

Aus: **Stand der Abwassertechnik in verschiedenen Branchen**

Umweltbundesamt 1995, Texte 72/95

Das Gesamtdokument kann bei Vorauszahlung von 20,-- DM durch Banküberweisung, Konto Nummer 432765-104 bei der Postbank Berlin (BLZ 10010010) bezogen werden bei:

Fa. Werbung und Vertrieb
Ahornstraße 1-2
10787 Berlin

7. Abwasserbehandlung in der Druckindustrie

7.1 Allgemeines

Die Palette der in Deutschland hergestellten Druckerzeugnisse reicht von Zeitungen, Zeitschriften, Büchern, Geschäftspapieren, Werbematerialien bis hin zu Verpackungen. Das eigentliche Drucken ist ein *Vervielfältigungsverfahren*, bei dem Druckfarbe mithilfe einer Druckform auf einen Bedruckstoff, wie z.B. Papier oder Kunststoffolie, aufgetragen wird. Die Druckindustrie ist durch eine heterogene Struktur vom Ein-Personen-Betrieb bis zum Großbetrieb mit über 1.000 Beschäftigten gekennzeichnet. Der überwiegende Teil der Druckereien sind Indirekteinleiter.

Die in der Druckerei ausgeführten Arbeiten sind schematisch in **Abbildung 7.1-1** dargestellt. Sie umfassen im Wesentlichen die Herstellung von Kopiervorlagen und Druckformen, das Drucken sowie die Druckweiterverarbeitung. Als Kopiervorlagen werden spezielle fotografische Aufnahmen des zu druckenden Bildes bezeichnet.

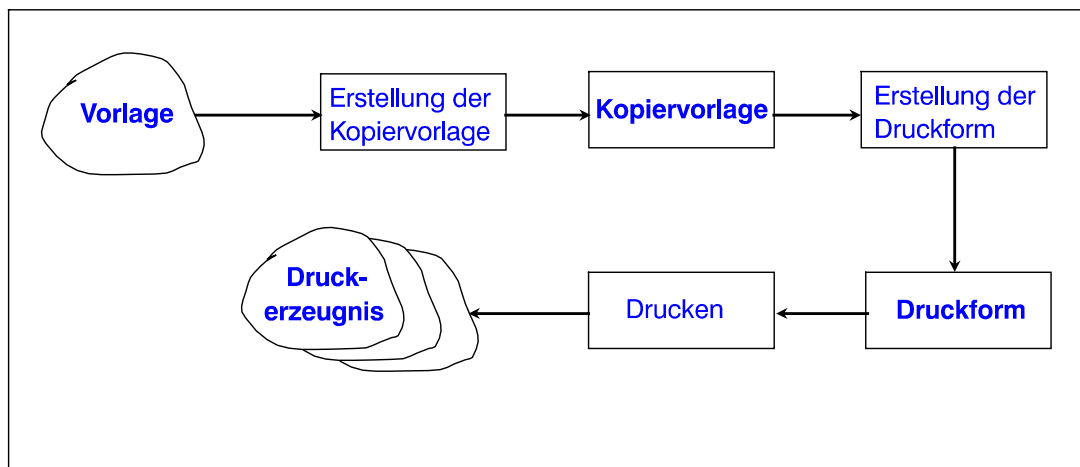


Abbildung 7.1-1: Arbeitsgang in Druckereien bis zum Druckerzeugnis [1]

Von der Kopiervorlage wird das Druckbild auf die Druckform übertragen und durch Materialverarbeitung (Aufbau, Abbau, Verformung oder Oberflächenpräparation) fixiert. Unter Druckweiterverarbeitung fällt z.B. das Schneiden, das Kleben oder das Binden des Druckerzeugnisses.

Bei der Herstellung der breiten Produktpalette kommen unterschiedliche Druckverfahren zur Anwendung. Die Druckverfahren erfordern verschiedenartige Druckformen und unterscheiden sich somit in der Art der Farbübertragung. Sie können wie folgt eingeteilt werden:

Flachdruck (z.B. Offsetdruckverfahren): Die Oberfläche der Druckform weist praktisch keine Höhenunterschiede auf. Die Farbübertragung erfolgt durch die unterschiedliche Benetzungseigenschaften der Druckerzeugnisse.

Hochdruckverfahren: Die Oberfläche der Druckform weist Höhenunterschiede auf, wobei die druckenden Stellen hoch liegen (z.B. Buchdruck, Zeitungsdruck, Flexodruck).

Tiefdruckverfahren: Die Oberfläche der Druckform weist ebenfalls Höhenunterschiede auf, wobei die druckenden Stellen vertieft sind.

Durchdruck (z.B. Siebdruckverfahren): Die Oberfläche der Druckform ist teilweise als Sieb ausgebildet. Die Farbübertragung erfolgt durch Transport durch die Druckform.

7.2 Produktionsverfahren und Abwasseranfallstellen

7.2.1 Herstellung der Kopiervorlagen

Im Allgemeinen erfolgt die Herstellung der Kopiervorlagen bei allen Druckverfahren in ähnlicher Weise, sodass bei diesem Produktionsschritt in etwa gleiches Abwasser anfällt.

Die Kopiervorlagen bestehen meistens aus einem fotografischen Schwarz/Weiß-Film. Die geeigneten Filmvorlagen zum Druck eines Bildes werden in der Branche als Reprovorlagen bezeichnet. Bei der Erstellung von reproduzierbaren Vorlagen dominiert heute der Fotosatz. Die Verarbeitung der fotografischen Filme erfolgt in der Entwicklungsmaschine. Die in ihr ablaufenden Vorgänge sind schematisch in **Abbildung 7.2.1-1** dargestellt.

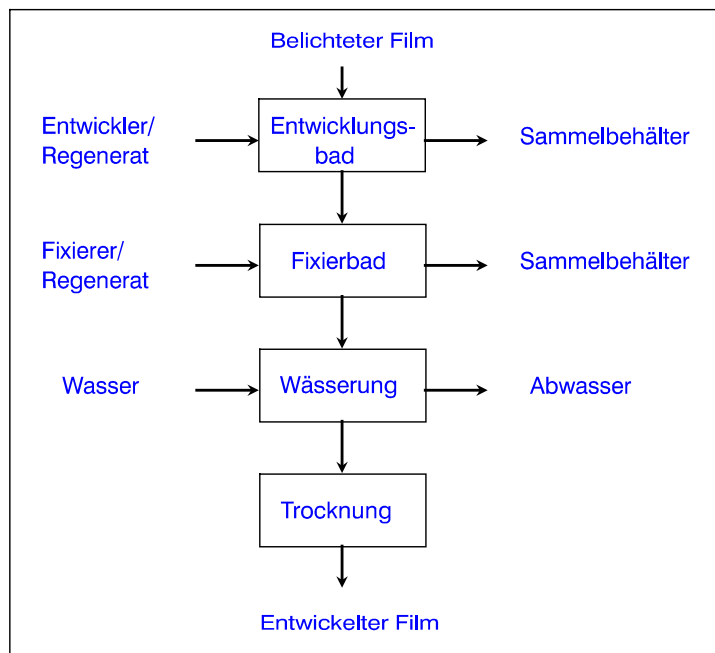


Abbildung 7.2.1-1: Schematische Darstellung einer Entwicklungsmaschine [2]

Die wesentlichen Abwässer bei der Reproduktion fallen beim Spülen, nach dem Entwickeln und dem Fixieren sowie beim Korrekturbad zur Einstellung der Kontraste an. Die Abwassermengen sind insgesamt in der Regel gering bis sehr gering.

Die *Entwicklungsbäder* enthalten vor allem starke organische Reduktionsmittel, wie mehrwertige Phenole, deren Amine und ihre Derivate sowie Alkalien und Kalium- bzw. Natriumsulfit. Ihr pH-Wert liegt meist zwischen 10 und 12. Bei der Verarbeitung von Schwarz/Weiß-Filmen wird in jedem Fall Hydrochinon verwendet. Dadurch kann es zur Bildung von Oxidationsprodukten des Hydrochinons (Chinon) und des Natriumsulfits (Natriumsulfat) sowie zum Reaktionsprodukt von Chinon und Natriumsulfit (Hydrochinon-Monosulfat) kommen. Außerdem reichern sich die Bäder mit Bestandteilen der Fotoemulsion wie Bromid, Gelatine und organischen Sensibilisatoren an [2]. **Tabelle 7.2.1-1** gibt Auskunft über Konzentrationen verschiedener Parameter im Entwicklungsbad von Schwarz/Weiß-Filmen. Hervorzuheben ist hier der Wert für Chrom von über 0,2 mg/l.

Tabelle 7.2.1-1: Konzentrationen verschiedener Parameter in mg/l im Entwicklungsbad von Schwarz/Weiß-Filmen [1]

As	0,001	AOX	<1,00
Pb	0,003	1.1.1 Trichlorethan	0,0119
Cd	0,0014	Trichlorethen	<0,0001
Cr	0,220	Tetrachlorethen	<0,0001
Cu	0,019	Trichlormethan	<0,0001
Ni	0,038	Freies Chlor	n.n.
Hg	0,0008		

In den *Fixierbädern* werden die nicht zum Bildaufbau benötigten Silberhalogenide in nicht lösliche Thiosulfatkomplexe umgewandelt. Dabei können die Konzentrationen des entstehenden Natriumthiosulfat bis zu 200-250 g/l und die des Silbers, je nach Ausnutzung des Fixierbades, bis zu 7 g/l betragen. Ferner bilden sich Natriumsulfit (ca. 10 g/l), Schwefeldioxid als Zersetzungsprodukt sowie Sulfat als Oxidationsprodukt [2].

Durch die Benutzung von *Bleichbädern* gelangen Kaliumhexacyanoferrat-II und -III, Eisen-EDTA-Komplexe (Ammoniumsalz) sowie Bromid in das Abwasser [2].

Bei der *Wässerung* fallen ca. 5 l/min Spül- und Waschwasser an. Die Konzentrationen können bei Einfachspülung bis zu 10 % der Konzentrationen der Behandlungsbäder betragen, wobei dieser Wert stark von den getroffenen Maßnahmen zur Zurückhaltung der Badverschleppungen abhängig ist (z.B. Einsatz von Abstreifern oder Absaugeinrichtungen). **Tabelle 7.2.1-2** zeigt Konzentrationsbereiche verschiedener Parameter im Waschwasser bei der Entwicklung von Schwarz/Weiß-Filmen.

Tabelle 7.2.1-2: Waschwasserablaufkonzentrationen in mg/l bei der Entwicklung von Schwarz/Weiß-Filmen [1]

As	bis 0,001	AOX	<0,010-0,051
Pb	<0,001-0,004	1.1.1 Trichlorethan	<0,0001-0,0042
Cd	<0,0005	Trichlorethen	<0,0001
Cr	0,001-0,010	Tetrachlorethen	<0,0001
Cu	0,020-0,026	Trichlormethan	<0,0001
Ni	0,001-0,002	Freies Chlor	n.n.
Hg	<0,0002-0,0022	Ag	bis 10

7.2.2 Offsetdruckverfahren

Das Offsetdruckverfahren ist heute das am häufigsten eingesetzte Druckverfahren und wird neben der Herstellung von Büchern, Zeitungen, Zeitschriften und Werbeträgersachen mit Text und Bildern im Verpackungsdruck zum Bedrucken von Papier, Karton und Blechen eingesetzt.

Zur Herstellung der Druckform wird das Druckbild fotochemisch von der Kopiervorlage auf die Druckplatte übertragen. Beim Druckvorgang nehmen die nichtdruckenden Stellen durch eine spezielle farbabstoßende Präparation keine Druckfarbe an.

Das früher übliche und abwasserbelastende Selbstaufragen der lichtempfindlichen Schicht auf die Druckplatte wird heute weitgehend durch die Verwendung *vorbeschichteter Platten* verdrängt, wobei zwischen *Monometalldruckplatten* aus Aluminium und *Mehrmetalldruckplatten* aus z.B. Kupfer/Zink oder Aluminium/Kupfer/Zink unterschieden wird. Überwiegend wird in den Druckereien der Einsatz der weniger abwasserbelastenden Monometalldruckplatten praktiziert.

7.2.2.1 Einsatz von Monometalldruckplatten

In **Abbildung 7.2.2.1-1** ist die Herstellung einer Druckform bei Verwendung einer vorbeschichteten Monometalldruckplatte aus Aluminium schematisch dargestellt. Auf dieser Platte befindet sich eine dünne, lichtempfindliche Lackschicht. Der Entwickler löst die durch die Kopiervorlage unbelichtet gebliebene Schicht ab. Anschließend wird die Platte fixiert und mit

Wasser abgespült. Nach einer Gummierung kann die fertige Druckform zum Drucken verwendet werden.

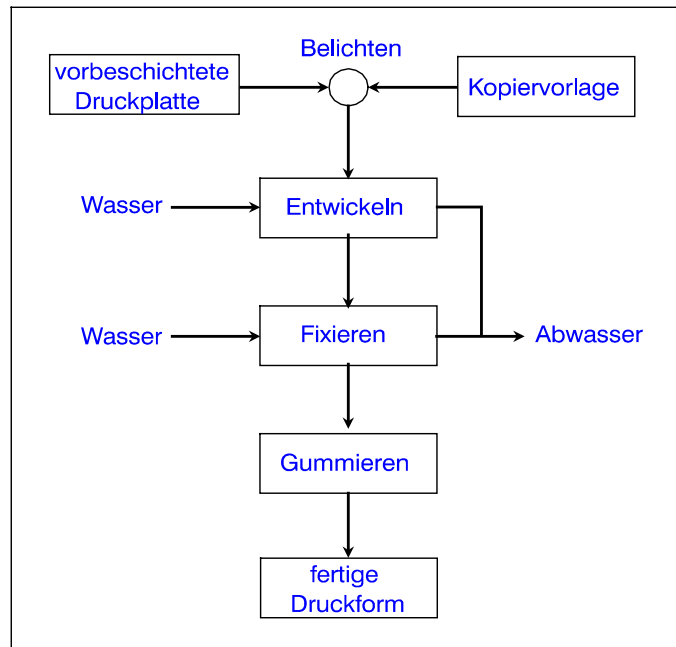


Abbildung 7.2.2.1-1: Offsetdruckform-Herstellung mit Monometalldruckplatten [1]

Zur Anfertigung von Einzelstücken und in kleineren Druckereien werden die Platten üblicherweise von Hand in Schalen entwickelt. In größeren Druckereien kommen in der Regel Entwicklungsmaschinen zum Einsatz. Bei der Handentwicklung wird die belichtete Druckform nacheinander mit Entwickler und Fixierer behandelt und jeweils mit Wasser abgespült. Für eine Plattenentwicklung der Größe DIN A3 werden ca. 10 l Wasser benötigt. Bei maximal 6 entwickelte Platten in der Stunde ergibt sich eine Abwassermenge von 60 l/h [1].

Die Entwicklerlösungen weisen hohe CSB-Werte auf, reagieren schwach- bis stärker alkalisch (bis pH 11,5 - 13,5) und können bei den vorwiegend eingesetzten Aluminium-platten gelöstes Aluminium enthalten [2]. Die **Tabellen 7.2.2.1-1** und **7.2.2.1-2** zeigen die Konzentrationsbereiche verschiedener Parameter im Gesamtabwasser der Offsetdruckform-Herstellung bei Hand- bzw. Maschinenentwicklung [1].

Tabelle 7.2.2.1-1: Konzentrationen verschiedener Parameter in mg/l im Gesamtabwasser bei der Offsetdruckform-Herstellung (Handentwicklung) [1]

As	<0,001	AOX	0,054-<2,50
Pb	0,013-0,090	1.1.1 Trichlorethan	<0,0001
Cd	0,0009-0,0011	Trichlorethen	<0,0001-0,0347
Cr	0,005-0,014	Tetrachlorethen	<0,0001-0,0260
Cu	0,110-0,610	Trichlormethan	<0,0001-0,0023
Ni	0,003-0,425	Freies Chlor	n.n.
Hg	<0,0002-0,0005		

Tabelle 7.2.2.1-2: Konzentrationen verschiedener Parameter in mg/l im Gesamtabwasser bei der Offsetdruckform-Herstellung (Maschinenentwicklung) [1]

As	<0,001	AOX	0,025
Pb	<0,001	1.1.1 Trichlorethan	0,0003
Cd	<0,0005	Trichlorethen	<0,0001
Cr	<0,001	Tetrachlorethen	0,0001
Cu	0,007	Trichlormethan	0,0016
Ni	<0,001	Freies Chlor	n.n.
Hg	0,0007		

Der Vergleich der **Tabellen 7.2.2.1-1** und **7.2.2.1-2** verdeutlicht, dass insgesamt die Abwasserkonzentrationen bei der Maschinenentwicklung gegenüber der Handentwicklung deutlich geringer sind. Bei der Handentwicklung fallen die teilweise sehr großen Konzentrationsbereiche auf. Zu beachten sind die hohen Konzentrationen von Kupfer (> 0,6 mg/l), Nickel (> 0,4 mg/l) und AOX (bis 2,5 mg/l).

7.2.2.2 Einsatz von Mehrmetalldruckplatten

Abbildung 7.2.2.2-1 zeigt schematisch die Herstellung einer Druckform bei Verwendung einer Mehrmetalldruckplatte aus z.B. Aluminium/Kupfer/Zink.

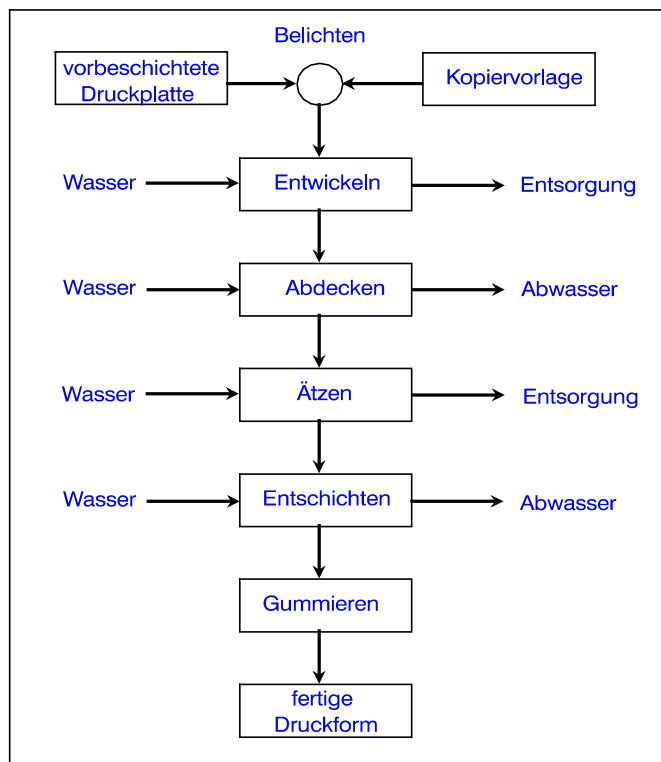


Abbildung 7.2.2.2-1: Offsetdruckform-Herstellung mit Mehrmetalldruckplatten [1]

Die vorbeschichtete Platte wird mithilfe einer Kopiervorlage belichtet und in einem Entwicklerbad behandelt und abgespült. Auf das Auftragen von Abdeckmitteln folgt die Ätzung der Metalloberfläche in einem Säurebad (schwefelsaure Lösung). Nach dem erneuten Abspülen der Platte mit Wasser wird die Schicht, die ursprünglich als Schablone diente, durch eine $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung entfernt. Ein dünner Gummiauftrag schützt die druckfertige Platte vor Oxidation. Pro Plattenentwicklung werden ca. 10 l Wasser benötigt. Bei maximal 15 entwickelten Platten in der Stunde ergibt sich ein Abwasserabfluss von 150 l/h [1]. Die Abwässer aus der Entwicklung und Ätzung können gesammelt und als Sonderabfall entsorgt werden.

Die **Tabellen 7.2.2.2-1** bzw. **7.2.2.2-2** zeigen Schadstoffkonzentrationen im Spülabwasser der Abdeckung bzw. der Entschichtung. Bei der Bearbeitung von Mehrmetallplatten fallen Abwässer an, die gelöste Schwermetalle entsprechend der Schichten der Platten enthalten. Somit lassen sich die erhöhten Kupferkonzentrationen von nahezu 0,2 mg/l erklären.

Tabelle 7.2.2.2-1: Konzentrationen verschiedener Parameter in mg/l im Spülabwasser der Abdeckung [1]

As	<0,001	AOX	0,012
Pb	0,002	1.1.1 Trichlorethan	<0,0001
Cd	<0,0005	Trichlorethen	0,0014
Cr	0,011	Tetrachlorethen	<0,0001
Cu	0,110	Trichlormethan	<0,0001
Ni	0,005	Freies Chlor	n.n.
Hg	0,0008		

Tabelle 7.2.2.2-2: Konzentrationen verschiedener Parameter in mg/l im Spülabwasser der Entschichtung [1]

As	<0,001	AOX	0,020
Pb	0,002	1.1.1 Trichlorethan	0,0003
Cd	<0,0005	Trichlorethen	0,0020
Cr	0,008	Tetrachlorethen	0,0007
Cu	0,190	Trichlormethan	<0,0001
Ni	0,061	Freies Chlor	n.n.
Hg	0,0003		

7.2.2.3 Druckvorgang

Der Druckvorgang selbst steht nicht in Verbindung mit einer Abwasserableitung. Jedoch fallen Abwässer bei den Reinigungs- und Wartungsarbeiten der Druckmaschinen an.

An den Wischwalzen der Druckmaschinen sammelt sich mit der Zeit Druckfarbe an. Zur Reinigung werden diese Walzen aus ihren Lagern genommen und mit Netzmitteln, Wasser sowie teilweise auch mit Lösemitteln von Hand oder in Walzenreinigungsmaschinen behandelt. Für Textil-Feuchtwalzen werden z.B. Tensidlösungen, Benzin und CKW als Reinigungsmittel eingesetzt. Bei Gummiwalzen kommen Benzin und Waschmittel auf Basis pflanzlicher Öle zum Einsatz. Bei Verwendung von Wasser bzw. wässrigen Lösungen entsteht ein CSB-belastetes, schwach alkalisch reagierendes Abwasser. Eine Walzenreinigungsmaschine fasst ca. 10 bis 20 l Reinigungslösung.

Weitere Abwässer fallen durch das Entleeren und Reinigen der Feuchtmittelbehälter an. Als Feuchtmittel werden Alkoholgemische eingesetzt. Das Entleeren der Feuchtmittelbehälter mit bis zu 120 l Inhalt erfolgt ca. alle zwei Wochen [1, 2].

Die **Tabellen 7.2.2.3-1** und **7.2.2.3-2** zeigen die Konzentrationswerte verschiedener Parameter im Walzenreinigungswasser sowie im Feuchtmittel. Auffallend hoch sind im Walzenreinigungswasser die Kupfer- (nahezu 0,5 mg/l) und Tetrachlorethenkonzentrationen (nahezu 0,3 mg/l). Diese werden im Feuchtmittel noch überschritten. Auch für Nickel und AOX sind hohe Konzentrationen ausgewiesen.

Tabelle 7.2.2.3-1: Konzentrationen verschiedener Parameter in mg/l im Walzenreinigungswasser [1]

As	<0,001	AOX	0,054-0,315
Pb	0,029-0,039	1.1.1 Trichlorethan	<0,0001-0,0005
Cd	<0,0005-0,0045	Trichlorethen	0,0165-0,0282
Cr	0,002-0,008	Tetrachlorethen	0,0016-0,283
Cu	0,220-0,480	Trichlormethan	<0,0001-0,0062
Ni	0,004-0,007	Freies Chlor	n.n.
Hg	<0,0002-0,0005		

Tabelle 7.2.2.3-2: Konzentrationen verschiedener Parameter in mg/l im Feuchtmittel [1]

As	<0,001	AOX	1,30-4,2
Pb	0,010-0,037	1.1.1 Trichlorethan	0,0009-0,0046
Cd	0,0010-0,0024	Trichlorethen	0,0257-0,0562
Cr	0,008-0,130	Tetrachlorethen	0,0025-0,287
Cu	1,41-2,52	Trichlormethan	<0,0001-0,0012
Ni	0,275-0,750	Freies Chlor	n.n.
Hg	0,001-0,003		

7.2.2.4 Druckweiterverarbeitung

Das Druckerzeugnis wird weiterverarbeitet, um die vom Kunden erwarteten Gebrauchseigenschaften zu erhalten. Als Hilfsstoffe kommen beispielsweise Lacke, Folien und Kleber zum Einsatz. Im Allgemeinen entsteht bei der Druckweiterverarbeitung kein produktspezifisches Abwasser.

7.2.3 Hochdruckverfahren

Der Anwendungsbereich des Hochdruckverfahrens liegt heute beispielsweise bei Tageszeitungen, Postkarten, Briefköpfen, Visitenkarten sowie Eindrucken in Zeitschriften und Kalendern. Zu den Hochdruckverfahren zählt der Buchdruck, der Zeitungshochdruck und der Flexodruck.

7.2.3.1 Druckform- bzw. Klischee-Ätzverfahren

Zur Herstellung einer Druckform wird heute noch vereinzelt das *Druckform- bzw. Klischee-Ätzverfahren* angewandt. Bei diesem Verfahren werden Zink- bzw. Magnesiumplatten verwendet, die mit einer chromathaltigen Kopierschicht belegt sind. Nach dem Belichten der Platten erfolgt in der Regel die Entwicklung mit Alkohol und das anschließende Ätzen mit verdünnter Salpetersäure. Um den Angriff auf die durch das Ätzen entstandenen senkrechten Wände zu verhindern, werden der Salpetersäure abwasser-belastende Ätzinhibitoren, so genannte *Flankenschutzmittel*, hinzugefügt.

Das Abwasser, das sich aus den Ätzlösungen und den Spülwässern der Ätzmaschinen zusammensetzt, ist mit relativ hohen Konzentrationen an Salpetersäure, Zink und den ölartigen Verbindungen der Flankenschutzmittel verunreinigt und muss einer entsprechenden Abwasserreinigung zugeführt werden [2].

7.2.3.2 Fotopolymer-Verfahren

Überwiegend kommen heute die *Fotopolymerverfahren* zum Einsatz. Dadurch werden die früher üblichen Zink- und Magnesiumklischees durch Kunststoffklischees, die mit einer polymerisierbaren Schicht belegt sind, ersetzt. Durch Einwirkung von Licht mit hohem UV-Anteil wird eine schnelle Polymerisation der Klischees ausgelöst. Die vom Licht getroffenen Stellen härten aus, während die nicht belichteten Stellen weich bleiben und anschließend entfernt werden. Folgende Verfahren zur Entwicklung, d.h. zur Entfernung der unbelichteten Stellen, kommen zur Anwendung:

- Auswaschverfahren mit organischen Lösungsmitteln
- Auswaschverfahren mit Wasser-Alkohol-Gemischen (Verhältnis ca. 2:8)
- Auswaschverfahren mit Wasser oder wässrigen Lösungen
- Ausblasverfahren (Entwicklung ohne Flüssigkeit)

Das Ausblasverfahren arbeitet ohne Chemikalieneinsatz und verursacht kein Abwasser. Auch die Auswaschverfahren mit organischen Lösungsmitteln und mit Wasser-Alkohol-Gemischen verursachen normalerweise kein Abwasser, da die Verarbeitungsmaschinen mit Einrichtungen zur Regeneration und Kreislaufführung des Auswaschmittels ausgerüstet sind. Lediglich bei wässrigen Auswaschverfahren fällt Abwasser an, das zwar CSB, aber ansonsten keine gefährlichen Inhaltsstoffe enthält. Bei der Auswaschung mit Per/Butanol ist eine Nachbehandlung erforderlich. Die Konzentrate und Spülwässer zeichnen sich durch hohe AOX- und Halogenkonzentrationen aus.

7.2.3.3 Flexodruckereien

Das in Flexodruckereien durch Reinigung der Zylinder, Farbwannen und Geräte anfallende Abwasser besteht aus einem emulsionsartigen, relativ stabilen Gemisch aus Netzmitteln,

Tensiden, Pigmenten, Farbstoffen und Bindemitteln mit einem CSB-Wert von über 8.000 mg/l [3]. Die unregelmäßigen Waschzyklen verursachen stark schwankende Verschmutzungsgrade des Abwassers. Neben dem CSB sind aus abwasser-technischer Sicht auch die absetzbaren Stoffe sowie die Schwermetalle, insbesondere Kupfer und Chrom, von Bedeutung. Insgesamt ist die Abwasserbehandlung bei der Verwendung wasserverdünnter Druckfarben problematischer als die Lösemittelrückgewinnung aus dem Abwasser.

7.2.4 Tiefdruckverfahren

Der moderne *Rakeltiefdruck* gilt als eines für höchste Auflagen geeignetes Druckverfahren. Die wichtigsten Anwendungsbereiche sind illustrierte Zeitschriften, Versandhauskataloge, Prospekte, Textilien, Verpackungen sowie Wertpapiere, wie z.B. Banknoten, Aktien und Briefmarken. Für die verschiedenartigsten Bedruckstoffe und Gebrauchseigenschaften kommen jeweils Spezialfarben zum Einsatz.

Die Druckform beim Tiefdruckverfahren besteht in der Regel aus einem verkupferten Stahlzylinder, der für besondere Qualitätsanforderungen bzw. hohe Auflagen zusätzlich galvanisch verchromt wird. Nach dem Drucken kann die bildtragende Kupferschicht abgefräst, durch neues Kupfer galvanisch ersetzt und anschließend wieder zu einer neuen Druckform bearbeitet werden. Das mechanische Abtragen der bildtragenden Kupferschicht kann durch eine chemische Entkupferung mit einem Spezialelektrolyten ersetzt werden, wenn zuvor auf den Tiefdruckzylinder an Stelle des Grundkupfers eine chemisch resistente Nickel-Basissschicht (Barrierschicht) mit Sperrfunktion gegen das Kupferätzmittel aufgetragen wurde. Bei der Verkupferung und Verchromung der Druckzylinder fallen metallhaltige Spülabwässer an.

Zur Herstellung der eigentlichen Druckform lassen sich zwei Verfahren anwenden. Bei der *klassischen Methode* wird üblicherweise eine mit Kaliumdichromat sensibilisierte eisenoxidhaltige Gelantineschicht auf die Kupferschicht des Druckzylinders aufgetragen. Anschließend wird das zu druckende Bild von der Kopiervorlage aufbelichtet. Die für den Druck nicht benötigten Flächen werden durch Asphaltlack geschützt. Darauf folgt das Ätzen mit Eisen-III-chlorid und schließlich das Ablösen der unbelichteten Gelantineanteile mit heißem Wasser sowie das Entfernen des Asphaltlackes mit Toluol. Die anfallenden Abwässer beinhalten die eingesetzten Chemikalien sowie ausgelöste Schwermetalle.

Die klassische Methode wird zunehmend durch die *abwasserfreie Zylindergravur* verdrängt. Bei diesem Verfahren wird über eine fotografisch hergestellte Vorlage die Oberfläche des rotierenden Druckzylinders durch einen elektronisch gesteuerten Stichel graviert.

Zur Korrektur werden die zu gering vertieften Druckformstellen mit unterschiedlich konzentrierten Eisen-III-chloridlösungen nachgeätzt (Pluskorrektur). Zu tief geätzte Stellen werden galvanisch vernickelt und nachverkupfert (Minuskorrektur). Das bei der Korrektur der Druckformstellen entstehende Abwasser kann mit Reinigungsmitteln, Farben, Asphaltlack, Ätzmitteln, Lösungsmitteln sowie Schwermetallen belastet sein.

Die beim Tiefdruck verwendeten dünnflüssigen Druckfarben enthalten leichtflüchtige Lösemittel wie Toluol und Xylol. Nach dem Drucken verdampft ein Großteil des Lösemittels und gelangt in die Abluft. Es ist daher erforderlich, die Lösemittel mithilfe eines Aktivkohlefilters zu adsorbieren [2].

7.2.5 Durchdruckverfahren (Siebdruckverfahren)

Mit dem Siebdruckverfahren werden vor allem spezielle Materialien, wie Kunststoffe, Glas, Holz, aber auch Textilien bedruckt. Die Druckform besteht aus einem Rahmen, auf dem ein engmaschiges Gewebe (Siebgewebe) aus Metall-, Textil- oder Kunststoffäden straff gespannt ist. Durch die Belichtung und Entwicklung des fotosensibel beschichteten Gewebes werden dessen Maschenzwischenräume an den nicht druckenden Stellen bildgemäß abgedichtet, sodass beim Aufstreichen von Druckfarbe mit einem Rakel diese nur an frei gebliebenen Flächen durchgedrückt und auf den Bedruckstoff übertragen wird.

Der Druckformherstellung geht in der Regel das Aufbereiten ausgedruckter Siebe zur Wiederverwendung voraus. Mögliche Abwasserinhaltsstoffe durch die Siebreinigung sind Lösemittel wie Aromate, Ketone oder Ester. Zum Entfetten bzw. Neutralisieren wird Natronlauge oder Trinatriumphosphat bzw. Essigsäure verwendet. Das Härten der Kopierschicht erfolgt mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton oder Cyclohexanon. Durch die Vorbehandlung vor dem Beschichten, dem Entwickeln und dem anschließenden Entschichten können u.a. Kresol-, phenol- und phosphorsäurehaltige Lösungen, Polyvinyl-Dispersionen, Kaliumpermanganat, Kaliumhydrogensulfit, Perjodat, starke Laugen, Farbreste, Lösemittel, Ätzmittel, Oxidationsmittel, Reduktionsmittel sowie Spiritus in das Abwasser gelangen [2].

Typisch für Siebdruckereien sind die relativ geringen Abwasserströme (ca. 1-3 m³/Tag), für die jedoch in der Regel ein hoher CSB charakteristisch ist.

7.3 Abwasservorbehandlung und -entsorgung

7.3.1 Herstellung von Kopiervorlagen

In den meisten Betrieben werden die ausgenutzten Entwicklungsbäder in den Kanal entleert, während die verbrauchten Fixierbadlösungen gesammelt und zur Silberrückgewinnung abgegeben werden. Sofern die gesetzlichen Vorgaben eingehalten werden (im Wesentlichen der Silber-Grenzwert), ist eine indirekte Einleitung der Spülwässer aus dem Reprobereich möglich [1, 4].

7.3.2 Offsetdruckverfahren

Im Kleinoffsetbereich werden ausgearbeitete Lösungen, wie Tonerflüssigkeit und Aktivator (Silbersalzaktivierung), gesammelt und als Sonderabfall abgegeben.

Die bei der Verwendung von Mehrmetallplatten anfallenden schwermetallhaltigen Abwässer müssen als Sonderabfall entsorgt oder in einer Chargenanlage zur Elimination der Metalle behandelt werden.

Die Behandlung der Entwicklerlösungen erfordert den Einsatz enormer Mengen an Fällungs- und Flockungschemikalien. Als Alternative kommt auch die Entsorgung als Sonderabfall infrage. Bei Verwendung von Aluminiumplatten kann das Spülabwasser in der Regel unbehandelt eingeleitet werden. Die modernen wässrigen Negativentwickler haben eine so hohe Standzeit, dass letztlich die Viskositätserhöhung durch die abgelöste Schicht einen Entwicklerwechsel erforderlich macht. Eine Regeneration dieser Entwickler ist daher weder nötig noch nutzbringend.

Bei den Abwässern aus der Reinigung der Druckmaschinen ist zur Vorbehandlung in der Regel eine mechanische Abtrennung der Farbreste (Filter) ausreichend, sofern sichergestellt ist, dass keine anderen gefährlichen Stoffe in dieses Abwasser gelangen. Bei Verwendung von Benzin

muss ein Leichtstoffabscheider zwischengeschaltet und auf gleichzeitigen Einsatz von Tensiden verzichtet werden [1, 2].

7.3.3 Hochdruckverfahren

Das CSB-haltige Abwasser aus der Auswaschung der nichtbelichteten Anteile kann in der Regel ohne Vorbehandlung indirekt eingeleitet werden. Bei großen Frachten ist jedoch eine Säurebehandlung erforderlich, um den polymerisierbaren Anteil auszufällen und abzutrennen.

Für die Aufbereitung der Waschwässer stehen eine Vielzahl von Verfahren, wie Neutralisation, Fällung, Flockung, Sedimentation, Flotation, Filtration, Adsorption und Zentrifugation zur Verfügung. Auf Grund der unterschiedlichen Voraussetzungen (z.B. Zusammensetzung, Volumen, betriebliche Voraussetzungen und örtliche Gesetzgebung) ist die Entwicklung einer allgemein gültigen Patentlösung nicht möglich [2]. Mithilfe eines Oxidationsmittels gegen Bakterienbefall und dem damit verbundenen, stark unangenehmen Geruch wird eine längerfristige Kreislaufführung des Waschwassers aus der Druckmaschinenreinigung ermöglicht, sodass lediglich der abgetrennte Farbschlamm aus der Fällung als Sonderabfall entsorgt werden muss [5].

7.3.4 Tiefdruckverfahren

Die metallhaltigen Spülwässer, die bei der Verkupferung und Verchromung der Druckzylinder anfallen, müssen zur Chromatentgiftung, Neutralisationsfällung und Feststoffabtrennung in einer Chargenanlage behandelt werden. Zuvor können Asphaltlack und Gelantinerückstände durch eine Grobfiltration, z.B. Holzwolle, weitgehend abgetrennt werden.

Zur Chromatreduktion wird dem Abwasser im stark sauren Bereich Natriumhydrogensulfidlösung zugesetzt. Es können auch die entwicklerhaltigen Abwässer aus der Reproherstellung sowie die vorentsilberten Waschwässer nach dem Fixieren auf Grund ihrer reduzierenden Wirkung mitverwendet werden.

Bei der anschließenden Fällung von Kupfer und Chrom wird mit Natronlauge ein pH-Bereich von 8,5 - 9,0 bei Anwesenheit von Nickel bis pH 10 eingestellt. Dabei sind auch die Silberreste der Reproherstellung eliminierbar.

Die Feststoffabtrennung erfolgt bei gleichzeitiger Schlammentwässerung durch Filtration (z.B. mit einer Filterpresse). Falls erforderlich, kann mit Eisensalzen (Ätzlösungen) geflockt und Flockungsmittel zugesetzt werden.

Zur Abtrennung von Toluol bzw. Xylol wird das Abwasser einem Leichtstoffabscheider zugeführt. Die Einrichtungen zur Abtrennung von Gelatine, Lack und Lösungsmitteln müssen explosionsgeschützt ausgeführt und in einem Raum mit eigener Entlüftung untergebracht werden [2].

7.3.5 Siebdruckverfahren

Siebdruckereien sind meistens kleine Betriebe. Da aufwändige Anlagen zur Abwasserbehandlung daher wirtschaftlich kaum tragbar sind, erscheint es sinnvoll, den Abwasseranfall möglichst gering zu halten und ggf. als Sonderabfall zu entsorgen.

Zur Behandlung größerer Abwassermengen werden hauptsächlich chemische Emulsionsspaltanlagen eingesetzt. Bei diesem Verfahren flockt unter Chemikalienzusatz ein Teil der emulgierten und suspendierten Teilchen aus und setzt sich als Schlamm ab.

Alternativ hierzu bietet sich der Einsatz *keramischer Mikrofiltrationsmembranen* an. Vorteil dieses Verfahrens ist, dass auf den Zusatz von Hilfsstoffen, wie z.B. Flockungsmitteln, Salzen und Säuren, verzichtet werden kann. Bei diesem Verfahren wird nach einer Vorfiltration zur Entfernung grober Verunreinigungen das Abwasser durch einen Ozonreaktionsbehälter geführt. Das Ozon wird mithilfe eines Ozongenerators aus Luft erzeugt und in den Reaktionsbehälter eidosiert. Die Abluft wird über einen Restozonvernichter geleitet, sodass eventuell überschüssiges Ozon nicht in die Atmosphäre gelangen kann. Mit zunehmender Ozonungszeit sinkt der CSB-Wert des Abwassers. Durch die Ozonung wird die anschließende Mikrofiltrierbarkeit des Abwassers mit Keramikmembranen sichergestellt. Der Klarlauf kann nach der Aufbereitung der Siebwäsche erneut zugeführt und zum Reinigen, Entschichten und Entfetten verwendet werden. Die Feststoffe des Konzentrats werden über Schlammfiltersäcke entfernt. Aus dem Betriebskostenvergleich zwischen einer konventionellen Emulsionsspaltung und einer Membrananlage mit Abwasserrückführung geht hervor, dass sich trotz höherer Investitionskosten die Membrananlage innerhalb kürzester Zeit amortisiert [6].

7.4 Ausblick zur Weiterentwicklung des Standes der Technik

In den meisten Druckereien fallen bei der *Herstellung der Kopiervorlagen* Badüberläufe sowie verbrauchte Bäder nur in Liter-Mengen an [7]. Daher wäre zu überdenken, ob diese nicht prinzipiell gesammelt und einer externen Entsorgung zugeführt werden sollten. Auf Grund der höheren Abwassermengen erscheint dahingegen in Großbetrieben ein innerbetriebliches Recyclen von Bädern und Badüberläufen ökonomisch günstiger. Beispielsweise kann durch eine innerbetriebliche Fixierbadentsilberung mithilfe der Elektrolyse der Austrag an Silber in das Spülwasser verringert sowie eine Gebrauchsverlängerung des Fixierbades erreicht werden.

Der Einsatz von Verbrauchsoptimierungssystemen sollte allgemein gefordert werden, da sich durch sie die Nutzungsdauer von z.B. Schwarz/Weiß-Entwicklungsbadern erhöht.

Durch den Einsatz von Entwicklungsmaschinen mit Wassersparschaltung lässt sich der Spülwasseranfall erheblich verringern. Zur Reinigung der Entwicklungsmaschinen sollte auf jeden Fall auf chromhaltige Reinigungsmittel (Chrom VI) verzichtet werden.

Die Druckformherstellung im *Offsetdruckverfahren* sollte ausschließlich in speziellen Entwicklungsmaschinen erfolgen. Die Offsetentwicklerflüssigkeiten werden dadurch besser ausgenutzt und sparsamer verbraucht als bei der Handverarbeitung.

Der Einsatz geätzter Mehrmetallplatten sollte so weit wie möglich eingeschränkt werden. Auf Druckplatten mit Chromschichten ist gänzlich zu verzichten. Ausgedruckte Platten sind über den Altmetallhandel dem Wirtschaftskreislauf wieder zuzuführen.

Untersuchungen haben ergeben, dass durch die Ausrüstung der Druckmaschinen mit Gummiwischwalzen an Stelle von Plüschwalzen (Textilbezug) die Abwasserbelastung verringert wird. Bei der Reinigung von textilbezogenen Feuchtwalzen sollte auf die Verwendung emulgierender oder lösemittelhaltiger Reinigungsmittel, in jedem Fall auf chlorierte Kohlenwasserstoffe, verzichtet werden. Zu bevorzugen ist die Reinigung der Druckmaschinen mithilfe eines Hochdruckwasserstrahles. Als wassersparende Maßnahme ist die Kreislaufführung des durch Filtration (Filterwatte) von Farbresten gereinigten Wassers zu empfehlen.

Beim *Hochdruckverfahren* sollten auf Grund der geringeren Abwassermenge und -belastung grundsätzlich nur noch Kunststoffklischees bearbeitet werden.

Auch hier werden durch die Verwendung von speziellen Maschinen beim Auswaschen der Klischees die Lösemittel besser ausgenutzt und sparsamer verbraucht als bei der Handentwicklung. Erfolgt das Auswaschen der Klischees mit CKW, müssen in jedem Fall gekapselte Einrichtungen eingesetzt werden, die über innere Abwasser- und Abgaskreisläufe verfügen.

Zur Druckformherstellung im *Tiefdruckverfahren* sollte an Stelle der Druckzylinderätzung ausschließlich das abwasserfreie Gravierverfahren eingesetzt werden.

Es erscheint sinnvoll, die verbrauchten Prozessbäder zu sammeln und dem Abwasser unter Nutzung ihrer Alkalität bzw. Acidität zuzusetzen.

Toluol und Xylol können an ihren Einsatzstellen getrennt aufgefangen und zusammen mit den an anderen Stellen der Druckereien anfallenden Lösemitteln einer Rückgewinnung zugeführt und regeneriert werden.

Auch in *Siebdruckereien* wird durch eine moderne maschinelle Ausrüstung, wie beispielsweise automatische Siebwasch- und Entschichtungsanlagen, eine Minimierung der Abwassermenge und Entlastung des Abwassers erreicht.

Die Spülwässer der Schablonenentwicklung und -entschichtung sowie der Siebvor- und -nachbehandlung und das Kühlwasser von Destillationsgeräten sollten als wassersparende Maßnahmen im Kreislauf gefahren werden.

Auch hier gelten die Forderungen zur Rückgewinnung der Lösemittel sowie zum Verzicht auf chlorierte Kohlenwasserstoffe.

7.5 Literatur

- [1] Reichert, J.K.: Untersuchung der Abwasserverhältnisse von Druckereien. Forschungsvorhaben im Auftrag des MURL vom 9.09.1986
- [2] ATV: Hinweis H 703, Abwasser der Druckindustrie. 9/1991
- [3] Seng, H.-P.: Wasser - Abwasser: ein Problem für Flexodrucker. Flexoprint August 1990, S. 22 - 24
- [4] ATV: Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band VII, Industrieabwässer mit anorganischen Inhaltsstoffen. Verlag Ernst & Sohn, Berlin 1985
- [5] Schilling, R.: Abwasserlose Entsorgung von wässrigen Farbsystemen. Entsorgungspraxis 1-2/93
- [6] Schmidt, H.-J.; Geisler, G.; Schultheiß, H.: Die abwasserfreie Siebdruckerei. WAP 3/93
- [7] Gäwiler, R: Entsorgung wässriger Druckfarben. FlexoDruck 2-91