und des Energieverbrauchs bei gleichzeitig verbesserter Qualität.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002]

4.9.14.2 Lösemittelentfettung

Beschreibung
Siehe Abschnitt 2.3.3.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Geringer Wärmeverbrauch.

Medienübergreifende Aspekte
Aufgrund der Einstufung bestimmter CKWs als potentiell kanzerogene Stoffe, wegen ihres Wassergefährdungspotenzials und der Emissionen in die Atmosphäre wurde ihre Anwendung streng reglementiert (siehe „Gründe für die Einführung“, unten). Alternative Lösemittel sind entflammbar.

Die Anwendung und Überwachung dieser Technik mögen im BREF für die Oberflächenbehandlung mit Lösemitteln diskutiert werden.

Betriebsdaten
Gute Reinigungswirkung, schnelles Trocknen.

Anwendbarkeit
Fast universell anwendbar, siehe Abschnitt 2.3.3.

Gründe für die Einführung
Wird für anspruchsvolle Arbeiten benutzt, z. B. einige Raumfahrt- oder militärische Anwendungen und dann, wenn eine wässrige Behandlung die Oberfläche beschädigen kann.

Anlagenbeispiele
Findet breite Anwendung.

Referenzliteratur
[90, EIPPCB,], [12, PARCOM, 1992, 93, EC, 2000, 96, EC, 2003, 97, EC, 1999],
[165, Tempany, 2004].

4.9.14.3 Entfetten in wässriger Lösung mit Hilfe von Chemikalien (Heißentfetten)

Beschreibung
In diesem Abschnitt wird zyanidfreie wässrige Entfettung behandelt, siehe Abschnitt 2.3. Reiniger können, je nach den eingebrachten Ölen/Fetten und den Erfordernissen der sich anschließenden Verfahren unterschiedliche pH-Werte, Netzmittel und Netzmittelkonzentrationen haben.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Die verwendeten Säuren und Laugen sind in herkömmlichen Abwasseranlagen einfach und leicht zu behandeln, es sei denn, sie enthalten starke Komplexbildner (siehe EDTA, Abschnitt 4.9.1 und Abwasserbehandlung, Abschnitt 4.9.1).

Medienübergreifende Aspekte
Die Behandlungslösungen arbeiten bei 40 - 90°C und können die Absaugung von Wasserdampf und alkalischen oder sauren Dämpfen erfordern.

Metalle können sich aus der Oberfläche des Substrats lösen (aus manchen Stählen Spurenelemente, wie Blei). Nach einer Anpassung des pH-Werts können sie aus der Lösung gefällt werden.

Verbrauchte saure oder alkalische Lösungen werden oft getrennt behandelt, da sie starke pH-Wert-Änderungen verursachen, die in Durchlauf-Abwasserbehandlungsanlagen nicht verkraftet werden können.

Die Netzmittel können in einer herkömmlichen Abwasserbehandlungsanlage nicht ohne weiteres entfernt werden. Reinigungslösungen müssen ggf. von anderen Verfahrensabwässern getrennt werden, um Beeinträchtigungen durch übermäßig viel Netzmittel in der Abwasserbehandlungsanlage zu vermeiden.

Wartung kann die Standzeit der Lösung verlängern, siehe Abschnitt 4.11.13.

Betriebsdaten
Kurze Standzeit der Lösung; sie ist abhängig vom Durchsatz und der Menge des entfernten Öls und Fetts.

Anwendbarkeit
Wässrige Entfettungsverfahren bieten sich in fast allen Fällen als wohlerprobte Alternativen zu Verfahren auf Lösemittelbasis an.

Reinigungsverfahren für Zink und Aluminium müssen nahe oder bei neutralem pH-Wert betrieben werden.

Emulgierende Entfettungslösungen haben eine bessere Entfettungswirkung, sind aber schwieriger zu regenerieren als instabile Emulsionen (schwache Emulsionen). Ihre Anwendbarkeit muss für jeden Anwendungsfall ermittelt werden.

Gründe für die Einführung
Gesundheit und Sicherheit; sie ersetzen Lösemittel am Arbeitsplatz.

Anlagenbeispiele
Weltweite Anwendung.

Referenzliteratur
[IHOBE, 1997 #6; UBA, 2003 #104, CETS, 2002 #3, [124, Deutschland, 2003].

4.9.14.4 Entfetten in schwach emulgierenden Lösungen

Beschreibung
Schwach emulgierende Lösungen sind leicht zu warten und stellen eine Variante der chemisch-wässrigen Entfettung dar. Die in schwachen Emulsionen verwendeten oberflächenaktiven Substanzen sind chemisch so beschaffen, dass sie mit den entfernten Ölen und Fetten keine stabilen Emulsionen bilden. Der Inhalt der Entfettungsbehälter wird in einen Auffangbehälter (üblicherweise einer für eine Gruppe von Entfettungsbehältern) abgelassen, um aufschwimmendes Öl und absetzbare Stoffe zu entfernen. In schwachen Emulsionen geschieht die Trennung von selbst, so dass einfache mechanische Einrichtungen (Skimmer) für die Entfernung des Öls eingesetzt werden können. Durch kontinuierliche Entfernung von Verunreinigungen im Auffangbehälter und Rückführung der gereinigten Entfettungslösung in den Arbeitsbehälter wird eine lange Standzeit der Lösung erreicht.

Die Entfettung in schwachemulgierenden Lösungen stellt deshalb einen Kompromiss zwischen zwei Anforderungen an Entfettungsverfahren dar:

- Die Aufnahmekapazität für Öl ist kleiner (aber noch ausreichend hoch) als die stark emulgierender Entfettungslösungen;
- sie können entschieden einfacher regeneriert und wiederverwendet werden.

Die Art des eingesetzten Verfahrens kann von diesen Merkmalen hergeleitet werden.

Abbildung 4.21: Schwach emulgierende Entfettung mit Auffangbehälter zur Reinigung
[104, UBA, 2003]

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Minimierung des Chemikalien- und Energieverbrauchs für die Reinigung.

Medienübergreifende Aspekte
Geringfügig höherer Energieverbrauch für Pumpen und Ölrückgewinnung.

Betriebsdaten
Der Vorteil schwach emulgierender Verfahren liegt darin, dass die Lösung durch Entfernen des Öls stetig regeneriert werden kann.

In schwach emulgierender Entfettung kann sich vor allem in der ersten Entfettungsstufe an den Trommelwandungen ein Fett-/Ölfilm bilden,. Dieser Film kann durch die gesamte Anlage getragen werden. Die Fett-/Ölfilme aus schwach emulgierenden Entfettungen können Ionenaustauscherharze und Membranen bei Membranverfahren verstopfen, wenn diese im Spülwasserkreislauf der Anlage eingesetzt sind. Das alles geschieht bei stabilen Emulsionen nicht.

Anwendbarkeit
Zahllose Fälle sind aus der Praxis bekannt, wo die Umstellung auf schwach emulgierende Entfettung zufriedenstellende Ergebnisse gebracht hat.
Werkstücke mit stark anhaftenden Verunreinigungen oder sehr viskosem Öl können nicht in schwach emulgierenden Entfettungslösungen gereinigt werden.
Stark emulgierende Verfahren haben bessere Entfettungseigenschaften, sind aber schwieriger zu regenerieren. Es ist ratsam, die Anwendbarkeit von Fall zu Fall zu ermitteln.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investition in eine solche Anlage kann sehr hoch sein, insbesondere dann, wenn sie in Verbindung mit den Wartungsoptionen in Abschnitt 4.11.13 durchgeführt wird. Eine komplexe Investition wirkt sich wahrscheinlich nur dann günstig auf die Kosten aus, wenn die Behandlungsanlage und die darin zu entfernenden Mengen Öl und Fett groß sind.

Gründe für die Einführung
Verbesserte down-stream Prozessführung.

Referenzliteratur
[104, UBA, 2003], [118, ESTAL, 2003], [113, Österreich, 2003]

4.9.14.5 Biologische Entfettung

Obwohl sie sehr häufig als Ersatztechnik bezeichnet wird, ist sie nur eine Wartungstechnik für schwachalkalische Entfettungslösungen, deren kurze Standzeit durch kontinuierliche Regenerierung im Bypass überwunden wird. Sie ist ausführlich in Abschnitt 4.11.13.4 beschrieben.

4.9.14.6 Trockeneis

Beschreibung
Siehe Abschnitt 2.3.5.3

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Entfernung von Öl und Fett, Partikeln, Farbe usw., ohne Lösemittel zu verwenden.
Trockener Abfall, der nur aus den entfernten Bestandteilen besteht.

Medienübergreifende Aspekte
Lärm und Energieverbrauch, um Eiskugeln zu formen und zu beschleunigen.

Betriebsdaten
Siehe Abschnitt 2.3.

Anwendbarkeit
Dieses Verfahren wird hauptsächlich zum Reinigen von Pressformen und anderen speziellen Teilen angewandt. In besonderen Fällen wird es zum Entfernen von (organischen und metallischen) Beschichtungen verwendet.

Gründe für die Einführung
Entfernung von Farbschichten ohne Lösemittel und Lösemittelemissionen.

Referenzliteratur
[116, Tschechische Republik, 2003]; CETS, 2003 #115]

4.9.14.7 Reinigen mit Ultraschall

Beschreibung
Beim Reinigen mit Ultraschall werden hochfrequente Schallwellen eingesetzt, um die Reinigungswirkung von wässrigen, halbwässrigen und Lösemittelreinigern zu verstärken. Die Schallwellen erzeugen in der Flüssigkeit Zonen hohen und niederen Drucks, wodurch sich mikroskopisch kleine Dampfbläschen bilden, die implodieren, wenn die Schallwelle sich bewegt und die Zone von negativem zu positivem Druck wechselt; diesen Vorgang nennt man Kavitation. Geschieht dies an der zu reinigenden Oberfläche, führen die Druckschwankungen zu örtlichem Aufprall, der an der Oberfläche eine mechanische Wirkung hervorruft. Theoretisch entstehen örtlich begrenzte Drücke von >1000 bar, durch die Fett und Schmutz verdrängt werden.

Passende Reinigungsmittel machen dies zu einem in wässrigen Lösungen gangbaren Verfahren.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Wirkungsvollere Reinigung mit weniger gefährlichen Chemikalien in wässrigen Lösungen.

Medienübergreifende Aspekte
Das Abwasser enthält Phosphate, Netzmittel, Polierpaste und die darin enthaltenen Metalle (Kupfer und Zink).
Ruft hochfrequente Geräusche hervor, die über 85 dB liegen können.
Als Leistungsbedarf werden 10 W pro Liter genannt.
Verfahren auf Lösemittelbasis enthalten flüchtige organische Lösemittel.

Betriebsdaten
Verfahrensvorteile: Die Oberfläche, die sauber sein muss, wird nicht angegriffen; gute Reinigungswirkung bei kurzer Behandlungszeit. Geeignet bei hohen Reinigungsanforderungen

Chemisch wirksame Reiniger und höhere Temperaturen beschleunigen den Prozess. Reiniger können

- alkalisch (pH 8 – 14) sein, obwohl bei pH-Werten >10 manche Substrate wie Aluminium oder Zink angegriffen werden,
- neutral (pH 7 – 9.5) sein; diese werden zur Entfernung von Schmutz eingesetzt,
- sauer (pH 2 – 6) sein; diese entfernen Öle und Fette, allerdings nicht so gut wie alkalische. Sie werden zur Reinigung oxidierter Oberflächen eingesetzt.

Organische Lösemittel eignen sich gut zur Entfernung von Pasten und haben den Vorteil, dass sie schnell trocknen. Sie sind teurer und toxischer als wässrige Lösungen.

Eine ungünstige Anordnung der Schwinger kann zu überbeaufschlagten und toten Zonen und so zu ungleichmäßiger Reinigung führen.

Teile können durch Vibration von den Gestellen abfallen.

Anwendbarkeit
In breitem Umfang anwendbar. Greift die zu reinigenden Oberflächen (wie etwa Kupfer und Zink) nicht an.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Für den Einbau eines solchen Systems in eine automatische Galvanisieranlage belaufen sich die Kosten auf etwa EUR 80.000 (2004).

Gründe für die Einführung
Breite Anwendbarkeit und hohe Reinigungsqualität.

Anlagenbeispiele
Wenigstens zwei Anlagen in Portugal.

Anlage A: 250 Liter mit wässriger Entfettungslösung ohne Silikate, mit neutralem pH-Wert, zum Entfernen von Polierpasten:

- Arbeitstemperatur: 60 ºC
- Standzeit der Lösung: 1 Woche
- Ultraschallleistung: 1200 W

Anlage B:

- Arbeitstemperatur: 55 - 60 ºC (elektrisch beheizt)
- Standzeit der Lösung: 90 Tage
- Verbrauch: 50 kg Chemikalien /Monat
- Verfahrensvorteile: Kosten der Einrichtung

Referenzliteratur
(Persönliche Korrespondenz mit S. Gomes, Instituto do Ambiente, Portugal) [159, TWG, 2004]
Siehe Anhang 8.8.

4.9.14.8 Elektrolytische Reinigung mit Überwachung des pH-Werts

Beschreibung
Die Elektrolytische Reinigung dient zur Entfernung von Fett und Verunreinigungen vor der Beschichtung (siehe Abschnitte 2.3.8 und 2.9.3.1). Der pH-Wert der Entfettungslösung wird kontinuierlich überwacht, um ihre Wirkung festzustellen und die Zugabe neuer Lösung zu steuern.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Minimiert den Verbrauch von Entfettungslösung und die Menge der verworfenen Lösung, die behandelt werden muss. Reduziert die Abwasser- und Schlammmenge der Abwasserbehandlungsanlage.

Medienübergreifende Aspekte
Es entsteht ein explosives Gasgemisch (O_2 und H_2).

Betriebsdaten
Das Verfahren reduziert die Verunreinigung der Elektrolyte für die Metallabscheidung und trägt so zur Verminderung des Ausschusses bei.

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen vor der Beschichtungsstufe.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
In großen Bandanlagen belaufen sich die Kosten für die Erstinvestition auf etwa EUR >0,8/t und für den Betrieb auf etwa EUR 0,015 – 0,8/t installierter Leistung.

Gründe für die Einführung
Qualität und Wirksamkeit des Verfahrens.

Anlagenbeispiele
Viele Bandanlagen.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.9.14.9 Hochleistungs-Entfettungssysteme

Beschreibung
Für die hochqualitative Reinigung werden wässrige Verfahren eingesetzt, die durch elektrolytische Maßnahmen ergänzt werden können. Hochqualitatives Reinigen ist bei den modernen Elektrolyten, wie sauer Zink usw., von entscheidender Bedeutung.

Für stark ölige Teile kann eine mehrstufige Entfettung vorteilhaft sein. In der ersten Stufe wird zum Vorentfetten heißes Wasser oder ein schwach emulgierender Reiniger (siehe Abschnitt 4.9.14.4), in der zweiten Stufe ein stark emulgierender Reiniger eingesetzt. Bei zwei in Reihe angefahrenen Entfettungen kann die Standzeit der Lösungen noch dadurch beträchtlich verlängert werden, dass mit der Lösung aus dem zweiten Behälter die erste verunreinigte Lösung ergänzt oder ganz ersetzt wird.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Die Standzeit der Entfettungslösungen wird verlängert. Weniger Nacharbeit.

Medienübergreifende Aspekte
Energieverbrauch bei Verfahren mit höherer Arbeitstemperatur.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Fallspezifisch

Gründe für die Einführung
Verbesserte Qualität der Werkstücke oder Substrate vor der nachfolgenden Behandlung.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 104, UBA, 2003].

4.9.15 Weitere Entfettungstechniken

Beschreibung
Viele Alternativen sind in Abschnitt 2.3 erwähnt, so z. B.:

- Luftmesser und Rollen: von Metallblech, flachen, gestanzten Teilen und Draht kann der größte Teil des Öls mechanisch (durch Abquetschrollen) oder durch ein Luftmesser entfernt werden.
- Zyanidische Entfettung: kann als überholt betrachtet werden.
- Heißwasser: Heißwasser (80 - 90 °C) kann Öl und Fett zum größten Teil ohne Chemikalien entfernen. Dieses Verfahren wird hauptsächlich in der Automobilindustrie zur Reinigung von Blechkarosserien eingesetzt. Die Verwendung eines Hochdruck-Wasserstrahls erhöht den Reinigungseffekt zusätzlich.
- Abwischen von Hand: Große und/oder hochwertige Teile können von Hand mit Stoff- oder Papierwischtüchern gereinigt werden.

Einige davon sind neuere Techniken (z. B. Luftmesser, Trockeneis) und nicht sehr verbreitet. Abwischen von Hand wird nur in speziellen Fällen angewendet, z. B. für die Reinigung hochwertiger Teile.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verlängert die Standzeit der Entfettungslösungen.

Medienübergreifende Aspekte
Beim Abwischen von Hand können große Mengen Abfall, wie Papierwischtücher und Lösemittel entstehen. Zusätzlich ist der Gebrauch von Lösemitteln nur schwer kontrollierbar.

Anwendbarkeit
Hängt von Größe und Art der Teile ab, siehe „Beschreibung“ oben.

Gründe für die Einführung

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 112, Assogalvanica, 2003] [90, EIPPCB, , 129, Spanien, 2003].

4.9.16 Ersatz durch alternative Verfahren

Beschreibung
In der Industrie bewegt man sich in Richtung Leistungsstandards, wie etwa erreichte Korrosionsbeständigkeit. Das wird vor allem dort gefördert, wo die Verwendung traditioneller Beschichtungen (wie Zink und Passivierung mit sechswertigem Chrom) durch kürzlich erlassene Richtlinien behindert wird, die die Menge sechswertigen Chroms auf Produkten zum Zeitpunkt des Verschrottens begrenzen. Dieser Wechsel ist eine Herausforderung für bestehende Spezifikationen.

Um die hohen Standards hinsichtlich Korrosionsvermeidung zu erreichen, werden immer häufiger Mehrschichtsysteme eingesetzt. Dies versetzt die Hersteller in die Lage, ihren Kunden alternative Systeme anzubieten, die den gleichen Leistungskriterien gerecht werden und die Möglichkeit eröffnen, sich von solchen Verfahren zu trennen, die die Umwelt mehr belasten. Beispiele:

- Stromlos Nickel in einigen Anwendungsfällen statt Hartchrom,
- Zinklegierungen in Verbindung mit organischen Lacken, die im Tauchverfahren oder elektrophoretisch aufgebracht werden, anstelle von Zink und Chrompassivierung.
- Elektrophoretische Lackierung in Verbindung mit Phosphatierung (siehe die Lösemittel-BREFs [90, EIPPCB,]).

Anmerkung: So wurde beispielsweise die Verkadmung schon weitestgehend ersetzt, weil Handels- und Verwendungsvorschriften die Änderung vieler Spezifikationen notwendig machten und somit alternative Oberflächenbehandlungsverfahren angewandt werden konnten.

Alternativverfahren, die in diesem Dokument nicht erwähnt sind
Metalle können mittels anderer physikalischer Verfahren, wie etwa durch Aufdampfen, aufgetragen werden. Sie sind in diesem Dokument nicht erwähnt. Ein Hersteller könnte den Wunsch haben, sie als Option für eine saubere Technik im Sinne der IVU-Richtlinie, Anhang IV, zu betrachten. Obwohl solche Techniken zum Zeitpunkt ihrer Anwendung “saubere Technologien” sind, können sie doch einige Nebenwirkungen, wie höheren Energieverbrauch, aufweisen.

Beispiele für solche Techniken sind:

- Aufdampfen von Aluminium auf Kunststoff-Autoscheinwerfer
- Aufdampfen von Chrom als dekorative Endschicht auf Badezimmerarmaturen.

Hartchrom kann in einigen Anwendungsfällen durch eine Legierung aus WC-Ni(Co)Cr/Cr_2O_3 oder durch Hochgeschwindigkeitsspritzen oder Plasmaspritzen ersetzt werden.

Das Verteidigungsministerium der USA finanziert eine Studie über Alternativen zu Chrom-Konversionsschichten und USEPA hat nach einem Ersatz für Chromat-Konversionsschichten auf Aluminium und Zink geforscht.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduzierung toxischer Emissionen

Medienübergreifende Aspekte
Müssen für jede Anwendung ermittelt werden.

Betriebsdaten
Müssen für jede Anwendung bestimmt werden.

Anwendbarkeit
Muss für jede Anwendung bestimmt werden.
Kann durch bestehende Bestimmungen eingeschränkt sein.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Müssen für jede Anwendung angestellt werden.
Im allgemeinen werden sich die Vorschriften im Massengüterbereich gegenüber den herkömmlichen Standards für die Oberflächenbehandlung verschieben.

Gründe für die Einführung
Gesundheits-, Sicherheits- und Produktvorschriften wie die Automobil- und die Elektronikrichtlinien.

Referenzliteratur
[68, USEPA, 2003, 106, NCMS, 2003] [94, EC, 1999, 96, EC, 2003, 98, EC, 2003, 99, EC, 2000] [30, EC, 2003] [121, Frankreich, 2003] [106, NCMS, 2003] [66, PPRC, 2003, 68, USEPA, 2003]

4.10 Gängige Techniken zum Behandeln von Wasser und wässrigen Lösungen: Speisewasser, Spülen, Abwasserbehandlung, Prozesslösungen und Stoffrückgewinnung

Es gibt viele Techniken, die für Wasser und wässrige Lösungen anwendbar sind, um:

- Unerwünschte Stoffe zu entfernen, wie
  - Reinigen von Frischwasser für Spülzwecke
  - Kreislaufführung von Spülwasser
  - Entfernen von Abbauprodukten und
  - Behandeln von Abwasser, bevor es abgelassen wird.
- Wasser zu entfernen, um Stoffe zu konzentrieren, wie Rückgewinnung von Austrag, Rückgewinnunng von Stoffen aus dem Abwasser.

In Tabelle 4.12 sind die Abschnitte aufgelistet, in denen die Anwendung von Behandlungstechniken behandelt wird.

Abschnitt	Thema oder Techniken
4.4.5.1	Wasserversorgung, Behandlung und Rückgewinnung/Wiederverwendung
4.7	Spültechniken und Austragsrückführung
4.7.8	Regenerieren und Wiederverwenden von Spülwässern
4.7.11	Steigern der Austragsrückgewinnungsrate und Schließen des Stoffkreislaufs
4.7.12	Kombinieren von Techniken - anlagenumfassende Ansätze
4.11	Pflege der Prozesslösungen
4.11.13	Pflege der Entfettungslösungen
4.11.14	Beizen
4.12	Rückgewinnen von Metallen aus dem Prozess
4.16	Techniken zum Vermindern der Abwasseremissionen
4.16.12	Techniken zum Erreichen von Abwasserfreiheit

Tabelle 4.12: Auflistung der Abschnitte, in denen die Anwendung von Behandlungstechniken diskutiert wird

Eine Liste der derzeit üblichen Techniken, die einzeln oder in Kombination zur Erreichung vielfacher Ziele eingesetzt werden, findet sich in Tabelle 4.13.

Tabelle 4.14 in Abschnitt 4.11 zeigt übliche Prozesslösungen, die sie störenden Verunreinigungen und die dazu gehörenden Behandlungstechniken.

Technik	Anwendbarkeit: Bezüge zu Abschnitten mit Anwendungsbeispielen (Beschreibungen der Hauptverfahren sind mit * gekennzeichnet)	Anwendungsbeschränkungen	Medienübergreifende Aspekte
Filtration	In großem Umfang angewendet bei der • Speisewasserversorgung (4.4.5.1) • Wartung der Prozesslösungen **(4.11.1*)** • Abwasserbehandlung (4.16.10).	Die Filtration beschränkt sich auf die Entfernung von Feststoffen, es sei denn, dass sie in Verbindung mit einer Absorptionstechnik eingesetzt wird.	Es fallen feste Abfälle, gebrauchte Filtermittel usw. an. Energieverbrauch für Pumpen.
Absorptions-techniken	Aktivkohle zur Entfernung von organischen Abbauprodukten aus der Prozesslösung **(4.11.6*).** Granulierter Polypropylenfilz oder andere lipophile Stoffe werden in Filtergehäusen oder als Seile, Stoffbahnen usw. benutzt, um Öl zu absorbieren **(4.11.13.2*).** Polymerfiltration wird benutzt, um bestimmte Metalle gezielt selektiv zu binden.	Aktivkohle kann auch unterschiedslos aktive organische Zusätze mit entfernen.	Es fallen feste Abfälle, Absorptionsmittel usw. an. Energieverbrauch für Pumpen.
Kristallisation	Wird eingesetzt, um aus einigen relativ hoch konzentrierten Ätz- oder Beizlösungen, wenn es Nutzen bringt, kontrolliert Metall zu entfernen, z.B. Kupfer aus Wasserstoffperoxyd-Schwefelsäure-Lösungen Zur Entfernung von Karbonaten als Wartungsmaßnahme für alkalische und zyanidische Zinkelektrolyte **(4.11.4*).** Auch für Säurebeizen und Aluminium-Ätzlösungen **(4.11.4*)**	Siehe „Anwendbarkeit“.	Energieverbrauch für Kältemaschine und Pumpen.
Atmosphärische Verdunstung: (***Siehe Anmerkung im Anschluss an die Tabelle***)	Wird eingesetzt, um Prozesslösungen oder Spülwässer aufzukonzentrieren.und zwar dort, wo im Prozess überschüssige Wärme entsteht (4.7.2, **4.7.11.2*, 4.7.11.3***) In manchen Fällen kann das Destillat zum Spülen wieder verwendet werden. Die Abluft kann Sprühnebel der Prozesslösung enthalten (so etwa wie beim Verchromen in Cr(VI-Elektrolyten).	In einigen Anwendungsfällen besteht die Gefahr, dass eine Überkonzentration erreicht wird und der Verdunster durch Auskristallisation verschmutzt. Netzmittel können Probleme durch Schaumbildung verursachen. Einige Lösungsbestandteile können durch Hitze abgebaut oder oxidiert werden. Der Luftkontakt kann Karbonatbildung verursachen. Die Rückgewinnungsergebnisse variieren mit sich ändernden Prozess- und Luftstrombedingungen.	Wenn das aufzukonzentrierende Medium und/oder die einströmende Luft beheizt werden müssen, benötigen atmosphärische Verdunster viel Energie. Die Abluft kann Gefahrstoffe enthalten. Wenn das Destillat Lösungsbe-standteile enthält und nicht der Lösung zugeführt wird, muss es ggf. behandelt werden.
Vakuumverdampf ung	Wird eingesetzt, um Prozesslösungen oder Spülwässer aufzukonzentrieren. **(4.16.12.1.1** 4.16.12.1.1*) und zwar dort, wo • Im Prozess keine Überschussenergie auftritt und kalt arbeitende Elektrolyte eingesetzt werden, • relativ niedrige Siedetemperaturen eingehalten werden müssen, um Probleme mit Lösungen zu vermeiden, die temperatur- und/oder oxidationsempfindlich sind, • alkalisch-zyanidische Elektrolyte eingesetzt sind, in denen sich leicht Karbonat bildet, • die Energiekosten bei atmosphärischer Verdunstung zu hoch sind. Beim Vakuumverdampfen entstehen ein wieder verwendbares Kondensat hoher Qualität und ein Konzentrat, das wieder verwendet, wieder aufbereitet oder als Abfall behandelt werden kann.	Hohe Investitionskosten. Beschränkungen durch anwendungsspezifische Neigung zu Verschmutzung und Stofftrennung.	Wenn der Verdampfer verschmutzt, fallen beim Reinigen in regelmäßigen Abständen Abfälle an. Einige konzentrierte Abfälle können schwer zu entsorgen sein, wenn sie nicht wieder verwendet oder aufbereitet werden können.

Technik	Anwendbarkeit: Bezüge zu Abschnitten mit Anwendungsbeispielen (Beschreibungen der Hauptverfahren sind mit * gekennzeichnet)	Anwendungsbeschränkungen	Medienübergreifende Aspekte
Elektrolytische Metallrückgewinnung	In großem Umfang angewandt, um Edelmetalle, Kupfer, Zink, Zinn und Zinn/Blei zurückzugewinnen. Je edler das Metall, desto leichter kann es herausgeholt werden. **(4.12.1*).** Kann am besten in konzentrierteren Lösungen, wie etwa in Standspülen und in Kombination mit anderen Techniken durchgeführt werden, wie in Regeneraten bei Ionenaustausch oder in Konzentraten bei Umkehrosmose (4.7.12). Es gibt Möglichkeiten, um den Wirkungsgrad zu verbessern und Elektrodenpolarisation und niedrige Ionen-Diffusionsraten zu überwinden.	Chrom ist eines der wenigen Metalle, die üblicherweise nicht zurückgewonnen werden (aber siehe **4.12.1***). Das Metallabscheiden aus niedrig konzentrierten Lösungen ist immer schwierig auch wenn sich die üblichen Minimalkonzentrationen ändern (siehe Anwendbarkeit). Die Metallrückgewinnung aus Lösungen kann, wenn sie komplex gebundene Metalle, Reduktionsmittel oder Stabilisatoren enthalten, schwierig sein.	Hoher Stromverbrauch bei sehr niedrigen Konzentrationen.
Elektrolytische Metallentfernung	Zur Entfernung von metallischen Verunreinigungen (bei niedrigen Stromdichten), die sich mit der Zeit in den Lösungen anreichern, z. B. • beim Anschlagvernickeln, Vernickeln, Verkupfern, Kadmieren und Cr(III)-Verchromen **(4.11.8*)** • zum Entfernen überschüssiger Metalle (4.11.9*), • zum Reinigen von Säuren (z. B.. Schwefelsäure beim Kupferdrahtbeizen).		
Elektrolytische Oxidation	Zum Oxidieren zyanidischer Lösungen (4.16.4). Zum Oxidieren von Cr(III) zu Cr(VI) und organischen Nebenprodukten bei hohen Stromdichten **(4.11.10*)**.		
Ionenaustauscher-harze	Eine allgemeine Beschreibung findet sich in **Anhang 8.7*.** Sie werden verwendet, 1. um durch Entfernen von Ionen, die Wasserqualität zu verbessern: • bei Enthärtungs- und Vollentsalzungsverfahren (4.4.5.1), • bei der Spülwasserrückgewinnung (4.7.8.1) • in Abwasserbehandlungsverfahren (4.16.10) 2. um Ionen auf Harzen zu konzentrieren und damit konzentrierte Metallelektrolyte zurückzugewinnen (**4.12.2**)	Ionenaustausch kann gegebenenfalls nicht durchführbar sein, wenn der Gesamtgehalt an gelösten Feststoffen 500 ppm übersteigt, weil die Harze dann zu häufig regeneriert werden müssten. Unterschiedliche Harze haben unterschiedlich wirksame pH-Bereiche. Oxidierende Stoffe, Lösemittel, organische Stoffe, Öle und Fette und starke Säuren und Laugen können Harze abbauen (vor allem bei ungeeigneten Harzen). Schwebstoffe können die Harzkolonnen verstopfen.	Für die Regenerierung werden Chemikalien benötigt. Auswirkungen auf das Abwasser durch die Regeneration. Energieverbrauch für das Pumpen.
Elektro-Entsalzung	Sehr wirkungsvoll bei der Reinstwasserherstellung und in Rückgewinnungsverfahren, wie Nachbehandlung von Permeat bei der RO (kein Beispiel).		Kein Chemikalienverbrauch für Harzregenerierung
Säure- (Harz-) Sorption oder Retardation	Zur Regeneration von Säuren, insbesondere zum Beizen und Ätzen **(4.11.3*)** sowie zum Anodisieren **(4.11.3.1*)**	Bei einigen hochkonzentrierten Säuren nicht anwendbar. Sollte bei Säuren mit anionischen Komplexen, die sich an den Harzen anlagern und die Säurerückgewinnung behindern, nicht eingesetzt werden. Anwendungsspezifische Temperaturgrenzen sollten nicht überschritten werden.	Nur ein Teil der unverbrauchten Säure wird zurückgewonnen. 33 – 70% der Säure enden im Abwasser und müssen behandelt werden.
Flüssig-flüssig-Ionenaustausch	Derzeit nur eine Anwendung: und zwar bei der Herstellung gedruckter Schaltungen zur Aufbereitung alkalischer (ammoniakalischer) Beizen durch Kupferrückgewinnung **(1.1.1 *)**	Hohe Investitionskosten.	Geringer Energieverbrauch.

Technik	Anwendbarkeit: Bezüge zu Abschnitten mit Anwendungsbeispielen (Beschreibungen der Hauptverfahren sind mit * gekennzeichnet)	Anwendungsbeschränkungen	Medienübergreifende Aspekte
Membranfiltration Mikrofiltration (MF) Ultrafiltration (UF) Nanofiltration (NF)	Zur Reinigung von Speisewasser (MF und UF, 4.4.5.1). Zum Entfernen von Ölen und Fetten aus Entfettungslösungen (MF and UF, **4.11.13.6*)** und beim Bandgalvanisieren (**4.14.7**). Bei der Abwasserbehandlung erhöht sie die entfernte Feststoffmenge; dadurch werden niedrigere Metallgehalte erreicht und z. B. Nachklärungs- und Feinstreinigungsverfahren (4.16.10), Verfahren zum Erzielen von Abwasserfreiheit (4.16.12) usw. ersetzt. Filtration von Filmresisten im Abwasser der Leiterplattenfertigung (4.15.5).	Zusammen mit Ölen/Fettenwerden auch Entfettungsmittel abgetrennt. Reiniger mit hohen Silikatanteilen eignen sich für eine Behandlung weniger. Reiniger für Aluminium werden nicht aufbereitet, weil sich in der Lösung gelöstes Aluminium anreichert.	Öl-/Fettabfälle oder Feststoffe sind zu entsorgen. Energieverbrauch für das Pumpen. Je nach behandelter Lösung können sich die Membranen verstopfen.
Umkehrosmose (RO)	Zur Reinigung von Speisewasser, um qualitativ hochwertiges entsalztes Wasser zu gewinnen (4.4.5.1) Trennung und Rückgewinnung von Spülwässern und Chemikalien: Ganz allgemein **(4.7.8.2*),** beim Vernickeln (4.7.11, 4.7.11.5) beim Verkupfern (sauer und zyanidisch), beim sauer Verzinken, beim Chromatieren und beim Abwasserrecycling. In Kombination mit anderen Techniken (4.7.12 und **4.16.12.2**).	Die Trennleistung der Membranen nimmt mit der Zeit ab. Die Membranen verschmutzen durch organische Stoffe, durch Härtebildner im Wasser und Schwebstoffe (was eine Vorfilterung vor einer Kontrolle des pH-Werts und der Ionenkonzentration erfordern kann). Einige Ionen, wie Borate, werden nur wenig zurückgehalten. Oxidierende Stoffe, aber auch >0,25 molare Säuren und Laugen zerstören die Membranen. Der Einsatz von RO ist wegen des osmotischen Drucks auf Lösungen mit einem TDS von <5000 ppm beschränkt.	Energieverbrauch für Pumpen, um den osmotischen Druck zu überwinden.
Diffusionsdialyse	Zum Warten oder Rückgewinnen von verbrauchten oder verunreinigten Säuren in Konzentrationen von >3% (Gew.), so etwa wie HCl-, H_2SO_4- HNO_3- Beiz- und Stripperlösungen (**4.11.14.2*),** Anodisierlösungen, HNO_3/HF-Beizlösungen für rostfreie Stähle, HCl/H_2SO_4-Aaluminium-Ätzlösungen und Methansulfonsäure (MSA)-Lösungen.	Wenig dissoziierte Säuren (z. B. H_3PO_4) diffundieren nicht durch die Membran. Metallanionenkomplexe (z. B. Titanfluorid) können ohne weiteres diffundieren und deshalb nicht abgetrennt werden. Wenn die Vorlauftemperatur über 50°C liegt, muss gekühlt, umgekehrt muss bei zu niedriger Temperatur geheizt werden.	Zurückgewonnene Säure muss mit frischer Säure nachgeschärft werden. Der abgereicherte Säureabfall-strom enthält nur noch 5-20% der Säure und 60 – 95% des Metalls im zu behandelnden Vorlauf. Erfordert die Zugabe von entsalztem Wasser.
Membran-elektrolyse	Verlängert die Standzeit von Chromsäurelösungen und anderen sauren Ätzlösungen (einschließlich der für Kunststoffe) sowie von Beiz- und Stripperlösungen. Beseitigt Verunreinigungen, Oxidiert Cr(III) zu Cr(VI) **(4.11.11*)** Mehrzellensysteme können bei hoch korrosiven Säuren eingesetzt werden. Verlängert die Standzeit von autokatalytischen Vernickelungslösungen (siehe Abschnitt 3.2.3.4)	Für den Bau der Membranelektrode sind Spezialwerk-stoffe erforderlich. Anionische Metallkomplexe müssen vorbehandelt werden. Die Betriebstemperatur muss zwischen 15 – 60°C liegen. Öl, Fett und Lösemittel können Membranen zerstören. Schwebstoffe und Ausfällungen können Membranen verstopfen.	Es können sich gefährliche Dämpfe bilden.

Technik	Anwendbarkeit: Bezüge zu Abschnitten mit Anwendungsbeispielen (Beschreibungen der Hauptverfahren sind mit * gekennzeichnet)	Anwendungsbeschränkungen	Medienübergreifende Aspekte
Elektrodialyse	Zum Instandhalten von Nickelelektrolyten durch Entfernen von organischen Abbauprodukten (was zum Erhalt der Duktilität der abgeschiedenen Nickelschichten beiträgt). (4.11.2) Hält Lösungen zum stromlosen Vernickeln instand und verlängert deren Standzeit (4.11.2). Verlängert die Standzeit von Säurebeizen und Ätzlösungen (wie etwa für Zinn und Zinn/Blei) **(4.11.14.2*)** Zum Metallrückgewinnen aus Spülwässern, z. B. von Nickel **(4.7.11.4*).**	Beizen müssen gefiltert werden, um ein Verblocken der Membran zu verhindern.	Energieverbrauch

Tabelle 4.13: Verbreitete Techniken zum Behandeln wässriger Systeme

4.11 Warten von Prozesslösungen

Ein gewissenhaftes Überwachen der Betriebsparameter gewährleistet gleichbleibende Qualität der Werkstücke/Substrate ebenso, wie eine längere Standzeit der Prozesslösung. Das erfordert, dass die kritischen Betriebsparameter ermittelt und innerhalb der gesicherten und anerkannten Grenzen eingehalten werden. [67, IAMS, 2003].

Verunreinigungen, die die Qualität der Behandlung beeinträchtigen, reichern sich in der Prozesslösung als Umwandlungs- oder Abbauprodukte oder durch Eintrag aus vorhergehenden Prozessstufen an. Deshalb sind chargenweises oder kontinuierliches Warten und Regenerieren gerade dann notwendig, wenn der Jungbrunnen Austrag durch Austragsrückführung entfällt.

Insbesondere dann, wenn chargenweise oder ad hoc gewartet wird, muss darauf geachtet werden, dass konzentrierte Lösungen beim Umfüllen von einem Behälter in den anderen nicht verschüttet werden. Dabei muss sichergestellt sein, dass alle Behälter ordentlich und eben in Auffangtassen aufgestellt sind und von Pumpen abtropfende oder verschüttete Lösung aufgefangen wird und dass die gesamte Verrohrung sicher ist, siehe Abschnitt 4.2.1.

Zwischen elektrochemischen und chemischen Prozesslösungen bestehen prinzipielle Unterschiede.

Elektrochemische Vorgänge mit löslichen Anoden beruhen auf Metallionen, die in einem elektrischen Feld zur Kathode wandern und sich dort als Metall entladen. Beim Galvanisieren ist das Werkstück an die Kathode angeschlossen, während die Anode aus dem Metall besteht, das abgeschieden werden soll. Im Idealfall löst sich innerhalb des elektrischen Feldes von der Anode die gleiche Metallmenge, wie auf der Kathode abgeschieden wird, so dass die Zusammensetzung der Prozesslösung im Wesentlichen konstant bleibt. Das bedeutet, dass die Standzeit des Elektrolyten in elektrochemischen Prozessen theoretisch unbegrenzt ist. In der Praxis jedoch erleiden die Elektrolyte durch eingetragene Verunreinigungen und sich bildende störende Substanzen aus unterschiedlichen Gründen Qualitätseinbußen, und zwar durch:

- Eintrag von störenden Substanzen aus vorhergehenden Prozessstufen wegen ungenügender Spülung,
- sich von den Teilen auflösendes Grundmetall (insbesondere in saueren Elektrolyten),
- chemische Veräderung des Elektrolyten (Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) beim Verchromen, Karbonatbildung, wenn das CO_2 der Luft mit der alkalisch-zyanidischen Prozesslösung reagiert),
- steigenden Metallgehalt, weil sich von der Anode mehr löst, als auf der Kathode abgeschieden wird,
- Zersetzung organischer Verbindungen in den Elektrolyten.

In anderen als den elektrochemischen Prozessen werden zusätzlich Chemikalien verbraucht, wie z. B. dadurch, dass sich auf aktivierten Flächen des Basismaterials Metallionen durch chemische Reduktionsmittel autokatalytisch (außenstromlos) als Metall abscheiden oder andere chemische Reaktionen ablaufen (wie Umwandlung der Schicht). Metallionen, Reduktionsmittel und andere Chemikalien müssen stetig zugeführt werden, weshalb die Standzeit dieser Lösungen verfahrensbedingt begrenzt ist.

Wegen dieser Abbauprozesse kann sich die Qualität einer Prozesslösung soweit verschlechtern, dass sie verworfen werden muss es sei denn, es gelingt, die Qualität der Prozesslösung durch eine der in diesem Abschnitt beschriebenen Regenerationstechniken konstant zu halten.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren sind nicht ausschließlich auf Elektrolyte beschränkt. Die Pflege von Beiz- und Ätzlösungen, von Entfettungslösungen usw. ist ebenfalls enthalten. Die Anmerkungen beschränken sich auf die technische Beschreibung der einzelnen Verfahren zur Vermeidung und Verringerung von Umweltschäden.

In der folgenden Tabelle 4.14 sind für viele Prozesse die wichtigsten Verunreinigungen aufgeführt, die sich in den Prozesslösungen störend auswirken.

Einige weitere werden an anderer Stelle behandelt; auf diese wird entsprechend verwiesen.

Prozesslösung	Störende Verunreinigungen	Anmerkungen	Wartungstechnik	Bezug auf die Beschreibung der Technik
Heißentfetten	Ölschlamm, flüssiges Fett, Metallsplitter, Schmutz usw.	Von den Teilen entfernt	Detaillierte Beschreibung in Abschnitt 4.11.13	4.11.13
Metallbeizen	Gelöste Metalle	Nur bei großen Volumina	Retardation	4.11.3
Kunststoffbeizen	Gelöste Harze Reduziertes Oxidationsmittel	Gleichgewichtslage	Aufoxidation mit keramischer Membran	4.11.10
Desmear von Multilayern	Gelöstes Harz, Cr(VI) und O^{4--}		Elektrolytische Aufoxidation	4.11.10
Elektrolytisch Entfetten	Gelöste Metalle, Öle, Fette	Überlaufabteil benutzen	Skimmer	4.11.13.8
Zyanidisch Kupfer	Überschüssiges Kupfer	Die Zyanidoxidation, die Abwasserbehandlung und/oder die Kupferrückgewinnung sollten in einem eigenen Behälter durchgeführt werden. Im Arbeitsbehälter bilden sich bei der Zyanidoxidation unerwünschtes Ammoniak und Karbonat.	Unlösliche Anoden mit eigener Gleichstromversorgung	4.4.1.2
	Abbauprodukte organischer Zusätze, Karbonate		Aktivkohlebehandlung Verdünnen der Lösung	4.11.6
Sauer Kupfer	Überschüssiges Kupfer		Verdünnen der Lösung	
	Abbauprodukte organischer Zusätze		Aktivkohlebehandlung	4.11.6
Stromloses Kupfer	Abbauprodukte		Zu- und Überlauf	
Mattnickel, Wattscher Elektrolyt	Überschüssiges Nickel		Membrananoden mit eigener Gleichstromversorgung	4.4.1.2 4.8.2
	Fremdmetalle		Selektive Reinigung bei niedrigen Stromdichten	4.11.9
			Elektrodialyse kann zum Entfernen von Abbauprodukten eingesetzt werden	4.11.2
Glanznickel, Wattscher Elektrolyt	Überschüssiges Nickel		Verdünnen der Lösung	4.4.4.2 4.8.2
	Abbauprodukte organischer Zusätze		Aktivkohlebehandlung Elektrodialyse Behandlung mit Adsorberharz	4.11.6 4.11.2 4.11.7
	Fremdmetalle, wie Zn, Cu, Fe		Selektive Reinigung bei niedrigen Stromdichten	4.11.9
			Elektrodialyse kann zum Entfernen von Abbauprodukten eingesetzt werden	4.11.2
Sulphamatnickel	Zersetzungsprodukte von Netzmitteln		Aktivkohlebehandlung Elektrodialyse kann zur Entfernen von Abbauprodukten eingesetzt werden	4.11.6 4.11.2
Stromloses Nickel für Kunststoff	Orthophosphit, Sulfat, Natriumhydroxid Palladium		Neuansatz Elektrodialyse kann zum Entfernen von Abbauprodukten eingesetzt werden	4.11.2

Stromloses Nickel für Metalle	Orthophosphit, Sulfat, Natriumhydroxid		Neuansatz Elektrodialyse kann zur Entfernen von Abbauprodukten eingesetzt werden	4.11.2
Glanzchrom und Hartchrom	Cr(III), Fremdmetalle, die sich von den galvanisierten Teilen gelöst haben		Das Wasser der Standspüle wird im Kreislauf über einen Kationenaustauscher geführt, bevor es zu Ausgleich von Verdunstungsverlusten in die Prozesslösung geleitet wird.	4.11.7 4.7
Alkalisch Zink	Karbonate		Kühlkristallisation des Karbonats, chargenweise oder kontinuierlich	4.11.4
Zyanidisch Zink	Überschüssiges Zink		Unlösliche Anoden	4.4.1.2 4.8.2
	Zersetzungsprodukte Karbonate		Kühlkristallisation des Karbonats, chargenweise oder kontinuierlich	4.11.4
Sauer Zink	Überschüssiges Zink		Membrananoden mit eigener Gleichstromversorgung	4.4.1.2 4.8.2
	Zersetzungsprodukte organischer Zusätze		Aktivkohlebehandlung H_2O_2–Behandlung mit viel Luft	4.11.6
	Fremdmetalle (Eisen)	Oxidation von Fe(II) zu unlöslichem Fe(III)	Hoher pH-Wert H_2O_2–Behandlung und Filtration	
Zink-Nickel (alkalisch)	Karbonate		Kühlkristallisation des Karbonats	4.11.4
Zink–Eisen	Karbonate		Kühlkristallisation des Karbonats	4.11.4
Passivierung	Umwandlungsprodukte von Zink und Zinklegierungen, Sulfat, Fremdmetalle		Zu- und Überlauf	
Aluminiumbeize Rückgewinnung von NaOH	Gelöstes Aluminium, $Al(OH)_3$		Entfernung von $Al(OH)_3$ NaOH	
Anodisieren von Aluminium (schwefelsauer)	Gelöstes Aluminium	Normalerweise ist ein Neuansatz wirtschaftlicher; die alte Lösung wird zur Abwasserneutralisation verwendet [113, Österreich, 2003]	Retardation (Anmerkungen)	
Anodisieren von Aluminium (chromsauer)	Gelöstes Aluminium, Cr^{3+}	Eine Filtration ist nicht angebracht	Zu- und Überlauf Richtiges Verhältnis von Kathoden- und Anoden-Oberfläche	
Elektrolytisches Färben	Sn^{4+} Aluminium reichert sich an		Zu- und Überlauf	
Anorganisches Färben	Eintrag von Sulfat und Phosphat Eisenhydroxid	Beeinflusst die Farbe	Zu- und Überlauf, farbabhängig Filtration	4.11.1
	Freies Ferri-Ammoniumoxalat		Reaktion mit H_2O_2	
Organisches Färben	Zahlreiche Verunreinigungen		Eine Regeneration bereitet Schwierigkeiten	
Silber	Zersetzungsprodukte, Kaliumkarbonat	Auf Kaliumbasis	Zu- und Überlauf	
Standspülen	Metallhydroxide, abhängig vom pH-Wert, Netzmittel und Algen		Filtration	4.11.1
Phosphatierungslösungen	Metalle, pH-Wert		Anpassen der Metallkonzentration, pH, Filter	4.11.1

Tabelle 4.14: Beispiele für Techniken zum Warten von Prozesslösungen

4.11.1 Filtrieren von Prozesslösungen

Beschreibung
Suspendierte Partikel können sich in Elektrolyten negativ auf die Qualität der abgeschiedenen Schicht auswirken (insbesondere dann, wenn die Partikel in die Schicht eingebaut werden). Die Filtration von Prozesslösungen dient dazu, diese Partikel (z. B. Späne oder Schmutz), die durch die Werkstücke/Substrate in die Lösung eingetragen worden sind sowie Anodenschlamm, Staub aus der Luft oder die im Prozesses entstandenen unlöslichen Verbindungen (meist Metall-hydrolysate) zu entfernen. Um eine kontinuierliche Entfernung der Feststoffe sicherzustellen wird der Filterkreislauf im Bypass zum Behandlungsbehälter betrieben, siehe Abbildung 4.22.

Abbildung 4.22: Filtration von Prozesslösungen

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verlängern der Standzeit von Prozesslösungen.

Medienübergreifende Aspekte
Energieverbrauch für das Pumpen.

Als Filtermittel werden regenerierbare Materialien bevorzugt, da bei Einwegfiltern zusätzlicher, besonders überwachungsbedürftiger Abfall entsteht.

Filter, die trotz Rückspülens nicht mehr benutzt werden können sind normalerweise mit gefährlichen Rückständen aus der Prozesslösung beladen und müssen als Sonderabfall beseitigt werden.

Anwendbarkeit
Viele Lösungen können gefiltert werden. Die Filtration gehört in der Oberflächenbehandlung zu den Standardverfahren, um die Standzeit von Prozesslösungen zu verlängern.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die für eine Filtration anfallenden Investitionskosten sind gering und belaufen sich auf einige hundert bis auf mehrere Tausend Euro. Aber die Investition rentiert sich normalerweise, weil bei ungenügender Filtration Qualitätsprobleme auftreten und die Prozesslösung früher verworfen werden muss. Außerdem entstehen Kosten für Nacharbeit von Ausschussware.

Gründe für die Einführung
Die Lösungen müssen weniger oft neu angesetzt werden.
Siehe “Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen“.

Anlagenbeispiele
In vielen Anlagen in breitem Umfang eingesetzt.

Referenzliteratur
[104, UBA, 2003]

4.11.2 Elektrodialyse

Beschreibung
Siehe auch Beizen, Abschnitt 4.11.14.2. Durch Elektrodialyse werden beispielsweise aus Nickelelektrolyten organische Zersetzungsprodukte entfernt und damit die Duktilität der Nickelüberzüge erhalten. Sie wird auch eingesetzt, um die Standzeit stromloser Vernickelungslösungen zu verlängern.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Qualitätsverbesserung und verlängern der Standzeit von Prozesslösungen.

Medienübergreifende Aspekte
Siehe Abschnitt 4.11.14.2

Betriebsdaten
Siehe Abschnitt 4.11.14.2

Gründe für die Einführung

Anlagenbeispiele
Kleine Anlage: Siemens AG in Speyer (Deutschland)
Große Anlage: Otto Kynast in Quakenbrück (Deutschland)

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002]

4.11.3 Retardation (Adsorption von Säuren durch Harze)

Beschreibung
Retardation (oder Adsorption von Säuren durch Harze) ist eine Trenntechnik, die auf Ionenaustausch beruht. Das Retardationsverfahren wird in erster Linie zur Regeneration von verbrauchten Beizen und zur Konstanthaltung des Aluminiumgehalts beim Anodisieren eingesetzt.

In der ersten Stufe wird eine hochkonzentrierte metallhaltige (oder eine saure Salze enthaltende) Lösung im Aufstrom durch ein Ionenaustauscherharzbett gepumpt, wo der größte Teil der Säure vom Ionenaustauscherharz adsorbiert wird, während die Metallkationen elektrostatisch abgestoßen werden und vorbei strömen. In einer zweiten Stufe wird Wasser im Abstrom durch das Harzbett gepumpt, das die freigesetzte Säure aufnimmt. Die zurückgewonnene Säure kann wieder verwendet werden. Abhängig von der Art der Säure und des Metalls lässt sich eine Abreicherungsrate von 40 bis 60% erzielen (siehe Abbildung 4.23).

Abbildung 4.23: Schematische Darstellung des Retardationsverfahrens

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Rückgewinnen von verbrauchten Säuren.

Medienübergreifende Aspekte
Durch das Retardationsverfahren kann nur ein Teil der freien oder unverbrauchten Säure zurückgewonnen werden. Die als Anion im Salz gebundene Säure kann nicht zurückgewonnen werden. Daraus ergibt sich, dass etwa 35 bis 70% der gesamten verbrauchten Säure ins Abwasser des Prozesses gelangen und behandelt werden müssen. Je nach Metall wird die Behandlung nur eine herkömmliche Neutralisation (pH-Werteinstellung mit Natronlauge) oder eine Metallentfernung (z. B. durch Fällung) sein müssen.

Betriebsdaten
Auf hochkonzentrierte Säuren nicht anwendbar.
Sollte nicht bei Säuren angewandt werden, die anionischen Komplexe enthalten, die in das Harz eindiffundieren und seine Aufnahmekapazität schmälern.
Anwendungsspezifische Temperaturgrenzen sollten nicht überschritten werden (z. B. ungefähr 32 °C bei Salpetersäure und bis zu 70 °C bei Schwefelsäure oder Salzsäure).

Anwendbarkeit
Das Retardationsverfahren kann eingesetzt werden für:

- Schwefelsaure Elektrolyte zum Anodisieren von Aluminium
- Schwefel- oder Salpetersäurebeizen, Ätzlösungen oder Glanzbeizen für Kupfer und Messing
- Salpeter-/Flusssäurebeizen für die Edelstahlbehandlung
- Phosphor- und/oder Schwefelsäurebeizen für Edelstahl oder das Elektropolieren von Aluminium
- Säuren, die bei der Regeneration von Kationenaustauschern anfallen
- Schwefel- oder Salzsäurebeizen für blanken oder feuerverzinkten Stahl

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Siehe Abschnitt 4.11.3.1.

Gründe für die Einführung
Rückgewinnen von verbrauchten Säuren, insbesondere zum Aufrechterhalten einer gleichbleibenden Säurequalität, die für ein stabiles Verfahren notwendig ist. (Siehe Abschnitt 4.11.3.1)

Anlagenbeispiele
Siehe Abschnitt 4.11.3.1.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 53, France, 2003, 86, EIPPCB, 162, USEPA, 2000].

4.11.3.1 Retardation zum Regenerieren von schwefelsauren Anodisierelektrolyten

Beschreibung
Die Aluminiumkonzentration muss in schwefelsauren Anodisierelektrolyten auf niedrigem Niveau gehalten werden. Sobald ein Aluminiumgehalt von 15 - 20 g/l erreicht ist, wird der Elektrolyt umgefüllt oder verworfen. Eine kontinuierliche Reinigung kann Abfall verhindern und die Gleichmäßigkeit der Oxidschicht erhöhen.

Beim Anodisieren treten im Betrieb eine ganze Reihe potentieller Probleme auf. Im Anodisierelektrolyten besteht ein empfindliches Gleichgewicht zwischen dem elektrischen Widerstand (der durch die sich bildende Oxidschicht entsteht), der Leitfähigkeit des Elektrolyten, der angelegten Spannung und dem konstant zu haltenden Strom. Der elektrische Widerstand wächst mit zunehmender Dicke der Oxidschicht und nimmt ab, wenn der Aluminiumgehalt in der Lösung ansteigt. Bei steigendem Widerstand muss die Gleichspannung

erhöht werden, wenn der Strom konstant gehalten werden soll. Die anderen Variablen, wie Elektrolyttemperatur, Intensität der Elektrolytbewegung und Schwefelsäurekonzentration, bewirken eine Verschlechterung der Produktqualität. Wenn es gelingt, den Aluminiumgehalt niedrig zu halten, wird der Einfluss einer Variablen, die das Gleichgewicht von Widerstand, Spannung und Strom beeinflusst, ausgeschaltet oder zumindest verringert.
Ein Elektrolyt zum Anodisieren, der 200 g/l H_2SO_4 und 5 - 10 g/l Al enthält, wird durch ein Anionenaustauscherharzbett geführt (vorzugsweise im Aufstrom) bis die Schwefelsäure über dem Harzbett wieder austritt; dann ist das Harz mit Schwefelsäure gesättigt.

Sobald das Harz mit vollentsalztem Wasser gespült wird, erscheint als erstes das vom Harz nicht adsorbierte Aluminiumsulfat im Eluat, danach folgt die Schwefelsäure, die durch das vollentsalzte Wasser aus dem Harz verdrängt worden ist.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verlängern der Standzeit des Elektrolyten.
Der noch brauchbare Teil der Beizlösung kann zurückgewonnen werden.

Medienübergreifende Aspekte
Durch Retardation entsteht eine Menge Abwasser.
Alternativ kann Abfallsäure statt frischer Säure bei der Abwasserbehandlung zur Neutralisation genutzt werden. Die Entscheidung darüber wird von der anfallenden Abfallsäure und den Erfordernissen der Abwasserbehandlung abhängen.

Betriebsdaten
Wenn eine optimale Leistung erwartet wird, ist es wichtig, dass die Säurekonzentration in der Prozesslösung 10% übersteigt.

Anwendbarkeit
Der Wirkungsgrad der Retardation nimmt in der folgenden Reihenfolge ab:
$HCl > HNO_3 > HClO_4 > H_2SO_4 > (HF)_n > H_3PO_4 >$ Essigsäure.

Die Steuerung des Aluminiumgehalts und die Rückgewinnung von Schwefelsäure im laufenden Betrieb, ist in der Aluminium verarbeitenden Industrie seit Jahren gängige Praxis.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Kosten für eine Regenerationseinheit für schwefelsaures Anodisieren belaufen sich auf EUR 30.000 bis 60.000.

Gründe für die Einführung
Am Ende ergibt sich eine gesicherte, stabile und überschaubare Elektrolytführung, die zu Kosteneinsparungen und verbesserter Qualität des Endprodukts führt.

Anlagenbeispiele
LRB Roulie, Nanterre, Frankreich.

Referenzliteratur
[53, France, 2003] [121, France, 2003] [3, CETS, 2002, 118, ESTAL, 2003].

4.11.4 Kristallisieren von Karbonaten und Metallsulfaten

Beschreibung
Die Kühlkristallisation ist eine Technik, mit der störende Salze selektiv aus einer Prozesslösung abgetrennt werden können. Diese Salze bilden sich durch Auflösen von Metallen oder Metalloxiden (in Beizen) oder durch unerwünschte Reaktionen (Oxidation von Zyanid zu Karbonat). Beim Abkühlen einer Lösung auf <5 °C verringert sich die Löslichkeit der meisten Salze. Beim Abkühlen einer Lösung kristallisieren nur bestimmte Salze aus dem vorliegenden Salzgemisch aus, während das restliche Salz in Lösung bleibt, siehe Abbildung 4.24.

Abbildung 4.24: Funktionsprinzip der Kühlkristallisation

Einfacher geht es, wenn die Prozesslösung in einen Behälter umgefüllt und im Winter während einer Betriebsunterbrechung auf natürliche Weise abgekühlt wird. Dann können im Arbeitsbehälter auch noch andere Wartungsarbeiten durchgeführt werden, wie etwa das Überprüfen, ob die Auskleidung noch unversehrt ist oder die Entfernung von zerbrochenen Gestellen und herabgefallenen Teilen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verlängern der Standzeit der Prozesslösung.

Medienübergreifende Aspekte
Ggf. zusätzlicher Energieverbrauch für den Kältekreislauf; das mag vor allem in wärmeren Ländern zutreffen.

Beim Anodisieren gleicht der zusätzliche Energiebedarf für das Kühlen die Vorteile des Auskristallisierens wieder aus.

Bei zyanidischen Lösungen enthält das ausgefällte Karbonat Zyanide.

Die anfallenden Abfälle müssen entsprechend entsorgt werden, es sei denn, dass sie genügend Metall enthalten und sich deren Rückgewinnung lohnt.

Einfache Umpumpeinrichtungen erhöhen die Gefahr, dass Lösung verschüttet wird.

Betriebsdaten
Die durch Kühlkristallisation erzielbare Standzeitverlängerung hängt davon ab,

- welche Salze aus welcher Elektrolytlösung ausgefroren werden sollen,
- wie hoch die prozessbedingte Salzbildung ist und
- welche Zeit für die Abreinigungsmaßnahme zur Verfügung steht

In vielen Fällen wird das Ausfrieren im Winter durchgeführt, insbesondere während einer Betriebsunterbrechung, wie z. B. um Weihnachten, wenn die Lösung auf natürliche Weise abgekühlt werden kann.

Anwendbarkeit
Durch die Verschiedenheit jedes Anwendungsfalles empfiehlt sich die Einzelprüfung auf Einsetzbarkeit.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
In Galvaniken belaufen sich die Investitionskosten für die Kühleinrichtung auf EUR 15.000 bis 20.000.

Einfachere Systeme, die die winterlichen Temperaturen zum Kühlen nutzen, bestehen nur aus einem Behälter und einer Pumpe.

Anlagenbeispiele
In Deutschland ist diese Technik in etwa 10% aller Anlagen installiert.

Referenzliteratur
[104, UBA, 2003], [118, ESTAL, 2003, 124, Deutschland, 2003].

4.11.5 Rückgewinnen der Natronlaugebeize beim Anodisieren

Beschreibung
Heiße Natronlaugelösung erzeugt durch Auflösen einer dünnen Aluminiumschicht eine dekorative matte Oberfläche. Dieser Ätzvorgang wird durch eine Reaktion zwischen Aluminium und Natronlauge ausgelöst, bei dem Natriumaluminat und Wasserstoffgas entstehen:

Ätzreaktion: $2Al + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2$ (Gas)

Dieser Ätzprozess ist für 80 - 90% des Aluminiums im Abfall verantwortlich.

Chemische Stabilisatoren (Komplexbildner) verhindern, dass Aluminium im Ätzbehälter ausfällt. Die Ätzlösung wird mit Wasser von den Teilen abgespült. Mit dem Spülwasser gelangen gelöstes Aluminium und Natronlauge in die Abwasserbehandlungsanlage.

Falls keine Stabilisatoren zugegeben werden, steigt der Gehalt an Natriumaluminat so an, dass es hydrolysiert und Aluminium-3-hydrat ($Al_2O_3\,(H_2O)_3$) entsteht und Natronlauge freigesetzt wird.

Hydrolysereaktion: $2NaAlO_2 + 4H_2O \rightarrow 2NaOH + Al_2O_3(H_2O)_3$

Diese Reaktion, bekannt als Bayer-Prozess, wird zur Aluminiumerzeugung genutzt. Falls sie nicht sorgfältig überwacht wird, lagert sich Aluminiumhydroxid als steinharte Schicht im Ätzbehälter ab.
In einem Regeneriersystem wird die Ätzlösung kontinuierlich zwischen dem Ätzbehälter und einem eigenen Kristallisationsbehälter im Kreislauf geführt, wo sie mit Aluminiumkristallen angereichert wird. So ist es möglich, die Ätzlösung zu regenerieren, ohne dass sich Ablagerungen aufbauen.

Die hydrierten Aluminiumkristalle, die sich im Kristallisationsbehälter gebildet haben, setzen sich in einem separaten Absetzabteil ab. Die regenerierte Ätzlösung, mit verringertem Aluminiumgehalt und angereichert mit freier Natronlauge, wird direkt aus dem oberen Bereich des Kristallisators in den Ätzbehälter zurückgeführt. Die Aluminiumkristalle werden in regelmäßigen Abständen vom Boden des Behälters abgezogen und in einem Unterdruckfilter entwässert.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Die Regeneration kann den in einer Anlage anfallenden Abfall um über 80% und die Kosten für Natronlauge (und die Neutralisation) um über 70% reduzieren.

Die gewonnen Aluminiumkristalle können in einer Vielzahl von Aluminiumersatzstoffen verwendet werden (das aber hängt von deren Qualität ab, siehe „Medienübergreifende Aspekte“).

Medienübergreifende Aspekte
In manchen Anlagen werden dem Ätzbad Zusatzstoffe beigefügt, um auf bestimmten Teilen eine spezielle Qualität zu erreichen, die dann aber das zurückgewonnene Aluminium verunreinigen. Dann ist das Aluminium nicht mehr rein genug, um es direkt wieder verwenden zu können.

Betriebsdaten
Einige Zusätze können verhindern, dass Aluminium ausfällt.
Das Verfahren ist schwierig zu überwache

Anwendbarkeit
Überall dort, wo die Zusatzstoffe, die zur Einhaltung einer spezielle Oberflächenspezifikation erforderlich sind, den Prozess nicht stören oder die Wiederverwendung des Aluminiums nicht behindern

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Obwohl die Installation solcher Einrichtungen relativ kostspielig ist, können sich die Kosten in großen Anlagen schon in zwei bis drei Jahren amortisieren.

Gründe für die Einführung
Wirtschaftlichkeit und Abfallverminderung.

Referenzliteratur
[62, France, 2003, 152, ESTAL, 2004, 165, Tempany, 2004]

4.11.6 Behandeln mit Aktivkohle

Beschreibung
Aktivkohlefiltration ist eine Sorptionstechnik die zusammen mit einer Filtration angewandtwird. In Elektrolyten stören organische Zersetzungsprodukte tendenziell die Metallabscheidung oder die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten selbst. Der überwiegende Teil dieser Produkte lässt sich dem Elektrolyten durch eine Aktivkohlebehandlung wieder entziehen. Die dafür notwendige Aktivkohlemenge hängt von der Menge der zu entfernenden Produkte ab; bis zu 10 g/l können erforderlich sein.

Aktivkohle wird in den Elektrolyten eingerührt und nach einer angemessenen Reaktionszeit aus diesem durch Filtration wieder entfernt. Eine Kombination aus normaler Filtration und einer im Bypass durchgeführten Filtration über Aktivkohlekerzen wird eingesetzt, um sowohl feste als auch lösliche organische Verunreinigungen aus dem Elektrolyten zu entfernen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verlängerung der Standzeit von Prozesslösungen.
Theoretisch kann beladene Aktivkohle regeneriert werden, aber das ist normalerweise unwirtschaftlich und hat einschränkende medienübergreifende Aspekte.

Medienübergreifende Aspekte
Zusätzlicher Energiebedarf zum Pumpen. Beladene Aktivkohlefilter müssen als Sonderabfall entsorgt werden.

Betriebsdaten
Da das Verfahren nicht selektiv arbeitet, werden auch wirksame organische Bestandteile aus der Lösung entfernt, so dass Nachdosieren der entfernten Wirkstoffe notwendig wird.

Anwendbarkeit
Das Verfahren findet breite Anwendung, besonders häufig bei Glanznickelelektrolyten.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 104, UBA, 2003]

4.11.7 Entfernen von metallischen Verunreinigungen durch Ionenaustausch

Beschreibung
Ionenaustausch ist allgemein im Anhang 8.7 beschrieben. Die Technik kann eingesetzt werden, um unerwünschte Metallionen (Kationen) aus wässrigen Lösungen selektiv zu entfernen. Dabei werden Kationenaustauscherharze mit speziellen Eigenschaften, wie Widerstandsfähigkeit gegenüber starken Oxidationsmitteln, eingesetzt. Ein Beispiel für die Regeneration von Chromsäure zeigt Abbildung 4.25.

Abbildung 4.25: Regenerieren eines Chromelektrolyten über Ionenaustauscher

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verlängert die Standzeit der Prozesslösung.

Medienübergreifende Aspekte
Die beim Regenerieren der Ionenaustauscher austretenden Eluate müssen in der Abwasseranlage behandelt werden.

Anwendbarkeit
Diese Technik wird im Bypass zum Regenerieren von Prozesslösungen, wie phosphorsauren Beizen und Chromelektrolyten, eingesetzt. Sie ist unbedingt erforderlich, wenn Cr(III)-Elektrolyte eingesetzt werden (siehe Abschnitt 2.5.3), obwohl hier die Überwachung schwieriger sein kann als für andere Ionen; es kommt auf die Auswahl des richtigen Harzes an.

Durch saure Kationenaustauscher lassen sich Metallverunreinigungen aus Prozesslösungen entfernen, z. B. Fe(III), Cr(III), Ni(II), Cu(II) und Zn(II) aus Chromelektrolyten.

Ein Beispiel ist die chromsaure Passivierung von abgeschiedenem Zink: Nach mehrwöchigem Betrieb enthält die Lösung Zn(II), das entfernt werden muss, wenn ihre Standzeit verlängert werden soll. Sobald die Lösung mehr als 15 mg/l Zink enthält, muss der Gehalt gesenkt werden. Das Zn(II) lässt sich durch einen Kationenaustauscher entfernen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Technik ist teuer, weshalb es durchaus sein kann, dass sich ihr Einsatz in kleinen Anlagen nicht lohnt.
Das Regenerieren von Na_2CrO_4 in einer Passivierungslösung ist möglicherweise unwirtschaftlich.

Gründe für die Einführung
Die Technik ist leicht in den Fertigungsprozess einzubinden.

Anlagenbeispiele
In einer spanischen Anlage wird eine sechswertige Chromsäurelösung über ein Kationenaustauscherharz behandelt. Die zurückgewonnene Chromsäure wird in einem Verdampfer aufkonzentriert und der Lösung wieder zugeführt.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002], [120, Finnland, 2003], [114, Belgien, 2003], [113, Österreich, 2003], [114, Belgien, 2003], [129, Spanien, 2003].

4.11.8 Elektrolyse – Reinigungsverfahren für Prozesslösungen

Beschreibung
Einige metallische Verunreinigungen lassen sich aus Elektrolyten bei niederen Stromdichten von 0,05 bis 0,3 A/dm² selektiv entfernen. Der Wirkungsgrad der Selektivreinigung lässt sich durch höheren Elektrolytdurchsatz steigern.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verlängert die Standzeit der Prozesslösung.

Medienübergreifende Aspekte

Betriebsdaten
Es können neben unerwünschten Metallen auch unverbrauchte organische Zusätze entfernt werden. Deshalb sollte die elektrolytische Reinigung auf wenige Anwendungsfälle beschränkt bleiben, weil sonst der Verbrauch organischer Zusätze durch zusätzliche Zugaben kompensiert werden muss.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002]

4.11.9 Elektrolyse – Entfernen von überschüssigem Metall aus Prozesslösungen

Beschreibung
Metallelektrolyte, in denen die anodische Stromausbeute über der kathodischen liegt (wie bei Zink und Nickel) leiden unter ansteigendem Metallgehalt, der zu Überabscheidung führt. Der Metallgehalt kann durch Elektrolyse abgesenkt werden – was üblicherweise als Ausgalvanisieren bezeichnet wird, siehe Abschnitt 4.8.2. Ein typisches, für die Pflege von Nickelelektrolyten eingesetztes System, ist in Abbildung 4.26 dargestellt, die neben einer Elektrolysezelle noch ein Aktivkohlefilter zum Entfernen von organischen Verunreinigungen besitzt.

Abbildung 4.26: Elektrolytisches Entfernen von überschüssigem Metall und Fremdmetallen

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduzieren von Nacharbeit.
Minimieren des Übertrags von Metall in die Spülen.

Medienübergreifende Aspekte
In der Prozesslösung unerwünschtes Metall erhöht nur die ausgetragenen Mengen.

Betriebsdaten
Einer zu hohen anodischen Stromausbeute kann durch Einsatz von Membrananoden und eines separaten Metalllösebehälters besser begegnet werden, siehe Abschnitt 4.8.2.

Anwendbarkeit
Beim Verzinken und Vernickeln mit löslichen Anoden.

Gründe für die Einführung
Prozesskontrolle und Minimieren von Nacharbeit.

Referenzliteratur
[104, UBA, 2003]

4.11.10 Elektrolyse – Aufoxidieren von Abbauprodukten

Beschreibung
Beim Beizen von ABS-Kunststoffteilen in Chrom-Schwefelsäure wird die Butadienkomponente oxidiert und herausgelöst bei gleichzeitiger Bildung von dreiwertigem Chrom. Das organische Zersetzungsprodukt und das dreiwertige Chrom stören den Prozess, wenn ihr Gehalt eine zulässige Grenze überschreitet.

Dreiwertiges Chrom lässt sich ohne Membran bei entsprechenden anodischen und kathodischen Stromdichten (zu Cr(VI)) aufoxidieren.

Zum kontinuierlichen Regenerieren der Prozesslösung ist die Elektrolyse mit einer keramischen Membran die zuverlässigere Methode, siehe Abschnitt 4.11.9.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verlängert die Standzeit von Prozesslösungen.

Anwendbarkeit
Beim Beizen von ABS-Kunststoffteilen in Chrom-Schwefelsäure.

Gründe für die Einführung
Erwünschte Produkt- und Prozessqualität.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002], [129, Spanien, 2003].

4.11.11 Membranelektrolyse zum Warten von Chromsäurelösungen

Beschreibung
Bei der Membranelektrolyse werden eine oder mehrere ionenselektive Membranen in einer Elektrolysezelle eingesetzt, um Elektrolyte zu trennen. Die Membranen sind ionenpermeabel und selektiv. Kationenmembranen sind für Kationen, wie Cu^{++} und Al^{++}, durchlässig und halten Anionen zurück. Anionenmembranen sind für Kationen, wie SO_4^{--} und Cl^-, durchlässig, halten aber Kationen zurück.
Mit einer Membranelektrolyse lassen sich Prozesslösungen nach zwei Hauptverfahren regenerieren:

1. Selektiver Ionentransport aus der Prozesslösung durch eine Membran in den Elektrolyten und
2. Regenerieren der Hauptbestandteile der Prozesslösung im Oxidationszustand oder in ionischer Form durch elektrochemische Reaktionen an einer Elektrode.

Eine zum Entfernen von kationischen Verunreinigungen aus Prozesslösungen der Oberflächenbehandlung übliche Bauart besteht aus einer Kationenmembran, die einen Behälter in zwei Zellen trennt, zwischen denen eine elektrische Spannung angelegt ist. Die eine Zelle enthält den Anolyten und die Anode, die andere den Katolyten und die Kathode.

Der Anolyt ist normalerweise die verbrauchte Prozesslösung, die regeneriert werden soll. Die verunreinigenden Kationen werden aus dem Anolyten entfernt und in den Katolyten transferiert. Anoden- und Kathodenreaktionen finden auf Grund der relativen negativen elektrischen Ladungen und der Konzentration spezifischer Ionen in jeder Lösung statt, während Wasser zersetzt wird.

Mit einer Wirbelbettelektrolysezelle in Verbindung mit semipermeablen Membranen lässt sich die Standzeit einer sechswertigen Chromlösung um das 3- bis 4-fache verlängern.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduzierter Chemikalienverbrauch.
Verlängern der Standzeit von Prozesslösungen.

Medienübergreifende Aspekte
Geringer Energieverbrauch.
Abhängig von der Art der Lösung können sich gefährliche Dämpfe entwickeln (siehe „Betriebsdaten“).

Betriebsdaten
Die Standzeit der Membran hängt von den Betriebsbedingungen ab, kann aber mehr als ein Jahr betragen.

Der Einsatz einer Membranelektrolyse ist problematisch, wenn

- für den Betrieb spezielle Werkstoffe und Zellkonfigurationen erforderlich sind,
- hoch korrosive Lösungen zu behandeln sind,
- sich durch die Elektrodenreaktionen gefährliche Gase bilden und Absaugung und Abluftbehandlung erforderlich werden,
- anionische Metallkomplexe erst zerstört werden müssen, bevor das Metall durch die Kationenmembran entfernt werden kann,.
- die Betriebstemperaturen unter 15°C oder über 60°C liegen,
- Öle , Fette und Lösemittel vorhanden sind, die sich ungünstig auf die Membran auswirken und
- Schwebstoffe und feste Ablagerungen Membranen verblocken können.

Zum Erhöhen der Kapazität, können Membranelektrolyseeinrichtungen mehrzellig gebaut werden. Dreigeteilte Zellen werden für Spezialanwendungen eingesetzt, wenn die Elektroden vom Förderstrom getrennt werden müssen. Eine ganze Reihe selektiver und nach Kundenwünschen angefertigte Elektroden sind für das Entfernen von Sondermetallen und Edelmetallen verfügbar.

Anwendbarkeit
Die Membranelektrolyse ist für die Behandlung von chromsäurehaltigen Lösungen, einschließlich Chromelektrolyten, chromsauren Anodisierlösungen, Ätzlösungen und Chromatierungen, eingesetzt worden. Dreiwertiges Chrom kann vorteilhaft zu sechswertigem Chrom aufoxidiert werden. Metallische Verunreinigungen werden in den Katolyten transportiert. Die Membranelektrolyse ist bei verschiedenen sauren Ätzen, Strippern und Beizlösungen eingesetzt worden, um Metallverunreinigungen zu entfernen. Mehrzellensysteme mit speziellen Anolyten und/oder Katolyten sind bei hoch korrosiven Säuren, wie Salpetersäure und Flusssäure, eingesetzt worden, um die Elektroden zu isolieren. Die Membranelektrolyse lässt sich im chargenweisen oder kontinuierlichen Betrieb einsetzen und wird als mobile Einheit für kleinere Anlagen vor Ort benutzt.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Typische Anlagen kosten EUR 15.000 pro Einheit bei jährlichen Betriebskosten von EUR 300.

Gründe für die Einführung
Einsparungen von Material und Kosten.
Zuverlässigkeit und Qualität des Prozesses.

Anlagenbeispiele
BAe Systems plc, Balderstone, Lancs, UK

Referenzliteratur
[110, BEWT, 2003]

4.11.12 Reinigen und Regenerieren von Phosphatierungslösungen

Beschreibung
Siehe Abschnitte 2.5.16 und 2.9.8.9.
Die verbrauchte Prozesslösung wird gefiltert, die Metallionenkonzentration und der ph-Wert werden angepasst. Die regenerierte Prozesslösung wird wieder verwendet.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Der Nutzen für die Umwelt ist hoch. Das Verfahren reduziert den Chemikalienverbrauch, die Abwasser- und die Schlammmenge.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen, vorausgesetzt, es ist ausreichend Platz vorhanden.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten belaufen sich auf EUR 0,015 bis 0,8/t installierter Leistung, die Betriebskosten auf EUR 0,001 bis 0,15/t.

Gründe für die Einführung
Vor allem der Wirkungsgrad des Verfahrens.

Anlagenbeispiele
In mehreren Bandgalvanisieranlagen in der EU-15.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.11.13 Warten von Entfettungslösungen

In Tabelle 4.15 sind die in diesem Abschnitt beschriebenen Techniken zusammengefasst, die zum Warten und zum Verlängern der Standzeit von Prozesslösungen eingesetzt werden.

Technik	Anwendungen und Hinweise	Referenzen
Einfache Methoden:	Niedrige Kosten bei kleinen Volumina, in großem Umfang anwendbar	4.11.13.2
Filtration mit Zellulosefiltern		
Mechanische Trennung	Höhere Kosten, aber immer noch in großem Umfang anwendbar	
Schwerkraft-Trennung		
Aufschließen der Emulsion durch Chemikalienzugabe		
Statisches Separieren	Absenken des CSB im Abwasser um bis zu 50% Verlängern der Standzeit um 50 - 70% Einfach anzuwenden und zu überwachen Hohe Kosten; nur bei großen Ölmengen anwendbar	4.11.13.3
Biologisches Entfetten/Regenerieren	Angewandt für schwachalkalische und/oder instabile Emulsionen Kostengünstig und wirksam Nicht für alle Öle/Fette geeignet	4.11.13.4
Zentrifugieren von Entfettungslösungen	98%iges Entfernen von Öl. Geringer Servicebedarf Anwendbar bei eingeschränkten Platzverhältnissen Hohe Kosten; nur bei großen Ölmengen anwendbar	1.1.1.1
Membranfiltration	CSB-Belastung im Abwasser um 30 – 70% reduziert Bis zu 10-fach längere Standzeit der Lösung Hohe Kosten; nur bei großen Ölmengen anwendbar	4.11.13.6
Mehrstufige Verfahren	Kosten variieren je nach Technik-Kombination	4.11.13.7
Elektrolytisch Entfetten	Jede der genannten Techniken anwendbar	4.11.13.8
Mehrfaches Verwenden der Lösung in Kaskadenform	Wiederverwenden der elektrolytischen Entfettungslösung in der Heißentfettung.	4.11.13.1

Tabelle 4.15: Techniken zum Warten von Entfettungslösungen

4.11.13.1 Mehrfaches Verwenden von Entfettungslösungen in Kaskadenform

Beschreibung
Die Standzeit von Entfettungslösungen kann dadurch verlängert werden, dass man die Lösungen kaskadenförmig wieder verwendet. Die Lösung aus der elektrolytischen Entfettung wird dabei entweder in der Spritzentfettungsstufe einer Bandanlage oder in der ersten Entfettungsstufe anderer Anlagen wieder verwendet, nachdem sich darin Öl bis zu einem gewissen Grad angereichert hat. Die verbrauchte Entfettungslösung aus der Spritzentfettung kann regeneriert werden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Beträchtliche Reduzierung des Elektrolyt- und Wasserverbrauchs und die sich daraus ergebende, reduzierte Abwassermenge.

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen, vorausgesetzt, dass Platz vorhanden ist.
Nicht verwendbar dort, wo in der elektrolytischen Entfettung (z. B. stark alkalisch, mit hoher Leitfähigkeit) und in der Vorreinigung (z. B hohe Ölaufnahmefähigkeit) spezielle Lösungen eingesetzt werden.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Bei Bandanlagen belaufen sich die Investitionskosten auf EUR 0,015 bis 0,8/t installierter Leistung und die Betriebskosten auf EUR 0,.001 bis 0,15/t.

Gründe für die Einführung
Vor allem der Wirkungsgrad des Verfahrens.

Anlagenbeispiele
In mehreren Bandgalvanisieranlagen in der EU-15.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.11.13.2 Einfache Verfahren

Beschreibung typischer, einfacher Verfahren
Einfache Filtration mit Zellulosefiltern, siehe Abschnitt 2.7.1.

Mechanische Trennung durch Skimmer.

Durch Schwerkraft-Ölabscheider lassen sich Öle/Fette im Bypass abtrennen, wenn kleine Öltröpfchen zu größeren Tropfen agglomerieren, zur Oberfläche aufschwimmen und von dort entfernt werden. Dieser Vorgang kann durch durch Einbalsen von Luft verstärkt werden.

Abtrennen von emulgiertem Öl, nachdem die Emulsion aufgespaltet worden ist. Der einfachste Weg dahin führt über die Zugabe einer Chemikalie, durch die das Netzmittel aufgespaltet und gleichzeitig die Entfettungswirkung aufgehoben wird.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Mit allen Verfahren lässt sich Öl entfernen und die Standzeit der Entfettungslösungen verlängern.

Medienübergreifende Aspekte
Energieverbrauch für den Skimmer und die Lufteinblasung.
Chemikalien für das Aufspalten der Emulsion.
Zellulosefilter müssen regelmäßig entsorgt werden, wodurch mehr Abfall entsteht.

Betriebsdaten
Schwerkraft-Abscheidung ist das einfachste Wartungsverfahren.

Anwendbarkeit
Alle Entfettungslösungen, jedoch abhängig von deren Standzeit und den Investitionskosten.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Mechanische Trennung durch Skimmer ist das einfachste und billigste Verfahren zum Entfernen aufschwimmenden Öls.

Gründe für die Einführung
Verbesserte Reinigung als Basis für verbesserte Leistung und Zuverlässigkeit der nachfolgenden Verfahrensstufen. Das wiederum vermindert Ausschuss und Nacharbeit.

Referenzliteratur
[129, Spanien, 2003]

4.11.13.3 Statischer Abscheider für Entfettungslösungen

Beschreibung
Mit einem statischen Abscheider (dem die verbrauchte Entfettungslösung chargenweise oder kontinuierlich zugeführt wird) lässt sich die Standzeit der Lösung auf einfache Weise verlängern, obwohl ihr waschaktive Substanzen zugegeben werden müssen, um die Entfettungswirkung zu erhalten. Die unterschiedliche Dichte zweier Phasen ermöglicht es, das Öl-Wasser-Gemisch physikalisch zu trennen. Dieses Trennen erfolgt durch natürliches Dekantieren des aufschwimmenden Öls in einen separaten Behälter außerhalb der Anlagenreihe oder über eine mechanische Einrichtung, wie einen Abstreifer oder oleophilen Trommel- oder Bandskimmer.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Großes Absenken des CSB-Werts im Abwasser, in manchen Fällen bis zu 50%.

Beträchtliche Reduzierung des Verwurfs verbrauchter Lösungen: in den meisten Fällen werden 50 bis 70% Reduzierung erreicht.

Etwa 50% weniger Netzmittel müssen gekauft werden.

Medienübergreifende Aspekte
Dieses Verfahren ist weniger selektiv, aber auch billiger als Membranverfahren. Das zurückgewonnene Öl ist meist verunreinigt und wird deshalb verbrannt.

Mit der aufschwimmenden Ölschicht wird nur ein geringer Teil der Emulsion mit verworfen.

Betriebsdaten
Dieses Verfahren ist sehr einfach (es gibt keine Membranen). Auch die Überwachung ist sehr einfach.

Die Verunreinigungen in der Entfettungslösung werden auf einem niederen Niveau gehalten, wodurch auch der Austrag und die Verunreinigung des Spülwassers verringert werden.

Entfernt aufschwimmendes Öl als größte Verunreinigung der Lösung.

Vermindert die Probleme beim Abwasserbehandeln durch Verringern von Flocken und Schlämmen, die von Kohlenwasserstoffen und chargenweise abgelassenen Lösungen mit hohem pH-Wert herrühren.

Feinste Dispersionen (Emulsionen, Mikroemulsionen, CSB) und lösliche Öle können nicht ohne weiteres abgetrennt werden. Die Konzentration dieser Verunreinigungen wird in der Lösung ansteigen und erfordern, dass sie entweder verworfen wird oder waschaktive Substanzen zugegeben werden.

Anwendbarkeit
Wird am besten bei schwach emulgierenden Entfettungslösungen eingesetzt, siehe Abschnitt 4.9.14.4.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Abhängig von Größe und Komplexität der eingesetzten Technik, ist dieses Verfahren ist nicht besonders teuer. In der Grundausstattung besteht die Einrichtung aus einem separaten Behälter mit einer Pumpe und den zugehörigen Rohrleitungen. Die Kosten können sich auf bis zu EUR 50.000 belaufen, die für komplexere Systeme aufzuwenden sind.

Gründe für die Einführung
Großer Materialdurchsatz durch die Entfettungsstufe.
Hohe Anforderungen an Qualität und Gleichmäßigkeit der Entfettung.
Hohe Kosten für Ausschuss und Nacharbeit.

Anlagenbeispiele
In Frankreich: Berezecki (Beauvais), Kerbério (Gretz Armainvilliers), Berthollet (Montreuil)

Referenzliteratur
[57, France, 2003]

4.11.13.4 Biologisches Regenerieren der Entfettungslösung

Beschreibung
Obwohl es häufig als Entfettungsverfahren bezeichnet wird, ist es eher ein Wartungsverfahren für schwach alkalische Entfettungslösungen. Die kontinuierlich im Bypass durch biologischen Abbau des Öls erreichte Regeneration der Lösung beseitigt die Nachteile schwach alkalischer

Entfettungslösungen, deren Entfettungswirkung im Vergleich zu stark alkalischen/stabilen emulgierenden Verfahren schneller nachlässt. Abbildung 4.27 zeigt den Aufbau einer typischen Anlage, auch wenn einfachere Systeme mit manueller Zugabe der Ergänzungsstoffe ebenso zufriedenstellend arbeiten.

Abbildung 4.27: Biologisches Entfettungsverfahren auf wässriger Basis
[3, CETS, 2002]

Die Werkstücke/Substrate werden in einem schwach alkalischen emulgierenden Reiniger behandelt. Die Arbeitstemperatur liegt in diesem Fall bei nur etwa 45°C. Zu den Zusatzstoffen gehört auch ein Tensid, das Schmutz und Öl von der Oberfläche löst und emulgiert. Diese Emulsion ist Nährstoff für Mikroorganismen, die das Öl auf natürliche Weise zu Kohlendioxid und Wasser zersetzen. Die Lösung wird schwach belüftet, um sie in aerobem Zustand zu halten. Die Entfettungslösung wird kontinuierlich über einen Bioreaktor geführt, der die Mikroorganismen enthält und in dem Nährstoffe und sonstige Prozesschemikalien zugegeben werden. Dort regeneriert sich die Lösung selbsttätig; nur ab und zu muss eine geringe Menge Schlamm aus dem Reaktor entfernt werden.

Von diesem allgemeinen Typ einer biologischen Entfettung gibt es mehrere Varianten. Bei einigen ist der Arbeitsbehälter selbst der Bioreaktor, der die Biomasse enthält, in die die zu entfettenden Werkstücke eingetaucht werden. Das Verfahren kann auch zweistufig mit einer alkalisch wässrigen Vorentfettung und mit einer sich anschließenden Kombination von Bioentfetten und Spülen betrieben werden, wo der Arbeitsbehälter ebenfalls der Bioreaktor ist.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Arbeitet im neutralen Bereich bei einer Temperatur von etwa 45 °C.
Reduziert den Chemikalienverbrauch, da die Lösung nur selten neu angesetzt werden muss.
Reduziert den Einsatz gefährlicher Chemikalien am Arbeitsplatz.
Reduziert den Chemikalienverbrauch zur Neutralisation abgelassener, verbrauchter Prozesslösung, verbunden mit weniger Auswirkungen von Tensiden auf die Abwasserbehandlung.
Geringere Verdunstungsverluste, deshalb weniger Bedarf an Wasserdampfabsaugung.

Medienübergreifende Aspekte
Möglicherweise vermehren sich Legionellen in der Prozesslösung; deshalb kann regelmäßiges Überprüfen notwendig sein.

Betriebsdaten
Weniger Stillstandszeiten der Produktionsanlage, die sich durch Auswechseln der Behandlungslösung ergeben.

Sichert eine gleichbleibende Entfettungsqualität gegenüber der sich ändernden Qualität chemischer Entfettungen mit kurzer Standzeit.

Einige Anwender berichten, dass das Verfahren nicht für alle Öle und Fette anwendbar ist (möglicherweise ergeben sich Probleme bei Öl, das Schwefelverbindungen enthält).

In einigen Anwendungsfällen kann die Biomasse teilweise in die nachfolgenden Prozessstufen eingetragen werden und dort zu Qualitätsproblemen führen. Derzeit werden Verfahren entwickelt, bei denen der Bioreaktor zusammen mit einem Membrantrennverfahren betrieben wird, um die Schwächen des Lamellenklärers zu überwinden [124, Deutschland, 2003].

Das biologische System kann zusammenbrechen, wenn nur geringe Mengen giftiger Substanzen, wie Zyanide, Kupfer AOX usw., in die Lösung eingetragen werden. Das System arbeitet ebenfalls nicht bei einigen Polierpasten, die biotoxisch sein können.

Wichtig ist die Auswahl richtiger Tenside. Sie müssen – wenigstens teilweise - gegen Abbau durch Mikroben beständig sein.

Dem System muss kontinuierlich Öl zugeführt oder zusätzlich zugegeben werden, wenn die Anlage mehr als drei Tage stillsteht.

Wenn eine Heißentfettung verlangt wird (z. B. bei polierten Teilen), liefert das Verfahren keine ausreichend gute Qualität.

Anwendbarkeit
Siehe "Betriebsdaten". Bevor das Verfahren in vollem Umfang eingesetzt wird, ist es ratsam, alle wahrscheinlich auftretenden Anwendungsvarianten (Teilearten, Arten von Öl-/Fettschichten usw.) zu erproben. Dieses Verfahren wird jedoch in einer genügend großen Anzahl von Anlagen kommerziell eingesetzt, weshalb es wert ist, in Betracht gezogen zu werden.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Ein Anwender berichtet von Einsparungen für Chemikalien in der Größenordnung von EUR 6.000–7.000 pro Jahr (2002) in zwei Anlagen mit 50-kg-Trommeln.

Ein zweiter Anwender berichtete von Einsparungen für Chemikalien von EUR 3.400 pro Galvanoanlage im ersten Jahr und EUR 3.800 pro Jahr und Anlage in den darauf folgenden Jahren (1999).

Eine Lohngalvanik mittlerer Größe berichtete von einer 15 - 25%igen Reduzierung der Betriebskosten in den Verfahrensstufen Entfetten, Spülen, Beizen, nachdem die herkömmliche wässrige alkalische Heißentfettung durch eine biologische Entfettung ersetzt worden war.

Keine dieser Zahlen enthält die Einsparungen für Wasser und Energie, für Lohn durch Zeiteinsparungen beim Ansetzen, durch höheren Wirkungsgrad der Anlage (weniger Stillstandszeiten) und verbesserte Leistung (durch weniger Ausschuss).

Gründe für die Einführung
Reduziert die Stillstandszeiten der Anlage, die durch das Neuansetzen der Lösung entstehen.
Reduziert die Menge gefährlicher Chemikalien am Arbeitsplatz (ersetzt starke Natronlauge und oberflächenaktive Substanzen).
Reduziert die bei der Abwasserbehandlung von Entfettungen entstehende Schlammmenge um 80%.
Reduziert Kosten.

Anlagenbeispiele
Dundee Electroplating Ltd, Dundee, GB; Exhall Plating Ltd, Coventry, GB; Merrydale Industries Ltd, Wednesbury, GB; Metal Colours Ltd, Slough, GB; Sessler Galvanotechnik GmbH, Deutschland, siehe Anhang 8.5

Referenzliteratur
[18, Tempany, 2002, 31, Biowise, 2001], [124, Deutschland, 2003], [115, CETS, 2003], [113, Österreich, 2003], Bericht des Bundesministeriums für Bildung und Forschung, Deutschland, Nr. 01RW0189.

4.11.13.5 Zentrifugieren von Entfettungslösungen

Beschreibung
Durch Zentrifugieren lässt sich Öl aus Entfettungslösungen entfernen. Die verunreinigte Entfettungslösung wird in eine Trennzentrifuge gepumpt, wo das Öl entfernt und getrennt von Feststoffen und Schlamm zur Rückgewinnung aufgefangen wird. Die gereinigte Entfettungslösung wird danach wieder in den Arbeitsbehälter zurückgeführt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Dieses Verfahren reduziert das Verwerfen von Entfettungslösungen, die mit Öl und Feststoffen verunreinigt sind. Die Verunreinigungen werden in der Entfettungslösung auf einem niederen Niveau gehalten, wodurch auch der Austrag und die Verunreinigung des Spülwassers verringert werden.

Das Öl wird am Austritt der Trennzentrifuge konzentriert aufgefangen und kann ggf. wieder aufbereitet und zurückgewonnen werden. Schlämme werden getrennt gesammelt.

Die Häufigkeit des Verwerfens wird reduziert (zwischen 30 und 80%), je nach Größe und Kapazität der Anlage und vielen anderen anlagenspezifischen Parametern, einschließlich des Heizungsbedarfs und nötiger Stillstandszeiten.

Waschaktive Substanzen gehen nicht verloren.

Medienübergreifende Aspekte
Elektrische Energie für Pumpen und Zentrifugen.

Betriebsdaten
Der Reinigungsgrad der Lösung übersteigt 98%. Laut den Angaben eines Lieferanten bleiben nur 2,5 g/l Öl in der Lösung zurück.

Der Austrag wird reduziert, die nachfolgenden Spülen werden weniger belastet, weshalb die Qualität der Behandlung ansteigt.

Wenig Service und Wartung (einmal nach 2000 Betriebsstunden bei selbstaustragenden Zentrifugen).

Bedingt durch die Bauart lässt sich eine große Menge Öl auf kleinem Raum abtrennen.

Die Maschinen können leicht transportierbar sein und an verschiedenen Orten zur Behandlung von Lösungen eingesetzt werden.

Es ist sehr vorteilhaft, wenn sich die Festteilchen nur langsam absetzen.

Von Hand zu bedienende Zentrifugen sind gegen Verschmutzung durch Schlämme anfällig. Sie dürfen nur für Lösungen mit relativ geringem Schlammgehalt eingesetzt werden. Das Warten handbedienter Maschinen, die nur ungenügend vor Schlämmen geschützt wurden, kann sehr mühsam sein.

Manchmal müssen waschaktive Substanzen zugegeben werden, um die Wirksamkeit der Lösung aufrecht zu erhalten, weil feinste Emulsionen aus der wässrigen Phase nicht abgetrennt werden können.

Anwendbarkeit
Die Chemie der waschaktiven Substanzen muss dem Verfahren angepasst sein. Sehr saure Lösungen (pH <2) lassen sich in Zentrifugen nicht behandeln.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Dies ist eine sehr teuere Technik, für die mindestens EUR 50.000 aufzuwenden sind, sie kann sogar über EUR 150.000 kosten, wenn Montage, Ablass- und Sammelbehälter für die Prozesslösung eingerechnet werden.

Gründe für die Einführung
Großer Materialdurchsatz durch die Entfettungsstufe.
Hohe Anforderungen an Qualität und Gleichmäßigkeit der Entfettung.
Hohe Kosten für Ausschuss und Nacharbeit.
Anlagenbeispiele
In Frankreich: Renault (Flingues, Cléon), Chan-t'eou et Maury (Lucé), Freudienne (Langres), Noiraud (Laon), Ronéo (Noyon):

Referenzliteratur
[46, Frankreich, 2003]

4.11.13.6 Membranfiltration von emulgierenden Entfettungslösungen (Mikro- oder Ultrafiltration)

Beschreibung
Diese Technik kann dort eingesetzt werden, wo aus technischen Gründen stark emulgierende Entfettungssysteme notwendig sind und das Regenerieren der Reinigerlösung durch andere Verfahren kostspielig oder ganz unmöglich ist.

Die Membranfiltration, insbesondere die Mikro- oder Ultrafiltration, ist ein physikalisches Trennverfahren, mit dem Partikel in der Größe von 0,005 bis 0,1 µm über Membranen abgetrennt werden (das Trennen kleinerer Partikel erfolgt über Nanofiltration oder Umkehrosmose). Bei einer nur geringen Druckdifferenz diffundiert die Flüssigkeit durch die Membran.

Die Filtration erfolgt tangential, d. h. die Lösung wird parallel zur Membran im Kreislauf geführt, während bei der normalen Filtration die Lösung das Filtermittel durchdringt (und die Partikel darin zurückgehalten werden). Durch tangentiale Filtration können Schmutzpartikel angereichert werden, ohne die Oberfläche der Membran zu verschmutzen. Die Flüssigkeit, die durch die Membran diffundiert ist das Filtrat oder Permeat. Die saubere Lösung enthält gereinigte Tenside und wird in den Entfettungsbehälter zurückgeführt. Der Teil der Lösung, der nicht durch die Membran diffundieren kann, ist das Retentat, welches Öl und Schwebstoffe enthält. Abbildung 4.28 zeigt ein typisches System.

Abbildung 4.28: Bypass-Mikrofiltration zum Verlängern der Standzeit von Entfettungslösungen

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduziert den Chemikalien- und Energieverbrauch beim Entfetten stark verunreinigter Werkstücke oder Substrate. Verlängert die Standzeit von Entfettungslösungen (bis zum 10-fachen). Reduziert den Netzmittelverbrauch um 50%.

Reduziert nach Angaben der Wasserbehörde die Verschmutzung durch Verringerung des CSB um 30 bis 70%. Weniger verbrauchte Lösungen (üblicherweise mit Ölgehalten zwischen 10 und 15 g/l) werden verworfen.

Medienübergreifende Aspekte
Energieverbrauch zum Pumpen, obwohl die Kosten bei tangentialer Filtration niedriger sein werden als bei normaler Filtration.

Betriebsdaten
Bestimmte Komponenten der waschaktiven Substanzen können beim Diffundieren durch die Membran ebenfalls verloren gehen, weshalb bei der Mikrofiltration auf eine gleichbleibende Zusammensetzung des Reinigers geachtet werden muss, wenn sie mit Erfolg angewandt werden soll.

Die Ölkonzentration in der Lösung sinkt auf 2 bis 3 g/l und wird in Abhängigkeit von der Filterdurchsatzrate auf einem konstanten Wert gehalten. Die Lösung wird kontinuierlich filtriert und bei gleicher Wirksamkeit der Entfettungslösung entstehen bei Spritzsystemen weniger Probleme mit Verschmutzung.

Die passenden Membranen müssen durch Versuche ermittelt werden, weil sie während des Betriebes verschmutzen können.

Anwendbarkeit
Nur wenigen Anwendern ist es in der Praxis gelungen, die Reinigungsqualität über einen längeren Zeitraum aufrecht zu erhalten. Aus diesem Grunde setzt der erfolgreiche Einsatz eines Membranreinigungsverfahrens eine enge Zusammenarbeit von Anwender, Anlagenbauer und Chemielieferanten voraus.

Ein kosteneffektives Betreiben dieser Technik setzt voraus, dass die passendste Membran unter Berücksichtigung der sich in einer Entfettungslösung ansammelnden Vielzahl an Verunreinigungen ausgewählt wird. Die meisten Anlagen dieser Art sind in betriebseigenen Galvaniken installiert, wo die Zusammensetzung der zu entfernenden Öle bekannt ist und eher gleich bleibt.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Energiekosten: Pro m³ behandelter Lösung werden 0,10 bis 0,20 kWh verbraucht.
Da verbrauchte, heiße Lösungen nie abgelassen werden, geht weniger Heizenergie verloren.
Keine Betriebsunterbrechungen durch Auswechseln der Prozesslösung .

Die Investitionskosten sind verhältnismäßig hoch. Die Kosten für den Einbau einer Ultrafiltrationsanlage hängen von den besonderen Gegebenheiten der jeweiligen Firma ab (Behältervolumen, erwartete Entfettungsqualität, Menge des zu entfernenden Öls usw.). Die Kosten für die gesamte Ultrafiltrationseinheit (einschließlich Membranen, Stapelbehälter für das Filtrat und in manchen Fällen auch Verbindungsrohrleitungen) belaufen sich auf schätzungsweise EUR 40.000 bis 200.000.

Gründe für die Einführung
Wenn stark mit Öl/Fett verunreinigte Teile eine stark emulgierende Entfettungslösung erfordern.
Großer Materialdurchsatz durch die Entfettungsstufe.
Hohe Anforderungen an Qualität und Gleichmäßigkeit der Entfettung.
Hohe Kosten für Ausschuss und Nacharbeit.

Anlagenbeispiele
In Frankreich: Renault (Sandoval, Clean), Renault Trucks (Plainville), Sausage Production Service (Pont Saint Maxine), STILL (Minatare), Sachs Aliquant (Mousy), Ago France (Beavers).

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 104, UBA, 2003], [19, Eurofer, 2003], [59, France, 2003], [121, France, 2003].

4.11.13.7 Mehrstufiges Warten von Entfettungslösungen

Beschreibung
In mehrstufigen Systemen wird der größte Teil des Öls/Fetts auf einfache Weise entfernt, danach folgt eine Membranfiltration, z. B. ein Schwerkraftabscheider gefolgt von einer Ultrafiltration.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Alle Kombinationen entfernen Öl und verlängern die Standzeit der Entfettungslösungen.

Medienübergreifende Aspekte
Energiebedarf für Skimmer, Lufteinblasung oder sonstige Vorbehandlung ebenso, wie für Pumpen der Membranfiltration.
Chemikalienverbrauch für das Spalten von Emulsionen.

Betriebsdaten
Verbessert die Zuverlässigkeit des Prozesses, sowohl die der Entfettung als auch die der nachfolgenden Verfahrensstufen.
Schwerkraftabscheider sind einfach und erfordern wenig Wartung.

Anwendbarkeit
Wo die angelieferten Werkstücke oder Substrate mit großen Mengen Öl und Fett verunreinigt sind, wo der Anlagendurchsatz hoch und/oder wo die Qualität der Entfettung für die nachfolgenden Behandlungsschritte von entscheidender Bedeutung ist.

Wirtschaftlichkeit
Die Größe nachgeschalteter (und möglicherweise teurer) Behandlungsstufen, wie Ultrafiltration oder mechanische Trennung durch Skimmer kann verringert werden, wenn die Lösung durch einfache Techniken (siehe 4.11.13), wie Schwerkraftabscheider (einfachstes und billigstes der einfachen Verfahren) vorgereinigt wird.

Gründe für die Einführung
Verbesserte Reinigungsergebnisse, die sich in verbesserter Leistung und Zuverlässigkeit der sich anschließenden Oberflächenbehandlung bemerkbar machen. Das wiederum verringert Ausschuss und Nacharbeit.

Referenzliteratur
[104, UBA, 2003]

4.11.13.8 Warten von Lösungen zum elektrolytischen Entfetten

Bei Lösungen für das elektrolytische Entfetten können die gleichen Verfahren wie für alkalische Reiniger eingesetzt werden, wenn man berücksichtigt, dass die zu entfernenden Ölmengen im Vergleich zum Heißentfetten gering sind

4.11.14 Beizen

Beizen verlieren durch die beim Beizprozess gelösten Metalle und durch eingetragenes Wasser aus vorgelagerten Spülen an Wirksamkeit [124, Deutschland, 2003], weshalb sie in verhältnismäßig kurzen Abständen erneuert werden müssen. Derzeit gibt es kein in der Praxis anwendbares Verfahren, mit dem sich die Standzeit einer Beize verlängern ließe, obwohl zweistufiges Beizen oder Eintrag von gebrauchter Lösung aus einer vorgelagerten Stufe in Erwägung gezogen werden können (siehe Abschnitt 2.3.6).

Wichtig ist das Verhindern des Überbeizens. Unter Überbeizen versteht man den Angriff des Beizmittels auf das Basismaterial. Das Überbeizen ist in der Oberflächenbehandlung ein unerwünschter Effekt, da es

- zu erhöhtem Beizmittelverbrauch, zu erhöhtem Metallabtrag und somit auch zu erhöhtem Abfallaufkommen führt (durch das gelöste Metall, das bei der Abwasserbehandlung ausgefällt wird und durch die Abfallbeize selbst),
- erhebliche Qualitätsverluste im Basismaterial (Wasserstoffversprödung) verursacht,
- die Qualität der Werkstückoberfläche verschlechtern und/oder die geometrischen Abmessungen des Werkstücks ungünstig verändern kann.

Das Überbeizen kann durch Zugabe von sogenannten Beizinhibitoren verhindert werden, die in großem Umfang Anwendung finden [104, UBA, 2003].

4.11.14.1 Maßnahmen zum Verringern des Beizmittelverbrauchs

Beschreibung
Ein dreistufiges kaskadenartiges Salzsäurebeizsystem, das von 0,5 l/min Beize durchflossen wird, ist eingesetzt, um die Anlauffarbe von gehärteten Werkstücken vor der Metallbeschichtung zu entfernen. Es gleicht im Prinzip einer Dreifach-Gegenstromspüle, nur dass statt Wasser 32%ige Salzsäure eingespeist wird.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verlängert die chemische Stanzeit des Verfahrens. Ein dreistufiges Kaskadensystem hat den Verbrauch an 32%iger Salzsäure in der unter „Anlagenbeispiele“ genannten Anlage angeblich um 50% von 2 auf 1 t/Tag gesenkt.

Kontinuierlich in geringer Menge abfließende Salzsäure lässt sich in einer herkömmlichen Abwasseranlage einfacher behandeln, was die Probleme, die durch chargenweise Zufuhr von Säure entstehen, beseitigt.

Betriebsdaten
Erhebliche Reduzierung des Ausschusses, da die Beizwirkung der Säure im Kaskadensystem gleich bleibt, ganz anders, als dies bei chargenweisem Betrieb der Fall ist, bei dem die Beizwirkung vom Neuansatz bis zum Ablassen der Beize stetig abnimmt.

Erfordert mehr Arbeitsstationen innerhalb der Anlagenreihe und das dort, wo die Korrosionsbelastung am höchsten ist.

Anwendbarkeit
Das Verfahren kann dort angewandt werden, wo einiges oder alles des nachfolgend Genannten zutrifft:

- Der Beizmittelverbrauch ist erheblich
- Das Beizen von Teilen findet in großem Umfang statt
- Die Qualität des Beizens stellt ein Problem dar, wie etwa bei beizresistenten Oberflächen (z. B. das Entfernen von Anlauffarbe von gehärteten Teilen, das immer frische Säure erfordert)
- Chargenweises Ablassen von Beize wirkt sich negativ auf die Abwasserbehandlung aus

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Kostenersparnisse für Stoffe gleichen die Mehrkosten für die dreistufige Beize in der Anlage aus. Reduzierter Ausschuss, siehe “Betriebsdaten“.
Ein Rechenbeispiel für den Wechsel von Dreistufen-Standbeize zu Dreistufen-Gegenstrombeize findet sich in Anhang 8.11.

Gründe für die Einführung
Erhöhte Verfahrensstabilität, geringerer Ausschuss sowie Kostenersparnisse.

Anlagenbeispiele
Metal Colours Ltd, Slough, UK.

Referenzliteratur
[18, Tempany, 2002, 104, UBA, 2003], [124, Deutschland, 2003].

4.11.14.2 Verlängern der Standzeit von Beizlösungen durch Diffusionsdialyse

Beschreibung
Wird die Konzentration der durch Auflösung gebildeten Metallsalze in der Beizlösung zu hoch, lässt sich trotz weiterer Zugabe von Säure keine Abtragwirkung mehr erreichen. Dann ist die Beizlösung unbrauchbar und wird in der Regel verworfen. Eine weitere Nutzung der Beizlösung ist nur durch selektive Abtrennung der gelösten Metallsalze möglich.

Durch Diffusionsdialyse lassen sich Säure und metallische Verunreinigungen von einander trennen, wozu das Konzentrationsgefälle zwischen zwei durch eine Anionenaustauschermembran getrennten Dialysezellen (verunreinigte Beize und entsalztes Wasser) ausgenutzt wird, siehe Abbildung 4.29. Die Säure diffundiert durch die Membran in das entsalzte Wasser, während die Metalle wegen ihrer elektrischen Ladung und der Selektivität der Membran zurückgehalten werden. Der Hauptunterschied zwischen Diffusionsdialyse und anderen Membranverfahren, wie der Elektrodialyse oder der Umkehrosmose besteht darin, dass bei der Diffusionsdialyse zwischen den Zellen kein elektrisches Potential angelegt ist. Vielmehr wird der Säuretransport durch den Konzentrationsunterschied auf beiden Seiten der Membran bewirkt. Daraus folgt, dass der Energiebedarf für dieses Verfahren sehr gering ist.

Abbildung 4.29: Regenerieren von Beizlösungen durch Dialyse

Zu trennende Bestandteile	Parameter	Zulauf		Abläufe	
		Ätzlösung	Wasser	Diffusat	Konzentrat
	Volumenstrom (l/h)	830	830	700	960
HCl, $AlCl_3$	HCl (g/l)	100		85	25
	$AlCl_3$ (g/l)	30		0.7	26
	Volumenstrom (l/h)	20	20	14	26
H_2SO_4, $NiSO_4$	H_2SO_4 (g/l)	32		27	12
	Ni (g/l)	1.7		<0.04	1.6

Tabelle 4.16: Ergebnisse der Dialysebehandlung von Ätzlösungen

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verlängert die Standzeit der chemischen Prozesslösung. Die erreichten Konzentrationen sind in Tabelle 4.16 aufgeführt.
Geringerer Energiebedarf als bei Verfahren, die unter Druck arbeiten.

Medienübergreifende Aspekte
Die Konzentration der zurückgewonnenen Säure ist in der Regel niedriger als die der frischen Säure, weshalb frische Säure zugegeben werden muss, um die Arbeitskonzentration zu erhalten. Wenn jedoch der Metallgehalt im Zulauf hoch ist, kann es vorkommen, dass die zurückgewonnene Säure höher konzentriert ist als die im Zulauf.

Die verbrauchte Säure, die nach der Dialysebehandlung anfällt, ist volumenmäßig etwa gleich der Rohsäure im Zulauf. Abhängig von anwendungsspezifischen Säuredurchtrittsraten und Metallrückhalteraten enthält die verbrauchte Säure (Diffusat) noch 5-20% der Säure und 60-95% des Metalls der Rohsäure im Zulauf. Die verbrauchte Säure wird in der Regel der Abwasserbehandlung zugeführt.

Betriebsdaten
Um die Membranen vor mechanischer Verblockung zu schützen, muss die Beizsäure vor der Behandlung in der Dialyseeinheit gefiltert werden.

Wird bei der Diffusionsdialyse das Verhältnis von Membranfläche zu Säuredurchflussmenge vergrößert, erhöht sich die Säurerückgewinnungsrate. Wird die Durchflussrate des entsalzten Wassers erhöht, steigt die Säurerückgewinnungsrate und die Säurekonzentration nimmt ab.

Diffusionsdialyseanlagen können chargenweise oder mit kontinuierlichem Zulauf betrieben werden. Kleine Anlagen werden häufig als bewegliche Einheiten eingesetzt.

Diffusionsdialysesysteme zur Rückgewinnung von Säuren aus der Oberflächenbehandlung sind nicht einsetzbar für

- schwach dissoziierte Säuren (z. B. Phosphorsäure), die nicht durch die Membran diffundieren und
- komplexgebundene Metallionen (z. B. anionische Fluortitankomplexe), die ohne weiteres durch die Membran hindurch diffundieren und nicht sauber von der Säure zu trennen sind.

Die Lösungen müssen gekühlt werden, wenn ihre Temperatur 50°C übersteigt.

Wenn die Säure im Zulauf zu kalt ist, muss sie beheizt werden. Eine um 2 °C niedrigere Temperatur vermindert die Rückgewinnungsrate um etwa 1,5%.

Lösemittel können zum Quellen der Membranen führen.

Stark oxidierende Medien (z. B. Chromsäure) können die Membranen zerstören.

Anwendbarkeit
Die Diffusionsdialyse ist ein Reinigungs-/Rückgewinnungsverfahren zum Warten oder Rückgewinnen verbrauchter Säuren, wenn die Säurekonzentration über 3 Gew.% liegt. Diffusionsdialyse wird typischerweise am häufigsten angewandt, wenn der Gehalt an verunreinigendem Metall unter 1 g/l liegt. Lösungen zur Oberflächenbehandlung, die mit Diffusionsdialyse regeneriert werden können, sind:

- Salzsäure (HCl) zum Beizen und Strippen,
- schwefelsaure (H_2SO_4) Anodisierelektrolyte,
- Schwefelsäure zum Beizen und Strippen,
- Salpetersäure (HNO_3) zum Beizen und Strippen,
- Salpetersäure/Flusssäure (HNO_3/HF) zum Beizen von Edelstählen,
- Salzsäure/Schwefelsäure (HCl/H_2SO_4) zum Ätzen von Aluminium,
- Methansulphonsäure (MSS).

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Eine Diffusionsdialyse kann für einfache Anwendungen, was Kapital- und Betriebskosten anbelangt, teuer und kompliziert zu führen sein. Am kostengünstigsten ist sie wohl dort,

- wo große Mengen und/oder konzentrierte Säure (z. B. Phosphorsäure) verbraucht werden und,
- bei teuren Ätzverfahren, wie etwa Methansulphonsäure zum Ätzen von Zinn und Zinn-Blei.

Gründe für die Einführung
Gleichbleibende Prozessbedingungen und Qualität.
Reduzierter Frischsäureverbrauch, geringere Mengen zu behandelnder Abfallsäure bzw. weniger Entsorgungskosten.

Referenzliteratur
[104, UBA, 2003], [154, NMFRC,], [129, Spain, 2003, 159, TWG, 2004, 162, USEPA, 2000].

4.11.14.3 Rückgewinnen von Kupfer aus Beizlösungen

Beschreibung
Kupfer lässt sich aus Beizlösungen durch einfache Elektrolyse zurückgewinnen (zur Diskussion siehe Abschnitt 4.12.1), [113, Österreich, 2003].

4.12 Rückgewinnen von Metallen aus dem Prozess

In diesem Abschnitt werden nur Verfahren innerhalb einer Anlage, nicht aber externe Verfahren behandelt.

4.12.1 Elektrolytische Rückgewinnung

Beschreibung
Metalle lassen sich durch Elektrolyse zurückgewinnen. Das Verfahren wird in großem Umfang zum Rückgewinnen von Edelmetallen eingesetzt, kann aber auch zum Rückgewinnen anderer Metalle, wie Nickel aus angereichertem Spülwasser, angewandt werden. Passende Elektrolysezellen sind auf dem Markt in verschiedenen Größen erhältlich. Sie können bis zu Metallgehalten von weniger als 100 mg/l betrieben werden.

Kann in Verbindung mit anderen Techniken eingesetzt werden, um niedrige Emissionswerte zu erreichen oder Wasser zurückzugewinnen usw., siehe Abschnitt 4.7.12

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Rückgewinnen von Metallen zur Wiederverwendung.
Reduzieren des Metallgehalts im Austrag und damit verbundenem Gehalt im Abwasser.
Bei der elektrolytischen Metallabscheidung aus zyanidischen Lösungen findet parallel dazu eine anodisch-oxidative Zerstörung des Zyanids statt.

Medienübergreifende Aspekte
Energieverbrauch bei niederen Stromausbeuten.

Betriebsdaten
Die elektrolytische Rückgewinnung von Edelmetallen erfordert einen Elektrolysereaktor, der in der Lage ist, den Metallgehalt in der Lösung auf einen sehr niederen Wert (1ppm) abzureichern. Bei diesem Wert ist die Stromausbeute sehr gering. In allen Fällen würde theoretisch eine flache Kathodenplatte genügen, wenn aber hohe Stromausbeuten verlangt werden (für Edelmetalle und für Edelmetalllegierungen), werden ein ausgefeiltes Kathodendesign (rotierende Rohrkathode, Grafitfaserkathode) oder ein Wirbelbettzelle zur Überwindung der Diffusionsgrenzschicht an der Kathode benötigt (siehe Abbildung 4.30). In allen Fällen (einschließlich anodischer Oxidation) sind unlösliche Anoden erforderlich.

Abbildung 4.30: Optimierte Elektrolysezelle mit Wirbelbetttechnik
Chemelec cell, BEWT Environmental Services Ltd.

Die Kathoden bestehen aus Blech, Folien oder Partikeln aus dem gleichen Metall, das abgeschieden werden soll, aber auch aus Edelstahl oder einem anderen Metall, von dem das abgeschiedene Metall entweder mechanisch abgezogen oder anodisch abgetragen werden kann. Eisen, Edelstahl, poröse Kohle, Graphitpartikel, metallisierte Glas- oder Kunststoffperlen und metallisierte Gewebe sind Beispiele für üblicherweise eingesetzte Materialien. Die Auswahl des Kathodenmaterials wird weitestgehend durch die Art der Behandlung bestimmt, die auf die Metallabscheidung folgt. In jedem Fall sind eine vergrößerte Kathodenoberfläche und eine verbesserte Durchdringung der Diffusionsgrenzschicht die wichtigsten Maßnahmen, um den Wirkungsgrad des Elektrolysereaktors zu erhöhen.

Als Anodenmaterial werden verwendet: Graphit, Blei, Blei-Antimon-Legierungen, Silber oder Zinn, Edelstahl, Gusseisen, Silizium-Eisen und die Metalle (Titan, Tantal, Wolfram, Niob) die mit Edelmetallen (Platin, Iridium) oder Edelmetalloxiden (Iridium-, Rutheniumoxid) beschichtet werden.

Das Anodenmaterial ist meist ein Kompromiss, der folgende Eigenschaften berücksichtigt:

- Verhalten bei höheren Spannungen, bei denen das Anodenmaterial ggf. angegriffen wird,
- Korrosionsverhalten der Anode, mechanische Eigenschaften und verfügbare Form des Materials,
- Preis.

Die Betriebsbedingungen variieren in Abhängigkeit von dem zurückzugewinnenden Metall; für Gold sind die empfohlenen Bedingungen:
pH >10, Zellenspannung 8 V, Stromdichte 20 A/dm^2, Temperatur >60 °C und ein Abstand von Anode zu Kathode von 80 bis 160 mm.

Gegenüber der Rückgewinnung durch Ionenaustausch hat die elektrolytische Rückgewinnung noch weitere Vorteile:

- Sie erhöht nicht den Gehalt an gelösten Salzen,
- andere, in gleicher Konzentration vorhandene Metalle beeinflussen nicht die Rückgewinnungsrate des gewünschten Metalls und
- sie zerstört ggf. noch andere unerwünschte Stoffe durch Oxidation, wie etwa Zyanide.

Edelmetalle lassen sich wegen ihrer Stellung in der Spannungsreihe leichter als unedle Metalle elektrolytisch abscheiden.

Folgende Lösungen eignen sich besonders für eine elektrolytische Metallrückgewinnung:

- Spülwasserkonzentrate (Austrag) der elektrolytischen Metallabscheidung,
- Spülwasserkonzentrate (Austrag) und verbrauchte Prozesslösungen der chemischen Metallabscheidung,
- schwefelsaure Regenerate von Kationenaustauschern der Spülwasserbehandlung, die Nichteisenmetalle enthalten

Die Reinheit der gewonnenen Metalle ermöglicht vielleicht eine direkte Wiederverwendung als Anodenmaterial im eigenen Haus oder eine Verwertung über den Altmetallhandel.

Anwendbarkeit
Gold und Silber werden seit über 50 Jahren elektrolytisch zurückgewonnen.
Die Elektrolytische Metallrückgewinnung beschränkt sich nicht nur auf Edelmetalle, sondern kann auch für andere Übergangsmetalle eingesetzt werden, siehe „Referenzanlagen“, Anhang 8.5 und “Anlagenbeispiele“.
Elektrolysezellen mit Wirbelbett erhöhen den Wirkungsgrad des Verfahrens.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Kostengünstig für Edelmetalle.
Das Verfahren kann auch für andere Metalle kostengünstig sein, wenn dadurch z. B. die Kosten für die Abwasserbehandlung reduziert werden können (Kapital- und Betriebskosten).

Die elektrolytische Metallrückgewinnung im eigenen Hause verursacht sowohl Investitions- und Personalkosten (was Arbeitszeit und Qualifikation betrifft) als auch Energiekosten wegen der geringen Stromausbeute (kg/Ah). Das kann bei zyanidischen Lösungen dadurch ausgeglichen werden, dass gleichzeitig das Zyanid zerstört wird.

Für Wirbelbettzellen gilt: Obwohl die Technik für die meisten Metalle eingesetzt werden kann, grenzen wirtschaftliche Überlegungen die Anwendung auf Edelmetalle und solche, die leicht wiederverwendbar sind, ein. Mit den auf dem Markt befindlichen Einheiten können aus Lösungen zwischen 1 kg/Woche und 150 kg/Woche elektrolytisch reines Metall zurückgewonnen werden. Der Restgehalt an Metall in der Lösung kann sehr gering sein; er beträgt in der Regel 100–500 ppm (0,.1–0,5 mg/l). In Tabelle 4.17 sind Tabelle 4.17 typische Kosten aufgeführt.

Nennleistung	Kapitalkosten GBP	Typische Betriebskosten GBP/Jahr
<1.5 kg/Woche	6.500	<10
<5 kg/Woche	14.000	115
<30 kg/Woche	24.000	300
<150 kg/Woche	68.000	800

Tabelle 4.17: Typische Kapital- und Betriebskosten für eine elektrolytische Wirbelbettzelle

Gründe für die Einführung
Siehe “Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen“.
Gewässerschutz-Gesetzgebung und PARCOM.

Anlagenbeispiele
Für Nickel und Chrom: Townrow (Hi-Tech Plating) Ltd, Sheffield, GB.

Für Gold, Silber, Rhodium, Nickel, Kupfer, Zyanidzerstörung und Wiederverwendung des Wassers: Marigot Jewellery (Thailand), Samutprakarn 10280, Thailand.

Kupferrückgewinnung (Hersteller gedruckter Schaltungen): P.W. Circuits Ltd. South Wigton, GB.

Silberrückgewinnung aus Entwicklerlösungen: Shannon Environmental Services Ltd., Shannon, Republik Irland.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 18, Tempany, 2002], [110, BEWT, 2003], [12, PARCOM, 1992].

4.12.2 Rückgewinnen von Edelmetallen aus Spülwässern durch Ionenaustausch

Beschreibung
Aus hoch konzentrierten Lösungen werden Edelmetalle elektrolytisch zurückgewonnen (siehe Abschnitt 4.12.1), während verdünnten Lösungen mit einem Metallgehalt von manchmal weniger als einigen mg/l das Metall durch Adsorption auf Ionenaustauscherharzen entzogen wird.

Im Ionenaustauscherharz wird das Metall nur aufkonzentriert, während die Rückgewinnung entweder durch Verbrennen des Harzes oder gelöst, aber höher konzentriert, im Eluat erfolgt. Die Rückgewinnung durch Verbrennen erfolgt in sauerstoffreicher Atmosphäre bei 500–600°C; die Metalle finden sich in der Asche wieder. Die Rückgewinnungsrate beträgt etwa 95%.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Rückgewinnen von Edelmetallen.

Medienübergreifende Aspekte
Emissionen durch das Verbrennen von Harzen.
Höherer Salzgehalt im Eluat.

Betriebsdaten
Für Gold und Edelmetalle beruht das Verfahrensprinzip auf der Behandlung des Spülwassers über stark basische Ionenaustauscherharze in der OH^-- oder der Cl^--Form. Das Verfahren ist bei alkalisch-zyanidischen oder chloridischen Spülwässern kaum anwendbar. Ionenaustauscherharze sollen pro 1 kg 100 g Gold aufnehmen können.

Eine typische Anlage besteht aus zwei in Reihe geschalteten Austauscherkolonnen, von denen die erste den Hauptanteil des Metalls und die nachgeschaltete den gesamten Rest aufnimmt. Um wirksam zu sein, muss jede Kolonne mindestens 4 Liter Austauscherharz enthalten.

Wenn der Spülwasserdurchsatz sehr hoch ist, kann es sinnvoll sein, das Standspülwasser, in dem die Werkstücke nach der Edelmetallabscheidung gespült werden, zu behandeln. Die Behandlung erfolgt im geschlossenen Kreislauf über eine Harzkolonne. Dadurch lässt sich der Goldgehalt in der Standspüle so niedrig halten, dass die Austragsverluste in die nachfolgende Spülkaskade vernachlässigt werden können.

Zum Rückgewinnen von Silber müssen schwach basische Ionenaustauscherharze eingesetzt werden. Das Silber wird dann aus dem Eluat elektrolytisch zurückgewonnen. Die typische Aufnahmekapazität liegt bei 50-70 g Silber pro Liter Harz. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Ionenaustauscheranlagen, die in regelmäßigen Abständen regeneriert werden, in den Spülwasserkreislauf einzubauen. Das Edelmetall wird dann elektrolytisch aus dem Eluat zurückgewonnen. Dieses Verfahren ist erfolgreich bei Silber eingesetzt worden.

Palladium, das bei der Herstellung von gedruckten Schaltungen eingesetzt wird, wird aus salzsauren Lösungen (pH-Wert etwa 2), in denen es als Chlorkomplex vorliegt, unter Verwendung stark basischer Ionenaustauscherharze rückgewonnen. Mit dem gleichen Verfahren lässt sich Palladium leicht von Kupfer trennen. Die typische Aufnahmekapazität des Harzes (derselbe Harztyp wie für Gold) schwankt zwischen 30 und 50 g Pd pro Liter Harz.

Gründe für die Einführung
Kosteneinsparung

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002]

4.12.3 Chromatieren

Beschreibung
Das sechswertige Chrom ist in Chromatierlösungen nach einer gewissen Zeit erschöpft. In den Lösungen reichern sich Zink und andere Metalle an. Sie verlieren am Ende ihre Wirksamkeit, müssen abgelassen und neu angesetzt werden.

Es wurden zahllose Versuche unternommen, Chromatierlösungen vor allem durch Ionenaustausch- oder Membranverfahren zu regenerieren.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verlängert die Standzeit der Lösung.
Metallrückgewinnung.

Medienübergreifende Aspekte
Energie- und Chemikalienverbrauch beim Regenerieren.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
In der Regel ist nur das Regenerieren von relativ konzentrierten und teuren Lösungen, wie silberhaltigen Schwarzchromatierungen, wirtschaftlich.

Der Neuansatz einer Gelbchromatierung für Zink kostet nur EUR 3 bis 4 pro 100 Liter (2002). Da stehen die Investitionskosten, der Energie- und Wartungsaufwand für die Rückgewinnungsmaßnahmen in keinem ökonomisch sinnvollen Verhältnis mehr zum erzielten Nutzen.

Referenzliteratur
[104, UBA, 2003]

4.12.4 Fällung

Siehe Abschnitte 4.16 und 4.17.

4.13 Nachbehandlungsmaßnahmen – Techniken, die im Zusammenhang mit der Bestimmung von BVT stehen

4.13.1 Trocknen

Es gibt Verfahrensoptionen, wie Trocknen durch Heißwasser, Heißluft oder Luftmesser.
(Darüber hinaus gibt es keine Daten).

4.13.2 Beseitigen der Wasserstoffversprödung

Beschreibung
Um die störende Versprödung, die durch Einbau von Wasserstoff in die Kristallstruktur von Metallsubstraten verursacht wird, zu beseitigen, muss nach bestimmten Verfahren eine Wärmebehandlung (Tempern) der Teile durchgeführt werden. Wasserstoffversprödung tritt beim Beizen, kathodisch Entfetten und beim Metallabscheiden in Elektrolyten auf, in denen die Stromausbeute unter 100% liegt, oder beim chemischen Behandeln, z. B. Phosphatieren. Behandlungstemperatur und Verweilzeit hängen beim Entspröden (Tempern) vom Substrat ab.
.

Ereichter Nutzen für die Umwelt

Medienübergreifende Aspekte
Hoher Energieverbrauch beim Tempern.

Gründe für die Einführung
Spezifikationen für die Oberflächenbehandlung von Werkstücken oder Substraten.

Referenzliteratur
[159, TWG, 2004]

4.14 Bandanlagen – Großanlagen für Stahlband

Viele der möglichen bestverfügbaren Techniken (BVT) sind in diesem Dokument an anderer Stelle beschrieben; darauf wird entsprechend verwiesen. Die hier detailliert beschriebenen Techniken sind von besonderer Bedeutung in Bezug auf Bandbeschichtung und/oder enthalten Zusatzinformationen [19, Eurofer, 2003]. Die genannten Kosten beziehen sich jeweils auf eine Tonne behandelten Materials.

4.14.1 Einsatz digitaler Prozesssteuerungen

Beschreibung
Digitale Prozesssteuerungen sammeln Daten und reagieren auf die Prozesse in Echtzeit. Siehe Abschnitt 4.15.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Sie verbessern Anlagenleistung und Produktqualität ebenso, wie sie die Emissionen verringern.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Anfangsinvestitionen sind hoch:
EUR >0.8/t installierter Leistung bei hohen Betriebs- und Wartungskosten von EUR >0.8/t.

Gründe für die Einführung
Wirtschaftlichkeit des Verfahrens und Qualitätsanforderungen.

Anlagenbeispiele
Viele automatische Bandanlagen in der EU-15.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.2 Dichte Ölauffangwannen

Beschreibung
Dichte Ölauffangwannen verhindern, dass Lecköl aus Hydraulikanlagen in den Boden, in das Grund- und Oberflächenwasser gelangt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Minimieren die Gefahr, dass Öl in den Boden oder ins Wasser gelangt.

Anwendbarkeit
In neuen und vorhandenen Anlagen

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Betriebsdaten
Verbessern Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz, indem sie verhindern, dass das Bedienungspersonal auf glitschigem Boden ausrutscht.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten sind mit EUR 0,001–0,15/t installierter Leistung niedrig ebenso, wie die Betriebskosten mit EUR 0,001–0,15/t.

Gründe für die Einführung
Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.
Gesundheit und Sicherheit.

Anlagenbeispiele
Viele automatische Bandanlagen in der EU-15.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.3 Energieeffizienz

4.14.3.1 Energieeffiziente Motoren

Beschreibung
Siehe Abschnitt 4.4. unter „Einsatz energieeffizienter Motoren“, wenn im Prozess Motoren eingesetzt sind.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduzierung des Energieverbrauchs der Anlage.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Anwendbarkeit
In neuen Anlagen oder bei Ersatzteilbedarf.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten bewegen sich mit EUR 0,015–0,8/t installierter Leistung im mittleren Bereich.
Die Betriebskosten sind mit EUR 0,001-0.15/t niedrig.

Gründe für die Einführung
Wirtschaftlichkeit der Maßnahme.

Anlagenbeispiele
Viele automatische Bandgalvanisieranlagen in der EU-15.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.3.2 Erhöhen der Leitfähigkeit des Elektrolyten

Siehe Abschnitt 4.4.1.4.

4.14.4 Effizienter Einsatz von Wasser

4.14.4.1 Rückgewinnen von Abschreckwasser

Beschreibung
Zum Erzeugen einer glänzenden Oberfläche wird das Band nach dem Aufschmelzen des Zinns mit Wasser abgeschreckt. Dieses Wasser wird solange im Kreislauf geführt bis es mit Zinn so stark angereichert ist, dass es abgelassen werden muss. Siehe Abschnitt 4.4.5.

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten belaufen sich auf EUR 0.015-0.8/t installierter Leistung bei Betriebskosten von EUR 0,015 to 0,8/t.

Gründe für die Einführung
Qualität des Prozesses und Kundenforderungen

Anlagenbeispiele
Viele automatische Bandgalvanisieranlagen in der EU-15.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.4.2 Kaskadenspülsysteme

Siehe Abschnitte 2.9.10.4 und 4.7.10. Das Wasser der letzten Spritzspülstufe wird entgegen der Durchlaufrichtung in den vorhergehenden Stufen kaskadenförmig wiederverwendet.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Erhebliche Reduzierung des Wasserverbrauchs innerhalb des Prozesses verbunden mit einer messbaren Verringerung der Abwassermenge und Abwasserbehandlung.

Anwendbarkeit
Zum Spülen in neuen und bestehenden Anlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten belaufen sich auf EUR 0,015–0,8/t installierter Leistung bei Wartungs- und Betriebskosten von EUR >0,8/t.

Gründe für die Einführung
Wirtschaftlichkeit des Prozesses.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.5 Abquetschrollen

Beschreibung
Siehe „Reduzieren des Austrags“, Abschnitt 4.6. Die anhaftenden Lösungen und Spülwässer werden mit Abquetschwalzen vom Band entfernt, bevor sie den jeweiligen Behandlungsabschnitt verlassen. Dadurch wird sichergestellt, dass der Austrag in den nächsten Abschnitt auf ein Minimum reduziert wird ebenso, wie der Verlust an Chemikalien und die Verschmutzung des Spülwassers.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Der Rohstoffverbrauch wird wesentlich reduziert; das wiederum reduziert die Spülwasser- und Abwassermenge. Daraus folgt ein reduzierter Chemikalienbedarf und ein verringertes Schlammaufkommen in der Abwasserbehandlungsanlage.

Medienübergreifende Aspekte
Keine nachteiligen Wirkungen.

Betriebsdaten
Siehe „Emissionen des Prozesses, Abfallschlamm, Wasser- und Rohstoffverbrauch in Abschnitt 3.4.1.

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen nach dem Beschichtungs- und Passivierungsabschnitt.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten sind moderat und belaufen sich auf EUR >0.015–0.8/t installierter Leistung, die Betriebskosten sind mit etwa EUR 0,001–0,15/t niedrig.

Gründe für die Einführung
Wirtschaftlichkeit des Prozesses einschließlich Kosten und Qualität.

Referenzdaten
[19, Eurofer, 2003]

4.14.6 Elektrolytische Reinigung

Siehe Abschnitt 4.9.14.8.

4.14.7 Ultrafiltrationssysteme zum Regenerieren von Entfettungslösungen

Siehe Abschnitt 4.11.13.6

4.14.8 Kaskadenförmige (Mehrfach-) Nutzung von Entfettungslösungen

Siehe Abschnitt 4.11.13.1.

4.14.9 Überwachen der Säure in der Beizstufe

Siehe Abschnitte 4.8.1 und 4.11.4.

4.14.10 Überwachen und Steuern des Elektrolytverbrauchs

Beschreibung
Siehe Abschnitte 4.7.2 und 4.7.5.
Bandverzinnung:
Nach der Beschichtung durchläuft das Band eine Spülstufe. Hier wird der ausgetragene Elektrolyt mit einer verdünnten Zinn-PSA-Lösung abgespült und in einen Behälter im Elektrolytkreislauf geleitet. Der verdünnte Elektrolyt wird dann in einem Verdunster aufkonzentriert und dem Prozess wieder zugeführt.

Saure Bandverzinkung:
Der vom Band abgespülte Elektrolyt wird in einem Verdampfer aufkonzentriert und dem Prozess wieder zugeführt. Das verdampfte Wasser wird als Kondensat wieder zum Spülen verwendet.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduziert den Rohstoffverbrauch durch Austragsrückführung. Reduzierte Abwassermengen und weniger Schlamm aus der Abwasserbehandlung.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Betriebsdaten
Siehe Emissionen aus dem Prozess, Abfallschlämme, Wasser- und Rohstoffverbrauch in den Abschnitten 3.4.1 und 3.4.2.

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Für Zinn:
Die Investitionskosten belaufen sich auf EUR 0,015-0,8/t installierter Leistung bei Betriebskosten von EUR 0,015-0,8/t.

Für Zink:
Die Investitionskosten belaufen sich auf EUR >0,8/t installierter Leistung bei Betriebs- und Wartungskosten von EUR 0,015->0,8/t.

Gründe für die Einführung
Wirtschaftlichkeit des Prozesses und Produktqualität.

Anlagenbeispiele
Viele automatische Bandanlagen in der EU-15.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.11 Polwechsel bei elektrolytischen Verfahren

Siehe Abschnitt 4.8.3

4.14.12 Optimieren des Abstands zwischen Anode und Kathode

Beschreibung
Einbau einer Vorrichtung, die in der Lage ist, den Abstand in Abhängigkeit von Breite, Dicke und Ebenheit des behandelten Bandes zu verändern.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Optimiert den Energieverbrauch, reduziert die Kontakte zwischen den Anoden und der Bandoberfläche, erhöht die Qualität und vermeidet Ausschuss.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Anwendbarkeit
In neuen Anlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten belaufen sich auf EUR 0,001-0,15/t installierter Leistung bei Betriebs- und Wartungskosten von EUR 0,001-0,15/t.

Gründe für die Einführung
Wirtschaftlichkeit des Prozesses, reduzierter Energieverbrauch.

Anlagenbeispiele
Viele automatische Bandanlagen in der EU-15.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.13 Polieren der Leitrollen

Beschreibung
Oszillierende, abtragende Klingen polieren die Oberfläche der Leitrollen kontinuierlich und verhindern den Aufbau von Zink oder Nickelschichten.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verlängert die Standzeit der Leitrollen, minimiert die Beschädigung der Bandoberfläche.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Betriebsdaten

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten belaufen sich auf EUR 0,015-0,8/t installierter Leistung bei Betriebs- und Wartungskosten von EUR 0,001-0,15/t.

Gründe für die Einführung
Produktivität der Anlage, Standzeit der Leitrollen, Ausbeute an galvanisiertem Band und Bandqualität.

Anlagenbeispiele
Viele automatische Bandanlagen in der EU-15.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.14 Kantenpoliereinrichtungen

Beschreibung
Diese Einrichtungen dienen zum Entfernen von Zinkausblühungen (Dendriten) an den Bandkanten, die sich in den Verzinkungszellen bei kleinem Anoden-Kathoden-Abstand bilden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Minimieren von Beschädigungen (Dellen in) der Bandoberfläche.

Medienübergreifende Aspekte
Stoffverluste.

Betriebsdaten

Anwendbarkeit
In neuen und vorhandenen Anlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten belaufen sich auf EUR 0,001-0,15/t installierter Leistung bei Betriebs- und Wartungskosten von EUR 0,001-0,15/t.

Gründe für die Einführung
Wegen der Ausbeute an galvanisiertem Band und Erreichen einer Qualität, die den Ansprüchen des Kunden gerecht wird.

Anlagenbeispiele
Viele automatische Bandanlagen in der EU-15.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.15 Abschirmen der Bandkanten

Beschreibung
Einbau von Abschirmmasken zwischen Anoden und Bandkanten, die verhindern, dass sich Zink an den Kanten übermäßig abscheidet und Dendriten bildet oder an der Rückseite des Bandes abscheidet (wenn nur eine Seite beschichtet werden soll).

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Der Nutzen für die Umwelt ist unbedeutend.
Verhindert, dass die Bandkanten bearbeitet werden müssen (Materialverluste), minimiert die Beschädigungen der Bandoberfläche.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen, wenn der Abstand zwischen Anoden und Band ausreichend groß ist.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten sind durchschnittlich hoch bei ebensolchen Betriebs- und Wartungskosten.

Gründe für die Einführung
Wegen der Ausbeute an galvanisiertem Band und der Qualität des Bandes.

Anlagenbeispiele
Viele automatische Bandanlagen sind in der EU-15 mit dieser Einrichtung ausgestattet.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.16 Verringern des Ölverbrauchs durch gekapselte elektrostatische Beöler

Beschreibung
Ein leichtes Öl (korrosionshemmend oder Tiefzieh-Öl) wird erwärmt und elektrostatisch aufgetragen. Das Gewicht der Ölschicht bewegt sich in engen Grenzen. Die Einrichtung ist gekapselt, so dass verspritztes Öl aufgefangen und wiederverwendet werden kann. Die elektrostatische Beschichtung ist ein Verfahren, mit dem der Ölverbrauch minimiert werden kann.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduziert den Rohstoffverbrauch, minimiert das Abfallaufkommen und die Öldampfemissionen.

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen, soweit Platz vorhanden ist.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten belaufen sich auf EUR >0,8/t installierter Leistung bei Betriebskosten von EUR 0,015-0,8/t.

Gründe für die Einführung
In erster Linie wegen Kundenforderungen, danach wegen der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Anlagenbeispiele
Viele automatische Bandanlagen

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.17 Warten von Prozesslösungen

Siehe Abschnitt 4.11, in dem speziell Anwendungsbeispiele für Bandanlagen beschrieben sind.

4.14.17.1 Reinigung und Kreislaufführung von Entfettungslösungen

Beschreibung
Siehe Abschnitt 4.11.13.
Verbrauchte Entfettungslösung wird gereinigt; aus dem anfallenden Öl wird durch Verbrennung Wärme gewonnen, die behandelte Entfettungslösung wird im Entfettungsabschnitt der Anlage wiederverwendet.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Beachtliche Reduzierung des Laugenverbrauchs, Reduzierung des Abwasser- und Schlammmenge aus der Abwasserbehandlungsanlage.

Medienübergreifende Aspekte
Erhöht den Energieverbrauch dieses Behandlungsabschnitts.

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen, soweit Platz vorhanden ist.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten belaufen sich auf EUR 0,015-0,8/t installierter Leistung bei Betriebskosten von EUR 0,001-0,15/t.

Gründe für die Einführung
In erster Linie wegen der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Anlagenbeispiele
In mehreren automatischen Bandanlagen in der EU-15.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.17.2 Dauerfiltration und Wiederverwendung des Zinkelektrolyten

Beschreibung
Durch Dauerfiltration im Bypass und interne Rückgewinnungsmaßnahmen lassen sich Zinkelektrolyten reinigen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Der Nutzen für die Umwelt ist nur mittelmäßig.
Reduziert den Stoffverbrauch (Zn, H_2SO_4), den Wasserverbrauch, die Abwassermenge und den Schlammanfall.

Medienübergreifende Aspekte
Geringer Energieverbrauch durch die Filterpumpen.

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen, soweit Platz vorhanden ist.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten sind durchschnittlich hoch, bei ebensolchen Betriebs- und Wartungskosten.

Gründe für die Einführung
Wirtschaftlichkeit des Prozesses, in erster Linie aber wegen Kundenforderungen.

Anlagenbeispiele
Viele automatische Bandanlagen in der EU-15.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.17.3 Kontinuierliche Entfernung von Eisen und Wiederverwendung des Zinkelektrolyten

Beschreibung
Der Elektrolyt wird über einen Behälter außerhalb der Anlage im Kreislauf geführt und mit H_2O_2 behandelt, wobei Fe(II) zu Fe(III) aufoxidiert wird. Das $Fe(OH)_3$ wird entweder durch Fällung oder über einen Ionenaustauscher entfernt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Vermindert den Stoffverbrauch (Zn, H_2SO_4), den Wasserverbrauch, die Abwasser- und Schlammmenge sowie die Beschädigung der behandelten Bänder.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen, soweit Platz vorhanden ist.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten belaufen sich auf EUR 0,015-0.8/t installierter Leistung bei Betriebs- und Wartungskosten von EUR 0,015-0.8/t.

Gründe für die Einführung
Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, in erster Linie aber wegen Kundenforderungen.

Anlagenbeispiele
Viele automatische Bandanlagen in der EU-15.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.17.4 Reinigen und Regenerieren der Phosphatierung

Siehe Abschnitt 4.11.12

4.14.17.5 Reinigen und Regenerieren der Chromatierung

Beschreibung
Siehe die in Abschnitt 4.11 aufgeführten Techniken. Die verbrauchte Chromatierung wird gefiltert; der Gehalt an Metallionen und der pH-Wert werden eingestellt. Die regenerierte Chromatierlösung wird wieder verwendet.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Der Nutzen für die Umwelt ist beträchtlich: reduzierter Chemikalienverbrauch, reduzierte Abwassermenge und verringerter Schlammanfall.

Medienübergreifende Aspekte
Hängen von den angewandten Regenerierverfahren ab.

Betriebsdaten

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen, soweit Platz vorhanden ist.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten belaufen sich auf EUR 0,015-0,8/t installierter Leistung bei Betriebskosten von EUR 0,001-0.15/t.

Gründe für die Einführung
In erster Linie die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Anlagenbeispiele
Mehrere automatische Bandanlagen.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.18 Überwachen der Emissionen in die Atmosphäre

4.14.18.1 Absaugen und Reinigen

Beschreibung
Siehe Abschnitt 2.13.3. Um beim Bandgalvanisieren die Standards in Bezug auf Gesundheit am Arbeitsplatz einzuhalten , können die in den Behandlungsabschnitten Entfetten, Beizen, Galvanisieren und chemische Nachbehandlung entstehenden Dämpfe abgesaugt werden. Zum Entfernen von Aerosolen und sonstigen Verunreinigungen werden Abluftwäscher und Tropfenabscheider eingesetzt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduzieren der Emissionen in die Atmosphäre.

Medienübergreifende Aspekte
Erhöhter Energieverbrauch. Größere Abwassermenge, die behandelt werden muss.

Betriebsdaten, soweit vorhanden/anwendbar
Siehe „Emissionen aus dem Prozess, Abfallschlämme und Wasserverbrauch“ in Abschnitt 3.4.1.

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten belaufen sich auf EUR >0,8/t installierter Leistung bei Betriebs- und Wartungskosten von EUR >0.8/t.

Gründe für die Einführung
Gesetzgebung zu Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz.
Verhindert die Zerstörung der Anlage und der Gebäude durch Korrosion.

Anlagenbeispiele
Viele automatische Bandanlagen in der EU-15.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.18.2 Abdecken der Behandlungsbehälter

Beschreibung
Siehe Abschnitt 4.18.2.
Es ist vorteilhaft, alle Behälter für chemische Behandlung (Entfetten, Beizen, Galvanisieren, Chromatieren) und die Spülen abzudecken und unter der Abdeckung abzusaugen. So kann bei geringster Abluftmenge die Emission von aggressiven Dämpfen verhindert werden. Cf

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Der Nutzen für die Umwelt ist groß. Reduzierung von Emissionen in die Atmosphäre (im Arbeitsraum).

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen.

Betriebsdaten
In der Praxis gibt es Schwierigkeiten, die Abdeckungen zu installieren (Platzbedarf, Zugänglichkeit bei Wartungsarbeiten usw.).

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten belaufen sich auf EUR 0,015-0,8/t installierter Leistung bei einem Wartungsaufwand, für den EUR 0,001-0,15/t aufzubringen sind.

Gründe für die Einführung
Luftverhältnisse am Arbeitsplatz, Gesetzgebung zu Gesundheit und Sicherheit.

Anlagenbeispiele
Viele automatische Bandanlagen in der EU-15.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.14.19 Abwasserbehandlungsverfahren

Siehe Abschnitt 4.16, in dem Techniken beschrieben sind und diskutiert werden. Bei Bandanlagen liegen die Investitionskosten bei EUR >0,8/t installierter Leistung bei Betriebskosten von EUR >0,8/t.

4.14.20 Metallrückgewinnung aus Elektrolytrückständen in Behältern

Beschreibung
Aus Elektrolytrückständen in Umwälzbehältern kann Zinn durch Kalk aus dem Abwasser gefällt und über ein entsprechendes Verfahren als Metall zurückgewonnen werden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Rückgewinnung des Rohstoffs und Verringerung der in Deponien abzulagernden Schlammmenge.

Medienübergreifende Aspekte
In dem Verfahren wird Kalk verwendet.

Anwendbarkeit
In neuen und bestehenden Anlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten belaufen sich auf EUR 0,015-0,8/t installierter Leistung bei Wartungskosten von EUR 0,015-0.8/t.

Gründe für die Einführung
Wirtschaftlichkeit des Verfahrens und reduzierte Kosten für die Abfalldeponierung.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003]

4.15 Herstellen gedruckter Schaltungen

Viele Techniken, die beim Herstellen gedruckter Schaltungen angewandt werden, sind an anderer Stelle dieses Dokuments beschrieben; auf sie wird entsprechned verwiesen. Weitere Informationen können der Referenzliteratur entnommen werden.

4.15.1 Herstellen der Innenlagen

Beschreibung
In Abschnitt 2.11.2.6 werden der Black-Oxide- und Brown-Oxide-Prozess beschrieben, außerdem wird auf neuere Verfahren hingewiesen. Die Blackoxide-Schicht wird durch Chemikalien wie Natriumhypochlorit bei Temperaturen um 80 °C erzeugt. Dieses Verfahren wird in zunehmendem Maße durch den Brown-Oxide-Prozess ersetzt, der mit weniger gefährlichen Chemikalien, wie Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid und biologisch abbaubaren organischen Zusätzen bei etwa 30 °C arbeitet. Das elementare Kupfer wird zu Cu(I) oxidiert und durch entsprechende Additive in diesem Zustand stabilisiert.

Gegenwärtig werden neue Prozesse entwickelt, die manchmal als Oxidersatz-Prozesse bezeichnet werden. Die Entwicklung dieser Verfahren wird durch stetig steigende technische Anforderungen vorangetrieben.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verwendung von weniger gefährlichen Chemikalien.
Niedrigere Temperaturen.
Es entsteht weniger Abwasser (siehe ”Betriebsdaten“).

Medienübergreifende Aspekte
Bei Neuansätzen (ca. 1x in 24 Monaten) wird das verbrauchte Medium über eine Chargenbehandlung alkalisch gefällt.

Die saure Abluft wird über einen Luftwäscher geleitet und neutralisiert.

Betriebsdaten
Die Konzentration der einzelnen Komponenten wird konstant gehalten, indem die chemikalien abhängig vom Durchsatz zudosiert werden. Diese Zudosierung gleicht den Wasserverlust aus, der durch Verdampfen entsteht. Somit entsteht kaum Abwasser.

Gründe für die Einführung
Qualität des Produktes.
Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz.

Anlagenbeispiele
In Deutschland setzen die größeren Hersteller von gedruckten Schaltungen den Brown-Oxide-Prozess ein.
Die alternativen Techniken werden in Finnland eingesetzt.

Referenzliteratur
[122, UBA, 2003], [159, TWG, 2004]

4.15.2 Spülen zwischen zwei Verfahrensstufen

Siehe Abschnitte 4.6 und 4.7. Gedruckte Schaltungen werden zwar in der Regel in aneinandergereihten Modulen horizontal behandelt, aber es sind die gleichen Techniken wie für andere Behandlungsverfahren anwendbar. Abquetschrollen helfen zusätzlich, den Ein- und Austrag weitestgehend zu reduzieren.

4.15.3 Stromloses (autokatalytisches) Metallabscheiden

Wartungsverfahren sind in den Abschnitten 4.6, 4.9.1 und 4.11 beschrieben. Die Behandlung von EDTA wird in Abschnitt 4.16.8 behandelt.

4.15.4 Galvanisches Metallabscheiden auf gedruckten Schaltungen

Beschreibung
Siehe die für die elektrolytische Metallabscheidung allgemein geltenden Gesichtspunkte in den Abschnitten 4.5 bis 4.11. Um eine möglichst gleichmäßige Schichtdickenverteilung auf den Leiterplatten zu erreichen, ist es in Vertikalanlagen Stand der Technik, in den Elektrolyten gezielt Luft einzublasen und die Platten horizontal zu bewegen und zu rütteln. Dabei werden die Platten an der Unterkante zwangsgeführt, um in den Bohrlöchern über die gesamte Platte (gängige Abmessung 600 x 600 mm) einen möglichst intensiven Elektrolytaustausch zu erreichen. Die einzelnen Behandlungsstationen (Anätzen, Dekapieren, elektrolytische Metallabscheidung und Spülen) werden durch automatisch gesteuerte Transportwagen beschickt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Minimieren des Ausschusses.

Medienübergreifende Aspekte
Siehe „Warenbewegung“, Abschnitt 4.3.4.

Gründe für die Einführung
Qualität der Produktion.

Referenzliteratur
[122, UBA, 2003]

4.15.5 Ausentwickeln von Fotoresist mit Natriumkarbonat

Beschreibung
Die Anlage zum Ausentwickeln von Fotoresist besteht aus der Entwicklerkammer und einer nachgeschalteten kleinen Kammer mit Soda-Frischlösung (siehe Abschnitt 2.11.2.8).

Dies ist notwendig, um die Plattenoberfläche mit sauberer Entwicklerlösung zu spülen und so den Austrag beladener Entwicklerlösung in die nachfolgenden Wasser-Spülzonen zu reduzieren.

Die Düsenstöcke sind mit einer Oszillation ausgerüstet, um die mechanische Wirkung der Sprühdüsen zu überbrücken und den Lösungsaustausch zu verbessern. Die Flachstrahldüsen sind in einem Winkel von ca. 30 bis 40° quer zur Durchlaufrichtung einzustellen. Bei mehreren Düsenrohren werden diese gegeneinander angeordnet. Diese Maßnahmen ermöglichen einen sparsamen Umgang mit Wasser und Chemikalien.

Es ist Stand der Technik, die Konzentration der Entwicklerlösung (0.8 – 1.0 % Na_2CO_3) durch Leitfähigkeitsmessung und regelmäßige Analysen im Labor zu überwachen und ggf. mit Frischlösung zu ergänzen. Die verbrauchte Lösung läuft als Abwasser in einen Sammelbehälter. Frischlösung wird aus einem Sodamischer (10 % Na_2CO_3-Lösung) und aus der nachgeschalteten Spülkaskade nach Bedarf zudosiert.

Es ist Stand der Technik, das resistbelastete Abwasser separat zu behandeln. Dazu stehen verschiedene Verfahren, z. B. Ultrafiltration, zur Verfügung.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Vermindert den Chemikalien- und Wasserverbrauch.
Vermindert die nachteiligen Wirkungen des chargenweisen Ablassens von verbrauchten Lösungen in die Abwasserbehandlungsanlage.

Anwendbarkeit
Bei allen Trockenresistentwicklern.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Ob für das Abwasser eine Ultrafiltration eingesetzt wird, hängt von der Abwassermenge ab;
Ultrafiltration soll angeblich billiger sein als Fällung.

Anlagenbeispiele
Schweizer Electronic AG, Ruwel AG, Deutschland.

Referenzliteratur
[122, UBA, 2003]

4.15.6 Ätzen

Beschreibung
Siehe Abschnitt 2.11.2.9. Es ist Stand der Technik, das saure Ätzmedium (HCl + H_20_2) online analytisch zu überwachen. Dabei wird die Salzsäurekonzentration über einen Titrator ermittelt und ggf. korrigiert. Ein weiteres Kriterium ist das Redoxpotential, das über eine Redoxelektrode gemessen wird. Danach kann Wasserstoffperoxid gezielt zudosiert werden.

Das alkalische Ätzen wird in einer horizontalen Durchlaufanlage mit speziellen, oszillierenden Düsen zum wirkungsvollen Abtrag von Kupfer durchgeführt Eine Starterlösung wird zugegeben, die das ausgeätzte Kupfer aufnimmt; diese Lösung wird durch Frischlösung (Replenisher) permanent ergänzt. Die Frischlösung enthält u. a. Ammoniumsalze (Chlorid, Sulfat, Karbonat); sie wird mit Ammoniak auf einen pH-Wert von 8–9,5 eingestellt.

Es ist Stand der Technik, das Spülwasser der ersten Spülstufe nach dem Ätzprozess der Ätzlösung zuzuführen. Hierzu ist eine ständige Überwachung notwendig, um die Ätzparameter trotz Zugabe der Regenerierchemikalien möglichst konstant zu halten. Aus der Ätzmaschine wird kontinuierlich ein Teilstrom (Teilmenge)der Ätzlösung ausgeschleust. Das Cu(II)-chlorid enthaltende Abwasser wird in einem Auffangbehälter gesammelt und zur externen Aufbereitung abgegeben. Diese externen Firmen stellen Kupfersalze und frische Ätzlösung her, die wieder für einen industriellen Einsatz zur Verfügung stehen.

Saure Abluft wird über einen Abluftwäscher geführt. Dieser ist mit einer alkalischen Lösung (NaOH) gefüllt, so dass eine Neutralisation erfolgt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Optimieren des Chemikalienverbrauchs und Minimieren des Wasserverbrauchs.
Rückgewinnen von Kupfer und Säure aus verbrauchten Ätzlösungen.

Medienübergreifende Aspekte
Transport, Lagerung und Umschlag von Ätzlösungen.
Die alkalischen Waschwässer aus Luftwäschern können in einer herkömmlichen Abwasseranlage behandelt werden.

Anwendbarkeit
In allen Ätzanlagen.

Gründe für die Einführung
Qualität des Produktes.
Standards für die Luftqualität am Arbeitsplatz.

Anlagenbeispiele
Alle größeren Hersteller von gedruckten Schaltungen.

Referenzliteratur
[122, UBA, 2003]

4.15.7 Online-Rückgewinnung von alkalischen Ätzlösungen und Kupfer (durch Flüssig-flüssig-Ionenaustausch

Beschreibung
Die ammoniakalische Ätzlösung kann durch ein auf dem Markt verfügbares Verfahren an der Produktionsanlage regeneriert und das darin gelöste Kupfer zurückgewonnen werden. Die patentierte Anlage wird im Kreislauf an der Ätzanlage betrieben, siehe Abbildung 4.31, und umfasst folgende Funktionen:

- Kontinuierliche Regeneration der alkalischen Ätzlösung,
- ununterbrochene Rückgewinnung des abgeätzten Kupfers in reinster Form,
- Reinigen des Spülwassers, dass es zum Spülen nach dem Ätzen wiederverwendet werden kann.

Verbrauchte Ätzlösung mit einem Kupfergehalt von 150 g/l wird durch die erste nicht wassermischbare organische Extraktionslösung (Abbildung 4.31) geschickt und als regenerierte Ätzlösung mit einem Kupfergehalt von 110 g/l zurückgeführt. Jetzt hat das Lösemittel einen Kupfergehalt von 50 g/l.

Gebrauchtes Spülwasser mit 5 g/l (5000 mg/l) Kupfer wird durch eine zweite nicht wassermischbare organische Extraktionslösung (Abbildung 4.31) geschickt und verlässt die Regenerieranlage als Spülwasser mit 5– 6 mg/l Kupfer. Die nicht wassermischbare organische Extraktionslösung der zweiten Stufe enthält jetzt weitere 5 g/l Kupfer.

Die nicht wassermischbare organische Extraktionslösung wird jetzt durch eine dritte Extraktionsstufe geschickt, die einen wässrigen Elektrolyten enthält. Nachdem ihr dort das gesamte Kupfer entzogen wurde, wird sie der ersten Extraktionsstufe zugeführt. Nach der dritten Extraktion enthält der Elektrolyt etwa 55 g/l Kupfer.

Das Kupfer wird in einer Elektrolysezelle auf einer Kathode abgeschieden und so zurückgewonnen.

Beschreibung der chemischen Reaktionen

Ätzen des Kupfers von gedruckten Schaltungen:

$$Cu° + Cu(NH_3)_4Cl_2 \rightarrow 2\ Cu(NH_3)_2Cl\ (\text{Lösung})$$

$$2\ Cu(NH_3)_2Cl + 0.5O_2 + 2\ NH_3 + 2\ NH_4Cl \rightarrow 2\ Cu(NH_3)_4Cl_2 + H_2O\ (\text{Oxidation})$$

Summengleichung:

$$Cu° + 2\ NH_3 + 2\ NH_4Cl + 0.5\ O_2 \rightarrow Cu(NH_3)_4Cl_2 + H_2O$$

Kupferextraktion aus der Ätzlösung und dem Spülwasser (R steht für ein Molekül der nicht wassermischbaren organischen Extraktionslösung):

$$Cu(NH_3)_4Cl_2 + 2\ RH\ (org) \rightarrow CuR_2\ (org) + 2\ NH_3 + 2\ NH_4Cl$$

Extraktion des Kupfers aus der organischen Lösung in den Elektrolyten:

$$CuR_2\ (org) + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2\ RH\ (org)$$

Rückgewinnung des Kupfers aus dem Elektrolyten:

$$CuSO_4 + H_2O \rightarrow Cu° + H_2SO_4 + 0.5\ O_2$$

Abbildung 4.31: Rückgewinnung einer alkalischen Ätzlösung bei der Herstellung gedruckter Schaltungen [49, Frankreich, 2003]

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduziert den Ammonium- und Kupfergehalt im Abwasser.
Rückgewinnen von etwa 600 kg hochreines Kupfer pro Monat (in der Anlage des Anlagenbeispiels).
Reduziert die Lärmbelästigung der örtlichen Wohngegend durch an- und abfahrende Transportfahrzeuge.

Medienübergreifende Aspekte
Geringer zusätzlicher Energieverbrauch.
Das zurückgewonnene Kupfer ist für eine Verwendung in der eigenen Anlage zu rein und wird deshalb an einen Metallhändler verkauft.

Betriebsdaten
Die Anlage muss durch geschultes Fachpersonal gewartet werden.

Anwendbarkeit
Für alkalische Ätzlösungen.
Patentiertes Verfahren.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten liegen bei EUR 100.000 bis 150.000 (im Jahr 2003).
Amortisation: in mehr als 3 Jahren durch Erlöse aus dem Verkauf hochreinen Kupfers, durch Ersparnisse bei der Abwasserbehandlung und beim Kauf von Ergänzungschemikalien.

Gründe für die Einführung
Verbesserte Qualität bei der Herstellung gedruckter Schaltungen durch

- gleichbleibende Ätzwirkung, die eine gleichbleibende Transportgeschwindigkeit durch die Ätzanlage ermöglicht,
- weniger Probleme beim Umgang mit gefährlichen Chemikalien bei Lieferung und Entsorgung,
- geringere Zugabe von Ergänzungschemikalien,
- weniger Lärmbelästigung durch Tankfahrzeuge.

Weitere Vorteile:

- Kein Lagern verbrauchter Ätzlösungen.
- Kein Liefern und Transportieren von Ätzlösungen, wodurch Risiken beim Umschlagen usw. verringert werden.
- Weniger Lärmbelästigung und dadurch verbesserte öffentliche Akzeptanz von Fertigungen in der Nachbarschaft von Wohngebieten.

Anlagenbeispiele
SOFRA-PCB, Mennecy, Frankreich.

Referenzliteratur
[49, Frankreich, 2003]

4.15.8 Resiststrippen

Beschreibung
Das ausgehärtete Resist wird entweder durch ein vorkonfektioniertes Produkt oder Natronlauge (Konzentration: ca. 20 ml/l) entfernt, siehe Abschnitt 2.11.2.8. durch das Aufsprühen der Lösung quillt das Resist an und löst sich in Fladenform. Über eine Zentrifuge werden die groben Partikel abgetrennt und als Abfall entsorgt. Das resistbelastete Abwasser wird entweder direkt oder über einen Pufferbehälter in eine Ultrafiltrationsanlage geführt und gereinigt. Das dabei entstehende Eluat kann ohne großen Aufwand über eine Schlussneutralisation entsorgt werden. Das anfallende Retentat wird als Lackschlamm entsorgt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Entfernen von Feststoffen aus dem Abwasser.

Medienübergreifende Aspekte
Es entsteht Resistabfall.

Anwendbarkeit
Beim Resiststrippen in Anlagen zum Herstellen von gedruckten Schaltungen unter Beachtung der Wirtschaftlichkeit.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Kosten durch Zentrifugieren und Ultrafiltration.

Gründe für die Einführung
Abwasserrichtlinien und -gesetzgebung.

Anlagenbeispiele
Viele Anlagen zur Herstellung gedruckter Schaltungen in Deutschland.

Referenzliteratur
[122, UBA, 2003], [12, PARCOM, 1992].

4.15.9 Strippen von Metallresist (Zinn)

Beschreibung
In einer Horizontalanlage wird mittels Sprühtechnikein saures, salpetersäurehaltiges Stripp-mittel zum Entfernen der Zinn-Metallschicht eingesetzt (siehe Abschnitt 2.11.2.10). Außerdem sind noch organische Komplexbildner enthalten, die hinsichtlich Entsorgung im Abwasserbereich spezielle Maßnahmen erfordern. Sowohl das Spülwasser als auch das Konzentrat müssen separat gesammelt und mit Komplexspaltern behandelt werden. Das Fällungsprodukt wird als Zinnschlamm der Verwertung zugeführt. Es gibt außerdem die Möglichkeit, verbrauchte Konzentrate extern entsorgen zu lassen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Eine getrennte Behandlung ermöglicht die Behandlung des Abwassers vor der Einleitung.
Das Zinn lässt sich aus dem Schlamm zurückgewinnen.

Medienübergreifende Aspekte
Verbrauch zusätzlicher Behandlungschemikalien.

Anwendbarkeit
Bei allen Metallresistverfahren.

Gründe für die Einführung
Abwasserrichtlinien und -gesetzgebung.

Anlagenbeispiele
Die meisten Anlagen zum Herstellen gedruckter Schaltungen.

Referenzliteratur
[12, PARCOM, 1992, 122, UBA, 2003]

4.15.10 Entsorgen von Lösungen

Beschreibung
Gewisse Prozesslösungen enthalten in der Regel harte Komplexbildner, z. B.:

- Lösungen für Tauch- oder Direktmetallisierung (z. B. Kupfer, Nickel, Edelmetalle),
- Lösungen für den Black- oder Brown-Oxid-Prozess

Nachdem sie ermittelt worden sind (siehe Abschnitt 4.16.1), ist folgendes vorzusehen:

- Zerstören der Komplexbildner (was intern oder extern erfolgen kann) bevor die Metalle gefällt werden (siehe Abschnitt 4.16.8)
- Externe Entsorgung (mit und ohne Rückgewinnung, siehe Abschnitt 4.17).

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Verhindert Störungen in der Abwasserbehandlungsanlage.

Medienübergreifende Aspekte
Vermehrte Schlammbildung.

Anwendbarkeit
Bei allen Lösungen zum Direktgalvanisieren.

Anlagenbeispiele
Die meisten der größeren Hersteller gedruckter Schaltungen in Deutschland und Finnland

Referenzliteratur
[122, UBA, 2003], [159, TWG, 2004].

4.15.11 Lösemittelemissionen beim Aufbringen der Lötstopmaske

Beschreibung
Die eingesetzten Lacke bestehen aus Epoxid- und Acrylat-Harzen. Neben Fotoinitiatoren sind noch Füllstoffe enthalten. Es werden immer mehr wässrig-alkalische Lacksysteme eingesetzt, die im unbelichteten Zustand in wässrig-alkalischen Lösemitteln löslich sind; sie werden mit 1 – 3 %iger Sodalösung entwik-kelt. Das Abwasser wird mittels Ultrafiltrationstechnik oder über eine Fällungsmethode mit saurem Medium behandelt und entsorgt.

Aber auch wässrig-alkalische Lötstoplacke enthalten ca. 50 % Lösemittel (z. B. Methoxypropylazetat). Deshalb unterliegen Anlagen mit einem Lösemittelverbrauch von 5 – 15 t/a (Schwellenwert) der neuen VOC-Richtlinie (**V**olatile **O**rganic **C**ompound). Um die festgelegten Grenzwerte nicht zu überschreiten, muss der Hersteller von gedruckten Schaltungen entweder den Zulieferanten Lackhersteller) dazu bewegen, den Festkörperanteil im Lack zu erhöhen oder geeignete Filtersysteme (Kondensation, thermische Nachverbrennung, biologische Filter)in den emittierenden anlagen installieren.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduziert die Emission flüchtiger Kohlenwasserstoffe.

Medienübergreifende Aspekte
Mehr Energieverbrauch für zusätzliche Einrichtungen.

Anwendbarkeit
Bei allen Anlagen zum Aufbringen der Lötstopmaske, insbesondere jenen innerhalb der Überwachungsgrenzen der VOC-Richtlinie

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Kosten für zusätzliche Behandlung der Abluft.

Gründe für die Einführung
Lösemittel-Emissionsrichtlinie [97, EC, 1999].

Anlagenbeispiele

Referenzliteratur
[122, UBA, 2003]

4.16 Verfahren zur Verminderung der Abwasseremissionen

Der größte Teil der Emissionen einer Oberflächenbehandlungsanlage für Metalle und Kunststoffe gelangt über das Abwasser in die Umwelt, siehe Abschnitt 1.4.2. Minimieren (einschließlich der verschütteten Mengen), Rückgewinnen und Wiederverwenden sind wichtige Themen beim Umgang mit Abwässern [13, UNEP, et al., 2002], die in den Abschnitten 4.4.5, 4.6 und 4.7 behandelt werden.

Die Behandlung von Abwasser wird an anderen Stellen ausführlich beschrieben, wie etwa allgemein im BREF Abwasser-/Abgassysteme [87, EIPPCB,] und speziell für diesen Industriezweig in [6, IHOBE, 1997, 21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002]. In den nachfolgenden Abschnitten werden deshalb die wichtigsten Techniken (Verfahren) nur kurz beschrieben.

Prozessabwässer werden in der Regel in einer Abwasseranlage in mehreren Verfahrensschritten behandelt, siehe Abschnitt 2.13.1, was auch aus der Darstellung einer typischen Abwasser-behandlungsanlage in Abbildung 2.42 hervorgeht.

4.16.1 Ermitteln problematischer Abwasserströme

Beschreibung
Wechselnde Bezugsquellen und Arten von Verfahrenschemikalien können in der Abwasserbehandlung Probleme dadurch verursachen, dass unbewusst eingeführte Chemikalien die Behandlungsverfahren stören. Dies sind in der Regel Netzmittel, die das Fällen und/oder das Absetzen stören oder es sind Komplexbildner, die das Fällen von Metallen verhindern. Sie können (besser *müssen*, Anm. d. Ü.) getestet werden, bevor sie in der Produktion eingesetzt werden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Zuverlässiges Einhalten der Überwachungswerte bei der Abwasserbehandlung.

Medienübergreifende Aspekte
Keine

Betriebsdaten
Wenn sich die Art der Verfahrenschemikalien und ihre Bezugsquellen ändern, können sie einfach dadurch getestet werden, dass sie in der erwarteten Verdünnung einer Probe des üblichen Abwassers (die vor dem Absetzen, aber nach der pH-Wert-Einstellung und Fällung entnommen wird) beigemischt werden. Dadurch lässt sich herausfinden, ob sie sich schädlich auf die Absetzbarkeit fester Stoffe, den Metallgehalt im Überlauf usw. auswirken. Sollten Probleme auftreten, gibt es zwei Möglichkeiten:

- Entweder wird die neue Chemikalie nicht eingesetzt,
- oder die Abwasserbehandlung wird entsprechend angepasst.

Anwendbarkeit
Immer, wenn Bezugsquellen und Art der Chemikalien (üblicherweise Mischungen und/oder Spezialitäten von Fachfirmen) gewechselt werden. Das betrifft aber nicht Basischemikalien, wie etwa Säuren usw..

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Niedrige Kosten: Es entstehen nur Kosten für die entsprechenden Analysen.

Gründe für die Einführung
Kostenersparnisse durch Vermeiden von Problemen bei der Abwasserbehandlung und durch Verletzen von Zulassungsbedingungen.

Anlagenbeispiele
Collini GmbH, Österreich

Referenzliteratur
(Persönliche Gespräche mit Martin Peter, Collini GmbH), [159, TWG, 2004].

4.16.2 Beseitigen und/oder Abtrennen einzelner Verunreinigungen amEntstehungsort

Beschreibung
Manche im Abwasser mitgeführten chemischen Stoffe lassen sich am effektivsten separat behandeln, noch bevor es mit anderen Abwässern vermischt wird.
Andere wiederum, wie etwa Beizsäuren oder chemische Entfetter, werden in unregelmäßigen Abständen in großen Mengen abgelassen, so dass die Kapazität einer Durchlaufanlage überfordert und die zulässigen Grenzwerte überschritten werden können.
In diesen Fällen kann wie folgt vorgegangen werden:

- Das chargenweise Ablassen großer Mengen sollte vermieden werden (z. B. durch Gegenstrombeizen, siehe Abschnitt 4.11.14.1)

- Große Chargen sollten in einen Auffangbehälter abgelassen und von dort in so geringer Menge kontinuierlich der Abwasserbehandlungsanlage zugeführt werden, dass deren Kapazität nicht überschritten wird. (Merke: Es ist keine gute betriebliche Praxis, dieses Verfahren zum Verdünnen von Abwässern vor deren Einleitung in die kommunale Kläranlage anzuwenden).
- Große Chargen können in einen Auffangbehälter abgelassen und dort neutralisiert werden (z. B. saure Beizen mit alkalischem Entfetter).
- Wie mit Chargen umzugehen ist und wie Abwässer abzulassen sind, siehe Abschnitt 4.16.13.
- Abfalllösungen, die in der eigenen Abwasseranlage nicht behandelt werden können, sollten zur externen Rückgewinnung oder Entsorgung an Dritte abgegeben werden (siehe Abschnitt 4.17.3).

In manchen Fällen ist es sinnvoll, chemische Stoffe, wie etwa Beizsäuren (siehe Abschnitt 4.17.3), getrennt zu halten, um sie extern durch Dritte rückgewinnen zu lassen und so die Anforderungen an die eigene Abwasseranlage niedrig zu halten.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Einige Stoffe müssen getrennt behandelt werden, um Verunreinigungen entfernen zu können.

Vermeiden großer Chargen, durch die die Kapazität der Abwasseranlage überfordert und zulässige Grenzwerte überschritten werden könnten.

Verbrauchte alkalische Lösungen (Entfetter) werden zum Neutralisieren saurer Abfalllösungen genutzt und dadurch Chemikalien eingespart.

Medienübergreifende Aspekte
Sind vom Anwendungsfall abhängig.

Betriebsdaten
Abwasserströme die Zyanide, Nitrite oder Chromate enthalten, müssen getrennt vorbehandelt werden, bevor sie mit anderem Abwasser vermischt werden. Beispiele:

- Nitrite lassen sich im leicht sauren Bereich oxidieren oder reduzieren, (pH 3-4, siehe Abschnitt 4.16.5).
- Die Zyanidoxidation muss im alkalischen Bereich erfolgen (pH >10, siehe Abschnitt 4.16.4).
- Die Chromatreduktion findet bei pH-Werten von <2.5 statt (siehe Abschnitt 4.16.6).

Um den Verbrauch zusätzlicher Chemikalien einzuschränken, können saure mit alkalischen Abwässern neutralisiert werden, allerdings dürfen diese keine Komplexbildner enthalten.

Andere Stoffe können getrennt behandelt werden, um den Gehalt an Verunreinigungen zu senken und eine weitere Abwasserbehandlung reduzieren oder ganz erübrigen zu können. Beispiel hierfür ist das Schließen des Stoffkreislaufs beim Verkupfern, Vernickeln und Verchromen dadurch, dass die Verdunstungsverluste im Arbeitsbehälter durch Spülwasser ausgeglichen werden, mit dem der Austrag aus den jeweiligen Elektrolyten zurückgeführt wird.

Verfahren mit Kadmium (und Quecksilber) (siehe Abschnitt 2.5.5).unterliegen anderen Gesetzen (siehe Abschnitte 8.1 und 8.3). In Deutschland erfordert die Gesetzeslage ihre getrennte Behandlung nach BVT, bevor sie mit anderen Abwässern vermischt werden. In GB (Großbritannien) gibt es ähnliche Vorschriften.

Anwendbarkeit
Es ist gute betriebliche Praxis, die Abwasseranschlussstelle jeder Verfahrensstufe daraufhin zu untersuchen, ob die Behandlung (oder Rückgewinnung/Wiederverwendung) nicht besser getrennt durchgeführt wird, bevor es zu einer Vermischung cer Abwasserströme vor der abschließenden Behandlung kommt.

Wenn alkalische Abwässer zur Neutralisation saurer Abwässer verwendet werden, müssen ggf. zusätzlich Chemikalien eingesetzt werden, um den pH-Wert im Abwasser einzustellen, der für die Fällung nötig ist.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
In speziellen Fällen können Investitions- und Betriebskosten für eine separate Behandlung einzelner Abwasserströme beträchtlich niedriger sein. In der Regel ist aber eine separate Behandlung teuerer.

Gründe für die Einführung
Die jeweilige Verfahrenschemie bestimmt, welche Chemikalien im Abwasser separat zu behandeln sind.
Die separate Behandlung der Abwasserströme kann sowohl wirksamer als auch kostengünstiger sein.

Anlagenbeispiele
Townrow (Hi-Tech) Plating Ltd, Sheffield, GB: Gegenstromspülen und elektrolytische Behandlung von Austrag aus Nickel- und Chromelektrolyten.
Merrydale Industries Ltd, Wednesbury, GB: Gegenstromspülen in Verbindung mit dem Ausgleich von Verdunstungsverlusten zur Stoffkreislaufschließung beim Verkupfern, Vernickeln und Verchromen.
Frost Electroplating Co. Ltd, Birmingham, GB: Stoffkreislaufschließung beim Vernickeln durch Vierfach-Gegenstromspüle in Verbindung mit dem Ausgleich von Verdunstungsverlusten.
Metal Colours Ltd, Slough, GB: Gegenstrombeizen.
SGI, Plaisir, CIRE Bellegarde, und SOFRA-PCB, Champoreaux, Frankreich: Separates Behandeln von Abwasserströmen, dann Speichern der Charge vor dem abschließenden Behandeln und Absetzen.

Referenzliteratur
[18, Tempany, 2002, 156, Frankreich, 2003], [12, PARCOM, 1992, 13, UNEP, et al., 2002], [124, Deutschland, 2003].

4.16.3 Abtrennen von Ölen und Fetten (Kohlenwasserstoffen) aus Abwässern

Im allgemeinen findet das Abtrennen von Ölen und Fetten aus Entfettungslösungen bereits während des Betriebes statt. In Sonderfällen muss das Rohabwasser vor der anorganischen Behandlung entölt werden. Wie dabei zu verfahren ist, wird in Abschnitt 4.11.13 beschrieben.

4.16.4 Zyanidoxidation

Beschreibung
Zyanide lassen sich auf unterschiedliche Art aus dem Abwasser beseitigen und zwar, durch:

- Oxidation mit verschiedenen Oxidationsmitteln:
  - Natriumhypochlorit (Chlorbleichlauge)
  - Wasserstoffperoxid
  - Sauerstoff (O_2)
  - Ozon (O_3)
  - anodische Oxidation (Elektrolyse), siehe Abschnitt 4.12.1
  - Caroat (Monopersulfat)
- Überführen in unlösliche Metallkomplexe (z. B. Eisenzyanidverbindungen)
- Entfernen durch Ionenaustausch
- Zerstören des Zyanids durch thermische Behandlung
- Strahlungsunterstützte Oxidation (oxidierende Stoffe und UV-Strahlung)
- Anodische Oxidation

Die chemische Oxidation des Zyanids ist die in der Praxis am häufigsten angewandte Technik.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Zerstören des Zyanids.

Medienübergreifende Aspekte
Chemikalien- und Energieverbrauch (für thermische, strahlungsunterstützte und anodische Techniken), bei Verwendung von Natriumhypochlorit möglicherweise Bildung von AOX.

Betriebsdaten
Beim Einsatz von Natriumhypochlorit bilden sich organische Chlorverbindungen, die durch den AOX-Wert ausgedrückt werden. Aus diesem Grund ist der Ersatz von Chlorbleichlauge bei der Zyanidoxidation viel diskutiert worden. Da jedoch keine der in Betracht gezogenen Alternativen zum Zerstören des Zyanids universell einsetzbar ist, ist das Natriumhypochlorit nach wie vor das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Zyanidentgiftung.

Die anodische Oxidation ist eine geeignete Technik, um Zyanidkomplexe in zyanidhaltigen Lösungen und Spülwässern aus dem Verzinken und Verkupfern zu zerstören. Der bei der elektrolytischen Oxidation erreichbare Restgehalt an Zyanid liegt unter 0,1 g/l. Der vorgeschriebene Grenzwert von <0,2 mg/l kann durch zusätzliche Behandlung mit Natriumhypochlorit erreicht werden. Parallel zur Zyanidentgiftung können die Metalle aus der Lösung zurückgewonnen werden.

Anwendbarkeit
Die chemische Oxidation ist weit verbreitet. Natriumhypochlorit kann durch Wasserstoffperoxid einfach ersetzt werden, das aber ist teurer.

Gründe für die Einführung
Wasserschutzverordnungen und -gesetzgebung.

Anlagenbeispiele

Referenzliteratur
[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002], [12, PARCOM, 1992], [126, Niederlande, 2003], [113, Österreich, 2003], [124, Deutschland, 2003], [104, UBA, 2003].

4.16.5 Nitritbehandlung

Beschreibung
Nitrit kann entweder zu Nitrat oxidiert oder zu Stickstoff reduziert werden. Beide Reaktionen finden im schwach sauren Bereich um pH 4 statt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Zerstören von Nitrit.

Medienübergreifende Aspekte
Mögliche AOX-Bildung bei der Verwendung von Natriumhypochlorit.

Bei niedrigem pH-Wert und hohen Nitritkonzentrationen kann sich NO_X bilden.

Ein Überschuss an Natriumdithionit kann zur Komplexierung von Metallionen führen.

Betriebsdaten
Zur Oxidation wird meist H_2O_2 verwendet. Chlorbleichlauge, das früher am häufigsten benutzte Nitritoxidationsmittel, ist wegen der damit verbundenen AOX-Bildung heute kaum mehr anzutreffen. Die Reduktion des Nitrits wird üblicherweise mit Amidosulfonsäure durchgeführt. Durch die Amidosulfonsäure steigt allerdings der Sulfatgehalt im Abwasser. Harnstoff kann ebenfalls verwendet werden, jedoch mit dem Nachteil, dass die Reaktion erst bei erhöhter Temperatur (ca. 60 °C) stattfindet. Eine weitere, wenig bekannte Möglichkeit besteht darin, Hydrogensulfit (Bisulfit) einzusetzen, allerdings mit dem Nachteil, dass dadurch auch der Sulfatgehalt des Abwassers steigt.

In sauren Lösungen lässt sich Nitrit leicht mit Sulfaminsäure reduzieren.

Der Einsatz von Natriumdithionit und Fe(II) würde einige Nebenwirkungen beseitigen.

Da durch die pH-Absenkung bei gleichzeitig hoher Nitritkonzentration mit der Bildung nitroser Gase gerechnet werden muss, ist Luftabsaugung vorzusehen. Da sich nitrose Gase in Wasser nur schlecht lösen, sollte der Abluftwäscher mit einer alkalischen Lösung betrieben werden, obwohl selbst damit nur geringe Mengen nitroser Gase entfernt werden können; eine kurzzeitig hohe Konzentration nitroser Gase („Stoßbelastung“) wird im Luftwäscher nicht ausreichend entfernt. In Standbehandlungsanlagen wird zuerst eine geringe Menge des Oxidationsmittels zugegeben und dann der pH-Wert abgesenkt.

Anwendbarkeit
In breitem Umfang eingesetzt.

Gründe für die Einführung
Gewässerschutzgesetzgebung

Referenzliteratur
[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002], [104, UBA, 2003], [124, Deutschland, 2003, Österreich, 2003 #113].

4.16.6 Chromatbehandlung

Beschreibung
Sechswertige Chromverbindungen (Chromate oder Dichromate) lassen sich nur schwer fällen und werden deshalb in die dreiwertige Form überführt (Chrom(III)-Ionen), die als Chrom(III)-Hydroxide bei der Neutralisation gefällt werden. Die Reduktion erfolgt bei pH-Werten unter 2,5. Das gebräuchlichste Reduktionsmittel ist Natriumhydrogensulfit (Bisulfit).

Ist bei hohen pH-Werten nur wenig Chrom(VI) vorhanden, kann die Reaktion auch im alkalischen Bereich mit Natriumdithionit oder Eisen(II)-Verbindungen durchgeführt werden, wodurch das Ansäuern entfällt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduzieren und Beseitigen von Chrom(VI).

Medienübergreifende Aspekte
Vorsicht ist bei der Verwendung von Natriumhydrogensulfit (Bisulfit) geboten, da sich SO_x-Dämpfe bilden können. Deshalb kann eine Absaugung am Arbeitsplatz notwendig werden.

Bei der Verwendung von Eisen(II)-Verbindungen bildet sich als Eisen(III)-hydroxid mehr Schlamm, der entsorgt werden muss.

Anwendbarkeit
In breitem Umfang.

Gründe für die Einführung
Gewässerschutzgesetzgebung

Referenzliteratur
[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002], [124, Deutschland, 2003].

4.16.7 Neutralisationsfällung

Das Verfahren lässt sich am besten kontrollieren, wenn alle Metalle getrennt gefällt werden (Anpassen des pH auf den für das jeweilige Metall optimalen Wert), aber das ist in vielen Fällen nicht durchführbar und nicht wirtschaftlich. Wenn viele Verfahrensstufen und Behandlungsbehälter vorhanden sind und eine Trennung der unterschiedlichen Abwasserströme schwierig ist, können die Metalle auch gemeinsam gefällt werden [120, Finnland, 2003]. Bei einem Abwassergemisch lässt sich ein für die Fällung aller Metalle optimaler pH schwerer einhalten.

Es ist zu beachten, dass sich der Gesamtgehalt an gelösten Ionen auf die Metalllöslichkeit auswirkt, was durch Wassersparmaßnahmen und Eluate aus Ionenaustausch-Kreislaufanlagen noch verstärkt werden kann. (Persönliche Gespräche im Umweltministerium von Slowenien).

Die Endreinigung des Abwassers kann durch selektive Kationenaustauscher mit Spezialharzen noch wirksamer erfolgen. Die Wirksamkeit dieser Spezialharze hängt vom pH im Abwasser ab. Für jedes Metall ist der optimale pH-Wert anders.

4.16.7.1 Hydroxidfällung

Beschreibung
Die Hydroxidfällung ist in Abschnitt 2.13.1.7 beschrieben. Die Schwermetalle werden durch Neutralisation und anschließende Fällung bei pH-Werten von 9-11aus dem Abwasser entfernt. Beim Fällen entsteht ein Wasser-Feststoffgemisch, das in der Regel als Galvanoschlamm bezeichnet wird (abhängig von der Herkunftstätigkeit).

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Entfernen von Schwermetallen aus dem Abwasser.

Betriebsdaten
Werden unterschiedliche Abwasserströme zusammengeführt, wird die Fällung der schwieriger zu fällenden Metalle durch die Metallhydroxide der gut zu fällenden erleichtert; dadurch wird bei gemeinsamer Fällung ein besseres Ergebnis erzielt. Als Beispiele seien das Fällen von Nickel gemeinsam mit anderen Metallionen und Kadmium zusammen mit Fe(II) bei pH 9 genannt. Der Emissionswert für Kadmium kann in diesem Fall unter 0,1 mg/l liegen, was bei getrennter Fällung nicht erreichbar wäre.

Andererseits können einige Schwermetalle, wie z.B. Kadmium, Blei und Nickel, nur bei einem hohen pH-Wert gefällt werden. Unter diesen Bedingungen gehen andere Metallhydroxide, wie die von Zink, Chrom, Zinn und Aluminium, wieder in Lösung, so dass eine getrennte Fällung bei niedrigerem pH mit z. B. Kalkmilch oder Natronlauge als Fällungsmittel notwendig wird.
Mit steigender Neutralsalzkonzentration erhöht sich die Restlöslichkeit der Metalle. Teilweise fallen die Metalle feindispers an (vor allem Blei und Zinn). Zur besseren Entfernung ist deshalb die Zugabe von Flockungsmitteln (Eisen-III-Chlorid, Kalkmilch) und Flockungshilfsmitteln (Polyelektrolyte) erforderlich. Dies wiederum führt zu einer Erhöhung der Abfallmenge, weil Eisenverbindungen und Kalk in beträchtlicher Menge zugegeben werden müssen. Polyelektrolyte hingegen haben eine viel höhere Dichte und brauchen nur in geringer Menge zudosiert zu werden.

Um die strengen Überwachungswerte einhalten zu können, ist in der Regel noch eine Feinfiltration erforderlich. In manchen Fällen ist außerdem noch eine Nachbehandlung mit z. B. Sulfiden und/oder Selektivionenaustauschern notwendig.

Kadmium sollte getrennt behandelt werden (siehe Abschnitt 2.5.5).

Anwendbarkeit
Die weit verbreiteten Absetzbecken benötigen Platz und können hohe Einbaukosten verursachen.
In allen Fällen sollte die Entscheidung für oder gegen eine gemeinsame Fällung von Metallionen erst nach Behandlungsversuchen getroffen werden.

Gründe für die Einführung
Wasserschutzverordnung und –gesetzgebung.

Referenzliteratur
[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002] [12, PARCOM, 1992] [126, Niederlande, 2003] [121, Frankreich, 2003, 124, Deutschland, 2003].

4.16.7.2 Sulfidfällung

Beschreibung
Wenn mit Hilfe der Neutralisationsfällung und einer Schlussreinigung mit Selektivionenaustauscher die geforderten Überwachungswerte für die Einleitung nicht erreicht werden können, muss die Fällung mit Natriumsulfid oder Organosulfid durchgeführt werden, siehe Tabelle 4.18. Da die Löslichkeit der Metallsulfide wesentlich geringer ist als die der Metallhydroxide, lassen sich mit der Sulfidfällung geringere Restkonzentrationen erzielen.

	Löslichkeitsprodukt (g/l)	
Metall	**Hydroxid**	**Sulfid**
Aluminium	2×10^{-32}	--
Blei	1×10^{-7} to 10^{-13}	3×10^{-28}
Kadmium	1.3×10^{-14}	5.1×10^{-29}
Chrom(III)	3×10^{-28}	--
Eisen (II)	2×10^{-15}	3.7×10^{-19}
Eisen(III)	8.7×10^{-38}	--
Kupfer	2×10^{-19}	8×10^{-45}
Nickel	5.8×10^{-15}	1×10^{-26}
Silber	1.24×10^{-8}	1.6×10^{-49}
Zink	4×10^{-17}	6.9×10^{-26}
Zink(II)	6×10^{-25}	1×10^{-20}

Tabelle 4.18: Löslichkeitsprodukte von Metallhydroxiden und Metallsulfiden
UBA

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Niedrige Emissionswerte für Schwermetalle.

Medienübergreifende Aspekte
Saure Bedingungen sind zu vermeiden, um der Emission von Schwefelwasserstoff vorzubeugen. Überschüssiges Sulfid muss durch Eisensalze gebunden werden.

Der Umgang mit Sulfidschlämmen kann schwierig werden, da sich der gebildete Niederschlag schlecht absetzt und filtern lässt.

Betriebsdaten
Auch bei den Metallsulfiden ist häufig die Zugabe eines Flockungshilfsmittels nötig, da der gebildete Niederschlag und kolloidal vorliegender Schwefel ungünstige Absetz- und Filtrationsverhalten zeigen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002]

Gründe für die Einführung
Wasserschutzverordnung und –gesetzgebung; niedrige Emissionswerte, wenn hohe Umweltschutzanforderungen erfüllt werden müssen.

Referenzliteratur
[82, Agences de l'Eau, 1996, 104, UBA, 2003], [113, Österreich, 2003], [12, PARCOM, 1992, Niederlande, 2003 #126].

4.16.7.3 Weitere Flockungsmittel

Beschreibung
Weitere Flockungsmittel:

- Anorganische Salze, wie die des Fe(III) und des Aluminiums
- Organische Polymere mit hohem Molekulargewicht (10^6 bis 10^7), einer ionischen Struktur (entweder anionisch oder kationisch) und hoher Dichte. In der Oberflächenbranche werden am häufigsten anionische Polymere eingesetzt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Erhöhte Flockungsrate und verbessertes Absetzverhalten.

Medienübergreifende Aspekte
Anorganische Salze erhöhen die Abfallmenge.
Die Zugabe von Flockungsmitteln erleichtert die Schlammentwässerung, ohne dass zusätzliche Zugaben nötig sind.

Betriebsdaten
Die Flockungsmittel werden in der Regel in einem eigenen Behälter angesetzt und vor der Fällung dem Abwasser zudosiert.

Anwendbarkeit
Die Anwendbarkeit lässt sich leicht in der Anlage ermitteln.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Kann die Leistungsfähigkeit einer bestehenden Abwasserbehandlungsanlage erhöhen. Geringe Investitions- und Betriebskosten.

Gründe für die Einführung
Wasserschutzverordnung und –gesetzgebung; niedrige Emissionswerte, wo hohe Umweltschutzanforderungen erfüllt werden müssen.

Referenzliteratur
[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002], [12, PARCOM, 1992, Niederlande, 2003 #126].

4.16.8 Komplexbildner

Beschreibung
Die in bestimmten Prozessen eingesetzten Komplexbildner erschweren die Fällung der Schwermetalle, wenn sie gemeinsam in die Abwasserbehandlung gelangen.
Kupfer kann aus Komplexverbindungen durch Reduktion mit Natriumdithionit abgeschieden werden. Ein Überschuss an Dithionit löst Kupfer aus dem Hydroxid und verhindert die Fällung, wesshalb Kupfer ins Abwasser gelangt. Durch Einsatz stärkerer Reduktionsmittel, wie etwa Hypophosphit, können weitere Metalle, wie Nickel und Zinn, reduziert werden. Aus harten Komplexen werden die Metalle häufig als Sulfide gefällt. Kationische Metallkomplexe mit Ammoniak oder Aminen, Triethanolamin und Quadrol lassen sich mit schwach sauren Kationenaustauschern (Harze mit Iminodiacetatgruppen, z. B. Selektivionenaustauscher) entfernen. In Verbindung mit Citrat, EDTA und NTA ist die Behandlung mit Ionenaustauschern jedoch nicht möglich.
Die gebräuchlichsten Komplexbildner sind Zyanide, Polyphosphate, Amine, Zitronensäure Essigsäure, Glukonsäure, Ammoniak, Nitrilotriessigsäure (NTA), EDTA und Quadrol.

In einem anderen Verfahren lässt sich die gesamte EDTA durch UV-Strahlung und Wasserstoffperoxid zerstören. Bevor diese Technik angewendet wird, muss das Kupfer elektrolytisch aus der Lösung abgeschieden werden. Nach der Zerstörung des Cu-EDTA-Komplexes kann das Restkupfer gefällt werden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Diese Technik gewährleistet, dass die Metalle nicht rückgelöst werden und in die öffentliche Kläranlage gelangen oder in Gewässern rückgelöst werden.

Medienübergreifende Aspekte
Abhängig von der angewandten Technik ist mit zusätzlichem Chemikalien- und Energieverbrauch zu rechnen.

Betriebsdaten
Wenn starke Komplexbildner eingesetzt werden, ist es ratsam, die Komplexe vor einer weiteren Behandlung so weit wie möglich zu zerstören (wie etwa Flockung und Fällen der Metalle).

Gründe für die Einführung
Wasserschutzverordnung und –gesetzgebung; niedrige Emissionswerte, wo hohe Umweltschutzanforderungen erfüllt werden müssen.

Referenzliteratur
[12, PARCOM, 1992, Niederlande, 2003 #126, 104, UBA, 2003, 113, Österreich, 2003]

4.16.9 Fällung von Anionen

4.16.9.1 Fluoridfällung

Beschreibung
Freies Fluorid kann mit Kalziumverbindungen, z. B. mit Kalkmilch, in Verbindung mit Neutralisation gefällt werden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Einhalten der Emissionswerte für Fluoride.

Betriebsdaten
Fluoride lassen sich nur dann quantitativ fällen, wenn pro Äquivalent Fluorid auch mindestens ein Äquivalent Kalzium (als Kalkmilch) vorhanden ist. Andernfalls müssen zusätzlich Kalziumionen zudosiert werden, wie z. B. Kalziumchlorid.

Anwendbarkeit
Fluoridkomplexe, wie z. B. BF_4, AlF_6 oder SiF_6, lassen sich mit Kalziumverbindungen nicht vollständig fällen.

Gründe für die Einführung
Wasserschutzverordnung und –gesetzgebung.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002], [113, Österreich, 2003].

4.16.9.2 Phosphatfällung

Beschreibung
Wenn Abwässer in Oberflächengewässer oder eine öffentliche Kläranlage abgegeben werden, kann es notwendig werden, den Phosphatgehalt zu reduzieren. Die Abgabe von 4 kg/d Phosphor entspricht der Abgabemenge von 1000 Einwohnern (in der EU-15).

Allerdings bereitet die Eliminierung des Phosphates in der Abwasserbehandlung der galvanischen Industrie selten Probleme, da fast immer ausreichend Metallionen zur Phosphatfällung anwesend sind. Ist dies nicht der Fall, müssen Eisen- oder Aluminium-verbindungen zugesetzt werden. Die Fällung lässt sich auch mit Kalkmilch bei pH-Werten über 10 durchführen.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Falls notwendig, Einhalten des Überwachungswertes. Phosphate tragen in hohem Maße zur Eutrophierung der Gewässer bei. Die Abgabe schon weniger kg Phosphor kann sich je nach Strömungsmenge schon erheblich auf die Wasserqualität eines Flusses auswirken.

Medienübergreifende Aspekte
Ggf. müssen zusätzlich Chemikalien zugegeben werden.

Betriebsdaten
Das Fällen von Polyphosphaten und Phosphonaten ist schwierig. In vielen Fällen bereitet es Schwierigkeiten, die Qualitätstandards des Umweltschutzes bezüglich des Gesamtphosphorgehalts einzuhalten (insbesondere beim Direkteinleiten in Oberflächengewässer).

Gründe für die Einführung
Wenn Wasserschutzgesetzgebung und örtliche Qualitätstandards des Umweltschutzes es erfordern.

Referenzliteratur
[121, France, 2003], [3, CETS, 2002, 159, TWG, 2004].

4.16.9.3 Sulfatfällung

Beschreibung
Die Sulfatfällung ist selten notwendig, obwohl eine Überwachung des Sulfatgehaltes für Indirekteinleiter zum Schutz des Kanalnetzes wichtig sein kann. Der Überwachungswert ist gewöhnlich hoch, etwa 1000 mg/l, und Sulfat lässt sich als Kalziumsulfat leicht fällen..

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Einhalten des Überwachungswertes, falls notwendig, üblicherweise bei Einleitung in das Kanalnetz.

Medienübergreifende Aspekte
Ggf. müssen zusätzlich Chemikalien zugegeben werden.
Die Sulfatfällung verursacht mehr Schlamm zum Entsorgen.
Die Sulfatfällung kann auch Probleme beim Recycling von Metallschlämmen verursachen, wie z. B. die Verwendung von Aluminium-Hydroxidschlamm.

Betriebsdaten
Seinem Löslichkeitsprodukt entsprechend hat Kalziumsulfat eine Löslichkeit entsprechend 1404 mg/l Sulfat. Sie steigt mit zunehmender Neutralsalzkonzentration stark an, so dass in Gegenwart von 1 val/l Neutralsalz (dies entspricht einer Kochsalzkonzentration von ca. 58.5 g/l) Sulfat nur noch bis etwa 5000 mg/l ausfällt, was der Löslichkeit des Kalziumsulfats entspricht. Unterschiedliche Neutralsalze haben dabei einen verschiedenartigen Einfluss auf die erzielbare Ausfällung.

Anwendbarkeit
In der Regel muss Sulfat nicht gefällt werden. Die Korrosion der Kanalrohre wird im anaeroben Bereich durch bestimmte Bakterien verursacht, die mit dem Sauerstoff des Sulfats Schwefelsäure bilden. In manchen Fällen ist es bei Abwässern mit mehr als 1000 mg/l Sulfat besser, die Rohre des Kanalnetzes mit einer Schutzschicht auszukleiden oder durch säurefeste Rohre zu ersetzen, bzw. das Abwasser (z. B. durch Zudosieren von Wasserstoffperoxid) im aeroben Bereich zu halten. Dies hängt von den Baumaterialien des Kanalnetzes und der Verdünnung durch andere Abwässer in der öffentlichen Kläranlage ab.

Gründe für die Einführung
Wenn Wasserschutzgesetzgebung und örtliche Qualitätstandards des Umweltschutzes es erfordern.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002], [113, Österreich, 2003], [118, ESTAL, 2003], [18, Tempany, 2002, Deutschland, 2003 #124, ESTAL, 2003 #118].

4.16.10 Endbehandlung der Abwässer vor deren Einleitung

Allgemeine Beschreibung
Nach dem Fällen der unerwünschten gelösten Stoffe (hauptsächlich Metallhydroxide) werden diese und andere Stoffe durch die folgenden Techniken von der Lösung getrennt:

- Absetzen (ruhend)
- Flotation
- Filtration

Traditionell war das Absetzen das Verfahren der Wahl; es wurde durch die Flotation abgelöst. Wenn jedoch die Abwasseranlage nachgerüstet oder auf den neuesten Stand gebracht werden muss, damit niedrigere Überwachungswerte eingehalten werden können, insbesondere auch in Verbindung mit anderen Zielen, die das Recycling von Wasser und Schlamm betreffen, wird Filtration immer häufiger in Betracht gezogen.

Bei der Auswahl der Techniken sind folgende Faktoren zu berücksichtigen:

- Größe und Art der Partikel einschließlich ihres Absetzverhaltens
- Die vorhandene Abwasserbehandlungsanlage
- Laufende oder geplante Änderungen in der Produktion und bei den eingesetzten Lösungen (siehe Abschnitt 4.7.12)
- Menge des zu behandelnden Abwassers
- Zur Verfügung stehender Platz

4.16.10.1 Sedimentation

Beschreibung der drei Sedimentationstechniken
1. Sedimentationsbehälter
Sedimentationsbehälter mit flachem Boden: Mit Aufstromtechnik (bei Rundbehältern mit Zentralbefüllung), mit horizontalem Durchfluss (bei Rechteckbehältern) und einer Kratzeinrichtung, um den Schlamm vom Behälterboden zu entfernen.

- Vorteile:
  - Geeignet für hohe Durchflussmengen
  - Leichtes Sammeln des Schlamms
  - Unempfindlich gegenüber Änderungen in der Abwasserqualität
- Nachteile:
  - Schwierige Trennung von turbulenter und laminarer Strömung
  - Voluminöse Bauart (mit großem Flächenbedarf), mit komplizierter Schlammentfernung, daher verhältnismäßig teuer
  - Bei der Schlammentnahme können Turbulenzen entstehen

2. Sedimentationsbehälter mit Trichterboden
Runde Sedimentationsbehälter mit Trichter- oder Kegelboden: Der Zufluss erfolgt mittig, abwärtsgerichtet (aber ausreichend hoch über der Schlammoberfläche, um den angesammelten Schlamm nicht aufzuwirbeln). Steile Seitenwände (der Konuswinkel muss >60° sein, weshalb kein Räumer benötigt wird. Der Schlamm wird diskontinuierlich abgepumpt.

- Vorteile
  - Einfache Bauweise und Ausrüstung
  - Der Schlamms ist einfach zu entfernen; sollte er sich an den geneigten Seitenwänden doch absetzen, kann dem durch einen zentral angetriebenen Räumer begegnet werden
  - Geringer Wartungsaufwand
- Nachteile
  - Nicht geeignet für hohe Durchflussraten
  - Es besteht die Gefahr, dass der Schlamm zusammenbackt

3. Lamellen- oder Röhrenklärer
Ein Sedimentationsbehälter mit eingebauten Platten, die die Klärfläche vergrößern.

- Vorteile
  - Geringer Platzbedarf bei hoher Durchflussleistung
- Nachteile
  - Empfindlich auf Störungen bei der Flockenbildung und auf veränderten Durchfluss
  - Der Feststoffgehalt des Schlamms ist nicht sehr hoch, weshalb ein großer Schlammspeicher erforderlich ist
  - Die Platten müssen häufig gereinigt werden

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Die Überwachungswerte der Abwasseremissionen können eingehalten werden.
Rückgewinnung der Metalle im Schlamm.
Geringer Energiebedarf zum Pumpen auf die erforderliche Höhe.

Medienübergreifende Aspekte, Betriebsdaten, Anwendbarkeit
Siehe obige Beschreibungen

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Standortspezifisch

Gründe für die Einführung
Für die Vervollständigung einer typischen Abwasserbehandlungsanlage erforderlich.

Referenzliteratur

[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002, 87, EIPPCB,]

4.16.10.2 Flotation

Beschreibung
Feststoffpartikel (oder flüssige Bestandteile, wie Öl oder Fett,) werden an Luftbläschen gebunden und zu Partikel-Luft-Clustern zusammengeführt, die im Behälter aufschwimmen und von der Oberfläche der Flüssigkeit abgezogen werden können.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Die Überwachungswerte der Abwasseremissionen können eingehalten werden.
Rückgewinnung metallhaltiger Schlämme.
Der Gehalt an Antischaummitteln, Netzmitteln und Aktivkohle kann verringert werden.

Medienübergreifende Aspekte
Unter Umständen wird mehr Koagulierungsmittel verbraucht, als bei der Sedimentation.
Höherer Energieverbrauch als bei der Sedimentation.

Betriebsdaten
Es werden drei Verfahren angewandt:

- Vakuumflotation: Die Luft wird im Abwasser bei atmosphärischem Druck gelöst; wenn der Druck abgesenkt wird, bilden sich Luftblasen.
- Flotation durch eingesaugte Luft: Feine Luftbläschen werden über eine Saugvorrichtung, wie etwa eine Venturidüse oder eine Lochplatte, in das Abwasser eingesaugt.
- Entspannungsflotation: Druckluft wird im Abwasser oder einem Teil des Abwassers gelöst; bei Entspannung auf atmosphärischen Druck bilden sich kleine Bläschen.

Die Vor- und Nachteile sind:

- Vorteile
  - Hoher Wirkungsgrad.
  - Die Geschwindigkeit beim Aufschwimmen der Feststoffe ist größer als die beim Absetzen, weshalb die Anlage kleiner ist als bei normaler Sedimentation.
  - Voreindicken des Schlamms.

- Nachteile
  - Die Flockenbildung muss qualitativ hoch sein, um eine gute Bindung der Luftbläschen an die Schwebstoffe zu gewährleisten.
  - Die Sollwerte (für die Druckluft) müssen überwacht werden.

Anwendbarkeit
Siehe “Beschreibung“.
In neuen und bestehenden Anlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Standortspezifisch
Durch die geringere Größe wird Platz für eine Kapazitätssteigerung geschaffen.

Gründe für die Einführung
Für die Vervollständigung einer typischen Abwasserbehandlungsanlage erforderlich.

Anlagenbeispiele
Industria Galvanica Dalla Torre Ermanno e Figli SpA, Fontane di Villaorba, Italy.

Referenzliteratur
[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002, 87, EIPPCB,] (Persönliche Gespräche mit Lorenzo Dalla Torre)

4.16.10.3 Filtration

Beschreibung
Die Filtration des Abwassers (nicht zu verwechseln mit Schlammentwässerung) wird eingesetzt, um

- niedrigere emissionswerte im Abwasser zu erzielen, als sie mit Sedimentation oder Flotation zu erreichen sind,
- die niedrigeren Emissionswerte bei veränderten Betriebsbedingungen zu erzielen, weshalb die Abwasseranlage nachgerüstet oder auf den neuesten Stand gebracht werden muss.

In Verbindung mit anderen Zielen, die das Recycling von Wasser und Schlamm betreffen.

Eine Liste und eine Zusammenfassung von Anwendungsbeispielen sowie Hinweise auf Beschreibungen dieser Techniken sind in Abschnitt 4.10 zu finden.

Es gibt zwei Verfahrensgruppen:

1. Herkömmliche Filtermittel
Kiesfilter, im Auf- oder Abstromverfahren, im freien Gefälle oder unter Druck betrieben.
Weitere Filtermittel, wie etwa Zellulose, sind in Abschnitt 4.11.1 aufgeführt.

2. Membranfilter-Techniken
Querstromfiltration: Mikrofiltration und Ultrafiltration Nanofiltration und Umkehrosmose (siehe Abschnitt 4.11.13.6 und 4.7.8.2).

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Standortspezifisch

Gründe für die Einführung
Niedrigere Emissionswerte im Abwasser und geringer Platzbedarf für die Einrichtungen.
Ermöglicht die Wiederverwendung und das Recycling von Wasser.

Referenzliteratur
[21, Agences de l'Eau de France, et al., 2002]

4.16.11 Kombinierte Techniken

Typische Abwasserbehandlungsanlagen bestehen aus einem Verbund verschiedener Techniken, siehe Abschnitt 2.13.1 und die Beschreibungen einer typischen Abwasserbehandlungsanlage in den Abschnitten unter 4.16

Neuere Techniken können im Verbund für die Reinigung an der Anfallstelle und gemischte Abwasserströme eingesetzt werden, (siehe Abschnitt 4.7.12).

4.16.12 Techniken, mit denen Abwasserfreiheit erreicht werden kann

Unterschiedliche Techniken können zusammen mit Techniken zum Minimieren des Wasserverbrauchs (siehe Abschnitte 4.6, 4.7 und Anhang 8.5.9) eingesetzt werden, um für eine Behandlungslinie oder eine Gesamtanlage Abwasserfreiheit zu erreichen. Beachte: Dies ist nicht mit dem Schließen des Stoffkreislaufs einer Behandlungsstufe innerhalb einer Anlage zu verwechseln, die in Abschnitt 4.7.11 beschrieben ist.

Abwasserfreiheit[22] kann mit mit thermischen Verfahren Membranverfahren und Ionenaustauschverfahren erreicht werden:

[22] Ionenaustausch- und Membranverfahren sind für einen abwasserfreien Btrieb nur als Vordtufen geeignet. Eine anschließende thermische Behandlung ist unerlässlich, In diesem Sinne sind auch die Kapitel 4.16.12.2.1 und 4.16.12.2.2 zu interpretieren. Anm. d. Ü.

Beschreibung
Die einzelnen Techniken sind in den Abschnitten 4.16.12.1 und 4.16.12.2 beschrieben.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduzierung aller Verunreinigungen im Abwasser.
Rückgewinnen reinen Wassers zum Wiederverwenden im Prozess.

Medienübergreifende Aspekte
Energieverbrauch bei thermischen Verfahren, für Förderpumpen und/oder Verbrauch an elektrischer Energie bei Membranverfahren.

Ionenaustauscherharze verbrauchen andere Ionen (Na, Cl, Säuren, Laugen, abhängig von der Art des Harzes) im gleichen Wertigkeitsverhältnis wie die Ionen, die sie absorbieren.

Beim Einsatz der Verfahren können Abfälle entstehen, die giftiger und/oder schwieriger zu behandeln sind als die in einer normalen Abwasserbehandlungsanlage anfallenden Schlämme.

Anwendbarkeit
Es ist im allgemeinen leicht und in Bezug auf die Umwelt effizienter, den Stoffkreislauf innerhalb einer Prozessstufe, wie etwa beim Vernickeln oder Verchromen, zu schließen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Obwohl die im Zusammenhang mit der angestrebten Abwasserfreiheit entstehenden Kosten standortspezifisch sind, können die bei stufenweiser Reduzierung der Abwassermenge entstehenden Kosten im Verhältnis zum erzielten Nutzen doch beträchtlich ansteigen.

4.16.12.1 Thermische Verfahren

Neben der klassischen Abwasserreinigung durch chemisch-physikalische Verfahren, gibt es die Möglichkeit, den Anfall von Abwasser durch Eindampfen des gesamten Abwassers vollkommen zu vermeiden. Anstelle von Metallhydroxiden fällt beim Eindampfen ein Gemisch wasserlöslicher Salze an, dessen Entsorgung, ggf. in verfestigtem Zustand, eine passende Deponie erfordert.
Zum Eindampfen stehen derzeit zwei Verfahren zur Verfügung:

- Vakuumverdampfen mit Brüdenkompression und
- Infrarotverdampfen bei Atmosphärendruck

4.16.12.1.1 Vakuumverdampfen mit Brüdenkompression

Beschreibung
Durch den Einsatz von Vakuumverdampfern mit Brüdenkompression gelingt es, den Energieverbrauch auf ein wirtschaftlich vertretbares Maß zu senken.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Abwasserfreiheit kann für die Gesamtanlage oder einzelne Prozessstufen erreicht werden.

Medienübergreifende Aspekte
Erhöhter Energieverbrauch durch die Verdampfung und das Trocknen des Salzkonzentrats. Mit dem entstehenden Abfall ist ggf. schwieriger umzugehen als mit herkömmlichen Schlämmen.

Zyanid kann zusammen mit dem Wasser verdampfen.

Betriebsdaten
Aus dem Verdampfer wird ein Konzentrat erhalten, das einer zusätzlichen Trocknung bedarf. Damit steigen die Investitions- und Betriebskosten auf ein Maß, das diese Technik nur in Ausnahmefällen wirtschaftlich sinnvoll macht.

Die Qualität des entstehenden Kondensats ist bei einer Leitfähigkeit von 90-200 mS sehr hoch.

Anwendbarkeit
Diese Technik ist nur einsetzbar, wenn ein hoher Energieverbrauch und hohe Investitionskosten in Kauf genommen werden. Für die Umwelt dürfte nur ein geringer oder gar kein Nutzen entstehen, wenn das aus einer normalen Abwasserbehandlungsanlage stammende Abwasser, das nur Neutralsalze (z. B. Metallsalze, Na, K, Ca) enthält, zusätzlich noch gereinigt wird. Drei Fälle gibt es, in denen dies sinnvoll sein kann:

- **Geringe Abwassermengen**: Durch innerbetriebliche Maßnahmen, die in den Abschnitten 4.6 und 4.7 beschrieben sind, wird die Abwassermenge drastisch reduziert. Damit steigt die Konzentration der Inhaltstoffe entsprechend an. Ein solches Abwasser ist mit klassischen Methoden nur schwer zu behandeln, vor allem sind die strengen Konzentrationswerte der Abwasserverordnung kaum einzuhalten. In solch einem Fall kann das Eindampfen trotz des Energieverbrauchs wirtschaftlicher sein als eine konventionelle Reinigung.
- **Schwer entfernbare Inhaltsstoffe**: Komplexbildner, wie EDTA lassen sich im Abwasser schwer zerstören, andererseits können sie in manchen Verfahren gemäß Spezifikation nicht ersetzt werden. Für einen Betrieb, der auf den Einsatz dieser Chemikalie angewiesen ist, kann das vollständige Eindampfen der entsprechenden Teilströme die einzig vertretbare Lösung sein.
- **Genehmigung/Überwachung**: Ein Betrieb, der nachweislich abwasserfrei produziert, kann sich von Genehmigung und Überwachung durch die Wasserbehörden und den damit verbundenen Kosten befreien.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Siehe „Betriebsdaten“.

Gründe für die Einführung
Siehe „Anwendbarkeit“.

Anlagenbeispiele
Siehe Anhang 8.5.8 und Anhang 8.13.

Referenzliteratur
[104, UBA, 2003], [124, Deutschland, 2003, 128, Portugal, 2003].

4.16.12.1.2 Infrarotverdampfer

Beschreibung
Die einzudampfende Flüssigkeit wird in einen konischen Behälter gefüllt. Die Oberfläche der Flüssigkeit wird durch Infrarotstrahlen, die von Gasstrahlern erzeugt werden, erwärmt. In einer extrem dünnen Schicht kommt es durch Strahlenabsorption zu einer schonenden und blasenfreien Verdampfung. Die durch permanenten Wasserentzug ausfallenden Feststoffe sinken auf Grund ihres höheren spezifischen Gewichts in die darunter liegenden „kalten“ Schichten des Verdampfers bis in die Spitze des konischen Behälters und werden dort als kalte, übersättigte Lösung in Form eines Kristallbreis über eine Austragvorrichtung einem Filtersack zugeführt. Die abfließende Mutterlauge wird zurückgeführt. Das Rauchgas-Wasserdampfgemisch verlässt den Infrarotverdampfer über einen Abzug.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Abwasserfreiheit des gesamten oder eines Teils des Betriebes.

Medienübergreifende Aspekte
Erhöhter Energieverbrauch durch den Verdampfer; er ist mit 100 m^3 Erdgas pro m^3 verdampften Wassers (unvertretbar) hoch.

Der entstehende Abfall kann schwieriger zu handhaben sein als herkömmliche Schlämme.

Ggf. entweicht Ammoniak in die Atmosphäre.

Betriebsdaten
Vorteile dieser Technik:

- Robuste, verschleißarme Technologie
- Direkte, berührungslose Beheizung
- Sauberes Abgas durch aerosolfreie Verdampfung auf Grund der Blasenfreiheit
- Konstante Leistung bei Salzlösungen, Säuren und Laugen
- Vollautomatischer Salzaustrag möglich
- Bedarfgesteuerte reduzierende oder oxidierende Atmosphäre im Verdampferraum
- Keine Verschmutzungs- bzw. Verkrustungsprobleme
- Kein Chemikalienzusatz für z. B. Reinigungszwecke erforderlich
- Sehr hohe Anlagenverfügbarkeit durch sicheren Dauerbetrieb
- Cr(VI)-Reduktion ohne Chemikalien möglich
- Geräuscharmer Betrieb

Anwendbarkeit
Siehe Abschnitt 4.16.12.1.1.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Die Investitionskosten sind wahrscheinlich geringer als für eine typische Abwasserbehandlungsanlage, die nach BVT-Standards betrieben wird. Hohe Betriebskostenfallen an, obwohl eine Kombination von Infrarotverdampfer und Umkehrosmoseanlage die Energiekosten senkt.

Gründe für die Einführung
Siehe „Anwendbarkeit“.

Referenzliteratur
[124, Deutschland, 2003], [104, UBA, 2003, 113, Österreich, 2003].

4.16.12.2 Membrantechnologien mit physikalisch-chemischen Verfahren

Thermische Verfahren haben Vorteile, wenn es um die Qualität der Behandlung geht (sie ermöglichen das Recycling). Allerdings sind die Investitions- und Betriebskosten beachtlicher [55, France, 2003].

Die klassische Abwasserbehandlung durch physikalisch-chemische Verfahren kann durch den Einsatz von Membranverfahren verbessert werden. Derzeit gibt es zwei grundlegende Membranverfahren:

- Mit der Ultrafiltration lassen sich sehr niedrige Konzentrationen an Metallen und organischen Stoffen (z. B. eine Ni-Konzentration unter 0.1 mg/l) leichter erreichen als mit einer klassischen physikalisch-chemischen Behandlung, mit der kaum 0.5 mg/l Nickel im Abwasser erreichbar sind. Allerdings ist vor der Ultrafiltration eine chemische Fällung des Nickels als Hydroxid oder Sulfid erforderlich.
- Mit einem Verbund von Umkehrosmose und Ultrafiltration kann ein abwasserfreier Betrieb erreicht werden.

4.16.12.2.1 Behandlung mit Ultrafiltration

Beschreibung
Der Hauptunterschied zwischen einer klassischen physikalisch-chemischen Behandlung und einer Ultrafiltration besteht darin, dass statt eines Absetzbeckens Membranen eingesetzt werden. Einige in Lösung befindlichen Metalle müssen vor der Ultrafiltration mit Reduktionsmitteln behandelt werden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Abwasserfreiheit[23] für die Gesamtheit oder einen Teil des Betriebes, wenn das Aufkonzentrieren der gelösten Stoffe deren Rückgewinnung ermöglicht.
Keine Schwebstoffe.
Der Metallgehalt ist weit geringer als bei klassischer Behandlung.
Zur Steigerung der Durchsatzleistung muss nur die Zahl der Membranen erhöht werden.

Medienübergreifende Aspekte
Probleme mit dem Verstopfen der Membranen erfordern eine Änderung der Betriebsweise.
Bei der Behandlung entsteht Abfall.

Betriebsdaten
Beansprucht im Vergleich mit anderen Techniken wenig Platz.

Anwendbarkeit
Diese Technik kann auch eingesetzt werden,

- wenn eine sehr hohe Behandlungsqualität gefordert wird (Recycling und bei strengen Umweltauflagen),
- da sie in mittleren und großen Anlagen eine hervorragende Qualität liefert (Schwebstoffgehalte gegen 0, sehr niedrige Metallgehalte, verringerter CSB usw.),
- wenn eine bestehende Abwasserbehandlungsanlage nachgerüstet werden soll (wegen der geforderten Abwasserqualität und/oder der Kapazität der Anlage), kann anstelle eines Klärers eine Ultrafiltration installiert werden, da sie bei gesteigerter Qualität der Behandlung mit weniger Platz und geringeren Investitionskosten auskommt.

Die Ultrafiltration ist weniger geeignet, wenn nur eine geringe Abwassermenge behandelt werden muss und der Feststoffgehalt des Abwassers hoch ist.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Im Vergleich mit thermischen Verfahren bietet die Ultrafiltration wesentliche Vorteile bei Investitions- und Betriebskosten.

Gründe für die Einführung
Siehe “Anwendbarkeit“.

Anlagenbeispiele
In Westeuropa arbeiten etwa 80 Anlagen seit 6 Jahren.

Referenzliteratur
[156, France, 2003]

4.16.12.2.2 Behandlung mit Ultrafiltration und Umkehrosmose im Verbund

Beschreibung
Die Ultrafiltration ist die erste Behandlungsstufe (siehe Abschnitt4.16.12.2.1), in der zweiten Stufe wird die Umkehrosmose eingesetzt, siehe Abbildung 4.32. Durch diese Behandlungsfolge werden die Salzkonzentration und der Gehalt organischer Inhaltstoffe gesenkt und man erhält Wasser hoher Reinheit, das auch in sehr empfindlichen Prozessen wieder verwendet werden kann.

[23] Wie das folgende Fließbild zeigt, ist vollkommene Abwasserfreiheit nur im Verbund mit Eindampfung zu erreichen. Anm. d. Ü.

Abbildung 4.32: Behandlung mit Ultrafiltration und Umkehrosmose im Verbund [55, Frankreich, 2003]

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Abwasserfreiheit.
Diese Kombination liefert zwei unterschiedliche Wasserqualitäten zur Wiederverwendung (eine mittlere Qualität für untergeordnete und eine hohe Qualität für anspruchsvolle Verwendungszwecke, wie etwa abschließendes Sprühspülen). Die Wiederverwendung von zweierlei Wasserqualitäten senkt die Betriebskosten.

Medienübergreifende Aspekte
Komplizierter Aufbau (mehrstufig), ist nicht für kleine Anlagen oder hohe Konzentrationen geeignet..

Kann hochkonzentrierten Abfall erzeugen.

Betriebsdaten
Vorteile dieser Technik:

- Sehr hohes Qualitätsniveau
- Geringe Investitions- und Betriebskosten
- Die Behandlungsqualität ist leicht stufenweise steigerbar (nach Ultrafiltration oder nach Umkehrosmose)
- Die Durchsatzleistung kann erhöht werden
- Sehr kompakte Einheit (geringe Höhe und/oder kleine Aufstellfläche, falls dies Auswahlkriterien sein sollten).

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Im Vergleich mit thermischen Verfahren bietet diese Technik wesentliche Vorteile bei Investitions- und Betriebskosten.

Gründe für die Einführung
Siehe „Anwendbarkeit“.

Anlagenbeispiele
In Frankreich arbeiten 4 Anlagen mit dieser Technik (die erste seit 2001).

Referenzliteratur
[55, Frankreich, 2003]

4.16.13 Überprüfung, Endkontrolle und Ableitung von Abwässern

Vor der Ableitung wird das Abwasser gemäß einem Überwachungsprogramm überprüft, ob es den örtlichen Auflagen entspricht, siehe Anhang 8.4 und dem BREF Allgemeine Grundprinzipien der Überwachung [91, EIPPCB,].

Die Abwasserabgabe kann wie folgt erfolgen:

- Kontinuierlich mit
  - kontinuierlicher On-line-Überprüfung der wesentlichen Überwachungswerte, wie etwa despH-Werts,
  - häufiger, manueller Überprüfung der wesentlichen Überwachungswerte, wie etwa des pH, des Metallgehalts und des Zyanids (entsprechend den Betriebsbedingungen der Anlage),
  - einer Kombination von beiden.
- Chargenweise, nach Überprüfung der wesentlichen Überwachungswerte, wie etwa des pH, des Metallgehalts und des Zyanids (entsprechend den Betriebsbedingungen der Anlage). Das wird in Deutschland gefordert [124, Deutschland, 2003].

Beide Optionen können Teil des Managementsystems sein (siehe Abschnitt 4.1.1): sobald Überwachungswerte überschritten werden, können bei On-line-Systemen ggf. durch einen automatischen Alarm oder bei manueller Überprüfung durch eine entsprechende Meldung die erforderlichen Maßnahmen eingeleitet werden.

Beschreibung
Es empfiehlt sich, das Überwachungsprogramm so auszulegen, dass die Überwachungswerte sicher eingehalten werden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Einhalten der Überwachungswerte.

Medienübergreifende Aspekte
Bei kontinuierlichem Ableiten kann es durch schlechte Schulung des Personals, schlecht gewartete und/oder inspizierte On-line-Systeme oder mangelhafte Inspektions- und Analysenergebnisse zu Überschreitungen der Überwachungswerte im Abwasser kommen.

Bei chargenweisem Ableiten können schlecht geschultes Personal oder eine Überwachung ohne entsprechende Analysenergebnisse das gleiche bewirken.

Betriebsdaten
Das Personal, das diese Arbeiten auszuführen hat, muss entsprechend geschult sein und durch angemessene Informationen über Analysenergebnisse unterstützt werden, die entweder durch On-line-Überwachung, Stichproben oder Labortests gewonnen wurden.

Personal, das die Überprüfung manuell durchführt, kann dabei leicht abgelenkt werden.

Messeinrichtungen zur On-line-Überprüfung müssen regelmäßig durch entsprechend geschultes Personal gewartet und kalibriert werden.

Anwendbarkeit
An allen Standorten mit Ableitung in Flüsse und öffentliche oder zentrale Abwasserbehandlungsanlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Kontinuierliches Ablassen mit regelmäßiger, manueller Inspektion mag als die billigste Lösung erscheinen. Beim Vergleich müssen aber die Risiken und Kosten berücksichtigt werden, die durch Überschreiten der Überwachungswerte entstehen.

Messeinrichtungen zur On-line-Überprüfung müssen aus den gleichen Gründen regelmäßig gewartet werden, können sich aber in relativ kurzer Zeit durch die eingesparten Kosten für manuelle Inspektionen bezahlt machen.

Chargenweises Ablassen nach Überprüfung der Überwachungswerte bringt hohe Investitionskosten für ggf. zwei oder mehrere in Reihe geschaltete Behälter mit sich, die so groß sein müssen, dass sie das gesamte Abwasser, das während einer Behandlungsperiode anfällt, aufnehmen können. Auch sie erfordern eine Inspektion und Analysen, bevor sie abgelassen werden.

Gründe für die Einführung
Übereinstimmung mit der Umweltgesetzgebung.

Anlagenbeispiele
Alle Oberflächenbehandlungsanlagen mit Chargen-Abwasserbehandlung in Deutschland
Was Frankreich betrifft, siehe „Überprüfung" in Anhang 8.4.

Referenzliteratur
[124, Deutschland, 2003] [56, Frankreich, 2003, 91, EIPPCB, , 104, UBA, 2003].

4.17 Abfallbehandlung

4.17.1 Entstehen und Behandeln von Abfällen

Annex IV (Punkt 3) der IVU-Richtlinie fordert vom Betreiber, *„das Rückgewinnen und Recycling von Stoffen, die in den Verfahren entstehen oder eingesetzt werden und von Abfall, wo dies möglich ist, voranzutreiben"*.

Bei den in der Galvanik notwendigen Spülprozessen fallen metallhaltige Spülkonzentrate und Spülwässer an. Daneben fallen zusätzlich folgende metallsalzhaltige Abwässer an:

- Verbrauchte Prozesslösungen der elektrolytischen Metallabscheidung
- Verbrauchte Prozesslösungen der chemischen Metallabscheidung
- Verbrauchte Prozesslösungen der Vor- und Nachbehandlung (Entfetten, Beizen, Phosphatieren und chemische Umwandlung)
- Ableitungen aus Trenn- und Regenerierprozessen, wie Ionenaustausch, Retardation Dialyse, Elektrolyse
- Waschwässer aus dem Betrieb von peripheren Einrichtungen, wie Abgaswäschern, Filtern und der Anlagenreinigung

Im allgemeinen werden die oben aufgeführten Stoffströme in die Abwasseranlage eingeleitet. Die Behandlung der metallhaltigen Teilströme in der Abwasseranlage umfasst im Wesentlichen die Überführung der Metallionen in schwerlösliche Verbindungen durch chemische Fällung. Bei der Fällung mit Natronlauge oder Kalkmilch, fallen die im Galvanikprozess verwendeten Metalle als Hydroxide aus. Als Fällungsmittel setzt man aber auch Karbonate und Sulfide ein. Der so entstehende gemischte Dünnschlamm mit einem Wassergehalt von meist über 95% wird mittels Filterpressen auf 85-60% Wassergehalt entwässert und in dieser Form als Galvanikschlamm entsorgt.

Das Mengenaufkommen an Galvanikschlamm hängt von verschiedenen prozessbedingten Faktoren ab:

- Eintrag von Verunreinigungen durch die zu behandelnden Teile
- Abtrag von Metalloxiden von der Warenoberfläche
- Austrag von Prozesslösungen mit der Ware (Ausschleppverluste)
- Standzeit der Prozesslösungen

Das bedeutet, dass das Aufkommen an Galvanikschlamm ohne interne Recyclingmaßnahmen direkt proportional den Austragsverlusten und den Standzeiten der Prozesslösungen ist. Im allgemeinen liegen die Metallverluste durch Austrag bezogen auf das eingesetzte Material zwischen 5 und 30%.

Galvanikschlämme sind in der Regel Mischschlämme. Sie enthalten sämtliche im Prozess verwendeten NE-Metalle, die Basismetalle der Werkstücke Eisen und Aluminium sowie Kalzium, Kalium und Natrium aus den Fällungschemikalien.
.

Je nach Herkunft/Prozess können die Wertmetallgehalte (Cu, Ni) bis zu 30 % betragen, z. B. bei Monoschlämmen (das sind Schlämme, die von nur einem Prozess herrühren). Der größte Teil der Galvanikschlämme besteht aus Mischschlamm und hat Wertmetallgehalte von etwa 10%, wie aus Tabelle 4.19 hervorgeht.

	Cu %	Ni %	Zn %	Pb %	Cr %	Fe %	Ca %	Cl %	SO_4 %	Wasser %
Cu-Schlamm	5 – 10	1 - 5	1 - 5	0 - 1	0 - 2	5 - 15	2 - 10	0 - 3	0 - 20	50 - 70
Ni-Schlamm	0 - 2	10 - 15	1	0 - 1	0 - 2	0 - 5	0 - 5	0 - 3	0 - 5	50 - 70
Mischschlamm	0 - 2	0 - 2	2 - 3	0 - 1	0 - 2	5 - 15	5 - 15	0 - 3	5 - 20	50 - 70

Tabelle 4.19: Beispielhafte Zusammensetzung von Galvanikschlämmen unterschiedlicher Herkunft UBA

Einige flüssigen Abfälle, wie etwa verbrauchte Elektrolyte oder Konversionslösungen, können ebenfalls in der eigenen Abwasseranlage behandelt werden.

Andere Abfälle können extern wieder verwendet oder recycelt werden, Siehe 4.17.3. Dies wird dadurch erleichtert, dass bestimmte Abwasserströme getrennt oder aufkonzentriert werden, um ihre Verwertbarkeit zu erhöhen oder zu erhalten.

4.17.2 Vermindern und Vermeiden von Abfällen

Das Vermeiden und Vermindern von Abfall im Bereich der Galvanik setzt an vier Punkten an, die in den jeweiligen Abschnitten beschrieben sind:

- Reduzieren der Menge gefährlicher Stoffe im Abfall, siehe „Ersatzstoffe“ in Abschnitt 4.9
- Verlängern der Stanzeit von Prozesslösungen, siehe „Warten von Prozesslösungen“ in Abschnitt 4.11
- Vermindern des Austrags von Prozesslösungen, siehe Abschnitt 4.6
- Rückführen ausgetragener Prozesslösungen, siehe Abschnitt 4.7.

4.17.3 Wiederverwenden und Recycling von Abfällen

Beschreibung
Abfälle, die intern nicht verwertet werden können, lassen sich ggf. extern durch Dritte verwerten.

Es kann für die Verwertung vorteilhaft sein, wenn die Abwasserströme getrennt geführt werden und der Gehalt an Inhaltsstoffen so hoch gehalten wird, wie es eine Rückgewinnung erfordert, bzw. die Verunreinigung von z. B. Aluminiumhydroxid durch andere Metalle vermieden wird.

Im Folgenden sind einige Beispiele für externe Verwertung aufgeführt:

- Betriebe der hydro- und pyrometallurgischen NE-Metallgewinnung: Teile des Galvanoschlamms können einen hohen Gehalt an Wertmetalle aufweisen, so dass in vielen Fällen ein Recycling durch Dritte leicht durchgeführt werden kann. Die Verwertung umfasst die Gewinnung der Wertmetalle Kupfer, Nickel, Chrom und Zink aus geeigneten Schlämmen der Galvanikbetriebe als Metalle oder Metallverbindungen
- Herstellen verwendbarer Metallsalzkonzentrate
- Phosphor- und Chromsäure, verbrauchte Ätzlösungen usw.
- Aluminiumhydroxid, das beim Anodisieren entsteht, kann ausgefällt und verwendet werden z.B. als Koagulationsmittel in einer Kläranlage (Hinweis: Spülwässer nach Färben und Sealing können Schwermetalle enthalten, weshalb es ratsam ist, sie getrennt von diesen Abwasserströmen zu halten, wenn eine Wiederverwendung in Betracht gezogen wird
- Betriebe der anorganischen Chemie, Glas- und Keramikindustrie, die Metalle oder Metallverbindungen gezielt zur Herstellung von Produkten einsetzen

Verfahren, bei denen die Metalle unspezifisch in mineralische Matrix (Glas, Keramik, Zement) eingebunden werden, stellen zwar keine Verwertung dar, können aber eine Möglichkeit der Entsorgung sein. Hinweis: Der Gehalt an sechswertigem Chrom in Zement wird jetzt durch europäische Verordnungen überwacht.

In der Galvanik fallen verbrauchte, für eine Regeneration nicht mehr geeignete Elektrolyte und Konversionslösungen als flüssige Abfälle an. Diese Lösungen können unter bestimmten Bedingungen an die Chemiekalienlieferanten zur unmittelbaren Herstellung neuer Elektrolyte abgegeben werden.

Der Regelfall ist aber die rohstoffliche Verwertung, d. h. die Gewinnung der Metalle Kupfer, Nickel und Zink aus den verbrauchten Elektrolyten. Diese Verwertungsmöglichkeit besteht prinzipiell auch für Halbkonzentrate, wie z. B. den Inhalt der Standspülen. Vorteilhaft kann es sein, diese Halbkonzentrate durch Verdunsten oder Verdampfen aufzukonzentrieren, was ihren Wertstoffgehalt erhöht und gleichzeitig die Transportkosten senkt.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Rückgewinnung von Metallen.
Wiederverwenden von Metallen, statt sie zu entsorgen.

Medienübergreifende Aspekte
Emissionen und Energieverbrauch durch die Rückgewinnungsverfahren.
Chemikalienverbrauch zum Herstellen eines für die Verwertung geeigneten Abfalls.

Betriebsdaten
Es ist ratsam, zwischen Rückgewinnen und Recycling abzuwägen. Durch Austragsrückführung innerhalb der Anlage lässt sich z. B. ein Teil des Metalls unmittelbar zurückgewinnen aber bleichzeitig auch der Metallgehalt des Schlamms unter ein für eine Recyclingmaßnahme ökologisch und ökonomisch vertretbares Maß absenken. Der dann zu entsorgende Schlamm könnte jedoch immer noch mehr Metall enthalten, als in der Anlage zurückgewonnen werden konnte.

Die stoffliche Verwertung wird bevorzugt, wenn die Abwasserströme nach Metallinhalt getrennt geführt werden. Das Maß der Getrennthaltung richtet sich nach den Anforderungen des Verwertungsverfahrens.

In der Regel werden Kupfer, Nickel, Chrom und Zink zurückgewonnen; dazu kommen in kleineren Mengen auch Edelmetalle, Zinn, Blei und Kadmium. Eine stoffliche Verwertung ist technisch möglich, wenn durch Vor- und Nachbehandlungsmaßnahmen Fällungsprodukte erzeugt werden, die in ihrer Konsistenz und der stofflichen Zusammensetzung den Anforderungen der Verwerterbetriebe entsprechen. Diese Anforderungen beziehen sich auf:

- Physikalische Parameter, wie Konsistenz und Wassergehalt
- Mindestgehalt an verwertbaren Metallen
- Nützliche Metallkombinationen
- Höchstgehalt an Störstoffen, die die Verwertungsverfahren stören.

Die Anforderungen der Verwerterbetriebe an Konsistenz und Zusammensetzung des Schlamms unterscheiden sich, je nach Art des jeweiligen Verwertungsverfahrens erheblich voneinander und bedürfen deshalb von Fall zu Fall einer Überprüfung.

Anwendbarkeit
Abhängig von der Verfügbarkeit passender Verwertungsmöglichkeiten und passenden Schlamms.
Zurückgewonnenes Chromoxid mit hohem Chloridgehalt kann sich in manchen Verfahren nicht für eine Chromrückgewinnung eignen.
Der Transport (räumliche Entfernung zum Verwerter) kann auch ein Kriterium sein.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Fallabhängig
Deponiekosten für Galvanikschlämme, die in der Regel als „besonders überwachungsbedürftig“ eingestuft sind.

Gründe für die Einführung
Steigende Deponiekosten für „besonders überwachungsbedürftige“ Abfälle.

Anlagenbeispiele
WRC GmbH, Wurzen (Deutschland)

Referenzliteratur
[104, UBA, 2003], [30, EC, 2003, 152, ESTAL, 2004, 155, EIPPCB,], [89, EIPPCB,].

4.17.4 Betriebsinterne elektrolytische Rückgewinnung

Siehe Abschnitt 4.11.9.

4.18 Verringern der Emissionen in die Atmosphäre

In Kapitel 2 sind die Prozesse genannt, bei denen die Emission gefährlicher Stoffe zu erwarten ist, z. B.: Beizen, bestimmte Ätzen, Brennen (Glänzen), bestimmte metallabscheidende Prozesse usw. Wesentliche Schadstoffe, die in die Atmosphäre emittiert werden, sind in Abschnitt 3.3.3 aufgeführt. Für die Gesundheit und Sicherheit der Beschäftigten ist es notwendig, die Emissionen im Bereich der Galvanikanlagen zu begrenzen: Während das Gesamtpotential an Emissionen in die Atmosphäre gleich bleibt, können Verfahren zur Minderung der Emissionen, wie etwa Abluftwäscher, Nebewirkungen haben (z. B. auf das Abwasser und den Energieverbrauch). Wirksame Maßnahmen zur Vermeidung von Emissionen können Arbeitsschutzmaßnahmen ergänzen.

Es ist weit verbreitete Praxis, den Gehalt an Feuchtigkeit und/oder aggressiven Dämpfen in der Luft zu minimieren. Das bedeutet nicht nur Gesundheitsschutz für die Beschäftigten, sondern schützt auch

- die Werkstücke oder Substrate beim Lagern oder in den verschiedenen Behandlungsstufen, siehe Abschnitt 4.3.1,
- die Anlage und ihre Infrastruktur,
- die Einrichtungen zur Prozesssteuerung und -regelung und andere empfindliche Einrichtungen (Computer usw.).

[80, INRS, , 104, UBA, 2003]

Die genannten Maßnahmen können einzeln oder zusammen angewandt werden.

Wenn die Abluft Stoffe enthält, die die Umwelt schädigen (wie im Zusammenhang mit den entsprechenden Verfahren in den Kapiteln 2 und 4 beschrieben), kann die Luft mit den Verfahren behandelt werden, die in Abschnitt 2.13.3.4 beschrieben sind.

4.18.1 Zusatzstoffe

Beschreibung
Entsprechend Herstellerangaben werden in Beizlösungen Zusatzstoffe verwendet, die die Bildung von Nitritionen und Cr(VI)-Ionen verhindern. HF- und NO_X–Emissionen können auch reduziert werden, so dass sich die Installation eines Abluftwäschers erübrigt.

Es ist ebenfalls möglich, die Emission von Cr(VI)-Aerosolen aus Verchromungsbehältern durch fluorierte Zusätze zu verringern oder zu verhindern, wobei zu beachten ist, dass diese auf PFOS basieren, siehe Abschnitt 1.4.4.4 und Anhang 8.2. Aerosole, die beim alkalischen Ätzen oder Anodisieren entstehen, können durch Netzmittel verhindert werden. Für beide Prozesse gibt es nicht-fluorierte Netzmittel, die mit Erfolg eingesetzt werden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduziert die Bildung von Schadstoffen und damit die Emissionen.
Verhindert die Bildung von schädlichen Nebeln oder Aerosolen (insbesondere beim Cr(VI)-Verchromen).
Durch eine Schaumschicht, die ausreicht, den Austritt von gefährlichen Substanzen aus der Lösung wietestgehend zu verhindern, kann sich ggf. eine Absaugung erübrigen.

Medienübergreifende Aspekte
PFOS (polyfluoriertes Oktylsulfonat) wird zum Unterdrücken von Cr(VI)-Nebeln und anderen Zwecken verwendet. Es ist giftig, reichert sich biologisch an, und ist nicht abbaubar (siehe Anhang 8.2).

Betriebsdaten
Zusatzstoffe können auch die Qualität des Produktes erhöhen.

Anwendbarkeit
Siehe einzelne Anwendungen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Durch Zusatzstoffe können in manchen Fällen die Emissionen genügend weit abgesenkt werden, so dass sich eine Absaugung erübrigt und/oder verkleinert, vereinfacht und damit kostengünstiger gestaltet werden kann.

Gründe für die Einführung
Vorschriften zu Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz sowie Emissionsgrenzwerte.

Anlagenbeispiele

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 113, Österreich, 2003, 159, TWG, 2004]

4.18.2 Luftabsaugung, Abdeckungen und Behandlungsverfahren

Allgemeine Beschreibung
Wenn ein Behälter während der Behandlungszeit von Gestellen oder Trommeln oder in der Zeit, in der der Behälter nicht genutzt wird, abgedeckt wird, minimiert das die Emissionen am Arbeitsplatz und damit in die Atmosphäre. Wenn die freie Oberfläche über dem Behälter durch einen Deckel verkleinert wird, reduziert dies die abzusaugende Luftmenge und deren Behandlung. Einige Möglichkeiten für den Einsatz von Deckeln sind in diesem Abschnitt beschrieben und ein Beispiel zeigt Abbildung 4.33.

Abbildung 4.33: Gestellanlage mit Abdeckungen und Luftabsaugung
Graindorge S.A. und Agence de l'eau Seine-Normandie

Die Verkleinerung freier Oberflächen wird in mehreren BREFs behandelt (siehe „Referenzliteratur“). Die Einengung des Entstehungsorts potentieller Emissionen verringert die Menge der abzusaugenden Luft und der Emissionen, obwohl der Luftstrom ggf. behandelt werden muss.

Randabsaugungen werden in der Regel deshalb installiert, um die MAK-Werte in galvanotechnischen Betrieben einzuhalten. Einige Varianten sind in Abschnitt 4.18.3 beschrieben.

Die am Rand abgesaugte Luftmenge und die Menge der darin enthaltenen Gefahrstoffe wird durch folgende Parameter beeinflusst:

- Behältergröße
- Kontinuierliche oder diskontinuierliche Belegung des Behälters
- Temperatur der Behandlungslösung
- Physikalisch-chemische Eigenschaften der eingesetzten Chemikalien
- Einstufung und zulässige Arbeitsplatzkonzentrationswerte der schädlichen Inhaltsstoffe
- Einsatz von Beizzusätzen zum Vermindern bzw. Vermeiden der Emissionen an HF- und NO_X-Gasen und Cr(VI)-Aerosolen
- Abgasreinigungsverfahren, etc.
- Art, Größe und Dichte der abzusaugenden Partikel
- Abstand des Saugschlitzes von der Lösungsoberfläche
- Höhe des Galvanisierstroms
- Art der Elektrolytbewegung (wie etwa eingeblasene Luft, oder Umflutung).

Die mit der abgesaugten Luft mitgeführten Gefahrstoffe müssen abgeschieden werden, wobei folgende Abluftreinigungsaggregate eingesetzt werden:

- Abluftwäscher mit nachgeschaltetem Töpfchenabscheider
- Abluftwäscher mit folgender Kombination:
  - Zyanid – und Blausäureabscheidung in einem alkalischen Wäscher
  - Stickoxide und Flusssäure über nachgeschalteten Wäscher
  - Cr(VI)-haltige Abluft über Tröpfchenabscheider
- Nebelfilter für Aerosole und Tröpfchen, wie etwa Cr(VI)
- Tröpfchenabscheider für Aerosole und Tröpfchen wie etwa Cr(VI), ggf. mit nachgeschaltetem Nebelfilter
- Zyklone, elektrostatische Abscheider oder Filter (z. B. für Staub aus der Poliererei)

Diese sind im BREF “Abwasser- und Abgasbehandlung“ im Abschnitt „Chemische Behandlung in Abluftanlagen“ beschrieben.

Organische Lösemittel, wie etwa VOCs, werden beim Entfetten mit Lösemitteln emittiert und sind im BREF „Oberflächenbehandlung mit Lösemitteln“ beschrieben.

In der Galvanoindustrie entstehen im allgemeinen nur geringe Mengen an NO_X. Größere Mengen entstehen beim Beizen und Brennen, wo die Emissionen durch gebräuchliche Luftwäscher auf niederem Niveau gehalten werden, ohne dass es einer katalytischen Reinigung bedarf (siehe „Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen“ und Anhang 8.12).

Bei einigen Anlagenkombinationen ergeben sich geringfügige Abweichungen von den oben dargestellten Abluftreinigungsmaßnahmen.

Allgemein erreichter Nutzen für die Umwelt
Zusatzstoffe können die Bildung von Gasen und Cr(VI)-Aerosolen verringern und ggf. die Standzeit von Beizlösungen verlängern.

Deckel verringern die Menge der in die Atmosphäre emittierten Gase und Aerosole.

Abschnitt 3.3.3 zeigt, dass bereits mit einfachen Absaugsystemen, zusammen mit Tröpfchenabscheidern und/oder Gegenstromwäschern, die normalerweise angestrebten Werte erreicht werden können.

Was die Wirksamkeit anderer Verfahren (Zusatzstoffe und Deckel) auf die Emissionen betrifft, liegen keine Daten vor.

Allgemeine Medienübergreifende Aspekte
Die Luftabsaugung kann sich auf drei Arten auf den Energieverbrauch auswirken:

- Zusätzliche Elektroenergie für Ventilatoren und Pumpen
- Unerwünschte Wärmeverluste durch die Absaugung warmer Luft während der Heizperiode, wenn die Außentemperatur auf unter 12 °C absinkt (das trifft mehr für Nord- und Mitteleuropa zu)
- Unerwünschtes Kühlen der Prozesslösungen durch gesteigerte Verdunstung, was zusätzlich Heizenergie erfordert

Zusatzstoffe können gesundheits- und umweltgefährdend sein, siehe Abschnitt 1.4.4.4 und Anhang 8.2.

Allgemeine Betriebsdaten
Möglichkeiten zum Reduzieren der Abluftmenge und der Energieverluste werden im folgenden Abschnitt 4.18.3 behandelt.

Allgemeine Anwendbarkeit
Eine oder mehrere der genannten Möglichkeiten sind in jeder Anlage einsetzbar.

Allgemeine Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Für die Galvanoindustrie als ganzes ist es nicht wichtig, eine katalytische Reduktion von NO_X einzurichten, siehe Anhang 8.12.

Allgemeine Gründe für die Einführung
Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz.

Referenzliteratur
[66, PPRC, 2003, 80, INRS, 104, UBA, 2003], [87, EIPPCB, , EIPPCB, #155, EIPPCB, #86], [90, EIPPCB,].

4.18.3 Vermindern der abzusaugenden Luftmenge

Allgemeine Beschreibung
Das am weitest verbreitete Verfahren ist die Absaugung über die am Behälterrand seitlich der Einfahröffnung für Gestelle und Trommeln installierten Absaugstege, siehe Abbildung 4.34.

Abbildung 4.34: Beispiel einer Absaugung über Stege am Behälterrand

Die Wirksamkeit einer Luftabsaugung wird durch die Mindesterfassungsgeschwindigkeit v_x bestimmt, die notwendig ist, um die entstehenden Gase und Dämpfe am vom Absaugsteg weitest entfernten Punkt x zu erfassen.
Die Werte für v_x liegen zwischen 0.2 m/s bei geringer Wasserdampfentwicklung und 0.5 m/s für die Erfassung von Aerosolen beim Hartverchromen.

Die abzusaugende Luftmenge hängt daneben noch von der freien Lösungsoberfläche ab.
Sie kann mit den folgenden Formeln berechnet werden:

Einseitige Absaugung (für W <0.5 m) $V = 2\ v_x\ L\ W\ (W/L)\ 0{,}2$

Zweiseitige Absaugung (für W >0.5 m) $V = 2\ v_x\ L\ W\ (W/2L)\ 0.2$

V = Abzusaugende Luftmenge, m³/s
v_x = Mindesterfassungsgeschwindigkeit am Punkt x, m/s
L = Länge der abzusaugenden Fläche, m
W = Breite der abzusaugenden Fläche, m

Einseitige Absaugung wird in der Regel nur bei Behälterbreiten von W <0,5 m eingesetzt, siehe Abbildung 4.35, zweiseitige Absaugung bei Behälterbreiten von W >0.5 m, siehe Abbildung 4.36.

Abbildung 4.35: Einseitige Absaugung (für W<0,5 m) **Abbildung 4.36: Zweiseitige Absaugung (für W>0.5 m)**

Es gibt mehrere Möglichkeiten, die abzusaugende Luftmenge zu reduzieren, drei davon seien hier aufgeführt:

1. Verkleinern der freien Fläche oberhalb des Behälters
Abbildung 4.37 und Abbildung 4.38 zeigen zwei unterschiedliche Möglichkeiten, die abzusaugende Luftmenge zu verringern.

Abbildung 4.37: Abdeckung der freien Lösungsoberfläche durch einen am Warenträger befestigten und mit diesem bewegten Deckel

Abbildung 4.38: Abdeckung der freien Lösungsoberfläche durch einen auf den Absaugstegen abgelegten Deckel, der durch den Transportwagen bewegt wird

Abbildung 4.37: Da schädliche Gase und Aerosole im wesentlichen während der Behandlung entstehen, kann mit einem Deckel, der am Warenträger befestigt ist und mit ihm bewegt wird, eine Reduzierung der abzusaugenden Luftmenge um 60–75 % der bei freier Fläche abzusaugenden Luftmenge erreicht werden.

Abbildung 4.38: Alle Behandlungsstationen, an denen Dämpfe, Gase oder Aerosole entstehen, werden dauernd abgedeckt und nur zum Beschicken und Entleeren der Behandlungsstation geöffnet. So kann die abzusaugende Luftmenge sogar um mehr als 90 % reduziert werden (durch ein deutsches Patent geschützt). Der besondere Vorteil dieses Systems besteht darin, dass sich am Behälter selbst kein Antrieb für den Deckel befindet, da er über eine Aufnahmevorrichtung an der Tropfenauffangschale des Transportwagens mit dieser gemeinsam bewegt wird.

Deckel, die am Behälter befestigt sind und durch einen eigenen Antrieb beim Beschicken und Entladen verschoben werden, sind eine weitere, aber teurere Möglichkeit, die abzusaugende Luftmenge um etwa 90 % zu reduzieren. Gewöhnlich sind diese Systeme mit der Drosselklappe am Absaugstutzen gekoppelt, wodurch die abgesaugte Luftmenge bei freier Einfahröffnung automatisch erhöht werden kann.

2. Push-pull-System
Bei diesem System wird durch ein Blasrohr über der Lösungsoberfläche ein Luftschleier erzeugt, der auf einen gegenüberliegenden Absaugsteg oder eine Absaughaube gerichtet ist. Zwischen Blasrohr und Absaugeinrichtung darf sich kein Hindernis befinden, das den Luftstrom ablenkt und zu Verwirbelungen führt, weshalb die Einsatzmöglichkeiten dieses Systems sehr stark eingegrenzt sind.

3. Einhausen der gesamten Anlage
In jüngster Zeit wurde in einigen Betrieben die Behandlungsanlage in einem eigenen Raum aufgebaut, während alle Bedienungseinrichtungen, die Steuerung, und die Be- und Entladestationen außerhalb ddieses Raums installiert sind, siehe Abschnitt 4.2.3. Da bei dieser Bauweise immer noch eine beträchtliche Menge Luft abgesaugt werden muss, um Korrosionsschäden an der Einrichtung zu verhindern, kann eine Energieeinsparung über das mit einfacheren Mitteln erreichbare Maß hinaus nicht erwartet werden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Die Reduzierung der Abluftmenge verringert den Energiebedarf, jegliche Art der Abluftbehandlung, den Chemikalienverbrauch usw..

Anwendbarkeit
Der Energieverbrauch muss bei allen Anlagen mit Luftabsaugung beachtet werden. Prozesskontrolle ist in allen Anlagen durchführbar. Alle anderen Möglichkeiten sind standortabhängig.

Bei eingehausten Anlagen wird die Wartung der Anlage selbst und die der Prozesslösungen erschwert und zeitaufwändiger. Deshalb lässt sich diese Technik wahrscheinlich am besten bei neuen Anlagen verwirklichen, während sie bei Nachrüstungen wohl weniger geeignet ist.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Fallspezifisch, siehe aber “Anlagenbeispiel”, wo die Einsparungen an Betriebskosten eine Amortisationszeit von 2 Jahren, unter Berücksichtigung der Investitionskostenersparnisse sogar eine von 1 Jahr ermöglichten.

Gründe für die Einführung
Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz.

Anlagenbeispiele
Siehe Anhang 8.9, Goodrich Aerospace Landing Gear Division, Tullahoma, Tennessee, US.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 113, Österreich, 2003]

4.18.4 Behandlung der Abluft

Verfahren zur Behandlung der Abluft sind in Abschnitt 2.13.3 beschrieben.

4.18.5 Steuerung der Luftabsaugung

Beschreibung
Die Luft wird abgesaugt, wenn die Anlage in Betrieb ist oder wenn es bestimmte Betriebszustände erfordern, sobald z. B. die Behandlungslösungen voll aufgeheizt und betriebsbereit sind. Es sollte darauf geachtet werden, dass die Luftabsaugung abgeschaltet wird, wenn sie nicht benötigt wird, insbesondere bei niederen Außentemperaturen während der Heizperiode oder wenn Raumkühlung oder Raumheizung in Betrieb sind. Dazu können Zeitschaltuhren installiert werden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Energiesparen

Anwendbarkeit
In allen Anlagen ist eine Prozessüberwachung technisch machbar.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Gründe für die Einführung
Kosten sparen

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002]

4.18.6 Energierückgewinnung aus der Abluft

Beschreibung
Die Abluft wird über einen Wärmetauscher geführt. Die Investitions- und Betriebskosten sind sehr hoch. Die Einsparungen, die sich aus der Energierückgewinnung ergeben sind nur ein Bruchteil dessen, weswegen eine Durchführbarkeitsstudie, die auch wirtschaftliche Belange berücksichtigt, vor einer Investitionsentscheidung unerlässlich ist, wenn man eine Fehlinvestition vermeiden möchte. Weitere Informationen hierzu können den BREFs „Abwasser- und Abgasmanagementsysteme" und „Oberflächenbehandlung mit Lösemitteln" entnommen werden.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Energierückgewinnung

Betriebsdaten
Auf effizienten Energieeinsatz muss bei allen Anlagen mit Luftabsaugung geachtet werden.

Anwendbarkeit
Diese Energiesparmaßnahme beschränkt sich auf Großanlagen und/oder große Mengen abgesaugter Warmluft.

Referenzliteratur
[3, CETS, 2002, 87, EIPPCB, , 90, EIPPCB,]

4.19 Lärmmanagement

Beschreibung
Es ist Stand der Technik, den Lärm, der durch die Anlage verursacht wird, zu reduzieren, so dass die Allgemeinheit nur unbedeutend oder gar nicht belästigt wird. Lärm kann verhindert oder reduziert werden, indem geeignete Maßnahmen am Entstehungsort ergriffen werden, wie z. B. Absaugen des bei der Elektrolyse entstehenden Wasserstoffs, um zu verhindern, dass sich ein Knallgasgemisch über der Lösungsoberfläche bestimmter elektrolytischer Prozesse bildet. Lärm, der beim An- und Abtransport von Waren entsteht, ist auch oft Ursache einer örtlichen Lärmbelästigung, der durch Reduzieren der Transportbewegungen und/oder durch Steuerung der An- und Abtransportzeiten begegnet werden kann.

Lärm kann durch Lärmschutzmaßnahem reduziert werden, wie durch den Einbau von Schall-schluckhauben an großen Ventilatoren oder Schallschluckräume für Anlagen, die starken Lärm verursachen oder im hohen Frequenzbereich arbeiten, usw..

Ein effektiver Anlagenbetrieb umfasst auch das Schließen von Abschnittstoren.

Erreichter Nutzen für die Umwelt
Reduzieren von Lärm.

Medienübergreifende Aspekte
Schalldämpfer können den Energiebedarf erhöhen, weil der Druckabfall größer wird.
Das Schließen von Abschnittstoren kann Raumbelüftung und Kühlung notwendig werden lassen.

Betriebsdaten
Standortabhängig

Anwendbarkeit
Bei neuen und bestehenden Anlagen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Fallspezifisch, in der Regel ergibt sich aber keine Amortisation.
Ggf. erhöhte Lüftungskosten, wenn die Tore geschlossen sind.

Gründe für die Einführung
Verhindern von Beschwerden wegen Lärmbelästigung

Anlagenbeispiele
SOFRA-PCB, Mennecy, France.

Referenzliteratur
[19, Eurofer, 2003], [115, CETS, 2003].

5 BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN

Zum besseren Verständnis dieses Kapitels und seiner Inhalte wird noch einmal auf das Vorwort zu diesem Dokument und insbesondere auf Abschnitt 5 des Vorwortes „Anleitung zum Verständnis und zur Benutzung des vorliegenden Dokuments“ verwiesen. Die in diesem Kapitel beschriebenen Techniken und die damit zusammenhängenden Emissionen und/oder Verbrauchswerte bzw. Wertebereiche wurden in einem aus folgenden Schritten bestehenden iterativen Verfahren ermittelt:

- Identifizierung der wichtigsten relevanten Faktoren für den Bereich „Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen“. Dazu gehören:
  - Managementsysteme und bauliche Maßnahmen am Standort
  - Verbrauch und Emissionen von Wasser und Rohstoffen
  - Ersatz für gefährliche Stoffe
  - Energieverbrauch
  - Verseuchung des Standorts zum Zeitpunkt der Stilllegung
- Untersuchung der Techniken, die für diese wichtigen Faktoren am relevantesten sind
- Identifizierung der besten Umweltleistungen auf der Grundlage der in der europäischen Union und weltweit verfügbaren Datenidentifikation
- Untersuchung der Bedingungen, unter denen diese Leistungen erreicht werden, z. B. Kosten, Medienübergreifende Aspekte, und die wichtigsten Gründe für die Einführung dieser Techniken
- Auswahl der besten verfügbaren Techniken (BVT) und der damit zusammenhängenden Emissions- und/oder Verbrauchswerte für diesen Bereich im Allgemeinen, und zwar in Übereinstimmung mit Artikel 2, Absatz 11, und Anhang IV der IVU-Richtlinie.

Für jeden dieser Schritte und für die Art, wie die Informationen in dem vorliegenden Dokument präsentiert werden, haben das Fachurteil des IPPC-Büros und der für diesen Bereich zuständigen TWG eine wesentliche Rolle gespielt.

Auf der Grundlage dieser Einschätzungen werden in diesem Kapitel Techniken und, soweit möglich, Emissions- und Verbrauchswerte im Zusammenhang mit dem Einsatz der BVT präsentiert, die für diesen Bereich als Ganzes als angemessen angesehen werden und die in vielen Fällen die derzeitige Leistung einiger Anlagen widerspiegeln. Werden Emissions- und Verbrauchswerte „im Zusammenhang mit den besten verfügbaren Techniken“ angegeben, dann ist dies so zu verstehen, dass diese Werte die Umweltleistung darstellen, die unter Berücksichtigung der Ausgewogenheit von Kosten und Nutzen entsprechend der Definition der BVT als Ergebnis des Einsatzes der beschriebenen Techniken in diesem Bereich angenommen werden kann. Allerdings sind diese Emissions- oder Verbrauchswerte keine Grenzwerte und sollten auch nicht als solche aufgefasst werden. In einigen Fällen mag es technisch möglich sein, bessere Emissions- oder Verbrauchswerte zu erzielen, aber sie werden wegen der damit verbundenen Kosten oder Medienübergreifende Aspekte für die BVT des gesamten Bereichs als nicht angemessen angesehen. Allerdings könnten solche Werte in speziellen Fällen, in denen besondere Beweggründe vorliegen, gerechtfertigt sein.

Die Emissions- und Verbrauchswerte im Zusammenhang mit dem Einsatz der BVT müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z. B. Durchschnittsdauer) betrachtet werden.

Das oben beschriebene Konzept der “Werte im Zusammenhang mit BVT” muss von dem in diesem Dokument ebenfalls verwendeten Begriff “erreichbare Werte” unterschieden werden. Wird ein Wert als mit Hilfe einer speziellen Technik oder einer Kombination von Techniken “erreichbar” beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass das Erreichen dieses Wertes im Laufe einer längeren Zeitspanne in einer gut gewarteten und geführten Anlage oder mit einem Verfahren, in dem diese Techniken eingesetzt werden, erwartet werden kann.

Kosten wurden, sofern verfügbar, bei der Beschreibung der Techniken im vorherigen Kapitel angegeben. Es sind grobe Anhaltspunkte für die Größenordnung, in der sich diese Kosten bewegen. Die tatsächlichen Kosten für den Einsatz einer Technik hängen, z. B. in Bezug auf Steuern, Gebühren, und die technischen Eigenschaften der betreffenden Anlage, stark von der jeweiligen Situation ab. Es ist nicht möglich, diese standortspezifischen Faktoren in diesem Dokument umfassend zu beurteilen. Falls keine Kostenangaben vorlagen, wurden Schlussfolgerungen zur wirtschaftlichen Vertretbarkeit der Techniken aus Beobachtungen bereits bestehender Anlagen gezogen.

Die allgemeinen BVT in diesem Kapitel sind als Referenzangaben für die Beurteilung der derzeitigen Leistung einer bestehenden Anlage oder eines Antrags für eine neue Anlage gedacht. Sie helfen daher bei der Bestimmung der jeweiligen BVT-gestützten Auflagen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemein verbindlichen Vorschriften gemäß Artikel 9, Absatz 8. Neue Anlagen sollen so entworfen werden, dass ihre Leistung den allgemeinen, hier angegebenen BVT-Werten entspricht oder diese sogar übertrifft. Ebenso ist berücksichtigt, dass sich bestehende Anlagen je nach technischer oder wirtschaftlicher Eignung der Techniken im betreffenden Fall den allgemeinen BVT-Werten nähern oder diese übertreffen können.

Die BVT-Referenzdokumente enthalten keine gesetzlich bindenden Normen, sondern sind bezüglich der beim Einsatz spezieller Techniken erreichbaren Emissions- und Verbrauchswerte als Orientierungshilfe für Industrie, Mitgliedsstaaten und Öffentlichkeit gedacht. Die jeweiligen Grenzwerte müssen für jeden einzelnen Fall unter Berücksichtigung der Ziele der IVU-Richtlinie und örtlicher Gegebenheiten festgelegt werden.

Wenn nicht anders angegeben, können die im Folgenden erwähnten BVT auf neue und bestehende Anlagen angewandt werden. Ob allerdings eine Technik eingesetzt werden kann, hängt auch von anderen Faktoren, wie höhere relative Kosten bei kleineren Anlagen, den Anwendungsbeschränkungen mancher Techniken, dem zur Verfügung stehenden Platz und der Infrastruktur (z. B. Abwasserbehandlungsanlagen) des Standortes ab.

Einige wesentliche Feststellungen, die den Lesern dieses Dokuments nutzen können
Während dieses Dokument erstellt wurde, sind mehrere wichtige Faktoren im Zusammenhang mit wesentlichen Umweltgesichtspunkten sichtbar geworden:

- Trotz der komplexen Größe und Aktivitäten dieses Industriezweigs, gelten überall die gleichen wesentlichen Umweltfaktoren. Die in diesem Zusammenhang angewandten Techniken umfassen einen weiten Bereich und sind häufig übertragbar. In diesem Abschnitt sind deshalb die BVT in zwei Gruppen aufgeteilt und zwar solche, die allgemein und solche, die in bestimmten Fällen für gewisse Aktivitäten anwendbar sind.
- In Ausnahmefällen lassen sich allgemein anwendbare BVT nicht für gewisse spezielle Aktivitäten einsetzen; diese sind dann als solche gekennzeichnet.
- Es ist sehr empfehlenswert, Kapitel 4 zusammen mit diesem Kapitel zu lesen. Als Lesehilfe enthält Kapitel 5 Verweise auf die entsprechenden Themen in Kapitel 4.

Wenn die Verbrauchs- und Emissionswerte, die in diesem Kapitel mit der Anwendung von BVT verbunden sind interpretiert werden, muss der Leser wissen, dass

- diese Verbrauchs- oder Emissionswertbereiche nicht mit Emissionsgrenzwerten (EGW) identisch sind (siehe Einleitung zu diesem Kapitel),
- in allen Staaten der EU-25 diese EGW auf unterschiedliche Art festgelegt und überwacht werden,
- eine Technik (unter Berücksichtigung der Kosten und Medienübergreifende Aspekte) nicht schon dann allgemeingültige BVT sein muss, wenn in einer bestimmten Anlage der Emissionswert innerhalb des Verbrauchs- oder Emissionsbereichs abgesenkt wird, sie kann sogar im Gegensatz zu BVT stehen, wenn beim Absenken des einen ein anderer Wert ansteigt. Deshalb mag eine Anlage so betrieben werden, auch wenn nicht für alle Parameter die niedrigsten Werte in allen Bereichen zu erreichen sind.

5.1 Allgemeine BVT

5.1.1 Managementtechniken

Umweltmanagement-, Betriebstechnik- und Wartungssysteme
Es gibt eine ganze Reihe von Techniken, die zur Verbesserung der Umweltleistung beitragen können. Sie sind mit dem Stand der Technik auf den Gebieten Auslegung, Bau, Betrieb und Wartung der Anlagen eng verbunden, wenn der optimale Wirkungsgrad erreicht werden soll. Diese Techniken bilden den Rahmen, zur Erkennung und Einhaltung der Möglichkeiten der BVT, um dadurch die Emissionen in die Umwelt zu verringern. Tatsächlich sind Betriebs-, Wartungs- und Managementtechniken die Grundlagen, zur Verhinderung von Emissionen.
Es wurden eine Reihe von Umweltmanagementtechniken als BVT festgelegt. Der Umfang (z. B. die Detailebene) und die Art des UMS (z. B. genormt oder nicht genormt) hängen im Allgemeinen von der Art, Dimension und Komplexität der Anlage und der Bandbreite ihrer möglichen Auswirkungen auf die Umwelt ab.

5.1.1.1 Umweltmanagement

BVT heißt, es muss ein Umweltmanagementsystem (UMS) eingeführt und eingehalten werden, das, den jeweiligen Bedingungen entsprechend, die folgenden Eigenschaften aufweist (siehe Abschnitt 4.1.1):

- Festlegung einer Umweltpolitik für die Anlage durch die Geschäftsleitung (das Engagement der Geschäftsleitung wird als Vorbedingung für eine erfolgreiche Anwendung anderer Merkmale des UMS betrachtet)
- Planung und Festlegung der notwendigen Verfahren
- Einführung der Verfahren unter besonderer Berücksichtigung folgender Punkte:
  - Struktur und Verantwortlichkeit
  - Schulung, Bewusstsein und Kompetenz
  - Kommunikation
  - Einbeziehung der Mitarbeiter
  - Dokumentation
  - Effiziente Prozesskontrolle
  - Wartungsprogramme
  - Vorbereitung auf Notfälle und Reaktionen im Notfall
  - Einhaltung der Umweltgesetze
- Überprüfen der Leistung und Ergreifen von Korrekturmaßnahmen unter besonderer Berücksichtigung folgender Punkte:
  - Überwachen und Messen (siehe auch “Referenzdokument zur Emissionsüberwachung”)
  - Korrektur und Vorbeugemaßnahmen
  - Aktualisierung von Aufzeichnungen
  - Unabhängige (wenn durchführbar) interne Prüfungen, um festzustellen, ob das Umweltmanagementsystem mit den geplanten Festlegungen übereinstimmt, korrekt durchgeführt und gepflegt wird
- Überprüfung durch die Geschäftsleitung

Drei weitere Merkmale, die die o. g. schrittweise ergänzen können, werden als unterstützende Maßnahmen betrachtet. Allerdings ist ihr Fehlen im Allgemeinen nicht als mit den BVT unvereinbar zu betrachten. Diese drei zusätzlichen Schritte sind:

- Überprüfen und Validieren des Managementsystems durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Prüfer.
- Erdteilen und Publizieren (und möglicherweise extern Validieren)eines regelmäßigen Umweltberichts, der alle wichtigen Umweltaspekte der Anlage beschreibt und einen jährlichen Vergleich mit den Umweltzielsetzungen und –Einzelzielen sowie ggf. mit den Kennzahlen des Industriezweigs erlaubt.
- Einführen und Einhalten eines international anerkannten freiwilligen Systems, wie z. B. EMAS und EN ISO 14001:1996. Dieser freiwillige Schritt kann dem UMS eine höhere Glaubwürdigkeit verleihen. Insbesondere EMAS, das alle o. g. Merkmale einschließt, verleiht diese höhere Glaubwürdigkeit. Nicht genormte Systeme können jedoch prinzipiell genauso effektiv sein, sofern sie ordnungsgemäß geplant und umgesetzt werden.

Insbesondere für Anlagen der Galvanoindustrie ist es wichtig, dass die folgenden potentiellen Merkmale des UMS berücksichtigt werden:

- Überlegungen schon bei der Planung einer neuen Anlage zu Auswirkungen, die während des Betriebes und ihrer letztendlichen Stilllegung auf die Umwelt ausgehen
- Entwicklung und Einsatz saubererer Technologien
- Falls möglich, regelmäßige Ermittlung von Kennzahlen der Galvanoindustrie, einschließlich Energieeffizienz und Energieeinsparung, effizienter Wassereinsatz und Wassersparen, Rohstoffverbrauch und Auswahl der Betriebsmittel, Emissionen in die Atmosphäre, Abwasser- und Abfallerzeugung

5.1.1.2 Betriebstechnik und Wartung

Es ist BVT, ein Programm für die Betriebstechnik und die Anlagenwartung einzuführen, das die Schulung und Festlegung von Vorbeugemaßnahmen einschließt, die von den Mitarbeitern zu erbringen sind, mit dem Ziel, die spezifischen Umweltrisiken zu minimieren, siehe Abschnitte 4.1.1c) und 4.1.1.

5.1.1.3 Minimieren der Auswirkungen von Nacharbeit (bei fehlerhaft behandelten Teilen)

Es ist BVT, die Auswirkungen von Nacharbeit auf die Umwelt durch Umweltmanagementsysteme zu minimieren, wonach Prozessspezifikationen und Qualitätskontrolle regelmäßig.vom Kunden und dem Anlagenbetreiber gemeinsam neu zu bewerten sind (siehe Abschnitt 4.1.2). Das kann so erfolgen:

- Sicherstellen, dass die Spezifikationen
    - richtig und auf dem neuesten Stand sind,
    - mit der Gesetzgebung übereinstimmen,
    - anwendbar sind,
    - eingehalten werden können und so abgefasst sind, dass
    - die vom Kunden geforderte Leistung entsprechend messbar ist.
- Der Kunde und der Anlagenbetreiber diskutieren gemeinsam die beiderseits vorgesehenen Änderungen in den Herstellverfahren und –systemen, bevor sie durchgeführt werden
- Schulung des Anlagenbetreibers, wie mit dem System umzugehen ist.
- Sicherstellen, dass der Kunde die Grenzen des Prozesses und die mit der Oberflächenbehandlung erzielbaren Oberflächeneigenschaften kennt.

5.1.1.4 Benchmarking der Anlage

Es ist BVT, Benchmarks (oder Bezugswerte) zu schaffen, die es ermöglichen, die Leistung der Anlage laufend auch gegenüber externen Bezugswerten zu überwachen (siehe Abschnitt 4.1.3). In diesem Kapitel werden, soweit Daten verfügbar sind, Benchmarks für einzelne Aktivitäten angegeben.
Die für ein Benchmarking wesentlichen Bereiche sind:

- Energieverbrauch
- Wasserverbrauch
- Rohstoffverbrauch

Aufzeichnen und Überwachen des Verbrauchs aller Arten von Betriebsstoffen: Elektrische Energie, Erdgas, Flüssiggas und andere Brennstoffe sowie Wasser, ohne Rücksicht auf Herkunft und Preis, siehe Abschnitte 4.1.1j) und 4.1.3. Detaillierung und Häufigkeit der Aufzeichnungen (ob stündlich, pro Schicht oder wöchentlich), bezogen auf die durchgesetzte Oberfläche oder andere Messwerte, richtet sich nach der Größe der Anlage und der Bedeutung des Messwerts.

Es ist BVT, den Verbrauch aller eingebrachten Roh- und Betriebsstoffe laufend im Vergleich mit Bezugswerten zu optimieren. Die systematische Anwendung solcher Daten schließt folgendes ein:

- Benennung einer oder mehrerer Personen, die für die Auswertung und Anwendung dieser Daten verantwortlich ist/sind
- Die für die Anlagenleistung Verantwortlichen müssen informiert und das Bedienungspersonal sofort auf Abweichungen vom Normalbetrieb aufmerksam gemacht werden
- Weitere Untersuchungen müssen angestellt werden, um herauszufinden, warum sich die Leistung verändert hat oder von externen Bezugswerten abgewichen ist

5.1.1.5 Optimieren der Behandlungslinie (Anlage) und Prozesskontrolle

Es ist BVT, einzelne Maßnahmen und Behandlungslinien zu optimieren, indem die theoretisch mögliche Leistung einer ausgewählten Verbesserungsmaßnahme berechnet und mit der jetzt erreichten verglichen wird, siehe Abschnitt 4.1.4.

Dazu können Informationen aus dem Benchmarking, Industriedaten und Ratschläge aus diesem Dokument benutzt werden. Die Berechnungen können manuell durchgeführt werden, obwohl das mit einem Computer unter Verwendung entsprechender Software einfacher zu bewerkstelligen ist[24].

Es ist BVT, in automatischen Anlagen eine Prozesskontrolle und –regelung in Realzeit einzusetzen, siehe Abschnitt 4.1.5.

5.1.2 Konstruktion, Bau und Betrieb von Anlagen

Galvanoanlagen haben viel mit der Lagerung von Chemikalien gemein und das Referenzdokument über BVT beim Lagern enthält entsprechende Techniken [23, EIPPCB, 2002]. Es ist BVT, eine Anlage so zu konstruieren, zu bauen und zu betreiben, dass eine Verschmutzung der Umwelt vermieden wird, indem Gefahren und Gefährdungspfade identifiziert, das Gefährdungspotential auf einfache Weise bewertet und ein Drei-Stufenplan für die zu ergreifenden Maßnahmen aufgestellt wird, um eine Verschmutzung zu vermeiden. (siehe Abschnitt 4.2.1):

Stufe 1:

- Die Anlage sollte ausreichend groß bemessen sein
- Bereiche, in denen Chemikalien verschüttet werden können, sollten als Tassen ausgebildet und mit beständigen Materialien abgedichtet sein
- Die Anlage und die zugehörenden Einrichtungen (einschließlich der nur zeitweise und weniger häufig benutzten) müssen stabil gebaut sein

[24] In diesem Zusammenhang sei auf das deutsche Benchmarking Programm der Effizienzagentur verwiesen

Stufe 2:

- Lagerbehälter für gefährdende Stoffe sollten als doppelwandige Behälter ausgeführt oder in einer Tasse aufgestellt werden
- Wenn Lösungen umgepumpt werden, muss der Auffangbehälter so groß sein, dass er das gesamte Volumen sicher aufnehmen kann
- Leckagen müssen entweder durch ein entsprechendes Warnsystem automatisch oder durch regelmäßige Überprüfung der Auffangtasse gemäß einem Wartungsprogramm erkannt werden können

Stufe 3:

- Erstellen von Programmen, die regelmäßige Inspektionen und Prüfungen sicherstellen
- Notfallpläne für mögliche Unfälle, die folgendes umfassen müssen:
    - Pläne für größere Vorfälle am Standort (entsprechend der Größe und Lage des Standorts)
    - Notfallmaßnahmen, die beim Verschütten von Chemikalien oder Öl zu ergreifen sind
    - Inspektionen der Auffangtassen
    - Richtlinien zum Umgang mit Abfällen, die beim Beseitigen von verschütteten Lösungen entstehen
    - Bestimmen von geeigneten Hilfsgeräten, die regelmäßig auf ihre Verfügbarkeit und ihren ordentlichen Zustand zu überprüfen sind
    - Die Mitarbeiter müssen umweltbewusst und geschult sein, um mit Verschüttungen und Unfällen richtig umgehen zu können
    - Jede betroffene Person muss ihre Verantwortung und Rolle kennen, der sie bei einem Unfall gerecht werden muss

5.1.2.1 Lagerung von Chemikalien und Werkstücken/Substraten

Zusätzlich zu den allgemeinen Themen, die im Referenzdokument über das Lagern [23, EIPPCB, 2002] behandelt werden, haben sich folgende BVT als für diesen Industriezweig spezifisch herausgestellt (siehe Abschnitt 4.2.2):

- Die Bildung von Blausäure wird dadurch verhindert, dass Säuren und Zyanide getrennt gelagert werden
- Säuren und Laugen sind getrennt zu lagern
- Durch getrenntes Lagern von brennbaren und oxidierenden Stoffen wird die Brandgefahr vermindert
- Alle Chemikalien, die unter Feuchtigkeit selbstentzündlich sind, müssen in einem Trockenbereich und getrennt von oxidierenden Stoffen gelagert werden, um die Brandgefahr zu vermindern. Dieser Lagerbereich ist entsprechend zu kennzeichnen, um zu verhindern, dass beim Brandbekämpfen Wasser eingesetzt wird
- Die Verschmutzung des Bodens und der Gewässer durch Verschütten von Chemikalien oder Leckagen muss verhindert werden
- Das Korrodieren von Lagertanks, Rohrleitungen, Förder- und Überwachungssystemen durch aggressive Chemikalien oder Chemikaliendämpfe ist zu verhindern

Es ist BVT, Lagerschäden an Werkstücken /Substraten zu verhindern, damit sich zusätzliche Behandlungsschritte erübrigen (siehe Abschnitt4.3.1); dies lässt sich durch eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen erreichen:

- Verkürzen der Lagerzeit
- Kontrolle der Korrosivität der Lageratmosphäre, indem die Luftfeuchte, die Temperatur und die Zusammensetzung überwacht werden
- Verwenden eines korrosionshemmenden Überzugs oder einer korrosionshemmenden Verpackung

5.1.3 Elektrolytbewegung

Es ist BVT, den Elektrolyten zu bewegen, um einen Lösungsaustausch an der Werkstückoberfläche sicherzustellen (siehe Abschnitt 4.3.4). Dies lässt sich durch eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen erreichen:

- Umflutung
- Mechanische Bewegung der Werkstücke
- Lufteinblasung
  - in Elektrolyte, um eine Verdunstungskühlung zu unterstützen, wenn der Austrag zurückgeführt werden soll (siehe jedoch Abschnitt 5.1.4.3)
  - in Anodisierlösungen
  - in anderen Prozessen, wo die Elektrolytbewegung notwendig ist, um die erforderliche Qualität zu erreichen
  - in Lösungen, in denen die Luft für die Oxidation von Zusätzen notwendig ist
  - wo es erforderlich ist, reaktive Gase (z. B. Wasserstoff) auszutreiben

Es ist nicht BVT, Luft einzublasen, bei

- beheizten Lösungen,bei denen durch erhöhte Verdunstung Energieverluste auftreten,,
- zyanidischen Elektrolyten, da die Karbonatbildung gefördert wird,
- Lösungen, aus denen Stoffe, die zur Luftverschmutzung beitragen, emittiert werden können (siehe Abschnitt 5.1.10).

Es ist nicht BVT, hoch komprimierte Luft zur Lufteinblasung zu verwenden, weil dadurch nur Energie vergeudet wird.

5.1.4 Versorgung mit Energie und Wasser

Es ist BVT, die Versorgung als Bezugsgrößen zu erfassen (siehe Abschnitt 5.1.1.4). BVT für den Wasserverbrauch und effizienten Stoffeinsatz sind im Detail in den Abschnitten 5.1.5 und 5.1.6 beschrieben

5.1.4.1 Elektrische Energie – Hochspannungseinspeisung und hoher Strombedarf

Maßnahmen zum Umgang mit Hochspannung und hohem Strombedarf sind in Abschnitt 4.4.1 beschrieben. Es ist BVT, den Verbrauch elektrischer Energie durch folgende Maßnahmen zu senken:

- Bei allen Drehstromanschlüssen ist darauf zu achten und in jährlichen Abständen zu überprüfen, dass die Blindleistung minimiert wird und der cos φ ständig über 0.95 liegt.
- Der Spannungsabfall zwischen Stromquelle und Verbraucher sollte dadurch reduziert werden, dass der Abstand zwischen Gleichrichter und den Anoden (den Leitrollen in Bandanlagen) so gering wie möglich gehalten wird. Die Gleichrichter können nicht immer in unmittelbarer Nähe der Arbeitsstationen installiert werden; sie wären in einem solchen Fall auch besonders starker Korrosion ausgesetzt und/oder wartungsanfällig. Alternativ können Gleichstromschienen mit größerem Querschnitt eingesetzt werden.
- Die Gleichstromschienen sind so kurz wie möglich zu halten und müssen einen genügend großen Querschnitt haben. Wo Luftkühlung nicht ausreicht, kann Wasserkühlung vorgesehen werden.
- Jede Arbeitsstation sollte einen eigenen Gleichrichter haben, um den Galvanisierstrom entsprechend der Warenoberfläche einstellen und regeln zu können.
- Die Gleichrichter und die Kontaktstellen sind regelmäßig zu warten.
- Elektronisch geregelte Gleichrichter haben einen besseren Gleichrichtfaktor und sind deshalb älteren Typen vorzuziehen.
- Die Leitfähigkeit der Elektrolyte ist durch Zusätze und Wartung der Lösungen hoch zu halten (dies kann unter Beachtung der Abschnitte 5.1.5.3, 5.1.5.3.1 und 5.1.6.1 optimiert werden).
- Dort, wo die Technologie verfügbar ist, sollte modifizierter Gleichstrom (z. B. Puls, Pol-wechsel) eingesetzt werden, um die Schichtdickenverteilung zu verbessern.

5.1.4.2 Heizung

Die unterschiedlichen Heiztechniken sind in Abschnitt 4.4.2 beschrieben.

Werden elektrische Tauchbadwärmer oder andere elektrische Heizkörper zur Beheizung des Behälters eingesetzt, ist es BVT, den Behälter visuell oder automatisch vor einem Trockengehen der Heizkörper zu schützen und so Brände zu verhüten.

5.1.4.3 Reduzieren der Wärmeverluste

Es ist BVT, die Wärmeverluste durch folgende Maßnahmen zu reduzieren: (siehe Abschnitt 4.4.3):

- Möglichkeiten zur Wärmerückgewinnung wahrnehmen
- Reduzieren der über der Oberfläche einer beheizten Lösung abgesaugten Luftmenge mit Hilfe einer in den Abschnitten 4.4.3 und 4.18.3 beschriebenen Techniken
- Optimieren der Zusammensetzung der Prozesslösung und des Arbeitstemperaturbereichs und Regelung innerhalb der optimierten Bereiche, siehe Abschnitte 4.1.1, 4.1.3 und 4.4.3.
- Wärmeisolierung an beheizten Behältern durch eine oder mehrere der folgenden Techniken:
  - Einsatz doppelwandiger Behälter
  - Einsatz vorisolierter Behälter
  - Behälter mit einer Isolierung ausstatten
- Isolierabdeckung der Lösungsoberfläche durch Schwimmkörper, wie z. B Kugeln oder Sechseckkörper. Ausnahmen, wenn
  - kleine, leichte Werkstücke durch die Schwimmkörper von den Gestellen abgehoben werden,
  - große Werkstücke, wie etwa Autokarosserien, die Schwimmkörper mitnehmen,
  - die Schwimmkörper die Teile abschirmen oder anderweitig den Prozess beeinträchtigen.

Es ist nicht BVT, Luft in beheizte Prozesslösungen einzublasen, weil dadurch die Verdunstung erhöht und Energie vergeudet wird (siehe Abschnitt 5.1.3).

5.1.4.4 Kühlung

Die Kühlung ist in Abschnitt 4.4.4 beschrieben. Es ist BVT,

- die Zusammensetzung des Elektrolyten zu optimieren und den Betriebstemperaturbereich anzuheben, um überflüssiges Kühlen zu vermeiden. Die Temperatur des Elektrolyten soll im optimierten Bereich überwacht werden, siehe Abschnitte 4.1.1 und 4.1.3,
- in neuen Anlage und beim Ersetzen vorhandener Kühlsysteme Kälteaggregate einzusetzen,
- überschüssige Energie im Elektrolyten durch Verdunstungskühlung abzuführen (siehe Abschnitt 4.7.11.2), wenn
  - das Elektrolytvolumen reduziert werden muss, um Chemikalien zudosieren zu können,
  - der Elektrolytaustrag mit dem Wasser aus der nachgeschalteten Spülkaskade in den Prozess zurückgeführt werden kann und sich dadurch die Abwasser- und Stoffverluste aus dem Prozess vermindern lassen (siehe Abschnitte 5.1.5.4 und 5.1.6).
- Vorzugsweise einen Verdunster an Stelle eines Kühlsystems zu installieren, wenn die Energiebilanz zu Gunsten des Verdunsters ausfällt und die Chemie des Prozesses nicht beeinträchtigt wird, (siehe Abschnitt 4.7.11.3).

Es ist BVT, offene Kühlsysteme so zu konstruieren, zu installieren und zu warten, dass sich Legionellen weder bilden noch übertragen werden können (siehe Abschnitt 4.4.4.1)

Es ist nicht BVT, Durchlaufkühlsysteme einzusetzen, es sei denn, die örtliche Wasserversorgung erlaubt es oder das Wasser kann wiederverwendet werden (siehe Abschnitt 4.4.4.1).

5.1.5 Minimieren der Abwasser- und Abfallmenge

In der Galvanoindustrie gehen die meisten Rohstoffe über das Abwasser verloren, deshalb werden in den nachfolgenden Abschnitten die Stoffverluste zusammen mit den Wasserverlusten betrachtet.

5.1.5.1 Minimieren des Wasserverbrauchs innerhalb des Prozesses

Es ist BVT, den Wasserverbrauch durch die folgenden Maßnahmen zu minimieren:

- Überwachen aller Wasseranschlüsse und Stoffverbrauchsstellen innerhalb einer Anlage und regelmäßiges Aufzeichnen der Verbrauchswerte, soweit dies zur Kontrolle notwendig ist (siehe Abschnitt 4.4.5.2). Die so erhaltenen Informationen werden zur Erstellung von Benchmarks und für das Umweltmanagementsystem verwendet, siehe Abschnitt 5.1.1.4.
- Rückgewinnen von Wasser aus Spülwässern durch eine der in den Abschnitten 4.4.5.1, 4.7.8, und 4.7.12 beschriebenen Techniken, auf die in Abschnitt 4.10 Bezug genommen wird, und Wiederverwenden in einer der Wasserqualität entsprechenden Prozessstufe (siehe Abschnitt 5.1.5.1).
- Einsatz kompatibler Chemikalien in zwei aufeinander folgenden Prozessstufen, um unnötiges Spülen zu vermeiden (siehe Abschnitt 4.6.2).

5.1.5.2 Reduzieren des Eintrags

Es ist BVT, in neuen Anlagen und bei Nachrüstungen eine Öko-Spüle (Vortauchspüle) zu installieren, um den Eintrag überflüssigen Wassers aus der vorgeschalteten Spülstufe zu reduzieren, siehe Abschnitt 4.5. Der Anreicherung von Feststoffpartikeln kann durch Filtern begegnet werden.

Durch die Ökospüle wird, auch zusammen mit anderen Austragrückführ- und Spülsystemen, der Austrag reduziert (siehe Abschnitte 4.7.4, 4.7.11, 4.7.12 und 5.1.5.3).

Eine Ökospüle (Vortauchspüle) lässt sich nicht einsetzen:

- Wenn durch sie Probleme in der nachfolgenden Prozessstufe verursacht werden (wie etwa chemische Anschlagmetallisierung)
- In starren Automaten, in Band- oder Reel-to-Reel-Anlagen
- Vor Beizen oder Entfetten
- Vor der Vernickelung, weil daraus Qualitätsprobleme erwachsen
- Vor dem Anodisieren, weil Basismaterial abgetragen (nicht aufgetragen) wird

5.1.5.3 Reduzieren des Austrags

Es ist BVT, eine oder mehrere der in diesem Abschnitt und den Abschnitten 5.2.2, 5.2.3 und 5.2.4 beschriebenen Techniken einzusetzen, um den Austrag aus einer Prozesslösung zu minimieren (siehe Abschnitt 4.6).

Ausnahmen:

- Wenn der Austrag nicht reduziert werden muss, weil alternative BVT eingesetzt werden:
  - In der nachfolgenden Prozessstufe werden kompatible Chemikalien verwendet (siehe Abschnitt 5.1.5.1)
  - Nach einer Öko-Spüle (Vortauchspüle, siehe Abschnitt 5.1.5.2)
- Wenn die Nachreaktion auf der Werkstückoberfläche durch rasche Verdünnung abgebrochen werden muss:
  (Diese Ausnahmen gelten gleichermaßen für das in Abschnit 5.1.5.4 genannte Absenken des Spülkriteriums)
  - Nach sechswertiger Chromatierung
  - Nach Ätzen, Glanzbrennen und Sealing von Aluminium, Magnesium und deren Legierungen
  - Nach Zinkatbehandlung
  - Nach Beizen
  - Nach dem Vortauchen vor dem Aktivieren von Kunststoffen
  - Nach Aktivieren vor der Verchromung
  - Nach dem Aufhellen im Anschluss an die alkalische Verzinkung
- Wenn durch Verlängerung der Überhebzeiten eine Deaktivierung oder gar Beschädigung der Oberfläche zu befürchten ist, wie etwa zwischen Vernickeln und Verchromen

5.1.5.3.1 Reduzieren der Viskosität der Prozesslösung

Es ist BVT, die Viskosität durch Optimieren der Eigenschaften der Prozesslösung zu reduzieren (siehe Abschnitt 4.6.5) und zwar durch:

- Absenken der Chemikalienkonzentration oder Einsatz niedrig konzentrierter Prozesslösungen
- Zugabe von Netzmitteln
- Beachten, dass die Chemikalienkonzentration die empfohlenen Werte nicht übersteigt
- Sicherstellen, dass die Betriebstemperatur innerhalb des optimierten Prozessbereichs liegt und die Leitfähigkeit den geforderten Wert erreicht

5.1.5.4 Spülen

Es ist BVT, den Wasserverbrauch durch Mehrfachspülen zu reduzieren (siehe Abschnitt 4.4.4).

Die Öko-Spüle (Vortauchspüle, siehe Abschnitt 5.1.5.2) kann zusammen mit weiteren Spülstufen eingesetzt werden, um die Spülwirkung von Mehrfachspülsystemen noch zu erhöhen, siehe Abschnitt 4.7.11.

Der Referenzwert für die Abwassermenge liegt pro Spülstufe bei 3–20 l/m^2, wenn in einer Anlage mehrere BVT zur Minimierung des Wasserverbrauchs im Verbund eingesetzt sind. In Abschnitt 4.1.3.1 sind die Spülstufen und die zugehörigen Berechnungen aufgeführt. Dieser Wert kann für einzelne Anlagen auch auf andere Produktionsparameter (z. B. abgeschiedenes Metallgewicht, Gewicht der durchgesetzten Werkstücke/Substrate usw.) bezogen werden. Die Werte im unteren Bereich lassen sich sowohl in neuen als auch bestehenden Anlagen mit den in den Abschnitten 4.7 und 4.10 beschriebenen Techniken erreichen.

Sprühspültechniken (siehe Abschnitt 4.7.5) sind ebenfalls geeignet und wichtig, um Werte im unteren Bereich zu erzielen

In Anlagen zur Herstellung von gedruckten Schaltungen werden diese Werte im allgemeinen überschritten und liegen pro Spülstufe bei etwa 20 - 25 l/m^2. Allerdings sind die Möglichkeiten zur Mengenreduzierung auch durch die hohen Qualitätsanforderungen begrenzt. .

Es ist BVT, Prozesschemikalien zu sparen, in dem der Austrag mit dem Spülwasser aus der ersten Spüle in den Prozess zurückgeführt wird (siehe sowohl Abschnitt 5.1.6.3 als auch Abschnitt 5.1.6.1).
Das Reduzieren der Abwassermenge hin zu Werten im unteren Bereich kann aus örtlichen, umwelttechnischen Gründen wegen des Gehalts an folgenden Substanzen begrenzt sein:

- Borate
- Fluoride
- Sulfate
- Chloride

Die Nebenwirkungen, die durch erhöhten Energie- und Chemikalienverbrauch für die Behandlung dieser Substanzen entstehen, überwiegen die Vorteile, die sich aus der reduzierten Abwassermenge ergeben.

Die BVT zur Reduzierung des Wasserverbrauchs muss nicht angewendet werden:

- Wenn die Nachreaktion auf der Werkstückoberfläche durch rasche Verdünnung abgebrochen werden muss und zwar nach
  - sechswertiger Chromatierung,
  - Ätzen, Glanzbrennen und Sealing von Aluminium, Magnesium und deren Legierungen,
  - Zinkatbehandlung,
  - Beizen,
  - dem Vortauchen vor dem Aktivieren von Kunststoffen,
  - Aktivieren vor der Verchromung,
  - dem Aufhellen nach der alkalischen Verzinkung.
- Wenn durch zu intensives Spülen ein Qualitätsverlust zu erwarten ist (Anmerkung: Diese Ausnahme gilt nicht für die in Abschnitt 5.1.5.3 beschriebene BVT).

5.1.6 Stoffrückgewinnung und Abfallmanagement

BVT sind:

- Vorbeugen
- Reduzieren
- Wiederverwenden, Recycling und Rückgewinnen.

Von diesen haben das Vorbeugen und Reduzieren aller Stoffverluste Vorrang. Durch den Einsatz von BVT in den Produktionsprozessen lassen sich die Verluste an Metallen und nichtmetallischen Bestandteilen entscheidend reduzieren. (siehe die folgenden Abschnitte und die Abschnitte 4.6, 4.7, 4.7.8, 4.7.10, 4.7.11 und 4.7.12).

Die Metalle im Schlamm können extern zurückgewonnen werden, siehe Abschnitt

Die TWG hat die in Abschnitt 3.2.3 angegebenen Stoffausbeuten untersucht und Werteniveaus für einige Prozesse hergeleitet, die in Tabelle 5.1 aufgeführt und mit einer Reihe von Techniken verbunden sind, die in diesem Abschnitt 5.1.6 behandelt werden.

Prozess	Stoffausbeute im Prozess %
Verzinken	70 % mit Passivierung (alle Prozesse) 80 % ohne Passivierung (alle Prozesse)
	95 % für Bandbeschichtung
Elektrolytische Vernickelung (geschlossener Stoffkreislauf)	95 %
Elektrolytische Vernickelung (nicht geschlossener Stoffkreislauf)	80 – 85 %
Verkupfern (zyanidisch)	95 %
Verkupfern (nicht geschlossener Stoffkreislauf)	95 %
sechswertiges Verchromen (geschlossener Stoffkreislauf)	95 %
sechswertiges Verchromen (nicht geschlossener Stoffkreislauf)	80 – 90 % [25]
Edelmetallabscheidung	98 %
Verkadmen	99 %

Tabelle 5.1: Werte für Stoffausbeuten innerhalb des Prozesses

5.1.6.1 Vorbeugen und Reduzieren

Es ist BVT, dem Verlust von Metallen und anderer Rohstoffe gemeinsam vorzubeugen, da sowohl Metalle als auch nichtmetallische Bestandteile erhalten werden. Dies kann durch Reduzieren des Austrags und Austragsrückführung erreicht werden, wie in den Abschnitten 4.6 und 5.1.5.3 beschrieben, sowie durch erweiterte Austragsrückführung, die in den Abschnitten 4.7 und 4.7.11 beschrieben ist und auf die in Abschnitt 4.10 verwiesen wird. Diese Verfahren schließen Ionenaustauscher-, Membran-, Verdunstungs-/Verdampfungs- und andere Techniken ein, mit denen der Austrag aufkonzentriert und wiederverwendet und das Spülwasser im Kreislauf geführt werden kann.

Es ist BVT, Stoffverluste durch Überdosierung zu vermeiden. Das kann durch folgende Maßnahmen erreicht werden:

- Überwachen des Gehalts an Prozesschemikalien
- Aufzeichnen und Benchmarking des Verbrauchs (siehe Abschnitt 5.1.1.4)
- Abweichungen von Benchmarks an die verantwortliche Person melden und Korrekturen vornehmen, um den Chemikaliengehalt im optimalen Bereich zu halten

Das wird am besten durch analytische Überwachung (üblicherweise in Form einer Statistischen Prozesskontrolle, SPC) und automatische Dosierung erreicht (siehe Abschnitt 4.8.1).

5.1.6.2 Wiederverwendung

Es ist BVT, Metalle mit den in Abschnitt 4.12 beschriebenen Techniken in Verbindung mit Austragsrückführung (Abschnitt 4.7 und Abschnitte 5.1.6.4 und 5.1.6.3) als Anodenmaterial zurückzugewinnen. Das unterstützt in weitestem Maße das Reduzieren des Wasserverbrauchs und das Rückgewinnen von Wasser für die Verwendung in weiteren Spülstufen.

5.1.6.3 Stoffrückgewinnung und Kreislaufschließung

Es ist BVT, Prozessstoffe zu sparen, indem die ausgetragene Prozesslösung mit dem Wasser aus der ersten Spüle in den Prozess zurückgeführt wird. Das kann durch einen Technikverbund erreicht werden, wie in den Abschnitten 4.7, 4.7.8, , 4.7.11 und 4.7.12) beschrieben. Der Wartungsaufwand wird ggf. erhöht, obwohl die modernsten Verfahren an sich schon intensivere (on-line) Wartung erfordern. Geeignete Methoden zur Überwachung des Metallanstiegs werden in Abschnitt 5.1.6.5 behandelt, weitere Wartungsmethoden finden sich in Abschnitt 5.1.7.

[25] Gilt höchstens beim Hartverchromen, beim normalen dekorativen Verchromen liegt dieser Wert bei >10 %

Wenn alle Stoffe mit dem Spülwasser zurückgeführt werden, ist der Stoffkreislauf in dieser Prozessstufe der Anlage geschlossen (siehe Abschnitt 4.7.11). Die Kreislaufschließung bezieht sich jeweils auf die Prozesschemie einer Stufe in der Anlage, nicht auf gesamte Anlagen oder den Gesamtbetrieb.

Es ist BVT, den Stoffkreislauf der folgenden Verfahrensstufen zu schließen:

- Sechswertiges Hartverchromen
- Kadmieren.

Der Stoffkreislauf lässt sich für Prozesschemikalien schließen, wenn eine passende Kombination von Techniken, wie etwa Gegenstromspülen, Ionenaustausch, Membrantechniken und Verdunstung, eingesetzt werden, (siehe Abschnitt 4.7.11).

Geschlossener Kreislauf bedeutet nicht Abwasserfreiheit, weil geringe Mengen Abwasser bei der Behandlung der Prozesslösung und dem Spülwasserkreislauf anfallen (wie etwa bei der Regeneration der Ionenaustauscher). In Wartungsperioden könnte es vorkommen, dass der Kreislauf nicht geschlossen werden kann. Es können auch Abfall und abgesaugte Gase/Dämpfe entstehen. Abwasser kann auch aus anderen Behandlungsstufen der Anlage anfallen.

Mit dem Schließen des Stoffkreislaufs wird für die Rohstoffe ein hoher Nutzungsgrad erreicht, insbesondere kann/können

- der Rohstoff- und Wasserverbrauch (und damit die Kosten) gesenkt werden,
- mit einer Technik direkt am Anfallort niedrige Emissionswerte erreicht werden,
- der Bedarf an einer end-of-pipe-Abwasserbehandlung (z. B. Entfernung des Nickels von Kontakten durch zyanidhaltiges Abwasser) verringert werden,
- der allgemeine Energieverbrauch abgesenkt werden, wenn das Verfahren in Verbindung mit der Verdunstung von Wasser anstelle von Kühlsystemen angewandt wird,
- der Verbrauch an Chemikalien gesenkt werden, die für die Behandlung rückgewonnener Stoffe hätten eingesetzt werden müssen, wenn der Austrag mit dem Abwasser abgeleitet worden wäre,
- der Verlust an Stoffen, wie etwa PFOS, reduziert werden.

Die Schließung des Stoffkreislaufs wurde bei einigen Verfahren erfolgreich erreicht und zwar beim

- Edelmetallbeschichten,
- Kadmieren,
- Vernickeln in Trommeln,
- Verkupfern, Vernickeln und sechswertigen Verchromen, dekorativ auf Gestellen,
- sechswertigen dekorativen Verchromen,
- sechswertigen Hartverchromen,
- Kupferätzen von gedruckten Schaltungen.

Einzelheiten finden sich in Abschnitt 4.7.11; für Nickel (mit Umkehrosmose) siehe Abschnitt 4.7.11.5; und für Chrom (mit Verdunster/Verdampfer) Abschnitt 4.7.11.6.

5.1.6.4 Recycling und Rückgewinnung

Nach dem Einsatz von Techniken zum Vorbeugen und Reduzieren (siehe Abschnitt 5.1.6.1) ist es BVT, (siehe Abschnitt 4.17.3),[26]

- Abfälle und Abwässer am Entstehungsort oder während der Abwasserbehandlung zu identifizieren und so zu trennen, dass eine Rückgewinnung oder Wiederverwendung der Wertstoffe erleichtert wird,
- Metalle aus dem Abwasser, wie in den Abschnitten 4.12 und 1.1.1 beschrieben, zurückzugewinnen oder zu recyceln,
- Stoffe extern wiederzuverwenden, wenn Qualität und Quantität es erlauben, wie z. B. eine Suspension von Aluminiumhydroxid aus der Oberflächenbehandlung von Aluminium zur Fällung von Phosphat, um reduzierte Emissionswerte im Ablauf kommunaler Kläranlagen zu erreichen,
- Stoffe extern zurückzugewinnen, wie z. B. Phosphorsäure und Chromsäure, verbrauchte Ätzlösungen usw.,
- Metalle extern zurückzugewinnen.

Der Gesamtwirkungsgrad lässt sich durch externes Recycling noch steigern. Allerdings sind externe Verwertungspfade durch die TWG weder bewertet noch auf ihre Nebenwirkungen oder Rückgewinnungswirkungsgrade hin untersucht worden.

5.1.6.5 Weitere Techniken zur Optimierung der Rohstoffverwendung

Unterschiedliche Stromausbeuten an den Elektroden
Beim Galvanisieren ist die anodische Stromausbeute höher als die an der Kathode, weshalb der Metallgehalt im Elektrolyten stetig ansteigt. Aus diesem Grunde ist es BVT, den Metallgehalt entsprechend der Elektrochemie durch folgende Maßnahmen (siehe Abschnitt 4.8.2) zu steuern:

- Metallauflösung außerhalb des Behandlungsbehälters und Verwenden von unlöslichen Anoden. Gegenwärtig wird dieses Verfahren bei der alkalisch-zyanidfreien Verzinkung eingesetzt
- Austausch einer gewissen Anzahl löslicher Anoden gegen Membrananoden mit eigener Stromversorgung und –regelung. Membrananoden sind zerbrechlich, weshalb es wohl nicht möglich ist, sie in Lohngalvaniken einzusetzen, wo Form und Abmessung der zu behandelnden Werkstücke ständig wechseln (und beim Anstoßen an die Anoden diese zerbrechen)
- Verwenden von unlöslichen Anoden, wo diese Technik erprobt ist

5.1.7 Allgemeine Wartung der Prozesslösung

Es ist BVT, die Standzeit von Prozesslösungen bei gleichzeitigem Erhalt der Behandlungsqualität zu verlängern, insbesondere, wenn die Stoffkreislaufschließung im Prozess nahezu oder schon erreicht ist (siehe Abschnitt 5.1.6.3), indem

- kritische Kontrollparameter bestimmt werden und
- sie durch das Entfernen störender Verunreinigungen innerhalb eines annehmbaren Bereichs gehalten werden.

Passende Prozesse sind in den Abschnitten 4.10 und 4.11 beschrieben.

[26] Es sei darauf hingewiesen, dass nicht alle Optionen gleichzeitig einsetzbar sind, sondern einander z. T. ausschließen. Anm. d. Ü.

5.1.8 Abwasseremissionen

Eine Übersicht über verschiedene Techniken enthält Abschnitt 4.16. Spezielle BVT für Abwasserbehandlung und -ableitung sind im folgenden aufgeführt.

5.1.8.1 Minimieren von Abwasserströmen und der zu behandelnden Stoffe

Es ist BVT, den gesamten Wasserverbrauch in allen Prozessen zu minimieren, es sind jedoch örtliche Gegebenheiten zu beachten, die das Reduzieren der Wassermenge eingrenzen, weil der Gehalt an schwer zu beandelnden Anionen ansteigt, siehe Abschnitt 5.1.5.

Es ist BVT, Stoffverluste auszuschließen oder zu minimieren, dies gilt insbesondere für prioritäre Stoffe, siehe Abschnitt 4.6 und 4.7 (siehe auch die Techniken, die den Wasser- und Rohstoffverbrauch sowie das Schließen von Stoffkreisläufen betreffen, Abschnitt 5.1.6.3). Der Ersatz und/oder der Umgang mit gewissen gefährdenden Stoffen ist in Abschnitt 5.2.5 beschrieben.

5.1.8.2 Untersuchen, Erkennen und Trennen problematischer Abwasserströme

Es ist BVT, beim Wechsel von Typ und Bezugsquelle, Prozesslösungen vor dem Einsatz in der Produktionsanlage daraufhin zu untersuchen, welchen Einfluss dieser Wechsel auf die hauseigene Abwasserbehandlungsanlage hat (wie in Abschnitt 4.16.1 beschrieben). Sollte die Untersuchung ein potentielles Problem aufzeigen, muss entweder

- auf den Wechsel der Prozesslösung verzichtet, oder
- das Abwasserbehandlungssystem an die neuen Gegebenheiten angepasst werden.

Es ist BVT, solche Abwasserströme zu erkennen, zu trennen und getrennt zu behandeln, deren Behandlung zusammen mit anderen Strömen Probleme aufwirft (siehe Abschnitte 4.16.1 und 4.16.2), z. B.:

- Öle und Fette (Abschnitt 4.16.3)
- Zyanide (Abschnitt 4.16.4)
- Nitrite(Abschnitt 4.16.5)
- Chromate (CrVI) (Abschnitt 4.16.6)
- Komplexbildner (Abschnitt 4.16.8)
- Kadmium (Anmerkung: Während PARCOM [12, PARCOM, 1992] empfiehlt, Kadmiumströme separat zu behandeln, ist es BVT, Kadmiumprozesse im geschlossenen Kreislauf abwasserfrei zu betreiben, siehe Abschnitt 5.1.6.3).

5.1.8.3 Abwasserableitung

Es ist BVT, Abwasser gemäß Abschnitt 1.1.1 zu überwachen und abzuleiten.

Die in Tabelle 5.2 genannten Emissionswerte sind in einer Reihe von Anlagen erreicht worden. Sie sind den Abschnitten 3.3.1 und Tabelle 3.20 entnommen und lassen erkennen, was mit einer Kombination von prozessintegrierten BVTechniken, die in den Abschnitten 4.5 bis 4.12 und in Abschnitt 4.16 sowie im BREF für Abwasser- und Abgas-Behandlung/Management [87, EIPPCB,] beschrieben sind, erreicht werden kann. BVT für den Ersatz weniger gefährdender Stoffe und Prozesse sind in Abschnitt 5.2.5 aufgeführt und werden in Abschnitt 4.9 behandelt.

Für die jeweilige Anlage sind diese Konzentrationsangaben im Zusammenhang mit den Abgabemengen (der Abwasserfracht), der technischen Spezifikation der Anlage, z. B. dem Durchsatz, und anderen BVT, speziell mit den Maßnahmen zum Reduzieren des Wasserverbrauchs zu betrachten. Insbesondere sei darauf hingewiesen, dass die Maßnahmen zum Reduzieren der Abwassermenge auch zur Reduzierung der Fracht beitragen.

Wenn jedoch ein Punkt erreicht ist, an dem diedann erhöhte Salzkonzentration auch die Löslichkeit der Metalle, wie Zink, erhöht, kann die Reduzierung der Abwassermenge den gegenteiligen Effekt haben (siehe Abschnitte 3.3.1 und 5.1.5.1).
Aus Abschnitt 3.3.1 geht hervor, dass die niedrigen Werte in bestimmten Anlagen regelmäßig erreicht werden, aber mit 100 %iger Sicherheit in der normalen betrieblichen Praxis nicht erwartet werden können.

Wenn die BVT ggf. für einen Parameter optimiert wird, muss das auf andere Parameter nicht zutreffen (z. B. können die Flockenbildung und das Absetzverhalten für die Metalle im Abwasser insgesamt, nicht aber für ein einzelnes Metall optimiert werden). Das heißt, dass die niedrigsten Werte nicht in allen Fällen gleichzeitig erreicht werden können. Abhängig vom Standort und den zu behandenden Stoffen kann ggf. eine separate Behandlung notwendig werden.

Die mit Emissionswerten zusammenhängenden BVT gelten für Proben, deren Zusammensetzung dem täglichen Betrieb entspricht.

Es ist zu beachten, dass für die einzelnen Anlagen nur die jeweils relevanten Stoffe in Betracht zu ziehen sind (d. h., diejenigen, die in den Prozessen eingesetzt werden und somit aus den Prozessen ausgetragen werden).

Emissionswerte aus einigen Anlagen, in denen eine Reihe von BVT eingesetzt sind Die Werte gelten für Zusammensetzungen des täglichen Betriebs, vor der Analyse nicht gefiltert, Probenentnahme nach der Behandlung, vor jeglicher Verdünnung mit Kühl- oder Leitungswasser				
	Gestelle, Trommeln, kleine Bandanlagen, Automobil, gedruckte Schaltungen und andere Aktivitäten, außer große Bandanlagen		**Große Bandanlagen**	
Alle Werte in mg/l	**Ablaufwerte in das öffentliche Kanalnetz oder in Oberflächengewässer**	**Zusätzliche Ablaufwerte, nur für Direkteinleiter in Oberflächengewässer**	**Zinn oder ECCS**	**Zn oder Zn-Ni**
Ag	0.1 – 0.5			
Al		1 – 10		
Cd	0.1 – 0.2			
CN frei	0.01 – 0.2			
Cr(VI)	0.1 – 0.2		0.0001 – 0.01	
Cr gesamt	0.1 – 2.0		0.03 – 1.0	
Cu	0.2 – 2.0			
F		10 – 20		
Fe		0.1 - 5	2 - 10	
Ni	0.2 - 2.0			
Phosphat als P		0.5 - 10		
Pb	0.05 - 0.5			
Sn	0.2 - 2		0.03 - 1.0	
Zn	0.2 - 2.0		0.02 - 0.2	0.2 - 2.2
COD		100 - 500	120 - 200	
HC gesamt		1 - 5		
VOX		0.1 - 0.5		
Schwebstoffe		5 - 30	4 - 40 (nur Oberflächengewässer)	

Tabelle 5.2: Emissionswertebereiche der Wasserabgabe aus einigen Anlagen, die mit verschiedenen BVT ausgerüstet sind

5.1.8.4 Techniken, mit denen Abwasserfreiheit erreicht werden kann

Für einen ganzen Betrieb kann Abwasserfreiheit erreicht werden, wenn eine ganze Reihe von Techniken eingesetzt werden, die in Abschnitt 4.16.12 behandelt worden sind.

Abwasserfreiheit ist nicht BVT, da sie im Allgemeinen mit hohem Energieverbrauch verbunden ist und Abfälle entstehen, die schwer zuentsorgen sind. Die für Abwasserfreiheit erforderliche Kombination von Techniken ist auch kapitalintensiv und mit hohen Betriebskosten verbunden. Sie werden in Sonderfällen aus ganz speziellen Gründen eingesetzt.

5.1.9 Abfall

Die BVT für Abfallminimierung sind in Abschnitt 5.1.5 aufgeführt, die für Stoffrückgewinnung und Abfallmanagement in Abschnitt 5.1.6.

5.1.10 Emissionen in die Atmosphäre

Was die VOC-Emissionen aus Anlagen zum Entfetten mit organischen Lösemitteln, wie Trichloräthylen und Methylenchlorid betrifft, siehe die Referenzdokumente (BREFs) für die Oberflächenbehandlung mit Lösemitteln [90, EIPPCB,], für Abwasser- und Abgas-Management/Behandlung in der Chemischen Industrie [87, EIPPCB,] und die Richtlinie für Lösemittelemissionen [97, EC, 1999]

In der Tabelle 5.3 sind Substanzen und Tätigkeiten, deren flüchtige Emissionen Auswirkungen auf die Umwelt haben sowie die Bedingungen aufgelistet, unter denen sie aus der Abluft entfernt werden müssen. In manchen Fällen beziehen sich diese Maßnahmen auf die für die Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz bestehenden Regelungen

Weitere Prozesse müssen ggf. auch abgesaugt werden; Beschreibungen für die einzelnen Prozesse sind in den Kapiteln 2 und 4 zufinden.

Wenn Absaugung vorgesehen ist, ist es BVT, die in Abschnitt 4.18.3 beschriebenen Techniken einzusetzen, um die abzusaugende Luftmenge zu minimieren.

Art der Lösung oder Tätigkeit	Abzusaugende Lösungen	
In jedem Fall:		
Zyanide		
Kadmium		
Sechswertiges Chrom mit einem oder mehreren der nebenstehenden Merkmale:	• Elektrolyt • beheizt oder warm • mit Lufteinblasung	
Nickelelektrolyte	Falls mit Lufteinblasung gearbeitet wird	
Ammoniak	Lösungen aus denen Ammoniak entweicht, entweder aus einer Ammoniakverbindung oder wenn es als Abbauprodukt gebildet wird	
Stauberzeugende Tätigkeiten, wie Polieren und Schleifen		
Verwenden unlöslicher Anoden	In allen Fällen entstehen Wasserstoff und Sauerstoff mit der Gefahr der Knallgasbildung.	
Saure Lösungen		
	Lösungen, die keine Absaugung benötigen	**Abzusaugende Lösungen**
Salpetersäureprozesse mit NO_X-Emissionen		Prozesse der Metalloberflächenbehandlung, aus denen voraussichtlich säurebildende Stickoxide jeglicher Art in die Atmosphäre entweichen: • Chemisches Glänzen von Aluminium • Glanzbrennen und Chemisches Glänzen von Kupferlegierungen • Salpetersäurebeizen, die auch Flusssäure enthalten können • in-situ-Reinigen mit Salpetersäure • Chemisches Strippen mit Salpetersäure
Beizen und Strippen mit Salzsäure (*Siehe hierzu auch das BREF-Dokument „Ferrous Metal Processing“, Kapitel D 5, wo eine Temperatur-, Konzentrations-Dampfdruckkurve für HCl aufgeführt ist)*	Technische Salzsäure entwickelt bei Raumtemperatur und Konzentrationen <15 % im allgemeinen keine Gase oder Dämpfe, die aus gesundheitlichen Gründen abgesaugt werden müssten	Salzsäure entwickelt bei höheren Konzentrationen und erhöhten Temperaturen beträchtliche Mengen Chlorgas und Salzsäuredämpfe, die aus gesundheitlichen und sicherheitstechnischen Gründen sowie wegen der Korrosionsgefahr am Arbeitsplatz abgesaugt werden müssen. (Technische Salzsäure enthält 31-36 % HCl, d. h., 1:1 verdünnte Lösung enthält etwa 15-18 % HCl. Höher konzentrierte Lösungen erfordern Absaugung.
Beizen und Strippen mit Schwefelsäure	Schwefelsäure unter 60 °C entwickelt im Allgemeinen keine Säurenebel, die aus gesundheitlichen oder sicherheitstechnischen Gründen abgesaugt werden müssten	Aus Schwefelsäure über 60 °C entweichen feine Säureaerosole, die aus gesundheitlichen und sicherheitstechnischen Gründen sowie wegen der Korrosionsgefahr am Arbeitsplatz abgesaugt werden müssen.
Flusssäurebeizen		In allen Anwendungsfällen
Alkalische Lösungen (Laugen)		
Aqueous alkaline cleaning	Alkalsche Reinigungschemikalien sind nicht flüchtig und müssen aus gesundheitlichen und sicherheitstechnischen Gründen oder wegen des örtlichen Umweltschutzes nicht abgesaugt werden	Aus alkalischen Reinigungslösungen über 60 °C können erhebliche Mengen Wasserdampf entweichen, die zur Vermeidung von Beeinträchtigungen der Mitarbeiter und zur Verhinderung von Korrosion abgesaugt werden können

Tabelle 5.3: Lösungen und Tätigkeiten, bei denen flüchtige Emissionen verhindert werden müssen

Die in Tabelle 5.4 genannten Emissionswerte sind in einer Reihe von Oberflächenbehandlungsanlagen erreicht worden. Sie sind dem Abschnitt 3.3.3 und der Table 3.28 entnommen und lassen erkennen, was mit einer Kombination von prozessintegrierten BVTechniken, die in Abschnitt 4.18 sowie im BREF für Abwasser und Abgas-Behandlung/Management [87, EIPPCB,] beschrieben sind. BVT für den Ersatz durch weniger gefährdende Stoffe und Prozesse sind in Abschnitt 5.2.5 aufgeführt und werden in Abschnitt 4.9. besprochen

Emissionen	Emissionswertbereiche für einige Anlagen mg/Nm³	Emissionswertbereiche für einige Großbandanlagen mg/Nm³	Einige Techniken, die geeignet sind, örtliche Umweltauflagen im Zusammenhang mit den Emissionswertbereichen zu erfüllen
Stickoxide (gesamt säurebildend als NO_2)	<5 – 500	n. g.	Mit Wäschern oder Adsorptionstürmen werden im Allgemeinen ca. 200 mg/l erreicht, mit alkalischen Wäschern auch Werte darunter
Flusssäure	<0.1 – 2	n. g.	Alkalische Wäscher
Salzsäure	<0.3 – 30	Verzinnen oder Verchromen (ECCS) 25 – 30	Wäscher mit normalem Wasser *Siehe Anmerkung 2*
SO_x als SO_2	1.0 – 10	n. g.	Gegenstromwäscher mit Füllkörpern, abschließend alkalischer Wäscher
Ammoniak als N - NH_3	0.1 – 10 Anm.: Wert stammt von stromloser Vernickelung. Keine Daten für die Herstellung gedruckter Schaltungen verfügbar	n. g.	Wäscher
Blausäure (HCN)	0.1 – 3.0	n. g.	Keine Lufteinblasung Prozesse mit niedriger Betriebstemperatur Zyanidfreie Prozesse Der untere Wertebereich lässt sich mit Alkaliwäschern erreichen
Zink	<0.01 – 0.5	Zink oder Zink-Nickel-Prozess 0.2 – 2.5	Wäscher *Siehe Anmerkung 2*
Kupfer	<0.01 – 0.02	n. g.	*Siehe Anmerkung 2*
Cr(VI) und – Verbindungen als Chrom	Cr(VI) <0.01 – 0.2 Gesamt Cr <0.1 – 0.2	n. g.	Ersatz von Cr(VI) durch Cr(III) oder chromfreie Techniken (siehe Abschnitt 5.2.5.7) Tropfenabscheider Wäscher oder Adsorptionsturm
Ni und seine Verbindungen als Nickel	<0.01 – 0.1	n. g.	Kondensation in einem Wärmetauscher Wäscher, ggf mit Alkalizusatz Filter *Siehe Anmerkung 2*
Feststoffpartikel	<5 – 30	Verzinnnen oder Verchromen (ECCS) 1 – 20	Bei trockenen Feststoffpartikeln kann ggf. eine Behandlung notwendig werden, wenn der untere Wertebereich ereicht werden soll, z. B. mit: Wäscher Zyklon Filter bei Nassprozessen lässt sich der untere Wertebereich durch Wäscher erreichen *Siehe Anmerkung 2*

Anmerkung 1: n. g. = *keine Werte genannt*
Anmerkung 2: unter gewissen Umständen werden die unteren Werte in manchen Betrieben ohne EoP erreicht

Tabelle 5.4: Bereiche für Emissionen in die Atmosphäre, die in einigen Anlagen erreicht werden

5.1.11 Lärm

Es ist BVT, wesentliche Lärmquellen und öffentliche Bereiche, die dem Lärm potentiell ausgesetzt sind, zu identifizieren. Es ist BVT, die Lärmentwicklung durch entsprechende Lärmschutzmaßnahmen zu reduzieren (siehe Abschnitt 4.19), wie z. B.durch:

- Effektiven Anlagenbetrieb, z. B. durch:
  - Schließen von Abschnittstoren
  - Minimiren der An- und Abtransportzeiten, siehe Abschnitt 4.18
- Bauliche Maßnahmen, wie Schallschluckhauben für große Ventilatoren oder Schallschluckräume für Anlagen, die starken Lärm verursachen oder im hohen Frequenzbereich arbeiten usw..

5.1.12 Grundwasserschutz und Stillegung des Standorts (der Betriebsstelle)

Es ist BVT, das Grundwasser zu schützen und das Stillegen des Standorts (der Betriebsstelle) dadurch zu unterstützen, dass

- bereits im Planungsstadium für eine neue Anlage oder einer Anlagennachrüstung die Umweltauswirkungen berücksichtigt werden, die von der endgültigen Stilllegung einer Anlage ausgehen, siehe Abschnitt 4.1.1 h).
- Materialien in abgegrenzten Bereichen aufbewahrt und die in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Techniken für Konstruktion, Bau, Unfallverhütung und Betrieb der Anlage eingesetzt werden,
- die Geschichte (soweit bekannt) der prioritären und gefährdenden Chemikalien in der Anlage aufgezeichnet und festgehalten wird, wo sie eingesetzt und gelagert werden (siehe Abschnitt 4.1.1.1).
- diese Aufzeichnungen in Übereinstimmung mit dem UMS (siehe Abschnitt 4.1.1) jährlich auf den neuesten Stand gebracht werden.
- die Informationen als Unterstützung bei der Stillsetzung der Anlage, der Entfernung der Anlage, der Gebäude und der Überbleibsel vom Standort genutzt werden, siehe Abschnitt 4.1.1 h).
- Hilfsmaßnahmen ergriffen werden, um eine mögliche Verschmutzung des Grundwassers und des Bodens zu vermeiden (siehe Abschnitt 4.1.1).

5.2 BAT für bestimmte Prozesse

Die in Abschnitt 5.1 behandelten Allgemeinen BVT gelten auch für Gestell-, Trommel- und Handanlagen ebenso, wie die folgenden BVT für bestimmte Prozesse.

5.2.1 Gestellbehängung

In Gestellanlagen ist es BVT, die Teile so aufzuhängen, dass sie beim Transprt nicht von den Gestellen fallen und die Gestelle so zu dimensionieren, dass die beste Stromverteilung erreicht wird, siehe Abschnitt 4.3.3.

5.2.2 Gestellanlagen – Reduzieren des Austrags

Es ist BVT, den Elektrolytaustrag in Gestellanlagen durch eine Kombination folgender Techniken zu verhindern (siehe Abschnitt 4.6.3 und individuelle Hinweise):

- Die Werkstücke sind in einem Winkel und schöpfende Teile mit der Öffnung nach unten aufzuhängen, so dass die Flüssigkeit ablaufen kann
- Die Abtropfzeit nach dem Ausheben der Gestelle ist zu maximieren. Richtwerte für Gestell-Abtropfzeiten sind in Tabelle 4.2: angegeben. Die angegebenen Abtropfzeiten werden eingeschränkt durch
  - die Art der Prozesslösung,
  - die geforderte Oberflächenqualität (lange Abtropfzeiten können zum Antrocknen der Prozesslösung auf den Teilen führen),
  - die zur Verfügung stehende Taktzeit (Umlaufzeit) der Transportwagen
- Die Gestelle sind regelmäßig zu inspizieren und zu warten um zu vermeiden, dass Prozesslösung in Spalten und Rissen der Gestellisolierung verschleppt wird und sicherzustellen, dass ihre hydrophoben Eigenschaften erhalten bleiben
- Mit dem Kunden ist zu vereinbaren, dass die Teile so gestaltet werden, dass sie möglichst wenig Prozesslösung austragen und wo notwendig, mit Ablauflöchern versehen werden
- Über den Rändern benachbarter Behälter sind Dachabdeckungen mit einer Neigung entgegen der Transportrichtung anzubringen
- Mit Einrichtungen zum Sprühspülen, zur Ausbildung von Sprühnebeln oder zum Luftabblasen über dem Arbeitsbehälter können Prozesslösungen direkt in diesen zurückgeführt werden (siehe Abschnitte 4.6.6 und 4.7.5). Dies wird eingeschränkt durch:
  - die Art der Prozesslösung,
  - die geforderte Qualität

Beim Sprühspülen kann es zum Übersprühen kommen, beim Abblasen zu Aerosolbildung, zu zu schneller Trocknung und Fleckenbildung. Das wiederum kann verhindert werden durch

- Sprühspülen in einem Behälter,
- Niederdrucksprühen (Schwallspülen).

Möglicherweise können sich in Aerosolen Legionellen bilden, was aber durch entsprechende Konstruktion der Ausrüstung und deren Wartung verhindert werden kann

5.2.3 Trommelanlagen – Reduzieren des Austrags

Es ist BVT den Elektrolytaustrag in Trommelanlagen durch eine Kombination der folgenden Techniken zu verhindern (siehe Abschnitt 4.6.4):

- Die Trommeln sind aus glattem, hydrophoben Kunststoff herzustellen und regelmäßig auf Verschleiß, Hinterschneidungen und Grate hin zu überprüfen, die zu erhöhtem Austrag von Prozesslösung führen können
- Es ist sicherzustellen, dass der Perforationsquerschnitt im Verhältnis zur Wanddicke groß genug ist, um eine Kapillarwirkung zu minimieren
- Es ist sicherzustellen, dass der Perforationsanteil in der Trommelwandung bei ausreichender mechanischer Festigkeit so hoch wie möglich ist, damit die Prozesslösung gut auslaufen kann
- Statt einer Perforation sind Siebstopfen zu verwenden (soweit dies bei schwereren Werkstücken möglich ist).

Beim Ausheben der Trommeln ist es BVT, den Austrag von Prozesslösung zu verhindern durch

- langsames Ausheben, siehe Tabelle 4.3,
- Unterbrechen der Trommeldrehung während der Abtropfzeit,
- Innenspülen (durch ein perforiertes Rohr im Innern der Trommel),

- Anbringen von Dachabdeckungen über den Rändern benachbarter Behälter mit Dachneigung entgegen der Transportrichtung,
- Neigen des Trommelkörpers, wo dies möglich ist.

Richtwerte für Trommel-Abtropfzeiten sind in Tabelle 4.3 angegeben.

Es ist zu beachten, dass beim Anwenden dieser Techniken der Austrag vermindert und die Rückführung mit dem Spülwasser der ersten Spüle noch verbessert wird (siehe Abschnitte 5.1.5 und 5.1.6).

5.2.4 Handanlagen

Es ist BVT, bei Handanlagen folgendes zu beachten:

- Anwenden der in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Aufstecktechniken für Gestelle
- Steigern der Austragsrückführrate durch Anwenden der in den Abschnitten 5.1.5, 5.1.6 sowie 5.2.2 und 5.2.3 beschriebenen Techniken
- Anbringen eines Stützrahmens über jeder Arbeitsstation zum Aufhängen der Gestelle oder Trommeln, damit die erforderliche Abtropfzeit eingehalten und die Wirksamkeit des Sprühspülens gesteigert werden können, siehe Abschnitte 4.7.6 und 5.1.5.4.

5.2.5 Ersetzen und/oder Überwachen von überwachungsbedürftigen Stoffen

Es ist allgemein BVT, anstatt gefährlicher, weniger gefährliche Stoffe einzusetzen (siehe Abschnitt 4.9).

Die speziellen Fälle, in denen weniger gefährliche Stoffe und/oder Prozesse eingesetzt werden können sind unten aufgeführt. Für die Fälle, wo ein gefährlicher Stoff eingesetzt werden muss, sind unten ebenfalls Techniken zum Minimieren der Einsatzmengen und Stoffemissionen beschrieben. In einigen Fällen steht dies im Zusammenhang mit einer Verbesserung des Prozesses und/oder der Minimierung des Stoffverbrauchs und der Emissionen.

5.2.5.1 EDTA

Es ist BVT, EDTA und andere starke Komplexbildner zu vermeiden und durch eine der folgenden Maßnahmen zu ersetzen:

- Einsatz biologisch abbaubarer Ersatzstoffe, wie die auf Glykolsäurebasis (siehe Abschnitt 4.9.1)
- Anwendung alternativer Fertigungsverfahren, wie Direktmetallisieren beim Herstellen gedruckter Schaltungen (siehe Abschnitt 4.15)

Wo EDTA eingesetzt wird, ist es BVT,

- die Belastung der Umwelt durch Stoff- und Wasserspartechniken zu vermindern (siehe Abschnitte 5.1.5 und 5.1.6),
- sicherzustellen, dass kein EDTA ins Abwasser gelangt und zwar durch Anwendung der in Abschnitt 4.16.8 beschriebenen Behandlungstechniken.

Zyanid ist ebenfalls ein starker Komplexbildner, der in Abschnitt 5.2.5.3 behandelt wird.

5.2.5.2 PFOS (Perfluorooktansulfonat)

Die Möglichkeiten, PFOS zu ersetzen sind sehr begrenzt, wobei insbesondere Gesundheits- und Sicherheitsfaktoren eine wichtige Rolle spielen.

Wo PFOS eingesetzt wird, ist es BVT, die Einsatzmenge durch folgende Maßnahmen zu minimieren:

- Überwachen und Steuern der Zugaben von Stoffen, die PFOS enthalten und durch Messen der Oberflächenspannung der Lösung (siehe Abschnitt 4.9.2)
- Verringern der Emissionen in die Luft durch Schwimmkörper auf der Elektrolytoberfläche (siehe Abschnitt 4.4.3)
- Steuern der Emissionen gefährdender Nebel in die Atmosphäre, wie in Abschnitt 4.18 beschrieben.

Wo PFOS eingesetzt wird ist es BVT, seine Emission in die Umwelt durch Sparmaßnahmen, wie etwa Stoffkreislaufschließung, zu minimieren, siehe Abschnitt 5.1.6.3.

In Anodisieranlagen ist es BVT, PFOS-freie Netzmittel zu verwenden, siehe Abschnitt 4.9.2

In anderen Prozessen ist es BVT, danach zu trachten, PFOS zu eliminieren. Die Grenzen dieser Möglichkeiten sind in den nachfolgend genannten Abschnitten besprochen:

- Einsatz PFOS-freier Prozesse: Ersatz bei der alkalisch zyanidfreien Verzinkung siehe Abschnitt 4.9.4.2 und bei sechswertigen Verchromungsverfahren siehe Abschnitt 4.9.6
- Einhausen der Anlage oder der entsprechenden Arbeitsstation in automatischen Anlagen, siehe Abschnitte 4.2.3 und 4.18.2.

5.2.5.3 Zyanide

Es ist nicht möglich, Zyanide in allen Anwendungsfällen zu ersetzen, siehe Tabelle 4.9. Wo zyanidische Lösungen im Einsatz sind ist es BVT, die zyanidischen Verfahrensstufen im geschlossenen Stoffkreislauf zu betreiben, siehe Abschnitt 5.1.6.3.

Die zyanidische Entfettung ist nicht BVT (siehe Abschnitte 4.9.5 und 4.9.14).

Wenn zyanidische Elektrolyte bewegt werden müssen, ist es nicht BVT, Lufteinblasung einzusetzen, da dadurch die Karbonatbildung erhöht wird (siehe Abschnitt 5.1.3)

5.2.5.4 Zyanidische Verzinkung

Es ist BVT, zyanidische Elektrolyte durch die folgenden zu ersetzen (siehe Abschnitt 4.9.4):

- Sauer Zink wegen seiner optimalen Energieausbeute, den verringerten Emissionen in die Umwelt und wegen der hochglänzenden dekorativen Schichten (siehe Abschnitt 4.9.4.3)
- Alkalisch zyanidfreies Zink, wo es auf die Schichtdickenverteilung ankommt (siehe Abschnitt 4.9.4.2, aber bitte zu beachten, dass es PFOS enthalten kann, siehe Abschnitt 5.2.5.2)

5.2.5.5 Zyanidische Verkupferung

Es ist BVT, zyanidische Kupferelektrolyte durch saure oder Kupferpyrophosphat-Elektrolyte zu ersetzen (siehe Abschnitt 4.9.5), mit Ausnahme von

- Anschlagverkupferung auf Stahl, Zinkdruckguss, Aluminium und Aluminium-legierungen,
- den Fällen, wo auf die Anschlagverkupferung auf Stahl oder andere Grundwerkstoffe eine Verkupferung folgt.

5.2.5.6 Verkadmen

Es ist BVT, das Verkadmen im geschlossenen Stoffkreislauf zu betreiben, siehe Abschnitt 5.1.6.3.

Es ist BVT, das Verkadmen in getrennten, abgeschotteten Bereichen durchzuführen und die Emissionen ins Abwasser getrennt zu überwachen.

5.2.5.7 Sechswertige Verchromung

Der Ersatz für sechswertiges Chrom wird in Abschnitt 4.9.8 und noch detaillierter in Anhang 8.10 behandelt. Die BVT sind in den folgenden Abschnitten beschrieben. Es gibt für Ersatzlösungen allgemeine Beschränkungen: Dreiwertiges Chrom wurde bisher nicht in wirtschaftlichem Maßstab in Großanlagen zur Stahlbeschichtung angewandt und kann auch nicht für die Hartverchromung eingesetzt werden. Chromsäure wird begrenzt beim Anodisieren, hauptsächlich für Raumfahrtzwecke, bei Teilen der Elektronik und anderen speziellen Anwendungen eingesetzt. Hier gibt es keinen Ersatz.

5.2.5.7.1 Dekorative Verchromung

Bei dekorativen Beschichtungen ist es BVT, sechswertiges Chrom zu ersetzen und zwar entweder

- durch Verchromung mit dreiwertigem Chrom. Wo eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit gefordert wird, kann dies durch dreiwertige Verchromung bei dickerer Unternickelung und/oder durch eine organische Passivierung (bei Cr(III)-Elektrolyten auf Chloridbasis, siehe Abschnitt 1.1.1.1, und bei Cr(III)-Elektrolyten auf Sulfatbasis, siehe Abschnitt 4.9.8.4) erreicht werden,

oder

- durch eine chromfreie Technik, wie etwa Zinn-Kobalt (siehe Abschnitt 4.9.9), wo es die Spezifikation erlaubt.

Allerdings kann es auf der Anlagenseite Gründe für den Einsatz von sechswertigem Chrom für dekorative Beschichtungen geben, wie etwa dann, wenn es die Kundenspezifikation aus folgenden Gründen erfordert:

- Farbe
- Hohe Korrosionsbeständigkeit
- Härte oder Verschleißfestigkeit

Es ist nicht BVT, dreiwertige Chromelektrolyte zur Beschichtung von Stahl in großen Bandanlagen einzusetzen, weil sie technisch nicht erprobt sind. Bei der Elektrolytzusammensetzung ist es wahrscheinlich, dass die Stromausbeute unter der für die Bandgeschwindigkeit notwendigen liegt.

Beschichtungssysteme wie die für sechswertige Verchromung stellen eine beachtliche Investition dar und beinhalten spezielle Ausrüstungen, wie etwa Anoden, und Elektrolyte. Der Elektrolyt kann nicht für einzelne Kundenchargen gewechselt werden. Allerdings lässt sich die Menge sechswertigen Chroms durch Einsatz einer Kaltverchromungstechnik (siehe Abschnitt 4.9.8.2) minimieren und dort, wo mehrere Anlagen für dekorative Beschichtungen am Standort vorhanden sind, besteht die Möglichkeit, eine oder mehrere Anlagen mit sechswertigem Elektrolyt, die anderen mit dreiwertigem Elektrolyt zu betreiben.

Wenn auf dreiwertige Chrom- oder andere Elektrolyte umgestellt wird ist es BVT, zu prüfen, ob die darin enthaltenen Komplexbildner bei der Abwasserbehandlung stören, siehe Abschnitt 5.1.8.2.

5.2.5.7.2 Sechswertige Verchromung

Bei der sechswertigen Verchromung ist es BVT,

- die Emissionen in die Atmosphäre durch eine oder eine Kombination mehrerer der folgenden Maßnahmen zu reduzieren (siehe Abschnitt 4.18):
  - Abdecken der Behandlungslösung während der Behandlung, entweder mechanisch oder manuell, insbesondere dann, wenn die Behandlungszeit lang ist oder in Betriebspausen
  - Entfernen der Chromnebel aus der Abluft im Verdunster des Systems zum Schließen des Stoffkreislaufs.
  - Stoffe, die den Galvanisierprozess stören können, müssen entfernt werden; das erfolgt üblicherweise aus dem Kondensat, bevor es zurückgeführt wird oder bei der Elektrolytwartung, (siehe Abschnitt 4.7.11.6)
  - Wenn die Werkstücke in ausreichendem Maße gleiche Größe haben, sind neue Anlagen und solche, die umgerüstet werden ganz oder zumindest deren Verchromungstrakt einzuhausen (siehe Abschnitt 4.2)
- sechswertige Chromelektrolyte im geschlossenen Kreislauf zu betreiben (siehe Abschnitte 4.7.11.6 und 5.1.6.3). Das stellt sicher, dass PFOS und Cr(VI) im Elektrolyten erhalten bleiben.

5.2.5.7.3 Chromkonversionsschichten (Passivierung)

Die Reduzierung von Cr(VI)-Passivierungen ist durch die Alfahrzeugrichtlinie und die Elektro- und Elektronik-Gesetzgebung vorangetrieben worden [98, EC, 2003, 99, EC, 2000]. Allerdings war zum Zeitpunkt der Bearbeitung dieses BREF-Dokuments (2004) von den Mitgliedern der TWG berichtet worden, dass die auf dem Markt befindlichen Alternativen neu seien und deshalb keine BVT festgelegt werden konnte. Dreiwertige Chrom-Passivierungen können eingesetzt werden, haben aber einen bis zu zehnfachen Gehalt an Chrom und einen höheren Energiebedarf. Ohne zusätzliche Beschichtungen erreichen sie nicht die Korrosionsbeständigkeit der Braun-, Oliv- oder Schwarzpassivierungen, die mit Cr(VI)-Lösungen erhalten werden. Für chromfreie Passivierungssysteme lagen zu wenig Informationen vor, außerdem können sie für die Umwelt schädliche Stoffe enthalten.

5.2.5.7.4 Phosphorchromatschichten

Es ist BVT, sechswertige Chromsysteme durch solche zu ersetzen, die frei von Cr(VI) sind, siehe Abschnitt 4.9.12.

5.2.6 Ersatz für (mechanisches) Polieren

Es ist BVT, saure Verkupferung an Stelle mechanischen Polierens einzusetzen, allerdings ist das technisch nicht immer möglich. Die höheren Kosten können durch den Aufwand für Staub- und Lärmminderung ausgeglichen werden, siehe Abschnitt 4.9.13.

5.2.7 Ersatz und Auswahl von Entfettungen

Galvanikbetriebe, insbesondere Lohngalvaniken, sind in der Regel von ihren Kunden nicht genügend über die Art der auf den Werkstücken oder Substraten befindlichen Öle und Fette informiert. Es ist BVT, mit dem Kunden oder Vorfertiger zusammenzuarbeiten, (siehe Abschnitt 4.3.2) um

- die Menge an Öl und Fett zu minimieren und/oder
- Öle, Fette oder Systeme so zu wählen, dass der Einsatz umweltfreundlicher Verfahren möglich ist.

Es ist BVT, in Fällen starker Beölung mechanische Verfahren, wie etwa das Zentrifugieren (Abschnitt 4.9.14.1) oder Luftmesser (Abschnitt 4.9.15) zum Entfernen des Öls einzusetzen. Alternativ können große Werkstücke, Teile mit hohen Qualitätsanforderungen und/oder besonders hochwertige Teile von Hand abgewischt werden (siehe Abschnitt 4.9.15).

5.2.7.1 Zyanidische Entfettung

Es ist BVT, zyanidische Entfettungen durch andere Technik(en) zu ersetzen, siehe Abschnitte 5.2.5.3 und 4.9.5.

5.2.7.2 Lösemittelentfettung

Die Lösemittelentfettung kann in diesem Industriezweig in nahezu allen Fällen durch andere Systeme ersetzt werden (siehe Abschnitt 4.9.14 und speziell 4.9.14.2), da die nachfolgende Behandlung in wässrigen Lösungen erfolgt und deshalb keine Kompatibilitätsprobleme auftreten. Es kann örtlich auf der Anlagenebene Gründe für den Einsatz von Lösemittelentfettung geben, z. B. wenn

- durch ein wässriges System die Teileoberfläche beschädigt werden könnte,
- ein spezieller Kunde spezielle Qualitätsforderungen stellt.

5.2.7.3 Entfetten in wässriger Lösung

Es ist BVT, bei wässrigen Entfettungslösungen den Chemikalien- und Energieverbrauch zu reduzieren, indem Systeme mit langer Standzeit eingesetzt werden, die regeneriert oder kontinuierlich innerhalb oder außerhalb der Anlage gewartet werden (siehe Abschnitte 4.9.14.4, 4.9.14.5 und 4.11.13).

5.2.7.4 Hochleistungsentfettung

Bei hohen Anforderungen an die Reinigung und Entfettung ist es BVT, entweder eine Kombination von Techniken (siehe Abschnitt 4.9.14.9), oder spezielle Techniken, wie Trockeneis- oder Ultraschallreinigung (siehe Abschnitte 4.9.14.6 und 4.9.14.7) einzusetzen.

5.2.8 Wartung von Entfettungslösungen

Um den Stoff- und Energieverbrauch zu reduzieren, ist es BVT, eine oder eine Kombination von Techniken zum Warten und Verlängern der Standzeit von Entfettungslösungen einzusetzen. Entsprechende Techniken sind in Abschnitt 4.11.13 aufgeführt.

5.2.9 Beizen und andere stark saure Lösungen – Techniken zur Standzeitverlängerung und Rückgewinnung der Lösungen

Wo Beizsäure in großer Menge verbraucht wird ist es BVT, die Standzeit der Säure durch eine der in Abschnitt 4.11.14 aufgeführten Techniken oder, im Falle elektrolytischer Beizen, deren Standzeit durch den Einsatz einer Elektrolyse zum Entfernen von Fremdmetallen und zur Oxidation organischer Stoffe zu verlängern, (siehe Abschnitt 4.11.8).

Beizen und andere starke Säuren können auch extern zurückgewonnen oder wiederverwendet werden, siehe Abschnitte 4.17.3 und 5.1.6.4; das muss aber nicht in allen Fällen BVT sein.

5.2.10 Rückgewinnen sechswertiger Chromlösungen

Es ist BVT, sechswertiges Chrom nur in konzentrierten und teuren Lösungen, wie Schwarzchromatierungen, die Silber enthalten, zurück zu gewinnen. Entsprechende Techniken, wie etwa Ionenaustausch und Membranelektrolyse, die in einem normalen Maßstab in der Galvanoindustrie eingesetzt werden, sind in den Abschnitten 4.10, 4.11.10 und 4.11.11 aufgeführt. Für andere Lösungen liegen die Ansatzkosten mit neuen Chemikalien bei nur 3 bis 4 €/l. (*Vermutlich gemeint pro100 l* Anm. d. Ü.)

5.2.11 Anodisieren

Zusätzlich zu den allgemeinen BVT, gelten alle relevanten, oben beschriebenen speziellen BVT für Prozesse und Chemikalien auch für das Anodisieren. Darüber hinaus gelten die folgenden BVT speziell für das Anodisieren:

- Wärmerückgewinnen: Es ist BVT, die Wärme aus Sealinglösungen durch eine der in Abschnitt 4.4.3 beschriebenen Techniken zurück zu gewinnen
- Rückgewinnen von Natronlaugebeizen: Es ist BVT, Natronlaugebeizen zurück zu gewinnen (siehe Abschnitt 4.11.5) falls
  - Natronlauge in großen Mengen gebraucht wird,
  - keinerlei Zusätze benötigt werden, um das Fällen von Aluminium zu verhindern,
  - die gebeizte Oberfläche den Spezifikationen entspricht
- Kreislaufspülen: Es ist nicht BVT beim Anodisieren Kreislaufwasser aus einer Ionenaustauschanlage zum Spülen einzusetzen, da die entfernten Chemikalien die gleiche Wirkung auf die Umwelt haben und in gleicher Menge anfallen, wie die für die Regeneration nötigen Chemikalien
- Einsatz PFOS-freier Netzmittel (siehe Abschnitt 5.2.5.2)

5.2.12 Bandanlagen – Großanlagen für Stahlband

Zusätzlich zu den in Abschnitt 5.1 beschriebenen allgemeinen BVT, gelten alle relevanten BVT für Prozesse und Chemikalien (wie in den Anschnitten 5.1 und 5.2 beschrieben) auch für große Bandanlagen. Die folgenden BVT gelten speziell für die Bandbehandlung:

- Einsatz von Echtzeit-Prozesssteuerung, um eine fortlaufende Prozessoptimierung zu erreichen (siehe Abschnitt 4.1.5)
- Einsatz energiesparender Motoren bei Ersatzbedarf oder in neuen Ausrüstungen, Anlagen und Betriebseinrichtungen (siehe Abschnitt 4.4.1.3)
- Einsatz von Abquetschrollen, um Austrag von Prozesslösung und Verdünnung von Prozesslösung durch eingetragenes Spülwasser zu vermeiden (siehe Abschnitte 4.6 und 4.14.5)
- Polwechsel in regelmäßigen Abständen beim elektrolytischen Entfetten und elektrolytischen Beizen (siehe Abschnitt 4.8.3)
- Minimieren des Ölverbrauchs durch Einsatz eines eingehausten elektrostatischen Beölers (siehe Abschnitt 4.14.16)
- Optimieren des Abstands von Anode zu Kathode in elektrolytischen Prozessen (siehe Abschnitt 4.14.12)
- Optimieren der Übertragungsleistung der Leitrollen durch Polieren (siehe Abschnitt 4.14.12)
- Einsatz von Kantenpoliereinrichtungen, um den Metallauftrag an den Bandkanten zu entfernen (siehe Abschnitt 1.1.1)
- Einsatz von Abschirmmasken, um bei nur einseitiger Beschichtung die Metallabscheidung auf der Rückseite des Bandes zu verhindern (siehe Abschnitt 4.14.15).

5.2.13 Gedruckte Schaltungen

Zusätzlich zu den in Abschnitt 5.1 beschriebenen allgemeinen BVT, gelten alle relevanten BVT für Prozesse und Chemikalien (wie in den Anschnitten 5.1 und 5.2 beschrieben) auch für die Herstellung von gedruckten Schaltungen. Die folgenden BVT gelten speziell für die Herstellung gedruckter Schaltungen:

- Spülen zwischen zwei Behandlungsstufen: Einsatz von Abquetsch- (Abstreif-) Rollen, um den Austrag zu minimieren, von Sprühspülen und Mehrfach-Gegenstromspülen, wie für andere Prozesse in den Abschnitten 4.6, 4.7 und insbesondere 4.7.5 beschrieben
- Herstellen von Innenlagen: Dieser Bereich ändert sich sehr schnell; sich dareus ergebende technische Vorteile beeinflussen wiederum die Kundenspezifikationen. Der Einsatz von Techniken mit geringeren Auswirkungen auf die Umwelt, wie z. B. die alternativen Techniken zur Bildung der Oxidhaftschicht, ist geboten, siehe Abschnitt 1.1.1
- Trockenresiste: Beim Entwickeln von Trockenresist (siehe Abschnitt 4.15.5) sind folgende Maßnahmen zu berücksichtigen:
  - Reduzieren des Austrags durch Spülen mit frischer Entwicklerlösung
  - Optimieren des Sprühbildes im Entwickler
  - Steuern der Konzentration der Entwicklerlösung
  - Abtrennen des entwickelten Resists im Abwasser durch z. B. Ultrafiltration
- Ätzen im Allgemeinen: Einsatz der Techniken zur Austragsminderung und zum Mehrfachspülen, wie in den Abschnitten 4.6 und 4.7.10 beschrieben. Einleiten des Wassers aus der ersten Spüle in die Ätzlösung
- Saures Ätzen: Regelmäßiges Überwachen und Konstanthalten der Säure- und Wasserstoffperoxidkonzentration im optimalen Bereich (siehe Abschnitt 4.15.6)
- Alkalisches Ätzen: Regelmäßiges Überwachen und Konstanthalten des Gehalts an Ätzmedium und Kupfer im optimalen Bereich. Beim ammoniakalischen Ätzen ist die Ätzlösung zu regenerieren und das Kupfer, wie beschrieben, zurück zu gewinnen (siehe Abschnitt 1.1.1)
- Resiststrippen: Abtrennen des Resists im Abwasser durch Filtration, Zentrifugieren oder Ultrafiltration, je nach abfließender Menge (siehe Abschnitt 4.15.8)
- Strippen des Ätzresists (Zinn): Das Spülwasser ist aufzufangen und getrennt zu konzentrieren. Das Zinn ist zu fällen und der zinnreiche Schlamm zur externen Rückgewinnung abzuliefern (siehe Abschnitt 4.15.9)
- Entsorgen verbrauchter Lösungen: Viele Lösungen enthalten Komplexbildner, solche etwa, wie die zum
  - Tauch- oder Direktmetallisieren,
  - Braun- oder Schwarzoxidieren von Innenlagen

  Es ist BVT, verbrauchte Lösungen entsprechend Abschnitt 4.15.10 zu prüfen und zu entsorgen

- Reduzieren der Emissionen in die Atmosphäre beim Aufbringen der Lötstopmaske: Es sind Harze mit hohem Feststoffanteil und geringen VOC-Gehalten einzusetzen (siehe Abschnitt4.15.11)

6 EMERGING TECHNIQUES FOR THE SURFACE TREATMENT OF METALS AND PLASTICS

An emerging technique is understood in this document as a novel technique that has not yet been applied in any industrial sector on a commercial basis. This chapter contains those techniques that may appear in the near future and that may be applicable to the surface treatment of metals and plastics by electrolytic or chemical processes.

6.1 Process-integrated automated plating

Description
A project was initiated to integrate the electroplating processes into the production line to minimise the process costs and environmental impacts (it is referred to as FIO in German).

The technology is particularly suited to uniform cylindrical workpieces manufactured in large numbers. The anode is then shaped to fit around the workpiece (the cathode), leaving a very small space between the cathode and the anode and creating an extremely high field intensity. During plating, the anode is spun rapidly, which creates turbulence in the electrolyte, preventing ion transport in the diffusion layer which is the limiting factor.

The combination of these two factors allows the electroplating to proceed rapidly, permitting the process to be integrated into a production line.

An automatic sealed system delivers the electrolyte and removes it when it becomes exhausted. A separate central processing system for returned electrolytes keeps the production line waste and waste water free. Automation of the process means that staff are not exposed to any chemicals.

Achieved environmental benefits
Waste- and waste water-free plating on the process line.
Deletion of production steps with a pollution load, such as degreasing and pickling.

Cross-media effects
No data provided

Applicability
Close co-operation (interdependence) between the operators and the chemical suppliers.
The process requires the use of proprietary chemicals and all the used chemicals must be returned to the supplier.

Driving force for implementation
Workpieces have to be taken from the production line to the plating line for coating, then returned for further processing or assembly. This creates additional work, as well increasing the number of steps generating pollution loads, for example, greasing, degreasing and pickling.

Economics
No data provided.

Example plants
At the moment, the FIO technique is not in use. However pilot attempts were promoted by the German Ministry for Science and Technology:

- KVS plastics processing and service GmbH: KVS, the developers and manufacturers of the FIO technique, could not establish FIO on the market. The largest problem was the interdependence between the user and the chemicals supplier. For many operators, the level of dependence on the chemical supplier is thought to be too high a risk
- Siemens corporation, -Central Department of Production and Logistics: The silver plating of copper tubes was integrated into the manufacturing process for experimental purpose. The promising beginning was not transferred to mass production because of the sales of that production section to another company
- Bosch: The procedure was technically feasible, however for unknown reasons it was not transferred to mass production. Partial results of the research project (some recycling technologies) are still in use in the company.

Reference literature
BMBF Verbundvorhaben (joint project) 'Manufacturing-integrated surface treatment (FIO)' FKZ 01ZH9503; 01ZH9504/4; 01ZH95098 [104, UBA, 2003]

6.2 Substitution by trivalent chromium plating for hexavalent chromium in hard chromium applications using modified pulse current

Description
The process uses a simplified trivalent chromium electroplating solution based on chromium sulphate. The current waveform is proprietary (patents pending) and includes pulse-reverse current. Chromium has been deposited at up to 250µm successfully and could be deposited to any thickness. Hardness, rate of deposition and post-finishing for thick coatings are the same as for chromium from hexavalent solutions. Colour for thin layers is the same (chrome-blue) as from hexavalent chromium. The process retains the advantages of Cr III solutions, such as lower concentrations, higher current efficiency and tolerance to sulphate and chloride dragged-in from any previous nickel plating stages. Lack of organic additives will reduce or eliminate solution maintenance with activated carbon.

	Plating rate µm/min	Current efficiency	Hardness (VHN*) prior to post-hardening	Process sequence
Automotive OEM** Cr(VI)	0.8	24 %	772	• 3-step precleaning • Plating • 1-step post-treatment
Cr(III) process	1.2	30 %	777	• 3 step precleaning • Plating • 1-step post-treatment
Note: * VHN = Vickers Hardness Number (measurement of hardness) ** OEM = Original Equipment Manufacturer				

Table 6.1: Comparison of hard chromium plating by traditional Cr(VI) and modified pulse current Cr(III)

Achieved environmental benefits
Replaces hexavalent chromium solutions, with reduced waste gas and waste water treatments. Solution concentrations are the same as existing Cr(III) chemistry and up to ten times lower than Cr(VI) solutions.

Higher current efficiency, therefore less power consumption.

No chloride electrolyte, so no production of chlorine.

Requires no organic additives to suppress chlorine formation, or such as PFOS to suppress mist formation or to improve throw, etc.

A further stage of development will confirm if it can be operated as a closed loop system.

Cross-media effects
None

Operational data: Status of development
The process has been patented and is at pre-production verification in three key projects:

- comparative testing (against Cr(VI) plated components) of 11" (28cm) rotors for pumps handling abrasive slurries (such as in mining, oil exploration and cement handling). Completion Spring 2004
- rollers in large-scale steel rolling mill. Completion in Summer 2004
- compliance with military specifications through an approved Commercial Technology for Maintenance Activity (CTMA) project involving the US Department of Defence and military maintenance depots with the National Centre for Manufacturing Sciences (Michigan, US; CTMA promotes new techniques which reduce health, safety and environmental risks in military applications). Completion in 2005.

Applicability
Intended applicability is full replacement of Cr(VI) electroplating for hard chromium treatments.

Economics
Likely future operating costs: The system is chromium sulphate based, which is currently slightly more expensive than existing CrIII chemistry (increased usage may reduce market price). However, no organic additives are used, reducing cost and maintenance. Electricity costs are likely to be half of present costs. Reduced effluent treatment chemicals, and possible reduction in waste produced.

Likely future capital costs: Power supply: up to double the cost of a traditional DC supply. Reduced requirements for waste gas and waste water treatment equipment.

Driving force for implementation
The development of alternatives to using hexavalent chromium electroplating solutions is driven by health and safety in the workplace and environmental toxicity (chromium metal plated on a surface has no adverse health effects). See Section 4.9.6.

Example plants
See Operational data

References
http://www.nttc.edu/resources/funding/awards/epa/pollution00/Phase2/renz.asp
http://www.newmoa.org/prevention/p2tech/ [108, NEWMOA, 2003]

6.3 Substitution by chromium (III) conversion coatings for chromium (VI) conversion layers

Description
Section 4.9.6 describes the drivers to change from Cr(VI) passivation treatments. These are summarised in Driving force for implementation, below.

Achieved environmental benefits
Reduction of Cr(VI) in waste water discharges.

Cross-media effects
Higher process temperature and energy use.
May require additional organic (lacquer) layer.
The complexing agents may have adverse effects in waste water treatment plant.

Operational data
In a research project, supported by the Ministry of Science and Research, SurTech GmbH developed a procedure for the production of 300 nm thick chromium (III) layers on electroplated iron (called Chromitierung). The conversion layer is completely free of hexavalent chrome and has a greenish appearance. This green colour (caused by interference bands) disappears after adding an organic layer. The thickness of the "Chromitierung" layer is reached by a high chrome concentration in the solution, an increased operating temperature of 60 °C and the employment of suitable complex ligands. By using dark pigments into the conversion layer of the "Chromitierung" it can be given a black colour comparable to the black Cr(VI) chromate finishing. Workpieces electroplated with nickel or cobalt can also be treated with chromium (III) layers.

In salt spray tests the corrosion protection of both systems is approximately equal.

Driving force for implementation
The development of alternatives to using hexavalent chromium electroplating solutions is driven by health and safety in the workplace and environmental toxicity (chromium metal plated on a surface has no adverse health effects). See Section 4.9.6.

Example plants

Driving force for implementation
In addition to occupational health issues associated with the use of Cr(VI), the use of Cr(VI) as a passivation (conversion) layer is under pressure because of its restriction in new vehicles by the ELV Directive and its banning in electrical and electronics applications by the RoHS directive see 4.9.6.

Reference literature
A research project of the German Ministry of science and Technology "replacement of Chromium-VI in zinc passivations" Foerderkennzeichen 01ZH9414/7
[98, EC, 2003], [99, EC, 2000]
http://www.faradaytechnology.com/tech-briefs/Cr(III)%20Electroplating%20TECH%20Brief.pdf

6.4 Aluminium and aluminium alloy plating from organic electrolytes

Description
The possibility of production scale plating of aluminium onto steel is attractive because of the high corrosion protection such a system offers. It would also enable substitution for more toxic metals such as cadmium, zinc and nickel, as well as chromium used in passivation of zinc, etc.

However it is not possible to electroplate pure aluminium onto steel workpieces from an aqueous solution.

The problem which has not been solved so far industrially, is applying an even, pure aluminium layer on a workpiece, without stressing it thermally. Due to the negative potential of -1.7 V for aluminium in the electromotive series of elements, the electro-chemical deposition from an aqueous solution is not possible in the electroplating shop.

A technology electroplating from non- aqueous solvents has been described for many years on laboratory and pilot scales. It has now been developed for the first time on an industrial scale for plating with aluminium or aluminium-magnesium alloys first in Germany. This has shown the technology to be feasible economically

A production plant with a 3 m^3 process tank was built, which can take workpieces up to 1500 x 600 mm. On a three-shift operation a maximum of 30 racks can be treated per day, which corresponds to the capacity of a middle sized electroplating plating unit.

After a conventional pretreatment (degreasing, pickling) the workpieces are dried in a bath with high boiling esters. Because of the high reactivity of the electrolytes with air and water the processing step must take place in a totally enclosed plant. The jigs are placed in the processing vat via an air-lock.

Achieved environmental benefits
Substitution by aluminium for more toxic metals such as cadmium, zinc and nickel.
There is no drag out of electrolyte, rinsing or any subsequent waste water and waste.

Cross-media effects
Because of the high reactivity of the electrolytes, the plating part of the plant must be a perfectly closed system.

Emissions to water, to air and/or waste are likely to be:

- waste water from the conventional degreasing and pickles
- toluene from the air-lock and diffuse sources
- waste as used electrolytes.

The used process solution is difficult to deal with and is managed off-site, where any associated emissions of toluene, etc. will occur.

Operational data
As an electrolyte an aluminium alkyl complex dissolved in toluene is used. The anodes consist of super-pure aluminium or aluminium/magnesium alloy. The current yield is almost 100 % and the deposition speed is approximately 10 µm per hour. The service lifetime of the electrolytes is approximately six months. Currently, predominantly steel parts are coated such as screws, nuts, springs, etc., for the automotive industry.

Handling the highly inflammable and explosive electrolytes requires completely new safety precautions, which go a far beyond any normal electroplating shop.

Economics
No data provided

Driving force for implementation
High corrosion protection offered by aluminium coating.
Substitution by aluminium coating for more toxic metals.

Example plants
See Reference literature.

Reference literature
Projects funded by the German Federal Ministry of Science and Technology "Development and testing of a low-waste technology for the electro-deposition of aluminium coatings on all base materials of technical importance" (Sedec Galvano Aluminium KG; FKZ 01ZH 0326 and FKZ 01ZH8501) and UBA-Project: "Development and Scale up of an environmentally friendly galvanic process to deposit high purity aluminium layers on metal pieces" (Aluminal Oberflächentechnik GmbH; FKZ 30441-5/41). [104, UBA, 2003]

6.5 Printed circuit boards

6.5.1 Laser direct imaging

Considerable problems can occur with misalignment or distortion in the production of primary images on inner and outer layers, causing problems with hole alignment. Laser direct imaging is in use for primary imaging, but the technique is too slow for high volume production. It is mainly used for production of prototypes and smaller series.

Laser direct imaging is also being developed for solder mask imaging, but laser imageable solder masks are not available currently available (mid-2004).

Environmental benefits
No films required for the imaging process
No developing media and rinsing processes from diazo silver halide films
More precise imaging and less rejects with better material usage.

Reference literature
[122, UBA, 2003] [159, TWG, 2004]

6.5.2 High density interconnects (HDI)

Description
HDI technology achieves higher packing density of electronic sub-assemblies. A dense primary image is achieved by using new types of hole generation, giving smaller hole diameters and smaller track width.

Smaller holes can be generated by laser, plasma or photo-processes. Development started in the early 1990s but is still not finalised.

Environmental benefit
Smaller sub-assemblies requiring less material.

Reference literature
[122, UBA, 2003]

6.5.3 Embedded passives

Description
Embedded passives is a technology which enables the manufacture of smaller boards with more functionality and improved high frequency performance. The principle is to remove the discrete resistors and capacitors from the surface and embed them in the inner layers of a PCB.
There are several different technologies available for embedded passives, from thin laminate type of materials to various kinds of paste solutions."

Reference literature
[159, TWG, 2004]

7 CONCLUDING REMARKS

7.1 Timing of the work

The first plenary meeting of the TWG was held in April 2002. The first draft was then sent for consultation in August 2003. The comments were assessed and integrated into the document and the second draft, including proposals for BAT conclusions, was sent out in April 2004. The final plenary meeting of the TWG was held in September 2004. After the final meeting, additional data for emissions to water and air associated with BAT were provided. There were short consultations on the modified sections relating to BAT conclusions and on the concluding remarks and executive summary.

7.2 Sources of information

Many documents were sent in by Member States and industry, and over 160 information sources were used in all. The BAT documents from industry and Germany may be considered as cornerstones for the first chapters including the techniques to be considered in the determination of BAT (Chapter 4). These were supplemented by guides on BAT and good environmental practice from France, Spain Belgium, the Netherlands, and the UK. Valuable information on water usage, waste water treatment and emissions and other specific techniques and their implementation in example plants was provided by France and Italy. Industry associations provided important information on specific areas and techniques. Germany provided results of a survey of installations applying multiple best practice techniques. Other countries supplied details on specific techniques, and the UK (as project leader for the OECD task force) supplied new data on PFOS (perfluorooctyl sulphonates) toxicity. Of the new Member States, the Czech Republic and Hungary provided TWG members and contributed information on specific issues. Site visits were made to the UK, Spain, France and Belgium. Throughout the project there was generally good and open communication with experts in industry and regulatory bodies. The consultation rounds provided specific feedback from these experts on applicability and implementation of techniques and additional operational data.

There was a lack of quantitative data which has limited BAT conclusions in some areas. There was also (with noted exceptions) little data on consumptions and emissions from Member States. These topics are discussed in Recommendations for future work, below.

The quality of data in this document lacks consistency and completeness, making conclusions difficult to draw: for example, the consumption and emission levels mentioned in Chapter 3 and 4 range from survey data for specific processes across the EU-15 to data covering several example plants or specific data on specific plants. Important process data, such as type or throughput of the process, were often not given and data in surveys incomplete. The most useful parameters to measure and compare techniques when deriving BAT for this sector are consumption or emission per m^2. However, although the industry treats surfaces, there is little data available on surface area throughput for the processes in an installation. This is due to the difficulty in calculating the area of the complex shapes of the parts treated, and the variety of parts processed in many installations. Units consumed or emitted with time (e.g. per hour), by kilo of metal used (metal deposited, not substrate), or tonne of substrate throughput are also useful, where given, but also need qualifying data.

Any data provided usually relate to process lines or installations and not to individual techniques within a process line. The lack of specific data for individual processes means that where values for water usage and process material efficiency are given, they are associated with combinations of BAT. Emission levels to water and air are also associated with combinations of several BAT.

Process development in the industry is mainly led by the suppliers of process chemistry and equipment, as the industry comprises a large number of SMEs. However, with the exception of individual experts and companies (particularly on chromium plating), the suppliers did not contribute, in general, to the information exchange. This limited the information available for some processes, and on recent developments, particularly for the substitution by some less toxic chemicals and processes, different equipment types (such as for agitation of process solutions, especially eductors), cooling and heating systems for processes or buildings, and the treatment of water prior to use or re-use.

There was a major information exchange and validation on the substitution in electroplating for hexavalent chromium by trivalent chromium. However, data about the substitution options for passivation with hexavalent chromium were limited to a few operators. No data were received from the EU Ecochrome project which is addressing the environmental problems associated with electroplating with chromium VI, although several contacts were made.

No information was received on the large scale anodising of aluminium as coil, although there is evidence of high throughput, particularly in the production of plates for the printing industry.

When validating information provided by TWG members, very little publicly-available data could be found in Europe. The information was validated by directly contacting the source of the information, individual experts or companies, or with data predominantly from the US.

7.3 Degree of Consensus reached

At the kick off TWG meeting the TWG discussed the 30m^3 threshold for the sector and for the purposes of the information exchange and agreed this was the total of the volume of all the process tanks in the installation. This included sprays, although there were differing opinions on including degreasing activities. However, it was agreed that interpretation of this threshold was more important for establishing if an installation needs a permit than determining which processes should be covered in the document. The document therefore covers processes that can occur on any scale, as the volumes of any process tanks meeting the descriptions *'electrolytic or chemical'* are added together (see Annex I of the IPPC Directive).

There was a good general level of consensus overall. The conclusions of the work were agreed at the final TWG meeting in September 2004 and full agreement was reached on all the BAT conclusions, with no split views recorded.

7.4 Recommendations for future work

The information exchange and its result, i.e. this document, present an important step forward in achieving the integrated prevention and control of pollution from the surface treatment of metals and plastics. On some topics, however, better information would allow BAT conclusions to be drawn that are more precise and therefore more helpful. Some issues have been identified in Section 7.2, and are presented below with other issues identified during the information exchange.

Up to date information on process solutions and technique development

- PFOS is a newly identified problem pollutant and appears likely to be controlled across the EU and internationally. It is widely used as a foam suppressant and surfactant, especially in preventing mists in hexavalent chromium plating and alkali non-cyanide zinc plating, as well as improving the quality in other processes. Data should be gathered on the effectiveness of options in operational practice, as well as on PFOS use and emission levels
- hexavalent chromium (Cr(VI)) passivation on an electroplated zinc layer is one of the most widely used treatments. However, the quantity of Cr(VI) left on the surface of parts for the automotive, electronic and electrical goods industries is now controlled by two Directives. The data available showed that current alternatives had cross-media effects such as toxicity and/or higher energy requirements and the TWG concluded that no BAT could be reached for alternatives. Information is required on the emerging options and the associated consumptions and emission levels
- data should be gathered on the EU Ecochrome project.

Quantitative data on achieved environmental benefits, economics and cross-media effects

- Industry and Member States should gather and exchange data in these areas for the techniques described, especially cooling systems, and water use/re-use. For heating techniques, full operational data on all the options are also needed (see Chapter 4). This would allow more specific and more helpful BAT to be concluded and qualified (such as whether BAT applies to new or existing plants). Gathering data of this type may require projects encompassing more than one Member State (possibly organised as a 'club' approach, see 'delivery for future work', below).

Quantitative consumptions and emissions data

Industry and Member States need to collect more information relating techniques to consumptions and emissions (such as those reported in Annex 8.5). Existing data shows some processes to be relatively inefficient. Standardised data sets that are comparable, particularly of raw data, should be collected on more than one installation operating a given technique to determine operating levels associated with individual BAT, as well as groups of BAT that are well-defined. Again, this may require projects encompassing more than one Member State (possibly organised as a 'club' approach, see 'delivery for future work' below), and would allow more useful consumption and emission levels associated with BAT to be concluded, as well as better information on the efficiency of individual processes.

Software for process optimisation

At least one software package for process optimisation has been reported, which uses standard formulae, and most parameters can be varied. Other such packages should be identified. Such software allows operators to simulate a range of BAT before financial commitment, and there is a need for such software in languages other than English, and for a range of activities and scenarios.

Update on progress and application of emerging processes and techniques

Data should be sought on the application and success of the techniques identified in Chapter 6. Information can then be exchanged for the determination of BAT, and the conditions under which the techniques become technically and economically viable.

Other recommendations

Whilst beyond the scope of the document, the following recommendations have arisen from the information exchange and would assist the industry in achieving BAT, as well as increasing its overall sustainability. Members States, regulators and industry are recommended to adopt these initiatives.

- **strategy for environmental goals and R&D for the sector**
  The surface treatment sector serves many different industries, and lacks a unified voice for focusing awareness and attracting funding for research, development and other projects. Most operators in the sector are SMEs, and R&D is largely carried out by suppliers. To overcome this problem in the US, a working group representing operators, suppliers, industry professionals and regulators has produced two strategic documents. Parallel documents could readily be developed in Europe and would benefit the implementation of BAT by providing data for future drafts of this document as well as assisting overall progress towards sustainability such as:
  - strategic environmental goals for the sector. A short list of specific environmental goals (seven were identified in the US), could provide a summary of the environmental benefits the sector as a whole could achieve using BAT, with the priorities and the time-scales they could be achieved in
  - an industry list of research priorities. An EC list of research priorities for the sector, which is publicly available to advise universities, research bodies, other research programmes, etc. This should identify the gaps in knowledge in this document

- **delivery for future work**
  In Europe, several co-operative or 'club' activities already assist SMEs in delivering environmental objectives. This type of 'club' approach could be used to deliver the further work identified:
  - in the UK and the Netherlands, 'club' activities have been organised to enable SMEs to gain mutual benefits, such as sharing the cost of consultancy advice for environmental permitting and regulation. In both cases, this has been with the collaboration of regulators, who also benefited in significant time saving.
  - In Italy, ECOMETAL is a non-profit consortium aimed at moving the whole metal finishing sector into the framework of sustainable development. These types of activities could be used to deliver some of the proposals here.

- **increase economic viability of third party recovery**
  Although outside the scope of this document, third party recovery and disposal has to be used in many cases. The fragmented nature of the business leads to the disposal of wastes as hazardous because the quantities are below economically viable recovery. The types of wastes, their quantities and locations need to be identified so that they may be recoverable in larger quantities. This development would also lend itself to a 'club' approach. Involving regulators would assist with regulatory issues, such as transfrontier shipment of wastes, recognition of activities for recovery and not disposal, etc.

- **development of the infinitely recyclable concept**
  The Italian non-profit consortium ECOMETAL has started a project to label goods 'infinitely recyclable'. This project aims to:
  - update knowledge about the recycling of goods made of metals
  - investigate alternative processes that are able to increase the percentage of metals that are recycled
  - certify that metallic components are recyclable for manufacturers, producers and consumers.

  The intended output for the first two tasks is the development of protocols that establish the characteristics that both the base and finishing metals must meet to be suitable for recycling using simple, economic and reliable techniques.

- **development of performance-based standards to increase acceptance of new techniques**
  A barrier to the acceptance of substitute techniques and processes by the sectors' customers was identified during this information exchange: contracts for surface treatment regularly specify the process. Specifying the process restricts the uptake of substitute processes that use less toxic materials, and/or have other environmental benefits, such as lower energy consumption. In reality, the requirements are for performance, such as corrosion resistance, colour and hardness, etc. There have been some programmes to develop performance-based standards, but these need to be continued, and accompanied by the development of training packages for operators and customers to increase the uptake of these standards.

7.5 Suggested topics for future R&D projects

Electroless nickel and copper
Electroless process solutions have a very limited life, unlike electroplating solutions. This is described by the number of times the amount of metal in solution is applied (metal turnovers, MTO). MTO is usually 6 – 8 times or less, depending on the quality required. The electroless process is also inherently less stable than electrolytic solutions, with more solution being discarded due to problems. In many cases, the solutions are discarded as hazardous waste, while containing significant amounts of metals. Research should be carried out to:

- extend bath lives in terms of MTO
- develop techniques to recycle or re-use the solutions
- improve recovery options for metal from discarded baths.

Modulated current techniques and equipment
Modulated current plating techniques are used in high precision applications, such as printed circuit boards. An emerging technique is described which is under pre-production testing for plating hard chromium from a trivalent chromium solution. While equipment costs are estimated to be double, the technique simplifies the chemical requirements, and cuts energy and chemical consumption significantly. There is a need for further investigation of modulated current techniques, as the cost of equipment has fallen in real terms, due to the increased application in PCB manufacture.

New techniques to measure surface area and throughput factors
As noted above, although the industry treats surfaces, usually the surface area of a component is not usually known. The industry could improve its control of raw materials and energy, as well as improving quality if the surface area, and therefore the process throughput could be easily measured. Methods are needed that are rapidly usable and cheap to operate, whether physical, physico-chemical or software packages that assist the calculation. The methods also need to establish relationships between surface area and other throughput factors such as weight of anode material used, weight of substrate throughput, etc.

Improved efficiency of processes
The data supplied showed poor efficiency of some processes (see Chapter 3). Research is needed to improve the process efficiency or identify suitable substitutes.

The EC is launching and supporting, through its RTD programmes, a series of projects dealing with clean technologies, emerging effluent treatment and recycling technologies and management strategies. Potentially these projects could provide a useful contribution to future document reviews. Readers are therefore invited to inform the EIPPCB of any research results which are relevant to the scope of this document (see also the preface of this document).

Substitutes for passivation using hexavalent chromium

The use of hexavalent chromium from passivation left in major product groups is being limited or banned by two directives (applying to end of life vehicles and waste electrical and electronic goods). The TWG could not identify substitutes that were BAT and further work is required in this area, either to identify substitutes for the hexavalent passivation that have less cross-media effects or to identify surface treatment systems that can be used to replace the systems requiring passivation.

REFERENCES

1 EC (1996). “Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control", Official Journal of the European Communities (OJ), L257 vol 39, pp. 15.

2 EC (2000). “Commission Decision of 17 July 2000 on the implementation of a European pollutant emission register (EPER) according to Article 15 of Council Directive 96/61/EC concerning integrated pollution prevention and control C(2000) 2004", Official Journal of the European Communities, L192.

3 CETS (2002). "Reference document on best available techniques for the surface treatment of plastic and metals using electrolytic or chemical process", CETS.

4 Cramb, A. W. "A Short History of Metals", Carnegie Mellon University, http://neon.mems.cmu.edu/cramb/Processing/history.html.

5 Hook, P. and Heimlich, J. E. (2003). "A History of Packaging", Ohio State University, http://ohioline.osu.edu/cd-fact/0133.html.

6 IHOBE (1997). "Recubrimientos Electroliticos", Gobierno Vasco.

8 Nordic-Council (2002). "DEA- an aid for identification of BAT in the inorganic surface treatment industry", TemaNord, Nordic Council of Ministers, TemaNord 2002:525.

9 ESTAL (2002). "Presentation by ESTAL" ESTAL, *Seville*.

11 Tempany, P. (2002). "STM TWG kick off meeting report" STM TWG kick off meeting, *Seville*.

12 PARCOM (1992). "PARCOM Recommendation 92/4 on the reduction of emissions from the electroplating industry", PARCOM, 92/4.

13 UNEP; MAP and RAC/CP (2002). "Alternatives for preventing pollution in the surface treatment industry", RAC/CP (Regional Activity Centre for Cleaner Production of the Mediterranean Action Plan), UNEP, WAP, Ministry of the Environment Spain, Government of Catulonia Ministry of the Environment,.

16 RIZA (1999). "Best safety practice for preventing risks of unplanned discharges", RIZA.

18 Tempany, P. (2002). "Site visit reports, Mission 1 UK", EIPPCB, DG-JRC, EC.

19 Eurofer (2003). "Draft Reference document on best available techniques in the continuous electrolytic coating of steel", Eurofer.

20 VITO (1998). "Beste Beschikbare Technieken voor het Elektrolytisch behandelen, chemisch behandelen en ontvetten", VITO.

21 Agences de l'Eau de France; SITS; SATS; CETIM and Ministére de L'Amenagement du Territoire et de l'Environnement (2002). "Surface Treament Waste water Treatment", Agence de l'Eau Rhone-Mediterranée-Corse, 2-9506252-3-1 (EN), 2-9506252-2-3 (FR).

22 Fraunhofer (2002). "Comprehensive preliminary studies and proposals for measures of risk reduction strategies for EDTA", Fraunhofer ISI and Fraunhofer IME, ÜBA.

23 EIPPCB (2002). "Reference Document on Best Available Techniques on Emissions from Storage", EIPPCB, EC.

24 UBA-Austria (2001). "State-of-the-art for the production of nitric acid with regard to the IPPC Directive", ÜBA-Austria.

26 Envirowise (2003). "Electroplaters plant performance optimisation tool", DEFRA, http://www.envirowise.gov.uk/envirowisev3.nsf/Key/CROD4TGK79?OpenDocument.

28 DG-RTD, E. (2002). "EU Workshop on waste prevention and chromium issues in industrial effluents" EU Workshop on waste prevention and chromium issues in industrial effluents, *Lulea, Sweden*.

29 EA (2001-3). "IPPC: Interim guidance for Surface treatment of metals or plastics - by chemical or electrolytic means, Draft", Environment Agency for England and Wales, SEPA, NIESH.

30 EC (2003). "Council Directive 2003/53/EC of 18 June 2003 amending for the 26th time the Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on marketing and use of certain substances and preparations (nonylphenol, nonyl phenol ethoxylate and cement)", Official Journal of the European Union (OJ), pp. 4.

31 Biowise (2001). "Biological solution for cheaper metal cleaning", Department of Trade and Industry, Case study 6.

34 Brett, P. C. (2002). "Electrolytic processes", IUPAC, personal communication.

35 Columbia (2002). "Electrolysis", Columbia Electronic Encyclopedia 6th Edn.

36 IUPAC (1997). "Compendium of Chemical Technology: IUPACRecommendations, 2nd edn 1997", IUPAC, ISBN 0865426848.

38 Ullmann (2002/3). "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edn, 2001 electronic release".

39 (1993). "Dictionary of Science", Penguin, 0-14-051262-4.

41 (2003). "Gold facts", Fine Things, www.finethingsjewelry.com.

42 SEA (2001). "Code of Good Safety Practice for the Surface Finishing Industry", Surface Engineering Association, Environment Agency, SEPA, HSE.

43 SEA (2001). "Trivalent Chromium for a safer workplace and environment", SEA.

44 France, T. (2003). "Accidents", French national technical working group for IPPC in the surface treatment of metals and plastics.

45 France, T. (2003). "Aluminium anodising".

46 France, T. (2003). "Cleaning degreasing solutions by centrifuge".

47 France, T. (2003). "Chemical milling".

48 France, T. (2003). "Closed loop chromium plating".

49 France, T. (2003). "Copper recovery by electrodeposition".

51 France, T. (2003). "Emission levels".

53 France, T. (2003). "Recovery systems for aluminium from anodising".

55 France, T. (2003). "Nickel recovery by reverse osmosis".

56 France, T. (2003). "Self monitoring".

57 France, T. (2003). "Static separator for degreasing activities".

58 France, T. (2003). "French regulations for surface treatment activities".

59 France, T. (2003). "Ultrafiltration of degreasing solutions".

60 Hemsley, D. (2003). "The PPC Regulations and their impact on the chemical engineering of process plating plant", Transactions of the Institute of Metal Finishing (UK), 81(3), pp. 4.

61 EC (2002). "Definition of small and medium enterprises (SME)", European Commission, http://europa.eu.int/comm/enterprise/consultations/sme__.

62 France, T. (2003). "Recovery systems for aluminium in anodising".

65 Atotech (2001). "Integrated vertical systems for pcb production - Aurotech".

66 PPRC (2003). "Chromium electroplating and anodising tanks", Pacific Northwest Pollution Resource Center, www.pprc.org/pprc/sbap/facts/chrome.html.

67 IAMS (2003). "A Pollution Prevention Resource Manual for Metal Finishers", Institue of Advanced Manufacturing Sciences, Inc.

68 USEPA (2003). "Research in support of the metal finishing industry", USEPA, www.epa.gov.gov/ORD/NRMRL/std/mtb/metal_finishing.htm.

69 NCDPPEA (2003). "Overview of the Metal Finishing Industry", North Carolina Division of Pollution Prevention and Environmental Assistance, www.p2pays.org/ref/03/02454/overview.htm.

70 Ellis, J. B. (2001). "Sewer infiltration/exfiltration and interactions with sewer flows and groundwater quality" Interurba II, *Lisbon, Portugal*.

71 BSTSA "Metal Pre-treatment".

73 BSTSA "Electroless Nickel".

74 BSTSA "Hard Chromium".

75 BSTSA "Precious Metals".

76 BSTSA "Laquers for Metal Finishing".

77 BSTSA "Electroplated Plastic Components".

78 BSTSA "Zinc Plating".

80 INRS "Guide pratique de ventilation: Cuves de traitmentsde surface", 2.

81 INRS (1998). "Ateliers de traitement de surface: Prévention des risques chimiques", ED 827.

82 Agences de l'Eau (1996). "Prevention des pollutions accidentelles dans les industries de la chimie, du traitement de surface, etc.".

85 EIPPCB "Reference Document on Best Available Techniques for Industrial Cooling Systems", EC.

86 EIPPCB "Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry", EC.

87 EIPPCB "Reference Document on Best Available Techniques in the Waste Water and Waste Gas Treatment/ Management Systems in the Chemical Sector", EC.

88 EIPPCB "Reference Document on Best Available Techniques on Economics and Cross-Media Effects", EC.

89 EIPPCB "Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatment Industries", EC.

90 EIPPCB "Reference Document on Best Available Techniques for Surface Treatment using Solvents", EC.

91 EIPPCB "Reference Document on the General Principles of Monitoring", EC.

92 EC (1991). "Council Directive of 12 December 1991 on hazardous waste", Official Journal of the European Communities, L377.

93 EC (2000). "Directive 2000/60/EC of the European Parliament and the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy", Official Journal of the European Communities, L327, pp. 72.

94 EC (1999). "Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste", Official Journal of the European Communities, 182.

95 EC (1986). "Council Directive of 12 June 1986 on the protection of the environment and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture", Official Journal of the European Communities, L181.

96 EC (2003). "Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)", Official Journal of the European Communities, L37.

97 EC (1999). "Council Directive 1999/13/EC of 11 March 1999 on the limitations of emissions of volatile organic carbon compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations", Official Journal of the European Communities (OJ), L85.

98 EC (2003). "Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment", Official Journal of the European Communities (OJ).

99 EC (2000). "Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of-life-vehicles", Official Journal of the European Communities (OJ), L269.

100 EC (2000). “The Hazardous Waste List: Commission Decision (2000/532/EC) of 3 May 2000 replacing Decision 94/3/EC establishing a list of wastes pursuant to Article 1(a) of Council Directive 75/442/EEC on waste and.....", Official Journal of the European Communities, L226.

101 CEN (2000). "Corrosion protection of metals and alloys - Surface treatment, metallic and other inorganic coatings - Vocabulary: EN 12508", CEN, 0 580 34230 1.

103 EC (1991). “Council Directive of 18 March 1991 amending Directive 75/442/EEC on waste", Official Journal of the European Communities, L78.

104 UBA (2003). "Draft German BREF: Treatment of metallic and non-metallic surfaces with chemical and electrochemical procedures", ÜBA.

105 EC (1967). “Council Directive 67/548/EEC of 27 June 1967 on the approximation of laws, regulations, and administrative provisiosn relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances (as amended)", Official Journal of the European Communities, P 196, 16/08/1967 p.0001-0008.

106 NCMS (2003). "Recent Alternatives for chromate coatings", National Centre for Manufacturing Sciences, USA, http:/chromate.ncms.org/about.htm.

108 NEWMOA (2003). "Trivalent chromium replacements for hexavalent chromium plating", North East Waste Management Officials'Organisation.

109 DEFRA (2004). "Perflurooctane sulphonate Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks & review of environmental risks - Stage 3 report", DEFRA, j454/PFOS RRS.

110 BEWT (2003). "Chemelec cell", BEWT, personal communication.

111 ACEA (2003). "Comments on STM BREF draft 1".

112 Assogalvanica (2003). "Comments on STM BREF draft1".

113 Austria (2003). "Comments on STM BREF draft 1".

114 Belgium (2003). "Comments on STM BREF draft 1".

115 CETS (2003). "Comments on STM BREF draft 1".

116 Czech-Republic (2003). "Comments on STM BREF draft 1".

118 ESTAL (2003). "Comments on STM BREF draft 1".

119 Eurofer (2003). "Comments on STM BREF draft1".

120 Finland (2003). "Comments on STM BREF draft 1".

121 France (2003). "Comments on STM BREF draft 1".

122 UBA (2003). "Draft German BREF: Printed circuit board manufacture", ÜBA.

123 UBA (2004). "German reference plants", ÜBA Germany, personal communication.

124 Germany (2003). "Comments on STM BREF draft1".

125 Ireland (2003). "Comments on STM BREF draft 1".

126 Netherlands (2003). "Comments on STM BREF draft 1".

127 Oekopol (2003). "Comments on STM BREF draft 1".

128 Portugal (2003). "Comments on STM BREF draft 1".

129 Spain (2003). "Comments on STM BREF draft 1".

131 OSPAR (2002 ongoing). "List of substances of possible concern", OSPAR, 2002-17.

132 Sheasby, P. G. and Pinner, R. (2002). "The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys 6th edn Vol 1", Finishising Publications Ltd., SG1 4BL UK, ASM International, Ohio 44073-0001 USA, ISBN 0904477231.

133 Hensel, K. B. (2002). "Electropolishing, Metal finishing guidebook and directory, Vol 100, 1A".

134 CEN/BSI (1997). "Electropolishing", CEN, BSI, BS EN 3769: 1997.

135 Swain, J. (1996). “Electropolishing stainless steel for the pharmaceutical, food and beverage industries", Surface World, May 1996.

136 Webber, J. and Nathan, S. (2000). “A process with POLISH", Process Engineering, April 2000.

137 ISO/BSI (2000). "Electropolishing", ISO, BSI and other standards organisations, BS ISO 15739: 2000.

138 QUALANOD (1999). "Specifications for the quality label for Anodic Coatings on Wrought Aluminium for Architectural Purposes", QUALANOD, Edition: October 1999.

139 Wikipedia (2004). "Printed circuit board", Wikipedia, http://en.wikipedia.og/wiki/Printed_circuit_board.

140 Atotech (2003). "Integrated chromium plating plant - Dynachrome".

142 EC (1996). “Council directive on the control of major-accident hazards involving dangerous substances, amendment 2003/105/EC", OJ.

143 EC (2001). “Commission decision 2455/2001/EC Establishing a list of priority substances in the water field", OJ.

144 EC (1976). “Council directive of 27 July 1976 on the approximation o f the laws. regulations and administrative procedures of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations 7/769/EEC", OJ, OJ L 262, 27.9.1976, p 201.

145 LeCarre (2004). "Surface area calculation", Agence de l'Eau Seine Normandie, personal communication.

146 ZVO (2003). "Decorative high gloss chromium plating and functional chromium plating", ZVO.

147 CETS (2004). "Technical arguments for chromium plating from trivalent and hexavalent electrolytes", CETS.

148 HTMLA (2003). "Fact sheet: plating with trivalent chrome", Hazard and toxic materials office, Board of Public Works, City of Los Angeles, http://es.epa.gov/techinfo/ca-htm/htmfact9.html.

149 PPT (2004). "Replacing hexavalent chromium", http://www.nam.org?PPT/autopanelpresentation.ppt.

150 Rowan (2003). "Chrome plating alternatives", Rowan Technology Group, http://www.rowantechnology.com/Tech-Info.htm.

152 ESTAL (2004). "ESTAL TWG supplementary information", ESTAL, personal communication.

154 NMFRC (2004). "Pollution prevention and control technologies for plating sources (NCMS-NAMF Blue Book)", National Metal Finishing Resource Centre, http://www.nmfrc.org/bluebook/tocmain.htm.

155 EIPPCB "Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries", EC.

156 France, T. (2003). "Water Treatment".

157 ACEA (2004). "Comments on STM BREF draft 2".

158 Portugal (2004). "Comments on STM BREF draft 2".

159 TWG (2004). “Comments on STM BREF draft 2".

160 ESTAL (2004). "Comments on STM BREF Draft 2".

161 Assogalvanica (2004). "Comments on STM Draft 2".

162 USEPA (2000). "Approaching zero discharge in surface finishing", USEPA, EPA/625/R-99/008.

163 Gock and Schlmrosczyk (2004). “Aufbereitung von Phosphatierschlämmen aus der Automobilindustrie", Stoffstrommanagement, pp. 895-899.

164 Wittel (2004). "Phosphating", Chemetall GmbH, personal communication.

165 Tempany (2004). "Final TWG meeting report".

166 RIZA (2004). "Cross-media analysis and provisioanl cost calculation of the re-use of rinse water in chemical nickel plating", RIZA, RIZA werkdoucment nr. 2004.096x.

GLOSSAR

1. ALLGEMEINE BEGRIFFE, ABKÜRZUNGEN, AKRONYME UND SUBSTANZEN

Deutscher Begriff	Englischer Begriff	Bedeutung (deutsch)
A	**A**	
A	A	Ampere; Stromstärke
A/dm^2, A/m^2	A/dm^2, A/m^2	Das Maß der Stromdichte an der Elektrode
Abfluss, Ausfluss	effluent	Stoffstrom (Luft oder Wasser zusammen mit Verunreinigungen), der emittiert wird
ABS	ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Mischpolimere
ACGHI	ACGHI	Diese Organisation erstellt Normen auf den Gebieten Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz
aerob	aerobic	Ein biologischer Prozess, der in Gegenwart von Sauerstoff abläuft
Akute Toxizität	acute toxicity	Negative Auswirkungen, die durch eine einzelne Dosis oder Einwirkung einer Chemikalie bewirkt werden. Jede Vergiftungswirkung, die sich innerhalb einer kurzen Zeitspanne, üblicherweise in weniger als 96 Stunden, einstellt. Dieser Begriff wird in der Regel verwendet, um die Auswirkungen auf Versuchstiere zu beschreiben.
Akute Verschmutzung	acute pollution	Verschmutzung , die durch selten auftretende Ereignisse oder Unfälle bewirkt wird (siehe auch „chronische Verschmutzung“)
Akute Wirkung	acute effect	Eine negative Auswirkung auf Organismen, bei der sich schnell heftige Symptome zeigen, die oft verschwinden, sobald die Belastung aufhört.
anaerob	anaerobic	Ein biologischer Prozess, der ohne Sauerstoff abläuft.
Anion	anion	Ein negativ geladenes Ion, das bei elektrochemischen Reaktionen von der Anode angezogen wird.
Anlage , Einrichtung	installation	Im Sinne der IVU-Richtlinie eine stationäre technische Einheit, in der eine oder mehrere der im Anhang I aufgelisteten und jegliche Art der damit direkt verbundenen Aktivitäten durchgeführt werden, die in einem technischen Zusammenhang mit den Aktivitäten am Standort stehen und Auswirkungen auf die Emissionen und die Umweltverschmutzung haben könnten
Anlage, Betrieb	plant	Eine Anlage, z. B. zum Verchromen, oder ein Betrieb, in dem z. B. die Oberflächenbehandlung (das Galvanisieren) im Lohn durchgeführt wird
Anlagenbeispiele (siehe Kapitel 4)	example plants (see Chapter 4)	Bezug auf eine Anlage, in der die beschriebene Technik eingesetzt ist
Anlagenbetreiber	operator	Jede natürliche Person oder gesetzliche Körperschaft, die die Anlage betreibt oder steuert oder, bei entsprechenden nationalen gesetzlichen Vorschriften, an die die wirtschaftliche Entscheidungsgewalt über den technischen Betrieb der Anlage übertragen wurde
Anode	anode	Positive Elektrode
Anodisieren	anodising (GB) anodizing (US)	Anodische Oxidation. Ein elektrolytischer Prozess, bei dem die Oberfläche eines Metalls, wie etwa Aluminium, Magnesium oder Zink in eine Schicht, üblicherweise ein Oxid, umgewandelt wird, die schützende, dekorative oder funktionelle Eigenschaften aufweist [101, CEN, 2000]

Anwendbar-keit (Kapitel 4)	applicability (see Chapter 4)	Betrachtung der Faktoren, die bei der Anwendung oder Änderung einer Technik (z. B. Platzverfügbarkeit, prozessspezifische Belange) zu beachten sind
AOCl	AOCl	Absorbierbare organische Chlorverbindungen
AOX	AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen. Die Gesamtkonzentration aller Halogenverbindungen (mit Ausnahme von Fluoriden), als Chlorid ausgedrückt, in mg/l, die in einer Wasserprobe enthalten sind und von Aktivkohle adsorbiert werden können
APE	APE	Alkylphenoläthoxilate
Aquifer, Grundwas-serleiter	aquifer	Wasserführende Felsformation (einschließlich Schotter und Sand), die Wasser in ausreichender Menge in einen Brunnen oder eine Quelle liefert
Assimilati-onsvermögen	assimilative capacity	Das Vermögen eines natürlichen Gewässers, Abwasser oder giftige Stoffe aufzunehmen, ohne schädliche Auswirkungen auf und Zerstörung der Lebewesen im Wasser
ATBC	ATBC	Acetyltributylcitrat
Ätzen	etching	Im Allgemeinen die Entfernung eines Teils der Metalloberfläche durch Säure oder Lauge. Dieser Begriff kann benutzt werden, um das Entfernen der obersten Schicht einer Metalloberfläche zusammen mit Verunreinigungen , Oxiden usw. zu beschreiben. Vor dem Anodisie-ren dient das Ätzen in alkalischer Lösung dazu, der Teileoberfläche ein mattes Aussehen zu verleihen: [118, ESTAL, 2003]
Auffangbe-hälter, Auffangtas-sen, abgeschot-teter Bereich	Containment, contained area	(Untergeordneter) Auffangbehälter bezieht sich auf den zusätzlichen Schutz gegen Flüssigkeitsverluste aus Lagerbehältern, der über den Schutz, den der Lagerbehälter an sich bietet, hinausgeht. Es gibt zwei größere Gruppen von untergeordneten Schutzmaßnahmen: Solche, die Teil des Behälters selbst sind, wie doppelter Behälter-boden (nur für oberirdische Lagerbehälter) oder Doppelwandigkeit und solche , wie undurchlässige Abschottungen, die über der Boden-fläche unterhalb der Behälter angebracht sind [90, EIPPCB,]
Ausbeuten, Wertstoffge-winnung	valorise	Den Wertinhalt eines Stoffes gewinnen. Z. B., einen Abfallschlamm aufarbeiten, in dem man ihm die darin enthaltenen Metalle in einem metallurgischen Verfahren (Schmelzofen) entzieht und rückgewinnt
Austrag	drag-out	Die Flüssigkeit, die aus einer Arbeitstation durch ein Werkstück oder Substrat ausgetragen wird
Autokatalyti-sche (außenstrom lose) Metall-beschichtung	autocatalytic plating	Abscheidung einer Metallschicht durch kontrollierte chemische Reduktion, katalytisch durch das Metall oder die Legierung unterstützt
B	**B**	
Bakterizid	bactericide	Ein Pestizid, das zur Kontrolle oder Bekämpfung von Bakterien eingesetzt wird.
Bandbehand-lung	coil processing	Behandlung von aufgerollten Endlossubstraten. In den größten Anlagen wird Stahlband (bis zu 2080 mm Breite)oder Aluminiumband. Kupfer-, Messing-, Nickel- und Zinkbänder werden auch als Rollen behandelt. Es gibt auch kleinere Rollen (bis zu wenigen mm Breite) für Schmuck
Bandschlei-fen	linishing	Linear strukturiertes Schleifen einer flachen Oberfläche mit einem endlosen Schleifband [101, CEN, 2000]

Bauprofile	profiles, architectural	Werkstücke und Substrate mit einem bestimmten Querschnitt und bestimmter Abmessung in der Bauindustrie eingesetzt werden. Zum Beispiel als Tür- oder Fensterrahmen
Behandlungslösung, Elektrolyt (früher wenig korrekt: Bad)	bath	Eine (wässrige) Lösung von Chemikalien, die für eine spezielle Oberflächenbehandlung eingesetzt wird, z. B. zum Beizen. „Bad“ bezeichnet, wenig korrekt, auch den entsprechenden „Behälter“ oder die „Arbeitsstation“ in einer Behandlungsfolge
Beizen	pickling	Bei Metallen: chemisches oder elektrochemisches Entfernen von Oxiden oder anderen Verbindungen von einer Metalloberfläche [101, CEN, 2000] Bei Kunststoffen: Ein Chrom-Schwefelsäure-Gemisch in dem die Butadienkomponente eines ABS-Kunststoffs oxidiert und damit eine mikroraue Oberfläche als Voraussetzung für gute Haftung einer autokatalytisch abgeschiedenen Metallschicht erzeugt wird (*Das deutsche „Dekapieren“, im Englischen ebenfalls als pickling bezeichnet, ist eher ein Tauchen in schwachsaure Lösung, ggf. auch zum Neutralisieren einer alkalischen Lösung, Anm. d. Ü.)*
Belüftung	aeration	Vermischen einer Flüssigkeit mit Luft (Sauerstoff).
Beschichtung durch Verdrängung	Displacement coating	Siehe Tauchbeschichtung
Beschreibung (siehe Kapitel 4)	description (see Chapter 4)	Beschreibung der Technik (des Verfahrens)
Bestehende Anlage	existing installation	Eine Anlage, die in Betrieb ist oder die im Rahmen der vor Beginn der Anwendung dieser Richtlinie bestehenden Rechtsvorschriften zugelassen worden oder nach Ansicht der zuständigen Behörde Gegenstand eines vollständigen Genehmigungsantrags gewesen ist, sofern die genannte Anlage spätestens ein Jahr nach dem Beginn der Anwendung dieser Richtlinie in Betrieb genommen worden ist
Betriebsdaten (siehe Kapitel 4)	operational data (see Chapter 4)	Betriebsdaten bezüglich Emissionen/ Abfällen und Verbrauch (Rohstoffe, wasser und Energie). Alle anderen nützlichen Informationen zu Betrieb, Wartung und Steuerung des Verfahrens, einschließlich Sicherheitsgesichtspunkten, Einschränkungen hinsichtlich Einsetzbarkeit der Technik, Qualität des Endprodukts usw.
Big Bag	big bag, or bulk bag	Ein großes Behältnis aus Stoff, zum Aufnehmen und/oder Transportieren von festen Stoffen. Es enthält üblicherweise eine Tonne, abhängig von der Dichte des Materials. Seine Form ist Paltettensystemen angepasst.
Big Bag	bulk bag	Siehe „Big Bag“
Biologisch abbaubar	Biodegradable	Eigenschaft eines Stoffes, die seinen physikalischen und/oder chemischen Abbau durch Mikroorganismen ermöglicht. So sind z. B. viele Chemikalien, Speisereste, Baumwolle, Wolle und Papier biologisch abbaubar
BSB	BOD	Biochemischer Sauerstoffbedarf: Die Menge gelösten Sauerstoffs, die Mikroorganismen benötigen, um Stoffe zu zersetzen. Die Maßeinheit ist mg O_2/l. In Europa wird der BSB nach 3 (BSB_3), 5 (BSB_5) oder 7 (BSB_7) Tagen gemessen
BVT	BAT	Beste verfügbare Techniken
BVT	BREF	Referenzdokument der besten verfügbaren Techniken
C	**C**	
Caroat	caroat	Kaliummonopersulfat

CASS	CASS	Durch Kupfer beschleunigter Sprühtest. Ein genormter Korrosionstest
CF	BF	Chargenweise Flockung
Chronische Verschmutzung	chronic pollution	Verschmutzung, die von regelmäßigen oder andauernden Ereignissen, wie z. B. Ablassen von Abwasser verursacht wird
CNC	CNC	Numerische Computersteuerung
CSB	COD	Chemischer Sauerstoffbedarf: Die Menge Kaliumdichromat, die, gemessen als Sauerstoff, benötigt wird, um bei etwa 150 °C die Inhaltsstoffe des Abwassers zu oxidieren. Allerdings schließt der CSBCr auch alle enthaltenen anorganischen Oxidationsmittel mit ein. Hohe Chloridgehalte (>1000 mg/l) beeinträchtigen auch die Ergebnisse. Die ISO-Norm für CSB ist ISO 15705:2002. Der TOC ist auch ein Maß für organische Verbindungen im Abwasser
D	**D**	
DAF	DAF	
DDC	DDC	Dithiocarbamat
DEA	DEA	Data Envelope Analysis; eine Methode des Benchmarking und/oder der Datenanalyse
Dialyse	dialysis	Eine Technik zur Abtrennung niedermolekularer Stoffe von hochmolekularen aus Lösungen mit Hilfe einer semipermeablen Membran
Diffuse Emission	diffuse emission	Emissionen flüchtiger oder leicht staubender Substanzen in die Umwelt Atmosphäre) unter normalen Betriebsbedingungen. Diese können resultieren: • Aus dem Aufbau von Anlagen (z. B. von Filtern, Trocknern usw. • Aus Betriebsvorgängen (z. B. beim Materialtransport von einem Behälter in einen anderen) • Aus der Betriebsart (z. B. bei Wartungsarbeiten) • Aus dem schrittweisen Ausstoß in andere Medien (z. B. ins Kühlwasser oder Abwasser) Flüchtige Emissionen sind eine Teilmenge von diffusen Emissionen
Diffuse Quellen	diffuse sources	Vielfältige Quellen ähnlicher Emissionen innerhalb eines definierten Bereichs
DNC	DNC	Direkte numerische Steuerung. Ein Steuerungssystem, bei der ein NC-Programm von einem Computer auf eine CNC-Steuerung übertragen wird
DOS	DOS	Dioxylsebacat
DSA	DSA	Dimensionsstabile Anoden. Unlösliche Metallanoden, die ihre Abmessungen im Gegensatz zu Graphitanoden nicht verändern
E	**E**	
EC_{50}	EC_{50}	Wirksame Konzentration 50. Die Konzentration, bei der an 50 % der Testpopulation nach einmaliger Zugabe Auswirkungen festgestellt werden. Sie schließen die Immobilisierung von Daphnien, Wachstumsstörungen, Zellteilung, die Produktion von Biomasse oder die Produktion von Chlorophyll durch Algen mit ein
ECCS	ECCS	Elektrochemische Chromabscheidung
EDDS	EDDS	
EDT	EDT	
EDTA	EDTA	Äthylendiamintetraessigsäure. Ein bedeutendender Komplexbildner
Eintrag	drag-in	Die Flüssigkeit, die durch ein Werkstück oder Substrat aus einer vorgeschalteten Arbeitsstation in die nächste eingetragen wird
EIPPCB	EIPPCB	Europäisches IPPC-Büro
Elektrode	electrode	Ein Leiter, durch den bei einem elektrochemischen Vorgang ein

		elektrischer Strom einem Elektrolyten zugeführt oder aus ihm herausgeleitet wird (auch Lichtbogen oder Braunsche Röhre) Siehe Anode und Kathode
Elektrolyt	electrolyte	Eine Lösung oder Schmelze, die elektrisch leitend ist
Elektropolie-ren	Electropoli-shing	Anodisches Einebnen oder Glänzen einer Metalloberfläche in einer geeigneten Lösung [101, CEN, 2000]
Emission	emission	Direktes oder indirektes Freisetzen von Substanzen, Erschütterungen, Hitze oder Lärm ausgehend von Punktquellen oder diffusen Quellen in Luft Wasser oder Boden
Emissions-grenzwerte	emission limit values	Die Menge, ausgedrückt in bestimmten spezifischen Parametern, Konzentration und/oder Höhe einer Emission, die weder zeitweise noch dauernd überschritten werden darf
End-of-pipe-Technik	end-of-pipe technique	Eine Technik (Maßnahme), die zwar die Endemissionen oder Verbrauchswerte durch einen zusätzlichen Prozess reduziert, dabei aber nicht den grundlegenden Betrieb des Kernprozesses ändert. Synonyme: „Sekundärmaßnahme“, „Verminderungstechnik“. Gegenteilige Begriffe: „Prozessintegrierte Maßnahme“, „Primärmaßnahme“ (Technik, die in gewisser Weise den Kernprozess verändert und dadurch Rohstoffemissionen oder Verbrauchswerte reduziert)
End-of-pipe-Technik	EOP, EoP, eop	s. o.
ENSA	ENSA	
Entgraten	deburring	Entfernen von Graten oder scharfen Kanten durch Elektropolieren, Schleifen oder Beizen
EP	EP	Elektrostatischer Abscheider
Erreichter Nutzen für die Umwelt (Kapitel 4)	achieved environmen-tal benefits (See Chapter 4)	Hauptsächliche Auswirkungen, die sich aus dem Einsatz einer Technik (Prozess oder Verminderung) ergeben, Emissionswerte und erreichte Wirtschaftlichkeit mit eingeschlossen. Nutzen für die Umwelt, der mit dieser Technik im Vergleich mit anderen erreicht wird.
Erwärmung der Erdatmo-sphäre	global warming	Treibhauseffekt: Die kurzwellige Sonnenstrahlung durchdringt die Erdatmosphäre, aber nach ihrer Umwandlung in Infrarotstrahlung, wird ein Teil davon in den Gasen der Atmosphäre absorbiert und verursacht einen Temperaturanstieg (bekannt als Erwärmung der Erdatmosphäre. Es wird angenommen, dass 55 % der Erwärmung durch CO_2 verursacht wird. Der Rest von 45 % wird dem Methan und dem Ozonloch, das durch verschiedene VOX entsteht, zugeschrieben
EU-15	EU-15	Bezeichnet die 15 Mitgliedstaaten der EU am 26. Juni 2002. Die meisten Daten in diesem Dokument stammen aus der Zeit vor den E-25. Daten aus den neuen Mitgliedstaaten sind entsprechend gekennzeichnet
Eutrophie-rung	Eutrophica-tion	Die Verunreinigung eines Gewässers durch ungeklärte Abwässer, ausgewaschene Düngemittel und Industrieabwässer (anorganische Nitrat- und Phosphatverbindungen). Diese Verbindungen fördern das Algenwachstum, reduzieren dadurch den Sauerstoffgehalt des Gewässers und führen zum Absterben von Lebewesen mit hohem Sauerstoffbedarf
F	**F**	
Feuerverzin-kung	galvanising	Die deutsche Bezeichnung „galvanische Metallabscheidung“ sollte mit „electroplating“ ins Englische übersetzt werden, um Irrtümer auszuschließen
Flockung	flocculation	Die Zusammenführung feinstverteilter Partikel zu solchen mit einer größeren Masse [39, 1993]

G	**G**	
Galvanisie-ren	electrogal-vanising	Das englische Wort wird häufig zur Übersetzung des deutschen Begriffs „galvanische Metallabscheidung“ oder ähnlicher Begriffe aus anderen Sprachen ins Englische benutzt. Sollte nicht benutzt werden, da es zu Verwechslung mit „Feuermetallisierung“ führt
Galvanisie-ren	Electropla-ting	Elektrolytische Abscheidung einer haftenden Metallschicht auf einer Elektrode in der Absicht, die Eigenschaften oder Dimensionen des Basismaterials zu verändern. Anmerkung: „Abscheidung“ reicht nicht aus, das Verfahren zu beschreiben [101, CEN, 2000]
Gestell, Galnanisier-gestell	Jig, or rack	Ein Rahmen, auf den Werkstücke zur Oberflächenbehandlung gehängt oder geklemmt werden. In elektrolytischen Verfahrensstufen leitet das Gestell auch den Strom zu den Werkstücken
Gestell, Galvanisier-gestell	rack, or jig	Ein Rahmen, auf den Werkstücke zur Oberflächenbehandlung gehängt oder geklemmt werden. In elektrolytischen Verfahrensstufen leitet das Gestell auch den Strom zu den Werkstücken
Gestellträger	flight bar	Die Vorrichtung, die zum Transport der Gestelle durch die Hauptbehandlungsschritte in der Anlage (dort , wo eine elektrolytische Behandlung stattfindet) und zur Stromübertragung auf die Gestelle dient
Gründe für die Einfüh-rung (siehe Kapitel 4)	driving force for imple-mentation (see Chapter 4)	Gründe für die Einführung einer Technik (z. b. geänderte Gesetzgebung, Verbesserung der Produktionsqualität)
GS	DC	Gleichstrom (Stromversorgung)
H	**H**	
HDI	HDI	Eine Art mehrlagiger gedruckter Schaltungen mit hoher Dichte an Verbindungen zwischen den Lagen
I	**I**	
IEF	IEF	(Gremium für Konsultationen und Informationsaustausch im Rahmen der IVU-Richtlinie)
IVU	IPPC	Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung
J	**J**	
JIT	JIT	“Just-in-time” eine Technik des Produktionsmanagements, bei der die Komponenten genau zu dem Zeitpunkt angeliefert werden, zu dem sie für den Einbau benötigt werden, statt sie auf Lager zu halten
K	**K**	
Kathode	cathode	Negativ gepolte Elektrode
Kation	cation	Ein positiv geladenes Ion, das bei elektrochemischen Reaktionen von der Kathode angezogen wird
KF	CF	Kontinuierliche Flockung
KMU	SME	Kleine und mittlere Unternehmen, siehe [61, EC, 2002]
Knoop	Knoop	Einheit der Oberflächenhärte
Komplexbild ner	chelating agent	Eine chemische Verbindung, die in der Lage ist, Metallionen zu komplexieren
Komplexbild ner	complexing agent	Siehe unter Komplexbildner, oben.

Komplexbil-dung, Chelat-bildung	chelation	Die Bildung eines geschlossenen Rings von Atomen durch die Anbindung von Verbindungen (Molekülen?) oder Radikalen an ein zentrales, mehrwertiges Metallion.
Korrosion	corrosion	Chemische Reaktion an der Oberfläche, insbesondere von Metallen, ausgelöst durch Feuchtigkeit, Luft oder Chemikalien.
KW	HC	Kohlenwasserstoff
L	**L**	
LAS	LAS	Aliphatisches Alkylsulfonat
Lauge	alkali	Protonenempfänger. Eine Substanz, die mehr oder minder freiwillig in wässriger Lösung Wasserstoffionen aufnimmt.
LC_{50}	LC_{50}	Tödliche Konzentration 50. die niedrigste Konzentration einer Substanz im Wasser oder der Umgebungsluft in mg/l, die ausreicht, um bei 50 % der Versuchspopulation innerhalb eines festgesetzten Zeitraums (z. B. 96 h bei Fischen, 48 h bei Daphnien) zum Tode zu führen
LD_{50}	LD_{50}	Letale Dosis: Die kleinste Dosis die bei bestimmten Arten, wie Mäusen und Ratten, ausreicht, um bei 50 % der Versuchspopulation innerhalb eines bestimmten Zeitraums (nicht länger als 14 Tage) zum Tode führt, ausgedrückt in mg Testsubstanz pro kg Körpergewicht
Leckverlust	fugitive emission	Eine Emission, die durch undichte Ausrüstungen/Leckagen verursacht wird: Emission in die Umwelt, die durch graduelle Dichtigkeitseinbuße eines Teils der Einrichtung, die zur Aufnahme eines Mediums (gasförmig oder flüssig) bestimmt ist, entsteht. Grundsätzlich durch einen Druckunterschied und ein Leck verursacht. Beispiele für mögliche Leckverluste: Leckage an einer Flanschverbindung, einer Pumpe oder anderen Dichtstellen der Ausrüstung
Legionellen	legionella (English)	Ein Stamm von gram-negativen Bazillen, der Arten einschließt, die die Legionärskrankheit verursachen
Lohngalvani k	jobbing shop, job shop	Ein auf die galvanische Oberflächenbehandlung spezialisierter Betrieb, der als Unterlieferant für den Maschinenbau fungiert
Löslichkeits-produkt	solubility product	Gleichgewicht zwischen gelöster Phase und ungelöstem Bodenkörper in einer Lösung
LP, PCB	Pcb, PCB	(i) Gedruckte Schaltung (Leiterplatte). Ein Leiterbild, das auf eine isolierende Platte aufgedruckt ist und elektronische Bauteile, die darauf befestigt sind, mit einander verbindet. (Anmerkung: 1. Das ist die in diesem Dokument hauptsächlich verwendete Bedeutung. 2. Statt einer starren Platte kann auch ein flexibles Substrat (flexible Schaltung) verwendet werden. (ii) Polychloriertes Biphenyl. Chloriertes Derivat von Biphenyl. Sich in der Biosphäre anreichernde Verbindungen, die in synthetisch hergestellten Harzen und als elektrisch isolierendes Medium verwendet werden. In dieser Bedeutung wird es in diesem Dokument nur im Zusammenhang mit Chemikalien verwendet, die möglicherweise in Galvanoanlagen verwendet werden (Siehe Abschnitt 4.1.1.1) [39, 1993}
LPG	LPG	Flüssiggas. Ein Gasgemisch, das in der Regel aus Butan und Propan besteht und unter Druck als Flüssiggas gelagert wird

Luftmesser	air knife	Eine Einrichtung, die einen laminaren Luftvorhang unter Verwendung großer Mengen niedrig verdichteter Luft erzeugt. Durch diesen Vorhang können Gegenstände entweder manuell, auf einem Förderband oder als Rolle hindurchgeführt werden. Bei der Verdichtung und dem Transport erwärmt sich die Luft und erwärmt so Öle und Fette, wodurch deren Entfernung unterstützt wird. Sowohl die Luftbewegung als auch die Wärme erleichtern das Trocknen der Teile. Dieses Verfahren wird auch in anderen Industriezweigen eingesetzt, so etwa bei der Endbehandlung von Schokolade
M	**M**	
MAK	MAC	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
Makrostreufähigkeit	Macro-throwing power	Die Fähigkeit eines Elektrolyten, eine Schicht zu erzeugen, die glatter als die Oberfläche des Substrats ist. Vergleiche „Streufähigkeit“ [101, CEN, 2000]
Maskieren	sequestration	Bindung von Metallionen in Verbindungen, um sie chemisch unwirksam zu machen. Die für diesen Zweck verwendeten Stoffe sind gewöhnlich Komplexbildner
Medienübergreifende Auswirkungen (Siehe Kapitel 4)	cross-media effects (See Chapter 4)	Alle Nebenwirkungen und Nachteile, die sich aus der Anwendung dieser Technik ergeben. Detaillierte Informationen zu umwelttechnischen Problemen dieser verglichen mit anderen Techniken
Metallisieren Beschichten	plating	Eine (im englischen) häufig verwendete Kurzform für „elektrolytisch Beschichten“ (Galvanisieren)
Metallisierung	metallizing metallising	Metallische Beschichtung eines nichtmetallischen Werkstoffs (Kunststoffs) **Anmerkung:** Es wird empfohlen, den Begriff Metallisierung nur auf diesen Vorgang anzuwenden und ihn insbesondere nicht als Synonym für Metallaufdampfen oder im Sinne von Aufbringen einer metallischen Schicht auf ein metallisches Werkstück zu verwenden [101, CEN, 2000]
Mikroelektronik	Microelectronics	Produktbezeichnung für kleinste elektronische Bauteile
Mikrorauhigkeit	microrough	Mikroskopische Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche eines Werkstoffs
Mikrostreufähigkeit	Micro-throwing power	Die Fähigkeit eines Elektrolyten, unter bestimmten Bedingungen, Metall in Poren oder Riefen abzuscheiden Anmerkung: eine gute Mikrostreufähigkeit bedeutet nicht unbedingt auch gute Makrostreufähigkeit [101, CEN, 2000]
Mit der Anwendung von BVT verbundene Emissions- und Verbrauchswerte	Consumption and emission levels associated with the use of BAT	
ML	MLB	Mehrlagenschaltung. Eine gedruckte Schaltung mit mehr als einer Lage
MSA	MSA	Methansulphonsäure
MTO	MTO	Metallumschlag. Die Zahl der Metallumschlagszyklen, d. h. der Quotient aus gesamt abgeschiedenem Metallgewicht und dem Metallgehalt des Elektrolyten
Multimedia-	multi-media	Auswirkungen auf mehr als ein Medium, z. B. auf die Atmosphäre

effekte	effects	und das Wasser
N	**N**	
n.g.	n/d	Keine Daten verfügbar
Nacharbeit	rectification	Nacharbeit von Ausschussteilen, um die Anforderungen der Spezifikation zu erfüllen. In der Praxis wird „Nacharbeit“ manchmal mit „Strippen“ verwechselt und möglicherweise für beide Tätigkeiten angewandt.
NC	NC	Numerisch gesteuert
Netzmittel	wetting agent	Eine Substanz, die die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit herabsetzt und dadurch eine bessere und gleichmäßigere Benetzung einer festen Oberfläche ermöglicht
Ng. oder na.	n/a	“Nicht genannt” oder “nicht anwendbar“ (abhängig vom Zusammenhang)
NO_x	NO_x	Stickoxide
NPE	NPE	Nonylphenylethoxilat
NTA	NTA	Nitrilotriessigsäure
O	**O**	
O&M	O&M	In diesem Dokument “Betrieb und Wartung”. (Kann im Zusammenhang mit der Fertigungsplanung auch „Organisation und Methoden“ bedeuten
OEM	OEM	Original equipment manufacturer. Eine Firma, die Ausrüstungen an andere Firmen zum Wiederverkauf oder Einbau in andere Produkte unter deren eigenem Namen liefert, z. B. der Zulieferer an eine Automobilfirma
Ökospüle	eco rinse	Eine Standspüle, in die die Werkstücke vor und nach der Behandlung getaucht werden; dadurch kann ein Teil (ca. 50%) des Austrags durch Eintrag in die Prozesslösung zurückgeführt werden
OSPAR	OSPAR	Das OSPAR Abkommen aus dem Jahre 1992, das das Osloer Abkommen über die Verklappung von Abfall auf See aus dem Jahr 1972 und PARCOM (siehe unten) zusammenführt. Die Arbeiten im Zusammenhang mit diesem Abkommen werden von der OSPAR Kommission gemanaged
P	**P**	
PARCOM	PARCOM	Das Pariser Abkommen aus dem Jahr 1974 über Meeresverschmutzung durch Verunreinigungen von Land aus. Die PARCOM Kommission, in der die Vertragsparteien zusammenarbeiteten. PARCOM wurde durch das OSPAR Abkommen im Jahr 1992 ersetzt (siehe oben)
PFOS	PFOS	Perfluoroctansulfonat: Netzmittel Siehe Anhang 8.2.
PI	PI	Prozessintegriert
Polieren, mechanisch	polishing, mechanical	Glätten einer Oberfläche durch Anwendung abrasiver Medien (Polierpaste)
Primärmaß-nahme¸ Pri-märtechnik	primary measure/technique	Technik, die in gewisser Weise den Kernprozess verändert und dadurch Rohstoffemissionen oder Verbrauchswerte reduziert (Siehe „End-of-pipe-Technik“
PS	PS	Sensitiviert; in diesem Dokument im Zusammenhang mit lithographischen Platten gebraucht, die beim Herstellen mit einer photosensitiven Beschichtung versehen werden, bevor sie in den Handel gelangen
PSA	PSA	Phenylsulfonsäure
PTFE	PTFE	Polytetrafluorethylen

PTH	pth	Durchkontaktieren von gedruckten Schaltungen. Beim Durchkontaktieren wird eine elektrisch leitende Verbindung zwischen den Leiterzugebenen einer doppelseitigen Leiterplatte oder Mehrlagenschaltung (Multilayer) hergestellt. (**Anmerkung**: Durchkontaktieren ist nicht zu verwechseln miteiner Technik, bei der die Anschlussdrähte von elektronischen Bauelementen durch die Löcher einer Leiteplatte gesteckt und dann verlötet werden. Diese Bauelemente sind weitestgehend durch oberflächenmontierte abgelöst worden)
Q	**Q**	
QAC	QAC	Quaternäre Ammoniumverbindung
QMS	QMS	Qualitätsmanagementsystem
R	**R**	
Referenzbedingungen	reference conditions	
Reflow	reflow	Aufschmelzen einer auf die Leiterzüge galvanisch aufgebrachten Zinnschicht, um eine glänzende Oberfläche zu erhalten
Rz	Rz	Maß für die Oberflächenrauigkeit
S	**S**	
Säure	acid	Protonenspender. Eine Substanz, die mehr oder minder freiwillig Wasserstoffionen in wässriger Lösung freisetzt
Schadstoff	pollutant	Einzelstoff oder Gruppe von Stoffen, die die Umwelt belasten oder beeinträchtigen können
Scheuern (Gleitschleifen)	tumbling	Massenbehandlung in Trommeln zusammen mit Schleifkörpern oder in einer Lösung zum Glanzbrennen mit dem Ziel, das Aussehen der Oberfläche zu verbessern
Schlingengrube	looper unit	Eine Einrichtung beim Bandgalvanisieren, die Schlingen des Endlossubstrates aufnimmt. Bei Schlingengruben am Einlauf verringert sich die Länge der Schlingen, wenn das Substrat festgehalten wird, um ein neues Band anzuschweißen; bei Schlingengruben am Auslauf verlängern sich die Schlingen, wenn das Band festgehalten wird, um das Band am Ende einer Rolle abzuschneiden
Schwach emulgierende Lösung	weak emulsion solution	Schwach emulgierende Lösung, die zum Entfetten verwendet wird. Öle können aus dieser Lösung leicht abgetrennt werden, so dass sie einsatzfähig bleibt („Demulgen“: Handelsname)
Sekundärmaßnahme, Sekundärtechnik	secondary measure/technique	Siehe “End-of-pipe-Technik”
Spezifischer Emissionswert	specific emission	Emissionswert, der zu einem Referenzwert, wie etwa Durchsatz der Anlage, ins Verhältnis gesetzt wird (z. B. Emissionsmenge pro Tonne oder Stück)
SPK	SPC	Statistische Prozesskontrolle; eine Prozessmanagement-Technik. Regelmäßige Bestimmung von Prozessparametern (wie Lösungstemperatur, pH-Wert, Konzentration der wesentlichen Inhaltsstoffe) durch Analyse, um die Übereinstimmung mit statistischen Parametern (wie etwa 3σ) festzustellen und die Qualität des Prozesses zu steuern

Spülkriterium	rinse criterion	Das Verhältnis des Konzentrationswerts der an der Werkstückoberfläche haftenden Lösung vor und nach der Spülung
SS	SS	Schwebstoffe (Gehalt im Wasser) (Siehe auch TSS)
STM	STM	Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen. Bezieht sich auf den Inhalt dieses Dokuments
Streufähigkeit, Tiefenstreuung	throwing power	Fähigkeit eines Elektrolyten, Metall im gesamten Stromdichtebereich gleichmäßig an einer Kathode unter vorgegebenen Bedingungen abzuscheiden. Anmerkung: Dieser Ausdruck kann auch bei anodischen Prozessen gebraucht werden, wo er analog für Makrostreufähigkeit steht [101, CEN, 2000]
Stripper, Strippen	strip, stripping	Prozess oder Prozesslösung zum Entfernen einer Beschichtung vom Grundmetall oder einer darunter liegenden Schicht (Siehe „Nacharbeit“)
Stromlose Metallabscheidung	electroless plating	Siehe „autokatalytische Metallabscheidung“, von der Benutzung dieses Begriffs wird abgeraten [CEN, 2000 #101]
T	**T**	
TA Luft	TA Luft	Deutsche Verordnung zur Reinhaltung der Luft
Tauchbeschichtung (Sudbeschichtung)	immersion coating	Durch eine Verdrängungsreaktion erzeugte Metallschicht, die durch Auflösung der Oberflächenschicht des Basismetalls und Auftrag des Metalls in der Lösung entsteht. Zum Beispiel: $Fe + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Fe^{2+}$ (auch bekannt als Sudverkupferung)
TDS	TDS	Gesamttrockensubstanz
Techniken in Entwicklung	emerging techniques	Neue Techniken, die im Sinne dieses Dokuments von Bedeutung sind (siehe die Ausführungen und den Führer zu den BREFs. Die Überschrift des Kapitels im BREF-Dokument in dem die neuen Techniken behandelt werden
Tempern (Entspröden)	de-embrittlement	Rückgängigmachen einer speziellen Art der Metallversprödung, die durch Einbau von atomarem Wasserstoff während des Galvanisierens, der kathodischen Reinigung oder beim Beizen entsteht und sich durch späteren Bruch, Sprödbruch oder eine Reduzierung der Duktilität bemerkbar macht [102, CEN 2000]. Der Wasserstoff lässt sich durch eine Wärmebehandlung (Tempern) wieder austreiben.
TOC	TOC	Gesamtkohlenstoffgehalt: ein Maß für den Gehalt an organischen Verbindungen im Abwasser. Schließt andere reduzierende Stoffe nicht mit ein (im Gegensatz zu CSBCr) Die Europanorm für die Bestimmung des TOC ist EN 1484
Trommel	barrel	Ein rotierender Behälter der zur Behandlung von Massenteilen eingesetzt wird.
Trommelbehandlung	barrel processing	Oberflächenbehandlung unter Verwendung von Trommeln. Zum Beispiel Reinigen in Trommeln, Trommelgalvanisieren.
TS	DS	Trockensubstanz. Die Menge der Stoffe, die beim Trocknen nach einer genormten Testmethode zurückbleibt
TS	TS	Gesamtschwebstoffgehalt
TSS	TSS	
TWG	TWG	Technische Arbeitsgruppe
U	**U**	
Überwachung, Kontrolle	monitoring	Ein Vorgehen, um den aktuellen Wert und die Veränderungen von Emissionen oder anderen Parametern zu bestimmen oder zu überprüfen. Es beruht auf systematischer, periodischer oder stichprobenartiger Überwachung, Inspektion, Probenahme und Messung oder anderen Prüfmethoden in der Absicht, Informationen über emittierte Mengen

		und/oder Tendenzen bezüglich emittierter Verunreinigungen zu erhalten
UMS	EMS	Umweltmanagementsystem
Unvorhergesehene Emission	unplanned release	Eine Emission, die nicht geplant und deshalb auch durch eine Genehmigung nicht gedeckt ist. Z. B. das Verschütten einer Flüssigkeit, die direkt in das Oberflächen- oder Grundwasser gelangt oder das Ablassen einer Lösung in die Abwasserbehandlungsanlage bei Überschreitung ihrer Kapazität. Sie kann ein spontan eintretendes (kurzzeitig und unfallartig, wie etwa das Verschütten) oder ein andauerndes (d. h. etwa durch das Leck in einem Behälter verursachtes) Ereignis sein.
US	US	(i) Amerikanisches Englisch (ii) Vereinigte Staaten von Amerika
UV	uv	Ultraviolettes Licht
V	**V**	
VH	VHN	Vickers Härte (ein Maß für die Oberflächenhärte
VI	V.I.	Viskositätsindex
VOC	VOC	Flüchtige, organische Verbindungen (schließt VOX- und VOX-freie Verbindungen mit ein)
VOX	VOX	Flüchtige, organische halogenierte Verbindungen
Vs.	vs.	versus: Gebraucht und zwei Meinungen oder Datensätze mit einander zu vergleichen
W	**W**	
WHB	WHB	Abfallwärmeerhitzer
Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen (Siehe Kapitel 4)	Economics (see Chapter 4)	Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
WPA	CPI	Wellplattenabscheider – Ölabscheider mit geneigten Wellplatten zum Trennen nicht emulgierten Öls von Wasser aufgrund ihres unterschiedlichen spezifischen Gewichts
WS oder DS	AC	Wechselstrom oder Drehstrom
WWTP	WWTP	Abwasserbehandlungsanlage
X	**X**	
Y	**Y**	
Z	**Z**	

2. Gebräuchliche Einheiten, Maße und Symbole

Bezeichnung deutsch	Bezeichnung englisch	Bedeutung
Ω	Ω	Ohm, Einheit des elektrischen Widerstandes
Ω.cm	Ω cm	Ohm Zentimeter, Einheit des spezifischen Widerstandes
~	~	ungefähr
°C	°C	Grad Celsius
µm	µm	Mikrometer (1 µm = 10^{-6} m)
A	A, amp	Ampere
a	yr	Jahr
A/dm² A/m²	A/dm^2, A/m^2	Ampere pro Quadratdezimeter, Ampere pro Quadratmeter. Maß für die Stromdichte
Atm	atm	Atmosphäre (1 atm = 101325 N/m^2)
bar	bar	Bar (1013 bar = 1 atm)
barg	barg	bar-Skala(bar + 1 atm)
cgs	cgs	Zentimetre-Grammm-Sekunde. Ein Maßsystem, dasjetzt weitestgehend durch SI ersetzt wird
cm	cm	Zentimeter
cSt	cSt	Zentistokes = 10^{-2} Stokes
d	d	Tag
g	g	Gramm
Gew.-%	wt-%	Gewichtsprozent. (Auch % w/w)
Gew.-%	% w/w	Gewichtsprozent. (Auch Gew.-%)
GJ	GJ	Gigajoule
GS	DC	Gleichstrom
h	h	Stunde
ha	ha	Hektar (10^4 m^2) (=247105 acres)
Hz	Hz	Hertz
J	J	Joule
K	K	Kelvin (0 °C = 273.15 K)
kA	kA	Kiloampere
kcal	kcal	Kilocalorie (1 kcal = 4.19 kJ)
kg	kg	Kilogramm (1 kg = 1000 g)
kJ	kJ	Kilojoule (1 kJ = 0.24 kcal)
kPa	kPa	Kilopascal
kt	kt	Kilotonne
kWh	kWh	Kilowattstunde (1 kWh = 3600 kJ = 3.6 MJ)
KWh (WS)	ACkWh	Kilowattstunden (Wechselstrom)
l	l	Liter
m	m	Meter
m²	m^2	Quadratmeter
m^3	m^3	Kubikmeter
mg	mg	Milligramm (1 mg = 10^{-3} gram)
MJ	MJ	Megajoule (1 MJ = 1000 kJ = 10^6 joule)
ml	ml	Milliliter
mm	mm	Millimeter (1 mm = 10^{-3} m)
mmin	m/min	Meter pro Minute
Mt	Mt	Megatonne (1 Mt = 10^6 tonne)
Mt/a	Mt/yr	Megatonnen pro Jahr
mV	mV	Millivolt
MW_e	MW_e	Megawatt elektrisch (Leistung)
MW_{th}	MW_{th}	Megawatt thermisch (Leistung)

Bezeichnung deutsch	Bezeichnung englisch	Bedeutung
ng	ng	Nanogramm (1 ng = 10^{-9} gram)
Nm^3	Nm^3	Normalkubikmeter (101325 kPa, 273 K)
Pa	Pa	Pascal
Poise	Poise	Viscositätseinheit: 1 Poise = 0.1 Pascalsekunde
ppb	ppb	Parts per billion
ppmv	ppmv	parts per million (bezogen auf Volumen)
ppmw	ppmw	parts per million (bezogen auf Gewicht)
s	s	Sekunde
S	S	Siemens, die SI-Einheit für Leitfähigkeit
St	St	Stokes. Alte Einheit im cgs-System für die kinematische Zähigkeit 1 St = 10^{-6} m^2/s
t	t	Tonne (1000 kg or 10^6 gram)
t/a	t/yr	Tonne(n) pro Jahr
t/d	t/d	Tonne(n) pro Tag
V	V	Volt
val/l	val/l	Valenzen pro Liter
Vol-%	vol-%	Volumenprozent. (Auch % v/v)
Vol.-%	% v/v	Volumenprozent. (Auch Vol.-%)
W	W	Watt (1 W = 1 J/s)
WS, DS	AC	Wechselstrom, Drehstrom
Δt	ΔT	Temperaturdifferenz

3. Liste der chemischen Elemente

NAME	SYMBOL	NAME	SYMBOL
Actinium	Ac	Quecksilber	Hg
Aluminium	Al	Molybdän	Mo
Americium	Am	Neodymium	Nd
Antimon	Sb	Neon	Ne
Argon	Ar	Neptunium	Np
Arsenic	As	Nickel	Ni
Astatin	At	Niob	Nb
Barium	Ba	Stickstoff	N
Berkelium	Bk	Nobelium	No
Beryllium	Be	Osmium	Os
Wismuth	Bi	Sauerstoff	O
Bor	B	Palladium	Pd
Brom	Br	Phosphor	P
Kadmium	Cd	Platin	Pt
Kalzium	Ca	Plutonium	Pu
Californium	Cf	Polonium	Po
Kohlenstoff	C	Kalium	K
Cer	Ce	Praseodymium	Pr
Caesium	Cs	Promethium	Pm
Chlor	Cl	Protactinium	Pa
Chrom	Cr	Radium	Ra
Kobalt	Co	Radon	Rn
Kupfer	Cu	Rhenium	Re
Curium	Cm	Rhodium	Rh
Dysprosium	Dy	Rubidium	Rb
Einsteinium	Es	Ruthenium	Ru
Erbium	Er	Rutherfordium	Rf
Europium	Eu	Samarium	Sm
Fermium	Fm	Scandium	Sc
Fluo	F	Selen	Se
Francium	Fr	Silizium	Si
Gadolinium	Gd	Silber	Ag
Gallium	Ga	Natrium	Na
Germanium	Ge	Strontium	Sr
Gold	Au	Schwefel	S
Hafnium	Hf	Tantal	Ta
Helium	He	Technetium	Tc
Holmium	Ho	Tellur	Te
Wasserstoff	H	Terbium	Tb
Indium	In	Thallium	Tl
Jod	I	Thorium	Th
Iridium	Ir	Thulium	Tm
Eisen	Fe	Zinn	Sn
Krypton	Kr	Titan	Ti
Lanthan	La	Woltram	W
Lawrencium	Lr	Uran	U
Blei	Pb	Vanadium	V
Lithium	Li	Xenon	Xe
Lutetium	Lu	Ytterbium	Yb
Magnesium	Mg	Yttrium	Y
Mangan	Mn	ZinK	Zn
Mendelevium	Md	Zirkonium	Zr

8 ANNEXES

8.1 Metals and compounds in relevant legislation and agreements

Metal and compounds► / ▼European directive, regulation, or International treaty	Cadmium	Copper	Chromium	Lead	Nickel	Zinc
Commission decision on the implementation of a European pollutant emission register (EPER) for IPPCD [2, EC, 2000]	Threshold air kg/yr: 10 Threshold water kg/yr: 5	100 50	100 50	200 20	50 20	200 100
Council Directive 67/548/EEC as amended: Classification, packing and labelling [105, EC, 1967]	**The proposed human health classification is:** Carcinogen category 2, R49 (may cause cancer by inhalation); R48/23/25 (toxic: danger of serious damage to health by prolonged exposure through inhalation and if swallowed); Mutagen category 3, R68 (possible risk of irreversible effects); Reprotoxic category 3, R63 (possible risk of harm to the unborn child); and possibly R37 (irritating to the respiratory system). **It is proposed to class it as dangerous for the environment:** very toxic to aquatic organisms and may cause long-term adverse effects in the aquatic environment (R50/53).	No	**Current/proposed classification:** CrO_3: toxic/very toxic (Carcinogen category 1) $Na_2Cr_2O_7$, Chromium (VI) compounds (with exceptions): Carcinogen category 2	Lead compounds except where specified elsewhere: Reprotoxic category 1	Nickel oxides and sulphides: Carcinogen category 1	Zinc chromates (Cr(VI) is the controlled substance): Carcinogen category 1
Commission regulation (EC) no 143/97 of 27 January 1997 concerning the third list of priority substances as foreseen under Council Regulations (EEC) No 793/93 (Review of risk and risk reduction strategies)	Cadmium, cadmium oxide	No	Chromium trioxide Potassium dichromate Sodium chromate Sodium dichromate Ammonium dichromate	No	Nickel Nickel sulphate	No
Council Directive 96/82/EC on the control of major accident hazards involving dangerous substances (Seveso II Directive)	Toxic: triggers Seveso II at 100 tonnes		Very toxic: triggers Seveso II at five tonnes			

Metal and compounds► / ▼European directive, regulation, or international treaty	Cadmium	Copper	Chromium	Lead	Nickel	Zinc
Council Directive 76/769/EEC as amended: Restrictions on marketing and use [144, EC, 1976]	Yes: May only be used in aeronautical, aerospace, mining, offshore and nuclear sectors. Also in some safety devices for transport, and electrical contacts in any sector.	No	As hexavalent chromium	Yes, but not applicable to STM uses	Nickel metal and compounds: Not to be used in jewellery or garment fasteners, with some exceptions	Not applicable to STM uses
Council Directive 86/278/EEC: sewage sludge used in agriculture [95, EC, 1986]	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
Decision 2455/2001/EC: Establishing a list of priority substances in the field of water quality [143, EC, 2001]	Yes (X)	No	No	Yes (X ***)	Yes	No
	X = priority hazardous substance, aimed for cessation or phasing out of discharges, emissions, and losses within 20 years.					
	*** = subject to a review for possible identification as a priority hazardous substance.					
Directive 2002/95/EC: Restriction of use in electrical and electronic equipment [2, EC, 2000]	Yes	No	As hexavalent chromium	Yes in solders	No	No
Directive 2000/53/EC: End of life vehicles [99, EC, 2000]	No	No	As hexavalent chromium	Yes (except for petrol tanks and PCBs)	No	No
OSPAR Convention list of substances of possible concern [131, OSPAR, 2002 ongoing]	Yes	No	No	No	No	No

Table 8.1: Metals and compounds in relevant legislation and agreements

8.2 PFOS (perfluorooctane sulphonate) in the surface treatment of metals and plastics

[109, DEFRA, 2004] PFOS related compounds are polymers of high molecular weights in which PFOS is only a fraction of the polymer and final product. They have surface active properties and high resistance to oxidation which makes them useful in a number of applications. This Annex, and the reports it refers to, relates to PFOS and those substances that break down to PFOS.

In metal finishing they are used in additives to reduce surface tension and to prevent mist formed by gas evolution at electrodes during plating. They are widely used in hexavalent chromium plating to reduce the workplace air concentration of hexavalent chromium. They are also used in a similar way in anodising and acid pickling.

Other known surface finishing uses are:

- in copper plating, preventing haze by regulating foam and improving bath stability while improving brightness and adhesion
- in nickel plating, as non-foaming surfactants, reducing the surface tension and increasing strength of the electroplate by eliminating pinholes, cracks and peeling
- in tin plating producing a uniform coating thickness
- to impart a positive charge to fluoropolymer particles and to aid electroplating of polymers (e.g. PTFE) onto steel.

Overall usage in the EU-15 in metal finishing is estimated to be three to nine tonnes per year.

The major worldwide producer of PFOS (3M, US) took voluntary action in 2000 to withdraw most uses of the substance from the market.

The US and UK jointly agreed, in conjunction with the OECD Task Force on Existing Chemicals, to work together on a hazard assessment: the US worked on human health and the UK on environment. This hazard assessment was completed and subsequently endorsed by the OECD TF (late in 2002). The conclusions were that PFOS is persistent, bio-accumulative and toxic, and this is a cause of concern for the environment and humans.

Given these inherent properties and evidence of exposure, a risk reduction strategy (RRS) was initiated in the UK. Whilst this is a UK activity, it follows European guidance as laid out under the Existing Substances Regulation Technical Guidance Document. In this way, it is the UK's intention to make it useful to other Member States and indeed any other country that may wish to use the results.

Whilst the RRS is explicitly a UK activity only, the EU and a number of EU Member States have expressed an interest in this work.

The strategy will be finalised and published by the UK in March 2004.

8.3 Examples of regulatory emission limit values

	PARCOM	Belgium	France[1]	Germany	England & Wales[2]	Italy[3]	Netherlands	Spain	Portugal
Discharge to public sewer (PS) or surface water (SW)	PS or SW		SW		Indicative BAT values to PS	SW			
Ag	0.1	0.1		0.1	0.1		0.1		
Al		10.0	5.0	3.0		1.0		1.0 – 2.0	5.0
Cd	0.2 [4]	0.6	0.2	0.2	0.01	0.02	0.2	0.1 – 0.5	0.2
CN free	0.2		0.1	0.2	0.2	0.5	0.2	0.5 – 1.0	0.1
Cr(VI)	0.1 [5]	0.5	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2 – 0.5	0.1
Cr total	0.5 [5]	5.0	3.0	0.5	1.0	2.0	0.5	Cr(III) 2.0 – 4.0	Cr(III) 3.0
Cu	0.5 [5]	4.0	2.0	0.5	2.0	0.1	0.5	0.2 – 10.0	2.0
F		10.0	15.0	50		6		6.0 – 12.0	15.0
Fe		20.0	5.0	3.0		2.0		2.0 – 10.0	5.0
Hg	0.05 [4]		0.1			0.005	0.05	0.05 – 0.1	0.05
Ni	0.5 [5]	3.0	5.0	0.5 -1	1.0	2.0	0.5	2.0 – 10	5.0
NO_2			1.0			0.6			1.0
P		2.0	10	2		10	15	10 – 20	10
Pb	0.5 [5]	1.0	1.0	0.5		0.2		0.2 –0.5	1.0
Sn	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	10	2.0	10.0	2.0
Zn	0.5 [5]	7.0	5.0	2.0	2.0	0.5	0.5	3.0 – 20	5.0
COD		300	150	400		160			150
EDT				0			0		
HC Total			5.0	0.1	0.1	5	0.1	20 – 40	
VOX	0.1			1.0	0.1		0.1		
Settleable solids					50				60
Total load of salts			No limits regionally partly for sulphates	No limits			No limits		
Total load of heavy metals	(see note 5)		15	No limits			50kg/y/factory, 20kg/y/metal	3	Sum of all metals 15 – 20 mg/l

HC: Hydrocarbons

1. France: water consumption: 8 litres per square metre of treated surface for each rinsing stage.
2.Environment Agency for England and Wales: these are indicative BAT standards from guidance for permit writing expected to be reached by the application of BAT
3. Lower limits are provided by law for some areas (i.e. catchment basin of the Lagoon of Venice) [112, Assogalvanica, 2003]
4. PARCOM: for waste water streams treated specifically**[12, PARCOM, 1992]**
5. PARCOM plants discharging small loads of metals (defined as: sum of total chromium, copper, lead, nickel and zinc less than 200 g/day prior to end-of-pipe treatment on demonstration by the applicant) may be subject to limit values up to a maximum four times higher for total chromium, copper, lead and nickel. This is to be granted by the competent authority.

Table 8.2: Emission limit values for surface treatment waste water in Europe (values in mg/l) (CETS)

In Finland there are no national emission limit values for discharges from surface treatment plants. Usually waste waters from surface treatment plants are discharged to the public sewer and each water works sets its own limit values for industrial waste waters. However, emission limit values used by the Helsinki Water Company are also widely applied in other water service plants. In addition, there is the Helcom Recommendation (23/7) for reduction of discharges and emissions from metal surface treatment, which is used in writing environmental permits. Besides the concentration (mg/l) limit, load (kg/d) is also usually defined. Load is determined on a case by case basis. Table 8.3 presents emission limit values which are used at the Helsinki Water Company and values given in the Helcom recommendation:

Substance	**Example of emission limit values to Helsinki** waste water treatment works	**Helcom Recommendation guidelines (23/7)**
Cadmium	0.01 mg/l	0.20 mg/l
Mercury	0.01 mg/l	0.05 mg/l
Chromium (Cr-total)	1.0 mg/l	0.7 mg/l
Chromium (VI)	0.1 mg/l	0.2 mg/l
Copper	2.0 mg/l	0.5 mg/l
Lead	0.5 mg/l	0.5 mg/l
Nickel	0.5 mg/l	1.0 mg/l
Silver	0.2 mg/l	0.2 mg/l
Zinc	3.0 mg/l	2.0 mg/l
Tin	2.0 mg/l	
Unbound cyanide		0.2 mg/l
Cyanide (total)	0.5 mg/l	
Volatile organic halogens (VOX)		0.1 mg/l
Sulphate, thiosulphate, sulphite (total)	400 mg/l	

Table 8.3: Helsinki Water Co. and Helcom emission limit values for industrial waste waters

Substance	**Classification**	**Dangerous material reference number (Germany)**	**Maximum job concentration**	**TA Luft**
Nitrogen oxides (NO_X)	• fire supporting • corroding	TRGS 900	5 mg/m^3	350 mg/m^3
Hydrogen fluorine (HF)	• very toxic • corroding	TRGS 900	2.5 mg/m^3	3 mg/m^3
Hydrogen chloride (HCl)	• corroding	TRGS 900	8 mg/m^3	30 mg/m^3
Sulphuric acid (SO_x)	• corroding	TRGS 900	1 mg/m^3	350 mg/m^3
Aerosols with NaOH	• corroding	TRGS 900	2 mg/m^3	n/a
Chromium (VI) compounds	• toxic • environmentally dangerous	TRGS 900	0.1 mg/m^3	0.05 mg/m^3

Table 8.4: Air pollutants in surface technology [104, UBA, 2003]

Noise

French regulations impose emission values for noise, depending on the local environment; an sound level between 3 and 6 dB(A) above the background level is prescribed outside the plant [121, France, 2003].

PCB (printed circuit board) pollutant concentration in effluents
Table 8.5 shows the most common concentrations of pollutants in effluents of a typical PCB production which discharges into a public sewer.

Parameter	German limit values in mg/l (taken according to regulations or as two hour composite)
AOX	1
Arsenic	0.1
Lead	0.5
Chromium	0.5
Chromium VI	0.1
Cyanide	0.2
Copper	0.5
Nickel	0.5
Silver	0.1
Sulphide	1
Tin	2

Table 8.5: Typical limit values for discharge of waste waters from PCB manufacture to public sewer

When discharging into watercourses, in addition to the values mentioned above the following values are required:

Parameter	German limit values in mg/l (taken according to regulations or as two hour composite)
Nitrogen of ammonium compounds	50
Chemical oxygen demand	600
Iron	3
Fluoride	50
Hydrocarbons	10
Phosphorus	2
Fish toxicity (T_F)	6

Table 8.6:Typical values addition parameters for discharge from PCB manufacture to watercourse

8.3.1 Regulations applicable to surface treatment activities in France

The pollution and nuisances caused by surface treatment mostly result from the use and handling of toxic products, which also necessitate the adoption of strict safety and hygiene measures in workshops.

The main pollutants are identified in Section 1.4.

For these reasons, surface treatments are directly or indirectly subject to various regulations, notably those resulting from the law on installations classified for protection of the environment, but also from the water law and the law on chemical products. In some cases, town planning regulations may also prevent the installation of a surface treatment workshop.

The main national regulations presented below directly or indirectly concern surface treatments. These regulations, which are liable to change, are those in force on the date of construction of the installation. They are also without prejudice to any specific regulations which might apply locally. For these reasons, for any project involving the creation, modification or even the shutting-down of a workshop, it is recommended to contact the classified installations inspection body (regional department of industry, research and environment), which is responsible for specifying the regulations which actually apply to the case in question.

Town planning constraints
The construction of a classified installation usually requires a building permit, which must be applied for at the same time as the authorisation under the classified installations legislation or the submission of the declaration.

Classified installations legislation
The prevention of pollution due to industrial installations is covered by a specific legislative framework, i.e. the legislation on installations classified for protection of the environment (environment code art. L.511-1 and following – former law of 19 July 1976).

- **Authorisation and declaration systems**
  Surface treatment activities subject to the authorisations system must meet the requirements of prefectural orders drawn up in particular on the basis of the minimum requirements defined nationally by the ministerial order of 26 September 1985.

- **Order of 26 September 1985**
  Issued in application of article 7 of the law of 19 July 1976 (L.512-5 of the environment code), the ministerial order of 26 September 1985 (Official Journal of 16 November 1985) establishes the regulation framework applicable to surface treatment workshops subject to authorisation. It is the result of reflection on regulations initiated in 1972 (circular of 4 July 1972, followed by the circular of 22 March 1983
- **Standard order 2565**
  The order of 30 June 1997 establishes the regulation framework for surface treatment workshops covered by Section 2565, which are subject to declaration.

Water law
The legislation on water (environment code - Art. L.210-1 and following) is intended to ensure balanced management of water resources.

Health legislation
The disposal of non-domestic waste water in a public sewerage network is a fairly common practice, particularly in food industries. In practice, this solution is also quite often used by small businesses or small industrial structures, including surface treatment workshops.

Waste
The surface treatment industry produces considerable quantities of metallic hydroxide sludges, which constitute special industrial wastes (SIW) as defined by decree no. 97-517 of 15 May 1997 relating to the classification of dangerous wastes. Some 175000 tonnes per year of hydroxide sludge is produced by France, and approximately 1000000 tonnes per year by the European Union [source: Cetim].

Soil pollution
Surface treatment workshops are frequently the cause of serious pollution of soils and groundwaters. Sites whose soil has been polluted by industrial activities are managed within the framework of regulations relating to classified installations

Polluting substances
The order of 26 September 1985 regulates a clearly defined activity, namely the surface treatment activity (sector approach).

Solvents

- **Solvents harmful for the aquatic environment**
  The orders of 2 October 1991 regulate the disposal in water of trichloroethene (trichlorethylene), tetrachloroethene (perchlorethylene), and 1.2-dichloroethane (methylene chloride), including in their uses as surface degreasing products, in application of Directive 76/464/CEE.

- **Volatile organic compounds**
  European Council Directive 99/13/EC of 11 March 1999 aims to reduce emissions due to the use of solvents in industry by 57 % between now and 2007. Surface treatment workshops may enter into the field of this Directive for metal cleaning and degreasing operations and the application of certain paints and varnishes. The transposition of this Directive into French law for these activities subject to authorisation is carried out by amendment of the order of 2 February 1998 (order of 29 May 2000 and order to be issued).

Environmental management
In addition to the regulations aspect, the importance of voluntary actions aimed at a constant improvement of a company's results in environmental terms is underlined. There are numerous reasons (image, responsibility, long-term strategy) for the head of a company to commit himself to an environmental management policy.

8.4 Monitoring

The reference document on the general principles of monitoring [91, EIPPCB,] provides wide-ranging guidance on all aspects of monitoring. Details on calculating water consumption are given in Section 3.2.2 of this document. Some issues specific to the sector are given in the sections below.

8.4.1 General issues for monitoring in the surface treatment of metals and plastics

8.4.1.1 Organic carbon

In some cases, besides chemical oxygen demand (COD) also total organic carbon (TOC) could be determined from waste waters. TOC describes the amount of organic compounds in waste water, which can either be biologically degradable or not. COD method oxidises almost all types of organic compounds and most inorganic reducing agents. High chloride concentration (1000 mg/l) in waste water can disturb COD determination. EN 1484 is the Eurpean standard method for total organic carbon (TOC) and the ISO standard for COD is ISO 15705: 2002.

8.4.1.2 Air monitoring

In Section 3.3.3, the data from CETS UK are from samples taken according to the following procedures:

Stack velocity, temperature measurements and total particulate matter (including chromium) were made according to BS EN 13284:2002 and BS ISO 9096:2003. Particulate samples were taken with a Stackmite 9096 sampling train. Chromium determinations were by atomic absorption spectroscopy. Periodic sampling for halides (chlorides) was by using a calibrated pump connected to an impinger sampling train containing solutions of 0.1N sulphuric acid and 0.1N sodium hydroxide, based on USEPA 26. Analysis was by ion chromatography. The sampling and laboratory work was carried out by a contractor accredited under ISO 9002, and the contractor is accredited for most of the laboratory methods (except chloride) under UKAS.

8.4.2 Self monitoring of aqueous effluents from the surface treatment of metals and plastics

Introduction
[56, France, 2003] The application of self-monitoring is based on regular analyses of the effluents with two aims:

- compliance with the concentration of the various species and their flows, whose limits are defined by a public authority (regulator)
- taking corrective actions where necessary.

Determination of a polluting load requires:

- measurement of the continuous flow
- sampling
- analyses.

Measurement of a continuous flow
The measurements of continuous flows are important, particularly their precision and their reliability. Sound knowledge of the water flows enables the use of sampling equipment, to calculate pollutant loads and to determine the correct dimensions for waste water treatment equipment.

Whatever the type of apparatus used, measurement must include a recording of the flows and a sum of the volumes. All the measurement equipment must be calibrated and regulated by an organisation or a skilled person once every year at least.

There are two methods of measurement:

- open channel
- closed control, pipework or circuit.

Flow measurement in open channel is a question of obtaining a relation between the flow and the water level in the measurement equipment (Venturi channels, sluices or spillways, gauges) which produce a standing head of water for measurement. The flow is calculated with water level measure or pressure measure. The most used sensors are:

- bubble meters, which have good measurement precision but are sensitive and require careful maintenance
- ultrasound (ultrasonic) sensors not in contact with the effluents, but not usable with foam and moisture condensation on the ultrasonic head can cause interference
- depth gauge floats.

Flow measurement in closed control:

- electromagnetic measuring apparatus
- ultrasonic measuring apparatus
- vortex effect measuring apparatus.

The accuracy of these can be affected by particulates and entrained air bubbles or foam in the pipework.

Sampling
The equipment must allow a representative sampling of the effluents. The place of the intake point has to be chosen so that:

- the effluent's speed is not modified by constrictions or obstacles
- the effluent must be homogeneous
- the intake point must be located at a sufficient distance from the last connection of a line for adequate mixing.

If necessary, a mixing station can be used without modifying the quality of released water.

Sampling should be proportional to the flow of effluent except in the case of a constant flow after a buffer tank, for example:

- types of sampling systems: by suction and by pumping
- they must allow a sufficient intake speed (superior or equal to 0.5 m/s)
- they must be equipped with suction and repression pipes with a minimum internal diameter of 9 mm
- they must be equipped with a system of sequential purging of the suction pipe
- they must be equipped with a thermally insulated or refrigerated enclosure at 4 °C when necessary (such as for COD, BOD analysis) for a good conservation of the samples.

Other samples should be taken as needed to ensure the effluent complies with the permitted conditions, such as maximum concentration or value (such as for pH).

Samples should not be filtered before analysis [12, PARCOM, 1992].

Validation
The operator should have a duplicate analysis made on the same sample by an approved laboratory at least once a year.

The exterior process of validation is based on:

- the checking of the lines of flows and the sampling (a control once a year at least)
- analytical control of the lines (one to four times per year according to the installation size)
- constitution of two series of samples starting from the same batch and sending of a batch to an approved laboratory (same conservation conditions, simultaneous start of the analyses).

Analyses of samples
Reference methods are:

1. Molecular absorption spectrophotometry or colorimetry
The element or species to be estimated is combined with a reagent to form or destroy a coloured complex. This complex is soluble in water or in an organic phase. A light beam is passed through the solution to be analysed. A fraction of the incidental light is retained or absorbed by the solution proportionally to the concentration of the absorbing substance. The proportion of absorptive light at a specific wavelength is determined using an optical device (monochromator) associated to an electronic measurement.

Advantages
- very simple technique
- some equipment is portable
- method usually sensitive enough to reach the discharge limits imposed.

Disadvantages
- prone to interferences because not always specific of the species to be determined (the guide elements can react with the reagent or the entity to be proportioned or the elements to be proportioned can be in presence of coloured elements)
- may not be sensitive enough for some limit values (e.g. cadmium).

2. Atomic absorption spectroscopy
The element to be analysed is at high temperature resulting in a break of the molecular bonds and creating free atoms. These atoms have the property to absorb visible or ultraviolet luminous radiations at wavelengths which are specific to each other.
Absorption is proportional to the quantity of atoms crossed by radiation thus giving access to the concentration of the element.

The source of ionisation is made up with a flame in which the solution is nebulised or an electrothermic system (furnace) in which the solution is injected.

Advantages:
- good method usable for estimating all metal cations, more selective, more sensitive and faster than the others, more expensive too but economic within a reasonable time when a large number of analyses are required.

Disadvantages
- this method can only be used in a laboratory.

3. Inductive coupling plasma emission spectrometry
A gas is ionised (argon) in a torch (tube with quartz) surrounded by an inductor connected to a high frequencies generator functioning at constant frequency.

An aerosol of the sample to be analysed is injected into this plasma with a pneumatic nebulisator. The atom radiation is decomposed in spectral lines by a diffraction pattern.

The light intensity of these lines is converted into concentration of the required chemical elements.

Advantages:

- achieves a very low detection limit, simultaneous proportioning of trace elements and strongly concentrated elements, suppression of interferences, proportioning of Cr.

Disadvantages:

- very expensive equipment
- this method can only be used in a laboratory.

4. Ion chromatography

This method consists of liquid chromatography with separation on an ion exchange resin followed by various types of detection (conductimetry, amperometry, UV spectrophotometry, fluorescence). A liquid sample is injected into an analytical column in a flow of eluant allowing the migration of the ionic species which is a specific function of their individual affinity function of their with the resin. The column separates the different ions according to their retention times. The time of the observed peaks is compared with those of a standard mixture (the height or the surface of the peaks allows a quantitative measurement. The integrator makes an automatic measurement.

Advantages:

- study of the metal and alkaline earth cations using the detector
- study of cyanide, sulphide, iodide, and bromide with the amperometric detector.

Disadvantage:

- this method can only be used in a laboratory.

5. Basic (or spot) techniques

All of these are based on the colorimetry, except pH meters. Many devices can be found on the market. They can be classified in four groups:

- **Test strips**

These are plastic strips with a pad of absorbent paper at one end which contains a reagent. When placed in a test solution, the pad changes colour, and the density is proportional to the concentration of the species to be measured. Their sensitivity and accuracy are poor, so they are only used to control process efficiency or in case of accidental pollution.

Similar strips can also be used to test for pH, either in broad or narrow ranges.

- **Comparators**

A system with two beams is used. One of them passes through the sample with reagents added, and the other one is directed to a coloured scale. The coloured scale is adjusted to equal the colour of the test sample, and this gives the concentration of the element being measured.

- **Photometers**

  These are an optical system isolating different wavelengths provided with interference filters. The source is polychromatic and the incidental light includes either the whole visible spectrum or a part of a band between two wavelengths. The light signal is converted into electrical current which is treated and displayed either on a galvanometer with a needle or a digital apparatus. Then the concentration can be directly read.

- **pH meters**

  These can be either portable or laboratory based.

Conclusion:
The range of analytical equipment is suitable technically for the objectives of self-monitoring.

The difficulty is in the complexity of the effluents and in the need for samples that are proportional, i.e. correspond accurately to the effluent discharged.

The results are compatible, except for cyanides (which may require stabilising before transporting to verifying laboratories or if much time elapses prior to analysis).

The collection and preparation of proportional samples (including stabilisation), the complexity of the effluents, and the type and complexity of analyses requires suitably qualified and trained staff.

References:
[56, France, 2003] Reference document on the General Principles of Sampling [91, EIPPCB,]

8.5 Reference plants in Germany

Note: No data was given for Plants B or I.

8.5.1 Reference plant A

Age of the plant
20 years.

Number of employees in surface treatment
22 co-workers (18 in production, 4 in administration).

Type of plant
In-house shop.

Production units of the complete business

- foundry for plastics and zinc (pressure pouring)
- mechanical treatments (pressing and machining)
- paint shop
- plating
- assembly.

Production processes in this plating unit
Barrel plant for small articles with the following process steps:

- hot degreasing
- electrolytical degreasing
- cyanide copper plating
- black nickel plating
- half gloss-nickel plating
- chemical nickel plating.

The base materials of the treated workpieces are approximately:

- 60 % die-cast zinc
- 30 % steel
- 10 % brass and copper.

Throughput

- 54000 m^2/yr of small articles, involving:
  - 5000 operation hours per year
  - 5000 to 10000 barrels/yr
  - workpieces 100000 kg/yr.

Figure 8.1: Plant A process flow diagram

Chemicals used, including trade names	Process step	Quantity or volume of bath in litres	Concentration	Annual consumption
Rivolta BRX	Hot degrease	300	50 g/l	220 kg
Bonder V358	Hot degrease	320	100 g/l	325 kg
Entfetter 2032	Electrical degrease	320	150 g/l	450 kg
Sodium cyanide Copper cyanide Additive part 3 Additive part 4 Additive part 5 Copper anodes	Cyanide copper	320	25 g/l 55 g/l (Cu+) 13.4 ml/l 6.8 ml/l n/d n/a	400 kg 300 kg 90 kg 30 kg 30 kg 900 kg
Start solution Lead salt Additive BP Additive 67 Wetting agents	Black nickel	250	140 ml/l 60 g/l 10 ml/l 5 ml/l n/d	600 kg 100 kg 400 kg 40 kg n/d
Nickel sulphate Nickel chloride Boric acid Wetting agent Brightener additive Nickel anodes	Semi-bright nickel	320	65 g/l (Ni^{2+}) 25 g/l (Cl^{-}) 40 g/l 5 ml/l 20 ml/l n/a	900 kg 400 kg 300 kg 90 kg 150 kg 500 kg
Solution C-A1 Solution C-A2 Solution C-A3 Regenerate C-A5 Solution C-A6 Regenerate C-A8 Nitric acid	Chemical nickel station 27	320	67.2 ml/l 67.2 ml/l 0.75 ml/l 18.56 l/MTO n/d pH maintenance	300 kg 150 kg 15 kg 300 kg 180 kg 230 kg 1260kg
Chemicals	**Process step**	**Quantity/volume**	**Operational concentration**	**Annual consumption**
NaOH NaOCl HCl Amidosulphonic acid Flocculating agents Lime, solid	Effluent treatment prior to discharge to municipal waste water system			20980 kg 38000 kg* 2082 kg 700 kg 540 kg 175 kg
* NaOCl consumption from 1 June 99 was only 9770 kg, since nitrite treatment was changed over to amidosulphonic acid n/d = non determined n/a = non applicable				

Table 8.7: Plant A input materials

Process step	Material	Refill amounts	Refill cycle	Analytic control cycle
Hot degrease	Rivolta BRX	4.4 kg/w	Weekly (w)	Weekly
Hot degrease	Bonder V358	6.3 kg/w	Weekly (w)	Weekly
Electrical degrease	Entfetter 2032	9 kg/w	Weekly (w)	Weekly
Cyanide copper	Sodium cyanide copper Cyanide Additive part 3 Additive part 4 Additive part 5 Copper anodes	1.6 kg/d 1.2 kg/d 360 g/d 120 g/d 120 g/d 3.6 kg/d	Daily (d)	Daily
Black nickel	Start solution Lead salt Additive BP Additive 67 Wetting agents	2.4 kg/d 400 g/d 1.2 kg/d 160 g n.b.*	Daily (d) n.b. * added routinely without analysis	Daily
Semi-bright nickel	Nickel sulphate nickel Chloride Boric acid Wetting agent Gloss additive Nickel anodes	18 kg/w 8 kg/w 6 kg/w 1.8 kg/w 3 kg/w 10 kg/w	Weekly (w)	Weekly
Chemical nickel	Solution C-A1 Solution C-A2 Solution C-A3 Regenerate C-A5 Solution C-A6 Regenerate C-A8 Nitric acid	1.2 kg/d 600 g/d 60 g/d 1.2 kg/d 720 g/d 920 g/d 5 kg/d	Daily (d)	Daily

Table 8.8: Plant A service lifetime of the feeds, cycles of monitoring and refill of chemicals

Substitution for problem materials used

Cyanide-free systems for the copper plating of die-cast zinc materials are not available.

Attempts to substitute the oxidation of cyanide in effluents by sodium hypochlorite (to avoid the AOX problem) by UV-radiation supported oxidation failed. In order to keep the quantity of NaOCl used low, the nitrite treatment was changed over to reduction with amidosulphonic acid, which resulted in a saving of approximately 50 % of the sodium hypochlorite solution quantity previously used.

Designation	Input materials	Concentration (g/l)	Temperature (°C)	Service life
Hot degrease	Rivolta BRX	50	60	1 month
Hot degrease	Bonder V358 M	100	60	1 month
Electrolytic degrease	Entfetter 2032	150	60	3 months
Cyanide	NaCN Cu	25 55	50	Rarely changed
Black nickel	Beginning solution lead salt	760	60	Rarely changed
Semi-bright nickel	$Ni^{2}+$ Cl^{-} H_3BO_3	65 25 40	60	Rarely changed
Chemical nickel	$Ni^{2}+$ reducing agent	4.7 24.4	90	2 months

Table 8.9: Plant A service life of the process baths

Measures for extending the service lifetime of solutions
The service life of nickel and copper electrolytes - with the exception of chemical nickel solutions - are practically infinite, because the drag-out is sufficiently high that the impurities do not achieve a harmful concentration. Special bath care measures are not necessary. Impurities are removed from the black nickel and electrolytic solutions by filtering in a bypass system. For the remaining feeds, no special care measures are used; the service lifetimes obtained are regarded as sufficient.

Measures for the reduction of drag-out
The barrels for this line are specifically designed to achieve better draining of the liquid in the drum. After lifting out from the bath, the barrel is turned, in order to make better draining off possible. The general dripping off times are fixed to five seconds, with the exception of the copper and nickel plating tanks, where the time is 15 seconds.

The plant runs a wide variety of programmes. As a consequence, the dripping-off time for pretreatments and rinses is limited to five seconds.

Feedback of dragged-out electrolytes
The feedback of dragged-out electrolytes takes place in different ways:

- evaporation losses of the electrolytes are made-up by topping-up from the static rinses
- pre-dipping (eco rinse) in the static rinse after the copper, black and semi-bright nickel returns drag-out to the bath. Chemical nickel electrolyte cannot be fed back meaningfully, since the simultaneous build-up of impurities would reduce the service lifetime of the solution drastically.

Evaporation systems for the rinse-water for the feedback of out-dragged electrolytes are not used in this company.

Rinsing technology
Generally, the rinsing system used is 'static rinse/flow rinse', but with only a two-stage rinsing technology, where the flow rinse is led across ion exchangers in cycle. Since the workpiece throughput is only one to two drums per hour and drag-out is only small, a very small amount of waste water results. The static rinses are renewed only weekly, and their accumulated waste water amounts to approximately 1.1 m^3/week; a small amount of waste water from the eluate of the ion exchangers is added to this.

The ion exchanger plant for rinse-water of the flow rinses is operated as a central plant for all the surface treatment units of the enterprise. At present, 17 rinses are discharged in a cycle; five of them from the described copper/nickel unit. The ion exchanger plant has an output of 20 m^3/h and consists of exchanger columns each containing 500 litre resin. Every seven working days the cation and of an anion exchangers are regenerated. This gives an effluent of 8 m^3/week.

The static rinse after copper plating is led in a bypass across an electrolysis cell at 150 l/h, in order to recover the copper present. The service life of the rinse is increased to approximately six months, at the same time 120 kg/yr of copper are recovered electrolytically. The energy consumption for the electrolysis cell amounts to about 950 kWh yearly.

Waste water treatment
There is a central waste water treatment plant for all the production areas, so the copper/nickel plant represents only a small part of the total spectrum of waste water treated.

The nickel/ferrous-cyanide containing acid or alkaline waste waters are caught and treated separately.

The waste water treatment plant consists of two static treatment tanks of 10 m^3 each. The usual treatment exists for the separate treatment of cyanide and Cr(VI).

Streams containing cyanide and nitrite are mixed afterwards with the remaining concentrates for neutralisation and heavy metal precipitation. For post treatment, the treated water is led over gravel filters and selective ion exchangers before discharge to the municipal waste water system.

The waste water streams are:

- 10 m^3/week streams containing cyanide
- 1.5 m^3/week streams containing nickel/ferrous
- 20 m^3/week acid/alkaline streams
- 5.7 m^3/week eluate ion exchange eluate on average.

Emission levels of heavy metals in waste water

Parameter	Limit values	Internal control measurements	External analysis	External analysis
Copper	0.5 mg/l	0.13 mg/l	0.63 mg/l	0.18 mg/l
Nickel	1.0 mg/l	0.13 mg/l	0.20 mg/l	0.34 mg/l
Zinc	2.0 mg/l	0.24 mg/l	0.15 mg/l	0.05 mg/l

Table 8.10: Plant A emission levels for heavy metals

With an average of 35 – 40 m^3 waste water per week, and average values of 0.25 mg/l Cu, 0.25 mg/l Ni and 0.15 mg/l Zn, there is an annual heavy metal load of 440 to 500 g copper, 440 to 500 g nickel and 260 to 300 g zinc.

Waste amount

Waste is mainly seven tonnes of electroplating sludge produced yearly from the waste water treatment. Some alkaline concentrates are also externally treated. There are also small quantities of absorption and filter materials.

Type of waste	European Waste Catalogue Na	Yearly quantity	Disposal or recycling	Costs including transport
Sludges containing dangerous substances	11 01 09	7.02 t	Pyrometallurgical nickel recycling	EUR 225 per tonne
Caustic solutions	11 01 07	2.0 t	Chemico-physical treatment	EUR 450 per tonne
Absorption and filter materials with dangerous impurities	15 02 02	0.15 t	Chemico-physical treatment	EUR 420 per tonne

Table 8.11: Plant A waste quantities

The electroplating sludge from the waste water treatment is used completely as a secondary raw material in a pyrometallurgical recycling plant. Composition is shown in Table 8.12.

Electroplating sludge			
Cations	**Content**	**Anions**	**Content**
Calcium	55.1 g/kg	Sulphur	10.7 g/kg
Iron	37.3 g/kg	Chloride	9.1 g/kg
Nickel	49.5 g/kg		
Copper	26.9 g/kg		
Zinc	38.1 g/kg		
Titanium	1.0 g/kg		
Trace components			
Chromium	109.9 mg/kg		
Manganese	33.3 mg/kg		
Molybdenum	458.1 mg/kg		
Barium	79.7 mg/kg		
Tungsten	253.9 mg/kg		
Lead	319.3 mg/kg		

Table 8.12: Plant A metal constituents of electroplating sludge

Cost considerations
The capital outlays amounted to:

- EUR 150000 for the barrel plant
- EUR 125000 for the waste water treatment plant
- EUR 15000 for the electrolytic copper recovery from the static rinse
- EUR 4000 for a filter unit for the cleaning of the feed-waters.

Maintenance and maintenance costs amount to:

- EUR 5000 yearly for the barrel plant
- EUR 2500 yearly for the effluent treatment.

The staff expenditure for the shift operation amounts yearly to EUR 45000.

Economics of the electrolytic copper recovery plant
The total costs of the plant are calculated roughly from the following factors, where the energy costs are set at EUR 0.08/kWh:

- capital costs = 8 % EUR 600/yr
- maintenance/maintenance (portion measured) EUR 300/yr
- energy expenditure = 950 KW x DEM 0.16/kWh = EUR 76/yr
- Sum of the annual costs = EUR 976/yr

These cost savings arise from the saved quantity of water (smaller discharge of the static rinse), the saved waste production, proceeds of the recycled copper and the reduced use of neutralisation chemicals. Unit savings are:

- fresh water EUR 3/m^3
- proceeds for the copper EUR 0.9/kg
- 50 % NaOH EUR 0.23/kg.

Savings per year

- saving for fresh water = 10 m^3/yr x EUR 3/m^3 = EUR 30/yr
- proceeds from copper = 90 kg/yr x EUR 0.9/kg = EUR 78.8/yr
- saved precipitation chemicals (NaOH):
  133.3 kg: 0.76 kg/l x EUR 23/l = EUR 33.5/yr
- saved disposal costs of the sludge:
  0.345 t x EUR 275/t = EUR 95/yr

Sum of annual savings = EUR 237/yr

Since the yearly costs exceed annual savings, there is no economic driver for this technique. This is already known by the operator.

Estimation of inputs and outputs
For Plant A, the following figures can be estimated from the available data:

Input nickel quantity = about 1023 kg/yr, consisting of:

- nickel sulphate 900 kg/yr, according to 341.5 kg of Ni/yr
- nickel chloride 400 kg/yr, according to 181.2 kg of Ni/yr
- nickel anodes 500 kg/yr.

Figure 8.2: Plant A nickel inputs

Emitted nickel quantities = 347 kg/yr, 34 % of the input material used, consisting of

- 0.5 kg/yr in waste water
- 346.5 kg/yr as waste.

Figure 8.3: Plant A nickel outputs

Input copper quantity = 1065 kg/yr, consisting of:

- copper cyanide 300 kg/yr, equates to 165 kg of Cu/yr
- copper anodes 900 kg/yr.

Emitted copper quantities = approximately 189 kg/yr, equates to 18 % of the material used, consisting of:

- 0.5 kg/yr in waste water
- 188.3 kg/yr in wastes.

As all the waste containing metal is recycled in metallurgical plants, the overall losses of metals are minimised. The only complete losses from the system are those emissions in the waste water and inefficiencies in the metals smelters which may be 30 %.

8.5.2 Reference plant C

Age of the plant
No data

Type of plant
In-house shop

Number of employees
180

Production units of the business

- foundry for plastics (injection moulding) and zinc (pressure pouring)
- mechanical treatment
- galvanizing
- assembly.

Production processes in the plating unit

- copper plating
- nickel plating
- chromium plating.

with all necessary pre- and post- treatment processes

Basic material
Zinc die casting and brass

Throughput
No data available

Volume of the treatment vats

- metal stripping 2.2 m^3
- pre- degreasing 3.2 m^3
- degreasing 4.8 m^3
- electrolytic degreasing 7.2 m^3
- acid copper plating vat I 5.9 m^3
- acid copper plating vat II 14.1 m^3
- nickel plating 13 m^3
- chromium plating 3.8 m^3.

The sum of the process baths is larger than 30 m^3; the plant is therefore subject to approval under the IPPC Directive

Figure 8.4: Plant C process flow diagram

Substitution for problem materials used
Methanol was used as a brightener with the acid copper plating bath, but was replaced due to its toxicity.

Cyanides cannot be replaced when copper plating die-cast zinc parts.

The main part of the cyanide in the waste water is electrolytically oxidised, which minimises the use of the sodium hypochlorite. However, sodium hypochlorite cannot be replaced totally, and is still used with the rinse-water containing cyanide.

Measures for the reduction of drag out
Low concentrations of the process solutions are generally used. The draining times are up to 10 seconds, which achieves relatively good draining off and thus smaller losses result.

Measures for extending the service lifetime of solutions
Pickling, copper and nickel electrolytes are filtered, as are the two prerinses, whose service life could be increased thereby to the six-fold.

The copper electrolytes are treated with activated charcoal, which achieves an almost unlimited service.

Rinsing technology
The rinsing technology is generally three step cascade. In addition the rinse-waters are recycled via ion exchangers.

Feedback of dragged-out electrolytes
There is automated feedback of rinse-water into the process solutions to a pre-determined working level. This is with all degreasing solutions and the cyanide copper, satin nickel and chromium electrolytes.

A pre-dip (eco rinse type) is used with the bright nickel electrolyte, achieving about 50 % recovery.

Plant Data

- plant throughput: 25000 racks/yr
  40000 to 50000 m^2 treated surface/yr
- anode material: nickel (no data)
  copper 750 kg/yr
- chromic acid: 2400 kg/yr, which is 1248 kg Cr/yr.

Figure 8.5: Plant C waste water treatment plant flow diagram

The electroplating sludge has the following composition

- dry residue approximately 50 %
- copper 4.3 g/kg
- nickel 14.8 g/kg
- iron 17.5 g/kg
- zinc 2.2 g/kg
- calcium 112.5 g/kg
- chromium 44.5 g/kg

The concentrations of the heavy metals in the waste water effluent are

- copper 0.25 mg/l
- nickel 0.2 mg/l
- chromium 0.10 mg/l
- iron 1.8 mg/l.

Metal balances

a) Copper

- input copper quantity (anode material) 750 kg/yr
- copper discharge with the waste water treatment sludge 114 kg/yr
- copper discharge with the waste water 1.04 kg/yr.

About 15.3 % of the copper is lost from the process (84.7 % usage); 0.14 % of the total is lost on the waste water.

b) Nickel

- input nickel quantity (anode material) 10815 kg/yr
- nickel discharge with the waste water treatment sludge 394 kg/yr
- nickel discharge in the waste water 0.83 kg/yr.

Of the input nickel quantities (10815 kg), 703.1 kg are emitted yearly mainly as waste. This corresponds to 96.3 % use. The nickel portion emitted with the waste water amounts to <0.01 % of the input quantity.

c) Chromium

- input chromium quantity (as H2CrO4) 1248 kg/yr
- chrome discharge with the waste water treatment sludge 336 kg/yr
- chrome discharge with the waste water 0.4 kg/yr.

About 27 % of the input chromium quantity is emitted (again, mainly as waste), with 73 % used. The waste water route contributes 0.032 %.

Overall
The plating sludge is entirely used as secondary raw material in metallurgical processes. The loss of input metals from the overall system is <1 % (actually 0.018 %), and this is as emissions in the waste water. However, this does not take into the account the efficiency of metals recovery in the smelters, etc. which may be as low as 70 %.

8.5.3 Reference Plant D

Age of the plant
No data

Type of plant
In house shop

Number of employees
No data

Production programme of the entire enterprise:

- mechanical work
- plating and
- assembly, including packing and dispatch.

Production programme of this plating unit (plant D):

- copper plating
- nickel plating
- chemical nickel plating
- chromium plating
- silver and gold plating.

Basic material
Steel and brass parts

Throughput
3000 tonnes steel and non-ferrous metals

Volume of the treatment vats

- metal stripping 16 m^3
- soak degreasing 3.6 m^3
- electrolyte degreasing 11.2 m^3
- cyanide copper plating 4 m^3
- acid copper plating (no data)
- nickel plating 15 m^3
- chromium plating 4.4 m^3
- silver plating 12 m^3.

Input of material
No data available.

Substitution for problem materials used
Cyanides are partly substituted in degreasing solutions. The substitution for the cyanide copper plating resulted in severe quality problems and has therefore been withdrawn. As an alternative to the sodium hypochlorite oxidation of cyanide, caroat and UV-ray-supported electrolytic oxidation were trialled extensively with no success.

Measures for the reduction of drag-out
The concentration of the chromic acid in the chromium plating unit was lowered to 150 g/l, from which a substantial decrease of dragged-out electrolyte results.

In-house building of racks and intensive maintenance of the racks led to a significant reduction of the drag out.

Figure 8.6: Plant D process flow diagram

Measures for extending the service lifetime of solutions
Copper, nickel and silver electrolytes are filtered; silver electrolytes are treated by an additional activated carbon treatment.

Rinsing technology
The layout of the rinsing technology is generally three step cascade rinses; an exception is the rinse after pickling. The three step cascade rinses are realised by either two static rinses or one static rinse in combination with a spray rinse, followed by a final flow rinse which is regenerated continuously by ion exchangers.

Feedback of dragged-out electrolytes
A feedback of rinse-water from the first static rinse to the process tanks is done at all nickel plating units as well as the cyanide copper and the chromium plating units.

Waste water treatment
See Figure 8.7. By employment of a so-called tubular rotorfiltration for the dewatering of the sludge generated with the neutralisation of the waste water, the addition of flocculation chemicals (iron salts, lime milk, flocculants) could be reduced drastically.

Figure 8.7: Plant D waste water treatment flow diagram

Characteristic data of the plant
Because of the large product variety and the steadily changing number of product types, the indication of metal on the treated surface is not possible.

The sludge analysis results in the following values (analysis of the original sample):

- dry residue approximately 48 %
- copper 0.21 g/kg
- nickel 1.4 g/kg
- zinc 0.09 g/kg
- chromium 0.13 g/kg
- hydrocarbons 3.7 g/kg.

The concentrations of the heavy metals in the waste water are

- copper <0.1 mg/l
- nickel <0.1 mg/l
- chromium <0.1 mg/l
- iron 0.5 mg/l.

Emission loads for heavy metals are given in Table 8.13:

Metal	Emission	
	In waste water	In waste
Copper	<30 kg/yr	50 kg/yr
Nickel	<30 kg/yr	332 kg/yr
Chromium	<30 kg/yr	31 kg/yr

Table 8.13: Plant D metals losses to waste water and waste

8.5.4 Reference Plant E

Age of the plant
20 years; last modernisation was more than 7 years ago.

Type of plant
In-house shop.

Production programme of the entire enterprise

- zinc plating and chromate finishing of steel parts
- copper plating, nickel plating and tinning of steel parts
- copper plating, nickel plating and tinning of non-ferrous metal parts
- silver plating of non-ferrous metal parts.

Production programme of the plating unit (Plant E)
This is an electroplating unit which consists of the following process steps: hot degreasing, pickling, electrolytically degreasing, cyanide electroplating, lightening, blue chromating.

Throughput
63000 m²/yr in 2400 working hours per year.

Figure 8.8: Plant E process flow diagram

Chemicals used including brand names	Process step	Quantity (litres)	Concentration used	Annual consumption (kg)	Annual consumption in EUR
P 3 cleaner	Hot degreasing	2500	50 g/l	192	480
Hydrochloric acid, tensides	Pickle:	2500	250 g/l 25 g/l	21354	3203
Non-acid	Electrical degreasing	1250	130 g/l	1796	4040
Zinc anodes zinc cyanide NaCN NaOH	Zinc electrolyte	8000	Zn 20 g/l 40 g/l 85 g/l	4036 150 525 1415	5400 600 920 481
Nitric acid	Clarification	1000	29 g/l	1000	250
Tridur Zn blue	Blue chromate finishing	1100	70 ml/l	2370	7110
Sum:					22484
Caustic soda 50 %	Effluent treatment system This plant treats 23.5 % of the total waste water	--	--	120300	36090
Lime				19000	2850
Hydrochloric acid 30 %				40000	7000
Sodium hypochlorite				19000	5130
Ferrous sulphate				3000	450
Sum total					**51520**
Proportional	**23.5 % of the total system**				**12107**

Table 8.14: Plant E input materials

Substitution for problem materials used
Due to the current safe design and operation of the plant, no substitution of input materials, e.g. cyanides, is planned at present.

Material	Refill cycle	Analytic control cycle	Service lifetime
P 3 cleaners	12/year	2/month	52 weeks
Hydrochloric acid 30 %	20/year	1/week	17 weeks
Non-acid	3/day	1/week	17 weeks
Zn NaCN NaOH	1/week	1/week	infinitely
Nitric acid	1/day	1/day	1 week
Tridur Zn-blue	continuously	1/week	2 weeks

Table 8.15: Plant E service life of the solutions – cycle of the monitoring and refill of chemicals

Measures for extending the service lifetime of solutions
The service life of the zinc electrolyte is practically infinite, as the drag out is sufficiently high that the impurities do not achieve a concentration that deteriorates plating quality. Special bath care measures are not then necessary.

An oil separator (skimmer) is used to remove fats, oils and other pollutants from the hot degreasing solutions.

The chromating solution is not regenerated.

Measures for the reduction of drag out
Spray rinse over hot and electrolytic degrease tanks.

Feedback of dragged-out electrolytes

- partial direct feedback of contents of the static rinse into the process tanks
- pre-dip in the static rinse of the zinc plating stage; resulting to a 50 % feedback of dragged out electrolytes.

Rinsing technology
See flow diagram Figure 8.8.

Waste water treatment
See flow diagram Figure 8.9.

Figure 8.9: Plant E waste water treatment plant flow diagram

The waste water of this plating unit is treated together with the waste water from other surface treating unit of the enterprise. The fraction amounts to 23.5 % of the total waste water of the whole plant.

Special techniques in waste water treatment - Electrolysis cell for the oxidation of cyanide and the recycling of zinc and copper from rinse-waters

An electrolytic cell is used for the treatment of the rinse-waters containing cyanide coming from the copper and zinc plating units, in order to oxidise the cyanide-ion (at the anode) and to separate the metals (at the cathode). This greatly reduces the use of sodium hypochlorite and therefore the formation of AOX. Anodic oxidation of the solutions containing cyanide achieves a cyanide concentration of less than 100 mg/l.

At the cathode 331 kg copper and 183 kg of zinc are separated; at the anode 571 kg of cyanide is oxidised.

The energy consumption for cyanide oxidation and metal reduction is 6753 kWh/yr. The treatment cost is EUR 0.9/kg cyanide oxidised, assuming a price of EUR 0.075/kWh (the metal utilisation is not considered here). The average concentrations of the cyanide input stream is 3.7 g/l and 0.018 g/l in the output stream. The emission levels achieved are shown in Table 8.16

Parameter	Emission concentrations mg/l		
	Limit values	Internal analysis	External analysis
Chromium	0.5	0.2 – 0.4	0.3
Cyanide	0.2	<0.2	0.1
Zinc	2.0	0.8 – 1.2	1.1

Table 8.16: Plant E waste water emission values for heavy metals

Loads of heavy metals

With a water usage of 3036 m^3 per year and metal concentrations of 1 mg/l Zn and 0.3 mg/l Cr respectively, there is an annual heavy metal load of 3036 g zinc and 910 g chromium released to the sewer.

Waste produced

The quantity of waste from the described plating unit is 10 t/yr (water content 65 %).

Type of refuse	European waste catalogue number	Yearly proportional quantity	Utilisation/ disposal type	Costs (including transport)
Cyanide-free waste, containing chromium	11 01 09	10 t	Landfill	EUR 175 per tonne

Table 8.17: Plant E waste produced

Refuse disposal

The waste is disposed of to a special landfill. It has a zinc content of 40 g/kg dry weight.

Costs considerations

The annual costs of the entire galvanic shop amounts to EUR 2.3 million as:

- 55 % fixed costs of plant depreciation, building, personnel reallocation
- 35 % variable costs (materials for processes, waste water, maintenance, energy)
- 10 % direct labour costs: four persons for serving the plating units; related to the zinc portion of the zinc drum plant 0.67 man-years are calculated with costs per worker of EUR 56500/yr.

Personnel expenditure for maintenance of the entire plants and the electrolytes (1.2 persons) as well as operation and maintenance of the effluent treatment (1 person) is contained in the fixed costs.

The capital outlays for the anodic oxidation cell amounted to EUR 30000 (at 1993 costs). For a 10 year write-off period at EUR 3000/yr, the portion of the rinses containing zinc amounts to 18 %, so the proportional annual amortisation costs for this equipment is EUR 501.

The cost of electricity is set at EUR 0.075/kWh. The costs of fresh water (drinking water) from public supply amount to EUR 1/m^3 and for the discharge of waste water into the local municipal sewerage system EUR 1.50/m^3.

The running costs for Plant E calculated per m^2 are shown in Table 8.18

	Specific costs EUR/m^2
Plating process chemicals	0.28 (with anodes 0.35)
Chemicals for waste water treatment	0.19
Electricity for anodic oxidation	0.0015
Water purchase	0.005
Waste water	0.0125
Waste for removal	0.03
Manpower for plant operation	0.61
Manpower for maintenance	0.36

Table 8.18: Plant E unit costs per m^2

Estimated metal loss/efficiency

For reference Plant E, the following typical figures can be derived from the available data:

- zinc used on workpieces = 80.6 %
- total zinc input = 4036 kg/yr, consisting of zinc metal 99.95 % Zn
- zinc lost from the process line = 786 kg/yr, which is 19.4 % of the material used, consisting of:
  - 3 kg/yr to waste water (<0.1 %)
  - 600 kg/yr over the waste to removal (14.9 %)
  - 183 kg/yr metal recuperated by electrolysis (4.5 %).

Figure 8.10: Plant E zinc emissions

8.5.5 Reference Plant F

Age of the plant
5 years

Type of plant
Job shop

Production programme of the entire enterprise

- plating and chromate finishing of steel parts
- copper plating, nickel plating and tin plating of steel parts
- copper plating, nickel plating and tin plating of non-ferrous metal parts
- silver plating of non-ferrous metal parts
- zinc plating and chromating of steel parts.

Production programme of the plating unit described (plant F)
Zinc rack unit including hot soak degreasing, pickling, electrolytically degreasing, plating, blue chromating, yellow chromating, black chromating.

Throughput
66000 m² in 5500 working hours per year

Input materials

Chemicals used for production	Process step	Annual consumption	Annual costs in EUR
Neutral cleaner	Hot soak degreasing	500 kg	5000
Sulphuric acid Tenside	Pickle	1300 kg 150 l	2500
Slotoclean	Electrical degreasing	2000 kg	3000
Hydrochloric acid 30 %	Pickle	1250 kg	400
Zinc anodes Zinc chloride Potassium chloride Boric acid Basic and gloss additive	 Zinc electrolyte	10000 kg 0 2500 kg 300 kg 2500 l	13000 0 850 315 7500
Chromium trioxide ammonium chloride sodium sulphate sodium chloride	Yellow chromate finishing	100 kg	250
Metapas F	Black chromate	800 kg	3000
Immonox 3	Blue chromate	400 kg	800
Sum:			**36615**

Table 8.19: Plant F input materials

Figure 8.11: Plant F process flow diagram

Chemicals used for waste water treatment *	Process step	Annual Consumption	Annual Costs in EUR
Caustic soda solution 50 % Hydrochloric acid 30 % Sodium bisulphite Caustic sodium dithionite	Waste water treatment plant	13500 kg 17250 kg 500 kg 800 kg	2300 2900 75 650
Total cost for the total enterprise			5925
Plant F costs as 20 % of the total enterprise			**1180**

Table 8.20: Plant F chemicals used in waste water treatment

Substitution for problem materials used
No substitution of the materials used is currently thought necessary.

Service lifetime of the process solutions

Process step	Chemicals	Concentration	Process Temperature (°C)	Service lifetime
Hot soak degreasing	Neutral cleaner	2 % (Volume)	50 - 55	26 weeks
Pickling	Sulphuric acid Tenside	200 g/l	50 - 55	156 weeks
Electrolytic degreasing	Slotoclean	50 g/l	50 - 55	26 weeks
Zinc electrolyte	See Table 8.19	See Table 8.19	30	infinitely
Pickling	Hydrochloric acid	10 g/l	20	1 day
Yellow-chromating	Chromium chrome trioxide	7.5 g/l	20	52 weeks
Black chromating	Metapas F	100 g/l	20	52 weeks
Blue chromating	Immunox 3	40 g/l	20	16 weeks
Post dip treatment	Post dip solution	7 ml/l	20	Several weeks

Table 8.21: Plant F service lifetime of process solutions

Measures for extending the service lifetime of solutions
The zinc electrolyte is not rejected, because the drag out is sufficiently high, so that the impurities do not achieve a concentration which is harmful to quality.

The zinc electrolyte is filtered in bypass (20 m^3/h).

The hot soak degreasing solutions are regenerated by a skimmer to remove grease, oil and other pollutants.

For extension of the service life, iron sulphate is separated in bypass by cooling and crystallisation from the pickling solution (H_2SO_4).

The chromate solution is not regenerated.

Measures for the reduction of drag-out
Spray rinses are installed over all hot degreasing and pickling tanks.

Feedback of dragged-out electrolytes
Feedback from the static rinse into the process tanks is widely used to balance the evaporation losses.

Pre-dip of the workpieces in the static rinse of the zinc plating unit results in a 50 % feedback of dragged out electrolytes.

Rinsing technology
Three step rinsing cascades and regeneration of the rinse-water via ion exchangers is standard.

Waste water treatment
See flow sheet Figure 8.12.

Table 8.22 shows the emission levels of heavy metals.

	Limit concentrations mg/l	Measured concentrations mg/l		
Parameter	**Value**	**Self-monitoring**	**Analysis by authority**	**Analysis by authority**
Chromium total	0.5	0.1 – 0.4	0.15	0.05
Chromium VI	0.1	<0.01	<0.01	<0.01
Zinc	2.0	0.1 - 1	0.1	0.33
Copper	0.5	0.06 - 0.1	0.1	0.05
Nickel	0.5	0.1 - 0.15	0.1	0.1
Tin	2.0	<0.4	<0.2	<0.2

Table 8.22: Plant F heavy metals in the waste water

Loads of heavy metals
With a total amount of waste water of 2500 m^3 per year and metal concentrations of 0.3 mg/l Zn and 0.1 mg/l Cr, heavy metal loads of 750 g zinc and 250 g chromium result are released to the sewer yearly.

Figure 8.12: Plant F waste water treatment flow diagram

Waste quantity

The quantity of waste from the described plant amounts to 20 t/yr (water content 65 %). Details are shown in Table 8.23 and Table 8.24

	EWC No	Quantity	Manner of disposal	Disposal costs including transport
Electroplating sludge	11 01 03	20 t	Landfill	EUR 200 per tonne

Table 8.23: Plant F sludge details

Metals	Content in g/kg dry material
Zinc	210
Copper	5
Nickel	5
Chromium	20
Iron	200

Table 8.24: Plant F metal concentrations the sludge

Refuse disposal
The waste is disposed of in a hazardous waste landfill.

Air pollution control
The hot working processes tanks are equipped with an exhaust fitted on the transporter unit; the remaining process tanks have edge exhausts.

The exhaust air of 50000 m^3/h is cleaned with scrubber and droplet separators. The energy costs for ventilators are EUR 800/yr.

Costs considerations
The capital outlays indicated by the operator are:

- EUR 750000 for the rack unit
- EUR 360000 for the waste water treatment plant including ion exchanger plant.

of this:

- EUR 10000 for the filtering unit for the cleaning of the zinc solution
- EUR 25000 for the de-oiling mechanisms including microfiltration
- EUR 40000 for the cooling/crystallisation unit.

Annual maintenance cost are:
Plating unit:

- EUR 50000 for material
- EUR 12500 for personnel and maintenance.

For the periphery plants (production-integrated environmental protection) the following expenditure on personnel is proportionately necessary for operation and maintenance:

- EUR 1250 filtration
- EUR 500 de-oiling systems and micro filtration
- EUR 500 cooling crystallisation
- EUR 131000 the personnel costs for the three-shift operation.

Effluent trteament and ion exchanger unit:

- EUR 19000 for material costs
- EUR 8000 for maintenance personnel.

The proportionate costs for the plating unit described amount to:

- EUR 2000 water consumed
- EUR 3000 sewage discharged
- EUR 6000 waste disposal.

Distribution of the zinc to workpieces, water and waste
The following data are typical for reference plant F:

- input zinc 10000 kg/yr, consisting of zinc semi-finished material 99.95 % Zn
- emitted zinc = 1681 kg/yr, according to 16.8 % of the material used quantity, consisting of:
  - 0.75 kg/yr in waste water
  - 1680 kg/yr in waste.

8.5.6 Reference Plant G

Age of the plant
5 years.

Type of plant
Job shop.

Number of employees
50.

Production programme of the entire enterprise

- zinc plating and chromate finishing of steel parts
- silver plating
- phosphating of steel parts
- zinc-iron alloy (zinc ferrous alloy) barrel plating.

Production programme of the plating unit described (Plant G)
Zinc-iron barrel unit (see Figure 8.13) including:

- hot soak degreasing
- pickling
- electrolytic degreasing
- zinc-iron plating (alkaline)
- yellow chromate finishing
- black chromate finishing.

Throughput
157778 m^2/yr at a weight of 1703 t/yr in 6320 working hours per year

Input materials
See Table 8.25**.**

Figure 8.13: Plant G process flow diagram

Chemicals used including brand names	Process step	Concentration used	Annual consumption (kg)	Annual consumption in EUR
Uni-bio-clean	Hot soak degreasing	50 ml/l	1420	6300
Hydrochloric acid	Pickling	200 g/l	24300	4600
Acid degreasing solution		25 ml/l	574	1600
Ekasit F 15 %	Electrolytic degreasing	50 g/l	535	1300
Caustic soda solution 50 %		150 g/l	8200	1700
Zinc anodes	Zinc iron electrolyte		10276	13600
Caustic soda solution 50 %		100 – 150 g/l	15000	3400
Zinc		8 – 14 g/l		
Iron solution		70 – 200 mg/l	1968	9000
Basic solution		70 – 120 ml/l	5919	22000
Hydrochloric acid 30 %	Neutralisation	30 g/l	425	81
GF Plus	Yellow chromate finishing	40 ml/l	44	140
Zinfer plus	Black chromate finishing	80 ml/l	9900	35000
Post dip solution for zinfer plus	Post dip	7 ml/l	892	2600
Total sum for production				**EUR 101321**
Caustic soda solution 50 %	Chemicals used in the waste water treatment plant	-	88800	Chemical costs for the entire waste water plant: **EUR 76000**
Hydrochloric acid 30 %			41400	
Sodium bisulphite			16300	
Sodium dithionite			750	
Antifoaming agent			50	Proportionate chemical costs for the described unit: **EUR 14000**
Flocculation agent			125	
Lime			1100	

Table 8.25: Plant G input materials

Substitution for problem materials used
The materials currently used have not required substitution.

Measures for extending the service lifetime of solutions
All process solutions are regularly analytically supervised and refilled, see Table 8.26. Service lifetime is shown in Table 8.27. All electrolytes are filtered continuously. As the amount of the electrolyte drag-out is sufficiently high to keep the impurities under a process-disrupting concentration, no further measures are necessary. The biological cleaning has likewise an unlimited service lifetime: only the surplus sludge is removed. The black chromate finishing is regenerated over ion exchangers. For the remaining process solutions, no special measures are taken, since the service lifetime obtained in each case is regarded as sufficient from both ecological and economical points of view.

Process step	Material	Refill quantity kg/w	Refill cycle 3-shift operation	Analytical control
Hot soak degreasing	Ekasit 2005	--	2/w	2/w
Pickling	Hydrochloric acid 30 %	207	3/d	2/w
	Acid degreaser	10		
Electrolytic degreasing	Caustic soda solution 50 %	180	3/d	2/w
	Ekasit F15	20		
Zinc-iron electrolyte	Caustic soda solution	360	3/d	2/w
	Iron solution	40	continuously	
	Basis solution	118	continuously	
	Gloss additive	100	continuously	
Neutralisation	Hydrochloric acid 30 %	8.3	3/d	1/w
Yellow chromate finishing	AP plus	10	1/w	1/w
Black chromate finishing	Zinfer plus	150	continuously	2/w
Post dip	Zinfer plus post dip solution	6	3/d	2/w
w = weekly; d = daily				

Table 8.26: Plant G cycle of monitoring and refill of chemicals

Process step	Materials	Concentration	Service lifetime
Hot soak degreasing	Ekasit 2005	50 g/l	8 weeks
Pickle	Hydrochloric acid	200 g/l	8 weeks
Electrolytic degreasing	Caustic soda 50 %	150 g/l	8 weeks
	Ekasit F 15	20 ml/l	
Zinc-iron electrolyte	See Table 8.25	See Table 8.25	Infinite
Neutralisation	Hydrochloric acid	30 %	1 week
Yellow-chromate	AP plus	40 ml/l	4 weeks
Black-chromate	Zinfer plus	80 ml/l	4 weeks
Post dip	Post dip solution	7 ml/l	8 weeks

Table 8.27: Plant G service lifetime of the process solutions

Measures for the reduction of drag-out

The drums have drillings of 5 mm, in order to achieve a better draining of the liquid. After leaving the process solution the drums are turned to get a better drianing off. The draining off times amount to approximately 15 seconds. Thus the electrolyte drag out is reduced with acid solutions to approximately 11 l/h and with alkaline solutions to approximately 15 l/h (throughput of 5 drums/h).

Feedback of dragged-out electrolytes

The feedback of dragged-out electrolytes takes place by different paths:

- evaporation losses of the degreasing bath are made up from the first static rinse
- pre dip is done in the static rinses of the pickles, the electrolytic degreasing, zinc iron electrolytes and the black chromate finishing.

Rinsing technology

The layout of the rinsing technology is generally a three step cascade rinse often supplemented by an additional static rinse. Depending on the requirements of the rinsing conditions a two-step cascade with a following flow rinse with demineralised water is partly inserted.

The rinsing processes are operated with water from the public supply. Demineralised water is used for the cascade rinses after pickling.

Waste water treatment

Waste water treatment is in a central plant for all production units (see Figure 8.14), and the zinc-iron plant is only a part (25 %) of the input waste water. The resulting waste water for the selected plant (zinc/ferrous alloy separation) amounts to 3750 m^3/yr. Emission levels are shown in Table 8.28.

Figure 8.14: Plant G waste water treatment plant flow diagram

	Concentration values mg/l			
Parameter	**Limit values**	**Self-control**	**External analysis**	**External analysis**
Chromium total	0.5	0.4	0.3	0.3
Chromium (VI)	0.1	<0.1	<0.01	<0.01
Zinc	2.0	1.0 - 1.3	1.0	1.1

Table 8.28: Plant G waste water emission values for heavy metals

Loads of heavy metals in the waste water
Annual heavy metal load of 3900 g zinc and 1120 g chromium

Waste produced
The quantity of the electroplating sludge of the described plant amounts to 30 tonnes yearly. It contains on average 198 g/kg zinc related to the dry material (water content approximately 60 %), see Table 8.29. Due to the high zinc content the sludge is suitable for recycling in a zinc smelter. The recycling costs including transport amounts to EUR 165/t. The total loss of zinc via the waste route amounts to 2376 kg/yr.

Metal	Amount lost in sludge
Zinc	198 g/kg dry material
Lead	0.4 g/kg dry material
Cadmium	0.1 g/kg dry material
Arsenic	0.1 g/kg dry material
Iron	129 g/kg dry material
Calcium oxide	40 g/kg dry material

Table 8.29: Plant G composition of the waste water treatment sludge

Typical consumptions and costs
The costs shown shown below are summarised in Table 8.30 as costs per tonne and per m3 processed.

Personnel costs
For plating plant: about EUR 138000/yr.

Energy costs per year

- EUR 53000 plating shop
- EUR/1750 heating
- EUR 2500 waste water treatment.

Capital outlays

- EUR 200000 for the drum plant
- EUR 12500 for filtering units for the cleaning of the feeds (zinc iron)
- EUR 10000 for the de-oiling mechanism
- EUR 5000 for a recovery of the black chromate finishing
- EUR 7500 for freezing out equipment
- EUR 14000 (proportionate amount) for a biological cleaning
- EUR 300000 for the waste water treatment plant
- EUR 68000 for the cycle ion exchanger plant.

Maintenance and maintenance cost
Drum plant: EUR 16000/yr for material; EUR 16900 for personnel

Periphery plants: expenditure for personnel:

- EUR 33800/yr filtration
- EUR 22500/yr de-oiling
- EUR 33800/yr recovery of chromate finishing
- EUR 1100/yr freezing out installation
- EUR 22500/yr biological cleaning.

	EUR/tonne	EUR/m^2
Process chemicals plating (Zn-Fe):	40	0.49
Chemicals for waste water treatment	11	0.12
Energy (river + long-distance heating)	32	0.35
Water purchase	2.25	0.0025
Waste water	6.6	0.07
Waste	2.9	0.03
Investment	20	0.22
Maintenance P/M	85	0.91
Personnel for plant	80	0.85

Table 8.30: **Plant G costs per tonne and per m^2 processed**

Zinc inputs and outputs
For reference Plant G the following characteristic numbers can be calculated from the available data:

- input zinc = 10276 kg/yr, consisting of zinc metal 99.95 % Zn
- emitted zinc = 2380 kg/yr, according to 23 % of the material used, consisting of
  - 3.9 kg/yr with the waste water
  - 2376 kg/yr with the waste.

8.5.7 Reference plant H

Age of the plant
6 years.

Type of plant
In-house shop.

Number of employees
60.

Production programme of the entire enterprise

- acid zinc plating one barrel unit
- zinc-iron plating two barrel units
- zinc-nickel plating one rack unit (alkaline technique)
- zinc-nickel plating one rack unit (acid technique)
- zinc-iron plating one rack unit
- acid zinc plating one rack unit.

Production programme of the described unit
The unit is a computer-controlled zinc-nickel rack unit (alkaline technique) with variable treatment times. The process steps are: hot degreasing, pickling, electrolytically degreasing, pickling, galvanizing (zinc-nickel), transparent chromating, yellow chromating, black chromating and sealing (see Figure 8.15). The input materials are shown in Table 8.31.

Throughput
With a production time of approximately 6000 hours per year the throughput is approximately 200000 m^2 surface of steel workpieces which are plated and chromated or sealed. The medium capacity amounts approximately 6.3 racks or 33 m^2 per hour respectively. The unit operates daily in a 3-shift operation.

Figure 8.15: Plant H process flow diagram

(for key to input materials, see Table 8.31)

Chemicals	Process steps	Volume litres	Concentration	Annual consumption kg	Annual consumption in EUR
Degreasing agent Ekasit	Water based degreasing	16000	7 %	5000	
HCl 30 %	Pickling	12500	200 g/l	202000	
Ekasit AK	Electrolytic degreasing	8100	75 g/l	7800	
HCl 30 %	short pickling	4000	10 g/l	1250	
Zinc anodes	Zinc-nickel electrolyte			23080	
NaOH			Zn 8 g/l	40600	
EGL2		56000	Ni 3 g/l	68400	
Zn 51			120 g/l	3600	
Zn 52			160 g/l	3000	
Zn 53			25 g/l	7200	
Zn 56			50 ml/l	15200	
Slotopas SI 11	Yellow chromating	3740	70 g/l/l	2500	
Slotopas Zn 61	Black chromating	4670	120 g/l	17000	
Slotopas Zn-T11	Blue chromating	3700	60/300 ml/l	21600	
Total					**EUR 580000**

Table 8.31: Plant H input material

Substitution for problem materials
The introduction of Cr(III) in blue chromating is intended. This could lead to a major substitution for Cr(VI) compounds.

Measures for extending the service lifetime of solutions
The period of the analytical monitoring as well as the service life of the process solutions are indicated in Table 8.32.

The service life of the electrolytes for all plating processes is almost infinite. The drag out combined with the continuous filtration (50 m^3/h) and the removal of carbonate via a cooling crystallisation unit is sufficiently high that no contaminations rise over a quality-limiting value.

The hot degreasing unit consists of three stations (one pre-degreasing and two post-degreasing steps), which are connected as cascade. The pre degreasing unit is equipped with an oil stripper and band filter to remove oil and grease, so that a bath lifetime of one year is achieved. The evaporating losses at 70 °C of 40 – 50 l/h are sufficient to be able to feed back the total rinse-water of the following three-step cascade.

A service life extension of the pickling solution could not be achieved economically, therefore the pickling solution is sold after a service life of three weeks for utilisation in a hot dip zinc coating plant.

The electrolytic degreasing has a service lifetime of four months due to very good pre-degreasing. Additional measures are not considered necessary. The evaporating losses at 50 °C in combination with a three-fold cascade are sufficient to feed back the total drag out.

The black chromate process solution is regenerated by means of ion exchange, whereby a significant extension of the service lifetime was achieved.

The yellow and transparent chromate solutions are not regenerated because of the complex chemical composition.

Process step	Input chemicals	Top up frequency (3 shift operation)	Analytical control frequency	Service lifetime
Degreasing	Ekasit	2/week	1/week	52 weeks
Pickling	HCl 30 %	2/week	1/week	3 weeks → external re-use
Electrolytic degreasing	Ekasit AK	2/week	1/week	17 weeks
Pickling	HCl 30 %	2/week	1/week	13 weeks
Plating	NaOH	Continuously	Ni 2/day	Infinite
	EGL 2		Zn online	
	Zn 51			
	Zn 52			
	Zn 53			
Yellow chromating	Slotopas SI 11	2/week	2/week	13 weeks
Black chromating	Slotopas Zn-T 11	2/week	2/week	26 weeks
Blue chromating	Slotopas Zn 61	2/week	1/week	26 weeks

Table 8.32: Plant H top up cycle and service lifetime of the process solutions

Measures for reduction of the drag out
Viscosity is reduction of the for all degreasing and the pickling solutions by adding tensides.

The draining times over the process baths are optimised, so that the dragged-out volume for each process bath does not exceed 5 l/h on an average.

Feed back of dragged-out process solutions
Rinse-water from hot pretreatment processes is fed back. This results in a large feedback of the process chemicals (the amount of rinse-water and evaporation losses are in an equilibrium)

Drip trays on the transporter collect the rest of the electrolytes (5 l/h) from the zinc nickel electrolyte which are fed back.

Pre-dipping (eco-rinse) in the static rinse of the black chromate results in a 50 % feedback of the black chromate solution.

Rinsing technology
The layout of the rinsing technology is generally a three step cascade rinse after each process step with a spray device over the rinsing liquid of the final stage.

Some processes, e.g. chromating, are usually equipped with two-step cascades in combination with a spray rinse constructed as a ring over the final stage.

A central ion exchange unit is used for several plating lines for the recycling of rinse-water.

Figure 8.16: Plant H waste water treatment plant flow diagram

Waste water treatment

The waste water treatment is carried out in a central unit for all water-related production units, and the zinc-nickel line discussed represents only one part of the total amount and spectrum of the effluent (see Figure 8.16). The waste water treatment unit consists of two separately operating batch treatment units.The treated effluent is lead over a gravel filter followed by a final neutralisation in the final pH control stage. The hydroxide sludge is pumped to a filter press and then dried to 70 % solid content. Table 8.33 shows the usual emissionlevels achieved.

Parameter	Monitoring value mg/l	Measured values mg/l	
		Internal control	Authority control
Total Cr	0.5	0.3 – 0.4	0.4
Cr(VI)	0.1	<0.05	<0.05
Zn	2.0	1.6 – 1.8	1.7
Ni	0.5	0.3 – 0.5	0.4

Table 8.33: Plant H metal concentrations in the waste water

Within a volume of 40 m^3 per week and an average concentration of 1.7 mg/l Zn and 0.4 mg/l Cr, an annual heavy metal load 3400 g zinc and 800 g chromium is discharged from this production unit to sewage.

Waste
The main source of waste is the sludge formed during the waste water treatment. It totals up to 60 tonnes with 70 % solid content, see Table 8.34.

Waste category	European waste catalogue No	Annual amount	Recycling/disposal technique	Costs for recycling/disposal including transport EUR
Cyanide free waste which does not contain chromium	11 01 03	60 t	Recycling in a metal work	160
Waste pickle		210 t	Use as pickle in a hot dip galvanising plant	175
Waste soda (cyanide containing)		24 t	Chemical treatment	750

Table 8.34: Plant H waste quantities

The annual losses of zinc within the waste are as follows:

60000 kg sludge x 0.7 solid content x 0.200 g zinc/kg dry sludge = 8400 kg

Further consumption figures for the zinc-nickel rack unit
The operating electrical loads of the individual plant elements are:

- automated plating line 587 kVA
- rectifiers 567 kVA
- filtration zinc bath 2.4 kVA
- microfiltration 2.2 kVA
- de-oiling 1 kVA
- cooling crystallisation 1 kVA
- compressed air 55 kVA
- dosing equipment 5 kVA
- waste water treatment unit including ion exchanger unit 30 kVA.

The exhaust air of approximately 75000 m^3/h is cleaned with scrubber and mist eliminators.

Costs considerations
Investment costs:

- EUR 2000000 for the rack unit
- EUR 450000 for the waste water treatment unit

Operating costs:

- EUR 126000 for annual maintenance
- EUR 720000 for personnel costs for the three-shift operation
- For 6000 operation hours:
  - EUR 150000 for electricity
  - EUR 25000 for gas.

Costs for water and waste management:

- EUR 70000 for waste water treatment and ion exchanger unit
- EUR 3800 for fresh water
- EUR 6500 for sewage charge
- EUR 61000 for waste disposal.

The operational costs are shown per m^2 in Table 8.35

Costs	EUR/m^2
Process chemicals galvanisation	5.5
Chemicals for waste water treatment	0.37
Energy	1.75
Fresh water	0.04
Waste water	0.07
Waste disposal	0.61

Table 8.35: Plant H consumption costs EUR/m^2

Estimated metal loss/efficiency
For Reference Plant H, the following figures can be calculated from the available data:

- input zinc: 23080 kg/yr, consisting of zinc semi-finished material 99.95 % Zn
- emitted zinc: 8400 kg/yr, according to 36.4 % of the input material, resulting in:
  - 3.4 kg/yr to sewage
  - 8400 kg/yr to waste.

8.5.8 Reference plant K

Age of the plant
13 years.

Type of plant
In-house shop.

Production programme of the entire enterprise

- mechanical processing
- zinc plating
- chromate finishing
- phosphating of screws and washers.

Production programme of the barrel plating unit
See Figure 8.17

- hot soak degreasing
- pickling
- electrolytic degreasing
- zinc plating (acid)
- copper stripping (cyanide)
- zinc plating (cyanide)
- chromate finishing (blue, yellow and black)
- phosphating.

Throughput
3294 t/yr (mainly small screws and washers) at 6800 working hours per year

Input materials

Chemicals	Process step	Quantity litres	Working concentration	Annual consumption (kg)	Annual consumption in EUR
Degreasing concentrate	Hot soak degreasing	5000	50 g/l	4000	7000
HCl	Pickle	4000	160 g/l	48400	9000
Sodium hydroxide	Electrolytic degreasing	4000	100 g/l	1400	500
Zinc anodes	Zinc electrolyte			53200	84000
Zinc chloride			40 g/l	6960	5080
KCl		40000	180 g/l	1920	1143
Boric acid			25 g/l	9600	33000
Cr-trioxide Ammonium chloride Sodium sulphate Sodium chloride	Yellow chromate finishing	600	7.5 g/l	6000	14000
Black chromate solution	Black chromate finishing	600	100 g/l	15000	47000
Blue chromate solution	Blue chromate finishing	600	40 ml/l		
Post dip solution	Post dip	3700	10 g/l	890	2600
Plating chemicals	**Plating unit**				**203323**
Caustic soda solution 50 %	Waste water treatment plant			5640	1270
Hydrochloric acid 30 %				7560	1135
Sodium bisulphite		--	--	1250	306
Total cost of chemicals for waste water treatment					**2711**

Table 8.36: Plant K input material

Figure 8.17: Plant K process flow diagram

Substitution for problem materials used
Currently there is no substitution of the materials used.

Measures for extending the service lifetime of solutions
The service lifetime of the process solutions is shown in Table 8.37

Process step	Chemicals	Concentration	Temperature	Service lifetime
Hot soak degreasing	Sodium hydroxide	50 g/l	70	26 weeks
Pickle	Hydrochloric acid	160 g/l	20	13 weeks
electrolytic degreasing	Sodium hydroxide	50 g/l	55	26 weeks
Zinc electrolyte	See Table 8.36	See Table 8.36	30	Infinite
Yellow-chromate	Chromium trioxide	7.5 g/l		13 weeks
Black chromate	Chromium trioxide	20 g/l		13 weeks
Blue chromate	Chromium III salt	1 g/l		13 weeks

Table 8.37: Plant K service lifetime of the process solutions

The service lifetime of the zinc electrolyte is infinite. This is achieved by continuous filtration and diaphragm electrolysis in combination with the natural drag out.

The solution for the hot soak degreasing is pumped to an oil separator to remove the free oil.

The electrolytic degreasing solution is filtered to remove the sludge.

The chromating solutions are given special treatments because of the complex chemical composition. The service lifetime reached in each case is regarded as sufficient from ecological and economical points of view.

The cycle of monitoring and refill of chemicals is shown in Table 8.38

Process step	Chemicals	Refill quantity	Analytic control frequency
Hot soak degreasing	Tenside	No data	1/week
Pickle station	Sulphuric acid conc., tenside	No data	1/week
Electrolytic degreasing	Caustic soda solution 50 % Slotoclean	No data	1/week
Zinc electrolyte	Calcium chloride	50 kg/week	1/week
	Boric acid	6 kg/week	Continuously
	Basic + gloss additives	50 kg/week	Continuously
Pickling	Hydrochloric acid 30 %	No data	Daily new beginning
Yellow chromating	Chromium trioxide	No data	2/week
Blue chromating	Chrome (III) salt	No data	2/week
Black chromating	Chromium trioxide silver salt	No data	1/week

Table 8.38: Plant K cycle of monitoring and refill of chemicals

Measures to reduce the drag-out
In all plating processes, the draining-off procedure of the electrolyte is optimised, by optimising the drum body and regime of drum turning.

Feedback of dragged-out process solutions
The feedback of dragged-out process solutions takes place by different routes:

- in warm working process solutions (degreasing) the evaporation losses are supplemented by the rinse-water of the compact rinse, so 90 % of the hot degreasing solution and 50 % of the electrolytic degreasing solution are fed back
- the rinse from the electrolyte is concentrated by a vacuum evaporator and the re-concentrated electrolyte is completely recycled. The distillate from the evaporator is used for rinsing purposes (see Figure 8.18.)

Figure 8.18: Plant K six step cascade rinse

Multi-stage rinsing with limited line space
The rinsing technology for the plating process is a six fold compact rinsing system described in 4.7.10.4 (See Figure 8.18). After the plating tank, the barrel is placed in an empty tank. This is sequentially filled from and drained to six off-line tanks, each holding what is, in effect, a static rinse water. When the first (most concentrated) rinse water reaches a critical concentration it is pumped to the evaporator. The concentrate is returned to the plating bath and the condensed distilled water is used in fresh rinsing. The entire process takes 60 seconds.

After the remaining process steps, rinses are two- or three-fold cascade rinses.

Waste water treatment with subsequent evaporation (waste water free operation)
The waste water treatment plant is a central unit for the entire plant, so that the plating unit discussed represents only a part of the total waste water. In each case, before the chemical oxidation and reduction, there is an anodic oxidation and a cathodic reduction. After precipitation, sedimentation and dewatering of the primary sludge takes place in a filter press. The filtrate is sent to the evaporator. The distillate (1000 l/h) is re-used for rinsing processes.

Figure 8.19: Plant K waste water treatment plant flow diagram

Waste amount

The main quantity of the resulting wastes arise from the solids (sludge), formed during the waste water treatment (precipitation and evaporation). See Table 8.39.

Type of waste	EWC no	Yearly amount	Disposal	Costs incl. transport EUR per tonne
Cyanide free wastes	11 01 03	21 t (70 % dry matter)	Landfill	500
Salt from evaporator		37 t	Deposit in salt mines	270

Table 8.39: Plant K waste quantities

Costs
The capital costs for the entire plant including the water free process technique is:
EUR 4000000.

of this:

- EUR 900000 for vapour evaporator I
- EUR 250000 for vapour evaporator II
- EUR 100000 for disk drier
- EUR 125000 for diaphragm electrolysis, filter and dosing technology.

Proportionate annual maintenance costs for the plating unit are:

- EUR 25000 for material
- EUR 46000 for personnel.

Zinc inputs and outputs
For reference plant K the following zinc balance can be calculated from the available data:

- input zinc = 53200 kg/yr, consisting of zinc semi-finished material 99.95 % Zn
- emitted zinc = 5320 kg/yr, according to 10 % of the material input. Emission paths
  - 0 kg/yr via waste water
  - 5320 kg/yr via waste.

8.5.9 Reference Plant L

Age of the plant
8 years.

Type of plant
Job shop.

Number of employees
68.

Production programme of the entire enterprise
- plating zinc cyanide and alkaline rack unit
- plating zinc cyanide and acid rack and drum unit
- 1 x chromium plating: rack unit
- 1 x chromium plating: manual unit
- tin, nickel and chromium-plating: manual unit
- chemically nickel plating: manual unit.

Production program of the described unit (cyanide zinc plating)
See Figure 8.20:
- hot soak degreasing
- pickling,
- electrolytic degreasing
- cyanide zinc plating
- clarification
- transparency chromate finishing
- yellow chromate finishing
- black chromate finishing.

Throughput
468000 m^2/yr at 7200 working hours per year

Figure 8.20: Plant L process flow diagram

Input material

Chemicals	Process step	Concentration	Annual consumption in tonnes	Annual consumption in EUR
Ekasit 2005	Hot soak degreasing	50 g/l	5.5	8250
Hydrochloric acid 31 %	Pickle	200 g/l	150	38000
Pickle degreaser		25 g/l	5.5	5500
Ekasit	Electrolytic degreasing	55 g/l	6.9	10350
Zinc anodes	Zinc plating		51.98	70135
Zinc oxide		20 g/l	2.77	6925
Sodium cyanide		60 g/l	11225	32552
Sodium hydroxide		92 g/l	15.06	18825
Gloss medium			12.3	32900
Nitric acid	Clarification	10 g/l	7.6	3790
Basic solution	Yellow chromate finishing	1 g/l Cr(VI) -	0.55	5500
Basic solution	Black chromate finishing	20 g/l Cr(VI) 250 mg/l Ag	7.5	25000
Pro-seal X-Z 111	Blue chromate finishing	1 g/l	6.35	31750
Post dip solution	Post dip	10 g/l	1.5	1500
Total sum of inputs				**290977**
Caustic soda 50 %	Waster water treatment		40	24000
HCl 30 %			75	33000
sodium bisulphite			15	10200
sodium dithionite			2.5	8200
lime			10	2500
sodium hypochlorite			111	60000
Sum of waste water treatment chemicals				**137900**

Table 8.40: Plant L input material for plating and waste water treatment

Substitution of problem materials used

It is intended to replace the cyanide zinc electrolytes by alkaline cyanide free electrolytes.

Measures for extending the service lifetime of solutions
Analytic control, refill cycle and service lifetime of the process solutions is shown in Table 8.41

Process step	Chemical	Refill cycle	Analytic control frequency	Service lifetime
Hot degreasing	University bio clean	3/week	1/w	15 weeks
Pickle	HCl 30 % + Pickle degreaser	3/day	1/w	8 weeks
Electrolytic degreasing	Caustic soda solution 50 % Ekasit F15	3/d	1/w	7 weeks
Zinc electrolyte	Sodium hydroxide	3/w	Zn 5/w	Infinite
	Basis solution	Continuously	CN 5/w	
	Gloss additive	Continuously	OH 3/w	
Lighten	Nitric acid conc.	3/d	1/w	1 week
Yellow-chromate	AP plus	3/w	3/w	8 weeks
Blue chromate finishing	X Z 111	3/w	3/w	2 weeks
Black chromate finishing	ZBL-T	3/w	3/w	8 weeks
Sealing	Post dip solution	2/w	2/w	Infinite

Table 8.41: Plant L analytic control, refill cycle and service lifetime of the process solutions

The service lifetime of the zinc electrolyte is infinite. This is reached by the natural drag-out, a continuous filtration of the electrolyte and the installation of a cooling crystallisation unit to remove the carbonate.

For the remaining process solutions, no special treatments are carried out. A membrane filtration for the hot soak degrease solution did not work satisfactorily. The concentration of rinse-water from the chromate finishing solutions by means of reverse osmosis also failed.

Measures to reduce the drag-out
The draining times were optimised to a uniform 15 seconds. When pipes are plated, drag-out is strongly decreased by hanging them diagonally on the racks.

Feedback of dragged-out process solutions
The feedback of dragged-out electrolytes takes place two different routes:

- evaporation losses of the hot active baths are made up from the first rinsing tank after the treatment tank. The quantity of rinse-water feedback amounts to 30 – 40 l/h
- evaporation of the entire rinse-water after the plating tank by means of vacuum evaporators and feedback of the concentrate (6 l/h) as well as use of the distillate for rinsing purposes after the plating (30 l/h and 25 l/h).

Rinsing technology
The rinsing technology is generally a three step rinsing cascade in each case.

Exception to the three step rinsing processes are made after chromating. Here, one step rinsing of the chromate finishing is fed with circulating water from the ion exchanger.

In some cases, additional spraying flushing is used over the fluid level of the tank. For this, the spray of the last rinse is fed with 30 – 35 l/h demineralised water.

Due to high drag-out when pipes are plated, the hot soak degreasing and the pickle are equipped with one additional rinse step with demineralised water from the ion exchanger.

Waste water treatment

The waste water treatment plant is a central plant for all water-using production units, and the zinc plant described represents only one part of the total spectrum of the input waste water (see Figure 8.21).

The pretreatment and final treatment is carried out in two treatment tanks, one for cyanide streams and one for chromate streams with 30 m^3 for each tank. After pretreatment and precipitation, there is sedimentation in settling tanks and dewatering of the sludge takes place in two filter presses. The cleaned water is transmitted to the sewer via a gravel filter, a final cation exchanger, a final neutralisation and the final pH adjustment.

The described plants produce 75 m^3/week of waste water.

The heavy metal of concentrations measured in the waste water are descibed in Table 8.42.

Parameter	Limit values mg/l	Control analysis mg/l		
		Internal	External	External
Total Cr	0.5	0.3	<0.05	<0.05
Cr (VI)	0.1	<0.01	<0.05	<0.05
Zinc	2.0	0.9 – 1.2	0.22	<0.22
Cyanide	0.2		0.24	<0.05

Table 8.42: Plant L concentration of heavy metals in the waste water after treatment

With a waste water quantity of 75 m^3 per week and average metal concentrations of 0.22 mg/l Zn and <0.05 mg/l Cr, there are annual heavy metal loads of 825 g zinc and a maximum of 187 g chromium.

Figure 8.21: Plant L waste water treatment plant flow diagram

Waste generated

Type of refuse	EWC no.	Yearly quantity tonnes	Disposal route	Disposal costs including transport EUR/tonne
Cyanide free wastes, which contain chromium	11 01 03	181	Landfill	135
Cyanide containing wastes	11 01 01	9	Thermal destruction	640
Waste oil	11 01 07	3	Thermal re-use	470

Table 8.43: Plant L waste-quantities

	Content in g/kg dry matter
Zinc	200 (median value)
Iron	42
Cadmium	<0.1
Arsenic	<0.1
Solid content	40 %

Table 8.44: Plant L composition of electroplating sludge for metallurgical recycling

Costs
The capital costs indicated by the operator are:

- EUR 1500000 for the zinc plant
- EUR 845000 for the waste water treatment plant (entire)
- EUR 63000 for the cycle ion exchanger unit (proportionate)
- EUR 35000 for filtering units (zinc)
- EUR 10000 for the de-oiling mechanism
- EUR 32500 for cooling crystallisation unit
- EUR 125000 for the evaporator.

Annual maintenance costs for the plating plant:

- EUR 40000/yr for material
- EUR 40000/yr for personnel.

For the peripheral plants (production-integrated environmental protection) the following personnel expenditure is proportionately necessary for operation and maintenance:

- Filtration, de-oiling mechanism, cooling crystallisation:
  - EUR 10000/yr.

- Waste water treatment and cycle ion exchanger plant (proportionate):
  - EUR 7500/yr for material
  - EUR 50000/yr for personnel.

Table 8.45 shows the costs for Plant L as EUR/m^2 treated:

	EUR/m^2
Process chemicals galvanisation:	0.31
Chemicals for waste water treatment	0.15
Energy (river + long-distance heating)	0.24
Water purchase	0.025
Waste water and waste	0.08
Investment	0.56
Maintenance personnel/material	0.34

Table 8.45: Plant L costs as EUR/m^2 treated

Zinc inputs and outputs
For plant L the following are typical data:

- input zinc: = 51980 kg/yr, consisting of zinc semi-finished material 99.95 % Zn
- emitted zinc = 14481 kg/yr, according to 27.86 % of the input material:
  - via the waste water path = 0.8 kg/yr
  - via the waste path = 14480 kg/yr .

8.6 Chromium usage for typical small decorative plating lines

This is one of three similar lines and typical of many chromium plating plants. The rinsing technique has some commonly used techniques 'for closing the loop': but the materials loop is not closed:

- tank size of the chromium bath: 100 x 70 x 120 cm (2040 litre)
- one eco-rinse tank (see Section 4.7.4) in the static rinse before chromium plating (concentration has to be controlled at CrO_3 >80 g/l by dilution because otherwise the nickel under-layer is passivated and cannot be plated). This eco rinse is also used as the first step after chromium plating
- evaporation losses in the plating vat are replaced automatically with rinse water from the static eco rinse (the plating vat losses only 1 l/hr, has a surface area of 0.45 m^2 and runs at 43 °C temperature. The bath has air extraction)
- the static eco rinse is automatically refilled with deionised water with level control
- after the static rinse, there is a double cascade rinse (countercurrent water flow) and all the fresh water is firstly used as spray water by nozzles
- further rinsing steps discharge the residual chromic acid to the waste water plant.

Efficiency

- plated surface: 11000 m^2/yr at an average thickness of 0.3 µm chromium (typical for decorative bright chromium)
- plated chromium on the surface: 236 kg/yr
- chromic acid consumption: 870 kg/yr = 452.4 kg/yr chromium input
- metal efficiency approximately: 52 %.

Material paths of the chromium

- plated on the parts
- air extraction system (waste; the same amounts of wastes are collected each year)
- chromium sludge in the bath (waste)
- rack stripping (metal hydroxide, waste but sold for external metal recovery)
- waste water plant (metal hydroxide >99 %, waste but sold for external metal recovery).

Bullet points 2, 3 and 4 together are at least 3 – 5 % of the input and can never be eliminated totally even in a completely closed loop.

Conclusions

- the metal efficiency of approximately 52 % is typical of this type of small hexavalent chromium plating line
- for small chromium plants without a concentrator closed loop cannot be reached
- the thinner the plated chromium layer, the more difficult it is to reach a very good metal efficiency
- without the steps mentioned above moving towards closing the loop, the metal efficiency for decorative hexavalent chromium plating is only 20 – 30 %.

Source
[Martin Peter, Collini GmbH, March 2005].

8.7 Ion exchange – general description of techniques

Description
Ion exchange has been used commercially for many years in water treatment and the surface treatment industry. Its description therefore does not fall readily into any particular application, and new applications and new resin systems continue to emerge. Examples are:

- water deionisation
- water softening applications.

and in the surface treatment industry for:

- waste water treatment applications
- rinse-water recovery
- metals recovery. The most common applications include recovery of copper (from acid copper solutions), nickel and precious metals from plating rinse-water.

Ion exchange is a chemical reaction where ions from solutions are exchanged for ions attached to chemically active functional groups on ion exchange resins. Resins are typically classified as cation exchange resins or anion exchange resins. Cation resins usually exchange sodium or hydrogen ions for positively charged cations such as nickel, copper and sodium. Anion resins typically exchange hydroxyl ions for negatively charged ions such as chromates, sulphates and chlorides. Cation and anion exchange resins are both produced from three dimensional, organic polymer networks. However, they have different ionisable functional group attachments that provide different ion exchange properties. Ion exchange resins have varying ion-specific selectivities (preferences for removal). The following chemical equilibrium equation describes a cation exchange process:

$$zR - A + zB \rightleftharpoons zR - B + zA+$$

R - = Resin functional group
A+ = Resin-bound cation
B+ = Water phase cation
z = Number of equivalents

Ion exchange systems typically consist of columns loaded with ion exchange resin beads. Process solutions are pumped through the columns for treatment. Key features of ion exchange column systems:

- ions are removed in a continuous flow system
- the ion exchange resins load in the direction of flow until the entire column is loaded
- resins can be regenerated, whereby acidic solutions are typically used to remove metals from cation exchange resins, and caustic solutions are typically used to remove resin-bound salts. Rinse solutions are used to remove excess regeneration fluids from the columns
- the linear flow velocity through the resin bed impacts on the ion exchange rate.

The major types of ion exchange resins include:

- strong acid resins: a typical strong acid resin functional group is the sulphonic acid group (SO_3H). Strong acid resins are highly ionised cation exchangers. The exchange capacity of strong acid resins is relatively constant over specific functional pH ranges
- weak acid resins: a typical weak acid resin functional group is a carboxylic acid group (COOH). Weak acid resins exhibit a much higher affinity for hydrogen ions than strong acid resins, and can be regenerated using significantly lower quantities of regeneration reagents. Dissociation of weak acid resins is strongly influenced by solution pH and has limited capacity below a pH of approximately 6.0
- strong base resins: a typical strong base resin functional group is the quaternary ammonia group. Strong base resins are highly ionised anion exchangers. The exchange capacity of these resins is relatively constant over specific functional pH ranges
- weak base resins: these exhibit a much higher affinity for hydroxide ions than strong base resins and can be regenerated using significantly lower quantities of regeneration reagents. Dissociation of weak base resins is strongly influenced by solution pH; resin capacity is influenced by pH and has limited capacity above a pH of approximately 7.0
- chelating resins: these behave similarly to weak acid cation resins but exhibit a high degree of selectivity for heavy metal cations. One common type of chelating resin is iminodiacetate resin. This resin has two carboxylic acid functional groups attached to a nitrogen atom that is attached to the resin polymeric structure. The carboxylic acid groups exchange with different cations, similar to a weak acid resin. However, the nitrogen atom can also form a ligand bond with metal cations, thereby adding another cation capture mechanism. Chelating resins are particularly selective for heavier divalent cations over monovalent or trivalent cations due to the presence of two desirably spaced functional groups.

The following bullet points indicate relative ion-specific selectivity preferences for common commercial ion exchange resin types. The ions on each list are ordered from highest to lowest selectivity:

- strong acid (cation) resin selectivity:
  barium> lead> strontium> calcium> nickel> cadmium> copper> zinc> iron> magnesium> manganese> alkali metals> hydrogen
- strong base (anion) resin selectivity:
  iodide> nitrate> bisulphite> chloride> cyanide> bicarbonate> hydroxide> fluoride> sulphate
- weak acid (cation) resin selectivity:
  copper> lead> iron> zinc> nickel> cadmium> calcium>magnesium> strontium> barium> alkalis.
- chelating resin selectivity (iminodiacetate):
  copper> mercury> lead> nickel> zinc> cadmium > cobalt> iron> manganese> calcium> magnesium> strontium> barium> alkalis
- chelating resin selectivity (aminophosphonic):
  lead> copper> zinc> nickel> cadmium> cobalt >calcium> magnesium> strontium> barium> alkalis

The exchange capacity of typical ion exchange resins can be expressed in milliequivalent per litre (meq/l = ppm of ions/equivalent weight per litre). Table 8.46 presents typical exchange capacities for common commercial ion exchange resins.

Resin type	Exchange capacity (meq/l)
Strong acid (cation)	1800
Weak acid (cation)	4000
Strong base (anion)	1400
Weak base (anion)	1600
Chelating (sodium form)	1000

Table 8.46: Typical ion exchange capacities for general resin types (in milliequivalents per litre, meq/l) [162, USEPA, 2000]

Achieved environmental benefits
See Applicability, below.

Cross-media effects
Chemicals used in regeneration.
Impacts of waste solutions from regeneration.
Energy consumption used for pumping.

Operational data
Typical system components include:

- ion exchange columns with resin
- process pumps, piping and valves
- regeneration tanks, pumps and piping
- regeneration chemicals and chemical mix systems
- pre-filters (to remove solids and organics)
- process controls (for automated or semi-automated regeneration cycles).

Depending on the application, various combinations of anion, cation, and mixed-bed (anion/cation) resins may be used.

Applicability
See Description, above, including use for water deionisation and water softening applications. This to improve the incoming water quality to the installation or process line, and can improve process solution quality by removing unwanted ions (and therefore improves product quality and extends bath life) and for rinsing, to ensure workpieces dry without leaving blemishes of dissolved solids.

Ion exchange is also an excellent technology for recovering plating chemicals from dilute rinse-waters. In the typical configuration, rinse-water containing a dilute concentration of plating chemicals is passed through an ion exchange column where metals are removed from the rinse-water and held by the ion exchange resin. When the capacity of the unit is reached, the resin is regenerated and the metals are concentrated into a manageable volume of solution. It is important to note that in some cases less treatment capacity is required to recycle rinse waters than to treat incoming water and treat the subsequent rinses, as the ion-loading or TDS may be lower.

For conventional chemical recovery processes, systems are designed with either cation or anion beds, depending on the charge of the ionic species being recovered. After passing through the column, the treated rinse-water is discharged to the sewer or undergoes subsequent treatment. In most cases, rinse-water is recycled to the process. Such systems include both cation and anion columns to completely deionise the rinse-water.

Drag-out recovery tanks can be combined with ion exchange to reduce the required capacity of the ion exchange columns. Using this configuration, the drag-out tank(s) are followed by an overflow rinse that feeds an ion exchange column. In operation, the drag-out tanks return the bulk of the plating chemicals to the plating bath and an ion exchange column captures only the residual chemical load. This reduces the ion exchange system size requirement.

Applicability - secondary stream(s)
Regenerating chemicals can be selected to optimise the products derived from the regeneration of ion exchange resins. Chemicals are selected to produce salts that can be directly recovered in the treatment process. Metals can be recovered via electrolysis and salts are recovered offsite. Depending on the chemical product specification of the recovery process, the regenerated solution can be returned directly to the plating tank for re-use, further processed, or the metals recovered by another technology, such as electrolysis. The most common applications of this technology are in the recovery of copper, nickel and precious metals. Countercurrent regeneration mechanisms can result in significantly lower chemical use for regeneration as the regenerated zone is always maintained in a 'clean' condition. Co-current regeneration requires higher chemical use and/or results in lower initial water quality as the 'regenerated zone is left in a semi-contaminated state following regeneration.

Applicability - limitations
Common limitations for ion exchange:

- ion exchange may become impractical for use with total dissolved solids concentrations above 500 ppm, due to the need for frequent regeneration
- resins have different effective pH ranges. For example, iminodiacetate chelating resin works best in a slightly acidic range; selectivity is lower at higher pH and below a pH of approximately 2.0
- oxidants, solvents, organics, oil and grease can degrade resins
- suspended solids can clog resin columns.

Economics
Situation specific. See Example plants, below.

Driving force for implementation
Situation specific.

Example plants
See specific applications and examples in the following sections:
4.4.5.1. Wasserversorgung, Behandlung, Rückgewinnung
4.7.8.1 Regeneration
4.7.10 Mehrfach-Spültechniken
4.7.12 Kombinieren von Techniken und anlagenumfassende Ansätze
4.10 Gängige Techniken zum Behandeln von Wasser und wässrigen Lösungen: Speisewasser, Spülen, Abwasserbehandlung, Prozesslösungen und Stoffrückgewinnung
4.11.7 Entfernen von metallischen Verunreinigungen durch Ionenaustausch.
4.12.2 Rückgewinnen von Edelmetallen aus Spülwässern durch Ionenaustausch
4.14.17.3 Kontinuierliche Entfernung von Eisen und Wiederverwendung des Zinkelektrolyten (large scale steel coil)
4.16 Verfahren zur Verminderung der Abwasseremissionen

Reference literature
[104, UBA, 2003, 162, USEPA, 2000]

8.8 Ultrasonic cleaning – example plants

Automatic plating line
The generators, which are located close to the vessel, supply the transducers with a high frequency and high potency electrical signal (in this case 4000 W to 25 kHz because they are tubular transducers). Inside the transducers, there is a piezoelectric effect which, when it receives this signal, starts to vibrate and produces mechanical waves through the environment surrounding it. The system requires a chemical degreasing bath, and accelerates cleaning by improving removal of oils or other impurities from the parts.

Plant details
Volume – 4950 litres
System of 15 tubular transducers with 4000 W of power (although the work power does not exceed 1500 W)
Stainless steel AISI 316 vessel with a thermal-coated double wall
Temperature – 70 ºC (65 ºC to 75 ºC)
Energy – heating by a 25 mm diameter coil with water heated to 85 ºC. It has three auxiliary resistances of 3000 W to supplement the heating.
Duration of bath (renewal) – 2 weeks (operating for 16 hrs per day)
Cleaning time – functioning of the ultrasounds from 0 to 3 minutes (depending on the type of material – stainless steel, iron or brass, and whether it is polished or not or contains large amounts of oil)
Auxiliary equipment – a filter pump with cartridges (8 m^2) for the removal of insoluble particles (13000 l/h)
Products – alkaline grease remover with concentrations of 30 g/l (25 to 35 g/l).

Washing after polishing with an automatic machine
Volume – 230 litres
System of two plate transducers with 1000 W of power.
Stainless steel AISI 316 vessel with a thermal-coated double wall
Temperature – 70 ºC (65 ºC to 75 ºC)
Energy – one 2000 W resistance for heating.
Duration of bath (renovation) - weekly (operating 8 hours per day)
Cleaning time – permanent functioning of ultrasounds (they work only for cleaning polished brass (large quantities of paste)
Caution – initial degasification of the bath.
Products – acidic grease remover with a concentration of 35 g/l.

Cross-media effects for both examples
Waste – from the filter pump, including cartridges and those associated with water treatment (sludge). Their quantity depends on production volume
Noise – high frequency sound (25 kHz). If the ultrasounds start to function without parts, the noise causes discomfort to the human ear, since the equipment vibrates and has high diffusion because there is no insulation. In the case of normal operation, the noise is heard only close to the working zone
Gaseous emissions – a system for capturing vapours with a scrubber system is recommended (as for hot alkali cleaners)
Waste water – treated as a normal degreaser, i.e., neutralised with precipitation of the dissolved metals as a sludge.

Control of parameters for both examples
There is initial degasification of the bath on first use as well as vibration in normal use. Careful securing of the parts to the jigs is therefore required, as the vibration can cause them to fall off.
Weekly laboratory control of alkalinity/acidity of the bath.

Reference literature
[158, Portugal, 2004]

8.9 Example plant for the reduction of the volume of extracted air

Description
The KCH ACTSEC technology is a system designed to provide an efficient removal of air contaminants from the workplace at a reasonable cost and at a level that minimises the overall power consumption and exhaust volume to the air pollution control device. This installation is set up as one semi-automated process control system. The process is wash and etch of titanium parts. The lids and exhaust are automated. All vented tanks are fitted with covers that open and close as the hoist moves over the tank to load or unload parts for washing or etching. The line is exhausted via its own exhaust system, comprised of a scrubber and fan. Each vented tank has two lateral exhaust hoods, each with its own volume damper. The volume dampers are interlocked with tank covers and open and close at the same time. This allows for an increase in airflow through the hoods as required when the covers are in the open position. The exhaust system has a bleed-in air control damper, located between the line hoods and the scrubber, that opens and closes as required to compensate for the fluctuation in static pressure due to the opening and closing of tank covers and hood dampers. This maintains a constant volume and static pressure through the scrubber and fan. The system provides a constant volume with a slight negative airflow in the room. Make-up air is brought in from the outside, tempered, and distributed throughout the room.

Achieved environmental benefit
The measured flowrate of 514 m^3/m is a reduction of 905 m^3/m from the baseline design flowrate of 1419 m^3/m for a tank system without lids.

Total energy savings are 1108852 kWh/yr.

Cross-media effects
None apparent.

Operational data
Titanium wash and etch line:

- 15m long; six process tanks 13 m^3 volume
- 4.3 m long x 1.2m wide x 2.4m deep
- one lid opening at a time
- two tanks of 1.4 % nitric acid/0.14 % hydrofluoric acid
- design airflow without lids: 1419 m^3/minute.

Verification of performance
The technology was tested to verify if the statements made by the vendor as to the energy savings from decreased power requirements were accurate.

Economics
A cost analysis of the technology was performed using current operating conditions. The reduction in the size of the scrubber and the induced draft fan due to the lower ventilation requirements with the lids in use results in a lower cost for equipment and power requirements. The reduction in the size of the induced draft fan is significant. The facility anticipates a saving of USD 65884 yearly, which is comprised of energy and O&M cost savings. Additionally, the initial capital expenditure is significantly reduced due to component size reduction. A capital cost saving of USD 61283 is anticipated.

Operation and maintenance labour
Operation and maintenance (O&M) labour requirements for the technology were not monitored during testing. However, O&M information obtained from the facility indicated yearly O&M costs were USD 8547.

Cost savings calculation
(Report work carried out 2000, report date 2002):

- the system cost without the KCH ACTSEC USD 187272
- the system cost with the KCH ACTSEC USD 125989
- reduction in extraction equipment saves USD 61283

- annual energy cost saving = USD 48790
- annual O&M cost saving = USD 17094

- annual energy cost savings + O&M cost savings = total annual savings
- USD 48790 + 17094 = USD 65884 Total annual savings.

Driving force for implementation
Air extraction system is required to meet environmental and occupational health requirements. Costs savings for this system.

Summary
The test results show that the KCH ACTSEC technology, when placed on a tank system with ventilation and heating requirements, results in a smaller load demand for power and a reduced need for ventilation to meet ACGIH standards. Consequently, a smaller scrubber, scrubber pump motor, and induced draft fan are needed when the KCH ACTSEC technology is used. This translates into not only a reduced power demand, but also a lower equipment cost. The cost of the power consumed by the lid motors is small compared to the overall savings when the lids are used. Furthermore, the reduction in energy used by a facility using the KCH ACTSEC technology results in a corresponding reduction in atmospheric pollutant emissions from any fossil fuel power plant supplying the energy.

Reference
http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/KCH_Final_Report.pdf
[167, USEPA, 2002]

Example plant
Goodrich Aerospace Landing Gear Division, Tullahoma, Tennessee.

8.10 Table of comments on the use of hexavalent and trivalent chromium

Advantages of hexavalent chromium (Cr(VI)) plating	
Advantage	**Comment**
Can build thick layers necessary in hard chrome applications	Current commercial options to **hard chromium** are listed in a paper from NEWMOA (see [108, NEWMOA, 2003]). In some cases there are no alternatives to Cr(VI) electroplating
High hardness 700 to 1000 HV (harder than from Cr(III)), corrosion-resistant, micro-cracked and retains lubricants, low friction resistant, anti-adhesive, machinable, thermally resistant	Untrue: coatings from Cr(III) achieve similar hardness values. May be affected by thickness of coating. Other attributes from Cr(III) are similar to Cr(VI) (see below)
Widely used, well established, easily applied and low cost	Cr(VI) Decorative coating: 650 sites in Germany, turnover EUR 21000 million/yr Cr(VI) Hard chromium: 285 sites in Germany, turnover EUR 840 million/yr
Glossy coatings are generally deposited from Cr(VI) solutions	Glossy coatings are also obtained from Cr(III) solutions
Surface treatment specifications for key applications (e.g. automotive) specify Cr(VI)	
Advantages of trivalent chromium (Cr(III)) plating (both chloride and sulphate based)	
Advantage	**Comment**
Lower toxicity	No additional health and safety requirements Will not trigger Seveso Directive limits
Higher cathode efficiency	No hydrogen formed and less spray Energy saving is significant (see case studies and example plants, Section **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) and exceeds increased chemical costs, giving good payback time for change-over and increased profits.
Better covering and throwing power. Achieves higher racking densities and therefore higher parts throughput per shift	Increased profitability reported in case studies
Lower current density. This requires lighter weight and less expensive jigging.	Increased profitability reported in case studies
Process insensitive to current interruption (hence no whitewashing) and almost impossible to burn. Reject rates down (by 66 % reported)	Increased profitability reported in case studies
Widely established in the US, and at least 100 sites worldwide Used by two major cooker manufacturers in Europe for 7 years, for parts subject to heat, humidity and cleaning with strong acid or caustic cleaners and abrasive materials	
Lower chromium content of solutions results in lower viscosity, resulting in lower drag-over, less effluent contamination, and less staining of work	
Less waste produced than Cr(VI) process: up to 80 % reported. Also, no dissolution of anodes to lead chromate sludge	
Overall net profit up due to reduced effluent treatment, reduced waste and waste charges, fewer rejects, reduced air monitoring, increased throughput. Lower insurance premiums are possible for Cr(III) operators because of lower worker risk	
Solutions are less concentrated, not oxidising and are cleaner and less corrosive to handle, use and are less corrosive to plant and equipment	
Cr(III) plating solutions can be regenerated by porous pot or membrane filtration	

Disadvantages of hexavalent chromium (Cr(VI)) plating		
Disadvantage	**Comment**	**Counter-comment**
Very toxic to humans and the environment. Current/proposed classifications: $Na_2Cr_2O_7$ very toxic/very toxic Na_2CrO_4 toxic/very toxic CrO_3 toxic/very toxic All: very toxic to aquatic organisms (R50/53) Very toxic (human health) triggers Seveso II Directive threshold of five tonnes per installation	Control measures well understood and can be readily applied: including spray suppression, fume extraction, reduction of Cr(VI) readily in effluent treatment with flocculation and precipitation. Can be used in closed loop with countercurrent rinsing, evaporation, etc. May be used in specialised, enclosed production lines for high volume production of similar sized components	Measures for control, such as fume extraction, give rise to other environmental impacts One key measure involves the use of PFOS in vats to reduce chromium spray formation: PFOS has toxic and bioaccumulative effects, and is now under investigation (see Section 8.2). Largest manufacturer ceased production 2002 Insurance premiums for health and safety may be higher as a result of occupational health issues
Low cathode efficiency, poor metal distribution with excessive build up in high current areas and poor coverage in low current areas, lack of coverage around holes, sensitivity to ripples in power supply and 'white washing' (opaque/cloudy finish: a common problem). High reject rates. High energy costs.	Auxiliary anodes can be used to improve throw	
Poor current efficiency due to 85 – 90 % electrical power generates hydrogen, causing bubbles which break forming a Cr(VI) mist.	See control measures (see first row of this table, above)	
Drag-in and etching (sometimes in the chrome vats) in the strong acid electrolyte increase impurities such as Fe, Cu, Ni, and Cr(III) (this is also generated in the process). These must be removed by chemical precipitation, plating out, ion exchange resin columns, or membrane electrolysis or electrodialysis. Normally ion exchange is on the first static rinse to prevent degradation of the resin. This is essential		
High chemical concentration in the vats: typically 180 – 450 g/l	Concentration up to ten times higher than Cr(III) baths. This increases viscosity and with high concentration gives high Cr(VI) drag-out	
High waste production from high solution strengths (where there are discharges from rinsing)		
Typically uses lead anodes, which decompose over time, forming lead chromates (toxic) which slough off the anodes and accumulate in the tank, requiring filtering and removal		

Cr(VI) is an strong oxidant and attacks equipment used in its control, such as plastic air ductings etc, causing corrosion in the working atmosphere and deterioration of plant and equipment Dried Cr(VI) electrolytes have been known to cause fires in plating shops		
Cr(VI) plating solutions require specialist regeneration or discarding for recovery of the metal in the waste solution		
Disadvantages of trivalent chromium (Cr(III)) plating (both chloride and sulphate based)		
Disadvantage	**Comment**	**Counter-comment**
Solution reactions limit thickness, and hence cannot be built up to the requirement for hard chromium applications	Cr(III) solutions cannot currently achieve thick films. A patented process to overcome this is at preproduction trials. For information, see Emerging Techniques, Section 6.2	
Corrosion stability, hardness and wear resistance is lower than Cr(VI)	Reported measured hardness figures are similar to Cr(VI) solutions. At present, it is not possible to build thick coatings for engineering applications. Corrosion may be due to porosity of the coating or lack of passivation effect (see rows below). Where high corrosion resistance is not required (e.g. indoor applications) the Cr(III) coating will outlast the life of the parts. Cr(III) has been used extensively for about seven years by major companies making cookers, where parts are subject to heat, humidity, abrasive and strongly acid or alkali cleaning agents and abrasive cleaning materials, with no reported problems	
Cr(III) solution does not passivate in areas where it does not plate. This can lead to corrosion on parts with significant blind areas, such as tubes	Parts with blind areas should be rinsed rapidly and passivated subsequently with a Cr(VI), phosphate or organic passivating solution	
Dissolution of substrate dissolved from blind areas (Cu, Zn from brass) can give rise to an increase in the contaminants and other dragged-in contaminants (Ni from a previous plating stage) can affect the colour of the plating, causing darkening and can decrease current efficiency	It is essential to control this by maintenance using ion exchange or precipitating agents followed by filtration. Filtration with activated carbon is essential to remove organic breakdown products	
Colour is different to Cr(VI) decorative coatings. Colour for Cr(III) chloride reported as dark grey/bright or yellow/bright and for Cr(III) sulphate as white/bright compared with Cr(VI) blue/bright	1. Colour is affected by contamination build up (see row above) 2. Differences in colour can be matched by the addition of iron (or other additives). The co-deposition with iron and some other ions improve plating properties. If colour match is critical, then parts may have to be produced by the same processes	
Cr(III) requires expensive membrane electrodes that are susceptible to damage and poisoning	Membrane electrodes can be used, but are now largely replaced with cheaper and more robust graphite or composite anodes. Organic additives prevent oxidation of Cr(III) at the anode. Shielded lead anodes and insoluble catalytic anodes maintained at an electrode potential level that prevents oxidation of the Cr(III)	

Cr(III) solutions contain complexing agents that interfere with other waste water treatment	This may be possible hypothetically, but no problems have been observed or reported. In one case study the operator of Cr(III) with electrolytic recovery of the Cr achieves metals levels low enough to avoid further effluent treatment	
Cr(III) solutions contain chloride and release chlorine. The oxidation of other materials by chlorine can lead to the production of AOX in effluents. The release of chlorine produces lots of small bubbles in the solution and are a source of pitting in the plating	This problem only existed for chloride based solutions, and not sulphate solutions. It was resolved 20 years ago by additions which prevent chlorine release. The choice of additives and the usual regular maintenance by activated carbon filtration will prevent release of AOX. No problems have been observed at site visits or reported from case studies or operators No pitting problems are reported by case studies or site visits, which report better quality output from Cr(III) as a key advantage. A large number of hydrogen bubbles are also produced in Cr(VI) solutions	
Cr(III) solutions require more control and costly equipment to maintain solutions	The additional controls are no greater than those required to run the nickel solutions that precede the Cr step in decorative plating The additional equipment (ion exchange, activated carbon filtering) is similar to that required for closeed loop Cr(VI)	
More complex solution chemistry requires more chemicals. More costly to run	True but case studies report significant overall savings as a key reason for change. See overall profit, in Advantages table, above.	
Cr(III) cannot be run on a closed loop because it is based on a ligand exchange reaction which cannot be revoked by heating or other processes		
Make up of Cr(III) solutions may be more than is normally lost through evaporation and drag-out. Evaporation of the bulk bath is one method of returning to the original volume		

8.11 Example of plant optimisation calculations

This example plant is an automatic barrel line carrying out zinc plating and passivation. The software also has a simulation of a jig (rack) plant. In the software, clicking on a specific process tank links directly to the appropriate page (shown in the following pages).

Figure 8.22: UK industry average plant schematic

Note: 'UK Benchmark' here means average type of plant before improvements are made. It <u>does not mean</u> 'benchmark associated with BAT'.

Figure 8.23: Industry optimised 'good practice' plant, SE2000
Note: This plant employs some in-process techniques mentioned in Chapters 4 and 5

SUMMARY OF IMPROVEMENTS - Barrel Plant

Process	Rinse Stages		Water Used		Capital	Cost
	Own	Mod.	Own	Mod.	Cost	Savings
	Plant	Plant	m3/year		£	£ pa
Alkaline cleaning station	2	4	*2 748*	*411*	1 950	5 551
Pickle process configuration:	Batch	Cascade	-	-	500	13 531
Rinse after Pickle	2	3	*2 748*	*774*	1 300	2 171
Electroclean & Rinse	3	4	*774*	*411*	1 300	985
Pre-Dip	-	-	-	-	-	-
Plating Station with Rinse	3	5	*886*	*305*	16 950	14 581
Acid Dip	-	-	-	-	-	-
Passivate	-	-	-	-	-	-
Rinse after Passivate	2	3	*4 344*	*1 051*	1 300	3 623
Dryer	-	-	-	-	-	-
		Total water used, m3/year:	*11 500*	*2 951*		
Total of above specific costs and savings					23 300	40 441
Plus common infrastructure costs - mods to services/buildings etc					0	
Total cost					23 300	
Payback period, at interest rate			10	%	0.6	years

Figure 8.24: Summary of improvements made from average (benchmark) plant to good practice

The page summarises all the calculations and results shown in the following example pages. For a barrel automatic plant operating 24 hours a day, 5 days a week, 48 weeks a year and the following characteristics:

- alkali zinc plate and chromium passivation
- increasing rinsing after alkali cleaning from two to four counterflow rinses
- changing acid pickling from one batch tank to three stage counterflow cascade
- increasing rinsing after alkali cleaning from two to three counterflow rinses
- adding an eco rinse tank
- increasing rinsing after plating from two to five counterflow rinses
- increasing rinsing after plating from two to three counterflow rinses.

The water, energy and chemical costs were set for average costs in year 2000.

With an interest rate of 10 % and inflation at 0 %, the payback time for the modifications are:

- cost of plant modifications: GBP 23300 with a payback time of 0.6 years
- if an estimated cost of infrastructure modifications of GBP 50000 is entered into the programme, then the payback period becomes 1.8 years.

All the costs can be varied to be appropriate to any site, such as operating periods, size of plants, inflation, interest rate values, costs of water, electricity, heating, chemicals, etc.

This is page is used to vary key standard data for the whole plant.

STANDARDS

These figures are used throughout the application

	User Set Value		Normal Value	
Operating hours per day	16.0	hours	16	hours
Operating days per week	5	days	5	days
Operating weeks per year	48	weeks	48	weeks
Availability	80	%	80	%
Effective operating hours per year	3 072	h/year		
Cost of water IN	0.70	£/m³	0.70	£/m³
Cost of trade effluent discharge	0.40	£/m³	0.40	£/m³
Barrel nominal size	1 100	mm		760, 1100 or 1200mm
Tank length (along plating line)	900	mm		
Tank width	1 800	mm		
Tank height	900	mm		
Capital cost per tank incl. inflation	1 300	£		£1500, 1300 or 1100
Inflation - since Jan 2000	0	%	0	%
Interest rate	10	%	10	%
Cost of electricity	0.040	£/kWh	0.040	£/kWh
Cost of hot water heating	0.010	£/kWh	0.010	£/kWh

Figure 8.25: Page showing where standard factors are entered for calculation

This page allows the drag-out rate to be varied according to specific plant conditions, or the default values can be used.

DRAG OUT

These figures are used throughout the application

	User Set Value		Example	
Drag out per barrel	2.0	litre/barrel	1.5	litre*
Plant output, barrels per hour	10	per hour	10	per hour
Drag out rate	20.00	litre/h		

*Typical figure for a 1100 mm size barrel, as currently selected

Figure 8.26: Page setting drag-out rates

This page allows data to be set for a specific plant for alkaline cleaning, and a comparison against the modified plant to show costs for changes to this process and the payback period.

Figure 8.27: Alkaline cleaning station

This page allows data to be set for a specific plant for pickling, and a comparison against the modified plant to show costs for changes to this process and the payback period.

PICKLE	OWN PLANT		MODIFIED PLANT	
	(user inserts own data and options)			
Tank arrangement	3 tanks, batch		3 tanks in cascade	
Acid cost per year	£ 8 300	£/year	£ 5 534	£/year
Plant turnover	£ 1 660 000	£/year	£ 1 660 000	£/year
Reject rate, %	3.0	%	2.5	%
Proportion due to poor pickling	20	%	2.0	%
Value of poor pickling rejects	£ 9 960	£/year	£ 817	£/year
Cost savings due to improved pickling			£ 9 143	£/year
Acid cost savings			£ 2 766	£/year
Operating time saved by eliminating batch acid changes (3h)			£ 1 621	£/year
Annual savings			**£ 13 531**	£/year
Capital cost of modification			**£ 500**	£
Interest rate*			10	%
Payback period			**0.0**	years

**rates and costs can be modified on the "Standards" or "Drag Out" pages*

Figure 8.28: Pickling station

This page allows data to be set for a specific plant for post-pickle rinsing, and a comparison against the modified plant to show costs for changes to this process and the payback period. The rinse ratio required can be set.

RINSE 2 - AFTER PICKLE	OWN PLANT		MODIFIED PLANT	
Operating hours per year*	3 072	h/year	3 072	h/year
Acid drag out rate*	20.0	litre/h	20.0	litre/h
	(user inserts own data and options)			
No of rinse tanks	2		3	
Rinse ratio required (minimum)	2 000		2 000	
Water consumption*	894.4	litre/h	252.0	litre/h
Cost of water IN*	1 923	£/yr	542	£/yr
Cost of trade effluent discharge*	1 099	£/yr	310	£/yr
Total annual running costs	3 022	£/yr	852	£/yr
Annual savings			**2 171**	£/yr
Capital cost of additional tank(s)*			1 300	£
Payback period, at interest rate*	10	%	**0.6**	years

**rates and costs can be modified on the "Standards" or "Drag Out" pages*

Figure 8.29: Post-pickle rinsing; comparison of operation and costs for average and good practice plants and payback period.

This page allows data to be set for a specific plant for elctrocleaning, and a comparison against the modified plant to show costs for changes to this process and the payback period. The rinse ratio required can be set.

ELECTROCLEANING STATION	OWN PLANT		MODIFIED PLANT (user inserts own data and options)	
Cleaning agent price	1.10	£/kg	1.10	£/kg
Cleaning agent conc. in tank	80	g/litre	80	g/litre
Soak tank temperature, deg °C	80	deg °C	80	deg °C
evaporation loss	24.7	litre/h	24.7	litre/h
No of rinse tanks	3		4	
Rinse ratio required (minimum)	2 000		2 000	
Minimum rinse flow req'd	252.0	litre/h	133.7	litre/h
Actual rinse flow	252.0	litre/h	133.7	litre/h
Rinse flow to waste	227.3	litre/h	109.1	litre/h
Cost of water IN*	542	£/yr	288	£/yr
Cost of cleaning agent dragged out	4 877	£/yr	4 409	£/yr
Cost of effluent treatment	1 219	£/yr	1 102	£/yr
Cost of trade effluent discharge*	279	£/yr	134	£/yr
Total annual running costs	6 918	£/yr	5 933	£/yr
Annual savings			**985**	£/yr
Capital cost of additional tank(s)*			1 300	£
Payback period, at interest rate*		10%	**1.5**	years

**rates and costs can be modified on the "Standards" or "Drag Out" pages*

Figure 8.30: Electrocleaning station

This page allows data to be set for a specific plant for elctroplating, and a comparison against the modified plant to show costs for changes to this process and the payback period. The rinse ratio required can be set.

PLATE	OWN PLANT		MODIFIED PLANT	
Whether **Evaporator** installed.....	No		Yes	
No of rinse stages	3		5	
Rinse ratio required [minimum]	3 000		3 000	
Rinse flow required	288.4	litre/h	99.2	litre/h
Evaporator rating			99.2	litre/h
Effluent flow	288.4	litre/h	0.0	litre/h
Running costs: chemicals	10 721	£ pa	0	£ pa
water IN	620	£ pa	213	£ pa
effluent treatment	2 680	£ pa	0	£ pa
trade effluent discharge	354	£ pa	0	
chiller/evaporator operation	1 769	£ pa	1 352	£ pa
Total running costs	**16 146**	**£ pa**	**1 565**	**£ pa**
Annual savings			**14 581**	**£ pa**
Capital cost of extra Tank(s) & Evaporator			16 950	£
Interest rate*			10	%
Payback period			**1.3**	years

**Rates can be changed: see Standards sheet*

Figure 8.31: Plating station and rinses

This page calculates requirements for chillers, and specific data can be entered. The software automatically calculates costs and also calculates the cost of the option to use an evaporator to balance the rinse return.

Figure 8.32: Chiller requirements of plating station

Again, this allows the number of rinses and rinse ratio for a specific plant to be entered and compared with an optimised plant.

RINSE 4 - AFTER PASSIVATE	OWN PLANT		MODIFIED PLANT	
Operating hours per year*	3 072	h/year	3 072	h/year
Acid drag out rate*	20.0	litre/h	20.0	litre/h
	(user inserts own data and options)			
No of rinse tanks	2		3	
Rinse ratio required (minimum)	5 000		5 000	
Water consumption*	1414.2	litre/h	342.0	litre/h
Cost of water IN*	3 041	£/yr	735	£
Cost of trade effluent discharge*	1 738	£/yr	420	£
Total annual running costs	4 779	£/yr	1 156	£
Annual savings			**3 623**	£
Capital cost of additional tank(s)*			1 300	£
Payback period, at interest rate*	10	%	**0.4**	years

**rates and costs can be modified on the "Standards" or "Drag Out" pages*

Figure 8.33: After passivation rinsing

8.12 Example calculation of the cost benefit of reducting NO_X emissions from aluminium brightening

Description
Example facility with automatic/semi-automatic brightening of aluminium prior to anodising. Processing line is alkaline soak clean/degrease; brightener; hot smut removal; anodising, with rinses between:

- brightening solution 6 – 7 % of 70 % nitric acid (as supplied)
- 15 % sulphuric acid (supplied as 96 %)
- 78 – 79 % phosphoric acid (supplied as 50 %).

Air is extracted at 30000 m^3/h through a scrubber. Most NO_2 is absorbed, leaving mainly NO which is more difficult.

Achieved environmental benefits
Typical industry figures for NO_X emitted after scrubbing 60 – 70 mg/m^3

Provisional Environment Agency for England and Wales draft guidance (2001) sets benchmark value for NO_X of 20 mg/m^3. To decrease emission to proposed benchmark requires reduction of 50 mg/m^3.

30000 m^3 x 50 mg = 1500 g per hour.

For an operation running 24 hours a day, 360 day a year (assuming shift working or need to keep SCR running while tanks are hot):
= 12960 kg/yr ≈ 13 tonnes NO_X/yr

For an operation running 8 hours a day, 5 days a week, 48 weeks:
= 12 kg/d = 60 kg/wk = 2880 kg/yr ≈ approximately 3 tonnes NO_X/yr.

Cross-media effects
Power consumption.
Materials and chemicals used in process, especially catalysts.

Operational data
See above.

Economics and applicability
Scale factor (from the first draft reference document on BAT on Economics and Cross-media effects) i.e. scaling the cost from an actual plant using the technique:

$$Cy = Cx\ (y/x)^e$$

Where Cy = cost of plant y
Cx = cost of plant x
y = scale of plate y (size or throughput)
x = scale of plant x (size or throughput)
e = rough approximation factor, 0.6 being taken as roughly correct when using throughput as the scaling parameter

In this case:

$$Cy = Cx(30000/110000)^{0.6}\,Cx(0.273)^{0.6} = \text{EUR } 459000 \sim \text{EUR } 500000$$

	Nitric acid plant	Aluminium Brightening	
Investment excluding catalyst	925000	500000	750000
Cost per year over 15 years	95400	51500	76500
Maintenance and wear (2 % of capital)	18500	10000	14250
Additional energy	3710	1830	2720
SCR cost per year	8300	3000?	5000?
Liquid ammonia	35000	2000?	3000?
Total annual running costs	65510	14800	20970
Annual total costs	(sic)164400	78130	114440
Cost per tonne NO_X abated	593	5275 to 22783	7805 to 33823
Shadow cost of NO_X per tonne		1500 to 7100	
EU-15 average		4200	
Note: ? = guestimate in lieu of real data			

Table 8.47: Selective catalytic reduction (SCR) of NO_X: Cost in EUR (2001)
Data from [24, UBA-Austria, 2001]

Economic viability
Gross profit in 1996 in EU manufacturing: ~9 %, now <5 % and will be for 2 – 4 years.

SME turnover EUR 7 million, gross profit at 5 % = EUR 350000
But most SMEs in this sector have a turnover of about EUR 1.5 million, with a capitalisation per company of about EUR 1.5 million, and a gross profit at 5 % = EUR 75000.

Conclusions for this example
For over 90 % of the industry as SMEs, even at the top end of SME size and profitability, the cost of installation is disproportionate. For most SMEs the cost is not sustainable.

The cost of abatement per tonne of NO_X is at best 1.2 times the EU shadow cost of NO_X, as an average 5 times, and at worst is 8 times the EU shadow cost of NO_X.

Driving force for implementation
Large NO_X emissions.
Local environmental air quality issues.

References
[29, EA, 2001-3] [24, UBA-Austria, 2001] [88, EIPPCB,].
Data on brightening aluminium, personal communications, David Hemsley, CETS.
File note calculation of NO_X emissions from aluminium brightening [153, Tempany, 2003].

8.13 Waste water minimisation and waste water-free electroplating in Germany

Water is an indispensable raw material for industrial production. In Germany as in many other countries, fresh water and the purification and discharge of waste water are a substantial cost factor for many branches. Cost reduction was the main reason that water saving techniques were introduced to almost all industries in Germany.

The total cost for the use of water in industry are made up of the following costs:

- purchase of fresh water
- treatment of fresh water, if necessary
- cleaning of waste water
- waste water discharge fee
- control (sampling, monitoring)
- disposal of the waste generated in waste water purification.

The factors affecting water costs differ strongly, depending on type of use, regional water supply and legal standards. In Germany the total costs for the industrial use of water can be as high as EUR 50/m^3. Waste water treatment is usually the largest cost factor. The cost of waste water treatment is determined on one hand by the nature and quantity of the pollutants and on the other hand by differentiated administrative rules depending on the quality of the waste water. The requirements for the discharge of waste water to drain have been standardised within the European Union and international standards can be seen in Annex 8.3.

Basis of waste water free technology
An important prerequisite for the introduction of waste water free technology is the installation of a purification unit in order to regain the water's original quality. The costs for such a purification stage are usually high, but on the other hand the costs for conventional water use are not incurred. In order to evaluate whether the closing of the water cycle is economically favourable or not, the following conditions must be considered:

- total amount of waste water
- requirements on the quality of the recirculated water
- nature and quantity of the pollutants
- losses from the cycle by discharge and evaporation.

In practice, there are different types of waste water pollutants, some are easy to remove while others are difficult to remove.

Pollutants that are easy to remove:

- biodegradable organic compounds
- metal ions which can be precipitated
- solids easy to filtrate
- inorganic compounds which can easily be destroyed (cyanide, nitrate, ammonia).

Pollutants that are difficult to remove:

- salts
- fine dispersions of solids (colloids)
- stable organic and inorganic compounds.

All these variables must be considered when calculating the cost of production without producing waste water. The decision as to whether or not a process without waste water should be introduced is dominated by the cost benefits, where:

- the purchase of fresh water, waste water purification, the waste water discharge fee, and controls.

is larger than

- the costs for the water recirculation system.

Particularly in Europe, the operation of systems without waste water in plating shops is economically viable only under specific conditions, as shown by the examples, below.

Waste water contains substances, in particular salts, which are difficult to remove from the waste water; the only available technique is an evaporation process. Since the evaporation of water is an expensive process, this technology is used only in exceptional cases.

For all examples presented in the following, it must be taken into consideration that they reflect German conditions. The costs of fresh water, waste water discharge and environmental regulations are substantial:

- fresh water EUR 1 – 2/m^3
- discharge of waste water EUR 2 – 4/m^3
- waste disposal EUR 100 – 200/t
- controls (sampling and analyses) EUR 5000 – 10000/yr.

Regulations (e.g. German Waste Water Ordinance, IPPC Directive)

- require an economical use of water
- compliance with the limit values for the discharge of waste water.

Technical solutions which are economically viable in Germany may not necessarily be so under different conditions in other countries.

Conventional waste water minimised technology
Due to the high costs for fresh water and waste water (EUR 3 – 8/m^3), and legal standards requiring an economical use of water, water consumption in the German plating industry has dropped dramatically over the last 10 years. Large plating shops, for instance, have reduced their total waste water emission from 30000 – 50000 m^3/yr to a few 1000 m^3/yr.

Plant A
In the first design phase of this plant, thought was given to implementing a waste water free production process. Although it is possible to run individual process stages almost without generating any waste water, it became evident in the course of the planning process that the construction of a completely waste water free production plant would not be compatible with the requirement of an energetically optimised process, especially if no excess heat from other production processes can be used. The calculations also proved that the waste water free alternative would be too expensive compared to a waste water minimised technique. In consequence, the concept was changed to minimise the generation of waste water. The new plant with a plating capacity of 400000 m^2/yr only produces 1215 m^3 of waste water per year (that means a specific rinse-water consumption of 3 l/m^2).

The basic condition for a water-saving technology was the installation of an optimal rinsing system. Wherever technically possible, three step rinses were installed. The rinse-water from the passivating line is purified by ion exchangers and fed back to the rinse. The only waste water from the passivating line comes from the regeneration of the ion exchangers. The rinse-water from the plating process is concentrated by an evaporator unit and completely returned to the process, while the distillate is used again for rinsing. The layout of the complex and expensive waste water treatment unit necessary to meet the strict German standards can be kept substantially smaller, which compensates the additional costs of the water saving technology.

Waste water free process stages
As mentioned earlier, operation of an entire plant free of waste water is generally not acceptable from a financial standpoint. Under certain circumstances, however, it can be favourable to operate certain process stages without producing waste water. This requires the waste water from process stages to be collect and treated separately.

Plant B
Plant B was a project, supported by the German Environment Ministry, to retrofit a 15 year old chromium plating plant with waste and waste water -free technology. The old plant was equipped with a standard three-step rinse, and electrical cooling systems were used to eliminate the process heat. Of the 60 tonnes of chromic acid used yearly in this plant, about 23 tonnes ended up in waste water, resulting in about 500 tonnes of electroplating sludge.

The concept of the new plant is based on using the evaporation heat to accomplish the necessary cooling of the electrolyte. For this purpose the water of the first static rinse is fed to a vaporiser, which also serves to demist the exhaust air from the process bath. The vaporisation of the water causes the diluted electrolyte to be cooled and concentrated so that it can be returned to the process bath. The rinsing technique for the process, a five-stage combined dip and spray rinsing system, is so designed that the required amount of rinse-water is exactly the same as the amount vaporised. This means that the electrolyte cycle and the water cycle are closed and no waste and no waste water are generated by the plant during normal operation.

The electrolytes are regenerated by electrodialysis. Here the reduced trivalent chromium is re-oxidised to hexavalent chromium, and cations such as iron, copper and zinc, which adversely affect the chromium plating process, are removed selectively. The electroplating process itself is waste water free. Small amounts of waste water arise in cleaning operations and in the regeneration of the electrolytes. The amount of waste generated in the treatment of waste water from these sources comes to only 7 t/yr, as opposed to more than 500 t generated yearly before the plant was retrofitted.

The waste water free technology has substantial economic advantages over the conventional technology, as the following numbers demonstrate. The complete return of dragged out process solution to the process tank eliminates the costs of the purchase of 23 t of chromic acid per year, and along with this, chemical costs for the treatment of waste water containing chromate at a value of EUR 25000/yr as well as costs for the disposal of electroplating sludge (500 t/yr) to the tune of EUR 75000/yr. The waste water free technology resulted in water cost savings of approximately EUR 300000/yr. The savings in operating costs led the investment paying for itself within one year.

Waste water free production plant
As described above and in Section 4.7.11, it can be economical to run individual stages of an electroplating plant waste water free. In order to operate an entire waste water-free plant under economically viable conditions, several conditions have to be met, as shown in the example plant, below.

Plant C

The plant is an in-house plating shop with only a few process stages and a uniform spectrum of workpieces (screws and nuts). Surplus heat is available from the in-house hardening plant. The plant is situated in a drinking water catchment area. In Germany, plants which use water-polluting materials are not normally permitted to operate in such areas. The task, therefore, was to build an economically viable plant which generated no waste water whatsoever. The key to the economically viable introduction of this technology is mainly an economical use of water. For this reason specific attention was paid to the rinsing stages and the recycling of dragged-out liquids.

Water saving rinsing:

- all process stages were fitted with multistage (minimum of three stages) water saving cascade rinses
- at the zinc plating bath a six-stage rinse was installed, which was designed as a compact rinse
- installation of ion exchangers after the flow rinses.

Feedback of drag-out:

- direct return of the rinse-water at all hot working stages
- concentration of the rinse-water from the zinc plating unit by a vacuum evaporator and return of the concentrates to the process tank.

Due to these measures, water consumption could be reduced to approximately 1200 m^3 per year, corresponding to 1300 l/h. This required evaporating 200 - 300 l/h during operation, leaving a waste water volume of approximately 1000 l/h. The waste water is neutralised with caustic soda solution, precipitating the major part of the heavy metals as hydroxide which can then be removed using a filter press. The neutralised waste water is concentrated in a low energy evaporator with vapour compression. The concentrate is dried and sent to an underground deposit facility.

The economic aspects of this plant are:

- Investment costs

  The additional investment costs of EUR 500000 are mainly for the evaporator and the drier. Savings of approximately EUR 100000 arise because the waste water pretreatment plant is smaller and of a simpler design than the conventional treatment plant.

- Operating costs

  The advantage of waste water free technology also lies in operating costs. Energy costs are kept low since surplus energy from the in-house hardening unit is used for the operation of the vaporiser and the drier. Savings of EUR 120000 are obtained by the considerably lower water consumption, no fees for waste water discharge, lower costs for waste water treatment chemicals and considerably lower waste disposal costs. The additional investment for the implementation of the waste water-free system will pay for itself within four years.

Reference literature

Economical and ecological aspects of water minimisation in electroplating shops and waste water-free electroplating have been evaluated in the two BMBF Joint Projects: “Conversion of plating shops to a material loss minimised process technology under simultaneous cost reduction“ (FKZ 01RK9730/0; http://www.10galvaniken.de/) and “Closing materials circuits in the field of material removing wet processes” (FKZ 01ZH941B/1

9 ERRATUM (ANMERKUNGEN DES ÜBERSETZERS)

Zu 4.7.11.2 Verdunstung durch Ausnutzung des internen Energieüberschusses, S. 256

Die dem Elektrolyten zugeführte Wärmeenergie errechnet sich aus dem Galvanisierstrom und der an den Elektroden anliegenden Spannung, vermindert/vermehrt um einen Wert, der der folgenden Tabelle entnommen werden kann:

Elektrolyt, bzw. Verfahren	Mittlere Stromausbeute (%)	Wärmemenge Q (kcal/h)
Elektrolytische Entfettung	100	$0{,}86\ I_m\ (U_m - 1{,}48)$
Chromelektrolyt	70	$0{,}86\ I_m\ (U_m - 1{,}41)$
zyanidischer Messingelektrolyt	70	$0{,}86\ I_m\ (U_m - 0{,}45)$
alkalischer Zinnelektrolyt	15	$0{,}86\ I_m\ (U_m - 0{,}45)$
zyanidischer Zinkelektrolyt	75	$0{,}86\ I_m\ (U_m - 0{,}37)$
(saurer) Eisenelektrolyt	80	$0{,}86\ I_m\ (U_m - 0{,}30)$
zyanidischer Kupferelektrolyt	80	$0{,}86\ I_m\ (U_m - 0{,}30)$
zyanidischer Kadmiumelektrolyt	85	$0{,}86\ I_m\ (U_m - 0{,}22)$
Nickelelektrolyt	90	$0{,}86\ I_m\ (U_m - 0{,}15)$
zyanidischer Silberelektrolyt	95	$0{,}86\ I_m\ (U_m - 0{,}09)$
saurer Kupferelektrolyt	100	$0{,}86\ I_m \cdot U_m$
saurer Zinkelektrolyt	100	$0{,}86\ I_m \cdot U_m$
saurer Zinnelektrolyt	100	$0{,}86\ I_m \cdot U_m$
anodische Oxidation des Aluminiums	100	$0{,}86\ I_m\ (U_m + 1{,}41)$

Wärmemengen Q als Folge des Stromdurchgangs in Elektrolyten

Quelle: Henig, H. in Dettner/Elze, Handbuch der Galvanotechnik, 1. Auflage, München: Carl Hanser Verlag, 1963, S.634. (Anm. d. Ü.)

Zu 4.7.11.3 Verdampfung durch Einsatz zusätzlicher Energie mit einem Verdampfer, S. 258

Aufkonzentrieren von Spülwässern ist eine auch in der deutschen Literatur zu findende Technik, die aber möglichst vermieden werden sollte, weil sie nur zum erwünschten Ziel – Austragrückführung - führt, wenn aus der Prozesslösung Wasser verdampft. Auch höchstkonzentriertes Spülwasser würde ansonsten das Volumen der Prozesslösung erhöhen und zum Überlaufen des Behälters führen

Prozesslösungen, bei denen keine oder keine nennenswerte natürliche Verdunstung stattfindet, werden, soweit es das Verfahren zulässt, direkt an einen Vakuumverdampfer angeschlossen. Das dabei verdampfende und wieder kondensierte Wasser wird zum Spülen verwendet und aus der ersten Spülstufe zusammen mit dem Austrag wieder der Prozesslösung zugeführt. Auf diese

Weise wird ein geschlossener Wasser- und Stoffkreislauf erreicht. (Anm. d. Ü.) Deshalb ist es zweckmäßiger, das Wasser direkt aus dem Elektrolyten zu verdunsten/zu verdampfen.

Zu 4.7.11.6 Elektrolytische Verchromung – Galvanisieren bei geschlossenem Kreislauf, S. 264

Betriebsdaten

Es ist anzunehmen, dass hier eine Anlage beschrieben ist, die bei der Firma DISFLEX in Frankreich betrieben wird (Siehe **„Anlagenbeispiele“**). Da auch hier Spülwasser verdampft wird, ist ebenfalls anzunehmen, dass ein Vakuumverdampfer eingesetzt ist.

Da außer der Verdampferleistung von 60 bis 200 l/h keine weiteren Angaben zu finden sind, können keine Rückschlüsse auf Warendurchsatz, Anzahl der Spülstationen und Spülqualität gezogen werden.

Hier gilt insbesondere, was bereits oben angeführt wurde: Das Aufkonzentrieren von Spülwasser ist nicht die zu wählende Lösung.

Die dem Verchromungselektrolyten beim Glanzverchromen in 3 Minuten Behandlungszeit zugeführte Energie beläuft sich auf etwa 0,75 kWh/m². Dies reicht aus, um ca. 1 l Wasser zu verdunsten. Nimmt man nun einen Austrag von 150 ml/m² an, lässt sich z. B. in einer Fünffachkaskade oder einer Vierfachstandspüle eine knapp 20.000-fache Verdünnung erzielen. Bei 200 g CrO_3/l im Behandlungselektrolyten wären dann noch in der letzten Spüle etwa 10 mg CrO_3/l zu finden. In einer nachgeschalteten Kreislaufspüle kann die gewünschte Endverdünnung erreicht werden. Die Rückführrate liegt somit theoretisch bei >99,99 %.

Es liegt also, falls die natürliche Verdunstung an der Lösungsoberfläche des bei 40 °C betriebenen Elektrolyten nicht ausreicht nahe, statt eines Vakuumverdampfers, einen atmosphärischen Verdunster einzusetzen, über den der Chromelektrolyt gekühlt werden kann.

Siehe nachfolgendes Verfahrensschema.

Verfahrensschema Rückführung von Austrag nach dem Verchromen (u=1,41 V)