

Galvanikprozess Nickel-Glanz: Aktueller Wissensstand und Machbarkeitsstudie zur Messung der Stoffeinträge in die Gewässer

**Mikroverunreinigungen aus dem Bereich der
Galvanik**

**Masterthesis
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Master of Science (M. Sc.)**

an der Universität Koblenz

Fachbereich: Angewandte Umweltwissenschaften

vorgelegt

am 29. Mai 2024

von Roland Ratschiller
geb. am 6. März 1970

Referent: Dr. Pascal Wunderlin

Korreferent: Prof. Dr. Thomas Ternes

Abstract

Eine Reduktion der Belastung von Gewässer mit Mikroverunreinigungen stellt eine Herausforderung für den Gewässerschutz dar. Mobile und schwer abbaubare Verunreinigungen können sich in Gewässer akkumulieren und die daraus resultierenden Auswirkungen sind bisher nur unzureichend bekannt. Insbesondere in der sogenannten *relevanten Branche* der Galvanik sind Informationen zu den Inhaltsstoffen in formulierten Galvanoadditiven oft unvollständig. Daher ist es dem Anwender nicht möglich, eine umfassende Aussage über die Stoffe zu treffen, die abwassertechnisch behandelt werden. Der Schweizer Bundesrat hat Maßnahmen zur Reduktion von Mikroverunreinigungen in Gewässern verordnet.

Am Beispiel der galvanischen Verfahren Nickel-Glanz und Zink-Nickel wird der Weg einzelner Substanzen von der Galvanik über die Abwasservorreinigung und die kommunale Kläranlage bis zur Einleitung in Oberflächengewässer simuliert. Dabei werden einzelne Prozessschritte isoliert betrachtet und labortechnisch nachgestellt. Mithilfe von Spurenanalytik werden Einzelstoffe vor, während und nach den Behandlungen gemessen.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Einzelsubstanzen qualitativ und quantitativ verfolgt werden können. Eine besondere Herausforderung stellen Transformationsprodukte dar, da diese stofflich nur vereinzelt den Fachfirmen bekannt sind. Diese Erkenntnisse sind von Bedeutung für die Bewertung der Umweltauswirkungen und die Effizienz von Kläranlagen.

Schlüsselwörter. Mikroverunreinigungen, Gewässerschutz, Galvanik, Spurenanalytik, Kläranlage, Transformationsprodukte, Umweltauswirkungen

Inhaltsverzeichnis

Abstract	II
Inhaltsverzeichnis.....	III
Abbildungsverzeichnis.....	VI
Tabellenverzeichnis.....	VII
Abkürzungsverzeichnis.....	VIII
Vorwort	IX
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Fokus MV – Ursache und Wirkung	4
2.1.1 Rechtliche Grundlagen im Kontext zur Industrieabwasser Einleitung	4
2.1.2 Klimaeffekte verschärfen MV-Problematik	6
2.2 Galvanik – Branche und Struktur.....	7
2.2.1 Abgrenzung von Metalloberflächenbehandlung und Galvanik	7
2.2.2 Verteilung und Organisation in der Schweiz.....	7
2.2.3 Prozesstechnologie der Galvanotechnik	8
2.2.4 Quellen des Galvanikabwassers	10
2.2.5 Methoden der Abwasservorreinigung für Galvanikabwässer	12
3 Material und Methoden.....	13
3.1 Literaturrecherche – Quellen und Strategie.....	13
3.2 Praktische Untersuchung – Rahmenbedingungen und Ziele der Arbeit.....	14
3.2.1 Nickel-Elektrolyt: Der meist verbreitete Galvanikprozess in der Schweiz	14
3.2.2 Projektpartner und Vertraulichkeit	15
3.2.3 Probennahme	15
3.3 Material und Methodik – Nickel Glanz	16
3.3.1 Inhaltsstoffe Nickel-Glanz	16
3.3.2 Laborsimulation	19
3.3.3 Analysenmethoden	21
3.4 Material und Methodik – ZnNi.....	22
3.4.1 Inhaltsstoffe ZnNi.....	22
3.4.2 Laborsimulation	22
3.4.3 Analysenmethoden	24
3.5 Biologischer Abbau – alternativer inhärenter Abbaustest.....	24
3.5.1 Auswahlkriterien des biologischen Abbaustests	24
3.5.2 Probenvorbereitung Nickel-Glanz.....	25
3.5.3 Probenvorbereitung ZnNi	26
3.5.4 Versuchsdurchführung	27
4 Ergebnisse	29

4.1 Teil 1/3: Literaturrecherche zu MV aus der Galvanik – Aktueller Wissensstand der Forschung.....	29
4.1.1 Vorkommen und Mobilität von MV	29
4.1.2 Einzelsubstanzen und Verwendung in der Galvanik Branche	31
4.1.3 N-Nitrosamine als MV aus Galvanikabwässer	32
4.1.4 PFAS als MV aus Galvanikabwässer	32
4.1.5 Zwischenfazit der Literaturrecherche.....	33
4.2 Teil 2/3: Praktische Untersuchung zu Nickel-Glanz – Ergebnisse und Interpretationen	34
4.2.1 Ergebnis Plausibilisierung über die Nickelkonzentration	34
4.2.2 Analysenergebnisse der Einzelsubstanzen	36
4.2.3 Abbauverhalten des DOC-Gehaltes im AIA-Test.....	38
4.2.4 Korrelation der Einzelsubstanzen vs. DOC-Gehalt.....	40
4.2.5 Ergebnis Stoffeinträge in Gewässer aus StSp.....	42
4.2.6 Zwischenfazit zu Ergebnisse Nickel-Glanz	42
4.3 Teil 3/3: Praktische Untersuchung zu ZnNi – Ergebnisse und Interpretationen	43
4.3.1 Analysenwerte ZnNi.....	43
4.3.2 Abbauverhalten des DOC-Gehaltes im AIA-Test.....	43
4.3.3 Ergebnis Stoffeinträge in Gewässer aus StSp.....	45
4.3.4 Zwischenfazit Ergebnisse	45
5 Diskussion	47
5.1 Literaturrecherche – Stand der Forschung	47
5.2 Praktische Untersuchungen – Nickel-Glanz und ZnNi	48
6 Zusammenfassung mit Ausblick	51
Literaturverzeichnis	X
Anhänge	XIV
Anhang 1 Formulierungen, Stoffqualifizierung.....	XIV
Anhang 2 Fotodokumentation Laborversuch Nickel-Glanz.....	XVII
Anhang 3 Datengrundlage für Berechnung als Elektrolyt-Konzentration der Abbauprodukte Code BE und Code OS.....	XVIII
Anhang 4 Reaktionszeiten und Metallkonzentrationen der Abwasservorbehandlung Probe ZnNi	XIX
Anhang 5 Fotodokumentation AIA-Test.....	XX
Anhang 6 Tabellenkalkulation DOC-Gehalt bei Neuansatz	XXVII
Anhang 7 Einzelsubstanzen und DOC-Gehalt Nickel-Glanz	XXVIII
Anhang 8 AIA-Test der Proben Nickel-Glanz	XXIX
Anhang 9 Molmassenberechnung für DOC-Gehalt aus Formulierungen	XXX
Anhang 10 Vorlage Fragenkatalog Probenlieferanten.....	XXXI
Anhang 11 AIA-Test der Proben ZnNi	XXXII
Anhang 12 Analysenwerte ZnNi mit Plausibilisierung.....	XXXIII

Anhang 13 Heatmap als Technologievergleich	XXXIV
Erklärung	XXXV

Abbildungsverzeichnis

1	Geographische Zuordnung galvanischer Anwendungen	7
2	Schematischer Verlauf Beschichtungsprozess am Beispiel Nickel/Chrom.....	10
3	Diagramm der prozentualen Verschleppungsmenge anhand der Werte aus Tabelle 1.....	11
4	Behandlungsmethoden für Galvanik Abwässer	12
5	Prozessfolge des Spülvorgangs nach der Vernickel.....	15
6	Konzentrationen der Substanzen des GZ im Nickel-Elektrolyten	18
7	Aggregierte Stoffmengenverhältnisse	18
8	Prozessschritte Nickel-Glanz-Probe.....	19
9	Prozessschritte ZnNi-Probe	22
10	AIA-Test, Reaktorflaschen vorbereitet mit Probelösung und Belebtschlamm.	27
11	Diagramm Analysenresultate aus Probe H	35
12	Diagramm Analysenresultate aus Probe S	36
13	Diagramm Analysenresultate aus Probe W	36
14	Verlauf Stoffabbau in mg/L Kontrollmedien und Proben	37
15	Verlauf Stoffabbau in % Kontrollmedien und Proben.....	38
16	Aggregierte DOC Werte der Proben H, S, W vor AIA-Test.....	39
17	Aggregierte DOC Werte der Proben H, S, W im AIA-Test	40
18	Stoffkonzentrationen ZnNi-Proben	42
19	Verlauf DOC-Abbau über die Zeit	43
20	Verlauf DOC-Abbau in % über die Zeit	43
21	Fotodokumentation Laborarbeiten Nickel-Glanz.....	XVII
22	Fotodokumentation AIA-Test	XX
23	Heatmap für den relativen Vergleich von Technologien für weitergehende Behandlungen zur Aufrüstung von KA	XXXIV

Tabellenverzeichnis

1	Mittlere Stoffkonzentrationen und Verschleppungsanteile.....	11
2	Formulierung Glanzzusatz.....	16
3	Formulierung Glanzträger riag Ni 132 Make up.....	17
4	Formulierung riag Ni135 Carrier	17
5	Formulierung riat Ni 139 Tenside L.....	17
6	Grunddaten Behandlungsprozess	21
7	Übersicht Analysenmethoden Nickel-Glanz und ausführende Firmen	21
8	Formulierung anjo ZnNi 100 Intermediate	22
9	Übersicht Analysenmethoden ZnNi und ausführende Firmen	24
10	Proben Nickel-Glanz vor AIA-Test.....	25
11	Ansatzmengen und Zusammensetzungen der Proben.....	26
12	Konzentrationsangaben in Reaktorflaschen nach Ansatz	26
13	Ausgangslage AIA-Test ZnNi-Probe.....	26
14	Plausibilisierung und Verdünnungskonzentrationen.....	34
15	DOC-Stoffeinträge in Gewässer aus Nickel-Glanz	41
16	DOC-Stoffeinträge in Gewässer aus ZnNi.....	44
17	Formulierung und Stoffqualifizierung Nickel-Glanz 1/2.....	XIV
18	Formulierung und Stoffqualifizierung Nickel-Glanz 2/2.....	XV
19	Formulierung und Stoffqualifizierung ZnNi.....	XVI
20	Datengrundlage für Code BE und Code OS	XVIII
21	Behandlungsverlauf Oxidation ZnNi	XIX
22	Tabellenkalkulation DOC-Gehalt Nickel-Glanz	XXVII
23	Übersicht Einzelsubstanzen und DOC-Gehalt Nickel-Glanz	XXVIII
24	Ansatz und Verlauf DOC-Abbau Nickel-Glanz.....	XXIX
25	Berechnung Molmassen Nickel-Glanz.....	XXX
26	Berechnung Molmasse ZnNi.....	XXXI
27	Standardisierter Fragebogen	XXXI
28	Ansatz und Verlauf DOC-Abbau	XXXII
29	Plausibilisierung Analysenwerte ZnNi	XXXIII

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Akrylnitril-Butadien-Styrol (Kunststoff)
AIA-Test	Alternativer inhärenter Abbaustest
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
AVRA	Abwasservorreinigungsanlage
BA	Betriebsanleitung
BG	Bestimmungsgrenze
BSB5	Biochemischer Sauerstoffbedarf innerhalb von fünf Tagen
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon)
ECHA	Europäische Chemikalienagentur
EDTA	Ethyldiamintetraessigsäure
FHNW	Fachhochschule Nordwestschweiz
GC-FID	Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektor
GIS	Geographisches Informations System
GZ	Glanzzusatz
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HPLC-MS-MS	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie
IC	Ionenchromatographie
ICP-OES	Induktiv gekoppelte Plasma-Optische Emissionsspektrometrie
IKSR	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
k.A.	keine Angaben
MV	Mikroverunreinigungen (Mikroschadstoffe, Spurenstoffe)
NiP	Nickel-Phosphorlegierung aus Außenstromlosen Nickel-Phosphor-Prozessen (umgangssprachlich auch Chemisch Nickel genannt)
NTA	Nitritotriessigsäure
PE	Polyethylen
PFBA	Perfluorbutansäure
PFCA	Perfluorcarbonsäuren
PFOS	Perfluoroktansulfonsäure
StSp	Standspüle (umgangssprachlich auch Sparspüle genannt)
SVHC	Besonders besorgniserregende Stoffe (Substance of Very High Concern)
TOC	Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (Total Organic Carbon)
TP	Transformationsprodukt
TS-Wert	Trockensubstanz-Wert

Vorwort

Diese Arbeit beinhaltet vertrauliche Informationen, welche nur für den Prüfungszweck bestimmt sind. Eine Weitergabe der Arbeit oder auch nur Auszüge davon sind ohne schriftliche Erlaubnis des Autors nicht gestattet.

Die vorliegende Arbeit stützt sich auf Erkenntnisse und Resultate, die im Rahmen umfassender Literaturrecherchen sowie praktischen Untersuchungen im Verlauf der Bearbeitungszeit dieser Arbeit entstanden sind. Dieses Ergebnis konnte nur durch die wesentliche Mitwirkung und Unterstützung von vielen Personen und Institutionen erzielt werden.

Ich möchte mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Thomas Ternes von der Bundesanstalt für Gewässerkunde und Herrn Dr. Pascal Wunderlin von der VSA-Plattform bedanken. Ihre bereitwillige Übernahme der Betreuung und Begutachtung sowie ihre Unterstützung und wissenschaftliche Begleitung haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ein weiterer großer Dank gebührt den Kooperationspartnern dieser Arbeit für das zur Verfügung stellen der Verfahrensdaten und Analysendienstleistungen. Insbesondere der riag Oberflächentechnik AG, vertreten durch den Geschäftsführer Herrn Manfred Beck sowie der anjo Oberflächentechnik GmbH, namentlich an den geschäftsführenden Gesellschafter Herr Dr. Johannes Klos.

Ebenso danke ich den mitwirkenden Firmen (Vertraulich) W, Firma (Vertraulich) H und der Firma (Vertraulich) S, die bereitwillig die zu untersuchenden Proben zur Verfügung gestellt haben.

Insbesondere bedanke ich mich bei Frau Fabienne Eugster von der VSA-Plattform Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen für den intensiven fachlichen Austausch, Herrn Roman Schäfer von der Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW) für die mikrobiellen Untersuchungen (AIA-Test) und Herrn Martin Grob vom Zweckverband Abwasserregion Olten (ZAO) für das zur Verfügung stellen des Belebtschlamm für den AIA-Test.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an das Technologiezentrum Wasser (TZW), namentlich Herr Dr. Frank Sacher, für die Analysendienstleistung der Spurenanalytik. Ebenso danke ich dem Bundesamt für Umwelt (BAFU) für die Finanzierung der Analysenaufwendungen mit den AIA-Tests und den Austausch mit Frau Dr. Saskia Zimmermann-Steffens (BAFU).

Ebenso sei all denen ein Dankeschön ausgesprochen, die nicht namentlich erwähnt wurden, aber zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

1 Einleitung

In der vorliegenden Arbeit gilt das Augenmerk dem Thema organische Mikroverunreinigungen (MV). Als MV oder Spurenstoffe werden Substanzen bezeichnet, die in sehr tiefen Konzentrationen (ng/L bis µg/L) in Gewässer nachgewiesen werden können¹. Es wird die Frage behandelt, ob organische Stoffe aus Galvanikprozessen über kommunale Kläranlagen (KA) als MV in Gewässer gelangen können. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Evaluation der qualitativen und quantitativen Erfassung möglicher Stoffeinträge aus abwassertechnisch behandelten Galvanikabwässern. Diese Arbeit soll zudem den aktuellen Stand des Wissens bezogen auf MV aus Galvanikabwässern umfassend darlegen.

Die Frage über ein Einleiten und den Verbleib von MV in Gewässer ist von besonderer wissenschaftlicher Relevanz. MV können sich in Oberflächen- und Grundwässer aufsummieren. Über mögliche Auswirkungen auf Mensch und Umwelt bestehen nach wie vor grosse Wissenslücken (Wunderlin/Gulde 2022). Zudem könnten mögliche negative Effekte von MV durch den Klimawandel verstärkt werden. Der Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute² (VSA) hat im Auftrag des Bundes eine schweizweite Situationsübersicht zu Stoffeinträgen aus Industrie und Gewerbe in Gewässer erstellt (Wunderlin/Gulde 2022). Dabei wurde die Branche der Metaloberflächenbehandlung/Galvanik als möglichen relevanten Emittenten identifiziert.

Zur Quantifizierung organischer Belastungen in Wasser werden oft Summenparameter wie z.B. der chemische Sauerstoffbedarf (CSB), der biochemische Sauerstoffbedarf während fünf Tagen (BSB5), gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) oder adsorbierbare organische Halogene (AOX) verwendet. Die Frachten dieser Summenparameter sind nach Braun/Gälli (2014) gut bekannt. Sie geben i.d.R. aber keinen Hinweis zu Einzelstoffbetrachtungen bei organischen Gemischen.

Als zentrales Ziel dieser Arbeit soll überprüft werden, ob eine stoffliche Identifizierung und Quantifizierung bekannter Ausgangsstoffe am Beispiel des Nickel-Glanz-Verfahrens über den Prozess der Abwasservorreinigung und der nachfolgenden Behandlung in der KA möglich ist. Dies wäre insofern von Bedeutung, dass über eine quantitative- und qualitative Stoff-Zuordnung ggf. Effekte auf Mensch und Umwelt abgeleitet werden könnten.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht darin, zu prüfen, ob eine labortechnische Simulation zur Elimination organischer Stoffe zweckdienlich umsetzbar ist und welche Faktoren dabei berücksichtigt werden müssen. Dies ist für Hersteller und Verwender von Galvanoadditiven gleichermaßen von Interesse, da so wichtige Informationen über mögliche beste Behandlungsmethoden in Abwasservorreinigungsanlagen (AVRA) gewonnen werden können. Zudem ermöglicht eine solche Untersuchung Vorhersagen

¹ Vgl. <https://www.eawag.ch/de/abteilung/eng/projekte/abwasser/strategie-micropoll/>, Zugriff: 17.04.2024

² <https://vsa.ch>, Zugriff: 13.04.2024

über den potentiellen Verbleib von MV. Dies ist insofern relevant, da nach Dietrich (2017) qualitative und quantitative Verweise auf den Verbleib organischer Verbindungen im Abwasser fehlen. Insbesondere vor dem Hintergrund der stetigen Bemühungen der Branche, SVHC-Stoffe³ in Prozesschemikalien durch weniger toxische Verfahren zu ersetzen, gewinnt diese Frage zusätzlich an Bedeutung. Im Rahmen der Umsetzung der REACH-Verordnung unternehmen Fachfirmen umfangreiche Forschungsanstrengungen, um etablierte, aber gefährliche Verfahren durch neue, mit weniger gefährlichen Inhaltsstoffen zu substituieren. Diese Entwicklung kann sich kritisch auf die zu behandelnden Abwasserfrachten auswirken. Insbesondere dann, wenn z.B. weitere Komplexbildner verwendet werden, die in KA nicht vollständig entfernt werden können (IKSR 2022). Neue Beschichtungsprozesse führen zu anderen Betriebsabwässern, was eine kontinuierliche Berücksichtigung effizienter Behandlungsmethoden erfordert (Kamar et al. 2022).

In dieser Arbeit wird der Begriff „Galvanikabwasser“ als das in den Galvanikbetrieben vorgereinigte Abwasser bezeichnet, welches unter Einhaltung gültiger Grenzwerte in die Kanalisation eingeleitet wird. Organische Spurenstoffe und Mikroschadstoffe werden unter dem Begriff Mikroverunreinigungen (MV) zusammengefasst. Hersteller von Galvanoadditiven werden umgangssprachlich als Fachfirmen benannt. Abbauprodukte welche während der Galvanisierung im Elektrolyten entstehen, werden als Transformationsprodukte (TP) bezeichnet.

Die vorliegende Studie zielt in einem theoretischen Teil darauf ab, den aktuellen Stand des Wissens über MV aus Galvanikabwässer durch eine umfassende Literaturrecherche zu untersuchen. Es ist von entscheidender Bedeutung, einen Überblick über die neuesten Erkenntnisse und Trends zu erhalten, um zukünftige Forschungsrichtungen zu identifizieren und bestehende Wissenslücken zu erkennen. Die Literaturrecherche wurde durchgeführt, indem wissenschaftliche Datenbanken und Fachliteratur durchsucht wurden. Es wurden sowohl quantitative als auch qualitative Studien berücksichtigt, um ein umfassendes Verständnis des Themas zu gewährleisten. Während sich der rechtliche Bezug vornehmlich auf die Schweiz konzentriert, werden fachliche Themen grenzüberschreitend berücksichtigt und in die Recherche einbezogen.

Für den praktischen Teil dieser Untersuchung wurde exemplarisch das Verfahren der elektrolytischen Glanz-Vernicklung ausgewählt, nachfolgend als Nickel-Glanz bezeichnet. Dies geschah vor dem Hintergrund, weil die galvanische Vernicklung in den Galvanikbetrieben der Schweiz ein sehr weit verbreiteter Prozess darstellt. Zur Analyse wurden Proben aus drei Galvanikbetrieben entnommen. Die Auswahl der Betriebe berücksichtigt dabei verschiedene Betriebsgrößen. Die Grunddaten zu den Prozesseigenschaften werden mithilfe eines vorgefertigten Fragebogens für die weitere Auswertung der Daten erfasst. Die zu untersuchenden Proben stammen jeweils aus der

³ SVHC-Stoffe (Substance of Very High Concern) sind besonders Besorgnis erregende Stoffe, deren Verwendungen zunehmend beschränkt werden sollen, vgl. <https://www.echa.europa.eu/de/candidate-list-table>, Zugriff: 20.05.2024

ersten Spüle nach dem Vernicklungselektrolyten. Diese sogenannten Standspülen (StSp) sind im Regelfall nicht mit Wasser durchflutet und reichern sich durch Verschleppungseffekte beim Ausheben der zu behandelnden Bauteile mit dem vorgelagerten Nickelelektrolyt an. Sobald eine kritische Sollkonzentration erreicht ist, wird diese StSp verworfen. Die Lösung wird mit der betriebseigenen AVRA behandelt und unter Einhaltung normativer Grenzwerte in die Kanalisation eingeleitet. In dieser Arbeit wird der Schritt der Abwasservorreinigung im Labor mittels eines Neutralisationsprozesses nachgestellt.

Ergänzend wird das Abbauverhalten von Stoffen eines zusätzlichen Galvanikprozesses untersucht. Dieser Prozess dient der Legierungsabscheidung der Metalle Zink und Nickel, nachfolgend als ZnNi bezeichnet. Der Elektrolyt enthält starke Komplexbildner. Ein besonderes Augenmerk liegt auf dem Vorbehandlungsprozess solcher Abwässer mittels Oxidationsverfahren. Hierbei werden die stofflichen Konzentrationsveränderungen ermittelt und bewertet.

Der biologische Abbauprozess der nachgelagerten Abwasserreinigung in der KA soll durch den alternativen inhärenten Abbaustest (AIA-Test) simuliert werden. Dabei stehen insbesondere die verschleppten organischen Grundstoffe aus dem Elektrolyten im Interesse. Die stofflichen Veränderungen zwischen den jeweiligen Prozessschritten werden analytisch erfasst und ausgewertet.

Die genaue Zusammensetzung galvanischer Additive stellt das Betriebs-Know-how von Fachfirmen dar und wird im Regelfall nicht an die Verwender oder an Dritte weitergegeben⁴. Dank einer vertraulichen Offenlegung der Rezeptur der zur Beprobung verwendeten Additive, wurde diese Arbeit mit dem vorliegenden Praxisbezug erst ermöglicht.

Im 1. Teil der vorliegenden Arbeit werden normative Grundlagen sowie prognostizierte Klimaeffekte präsentiert, die den Anspruch der zu bearbeitenden Ziele untermauern. Anschliessend erfolgt eine detaillierte Übersicht über die Branche der Galvanikbetriebe in der Schweiz. Dabei wird die Galvanik-Prozesstechnologie ausführlich beschrieben, um nachfolgende Überlegungen und Schritte nachvollziehbarer zu gestalten. Es folgt eine umfangreiche Zusammenstellung von Quellen und Behandlungsmöglichkeiten für die Abwasservorreinigung – dies bildet den Abschluss von Kapitel 2. Im 3. Kapitel werden Material und Methoden dieser Arbeit im Detail dargestellt. Die Inhalte der Literaturrecherche sowie die Ergebnisse der Versuche werden im 4. Kapitel festgehalten und im Einzelnen diskutiert. Schliesslich erfolgt im 5. Kapitel eine kontextuelle Gesamtdiskussion, gefolgt von einem Fazit und einem Ausblick auf mögliche weiterführende Forschungsarbeiten im 6. Kapitel.

⁴ Ein Orientierungsrahmen über die stoffliche Zusammensetzung bietet die Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung (CLP) von Stoffen und Gemischen. Sie verpflichtet Hersteller, Importeure und nachgeschaltete Anwender zur ordnungsgemäßen Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung gefährlicher Chemikalien. Vgl. <https://echa.europa.eu/de/regulations/clp/understanding-clp>, Zugriff: 14.04.2024

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Fokus MV – Ursache und Wirkung

Die nachfolgenden Erläuterungen beschreiben die aktuellen rechtlichen Bestimmungen in der Schweiz sowie der anstehenden Themen im Hinblick auf MV im Wasser. Im Rahmen dieser Ausführungen werden auch Auswirkungen der erwarteten Klimaerwärmung beschrieben, welche als Verstärker möglicher negativer Effekte wirken können.

2.1.1 Rechtliche Grundlagen im Kontext zur Industrieabwasser Einleitung

Durch den Ausbau der Abwasserinfrastruktur hat sich die Wasserqualität in den letzten 50 Jahren in der Schweiz stark verbessert. Einträge von Chemikalien aus Industrie und Gewerbe in Gewässer wurden reduziert. Die Belastung mit Schwermetallen und sonstigen problematischen Substanzen ist zurückgegangen. Dennoch werden die Gewässer mit Chemikalien kontaminiert, was für den Gewässerschutz eine der grössten Herausforderungen ist (Bundesrat 2017).

In vielen Kantonen sind die Frachten von Summenparameter (GUS, CSB, BSB5, DOC) gut bekannt. Vergleichbar ist auch der Kenntnisstand bezüglich der Frachten von Schwermetallen, da hierzu Einleitgrenzwerte einzuhalten sind und periodisch Kontrollmessungen durchgeführt werden. Bei Daten zu sonstigen emittierten Schadstoffen bestehen Wissenslücken, Angaben zu organischen Verunreinigungen sind, wenn überhaupt, nur teilweise vorhanden (Braun/Gälli 2014).

Eine Reduktion der Belastung von Gewässer mit MV, auch bekannt als Mikroschadstoffe oder Spurenschadstoffe, ist eine Herausforderung für den Gewässerschutz. Zu den MV zählen synthetisch hergestellte, organische Chemikalien, wie z.B. Pflanzenschutzmittel, Lebensmittelzusatzstoffe oder Medikamente. Gleichwohl gehören auch natürlich vorkommende organische und anorganische Stoffe dazu, wie beispielsweise Toxine, Hormone oder Schwermetalle. Die Problematik solcher MV liegt insbesondere darin, dass sie schädliche Effekte auf Menschen, Tiere und Umwelt haben können, wie im Bericht des Bundesrates (2017) festgehalten. Mobile und schwer abbaubare Verunreinigungen können sich in Gewässer aufsummieren. Über daraus resultierende Wirkungen, ob Einzelstoff oder Stoffgemisch, ist bis anhin wenig bekannt. Aufgrund fehlender systematischer Untersuchungen bei abwasserrelevanten Branchen zu den verwendeten Stoffarten und deren Einleitung, bestehen grosse Wissenslücken. Sowohl auf Seiten der Verwender, als auch auf Seiten der Behörden (Wunderlin/Gulde 2022).

Der Bundesrat hat am 16. Juni 2017 den Bericht *Massnahmen an der Quelle zur Reduktion von Mikroverunreinigungen in den Gewässern* verabschiedet. Er beschreibt darin, wie in Zusammenarbeit mit Kantonen, Fachverbänden, Forschung und Privatwirtschaft, Massnahmen gegen Einträge von MV in Gewässer verstärkt werden

können⁵. Der VSA hat in Zusammenarbeit mit dem Bundesamt für Umwelt⁶ (BAFU) und weiteren Experten und Expertinnen, die Situationsanalyse *Stoffeinträge aus Industrie und Gewerbe in Gewässer* erstellt (Wunderlin/Gulde 2022). Dabei wurde, nebst weiterer Branchen, die Metallocberflächenbehandlung/Galvanik als relevant eingestuft und ist damit Gegenstand prioritärer Untersuchungen und Abklärungen.

In der Schweiz sind die wichtigsten gesetzlichen Grundlagen zur Abwassereinleitung⁷ aus KA und von z.B. Galvanikbetrieben im Gewässerschutzgesetz⁸ (GSchG) und in der Gewässerschutzverordnung⁹ (GSchV) geregelt. Das GSchG legt allgemeine Grundsätze und Ziele fest, um die Gewässer vor Verunreinigungen zu schützen und die Wasserqualität zu erhalten. Die GSchV konkretisiert die Bestimmungen des Gewässerschutzgesetzes und enthält detaillierte Vorschriften zur Einleitung von Abwasser. Sie kann spezifische Anforderungen an die Einleitwerte für verschiedene Arten von Gewerbebetrieben festlegen. Kantonale oder kommunale Stellen können zudem weitere Anforderungen und Auflagen für Betriebe festlegen. Kantonale oder kommunale Stellen können zudem weitere Anforderungen und Auflagen für Betriebe festlegen. Der Anhang 3.2 Ziffer 33 GSchV führt Grenzwerte für gewisse Stoffe der Branche der Oberflächenbehandlung/Galvanik auf. Diese sind für das Einleiten von Betriebsabwässer in Gewässer und in die öffentliche Kanalisation relevant. Mit Ausnahme von 1,2-Dichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen sowie Grenzwerte für leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (VOX), gibt es keine weiteren expliziten Nennungen für das Einleiten organischer Verbindungen. Grenzwerte für den Biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB₅), den Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB), den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC), den gelösten Kohlenstoff (DOC) oder adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) werden, anders als beispielsweise bei der Branche zur Herstellung von Papier, Karton und Zellstoff, bei der Branche Oberflächenbehandlung/Galvanik nicht explizit erwähnt. Im Vergleich dazu sind Grenzwerte zu AOX in Deutschland im Anhang 40 der Abwasserverordnung¹⁰ (AbwV) für Betriebe der Metallbearbeitung und –verarbeitung geregelt.

⁵ Vgl. <https://www.admin.ch/gov/de/start/dokumentation/medienmitteilungen.msg-id-67060.html> , Abruf: 16.10.2023

⁶ <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home.html>

⁷ Damit sind ausschließlich Einleitungen in die ARA gemeint. Einleitungen aus der ARA in Gewässer sind davon ausgeschlossen, dafür gelten andere Werte.

⁸

https://www.fedlex.admin.ch/filestore/fedlex.data.admin.ch/eli/cc/1992/1860_1860_1860/20220101/de/pdf-a/fedlex-data-admin-ch-eli-cc-1992-1860_1860_1860-20220101-de-pdf-a-2.pdf, Zugriff: 02.04.2024

⁹

https://www.fedlex.admin.ch/filestore/fedlex.data.admin.ch/eli/cc/1998/2863_2863_2863/20230101/de/pdf-a/fedlex-data-admin-ch-eli-cc-1998-2863_2863_2863-20230101-de-pdf-a.pdf, Zugriff: 02.04.2024

¹⁰ https://www.gesetze-im-internet.de/abwv/anhang_40.html, Zugriff: 02.04.2024

2.1.2 Klimaeffekte verschärfen MV-Problematik

Mithilfe von Simulationsberechnungen und Klimaszenarien des IPCC¹¹ werden für die Schweiz verschiedene klimatische Auswirkungen bis zum Jahr 2100 prognostiziert. Zusammenfassend sind dies eine Verdopplung der atmosphärischen CO₂-Konzentration, eine große Wahrscheinlichkeit einer Temperaturerhöhung von generell 3 bis 5°C, feuchtere, um 10 bis 20% regenreichere Winter und tendenziell trockenere Sommer bis 60% weniger Niederschlag (Olesen/Bindi 2002, Lindner et al. 2010).

Der weltweite Süßwasserverbrauch steigt jährlich um knapp 1%. 70% des entnommenen Wassers fällt auf die Landwirtschaft. Weitere 20% auf die Industrie und 10% auf die Haushalte. Für den Anstieg des Wasserbedarfes sind aber vor allem die Industrie und die Haushalte verantwortlich (Connor 2024). In der Schweiz gibt es nach wie vor erhebliche Wasserreserven, welche u.a. in großen Mengen in den Alpen als glaziale Wasserspeicher gebunden sind. Durch höhere Temperaturen schmelzen diese zunehmend schneller und speisen die Gewässer mit Gletscherwasser. Diese Quelle ist vermeintlich endlich. Anhand verschiedener Berechnungsmodelle werden infolge eines markanten Gletscherschwunds bis zum Jahre 2100 lediglich noch 20 bis 30 % des heutigen Gletscher-Volumens übrig bleiben (Blanc/Schädler 2013). Es wird erwartet, dass aufgrund steigender Temperaturen, ein wesentlicher Anteil der Niederschläge in alpinen Gebieten als Regen fallen wird, insbesondere in Höhen unter 2.200 Meter über Meeresspiegel. Folglich nimmt die Schneespeicherung ab und der Schneeschmelzabfluss zieht sich um bis zu vier Wochen vor. Diese Verschiebung wird sich auf die Wasserverfügbarkeit im Sommer auswirken, da der Einfluss von Schnee auf sommerliche Niedrigwasser in Zukunft abnimmt (Jenicek et al. 2018). Dies ist wesentlich, stammt doch 40% des in der Schweiz abfließenden Wassers aus Schmelzwasser von geschmolzenem Schnee. Infolge steigender Temperaturen steigt die Schneefallgrenze bis 2085 um 700 m, was den Anteil des Schneeschmelzwassers auf 25 % reduzieren wird. Das Abflussregime ändert dahingehend, dass durch die Schneeschmelze bedingten hohen Abflüsse im Mai und Juni weitestgehend wegfallen werden. Es wird angenommen, dass die Gesamtmenge an Niederschlag sich nicht verändert, hingegen die saisonale Verteilung. Folglich ist vermehrt mit Hochwassersituationen im Winterhalbjahr und Niedrigwasser in den Sommermonaten zu rechnen (Blanc/Schädler 2013). Alleine schon aus diesem Effekt ist ein Konzentrationsanstieg an MV in Oberflächengewässer in den Sommermonaten zu erwarten. Solche chemischen Verbindungen können sich in Sedimenten ablagern, was sich zunehmend als Stressfaktor auf dort lebende Organismen auswirken kann (Duester et al. 2024).

¹¹ Das Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) ist das Gremium der Vereinten Nationen, das die wissenschaftlichen Erkenntnisse zum Klimawandel bewertet.

2.2 Galvanik – Branche und Struktur

2.2.1 Abgrenzung von Metallocberflächenbehandlung und Galvanik

Die Metallocberflächenbehandlungsbranche umfasst u.a. Unternehmen, die sich mit der mechanischen Bearbeitung von Oberflächen beschäftigen, z.B. dem Gleitschleifen, einschließlich zerspanender Verfahren. Die Galvanotechnik definiert sich nach Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Metallen und Nichtmetallen, in welchen aus Elektrolytlösungen oder Salzschrmelzen über den Transport von Ionen und Elektronen, metallische Überzüge hergestellt werden (Gütegemeinschaft Galvanotechnik, 1987). Der Schwerpunkt dieser Arbeit beleuchtet die Galvanikbranche. Verfahren und Anwendungen der Metallocberflächenbehandlung sind nicht Teil dieser Untersuchung.

2.2.2 Verteilung und Organisation in der Schweiz

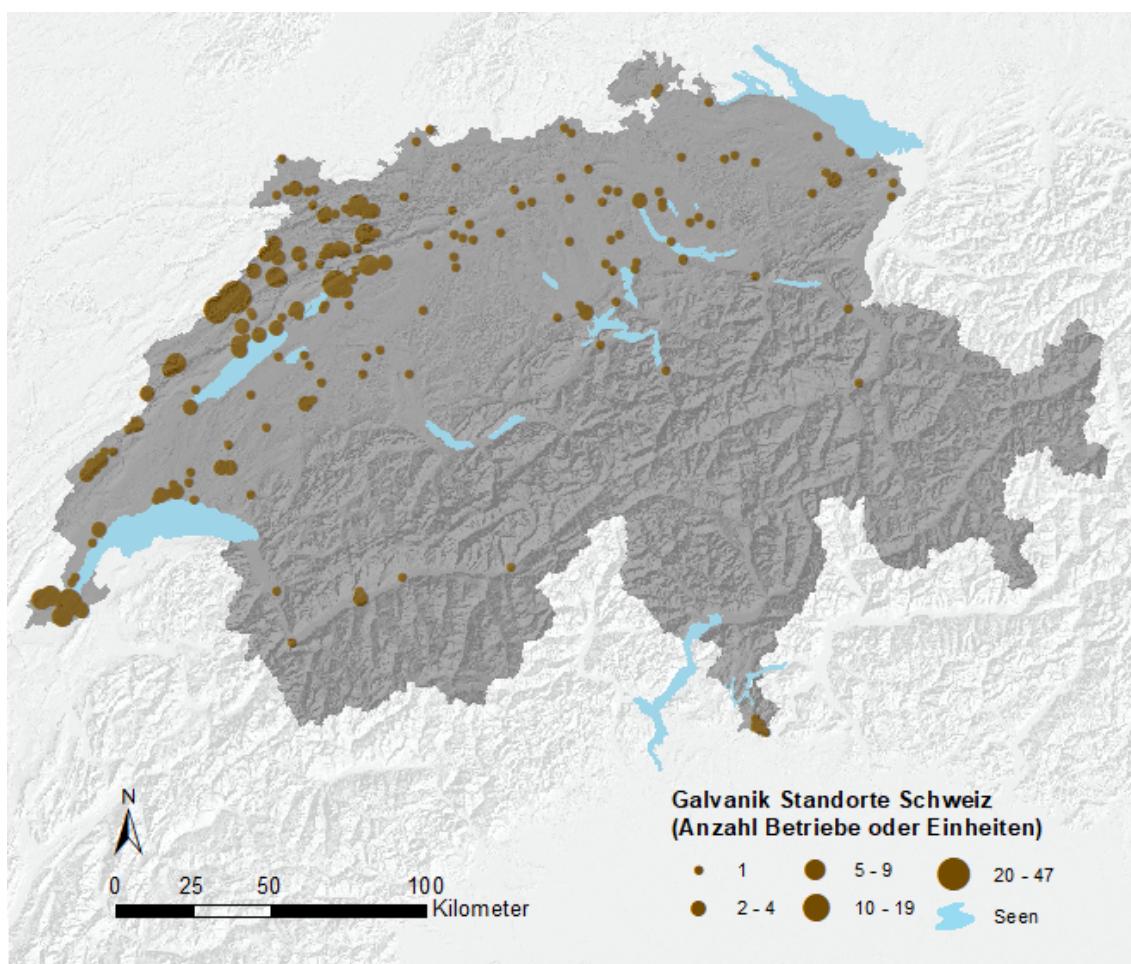


Abb. 1: Geographische Zuordnung galvanischer Anwendungen in der Schweiz (Quelle: eigener Entwurf GIS, basierend auf Daten vom Bundesamt für Landestopographie). Abbildung 1 veranschaulicht die geografische Verteilung der etwa 400 Standorte¹², wo

¹² Resultat aus Recherche Adressmaterial des Autors und Internetseiten von Trägerverbänden der SSO-FSTS

gewerblich und industriell galvanische Veredelungen durchgeführt werden. Insbesondere in der Nordwest- und Westschweiz – vor allem für die Uhrenindustrie, sind zahlreiche Beschichtungsstandorte zu finden, während südlich der Alpen nur wenige existieren.

Es ist anzumerken, dass die Anzahl der Beschichtungsstandorte nicht als umfassend angesehen werden kann und die Größen der Einheiten in dieser Darstellung nicht berücksichtigt werden. Die Schweizer Galvanikbranche ist durch die Schweizer Stiftung für Oberflächentechnik (SSO-FSTS) organisiert, welcher sechs Trägerverbände¹³ angehören.

2.2.3 Prozesstechnologie der Galvanotechnik

Die Galvanotechnik ist eines der am häufigsten angewandten Oberflächenveredelungsverfahren. Insbesondere die Automobilindustrie, Bereiche der Elektrotechnik und Elektronik, Bauwesen, Maschinenbau, Luft- und Raumfahrttechnik, die Schmuckbranche sowie die Medizintechnik zählen zu den grössten Abnehmern galvanotechnischer Oberflächen (Lampke et al. 2008). Die Gründe für eine galvanische Bearbeitung sind vielfältig. Insbesondere können dies erhöhte Anforderungen an den Korrosionsschutz, eine gewünschte Veränderung der Optik sowie Anpassungen an Oberflächenstrukturen und -Eigenschaften sein. Dabei werden metallische Schichten aufgebracht, wie z.B. Zink, Nickel oder Edelmetalle, oder es erfolgt eine Umwandlung der Oberflächenmaterialien, beispielsweise durch anodische Oxidation von Aluminium. Auch können Oberflächen gezielt chemisch oder elektrochemisch abgetragen werden, um spezifische Anforderungen zu erzielen. In der „klassischen“ Galvanotechnik erfolgen solche Behandlungen mittels mehrerer unterschiedlicher Prozessschritte. Vereinfacht dargestellt teilen sich diese nach Kanani (2020) in drei Hauptprozesse auf:

- (1) Vorbehandlung
- (2) Galvanisierung
- (3) Nachbehandlung

Die Vorbehandlung beinhaltet das Entfetten und Entoxidieren der zu behandelnden Oberfläche eines Werkstücks. Entfettungsmittel werden je nach Zusammensetzung in alkalische, organische oder emulsionsbasierte Lösungsmittel eingeteilt, während das Entfernen von Oxidschichten vorwiegend in sauren Medien erfolgt (Jeon et al. 2022). Erreichen Ansammlungen von Störstoffen¹⁴ in Vorbehandlungselektrolyten kritische Werte, werden diese über verschiedene Aufarbeitungstechnologien gereinigt oder die Lösungen werden verworfen und frisch angesetzt (Dietrich, 2017). Die zu behandelnden Konzentrate werden i.d.R. in der Galvanik eigenen AVRA chemisch und physikalisch so behandelt, dass die daraus entstehenden Abwässer bei der Einhaltung normativer Anforderungen in die Kanalisation eingeleitet werden dürfen.

¹³ Vgl. <https://sso-fsts.ch/de/stiftung/traegerverbaende> , Abruf: 12.03.2024

¹⁴ Störstoffe können durch Verschleppung oder durch Anreicherung physikalischer, chemischer oder elektrochemischer Vorgänge im Elektrolyten entstehen und sich anreichern.

Die elektrolytische Galvanisierung ist das am meisten verbreitete Verfahren in der Galvanotechnik. Es benötigt eine externe Stromquelle als Elektronenlieferant, um die im Elektrolyten vorliegenden Metallionen an der Kathode zu reduzieren. Lösliche Anoden dienen bei den elektrochemischen Prozessen als Metalllieferant. Bei einigen Verfahren werden auch sog. unlösliche Anoden verwendet, so dass die Metallionen entsprechend dem Verbrauch nachdosiert werden müssen (Møller/Nielsen 2013). In den Elektrolyten der Hauptbehandlungsverfahren werden mithilfe von Galvanoadditiven spezifische Schichteigenschaften der applizierten Oberflächen erzeugt. Diese können sich z.B. in einem erhöhten Glanzgrad, einer gewünschten Härte oder definierter Oberflächenstruktur darstellen. Solche Additive bestehen grösstenteils aus organischen und/oder anorganischen Stoffgemischen. Durch chemische oder elektrochemische Vorgänge beim Galvanisieren werden diese „verbraucht“ oder aufgrund Elektrolytanhaftungen an den Bauteiloberflächen aus den Elektrolyten verschleppt. Über kontinuierliche Zugaben im laufenden Betrieb werden die Additive ergänzt, um die Sollkonzentrationen aufrecht zu erhalten (Kanani 2020). Elektrolytische Beschichtungselektrolyte haben meist eine annähernd unbegrenzte Lebensdauer, sofern eingeschleppte Verunreinigungen sowie aus Elektrolysereaktionen entstandene Abbauprodukte regelmässig entfernt werden (Brugger 1984, Dettner/Elze 1966).

Nebst der elektrolytischen Veredelung kommen auch aussenstromlose Galvanisierungen zum Einsatz, beispielsweise Nickel-Phosphor Legierung. Solche Elektrolyte haben eine begrenzte Einsatzdauer. Der Elektrolyt enthält ein Reduktionsmittel als Elektronenlieferant für die Metallreduktion. Die Metallionen werden als gelöste Metallsalze dem Elektrolyten zugegeben. Das Reduktionsmittel und die Metallionen werden entsprechend dem Verbrauch nachdosiert. Die dabei entstehenden Nebenprodukte reichern sich im Elektrolyten an und beeinflussen den Abscheidungsprozess so weit, dass ein wirtschaftliches Betreiben nach einer bestimmten Nutzungsdauer nicht mehr möglich ist und der Elektrolyt verworfen werden muss (Kanani 2007). Das Behandeln solch komplexer Konzentrate erfolgt i.d.R. nicht über die AVRA sondern vorzugsweise durch externe, dafür spezialisierte Entsorgungsunternehmen (Hartinger 1991). Bei den Nachbehandlungsprozessen handelt es sich meist um Prozessschritte, bei welchen die Korrosionsbeständigkeit der galvanisch aufgebrachten Schicht erhöht oder farbliche Veränderungen der Oberflächen vorgenommen werden. Nach den jeweiligen Behandlungsstufen verhindern zwischengeschaltete Spülsschritte ein Verschleppen und Vermischen der Vor-, Haupt- und Nachbehandlungselektrolyte und führen zu einer chemie- und fleckenfreien Oberfläche auf dem veredelten Werkstück (Erlacher/Hauser 2011).

Abbildung 2 veranschaulicht schematisch dargestellt einen Beschichtungsprozess mit Nickel und Chrom im Tauchverfahren. Die zu beschichtende Ware wird vor dem Galvanisieren in der Heissentfettung gereinigt und störende Oxide werden in der Beize entfernt. Darauf folgen eine erneute Entfettungsstufe unter Elektrolysebedingungen und eine Aktivierung der Oberfläche in der Dekapierung vor dem eigentlichen Beschichten.

Der anschliessenden Vernicklung als Hauptschicht folgt in diesem Beispiel eine dünne Chromschicht als zusätzlicher Schutz der Nickelschicht. Die Vorbehandlungsschritte sind erforderlich, um eine fehlerfreie Galvanisierung auf dem Substrat zu gewährleisten. Eine einwandfreie Spülung und Trocknung stellen im vorliegenden Beispiel die Nachbehandlungsschritte dar. Die abgebildeten Spülprozesse sind der Einfachheit halber als singuläre Spülstationen dargestellt. In der Praxis ist der Grad an Komplexität und Möglichkeiten der jeweiligen Spülprozesse jedoch deutlich umfangreicher (Dietrich 2017)

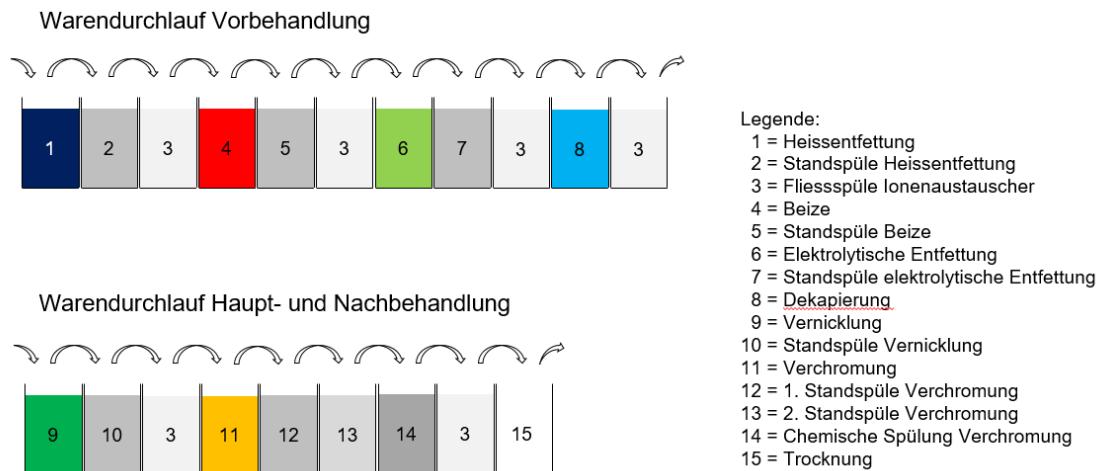


Abb. 2: Schematischer Verlauf Beschichtungsprozess am Beispiel Nickel/Chrom (Quelle: eigener Entwurf).

2.2.4 Quellen des Galvanikabwassers

Bedient man sich dem stark vereinfachten Modell, dass die prozessbedingten Verschleppungsverluste einzelner Elektrolyte im Volumen immer gleich sind, können die anteiligen Verschleppungsmengen mithilfe der Stoff-Konzentrationen im Elektrolyten berechnet werden. In Tabelle 1 ist beispielhaft ein Prozessablauf dargestellt. Die Massen der jeweiligen Stoffkonzentrationen ($mB1, mB2, \dots, mBx$) der Behandlungsprozesse wurde den individuellen Datenblättern Produkt Bezeichnung für die Ansatzwerte als Summe der zum Ansatz notwendigen Additive ($c1, c2, \dots, cn$) entnommen. Der individuelle prozentuale Anteil der jeweiligen Behandlungsprozesse ($\%Bx$) errechnet sich aus dem Verhältnis zur Gesamtmasse ($\sum mB$). Hierbei werden physikalische Einflussgrößen wie z.B. Temperatur und Viskosität der Lösungen nicht berücksichtigt.

$$mB1 = c1 + c2 + \dots + cn$$

$$\sum mB = mB1 + mB2 + mB3 + \dots + mBn$$

$$\sum mB = 100\%$$

$$\%Bx = mBx \frac{100}{\sum mB}$$

Stoffkonzentrationen der jeweiligen Behandlungsprozesse			
Behandlungsprozess	Stoff-Konzentration gesamt [g/L]	Anteil gesamt [%]	Produkt Bezeichnung*
Heissentfettung	40	4	riag Clean 611
Beize	160	16	riag Act 692
Elektrolytische Entfettung	70	7	riag Clean 640
Dekapierung	50	5	riag Act 655
Vernicklung	339	33	riag Ni 118
Verchromung	355	35	riag Cr 320
Total	1014	100	

*<https://www.riag.ch/produkte/>, Abruf: 30.03.2024

Tab. 1: Mittlere Stoffkonzentrationen und Verschleppungsanteile (Quelle: Arbeitsanleitungen Fachfirma).

Tabelle 1 illustriert eine Modellrechnung mithilfe konkreter Galvano-Additive nach einem Prozessverlauf wie in Abbildung 2 beschrieben.

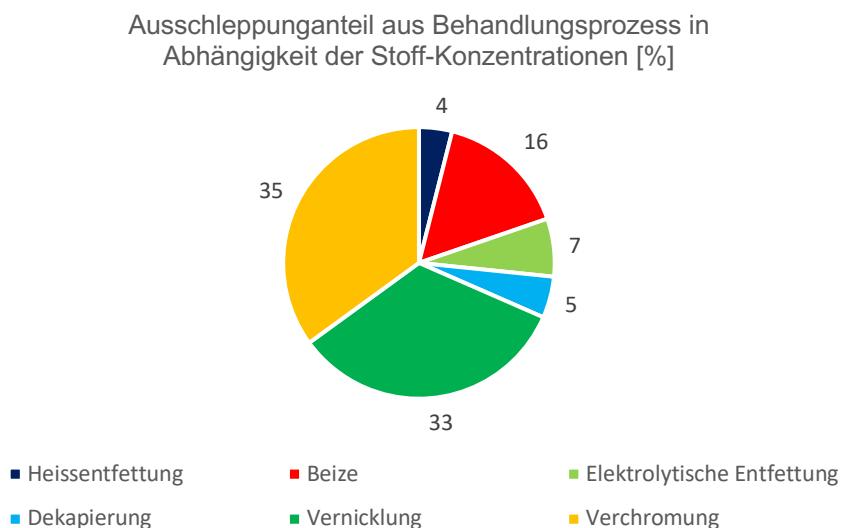


Abb. 3: Diagramm der prozentualen Verschleppungsmenge anhand der Werte aus Tabelle 1 (Quelle: eigene Darstellung).

Abbildung 3 veranschaulicht die prozentualen Verschleppungsanteile beim Ausheben der Ware aus den jeweiligen Elektrolyten. Die vorliegende Modellrechnung berücksichtigt keine Recyclingmassnahmen wie beispielsweise eine Rückführung aus Standspülen¹⁵ zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten in beheizten Elektrolyten. Diese rudimentäre Modellrechnung indiziert einen groben Überblick über die stofflich anteilmässig zu erwartende Belastung für die AVRA. Dabei ist es unerheblich, welche Spülprozesstechnologie angewendet wird, da diese keine Auswirkung auf die absolute Verschleppungsmenge hat. Bei Anlagenreinigungsarbeiten, begründet z.B. durch Tropfverluste beim Ausheben der Ware, kann davon ausgegangen werden, dass das

¹⁵ Eine Rückführung von Verschleppungsverlusten aus Standspülen zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten beheizter Elektrolyte ist nicht in jedem Falle möglich oder erwünscht.

stoffliche Mengenverhältnis der Verunreinigungsquelle gewahrt bleibt. Wartungsarbeiten an peripheren Einheiten wie am Beispiel Filterwechsel an Filtergeräten, können zusätzliche Verschleppungsverluste generieren und die stoffspezifische Gesamtbilanz beeinflussen. Wesentlich sind zudem sporadische Elektrolyt-Verwürfe von verbrauchten Vorbehandlungsverfahren, wie Heissentfettungen, elektrolytischen Entfettungen oder Dekapierungen. Diese beeinflussen die Mengenbilanz wie in Abbildung 3 dargestellt und müssten bei Bedarf individuell in die Modellrechnung integriert und bewertet werden.

2.2.5 Methoden der Abwasservorreinigung für Galvanikabwässer

Die Methodenwahl der AVRA richtet sich insbesondere nach den anfallenden Abwässern sowie nach den am Standort geltenden rechtlichen Grundsätzen (Dietrich 2017). Abbildung 4 visualisiert eine Auswahl an Behandlungsmethoden wie sie für die Aufbereitung von Galvanikabwässer eingesetzt werden (Kamar et al. 2022).

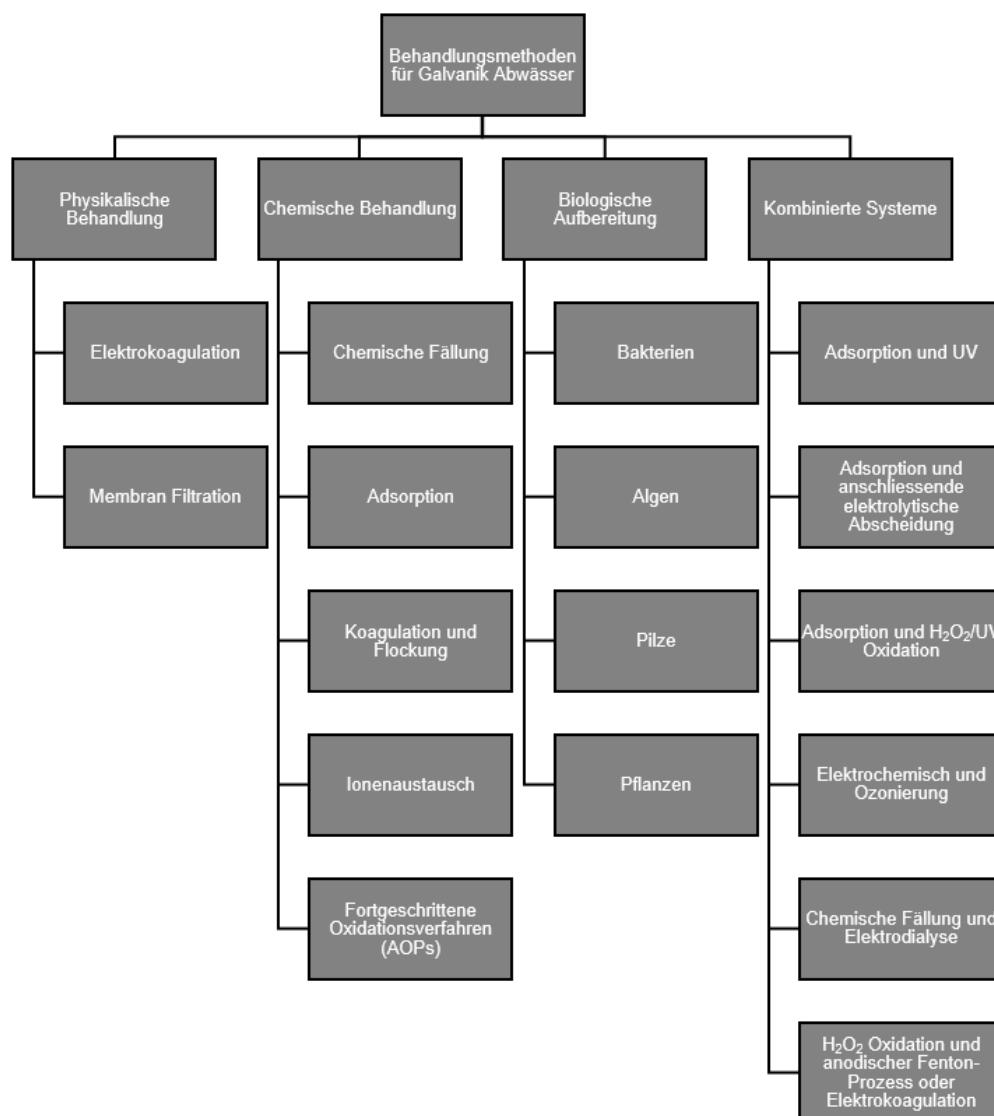


Abb 4: Behandlungsmethoden für Galvanik Abwässer (Quelle: Kamar et al. (2022) verändert).

3 Material und Methoden

3.1 Literaturrecherche – Quellen und Strategie

Zur Beantwortung der Fragestellungen bezüglich des aktuellen Wissenstandes über MV aus Galvanikabwässer wird in dieser Arbeit eine Literaturrecherche durchgeführt. Wenngleich sich der organisatorische und rechtliche Schwerpunkt der Arbeit auf die Galvanikbranche in der Schweiz fokussiert, werden nationale und internationale Beiträge gesichtet und berücksichtigt. Für die fachlich-inhaltlichen Themenbereiche wird vorzugsweise Primärliteratur verwendet und ausgewertet. Die verwendeten Veröffentlichungen sind an entsprechender Stelle kenntlich gemacht. Ergänzend werden Fachbeiträge von einschlägigen Verbänden sowie Fachbücher aus den Bereichen Galvanotechnik und Abwassertechnik für die Recherche herangezogen und zitiert.

Zur Suche von Berichten wird die Internetplattform Google Scholar¹⁶ verwendet. Diese Plattform bietet ein sehr umfangreiches Portfolio an Literatur, welche vielfach zur kostenlosen Verwendung zur Verfügung steht. Die Bedienung ist einfach und intuitiv gestaltet und bietet ausreichend gute Möglichkeiten für eine umfangreiche Literaturrecherche. In Ergänzung wurden Websites und sonstige Beiträge über die Suchmaschine Google¹⁷ abgerufen und jeweils als Verweis in der Fußzeile kenntlich gemacht. Dies beinhaltet u.a. Verweise auf Rechtsnormen, welche nicht im Literaturverzeichnis aufgeführt werden.

Eine weitere wichtige Informationsquelle liefern Fachbeiträge von einschlägigen Verbänden, welche Daten, Erhebungen, Bewertungen und Einschätzungen als wichtige Informationsquellen zur Verfügung stellen. Solche Informationen sind in diese Arbeit eingeflossen und kenntlich gemacht worden. Des Weiteren liefern Berichte und Informationen zu Programmen von grenzüberschreitenden Kommissionen eine Datengrundlage für diese Arbeit. Ziel der Literaturrecherche ist es, den aktuellen Kenntnisstand (Stand der Technik) zum Thema Mikroverunreinigungen aus Galvanikabwässer abzubilden.

Für die Literaturrecherche auf dem Internetportal Google Scholar wurden insbesondere folgende Stichworte für die Suche von verwertbaren Studien verwendet: Mikroverunreinigungen, Spurenschadstoffe, Mikroschadstoffe, Trace substances, micropollutants, trace pollutants, electroplating, Galvanotechnik, Abwasserbehandlung Galvanik, Verunreinigungen in Gewässer, PFAS, ewige Chemikalien, Biotests in Galvanikabwässer, Abbauprodukte, Transformationsprodukte, galvanische Elektrolyte. Diese Liste ist nicht abschließend und lediglich als Auszug zu verstehen. Viele weitere Stichworte führten zudem nicht zu den gewünschten Informationen.

¹⁶ <https://scholar.google.com>

¹⁷ <https://www.google.ch>

3.2 Praktische Untersuchung – Rahmenbedingungen und Ziele der Arbeit

Schwerpunkt dieser Untersuchung ist es, eine Aussage zu ermöglichen über den Verbleib einzelner Stoffe vom Zeitpunkt des Austrages aus dem Beschichtungselektrolyten bis hin zu einem möglichen Eintrag in ein Oberflächengewässer. Dafür werden die einzelnen Stationen und Prozessschritte der Abwasserreinigung isoliert betrachtet und unter Laborbedingungen nachgestellt. Veränderungen der stofflichen Konzentrationen sollen dabei qualitativ und quantitativ erfasst und bewertet werden. Diese isolierte Betrachtungsweise im Labormaßstab soll potentielle und unbekannte Faktoren und Einflüsse zusätzlicher anwesender Stoffe (z.B. durch Vermischung verschiedener Abwassertypen) ausschließen.

3.2.1 Nickel-Elektrolyt: Der meist verbreitete Galvanikprozess in der Schweiz

Bei der Probenauswahl stehen die Kriterien wie die Häufigkeit der Verwendung am Markt sowie eine gewisse stoffliche Komplexität zwecks analytischer Erfassung des Beschichtungsverfahrens im Vordergrund.

In Bezug auf die Prozessart-Verteilung bieten über 65% der ordentlichen Mitglieder des Verbandes Swissgalvanic¹⁸ Beschichtungen aus galvanischen Nickelelektrolyten an. Gemessen an der prozentualen Verteilung zwischen den unterschiedlichen Prozessarten weist dieses Verfahren die höchste Marktdurchdringung¹⁹ bei den Verbandsmitgliedern auf.

Für die galvanische Glanz-Vernicklung werden aus prozesstechnischen Gründen bis zu vier Galvanoadditive benötigt. Der Glanzzusatz ist einer dieser und besteht aus einem Gemisch von mehreren verschiedenen Stoffen (siehe Tabelle 2 bis 5). Die Mehrzahl der Stoffe kann analytisch erfasst werden. Das Verfahren *Galvanische Glanz-Vernicklung* eignet sich somit für die Fragestellung dieser Arbeit.

Zur Evaluation der Veränderungen organischer Additive im Kontext der Behandlung von Abwässern, die Lösungen mit komplex gebundenen Metallen enthalten, wird eine Erweiterung der Untersuchung um eine zusätzliche Probe vorgenommen. Diese Erweiterung erfolgt vor dem Hintergrund der Integration eines oxidativen Behandlungsschritts in der AVRA. Das Verfahren zur Legierungsabscheidung von Zink und Nickel (ZnNi) beinhaltet starke Komplexbildner (siehe Kapitel 3.4), um die Metalle im Elektrolyten in eine abscheidbare Form zu überführen. Abwässer aus diesem Prozess unterliegen üblicherweise einer vorherigen oxidativen Behandlung, bevor sie in die Kanalisation eingeleitet werden.

¹⁸ Swissgalvanic ist ein Verband in welchem Beschichtungsunternehmen aus der Schweiz und deren Zulieferer organisiert sind.

¹⁹ Vgl. <https://swissgalvanic.ch/mitgliederweb/mitglieder-ordentlich>, Abruf: 14.04.2024

3.2.2 Projektpartner und Vertraulichkeit

Die Aktualität und Relevanz des Themas hat dazu geführt, dass zwei Fachfirmen als Projektpartner für diese Arbeit gewonnen werden konnten. Diese sind bereit, die Formulierungszusammensetzungen von Galvanoadditiven bestehender Verfahren zu öffnen und beratend zu unterstützen. Es wurden Geheimhaltungsvereinbarungen zwischen den Parteien unterzeichnet, um die gegenseitige Vertraulichkeit zu regeln.

3.2.3 Probennahme

Bei dieser Arbeit handelt es sich primär um eine Machbarkeitsstudie zur Erfassung und zum Monitoring möglicher Mikroverunreinigungen aus Nickel-Glanz. Angesichts der hohen Kosten für die analytische Begleitung wird eine begrenzte Probenanzahl von 3 gewählt. Diese Arbeit verfolgt nicht das Ziel, eine empirisch fundierte Studie zu erstellen. Sondern es stellt sich primär die Frage, ob Stoffe in dieser Matrix mit einer genügend kleinen Bestimmungsgrenze erfasst werden können.

10 L Lösungen aus der StSp aus 3 verschiedenen Galvanikbetrieben werden als Probe entnommen. Alle diese Betriebe verwenden die gleichen Additive. Die Auswahl der Betriebe erfolgte unter Berücksichtigung unterschiedlicher Betriebsgrößen. Mittels eines standardisierten Fragebogens (siehe Anhang 10) werden grundlegende Daten über Mengen, Verfahrenstechniken und zeitlichen Abläufen der einzelnen Prozesse erfasst, um eine anschließende Datenanalyse zu ermöglichen.

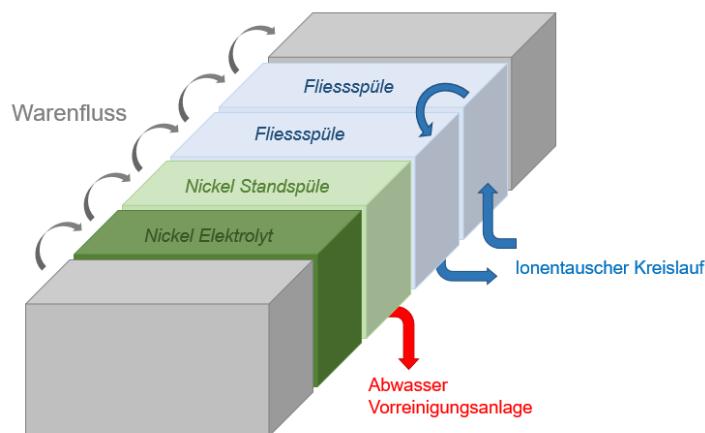


Abb. 5: Prozessabfolge des Spülvorgangs nach der Vernicklung (Quelle: eigener Entwurf).

Die zu untersuchenden Proben stammen jeweils aus der ersten Spüle nach dem Vernicklungselektrolyten (siehe Abbildung 5). Diese StSp ist im Regelfall nicht mit Wasser durchströmt. Sie reichert sich infolge Elektrolytanhaftungen auf der Oberfläche der behandelten Ware mit chemischen Substanzen an. Wenn eine kritische Stoffkonzentration erreicht wird, ist die Effizienz der Standspüle beeinträchtigt. In solchen Fällen wird die aufkonzentrierte Lösung der Standspüle verworfen, und die Spülwanne wird mit Wasser von definierter Qualität neu gefüllt, um den Prozess fortzusetzen (Dietrich, 2017). Abbildung 5 veranschaulicht exemplarisch einen Spülprozess nach der Vernicklung. Hier werden zwei Kreislauf-Spülstufen nach der StSp dargestellt, die kontinuierlich mittels

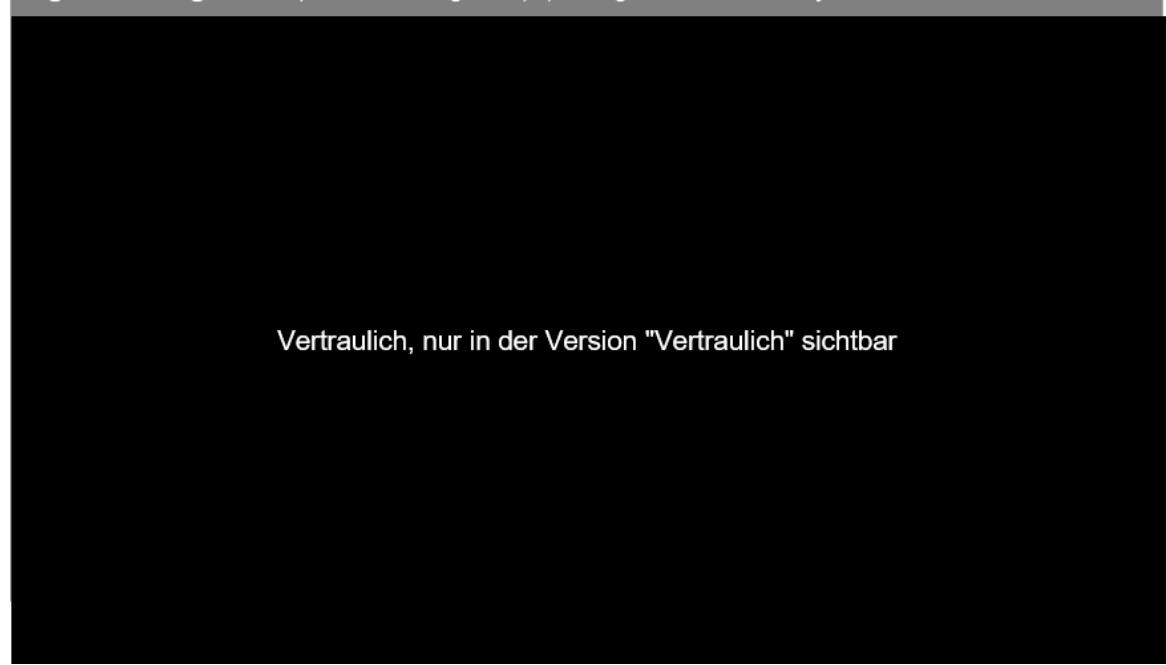
Ionentauscher aufbereitet werden. Vergleichbare Spülsequenzen finden sich auch bei anderen metallischen Beschichtungsprozessen wieder.

3.3 Material und Methodik – Nickel Glanz

3.3.1 Inhaltsstoffe Nickel-Glanz

Für das Betreiben des Nickelelektrolyten sind verschiedene Additive zu verwenden. Die Zusammensetzung der Additive ist in den Tabellen 2 bis 5 ausführlich beschrieben. Die Substanzen werden mit einem Code bezeichnet. Dieser wird vom Autor gewählt und dient der Vereinfachung in der weiteren Beschreibung dieser Arbeit. Die Klassifizierung der Einzelsubstanzen erfolgt über Angaben der Website der Europäischen Chemikalienagentur²⁰ (ECHA). Die beiden rechten Spalten in der Tabelle geben die Konzentration in Massenprozenten und die Mengen je Substanz bezogen auf 1 kg der formulierten Lösung an.

riag Ni 118 Brightener (Dichte: 1.09 g/cm³) | Sollgehalt im Elektrolyten: 0.3 - 0.6 mL/L

A large black rectangular box redacts the content of Table 2. A small white text box is positioned in the upper-left corner of the redacted area, containing the text "Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar".

Tab 2: Formulierung Glanzzusatz (Quelle: Angaben Fachfirma).

Die im Elektrolyten eingesetzten Mengen richten sich nach dem gewünschten Glanzgrad der Nickelschicht. Nach Herstellerangaben werden in der Arbeitsanleitung²¹ die jeweiligen Sollgehalte im Beschichtungs-Elektrolyten angegeben. Tabelle 2 gibt die Zusammensetzung der Formulierung des Glanzzusatzes riag Ni 118 (GZ) wieder.

²⁰ <https://chem.echa.europa.eu/>

²¹ <https://www.riag.ch/download/Nickel/riag-ni-118-d.pdf>, Zugriff: 21.03.2024

Damit die applizierten Schichten u.a. über eine gute Duktilität²² verfügen, wird dem Elektrolyten ein Glanzträger zugesetzt wie von Brugger (1984) beschrieben. Tabelle 3 veranschaulicht die Zusammensetzung des Glanzträgers, der im Gesamtsystem verwendet wird. Die Zugabemengen richten sich nach den unterschiedlichen Anforderungen seitens der Anwender. Code SA zersetzt sich unter Elektrolysebedingungen in die Transformationsprodukte Code BE und Code OS (Mockute et al. 2001, Anhang 1), welche nachfolgend ebenfalls analytisch erfasst und ausgewertet werden.

riag Ni 132 Make up (Dichte: 1.10 g/cm³) | Sollgehalt im Elektrolyten: 10 - 15 mL/L

Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar

Tab. 3: Formulierung Glanzträger riag Ni 132 Make up (Quelle: Angaben Fachfirma).

Für eine bessere Glanztiefenstreuung wird ein zusätzlicher Glanzträger verwendet (siehe Tabelle 4).

riag Ni 135 Carrier (Dichte: 1.21 g/cm³) | Sollgehalt im Elektrolyten: 3 - 6 mL/L

Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar

Tab. 4: Formulierung Glanzträger riag Ni 135 Carrier (Quelle: Angaben Fachfirma).

Zur Verhinderung von Wasserstoffporen in der Schicht, wird ein Netzmittel dem Elektrolyten zugesetzt (siehe Tabelle 5).

riag Ni 139 Tenside L (Dichte: 1.03 g/cm³) | Sollgehalt im Elektrolyten: 1 - 3 mL/L

Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar

Tab. 5: Formulierung riag Ni 139 Tenside L (Quelle: Angaben Fachfirma).

²² Duktilität beschreibt vorliegend die Fähigkeit der Nickelschicht, sich unter Einwirkung von Zugkräften sich zu verformen, ohne zu brechen.

Die Zusammensetzung des GZ ist basierend auf Tabelle 2 in Abbildung 6 als Balkendiagramm dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass Code PA, Code PS und Code AL1 in der Zusammensetzung dominieren, während Code FO aufgrund der sehr geringen Einsatzmenge, im Diagramm nur ansatzweise erkennbar ist.

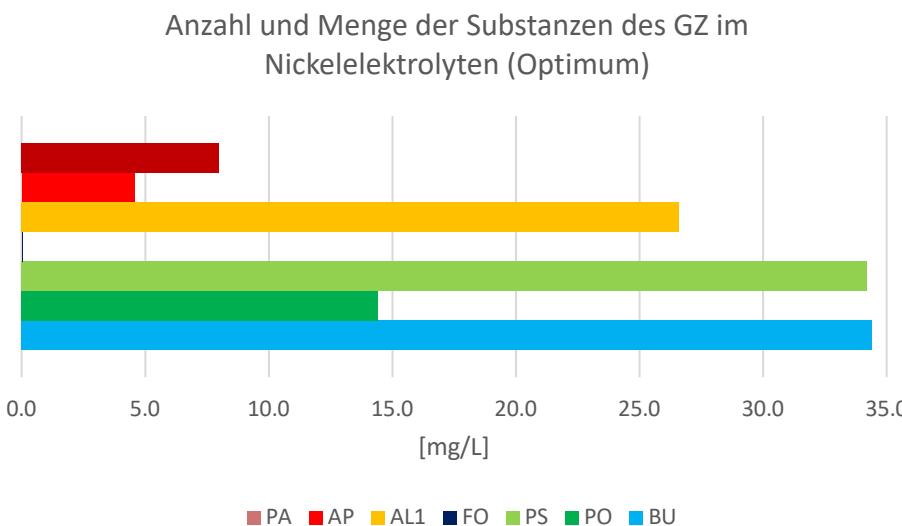


Abb. 6: Konzentrationen der Substanzen des GZ im Nickel-Elektrolyten (Quelle: eigene Darstellung).

Für den nachfolgenden Vergleich werden die in der Arbeitsanleitung beschriebenen Sollkonzentrationen aller Additive herangezogen und die Mengenverteilung der Einzelsubstanzen in Abbildung 7 grafisch dargestellt. Ergänzend werden die durchschnittlichen Mengen der analysierten Transformationsprodukte aus Code SA (Code BE und Code OS) zwecks Visualisierung ebenfalls dargestellt. Dabei ist augenfällig, dass die Konzentrationen der Substanzen im GZ aus Abbildung 6 im Nickel-Elektrolyten mengenmäßig eine untergeordnete Rolle spielen.

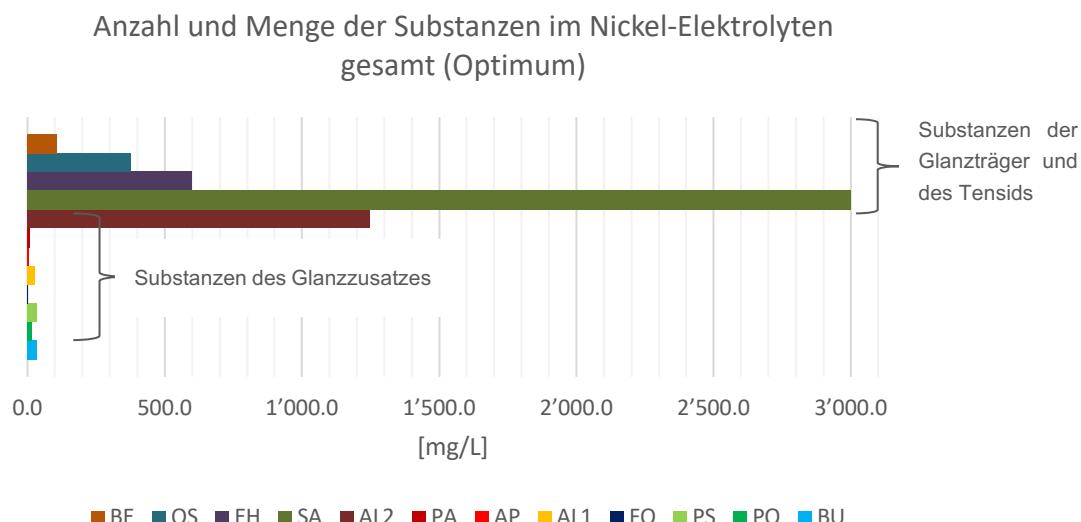


Abb. 7: Aggregierte Stoffmengenverhältnisse (Quelle: eigene Darstellung).

Die Analysendienstleistungen für eine Mehrzahl der organischen Inhaltsstoffe werden als Dienstleistungsauftrag an ein Institut vergeben. U.a. aus Kostengründen ist es nicht möglich, sämtliche in den Formulierungen verwendeten Substanzen zu analysieren und ihren Verlauf zu bewerten. Daher ist eine Auswahl erforderlich, die sich an Kriterien wie vorhandene Substanzmenge im System sowie an der Machbarkeit der Analysenmethode bemisst. Die Soll-Konzentration des Glanzzusatzes ist mit 0.3 bis 0.6 mL/L im Verhältnis sehr gering (siehe Abbildung 7). Daher werden für die Analyse lediglich zwei Substanzen daraus ausgewählt, Code PS und Code AL (siehe Abbildung 6). Letzterer ist zudem in einem der beiden Glanzträger als Leitsubstanz enthalten (siehe Tabelle 4). Zusätzlich werden Code SA aus dem zweiten Trägersystem (siehe Tabelle 3) sowie die daraus resultierenden Abbauprodukte Code BE und Code OS (siehe Abbildung 7 und Anhang 1) zur Auswahl der zu analysierenden Stoffe hinzugezogen. Schließlich stellt Code EH (siehe Tabelle 5) die Netzmittelkomponente dar, von der ebenfalls ausreichende Mengen verfügbar sind, um eine aussagekräftige Analyse durchführen zu können. Mit dieser Auswahl der zu analysierenden Substanzen werden 98.4% des gesamten DOC-Gehaltes erfasst, welcher bei einem Neuansatz anteilmäßig in den Additiven enthalten ist (siehe Anhang 6).

3.3.2 Laborsimulation

Zur Probenbearbeitung werden 4 L Probenvorlage in ein 5 L Becherglas gefüllt. Ein Magnetrührer erzeugt eine homogene Durchmischung der Flüssigkeit im Becherglas. Die pH-Messung erfolgt kontinuierlich mithilfe eines digitalen pH-Meters. Die Versuche werden bei Raumtemperatur durchgeführt. Eine Fotodokumentation zu den einzelnen Prozessschritten ist im Anhang 2 aufgeführt. Die Schwerpunkte der Laborsimulation sind in Abbildung 8 dargestellt und werden nachfolgend ausführlich beschrieben.



Abb. 8: Prozessschritte Nickel-Glanz-Probe (Quelle: eigene Darstellung).

- (1) **Analytische Charakterisierung:** Der Nickelgehalt der unbehandelten Proben wird bestimmt. Der Wert wird für eine generelle Plausibilisierung der Probe verwendet (siehe Abschnitt 4.2.1) und stellt die Ausgangslage für die nachfolgende Neutralisationsbehandlung der Proben dar.
- (2) **Hydroxid-Fällung:** Nach Dietrich (2017) ist mit einer maximalen Nickelausfällung erst bei pH-Werten grösser 10 zu rechnen. Die Anforderungen an die Einleitwerte gemäss GSchV liegen jedoch bei pH-Wert Bandbreiten von 6.5 bis 9.0. Abweichungen sind zulässig, wenn ausreichend Vermischung in der Kanalisation erfolgt (Anh. 3.2 Ziff. 2 Nr. 1 GSchV). Als geduldete Kompromisslösung hat sich in der Praxis vielerorts ein pH-Wert von 9.5 bei der Nickelhydroxid-Fällung etabliert welcher für diese Versuche übernommen wird. Die Lösung wird mithilfe eines Magnetrührers bei 400 Umdrehungen je Minute kontinuierlich gemischt. Mit

einer Messpipette wird in kleinen Schritten Natronlauge (50%) zugegeben bis der Ziel-pH-Wert von 9.5 erreicht wird. Dieser Prozess wird während 15 min. fortgesetzt, bis sich der finale pH-Wert stabilisiert hat. Durch die Zugabe der Natronlauge entsteht schwerlösliches Nickelhydroxid (Dietrich 2017). Die Probe wird über Nacht stehengelassen und das ausgefällte Nickelhydroxid sedimentiert am Boden des Becherglases. Im vorliegenden Versuch wird auf sog. Flockungshilfsmittel, welche im Betrieb üblicherweise zugesetzt werden, verzichtet. Dies, um keine Störstoffe für die nachfolgende analytische Auswertung einzubringen.

- (3) **Filtration:** Der Überstand der sedimentierten Lösung wird mithilfe einer Nutsche (Büchnertrichter) und einem 2 µm Filterpapier mittels einer Vakuumpumpe in eine Saugflasche filtriert. Das Sediment ist sehr feindispers und kann bei der Verwendung eines neuen Filterpapiers nur bedingt zurückgehalten werden. Durch Anschlämmen des Filters mit dem Sediment, verringert sich die Parendurchlässigkeit und verbessert die Qualität des Filtrats wesentlich. Die Filtrationsdauer erhöht sich dabei.
- (4) **Analyse Nickel:** Der Nickelgehalt der filtrierten Lösung wird mithilfe der Analysemethode ICP-OES analysiert. Dies um sicherzugehen, dass die Nickelausfällung erfolgreich war. Als maximaler Zielwert werden 2.0 mg/L Nickel angestrebt. Einleitwerte für Nickel liegen bei 0.5 mg/L im Tagesmittel. Für Betriebe der Oberflächenbehandlung, die kleine Metallfrachten ableiten (weniger als 200 g der Summe Gesamtchrom, Blei, Kupfer, Nickel und Zink pro Tag), kann die Behörde höchstens 2 mg/L im Monatsmittel zulassen (Anh. 3.2 Ziff. 33 Nr. 4 GSchV).
- (5) **AIA-Test:** Die behandelten Proben werden in 1 L Kunststoffflaschen abgefüllt und am nächsten Tag an die FHNW für den AIA-Test gebracht. Die notwendigen Prozessschritte für den AIA-Test sind in Abschnitt 3.5 ausführlich beschrieben.
- (6) **Analytik und Auswertung:** Im Laufe der einzelnen Prozesse nach Abbildung 8 werden Rückstellmuster für die nachfolgende analytische Untersuchung gezogen. D.h. es werden Rückstellmuster von der un behandelten Original StSp., Muster nach der Hydroxid-Fällung und Filtration sowie Muster nach dem AIA-Test auf die zuvor festgelegten Inhaltsstoffe analysiert und im weiteren Verlauf der Arbeit ausgewertet.

Tabelle 6 visualisiert die Ausgangswerte der Proben sowie die Zugaben und Zwischenresultate. Bei Probe H liegt der Nickelgehalt nach der Sedimentation mit 2.8 mg/L außerhalb des Grenzwertes von 2.0 mg/L. Durch eine verzögerte Nickelhydroxid-Bildung (Dietrich 2017) hat sich der pH-Wert um 0.5 Einheiten auf pH 9.0 verändert und hemmt wie von Dietrich beschrieben, eine vollständige Fällung des Nickels. Die Probe wird für die weitere Verwendung trotz erhöhtem Nickelgehalt, so verwendet.

Mengen, Werte und Konzentrationen bei Neutralisationsprozess			
Behandlungsprozess	Probe H	Probe S	Probe W
Probenvorlage [L]	4.0	4.0	4.0
pH-Wert Probe unbehandelt	5.46	7.41	6.31
Zugabe NaOH (50%) [mL]	10.5	4.6	14.0
pH-Wert Probe behandelt	9.50	9.59	9.58
pH-Wert Probe nach Filtration	9.00	9.41	9.43
Nickelgehalt Probe vor Behandlung [mg/L]	736	1'830	1'880
Nickelgehalt Probe nach Filtration [mg/L]	2.8	0.8	0.7

Tab. 6: Grunddaten Behandlungsprozess.

3.3.3 Analysenmethoden

Der Nickelgehalt vor der Neutralisation wird mittels komplexometrischer Titration bestimmt. Angaben zu Messungenauigkeiten variieren in der Literatur. Nach Kalkman von Metrohm verbessert sich die relative Standardabweichung (RSD) bei der Verwendung einer automatischen Titration auf 0.09% gegenüber 0.4% bei einer manuellen Bestimmung. Die RSD hat einen Einfluss auf die Messgenauigkeit, jedoch gewichten sonstige Fehlerquellen wesentlich stärker auf das Analysenergebnis. Bei den für die Analysenausführung beauftragten Firmen werden deren Erfahrungswerte zu Messungenauigkeiten abgefragt und in Tabelle 7 dargestellt.

Für die Nickelbestimmung bei hohen Konzentrationswerten, z.B. aus dem Elektrolyten, wird die komplexometrische Titration angewendet. Bei sehr geringen Mengen an Nickel wie dies nach der Hydroxidfällung der Fall ist, wird die Methode ICP-OES verwendet. Die Nickel-Glanz Additive werden mithilfe der HPLC-MS-MS ermittelt. Code AL wird mit der Methode der IC analysiert.

Die Analytik erfolgt im Wesentlichen durch ein externes Institut (TZW). Hierzu werden die in der Formulierung enthaltenen Substanzen auf die Möglichkeit einer analytischen Erfassung geprüft und wo nötig, Methoden entwickelt. Die übrigen Analysenaufwendungen werden im Labor der Fachfirma durchgeführt.

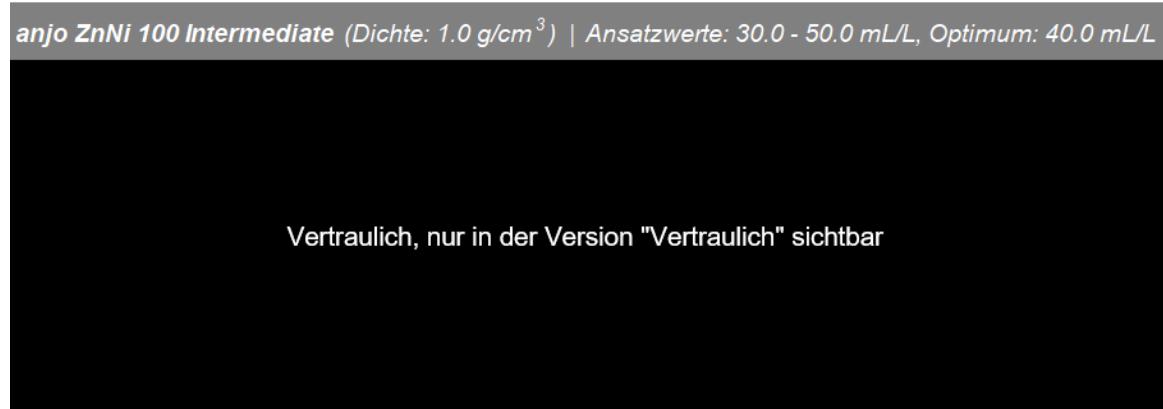
Analysen Proben Nickel-Glanz			
Stoff, Code	Methode	Messungenauigkeit [%]	Ausführung
Nickel aus Elektrolyt	Komplexometrische Titration	5	riag
Nickel vor Neutralisation	Komplexometrische Titration	5	riag
Nickel nach Neutralisation	ICP-OES	10	riag
Code AL	IC	10	riag
Code EH	HPLC-MS-MS	20	TZW
Code PS	HPLC-MS-MS	20	TZW
Code SA	HPLC-MS-MS	20	TZW
Code BE	HPLC-MS-MS	20	TZW
Code OS	HPLC-MS-MS	20	TZW

Tab. 7: Übersicht Analysenmethoden Nickel-Glanz und ausführende Firmen.

3.4 Material und Methodik – ZnNi

3.4.1 Inhaltsstoffe ZnNi

Für die Untersuchung am ZnNi-Verfahren wurde als Probe ein Elektrolyt bei einer Beschichtungsfirma in Deutschland entnommen. Solche Verfahren sind in der Schweiz nur wenig verbreitet, da diese Beschichtung insbesondere für die Automobilindustrie aufgrund von besonders hohen Korrosionsanforderungen appliziert wird.



Tab. 8: Formulierung anjo ZnNi 100 Intermediate (Quelle: Angaben Fachfirma).

Der Beschichtungselektrolyt wird mit noch weiteren Additiven angesetzt. Diese enthalten jedoch keine organischen Stoffe, weshalb sie hier nicht weiter erwähnt werden.

3.4.2 Laborsimulation

Die Probe wird aus einem Beschichtungselektrolyten eines Galvanikbetriebes in Deutschland entnommen. Der dem Autor bekannte Galvanikbetrieb möchte namentlich nicht erwähnt werden, was an dieser Stelle respektiert wird. Die Behandlungsmethoden für ZnNi-Abwässer sind sehr aufwändig und werden mancherorts mithilfe von UV-Oxidationsanlagen unterstützt (Schröder et al. 2004).

Die Probenvorlage beträgt 1500 mL in einem 2000 mL Becherglas. Ein Magnetrührer erzeugt eine permanent homogene Durchmischung der Flüssigkeit. Die pH-Messung erfolgt kontinuierlich mithilfe eines digitalen pH-Meters. Die Versuche werden bei Raumtemperatur durchgeführt.



Abb. 9: Prozessschritte ZnNi-Probe (Quelle: Angaben Fachfirma).

- (1) **Probenvorbereitung:** Auf eine Probennahme aus der StSp wurde verzichtet, da diese vermeindlich mit Fremdstoffen angereichert und somit verunreinigt war. Alternativ wurde Elektrolyt aus der Beschichtungswanne entnommen. Die Elektrolytprobe wurde auf 10 Vol% mit vollentsalztem Wasser verdünnt und

simuliert so eine konzentrierte StSp bei ihrem Verwurf. Im weiteren Verlauf sollen die Einzelprodukte (T1 bis T5) aus Code TP und Code EA (siehe Tabelle 8) analytisch betrachtet werden.

- (2) **Analytische Charakterisierung:** Die Ausgangswerte der Metalle Zink und Nickel werden vor der Behandlung mittels ICP-OES bestimmt (siehe Anhang 4) und festgehalten.
- (3) **Oxidation, Hydroxidfällung:** Das Volumen der Probenvorlage beträgt 1500 mL. Nachfolgend die Abwasservorbehandlungsschritte in chronologischer Abfolge, wie sie beim Verwender des Elektrolyten angewendet werden:
 - pH-Wert mittels verdünnter Schwefelsäure (H_2SO_4) 10% auf 8.5 – 9.0 einstellen.
 - Zugabe von 15 mL Wasserstoffperoxid (H_2O_2) (35%) was 10 mL/L für die Probe entspricht.
 - Reaktionszeit mindestens 4 Stunden (prozessbedingt auch über Nacht).
 - Zink (Zn) und Nickel (Ni) Konzentration wird mittels ICP-OES bestimmt.
 - Wiederholung der Schritte bis Zn und Ni-Werte kleiner als 50 ppm sind (siehe Tabelle 21 Anhang 4).
 - pH-Wert einstellen auf 6.6 – 7.0 mittels H_2SO_4 10%.
 - Zugabe 8 mL Komplexspaltmittel Plexon 2210 bei laufender pH-Wert Kontrolle und Anpassung auf 6.5 – 7.0 für 2 Stunden.
 - Filtration mithilfe einer Nutsche (Büchnertrichter) und einem Filterpapier mit einer Partikeldurchlässigkeit von 10 μm .
 - Zugabe von 500 mg Eisen mittels Eisen(III)-Chlorid, röhren während 10 min.
 - Filtration nach 2 Stunden mithilfe einer Nutsche (Büchnertrichter) und einem Filterpapier mit einer Partikeldurchlässigkeit von 10 μm .
 - Erhöhung des pH-Wertes mittels Natronlauge ($NaOH$) 10% auf pH 11.5 – 12.0, danach abschalten des Magnetrührers.
- (4) **Analyse Nickel, Zink:** Zwischen den Oxidationsschritten wird jeweils 25 mL Probe entnommen und 5 mL Kalkmilch für eine verbesserte Fällungsreaktion zugesetzt, während 10 min. gemischt und filtriert. Die Konzentrationen an Zn und Ni werden mittels ICP-OES bestimmt. Die jeweiligen Reaktionszeiten sowie die gemessenen Metallkonzentrationen siehe Tabelle im Anhang 4.
- (5) **Filtration:** Nach 2 Stunden wird die Lösung mithilfe einer Nutsche (Büchnertrichter) und einem Filterpapier mit einer Partikeldurchlässigkeit von 2 μm mittels Vakuumpumpe in eine Saugflasche filtriert. Anschliessend wird der pH-Wert mit H_2SO_4 10% auf 7.0 eingestellt.
- (6) **AIA-Test:** Die behandelten Proben werden in 1 L Kunststoffflaschen abgefüllt und am nächsten Tag an die FHNW für den AIA-Test gebracht. Die notwendigen Prozessschritte für den AIA-Test sind in Abschnitt 3.5 ausführlich beschrieben.
- (7) **Analytik und Auswertung:** Es werden Proben nach den Prozessschritten (2), (5) und (7) nach Abbildung 9 gezogen und mittels GC-FID analysiert. Die Resultate werden in Abschnitt 4.3 beschrieben und bewertet.

3.4.3 Analysenmethoden

Die Metalle Ni und Zn werden mit ICP-OES bestimmt. Die analytische Bestimmung von Code TP und EA erfolgt mithilfe der GC-FID. Die Messungenauigkeit beim ICP-OES liegt nach Angaben der Fachfirma bei etwa 5%. Die Resultate aus den GC-FID-Messungen können mit einer Ungenauigkeit von etwa 15% beaufschlagt werden. Mit zunehmender Verdünnung der Probe steigt die Messungenauigkeit jedoch stark an. Die Signale in den Chromatogrammen sind bei hoher Verdünnung teilweise sehr klein und mit Störsignalen durchsetzt. Belastbare Messwerte können so nicht generiert werden (siehe Abschnitt 4.3.1). Auf eine detaillierte inhaltliche Begründung zu den ermittelten Messungenauigkeiten wird an dieser Stelle nicht eingegangen und ist nicht Gegenstand dieser Arbeit. Bei der Analytik von Code TP sind Besonderheiten zu beachten. Entsprechend den Ausführungen von Seiten der Fachfirma ist Code TP ein Produkt aus der Herstellung von Ethylendiamin. Dabei entstehen höhere Oligomere des Ethylendiamins (TETA, TEPA, HEPA). Da diese Produkte per Destillation getrennt werden, sind sie nicht 100% rein. Hinzu kommt, dass Code TP ein lineares Produkt ist und bei der Herstellung auch verzweigte Strukturen entstehen. All diese Produkte ergeben in der GC-FID andere Signale²³. Die Produkte werden in Abschnitt 4.3 in den Diagrammen als T1-T5 gekennzeichnet. In der Summe werden 89.5% der Gesamtmenge an organischen Additiven analytisch erfasst, gemessen am Optimum wie in der Prozess-Arbeitsanleitung des Herstellers beschrieben.

Analysen Proben ZnNi			
Stoff, Code	Methode	Messungenauigkeit [%]	Ausführung
Nickel	ICP-OES	5	anjo
Zink	ICP-OES	5	anjo
Code EA	GC-FID	15*	anjo
Code T1-T5	GC-FID	15*	anjo

*Messungenauigkeit steigt mit zunehmender Verdünnung der Probe

Tab. 9: Übersicht Analysenmethoden ZnNi und ausführende Firmen (Quelle: Angaben Fachfirma).

3.5 Biologischer Abbau – alternativer inhärenter Abbaustest

3.5.1 Auswahlkriterien des biologischen Abbaustests

Um die biologische Abbaubarkeit von in der Galvanik verwendeten (und transformierten) Substanzen zu untersuchen, soll ein Abbaustest eingesetzt werden. Dieser Test simuliert den biologischen Abbauprozess in der KA. Mikroorganismen mineralisieren organische Stoffe in Kohlendioxid (CO₂) und Wasser. Dabei wird unterschieden zwischen leicht

²³ Angaben der Fachfirma zu Ausführungen, Inhaltsstoffen und Messmethoden nach Dr. Klos, J., anjo Oberflächentechnik GmbH vom 22.04.2024

biologisch abbaubar (rascher und vollständiger Abbau) und inhärent biologisch abbaubar (Substanzen die grundsätzlich abbaubar sind, jedoch eingeschränkt abgebaut werden). Und in Substanzen, die keinen biologischen Abbau zeigen und so zum refraktären DOC beitragen (Beek 2001). Es existiert eine Vielzahl an normierten Abbautests. Der weitverbreitete Zahn-Wellens-Test (ZW-Test) wie auch die anderen biologischen Abbautests setzen eine geringe Menge an Belebtschlamm einer hohen organischen Belastung aus. Die Tests können bis zu 28 Tage dauern, um die Abbaubarkeit von Stoffen aus Abwasserproben zu ermitteln. Nach Schäfer et al. (2023) sind in einer KA die Verhältnisse aber umgedreht. Eine eher geringe Menge an Stoffen trifft während einer kurzen Zeit auf eine hohe Menge an Belebtschlamm. Industriebetriebe sind an zeiteffizienten Tests interessiert, welche die realen Prozesse einer KA gut simulieren. Die Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW) hat einen Test entwickelt, den sog. alternativen inhärenten Abbaustest (AIA-Test). Dabei wird die zu prüfende Abwasserprobe mit Belebtschlamm der KA versetzt, in die eingeleitet wird. Die Belebtschlamm Konzentration wird mit 5 g/L Trockensubstanz so gewählt, dass sie den Bedingungen auf der KA nahe kommt. Die DOC-Konzentration der Abwasserprobe soll zu Beginn im Bereich von 400 mg/L liegen, 30 mg/L jedoch nicht unterschreiten. Dieser Wert ermöglicht eine analytische Bestimmung der DOC-Elimination über den Testzeitraum von 7 Tagen. Liegt der Ausgangswert bei 30 mg DOC/L, ist ein AIA-Test nicht anwendbar, da eine analytische Begleitung infolge eines hohen DOC-Blindwertes nicht mehr möglich ist (Schäfer et al. 2023).

Die ausschlaggebenden Gründe zur Wahl der Verwendung des AIA-Tests für die Untersuchungsreihe sind insbesondere die kurze Durchlaufzeit bis die finalen Resultate vorliegen, die Einfachheit und Reproduzierbarkeit der Testdurchführung sowie die KA-Repräsentativität.

3.5.2 Probenvorbereitung Nickel-Glanz

Die einzelnen Prozessschritte wurden fotografisch festgehalten (siehe Anhang 5).

Tabelle 10 veranschaulicht die Ausgangswerte der Proben vor dem AIA-Test. Der pH-Wert wurde mit Salzsäure 1M auf die für den AIA-Test vorgegebene Bandbreite eingestellt. Der DOC-Gehalt der Probe W ist deutlich höher als der in Probe H und S. Die Probe W wird so verdünnt, dass ein DOC-Gehalt von theoretisch 400 mg im AIA-Test vorliegt (siehe Tabelle 13). Der Wert korreliert mit dem empfohlenen Wert des Entwicklers dieses Tests. Um eine mögliche Vergleichbarkeit zwischen den Proben H und S herzustellen, wird für den AIA-Test ein mittlerer DOC-Gehalt von etwa 100 mg/L eingestellt wie in Tabelle 13 dargestellt.

Probe	pH	Leitfähigkeit [mS/cm]	DOC [mg/L]
H	7.246	5.42	130
S	7.335	3.07	145
W	7.360	8.60	596

Tab. 10: Proben Nickel-Glanz vor AIA-Test.

Die verschiedenen Ansätze für den AIA-Test sowie die dabei verwendeten Zugabe Mengen der jeweiligen Lösungen sind in Tabelle 11 abgebildet.

Ansatz Nr.	Bezeichnung	Medium	Medium [mL/L]	Belebtschlamm [mL/L]	Stocklösung [mL/L]	Nanopur Wasser [mL/L]	Reaktor Volumen [mL]
1	Blind 1			290	13	697	1000
2	Blind 2			290	13	697	1000
3	Kontrolle 1	Diethylenglykol	0.2	290	13	696.8	1000
4	Kontrolle 2	Diethylenglykol	0.8	290	13	696.2	1000
5	Probe H	Abwasser	690	290	13	7	1000
6	Probe S	Abwasser	690	290	13	7	1000
7	Probe W	Abwasser	670	290	13	27	1000

Tab. 11: Ansatzmengen und Zusammensetzungen der Proben.

Zugabe	Blind 1	Blind 2	Kontrolle 1	Kontrolle 2	Probe H	Probe S	Probe W
Belebtschlamm ≈	5 g TS/L	5 g TS/L	5 g TS/L	5 g TS/L	5 g TS/L	5 g TS/L	5 g TS/L
Mineralisches Medium	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Diethylenglycol ≈			DOC 100 mg/L	DOC 400 mg/L			
Abwasserprobe ≈					DOC kalk. 90.7 mg/L	DOC kalk. 101.8 mg/L	DOC kalk. 400 mg/L

DOC kalk entspricht der theoretischen Menge an DOC nach anteilmässiger Zugabe in Reaktorflasche

Tab. 12: Konzentrationsangaben in Reaktorflaschen nach Ansatz.

3.5.3 Probenvorbereitung ZnNi

Der pH-Wert wird auf ~7 eingestellt. Die Ansatzmengen der Probenvorlagen werden so gewählt, dass zwei Proben mit den Konzentrationen 100 mg DOC/L und 400 mg DOC/L für den AIA-Test bereitgestellt werden. Dies erfolgt, um eine nachträgliche Vergleichbarkeit mit der Probe Nickel-Glanz herzustellen, wo ebenfalls Messungen im Konzentrationsbereich von 100 mg und 400 mg DOC/L durchgeführt werden. Tabelle 13 stellt auf der linken Seite die Ausgangswerte vor dem AIA-Test dar. Im rechten Teil sind Angaben zu Art und Menge der Ansätze für den AIA-Test zu sehen.

Probe vor AIA-Test		Zugabe	Blind 1	Kontrolle 2	Probe ZnNi-100	Probe ZnNi-400
Probe	1/1	Belebtschlamm ≈	5 g TS/L	5 g TS/L	5 g TS/L	5 g TS/L
pH-Wert	7.186	Mineralisches Medium	Ja	Ja	Ja	Ja
Leitfähigkeit [mS/cm]	26.20	Diethylenglycol ≈		DOC 400 mg/L		
DOC [mg/L]	2'120	Abwasserprobe ≈			DOC kalk. 100 mg/L	DOC kalk. 400 mg/L

Tab. 13: Ausgangslage AIA-Test ZnNi-Probe.

3.5.4 Versuchsdurchführung

Der AIA-Test wird an den Abwasserproben Nickel-Glanz und zeitversetzt auch an der Probe ZnNi durchgeführt. Für den AIA-Test wird jeweils am Tag des Untersuchungsstarts frischer Belebtschlamm in einem lichtundurchlässigen PE-Kunststoffbehälter von der KA in Winznau vom Zweckverband Abwasserregion Olten (ZAO) an die FHNW nach Muttenz gebracht. Rund 1,5 Stunden nach der Schlammentnahme erfolgt die Probenvorbereitung nach Standardarbeitsvorschrift AIA-Test 1.3. Die wesentlichen Einzelschritte sind dabei wie folgt:

- Vorbereitung des Belebtschlamm durch spülen mit Wasser, um den DOC-Blindwert möglichst tief zu halten.
- Bestimmung des TS-Wertes im Belebtschlamm in g/L mithilfe einer beheizbaren Analysenwage.
- pH-Einstellung, Messung des Leitwerts und DOC-Gehalt der Abwasserproben.
- Ansatz von zwei Blindproben zur Bestimmung des DOC-Blindwertes.
- Ansatz Kontrolle 1 und Kontrolle 2 zur Bestimmung der Abbaurate des Belebtschlamm in Anlehnung an den DOC-Gehalt der Proben.
- Ansatz der zu prüfenden Abwasserproben.
- DOC-Analyse nach Ansatz vor Belüftung, nach 1 Stunde Belüftung, nach 4 Stunden Belüftung, nach 1 Tag, danach täglich bis zum Tag 7.

Nach Schäfer et al. (2023) wird der AIA-Test mit Belebtschlamm der KA durchgeführt wo der betroffene Betrieb einleitet. Dies vor dem Hintergrund einer möglichen Adaption der Biomasse auf eingeleitete Stoffe. In der vorliegenden Arbeit wurde auf diesen Punkt bewusst verzichtet. Im Regelfall führen Galvanikbetriebe Chargenentgiftungen oft mit wechselnder Zusammensetzung und Konzentration durch (Dietrich 2017). Das behandelte Abwasser wird dabei batchweise in die Kanalisation eingeleitet. Eine mögliche Adaption der Biomasse der KA, in welche die beprobten Betriebe einleiten, ist nicht bekannt und inhaltlich nicht Gegenstand dieser Arbeit. Für eine einfache Vergleichbarkeit der drei Proben mit unterschiedlicher Herkunft, wird ein Schlamm der KA des ZAO verwendet. Mit diesem Schlamm bestehen bereits Erfahrungswerte, da dieser für die Entwicklung des AIA-Tests eingesetzt wurde.



Abbildung 10: AIA-Test, Reaktorflaschen vorbereitet mit Probelösungen und Belebtschlamm (Quelle: eigenes Bild).

4 Ergebnisse

4.1 Teil 1/3: Literaturrecherche zu MV aus der Galvanik – Aktueller Wissensstand der Forschung

Es gibt zahlreiche Studien zur Erfassung und Eliminierung von gelösten Metallfrachten aus Galvanikabwässer. Die GSchV normiert im Anhang 3.2 die Anforderungen an die Einleitung in Gewässer und in die öffentliche Kanalisation. Darin sind insbesondere Grenzwerte für Metalle aufgeführt. Der Fokus dieser Literaturrecherche richtet sich explizit auf organische MV aus Galvanikabwässer für welche in der Schweiz keine numerischen Anforderungen existieren.

4.1.1 Vorkommen und Mobilität von MV

In den Fliessgewässern der Schweiz werden zahlreiche Mikroverunreinigungen nachgewiesen. In der Schweiz sind über 30'000 Chemikalien in verschiedensten Produkten im Gebrauch. Insbesondere Pestizide und Arzneimittel werden als MV detektiert und können bereits in sehr tiefen Konzentrationen giftig für empfindliche Wasserlebewesen sein²⁴. Im Rahmen einer nationalen Dauerbeobachtung der Qualität der Oberflächengewässer (NAWA TREND) werden seit 2018 organische MV an ausgewählten Messstellen untersucht. Die Zustandsbeurteilung erfolgt dabei nach den numerischen Anforderungen der GSchV, dem ökotoxikologischen Risiko gegenüber Gewässerorganismen sowie nach allgemeinen erhöhten Konzentrationen und Frachten (Doppler et al. 2020). Wichtige Einträge für MV stammen aus dem Siedlungsgebiet über die KA. Über den Weg menschlicher Ausscheidungen oder durch Entsorgung von Medikamenten in der Toilette, gelangen Pharmazeutika die nicht leicht biologisch abbaubar sind über die KA in die Umwelt (Ternes et al., 2004). Eine weitere wesentliche Quelle von MV sind Pestizide aus der Landwirtschaft. MV aus Industrie und Gewerbe sind in NAWA MV nur punktuell abgedeckt und können national somit nicht erfasst werden. Umfassendere Untersuche dazu finden z.B. an der internationalen Rheinüberwachungsstation Weil am Rhein statt, wo auch Industriechemikalien gemessen werden (Doppler et al. 2020). Besonders gefährlich sind MV, die eine biologische Aktivität gegenüber lebenden Organismen, einschliesslich des Menschen, zeigen. Weltweit durchgeföhrte Überwachungsstudien haben sowohl die Präsenz in allen Bestandteilen der Umwelt in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen bestätigt (Ziembowicz/Kida 2022). Die Menge an organischen MV die aus anthropogenen Quellen in die Gewässer gelangen ist viel grösser als die Menge, die durch natürliche Prozesse entsteht (Włodarczyk-Makula 2023).

²⁴Vgl. <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/wasser/fachinformationen/zustand-der-gewaesser/zustand-der-fliessgewaesser/wasserqualitaet-der-fliessgewaesser/mikroverunreinigungen-in-fliessgewaessern.html>, Zugriff: 17.04.2024

MV werden insbesondere über Flusssysteme und über atmosphärische Deposition in die Meere transportiert und abgelagert. Im Gebiet der deutschen Bucht wurden schon viele neue MV nachgewiesen. Dies sind z.B. UV-Filter, Verbindungen aus Autoabgasen, Industriereinigungsmittel, Gummivulkanisationsmittel, Flammschutzmittel und Polymerweichmacher. Nachweisbar sind auch Verbindungen wie Per- und Polyfluoralkylsubstanzen. Darüber hinaus sind viele Pestizide und deren Transformationsprodukte sowie verschiedene Arzneimittel nachgewiesen (Ondruch et al., 2023). Um den Eintrag von MV in Gewässer deutlich zu reduzieren, werden vielerorts KA mit einer zusätzlichen Reinigungsstufe aufgerüstet. In zahlreichen Studien wurden verschiedene Technologien zur MV-Entfernung untersucht. Basierend auf einer Arbeit von Abily et al. (2023) wurde eine *Heatmap* entwickelt, die anhand verschiedener Kriterien einen relativen Vergleich unterschiedlicher Technologien zur Aufrüstung von KA zur MV-Entfernung darstellt (siehe Anhang 13). In der Schweiz beteiligt sich der Bund mit 75% an den Kosten für den Ausbau der neuen Stufen zur Elimination von MV²⁵. Gestützt auf aktuell gültige Auswahlkriterien werden, rund 135 KA Massnahmen zur Elimination von MV treffen. Im Jahr 2028 wird ein zusätzliches Auswahlkriterium in Kraft treten. Davon werden voraussichtlich weitere 50 KA betroffen sein, wie auf der Seite des BAFU nachzulesen ist. Im Jahr 2021 waren rund 11% der Schweizer Bevölkerung an eine KA angeschlossen, die MV eliminiert. Mit dem Ausbau der KA steigt der Prozentsatz kontinuierlich an bis er im Jahr 2040 bei etwa 70% liegen wird. Der Reinigungseffekt, d.h. eine Elimination von 80% der MV, wird anhand von zwölf Substanzen gemessen und durch die Kantone überwacht²⁶. Aktuellste Datenerhebungen lassen darauf schliessen, dass die Anzahl der betroffenen KA wo zusätzliche Massnahmen erforderlich werden noch weitaus höher liegen kann, als derzeit angenommen (Gulde et al. 2024). Es stehen verschiedene technische Lösungen an, die in Abwasseraufbereitungsprozesse in KA integriert werden können. Aus technologischer und kostentechnischer Sicht ist der Abbau von MV mit Ozonungs- und/oder Aktivkohlebehandlungstechnologien am effektivsten (Kosek et al. 2020).

Im Februar 2020 wurde an der 16. Rhein-Ministerkonferenz in Amsterdam das Programm *Rhein 2040* veröffentlicht. Darin ist festgehalten, dass Einträge von Mikroverunreinigungen im Vergleich zum Zeitraum 2016 – 2018 um 30% reduziert werden sollen. Dabei wurde die Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) beauftragt, ein Bewertungssystem zur Überprüfung zu entwickeln. Dafür wurden sogenannte Indikatorstoffe definiert, welche ein Monitoring im Rhein und seinen Nebenflüssen für Einträge aus Kläranlagen, Industrie und Landwirtschaft erlauben. Für den Bereich der Produktion und Verarbeitung von Metallen sind Messungen für die beiden

²⁵ <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/wasser/fachinformationen/massnahmen-zum-schutz-der-gewaesser/abwasserreinigung/kommunale-abwasserreinigung.html>, Zugriff: 02.05.2024

²⁶ https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/wasser/fachinformationen/massnahmen-zum-schutz-der-gewaesser/abwasserreinigung/abwasserfinanzierung_abwasserfonds.html, Zugriff: 02.05.2024

Komplexbildner EDTA und NTA sowie die PFAS-Verbindungen PFBA und PFOS vorgesehen (IKSR 2022).

4.1.2 Einzelsubstanzen und Verwendung in der Galvanik Branche

In einer Studie des Zentralverband Oberflächentechnik e.V. (ZVO) aus 2006 werden von den Fachfirmen innerhalb der Europäischen Union (EU) etwa 1'740 Stoffe²⁷ und Zubereitungen für die Herstellung von Galvanoadditiven verwendet. Für das Formulieren einzelner Additive sind nach der gleichnamigen Studie bis zu 20 Einsatzstoffe, teilweise in kleinsten Mengen, erforderlich. Es ist gängige Praxis, dass die Fachfirmen die Zusammensetzung solcher Additive als internes Know-how betrachten und regulär der Informationspflicht mit Hilfe der Abgabe von produktsspezifischen Sicherheitsdatenblätter nachkommen. Diese Informationen zur Stoffzusammensetzung sind im Regelfall unvollständig, da nach der CLP-VO²⁸ keine Deklarationspflicht für alle Stoffe und Gemische, z.B. aufgrund geringer Mengen oder verminderter Toxizität, besteht. Daraus resultiert, dass der Verwender oft gar nicht weiß, welche Stoffe und Verbindungen in seinen Prozessen eingesetzt werden. Folglich ist es nicht möglich, eine Aussage zur Gesamtheit der Stoffe und Gemische zu treffen, die abwassertechnisch behandelt werden. Aufgrund des grossen Spektrums und der Unbekanntheit im Verhalten des Abbaus der Galvanoadditive kann derzeit nicht ausgeschlossen werden, dass Stoffe und Verbindungen nach der betriebsinternen Abwasservorreinigung im Abwasser verbleiben und nach der KA als MV in Gewässer gelangen können.

In einer Studie von Gartiser et al. (2010) wurden Toxizitätstests an 20 Abwasserproben aus Leiterplatten- und Galvanikbetrieben durchgeführt. Die Abwasserproben waren soweit vorbehandelt, dass sie in die Kanalisation eingeleitet werden konnten. Die Proben wurden während 7 Tagen im ZW-Test biologisch vorbehandelt. Bei 50% erfolgte eine CSB-Eliminierung von über 80% (biologisch gut abbaubar), während bei anderen die CSB-Eliminierung bei 28-74% lag. 4 Proben waren ökotoxisch (auf Algen), 3 Proben waren gentoxisch. Trotz geringer Werte an potentiell bioakkumulierbaren Substanzen (PBS). Grund war das Organosulfid Dimethyldithiocarbamat (DMDTC), was als Wasseraufbereitungsschemikalie zur Metallfällung verwendet wird. Dies hatte auch Einfluss auf die CSB-Elimination welche nach 7 Tagen nur 32% betrug (Gartiser et al., 2010). Abwässer aus der Metalloberflächenbehandlung weisen in der Regel keine Ökotoxizität auf. Das DMDTC ist eine wichtige Quelle für Ökotoxizität in Galvanikabwässer (Gartiser et al. 2010). Weitere Publikationen zur Ökotoxizität aus Galvanikabwässer wurden nicht gesichtet. Neuere Entwicklungsanstrengungen an der Bundesanstalt für Gewässer (BfG) in Koblenz (D) laufen dahingehend, dass künftig gezielte chemische Analytik von Umweltproben mit ökotoxikologischen Wirkungsprognosen ergänzt werden können. Um komplexe Umweltmischungen zu bewerten, werden verfeinerte

²⁷ <https://www.reach-helpdesk.info/fileadmin/reach/dokumente/Anhang01Branchenanalyse.pdf>, Zugriff: 17.04.2024

²⁸ <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/?uri=CELEX:32008R1272>, Zugriff: 02.04.2024

Mischungsmodelle entwickelt, die Rückschlüsse auf Gesamtwirkungsprofile chemischer Mischungen erlauben sollen (Duester et al. 2024).

4.1.3 N-Nitrosamine als MV aus Galvanikabwässer

N-Nitrosamine werden u.a. bei verschiedenen industriellen Prozessen gebildet und stammen oft aus Industrieabwässer. *N*-Nitrosamine haben krebserregende Eigenschaften bei Menschen und Tieren. *N*-Nitrosamine können bei einer Reihe von Nebenprodukten entstehen, bei denen Amine mit Nitrit, salpetriger Säure und Stickoxiden in Kontakt kommen. Nebst verschiedener Industrien werden *N*-Nitrosamine aus der Leiterplattenherstellung (Galvanikprozess i.e.S.) festgestellt (Wijekoon et al. 2013). Untersuchungen haben gezeigt, dass bei Galvanikabwässer *N*-Nitrosamine insbesondere während der Abwasservorbehandlung entstehen können. Zudem kann eine Ozonung die Bildung einzelner *N*-Nitrosamine begünstigen (Huang et al. 2024). *N*-Nitrosamine sind unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen biologisch abbaubar (Wijekoon et al. 2013, Breider et al. 2023). Sonnenlicht induzierte Fotoabbauprozesse sind wahrscheinlich die Hauptprozesse für den Abbau von *N*-Nitrosaminen in Oberflächengewässer (Breider et al. 2023). Nähere Kenntnis über Stoffe und Stofffrachten die in Gewässer eingetragen werden, können durch Maßnahmen des Monitorings gewonnen werden (Huang et al. 2024). Eine Ursache-Wirkungsbeziehung von durch Stoffeinträge verursachte Effekte auf wassergebundene Lebewesen verlangt eine zeitliche Eingrenzung. Eine eindeutige Zuweisung ist nur möglich, wenn zum Zeitpunkt der Wirkung, parallel zur biologischen Untersuchung, gezielte chemisch-physikalische Untersuchungen durchgeführt werden (Christoffels 2015).

4.1.4 PFAS als MV aus Galvanikabwässer

Seit den 1950er Jahren gelangen große Mengen an Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) in die Umwelt, wo sie sich in Gewässer und Böden anreichern. Aufgrund Ihrer Beständigkeit werden sie auch als ewige *Chemikalien* bezeichnet. Sie sind zudem äußerst resistent gegen mikrobiellen Abbau (Berhanu et al. 2023). Die meisten KA weisen eine geringe PFAS-Entfernungseffizienz auf (Lenka et al. 2021).

Vor der generellen Verwendungseinschränkung (POP-Konvention), wurde Perfluorooctansulfonat (PFOS) insbesondere in der dekorativen und technischen Verchromung eingesetzt. Ebenso bei der Chromsäureätzung von ABS-Kunststoffen, in Additiven zur alkalischen Verzinkung und Zinklegierungsbeschichtung sowie bei Edelmetall-Beschichtungen aus stark sauren Gold-Palladium und Rhodium Elektrolyten. Zudem wurde PFOS in Chemisch Nickel Verfahren oder bei der Anodisation von Aluminium eingesetzt. Als Alternative werden heute fluorierte Ersatzstoffe, wie kurzkettige fluorierte Tenside, polyfluorierte Tenside und polyfluorierte Verbindungen verwendet (Blepp et al. 2017).

Im Leitfaden zur PFAS-Bewertung des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (BMUV) wird u.a. die Galvanikbranche als Verwender von PFAS-haltigen Hilfsstoffen benannt. Branchenspezifische Grenzwerte gibt es dafür noch keine. Galvanikbetriebe werden zudem als eine der Quellen für PFOS und PFOA (Perfluoroctansäure) Austräge genannt. Wenngleich die Betriebe PFOS und PFOA nicht mehr einsetzen dürfen, können Austräge noch mehrere Jahre nach Einstellung der Verwendung nachgewiesen werden. Begründet durch ein sogenanntes „Ausbluten“ belasteter Anlagenteile und Leitungen (Bundesministerium 2022). Vergleichsmessungen in der Ruhr (Fluss in D) haben gezeigt, dass die Konzentrationen an PFOS zwar sinken, der Anteil von 6:2 FTSA²⁹ jedoch stark gestiegen ist. Es wird vermutet, dass die im Zusammenhang mit der im Ruhrgebiet ansässigen Galvanikindustrie zusammenhängt (Joerss/Ebinghaus 2020).

Nach Angaben von Fachfirmen werden nur noch vereinzelt PFAS-Chemikalien in den galvanischen Verfahren eingesetzt. Sie finden z.B. Verwendung bei stark sauren Edelmetall-Elektrolyten als Porenverhinderungsmittel. In PTFE-Dispersionen werden PFAS-haltige Tenside verwendet. Laut Herstellerangaben können diese mittlerweile durch PFAS-freie Tenside für die Co-Abscheidung von PTFE-Partikel in außenstromlosen NiP-Beschichtungen substituiert werden³⁰. Verschiedentlich wurden die ursprünglichen PFOS-haltigen Sprühnebelverhinderer durch PFAS-Chemikalien der neuen Generation ersetzt (Hauser et al. 2020), da die Verwendung von PFOS im Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe (POP-Konvention)³¹ in der Galvanik stark eingeschränkt wurde. Ultra kurzkettige PFAS, Vorläufer von PFAS und Ersatzstoffe der neuen Generation für herkömmliche PFAS sind jedoch noch unzureichend erforscht (Lenka et al. 2021). Mittlerweile sind selbst PFAS freie Tenside für die Verchromung am Markt erhältlich.

4.1.5 Zwischenfazit der Literaturrecherche

Die Bandbreite an Substanzen, welche für die Formulierung von Galvanoadditiven verwendet werden, ist sehr umfangreich. Das Wissen über die genaue stoffliche Zusammensetzung und das Verhalten in der Abwasservorreinigung ist auf Seiten der Verwender sehr gering.

Es existieren nur wenige Publikationen, die einen direkten Bezug zwischen MV aus Galvanikabwässern beschreiben. Hingegen gibt es umfangreiche Studien, die

²⁹ 6:2 FTSA ist ein kurzkettiges PFAS, welches als Ersatzprodukt für PFOS z.B. bei der Verchromung eingesetzt wird.

³⁰ <https://www.surfacetechnology.com/Products-and-Services/Low-Friction-Release-Coatings.aspx>, Abruf: 05.04.2024

³¹

<https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/chemikalien/fachinformationen/internationale-chemikalien/stockholmer-pop-uebereinkommen-ueber-persistente-organische-scha.html>, Abruf: 05.04.2024

ausführliche Messungen von PFAS in Gewässern dokumentieren. Solche Vorkommen werden in verschiedenen Kontexten mit Galvanikabwässern in Verbindung gebracht.

Eine aktuelle Studie aus China (Huang et al. 2024) beschreibt die Bildung von kanzerogenen Transformationsprodukten bei der Abwasserreinigung von Galvanikabwässer. Je nach Zusammensetzung des Abwassers – und somit auch nach Arten der applizierten Galvanikprozesse, werden unterschiedliche Resultate bei den *N*-Nitrosaminen gemessen. Als ursächliche Quelle werden Galvanikadditive für die Verkupferung in der Leiterplattenfertigung benannt. Die galvanische Leiterplattenindustrie ist in der Schweiz nicht mehr sehr verbreitet. Es existieren aber noch vereinzelt Betriebe, welche über die Schweiz verteilt sind.

Derzeit werden PFAS Substanzen in galvanischen Prozessen verwendet. Laut Herstellerangaben gibt es am Markt fluorfreie Substitute. Eine Bezugnahme auf PFOA (Verwendungsverbot) und PFOS (Verwendungsbeschränkung) aus Galvanikabwässer ist zunehmend weniger relevant. Namentlich die Verwendung von PFOS in der Galvanikbranche ist in Anlage B der POP-Konvention³² nur noch bei der Verchromung in geschlossenen Systemen erlaubt. Solche Anwendungen sind in der Schweiz nur sehr wenig verbreitet und werden in der Regel ohne solche Tenside betrieben (Hauser et al. 2020).

Laut IKSR nimmt der Gehalt an Komplexbildnern im Längsverlauf des Rheins zu. Diese Entwicklung wird u.a. der metallverarbeitenden Industrie zugeschrieben (Galvanik im w.S.). Ursächlich dafür ist, dass einige Komplexbildner in der ARA nicht vollständig entfernt werden. Folglich sind Massnahmen an der Quelle für eine wirksame Minderung notwendig (IKSR 2022). Angaben über in der Schweiz verwendete Mengen an Komplexbildnern der Schweizer Galvanikbranche werden im Zuge der Recherche keine gefunden.

4.2 Teil 2/3: Praktische Untersuchung zu Nickel-Glanz – Ergebnisse und Interpretationen

4.2.1 Ergebnis Plausibilisierung über die Nickelkonzentration

Die Probennahme erfolgt aus der StSp. Das Aufkonzentrieren der StSp erfolgt insbesondere durch Elektrolyt-Verschleppungen aus den Beschichtungsstationen. Sonstige Einschleppungen in die StSp sind aus prozesstechnischen Gründen nicht zu erwarten. Vergleichsmessungen im Elektrolyten und in der StSp sollen das Konzentrationsverhältnis plausibilisieren, um mögliche Sondereffekte ausschließen zu können. Hierzu wird die mengenmäßig dominante Nickelkonzentration in beiden Lösungen analytisch bestimmt. Der Nickelgehalt im Elektrolyten wird als 100% gesetzt.

³² Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe, <https://www.fedlex.admin.ch/eli/cc/2004/347/de>, Zugriff: 26.04.2024

Der prozentuale Anteil der Nickelkonzentration (Ni) errechnet sich aus dem Verhältnis NiElektrolyt zu NiStSp wie folgt:

$$\frac{c\text{NiElektrolyt} \times 100}{c\text{NiStSp}} = \%c\text{NiStSp}$$

Die organischen Zusätze Code AL und Code SA liegen gemäß den beschriebenen Sollkonzentrationen ebenfalls in analytisch gut auffindbaren Mengen vor. Die Ausgangskonzentrationen der beiden Substanzen werden im Elektrolyten auf 100% definiert und der mengenmäßige Anteil aus der Sparspüle nachfolgend ins Verhältnis gesetzt. Wobei $c\text{ALElektrolyt}$ die gemessene Konzentration des Code AL im Elektrolyten darstellt. $c\text{ALStSp}$ ist der analysierte Wert von Code AL aus der Standspüle. Gleich verhält es sich mit Code SA.

$$\frac{c\text{ALElektrolyt} \times 100}{c\text{ALStSp}} = \%c\text{ALStSp}$$

$$\frac{c\text{SAElektrolyt} \times 100}{c\text{SAStSp}} = \%c\text{SAStSp}$$

Die Werte in Tabelle 14 visualisieren, dass die Konzentrationen der drei Substanzen (Ni, Code AL, Code SA) zwischen Elektrolyt und Standspüle prozentual und innerhalb der jeweiligen Proben gut korrelieren. Minimale Abweichungen können auf Konzentrationsschwankungen der Sollmengen im Elektrolyten hindeuten (Skaleneffekte bei nichtkontinuierlichen Zugaben der Additive in den Elektrolyten) sowie möglichen Messungenauigkeiten der Analysenmethoden zugeschrieben werden.

Probe	Lösung	Nickel (Ni^{2+})		Code AL		Code SA	
		Konz. [mg/L]	Anteil [%]	Konz. [mg/L]	Anteil [%]	Konz. [mg/L]	Anteil [%]
H	Elektrolyt	77'400.0	100.0	532.0	100.0	3'050.0	100.0
	Standspüle unbehandelt	736.0	1.0	13.0	2.4	63.0	2.1
	Standspüle nach Hydroxid-Fällung	2.8	0.004	13.0	2.4	63.0	2.1
S	Elektrolyt	58'100.0	100.0	589.0	100.0	3'040.0	100.0
	Standspüle unbehandelt	1'830.0	3.1	5.8	1.0	39.0	1.3
	Standspüle nach Hydroxid-Fällung	0.8	0.001	5.3	0.9	39.0	1.3
W	Elektrolyt	67'000.0	100.0	539.0	100.0	3'750.0	100.0
	Standspüle unbehandelt	1'880.0	2.8	15.0	2.8	98.0	2.6
	Standspüle nach Hydroxid-Fällung	0.7	0.001	15.0	2.8	97.0	2.6

Tab. 14: Plausibilisierung Verdünnungskonzentrationen.

Diese Plausibilisierung der Einzelwerte lässt vermuten, dass die StSp in der Praxis zweckbestimmt verwendet werden. Systemische Störeffekte sind bei einer nachfolgenden Analyse nicht zu erwarten. Folglich können die Proben für die weitere Bearbeitung verwendet werden.

4.2.2 Analysenergebnisse der Einzelsubstanzen

Das Diagramm in Abbildung 11 visualisiert den Verlauf der analysierten Substanzen aus Probe H.

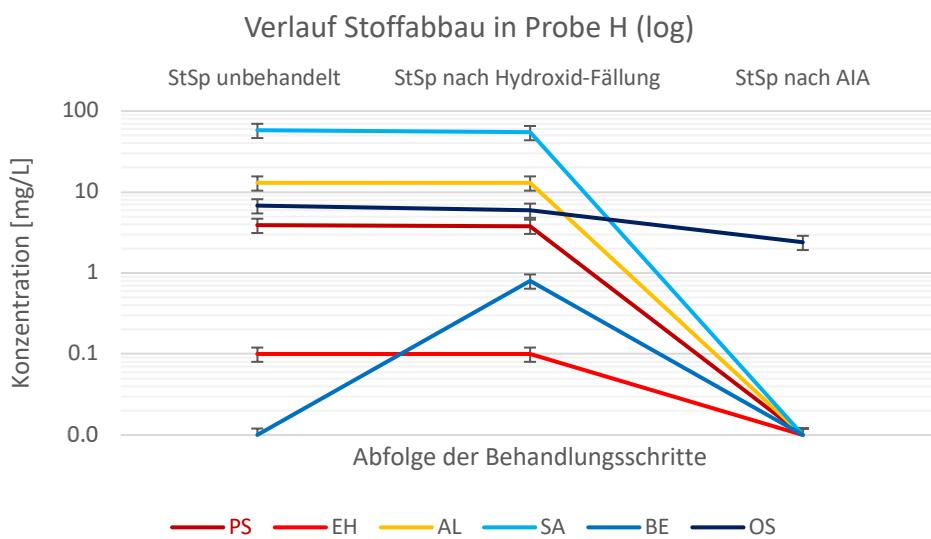


Abb. 11: Diagramm Analysenresultate aus Probe H (Quelle: eigene Darstellung).

Die Probe wurde mit Natronlauge alkalisiert und das Nickel als Nickelhydroxid ausgefällt (siehe Abschnitt 3.3.2). Folglich sind die Vorgaben nach der GSchV (Einleitwerte Nickel) eingehalten und das behandelte Abwasser kann der Kanalisation zugeführt werden. Die Gesamtkonzentration der Einzelsubstanzen in der unbehandelten Probe beträgt nach Analyse 81.8 mg/L.

Augenfällig ist, dass die Behandlungsmethode der Hydroxidfällung keinen wesentlichen Einfluss auf die Konzentration der organischen Substanzen hat. Zudem lassen die Resultate erkennen, dass keine wesentliche Adsorption der organischen Verbindungen am feindispersen Nickelhydroxidschlamm stattfindet (siehe Fotodokumentation Anhang 2). Während die Konzentrationen der gemessenen Substanzen gleich bleiben oder marginal sinken, steigt die Konzentration von Code BE nach der Hydroxidfällung. Dieser Effekt kann dahingehend erklärt werden, dass Code BE ein Transformationsprodukt aus Code SA darstellt bei welchem ein minimer Abbau nach der Alkalisierung beobachtet wird. Code SA ist inhärent biologisch abbaubar, die weiteren aufgeführten Substanzen sind leicht biologisch abbaubar. Code OS³³ ist gemäß Literatur nicht biologisch abbaubar (siehe

³³ Code OS und Code BE sind Transformationsprodukte aus Code SA.

Anhang 1). Der vollständige Substanzabbau³⁴ erfolgt im AIA-Test als Simulation der Biologiestufe in der KA. Der Abbau von Code OS verhält sich erwartungsgemäß seiner Klassierung entsprechend und kann in der Lösung auch nach der biologischen Behandlung nachgewiesen werden.

Das Diagramm in Abbildung 12 visualisiert den Verlauf der analysierten Substanzen aus Probe S.

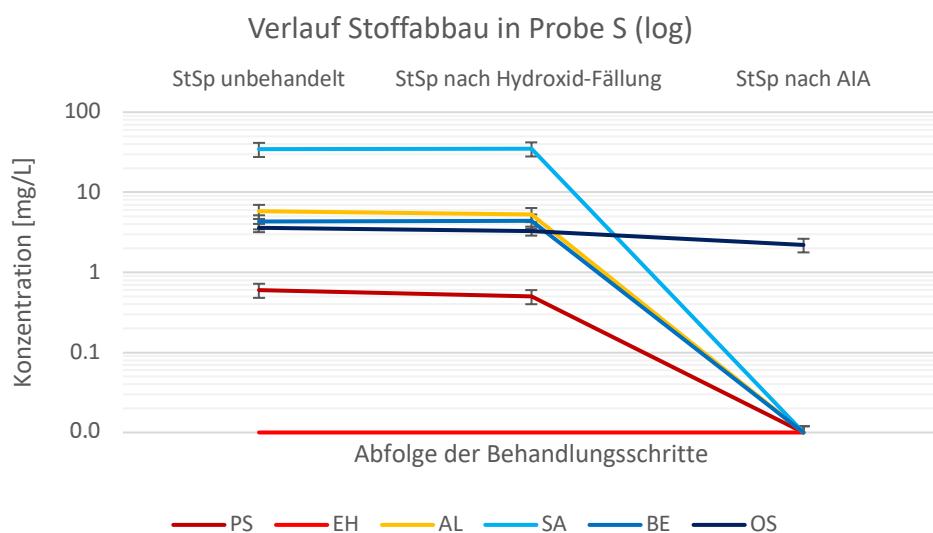


Abb. 12: Diagramm Analysenresultate aus Probe S (Quelle: eigene Darstellung).

Der Verlauf der Einzelsubstanzen aus Probe S ist vergleichbar mit den beschriebenen Entwicklungen aus Probe H. Die Gesamtkonzentration der Einzelsubstanzen in der unbehandelten Probe beträgt nach Analyse 48,8 mg/L. Im Vergleich zu Probe H ist Probe S um 40% weniger konzentriert. Code EH konnte analytisch nicht ermittelt werden. Eine Erklärung dafür ist, dass im Elektrolyten kein oder ein anderes Tensid verwendet wird. Ausgenommen von Code OS werden alle Substanzen im AIA-Test bis unter die Bestimmungsgrenze abgebaut.

Das Diagramm in Abbildung 13 visualisiert den Verlauf der analysierten Substanzen aus Probe W. Die Gesamtkonzentration der analysierten Substanzen aus der unbehandelten Probe W beträgt 183,3 mg/L (Anhang 7). Probe W weist eine Konzentration auf, die 2,2-mal höher ist als die von Probe H und 3,7-mal höher als die von Probe S.

Im Gegensatz zu den Proben H und S wurde bei den Codes EH und SA nach sieben Tagen noch kein vollständiger Abbau festgestellt. Dies lässt sich auf die höhere Stoffkonzentration in der Probe zurückführen, was zu einem noch unvollständigen Abbau führt. Dies betrifft sowohl die Konzentrationen der Einzelsubstanzen als auch die Gesamt-DOC-Konzentration.

³⁴ Analysenwerte die kleiner als die Bestimmungsgrenze (BG) sind, werden als vollständig abgebaut angenommen.

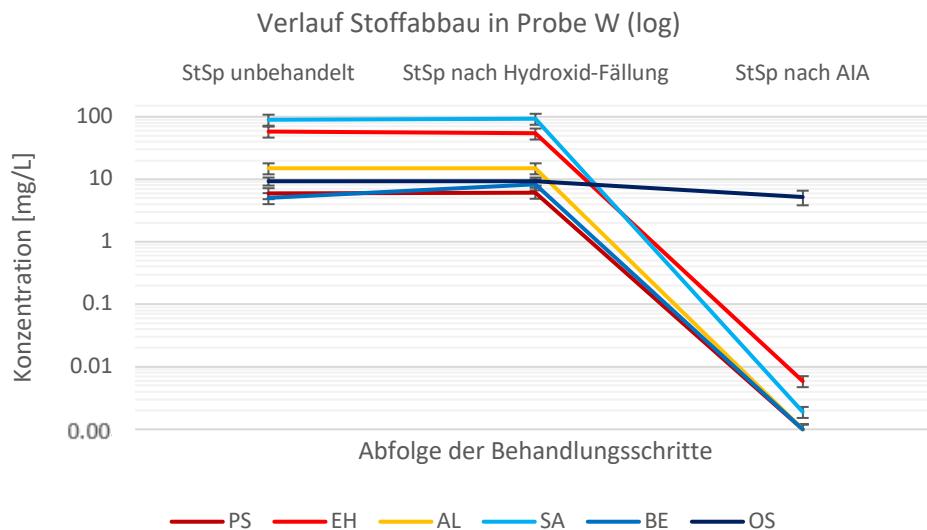


Abb. 13: Diagramm Analysenresultate aus Probe W (Quelle: eigene Darstellung).

4.2.3 Abbauverhalten des DOC-Gehaltes im AIA-Test

Abbildung 9 visualisiert den Verlauf des DOC-Abbaus anhand der verschiedenen Ausgangs- und Endkonzentrationen der Proben H, S und W.

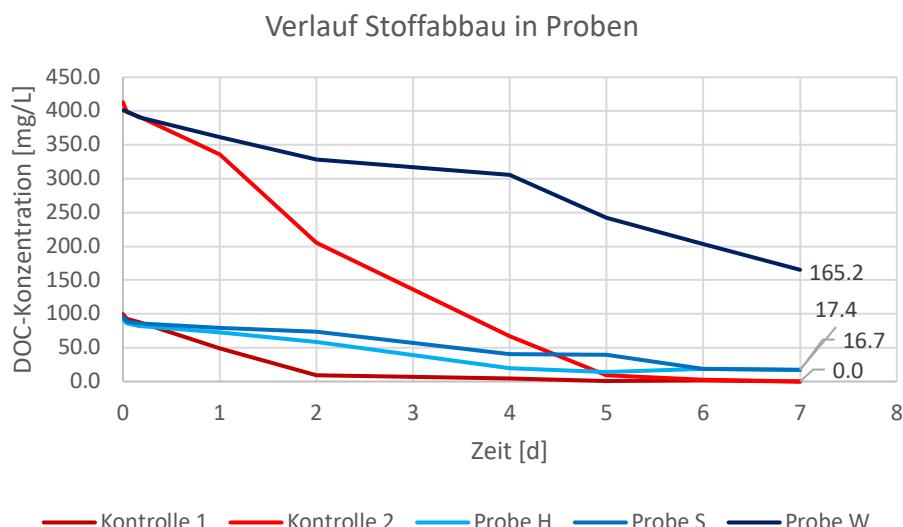


Abb. 14: Verlauf Stoffabbau in mg/L Kontrollmedien und Proben (Quelle: eigene Darstellung).

Über Kontrollansätze (Kontrolle 1 u. 2) aus Stocklösungen und Diethylenglykol wird die biologische Aktivität des Belebtschlammes überprüft. DOC-Gehalte der Kontrolllösungen korrelieren mit den DOC-Ausgangswerten der Testproben. Ein Blindansatz³⁵ dient der

³⁵ Graph des Blindansatzes wird zur besseren Übersicht nicht in den Diagrammen aufgeführt. Der Blindansatz dient zur Berechnung des DOC-Netto Wertes, Details siehe Tabellen im Anhang 8.

korrigierenden Berechnung des DOC-Netto-Wertes. Der Verlauf des DOC-Abbaus der Proben H, S, W verläuft über die Zeit linear wie in Abbildung 14 dargestellt. Die DOC-Werte der Proben H (16.7 mg DOC/L) und S (17.4 mg DOC/L) sind nach 7 Tagen praktisch identisch. Der Wert der Probe W (165.2 mg DOC/L) liegt bei Testende deutlich darüber. Die Verläufe der Kontroll-Proben lassen auf eine ungehemmte biologische Aktivität des Belebtschlammms schließen.

Abbildung 15 visualisiert den prozentualen DOC-Abbau der Proben H, S und W während einer Testdauer von 7 Tagen.

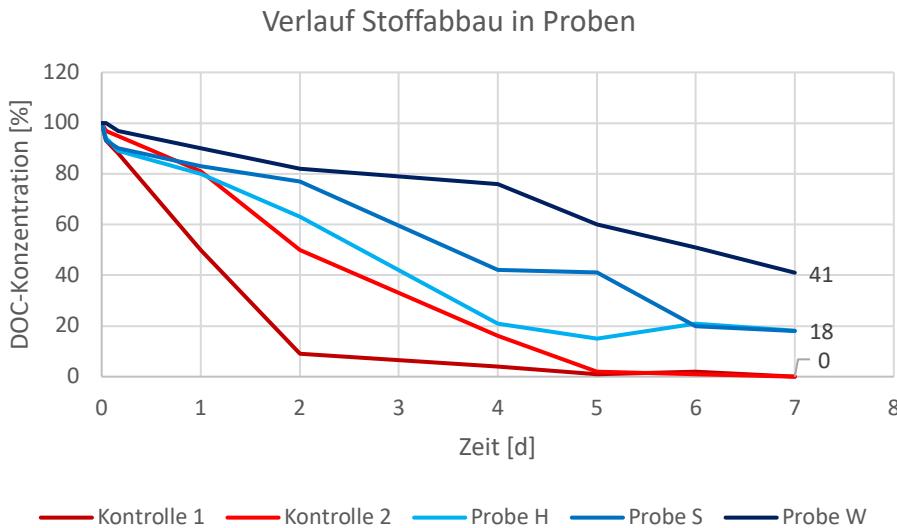


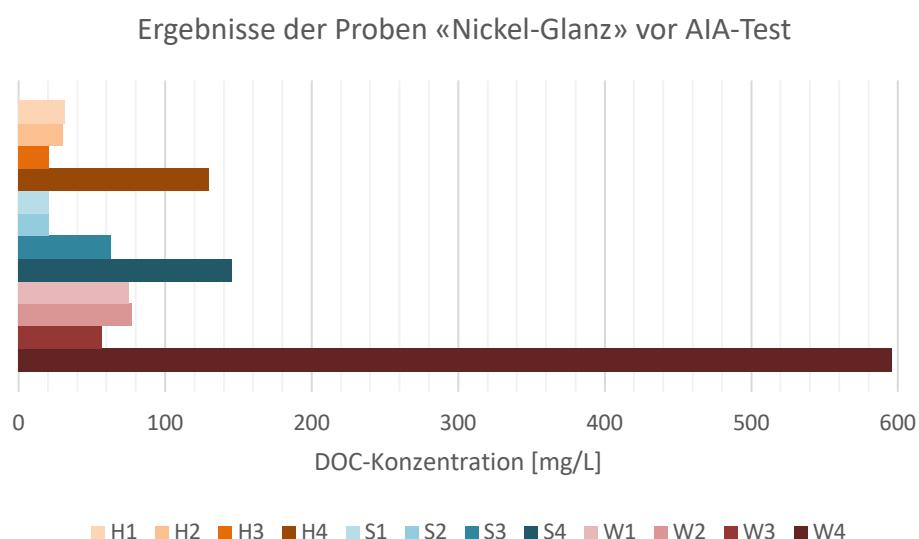
Abb. 15: Verlauf Stoffabbau in % Kontrollmedien und Proben (Quelle: eigene Darstellung).

Mithilfe dieser Darstellung soll ein Abbauprozess im Zusammenhang mit der DOC-Konzentration erläutert werden. Die Abbauraten der Proben H und S zeigen gegenüber der Probe W einen schnelleren und prozentual höheren Abbauwert nach sieben Tagen. Bei der Probe H ist das Plateau des maximalen DOC-Abbaus nach etwa 4 Tagen erreicht. Bei Probe S nach etwa 6 Tagen. Beim Abbauprozess der Probe W ist das Erreichen eines Plateaus nicht erkennbar, was darauf hindeutet, dass der maximale Abbau innerhalb des siebentägigen Prüfzeitraums noch nicht abgeschlossen ist. Ähnliche Effekte wurden bei der Entwicklung des AIA-Tests beobachtet und dokumentiert. Die Zeitspannen bis sich die DOC-Konzentrationen unterschiedlicher Testproben nicht mehr signifikant änderten, variierten zwischen 4 bis 14 Tagen. Der Median lag bei 9 Tagen (Schäfer et al. 2023).

Ein Vergleich des DOC-Abbaus dieser drei Proben lässt darauf schließen, dass die Abbauraten über die Zeit im Zusammenhang mit der Ausgangskonzentration stehen. Je niedriger die Ausgangskonzentration, je schneller erfolgt ein DOC-Abbau. Diese Beobachtung kann mit der Verschiebung des Verhältnisses DOC zu Bakterien begründet werden.

4.2.4 Korrelation der Einzelsubstanzen vs. DOC-Gehalt

Abbildung 16 stellt die aggregierten DOC-Werte in Abhängigkeit der einzelnen Behandlungsschritte dar. Sämtliche Analysenwerte und Berechnungen dazu sind der Tabelle 23 im Anhang 7 zu entnehmen. Abbildung 16 visualisiert vergleichend errechnete mit gemessenen DOC-Werten der Proben H, S und W. Dabei werden die analysierten Werte der einzelnen Substanzen unter Verwendung ihrer molaren Massen aus den Summenformeln auf die spezifischen DOC-Gehalte umgerechnet (siehe Anhänge 1 u. 9). Die jeweils 3. Berechnung der einzelnen Proben (H3, S3, W3) errechnen sich aus den Optimum Bedingungen (Neuansatz gemäß BA) anhand der Verdünnung der Proben H, S und W. Mengenmäßige Abweichungen zu den analysierten Werten (H1, H2, S1, S2, W1, W2) können durch Konzentrationsschwankungen in den Beschichtungselektrolyten abweichend der Sollwerte (Optimum) begründet werden. Die Messwerte H4, S4 und W4 stellen den gemessenen DOC-Gehalt der Proben dar. Diese Werte korrelieren nicht mit den theoretisch errechneten Werten und sind bei allen 3 Proben deutlich höher als es zu erwarten wäre.



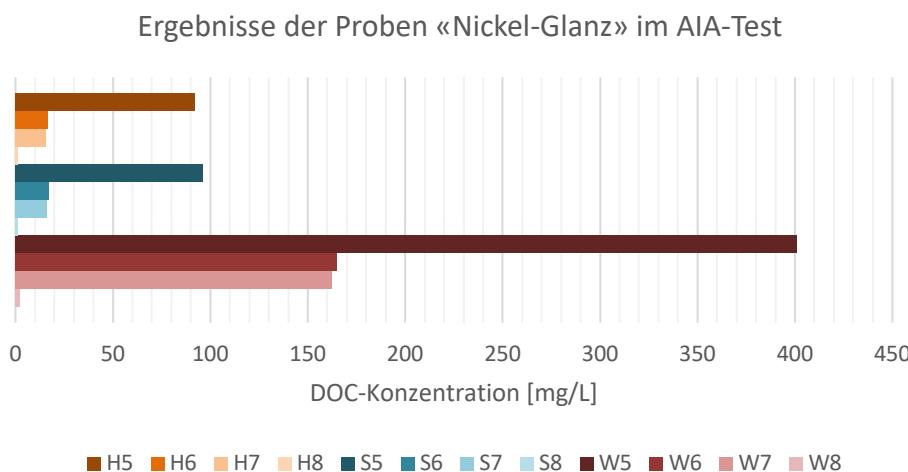
Legende

H1	Probe H, StSp unbehandelt, DOC berechnet aus Analysenwerte Substanzen
H2	Probe H, StSp behandelt, DOC berechnet aus Analysenwerte Substanzen
H3	Probe H, theoretisch aus Neuansatz, DOC berechnet anhand Optimum Werte aus BA
H4	Probe H, StSp behandelt, DOC gemessen
S1	Probe S, StSp unbehandelt, DOC berechnet aus Analysenwerte Substanzen
S2	Probe S, StSp behandelt, DOC berechnet aus Analysenwerte Substanzen
S3	Probe S, theoretisch aus Neuansatz, DOC berechnet anhand Optimum Werte aus BA
S4	Probe S, StSp behandelt, DOC gemessen
W1	Probe W, StSp unbehandelt, DOC berechnet aus Analysenwerte Substanzen
W2	Probe W, StSp behandelt, DOC berechnet aus Analysenwerte Substanzen
W3	Probe W, theoretisch aus Neuansatz, DOC berechnet anhand Optimum Werte aus BA
W4	Probe W, StSp behandelt, DOC gemessen

Abb. 16: Aggregierte DOC Werte der Proben H, S, W vor AIA-Test (Quelle: eigene Darstellung).

Die zugrundeliegende Ursache liegt im Beschichtungsprozess selbst. Bei der Glanzvernicklung zersetzen sich die Galvanoadditive unter Elektrolysebedingungen. Sog. Abbauprodukte oder Transformationsprodukte (TP) entstehen aus den organischen Verbindungen und reichern sich im Beschichtungselektrolyten an (Brugger 1984, Kanani 2020). Demzufolge führen höhere DOC-Gehalte im Elektrolyten zu entsprechend höheren DOC-Werten in den StSp.

Abbildung 17 visualisiert den Verlauf der Proben im AIA-Test und den damit verbundenen DOC-Werten in Abhängigkeit der einzelnen Behandlungsschritte.



Legende

H5	Probe H, StSp behandelt, verdünnt, vor AIA-Test, DOC gemessen
H6	Probe H, StSp behandelt, verdünnt, nach AIA-Test, DOC gemessen
H7	Probe H, StSp behandelt, verdünnt, nach AIA-Test, DOC aus TP berechnet
H8	Probe H, StSp behandelt, verdünnt, nach AIA-Test, DOC aus Substanzen berechnet
S5	Probe S, StSp behandelt, verdünnt, vor AIA-Test, DOC gemessen
S6	Probe S, StSp behandelt, verdünnt, nach AIA-Test, DOC gemessen
S7	Probe S, StSp behandelt, verdünnt, nach AIA-Test, DOC aus TP berechnet
S8	Probe S, StSp behandelt, verdünnt, nach AIA-Test, DOC aus Substanzen berechnet
W5	Probe W, StSp behandelt, verdünnt, vor AIA-Test, DOC gemessen
W6	Probe W, StSp behandelt, verdünnt, nach AIA-Test, DOC gemessen
W7	Probe W, StSp behandelt, verdünnt, nach AIA-Test, DOC aus TP berechnet
W8	Probe W, StSp behandelt, verdünnt, nach AIA-Test, DOC aus Substanzen berechnet

Abb. 17: Aggregierte DOC Werte der Proben H, S, W im AIA-Test (Quelle: eigene Darstellung).

Die Ausgangswerte (H5, S5 und W5) stellen die gemessenen DOC-Werte dar, verdünnt und vor dem AIA-Test. Die Balken H6, S6 und W6 im Diagramm visualisieren den DOC-Gehalt nach dem AIA-Test. Die beiden nachfolgenden Balken zeigen den berechneten DOC-Gehalt resultierend aus den Abbauprodukten (H7, S7 und W7) sowie dem anteiligen DOC-Gehalt aus den analysierten Substanzen nach dem AIA-Test (H8, S8 und W8). Während der aus den gemessenen Substanzen resultierende DOC-Gehalt annähernd bei null liegt, ist der übrig gebliebene DOC-Anteil der TP auch nach dem AIA-Test noch gut

messbar. Im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen weisen TP häufig eine höhere Persistenz und teilweise sogar eine höhere Toxizität auf (La Farre et al., 2008).

4.2.5 Ergebnis Stoffeinträge in Gewässer aus StSp

Tabelle 15 visualisiert die theoretisch ermittelten DOC-Einträge in die Gewässer mithilfe der vorliegenden Variablen.

Variablen	3 verschiedene Galvaniken (Probenlieferanten)		
	Galvanik H	Galvanik S	Galvanik W
Volumen StSp [L]	150	1'000	3'800
Wechsel StSp/Woche	0.25	2	2
Anzahl Arbeitswochen/Jahr	49	49	49
DOC gemessen [mg/L]	129.7	145.5	595.8
DOC gemessen [mg/Jahr]	238'324	14'259'000	221'875'920
V Klärbecken angenommen [L]	1'000'000	1'000'000	1'000'000
Konz. DOC Klärbecken ARA bei Verwurf 1xStSp [mg/L]	0.019	0.146	2.264
Faktor DOC nach AIA-Test (nicht mineralisiertes DOC %x100)	0.18	0.18	0.18
Verbleib DOC/Jahr nach AIA-Test (KA) [kg]	0.043	2.57	39.94

Tab. 15: DOC-Stoffeinträge in Gewässer aus Nickel-Glanz (Quelle: eigene Darstellung).

Die betriebsspezifischen Variablen wurden mittels eines standardisierten Fragebogens bei den Probenlieferanten abgefragt (Anlage 10). Ein jährlicher Eintrag in Gewässer der Einzelsubstanzen kann vernachlässigt werden, da ein nahezu vollständiger Abbau im AIA-Test beobachtet wird (siehe Abschnitt 4.2.2). Die Jahresmenge an DOC aus den Abbauprodukten berechnet sich aus dem Produkt des Volumens der StSp und dessen Verwurf je Woche, multipliziert mit den effektiven Arbeitswochen und dem probenspezifisch gemessenen DOC-Wert. Die DOC-Abbaurate im AIA-Test beträgt bei geringer DOC-Ausgangskonzentration 82% (Abbildung 15). Wird der AIA-Test mit der Abbaurate in der KA gleichgesetzt, wird die errechnete DOC-Jahresmenge mit dem Faktor 0.18 multipliziert, um den biologischen Abbau einzubeziehen. Das Ergebnis stellt die Menge an DOC dar, welche über die KA in die Gewässer gelangt.

4.2.6 Zwischenfazit zu Ergebnisse Nickel-Glanz

Die Ergebnisse der Analysen zeigen auf, dass die organischen Additive eines Glanznickelsystems durch eine Metallhydroxidfällung wie sie in der Praxis angewendet wird, nicht oder nur in unwesentlichen Mengen aus dem Galvanikabwasser entfernt werden. Die Ergebnisse des AIA-Tests legen nahe, dass ein biologischer Abbau der Substanzen in der KA erfolgt. Das Abbauverhalten der Substanzen korreliert mit der stoffspezifischen Charakterisierung (siehe Anhang 1). Einzelne, nicht biologisch abbaubare TP können die KA als MV verlassen, insbesondere wenn die KA nicht über

eine zusätzliche Reinigungsstufe verfügt. Aussagen zur Ökotoxizität des behandelten Galvanikabwassers oder einzelner Substanzen werden nicht gemacht und sind nicht Gegenstand dieser Arbeit.

4.3 Teil 3/3: Praktische Untersuchung zu ZnNi – Ergebnisse und Interpretationen

4.3.1 Analysenwerte ZnNi

Das Diagramm in Abbildung 18 zeigt in logarithmischer Darstellung die Konzentrationen der gemessenen Substanzen in der unbehandelten Probe sowie die Messwerte nach der Abwasservorbehandlung mit den entsprechenden Messungenauigkeiten. Die Probe wurde, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, oxidativ vorbehandelt, die Metalle Zn und Ni ausgefällt und anschließend filtriert. Ein Abbau der organischen Substanzen nach der Oxidationsbehandlung ist deutlich zu erkennen. Auf das Hinzufügen der Messwerte für die Einzelsubstanzen nach dem AIA-Test wird verzichtet, wenngleich Messungen hierzu erfolgt sind. Eine Messwert-Plausibilisierung hat gezeigt, dass infolge der hohen Verdünnung sowie sonstiger möglichen Störeinflüsse, die Messwerte mit der gewählten Analysenmethode nicht verwertbar sind (siehe Ausführungen Abschnitt 3.4.3). Es wird davon ausgegangen, dass kein wesentlicher Stoffabbau im AIA-Test erfolgt ist, da T1-T5 nicht biologisch abbaubar sind.

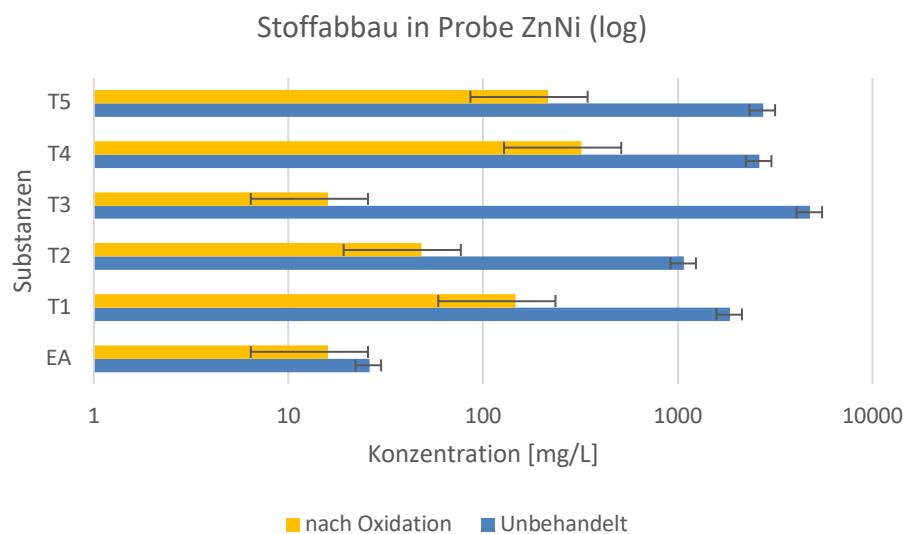


Abb. 18: Stoffkonzentrationen ZnNi-Proben (Quelle: eigene Darstellung).

4.3.2 Abbauverhalten des DOC-Gehaltes im AIA-Test

Der Verlauf in Abbildung 19 stellt den Stoffabbau der Probe ZnNi im AIA-Test dar. Die DOC Konzentration bei Probe ZnNi-100 fällt von anfänglich 94 mg/L DOC nach 7 Tagen

auf 64 mg/L DOC. Gemessen am DOC-Abbau über die Testdauer von 7 Tagen werden 85% innerhalb der ersten 4 Stunden und der Rest innerhalb des 1. Tages mineralisiert.

Bei der Probe ZnNi-400 werden 21% der ursprünglichen 392 mg/L DOC innerhalb der ersten 4 Stunden und weitere 54% innerhalb des ersten Tages eliminiert. Der Messwert an Tag 5 ergibt einen leicht erhöhten DOC Wert, abgesehen davon verläuft nach Tag 1 der Abbau der restlichen 25% DOC-Menge weitestgehend linear.

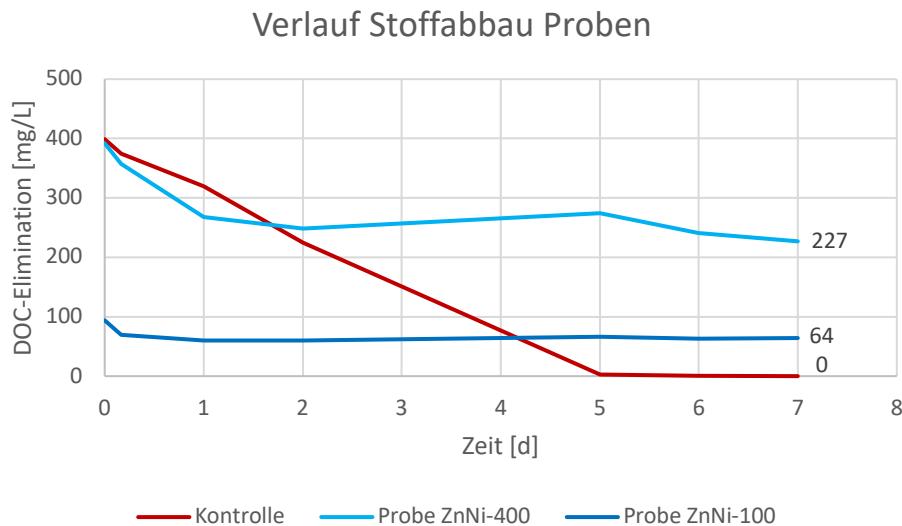


Abb. 19: Verlauf DOC-Abbau über die Zeit (Quelle: eigene Darstellung).

Während Code EA biologisch abbaubar ist, sind es die übrigen Substanzen nicht. Das erklärt einen exponentiellen DOC-Abbau aufgrund der geringen Menge an abbaubarer Substanz und der damit verbundenen Überzahl an Bakterien.

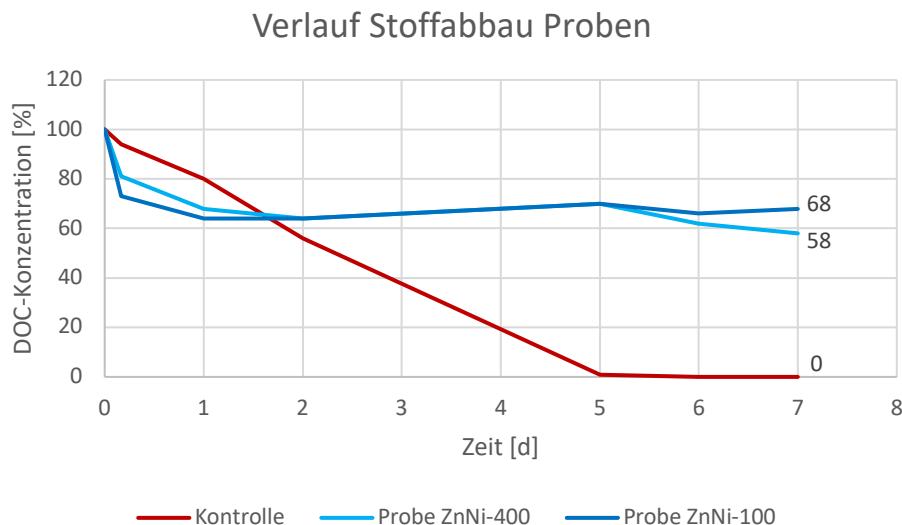


Abb. 20: Verlauf DOC-Abbau in % über die Zeit (Quelle: eigene Darstellung).

Solche Effekte wurden bei der Entwicklung des AIA-Tests beobachtet und beschrieben (Schäfer et al. 2023). Der Verlauf in Abbildung 20 stellt den prozentualen Stoffabbau der

Probe ZnNi im AIA-Test dar. Die Proben Zn-100 und Zn-400 sind zum Zeitpunkt „0“ bei 100%. Der Verlauf des Stoffabbaus wurde bei Abbildung 19 bereits beschrieben. Augenfällig ist, dass die höher konzentrierte Probe (ZnNi-400) eine um 10 Prozentpunkte höhere Abbaurate von 42% aufweist als die bei der geringer konzentrierten Probe (ZnNi-100) mit einer Abbaurate von lediglich 32%.

4.3.3 Ergebnis Stoffeinträge in Gewässer aus StSp

Tabelle 1 visualisiert die theoretisch ermittelten DOC-Einträge in die Gewässer mithilfe der vorliegenden Variablen.

Variablen	ZnNi Galvanik
Volumen StSp [L]	4'000
Wechsel StSp/Woche	1.00
Anzahl Arbeitswochen/Jahr	49
DOC gemessen [mg/L]	2'120.0
DOC gemessen [mg/Jahr]	415'520'000
V Klärbecken angenommen [L]	1'000'000
Konz. DOC Klärbecken ARA bei Verwurf 1xStSp [mg/L]	8.480
Faktor DOC nach AIA-Test (nicht mineralisiertes DOC %x100)	0.63
Verbleib DOC/Jahr nach AIA-Test (KA) [kg]	262

Tab. 16: DOC-Stoffeinträge in Gewässer aus ZnNi (Quelle: eigene Darstellung).

Die betriebsspezifischen Variablen wurden wie im Falle von Nickel-Glanz, mittels des standardisierten Fragebogens bei dem Probenlieferanten abgefragt (Anlage 10). Die Jahresmenge an DOC berechnet sich aus dem Produkt des Volumens der StSp und dessen Verwurf je Woche, multipliziert mit den effektiven Arbeitswochen und dem probenspezifisch gemessenen DOC-Wert. Die DOC-Abbaurate errechnet sich aus dem Durchschnittswert der beiden gemessenen prozentualen Abbauraten nach dem AIA-Test (siehe Abbildung 20). Wird der AIA-Test mit der Abbaurate in der KA gleichgesetzt, wird die errechnete DOC-Jahresmenge mit dem Faktor 0.63 multipliziert, um den biologischen Abbau einzubeziehen. Das Ergebnis stellt die Menge an DOC dar, welche über die KA in die Gewässer gelangt.

4.3.4 Zwischenfazit Ergebnisse

Die Ergebnisse aus den Versuchen zeigen auf, dass die organischen Substanzen aus dem ZnNi-Verfahren analytisch erfasst und diese im weiteren Verlauf gemessen werden können. Bei hoher Verdünnung der Probe steigt mit der gewählten Analysenmethode die Messungenauigkeit, was möglicherweise der Analysenmethode geschuldet ist. Code EA liegt im Vergleich zu den Substanzen T1 –T5 in nur geringen Mengen vor und ist biologisch abbaubar. T1-T5 dominieren die organische Zusammensetzung und sind biologisch nicht

abbaubar (siehe Anhang 1). Die Resultate nach dem AIA-Test lassen erkennen, dass bei Testbeginn ein biologischer Abbau von Inhaltsstoffen erfolgt (z.B. Code EA und sonstige, nicht identifizierte Stoffe) dieser aber schon nach einem Tag beinahe zum Erliegen kommt. Das lineare Abbauverhalten der Kontrollsubstanz lässt darauf schliessen, dass die Biologie funktionsfähig ist und nicht gehemmt wird. Wie bei den Untersuchungen mit Nickel-Glanz, ist die Kontrollsubstanz nach 5 Tagen vollständig abgebaut, während noch rund 63% des anfänglichen DOC-Gehaltes nach der biologischen Bearbeitung in der behandelten Lösung verbleiben. Dieser Wert erscheint plausibel, zumal die Mehrheit der Substanzen nicht biologisch abbaubar ist. Entgegen dem Abbauverhalten der Nickel-Glanz Versuche (siehe Abbildung 15), ist bei ZnNi die prozentuale Abbaurate der konzentrierteren Probe (400 mg/L) höher als bei den weniger konzentrierten Lösungen. Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten konnte aus den vorliegenden Daten nicht abgeleitet werden.

5 Diskussion

Dass die zu untersuchenden Proben aus der Sparspüle gezogen werden, begründet sich auf zwei maßgeblichen Faktoren. Erstens enthält die verworfene Lösung exakt die Stoffe, die in der Abwasservorreinigung behandelt und über die Kanalisation in die KA eingeleitet werden. Zweitens liegt der Fokus auf der stofflichen Zusammensetzung der Lösung. Diese beinhaltet nicht nur die Einzelstoffe aus den Formulierungen sondern auch mögliche TP. Diese entstehen durch elektrochemische Prozesse im Elektrolyten oder infolge der Prozesse der nachfolgenden Abwasservorbehandlung. Aus diesen Gründen ist die Untersuchung von Proben aus Standspülen im Vergleich zu beispielsweise der Einzelstoffprüfung von Inhaltsstoffen in Additiven vorzuziehen, um TP gleichermaßen zu berücksichtigen.

5.1 Literaturrecherche – Stand der Forschung

Der Erkenntnisgewinn aus der Literaturrecherche zu MV aus Galvanikabwässer ist von wenig spezifischen hin zu eher allgemeinen Informationen geprägt. In vielerlei Hinsicht wurden direkte Verbindungen gesucht und an einigen wenigen Stellen gefunden, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben. Von besonderem Interesse sind Monitoring Programme von Gewässer, welche am Beispiel des IKSR länderübergreifend bearbeitet werden. Für die Schweiz gilt nach Art. 3 GSchG, dass jedermann verpflichtet ist, alle nach den Umständen gebotene Sorgfalt anzuwenden, um nachteilige Einwirkungen auf die Gewässer zu vermeiden. Seit 2020 gelten in der Schweiz für 22 organische Mikroverunreinigungen spezifische Grenzwerte für Oberflächengewässer (Anhang 2 Ziffer 11 Absatz 3 der GSchV)³⁶. Von den 22 Substanzen sind 3 Stoffe Arzneimittel und 19 Stoffe Pestizide. Für die übrigen Pestizide gelten weiterhin die numerische Anforderung von 0,1 µg/L (Anhang 2 Ziffer 11 Absatz 3 Nr. 4 der GSchV). Für organische Substanzen wie sie in der Galvanik verwendet werden, wurden keine konkreten nationalen oder regionalen Beschränkungen in Oberflächengewässer gefunden.

Um die Reinigungsleistung von KA zur Elimination von Mikroverunreinigungen beurteilen zu können, werden 12 Leitsubstanzen³⁷ verwendet. Wenngleich keine der Leitsubstanzen in Galvanoadditiven verwendet werden sollten, kann dennoch Betriebsabwasser aus Galvaniken als mögliche Quelle von mindestens zwei Leitsubstanzen, Benzotriazol und Methylbenzotriazol in Verbindung gebracht werden. Diese beiden Stoffe werden als

³⁶

https://www.fedlex.admin.ch/filestore/fedlex.data.admin.ch/eli/cc/1998/2863_2863_2863/20230101/de/pdf-a/fedlex-data-admin-ch-eli-cc-1998-2863_2863-20230101-de-pdf-a.pdf, Zugriff: 17.04.2024

³⁷ https://www.aquaetgas.ch/wasser/abwasser/20240110_erkennnisse-aus-sieben-jahren-%C3%BCberpr%C3%BCfung-des-reinigungseffekts/, Zugriff: 26.05.2024

Korrosionsschutzinhibitoren z.B. in Kühlschmierstoffen³⁸ bei der metallverarbeitenden Industrie verwendet. Werden anschliessend solche Bauteile in der Galvanik beschichtet, müssen sie zuerst in der Vorbehandlung gereinigt werden (siehe Kapitel 2.2.3). Verbrauchte Entfettungen oder Spülwässer aus solchen, werden in AVRA aufbereitet. Sofern Benzotriazol und Methylbenzotriazol dabei nicht entfernt werden, gelangen diese Stoffe über die Kanalisation in die KA. Benzotriazol ist in Wasser biologisch nicht abbaubar³⁹. Ohne zusätzliche Reinigungsstufe in der KA, können solche Stoffe als MV in die Gewässer gelangen.

Die Galvanik wird verschiedentlich als eine der Quellen für PFOS Einträge in die Gewässer benannt. PFOS wird in galvanischen Verfahren fast ausnahmslos nicht mehr verwendet. Folglich sind Betriebsabwässer aus Galvaniken nicht mehr für neue PFOS-Frachten verantwortlich. Zwischenzeitlich gibt es selbst für die meisten PFAS-haltigen Additive fluorfreie Substitute, welche zunehmend vom Markt angenommen werden. Sofern diese Entwicklung nachhaltig anhält, dürften in absehbarer Zukunft Einträge von PFAS-haltigen MW aus der Galvanik stark rückläufig sein.

Die Varianz in Art und Anzahl der verwendeten Substanzen zur Herstellung von Galvanikadditiven ist enorm gross. Eine aktualisierte Aussage zu Stoffverwendungen in Galvanoadditiven über die ZVO-Studie (2006) hinaus, ist indes nicht möglich. Geheimes Formulierungswissen der Fachfirmen sowie chemikalienrechtliche Vorschriften über Produktkennzeichnungen verunmöglichen eine Gesamtschau der aktuellen Lage.

Substanzen in den Galvanoadditiven werden unter Elektrolysebedingungen und durch Bildung von TP „verbraucht“. Insbesondere in Studien zur galvanischen Verkupferung werden qualitative und quantitative Angaben zu TP gemacht (West et al. 2004). Das Abbauverhalten von organischen Substanzen in wässrigen Elektrolyten ist derweilen aber noch wenig untersucht (Kellner 2009). Das wurde auch in Gesprächen mit diversen Fachfirmen so bestätigt. Die Tatsache, dass Formulierungswissen nicht nach aussen getragen wird sowie dem lückenhaften Wissen um das Entstehen von TP aus den verwendeten organischen Additiven, erklärt, dass nur sehr wenig Literatur zu MV aus Galvanikabwässer vorliegt. Das lässt genügend Raum für Untersuchungen und eröffnet ein grosses Forschungsgebiet zu diesem Thema.

5.2 Praktische Untersuchungen – Nickel-Glanz und ZnNi

Die Untersuchungen zu Nickel-Glanz haben aufgezeigt, dass die aus den Elektrolyten verschleppten Substanzen über den gesamten Behandlungsprozess qualitativ und

³⁸ Vgl. Sicherheitsdatenblatt Motorex Swisscool 8000, https://motorex.com/Shared/Documents/MSDS_MOTOREX/MOTOREX%20AG/SWISSCOOL/MSDS_SWISSCOOL_8000_DE_CH.pdf, Zugriff: 02.05.2024

³⁹ Vgl. Biologische Abbaubarkeit von Benzotriazol in Wasser: https://chem.echa.europa.eu/100.002.177/dossier-view/83f4e63b-547b-4d28-8c91-9957144fe3c/177907b7-99d9-4e55-a490-f7501513cd6d_037fb0cc-521b-492c-8753-12e3fbe535ba?searchText=Benzotriazol, Zugriff: 02.04.2024

quantitativ erfasst werden können. Die Messungen berücksichtigen 98.4% aller zugesetzten organischen Substanzen, berechnet auf den anteiligen Kohlenstoffgehalt. Die Messungen haben verdeutlicht, dass bei einer für Ni haltige Abwasser üblichen Behandlungsmethode zur Abwasservorreinigung, annähernd sämtliche organischen Inhaltsstoffe in der Lösung verbleiben und nicht aus dem System entfernt werden. Unter Einhaltung der numerischen Anforderung für Ni könnte das so vorbehandelte Abwasser über die Kanalisation in die KA eingeleitet werden.

Um eine biologische Abbaubarkeit labortechnisch zu simulieren, hat sich der AIA-Test in den Versuchen als zweckdienlich erwiesen. Die untersuchten Substanzen konnten nach einer Testdauer von 7 Tagen beinahe vollständig abgebaut werden. Die organischen Substanzen haben sich beim biologischen Abbau so verhalten, wie in den Stoffdatenbanken der ECHA beschrieben. Das Abbauverhalten von Code SA war sogar besser, als in der Datenbank beschrieben, was als mögliche Ursache auf eine hohe Bakteriendichte zurückgeführt werden kann. Alle Proben aus den 3 verschiedenen Galvaniken haben ein identisches Abbauverhalten bei den Versuchen gezeigt. Bei allen drei Proben wurden im Verlauf der Behandlung, nebst den organischen Substanzen, zwei bekannte TP von Code SA analysiert. Die Messungen bestätigen zudem, dass mindestens eines dieser TP nach dem AIA-Test biologisch nicht signifikant abgebaut werden kann.

TP reichern sich während dem Galvanisieren im Elektrolyten an und gelangen über Verschleppungsverluste in das Betriebsabwasser. Das konnte in dieser Arbeit durch analytische Messungen der Einzelsubstanzen und Berechnungen des anteiligen DOC-Gehaltes nachgewiesen werden. Die Tatsache, dass alle Proben deutlich mehr DOC enthalten als analytisch und rechnerisch es der Fall sein dürfte, lässt auf die Anwesenheit von zusätzlichen Substanzen schliessen. Dass es sich dabei um TP aus den Galvanoadditiven handelt, erscheint plausibel.

Die Laborversuche mit ZnNi haben aufgezeigt, dass auch hier ein Monitoring der organischen Substanzen über den gesamten Versuchsablauf möglich ist. Einzig die Wahl der Analysenmethode sollte überdacht werden, da mit zunehmender Verdünnung für den AIA-Test, signifikante Messungenauigkeiten aufgetreten sind. Die Behandlungsversuche zeigen auf, dass ein wesentlicher Anteil der Organik über einen aufwändigen Oxidationsprozess abgebaut wird. Die Mehrheit der verwendeten Komplexbildner ist als biologisch nicht abbaubar eingestuft. Diese Eigenschaft konnte im AIA-Test nachgestellt werden.

Die Resultate aus den Versuchen Nickel Glanz und ZnNi ermöglichen Aussagen über den Verbleib und das Abbauverhalten der Einzelstoffe zu treffen und die spezifischen Eigenschaften mithilfe von Stoffdatenbanken abzugleichen. In allen Proben wurde nachgewiesen, dass ein vollständiger Abbau der organischen Substanzen auch nach der biologischen Behandlung nicht erfolgt ist. Insbesondere die Anwesenheit von TP ist ein limitierender Faktor für weitergehende Interpretationen, da die Art und Zusammensetzung nicht zweifelsfrei identifiziert werden kann. Ob solche TP mittels zusätzlicher

Reinigungsstufen wie der Ozonung oder der Aktivkohlebehandlung in der KA entfernt werden können, wurde nicht untersucht und ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich um eine Machbarkeitsstudie, ob Einzelsubstanzen über den Verlauf der Behandlungsschritte rückverfolgt werden können, was mit den vorliegenden Resultaten bestätigt wird. Ob ein Monitoring über das stoffliche Abbauverhalten im laufenden Betrieb (Betriebsabwasser) zielführend ist, soll infrage gestellt werden. Dabei spielen zwei Argumente eine wichtige Rolle. Als zentrales Element steht die Geheimhaltung der Formulierung im Vordergrund. Der Verwender hat im Regelfall keinen Zugang zum Formulierungswissen der Galvanoadditive. Eine Bewertung kritischer Eigenschaften einzelner Substanzen ist folglich nur mittels der Angaben wie sie im Sicherheitsdatenblatt aufgeführt sind, möglich und erfordert entsprechende Fachkenntnisse in der Interpretation. Hohe finanzielle Aufwendungen für die Analytik sprechen zudem gegen eine kontinuierliche Überwachung durch den Anwender oder durch eine Vollzugsbehörde.

Ein möglicher Lösungsansatz könnte sein, dass der Prozess der Abwasservorbehandlung sich als integraler Bestandteil bei der Entwicklung von Galvanoverfahren in den Fachfirmen etabliert. Dort sitzt das Know-how sowie verfügen Entwicklungslabore über einrichtungstechnische Möglichkeiten für solche weiterführenden Untersuchungen. Eine labortechnische Simulation mit Additiven wie in dieser Arbeit beschrieben, erlauben Abfolgen optimaler Behandlungsprozesse zu ermitteln und ermöglichen das Abbauverhalten vorhandener Substanzen zu charakterisieren. Ergänzende Biotests sollen zudem eine abschliessende ökotoxikologische Bewertung zulassen. Resultate daraus können Innovationen bestärken, z.B. in der Wahl der Substanzen oder in der Lösungsfindung neuer, abwassersparender Methoden bezogen auf den gesamten Prozess.

Die gewonnenen Informationen zum Verbleib von MV könnten gegenüber dem Verwender z.B. als Ampelsystem kenntlich gemacht werden. Grün würde anzeigen, dass keine abwassertechnischen Probleme zu erwarten sind, während Rot darauf hinweisen würde, dass umfangreichere Behandlungsmassnahmen erforderlich sein könnten, möglicherweise einschliesslich der Integration zusätzlicher Reinigungsstufen, sofern dies vom Gesetzgeber verlangt wird. Solche detaillierte Behandlungshinweise können auch für spezialisierte Entsorger von zentraler Bedeutung sein. Insbesondere für das Behandeln von Konzentraten aus verbrauchten Elektrolyten, welche nicht über eine Galvanik eigene AVRA aufbereitet, sondern an Entsorgungsunternehmen ausgelagert werden.

Dazu muss zusätzliches Wissen bei den Fachfirmen aufgebaut werden sowie die Laborsimulation der Abwasservorbehandlung und der biologischen Behandlung in den Produktentwicklungsprozess implementiert werden. Nebst der stoffspezifischen Analytik sollte ein Fokus auf TP gelegt werden, auch in Kombination mit Untersuchungen zur Ökotoxizität der einzelnen Prozessabwässer.

6 Zusammenfassung mit Ausblick

Eines der Ziele dieser Arbeit ist es, den aktuellen Wissensstand von organischen MV aus Galvanikabwässer mithilfe einer Literaturrecherche zu ermitteln und zu beleuchten. Die Recherche hat aufgezeigt, dass nur in einem beschränkten Umfang Daten und Publikationen vorliegen, die sich mit diesem spezifischen Thema auseinandersetzen.

Der Umfang an unterschiedlichen Substanzen, welche in Galvanoadditiven verwendet werden ist beachtlich. Vollständige Angaben zu den Inhaltsstoffen werden aufgrund von geheimen und firmenspezifischen Formulierungs-Know-how von den Fachfirmen nicht gemacht. Zudem entstehen während der chemischen und elektrochemischen Prozesse beim Galvanisieren teils unbekannte TP. Das Wissen rund um die qualitative und quantitative Charakterisierung der stofflichen Eigenschaften solcher TP ist nur unzureichend erforscht. Folglich ist eine abschliessende und detaillierte Aussage zu den effektiv vorhandenen Substanzen in einem Galvanikelektrolyten auch für den Hersteller solcher Additive nur bedingt, und für den Verwender faktisch nicht möglich.

Galvanikabwässer werden vielerorts als Quelle von PFAS Emissionen in Verbindung gebracht. Ein solcher Bezug findet sich auch in Monitoring Programmen von Gewässer wieder. Entwicklungsanstrengungen der Branche ermöglichen jedoch sukzessive Prozess-Umstellungen auf nicht fluorierte Substitute, was den Anteil potentiell künftiger Stoffeinträge in Gewässer reduzieren dürfte.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse aus der Literaturrecherche geben den aktuellen Wissenstand der Forschung in Verbindung von MV aus Galvanikabwässern umfangreich wieder.

Ein weiteres Ziel dieser Masterarbeit ist es die Machbarkeit zu prüfen, ob Messungen von Stoffeinträgen in Gewässer möglich sind. Zur Beantwortung dieser Fragestellung wurden mithilfe eines für die Schweiz repräsentativen Beschichtungsprozesses, Prozessabfolgen aus der Galvanik im Labormassstab exemplarisch nachgestellt. Die Prozessschritte beinhalteten dabei im Wesentlichen die Probennahme, die Abwasservorreinigung sowie die biologische Behandlung. Letztere soll die Vorgänge in der KA simulieren. Dieser Vorgang wurde in Ergänzung mit einem weiteren Galvanikverfahren durchgeführt. Dies vor dem Hintergrund, weil sich bei dem zusätzlich gewählten Prozess die Abwasservorreinigung deutlich von der des erstgewählten Beschichtungsverfahren unterscheidet und mögliche Effekte dabei beobachtet werden sollen. Die Ergebnisse der Analysenresultate wurden verifiziert und ausgewertet. Dabei ist zweifelsfrei zu erkennen, dass der Verlauf des Stoffabbaus der einzelnen Substanzen über den gesamten Weg sowohl qualitativ als auch quantitativ erfasst werden kann. Dies setzt jedoch voraus, dass die verwendeten Substanzen namentlich bekannt sind. Andererseits wurde festgestellt, dass den TP welche im Laufe des Galvanisierprozesses entstehen und sich akkumulieren, im Gesamtsystem eine zentrale Rolle zukommt. Es konnte nachgewiesen werden, dass selbst bei biologisch abbaubaren Substanzen persistente TP entstehen können, und diese mit den aktuellen Behandlungsmethoden nicht mineralisiert werden. In Korrelation aus den

Ergebnissen, kombiniert mit den betriebsspezifischen Eigenheiten der beprobteten Unternehmen, lassen sich Aussagen zu Stoffeinträge in Gewässer ableiten. Aufgrund der geringen Anzahl an Proben ist dabei eine abschliessend repräsentative und allgemeingültige Schlussfolgerung zu künftigen quantitativen und qualitativen Stoffeinträgen nur bedingt möglich. Ein klarer Trend ist jedoch erkennbar, die evaluierten und eingesetzten Methoden sind für weitere Versuche in dieser Form verwendbar. Zusammenfassend konnten die Fragestellungen dieser Arbeit vollumfänglich beantwortet werden.

Diese Ergebnisse können auch für Fachfirmen von grossem Interesse sein. Bei der Entwicklung neuer Galvanoverfahren kann die beschriebene Methode integraler Bestandteil der Forschung darstellen, um als Methode dafür genutzt zu werden, latente MV-Einträge in Gewässer im Entwicklungsstadium zu erkennen und wo möglich, auf weniger kritische Ersatzstoffe auszuweichen. Basierend auf einer solchen Datenerhebung könnte ein abgestuftes Umwelt-Label entwickelt werden. Ein potentieller Verbleib von MV in Gewässer wäre so für den Verwender und den spezialisierten Entsorger besser erkennbar. Dies als ein zusätzlicher Innovationstreiber hin zu „grünen“ Prozessen, welche die Umwelt weniger oder im besten Falle nicht belasten.

Die Vielfalt an TP eröffnet ein grosses Forschungsfeld. Daraus abgeleitete Ergebnisse könnten für eine vorgängige Interpretation über kritische Wirkweisen von verwendeten Stoffen Auskunft erteilen. Dies auch im Hinblick auf die Behandlungsverfahren aus den zusätzlichen Reinigungsstufen der KA.

Des Weiteren könnten in künftige Arbeiten ökotoxikologische Untersuchungen mithilfe von Biotests durchgeführt werden. Insbesondere bei Gemischen, wo keine eindeutige stoffliche Erfassung wirtschaftlich möglich ist. Solche Untersuchungen können zudem darüber Aufschluss geben, ob MV aus Galvanikabwässer ökotoxikologisch problematisch sind.

Literaturverzeichnis

Abily, M., Acuña, V., Corominas, L., Rodríguez-Roda, I., & Gernjak, W. (2023). Strategic routes for wastewater treatment plant upgrades to reduce micropollutants in European surface water bodies. *Journal of Cleaner Production*, 415, 137867.

Beek, B. (2001). The Handbook of Environmental Chemistry, Biodgradation and Persistence. Heidelberg: Springer

Berhanu, A., Mutanda, I., Taolin, J., Qaria, M. A., Yang, B., & Zhu, D. (2023). A review of microbial degradation of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Biotransformation routes and enzymes. *Science of The Total Environment*, 859, 160010.

Blanc, P., & Schädler, B. (2013). *Das Wasser in der Schweiz-ein Überblick*. Schweizerische Hydrologische Kommission CHy.

Blepp, M., Willand, W., & Weber, R. (2017). Use of PFOS in Chromium Plating-Characterisation of Closed-Loop Systems, Use of Alternative Substances.

Braun, C., & Gälli, R. (2014). Mikroverunreinigungen aus Industrie und Gewerbe. Erste Grundlagenerhebungen mittels Umfragen bei den Kantonen zu vorhandenen Informationen. Bern, BMG Engineering AG, Schlieren.

Breider, F., Aquillon, C. G., & von Gunten, U. (2023). A survey of industrial N-nitrosamine discharges in Switzerland. *Journal of Hazardous Materials*, 450, 131094.

Brugger, R. (1984). Die galvanische Vernickelung: Glanz- und Halbglanzvernickelung, Korrosionsfragen, Dickvernickelung, Nickelgalvanoplastik und Dispersionsschichten (2. Auflage). Saulgau: Eugen G. Leuze Verlag.

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (2022). Leitfaden zur PFAS-Bewertung. Empfehlung für die bundeseinheitliche Bewertung von Boden- und Gewässerverunreinigungen sowie für die Entsorgung PFAS-haltigen Bodenmaterials.

Bundesrat, S. (2017). Massnahmen an der Quelle zur Reduktion der Mikroverunreinigungen in den Gewässern. *Bericht des Bundesrates in Erfüllung des Postulats*, 12.

Christoffels, E. (2015). Monitoring der Einträge und stofflichen Belastungen in Fließgewässern am Beispiel der Erft.

Connor, R. (2024). Weltwasserbericht der Vereinten Nationen 2024: Wasser für Wohlstand und Frieden, Zusammenfassung.

Dettner, H., Elze, J. (1963). Handbuch der Galvanotechnik (Band I). München: Carl Hanser Verlag.

Dettner, H., Elze, J. (1966). Handbuch der Galvanotechnik (Band II). München: Carl Hanser Verlag.

Dietrich, G. (2017). Hartinger Handbuch Abwasser- und Recyclingtechnik. München Wien: Carl Hanser Verlag.

Doppler, T., Dietzel, A., Wittmer, I., Grelot, J., Rinta, P., Kunz, M. (2020). Mikroverunreinigungen im Gewässermonitoring, Ausbau von NAWA Trend und erste Resultate 2018. *Aqua & Gas*, 7/8, 44-53

Duester, L., Breitung, V., Brinke, M., Buchinger, S., Dierkes, G., Dietrich, C., ... & Ternes, TA (2024). Qualitative Hydrologie: ein Rückblick auf das letzte Vierteljahrhundert und ein Blick in die Zukunft aus Sicht der Abteilung G der Bundesanstalt für Gewässerkunde. *Environmental Sciences Europe*, 36 (1), 44.

Erlacher, N., Hauser, H., (2011). Optimieren des Spülergebnisses, Teil 1: Spülen ist berechenbar und beherrschbar – eine theoretische Einführung. MO: Reinigen und Vorbehandeln, 65, 24-26.

Gartiser, S., Hafner, C., Hercher, C., Kronenberger-Schäfer, K., & Paschke, A. (2010). Whole effluent assessment of industrial wastewater for determination of BAT compliance. Part 2: metal surface treatment industry. *Environmental Science and Pollution Research*, 17, 1149-1157.

Gulde, R., Wunderlin, P., Wittmer, I. (2024). Arzneimittel in Gewässern. Massnahmen an weiteren ARA notwendig. *Aqua & Gas* (3), 36-42.

Gütegemeinschaft Galvanotechnik e.V. (1987). Gütesicherung in der Galvanotechnik, 2/2. Eugen G. Leuze Verlag.

Hartinger, L. (1991). Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie. München Wien: Carl Hanser Verlag.

Hauser, H., Füglister, L., Scheffelmaier, T. (2020). Verwendung von Fluortensiden in der Galvanikbranche. Expertise im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt BAFU. Hauser + Walz GmbH, Flaach ZH.

Huang, H., Chen, Z., Su, Y., Zeng, H., Li, H., Chen, Y., ... & Zhang, G. (2024). N-nitrosamines in electroplating and printing/dyeing industrial wastewater treatment plants: Removal efficiency, environmental emission, and the influence on drinking water. *Water Research*, 255, 121537.

Internationale Kommission zum Schutz des Rheins IKSR (2022). Reduzierung von Mikroverunreinigungen im Rheineinzugsgebiet, Monitoring und Bewertungssystem. Fachbericht 287.

Jenicek, M., Seibert, J., & Staudinger, M. (2018). Modeling of future changes in seasonal snowpack and impacts on summer low flows in alpine catchments. *Water Resources Research*, 54(1), 538-556.

Jeon, S. B., Son, B. K., Choi, J. W., & Son, I. (2022). Degreasing Efficiency of Electroplating Pretreatment Process Using Secondary Alcohol Ethoxylate as Nonionic Surfactant. *Applied Sciences*, 12(21), 11285.

Joerss, H., & Ebinghaus, R. (2020). Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen im Rheinverlauf–Vorkommen und Verteilung in Wasser und Sedimenten. *Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie*, 26(3), 76-80.

Kalkman, I. Methorm White Paper. Vergleich manuelle zu automatisierter Titration: Nutzen und Vorteile eines Umstiegs.

Kamar, M. T., Elattar, H., Mahmoud, A. S., Peters, R. W., & Mostafa, M. K. (2022). A critical review of state-of-the-art technologies for electroplating wastewater treatment. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-34.

Kanani N. (2007). Chemische Vernickelung, Nickel-Phosphor-Schichten. Herstellung, Eigenschaften, Anwendung. Saulgau: Eugen G. Leuze Verlag.

Kanani, N. (2020). Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie. München Wien: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.

Kellner, M. (2009). Untersuchungen zum Abbauverhalten von Polyethylenglykol in galvanischen Elektrolyten (Doctoral dissertation).

Kosek, K., Luczkiewicz, A., Fudala-Książek, S., Jankowska, K., Szopińska, M., Svahn, O., ... & Björklund, E. (2020). Implementation of advanced micropollutants removal technologies in wastewater treatment plants (WWTPs)-Examples and challenges based on selected EU countries. *Environmental science & policy*, 112, 213-226.

La Farre, M., Pérez, S., Kantiani, L., & Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 991-1007.

Lampke, T., Steger, H., Zacher, M., Steinhäuser, S., & Wielage, B. (2008). Status quo und Trends der Galvanotechnik. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungen technischer Werkstoffe, 39(1), 52-57.

Lenka, S. P., Kah, M., & Padhye, L. P. (2021). A review of the occurrence, transformation, and removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater treatment plants. *Water research*, 199, 117187.

Lindner, M., Maroschek, M., Netherer, S., Kremer, A., Barbati, A., Garcia-Gonzalo, J., & Marchetti, M. (2010). Climate change impacts, adaptive capacity, and vulnerability of European forest ecosystems. *Forest ecology and management*, 259(4), 698-709.

Mockute, D., Butkiene, R., & Nivinskiene, O. (2001). Effect of chloride ions on the behavior of saccharin, N-methylsaccharin, and 2-butyne-1, 4-diol during

electrodeposition of nickel from acid electrolytes. *Russian journal of electrochemistry*, 37, 376-381.

Møller, P., Nielsen, L. P., (2013). Advanced Surface Technology, Volume 1. A holistic view on the extensive and intertwined world of applied surface engineering. Denmark: [ohne Angabe Verlag].

Olesen, J. E., & Bindi, M. (2002). Consequences of climate change for European agricultural productivity, land use and policy. *European journal of agronomy*, 16(4), 239-262.

Ondruch, P., Schluesener, M. P., Dierkes, G., Jewell, K., Kirchgeorg, T., Hasenbein, S., ... & Wick, A. (2023). Occurrence and distribution of emerging micropollutants in the central part of the German Bight. *Marine Pollution Bulletin*, 195, 115427.

Schäfer, R., Dönni, A., Thomann, M., Gulde, R., Eugster, F., Joss, A., Piazoli, A. (2023). Entwicklung des AIA-Tests, alternativer inhärenter Abbaustest für Industrieabwasser. *Aqua & Gas*, 4, 68-75

Schröder, H. F., Gebhardt, W., Hayashi, D., Chittka, U., & Pinnekamp, J. Die Elimination perfluorierter Tenside (PFT) bei der Abwasserreinigung.

Schröder, D., Kleere, W. G., Weckenmann, W., J., & Sörensen, M. (2004). UV-Oxidation von Zink-Nickel-Abwasser bei Hella KG Hueck & Co. UV-Oxidation of Zinc-Nickel Waste Water at Hella Hueck & Co.

Ternes, T. A., Joss, A., & Siegrist, H. (2004). Peer reviewed: scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. *Environmental science & technology*, 38(20), 392A-399A.

West, M., Anderson, M., Wang, Q., Bailey, T., Rosenfeld, A., Sun, Z. W., & Ta, K. P. (2004). Quantitative monitoring of copper electroplating additives and their breakdown products. *Electrochemical Society, May*.

Wijekoon, K. C., Fujioka, T., McDonald, J. A., Khan, S. J., Hai, F. I., Price, W. E., & Nghiem, L. D. (2013). Removal of N-nitrosamines by an aerobic membrane bioreactor. *Bioresource technology*, 141, 41-45.

Włodarczyk-Makuła, M., Myszograj, S., & Włodarczyk, M. (2023). Removal of Organic Micro-Pollutants from Wastewater in Electrochemical Processes. *Energies*, 16(15), 5591.

Wunderlin, P., Gulde, R. (2022). Situationsanalyse «Stoffeinträge aus Industrie und Gewerbe in Gewässer». Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA), Glattbrugg.

Ziembowicz, S., & Kida, M. (2022). Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review. *Chemosphere*, 296, 134041.

Anhänge

Anhang 1 Formulierungen, Stoffqualifizierung

riag Ni 118 Brightener (Dichte: 1.09 g/cm ³), Ansatzwerte: 0.3 - 0.6 mL/L, Optimum: 0.4 mL/L										
CAS-Nr.*	Substanz	Code	Klassifizierung	Molekül Formulierung	Abbaubarkeit in Wasser	C-Anteil / Molekül [%]	C-Anteil / Konz [g/L]	Konz. [%]	Konz. [g/kg]	Konz. [g/L]
Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar										

riag Ni 135 Carrier (Dichte: 1.21 g/cm ³), Ansatzwerte: 3.0 - 6.0 mL/L, Optimum: 5.0 mL/L										
CAS-Nr.*	Substanz	Code	Klassifizierung	Molekül Formulierung	Abbaubarkeit in Wasser	C-Anteil / Molekül [%]	C-Anteil / Konz [g/L]	Konz. [%]	Konz. [g/kg]	Konz. [g/L]
Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar										

Tab 17: Formulierung und Stoffqualifizierung Nickel-Glanz 1/2 (Quelle: Fachfirma und ECHA-Datenbank).

riag Ni 132 Make up (Dichte: 1.10 g/cm³), Ansatzwerte: 10.0 - 15.0 mL/L, Optimum: 12.0 mL/L

Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar

riag Ni 139 Tenside L (Dichte: 1.03 g/cm³), Ansatzwerte: 1.0 - 3.0 mL/L, Optimum: 2.0 mL/L

Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar

Abbauprodukte aus Code SA

Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar

Tab 18: Formulierung und Stoffqualifizierung Nickel-Glanz 2/2 (Quelle: Fachfirma und ECHA-Datenbank).

anjo ZnNi 100 Intermediate (Dichte: 1.0 g/cm ³) Ansatzwerte: 30.0 - 50.0 mL/L, Optimum: 40.0 mL/L										
CAS-Nr.	Substanz	Code	Klassifizierung	Molekül Formulierung	Abbaubarkeit in Wasser	C-Anteil / Molekül [%]	C-Anteil / Konz [g/L]	Konz. [%]	Konz. [g/kg]	Konz. [g/L]
Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar										

Tab 19: Formulierung und Stoffqualifizierung ZnNi (Quelle: Fachfirma und ECHA-Datenbank).

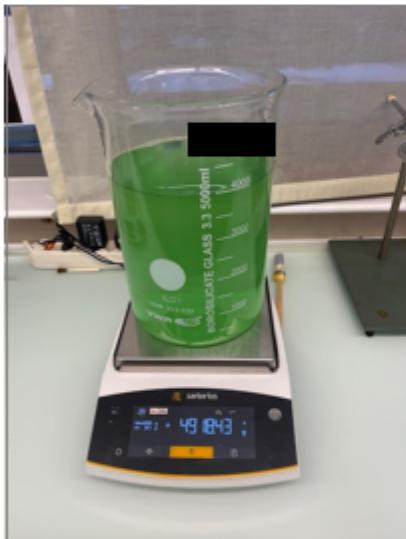
Anhang 2 Fotodokumentation Laborversuch Nickel-Glanz



F1 / Aufnahmeort: Galvanik W

Standspüle nach Nickel-Glanz Elektrolyt für
Probennahme Probe W

V = 3'800 L



F2 / Aufnahmeort: Labor riag

4 L Probenvorbereitung für Hydroxidfällung.
Bewegung mittels Magnetrührstäbchen auf
Magnetrührer bei Raumtemperatur.



F3 / Aufnahmeort: Labor riag

Mischen der Probe bei 400 U/min. Langsame
Zugaben von NaOH-Lösung (50%) bis pH-Wert
von 9.5 stabil erreicht ist, während etwa 15 min
weiter mischen, danach Magnetrührer
abschalten.

	<p>F4 / Aufnahmeort: Labor riag</p> <p>Ausgefallenes Nickelhydroxid hat sich während der Nacht am Becherglasboden abgesetzt.</p>
	<p>F5 / Aufnahmeort: Labor riag</p> <p>Der Überstand kann nun abfiltriert werden und in PE-Flaschen für eine weitere Verwendung abgefüllt werden.</p>

Abb. 21: Fotodokumentation Laborarbeiten Nickel-Glanz (Quelle: eigene Fotos).

Anhang 3 Datengrundlage für Berechnung als Elektrolyt-Konzentration der Abbauprodukte Code BE und Code OS

Probe	Lösung	Nickel (Ni^{2+})		Code BE			Code OS			Analysenwerte TZW		
		Konz.	Anteil	Konz.	Anteil	\varnothing Elektrolyt	Konz.	Anteil	\varnothing Elektrolyt	Probe	Substanz	Standspüle unbehandelt ①
		[mg/L]	[%]	[mg/L]	[%]	[mg/L]	[mg/L]	[%]	[mg/L]	(codiert)		[mg/L]
H	Elektrolyt	77'400.0	100.0	0.0	100.0	105.8	680.0	100.0	376.1	H	BE	<BG
	Standspüle unbehandelt	736.0	1.0	0.0	1.0		6.8	1.0			OS	6.8
S	Elektrolyt	58'100.0	100.0	138.7	100.0		116.1	100.0		S	BE	4.3
	Standspüle unbehandelt	1'830.0	3.1	4.3	3.1		3.6	3.1			OS	3.6
W	Elektrolyt	67'000.0	100.0	178.6	100.0		332.1	100.0		W	BE	5.0
	Standspüle unbehandelt	1'880.0	2.8	5.0	2.8		9.3	2.8			OS	9.3

Tab 20: Datengrundlage für Code BE und Code OS.

Anhang 4 Reaktionszeiten und Metallkonzentrationen der Abwasservorbehandlung Probe ZnNi

Schritt	Reaktionsdauer [h]	Zn [mg]	Ni [mg]
Start	0	608,8	109,5
1. Zugabe von H ₂ O ₂	4	438,6	105,1
2. Zugabe von H ₂ O ₂	20	142,5	85,68
3. Zugabe von H ₂ O ₂	24	103	82,78
4. Zugabe von H ₂ O ₂	44	40,7	71,2
5. Zugabe von H ₂ O ₂	52	26,1	56,7
5. Zugabe von H ₂ O ₂	68	8,25	44,41
Zugabe von Plexon 2210	72	<2	2,9
Ende	76	1,01	1,97

Tab 21: Behandlungsverlauf Oxidation ZnNi.

Anhang 5 Fotodokumentation AIA-Test

F1 / Aufnahmeort: ARA ZAO

Behandlungsbecken SBR-Becken 2 der ARA in Winznau, Zweckverband Abwasserregion Olten (ZAO)

$V = 6'350 \text{ m}^3$



F2 / Aufnahmeort: ARA ZAO

Entnahme Belebtschlamm, Abfüllung von 10 L in PE-Kanister im Pumpenraum der ARA



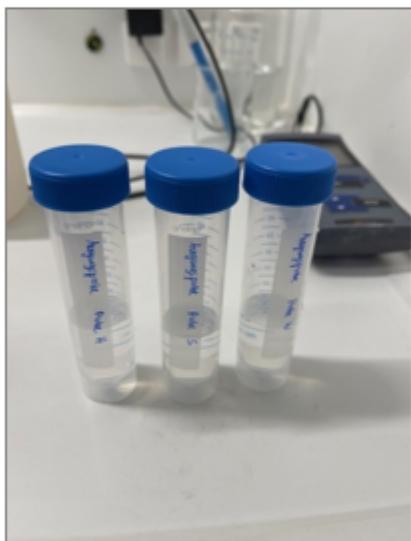
F3 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Spülen des entnommenen Belebtschlamm mit Wasser an der FHNW (ca. 1,5 h nach Entnahme)



F4 / Aufnahmeort: Labor FHNW

pH-Einstellung und Messung der Leitfähigkeit der Abwasserproben H, S, W



F5 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Messung der TOC-Konzentration in den Abwasserproben H, S, W



F6 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Messgerät für die TOC-Analytik



F7 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Analysenwaage mit integriertem Heizelement, verdampfen von Flüssigkeitsanteilen, wägen der verbleibenden Substanz zur Bestimmung der Konzentration TS (Trockensubstanz) des Belebtschlams



F8 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Entwässerter Belebtschlamm zur TS-Bestimmung



F9 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Bereitstellung Reaktorflaschen für AIA-Test



F10 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Zusätze zur Mineralisierung der Proben



F11 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Zugabe der Stocklösungen sowie des Diethylenglycol (für Kontroll-Ansatz) in vorbereitete Messkolben (befüllt mit Abwasserproben)



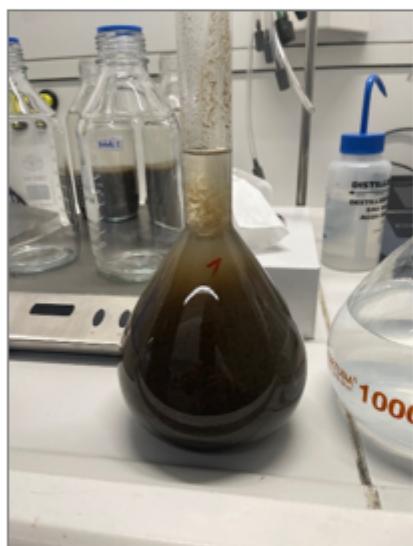
F12 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Abmessung der benötigten Menge an gespültem Belebtschlamm



F13 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Nanopur-Anlage für die Reinstwasser Herstellung
zum Auffüllen der Proben auf 1 L Endvolumen



F14 / Aufnahmeort: Labor FHNW

1 L fertig präparierte Probe in Messkolben



F15 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Umfüllen der Proben in Reaktorflaschen



F16 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Mit Proben befüllte Reaktorflaschen inkl. eine Spritze je Flasche zur vereinfachten Probenentnahme für die DOC-Analyse



F17 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Spritzen sind mit einem Partikelfilter (0,45 µm Porengröße) bestückt zur Vermeidung der Einbringung von Schwebestoffen bei der täglichen DOC-Analytik.



F18 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Rühren der Proben mit Magnetrührer, erste DOC-Messung nach Umfüllung der Proben in die Reaktorflaschen vor Start der Belüftung



F19 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Beginn der Belüftung über Gaswaschflasche zur Minimierung von Verdunstungsverlusten



F20 / Aufnahmeort: Labor FHNW

Installation AIA-Test, Magnetrührer mit kontinuierlich belüfteten Proben während sieben Tagen

Abb. 22: Fotodokumentation AIA-Test (Quelle: eigene Fotos).

Anhang 6 Tabellenkalkulation DOC-Gehalt bei Neuansatz

Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar

riag Ni 135 Carrier (Dichte: 1.21 g/cm ³), Ansatzwerte: 3.0 - 6.0 mL/L, Optimum: 5.0 mL/L					DOC Anteil	Additive	Optim.	mgDOC/L im Elektrol.	nicht analysiert
Code	C-Anteil / Molekül [%]	C-Anteil / Konz. [g/L]	Konz. [%]	Konz. [g/kg]	Konz. [g/L]	[mg/L]	[mL]	[mL/L]	

Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar

Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar

Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar

					DOC gesamt [mg/L]	nicht analysiert [mg/L]	analysiert [mg/L]
				Total DOC im Elektrolyten nach Sollkonzentration (ohne Abbauprodukte)	2'030.61	31.53	1'999.07
				Erfassung im Elektrolyten	100.0%	1.6%	98.4%

Tab 22: Tabellenkalkulation DOC-Gehalt Nickel-Glanz (Quelle: Werte aus Formulierungen in Anhang 1).

Anhang 7 Einzelsubstanzen und DOC-Gehalt Nickel-Glanz

Probe	Konz. StSp zu Ni- Elektrolyt (gem. Ni- Analyse)	Substanz	StSp	DOC	StSp	DOC	ΣDOC	ΣDOC	ΣDOC	StSp	ΣDOC	ΣDOC	Δ aus Σ DOC berechnet ③ zu DOC netto gemessen
			unbehandelt ①	gerechnet aus StSp unbehandelt ①	behandelt (nach Hydroxid- Fällung) ②	gerechnet von Substanzen aus StSp behandelt ②	gerechnet im Elektrolyten nach Neuansatz (100%* = 2030.6 mg/L)	gemessen aus StSp behandelt ②	gemessen aus ②	behandelt nach AIA- Test ③	berechnet aus ③	gemessen nach 7 d AIA ④	netto gemessen nach 7 d AIA ④
		[%]	(codiert)	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
H	1.0	PS	3.9	1.6	3.8	1.5	verdünnt auf 129.7 91.9 2.4	129.7	91.9	<BG <BG <BG <BG <BG 1.2	<BG <BG <BG <BG <BG 16.7	15.5	
		EH	0.1	0.0	0.1	0.0							
		AL	13.0	3.2	13.0	3.2							
		SA	58.0	23.8	54.5	22.3							
		BE	<BG	0.0	0.8	0.0							
		OS	6.8	3.3	6.0	2.9							
		Total	81.8	31.9	30.1	20.3							
S	3.1	PS	0.6	0.3	0.5	0.2	verdünnt auf 145.5 96.0 2.2	145.5	96.0	<BG <BG <BG <BG 1.1	<BG <BG <BG <BG 17.4	16.3	
		EH	<BG	0.0	<BG	0.0							
		AL	5.8	1.4	5.3	1.3							
		SA	34.5	14.1	35.0	14.3							
		BE	4.3	3.0	4.4	3.1							
		OS	3.6	1.8	3.3	1.6							
		Total	48.8	20.6	20.6	62.9							
W	2.8	PS	6.0	2.9	6.1	2.9	verdünnt auf 595.8 401.1 5.2	595.8	401.1	<BG 0.0059 <BG <BG 2.6	<BG 0.0019 <BG 5.2	165.2	
		EH	58.0	24.0	54.0	22.3							
		AL	15.0	3.7	15.0	3.7							
		SA	90.0	36.9	93.0	38.1							
		BE	5.0	3.5	8.3	5.8							
		OS	9.3	4.6	9.3	4.6							
		Total	183.3	75.5	77.4	56.9							

*Der DOC-Gehalt durch die zur Analyse ausgewählten Substanzen erfasst 98.4% des gesamten DOC-Gehaltes bei einem Neuansatz gemäss Betriebsanleitung (BA) unter Verwendung des Zugaben Optimums

Tab 23: Übersicht Einzelsubstanzen und DOC-Gehalt Nickel-Glanz.

Anhang 8 AIA-Test der Proben Nickel-Glanz

Ausgangslage:

Probe	Nach Neutralisation		
	pH	Leitfähigkeit [mS/cm]	DOC [mg/L]
H	7.25	5.4	129.7
S	7.34	3.1	145.4
W	7.36	8.6	595.8

Ansatz Reaktorflaschen AIA:

Nr.	Bezeichnung	Sonstiges	Abwasser [mL]	DOC theoretisch [mg/L]	Belebtschlamm [mL]
1	Blind 1				290.0
2	Blind 2				290.0
3	Kontrolle 1	Diethylenglycol	0.2	100.0	290.0
4	Kontrolle 2	Diethylenglycol	0.8	400.0	290.0
5	Probe H		690.0	90.8	290.0
6	Probe S		690.0	101.8	290.0
7	Probe W		670.0	400.0	290.0

DOC Brutto

Zeit	DOC [mg/L]							
	Blind 1	Blind 2	Mittelwert Blind	Kontrolle 1	Kontrolle 2	Probe H	Probe S	Probe W
0	9.6	9.6	9.6	109.2	422.7	101.5	105.6	410.7
1h	12.9	12.3	12.6	105.4	411.3	98.6	101.8	412.2
4h	14.1	13.9	14.0	102.0	405.9	95.8	100.0	404.4
1d	18.3	18.1	18.2	67.7	354.3	91.4	97.8	380.1
2d	23.5	21.7	22.6	31.5	228.2	80.9	96.1	351.3
4d	21.6	22.0	21.8	26.1	89.0	41.4	62.2	327.0
5d	21.7	22.9	22.3	23.0	31.1	36.3	61.6	264.6
6d	23.9	22.3	23.1	25.0	26.2	42.2	41.9	226.2
7d	24.3	24.5	24.4	23.3	23.1	41.1	46.9	189.6

DOC Netto

Zeit	DOC [mg/L]				
	Kontrolle 1	Kontrolle 2	Probe H	Probe S	Probe W
0	99.6	413.1	91.9	96.0	401.1
1h	92.8	398.7	86.0	89.2	399.6
4h	88.0	391.9	81.8	86.0	390.4
1d	49.5	336.1	73.2	79.6	361.9
2d	9.0	205.7	58.3	73.5	328.7
4d	4.3	67.2	19.6	40.4	305.2
5d	0.7	8.8	14.0	39.3	242.3
6d	1.8	3.1	19.1	18.8	203.1
7d	-1.2	-1.3	16.7	17.4	165.2

Zeit	DOC-Elimination [%]				
	Kontrolle 1	Kontrolle 2	Probe H	Probe S	Probe W
0	0	0	0	0	0
1h	7	3	6	7	0
4h	12	5	11	10	3
1d	50	19	20	17	10
2d	91	50	37	23	18
4d	96	84	79	58	24
5d	99	98	85	59	40
6d	98	99	79	80	49
7d	101	100	82	82	59

Tab. 24: Ansatz und Verlauf DOC-Abbau Nickel-Glanz.

Anhang 9 Molmassenberechnung für DOC-Gehalt aus Formulierungen

Code	Formel, Molmasse Molekül	Anteil Molmasse
Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar		

<https://www.chemie.de/tools/molmassen-rechner/>, Zugriff: 03.03.2024

Tab 25: Berechnung Molmassen Nickel-Glanz (Quelle: Webtool Molmassenrechner).

Code	Formel, Molmasse Molekül	Anteil Molmasse
Vertraulich, nur in der Version "Vertraulich" sichtbar		

<https://www.chemie.de/tools/molmassen-rechner/>, Zugriff: 08.03.2024

Tab 26: Berechnung Molmassen ZnNi (Quelle: Webtool Molmassenberechner).

Anhang 10 Vorlage Fragenkatalog Probenlieferanten

Fragenkatalog für Beurteilung der Resultate		
Firma:		
Nr.	Fragestellung	Kommentar
1	Wie gross ist das Volumen der Sparspüle in L?	
2	Wie gross ist das Volumen der Ni-Elektrolyten in L?	
3	Automat (A) oder Handanlage (H)?	
4	Durchsatz (Fläche pro Tag) an zu beschichtender Ware (Schätzung)	
5	Wie oft wird durchschnittlich die Sparspüle des Glanznickelverfahrens gewechselt?	
6	Wird die Sparspüle anhand von festgelegten Konzentrationsgrenzen gewechselt?	
7	Andere Indikatoren, welche einen Wechsel beeinflussen?	
8	Welche Spülstufen erfolgen nach dem Glanznickel	
9	Kaskadenspüle (Anzahl x)?	
10	Kreislaufwasser (K), VE-Wasser Einleitung Kaskade in Abwasservorbehandlungsanlage	
11	Sonstiges?	
12	Wird die Sparspüle intern abwassertechnisch aufbereitet oder extern entsorgt?	
13	Welches Volumen hat das Behandlungsbecken im Abwasser?	
14	Findet eine Monoschlamm-Behandlung statt oder werden Abwässer verschiedener Güte miteinander vermischt (z.B. um pH-optimal zu arbeiten)?	
15	Wie ist die technische Abfolge der Reinigungsstufen in der ARA?	
16	Welche Abwassermengen fallen monatlich an?	
17	Sonstiges	

Tab 27: Standardisierter Fragebogen (Quelle: eigene Darstellung).

Anhang 11 AIA-Test der Proben ZnNi

Ausgangslage:

Probe	ZnNi-Abwasserprobe		
	pH	Leitfähigkeit [mS/cm]	TOC [mg/L]
Vor Behandlung	6.24	25.7	k.A.
Nach Behandlung	7.18	26.2	2120.0

Ansatz Reaktorflaschen AIA:

Nr.	Bezeichnung	Abwasser [mL]	DOC theoretisch [mg/L]
1	Blind 1		
2	Kontrolle		400.0
3	TOC 400	189.0	400.0
4	TOC 100	47.0	100.0

DOC Brutto

Zeit [d]	DOC [mg/L]				
	Blind	Kontrolle	Probe ZnNi-400	Probe ZnNi-100	
0	5	405	398	100	
0.167	11	386	368	80	
1	15	335	283	76	
2	19	245	269	80	
5	21	24	295	87	
6	22	23	264	85	
7	24	23	251	88	

DOC Netto

Zeit [d]	DOC [mg/L]				
	Blind	Kontrolle	Probe ZnNi-400	Probe ZnNi-100	
0	5	399	392	94	
0.167	11	375	357	69	
1	15	320	268	60	
2	19	225	249	60	
5	21	3	274	66	
6	22	1	241	63	
7	24	-1	227	64	

DOC-Elimination

Zeit [d]	DOC [%]		
	Kontrolle	Probe ZnNi-400	Probe ZnNi-100
0	100	100	100
0.167	94	81	73
1	80	68	64
2	56	64	64
5	1	70	70
6	0	62	66
7	0	58	68

Tab 28: Ansatz und Verlauf DOC-Abbau ZnNi.

Anhang 12 Analysenwerte ZnNi mit Plausibilisierung

Nr.	Elektrolyt	Substanzen										Divisor Verdünnung	Mess- ungenauigkeit [%]	
		Zink [mg/L]	Nickel [mg/L]	EA [mg/L]	TP [mg/L]	T1 [mg/L]	T2 [mg/L]	T3 [mg/L]	T4 [mg/L]	T5 [mg/L]	DOC [mg/L]	/	Basis	
		6'000.00	1'000.00	2'000.00	15'000.00									
1	Probe ZnNi (theoretisch bei Neuansatz)	600.00	100.00	200.00	1'500.00	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	10.00	aus Nr. 1	15	
2	Probe ZnNi unbehandelt	608.80	109.50	26.00	n.a.	1'856.00	1'077.00	4'789.00	2'631.00	2'747.00	k.A.	10.00	aus Nr. 1	15
3	Probe ZnNi vorbehandelt	1.01	1.97	16.00	n.a.	147.00	48.00	16.00	320.00	215.00	2'120.00	10.00	aus Nr. 1	60
4	Probe vorbehandelt verdünnt für AIA-100	0.05	0.09	0.75	n.a.	6.93	2.26	0.75	15.09	10.14	100.00	21.20	aus Nr. 3	
5	Probe vorbehandelt verdünnt für AIA-400	0.19	0.37	3.02	n.a.	27.74	9.06	3.02	60.38	40.57	400.00	5.30	aus Nr. 3	
6	Probe vorbehandelt nach AIA-100	k.A.	k.A.	11.00	n.a.	11.00	17.00	64.00	20.00	66.00	64.00	n.a.	n.a.	y
7	Probe vorbehandelt nach AIA-400	k.A.	k.A.	13.00	n.a.	13.00	15.00	27.00	20.00	71.00	227.00	n.a.	n.a.	z

Legende:

- Theoretisch errechnet infolge Verdünnung
- gemessen mit unbekannter Messgenauigkeit (y, z). Mögliche Umlagerungseffekte und Verunreinigungen bei der biologischen Behandlung sind nicht bekannt.
- Folglich können die vorliegenden Messwerte dieser Methode nicht zur Auswertung verwendet werden.

k.A.: keine Angaben

n.a.: nicht anwendbar

Tab 29: Plausibilisierung Analysenwerte ZnNi.

Anhang 13 Heatmap als Technologievergleich

	Microfiltration	Nanofiltration / Reverse osmosis	Membrane Reactors	Biological	Sand Filtration	Activated Carbon	Powdered Activated Carbon	Ozonation	UV based Oxidation	Plasma Based Oxidation	ELOX	UV disinfection	NBS: wetland	NBS: ponds/lagoon	NBS: Soil infiltration	
Micropollutant removal efficiency: towards organic compounds	1.5	8.5	6.0	3.0	5.0	6.0	7.0	6.0	6.0	3.0	5.0	2.0	3.0	5.3	5.0	5.7
Micropollutant removal efficiency: toward particles compounds	8.0	9.5	8.0	5.0	2.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	4.3	3.0	5.0
Micropollutant removal efficiency: toward microrganisms	7.0	8.5	7.0	2.0	2.0	2.0	8.0	9.0	5.0	6.0	9.0	7.0	4.3	5.3	6.3	
Nutrients removal efficiency	2.5	8.0	7.5	3.0	1.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	3.0	6.0	6.5	5.5
Cost: CAPEX performance	4.0	8.0	6.5	8.0	3.0	8.0	6.0	4.0	10.0	9.0	2.0	2.0	5.0	4.0	4.0	
Cost: OPEX performance	4.0	9.0	6.5	2.0	6.0	3.0	4.0	7.0	10.0	8.0	3.0	3.0	4.5	3.0	2.5	
Cost: Economy of scale	3.0	6.5	7.0	5.0	3.0	5.0	6.0	4.0	4.0	5.0	3.0	3.0	4.5	4.5	3.5	
Robustness of technology performance	7.5	5.0	7.0	6.0	6.0	5.0	5.0	3.0	5.0	5.0	8.0	3.0	7.0	9.0	7.0	
Energy efficiency	7.0	2.5	4.5	9.0	9.0	9.0	5.0	4.0	1.0	2.0	9.0	10.0	9.0	9.0	10.0	
Direct greenhouse gases emission performance	9.0	9.0	4.5	8.0	9.0	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	5.0	3.5	7.0	
Space occupation	8.5	7.5	6.0	6.0	8.0	6.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.0	1.5	2.5	1.5	
A priori social acceptance potential	6.5	5.0	5.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	4.0	7.0	10.0	9.0	8.5	8.0	8.0	
Green chemistry	5.0	3.0	6.0	10.0	7.0	7.0	8.0	5.0	7.0	7.0	7.0	3.0	6.5	7.0	7.5	
Undesirable waste production	3.5	6.0	5.0	2.0	7.0	3.0	4.0	2.0	8.0	7.0	1.0	6.0	5.0	4.0	1.5	
Safety aspects of the technology	2.5	4.5	3.0	1.0	2.0	1.0	4.0	3.0	8.0	6.0	2.0	4.0	1.5	2.0	2.0	
Other benefits: N recovery	2.0	4.5	3.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.5	2.5	0.5	
Other benefits: P recovery	2.5	5.0	4.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.5	2.5	0.5	
Other benefits: Carbon Recovery	2.5	2.5	5.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	7.5	2.5	0.5	
Other benefits: Biodiversity, aesthetic value, air purification	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	8.0	7.0	4.5	
Other benefits: High Value Products	1.0	4.0	2.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0	1.0	2.0	2.5	0.5	

Abb. 23: Heatmap für den relativen Vergleich von Technologien für weitergehende Behandlungen zur Aufrüstung von KA (Quelle: Abily et al. 2023).

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig verfasst wurde, ich keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel – insbesondere keine im Literaturverzeichnis nicht benannten Internet-Quellen – benutzt habe und die Arbeit von mir vorher nicht in einem anderen Prüfungsverfahren eingereicht wurde. Die Stellen meiner Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, habe ich unter Angabe der Quelle als Zitat kenntlich gemacht. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der elektronisch übermittelten Version.

Steckborn, den 28. Mai 2024



(Unterschrift)

Mit der Weitergabe meiner Masterthesis durch die Universität Koblenz an Dritte (z.B. Bibliotheken, Behörden, Unternehmen, interessierte Privatpersonen) erkläre ich mich nicht einverstanden.

Steckborn, den 28. Mai 2024



(Unterschrift)