

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 23 F

7/08

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

620 248

(21) Gesuchsnummer:	8024/76	(73) Inhaber:	Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. (DE)
(22) Anmeldungsdatum:	23.06.1976		
(30) Priorität(en):	23.06.1975 DE 2527853	(72) Erfinder:	Josef Rothkegel, Hanau-Hohe Tanne (DE) Dieter Hauße, Frankfurt a.M. (DE)
(24) Patent erteilt:	14.11.1980		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	14.11.1980	(74) Vertreter:	Bovard & Cie., Bern

(54) Verfahren zur Verbesserung des Wasserhaushalts bei der Phosphatierung von Metallen.

(57) Die wässrige Entfettungslösung mindestens einer Entfettungsstufe wird aufbereitet und danach in diese Stufe zurückgeführt. Zwischen der Entfettungs- und der Phosphatierungsstufe liegt mindestens eine Spülstufe (Sp E), und anschliessend an die Phosphatierungsstufe folgen mindestens zwei Spülstufen (Sp P₁ und Sp P₂). In allen Spülstufen gelangt Wasser zum Einsatz. Das Spülwasser wird im Gegenstrom zum Werkstücksfluss kaskadenförmig von Spülstufe Sp P₂ zu Sp P₁ und von dort aus zu Sp E geführt. Das Spülwasser aus Sp E wird in einer Aufbereitungsanlage durch Zugabe von Fällungsmittel von störenden gelösten Anionen und Kationen befreit und nach Abtrennung des gebildeten Schlammes mindestens in die Spülstufe Sp P₂ rezirkuliert. Das Verfahren ermöglicht die Ausführung der Phosphatierung mit erheblich vermindertem Bedarf an Frischwasser und sehr geringem Anfall an Abwasser. Ausserdem entfallen die Kosten zur Aufbereitung der üblicherweise nach 2 - 3 Tagen verworfenen Reinigungsbäder.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Verbesserung des Wasserhaushaltes bei der Phosphatierung von Metallen, wobei der Verfahrensgang eine oder mehrere wässrige Entfettungsstufen, eine oder mehrere nachfolgende Spülstufen (SpE), die Phosphatierungsstufe und mindestens zwei nachfolgende Spülstufen (Sp P₁ und Sp P₂) umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfettungslösung einer Aufbereitung zugeführt und die gereinigte Lösung in die Entfettungsstufe zurückgeführt und in den Spülstufen das Spülwasser im Gegenstrom zum Werkstücksfluss kaskadenförmig von Spülstufe Sp P₂ zu Sp P₁ und zu Sp E geführt, aus letzterer entnommen, in einer Aufbereitungsanlage durch Zugabe von Fällungsmitteln von störenden gelösten Anionen und Kationen befreit und nach Abtrennung des gebildeten Schlammes mindestens der Spülstufe Sp P₂ wieder zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Aufbereitung der Entfettungslösung eine Ultrafiltration durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Spülwasseraufbereitungsanlage Calciumhydroxid als Fällungsmittel, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Magnesiumhydroxid, benutzt wird.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Abtrennung des gebildeten Schlammes ein Schrägklärer eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die vom Schlamm befreite Lösung über einen Tensidadsorber geleitet wird.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Entfettungsstufe ein tensidhaltiger alkalischer Reiniger auf Ammoniumphosphat-Basis verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Phosphatierungsstufe eine Lösung, die Phosphationen, schichtbildende Kationen und Peroxidbeschleuniger enthält und im wesentlichen frei von solchen Komponenten, die bei einer Neutralisation der Lösung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wasserlösliche Salze ergeben, ist und gehalten wird, verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Werkstücke vor dem Auslauf aus der Anlage mit entionisiertem Wasser nachbehandelt und dieses in einem isolierten Kreislauf, vorzugsweise unter Anwendung einer umgekehrten Osmose, regeneriert wird.

Ein üblicher Verfahrensgang bei der Phosphatierung von Metallen umfasst eine oder mehrere Entfettungsstufen unter Verwendung wässriger Reinigungslösungen, eine oder mehrere nachfolgende Spülstufen, dann die eigentliche Phosphatierungsbehandlung und anschliessend mindestens zwei nachgeschaltete Spülstufen.

Die Erzeugung einwandfreier Phosphatschichten setzt eine Metalloberfläche voraus, die frei von Korrosionsprodukten ist und auf der Öl- und Fettfilme – wenn überhaupt – nur in sehr dünner Auflage vorhanden sind. Vor der Phosphatierung wird daher eine Entfettung der Oberflächen durch ein- oder mehrstufige Behandlung mit wässrigen Reinigungslösungen durchgeführt. Die von den Oberflächen entfernten Öl-, Fett- und Schmutzverunreinigungen gehen in die Reinigungslösung über und reichern sich hierin nach und nach derart an, dass eine befriedigende Reinigung nicht mehr erfolgt. Bisher ist es allgemein üblich, solche Reinigungslösungen nach Erschöpfen der Wirksamkeit zu verwerfen. Sie werden dann abgelassen und neu angesetzt. Nach der Reinigungsstufe werden die Werk-

stücke mit Wasser gespült, um anhaftende Reinigungslösung zu entfernen. In dem Spülwasser reichern sich daher ebenfalls Verunreinigungen an. Um ihre Konzentration nicht über die Schädlichkeitsgrenze ansteigen zu lassen, werden die Spülbäder mit kontinuierlichem Wasserdurchlauf betrieben bzw. von Zeit zu Zeit abgelassen und mit frischem Wasser angesetzt. Die gereinigten und gespülten Werkstücke werden dann durch Behandlung mit einem wässrigen Phosphatierungsbad mit einem Phosphatüberzug versehen. An die Phosphatierungsstufe schliessen sich mindestens zwei weitere Spülstufen an, um Reste der sauren Phosphatierungslösung von den Oberflächen zu entfernen. Auch diese Spülstufen werden üblicherweise mit kontinuierlicher Wasserzufuhr durchgeführt, um einen unerwünschten Anstieg von schädlichen Komponenten zu vermeiden und einen guten Spüleffekt zu gewährleisten. Es ist bekannt, bei dem Spülprozess nach der Reinigung und bei den Spülstufen nach der Phosphatierungsbehandlung das Spülwasser jeweils im Gegenstrom zum Werkstücksfluss zu führen. Obwohl hierdurch bereits beachtliche Wassereinsparungen möglich sind, ist der Gesamtbedarf an Frischwasser doch noch unerwünscht hoch. Seine Beschaffung ist mit hohen Kosten verbunden und bereitet in der erforderlichen Menge zunehmend Schwierigkeiten. Darüber hinaus ergibt der Anfall erheblicher Abwassermengen und deren Aufbereitung weitere Probleme und steigende Anforderungen. Es ist daher ein wichtiges und dringendes technisches Anliegen, bei Phosphatierungsprozessen den Bedarf an Frischwasser zu erniedrigen und den Anfall von Abwasser auf ein Mindestmass zu senken.

Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe in einem Verfahrensgang der eingangs genannten Art vorteilhaft dadurch gelöst werden kann, indem einerseits die Entfettungslösung einer Aufbereitung zugeführt und die gereinigte Lösung in die Entfettungsstufe zurückgeführt wird und zum weiteren in den Spülstufen eine Kreislaufführung vorgesehen wird, bei der das Spülwasser im Gegenstrom zum Werkstücksfluss kaskadenförmig von den Spülstufen nach der Phosphatierung zur Spülstufe nach der Reinigung geführt, aus letzterer entnommen, in einer Aufbereitungsanlage durch Zugabe geeigneter Fällungsmittel von störenden gelösten Anionen und Kationen befreit und nach Abtrennung des gebildeten Schlammes mindestens der zweiten Spülstufe nach der Phosphatierung wieder zugeführt wird.

Die Entfettung der Werkstücke kann in einer oder mehreren Stufen durchgeführt werden. Die Auswahl des wässrigen Reinigers richtet sich nach der Art und dem Umfang der Verschmutzungen auf den zu behandelnden Oberflächen. In den meisten Fällen werden alkalische Reiniger verwendet. Sie enthalten ein anorganisches Gerüst und geeignete Tenside. Komponenten des anorganischen Gerüsts können Di- und Trialkaliphosphate, Tetraalkalipyrophosphate und andere kondensierte Alkaliphosphate, Alkaliborate, Alkalisilikate, Alkalicarbonate und schliesslich auch Alkalihydroxide sein. Auch Zusätze, die die anschliessende Phosphatierung aktivieren, können zu den Bestandteilen des anorganischen Gerüsts gehören. Als Tenside werden insbesondere für die Spritzreinigung gering schäumende Netzmittel bevorzugt. Die im Reinigerbad angewandte Konzentration des anorganischen Gerüsts liegt üblicherweise zwischen 1 und 10 g/l, der Netzmittelgehalt im Reinigerbad im allgemeinen etwa zwischen 0,03 bis 0,8 g/l.

In manchen Anwendungsfällen kann jedoch auch heisses Wasser als Reinigerlösung in Betracht kommen, wobei beispielsweise durch Bespritzen, Fluten und dgl. für eine kräftige Relativbewegung zwischen Werkstückoberfläche und Flüssigkeit gesorgt werden sollte. Auch wässrige Tensid-Lösungen können als Neutralreiniger zum Einsatz gelangen. Üblicherweise werden jedoch alkalische Reiniger mit Tensid-Gehalt eingesetzt. In diesem Fall kann es sich als vorteilhaft erweisen, anstelle von Alkaliphosphat Ammoniumphosphat als alkalisie-

rende Komponente einzusetzen. Dadurch kann im Gesamtkreislauf der Alkaligehalt niedriger gehalten werden.

Gemäss einem der erfindungsgemässen Merkmale wird die Entfettungslösung einer Aufbereitung zugeführt und die gereinigte Lösung in die Entfettungsstufe zurückgeführt. Die Aufbereitung erfolgt vorzugsweise kontinuierlich. Die Art der Aufbereitung der Reinigerlösung kann in verschiedener Weise erfolgen, je nach der Art der aufgenommenen Verschmutzungen. Da die Hauptaufgabe der wässrigen Reinigungsmittellösungen im allgemeinen in der Entfernung ölhaltiger Verschmutzungen besteht und die Öle und Fette in mehr oder weniger starkem Masse in der Lösung emulgiert sein können, wird bei der beschriebenen Aufbereitung vorzugsweise eine Ultrafiltration durchgeführt. Die gegebenenfalls vorher durch Dekantation oder Grob- bzw. Feinfiltration von abgesetzten unlöslichen Stoffen befreite ölhaltige Reinigungslösung wird dabei z.B. durch eine Membran gepresst, deren Poren so bemessen sind, dass sie gelöste niedermolekulare Substanzen mit dem Wasser durchlässt und den aufgenommenen Ölanteil zumindest in einem solchen Ausmass zurückhält, dass das Permeat ohne Schwierigkeiten dem Entfettungsbad wieder zugeführt werden kann. Ultrafiltrationsvorrichtungen und ihre Anwendung zur Abtrennung von Öl aus Flüssigkeiten sind bekannt (vgl. z.B. DE-OS 2 422 777). Geeignete und bevorzugte Membranmaterialien sind solche auf Basis von anorganischen Oxiden. Der Einsatz der Ultrafiltration hat nicht nur den Vorteil, dass der störende Ölanteil aus der Lösung entfernt wird, sondern auch den Vorzug, dass die dem Entfettungsbad wieder zugeführte Lösung auch gelöste Stoffe des alkalischen Gerüsts und gegebenenfalls auch Tenside noch enthält. Der Verbrauch an Reiniger wird dadurch erniedrigt.

Die regenerierte Lösung wird dem Entfettungsbad oder bei mehrstufiger Entfettung der letzten Entfettungsstufe wieder zugeführt. Dies kann beispielsweise auch dadurch geschehen, dass die regenerierte Lösung im Anschluss an die Entfettungsstufe bzw. die letzte Entfettungsstufe durch einen gesonderten Sprühling auf die entfetteten Werkstücke aufgebracht wird und dann durch gerichteten Ablauf in die Entfettungsstufe gelangt. Bei dieser Arbeitsweise ist der Eintrag von verunreinigter Entfettungslösung in die nachfolgende Spülstufe verringert.

Das bei der Ultrafiltration anfallende Retentat kann durch erneute Ultrafiltration weiter eingeeengt werden. Eine Eingeengung kann auch über eine Verdampfung der wässrigen Phase, zum Beispiel mittels eines Dünnschichtverdampfers, erfolgen. Der volumenmässige Umfang an zu verwerfendem Öl und Verunreinigungen, die einem Auffangbehälter zugeführt werden, lässt sich dementsprechend niedrig halten.

Wie bereits erwähnt, wird eine Durchführung der Ultrafiltration bei der vorzugsweise kontinuierlichen Aufbereitung der Entfettungslösung wegen der erzielbaren besonderen Vorteile bevorzugt. Grundsätzlich ist es jedoch auch möglich, andere Methoden anzuwenden. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn Befettungen von den behandelten Oberflächen entfernt werden, ohne dass eine wesentliche Emulgierung des Öles in der Reinigungsmittellösung stattfindet. Zur Abtrennung der Öl-, Fett- und Festkörperanteile können beispielsweise die Verfahren des Aufschwimmens, des Sedimentierens, Zentrifugierens, Filtrierens und/oder Flotierens dienen.

Der Verbrauch bzw. die Verluste des Entfettungsbad an Reinigerkomponenten können durch entsprechende Ergänzung mit den Komponenten des anorganischen Gerüsts und Tensid ausgeglichen werden. Im Entfettungsbad auftretende Wasserverluste können beispielsweise aus dem Kreislauf des regenerierten Spülwassers nachgefüllt werden.

Die zu phosphatierenden Werkstücke werden nach der Entfettung in einer oder mehreren Stufen gespült, dann in der Phosphatierungsstufe mit dem gewünschten Überzug versehen

und dann erneut in mindestens zwei Spülstufen mit Wasser gespült. Erfindungsgemäss wird in den Spülstufen das Spülwasser im Gegenstrom zum Werkstücksfluss kaskadenförmig von den Spülstufen nach der Phosphatierung zu der Spülstufe nach der Entfettung geführt. Aus dieser Spülstufe wird das Spülwasser abgenommen und einem Reaktor zurückgeführt, um unerwünschte gelöste Anionen und Kationen auszufällen. Phosphate und Schwermetalle können beispielsweise durch Neutralisation mit Erdalkalihydroxid, insbesondere Ca(OH)_2 , ausgefällt werden. Die Reaktionsmischung wird dabei zweckmässig auf einen pH-Wert von etwa 8,5 gebracht. Gelöste Alkaliionen werden nicht ausgefällt, stören im allgemeinen aber weniger, zumindest solange nicht eine übermässige Anreicherung in den Spülbädern eintritt. Der Eintrag von Alkaliionen aus der Entfettungsstufe kann beispielsweise dadurch herabgesetzt werden, dass anstelle von Alkalimetallsalzen im Reinigergerüst Ammoniumphosphat eingesetzt wird. In diesem Fall kann es sich empfehlen, bei der Neutralisation des aus der Spülstufe nach der Entfettung abgeführten Spülwassers zusätzlich zum Ca(OH)_2 Magnesiumionen einzuführen, um gelöste Ammoniumionen als schwerlösliches Magnesiumammoniumphosphat auszufällen. Der Eintrag von Alkaliionen und unerwünschten Anionen in den Spülwasserkreislauf kann insbesondere auch dadurch beeinflusst werden, dass man das Einbringen solcher Kationen und Anionen in die Spülzone nach der Phosphatierungsstufe vermeidet. Dies lässt sich besonders vorteilhaft dadurch erreichen, dass die Phosphatierung mit einer solchen Lösung durchgeführt wird, die im wesentlichen frei von Komponenten, die bei einer Neutralisation der Lösung mit Ca(OH)_2 wasserlösliche Salze ergeben, durchgeführt und die Lösung auch in dieser Weise ergänzt wird. Eine solche Phosphatierungsmethode ist in der DE-OS 2 327 304 vorgeschlagen worden. Sie wird bei der erfindungsgemässen Arbeitsweise in der Phosphatierungsstufe bevorzugt eingesetzt. Bei einem solchen Verfahren wird z.B. zur Beschleunigung der Ausbildung des Phosphatüberzuges Peroxid verwendet, und die zum Ansatz und zur Erzeugung des Bades eingesetzten Chemikalien werden so ausgewählt, dass nur solche Anionen und Kationen in das Phosphatierungsbad gelangen, die bei einer Neutralisation der Lösung mit Ca(OH)_2 zu schwer- bzw. unlöslichen Salzen führen. Die in die Spülstufen nach der Phosphatierungsstufe eingebrachten Reste des Phosphatierungsbades und die Rückführung des Spülwassers in das Spülbad nach der Entfettung ergibt daher keine zusätzliche Belastung durch Anionen und Kationen, die nach der Aufbereitung des Spülwassers durch geeignete Fällungsmittel im Kreislauf verbleiben.

Der bei der Neutralisation des abgezogenen Spülbades entstehende Niederschlag kann durch die bekannten Methoden der Schlammabtrennung, z.B. durch Sedimentation und/oder Filtration von der Lösung entfernt werden. Besonders vorteilhafte Ergebnisse lassen sich durch Einsatz eines Schrägklärers erzielen. Der abgetrennte Schlamm kann zur weiteren Einengung einem Schlamm eindickbehälter und einer Filterpresse zugeführt werden.

Die entschlammte Lösung kann anschliessend zunächst über einen Tensidadsorber geleitet werden. Dies empfiehlt sich, wenn in der Entfettungsstufe eine tensidhaltige Lösung eingesetzt wird, was in den meisten Anwendungsbereichen der Fall sein wird. Als Tensidadsorber kann beispielsweise ein Filter aus Aktivkohle verwendet werden. Vorzugsweise wird jedoch ein regenerierbares Austauscher-System eingesetzt.

Die in der vorgenannten Weise aufbereitete Spüllösung wird dann der mindestens zweiten Spülstufe nach der Phosphatierung zugeführt und kaskadenförmig im Gegenstrom zum Werkstücksfluss in der beschriebenen Weise weiter verwendet. Bevorzugt wird die regenerierte Spüllösung im Anschluss an die mindestens zweite Spülstufe auf die Werkstücke aufge-

sprüht und der Ablauf in diese Spülstufe eingeführt.

Zur Erzielung fortlaufend guter Ergebnisse ist es zweckmässig, den gesamten Durchfluss des Kreislaufes mindestens so hoch zu halten, dass das in die zweite bzw. letzte Spülstufe eingebrachte Spülwasser einen pH-Wert im Bereich zwischen 6 und 9,5 hat.

Der im Gesamtkreislauf auftretende Fehlbedarf an Wasser kann zweckmässig durch Zufuhr von Frischwasser im Anschluss an die letzte Spülstufe durch Aufsprühen auf die Werkstücke und Einfliessenlassen in die letzte Spülstufe nachgestellt werden. Die Verwendung von salzarmem Frischwasser ist von Vorteil.

Im Anschluss an die erfindungsgemässe Arbeitsweise kann vor dem Werkstücksaustrag aus der Anlage auch noch eine gesonderte Nachbehandlung, z.B. durch Abbrausen mit vollentsalztem Wasser oder Anwendung eines passivierenden Nachbehandlungsmittels, vorgenommen werden, falls dies erwünscht ist. Bei Anwendung von vollentsalztem Wasser empfiehlt sich eine Regenerierung in einem isolierten Kreislauf, z.B. durch Umkehrosmose oder Ionenaustauscher.

Bei dem erfindungsgemässen Kreislaufverfahren ist auch die Möglichkeit gegeben, den in der Phosphatierungsstufe anfallenden Schlamm in die Arbeitsweise mit einzubeziehen. Die Schlammabtrennung kann dabei in der üblichen Weise erfolgen, jedoch wird der Dünnschlamm mit in die Aufbereitungsanlage zur Reaktion mit geeigneten Fällungsmitteln eingeführt. Durch die erfindungsgemässe Arbeitsweise ist es möglich gemacht, Phosphatierungsprozesse mit einem erheblich verminderten Bedarf an Frischwasser und sehr geringem Anfall an Abwasser zu führen.

Ein bevorzugter Verfahrensgang ist in der Zeichnung schematisch dargestellt.

In dem nachstehenden Beispiel ist der erheblich verbesserte Wasserhaushalt im Vergleich zu herkömmlichen Arbeitsweisen näher erläutert.

In einer 5-Zonen-Durchlauf-Spritzanlage für Automobil-Karosserien wurden 30 000 m² Stahloberfläche täglich (= 16 h) nach folgendem Verfahrensgang behandelt:

1. Stufe: Entfettung (wässriger alkalischer tensidhaltiger Reiniger, 3 g/l; Na-Gehalt 0,9 g/l)
2. Stufe: Spülung (Badvolumen 6 m³)

3. Stufe: Phosphatierung (2,8 g/l Zn, 7,0 g/l P₂O₅, 0,01 g/l Ni, 0,1 g/l H₂O₂)

4. Stufe: Spülung (Badvolumen 6 m³)

5. Stufe: Spülung (Badvolumen 6 m³)

Anschliessend wurde mit vollentsalztem Wasser nachgebraust.

Der Austrag an Lösung pro m² behandelter Oberfläche beläuft sich in der Praxis auf etwa 100 ml/m². Der Spülwasserbedarf in jeder Zone ist daher mit 5 l/m² (Verdünnung 1:50), entsprechend 150 m³/Tag, einzusetzen. Für die übliche Durchlaufspülung werden daher 3 × 150 = 450 m³/Tag benötigt.

Im Falle einer Kaskadenführung der Spülbäder (mit täglichem Neuansatz) vermindert sich der Spülwasserverbrauch auf 150 + 18 (Neuanstaz) = etwa 170 m³/Tag.

Nach Einsatz der erfindungsgemässen Kreislaufführung und Ausfällung von störenden gelösten Anionen und Kationen in einem Reaktor mittels Ca(OH)₂ und anschliessender Klärung und Rückführung der Lösung betrug der Wasserbedarf (mit täglichem Neuansatz) nur mehr 45 m³/Tag (30 Neuansatz + 15 Ergänzung). Die abgezogene Menge des Dünnschlammes betrug dabei 0,5 l/m² = 15 m³/Tag. Eine weitere Senkung des Wasserbedarfs ist daher durch weitere Schlamm aufbereitung möglich, so dass weniger Frischwasser zur Ergänzung der Verluste durch Schlammabzug benötigt wird.

Zur Ausfällung von Anionen und Kationen im Reaktor wurden 170 mg/l Ca(OH)₂ benötigt. Die Konzentration an nichtfällbaren Substanzen im Kreislauf von insgesamt ca. 30 m³ (3 Spülbäder, Reaktor, Schrägklärer, Pumpensumpf) betrug nach 1 Tag unter etwa 90 mg/l Na und unter 50 mg/l Tensid. Die in der Entfettungsstufe verwendete Lösung wurde einer kontinuierlichen Ölseparation zugeführt und die regenerierte Lösung wieder in das Reinigerbad zurückgeführt. Es ist daher ersichtlich, dass die Wassereinsparung im Vergleich zur üblichen Durchlaufspülung in Karosserie-Anlagen 90% ausmacht und auch im Vergleich zu einer Kaskadenspülung noch sehr erheblich ist.

Darüber hinaus entfallen bei der erfindungsgemässen Kreislaufführung die Kosten, die normalerweise zur Aufbereitung der im Turnus von 2–3 Tagen verworfenen Reinigungsbäder aufgewendet werden müssen.

