

# ZERMEG II – Zero emission retrofitting method for existing galvanising plants

J. Fresner, Ch. Angerbauer, Th. Dielacher, J. Sage,  
H. Schnitzer, G. Gwehenberger, M. Planasch, J. Maier,  
G. Raber, Ch. Brunner, K. Taferner, V. Ribitsch, J. Pilgram,  
J. Mair, G. Altgajer, A. Lüer, F. Solka, T. Krichbaum, M. Hofer

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

**22/2006**

## **Impressum:**

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber:  
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie  
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:  
Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien  
Leiter: DI Michael Paula

Liste sowie Bestellmöglichkeit aller Berichte dieser Reihe unter <http://www.nachhaltigwirtschaften.at>  
oder bei:

Projektfabrik Waldhör  
Währingerstraße 121/3  
1180 Wien

# ZERMEG II – Zero emission retrofitting method for existing galvanising plants

Projektleitung:  
Dr. Johannes Fresner  
STENUM GmbH

Projektmitarbeit:  
DI Christian Angerbauer,  
Dr. Thomas Dielacher,  
Dr. Jan Sage  
STENUM GmbH

Prof. Dr. Hans Schnitzer,  
DI Gernot Gwehenberger,  
DI Michael Planasch  
TU GRAZ; Institut für Ressourcenschonende  
und Nachhaltige Systeme

Dr. Jürgen Maier,  
Dr. Georg Raber  
MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN; Institut für  
nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik

Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

DI Christoph Brunner,  
DI Karin Taferner  
JOINTS, JOANNEUM RESEARCH

Prof. Dr. Volker Ribitsch  
UNIVERSITÄT GRAZ; Institut für Chemie

Jochen Pilgram  
AT&S AG

Josef Mair  
A. HEUBERGER ELOXIERANSTALT GmbH

Gerald Altgajer  
INAFIN

Dr. Andreas Lürer  
MinerWa UMWELTTECHNIK GmbH

Franz Solka  
MOSDORFER VERZINKEREI GmbH & Co KG

DI Torsten Krichbaum  
JOH. PENGG AG

Dr. Markus Hofer  
ROTOFORM DRUCKFORMEN GmbH

Graz, Jänner 2005

**Ein Projektbericht im Rahmen der Programmlinie**



Impulsprogramm Nachhaltig Wirtschaften

Im Auftrag des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

## Vorwort

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT. Sie wurde im Jahr 2000 vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie im Rahmen des Impulsprogramms Nachhaltig Wirtschaften als mehrjährige Forschungs- und Technologieinitiative gestartet. Mit der Programmlinie FABRIK DER ZUKUNFT sollen durch Forschung und Technologieentwicklung innovative Technologiesprünge mit hohem Marktpotential initiiert und realisiert werden.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements und der großen Kooperationsbereitschaft der beteiligten Forschungseinrichtungen und Betriebe konnten bereits richtungsweisende und auch international anerkannte Ergebnisse erzielt werden. Die Qualität der erarbeiteten Ergebnisse liegt über den hohen Erwartungen und ist eine gute Grundlage für erfolgreiche Umsetzungsstrategien. Anfragen bezüglich internationaler Kooperationen bestätigen die in FABRIK DER ZUKUNFT verfolgte Strategie.

Ein wichtiges Anliegen des Programms ist es, die Projektergebnisse – seien es Grundlagenarbeiten, Konzepte oder Technologieentwicklungen – erfolgreich umzusetzen und zu verbreiten. Dies soll nach Möglichkeit durch konkrete Demonstrationsprojekte unterstützt werden. Deshalb ist es auch ein spezielles Anliegen die aktuellen Ergebnisse der interessierten Fachöffentlichkeit zugänglich zu machen, was durch die Homepage [www.FABRIKderZukunft.at](http://www.FABRIKderZukunft.at) und die Schriftenreihe gewährleistet wird.

Dipl. Ing. Michael Paula  
Leiter der Abt. Energie- und Umwelttechnologien  
Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie

*Man kann ein Problem nicht auf derselben Stufe lösen, auf der es entstand -  
Man muss sich darüber erheben und auf die nächste Stufe steigen.*

Albert Einstein, 1931

# Inhaltsverzeichnis

1	Kurzfassung	9
2	Abstract	10
3	Ausführliche Kurzfassung	11
4	Extended abstract	16
5	Einleitung	21
6	Projektziele von ZERMEG II	26
6.1	Schwerpunkte von ZERMEG II	26
6.2	Vertiefung im Rahmen von ZERMEG II	27
6.3	Verbreitung im Rahmen von ZERMEG II	29
7	Beizen von Metallen	31
7.1	Chemische Beize	31
7.2	Zusammensetzung von Beizen	35
7.2.1	Beizmittel	35
7.2.2	Beizzusätze	36
7.2.2.1	Beizbeschleuniger	36
7.2.2.2	Beizinhibitoren	37
7.2.2.3	Beizentfetter	38
7.3	Technische Parameter von Beizlösungen	38
8	Entfetten	44
8.1	Allgemeines über die Entfettung von Metall	44
8.2	Chemische Bestandteile von wässrigen Entfettungslösungen	47
9	Möglichkeiten der Kreislaufführung und Standzeitverlängerung	53
9.1	Allgemeines zur Badpflege	53
9.2	Badpflege und Standzeitverlängerung in Beizen	54
9.3	Badpflege und Standzeitverlängerung in Entfettungsbädern	55
9.4	Trenntechnologien zur selektiven Rückgewinnung/Entfernung von Badinhaltsstoffen und Anwendungsbeispiele	61
9.4.1	Adsorption	64
9.4.2	Biologische Regeneration	66
9.4.3	Elektrolyse	66
9.4.4	Gewinnungselektrolyse	66
9.4.5	Elektrodialyse	67
9.4.6	Anwendungsbeispiel: Membran-Elektrolyse Verfahren der Fa. GOEMA	68
9.4.7	Extraktion	69
9.4.8	Fällung	71

9.4.8.1	Schwermetallfällung als Hydroxid	71
9.4.8.2	Schwermetallfällung als Sulfid	71
9.4.9	Filtration	71
9.4.10	Ionenaustauscher	77
9.4.11	Kristallisation	78
9.4.12	Kühlkristallisation	78
9.4.13	Membrantrennverfahren	78
9.4.13.1	Allgemeines über Membranverfahren	78
9.4.13.2	Mikrofiltration	82
9.4.13.3	Anwendungsbeispiel: Abtrennung von Schwarzschlamm aus einem Aluminium-Beizbad mittels Mikrofiltration	82
9.4.13.4	Nanofiltration	84
9.4.13.5	Anwendungsbeispiel: Kombination Ultrafiltration – Nanofiltration zur kontinuierlichen Reinigung der Entfettung, Fa. Lista AG, Werk Erlen	84
9.4.13.6	Ultrafiltration	87
9.4.13.7	Anwendungsbeispiel: Ultrafiltration zur Reinigung von Kühlflüssigkeit der metallverarbeitenden Industrie:	87
9.4.13.8	Umkehrosmose	87
9.4.13.9	Dialyse	88
9.4.13.10	Diffusionsdialyse alkalischer Prozesslösungen	90
9.4.13.11	Anwendungsbeispiel: Regeneration einer NaOH-Beize durch Diffusionsdialyse (FumaTec)	90
9.4.13.12	Diffusionsdialyse saurer Prozesslösungen	92
9.4.13.13	Anwendungsbeispiel: Regeneration saurer Eloxalbäder	92
9.4.14	Retardation	93
9.4.15	Separation	95
9.4.15.1	Ölabscheider	96
9.4.15.2	Zentrifuge	96
9.4.15.3	Anwendungsbeispiel: Abtrennung von Schwarzschlamm mit einer Zentrifuge	96
9.4.16	Vakuumverdampfer	97
9.4.16.1	Allgemeines über Vakuumverdampfer	97
9.4.16.2	Direkte Brüdenverdichtung	98
9.4.16.3	Indirekte Brüdenverdichtung	98
9.4.16.4	Anwendungsbeispiel: Abfall- und abwasserfreie Eloxalanlage durch den Einsatz von Verdampfern, Fa. AVN	99
9.4.17	Verdunster	100
10	Kombinationen von Trenntechnologien	102
10.1	Aufbereitungsverfahren und Einsatzbereiche der Trenntechnologien zur Entfettungsbadpflege	102
10.1.1	Kombination Mikrofiltration und Separator	102

10.1.2	Kontinuierliche Reinigung des Entfettungsbades mittels Mikrofiltration und Ultrafiltration	102
10.1.3	Vergleich Mikrofiltration – Ultrafiltration zur Regeneration von Wasch- und Spülwässern in der metallverarbeitenden Industrie	103
10.1.4	Kombination Membrantrennverfahren zur Reinigung von Entfettung- und Spülbad in der metallverarbeitenden Industrie: Fa. Franke Küchentechnik AG, Aarburg, Schweiz	106
10.1.5	Biologische Regeneration der Entfettung in Feuerverzinkerei	109
10.2	Regenerieren und Aufbereiten von Beizbädern	114
10.2.1	Salzsaure eisenhaltige Beizbäder	114
10.2.1.1	Allgemeines über salzsaure Beizbäder	114
10.2.1.2	Pyrohydrolyse	115
10.2.1.3	Ionenaustauschverfahren	117
10.2.1.4	Dialyse	117
10.2.1.5	Elektrolytische Verfahren	118
10.2.1.6	Mikrofiltration	119
10.2.1.7	Oxidationsverfahren	119
10.2.2	Schwefelsaure eisenhaltige Beizbäder	120
10.2.2.1	Allgemeines über schwefelsaure Beizbäder	120
10.2.2.2	Kristallisation	121
10.2.3	Salpeter/Flusssäure Beizbäder	122
10.2.3.1	Allgemeines über die Regeneration von Salpeter oder flusssäuren Beizbädern	122
10.2.3.2	Solventextraktion	123
10.2.3.3	Outokumpu-Verfahren	124
10.2.3.4	Kawasaki-Verfahren	124
10.2.3.5	Andere Verfahren für salpetersaure Beizbäder	124
10.2.4	Andere eisenhaltige Beizbäder	124
10.2.5	Aufbereitung von Beizbädern für Nichteisenmetalle und andere Grundwerkstoffe	125
10.2.6	Basische aluminiumhaltige Beizbäder	125
10.2.6.1	Allgemeines über aluminiumhaltige Beizbäder	125
10.2.6.2	Hydrolyseverfahren	125
10.2.6.3	Membranelektrolyse alkalischer Beizen	125
10.2.6.4	Anwendungsbeispiel: Regeneration basischer Eloxalbäder - EPAL-Verfahren	127
10.2.7	Saure Aluminiumbeizbäder	127
10.3	Beizbäder für Buntmetalle	127
10.4	Kupferhaltige Beizen	128
10.5	Chemikalienrecycling in der Leiterplattentechnik	129
10.6	Aufbereitung chrom(VI)- und cyanidhaltiger Lösungen	130
10.7	Entfernung von Metallkomplexen	131
10.8	Weitere Regenerationsmethoden für nichteisenhaltige Beizen	131

10.9	Kunststoff-Beizbäder	132
10.10	Übersicht über die Aufbereitung von Beizlösungen	133
11	Spülen	134
12	Verwertung von Schlämmen	135
12.1	Allgemeines über die Verwertung von Galvanikschlämmen	135
12.2	Pyrometallurgische Verwertung von Galvanikschlämmen	135
12.3	Hydrometallurgische Verwertung von Galvanikschlämmen	136
13	Modellbildung	138
13.1	Das QUICK-Rechenprogramm zur Ermittlung der Spülwassermenge	138
13.2	Das Programm ZEPRA	141
13.2.1	Die Weiterentwicklung von ZEPRA	141
13.2.2	Vorgabewerte	141
13.2.3	Eingabe	142
13.2.4	Externes Speicherfile und interner Speicher	142
13.2.5	Excel-Arbeitsblätter	143
13.2.6	Ablaufsteuerung	143
13.2.7	Mathematische Modellierung	144
13.2.7.1	Grundlagen der Modellierung von ZEPRA	144
13.2.7.2	Verdunstung	145
13.2.7.3	Verschleppung	146
13.2.7.4	Spülen	146
13.2.7.5	Beizen	147
13.2.7.6	Entfetten	147
13.2.7.7	Spezialbäder	147
13.2.8	Ergebnisse mit ZEPRA	147
14	Die Bewertung galvanischer Prozesse mit ZERMEG-Grid	148
14.1	Relevante Gesetze und Verordnungen in Österreich	148
14.2	ZERMEG-Grid: ein Modell zur Bewertung galvanischer Prozesse	152
15	Der erweiterte Optimierungsansatz von ZERMEG	156
16	Analysen in den Betrieben - Fallstudien	159
16.1	Joh. Pengg AG	159
16.1.1	Allgemeine Beschreibung der Firma Joh. Pengg AG	159
16.1.2	Allgemeine Beschreibung der Drahtproduktion	159
16.1.3	Beschreibung der Optimierungsansätze	163
16.1.4	Übersicht über die Optimierungsansätze	163
16.1.5	Optimierung der Spültechnik in der Standbeize	164
16.1.6	Optimierung der Spültechnik in den Durchlaufanlagen	165

16.1.7	Optimierung des Beizvorgangs in der Standbeize _____	167
16.1.8	Aufarbeitung der Altsäure der Firma Joh. Pengg AG _____	188
16.2	AT&S AG _____	193
16.3	Verzinkerei Mosdorfer _____	195
16.4	Anodisieranstalt Heuberger _____	196
16.5	Rotoform _____	200
17	Präsentationen, Publikationen, Internet _____	204
17.1	Fabrik der Zukunft Zwischenworkshop _____	204
17.2	Präsentation in Madurai, Indien _____	204
17.3	Präsentation auf dem Technikon in Durban, Südafrika _____	204
17.4	Präsentation auf dem European Roundtable on Sustainable Production and Systems _____	204
17.5	Präsentation in Leiden _____	204
17.6	Paper im Journal of Cleaner Production _____	204
17.7	Internetpräsentation www.zermeg.net _____	205
17.8	Auszeichnungen für das Projekt ZERMEG _____	205
18	Auswertung der Fallstudien _____	206
19	Schlussfolgerungen, Ausblick und Empfehlungen _____	209
20	Literatur _____	212
21	Abbildungen _____	216
22	Tabellen _____	220
23	Anhang _____	222



# 1 Kurzfassung

ZERMEG II ist das Nachfolgeprojekt des Projektes ZERMEG (Zero Emission Retrofitting Method for Existing Galvanizing Plants), das im Rahmen der ersten Ausschreibung der Fabrik der Zukunft beauftragt wurde<sup>1</sup>. Das Projekt zielte darauf ab, eine Methodik zu entwickeln, mit der bestehende Galvanikanlagen so umgestellt, betrieben und umgebaut werden können, dass sie sich unter möglichst weitgehender Reduktion des Chemikalieneinsatzes und Kreislaufschließung betreiben lassen. Der Ansatz, bestehend aus einem methodischen Vorgehensmodell, einem Rechenprogramm zur Identifikation der theoretisch idealen Wasser- und Chemikalienverbräuche, Checklisten für Optionen und Datenbanken mit geeigneten Technologien zur Standzeitverlängerung von galvanischen Bädern und zur Kreislaufführung wurden entwickelt. Die Anwendung der Methodik in drei Pilotprojekten war äußerst erfolgreich. Reduktionen des spezifischen Wassereinsatzes von 80 – 95 % und deutliche Reduktionen des spezifischen Chemikalieneinsatzes waren das Ergebnis der Anwendung von ZERMEG. ZERMEG II versteht sich als Fortsetzung dieser Aktivitäten in zwei Dimensionen:

Zum einen will ZERMEG II vertiefen: Es hat sich gezeigt, dass zur vollkommenen Kreislaufschließung bzw. für ein vollständiges Zero-Emission-Konzept konzentrierte Untersuchungen der Entfettung sowie der Beiz- und Ätzprozesse in oberflächenbehandelnden Betrieben notwendig sind. Empirische Untersuchungen zur Entwicklung von semi-empirischen Parametern zur Optimierung von Entfettung und Beize sowie die Modellierung in Zusammenarbeit mit weiteren Betrieben bildeten den ersten Arbeitsschwerpunkt von ZERMEG II.

Eine Reihe von bei den Industriepartnern identifizierten Maßnahmen wurden unmittelbar umgesetzt. Diese umfassten den Umbau der Spülkaskaden bei 3 Anlagen der Firma Pengg (Reduktion des Wassereinsatzes in der Standbeize um 50 %), die Nutzung von Altlauge zur Vorneutralisierung und einer Elektrolyseanlage zur Kupferrückgewinnung bei AT&S (Rückgewinnung von ca. 20 kg Kupfer täglich), die Optimierung des Nachschärfens der Beizbäder der Firma Mosdorfer (50 % Reduktion des Säureeinsatzes) und den Umbau der Spritzspülen in den Verkupferungsautomaten der Firma Rotoform (Reduktion des Wassereinsatzes um 50 %, Reduktion des Säureverbrauches um 40 %). Einen weiteren Arbeitsschwerpunkt bildet die Untersuchung neuer Ansätze zur Badpflege, zur Standzeitverlängerung und zum Ausschleusen von störenden Verunreinigungen und zwar in einer Form, dass sie in anderen Branchen als Rohstoffe einsetzbar werden, für die Firmen Pengg, Heuberger und Mosdorfer.

Zum zweiten will ZERMEG II verbreitern: Durch die Einbindung neuer Projektpartner wurde die Anzahl der Anwendungen der ZERMEG-Methode drastisch erhöht. Benchmarks werden auf [www.zermeg.net](http://www.zermeg.net) gemeinsam mit einer Dokumentation der Fallstudien, dem Leitfaden und einem Rechenprogramm zur Selbstanalyse für interessierte Unternehmen der breiten Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt. Auf die Homepage wurde im Laufe des Jahres 2004 8.500 mal zugegriffen.

Damit können Projekt und Methode die Funktion eines Leuchtturms für die effektive und effiziente Verbreitung der Idee von abwasser- und abfallfreien Galvanikbetrieben übernehmen, indem aussagekräftige Beispiele und ein neuer Ansatz geschaffen werden.

---

<sup>1</sup> Fresner, J., et al, ZERMEG, Schriftenreihe des BMVIT, 2004

## 2 Abstract

ZERMEG II is the follow up project of ZERMEG (Zero Emission Retrofitting Method for Existing Galvanising Plants), which was commissioned after the first call of the Austrian „Factory of the Future“ program in 2001<sup>2</sup>. The objective of ZERMEG was to develop a method to revamp existing galvanising plants in order to operate them with a maximum reduction of the use of chemicals and maximum recycling. The approach consists of a step by step optimisation sequence, a computer program to calculate the ideal consumption of water and chemicals, checklists for options and data banks with technologies to improve the working life of process solutions and for recycling. The method was successfully applied in three pilot projects. A reduction of the specific consumption of water in the range of 80 – 95 % and clear reductions of the specific consumption of chemicals were the results of ZERMEG.

ZERMEG II is the continuation of ZERMEG in two dimensions:

One objective of ZERMEG II is to improve detailed knowledge: it could be shown that for total recycling and a serious zero-emission-concept in depth research of degreasing and pickling in galvanising companies is necessary. This research, the development of semi-empiric parameters to account for non-idealities in real plants comparing literature, theory and real performance and modelling in co-operation with industrial partners form the first part of ZERMEG II. As in ZERMEG measures identified were implemented immediately in the plants of the industrial partners. This currently includes changing the rinsing cascades in three plants at Pengg (Reduction of the water consumption in the batch pickling plant by 50 %), the use of spent caustics to pre-neutralise spent process baths and the implementation of an electrolysis plant to recover copper at AT&S (recovery of 20 kg per day of copper), optimising the topping of the pickling baths of the hot dip galvaniser Mosdorfer (50 % reduction of consumption of acids) und the optimisation of the spray rinses in the automatic copper plating plants of Rotoform (reduction of water consumption by 50 %, reduction of acid consumption by 40 %). Further work concentrated on the research of new approaches to increase the life time of baths, the separation of impurities and the use of spent solutions in other sectors for Pengg, Heuberger and Mosdorfer.

Additionally, ZERMEG II aims at disseminating the approach. By involving new project partners the number of applications of the method is drastically increased. At the same time the feedback from the applications renders a broader data basis. Benchmarks from these applications, the documentation of the demonstration projects, a manual and a program for self analysis of interested companies are made publicly available on [www.zermeg.net](http://www.zermeg.net). The homepage was accessed by 8.500 users in 2004.

Thus the project and the method can be considered a light house for the effective and efficient spreading of the idea of waste and waste water free galvanising plants by implementing clear and successful demonstration plants and a new methodological approach.

---

<sup>2</sup> Fresner, J., et al, ZERMEG, Schriftenreihe des BMVIT, 2004

### 3 Ausführliche Kurzfassung

ZERMEG II ist das Nachfolgeprojekt des Projektes ZERMEG (Zero Emission Retrofitting Method for Existing Galvanising Plants), das im Rahmen der ersten Ausschreibung der Fabrik der Zukunft beauftragt wurde<sup>3</sup>. Das Projekt zielte darauf ab, eine Methodik zu entwickeln, mit der bestehende Galvanikanlagen so umgestellt, betrieben und umgebaut werden können, dass sie sich unter möglichst weitgehender Reduktion des Chemikalieneinsatzes und Kreislaufschließung betreiben lassen. Der Ansatz, bestehend aus einem methodischen Vorgehensmodell, einem Rechenprogramm zur Identifikation der theoretisch idealen Wasser- und Chemikalienverbräuche, Checklisten für Optionen und Datenbanken mit geeigneten Technologien zur Standzeitverlängerung von galvanischen Bädern und zur Kreislaufführung wurden entwickelt. Die Anwendung der Methodik in drei Pilotprojekten war äußerst erfolgreich. Reduktionen des spezifischen Wassereinsatzes von 80 - 95 % und deutliche Reduktionen des spezifischen Chemikalieneinsatzes waren das Ergebnis der Anwendung von ZERMEG. ZERMEG II versteht sich als Fortsetzung dieser Aktivitäten in zwei Dimensionen:

Zum einen will ZERMEG II vertiefen: In ZERMEG I wurde ein Vorgehensmodell zur schrittweisen Optimierung bestehender galvanischer Anlagen geschaffen. Es besteht aus folgenden Schritten.

#### 1. Ist-Analyse:

- Messen des Wasserverbrauches und des Chemikalieneinsatzes in der zu untersuchenden Galvanik
- Feststellen der tatsächlichen Verschleppung von Prozessbädern
- Definition des tatsächlich erforderlichen Spülkriteriums, um die geforderte Produktqualität zu erreichen

#### 2. Vergleichsberechnung:

- Berechnung des idealen Wasserverbrauches
- Berechnung der idealen Chemikalienverbräuche

#### 3. Definition möglicher externer Verwertung und Entsorgung

#### 4. Definition von möglichen Rückführungen

#### 5. Bewertung der Optionen

#### 6. Optimierung der Abwasseranlage

Als Werkzeug zur Bewertung galvanischer Prozesse wurde ein Spinnendiagramm entwickelt („ZERMEG-Grid“), in dem auf sechs Achsen die Quotienten aus den tatsächlich erreichten Werten im Verhältnis zu den "idealen Werten" der für den Wasser- und Chemikalienverbrauch entscheidenden Faktoren Spülkriterium, Ausschleppung, Spülwasserverbrauch, Beizabtrag, Standzeit und Verwertungsgrad aufgetragen werden. Für diese Faktoren werden Idealwerte als Bezugsgrößen angegeben.

---

<sup>3</sup> Fresner, J., et al, ZERMEG, Schriftenreihe des BMVIT, 2004

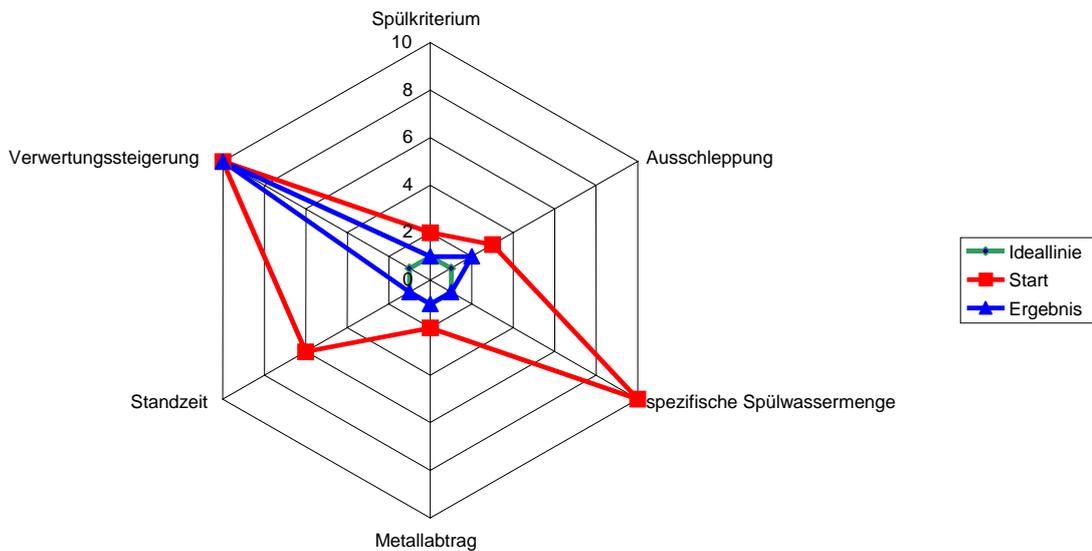


Abbildung 1: ZERMEG-Grid für die Anodisieranstalt Heuberger

Das Beispiel aus Abbildung 1 zeigt die Anwendung des ZERMEG-Grids für die sechs Basisfaktoren auf die Fallstudie der Firma Heuberger (siehe ZERMEG-Bericht, 2004) zum Vergleich der Ausgangssituation (rote Linie) mit den Optimierungsergebnissen (blaue Linie). Die Zielfunktion wird von der Ideallinie (grüne Linie) markiert.

ZERMEG II fokussiert zunächst auf ein detailliertes Verständnis der Vorgänge beim Beizen und Entfetten. Dazu wurden in umfangreichen Literaturstudien die Einflussfaktoren auf Beizqualität und Entfettungsqualität beschrieben und für die Einbindung in die Berechnungsroutinen aufbereitet.

Das Programm ZEPRA zur Vorausberechnung der idealen Verbräuche wurde weiterentwickelt: Jedes Bad und jede Trennoperation werden, wie auch schon im Endbericht ZERMEG beschrieben, als eine in sich geschlossene Einheit betrachtet. Diese Vorgangsweise erlaubt es relativ einfach, weitere Bäder bzw. Trennoperatoren dem Programm hinzuzufügen. Für jedes zusätzliche Element wird eine Schablone programmiert, in der die Berechnung der Ausgangsströme aus den Eingangsströmen und sonstiger allgemeiner Parameter (z.B.: Lufttemperatur über dem Bad, ...) erfolgt.

Diese Art der Programmierung erlaubt es auch, neue Berechnungsmodelle durch eine Neuprogrammierung einer bestehenden Schablone einzuführen. Gerade bei forschungsintensiven Projekten, wie ZERMEG I und II, können so neue Erkenntnisse schnell in das bestehende Modell integriert werden, ohne dass die anderen bestehenden Teile in Mitleidenschaft gezogen werden.

Im Folgenden einige Beispiele für Berechnungen, die momentan mit dem Programm ZEPRA durchgeführt werden können:

- Verdunstung
- Verschleppung
- Spülen
- Beizen
- Entfettung

Es hat sich gezeigt, dass zur vollkommenen Kreislaufschließung bzw. für ein vollständiges Zero-Emission-Konzept konzentrierte Untersuchungen der Entfettung sowie der Beiz- und Ätzprozesse in oberflächenbehandelnden Betrieben notwendig sind. Diese Untersuchungen, die Entwicklung von semi-empirischen Parametern zur Berücksichtigung von Nichtidealitäten von ausgeführten Anlagen in Relation zu Theorie und Literatur sowie die Modellierung in Zusammenarbeit mit weiteren Betrieben bildeten einen weiteren Arbeitsschwerpunkt von ZERMEG II. In dem vorliegenden Bericht werden Anhaltswerte für den idealen Betrieb von Entfettungsbädern und Stahlbeizen als richtungsgebende Zielwerte für die Optimierung angegeben.

Einen weiteren Arbeitsschwerpunkt bilden neue Ansätze zur Badpflege, zur Standzeitverlängerung und zum Ausschleusen von störenden Verunreinigungen und zwar in einer Form, dass sie in anderen Branchen als Rohstoffe einsetzbar werden.

Zum zweiten will ZERMEG II verbreitern: Durch die Einbindung neuer Projektpartner wird die Anzahl der Anwendungen der ZERMEG-Methode drastisch erhöht. Auf [www.zermeg.net](http://www.zermeg.net) wurde eine Dokumentation der Fallstudien, der Leitfaden und die Rechenprogramme zur Selbstanalyse für interessierte Unternehmen der breiten Öffentlichkeit auf Deutsch und Englisch zur Verfügung gestellt. Auf die Homepage wurde im Laufe der Jahres 2004 8.500 mal zugegriffen.

Identifizierte Maßnahmen wurden, wie im Vorprojekt, von den Industriepartnern unmittelbar umgesetzt. Diese umfassten den Umbau der Spültechnik von drei Beizanlagen bei dem Walzdrahthersteller Pengg, die Nutzung von Altlauge zur Vorneutralisierung und eine Elektrolyse zur Kupferrückgewinnung aus den verbrauchten Ätzbädern bei dem Leiterplattenhersteller AT&S, den Umbau der Spültechnik bei dem Druckformenhersteller Rotoform und die Neuorganisation der Säurewirtschaft bei der Verzinkerei Mosdorfer.

Bei dem Drahthersteller wurde die Spültechnik in den Anlagen durch folgende Maßnahmen optimiert:

- Zusammenschluss der zweistufigen Fließkaskade mit der Heißspüle zu einer dreistufigen Fließkaskade
- Auftrennung der Spülen in den Durchlaufanlagen in dreistufige Spülkaskaden

Die Spülwassermenge in der Standbeize konnte bisher um 50 % reduziert werden. Parallel zu diesen Arbeiten konnten in den letzten Monaten theoretische Ansätze entwickelt werden, die Altsäure größtenteils in ein nutzbares Nebenprodukt überzuführen.

Bei dem Leiterplattenhersteller wurden zwei Optionen umgesetzt:

- Eine Kupferelektrolyse zur Rückgewinnung von Kupfer aus Konzentraten und Spülwässern
- Nutzung von stark alkalischen Stripplösungen zur Vorneutralisation von stark sauren Konzentraten

Für den Leiterplattenhersteller ergab sich aufgrund einer Werksschließung kurzfristig die Möglichkeit, sehr günstig eine fast neue Anlage zu erwerben. Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung dieser Lösung ergab eine klare Empfehlung. Aufgrund der Kapazität der Anlage wurde diese dann jedoch nicht im Werk, das am Projekt teilnimmt aufgestellt, sondern in einem Schwesterwerk. Dort werden jetzt täglich über 20 kg Kupfer aus dem Abwasser rückgewonnen.

In der Abwasserbehandlungsanlage werden heute alkalische Konzentrate aus dem Strippen nach der Behandlung durch die Tuchfilter zur Vorneutralisation der sauren Konzentrate in der Abwasserbehandlung eingesetzt. Dadurch werden jährlich ca. 20 Tonnen Natronlauge und eine ähnlich große Menge an Salzsäure eingespart.

In der Verzinkerei wurde konsequent an der Umsetzung einer getrennten Säurewirtschaft gearbeitet. Heute werden Abzinkbeize und Eisenbeizen vollständig getrennt und im gesamten Umfang stofflich verwertet. Das Nachschärfen der Beizen erfolgt auf der Basis von wöchentlichen Badanalysen und der konsequenten Anwendung der Mischungsregeln zur optimalen Führung der Beizen. Dadurch wurde der Säureverbrauch 2004 gegenüber dem Vorjahr um 50 % reduziert.

In dem Eloxabetrieb aus ZERMEG I könnte eine direkte Verdampfung des Spülwassers eine gute Möglichkeit zu sein, um eine vollständige Kreislaufschließung einsetzen zu können, da die Organik sich nicht im Destillat wiederfindet und auch der Anteil an Salzen sehr niedrig ist. Diese Verfahrensvariante würde zum Tragen kommen, wenn im Betrieb Platz für dreistufige Spülkaskaden geschaffen werden könnte.

Bei dem Druckformenhersteller wurden die Galvanikautomaten mit neuen Flachdüsen mit optimierter Strahlgeometrie zur Spülung bestückt und der Wasserdruck optimiert. So wurde der Wasserverbrauch um 50 % und der Säureverbrauch um 40 % reduziert.

Folgende Handlungsfelder für zukünftige Arbeiten konnten aufgezeigt werden:

- einfache, rasche, kostengünstige Analysenverfahren
- Sammlung von konkreten Betriebserfahrungen mit bestehenden Anlagen zur Badpflege
- Erprobung und Weiterentwicklung von Kombinationen von Prozessen zur Badpflege (Kombinationen aus Vorreinigung und Membranverfahren, Vorreinigung und Ionentauschern) zur Berücksichtigung von im praktischen Betrieb auftretenden Verunreinigungen von Prozessbädern mit organischen Verunreinigungen, Prozesschemikalien und Fremdmetallen
- Schaffen entsprechender Modelle
- Gezielte weiterführende Analyse des Potentials zur Verwertung von erschöpften Prozessbädern und Analyse der Möglichkeit einer großräumigen Infrastruktur zur Erfassung und tatsächlichen Ausnutzung des Verwertungspotentials

Während der "Mission to consult GTZ-ASEM India on the Eco Park for the Galvanizers in Madurai" (Gütling und STENUM) im November 2003 wurden die Ergebnisse von ZERMEG im Rahmen eines Workshops des Verbandes der indischen Galvaniseure in Madurai präsentiert.

Die Arbeiten des Projektteams wurden anlässlich einer Mission von STENUM im März 2004 zur Unterstützung des südafrikanischen Cleaner Production Centers auf dem Technikon in Durban präsentiert. So wurde die Zusammenarbeit mit der dortigen Arbeitsgruppe begonnen, die sich ebenfalls seit ca. fünf Jahren auf die Anwendung von Cleaner Production in der oberflächenbehandelten Industrie konzentriert.

Ein Paper des Projektteams mit dem Titel „ZERMEG – Zero Emission Retrofitting of existing galvanizing plants (J. Fresner, H. Schnitzer, C. Brunner, G. Gwehenberger, M. Planasch, J. Mair)“ wurde für den European Roundtable on Cleaner Production im Mai 2004 eingereicht und akzeptiert.

Ein Paper des Projektteams mit dem Titel „ZERMEG – Zero Emission Retrofitting of existing galvanizing plants (J. Fresner, H. Schnitzer, C. Brunner, G. Gwehenberger, M. Planasch, J. Mair)“ wurde zur Publikation im Journal of Cleaner Production eingereicht. Es ist zur Publikation im Mai 2005 vorgesehen.

Damit können Projekt und Methode die Funktion eines Leuchtturms für die effektive und effiziente Verbreitung der Idee von abwasser- und abfallfreien Galvanikbetrieben übernehmen, indem aussagekräftige Beispiele und ein neuer Ansatz geschaffen wurden.

## 4 Extended abstract

ZERMEG II is the follow up project of ZERMEG (Zero Emission Retrofitting Method for Existing Galvanising Plants), which was commissioned after the first call of the Austrian „Factory of the Future“ program in 2001<sup>4</sup>. The objective of ZERMEG was to develop a method to revamp existing galvanising plants in order to operate them with a maximum reduction of the use of chemicals and maximum recycling. The approach consists of a step by step sequence, a computer program to calculate the ideal consumption of water and chemicals, checklists for options and data banks with technologies to improve the working life of process solutions and for recycling. The method was successfully applied in three pilot projects. A reduction of the specific consumption of water in the range of 80 – 95 % and clear reductions of the specific consumption of chemicals were the results of ZERMEG.

ZERMEG II is the continuation of ZERMEG in two dimensions: With ZERMEG I a procedure was developed, which consists of the following steps:

1. Analysis of the existing plant:
  - Measurement of the water consumption and the consumption of chemicals in the galvanizing plant
  - Identification of the actual drag out of process solutions
  - Identification of the actually necessary rinsing criteria to reach the necessary product quality
2. comparison to calculation of ideal consumptions
  - calculation of the ideal water consumption
  - calculation of the ideal consumption of chemicals
3. identification of the potential for external use and disposal of spent process baths
4. identification of the potential for recycling
5. evaluation of the options
6. optimisation of the waste water treatment plant

A tool for the evaluation of galvanic process was developed: ZERMEG-Grid. It uses a spider plot with six poles. On the six poles the following parameters are represented by the ratios of their actual values and the ideal values: rinsing criteria, drag out, rinsing water consumption, material loss in pickling, useful life time of process solutions and ratio of external recycling and reuse of the spent process solutions. For these parameters, ideal values are given.

---

<sup>4</sup> Fresner, J., et al, ZERMEG, Schriftenreihe des BMVIT, 2004

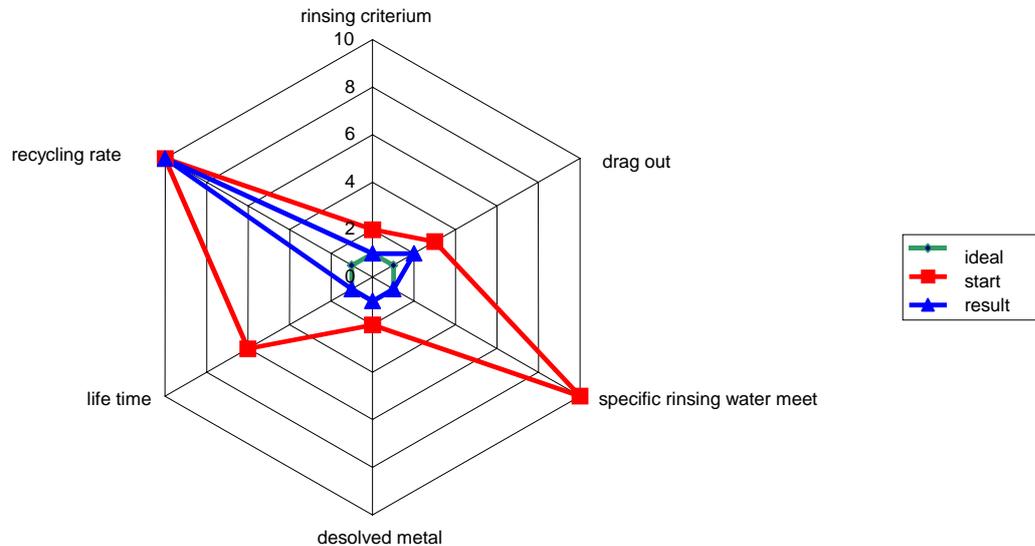


Figure 1: ZERMEG Grid for the anodizing plant of Anodisieranstalt Heuberger

The example of Figure 1 shows the application of the ZERMEG-Grid for the six basic parameters in the case of Anodisieranstalt Heuberger (see ZERMEG, 2004) to compare the initial situation (red line) to the results of the optimisation (blue line). The ideal values are represented by the green line.

ZERMEG focussed on understanding the processes involved in pickling and degreasing of different metals. For this, a detailed literature research was undertaken to describe the influences on quality of pickling and degreasing and to prepare models for the use in the calculations.

The programme routine ZEPRA to calculate ideal consumptions in advance was improved: Each bath and each separation operation are treated as a blackbox, a closed unit, as described in the final report of ZERMEG<sup>5</sup>. This allows to add other baths and operations comparatively easily. For each of these elements a template is programmed, in which the calculation of the output streams is done from the input streams and all necessary parameter. Each of these templates characterises a new type which has to be defined in the program.

In projects like ZERMEG where a lot of very specific knowledge has to be translated to models this allows for a quick integration to the programme without interfering with other modules.

<sup>5</sup> Fresner, J. et al., ZERMEG - Final report, BMVIT, 2004

New results from literature research or experiments can so be integrated into the model without compromising the other parts. The following calculations are currently represented in ZEPRA:

- evaporation
- drag out
- rinsing
- pickling
- degreasing.

It could be shown that for total recycling and a serious zero-emission-concept in depth research of degreasing and pickling in galvanising companies is necessary. This research, the development of semi-empiric parameters to account for non-idealities in real plants comparing literature, theory and real performance and modelling in co-operation with industrial partners form another priority research area of ZERMEG II. In this report, general data for the ideal management of degreasing and pickling solutions as objectives for optimisation are given.

New approaches to increase the working life of process solutions and to separate impurities are the second focus of ZERMEG II. The objective is to render raw materials for other sectors.

Additionally, ZERMEG II aims at disseminating the approach. By involving new project partners the number of applications of the method was drastically increased. At the same time the feedback from the applications renders a broader data basis. Benchmarks from these applications, the documentation of the demonstration projects, a manual and a programme for self analysis of interested companies are made publicly available on [www.zermeg.net](http://www.zermeg.net). This homepage was accessed by 8.500 users in 2004.

Identified measures were immediately realised by the industrial partners. This included changing the rinsing technology in three pickling plants by the wire producer Joh. Pengg AG, the use of spent caustic for pre-neutralisation and an electrolysis plant for copper recovery by the printed circuit board manufacturer AT&S, changing the rinsing technology in the production of printing cylinders by Rotoform and a new organisation of acid management in the hot dip zincing plant by Mosdorfer.

At the wire producer the rinsing technology was changed by the following measures:

- combination of a two stage rinsing cascade with a static tank to a three stage rinsing cascade
- separation of the rinses in the continuous pickling plants into three stage rinsing cascades

The volume of rinsing water in the static pickling could be reduced by 50 % until now. Parallel to these studies a theoretical approach could be developed over the last months to use the spent acids in another company.

In the printed circuit board manufacturer two options were implemented:

- an electrolysis plant to recover copper from etching concentrates and rinsing water
- use of caustic stripping solutions as pre-neutralisation of acid concentrates

This company could acquire a practically new used electrolysis plant. The feasibility study showed that the plant definitely should be installed. Because of the capacity the electrolysis plant however was not installed at the location which participated in the project, but in a sister plant. There now 20 kg of copper daily are recycled from the waste water. In the waste water treatment plant now caustic concentrates are used after filtration to neutralise acidic concentrates. This saves annually 20 tons of caustic soda and a similar volume of hydrochloric acid.

In the hot dip zincing plant a consequent separated management of pickling tanks was introduced by separating the de-zincing and the pickling completely. Now they are recycled completely by two other companies. The topping up of the pickling baths is done on the basis of weekly bath analyses and the consequent application of the mixing rules. By this the acid consumption for the year 2004 could be reduced by 50 % compared to 2003.

In the anodising company the direct evaporation of the rinsing water would be a good opportunity to install a complete rinsing water cycle. In the distillate no organic compounds were found and the contents in salts is very low. This process should be implemented, if there was enough space for a third stage in the two rinsing cascades.

At the printing cylinder manufacturer the galvanising machines were equipped with new flat nozzles with an optimised geometry and the water pressure was minimized. Thus the water consumption was reduced by 50 % and the acid consumption by 40 %.

The following fields of action for future work could be identified:

- simple, easy to use and cheap analysis methods
- collection of real experience with the operation of existing plants to enlarge the useful life of galvanic baths
- testing and further developing combinations of processes to enlarge the useful life of galvanic plants (combinations of pre-cleaning and membranes, pre-cleaning and ion exchangers) to take care of impurities in the practical processes (organic materials, process chemicals and metals)
- programming of corresponding models to supplement the calculation routines
- focused analysis of the potential to use the spent process baths externally and analyse the possibilities to create the infrastructure to collect the materials and realize the potential actually

Early in 2004 the intermediate results of ZERMEG II were presented during a workshop of the Factory of the Future. During this event the results and the potential for co-operation with other projects of the programme were discussed intensively.

During the "Mission to consult GTZ-ASEM India on the Eco Park for the Galvanisers in Madurai" (Gütling and STENUM) in November 2003 the results of ZERMEG were presented to the Indian Galvanising Association in Madurai, India.

During a mission to assist the South African Cleaner Production Center in March 2004 a presentation was given at the Technikon in Durban. A co-operation with a working group there was started, which has been active with the application of the Cleaner Production approach in the South African galvanising industry for the last five years.

A paper by the project team with the title of „ZERMEG – Zero Emission Retrofitting Method of existing galvanising plants" (J. Fresner, H. Schnitzer, C. Brunner, G. Gwehenberger, M. Planasch, J. Mair) was accepted for presentation on the European Roundtable on Cleaner Production in May 2004.

A paper by the project team with the title „ZERMEG – Zero Emission Retrofitting Method of existing galvanising plants" (J. Fresner, H. Schnitzer, C. Brunner, G. Gwehenberger, M. Planasch, J. Mair) was submitted for publication in the Journal of Cleaner Production. It is scheduled for publication in May 2005.

Thus the project and the method can be considered a light house for the effective and efficient spreading of the idea of waste and waste water free galvanising plants by implementing clear and successful demonstration plants and a new methodological approach.

## 5 Einleitung

Die Autoren des rheinland-pfälzischen Umweltbranchenkonzeptes präzisierten bereits 1996 ihre Vision von „abwasserarmen Galvanikbetrieben“:<sup>6</sup>

„Der Galvanikbetrieb der Zukunft arbeitet abwasserarm und mit hoher Ausnutzung der eingesetzten Metalle. Verschleppte Prozessbadinhaltsstoffe werden durch entsprechende Verfahren zurückgewonnen und in die jeweiligen Prozessbäder zurückgeführt“.

In Deutschland bestehen bereits Galvaniken, die diese Zielvorstellungen annähernd erreichen. Allerdings muss hierbei kritisch betrachtet werden, dass es sich bei diesen um Betriebe handelt, die zum einen von Grund auf neu gebaut wurden, und zum anderen mit finanzieller Unterstützung durch die öffentliche Hand gefördert wurden. Es handelt sich somit um „maßgeschneiderte“ Anlagen, bei denen schon in der Planungsphase die Anforderungen des Wasserhaushaltsgesetzes und des Abfallgesetzes berücksichtigt wurden“. Für eine bereits bestehende Galvanik, und die meisten den Autoren bekannten Anlagen oberflächentechnischer Betriebe in Österreich sind im Schnitt mindestens 10 bis 15 Jahre alt, stellt sich das Problem, dass der Produktionsablauf im Regelfall nicht auf die Zielsetzungen eines abwasserarmen und abfallfreien Betriebes zugeschnitten ist.

Hindernisse bei der Umrüstung bestehender Anlagen stellen oft Platzprobleme dar und die Unsicherheit darüber, ob die Produktion nach der Umrüstung reibungslos und vor allem ohne Qualitätseinbußen weiterläuft. Jede Umrüstung bewirkt zudem eine meist nicht geringe finanzielle Belastung für den Betrieb, da zum einen die Investitionskosten hoch sind und zum anderen Produktionsstillstände während der Umrüstungsphase zu einer weiteren Belastung führen. Besonders bei Betriebsgalvaniken (sogenannten „in-house“-Galvaniken) wirken sich Produktionsstillstände sehr negativ aus, da von einer reibungslos funktionierenden Galvanik als „Engpass“ alle anderen Betriebsteile abhängen.

Die Vielzahl der auf dem Markt angebotenen Techniken zur Verringerung der Abwassermenge und zur Rückgewinnung von Badinhaltsstoffen und zur Badpflege, deren unterschiedliche technische Ausführung, Investitions- und Betriebskosten und deren Zuverlässigkeit im Betrieb stellen die Betreiber von Galvanikanlagen oftmals vor das Problem, eine für den eigenen Betrieb angepasste Verfahrensauswahl vorzunehmen.

Dabei sieht der Gesetzgeber sowohl in Deutschland als auch in Österreich vor, dass in Galvanikbetrieben weitgehend Vermeidungsmaßnahmen umgesetzt werden. Dies betrifft folgende Punkte:

- Behandlung von Prozessbädern mittels geeigneter Verfahren wie Membranfiltration, Ionenaustauscher, Elektrolyse, thermische Verfahren, um eine möglichst lange Standzeit der Prozessbäder zu erreichen
- Zurückhalten von Badinhaltsstoffen mittels geeigneter Verfahren wie verschleppungsarmer Warentransport, Spritzschutz, optimierte Badzusammensetzung
- Mehrfachnutzung von Spülwasser mittels geeigneter Verfahren wie Kaskadenspülung, Kreislaufspültechnik mittels Ionenaustauscher
- Zurückführung dafür geeigneter Badinhaltsstoffe aus Spülbädern in die Prozessbäder
- Einsatz von Verfahren zur sortenreinen Rückgewinnung von Roh-, Arbeits- oder Hilfsstoffen aus Prozessbädern oder Spülwässern (Dialyse für Nickel, Eindampfung oder Verdunstung für Glanz- oder Hartchrom, Fällung für Zink)

---

<sup>6</sup> Galvanik in Rheinland-Pfalz, Mainz 1996

- Weitgehender Verzicht auf Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffe mit wassergefährdenden Eigenschaften
- Gesonderte Erfassung und Behandlung von Prozessabwässern, besonders von sauren, basischen, chromat-, zyanid-, nitrit-, komplexbildner- und sulfathaltiger Abwasserteilströme

Es hat sich gezeigt, dass Maßnahmen zur Verbesserung der ökologischen Situation eines Betriebes nicht zwangsläufig zu einer wirtschaftlichen Mehrbelastung des Betriebes führen. Vielmehr stellt sich unter Berücksichtigung aller Vorteile und Einsparungen heraus, dass der ökologische Nutzen einer Maßnahme häufig von einem ökonomischen Gewinn begleitet wird. Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Problematik wurde der Ansatz von ZERMEG entwickelt. ZERMEG wird im Rahmen der „Fabrik der Zukunft“ durchgeführt und durch FFF und BMVIT beauftragt.<sup>7</sup>

ZERMEG steht für „Zero emission retrofitting method for existing galvanizing plants“. ZERMEG will also eine Methode definieren, mit der eine betriebsinterne Analyse des eigenen oberflächentechnischen Betriebes durchgeführt werden kann. Sie will einen Leitfaden bieten, Daten zu erheben, zu interpretieren, Anregungen zu vermitteln, Auswahlkriterien für Badpflegetechniken und Kreislauftechnologien anzubieten und die Umsetzung konkreter Maßnahmen einzuleiten, um bestehende Galvanikanlagen so zu modernisieren, dass

- möglichst wenig Abwasser mit möglichst geringer Schadstofffracht anfällt
- möglichst viele Badinhaltsstoffe im Betrieb zurückgewonnen werden
- innerbetrieblich nicht wirtschaftlich vermeidbare Abfälle als Nebenprodukte in anderen Branchen verwertet werden.

ZERMEG will die Aufgabenstellung durch folgende Elemente erfüllen:

- methodisches Vorgehen
- Unterstützung durch Rechenprogramme
- Unterstützung durch Referenzdaten und vergleichbare Technologiebeschreibungen
- Anbieten einer Diskussionsplattform zum themenspezifischen Erfahrungsaustausch und zur Weiterentwicklung des Vorgehensmodells und zur Verbreiterung der Datenbanken ([www.zermeg.net](http://www.zermeg.net) )

Der methodische Ansatz zerlegt die betriebsinterne Analyse in neun Schritte. Der Grundablauf besteht aus einer Beschreibung des eigenen Betriebes in Form von Stoff- und Energiebilanzen, der Bildung von wesentlichen Kennzahlen, dem Vergleich dieser Kennzahlen mit einer idealen Berechnung wesentlicher Prozessparameter, der Analyse beobachtbarer Differenzen, der Zuordnung von Differenzen zu Ursachen und der Ableitung organisatorischer oder technischer Maßnahmen zur Annäherung an das Ideal (Tabelle 1).

---

<sup>7</sup> [www.fabrikderzukunft.at](http://www.fabrikderzukunft.at)

Tabelle 1: Die ZERMEG-Methode<sup>8</sup>

Schritt Nummer	Bezeichnung	Tätigkeiten
1	Ist-Analyse: Messen des Wasserverbrauches und des Chemikalieneinsatzes	Erstellung eines Prozessfließbildes, Dokumentation des Wasserverbrauches anhand des Wasserzählers, ev. Einbau von Zählern, Dokumentation der Chemikalienverbräuche mit Daten des Einkaufs und Messung der nachgeschärften Mengen, Beginn der Dokumentation des Chemikalieneinsatzes badspezifisch
2	Ist-Analyse: Feststellen der Verschleppung	Empirisch durch Messen, zum Vergleich durch Berechnung (Abschätzung)
3	Ist-Analyse: Definition des Spülkriteriums	Richtwerte aus der Literatur für Spülkriterium und/oder Leitfähigkeit des letzten Spülwassers, Rückrechnung des verwendeten Spülkriteriums
4	Vergleichsberechnung: Berechnung des Wasserverbrauches	Mit dem Programm ZEPRA <sup>9</sup>
5	Vergleichsberechnung: Berechnung der Chemikalienverbräuche	Mit dem Programm
6	Definition möglicher externer Verwertung und Entsorgung	Kontakte mit potentiellen Abnehmern, Chemikalienlieferanten
7	Definition von möglichen Rückführungen	Anwendung des Registers von Technologien zur Kreislaufschließung
8	Bewertung der Optionen	Bewertung nach finanziellen und nachhaltigen Kriterien
9	Optimierung der Abwasseranlage	

Wie die Betriebsuntersuchungen im Rahmen von Cleaner Production Projekten wie PREPARE<sup>10</sup> oder ÖKOPROFIT<sup>® 11</sup> gezeigt haben, ergeben sich allein aufgrund dieser Analyse oftmals schon Maßnahmen, die mit geringem Investitionsaufwand umgesetzt werden können, aber effektiv zur Verringerung und Vermeidung von Abwasser und Abfall beitragen. So haben die Untersuchungen gezeigt, dass in den wenigen Betrieben, bei denen der Ist-Zustand des eigenen Galvanikbereichs im Detail bezüglich Wassereinsatz, Chemikalieneinsatz und Energieeinsatz bekannt ist, der integrierte Umweltschutz deutlich fortgeschrittener ist, als in den übrigen Betrieben.

<sup>8</sup> Fresner, J., ZERMEG Endbericht, BMVIT Schriftenreihe, 2004

<sup>9</sup> Die Programmierung dieses Programms erfolgte in MS Excel durch DI Gwehenberger (Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik) und DI Christoph Brunner (Joanneum Research, Institut für nachhaltige Technologien und Systeme)

<sup>10</sup> [www.prepare.at](http://www.prepare.at)

<sup>11</sup> [www.oekoprofit-graz.at](http://www.oekoprofit-graz.at)

Die betriebsinterne Analyse des eigenen Galvanisierverfahrens schult das Problembewusstsein und führt dazu, dass der Galvaniseur sein Verfahren kritisch betrachtet und hinterfragt. Die wichtigsten Fragen, die sich jeder Galvaniseur in diesem Zusammenhang stellen muss und die nur auf Grundlage der Erfassung des Ist-Zustandes sowie ggf. in Zusammenarbeit mit dem Lieferanten der Badzusätze beantwortet werden können, sind:

- Sind eigentlich alle Zusatzstoffe zu den Bädern notwendig?  
Welchen Zweck erfüllen sie?
- Arbeiten alle Bäder kontinuierlich im optimalen Konzentrations- und Temperaturbereich?
- Sind die eingesetzten Spülwassermengen wirklich notwendig?

Die Beantwortung dieser Fragen führt häufig zu erstaunlichen Resultaten. Als Beispiel sei an dieser Stelle nur der Verzicht auf einige organische Badzusätze genannt, was sich positiv auf die Organikfracht des Abwassers sowie des Galvanikschlammes auswirkt.

Alle ein- und ausgehenden Stoffströme sollen so detailliert wie möglich erfasst werden. Folgende Fragestellungen sollen hierdurch beantwortet werden können:

- Wo werden große Mengen von Chemikalien in den Prozess eingebracht?
- Wo wird mit wieviel Spülwasser gespült?
- Wann und warum werden Konzentrate/Halbkonzentrate verworfen?
- Wie ist der Zusammenhang zwischen Durchsatz an Ware und Verschleppung von Prozessbadinhaltsstoffen?

Die aufgenommenen Mengenströme werden über einen repräsentativen Zeitraum in Datenblätter eingetragen. Ein Musterdatenblatt ist auf [www.zermeg.net](http://www.zermeg.net) publiziert. Folgende Datenquellen sind in der Praxis relevant (Tabelle 2):

Tabelle 2: Datenquellen zur Beschreibung der Stoffflüsse

Materialien	Datenquellen
Wasser	Wasserrechnung aus der Buchhaltung, Wasserzähler, Aufzeichnungen
Chemikalien	Buchhaltung, Aufzeichnungen

Wichtig ist ferner die Zuordnung der Mengenströme zu produzierten Mengen. Daher ist der Teiledurchsatz zu erfassen. Um spezifische Kennzahlen berechnen zu können, ist es dabei notwendig, die durchgesetzten Flächen zu erfassen. Die flächenbezogenen Wasser- und Chemikalienverbräuche sind wesentliche Instrumente zur Lokalisierung von Maßnahmen zur Reduktion der Verbräuche.

Zusätzlich werden noch Informationen über vorhandene Teilstromführungen von Prozesswasser zwischen Galvanisierlinie und Abwasserbehandlung ein. Dies umfasst neben den Spülwässern auch eventuell eingeleitete Konzentrate aus dem Verwurf von Prozessbädern sowie die Nebenprodukte aus Anlagen zur Badpflege, wenn diese in die Abwasseranlage eingeleitet werden. Die erfassten Daten sind Grundlage für die weitere Vorgehensweise und Referenz für spätere Vergleiche.

Die Auswertung der Ist-Analyse sollte schließlich zu folgenden Ergebnissen führen:

- Transparenz des gesamten Galvanikprozesses inklusive Abwasserbehandlung bezüglich der vorhandenen Stoffströme und deren Abfallrelevanz
- Lokalisierung von Haupteintragsquellen abfallrelevanter Stoffe
- Lokalisierung von Prozessen mit hohem Spülwasserbedarf
- Lokalisierung von Prozessbädern mit hoher Verwurfshäufigkeit

Flächenbezogene Daten über Verbräuche und die Konzentrationen der wesentlichen Badparameter stellen wertvolle Kennzahlen für die Optimierung des Betriebes dar. Sie sind einerseits die Basis für ein tägliches Controlling und andererseits die Grundlage für eine statistische Analyse von Fehlern und Abweichungen.

## 6 Projektziele von ZERMEG II

### 6.1 Schwerpunkte von ZERMEG II

ZERMEG II ist das Nachfolgeprojekt des Projektes ZERMEG, das im Rahmen der ersten Ausschreibung der Fabrik der Zukunft beauftragt wurde. Das Projekt zielte darauf ab, eine Methodik zu entwickeln, mit der bestehende Galvanikanlagen so umgestellt, betrieben und umgebaut werden können, dass sie sich unter möglichst weitgehender Reduktion des Chemikalieneinsatzes und Kreislaufschließung betreiben lassen.

ZERMEG II verstand sich als Fortsetzung dieser Aktivitäten in zwei Dimensionen:

Zum einen wollte ZERMEG II vertiefen: Es hat sich gezeigt, dass zur vollkommenen Kreislaufschließung bzw. für ein vollständiges Zero-Emission-Konzept konzentrierte Untersuchungen der Entfettung sowie der Beiz- und Ätzprozesse in oberflächenbehandelnden Betrieben notwendig sind.

Diese Untersuchungen, die Entwicklung von semi-empirischen Parametern zur Berücksichtigung von Nichtidealitäten von ausgeführten Anlagen in Relation zu Theorie und Literatur sowie die Modellierung in Zusammenarbeit mit Betrieben bildeten den ersten Arbeitsschwerpunkt von ZERMEG II. Dadurch wurde die Problematik von verschiedensten Werkstoffen (Stahl, Aluminium, Kupfer) und deren Vorbehandlung beim Entfetten und Beizen systematisch berücksichtigt.

Einen weiteren Arbeitsschwerpunkt bilden neue Ansätze zur Badpflege, zur Standzeitverlängerung und zum Ausschleusen von störenden Verunreinigungen und zwar in einer Form, dass sie in anderen Branchen als Rohstoffe einsetzbar werden.

Zum zweiten wollte ZERMEG II verbreitern:

Dies geschah durch die gezielte Einbindung von zwei Großbetrieben mit verschiedensten Tauch- und Durchlaufanlagen (insgesamt 6 Anlagen). Dadurch wurde die Anzahl der Anwendungen der ZERMEG-Methode drastisch erhöht, wodurch wiederum Demonstrationsbetriebe und Demonstrationsanlagen geschaffen wurden.

Gleichzeitig führte das Feedback aus der Anwendung zu einer umfassenderen Datenbasis von Benchmarks, die nach Projektende auf [www.zermeg.net](http://www.zermeg.net) gemeinsam mit einer Dokumentation der Fallstudien, dem Leitfaden und einem Rechenprogramm zur Selbstanalyse für interessierte Unternehmen der breiten Öffentlichkeit zur Verfügung stehen.

Durch das Clustern von Industriebetrieben mit vergleichbaren Problemen und dem gemeinsamen Ziel eines abfall- und abwasserfreien, oberflächenveredelnden Betriebes wurde der Kern für eine starke Verbreitung der Erfahrungen und der Idee geschaffen.

Damit können Projekt und Methode die Funktion eines Leuchtturms für die effektive und effiziente Verbreitung der Idee von abwasser- und abfallfreien Galvanikbetrieben übernehmen, indem aussagekräftige Beispiele und ein neuer Ansatz geschaffen werden.

Im Detail bedeutet das:

## 6.2 Vertiefung im Rahmen von ZERMEG II

Hauptaugenmerk legten wir in diesem Projekt auf die Erarbeitung bisher unbekannter Grundlagen, welche von essentieller Wichtigkeit für die Entwicklung neuer Technologien zur Optimierung der Grundoperationen Entfettung und Beize sind. Der Beschreibung der Vorgänge im Entfettungsbad sowie der Abläufe in diversen Beizbädern kam hierbei oberste Priorität zu.

Als Beispiel seien hier die Verseifung von Fetten in unterschiedlichen Entfettungsbädern und deren Beeinflussung der Qualität oder die Zusammensetzung der Beizlösung bzw. des sich meist bildenden ausgefällten Schlamms und damit die Zusammensetzung der Verschleppungen in die nachfolgenden Spülen genannt.

Die Funktion der Entfettung von Teilen vor der Oberflächenbehandlung ist kritisch: Sie muss anhaftende Öle und Fette, die als Konservierungsmittel oder bei der mechanischen Bearbeitung durch Schneiden, Drehen, Fräsen, Bohren, etc. als Hilfsstoffe verwendet werden, verlässlich von der Oberfläche ablösen, da sie ansonsten in die weiteren Bäder verschleppt werden. Das würde wiederum eine aufwändige Badreinigung erfordern und in vielen Fällen das Recycling oder die externe Verwertung von Konzentraten verhindern bzw. würden die Öle und Fette über die Spülwässer in das Abwasser gelangen und dort behandelt werden müssen.

Die Funktion der Beize ist kritisch, weil durch sie eine metallisch reine, gleichmäßige Oberfläche der Teile in vielen Fällen mit bestimmten technischen und optischen Eigenschaften erzielt wird. Diese Funktion ist unerlässlich, um später in den Wirkbädern zu einwandfreien Ergebnissen zu kommen.

Gleichzeitig entstehen in der Beize durch den Abtrag und das Auflösen von Zunder, Spänen und Metall gelöste Metallsalze, die anschließend verwertet oder entsorgt werden müssen.

Die Wirksamkeit der Beize hängt von vielen Faktoren ab:

- Konzentrationen der eingesetzten Chemikalien (Säuren und Laugen)
- Konzentrationen verschiedener Metalle in den Bädern
- Temperaturen in den Bädern
- Eingesetzten Inhibitoren
- Umwälzung und Durchmischung der Bäder
- Konstanz der Badbedingungen.

Zur Auswirkung dieser Faktoren gibt es teilweise Literaturangaben auf der Basis von Laborversuchen. Die zugrundeliegenden Daten wurden meistens im Labor mit reinen Metallen und reinen Säuren oder Laugen gewonnen. Es konnte bereits im Rahmen von ZERMEG gezeigt werden, dass diese Daten in vielen Fällen nicht die tatsächlichen Vorgänge mit den industriell eingesetzten Legierungen und mit technisch eingesetzten Badchemiekompositionen widerspiegeln.

Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass Inhomogenitäten und Mischungseffekte die Konzentrationen im Vergleich zu theoretisch errechneten bei idealer Mischung um den Faktor 10 beeinflussen können. Verdunstungseffekte wichen ebenfalls um den Faktor 4 von den Literaturwerten ab. Die Eigenschaften der Beize (Dichte, Viskosität, Verschmutzungen) beeinflussen wiederum die Ausschleppung aus den Bädern und damit den Spülwasserbedarf.

Daher sollten in ZERMEG II zunächst eine verbreiterte und vertiefte Datenbasis geschaffen werden:

Durch Messungen des Metallabtrages im Labor mit tatsächlich eingesetzten Legierungen und Bädern und in Anlagen von zwei Betrieben mit tatsächlich eingesetzten Legierungen und Bädern und Aufnahme von Konzentrationsprofilen wurden im Rahmen von ZERMEG II (semi)empirische Parameter für das Bilanzmodell aus ZERMEG erarbeitet, um diese praktischen Abweichungen zu definieren und der Berechnung zugänglich zu machen.

Weiters sollte die in ZERMEG definierte Datenerhebungsmethode im Sinne der obigen Ausführungen verfeinert werden, um anderen Betrieben ähnliche Untersuchungen in den eigenen Anlagen zu ermöglichen.

Die erarbeiteten Daten und das verbesserte Rechenprogramm ermöglichen eine Optimierung der Bäder, was zu

- einer Verlängerung der Standzeit
- einem geringeren Chemikalieneinsatz
- einem geringeren Wassereinsatz
- einer Erhöhung der Arbeitssicherheit

führt.

Dazu wurden weitere, im Anschluss an erste im Rahmen des Vorläuferprojektes durchgeführte Versuche, Untersuchungen zur Regeneration von Prozessbädern durchgeführt. Die kontinuierliche Regeneration der Bäder führt allerdings zur Bildung von Konzentraten oder Schlämmen, welche wiederum entsorgt werden müssen.

Im Rahmen des Projekts sollten Möglichkeiten gefunden werden, Konzentrate einer Qualität zu erzeugen, die als Wertstoff verstanden und an Dritte verkauft oder intern wieder eingesetzt werden können. Entsprechende Möglichkeiten werden gesammelt und aufbereitet. Für die Erzeugung von Konzentraten sind die im ersten Teil erarbeiteten Grundlagen von großer Bedeutung, da ihre chemischen Eigenschaften stark die Qualität beeinflussen.

Dazu konnte in ZERMEG gezeigt werden, dass neue Bauarten von Verdampfern und neuartige Membrantechnologien über ein beträchtliches Potenzial zur Abtrennung von Störstoffen und Nebenprodukten verfügen. Schwierigkeiten, die in der Vergangenheit einen breiten Einsatz dieser Technologien verhinderten, können durch eine genaue Kenntnis der auftretenden Effekte, durch die Auswahl geeigneter Materialien und durch Know-how beim Anfahren und dem Betrieb dieser Anlagen vermieden werden.

Durch die Elemente

- besseres Verständnis der Abläufe in den Bädern
- besseres Verständnis der relevanten betrieblichen Abläufe
- treffendere Modellierung und Berücksichtigung von Nichtidealitäten
- damit verbundener Know-how Aufbau in den Betrieben
- Optimierung der Entfettungseffekte
- Minimierung des Metallabtrages zur Erzielung der gewünschten Effekte
- Optimierung und deutliche Verlängerung der Standzeiten
- gezielten Einsatz von neuen Technologien zur Badpflege und zur Kreislaufführung
- Identifizierung von neuen Verwertungswegen

kommt es

- zur weiteren Verringerung des Wasserverbrauchs
- zum Entfall bisher anfallenden Schlammes
- zur Erzeugung eines verkauffähigen Produkts an z.B. die chemische Industrie oder kommunale Kläranlagen zur Substitution dort bisher eingesetzter eigens erzeugter Metallsalze
- zur Reduzierung des Ausstoßes umweltgefährdender Stoffe

Daraus resultierende Maßnahmen sollten gemeinsam mit den Betrieben entwickelt und anschließend umgesetzt werden.

### 6.3 Verbreitung im Rahmen von ZERMEG II

Es war das Ziel über nachhaltige Wirtschaftsansätze

- den Standort der Unternehmung zu sichern
- mit Technologieanbietern neue Märkte aufzubauen
- dadurch Arbeitsplätze zu schaffen
- und zugleich die Umwelt bedeutend zu entlasten.

Basis dieses Erfolges war die Zusammenarbeit aus

- drei Unternehmen der metallverarbeitenden Industrie
- einer Universität
- einem Berater
- mehreren Lieferanten innovativer technologischer Lösungen
- von beigezogenen Chemikalienlieferanten

Die Partner betreiben insgesamt 6 verschiedene Tauch- und Durchlaufanlagen zur Behandlung von Stahl, Aluminium und Leiterplatten. Allein dadurch steigert sich die Anzahl der Anwendungen der ZERMEG Methode. Auch werden damit Demonstrationsbetriebe und -anlagen für abwasserfreie Galvanikbetriebe in Österreich geschaffen.

Nach Projektende wurde die verbreiterte Datenbasis von Benchmarks gemeinsam mit den Fallstudien, dem Leitfaden und einem Rechenprogramm zur Selbstanalyse auf [www.zermeg.net](http://www.zermeg.net) einer breiten Öffentlichkeit zugänglich gemacht.

Durch die Zusammenführung von Industriebetrieben mit vergleichbaren Problemen und dem gemeinsamen Ziel vom abfall- und abwasserfreien Oberflächentechnik-Unternehmen wurde der Grundlage für eine breite Diffusion der Erfahrungen und der zugrundeliegenden Idee geschaffen.

Damit können Projekt und Projektmethode durch die Schaffung von Beispielen und durch einen Verbreitungsansatz die Idee eines abwasser- und abfallfreien Galvanikbetriebes vorbildhaft verbreiten.

Das Interesse von einer immer größeren Anzahl von Betrieben zeigt, dass der eingeschlagene Weg richtig ist. Damit wird der ZERMEG Ansatz zu einem „Leuchtturm“ im Sinne der Fabrik der Zukunft.

## 7 Beizen von Metallen

### 7.1 Chemische Beize

Die Beize ist ein Verfahrensschritt in der Galvanotechnik, der zur Vorbehandlung der Metalloberfläche dient und oft mehrmals während der Fertigung angewendet werden muss. In der Regel muss nach jeder Wärmebehandlung und nach längerer Lagerung gebeizt werden und vor Behandlungsschritten, die eine besonders reine Oberfläche erfordern. Beizen hat die Aufgabe physikalisch und chemisch reine Oberflächen zu erzeugen, welche frei von Verunreinigungen sind. Unter Verunreinigung werden

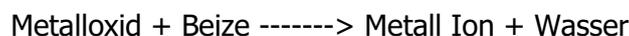
- Fettrückstände
- Oxidreste
- Korrosionsprodukte
- korrosiv wirkende Salze
- und Verunreinigungen, die nach Fertigungsprozessen am Werkstück verbleiben

verstanden.

Hauptsächlich handelt es sich dabei um natürliche Oxid- und Oxidhydratschichten, welche lediglich an der Oberfläche anhaften oder mit dem Grundmaterial fest verwachsen sein können. Weiters um Öle und Harze zum Schutz während der Lagerung und dem Transport, die in der Entfettung nicht entfernt werden konnten, oder um Polier- und Schleifrückstände, Schmier- und Trennmittel, Schneidöle bzw. Emulsionen, Korrosionsschutzöle sowie Festpartikel.

Unter Beize wird ein chemisches Verfahren verstanden, das zur Entfernung von Zunder, Rost, Korrosionsprodukten aller Art, Anlauffarben, Deckschichten dient, zur Entfernung von Schutzschichten die in vorgelagerten Prozessen aufgebracht wurden und all den o.g. Verunreinigungen, die nicht in einem vorangestellten Reinigungsschritt entfernt wurden oder werden konnten.

Die typische Beizreaktion wird durch folgende chemische Gleichung beschrieben:



Unerwünscht, aber nicht immer auszuschließen, ist ein übermäßiger Angriff des Beizmittels auf das Basismaterial (Überbeizen), wobei in der Regel Wasserstoff gebildet wird.



Im verbrauchten Beizbad finden sich demgemäß neben den gelösten Verunreinigungen die Metallsalze, Oxide und Hydroxide des Grundwerkstoffs und natürlich auch sämtliche Begleit- und Legierungselemente in den entsprechenden Konzentrationen, teilweise in ungelöster Form. Dabei handelt es sich im wesentlichen um Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Kupfer, Silizium, Nickel.

Lässt die Wirkung einer Beize nach, so kann sie durch Zugabe von frischer Säure nachgeschärft werden. Der Ausnutzung sind durch den ständig wachsenden Metallgehalt der Beize Grenzen gesetzt. Als maximal zulässige Eisengehalte werden für Schwefelsäure 8 %, für Salzsäure 12 % und für Phosphorsäure 2,5 % angegeben. Spätestens beim Erreichen der Grenzkonzentrationen muss die Beize teilweise oder vollständig neu angesetzt werden.

Neben der chemischen Beize gibt es noch mechanische und thermische Möglichkeiten zur Entfernung von Verunreinigungen und unerwünschten Stoffen von Metalloberflächen. Welches Verfahren letztendlich ausgewählt wird, hängt davon ab, welcher Art die Verunreinigungen sind, welche Möglichkeiten im Betrieb gegeben sind, wie die Weiterverarbeitung des Werkstücks ist usw. Prinzipiell können Oxidschichten und Zunder auch durch

- Sandstrahlen
- Strahlen mit anderen Strahlmitteln
- Bürsten
- Knicken
- Strecken
- Trommeln
- Ultraschall

und Kombinationen dieser Methoden entfernt werden. Diese Verfahren stellen auch eine sinnvolle Ergänzung chemischer Entzunderungsverfahren dar und werden gerade in großen Durchlaufanlagen zur Beizvorbereitung eingesetzt.<sup>12</sup>

Üblicherweise versteht man unter Beizen die Beseitigung anorganischer Verunreinigungen von einer metallischen Oberfläche mit Hilfe einer chemischen Lösung. Diese Lösung ist in den meisten Fällen eine anorganische Säure in Wasser. Das Beizen kann durch Tauchen oder Spritzen erfolgen und kann durch mechanische Mittel (Erzeugen von Konvektion) und Elektrolyse unterstützt werden. Die Auswahl der Beizlösung hängt in erster Linie vom Grundwerkstoff ab, aber auch von der Oberflächenbeschaffenheit, die sich durch die vorgelagerten Fertigungsschritte ergibt. Da die Beize aber im Prinzip ein Vorbehandlungsschritt für die weitere Verarbeitung ist, beeinflussen auch die nachfolgenden Prozesse die Auswahl der Beize.

Beizen erfolgt durch Tauchen, Fluten oder Aufspritzen mit Flüssigkeiten, welche ein chemisches Lösen und/oder Absprengen der Verunreinigungen bewirken. Bei diesen Flüssigkeiten handelt es sich zumeist um verdünnte Mineralsäuren oder Laugen.

Je nach Anwendungszweck unterscheidet man unterschiedliche Beizverfahren:

- Entzundern
- Entrosten (nicht bei Aluminium!!)
- Dekapieren bzw. Aktivieren

---

<sup>12</sup> Herman Dembeck, Fortschritte in der Beiztechnik und der Behandlung von Beizereiabwässern (I), Bänder Bleche Rohre Düsseldorf, 8 (1967), Nr. 8.

Zum Beizen im weiteren Sinne zählen Aktivieren, Passivieren, Ätzen, Glänzen, und das Abtragen chemischer und metallischer Deckschichten (entmetallisieren).

#### Entzundern

Bei Metallbehandlungen höherer Temperatur (Glüh-, Walz- und Schmiedeprozesse) kann es zum Aufbau komplexer Zunder- und Oxidschichten kommen, welche eine Dicke von 5 – 10 µm erreichen können. Die Zusammensetzung und Struktur des Zunders erfährt einen starken Einfluss durch die Temperatur, Zeit und diverser anderer Umstände während der Entstehung. Meist ist der Zunder hart und spröde und kann auch in mehreren Schichten vorliegen.

Der Werkstoff bestimmt die Wahl des chemischen Lösungsmittels, der Beizzusätze, der Temperatur und anderer Verfahrensparameter.

Oftmals werden Lösungen starker Säuren verwendet, wobei sich lösliche Metallsalze bilden.

#### Entrosten

Auf ungeschützten Stahloberflächen kann es bei Lagerung an der Atmosphäre zur Bildung von Oxiden, Oxidhydraten und verschiedenen Salzsichten kommen.

Rost ist porös, nicht kompakt und kann Fetteinschlüsse enthalten.

Zum Entrosten von Stahl werden hauptsächlich starke Säuren verwendet (z.B. Salz- oder Schwefelsäure), Fett und Ölteile werden davon allerdings nicht betroffen. Es muss eine alkalische Reinigung nachfolgen.

Zur elektrochemischen Entzunderung und Entrostung von Werkstoffen werden saure, alkalisch cyanidische und cyanfreie Elektrolyte eingesetzt, wobei das Werkstück sowohl kathodisch als auch anodisch geschaltet werden kann. Eine kathodische Behandlung führt zu einer beschleunigten Entfernung der Oxidschicht, wobei allerdings die Gefahr einer Wasserstoffbeladung des Grundmetalls besteht. Das Auftreten von Beizsprödigkeit kann durch eine anodische Schaltung der Werkstücke weitgehend vermieden werden.

Normalerweise erfolgt die Behandlung anodisch oder mit Umpolung, d. h. im Wechsel anodisch und kathodisch, wobei nach 15 - 60 s der Strom umgeschaltet wird. Die Entzunderung sollte stets mit einem anodischen Behandlungstakt abgeschlossen werden, um ein gutes Haftvermögen der nachfolgend abgeschiedenen Überzüge sicher zu stellen.

Die zur Entzunderung eingesetzten Elektrolyte sind in ihrer Wirkungsweise und in ihrer Zusammensetzung unterschiedlich. Die stärkste Wirkung haben Lösungen mit hohen Alkalicyanidanteilen, dagegen ist die Wirkung cyanidfreier Präparate beschränkt, sie werden daher in der Hauptsache in Kombination mit Beizen oder Beizentfettern eingesetzt.

Elektrolytische alkalische Entzunderungselektrolyte haben den großen Vorteil, dass sie das Grundmetall kaum angreifen. Bei der Behandlung von Präzisionsteilen besteht daher wenig Gefahr, dass die Maßhaltigkeit der zu entzundernden Werkstücke bei der Bearbeitung leidet.

## Dekapieren

Dekapieren ist eine Zwischenbehandlungsstufe zwischen Beizen und Eloxieren. Es dient der Bildung einer metallisch reinen Oberfläche, und dient einem weiteren Entfernen von Schichten, die sich schädlich auf den nachfolgenden Eloxierschritt auswirken können.

In der Eloxalindustrie wird das Dekapieren fast ausschließlich als Zwischenschritt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zwischen Beizen und Eloxieren eingesetzt. Grund hierfür ist, dass das Eloxalbad in den meisten Fällen auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Basis arbeitet. Aluminium wird allerdings in alkalischen Medien, meistens  $\text{NaOH}$ , gebeizt. Nach dem Beizbad wird mit Wasser gespült, es kann aber zu Ausschleppungen verdünnter Natronlauge kommen. Um ein Verschleppen der verdünnten Natronlauge in das Eloxalbad zu verhindern, wird ein Dekapierbad als Zwischenstufe eingesetzt.

Organische und anorganische Verunreinigungen führen zu einer Erniedrigung der Grenzflächenenergie, bewirken somit ein inhomogenes Energieniveau, welches Grund für unterschiedliche Beschichtungszustände ist.

## Anodisches Anätzen

Für bestimmte Zwecke werden insbesondere Werkstücke aus gehärteten Stählen vor der Galvanisierung anodisch angeätzt. Der Vorgang ist mit einer elektrolytischen Ätzung (im Sinne der Metallographie) zu vergleichen. Durch die relativ kurzen Expositionszeiten (ca. 5 - 10 s) erfolgt nur eine feine Mattierung der Metalloberfläche.

Besonders eingeführt hat sich das Anätzen vor der Hartverchromung. Allerdings werden für diesen Zweck vorwiegend verdünnte Chromelektrolyte eingesetzt. Sonst ist üblicherweise Schwefelsäure in hohen Konzentrationen (Volumenanteil bis zu 50 %) als Anätzeelektrolyt im Einsatz. Es wird bei 20-30 °C und anodischen Stromdichten von 5 - 10 A/dm<sup>2</sup> gearbeitet.

## Entmetallisieren

Die Entmetallisierung ist notwendig zur Aufarbeitung fehlerhaft galvanisierter Werkstücke oder für die erneute Bearbeitung unbrauchbar gewordener Werkstücke. Weitere Einsatzgebiete für Entmetallisierungsverfahren sind die Wiedergewinnung teurer Metalle (wie z.B. der Edelmetalle), sowohl der Grundmetalle als auch der Überzugswerkstoffe. Eisenschrott kann vielfach erst aufgearbeitet werden, wenn er von störenden Metallüberzügen befreit ist. Die Entmetallisierung von Gestellen bzw. von Gestellkontakten ist ein weiteres Einsatzgebiet. Bei der Durchkontaktierung von Leiterplatten müssen die zumeist verwendeten Gestelle aus nichtrostendem Stahl regelmäßig nach jedem Durchgang entkupfert werden, damit bei einer erneuten Bearbeitung keine Metallfitter von den Gestellen abfallen und den Prozess stören können. Das unkontrollierte Aufwachsen von Metallüberzügen auf Gestellkontakten führt daneben noch zu weiteren Problemen, nämlich zu Ablendungen und zu Unsicherheiten beim Aufkleben der Werkstücke. Wurden früher diese Gestellkontakte in gewissen Abständen mechanisch von den aufgewachsenen Metallüberzügen befreit, so ist heute vielfach die regelmäßige Entmetallisierung üblich.

Abgesehen von einigen Sonderfällen, wie der Ablösung von Platinmetallen in schmelzflüssigem Natriumhydrogensulfat werden in der Hauptsache wässrige Lösungen zum Entmetallisieren eingesetzt. Das Ablösen erfolgt rein chemisch oder auch elektrolytisch, dabei wird das zu entmetallisierende Werkstück als Anode geschaltet. Entmetallisierungsverfahren sollen im wesentlichen den Überzugswerkstoff schnell und sicher ablösen und das Grundmetall nicht angreifen. In Ausnahmefällen, z.B. bei der chemischen Entchromung, kann eine elektrolytische Aktivierung des Überzuges notwendig sein. Die Oberfläche wird

kathodisch geschaltet und eine vorhandene Passivschicht dadurch reduktiv abgebaut. Dabei ist der Strom nicht für die Ablösung selbst verantwortlich, das Verfahren ist also ein chemisches Ablöseverfahren. Die gewünschte Selektivität beim Angriff auf Überzugs- und Grundmetall ist von der Aufgabenstellung abhängig. Während in einigen Fällen ein Angriff auf das Grundmetall praktisch nicht festzustellen ist, kann in anderen Fällen ein gewisser gleichmäßiger Angriff gegeben sein, der z.B. dazu führt, dass die Werkstücke nachgeschliffen oder nachpoliert werden müssen, bevor sie erneut bearbeitet werden können.

Werkstücke aus Zinkdruckguss lassen sich generell sehr schlecht entmetallisieren, Zink wird in fast allen wässrigen Lösungen angegriffen. Die Entmetallisierung von Zinkdruckgusswerkstücken bis zum Grundmaterial zur Aufarbeitung derselben ist praktisch nicht möglich.

Der Angriff auf den Grundwerkstoff in Entmetallisierungslösungen kann durch Ausbildung natürlicher Schutzschichten, z.B. von Oxidschichten verhindert bzw. verlangsamt werden. So z.B. auch durch Abscheidung edlerer Metalle, deren Salze der Entmetallisierungslösung zugegeben werden, oder durch die Bildung von Inhibitorschichten (z.B. durch Sparbeizzusätze).

Chemische und elektrolytische Verfahren haben einige generelle charakteristische Eigenschaften, die als Auswahlkriterien anzusehen sind. Chemische Verfahren sind einfach in der Anwendung, sie erfordern weniger Aufwand bei der Ausrüstung der Anlage. Elektrolytische Verfahren arbeiten dagegen meist schneller und kostengünstiger. Sie werden deshalb für die Entmetallisierung von Gestellkontakten bevorzugt.

## 7.2 Zusammensetzung von Beizen

### 7.2.1 Beizmittel<sup>13</sup>

Zum Beizen werden in erster Linie wässrige Lösungen anorganischer Säuren verwendet, es kommen aber auch organische Säuren, Salze und Alkalien zum Einsatz.

Die häufigsten Beizmittel sind konzentrierte Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Chromsäure, Flusssäure und deren Gemische bzw. Natronlauge und Natrium- und Kaliumsalze.

Zum Passivieren werden verdünnte Mineralsäuren und Alkalien, wie Soda und Ammoniak eingesetzt, häufig auch organische Säuren, wie z.B. Essigsäure, Weinsäure, und Zitronensäure.

Für das Dekapieren von Aluminium ist die alkalische Beize in NaOH üblich.

Salzsäure eignet sich sehr gut zum Entzundern und Beizen. Sie wirkt oft, besonders bei ca. 18 - 22 °C rascher, besitzt jedoch den Nachteil, dass auch bei Nichtbenutzung aggressive Dämpfe entwickelt werden. Eine Erwärmung auf 30 - 35 °C steigert den Beizangriff, erhöht aber auch die Bildung von Dämpfen.

Salpetersäure zum Beizen ist schwierig in der Handhabung. Konzentrierte Salpetersäure kann zum „Weißbrennen“ von Stählen eingesetzt werden, wobei sehr saubere Oberflächen erhalten werden. Beim Brennprozess entstehen nitrose Gase, die unbedingt erfasst und aus dem Abgas entfernt werden müssen.

---

<sup>13</sup> Entwurf des deutschen Beitrags zu den besten verfügbaren Techniken bei der „Behandlung metallischer und nichtmetallischer Oberflächen mit chemischen und elektrochemischen Verfahren“, AG-BREF Oberflächentechnik, Berlin 2001

Phosphorsäure wird für bestimmte Anwendungsgebiete bevorzugt. Man arbeitet mit einem Massenanteil von 10 - 15 %, bei Temperaturen von 40 - 50 °C, manchmal sogar 80 °C. Einige spezielle Anwendungsgebiete der Phosphorsäurebeizen sind Chassisteile, Fahrradrahmen u.a.

Flusssäure kommt fast ausschließlich für das Beizen von Gusseisen, z.B. Motorengehäusen, in Frage. Eine Konzentration von 20 - 25 % Massenanteilen (HF) und Temperaturen von 35 - 40 °C werden allgemein bevorzugt. Da Flusssäure infolge ihrer stark ätzenden Wirkung sehr gefährlich ist, müssen entsprechende Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden.

## 7.2.2 Beizzusätze

### 7.2.2.1 Beizbeschleuniger

Der Hauptzweck des Beizens ist meist der Abtrag von Oxidschichten. Von der Beizsäure wird aber auch das Grundmaterial angegriffen, nicht nur Metalloxide. Daher wird die Einwirkzeit des Beizbades so knapp wie möglich bemessen, damit es zu keinem Abtrag des Grundmaterials kommt.

Zusätzlich können dem Beizbad Inhibitoren beigegeben werden, die den Angriff der reinen Metalloberfläche vermindern sollen. Damit soll so der unnötige Abtrag von Metall verhindert werden, der einerseits das Beizbad unnötig verunreinigt und andererseits sollen Schäden am Werkstück durch Überbeizung und Wasserstoffeinwirkung (atomarer Wasserstoff ist ein Reaktionsprodukt beim Beizen und kann zur Versprödung des Werkstoffs führen) verhindert werden.

Weiters können dem Beizbad beizbeschleunigende Stoffe zugesetzt werden. Dabei handelt es sich um oberflächenaktive Stoffe, die die Oberflächenspannung herabsetzen und damit eine intensive Benetzung des Werkstücks mit Beizlösung ermöglichen.

Beide Zusätze sind vorwiegend hochmolekulare organische Verbindungen.

Netzmittel und Emulgatoren wirken als Beizbeschleuniger oder Aktivatoren. Durch ihre Eigenschaft, die Oberflächenspannung herabzusetzen, ermöglichen sie die intensive Benetzung der Werkstückoberfläche mit der Beizlösung. Das kommt besonders dann zum Tragen, wenn wasserabstoßende Verunreinigungen auf der Oberfläche vorhanden sind.

Man unterscheidet anionenaktive, kationenaktive und nichtionische Netzmittel. Sie müssen im Beizbad beständig sein und können folgende Inhaltsstoffe haben:

- Sulfonate
- Ethenoxidkondensationsprodukte
- Mersolate
- Fettsäurekondensationsprodukte
- Fluorierte Bestandteile

Die Dosierung beträgt zwischen 0,05 und 0,1 Gew. %.

Die Aufgabe des Netzmittels besteht darin, den Beizvorgang gleichmäßig zu gestalten. Positive Begleiterscheinungen sind die Verminderung der Ausschleppung, die ebenfalls durch herabgesetzte Oberflächenspannung zustande kommt. Beizbeschleuniger können auch die Wirkung des Inhibitors unterstützen oder gleichzeitig als solcher fungieren. Manche Netzmittel schäumen; dieser Umstand wird zur Verringerung der Säuredämpfe über dem Beizbad genutzt.

Die beizbeschleunigende Wirkung hängt auch von der Beschaffenheit der Metalloberfläche ab. Bei starker Verzunderung entfalten die Beizbeschleuniger eine bessere Wirkung als auf metallischer Oberfläche.

### 7.2.2.2 Beizinhibitoren

Die Wirkung von Beizinhibitoren beruht auf der Ausbildung einer Schutzschicht auf der Metalloberfläche. Man unterscheidet anionische, kationische und nichtionische Inhibitoren. Die Filmbildung erfolgt aller Wahrscheinlichkeit nach auf elektrochemischen Ladungen auf der Metalloberfläche, an denen sich der Inhibitor, der ebenfalls ionisch vorliegt, anlagert. Bei nichtionischen Inhibitoren beruht die Wirkung auf Adsorption.

Beizinhibitoren sind meist hochmolekulare Verbindungen von

- ungesättigten Alkoholen
- Aldehyden
- stickstoffhaltigen Verbindungen
- schwefelhaltigen Verbindungen
- oder Naturstoffe wie Gummi, Leim...

Ein guter Inhibitor darf keine Störeinflüsse auf die Beize haben und die Beizgeschwindigkeit vor allem nicht reduzieren; er sollte schon in geringer Konzentration seine Wirkung entfalten. Er muss alterungsbeständig sein und darf keine Zerfallsprodukte verursachen. Durch die Verbesserung der Beizeffektivität sollte der Säureverbrauch vermindert und Wasserstoffversprödung verhindert werden.

Die Wirksamkeit eines Inhibitors kann durch den Hemmwert beschrieben werden.

$$\text{Hemmwert} = \frac{(\text{Gewichtsverlust ohne Indikator} - \text{Gewichtsverlust mit Indikator})}{\text{Gewichtsverlust ohne Inhibitor}}$$

Je näher der Wert gegen 1 geht, umso besser ist die Wirkung des Inhibitors.

### 7.2.2.3 Beizentfetter

Wie bereits erwähnt, müssen die Metalle vor dem Beizen entfettet werden. Schlechte Ergebnisse, wie z.B. ungleichmäßiger Angriff, fleckige Oberflächen nach dem Beizen sind häufig auf eine ungenügende Vorentfettung zurückzuführen. Ohne Vorentfettung können Eisenwerkstoffe und Buntmetalle in sogenannten Beizentfetttern entrostet und entzundert werden.

Die handelsüblichen Beizentfetterkonzentrate enthalten neben Inhibitoren Gemische von Netzmitteln und Emulgatoren, die in stark sauren Medien Fette und Öle emulgieren und deren Entfernung unterstützen können. Durch die Beizinhibitoren können je nach Art dieser Inhibitoren Passivfilme zurückbleiben, die eine aktivierende Behandlung vor einer nachfolgenden galvanischen Beschichtung erforderlich machen. Mit Ausnahme der stark oxidierenden Säuren, wie z. B. Chromsäure oder Salpetersäure, können Beizentfetterkonzentrate fast allen Beizen zugesetzt werden.

Auch Aluminium und seine Legierungen können in besonders präparierten Beizentfetttern gebeizt werden. Entgegen den vorbeschriebenen Typen enthalten Beizentfetter für Aluminium keine Inhibitoren. Die entfettende Wirkung wird durch Kombination biologisch abbaubarer Emulgatoren und Netzmittel erreicht.

## 7.3 Technische Parameter von Beizlösungen

Die üblichsten Beizlösungen für Eisen und Stahl sind HCl (Salzsäure) und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Schwefelsäure) in unterschiedlichsten Konzentrationen von wenigen 10 g/l bis zu sehr hohen Konzentrationen.

Kalt gewalzte Stähle werden üblicherweise sehr kurz in schwacher Salzsäure gebeizt, wohingegen stark verzünderte Werkstücke in konzentrierter Schwefelsäure behandelt werden.

Der große Vorteil von salzsauren Beizen besteht hauptsächlich in drei Punkten:

- Die Schnelligkeit des Abtrags von Rost und Zunder
- Wirtschaftlich sinnvoller Einsatz des Beizvorgangs bereits bei Raumtemperatur
- Salzsäure ist ein sehr kostengünstiger Rohstoff

Rost und Zunder liegen in wässriger Salzsäure als 2-wertiges FeCl<sub>2</sub> vor, welches für die grün bis dunkelgrüne Färbung derartiger Beizlösungen verantwortlich ist. Braunes FeCl<sub>3</sub> wird unter den üblichen Beizbedingungen rasch zu FeCl<sub>2</sub> reduziert.

Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der Löslichkeit des Eisens im System Salzsäure/Eisen (II) und Chlor/Wasser von der Temperatur und Salzsäure-Konzentration. Grundsätzlich erkennt man folgenden Zusammenhang:

- Die Löslichkeit von Eisen bzw. FeCl<sub>2</sub> ist bei tieferen Temperaturen schlechter
- Die Löslichkeit von Eisen bzw. FeCl<sub>2</sub> ist bei höheren Salzsäure-Konzentrationen besser

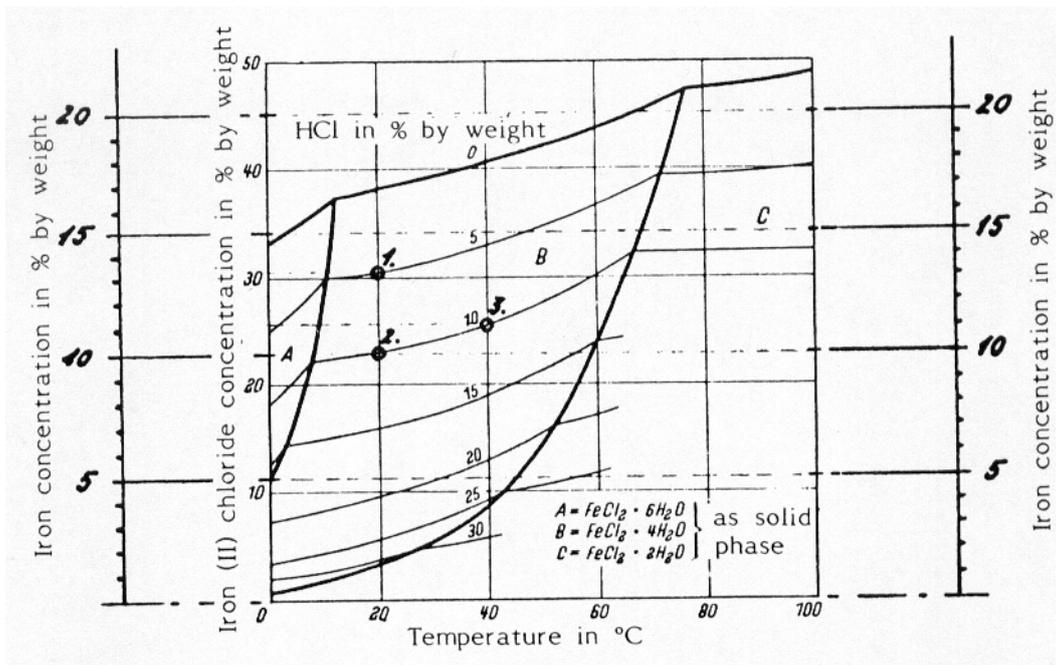


Abbildung 2: Abhängigkeit der Löslichkeit des Eisens im System Salzsäure/Eisen (II) und Chlor/Wasser von der Temperatur und Salzsäure-Konzentration<sup>14</sup>

Zur Erklärung wurden in der Abbildung drei Punkte mit 1, 2 und 3 markiert:

Ad 1) Bei 20 °C und 5 %iger Salzsäurelösung können bis zu 31 Gew. % FeCl<sub>2</sub>, bzw. 13,5 % Eisen in gelöst werden

Ad 2) Bei 20 °C und 10 %iger Salzsäurelösung können lediglich bis zu 23 Gew. % FeCl<sub>2</sub>, bzw. 10 % Eisen in gelöst werden

Ad 3) Bei 40 °C und 10 %iger Salzsäurelösung können lediglich bis zu 26 Gew. % FeCl<sub>2</sub>, bzw. 11,5 % Eisen in gelöst werden.

Die Beizgeschwindigkeit ist für die wirtschaftliche Optimierung des Prozesses entscheidend, weshalb stets versucht wird, die Beizzeit möglichst kurz zu halten.

Für die Geschwindigkeit ausschlaggebend sind

- Die Temperatur
- und die Zusammensetzung der Beizlösung

<sup>14</sup> Kleingarn, J-P, Pickling in hydrochloric acid, Intergalva 1988, Deutschland

In nachfolgender Abbildung 3 ist für eine Temperatur von 20 °C (entspricht etwa Raumtemperatur und ist die übliche Beiztemperatur für HCl-Beize) die Beizgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Salzsäure- und Eisen- bzw. FeCl<sub>2</sub>-Konzentration dargestellt.

Beizlösungen, die kein Eisen bzw. FeCl<sub>2</sub> beinhalten, benötigen länger, als eine mit Eisen bzw. FeCl<sub>2</sub> angereicherte Lösung. Eine 10 %ige wässrige Salzsäurelösung mit 5 % FeCl<sub>2</sub> bzw. 2,2 % Fe braucht ungefähr die doppelte Zeit gegenüber einer Lösung, die 17 % FeCl<sub>2</sub> bzw. 7,5 % Fe beinhaltet.

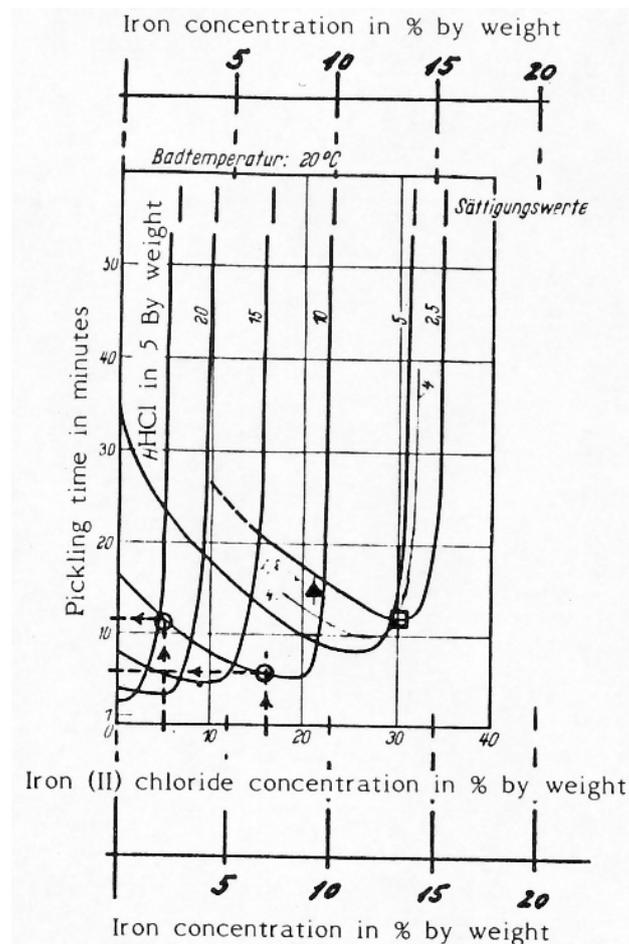


Abbildung 3: Abhängigkeit der Beizgeschwindigkeit bei 20 °C

Dieses Wissen ist wichtig für den Neuansatz bzw. den Ausschuss einer bestehenden Beizlösung und wird von Kleingarn in einem Diagramm eindrucksvoll zusammengefasst (siehe Abbildung 4). Daraus ist für eine Temperatur von 20 °C und die Kombinationen unterschiedlicher Salzsäure- und Eisenkonzentrationen die optimale Beizgeschwindigkeit und -dauer herauszulesen.

Die Mittellinie ergibt bei gegebener Konzentration von Salzsäure in [g/l] die für eine optimale Beizdauer notwendige Eisenkonzentration bzw. umgekehrt.

Der Bereich der Beizezusammensetzungen wird oberhalb der Mittellinie durch die Sättigungslinie abgegrenzt, oberhalb welcher kein Beizvorgang stattfindet. Unterhalb der Mittellinie findet sich eine Begrenzungslinie, bei welcher die doppelte Beizzeit benötigt wird. Darunter ist das Beizen grundsätzlich möglich, die Dauer erhöht sich jedoch drastisch.

Aus diesem Diagramm kann herausgelesen werden, ob eine bestehende Beizlösung die optimale Zusammensetzung hat. Sollte dies nicht zutreffen, kann mittels Zumischung von Säure, Wasser und/oder Eisen der ideale Wert ermischt werden.

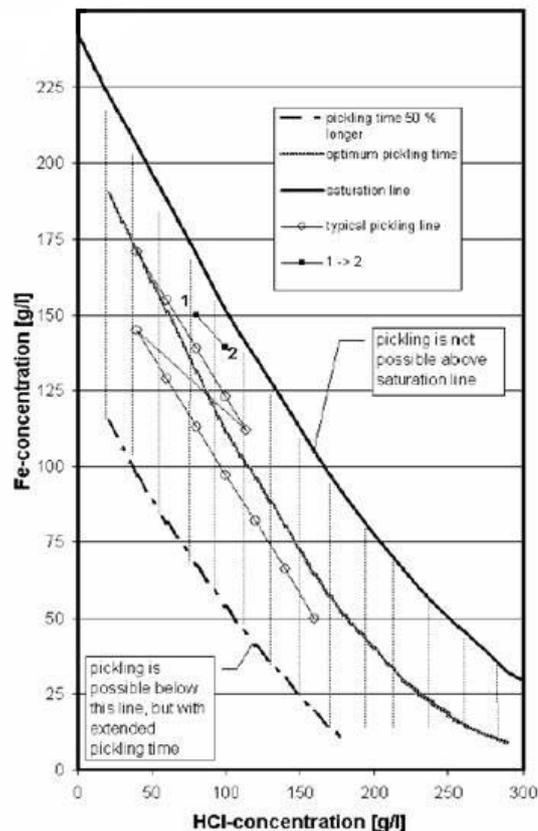


Abbildung 4: Optimale Beizgeschwindigkeit bei 20 °C

Für die Optimierung des Beizabtrags ist die Wirkung von Inhibitoren von großer Bedeutung. Nach der Ablösung des Rosts bzw. Zunders auf dem Werkstück kommt es durch die Salzsäure zu einem Angriff auf den Grundwerkstoff. Zudem kommt es bei der Ablösung der Oxidreste der Werkstückoberfläche zur Bildung von Wasserstoff, welcher in den Grundwerkstoff diffundieren und letztendlich zu Spannungsrisskorrosion führen kann.

Um die Auswirkung auf den Abtrag des Werkstücks zu verringern oder zu unterbinden setzt man dem Beizbad Inhibitoren zu. Derartige Inhibitoren können auch die Wasserstoffaufnahme unterbinden, ein Zusammenhang zwischen Wasserstoffaufnahme und Hemmung der Eisenauflösung besteht allerdings nicht. Es ist jedoch auch möglich, dass die Diffusion unbeeinflusst bleibt oder sogar gefördert wird.<sup>15</sup>

Meist bilden Inhibitoren auf der Werkstückoberfläche eine dünne adsorptive Deckschicht aus, welche keine Behinderung auf die Wirkung der Säure auf Oxidationsrückstände besitzt, aber die Wirkung auf den Grundwerkstoff deutlich reduziert. Deren Effektivität ist in den meisten Fällen konzentrationsabhängig und sinkt mit geringerer Konzentration.

<sup>15</sup> Feser, R., Friedrich A., Scheide F., Einfluss des Langzeiteinsatzes von Inhibitoren in Salzsäure-Beizen auf die wasserinduzierte Spannungsrisskorrosion

Zusammenfassend kann man sagen, dass folgende Faktoren einen Einfluss auf die Qualität der Entzunderung, das Beizbild und die Beizgeschwindigkeit haben:



Abbildung 5: Einflussfaktoren auf die Beizqualität

Mit den folgenden Tabellen wird versucht, die wesentlichen physikalischen Einflussfaktoren auf die Beizgeschwindigkeit zu quantifizieren.<sup>16</sup>

- Der Einfluss von der Konzentration von dreiwertigem Eisen

Tabelle 3: Einfluss von dreiwertigem Eisen auf die Beizgeschwindigkeit

Verhältnis von Fe <sup>++</sup> zu Fe <sup>+++</sup> der HCl Beize [Verhältnis]	Zeit [Vielfaches]
10:1	1
1:1	3

<sup>16</sup> Rituper, R., Beizen von Metallen, Leuze Verlag, 1993

- Eisenchloridgehalt

Tabelle 4: Einfluss des Eisenchloridgehalts auf die Beizgeschwindigkeit

Gehalt an Eisenchlorid der HCl Beize [g/l]	Zeit [Vielfaches]		
Gehalt an HCl [Gew%]	15	10	5
10	1	1	1
20	2	2	1,5

- Temperatur

Tabelle 5: Der Einfluss der Temperatur der Beize auf die Beizgeschwindigkeit

Temperatur der HCl Beize [°C] bei 20% Eisengehalt	Zeit [Vielfaches]	
Gehalt an HCl [Gew%]	10	5
20	7	10
40	1,5	2,5
60	0,5	1

Ein Faktor 3 in der Steigerung der Beizgeschwindigkeit wird also erreicht (Daten bei einer Badtemperatur von 40 °C, 10 Gewichtsprozent Eisen und 10 Gewichtsprozent HCl):

- einer Temperaturerhöhung um 20 °C
- einer Erhöhung der Salzsäurekonzentration um 5 %
- einer Erhöhung der Eisenkonzentration um 10 %
- einer Erhöhung des Eisen<sup>2</sup>/Eisen<sup>3</sup> Verhältnisses von 10:1 auf 1:1

Durch Bewegung lassen sich Beizzeitverkürzungen um 40 bis 80 % erreichen.

Eine Kenntnis dieser Zusammenhänge kann helfen, bei bekannter Stärke der Zunderschicht bzw. Anrostung des Ausgangsmaterials und der Anreicherung von Eisen, Rückschlüsse über die optimale Ausnutzung der Beizen zu ziehen. Ähnliche Überlegungen können für Aluminiumbeizen auf der Basis von Natronlauge angewendet werden.

## 8 Entfetten

### 8.1 Allgemeines über die Entfettung von Metall

Um eine gute Beizqualität zu garantieren, muss die Oberfläche eines Werkstücks vor den weiteren Behandlungsschritten entfettet werden. Eine Fettschicht von 5 nm verhindert teilweise, eine Schicht von 9 nm Dicke vollständig das Benetzen der Oberfläche mit Wasser.<sup>17</sup>

Weiters ist es Ziel des Entfettungsbades, anhaftende, eingetragene Feststoffpartikel, z.B. Späne, zu entfernen.

Tabelle 6: Richtzahlen Emulsionsölreste auf Oberflächen<sup>18</sup>

	Ölbelag [mg/m <sup>2</sup> ]	Materialabrieb
Kaltgewalzte Feinbleche	100 – 300	50 – 200 mg Eisen/m <sup>2</sup>
Tiefgezogene Teile	100 – 200	
Korrosionsgeschützte Teile	2000	

Die Anforderung an die nachfolgende Weiterbearbeitung liegt hingegen bei 5 – 10 mg/m<sup>2</sup>.

Grundsätzlich kann man drei verschiedene Arten von Entfettung unterscheiden:

- Lösungsmittelreinigung
- Emulsionsreinigung
- Demulgierende Reinigung
- Alkalische Reinigung

Bei der Lösungsmittelreinigung werden physikalisch adsorbierte, nicht (!) chemisorptiv gebundene Öle und Fette mittels fettlösender, chlorierter, flüssiger oder dampfförmiger Kohlenwasserstoffe in Lösung gebracht. Für reine Fette und Öle sind unter anderem Trichlorethylen, Tetrachlorethylen oder Tetrachlorkohlenwasserstoff geeignet.<sup>19</sup>

Die Emulsionsentfettung nutzt die Emulgierung ölicher Rückstände mit Hilfe oberflächenaktiver Substanzen, sog. Emulgatoren, in Kohlenwasserstoffen. Hierbei handelt es sich um einen kolloidalen Effekt.

Die demulgierende Entfettung unterscheidet sich von der emulgierenden grundlegend. Hierbei wird nicht versucht das Öl oder Fett mit Tensiden zu benetzen, um es zu emulgieren, sondern man versucht bewusst ein 2-Phasen System zu erzeugen, in welchem die leichter aufschwimmende organische Phase leicht abgetrennt werden kann.

Die alkalische Entfettung nutzt ebenfalls den Effekt der Emulgierung von Fetten und Ölen, in alkalischen Medien mittels oberflächenaktiver Substanzen, in Form von Tensiden.

---

<sup>17</sup> Dr. Rafael Rituper, Beizen von Metallen, Schriftreihe Galvanotechnik, Eugen Leuze Verlag 1993

<sup>18</sup> Dr. Thomas Molz, Henkel KGaA, Düsseldorf, Vorbehandlung von Metalloberflächen, Referat: Wässrige Reinigung metallischer Oberflächen, Technische Akademie Wuppertal e.V., 1996

<sup>19</sup> Burkhardt, W.: Prozesse und Ausrüstung zum Reinigen und Entfetten von Galvanisiergut, Galvanotechnik 78 (1987) Nr. 6/((, S. 1580-1595/2169-2178

Die alkalische Entfettung findet in der Praxis die häufigste Anwendung.

Die üblichen Reinigungsverfahren basieren auf der Basis wässriger Lösungen, welche alkalisch, neutral oder sauer sein können oder organischen Lösungsmitteln, welche aber auf Grund von Umweltauflagen und Gesundheitsgefährdung kaum mehr eingesetzt werden.

Eine Klassifizierung kann, wie folgt getroffen werden:

Tabelle 7: Klassifizierung Badreinigungstypen Entfettungsbad

	pH-Wert	Inhaltsstoffe	Anwendung	Industrie
Stark alkalische Reiniger	11,5 – 13	Alkali Silikate Phosphate Komplexbildner Tenside	Stahl Starke Verschmutzung Hoher Reinigungsanspruch	Bandstahl Galvanik Emaillierung Reparaturbetrieb
Schwach alkalische Reiniger	8,0 – 11,5	Phosphate Borate Carbonate Komplexbildner Tenside	Leichtmetalle Kupfer Zink Schwache Verschmutzung Hoher Reinigungsanspruch	Galvanik Anodisieren Phosphatieren Beschichten
Neutralreiniger	7,0 – 9,5	Tenside Korrosionsinhibitoren Phosphate Lösevermittler	Empfindliche Oberfläche Schwache Verschmutzung Korrosionsschutz	Automobil Werkzeug Härten
Schwach saure Reiniger	4,0 – 5,0	Saure Salze Tenside	Stahl Alkaliempfindliche Werkstücke Reinigen und Phosphatieren	Schienenfahrzeuge Straßenfahrzeuge
Stark saure Reiniger	< 1,5	Säuren Inhibitoren	Metall Dekapieren/Beizen Beizen/Entfetten	Emaillierung Galvanik

Folgende Parameter beeinflussen den Reinigungseffekt:

- Eingesetzte Chemie
- Mechanik
- Temperatur
- Zeit

Die Wahl des Reinigertyps hängt ab von

- dem Werkstoff
- der Art der Verschmutzung
- dem max. Restbelag
- den Anforderungen an die Oberfläche bezüglich den nachfolgenden Behandlungsschritten (Aktivierung, Passivierung, Metallabtrag)
- Auflagen der örtlichen Behörden

Die Reinigungsleistung erhöht sich mit mechanischer Unterstützung. Die fehlende Turbulenz in einer einfachen Tauschreinigung muss z.B. durch hochwertigere Reinigerkombinationen ausgeglichen werden.

Eingesetzte Reinigungsverfahren sind:

- Spritzen
- Tauchen
- Ultraschall
- Elektrolyse
- Bürsten

Die Auswirkungen verschiedener Reinigungstechnologien auf die Entfettungszeit zeigt die untenstehende Tabelle 8 anhand eines Beispiels (Reinigung von Stückgut vor der Emaillierung):

Tabelle 8: Einfluss verschiedener Verfahren auf die Entfettungszeit

Tauch-/Flutanlage:	5 – 8 min pro Bad	(2 – 3 Bäder)
Spritzanlage:	0,5 – 1,5 min pro Bad	(2 - 3 Bäder)
Kombination Ultraschall/Elektrolyse:	0,5 min	(1 Bad)

Mit zunehmender Temperatur steigt im Allgemeinen die Reinigerleistung. Eine Ausnahme bilden Reiniger mit nichtionischen Tensiden, welche auf einen bei bestimmter Temperatur eingestellten Trübungspunkt aufweisen, über welchem die Reinigungsleistung wieder abnimmt.

Die minimale Temperatur ergibt sich z.B. durch den Schmelzpunkt des zu entfernenden Fettes.

Art und Menge der Verschmutzung bestimmen die Behandlungszeit bzw. Auslegung der Entfettungsanlage.

## 8.2 Chemische Bestandteile von wässrigen Entfettungslösungen

Die anhaftenden Fette und Öle stammen meist aus Vorbehandlungsstufen der Werkstückfabrikation. Das Werkstück wird nur in sehr wenigen Fällen direkt mit Fetten und Ölen in Verbindung gebracht. Dies geschieht hauptsächlich zur Konservierung, Konservierungsfette, welche allerdings bei Aluminium nur sehr selten verwendet werden.

Weit häufiger kommen Werkstücke bei Produktionsschritten, z.B. Tiefziehen, Walzen, Bohren, Fräsen,..., mit Kühlschmierstoffen in Berührung. Diese Kühlschmierstoffe werden zur Standzeitverlängerung der Werkzeuge verwendet. Der größte Teil der Kühlschmierstoffe wird abgespült bzw. verdampft, ein geringer Teil bleibt jedoch auf dem Werkstück haften.

Bei diesen Fetten und Ölen handelt es sich oft um:

- Mineralöle; vorwiegend paraffinische oder naphthenische, gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Paraffine (Alkane) und Vaseline (Cycloalkane),
- natürliche Fette und Öle, die sich aus den Estern höherer azyklischer Monokarbonsäuren (Fettsäuren) mit Glycerin zusammensetzen. Es sind gemischte Triglyzeride, die als feste Fette, Palmitinsäure (Hexadecansäure) oder Stearinsäure (Octadecansäure) und als fette Öle, Ölsäure (Octadecansäure) oder Linolsäure (Octadecadiensäure) enthärten.
- Gemische aus Mineralölen und natürlichen Ölen, die manchmal in der Praxis mit Zusätzen von Seifen, geschwefelten Ölen, Chlorparaffinen (Chloralkanen), Emulgatoren und oberflächenaktiven Stoffen angewandt werden.

Reiniger bestehen zumeist aus unterschiedlichen Bestandteilen, setzen sich im Allgemeinen aber zusammen aus einem anorganischen Salz, den sogenannten Buildern, Tensiden, organischen Komplexbildern, Antischaummitteln, Korrosionsadditiven, Inhibitoren, usw.

Die Reinigungskapazität hängt stark von der Kombination der einzelnen Komponenten ab. Nachfolgende Graphik zeigt die Reinigungswirkung von Tensid, Builder und deren Kombination.

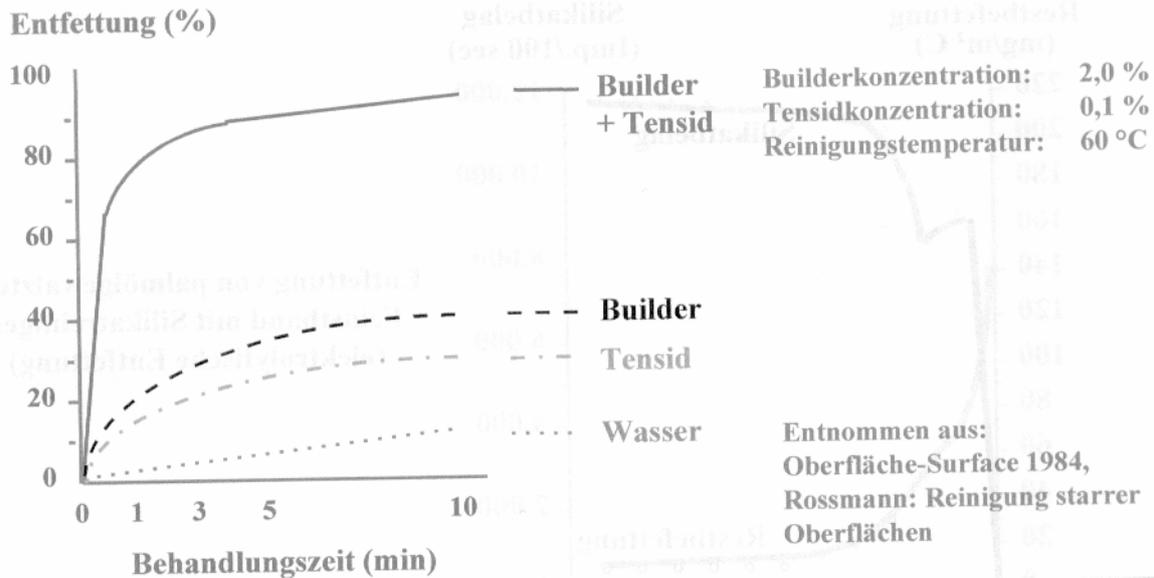


Abbildung 6: Synergismus Builder/Tensid

Es gibt vier Hauptgruppen von Buildern:

- Alkalien
- Silikate
- Phosphate
- Borate und Carbonate

Alkalien wirken bei hohen pH-Werten von 13 – 14 und verseifen die Esteranteile der Fette. Die gebildete Seife steigert die Reinigungswirkung.

Ihr Einsatzgebiet beschränkt sich auf Eisen und Stahl, da Buntmetalle, wie z.B. Kupfer und Messing, aber auch Aluminium, Zink Zinn und Blei angegriffen werden.

Silikate besitzen ein hohes Schmutztragevermögen durch gute Dispergier- und Emulgierwirkung. Die Standzeit ist in der Praxis bedeutend höher als bei silikatfreien Reinigern. Während der Reinigung wird an der Metalloberfläche ein Silikatfilm adsorbiert, welcher auf die nachfolgende Weiterbehandlung störend wirken kann.

Ihre Membrangängigkeit ist stark vom pH-Wert abhängig. Silikate führen zu irreversiblen Verblockungen bei Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen.<sup>20</sup>

Anorganische Schmutzpartikel werden von diesen Reinigertypen besonders gut angegriffen. Sie unterstützen weiters die Wirkung der eingesetzten Tenside. Phosphate vermeiden das Niederschlagen von Calcium- und Magnesiumseifen, dienen der teilweisen Entfernung von Metalloxiden und -hydroxiden und der Ablösung unlöslicher Eisenseifen.

Alkalische Lösungen führen zum Angriff von Buntmetallen und einer Verfärbung.

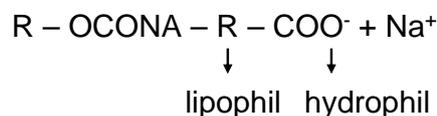
Borate und Carbonate werden für Aluminium- und Zinkwerkstoffe eingesetzt und besitzen die Fähigkeit der Stabilisierung des pH-Wertes in schwach alkalischen wässrigen Lösungen.

<sup>20</sup> Brunn Karl, Modulare wässrige Reinigungssysteme, Einsatz in verschiedenen Anwendungsgebieten, SurTec, Technischer Brief 3, 4. Auflage 2001

Komplexbildner sind Substanzen, welche die Ausfällung von Wasserhärtebildern verhindern sollen. Sie lösen des weiteren Pigmentschmutz und Rost ab und können zur Aktivierung der Metalloberfläche beitragen. Die am häufigsten eingesetzten sind Alkanolamine, Glukonate, Polycarbonsäure und Phosphate.

Tenside sind grenzflächenaktive Stoffe, welche die Grenzflächenspannung des Wassers herabsetzen und somit die Fähigkeit der Benetzung verbessern. Diese Eigenschaft beruht auf dem Vorhandensein einer Heterogenität, zweier typischer Gruppierungen, in den Verbindungen. Meist handelt es sich bei Tensiden um langkettige Verbindungen, welche einen lipophilen bzw. hydrophoben (am Fett anhaftenden bzw. Wasser abstoßenden) und einen hydrophilen (an Wasser anhaftenden) Molekülteil besitzen.

Die hydrophobe Gruppe, meist ein aliphatischer Kohlenwasserstoff-Rest mit 10-18 C-Atomen oder einem Alkylbenzol-Rest, ist für die Grenzflächenaktivität verantwortlich. Die hydrophile Gruppe kann verschiedener Natur sein, z.B. gehören hierzu die Gruppen  $-\text{COOH}$  (Seifen),  $-\text{OSO}_3\text{H}$  (Alkylsulfate),  $-\text{SO}_3\text{H}$  (Alkansulfonate) und Ethersauerstoffbrücken (nicht-ionogene Waschmittel).<sup>21</sup>



Der hydrophobe Teil des Tensidmoleküls dringt in das Fetteilchen ein, während der hydrophile ins Wasser ragt. Nach der Benetzungsphase kommt es zur Ablösung des Fetteilchens, dem Dispergieren sowie Emulgieren. Die Bildung der Zellen, der sogenannten Micellen, ist wichtig für die Solubilisierung von Öl in Wasser. Durch die Anlagerung der Tenside werden die Fetttropfen gleichsinnig geladen und stoßen sich gegenseitig ab <math><5\mu\text{m}</math> sein.

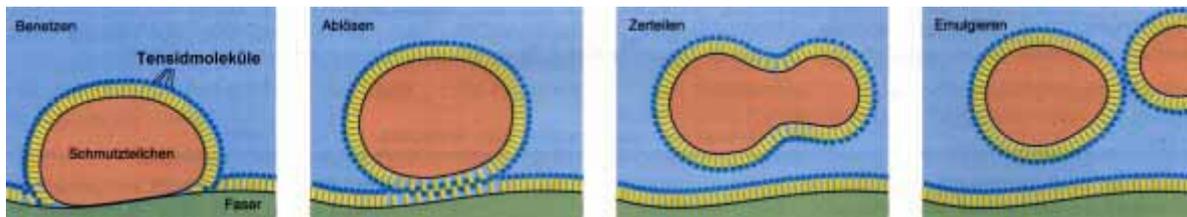


Abbildung 7: Wirkung von Tensiden<sup>22</sup>

Emulgatoren wirken wie Tenside und sorgen für die Stabilität der Lösung.

Die Einteilung der Tenside erfolgt nach der Ladung des hydrophilen Molekülteils.

- Anionenaktive Tenside
- Kationenaktive Tenside
- Nichtionische Tenside
- Amphotere Tenside

<sup>21</sup> Beyer, Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 22. Auflage, S.Hirzel Verlag Stuttgart, S. 248-249

<sup>22</sup> <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/haus/tenside.htm>

Anionen-Tenside unterteilt man weiter in natürliche und synthetische.

Die bekanntesten Vertreter anionischer Tenside sind die Seifen. Sie besitzen ein gutes Emulgiervermögen, neigen allerdings zu starker Schaumbildung. Sie werden hauptsächlich in Tauchentfettungsbädern eingesetzt, da es an der Oberfläche kaum zur Bildung einer Ölschicht kommt.

In alkalischen Reinigungen haben sich anionenaktive Tenside als am effektivsten erwiesen.

Die Vielfalt nichtionischer Tenside ist groß. Sie kommen emulgierend sowie demulgierend, schaumarm, wie auch schäumend vor. Auf Grund ihrer Eigenschaften werden sie meist in Spritzentfettungen eingesetzt und finden in Industriereinigern am häufigsten Verwendung.

Für den Arbeitspunkt nichtionischer Tenside ist ihr Trübungspunkt wichtig, da sie die Eigenschaft besitzen, dass mit Erhöhung der Temperatur über den Trübungspunkt wiederum ein Absinken der Effektivität stattfindet.

Das Löslichkeitsverhalten in Wasser verschlechtert sich mit steigender Temperatur. Am Trübungspunkt, einer vom Tensid abhängigen Temperatur, beginnt die Abscheidung einer netzmittelreichen Phase aus der Tensidlösung, wodurch diese trübe wird. Bei Temperaturen deutlich oberhalb des Trübungspunktes kommt es zur vollständigen Trennung der Tensid-Wasser-Phase und einem Aufrahmen. Auch die Schaumneigung nimmt oberhalb dieses sogenannten „Trübungspunktes“ deutlich ab.

Aus diesen Eigenschaften ergeben sich zwei unterschiedliche Anwendungen. Spritzreinigungen müssen über dem Trübungspunkt, Tauchentfettung ständig unterhalb arbeiten.

Eine weitere Besonderheit des Trübungspunktes ist die maximale Reinigungswirkung bei dieser Temperatur.

Das Hauptanwendungsgebiet kationischer Tenside sind Neutralreiniger, in welchen deren Entschäumungs-, Demulgier- und ihre antibakterielle Wirkung erwünscht sind. Die Reinigungswirkung ist nicht sehr groß, weshalb ihr Einsatz beschränkt ist.

Die folgende Abbildung zeigt den Verlauf der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration. Man erkennt darin, dass die Oberflächenspannung exponentiell mit der Tensidkonzentration abnimmt, nach der Bildung der Micellen, allerdings konstant bleibt.

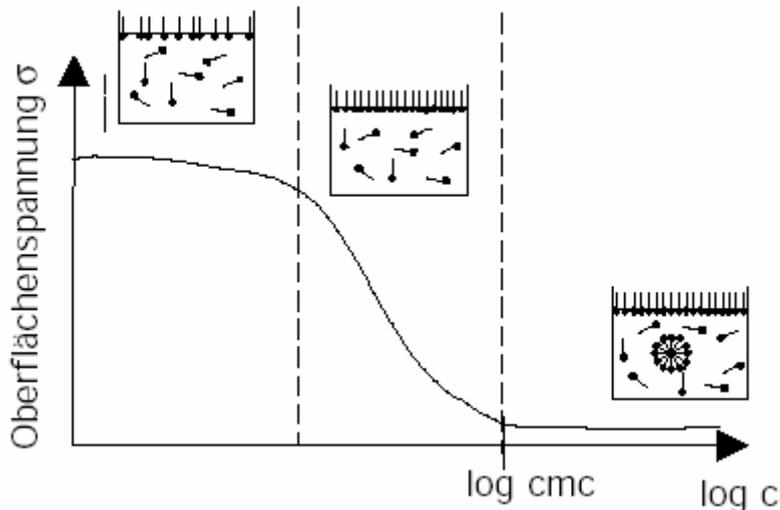


Abbildung 8: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Tensidkonzentration<sup>23</sup>

Eine Möglichkeit der Verringerung der Umweltbelastung ist die Verwendung von Neutralreinigern. Sie arbeiten bei einem pH-Wert von 7,0 – 9,5, einem Temperaturbereich von 20 °C – 80 °C und sind modular aufgebaut. Bevorzugt wird ihre Fähigkeit genutzt auch bei niedrigeren Temperaturen als alkalische Reiniger eingesetzt werden zu können.

Sie werden hauptsächlich bei Spritzverfahren eingesetzt, da im Reiniger vorhandene Netzmittel bei Tauchverfahren zur Abscheidung neigen und somit dem Reinigungsprozess nicht mehr zur Verfügung stehen.<sup>24</sup>

Durch die Verwendung nichtionischer Tenside ist die Einhaltung eines genauen Temperaturbereichs zur optimalen Nutzung notwendig.

Ihr modularer Aufbau bietet ihnen den Vorteil, dass nach geeigneter Membranwahl verbrauchte Badinhaltsstoffe mit den eingetragenen organischen Verunreinigungen ausgetragen und nur diese nachdosiert werden müssen.

Ein Nachteil liegt in ihrer teilweisen Anfälligkeit auf mikrobiologischen Befall. Im Allgemeinen tritt der Befall nach einer Standzeit von 2 – 4 Monaten auf. Dies ist auch von der Jahreszeit abhängig. Die Kontrolle ist teilweise schwierig, weil Keime, welche bei einer Badtemperatur von z.B. 60 °C vorkommen bei „normalen“ Brüttemperaturen von 37 °C nicht nachgewiesen werden können.

Eine indirekte Bestimmungsmöglichkeit liefern drei Effekte:

- Schneller Abfall des pH-Wertes
- Die Entwicklung eines unangenehmen Geruchs
- Die Abnahme der Reinigerkonzentration durch den mikrobiellen Stoffwechsel

Es kann teilweise eine Schwarzfärbung durch einen Beizangriff des Grundmaterials festgestellt werden.

<sup>23</sup> Steiner-Ander Andrea, Untersuchungen zur Tensidverteilung in Reinigungsbädern in der Metall verarbeitenden Industrie, Dissertation, TU Chemnitz, 2001

<sup>24</sup> Nicole Völler, Henkel KGaA, Düsseldorf, Neutralreiniger der neuen Generation, JOT 11, 1999

Daimler Chrysler in Stuttgart reagierte auf das Auftreten eines derartigen Problems mit einer Untersuchung, in welcher festgestellt werden konnte, dass die kurzfristige Erhöhung der Temperatur, um die Keime abzutöten, kaum eine Verbesserung der Situation mit sich brachte. Die eingesetzten Schwadenkondensatoren kamen bei diesen Temperaturen zu Schaden. Desweiteren handelt es sich bei den auftretenden Keimen um Sporenbildner. Die Sporen führten bereits wenige Tage nach der Temperaturerniedrigung zu einem erneuten Befall.<sup>25</sup>

Sinnvolle Maßnahmen, um den Befall zu vermeiden, sind die Einhaltung einer Mindestkonzentration des eingesetzten Reinigers von 1,5 – 2 % und im Notfall die Verwendung eines Biozids.

---

<sup>25</sup> Arno Kiechle, DaimlerChrysler AG Stuttgart, Keimbefall von Neutralreinigern – Problem und Lösung JOT 3, 2001

## 9 Möglichkeiten der Kreislaufführung und Standzeitverlängerung

### 9.1 Allgemeines zur Badpflege<sup>26</sup>

Da Abfälle in der Galvanotechnik zum größten Teil aus unbrauchbaren und daher verworfenen Prozessbädern resultieren, kommt der Badpflege besondere Bedeutung zu. Die Pflege besteht darin, die Elektrolyte periodisch oder kontinuierlich von Störstoffen zu befreien, die sich im Laufe der Zeit in den Bädern angereichert haben und in der Ergänzung verbrauchter Wirkstoffe. Durch Einschleppen von Spülwasser und Ausschleppen von Konzentrat findet eine stetige Erneuerung der Prozesslösung statt.

Die Pflegemaßnahmen bestehen in

- der Entfernung organischer Verunreinigungen
- der selektiven Entfernung von Metallverunreinigungen

Die wichtigste Voraussetzung für eine lange Standzeit der Prozessbäder ist eine regelmäßige analytische Untersuchung der relevanten Betriebsparameter (z.B. einzelne Prozessbadbestandteile, pH-Wert, Temperatur...) und das Einstellen auf die jeweiligen Sollwerte. Nur durch entsprechende Prüfpläne und eine exakte Dokumentation der Untersuchungsergebnisse sowie der erfolgten Maßnahmen kann die Qualität der einzelnen Prozesse garantiert werden.

Galvanische Metallisierungsbäder verfügen bei Anwendung geeigneter Badpflegemaßnahmen und regelmäßigem Nachschärfen mit Frischchemikalien (verbrauchte Säure und Wirkstoffaustrag nachdosieren) über eine quasi unbegrenzte Standzeit. Alle anderen Prozessbäder (außenstromlose Metallisierungsbäder, Bäder zur Vor- und Nachbehandlung) müssen dagegen aus verfahrenstechnischen Gründen in bestimmten Zeitabständen ausgewechselt werden.

Die Begrenzung der Standzeit eines Prozessbades kann folgende Ursachen haben:

- Eintrag von Schmutz (Öle, Fette, Feststoffe) mit dem Werkstück,
- Eintrag von Verschleppungen aus den vorgelagerten Prozessstufen,
- chemische und/oder biologische Abbauvorgänge im Prozessbad,
- Ausschleppung von Prozesschemikalien.

Je höher der Austrag von Wirkstoffen aus den Prozessbädern in die nachfolgenden Spülstufen ist, um so

- gründlicher muss der nachfolgende Spülvorgang sein,
- größer ist die bei der Abwasserbehandlung anfallende Schlammmenge,
- höher sind die Betriebskosten für Chemikalien, Wasser, Abwasser- und Abfallentsorgung.

---

<sup>26</sup> Handbuch Abfall 1, Beratungsprogramm zur Reststoffvermeidung und –verwertung in Baden-Württemberg, Untersuchung von Galvanisieranlagen, Branchengutachten. Herausgeber: Zentraler Fachdienst Wasser – Boden – Luft – Abfall – Altlasten bei der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe 1997

Eine weitest mögliche Verringerung dieser Ausschleppungen muss daher schon aus Wirtschaftlichkeitsgründen Ziel eines jeden Galvanikbetreibers sein.

Ursache für eine hohe Ausschleppung kann sein

- schöpfende Geometrie der Ware,
- falsche Anbringung der Ware am Warenträger,
- zu schnelles Ausfahren der Ware aus dem Prozessbad,
- zu kurze Abtropfzeit über dem Prozessbad,
- konstruktive Fehler am Warenträger bzw. an der Trommel,
- zu hohe Wirkstoffkonzentration im Prozessbad.

Um die Verschleppung zu verringern, können folgende Maßnahmen getroffen werden:

- Abtropfzeit erhöhen (Achtung auf Antrocknung),
- mechanische Erschütterung, Abblasen mit Luft, Abstreifen, Absaugen
- geringere Viskosität der Flk. (höhere Temperatur, Tensidzusatz)
- Konstruktion und Position von Werkstücken und Gestellen/Trommeln
- Spülen über dem Aktivbad (Ausgleich von Verdampfung und Austrag)
- Oberflächenhydrophobierung (nur wenn nachfolgend keine wässrigen Prozessbäder mehr angewendet werden)
- Geringstmögliche Wirkstoffkonzentration halten
- Genaue Kenntnis der Badchemie und analytische Prozesskontrolle!!!

Maßnahmen zur Elektrolytpflege im Allgemeinen (Filtration, Kühlkristallisation, Aktivkohleadsorption, Ionentauscher) wurden im Endbericht ZERMEG I ausführlich beschrieben.

## 9.2 Badpflege und Standzeitverlängerung in Beizen

Wichtig ist die Verhinderung des Überbeizens. Unter Überbeizen versteht man den Angriff des Beizmittels auf das Basismetall. Das Überbeizen ist in der Oberflächentechnik ein unerwünschter Effekt, da es zu erhöhtem Beizmittelverbrauch, zu erhöhtem Metallabtrag und somit auch zu erhöhtem Abfallaufkommen führt, erhebliche Qualitätsverluste im Basismaterial (Wasserstoffversprödung) verursacht und die geometrischen Abmessungen des Werkstücks negativ verändern kann. Das Überbeizen kann durch Zugabe von Beizinhibitoren verhindert werden, was auch allgemein angewendet wird.

Wird die Konzentration der durch Auflösung gebildeten Metallsalze in der Beizlösung zu hoch, lässt sich trotz weiterer Zugabe von Säure keine Abtragwirkung mehr erreichen. Dann ist das Beizbad unbrauchbar und wird in der Regel verworfen. Eine weitere Nutzung des Beizbades ist nur durch selektive Abtrennung der gebildeten Metallsalze möglich.

Abfall und Abwässer in Zusammenhang mit der Verwendung von Beizbädern entstehen,

- wenn der Wirkstoff das Bad anders als bestimmungsgemäß verlässt,
- wenn das Wirkbad verworfen werden muss durch prozessbedingten Störstoffeintrag, Abbauprodukte und Verunreinigungen oder
- durch Spülvorgänge nach der Beize.

Allgemeine Gegenmaßnahmen zur Vermeidung eines Badverwurfs sind:

- geplanter Werkstoffeinsatz,
  - Auswahl eines Werkstoffsystems mit minimierter Schadstoffbildung
  - Auswahl eines stabilen Werkstoffsystems mit wenig abbaubaren Komponenten
  - Auswahl eines Werkstoffes, aus dem Störstoffe leicht entfernbar sind
- Vermeiden von Nebenreaktionen
- kein Fremdstoffeintrag
- keine Überdosierung
- keine Verwendung von Standardzusammensetzungen, wenn nicht alle Komponenten benötigt werden
- umweltbelastende Substanzen gegen unproblematische austauschen (z.B. cyanidhaltige Komplexbildner)
- Maßnahmen zur Vorreinigung und Entfettung treffen
- Verringerung der Ausschleppung, Rückführung der Wirkstoffe
- Kontrolliertes und selektives Nachschärfen mit einzelnen Wirkstoffen

Neben der Verringerung der Ausschleppverluste stellt die Rückführung von Badinhaltsstoffen die wichtigste Möglichkeit zur Reduzierung der Schadstofffracht aus Galvanikbetrieben dar. Für diese Rückführung existieren diverse Verfahren, die in den folgenden Kapiteln im einzelnen beschrieben werden. Eine Vorreinigung durch Filtration ist dabei für viele der angeführten Trennverfahren notwendig. Filtration ist aber auch für sich eine Technologie, die bereits für sich angewendet zur Standzeitverlängerung eines Bades beitragen kann.

Die Verlängerung der Standzeit durch kontinuierliche Entfernung der gelösten Metallionen ist eine mittlerweile kostengünstige und verbreitete Methode. Eine Zusammenstellung der möglichen Methoden und Anwendungen ist in der Tabelle 10 gegeben.

Verwertungsmöglichkeiten für die Produkte aus den Trennverfahren stehen heute insbesondere für metallhaltige Schlämme aus der Beizbadaufbereitung und -pflege zur Verfügung. Auch Halbkonzentrate aus kupfer-, nickel-, chrom(VI)- zinn- und aluminiumhaltigen Beizlösungen können im Betrieb oder extern wieder aufbereitet und

### 9.3 Badpflege und Standzeitverlängerung in Entfettungsbädern

Man muss grundsätzlich zwischen der Entfettung mit organischen Lösungsmitteln und jener mit wässrigen Reinigern unterscheiden. Dementsprechend unterschiedlich sind Badpflegemaßnahmen zur Standzeitverlängerung von Entfettungsbädern.

Anlagen zur Entfettung mit Lösungsmitteln werden auf Grund der behördlichen Auflagen ausschließlich gekapselt gefahren, um Auswirkungen auf die Umwelt zu vermeiden.

Das Lösungsmittel wird extern entsorgt oder durch Destillationsverfahren regeneriert. Dabei wird der Schritt der Destillation meist zugleich zur Dampfproduktion für die Dampfentfettung genutzt.

Entfettungsbäder auf Basis wässriger Reiniger sind meist als Tauchbad ausgeführt und verfügen über eine Absaugung, um die ausdampfenden Komponenten abzufangen. Sie sind jedoch nur in Einzelfällen gekapselt ausgeführt.

Die Entfettung über Spritzverfahren wird in geschlossenen Kammern durchgeführt, um eine Beeinträchtigung der Umgebung zu vermeiden.

Da die meisten Entfettungsbäder lediglich das Ziel haben, Fette und Öle zu entfernen und nicht den Werkstoff anzugreifen (zu beizen), kann nicht „überentfettet“ werden.

Da während der Entfettung Chemikalien verbraucht werden, muss das Entfettungsbad regelmäßig überprüft und gegebenenfalls nachdosiert werden. Neben dem Verbrauch von Chemikalien spielt die Anreicherung von Schmutz eine wichtige Rolle. Um die Standzeit der Bäder zu verlängern, ist es sinnvoll, das Entfettungsbad zu regenerieren. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass aktive Entfettungschemikalien im Prozess verbleiben bzw. wieder zurückgeführt und nur die eingetragenen Störstoffe ausgetragen werden.

Die Vermeidung des Entfettungsprozesses ist nur in den seltensten Fällen möglich und verbunden mit anderen Maßnahmen, welche sein können:

- Wegfall von Kühlschmierstoffen bei Umstellung auf Trockenbearbeitung
- Staubfreie Lagerung oder verkürzte Lagerzeiten
- Veränderte Qualitätsanforderungen an die Oberflächenreinheit

Bei stark beölten Werkstücken kann eine mechanische Vorentölung den Öleintrag in das Entfettungsbad deutlich reduzieren. Weiters besteht die Möglichkeit, dass das Öl wieder im Prozess eingesetzt werden kann.

Tabelle 9: Mechanische Vorentölungsverfahren<sup>27</sup>

Vorentölungsverfahren	Einsatzbereiche
Abtropfen des Öls in speziellen Abtropfgestellen	Kippen schöpfender Teile, in denen Öl steht; Einsatz niederviskoser Bearbeitungshilfsstoffe
Abstreifen des Öls mit Abstreifflipsen	Ebene Teile mit glatter Oberfläche
Abschleudern des Öls in einer Zentrifuge	Unempfindliche Kleinteile, Korb- oder Schüttware
Abblasen der teile mit Luft bei gleichzeitiger Absaugung und Abscheidung des Ölnebels	Nur für vereinzelt Teile (in größerer Stückzahl) geeignet

<sup>27</sup> PIUS, Infoblatt: Abfälle aus der industriellen Teilereinigung mit wässrigen Reinigern; [http://www.pius-info.de/dokumente/docdir/biva/praxis\\_info/3999t047.html](http://www.pius-info.de/dokumente/docdir/biva/praxis_info/3999t047.html), 14.12.2004

Untersuchungen ergaben, dass bei Verwendung einer Zentrifuge 10-30 % des anhaftenden Öls entfernt werden können. Bei Saugblasverfahren ist eine Abtrennung von 70 bis 95 % möglich, wobei der Wirkungsgrad durch die Ausrichtung der Blasluft- und Absaugdüsen beeinflusst wird.<sup>28</sup>

Im vorhergehenden Kapitel wurden diverse Technologien zur Abtrennung von Badinhaltsstoffen und Standzeitverlängerung ausführlich beschrieben. Hier seien die wichtigsten Technologien zur Standzeitverlängerung von Entfettungsbädern nochmals zusammengefasst.

Tabelle 10: Aufbereitungsverfahren zur Standzeitverlängerung wässriger Reinigungsmedien

Aufbereitungsverfahren	Funktionsprinzip der Reiniger-Öl-Trennung	Geeignet zur Abtrennung	Ölabscheidegrad	Investition	Betriebskosten
Skimmer	Adhäsionskräfte	Aufrahmender Öle	Niedrig	Gering	Gering
Schwerkraftabscheider	Schwerkraft	Freier Öle, Grobpartikel	Mittel	Mittel	Gering bis mittel
Zentrifugen	Zentrifugalkraft	Freier bis schwach emulgierter Öle, Fein-/Grobpartikel	Hoch	Hoch	Hoch
Mikro-/Ultrafiltration	Emulsionstrennung bei Überströmung einer porösen Membran	Emulgierte Öle, Feinstpartikel (freie Öle vorher entfernen)	Hoch (Tensidverlust teils beträchtlich)	hoch	Mittel bis hoch

Entfettungsbäder können sowohl emulgierend als auch demulgierend wirken. Die Form in der die Fette und/oder Öle vorliegen, ist entscheidend für die Auswahl der richtigen Aufbereitungstechnologie. In der nachfolgenden Tabelle sind die Reinigungswirkung und mögliche Standzeitverlängerung aufgelistet. Dabei ist darauf zu beachten, dass die Daten auf Erfahrungswerten der Autoren beruhen und vereinzelt große Abweichungen auftreten können.

<sup>28</sup> Grossmann, A. „Praxiserfahrungen: Vorgeschaltete und standzeitverlängernde Maßnahmen zur Abfallreduktion bei Einsatz wässriger Reiniger.“ Mercedes Benz AG, Stuttgart, ABAG-Seminar, 25.04.1995

Tabelle 11: Abscheideeffizienz und Standzeitverlängerung verschiedener Aufbereitungsverfahren

Aufbereitungsverfahren	Ölkonzentration der gereinigten Wasserphase in [mg/l] <sup>29</sup>		Verlängerung der Standzeit <sup>30</sup>
	Demulgierendes System	Emulgierendes System	
Skimmer	Keine Angaben		
Schwerkraftabscheider	1000-3000	2500-10000	2- bis 4-fach
Zentrifugen	100-1500	2000-5000	bis zu 16-fach
Mikrofiltration	10-500		ca. 12-fach
Mikro-/Ultrafiltration	1-50		

Als einfachste Methode zur Pflege von Entfettungsbädern bieten sich Schwerkraftabscheider und Filter an, die mit Polypropylenfasern gefüllt sind. Solche Filter wurden bei den Firmen Mosdorfer und Heuberger praktisch erfolgreich eingesetzt. Zur Untersuchung der Wirksamkeit dieser Filter und zur Gewinnung von Auslegungsdaten wurden Laborversuche zur Feststellung der Beladbarkeit und des Absorptionsvermögens unternommen.

Es wurde an einem Modellsystem die Menge an dispergiertem Mineralöl bestimmt, die durch PP-Fasern aus einer Emulsion entfernt werden kann. Dazu wurden Polypropylenfasern des Lieferanten der Firma Mosdorfer verwendet (Tabelle 12).

Tabelle 12: Modellsystem zur Untersuchung des Absorptionsvermögens der Polypropylenfasern zur Pflege von Entfettungsbädern

Filtermaterial	PP Fasern – Polypropylenfasern der Fa. STENUM
Öl	Reinöl Viskosität 197 Pa.s, Dichte 0,8757 g/cm <sup>3</sup>
Emulgator	Milform 110 (Öl mit Emulgator)

Zur Ermittlung der Menge an Öl, die von den Polypropylenfasern aufgenommen wird, wurden Adsorptionsversuche mit definiert gemischten Öl/Wasser Emulsionen durchgeführt. Dazu wurde eine 10 %ige Öl/Wasser Emulsion und daraus 4 Verdünnungen hergestellt mit 5 %, 1 %, 0,5 % und 0,1 % Ölgehalt. Der Ölanteil setzt sich aus 9 Teilen Reinöl und 1 Teil Emulgator (Milform 110, ein Standardemulgator für Stanzöle) zusammen. Es wurden jeweils 1g PP Faser mit 50 ml Öl/Wasser Emulsion versetzt. Die Adsorptionsdauer am Wälzrad betrug 1 h 30 min. Zur Bestimmung des Ölgehaltes wurde die Faser vorsichtig mittels Pinzette aus der Öl/Wasser Emulsion entfernt. Der Öl Gehalt in der Emulsion wurde durch die Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs analysiert und eine Transmissionszentrifugation mittels Lumifuge durchgeführt. Als Referenz werden die entsprechenden Konzentrationen der Öl/Wasser Emulsionen ohne PP Faser Zusatz verwendet.

<sup>29</sup> Daiber, Th., „Standzeitverlängerung von wässrigen Reinigungsbädern“, Dürr GmbH, Fildertadt, D; JOT 1993/5

<sup>30</sup> L. Hartinger, Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik; 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München Wien, 1991.

Tabelle 13: Messergebnisse der Absorptionsversuche am Modellsystem

g Öl/50 ml Emulsion	O/W Emulsion [%]	Verdünnung für die CSB Messung	Messwert [mg/ml]	Endwert [mg/ml]
0,05g Öl	0,1	40 fach	40*	1.600
	Referenz 0,1	1950+50	96	3.840
0,25g Öl	0,5	40 fach	51	2.040
	Referenz 0,5	1950+50	247	9.880
0,5g Öl	1	40 fach	110	4.400
	Referenz 1	1950+50	430	17.200
2,5g Öl	5	40 fach	654	26.160
	Referenz 5	100 fach	879	87.900
5g Öl	10	100 fach	680	68.000
	Referenz 10	1920+20	1167**	116.700

\* Konzentration zu niedrig

\*\* Konzentration zu hoch

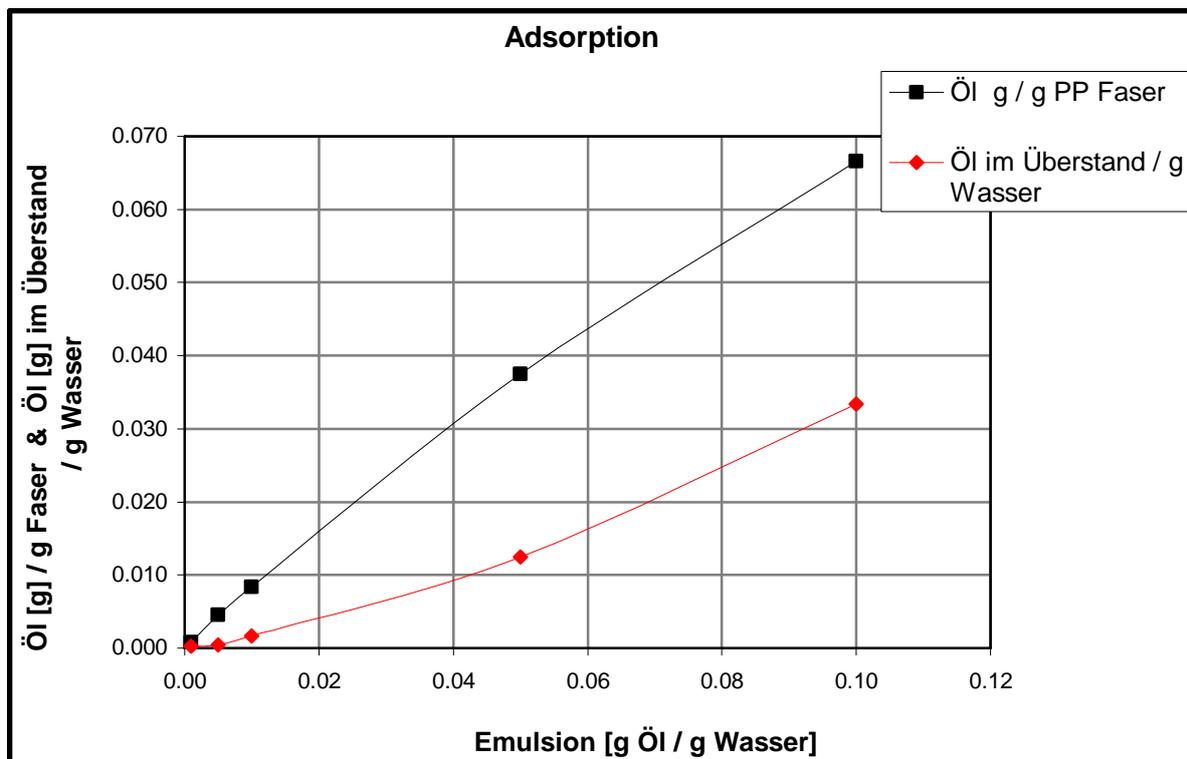


Abbildung 9: Ölaufnahme der PP-Fasern in Abhängigkeit des Ölgehaltes der Modellemulsion

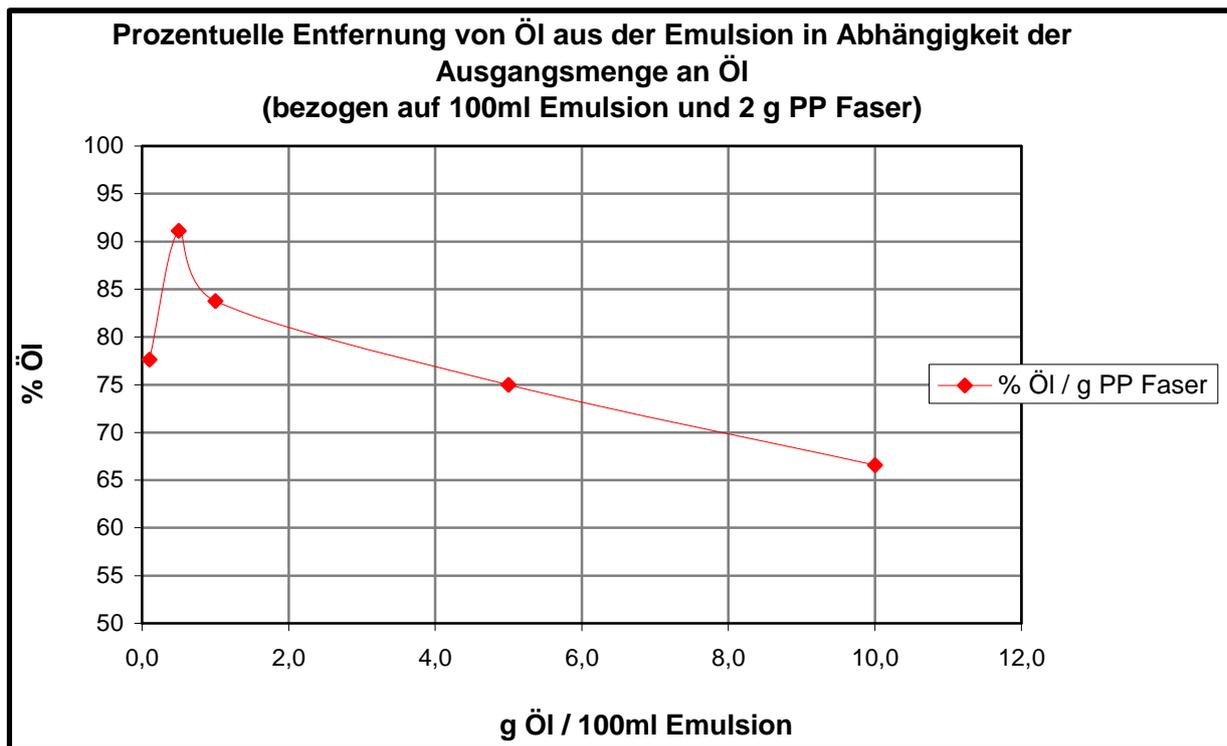


Abbildung 10: Prozentuelle Abtrennung des Öls aus der Modellemulsion

Abbildung 10 zeigt die prozentuelle Entfernung des Öls aus 100 ml Emulsion durch 2 g PP Faser. Aus Abbildung 9 ist ersichtlich, welche Aufnahmekapazität die PP Fasern aufweisen.

Eine überwiegende Entfernung (mehr als 80 %) des Öls aus der Emulsion findet dann statt, wenn die Ölkonzentration nicht größer als 10 g Öl / g PP Faser ist.

Die Nichtlinearität am Beginn der Kurve ist auf die Messschwierigkeiten bei extrem kleinen Ölkonzentrationen zurückzuführen. Der erste Messpunkt bei einer Konzentration von 0,1g Öl / 100ml Emulsion wird in Wahrheit eher bei 100 % (vollkommene Entfernung) liegen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Filter mit Polypropylenfasern eine einfache, wirksame und gleichzeitig kostengünstige Maßnahme zur Pflege von Entfettungsbädern darstellen. In den Versuchen mit dem Modellsystem ließen sich die erfolgreiche praktische Anwendung bei den Firmen Mosdorfer und Heuberger nachvollziehen. Durch die laufende Pflege der Entfettungsbäder werden dort im Betrieb begleitend Fette und Öle wieder abgeschieden und ausgeschleust. So wird auch der Eintrag dieser organischen Materialien in die nachfolgenden Bäder deutlich reduziert und damit deren Verwertung oder Pflege erleichtert.

## 9.4 Trenntechnologien zur selektiven Rückgewinnung/Entfernung von Badinhaltsstoffen und Anwendungsbeispiele

Prinzipiell unterscheidet man bei den Trenntechnologien mechanische, chemische, thermische und biologische Verfahren. Tabelle 14 gibt einige Beispiele zu den jeweiligen Technologien an.

Tabelle 14: Einteilung der Trenntechnologien mit Beispielen

Mechanische Verfahren	Filtration, Sedimentation, Flotation, Zentrifugation
Chemischen und Thermische Verfahren	Ionenaustauscher, Flockung/Fällung, Elektrolyse, Kristallisation, Adsorption, Extraktion
Biologische Verfahren	Biosorption

Bei den technischen Maßnahmen wird kein Unterschied zwischen Maßnahmen zur Standzeitverlängerung gemacht und solchen, mit denen verworfene Wirkstoffbäder wieder aufbereitet werden. Die meisten Technologien können angewendet werden, indem kontinuierlich oder periodisch kleine Mengen des Bades entnommen und aufbereitet werden oder es wird das ganze Wirkstoffbad auf einmal behandelt. Ebenso kann mit ein und derselben Technologie in vielen Fällen sowohl ein Wirkstoffbad als auch das dazugehörige Spülbad aufbereitet werden, das es dieselben Stoffe in starker Verdünnung enthält.

Die zur Anreicherung und Gewinnung von Wertmetallen aus Roh- oder Reststoffen angewendeten Verfahrensschritte lassen sich den drei Gruppen der mechanischen, der pyrometallurgischen und der nasschemischen Methoden zuordnen. Die Auswahl der Gewinnungsmethode wird im wesentlichen durch die Aufgabenstellung, also die Zusammensetzung des Ausgangsstoffes und der gewünschten Produkte und die Forderung nach Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens bestimmt. Jede Gewinnungsmethode hat hinsichtlich ihrer Umweltverträglichkeit typische Vor- und Nachteile.

Mechanische Methoden dienen meist der Voranreicherung eines Wertstoffes und benötigen keine oder bezogen auf die durchgesetzte Stoffmasse nur geringe Mengen an Reagenzien, besitzen jedoch häufig nur eine begrenzte Selektivität. Die Folge sind Wertmetallverluste und Restgehalte an Schwermetallen in den sonst umweltneutralen Abgängen. Diese Restgehalte stellen eine Umweltgefährdung dar, da sie langfristig, zum Beispiel durch Bakterieneinwirkung, in Lösung gebracht werden können.

Mit pyrometallurgischen Methoden wird das jeweilige Wertmetall aus dem Konzentrat unter gleichzeitiger Verschlackung von Begleitstoffen reduzierend erschmolzen. Vorteil gegenüber den nasschemischen Methoden ist der sehr niedrige spezifische Raumbedarf, der sich aus der um mindestens den Faktor 100 höheren Metallkonzentration in der Schmelze im Vergleich mit der Metallkonzentration in einer wässrigen Lösung ergibt. Durch pyrometallurgische Methoden hervorgerufene Umweltgefährdungen sind neben der Entwicklung von Staub und Abgasen die Erzeugung großer Mengen an Schlacken. Diese sind wegen ihres geringen Gehaltes an Schwermetallen meist nicht verwertbar, jedoch auch nicht über lange Zeiträume gegen Auslaugung stabil.

Bei der nasschemischen Aufbereitung von Primär- und Sekundärrohstoffen werden im Wesentlichen Metalle in Lösung gebracht und durch die Methoden der Fällung, des Ionenaustauschs, der Kristallisation oder der Elektrolyse gereinigt und aus der wässrigen Lösung abgetrennt. Vorteile der nasschemischen Methoden sind die Minimierung

der Wertstoffverluste und der Schwermetallgehalte in den inerten Abgängen, die Vermeidung von Abgasen und Stäuben, die Möglichkeit der Erzeugung von Metallen und deren Verbindungen mit hoher Reinheit (meist 99,99 %) sowie die energie- und reagenziensparende Verwertung von Rohstoffen mit geringen Metallgehalten. Nachteilig ist der, bezogen auf die Wertstoffmasse, hohe Reagenzbedarf, zumal meist erhebliche Überschüsse erforderlich sind.

Bei der Abtrennung von Restmetallgehalten aus verbrauchten Lösungen durch Neutralisationsfällung entstehen unter Einsatz weiterer Reagenzien hohe Neutralsalzfrachten, die zur schädlichen Aufsalzung der natürlichen Gewässer beitragen. Obgleich der Aufsalzung heute durch Einsatz von Membranverfahren begegnet werden kann, ist die Erarbeitung geschlossener Stoffkreisläufe sinnvoller. Hierdurch können die Reagenzienüberschüsse besser genutzt und nicht nur der Reagenzbedarf, sondern auch der Wasserbedarf gesenkt werden.<sup>31</sup>

Wenn durch Anwendung einer Trenntechnologie das Beizbad selbst oder die Spülwässer hinter einem Prozessbad mit dem Ziel aufbereitet werden, die gewonnene Wirkstofflösung wieder im Prozessbad einzusetzen, spricht man von einer Elektrolytrückführung.

Eine andere Form der Aufbereitung von Prozessbädern ist die Wertmetallrückgewinnung aus Wirkstoffbädern und aufkonzentrierten Spülwässern. Die gewonnenen Wertmetalle werden entweder so aufbereitet, dass sie in einem Prozessbad wieder als Einsatzstoff verwendet werden können, oder sie werden extern als Rohstoff verwendet. Beide Prozesse können auch in nur einer einzigen Trenntechnologie bewältigt werden.

Die wichtigsten Parameter zur Beurteilung, ob eine Elektrolytrückführung generell möglich ist, sind die Verdunstungsverluste des Prozessbades sowie die Art und Menge der Wert-/Störstoffe in Prozessbad und Spüle. Aufgrund der Wasserbilanz eines Prozessbades sind einer Elektrolytrückführung Grenzen gesetzt. Selbst bei warm arbeitenden Prozessbädern reicht die natürliche Verdunstung oft nicht aus, um eine 100 %ige Elektrolytrückführung zu ermöglichen.

Deshalb muss Spülwasser, aus dem Elektrolyte zurückgeführt werden sollen, meist in einem Vorbehandlungsschritt aufkonzentriert werden. Dies kann in Verdunsten oder Verdampfern, aber auch mittels Elektrodialyse oder Umkehrosmose erfolgen. Welches Verfahren im jeweiligen Fall am besten geeignet ist, hängt unter anderem von der Zusammensetzung des entsprechenden Prozessbades ab.

Da bei der Aufkonzentrierung neben den Wertstoffen in der Regel auch die Störstoffe angereichert werden, muss oft eine zusätzliche Reinigung, z.B. mit einem Selektiv-Ionenaustauscher, erfolgen. Um den Aufwand der Aufkonzentration der Spülwässer nicht zu groß werden zu lassen, sind Maßnahmen zur Elektrolytrückführung in der Regel mit einer sparsamen Spültechnik verknüpft. Durch die Anwendung dieser Spültechniken erhält man kleine Spülwasservolumina mit hoher Konzentration, was die weitere Aufkonzentrierung und damit die Elektrolytrückführung erleichtert.

Schwermetallhaltige Abwässer fallen sowohl in der metallverarbeitenden Industrie als auch in der chemischen Industrie an und bisher ist das Vermeiden von Restmengen im Abwasser unumgänglich. Daher kommt selektiven innovativen Rückgewinnungsverfahren eine große Bedeutung zu, hier wird insbesondere der Biotechnologie große Aufmerksamkeit geschenkt (z.B. Kupferrückgewinnung). In Tabelle 15 ist eine Übersicht gegeben, welche Verfahren zur Abtrennung welcher Metalle wässriger Lösungen geeignet sind.

---

<sup>31</sup> Seminar „Recycling von Metallen aus Industrieabwässern“ Fachhochschule Köln, Referat Nachhaltige Entwicklung und Recyclingtechnik, Fachbereich Anlagen- und Verfahrenstechnik, Prof. Dr. Rückert, Köln, April 1999

Tabelle 15: Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern

Metall	Verfahren
Aluminium	Ionenaustauscher und Ultrafiltration
Blei	Biosorption im speziellen Bioreaktor
	Biosorption mit immobilisierten Zellen
	Biosorption und Flotation
	Festbettelektrolyse
Cadmium	Biosorption und Entspannungsflotation
	Biosorption mit immobilisierten Zellen
	Fällung und Elektrolyse
	Festbettelektrolyse
Chrom	Fällung, Filtration und Trocknung
Gold	Biolaugung und Biosorption
	Festbettelektrolyse
Kupfer	Extraktion
	biologische Solubilisation und chemische Säurefällung aus Trockenschlamm
	Fällung als Cyanid
	Extraktion und poröse Membranen
	Biosorption
	Biosorption mit immobilisierten Zellen
	Festbettelektrolyse
Mangan	biologische Solubilisation und chemische Säurefällung aus Trockenschlamm
Nickel	Extraktion
	biologische Solubilisation und chemische Säurefällung aus Trockenschlamm
	Festbettelektrolyse
	Ionenaustauscher und Ultrafiltration
Palladium	Festbettelektrolyse
	Flüssigmembranextraktion
Quecksilber	Festbettelektrolyse

Metall	Verfahren
Uran	Biolaugung/Biosorption
	Biosorption mit immobilisierten Zellen
Zink	Extraktion
	Fällung als Cyanid
	Flüssig-Membran-Permeation im elektrostatischen Feld
	biologische Solubilisation und chemische Säurefällung aus Trockenschlamm
	Permeation durch emulgierte Flüssigmembranen
Zinn	Festbettelektrolyse
Metalle allg.	Fällung, Adsorption, Elektrolyse, Umkehrosmose, Elektrodialyse, Ionenaustauscher, Solvent-Extraktion, Flüssigmembran-Extraktion
	Durch pulsierenden Elektrolytstrom an Granulatkathode

Es ist zu berücksichtigen, dass nicht jede technisch realisierbare Rückgewinnungsmaßnahme aus ökologischer Sicht wirklich sinnvoll ist, denn wenn z.B. die ökologischen Schäden durch die für die Durchführung der Rückgewinnungsmaßnahme erforderlichen Energie größer sind, als der durch die Emission zu erwartende Schaden, wäre die Maßnahme kontraproduktiv. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, parallel zur Verfahrensoptimierung mittels eines geeigneten Bewertungsinstrumentariums den tatsächlichen ökologischen wie auch ökonomischen Vergleich der Verfahren durchführen zu können.

#### 9.4.1 Adsorption<sup>32</sup>

Die Anreicherung eines Stoffes an der Oberfläche einer benachbarten Phase wird allgemein als Adsorption bezeichnet. Bei Festkörpern (z.B. Aktivkohle, neuerdings auch stoffspezifische Adsorberharze) kann die Adsorption sowohl aus der Gasphase wie aus umgebenden Flüssigkeiten (Wasser) erfolgen. Bei Absorption dringen Moleküle ins Innere der Nachbaphase ein, z.B. Einlagerung von Wasserstoff in Metalle. Desorption ist die Umkehrung von Adsorptionsvorgängen. Bei der Adsorption wird i.d.R. zwischen physikalischer Adsorption und Chemisorption unterschieden:

Die physikalische Adsorption wird hauptsächlich durch van-der-Waalsche-Kräfte bewirkt. Bei diesem Vorgang bleibt die adsorbierte Verbindung chemisch unverändert. Die physikalische Adsorption ist reversibel, d.h. die adsorbierten Substanzen können unter bestimmten Bedingungen wieder im Originalzustand von der Oberfläche gelöst werden.

Bei der Chemisorption tritt eine chemische Bindung zwischen adsorbierter Substanz und Oberfläche ein, wodurch das adsorbierte Molekül in seiner chemischen Natur verändert wird. Die Chemisorption ist nicht direkt reversibel.

<sup>32</sup><http://www.wasser-wissen.de>

An Aktivkohle werden im allgemeinen organische und nicht-polare Stoffe adsorbiert, beispielsweise, organische Stoffe: Lösemittel (u.a. chlorierte Kohlenwasserstoffe), Farbstoffe und Öl. Bevorzugt adsorbiert werden: höhermolekulare und unpolare Verbindungen. Allgemein gilt, dass mit abnehmender Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit und Polarität sowie zunehmendem Molekulargewicht die Adsorbierbarkeit steigt.

Bei einem Adsorptionsvorgang wird mittels Adsorptionsisothermen die Höhe der Adsorption in Abhängigkeit der Konzentration der zu adsorbierenden Substanz dargestellt. Die Adsorptionsisotherme beschreibt den Gleichgewichtszustand zwischen "Schadstoff" in der Flüssigkeit oder in der Luft (Restkonzentration) und "Schadstoff" adsorbiert am Adsorbens. Daraus kann die maximale Beladbarkeit abgelesen werden.

Adsorptive Reinigungsverfahren spielen in der Abwassertechnik eine wichtige Rolle. Sie werden zur Entfernung geringer Konzentrationen an Inhaltsstoffen aus relativ reinen Wässern eingesetzt. Auch die Rückgewinnung von Werkstoffen spielt hierbei eine Rolle. Die verfahrenstechnischen Abläufe sind dabei die gleichen, wie bei Reinigungsoperationen zur Trink- und Betriebswassererzeugung.

Das verbreitetste Adsorptionsmittel ist Aktivkohle. Aktivkohle ist ein Sammelname für eine Gruppe von künstlich hergestellten, porösen Kohlenstoffen mit einer schwammartigen Struktur. Dieser hochporöse reine Kohlenstoff zeichnet sich durch eine große spezifische Oberfläche aus (bis zu 300 m<sup>2</sup> pro Gramm). Die molekulare Struktur der Aktivkohle setzt sich zusammen aus graphitartigen Platten, nur einige Atome breit. Sie bilden die Wände molekularer Öffnungen (die Poren der Aktivkohle). Die hexagonalen C-Ringe sind häufig gebrochen. Durch die strukturellen Unvollkommenheiten gibt es viele Möglichkeiten für eine Reaktion an den Stellen, an denen die C-Ringe gebrochen sind.

Die Poren werden klassifiziert nach ihrem Durchmesser:

- Mikroporen mit Radien kleiner als 1 nm (= 10 Angstrom)
- Mesoporen mit Radien von 1-25 nm
- Makroporen mit Radien größer als 25 nm

Aktivkohle adsorbiert organische Substanzen aus Wasser und Luft und kann daher mit organischen Bestandteilen verunreinigtes Wasser oder kontaminierte Luft reinigen. Die Schadstoffe werden von der Aktivkohle aufgenommen. Die Adsorption ist ein reversibler Prozess, die Schadstoffe können von der Aktivkohle entfernt werden: - mittels Desorption oder - mittels Reaktivierung.

Bei der Herstellung zahlreicher Produkte wird Aktivkohle eingesetzt: Zucker wird durch Aktivkohle von der braunen Farbe gereinigt und weiß. Ebenso wird Speiseöl, Alkohol und Seife mit Aktivkohle gereinigt. Aktivkohle wird auch bei der Blutreinigung (Dialyse) von Nierenkranken eingesetzt.

Im Bereich der Flüssigkeitsreinigung erfolgt der Einsatz auch bei Salzlösungen, anorganischen und organischen Säuren, in der chem. u. Pharmaindustrie, Galvanotechnik, bei der Schönung von Getränken, in der Lebensmittelindustrie, Entfärbung und Medizintechnik.

#### 9.4.2 Biologische Regeneration

Entfettungssysteme mit Bioregeneration sind eine "emerging technique". Mikroorganismen werden mit der zu entfettenden Lösung in Berührung gebracht, wobei der pH-Wert und die Temperatur an die Bedürfnisse der Mikroorganismen angepasst werden müssen. Die Technologie hat ökonomische und ökologische Vorteile und wird üblicherweise kontinuierlich im geschlossenen Kreislauf gefahren.

#### 9.4.3 Elektrolyse

Elektrolytische Verfahren sind prinzipiell sehr gut geeignet, Schwermetalle zurück zu gewinnen. Die Wirtschaftlichkeit schränkt die Anwendung allerdings auf Lösungen ein, die über 1 g/l an Metall enthalten, ausgenommen bei Edelmetallen. Man unterscheidet zwischen geteilten und ungeteilten Elektrodenräumen. Zur Teilung der Elektrodenräume wird eine Membran angewendet, das Verfahren ist dann eine -> Membranelektrodialyse. Anlagen mit ungeteilten Elektrodenräumen sind wesentlich günstiger in der Anschaffung, sie werden nur eingesetzt bei Reaktionen, bei denen keine schädlichen Gase an den Elektroden entstehen (Schwefelsäure und alkalische Lösungen). Aus alkalischen Medien kann so Cyanid abgetrennt werden. Kupfer, Nickel, Cadmium, Zink, Zinn, Blei, Gold und Silber werden auf diese Art gewonnen.<sup>33</sup>

#### 9.4.4 Gewinnungselektrolyse<sup>34</sup>

Die Gewinnungselektrolyse ist die älteste Methode zur Metallrückgewinnung und ist das Standardverfahren für die Aufbereitung von galvanischen Beschichtungsbädern. Die Metallionen in der Lösung werden elektrochemisch auf der Kathode abgeschieden. Im Prinzip ist die Gewinnungselektrolyse ein Beschichtungsprozess, bei dem direkt an der Kathode und der Anode, die aus inerten Materialien bestehen, Strom angelegt wird und so die Metalle in ihrer metallischen Form als Feststoff abgelagert werden. Ist die Elektrode erschöpft, wird das angelagerte Metall abgestreift und kann direkt in die Altmetallverwertung gehen bzw. verkauft werden.

Die Gewinnungselektrolyse wird oft mit Ionenaustauschern kombiniert, um die metallhaltige Lösung zuerst einzuengen. Auf diese Weise können die Metalle zu 95 % wiedergewonnen werden. Die Methode ist sehr kosteneffektiv und technologisch ausgereift.

---

<sup>33</sup>Abschlussbericht für das BMBF-Verbundvorhaben „Umstellung galvanotechnischer Anlagen auf eine stoffverlustminimierte Prozesstechnik bei gleichzeitiger Kostensenkung“ Teilvorhaben 13 „Effizienzerhöhung durch Einbeziehung einer zentralen chemisch-physikalischen Behandlungsanlage“, Förderkennzeichen 01 RK 9729/04

<sup>34</sup> <http://www.pfonline.com/articles/pfd0336.html> Recovery/Recycling methods for Platers By Stephen R. Schulte, P.E.Hixson Engineering Cincinnati, OH

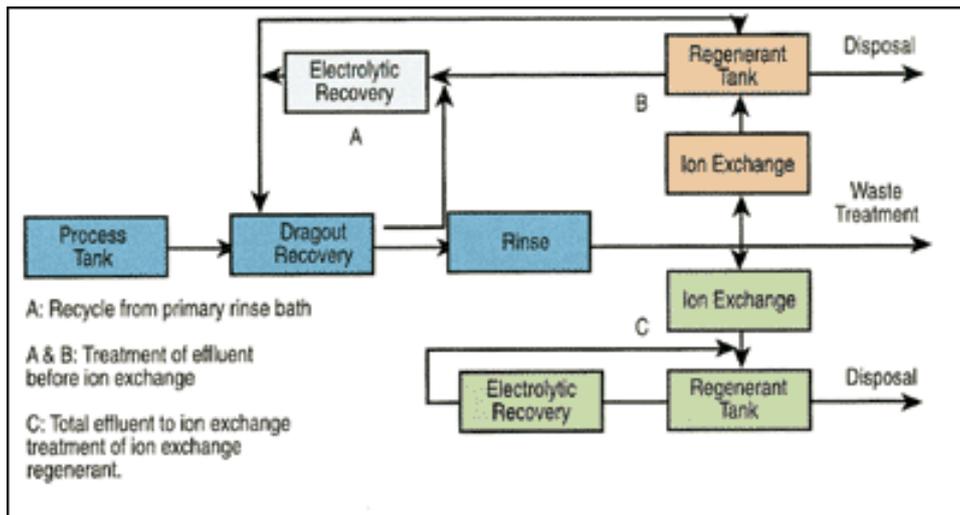


Abbildung 11: Schema einer Gewinnungselektrolyse kombiniert mit Ionentauscher

Am effizientesten arbeitet die Gewinnungselektrolyse, wenn die metallhaltige Lösung gut gerührt wird. Weiters wird die Effektivität durch das Kathoden/Anoden-Verhältnis beeinflusst. Die Fläche der Kathode bestimmt dabei im wesentlichen die Abscheiderate.

Ein gewichtiges Argument für eine Gewinnungselektrolyse ist, dass die Metalle selektiv abgeschieden werden können, was für die Wiederverwertung sehr wichtig ist. Das Verfahren wird kontinuierlich betrieben.

Der wesentliche Nachteil liegt in den hohen Energiekosten. Chrom kann nicht durch Gewinnungselektrolyse rückgewonnen werden. Bei komplex gebunden Metallionen kann die Gewinnung mittels Elektrolyse Probleme verursachen.

#### 9.4.5 Elektrodialyse

Die Elektrodialyse oder ‚Membranelektrolyse‘ ist ein Membranverfahren, bei dem die treibende Kraft für den Stofftransport von einem elektrischen Feld ausgeht. Sie wird sowohl zum Aufkonzentrieren verdünnter Lösungen als auch zur Entsalzung bzw. Vorentsalzung von Wasser eingesetzt. Kriterien für einen wirtschaftlichen Einsatz der Elektrodialyse sind die Standzeiten der Membranen, die Trennleistung der Anlage und die Stromausbeute. Zur Erzielung einer langen Standzeit der Membranen sind folgende Punkte zu beachten:

- Die Membranen müssen durch eine Vorfiltration vor mechanischen Verunreinigungen geschützt werden
- Das Verblocken der Membranen durch organische Störstoffe muss verhindert werden

Durch regelmäßiges Spülen und Umpolen (Polwechsel) können Polarisierungen an der Membranoberfläche vermieden werden, die zur Ausfällung von gelösten Verbindungen führen (Überschreiten des Löslichkeitsproduktes durch Konzentrierung und pH-Verschiebung).

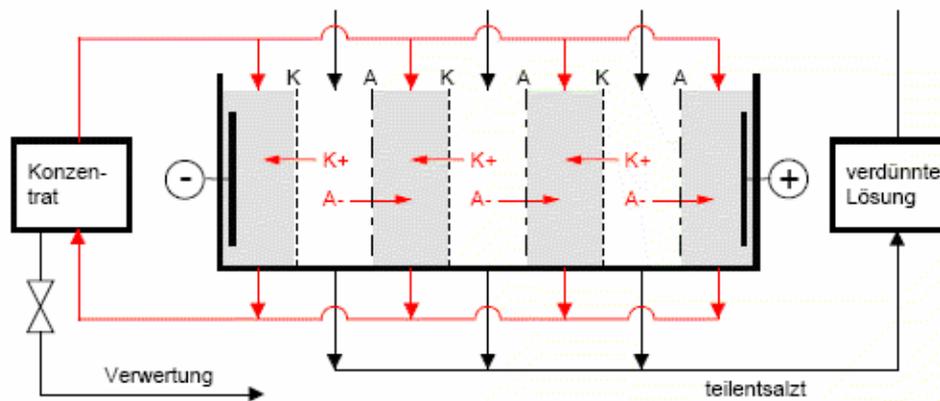


Abbildung 12: Funktionsprinzip der Elektrodialyse (K<sup>+</sup> = Kation, A<sup>-</sup> = Anion)

Die Membranelektrodialyse wird eingesetzt, wenn bei der elektrolytischen Reaktion größere Mengen an gefährlichen Gasen, wie z.B. Chlorgas, entstehen. Dabei wird der chloridhaltige Elektrolyt in den Kathodenraum gegeben, die die Kationentauschermembran nicht passieren können.

#### Wahl der Membran

Auf Grund der großen Belastung der Membran, muss diese gewissen Anforderungen entsprechen:

- Geringer elektrischer Widerstand für den Gegenionentransport, um in niedrigen Spannungsbereichen arbeiten zu können und damit die Betriebskosten zu minimieren
- Hohe Permselectivität für den ausschließlich erwünschten Gegenionentransport und einen weitestgehenden Ausschluss des Transports von Co-Ionen
- Hohe mechanische Stabilität, um den Verschleiß durch die Feststoffbeladung des Anolyten gering zu halten und eine lange Lebensdauer der Membran zu gewährleisten
- Hohe chemische Stabilität gegen stark alkalische und saure Lösungen

#### 9.4.6 Anwendungsbeispiel: Membran-Elektrolyse Verfahren der Fa. GOEMA<sup>35</sup>

Das von der Fa. GOEMA entwickelte Verfahren wird zur direkten Regeneration von basischen Aluminium-Beizbädern eingesetzt. Das zentrale Element des Verfahrens stellt eine Membran-Elektrolysezelle dar. Hierin wird der pH-Wert durch die Bildung von Protonen an der Anode abgesenkt, so dass Aluminiumhydroxid ausfällt. Die Anodenreaktion führt weiters zu einer Zerstörung der organischen Beizzusätze. Das ausgefällte Al(OH)<sub>3</sub>, sowie der sich im Beizbad

<sup>35</sup>Forschungsbericht, Stoffkreislaufschließung bei abtragenden Verfahren in Prozesslösungen, TV 8, Regenerieren der Prozesslösung und Gewinnung stofflich verwertbarer Reststoffe bei der abtragenden Behandlung von Aluminiumwerkstoffen, Förderkennzeichen 01 ZH 9407, 06.1998

bildende Schwarzschlamm werden mittels Zentrifuge abgetrennt, wobei die Abscheidung des Schwarzschlammes auch den Sinn hat, die Verblockung der nachfolgenden Membran zu verhindern.

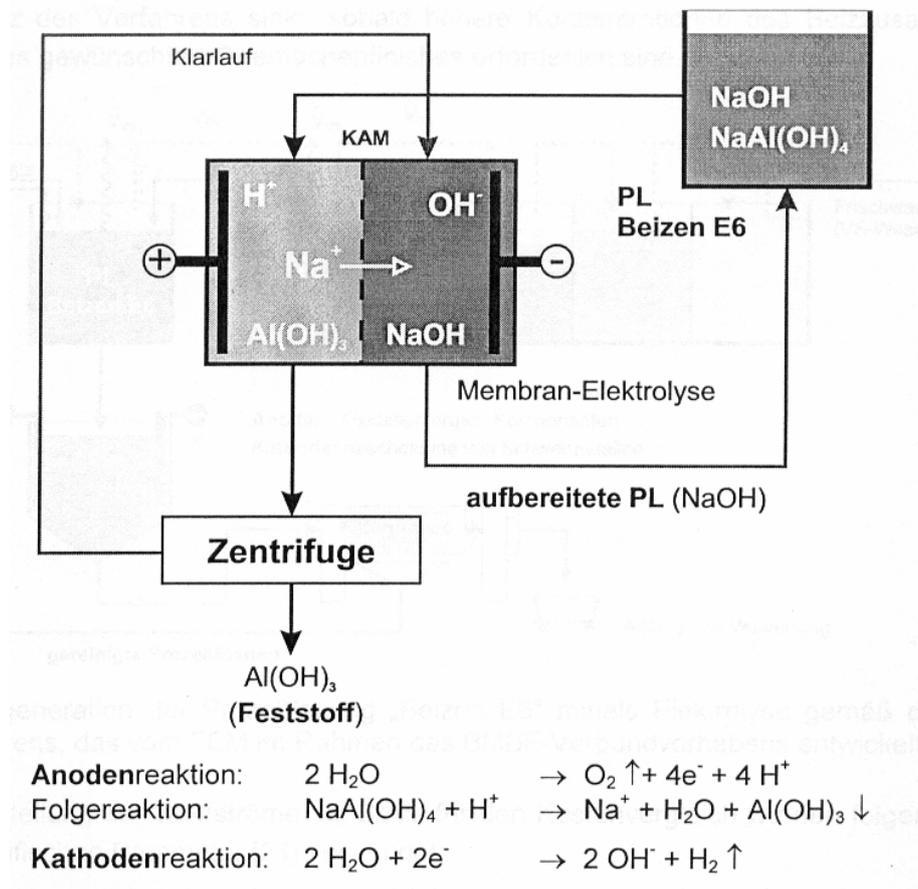


Abbildung 13: Blockfließbild: Membran-Elektrolyse-Verfahren der Firma GOEMA

#### 9.4.7 Extraktion<sup>36</sup>

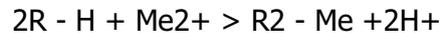
In wässrigen Laugungslösungen der Hydrometallurgie, Prozessbädern der Galvanikindustrie und Abwässern der Metallbe- und Verarbeitung sind häufig wertvolle Metalle in Form ihrer Salze in zum Teil erheblichen Konzentrationen neben einer Vielzahl von Begleitstoffen enthalten.

Es handelt sich dabei in erster Linie um Kupfer, aber auch Edelmetalle wie Silber, Gold, Palladium, Osmium und andere Platinmetalle. Diese Stoffe dürfen nicht ins Abwasser gelangen, sie stellen auch Wertstoffe dar, deren Rückgewinnung aus wirtschaftlichen Gründen geboten ist.

Entscheidend für ein ökonomisches Recycling ist die selektive Gewinnung dieser Metalle aus den Mischlösungen. Die klassischen Hydroxid-, Sulfid- oder Organosulfidfällungen führen hier in der Regel nicht zum Ziel, weil dabei auch weniger wertvolle Begleitkomponenten, wie Eisen, Zink und Aluminium gefällt werden und somit schwer aufzubereitende Gemische von Hydroxiden, Sulfiden oder Organosulfiden verschiedener Metalle anfallen.

<sup>36</sup><http://www.sj.fh-aachen.de/2062.html>

Die wässrige Lösung, die das zu isolierende Metall in Form einer Salzlösung enthält, wird intensiv mit einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel (meist werden höhersiedende aliphatische Kohlenwasserstoffgemische verwendet) in Berührung gebracht. Das Metallkation bildet dabei einen Chelatkomplex, der in dem organischen Lösungsmittel löslich ist. Gleichzeitig werden äquivalent Protonen in die wässrige Lösung abgegeben:



Der Vorgang entspricht dem des flüssigen Ionenaustauschs. Nach dem Ionenaustausch wird eine Phasentrennung vorgenommen. Die wässrige Phase, das Raffinat, ist vom Metallion weitgehend befreit. Die organische Phase mit dem Metallkomplex wird anschließend mit einem geringen Volumen einer wässrigen anorganischen Säurelösung, zum Beispiel Schwefelsäure, intensiv gemischt. Bei diesem Vorgang (Strippen) bildet sich in Umkehrung der obigen Reaktionsgleichung der Komplex wieder zurück. Der Komplexbildner liegt dann in der organischen Lösung wieder in der ursprünglichen Form vor und wird erneut zur Extraktion eingesetzt. Die saure wässrige Phase enthält das Metallkation in angereicherter und je nach Selektivität des Komplexbildners weitgehend reiner Form. Entsprechend den gewählten Volumenverhältnissen kann die Konzentration dabei um den Faktor 100 bis 1.000, in speziellen Fällen sogar 10000 gegenüber der Ausgangslösung erhöht sein. Die Selektivität der Reaktivextraktion ist im Allgemeinen recht hoch und kann durch Vorgabe eines geeigneten pH-Wertes während des Extraktionsvorganges eingestellt werden.

Auf flüssige Lösungsmittel kann weitestgehend verzichtet werden, wenn als Komplexbildner ein Feststoff gewählt wird. Der Komplexbildner kann mechanisch intensiv mit der zu extrahierenden Lösung in Kontakt gebracht werden (Ultraschall). Es kann auch ein Komplexbildner gewählt werden, der in einem ungiftigen Lösungsmittel löslich ist, das mit Wasser mischbar ist, z.B. Ethylalkohol, nicht aber die Metallkomplexe, die aus der Lösung ausfallen.

Zur Beschreibung der Reaktivextraktion werden üblicherweise die Parameter D (Verteilungsquotient) und P (Extraktionsausbeute) herangezogen.

#### Extraktion von Edelmetallen und Silber

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Elemente Gold (als  $Au^{3+}$ ), Palladium (als  $Pd^{2+}$ ) und Osmium (als  $Os^{4+}$ ) bereits aus stark sauren Lösungen (etwa 6 M HCl) mit einem geringen stöchiometrischen Überschuss praktisch 100-%ig herausgenommen werden können. Dies sichert eine sehr hohe Selektivität. Silber wird aus wässrigen Lösungen einstufig vollständig aufgenommen.

Die Edelmetalle einschließlich Silber werden aus den abgetrennten unlöslichen Metallkomplexen sehr einfach durch eine thermische Zersetzung des zuvor getrockneten Materials zurückgewonnen. Es bleiben die Metalle in Form feiner schwarzer Pulver zurück, wenn die Zersetzungstemperatur unterhalb des jeweiligen Schmelzpunktes liegt.

## 9.4.8 Fällung

### 9.4.8.1 Schwermetallfällung als Hydroxid

Schwermetalle werden durch Zugabe von Natronlauge oder Kalkmilch ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in Wasser suspendiert) in schwer lösliche Hydroxidverbindungen überführt - durch die Fällung mit Natronlauge wird die Verwertbarkeit der Schlämme im Vergleich zu der Fällung mit Kalk deutlich erhöht – die Kosten sind aber auch deutlich höher als bei der Fällung mit Kalk. Schwermetalle werden durch Zugabe von Kalkmilch.

Die Trenntechnologie ist für galvanische Wirkbäder nicht mehr üblich und wird nur zur Einhaltung von Emissionsgrenzwerten in der Abwasserreinigungsanlage eingesetzt.

### 9.4.8.2 Schwermetallfällung als Sulfid

Schwermetalle werden durch Zugabe von Natriumsulfid in schwer lösliche Sulfidverbindungen überführt. Durch die Sulfidfällung werden geringere Metallrestkonzentrationen im Abwasser erzielt als bei Fällung mit Natronlauge oder Kalk (Löslichkeit). Problematisch an der Technologie ist, dass es zu Schwefelwasserstoffentwicklung kommen kann und dass überschüssiges Sulfid entfernt werden muss. Sulfidschlämme sind nur sehr eingeschränkt verwertbar.

## 9.4.9 Filtration

Im Elektrolyten suspendierte Partikel können negative Einwirkungen auf die Schichtqualität nehmen (insbesondere durch Einbau der Partikel in die Schicht). Die Filtration von Prozesslösungen dient dazu, ungelöste Verunreinigungen (z.B. Späne oder Schmutz), die durch die Werkstücke eingeschleppt worden sind sowie Anodenschlamm, Staub aus der Luft oder die im Prozess entstandenen unlöslichen Verbindungen (meist Metallhydrolysate) zu entfernen. Um eine kontinuierliche Entfernung der störenden Feststoffe sicherzustellen, wird der Filter im Bypass zum Wirkbad betrieben. Zur Filtration werden regenerierbare Materialien bevorzugt, da bei Einwegfiltern zusätzlicher besonders überwachungsbedürftiger Abfall anfällt. Filter, die trotz Rückspülens nicht mehr eingesetzt werden können, sind mit Elektrolytresten beaufschlagt und müssen als Sonderabfall entsorgt werden.

Man unterscheidet zwischen Flächenfiltern, die Partikel und abzutrennende Stoffe durch ihre Porengröße bedingt auf der Oberfläche zurückhalten und Tiefenfilter, deren Filtrationswirkung in der Schichtdicke liegt.

Die Filtration von Prozesslösungen gehört in Galvanisierbetrieben zu den Standardverfahren. Die Einsatzkosten der Filtrationseinrichtungen für Prozesslösungen sind mit Kosten von wenigen Tausend € gering. Sie sind in jedem Fall wirtschaftlich, da bei ungenügender Filtration Oberflächenqualitätsprobleme auftreten und die Prozesslösungen früher verworfen werden müssen.

Bei Beutelfiltern wird die zu reinigende Lösung von oben in den Beutel eingebracht und durchdringt im Anschluss diesen. Im Medium enthaltene Feststoffe werden, in Abhängigkeit der Porosität des Filtermediums abgeschieden.

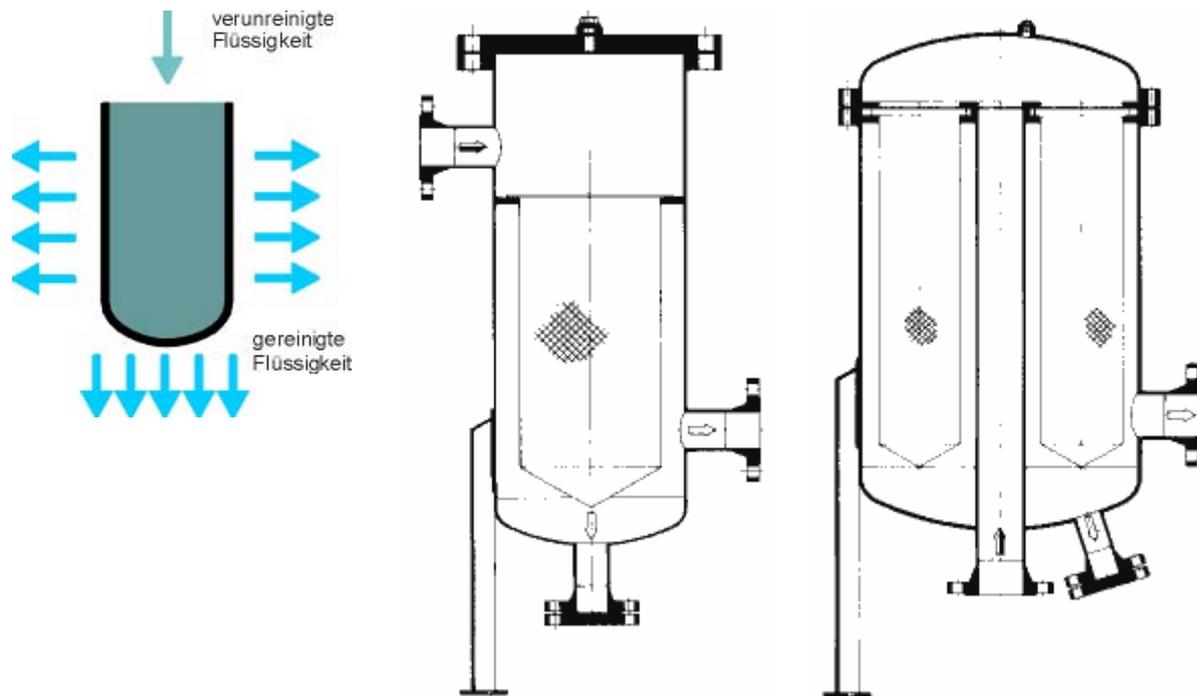


Abbildung 14: Filterprinzip und Bauformen von Beutelfilteranlagen

Der sich aufbauende Filterkuchen führt zu einer Druckerhöhung. Bei Erreichen einer zuvor bestimmten Druckdifferenz kann der Filterbeutel als „verbraucht“ betrachtet werden und wird gewechselt.

Beutelfilter werden in nahezu allen Industriezweigen zur Reinigung diverser Prozesswässer mit großen Feststoffbelastungen eingesetzt. Sie stellen die kostengünstigste Investition dar und werden entweder selbstständig zur Badreinigung oder als Vorfilter für eine weitere Nachbehandlung mit z.B. Membranen verwendet.

Die Vorteile sind:

- Investitionskosten gering
- Lange Lebensdauer der Beutel
- Einfache Handhabung

Nachteile von Beutelfiltern sind:

- Geringe Schmutzaufnahme
- Schlechte Reinigungsmöglichkeit
- Elektrolytische Verschleppung
- Sehr geringe Filterfläche

Filterbeutel sind für den Bereich 1 – 1500 µm geeignet, wobei der effektive Rückhalt in der Oberflächentechnik bei ~55 % liegt.

Für spezielle Anwendungen findet man jedoch auch Filter, welche 99,9 % Rückhalt bei 1  $\mu\text{m}$  und noch 99,5 % Rückhalt bei 0,15  $\mu\text{m}$  gewährleisten. Der Preis eines derartigen Mehrlagenbeutels liegt mit ~100,0 € jedoch weit über jenem herkömmlicher Produkte.

Bei Kerzenfiltern wird die Patrone einer Filterkerze von außen nach innen durchströmt. Es kommt dabei zu zwei Filtrationswirkungen. Zunächst wird über die Tiefenfilterwirkung der Kerze Feststoffe aufgenommen. Gleichzeitig dazu bildet sich an der Oberfläche ein Filterkuchen; es kommt zu einer Kuchenfiltration. ~20 % der Filterwirkung basieren auf der Tiefenwirkung, die restlichen ~80 % auf Kuchenfiltration.

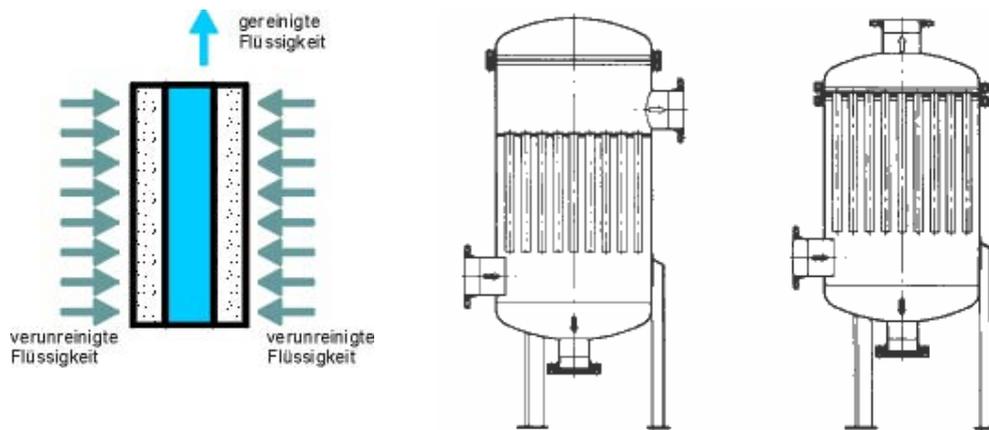


Abbildung 15: Filterprinzip und Bauformen von Kerzenfilteranlagen

Ähnlich der Beutelfiltration können auch bei Kerzenfiltern keine gelösten Stoffe, sondern lediglich Feststoffe abgeschieden werden.

Durch die Abscheidung kommt es zu einer Druckerhöhung, welche als Messgröße verwendet werden kann, um zu bestimmen, wann die Patrone „gefüllt“ bzw. keine weitere ausreichende Filterleistung zu erwarten ist.

Vorteile von Kerzenfiltern sind:

- Schneller Wechsel der Filterpatrone

Nachteile sind:

- Schlechte Auswaschmöglichkeit
- Mit hohem Risiko von Reststoffen
- Teilweise geringe Schmutzaufnahme
- Mittlere Filterfläche

Kerzenfilter werden in der Oberflächentechnik in ähnlichen Anwendungsfällen wie Beutelfilter eingesetzt, wobei sie in der Investition ~ 20 % teurer sind. Ihre Trennwirkung ist in im kleineren Mikrometerbereich (1 – 10  $\mu\text{m}$ ) besser als jener von Beuteln, der effektive Rückhalt liegt in der Oberflächentechnik bei ~ 70 %.

Hochleistungskerzen werden jedoch auch zur Sterilfiltration,  $\sim 0,2 \mu\text{m}$ , oder als „Polzeifilter“ verwendet. Anwendungen mit einem effektiven Rückhalt von  $> 99 \%$  bei  $0,15 \mu\text{m}$  sind möglich.

Die Kerzen von Anschwemmfiltern werden von außen nach innen durchströmt, wobei der Filtrationsprozess mit oder ohne Filterhilfsmittel durchgeführt werden kann. In den meisten Fällen kommt es jedoch zur Unterstützung der Filterqualität durch die Wahl eines geeigneten Filterhilfsmittels.

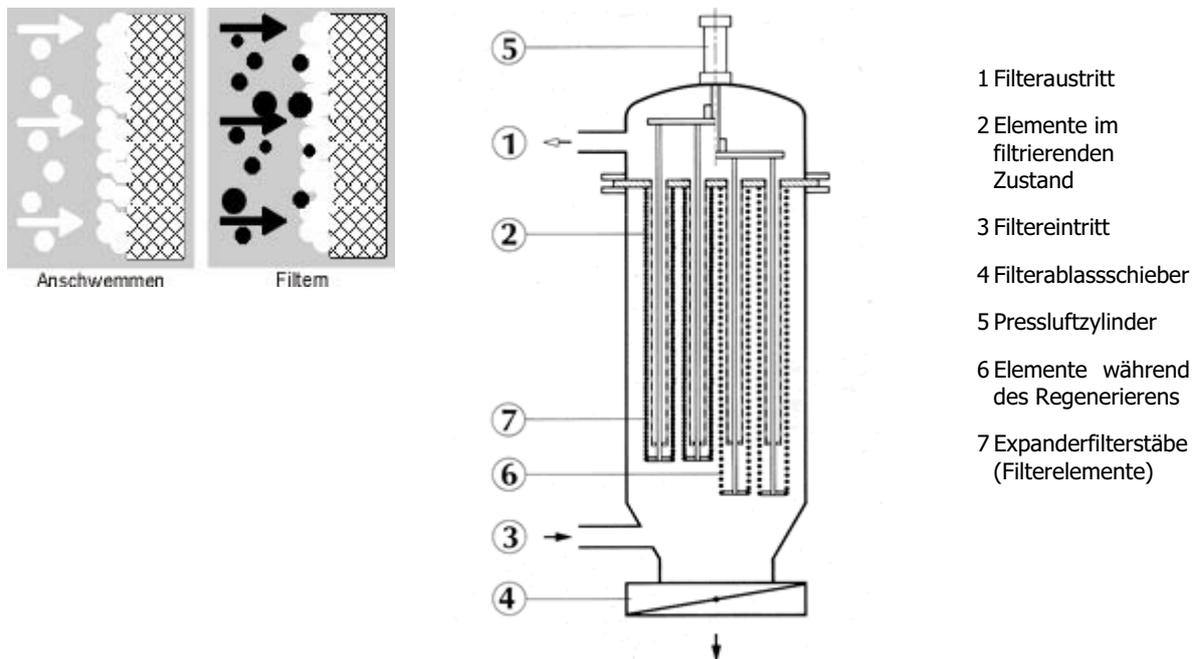


Abbildung 16: Filterprinzip und Bauformen von Anschwemmfilteranlagen

Zumeist über einen eigenen Kreislauf wird das Filterhilfsmittel mit der zu reinigenden Flüssigkeit in Kontakt gebracht. Man fährt die Anlage solange im Kreislauf (keine Permeatentnahme) bis sich ein Filterkuchen gebildet hat und das Filtrat klar abläuft. Die Filterfeinheit ist von der Wahl des Hilfsmittels abhängig.

Die gleich bleibende Qualität des Filtrats ist der wichtigste Faktor bei der Wahl, Teilchenform und Größe, des Filterhilfsmittels. Von Vorteil ist auch ein geringes Nassvolumen.

Zu den am meisten verwendeten Werkstoffen gehören neben Kieselgur noch Oelite, Asbestfasern, Zellulosefasern und Kohlenstoffprodukte. Abhängig von der Art des Hilfsmittels ist eine effektive Filterfläche von  $500 - 1000 \text{ g/m}^2$  notwendig.

- Durch die geeignete Wahl des Filterhilfsmittels können sehr feine Verunreinigungen von bis zu  $0,1 \mu\text{m}$  gefiltert werden
- Wartungsarm
- Je nach Ausführung geringe bis keine Stillstandzeiten
- Durchsätze von  $3 - 120 \text{ m}^3/\text{h}$  sind möglich

In einem Bandfilter kommt die zu reinigende Flüssigkeit beruhigt auf das Vlies und sickert durch dieses in den Reintank. Durch den Aufbau eines Filterkuchens sinkt der Durchsatz. Bei Erreichen eines unteren Grenzwerts wird das Vlies vorgeschoben bis der geforderte Durchsatz durch frisches Vlies wieder erreicht wird. Der abgeschiedene Schlamm wird in einen Schlammkasten transportiert und zeichnet sich durch eine niedrige Restfeuchte aus. Er wird von Hand entsorgt.

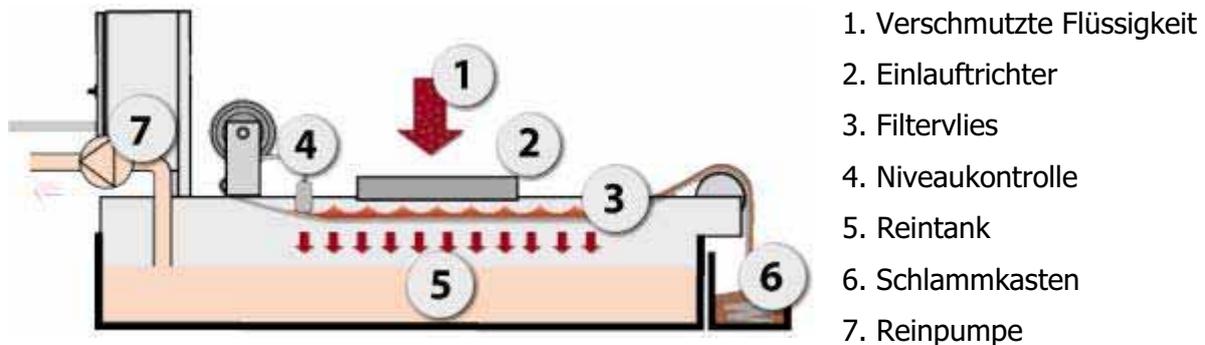


Abbildung 17: Filterprinzip und Bauformen von Bandfilteranlagen

Vorteile von Bandfiltern sind:

- Kontinuierliche Betriebsweise
- Wartungsarm
- Große Filterleistung bei geringer Filterfläche
- Baukastensystem

Nachteile umfassen:

- Nicht für große Feinheiten geeignet (ab 5  $\mu\text{m}$ )
- Hohe Investitionskosten

Bandfilter werden in unterschiedlichen Größen zwischen 1 und 100  $\text{m}^3/\text{h}$  angeboten und weisen den besten Wirkungsgrad in einem Abscheidebereich von 20  $\mu\text{m}$  auf und eignen sich auch sehr gut, um Kühlschmierstoffe und alkalische Flüssigkeiten zu reinigen.

Sie können entweder als Schwerkraftabscheider oder Unterdruckabscheider, mit oder ohne magnetische Vorabscheidung ausgeführt werden.

Als Filtervlies stehen unterschiedliche Nass-, Parallel- und Spinnvliesqualitäten zur Verfügung, wobei die Rollenbreite bis zu 1800 mm bei einer Länge zwischen 50 und 600 m beträgt. Die erzielbare Filterfeinheit beträgt 10 – 100  $\mu\text{m}$ .

Sandfilter arbeiten nach dem Schwerkraftprinzip. Das verunreinigte Medium strömt von oben in den Filter, das Filtrat wird unten oder seitlich entnommen. Im Gegensatz zu den meisten anderen Filtern handelt es sich bei Sandfiltern um keine Oberflächen- sondern Tiefenfilter.

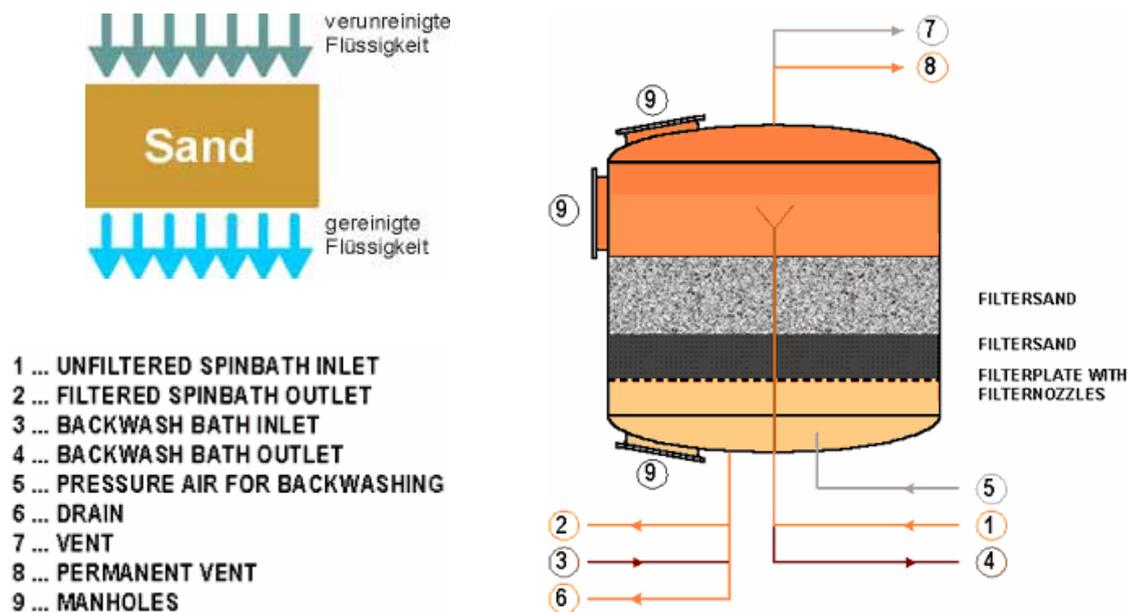


Abbildung 18: Filterprinzip und Bauformen von Sandfilteranlagen

Man findet unterschiedliche Bauformen. Sie reichen von 1-Kammer-Systemen bis zu mehrschichtigen Apparaten, in welchen jede Schicht unterschiedliche Mengen und Korngrößen beinhalten kann.

Nach Erreichen der Durchbruchkurve, welches durch den Differenzdrucks gekennzeichnet ist (Erschöpfen der Kapazität), wird der Apparat entweder entleert und gereinigt oder rückgespült. Sie können als Vorfiltration, wie auch zur kontinuierlichen Behandlung von verschmutzten Wässern verwendet werden.

Die Fließgeschwindigkeit sollte nicht mehr als 2 cm pro Minute betragen

Vorteile von Sandfiltern umfassen:

- Lange Standzeiten
- Hohe Qualität, Einsatz als „Polizeifilter“

Nachteile sind:

- Ev. lange Standzeiten bei Wechsel des Filtersands

Bei Plattenfiltern dient eine auf einer Kunststoffplatte eingespannte Papierscheibe als Filtermedium. In manchen Anwendungsfällen findet man auch Filtertücher. Entsprechend den Eigenschaften dieses Filterpapiers kann man die Eigenschaften des Filtrats einstellen. Der Vorteil derartiger Anlagen liegt im Preis der Papierfilter. Dies wird allerdings durch eine längere Standzeit beim Wechsel der einzelnen Platten verloren.



Abbildung 19: Bauformen von Anschwemmfilteranlagen

Bei Plattenfiltern ist der Einsatz von Filterhilfsmitteln möglich. Als unterer Grenzwert ist eine Abscheidegröße von 10-15  $\mu\text{m}$  technisch erzielbar. Die Durchsätze variieren zwischen 200 Litern und 20  $\text{m}^3$  pro Stunde.

Vorteile von Plattenfiltern sind:

- Geringe Papierkosten
- Hohe Filterfläche
- Sauberes Filterhilfsmittel nach Reinigung
- Die geforderte Filterfläche kann schnell durch weitere oder weniger Platten eingestellt werden

Nachteile sind:

- Standzeit beim Wechsel

#### 9.4.10 Ionenaustauscher

Ionenaustauscher sind Stand der Technik in der Anwendung zur Abtrennung von Metallen aus galvanischen Abwässern. Mobile Ionenaustauscheranlagen können sortenrein gefahren werden, sodass bei der Regeneration nicht Mischmetall-Lösungen entstehen, sondern die einzelnen Metalle sortenrein aus dem Regenerat ausfällt und einer Wiederverwertung zugeführt werden können. Typische Anwendungen in der Galvanik sind die Abtrennung von Edelmetallen und Cyaniden. Für hochkonzentrierte Säuren ist der Einsatz von Ionenaustauschern limitiert. Auch bei Vorliegen anionischer Komplexe soll das Verfahren nicht angewendet werden, da diese am Harz zurückgehalten werden und die Trennleistung erheblich beeinträchtigen. Lösungen, die Feststoffe ( $> 500 \text{ ppm}$ ), Lösungsmittel oder Fette enthalten, sollten nicht in eine Ionenaustauscheranlage geführt werden, da die Standzeit erheblich verkürzt oder im Extremfall sogar das Harz verlegt wird.

Zum Regenerieren des Ionentauscherharzes können selektive Chemikalien gewählt werden. So können Metalle als Metallsalze eluiert und in einem zweiten Aufarbeitungsschritt in einer -> Gewinnungselektrolyse in metallischer Form sortenrein gewonnen werden. Eine Regeneration im Gegenstrom minimiert den Chemikalieneinsatz.

#### 9.4.11 Kristallisation

Als Kristallisation bezeichnet man den Vorgang der Bildung von Kristallen. Das kann aus einer Lösung, einer Schmelze, der Gasphase oder auch aus einem anderen Kristall erfolgen. Damit sich ein Kristall bilden kann, muss der auszukristallisierende Stoff in Übersättigung gebracht werden. Dies geschieht z.B. durch Abkühlung von Lösungen oder Schmelzen oder durch Verdampfen des Lösungsmittels. Eine Übersättigung kann auch durch Zugabe einer anderen Komponente erfolgen(aussalzen).

Die Kristallisation ist temperatur- und konzentrationsabhängig. Auf diese Art können Metalle z.B. als Sulfate aus schwefelsauren Beizen entfernt werden oder als Carbonate aus alkalischen Cyanidlösungen.

#### 9.4.12 Kühlkristallisation

Der Kristallisationsprozess kann durch Temperaturniedrigung ausgelöst werden (-> Kühlkristallisation). Das Verfahren wird in der Beizbadaufbereitung für schwefelsaure Beizen, Stahl-Mischbeizen und Alubeizen angewendet.

Zur Aufarbeitung des Konzentrats kommen indirekte und direkte Kühlung in Frage, Zyklonverfahren oder Vakuumverfahren.

#### 9.4.13 Membrantrennverfahren

##### 9.4.13.1 Allgemeines über Membranverfahren

Die Einteilung der Membrantrennverfahren erfolgt über den Typus der Membran. Porenmembranen werden der mechanischen Verfahrenstechnik, nichtporöse Membranen der thermischen Verfahrenstechnik zugeordnet. Es handelt sich bei der Membrantechnik um einen Filtrationsprozess, bei dem die Membran als Filter fungiert. Je nach Größe der Öffnungen unterscheidet man zwischen

- Mikrofiltration
- Ultrafiltration
- Nanofiltration
- Umkehrosmose

Auch die Membranelektrolyse kann zu den Membrantrennverfahren gezählt werden.

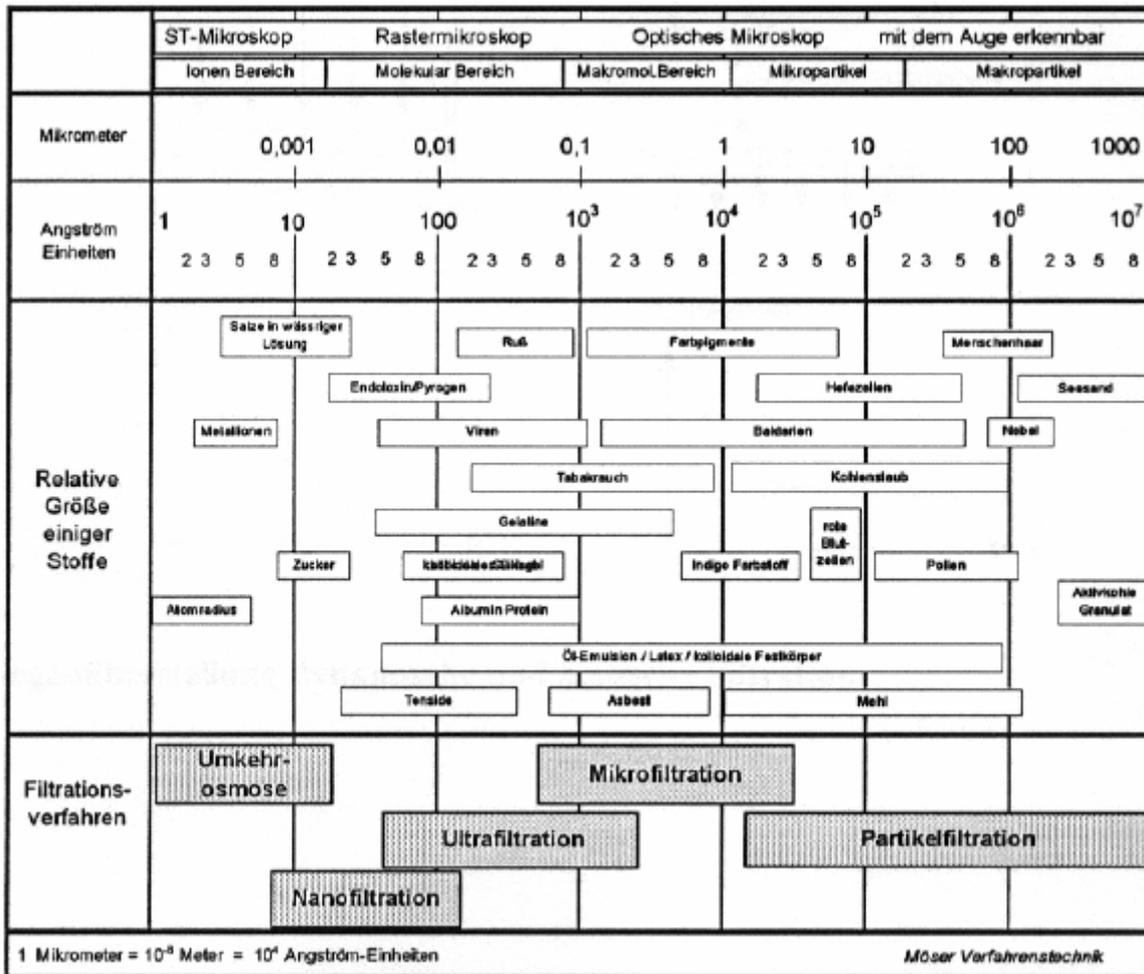


Abbildung 20: Membrantrennverfahren, Einteilung (Quelle: Möser Verfahrenstechnik, D-63179 Obertshausen, Technische Information 15: Recycling Entfettungsbad)

Die Trenneigenschaft poröser Membranen beruht auf deren Porengröße, -struktur und -größenverteilung. Nicht-poröse Membranen nutzen unterschiedliche Löslichkeiten gelöster Komponenten im abzutrennenden System und deren unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit bei Transport durch die Membran.

Ein weiterer Unterschied liegt in der abzuscheidenden Teilchengröße, wobei poröse Membranen Porenradien von >10 nm besitzen und somit deutlich größer sind als nicht-poröse Membranen, welche Stoffe der Größe von Lösemittelmolekülen abscheiden können.<sup>37</sup>

Die Trenneigenschaft poröser Membranen beruht auf deren Porengröße, -struktur und -größenverteilung. Nicht-poröse Membranen nutzen unterschiedliche Löslichkeiten gelöster Komponenten im abzutrennenden System und deren unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit bei Transport durch die Membran.

<sup>37</sup> <http://www.osmonics.com/products/Page243.htm>

Ein weiterer Unterschied liegt in der abzuscheidenden Teilchengröße, wobei poröse Membranen Porenradien von  $>10$  nm besitzen und somit deutlich größer sind als nicht-poröse Membranen, welche Stoffe der Größe von Lösemittelmolekülen abscheiden können.

Neben den 4 erwähnten Membrantrennverfahren gibt es auch noch weitere.

Bei den 4 genannten Membrantrennprozessen handelt es sich um druckgetriebene Konzentrationsprozesse. Der Verdünnungsprozess ist mit der Dialyse vergleichbar. Seine treibende Kraft ist jedoch nicht die Konzentrationsdifferenz sondern der Druck für den Transport von gelösten Stoffen. Man kann von einer Art „Druckdialyse“ sprechen.

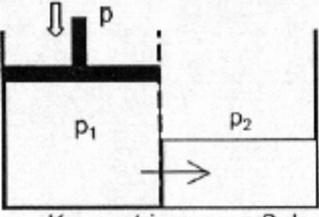
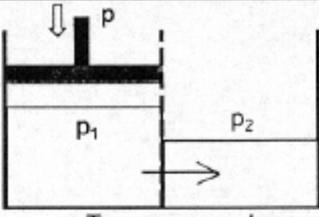
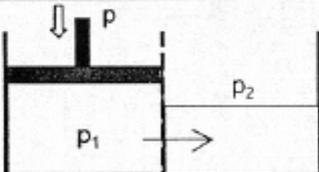
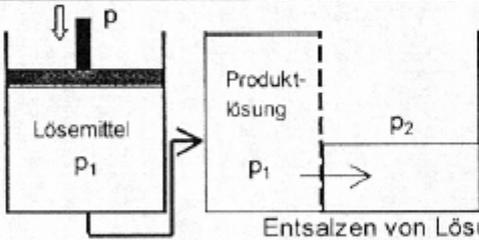
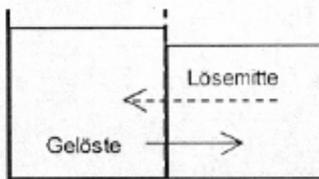
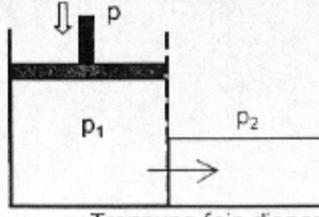
<p>Umkehrosmose</p> <p>RO</p>	 <p><math>p_1 - p_2 &gt; \Delta\pi</math></p> <p>Konzentrieren von Salz- und Produktlösungen, Gewinnung von salzfreien Lösemittel</p>
<p>Nanofiltration</p> <p>NF</p>	 <p><math>p_1 - p_2 \gg \Delta\pi</math></p> <p>Trennung von Ionen und gelösten Stoffen Trennung von ein- und mehrwertigen Ionen</p>
<p>Ultrafiltration</p> <p>UF</p>	 <p><math>\Delta\pi \sim 0</math></p> <p>Trennung nieder- und hochmolekularen Substanzen Konzentrieren von hochmolekularen Stoffen</p>
<p>Verdünnen (Dilution)</p>	 <p><math>p_1 - p_2 \gg \Delta\pi</math></p> <p>Entsalzen von Lösungen Reinigung von Produktlösungen</p>
<p>Dialyse</p>	 <p>Entsalzung von Lösungen Reinigung von Lösungen mit Elektrolyten und Molekülen</p>
<p>Mikrofiltration</p> <p>MF</p>	 <p><math>\Delta\pi = 0</math></p> <p>Trennung fein disperser ungelöster Stoffe Klarfiltration von Suspensionen, Konzentrieren von feinsten Feststoffen</p>

Abbildung 21: Wirkungsmechanismen bei Membrantrennverfahren

#### 9.4.13.2 Mikrofiltration<sup>38</sup>

Membranen für Mikrofiltrationsverfahren finden Anwendung bei der Abscheidung durch Porendurchmesser von 50 nm – 10 µm. Hauptsächlich werden sie aber in einem Bereich von 0,1 – 1 µm eingesetzt.

Es werden sowohl organische Polymere (PTFE, PVDF, PP, PE, Polysulfon, Polyamid, Polyetheretherketon, CA, etc.) als auch anorganische, keramische Materialien (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiC, etc.) verwendet. Der Differenzdruck bei MF-Anwendungen bewegt sich normalerweise in einem Bereich von 0,5 – 2 bar, bei Niederdruckmembranen 0,2 – 0,5 bar.

Anwendungen findet man bei der Emulsionstrennung (Öl/Wasser), Entkeimung, Klärung von Getränken und pharmazeutischen Wirkstoffen, zur Vor- und Nachbehandlung in der Abwassertechnik. Neue Anwendung findet die MF in der biologischen Abwasserreinigung zum kontrollierten Halten des Belebtschlammes im Belebungsbecken.

In der Galvanik werden Mikrofilter für die Standzeitverlängerung von Entfettungsbädern eingesetzt.

#### 9.4.13.3 Anwendungsbeispiel: Abtrennung von Schwarzschlamm aus einem Aluminium-Beizbad mittels Mikrofiltration

Versuchsdaten Mikrofiltration E6-Beize:

##### Anlagendaten:

Membran:	CMP-MP-020
Porengröße:	0,2 µm
pH-Bereich:	1-14
Reinwasser:	620 l/(m <sup>2</sup> h) bei 1,5 bar
Membranfläche:	30 cm <sup>2</sup>
Feedvolumen:	500 ml

##### Versuchsparameter:

Temperatur:	20, 40 und 60 °C
Druck:	1,5 und 3 bar

Die eingesetzte Membran war organischer Natur: Es wurden Variationen in Temperatur und Transmembrandruck durchgeführt, um Auswirkungen der hohen Viskosität des Mediums besser abschätzen zu können.

---

<sup>38</sup> Kunz Peter Dr., Reststoffvermeidung durch ein biologisches Entfettungsspülbad in einer Feuerverzinkerei, Projektbericht, ABAG-itm GmbH, Baden-Württemberg, 06.1996

## Ergebnis

Tabelle 16: Mikrofiltration von Schwarzschlamm, Temperatur vs. mittlerer Flux

Temperatur [°C]	mittlerer Flux (1,5 bar) [l/m <sup>2</sup> h]	mittlerer Flux (3 bar) [l/m <sup>2</sup> h]
20		15,6
40	17,9	24,7
60	18,3	31,8

Es ergibt sich als Permeat eine klare, feststofffreie Flüssigkeit. Der mittlere Permeatfluss sinkt mit steigendem Druck und Temperatur, ist jedoch so gering, dass die MF-Filtration als reine Vorreinigung des Beizbades zu teuer ist, da die erforderliche Membranfläche zu groß wäre.

Der nachstehenden Abbildung ist zu entnehmen, dass selbst bei hohem energetischen Aufwand von 60 °C und 3 bar erst eine Steigerung der Aufkonzentrierung auf den Faktor 2 möglich ist. Der mittlere Fluss beträgt  $\sim 32$  l/m<sup>2</sup>h und beträgt etwa 1/20 des Reinwasserflusses bei 1,5 bar und 20 °C. Bei 2-facher Aufkonzentrierung erkennt man jedoch auch eine deutliche Abnahme des Permeatflusses.

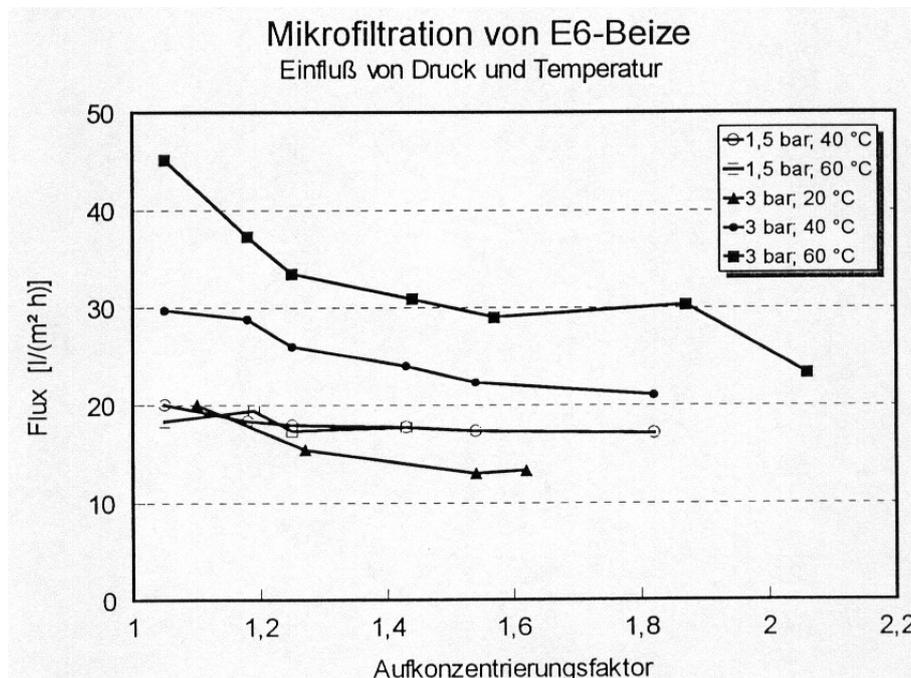


Abbildung 22: Mikrofiltration von E6-Beize, Einfluss von Druck und Temperatur

Für alkalische Beizen ohne Komplexbildnerzusatz, was zu einer geringeren Konzentration der Gesamtnatronlauge und Aluminium und somit zu einer deutlich niedrigeren Viskosität führt, kann das Verfahren eventuell sinnvoll eingesetzt werden. Auf Grund einer benötigten höheren Stabilität ist der Wechsel von organischen zu keramischen Membranen sinnvoll.

#### 9.4.13.4 Nanofiltration

Membranen zur Nanofiltration liegen in ihrem Trennvermögen zwischen jenen zur Ultrafiltration und Umkehrosmose. Es handelt sich dabei meist um nicht-poröse Membranen, mit einem Rückhalt für einwertige Ionen von unter 50 %, bei zweiwertigen Ionen jedoch kleiner 90 %. Die Ionenselektivität beruht auf den unterschiedlichen Lösungs- und Transportverhalten von hydratisierten Ionen in der aktiven Membran. Kleinere Ionen besitzen eine höhere Mobilität in der für den Trennprozess aktiven Membranphase und werden durch Diffusion und viskosen Fluss durch die Membran transportiert. Die Permeabilität einer NF-Membran nimmt in der Reihenfolge Carbonat, Sulfat, Hydroxid, Chlorid, Nitrat zu.

Wie auch Membranen zur Umkehrosmose, sind jene für NF-Anlagen nicht-poröse Membranen. Sie werden über das Rückhaltevermögen als Funktion des Permeatstroms von zumindest einem 1-wertigen und 2-wertigen Salz definiert. Derartige Membranen sind meist Kompositmembranen. Es unterscheiden sich nur die oberste Schicht der Membran oder die auf ihr aufgebraute weitere, dichtere Schicht.

Der Betriebsdruck liegt normalerweise zwischen 10 und 40 bar, bei hohen Salzkonzentrationen oder höheren Viskositäten kann der Druck vereinzelt auch höher gewählt werden.

Der Anwendungsbereich reicht von Brackwasserentsalzung, der Abwasserbehandlung, der Trennung von organischen und anorganischen Lösungskomponenten (z.B. Säure aus Zuckerlösung, Salz aus Farbstofflösung) oder Wasserenthärtung, wobei sich die Molmassen der zu trennenden Stoffe um zumindest den Faktor 2 – 5 unterscheiden müssen.

#### 9.4.13.5 Anwendungsbeispiel: Kombination Ultrafiltration – Nanofiltration zur kontinuierlichen Reinigung der Entfettung, Fa. Lista AG, Werk Erlen<sup>39</sup>

Zur Produktpalette der Firma Lista gehören unterschiedlichste Büroinventare, wie z.B. Schrank- oder Regalsysteme. Zurzeit werden zur Oberflächenbehandlung der Stahlteile im Werk Erlen zwei verschiedene Verfahren angewandt: Die Pulverbeschichtung oder die Nasslackierung mit umweltfreundlichen Wasserlacken. Ab dem nächsten Jahr ist die fast vollständige Umstellung auf Pulverbeschichtung vorgesehen, lediglich Sonderanfertigungen und Spezialfarben sollen noch nass lackiert werden. Der Grund hierfür ist dadurch gegeben, dass bei der Lackierung ein Werkstück von  $\pm 5 \mu\text{m}$  bereits als Ausschuss gezählt wird. Durch den Umstieg auf Pulverbeschichtung wird eine deutliche Reduktion dieses Ausschusses erwartet.

In der Vorbehandlung der Stahlteile kommen zur kontinuierlichen Reinigung der Entfettungs- und Spülbäder Membrantrennverfahren zum Einsatz.

---

<sup>39</sup> mündliche Auskunft: Betriebsführung vom 19.03.2002, Fa. Lista AG, Werk Erlen, Hr. Burch

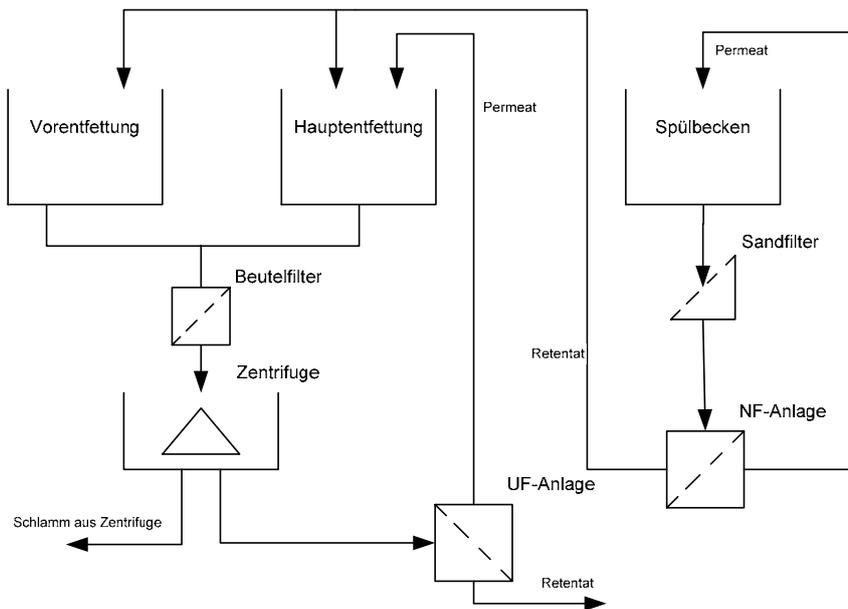


Abbildung 23: Blockfließbild Entfettung: Fa. Lista AG, Werk Erlen

In der Vorreinigung wird ein Neutralreiniger der Fa. Henkel eingesetzt. Dieser ist in einem Baukastensystem aufgebaut, welches aus Chemikalien der Bereiche: Netzmittel, Passivierung und Basisreiniger besteht. In den verschiedenen Stufen der Reinigung im Prozess werden jeweils dieselben Komponenten eingesetzt, jedoch in unterschiedlicher Konzentration. So kann die Wirkung von Verschleppungen minimiert werden, da es zu keinen unerwünschten Nebeneffekten, wie z.B. einer Neutralisation, kommt.

Der Neutralreiniger kann neben Stahl auch für andere Werkstoffe, wie z.B. Aluminium oder Stahlguss verwendet werden.

Durch den Einsatz des Neutralreinigers kommt es zum ersatzlosen Verzicht der Prozessstufe „Phosphatieren“. Da das Pulver der Pulverbeschichtung direkt auf die gereinigte Oberfläche aufgebracht wird, kommt es in Bezug auf die Oberflächeneigenschaften, wie z.B. die Lackhaftung zu keinen Nachteilen. Mit dem Verzicht der Phosphatierung ergibt sich weiters der Vorteil nicht anfallenden Schlammes. Die Kosten für dessen Entsorgung werden eingespart.

Ziel der Membrantrenntechnik bei Lista ist es,

- die Standzeit der Entfettung und Spülen zu verlängern,
- eine konstante Qualität zu gewährleisten,
- den Input der Einsatzchemikalien sowie die Wassermenge zu reduzieren und
- den Output auf ein notwendiges Muss zu verringern.

Der Neutralreiniger wird zur Vorreinigung als 3 %ige Lösung angesetzt und arbeitet bei einer Temperatur von 60 – 70 °C und einem pH-Wert von 9,0 – 10,5.

Die Vor- und Hauptentfettung wird über einen mechanischen Filter als Beutelfilter ausgeführt, geleitet und anschließend in einer Zentrifuge von den restlichen Feststoffen getrennt. Der anfallende Schlamm wird extern entsorgt.

Die gereinigte Lösung wird nach der Zentrifuge in eine Ultrafiltrationsanlage geführt.

Eingesetzte Membran, Ultrafiltration

Keramische Membran

Permeatfluss: 120 [l/m<sup>2</sup>h]

Trenngrenze: 300000 Dalton

Das Retentat der Ultrafiltrationsanlage ist stark öl- und fetthaltig und enthält weiters alle eingesetzten Tenside. Diese werden durch die Membran zurückgehalten und abgetrennt. Alle weiteren Inhaltsstoffe sind durchlässig und gelangen ins Permeat. Dieses wird in die Hauptentfettung rückgeführt und dient der Nachschärfung sowie dem Nachfüllen des Füllstands.

Durch die Durchlässigkeit der Membran für alle Inhaltsstoffe, mit Ausnahme der Tenside, müssen nur diese nachgeschärft werden. Durch gezielte Nachdosierung einzelner Inhaltsstoffe des Neutralreinigers fallen deutlich geringere Umweltbelastungen und Kosten für das Unternehmen an.

Ein Problem stellt die Aufsatzung der Badinhaltsstoffe, welche nicht durch die Membran entfernt werden.

Zur Reinigung der Spülwässer wird eine Nanofiltrationsanlage eingesetzt. Ihr Permeat wird in die Spüle zurückgeführt, während die Inhaltsstoffe des Retentats zum weiteren Nachschärfen der Vor- und Hauptentfettung genutzt werden.

Eingesetzte Membran zur Nanofiltration

Trenngrenze: 300 – 400 Dalton

Die Vorteile, welche sich durch den Einsatz der Membrantrennanlagen bisher ergaben, sind:

- Eine Reduktion der Spülwassermenge von 2500 l/h auf 700 l/h
- Eine Reduktion der Abwassermenge auf ca. 20 % verglichen zur Anwendung der Eisenphosphatierung
- Entgegen dem früher notwendigen Neuansatz der Becken, müssen diese nur halbjährlich erneuert werden.
  - Einsparung: 12 m<sup>3</sup>/Monat

#### 9.4.13.6 Ultrafiltration

Die Membranen für UF-Anlagen weisen zumeist einen Porendurchmesser von einigen nm bis 100 nm auf. Die Trennleistung wird einerseits durch die Porengröße bestimmt und hängt andererseits von der Molekülgeometrie und Molmasse des abzutrennenden Stoffes ab. Die abgetrennten Komponenten werden mittels konvektivem viskosen Fluss durch die Poren transportiert.

Als Materialien für die Membranen stehen PS, PVDF, PAN, CA, Polyimide, PA, Polyetheretherketon als organische oder anorganische, keramische Werkstoffe, wie z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder ZrO<sub>2</sub> zur Verfügung. Der Betriebsdruck beträgt im Normalfall 1 – 10 bar, osmotische Drücke sind bei UF-Anlagen zu vernachlässigen. Die Charakterisierung erfolgt mit Hilfe des molekularen Trennschnitts und der Wasserpermeabilität unter Angabe der verwendeten Testsubstanz und der Testbedingungen.

Typische Anwendungsgebiete finden sich in der Abwasseraufbereitung, Lackrückgewinnung, der Aufarbeitung von Molke, Stärke und Proteinen und in der pharmazeutischen Industrie.

In <sup>40</sup> wird ein Verfahren zur Reinigung sämtlicher Prozesslösungen mittels Ultrafiltration beschrieben.

#### 9.4.13.7 Anwendungsbeispiel: Ultrafiltration zur Reinigung von Kühlflüssigkeit der metallverarbeitenden Industrie:<sup>41</sup>

Ausgangsprodukt war ein Strom von 151 m<sup>3</sup> pro Monat mit 5 - 6 % Öl. Durch den Einsatz einer Spiral Membran „Membrex ESP“ konnte der Volumenstrom auf 15 – 23 m<sup>3</sup> reduziert werden. Das Permeat wurde auf eine Endkonzentration von 75 – 10 ppm gereinigt, wohingegen das Retentat auf 30 – 50 % aufkonzentriert werden konnte.

Die Kosten für die Entsorgung fielen von 264 US \$/m<sup>3</sup> auf 3,2 US \$/m<sup>3</sup>, inkludiert sind die Kosten für Ersatzmembranen, Vorfiltration, Membran Reinigungschemikalien, Strom und Arbeit.

Der Nettogewinn pro Jahr betrug 430.000 US \$<sup>42</sup>. Die Amortisationszeit betrug 3 Monate.

#### 9.4.13.8 Umkehrosmose

Es handelt sich bei der Umkehrosmose (engl. Reverse osmosis, kurz RO) um eine Anwendung, welche genutzt werden kann um selbst 1-wertige Ionen sicher abtrennen zu können. Es muss dabei ein Betriebsdruck überwunden werden, welcher dem osmotischen Druck entspricht. Es kommen ausschließlich nicht-poröse Membranen oder sogenannte Lösungs- / Diffusionsmembranen (LDM) zum Einsatz.

Die Angabe der Salzkonzentration sowie des Betriebsdrucks und der Temperatur definieren das Rückhaltevermögen der Membran, welches bei 1-wertigen Ionen bei über 98 % liegt.

Aromatische Polyamide haben als Werkstoffe die früher verwendeten Cellulose-Ester, wie Cellulose-di und tri-Acetate, abgelöst. Eine andere Gruppe von Werkstoffen bilden Polybenzimidazole, Polyimidhydrazide und Polyimide, die in einem großen pH-Bereich als

---

<sup>40</sup><http://www.ligacon.ch/vorbehandlung.htm>

<sup>41</sup> M. Cheryan, Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. Journal of Membrane Science, 1998

<sup>42</sup> P.M. Rolchigo, Company bulletins, Membrex, Fairfield, NJ, 1995

stabil angesehen werden können. Kompositmembranen, bestehend aus verschiedenen Polymerschichten, finden heute immer stärkere Anwendungen. Sie besitzen oft fehlerfreie Beschichtungen, da bei ihnen die oberste Schicht durch Grenzflächenpolymerisation gebildet wird.

Der Druckbereich für RO-Anwendungen liegt gewöhnlich zwischen 15 – 80 bar, Hochdruckanwendungen liegen über 100 bar. Fälle von einem Betriebsdruck von 200 bar und mehr sind in speziellen Gebieten keine Seltenheit.

Der erzielbare hohe Reinheitsgrad gibt Anwendungsfälle in der Meerwasserentsalzung oder der Herstellung von ultrareinem Wasser vor. Weiters findet sie Anwendung in der Konzentrierung von Molke, Säften und Zuckerlösungen oder Wasser in den Bereichen Lebensmittel, Pharma und Abwasserreinigung.

Polymer-basierte Membranen nutzen sich mit der Zeit ab. Es besteht auch Foulinggefahr durch die Wasserhärte und suspendierte Feststoffe im Zulauf sowie Fällungsprodukte. Vorfiltration kann teilweise abhelfen. Oxidierende Chemikalien und pH-Wechsel können die Membranen schädigen. Der hohe Druck, der notwendig ist um den osmotischen Druck zu überwinden, schränkt die Brauchbarkeit der Technologie in der Praxis auf Lösungen mit Konzentrationen unter 5000 ppm ein.

#### 9.4.13.9 Dialyse<sup>43</sup>

Die Dialyse oder, um sie von der Elektrodialyse zu unterscheiden, Diffusionsdialyse bedient sich einer Membran, die entweder nur für Kationen oder nur für Anionen durchlässig ist. Die Trennung erfolgt durch osmotischen Druck bzw. künstliche Druckbeaufschlagung. Es kommt zur Abtrennung von Metallionen aus Säuren oder Basen. Eine Vorfiltration ist normalerweise notwendig.

Die Diffusionsdialyse wird in den letzten Jahren verstärkt zur Regeneration von verbrauchten Beizbädern in der Oberflächentechnik eingesetzt. Sie ersetzt den Retardationsprozess - ein Ionenaustauschverfahren - dort, wo dieser aufgrund hoher Säureverluste und ungenügender Trennschärfe gegenüber den Metallsalzen unwirtschaftlich wird. Beim Diffusionsdialyseprozess werden spezielle Anionenaustauschermembranen benutzt, die - in einem Membranstapel eingebaut - zwei verschiedene Flüssigkeiten trennen: die verbrauchte Säure und Wasser, die im Gegenstrom an den Membranen vorbeigeführt werden.

Das Konzentrationsgefälle zwischen den beiden Lösungen ist die treibende Kraft des Prozesses. Die Membranen, die in ihrer Polymerstruktur positive Oberflächenladungen besitzen, ermöglichen die Diffusion von Säure durch die Membran, während die Metalle aufgrund ihrer positiven Ladungen zurückgehalten werden. Das Wasser nimmt die durchdiffundierte freie Säure auf und wird als Diffusat wieder dem Beizprozess zugeführt.

Der andere Teilstrom, das Dialysat, wird meist in die Neutralisation abgeleitet. In bestimmten Fällen kann auch dieser Teilstrom weiter aufbereitet werden.

Die Dialyse wird häufig zur Regeneration von Beizlösungen eingesetzt. In den Dialysezellen sind die zu reinigende Rohsäure und entmineralisiertes Wasser durch Anionenaustauschermembranen voneinander getrennt. Die in der Rohsäure enthaltene Mineralsäure diffundiert relativ leicht durch die Membran hindurch, während die Metallsalze überwiegend zurückgehalten werden. Um die Membranen vor mechanischer Verblockung zu schützen, muss die Beizsäure vor Einsatz in der Dialyse einer Vorfiltration unterzogen

---

<sup>43</sup><http://www.deukum.de/downloads/ddbeizen.htm>

werden. Wie bei allen Membranverfahren sind auch die Dialyse-Membranen nur über einen begrenzten Temperaturbereich beständig.

Mit diesem Prozess ist es möglich, 80 - 95 % der freien Säuren dem verbrauchten Beizbad zu entziehen und in gereinigter Form mit nur 3 - 12 % Metallverunreinigung (abhängig von der Metallart) dem Beizprozess wieder zuzuführen.

Bekannte Anwendungen sind:

- Regeneration von Edelstahl- Mischsäurebeizen ( $\text{HNO}_3/\text{HF}$ )
- Regeneration von  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  aus Beizanlagen für Zn und Al
- Regeneration von  $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  aus Stahl- oder Buntmetallbeizen

Vorteile des Verfahrens:

- Äußerst geringer Energiebedarf
- Drastische Reduktion des Frischsäurebedarfs
- Drastische Senkung der Neutralisations- und ggf. der Deponiekosten
- Konstante Beizbedingungen
- Erhöhung der Produktivität
- Hohe Wirtschaftlichkeit
- Kurze Amortisationszeiten

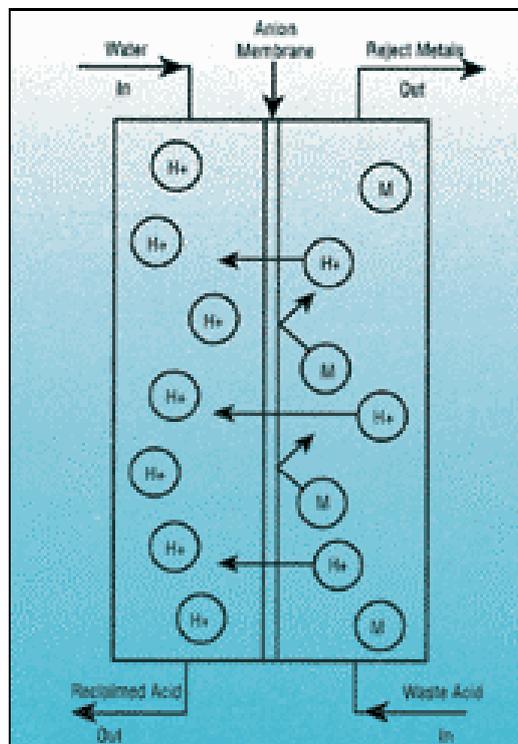


Abbildung 24: Funktionsprinzip einer Diffusionsdialyse-Zelle (Quelle: <http://www.pfonline.com/articles/pfd0336.html>, Recovery/Recycling Methods for Platers, Stephen R. Schulte, P. E. Hixson Engineering Cincinnati, OH)

Schranken<sup>44</sup> sind der Diffusionsdialyse für die Anwendung in der Galvanikindustrie dort gesetzt, wo

- Säuren nicht vollständig dissoziiert vorliegen (z.B. Phosphorsäure), da diese Säureanteile nicht diffundieren können
- die Metalle komplex gelöst vorliegen (z.B. Fluorotitan-Anionen), weil die komplex gebundenen Metalle zur Anode wandern würden und so nicht von der Säure getrennt werden.
- saure Medien über 50 °C gekühlt werden müssen
- zu kalte Säuren erwärmt werden müssen, da sonst die Trennleistung drastisch zurückgeht (1,5 % pro 2 °C)
- Lösungsmittel Membranschäden verursachen können
- stark oxidierende Substanzen (z.B. Chromsäure) die Membraneigenschaften wesentlich verschlechtern können.

Der wesentliche Vorteil der Diffusionsdialyse gegenüber anderen Säurerückgewinnungsmethoden ist deren einfache Anwendung. Die Anwendung der Technologie erfordert keine zusätzlichen Chemikalien und keine zusätzlichen Sicherheitsmaßnahmen.<sup>45</sup>

#### 9.4.13.10 Diffusionsdialyse alkalischer Prozesslösungen

Die Diffusionsdialyse macht sich die große Beweglichkeit von Hydroxidionen (OH<sup>-</sup>) zu Nutze, welche wie Kationen eine Kationenaustauschermembran indirekt passieren können. Andere Anionen können die Membran nicht passieren. Der Transport der Hydroxidionen findet in Form eines Protonentransports durch Umlagerung von bindenden Elektronen zwischen Wasser und benachbartem H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen statt. Durch die Diffusion von Kationen kommt es an der Membran zu einer Polarisierung. Diese wird ausgeglichen, indem für jedes Kation, das die Membran passiert, ein Wassermolekül dissoziiert. Das Proton wandert durch die Membran und das Hydroxidion bleibt zurück. Der zu regenerierenden Prozesslösung werden damit die Metallhydroxide entzogen.

#### 9.4.13.11 Anwendungsbeispiel: Regeneration einer NaOH-Beize durch Diffusionsdialyse (FumaTec)<sup>46</sup>

Es wird eine Kationenaustauschermembran verwendet, die das negativ gebundene Aluminium in Form von Aluminat nicht passieren kann. Anionen, Kationen, wie in diesem Fall Na<sup>+</sup>, werden nicht zurückgehalten, ebenso können die Hydroxidionen die Membran formal passieren. Durch die Diffusion von Natrium kommt es zu einer Polarisierung der Membran. Um die Elektroneutralität wiederherzustellen, muss der Protonentransport des Wassers jenem des Natriums entgegengesetzt sein. Ein Wassermolekül dissoziiert hierzu und hinterlässt ein

---

<sup>44</sup> EPA 625/R-99/008 November 2000 Capsule Report Approaching Zero Discharge In Surface Finishing U.S. Environment Protection Agency Office of Research and Development National Risk Management Research Laboratory Technology Transfer and Support Division Cincinnati, OH 45268

<sup>45</sup> ESTCP Cost and Performance Report ENVIRONMENTAL SECURITY TECHNOLOGY CERTIFICATION PROGRAM U.S. Department of Defense

<sup>46</sup> Europäisches Patent EP 0 157 190 B1 vom 18.7.1990; Beizverfahren für Aluminium, Erfinder: Plattner E. und Cominellis, Ch.

Hydroxid-Ion, das Proton wandert durch die Membran. Der zu regenerierenden Prozesslösung wird dabei NaOH entzogen,  $\text{Al(OH)}_3$  fällt aus und wird z.B. über eine Zentrifuge abgetrennt. Im Zentrifugat verbleibt weiteres NaOH, sowie organische Beizzusätze, welche nach einer Abscheidung des  $\text{Al(OH)}_3$  und einer Auskonzentrierung durch z.B. Verdampfer, in den Prozess zurückgeführt werden können. Dementsprechend ist für derartige Regenerationsmaßnahmen eine Kationenaustauschermembran nötig, welche in hoch alkalischen Medien stabil ist. Um Verblockungen entgegen zu wirken, ist vor der Benetzung der Membran mit der Prozesslösung ist eine Abtrennung des Schwarzschlammes, mittels z.B. Zentrifuge, notwendig.

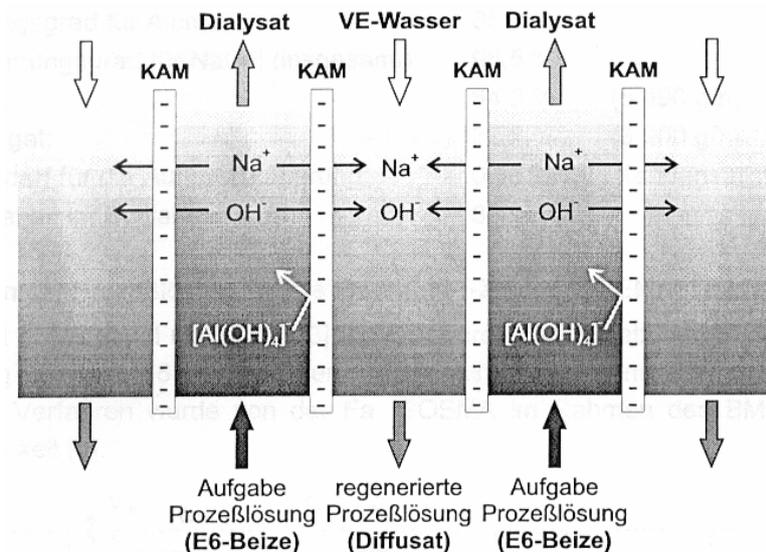


Abbildung 25: Funktionsschema der Diffusionsdialyse

Es kommt bei der Diffusionsdialyse zu einer Verschiebung der Volumenströme hin zur Dialyseseite. Grund hierfür ist ein größerer Wassertransport in Richtung Rohbeize, als der durch Hydrathüllen bedingte Transport der  $\text{Na}^+$ -Ionen auf die Diffusateseite. Bei gleicher Beaufschlagung von Rohbeize und VE-Wasser ist der Dialysat-Ablauf um 17 Vol. % größer als jener des Diffusats. Bei Versuchen ergab sich ein Metallrückhalt von ca. 94 % bei einer Laugenrückgewinnungsrate von ca. 25 - 30 % unter Berücksichtigung der Volumenströme. Gleiche Ablaufvolumina bedingen eine um 1,7 mal größere Beaufschlagung von VE-Wasser zu Rohbeize.

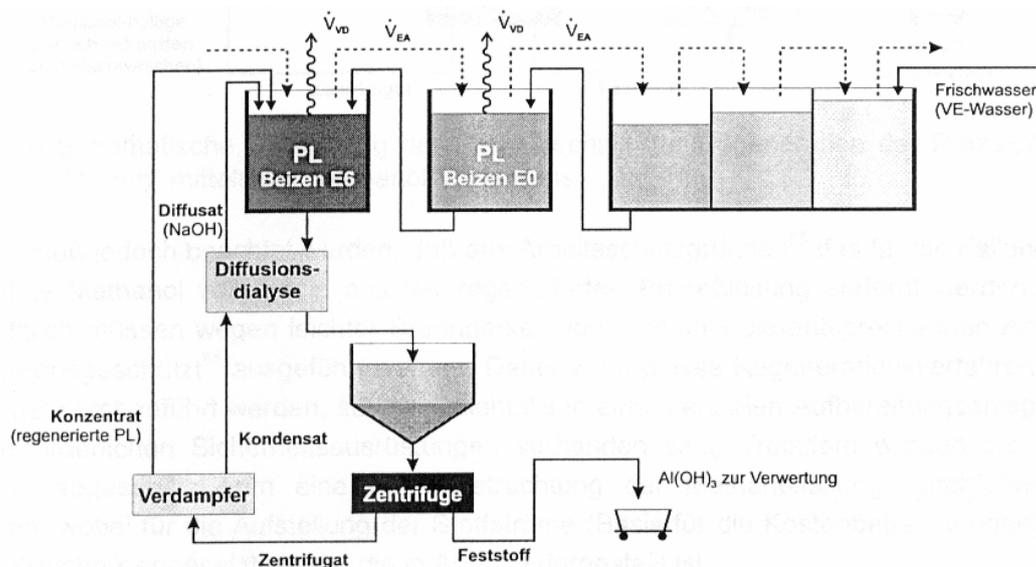


Abbildung 26: Blockfließbild: Prozesstechnik zur Regeneration der Prozesslösung „Beizen E6“ mittels Diffusionsdialyse

#### 9.4.13.12 Diffusionsdialyse saurer Prozesslösungen

Im Gegensatz zur Regeneration alkalischer Lösungen benötigt man für saure Medien Anionenaustauschermembranen. Diese sind für Anionen durchlässig und verhindern die Wanderung von Kationen. Es kommt zu einer „formalen“ Wanderung von Wasserstoffionen. In die Membran eingelagertes Wasser fungiert durch einen Ladungsausgleich und Umlagerung von bindenden Elektronen als Mittler zwischen benachbarten  $H_3O^+$ -Ionen und Wasser.

Als Ergebnis des Prozesses erhält man einerseits ein metallreiches und säurearmes Dialysat und als Diffusat weitgehend metallfreie Säure, welche in das Prozessbad zurückgeführt werden kann. Das Dialysat kann durch z.B. Fällung des Metalls weiterbehandelt werden.

#### 9.4.13.13 Anwendungsbeispiel: Regeneration saurer Eloxalbäder

Auf Grund der niedrigen Aluminiumkonzentrationen im Eloxalbad kann auf eine Vorbehandlung der Prozesslösung verzichtet werden. Das Ergebnis des Prozesses ist ein aluminiumreiches und säurearmes Dialysat und als Diffusat weitgehend aluminiumfreie Schwefelsäure, welche in das Prozessbad zurückgeführt werden kann.

Das Dialysat kann durch z.B. Fällung des Aluminiums weiterbehandelt werden. Im Gegensatz zu Regeneration alkalischer Wässer kann es allerdings während der Dialyse zu einer Leistungsabnahme in Folge von sich bildenden Gasblasen kommen. In Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass der Grund für die Gasbildung in der Lösungswärme eintretender Schwefelsäure in VE-Wasser besteht. Die Erwärmung bedingt eine Erniedrigung der Gaslöslichkeit, was zum Ausgasen an der Membran führt. Durch die Gasbläschen wird die Diffusion gehemmt, was zu besagter Abnahme der Leistung führt.

Regelmäßige Spülung der Dialysestapel führt zu langen Ausfallzeiten. Eine Evakuierung der Stapel durch z.B. eine Wasserstrahlpumpe steigert den herabgesetzten Wirkungsgrad. Eine Temperaturüberwachung der Diffusatseite dient als Kontrolle des Wirkungsgrades.

#### 9.4.14 Retardation

Eine häufig eingesetzte Methode zur Regeneration des Eloxalbades ist die kontinuierliche Reinigung mittels Retardation. Dabei wird ein Teil des Anodisierbades über ein Anionentauscherharz geführt, welches die im Bad enthaltene Säure bindet und gleichzeitig keine Affinität zum enthaltenen Aluminiumsalz besitzt. Sobald die Aufnahmekapazität des Harzes erschöpft ist, wird bei einem anschließenden Spülschritt mit Wasser die gebundene Säure ausgewaschen.

Die beiden Arbeitsschritte der Retardationsanlage „Beladung mit Anodisierbad“ – „Spülung mit Wasser“ wechseln sich dabei laufend ab.

Auf diese Weise können zwei Produkte erzeugt werden:

- Eine säurearme, aluminiumreiche Lösung, welche entweder der Abwasserreinigungsanlage oder einer weiteren Behandlung zugeführt werden kann und
- ein säurereiches, aluminiumarmes Produkt, welches in das Prozessbad rückgeführt wird

Für den häufigsten Fall eines Eloxalbades mit Schwefelsäure ergibt sich eine aluminiumsulfathaltige Lösung mit einer Restkonzentration Schwefelsäure und gereinigte Schwefelsäure mit verbliebener Restaluminiumkonzentration.

Bei der Retardation handelt es sich um keine Ionenreaktion, sondern vielmehr um physikalische Effekte. *Hatch* und *Dillon* haben vier Theorien zur Erklärung des Mechanismus aufgestellt, wobei sie nicht im Stande waren diese zu beweisen:

1. Aussalzungseffekte der Säure in die Harzphase durch das anwesende Salz
2. Wechselwirkung der Protonen starker Säuren mit den Benzolringen der Harzmatrix
3. Adsorption nichtdissoziierter Säuremoleküle im Harz
4. Entropieeffekte

Das Harz befindet sich bei der Beschickung in gequollenem Zustand und enthält somit Wassermoleküle. Eine Erklärung für den Retardationseffekt ist die Diffusion ungeladener Säuremoleküle während der Beladung in die Harzphase.

Während der Regeneration mit Wasser kommt es wiederum zur verstärkten Diffusion der Wassermoleküle in das Harz, wobei die Wasserstoffionen, auf Grund ihrer positiven Ladung, aus dem Anionentauscherharz gedrängt werden. Zur Wahrung der Elektroneutralität ziehen diese Säureanionen mit aus dem Harz.

Wie bereits erwähnt, kommt es abwechselnd zur Beaufschlagung mit zu regenerierendem Anodisierbad und einer Spülung mit Wasser. Aus diesem Grund sind Retardationsanlagen zumeist mit zwei Harzsäulen ausgestattet, um einen kontinuierlichen Prozess zu gewährleisten.

Während die Säure im Harz gebunden und während der Rückspülung in konzentrierter Form ins Prozessbad rückgeführt wird, durchläuft das Salz das Harz unbeeinflusst.

Die Verweilzeit ergibt sich lediglich durch die Geometrie der Anlage (Durchflusszeit) und der Schüttung der Harzkugeln.

Es können bei abwechselnder Beschickung Eluationskurven erstellt werden, die einen typischen Verlauf zeigen. Nachstehendes Diagramm zeigt einen derartigen.

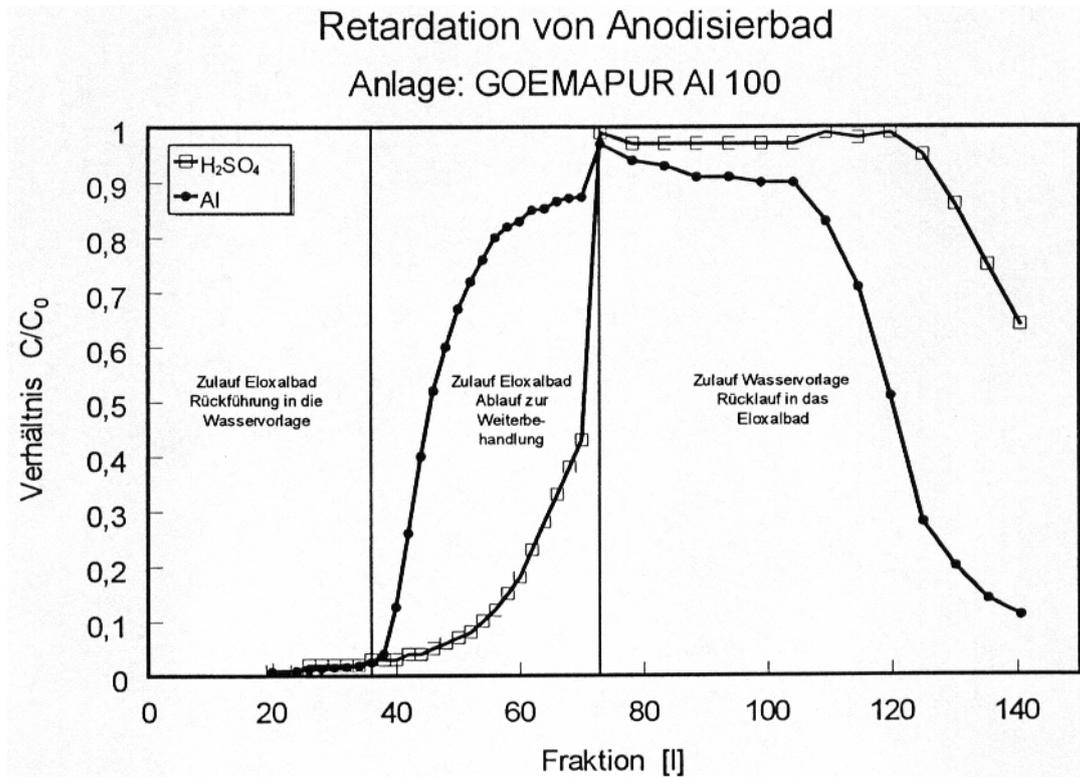


Abbildung 27: Retardation eines Anodisierbades, Anlage: GOEMAPUR AI 100

Der Abstand der Kurven zueinander in x-Richtung entspricht der Verzögerung, Retardation, des Säuredurchtritts. Je größer die Abstände zueinander, desto effektiver ist die Trennung.

Abhängigkeiten des Kurvenverlaufs ergeben sich durch die Prozessbadkonzentration und der Beaufschlagung der Ionentauschersäule.

Die Abscheideleistung des im Bad befindlichen Aluminiums hängt unmittelbar von der Aluminium-Badkonzentration ab. Je größer die Aluminiumkonzentration, desto mehr Aluminium kann abgetrennt werden.

Als Regelwert kann jedoch angenommen werden, dass  $\sim 0,4$  Gramm Aluminium mit 1 Liter Durchsatz pro Stunde pro Gramm Aluminium im Eloxalbad entfernt werden können. Dieser Wert bezieht sich auf eine 40 %ige Aluminiumausbeute.

Mit dieser Rechenformel kommt man auf folgende Tabelle und folgendes Diagramm:

Tabelle 17: Abscheideleistung von Retardationsanlagen GOEMAPUR-AL in Abhängigkeit von AL-Badkonzentration und Durchsatzleistung<sup>47</sup>

Eloxalbad-Durchsatz [l/h]	70	290	690	1000
Badkonzentration: 20 [g/l]	600	2320	5500	8000
18 [g/l]	540	2090	5000	7200
15 [g/l]	450	1790	4150	6000
12 [g/l]	360	1390	3300	4800
10 [g/l]	300	1160	2750	4000
8 [g/l]	240	930	2200	3200
1 [g/l]	30	116	275	400

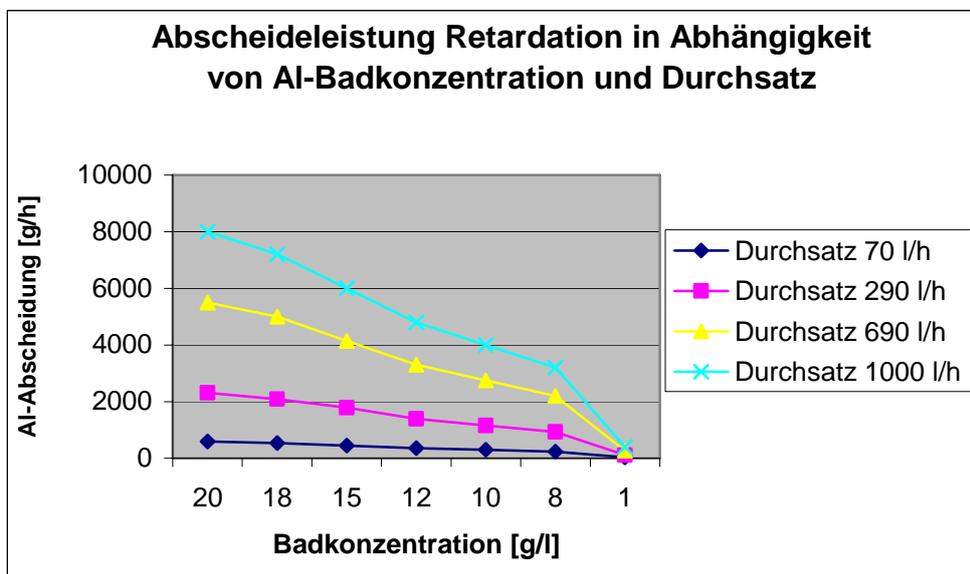


Abbildung 28: Abscheideleistung Retardation in Abhängigkeit der Al-Konzentration und dem Durchsatz

#### 9.4.15 Separation

Separationsverfahren beruhen auf einem Dichteunterschied der zu trennenden Stoffe oder Phasen. Separation kann mit mechanischer Unterstützung erfolgen oder allein durch Ausnutzen physikalischer Kräfte. Zu den Separationsverfahren gehören Sedimentation, Flotation und alle Methoden, bei denen die Fliehkraft zur Trennungsunterstützung eingesetzt werden.

<sup>47</sup> GOEMA, Physikalisch-chemische und biologische Verfahren, D-71657 Vaihingen/Erz, Preisliste GOEMAPUR-AL Retardationsanlagen

#### 9.4.15.1 Ölabscheider

Durch einen Ölabscheider wird die leichtere Ölphase aus einem Öl-Wasser-Gemisch mechanisch entfernt. Die Technologie ist nur für nicht emulgierende Entfettungsbäder einsetzbar, da sonst vorher eine Emulsionsspaltung, z.B. Ultrafiltration, notwendig wird. Durch Ölabscheider werden die Verschleppungen von Ölen ins Spülwasser und damit letztlich in die Abwasserbehandlungsanlage deutlich verringert, was sich positiv auf die Organikfracht des Abwassers auswirkt; gleichzeitig wird die Entsorgungssicherheit für den zu deponierenden Galvanikschlamm erhöht, da auch dessen Organikanteil sinkt.

#### 9.4.15.2 Zentrifuge<sup>48</sup>

Zentrifugen sind mechanisch-physikalische Trennapparate für Flüssigkeiten, welche die Sedimentationsgeschwindigkeit von Feststoffen erhöhen. Sie nutzen dafür statt der natürlichen Schwerkraft Zentrifugalkräfte, welche auf das 800 bis 4000-fache erhöht werden können. Das Verfahren eignet sich sowohl für die Abscheidung fest- als auch flüssig-flüssig. Voraussetzung für eine Abscheidung ist ein Dichteunterschied der zu trennenden Phasen von mind. 2 %.

Auf Grund der Trennung über Dichteunterschied ist in der Beizelösung ein gefälltes oder ausgefallenes Produkt notwendig, um diese regenerieren zu können. Eine Ausfällung, z.B. durch Aufkonzentration, ermöglicht erst den Einsatz der Zentrifuge. Zentrifugen werden zur kontinuierlichen Reinigung von Beizbädern eingesetzt. Hierin werden Feststoffverunreinigungen und Schlamm abgetrennt. Auf Grund der extremen pH-Werte in der Beize liegen die meisten Metalle in basischer Lösung als Hydroxide bzw. in saurer Lösung als Metallsalze oder Metalloxide vor.

Die Leistungsfähigkeit eines Separators lässt sich durch die Trennkorngröße beschreiben. Trennkorngröße 30 µm bedeutet z.B., dass 50 % der Partikel einer Größe von 30 µm und größer abgeschieden werden. Um alle Partikel einer Größe von 30 µm oder größer abzuscheiden, ist eine um den Faktor 4 – 6 niedrigere Trennkorngröße erforderlich, also 5-8 µm.

Kleine Volumenströme und große Verweilzeit begünstigen die Trennung, wohingegen große Volumenströme und kurze Verweilzeiten sich negativ auf die Trennqualität auswirken. Ein weiterer Einflussfaktor auf die Trennung ist die Viskosität. Wässrige Flüssigkeiten besitzen zumeist eine bessere Trennschärfe als höherviskose Medien (z.B. Öle)<sup>49</sup>.

#### 9.4.15.3 Anwendungsbeispiel: Abtrennung von Schwarzschlamm mit einer Zentrifuge<sup>50</sup>

Unter Schwarzschlamm versteht man ausgefällte Sulfide, die durch Reaktion der in Beizzusätzen enthaltenen Thiosulfate mit den diversen Legierungspartnern des Aluminiums (hauptsächlich Zn, Cu, Cr) reagieren.

---

<sup>48</sup> Denzel J., „STA - Hochleistungs – Zentrifugal – Separatoren und komplexe Anlagen- und Systeme zur Abscheidung von Feststoffen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen als flüssige Nebenphase, aus wässrigen Industrieflüssigkeiten, im Bereich Oberflächenbehandlung und Galvanoprosessen.“, STA Separatoren-Technik & Anlagenbau GmbH, 11.2002

<sup>49</sup> Linzer Membranseminar 2001, Seminarunterlagen, Institut für Verfahrenstechnik, Johannes Kepler Universität Linz

<sup>50</sup> Forschungsbericht, Stoffkreislaufschließung bei abtragenden Verfahren in Prozesslösungen, TV 8, Regenerieren der Prozesslösung und Gewinnung stofflich verwertbarer Reststoffe bei der abtragenden Behandlung von Aluminiumwerkstoffen, Förderkennzeichen 01 ZH 9407, 06.1998

Versuche, die in Deutschland durchgeführt wurden, ergaben, dass die Abscheidewirkung direkt vom Volumenstrom in die Zentrifuge und der Schlammmenge im Zentrifugenkorb abhängig sind. Die beste Abtrennung wird erreicht, wenn der Volumenstrom niedrig gehalten wird. Weiters wird die Abscheidung verschlechtert, wenn die Menge an Schwarzschlamm im Zentrifugenkorb zu groß wird. Die Qualität der Abscheidung wird durch die Analyse verschiedener Metalle bestimmt, wobei die zu wählenden von der Ausgangszusammensetzung der Beize bestimmt werden.

Weiters finden sich Kohlenwasserstoffe wieder, welche durch Ausschleppungen aus dem Entfettungsbad in die Beize erklärt werden können. Die Kohlenwasserstoffe werden einerseits mit dem Schwarzschlamm abgetrennt, andererseits liegen sie als aufschwimmende, dunkle Schicht im Arbeitsbehälter der Zentrifuge vor.

Untersuchungen in Deutschland ergaben weiters, dass im Beizbad auch fremd eingetragene Metalle vorhanden sind. Dieser Rückschluss erfolgt durch Analyseergebnisse, in welchen Elemente gefunden wurden, die nicht Bestandteil eingesetzter Legierungen waren.

In nachfolgender Tabelle sind die Untersuchungsergebnisse einer deutschen Studie zusammengefasst:

Tabelle 18: Metallabscheidung durch Zentrifuge

Metall	Konzentration [mg/l]			Abscheidegrad [%]	
	Anfang	30 min Laufzeit	90min Laufzeit	30 min Laufzeit	90 min Laufzeit
Ca	170	45	38	73,53	77,65
Cr	5,1	3,6	3,5	29,1	31,37
Fe	340	210	150	38,24	55,88
Cu	16	3,4	0,8	78,75	95
Mn	110	25	8,2	77,27	92,55
Mg	640	130	14	79,69	97,81
Ni	4,4	0,5	0,5	88,64	88,64
Si	390	340	340	12,82	12,82
Zn	15	1,8	0,5	88	96,67
Sn	7,6	2,6	2	65,79	73,68

## 9.4.16 Vakuumverdampfer

### 9.4.16.1 Allgemeines über Vakuumverdampfer

Vakuumverdampfer werden hauptsächlich eingesetzt, um wässrige Lösungen von Schadstoffen oder Abwässer von Verunreinigungen zu befreien. Durch die Erniedrigung des Siedepunktes ist der nötige Energieeinsatz zur Verdampfung geringer.

Verdampfer werden hauptsächlich im Chargenbetrieb betrieben. Um einen Vakuumverdampfer effizient zu betreiben, wird die eingesetzte Energie über Rückgewinnungseinrichtungen weiter genutzt. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten:

- Direkte Brüdenverdichtung
- Indirekte Brüdenverdichtung über Wärmepumpe

#### 9.4.16.2 Direkte Brüdenverdichtung

Der erzeugte Wasserdampf wird über einen Verdichter komprimiert, dabei weiter erhitzt und überträgt im Kondensator die Kondensationswärme an die zu erwärmenden Brüden. Über einen nachgeschalteten Wärmetauscher, kann die enthaltene Restwärme genutzt werden, um den Zulauf vorzuwärmen. Typische Betriebsparameter sind hierbei, abhängig von der Zusammensetzung und Konzentration der Inhaltsstoffe, ein Druck von ca. 600 mbar abs. und eine Temperatur von ca. 85 °C. Die Qualität des Destillats, vor allem in Bezug auf Kohlenwasserstoffe, kann bei direkten Verdampfern schlechter sein als bei indirekten Verdampfern.

#### 9.4.16.3 Indirekte Brüdenverdichtung

Bei der indirekten Verdampfung wird nicht der Dampf sondern ein umlaufendes Kältemittel verdichtet. Dies ist zu vergleichen mit dem Einsatz einer externen Wärmepumpe. Bei diesem Verfahren werden Drücke ca. 80 mbar abs. gefahren, die Temperaturen liegen mit 35 – 45°C wesentlich niedriger als in direkten Verdampfern. Wärmeempfindliche oder aggressive Medien werden meistens in derartig gebauten Verdampfern behandelt.

Die benötigte Energiemenge, um 1 kg Wasser zu verdampfen, beträgt unter Normalbedingungen ca. 810 kWh. Bei Einsatz eines direkten Vakuumverdampfers kann diese Energiemenge auf 60 – 100 kWh herabgesetzt werden. Die indirekte Verdampfung benötigt ungefähr 140 – 200 kWh

Je nach Anwendung ist die Erzeugung eines Destillats oder eines Konzentrats möglich, welches in den Prozess rückgeführt werden kann. Nicht eingedampft werden können Produkte, welche Lösemittel mit einer niedrigeren Siedetemperatur als der Betriebstemperatur des Verdampfers in größeren Mengen enthalten. Produkte, welche zum Schäumen neigen, können über eine regeltechnische Zugabe von Entschäumern behandelt werden.

Auf Grund der Einsatzmöglichkeit von unterschiedlichen Werkstoffen und Innenbeschichtungen können auch hochaggressive Medien verarbeitet werden. Dadurch können wahlweise sowohl alkalische als auch saure Wässer behandelt werden.

Die Konzentrationen im Beizbad sowie der auftretende Schlamm verhindern allerdings einen direkten Einsatz von Beizlösung im Verdampfer.

#### 9.4.16.4 Anwendungsbeispiel: Abfall- und abwasserfreie Eloxalanlage durch den Einsatz von Verdampfern, Fa. AVN

In herkömmlichen Eloxalanlagen werden Verdampfer oft auf Grund zu hoher Investitions- und/oder Betriebskosten nicht eingesetzt. Vor allem in großen Werken, 4000 – 6000 m<sup>2</sup> Aluminium-Oberflächen, konnten sie wegen langer Amortisationszeiten und großer Spülwassermengen nicht realisiert werden.

1998 reichte der Geschäftsführer der Fa. AVN, D-58769 Nachrodt, Hr. R. Kupper, ein Patent<sup>51</sup> für ein Verfahren für den Betrieb einer abwasserfreien Eloxalanlage ein.

In die bestehende Anlage wurden 2 Vakuumverdampfer für die Regeneration der sauren und alkalischen Spülwässer integriert, wobei die im Prozess anfallende Abwärme für den Betrieb der Verdampfer verwendet wird.

Bei der gewonnenen Wärmeenergie handelt es sich um

- 600 kW Abwärme der alkalischen Beizbäder und
- 900 kW der Eloxalbadkühlung, die weiters das Färbebad und die Gleichrichter temperiert.

Die Vakuumverdampfer können hierbei ohne zusätzlichen Energieeinsatz, Strom, Gas,... betrieben werden.

Das erzeugte Destillat besitzt eine Leitfähigkeit von ca. 15 – 25 µS/cm, einen pH-Wert von ca. 6,5 – 7,5 und kann als Spülwasser rückgeführt werden. Die Konzentrate werden verkauft und finden in der kommunalen Kläranlage als Fällungsmittel Verwendung.

Die konservative Neutralisation und Abtrennung über Filterkammerpresse wurde eingestellt.

Vorteile, durch den Einsatz von Vakuumverdampfern:

- Einsparungen von Regenerierungs- und Neutralisationschemikalien
- 70 %ige Einsparung von Frischwasser
- kein Flusswasser zu Kühlzwecken
- Standzeitverlängerung der Heiß-Verdichtungsbäder
- Erhöhung der Produktqualität
- Erleichterung der Arbeitssituation
- kein Filterschlamm
- kein Abwasser

---

<sup>51</sup>Patentnummer: Nr. 198 35 945, Verfahren zum Betreiben einer Anlage zum chemischen und/oder elektrolytischen Behandeln von Aluminiumoberflächen sowie Vorrichtung zum chemischen und/oder elektrolytischen Behandeln von Aluminiumoberflächen, Patentinhaber: Kupper, Richard, 55638 Iserlohn, DE, 08.1998

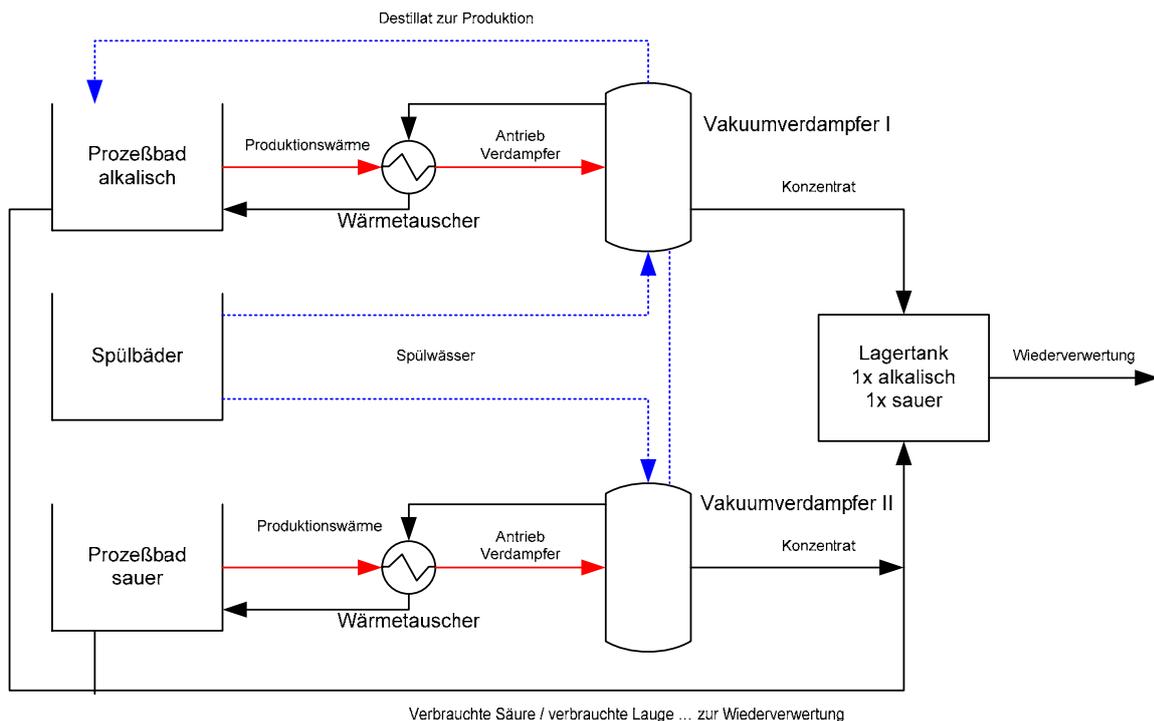


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Vakuumverdampfers mit Nutzung der Badabwärme

#### 9.4.17 Verdunster

In Galvanisierbetrieben werden Verdampfer ähnlich wie Verdunster überwiegend für die Aufkonzentrierung von Spülwasser eingesetzt, die anschließend in das Prozessbad zurückgegeben werden. Im Gegensatz zu Verdunstung muss beim Verdampfen zusätzliche Energie aufgewendet werden. Industriell eingesetzte Verdampfer arbeiten bei Temperaturen zwischen 40 °C und 100 °C und bei Arbeitsdrücken zwischen 0,1 und 1 bar. In der Regel sind die in der Galvanik eingesetzten Verdampfer mit Energierückgewinnung ausgestattet (Vakuumverdampfer mit Brüdenverdichtung oder Wärmepumpe) und benötigen ca. 150 - 200 kWh je Kubikmeter verdampftes Wasser.

Beim Eindampfen verdünnter Elektrolyte bei normaler Siedetemperatur des Wassers können organische Zusätze der Elektrolyte zerstört werden. Daher wurden in den letzten Jahren Vakuumverdampfersysteme entwickelt, die bei sehr geringem Druck und niedrigen Temperaturen arbeiten. Da an die Materialien solcher Systeme sehr hohe Anforderungen gestellt werden, sind sie verhältnismäßig teuer.

Der Einsatz von Verdampfern zur Elektrolytrückführung aus Spülwässern ist Stand der Technik. Jedoch ist die vollständige Schließung von Stoffkreisläufen über Verdampferanlagen einschließlich der abwasserfreien Betriebsweise nur in Ausnahmefällen sinnvoll.

Die Trennprinzipien von Verdampfer und Verdunster sind zwar annähernd gleich, dennoch ist der Verdampfer in der Praxis universeller einsetzbar, da seine Leistung unabhängig von den verfahrenstechnischen Randbedingungen regelbar ist.

Die Verdunstung wird in der Galvanotechnik im wesentlichen zur Aufkonzentrierung von Spülwasser eingesetzt. Ziel ist es, die aufkonzentrierte Lösung, in das Prozessbad zurückzuführen (Ausgleich der Wasserbilanz und Verminderung de

Ausschleppung). Bei der Verdunstung wird das Spülwasser feinverteilt mit Luft in Verbindung gebracht, um diese weitgehend und schnell mit Wasser zu sättigen. Um zu verhindern, dass außer gasförmigen Teilchen auch Wassertropfen mit der Luft mitgerissen werden, wird dem Verdunster ein Tropfenabscheider, evtl. zusätzlich noch ein Aerosolabscheider nachgeschaltet. Die Leistung des Verdunsters ist von der Lufttemperatur- und Feuchtigkeit abhängig.

Grundsätzlich muss die Eignung aller in der Prozesslösung enthaltenen Prozesschemikalien auf ihre Eignung für den Einsatz im Verdunster überprüft werden, und zwar vor Einführung des Verfahrens, um Fehlinvestitionen auszuschließen.

Verdunster werden vorzugsweise bei warm arbeitenden Prozesslösungen insbesondere Chromelektrolyten eingesetzt. In Verbindung mit mehrstufiger Spültechnik (in der Praxis bis zu 5 Spülstufen) kann das Verfahren nahezu abwasserfrei betrieben werden. Die aus dem Prozessbad in die Spülbäder verschleppte Chromsäure wird dabei praktisch vollständig zurückgewonnen. Minimale Chromsäureverluste sind über die Abluft und bei der Regeneration des Elektrolyten zu erwarten. Die für das Verdunsten erforderliche Energiemenge entspricht in etwa der Energie, die infolge schlechter Stromausbeute als Wärmeenergie im Prozessbad freigesetzt wird; somit ist das System energieautark.

Neben der Verdunstung von Chromelektrolyten sind auch Verfahren zur Einengung von Spülwässern nach der schwachsauren oder cyanidischen Verzinkung bekannt geworden, wobei die Neigung des Elektrolyten zur Schaumbildung eine besondere Behandlung erfordert.

## 10 Kombinationen von Trenntechnologien

### 10.1 Aufbereitungsverfahren und Einsatzbereiche der Trenntechnologien zur Entfettungsbadpflege

#### 10.1.1 Kombination Mikrofiltration und Separator

Die Produktion von Fahrzeugkarosserien bedingt eine Entfettung bzw. Entölung sowie ein Waschen der Oberflächen. Die abgelösten Feststoffe, wie z.B. Metallabrieb, Staubkörner, Flusen sowie nicht emulgierte Öle und Fette, fließen dabei in einem Vorlagebehälter mit Sumpfschrägboden zusammen.

Die Anlage, wie in Abbildung 30 dargestellt, arbeitet nach einem einfachen Prinzip: Aus dem oberen Niveau des Vorlagebehälters wird die Waschflüssigkeit für den Prozess entnommen, während im Bereich des Schrägbodens die Flüssigkeit zur Regeneration entnommen wird.

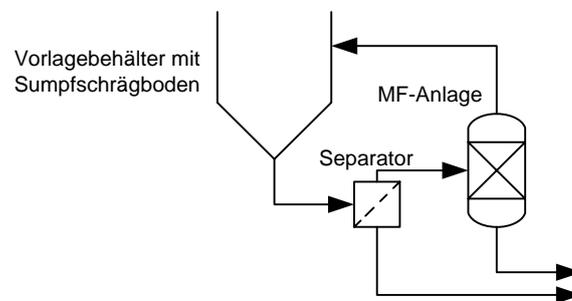


Abbildung 30: Schema Regeneration für Waschflüssigkeit

Eine Mikrofiltrationsanlage wurde zur Regeneration der Prozesslösung eingesetzt. Die Permeatleistung der Anlage betrug etwa 1000 l/h, wobei nach einer Betriebszeit von 1-2 Wochen der Flux auf etwa 180 l/h reduziert wurde.

Aus diesem Grund wurde nach Optimierungsmöglichkeiten gesucht und die Kombination der Mikrofiltrationsanlage mit 2 Separatoren gleicher Bauweise gewählt. Dabei werden die Separatoren parallel angefahren und sind der MF-Anlage vorgeschaltet.

Der Hauptanteil der Feststoffe, die zu einer Verblockung der Membran führten, werden nun in den Separatoren abgeschieden und die Permeatleistung der Mikrofiltrationsanlage konnte konstant auf 800-1000 l/h erhöht werden.

#### 10.1.2 Kontinuierliche Reinigung des Entfettungsbadess mittels Mikrofiltration und Ultrafiltration

Membrantrennanlagen können effektiv eingesetzt werden, um Entfettungsbäder kontinuierlich zu reinigen. Es stellt kein Problem dar, die im Waschwasser enthaltenen Tenside und Öle abzuscheiden. Die Schwierigkeit, die sich dabei ergibt, ist jene, die Abscheidung noch waschaktiver Substanzen zu verhindern.

Ziel einer kontinuierlichen Reinigung des Entfettungsbades muss es sein, verbrauchte bzw. inaktive Tenside abzutrennen und gleichzeitig noch waschaktive im Bad zu halten. Die Gründe für diesen Gedanken sind leicht zu erkennen. Werden noch waschaktive Tenside aus dem Bad entfernt, müssen diese nachgeschärft werden, was zu einer deutlichen Steigerung des Chemikalienbedarfs und damit verbunden dessen Kosten führt.

Membranen können nicht uneingeschränkt verwendet werden. Das System Öl/Wasser kann in drei Formen vorliegen:

Öl/Wasser Gemische – freies Öl besitzt eine Tropfengröße  $>150\ \mu\text{m}$ , disperses Öl mit einer Tröpfchengröße von  $20 - 150\ \mu\text{m}$ , welches als instabil angesehen werden kann und emulgiertes Öl, welches typischerweise Tröpfchen  $<20\ \mu\text{m}$  besitzt und als stabilisiert gilt. Membranen entfalten ihre beste Wirkung für den Einsatz von stabilisierten Emulsionen. Öl/Wasser Gemische können gravimetrisch, instabile Emulsionen mechanisch oder chemisch gebrochen und ebenfalls gravimetrisch abgetrennt werden.<sup>52</sup>

Neben der Einschränkung, bezogen auf den Emulsionsgrad der Lösung, ergeben sich auch noch andere Probleme.

Mineralische Öle neigen zum Fouling, natürliche Öle und Fette noch weit stärker. Weiters sinkt der Flux bei Verwendung natürlicher Öle gegenüber mineralischen.

Freie Öltropfen können an hydrophoben Membranoberflächen anhaften, was zu einer weiteren Reduktion des Flux führt. Emulgierte Mischungen weisen dieses Problem für gewöhnlich nicht auf. Eine Ausnahme ergibt sich, wenn die Grenzkonzentration der Emulsion vor der Membran erreicht wird und die Emulsion an der Membran bricht.

Das Problem der anhaftenden Ölschicht kann durch erhöhte Bewegung an der Membran verringert werden.

Ob aller Probleme sind die möglichen positiven Auswirkungen durch den Einsatz von Membrantrennverfahren zur Reinigung von ölhaltigen Wässern nicht von der Hand zu weisen:

Typische ölhaltige Wässer besitzen eine Ausgangskonzentration von  $0,1 - 1\ \%$  Öl. Die mittels MF oder UF erreichte Permeatkonzentration kann auf  $40 - 70\ \%$  gesteigert werden, was zu einer Reduktion des Abwassers auf  $1/40 - 1/200$  führt.

Die Anlage kann nahezu vollständig automatisiert werden. Das Retentat kann wieder in den Prozess rückgeführt werden, die Energiekosten sind deutlich geringer verglichen zum Einsatz thermischer Energie.

Die Frage, ob letztendlich Mikrofiltration oder Ultrafiltration die optimale Anwendung darstellt, ist von den jeweils herrschenden Rahmenbedingungen abhängig und kann nicht generell getätigt werden.

### 10.1.3 Vergleich Mikrofiltration – Ultrafiltration zur Regeneration von Wasch- und Spülwässern in der metallverarbeitenden Industrie

Daimler Benz AG/Stuttgart führte 1984 Untersuchungen in der Getriebe- und Zahnradfertigung zum Einsatz von Membrananlagen durch. Die dort anfallenden Waschwässer sollten dahingehend untersucht werden, ob eine Reduktion des Abwasservolumens sinnvoll erreicht werden kann.

---

<sup>52</sup> M. Cheryan, Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, Technomic, Lancaster, PA, 1998

Weiters sollte der Gehalt waschaktiver Substanzen im Permeat maximiert werden, um eine effektive Rückführung in das System zu ermöglichen. Einsparungen von Wasser und Reinigungschemikalien waren hierfür der Beweggrund.

Beim anfallenden Waschwasser handelte es sich um eine 2 %ige Neutralreinigerlösung, welche mit 1 % Mineralöl und ca. 0,8 % Feststoff verunreinigt war.<sup>53</sup>

Untersucht wurde die Wirkung dreier Membranen:

Tabelle 19: Metallabscheidung durch Zentrifuge

	A Membran	B Membran	C Membran
Trenngrenze	20000 Dalton	100000 Dalton	300 nm
Membranmaterial	Polyvinylidenfluorid	hydrophiles Polyolefin	Polypropylen
Membranaufbau	Asymmetrisch	asymmetrisch	symmetrisch
mittl. Porendurchmesser [nm]	12 nm	20,5 nm	200 nm
max. Druck (Feed) [bar]	6 bar	4,2 bar	2,5 bar
max. Druck (Permeat) [bar]	0,3 bar	0,2 bar	2,5 bar
pH-Wert	0,5 – 13	1-13	1-14
Flux bei 1 bar, 20 °C [l/m <sup>2</sup> h]	30	45	250

#### Vergleich dreier Membranen MF, UF zur Reinigung von Wasch- und Spülwässern

Es war den Untersuchenden im Vorfeld bekannt, dass der Neutralreiniger einen temperaturabhängigen Trübungspunkt, abhängige Wasserlöslichkeit, besitzt. Unterhalb dieses Punktes liegt der Reiniger als niedermolekulares Antischaummittel vor, oberhalb fällt es in Form großmolekularer Makromoleküle von 4000 Å aus. In dieser Form wird es von Membranen leichter zurückgehalten werden.

Aus diesem Grund ist der Betriebspunkt der Membrananlage unterhalb dieses Punktes gewählt worden. Die Versuche ergaben einen abfallenden Permeatfluss mit steigender Temperatur. Der Abfall tritt bei unterschiedlichen Temperaturen auf, wobei die Membran mit den kleinsten Poren als erste einen Fluxabfall zeigte.

Die Porengröße der Membran besitzt einen Einfluss auf den Durchgang waschaktiver Substanzen, jedoch nicht der Druck. Der Permeatfluss aller eingesetzter Membranen nähert sich demselben Endpunkt, wenn man die Umrechnung auf gleiche Strömungsbedingungen und Temperatur berücksichtigt.

Es zeigt sich deutlich ein stationärer Permeatfluss, der darauf schließen lässt, dass es zur Bildung einer Deckschicht kommt, welche für den Fluss verantwortlich gemacht werden kann. Diese Schicht kann über Wahl der Strömungsbedingungen an der Membran verändert werden, sie bestimmt aber dennoch den Widerstand.

<sup>53</sup> R. Rautenbach, G. Schock und H. Paul, Die Aufbereitung ölhaltiger Industriewaschwässer durch Mikrofiltration/Ultrafiltration, Institut für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen, 1984

Die Mikrofiltration hatte in dieser Versuchsreihe den bedeutenden Vorteil, dass sie auf Grund ihrer symmetrischen Bauweise rückgespült werden konnte, was bei der UF-Membran nicht möglich war.

Um das Abtrennvermögen der Membranen zu charakterisieren, ist die Kenntnis des Ölgehalts im Permeat in Abhängigkeit des eingesetzten Drucks und der Feedkonzentration.

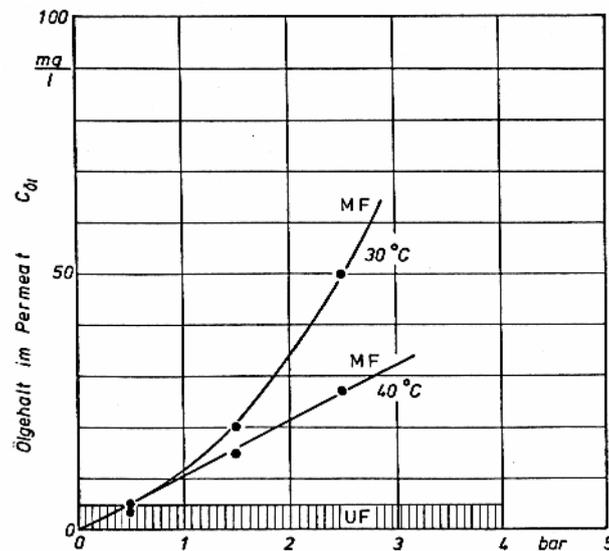


Abbildung 31: Ölgehalt im Permeat in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz

Der Ölgehalt im Permeat bei UF-Membranen blieb unabhängig vom Druck bis zu einer Aufkonzentrierung von 41 %. Bis zu einem Druck von 4 bar war der Ölgehalt im Permeat konstant auf <5 mg/l. Bei einer Konzentration von 41 % Öl im Retentat wurde der Umschlagpunkt des Waschwassers von Öl/Wasser zu Wasser/Öl-Emulsion erreicht.

Bei MF-Membranen zeigte sich von Beginn an eine Abhängigkeit des Ölgehalts im Permeat zum aufgebrauchten Druck. Der Ölgehalt steigt weiters mit der aufgebrauchten Konzentration bis 50 mg/l bei 10 % Öl im Feed. Eine weitere Steigerung der Feedkonzentration führt zur Trübung des Permeats und zur Bildung freien Öls.

Die Steigerung der Ölkonzentration im Permeat mit steigendem aufgebrachtem Druck lässt sich durch Brückenbildungen von Öl und Partikeln an der Membranpore erklären, welche die Poren verschließen aber durch größeren Druck zerbrechen und das Öl durch die Membran lassen.

Für einen Investitionsentscheid wurden verschiedene Verfahrenskombinationen berechnet. Dabei ergaben Wirtschaftlichkeitsberechnungen, dass eine Kombination von Mikro- und Ultrafiltration mit etwa EUR 5,7 deutlich billiger war als der Einsatz einer reinen Ultrafiltration mit etwa EUR 7,8.

#### 10.1.4 Kombination Membrantrennverfahren zur Reinigung von Entfettungs- und Spülbad in der metallverarbeitenden Industrie: Fa. Franke Küchentechnik AG, Aarburg, Schweiz<sup>54</sup>

Die Firma Franke AG gehört weltweit zu den führenden Marken im Bereich Küchentechnik und betätigt sich weiters in den Bereichen Automobiltechnik, Metallbau und Industrietechnik. Sie verwendet bei ihren Anwendungen hauptsächlich Edelstahl, was für hohe Qualität und Langlebigkeit bei ihren Produkten bürgt.

Vor 10 Jahren stieg man im Werk Aarburg von lösungsmittelhaltigen auf wasserlösliche Verfahren um. Die neue Entfettung wurde alkalisch bei einem pH-Wert von 13-14 betrieben. Mit diesem Umstieg kam es zu einer deutlichen Entlastung der Umwelt durch organische Lösungsmittel. Der Einsatz hoher Alkalität genügte jedoch noch nicht Qualitätsvorstellungen, weshalb Franke nach einer Alternative suchte.

Man wählte den Einsatz eines Neutralreinigers und stellte den Betrieb auf dessen Bedürfnisse und Möglichkeiten um. Kombiniert mit der Einführung des Neutralreinigers entschloss man sich zur Installierung einer Mikro- und Nanofiltrationsanlage, zur kontinuierlichen Reinigung der Entfettung und der Spülbäder. Durch diese aufeinander abgestimmte Umstellung innerhalb des Verfahrens erwartete man sich weitere Synergieeffekte, wie z.B. weiter verringerten Chemikalieninput.

Wie aus nachfolgender Abbildung ersichtlich wird die Vorentfettung kontinuierlich über eine Mikrofiltrationsanlage gereinigt. Dabei wird der Feed derart gewählt, dass es innerhalb einer Woche zur vollständigen Umwälzung des Badinhalts von 10 m<sup>3</sup> kommt. Eine stärkere Umwälzung hätte den negativen Effekt des verstärkten Austrags waschaktiver Substanzen. Um die Standzeit der Membranmodule, Pumpen,... zu steigern wird der Feed über einen Bandfilter und anschließende Zentrifuge vorgereinigt.

Dieses Reinigungssystem löste einen früher eingesetzten Skimmer ab.

Über das Retentat der Mikrofiltration können die meisten der eingeschleppten Fette, Öle und Feststoffe aus dem System entfernt werden. Es wird verworfen und extern entsorgt.

Das Permeat wird kontinuierlich in die Vorentfettung rückgeführt.

Das Spülsystem ist als Kaskade ausgeführt und besitzt 3 Spülbäder mit anschließender VE-Spüle.

Die erste Spüle wird hierbei kontinuierlich über eine Nanofiltration gereinigt. Ihr ist ein Sandfilter vorgeschaltet, um grobe Verunreinigungen vor der Membran abzufangen und die Standzeit der Anlage zu erhöhen.

---

<sup>54</sup> Führung: 19.03.2002, Fa Franke Küchentechnik AG, Werk Aarburg, Schweiz, Hr. Henzmann

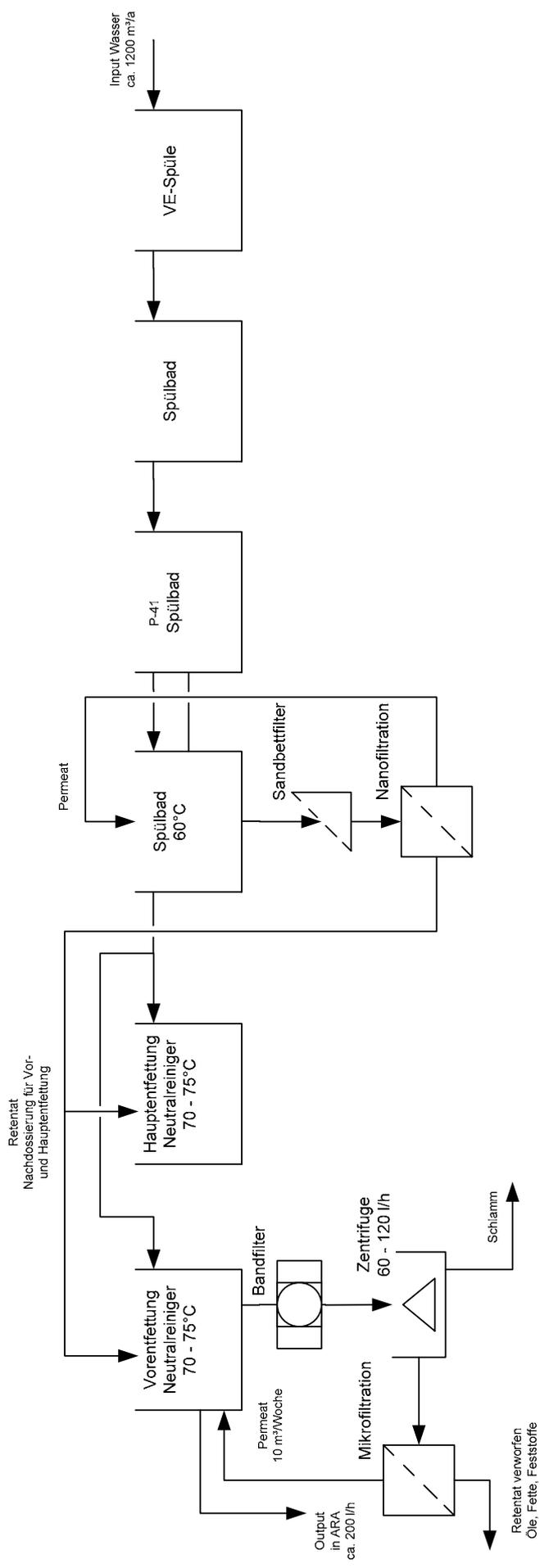


Abbildung 32: Blockfließbild Entfettung: Fa. Franke Küchentechnik AG, Werk Aarburg

Die unterschiedlichen Zeitangaben im Fließbild ergeben sich auf Grund unterschiedlicher Verfügbarkeit der Daten:

Mikrofiltration: 10 m<sup>3</sup>/Woche Permeat entspricht der Umwälzung des Beckeninhalts in einer Woche

Output in ARA ist ein nahezu konstanter Betriebsparameter und daher in Stunden angegeben

Zur Darstellung der verbrauchten Spülwassermenge wurde diese pro Jahr angegeben

Das erhaltene Permeat wird in die Spüle rückgeführt. Das Retentat wird auf Grund der hohen Konzentration waschaktiver Substanzen, welche durch Ausschleppungen die Entfettung verlassen haben, zur Nachdosierung der Haupt- und Vorentfettung verwendet.

Des Weiteren wird auch der Inhalt des 1. Spülbades zum Auffüllen der Vor- und Hauptentfettung genutzt.

Elementspezifikation Nanomembrane:            Trennschnitt: 300 Dalton  
Permeatleistung: 0.5-15 [l/m<sup>2</sup>h]

Elementspezifikation Mikrofiltration:<sup>55</sup>        Trennschnitt: 300000 Dalton  
Permeatleistung: 70 [l/m<sup>2</sup>h]

Die verworfenen Entfettungs- und Spülbäder gelangen in Chargen in die Abwasserreinigungsanlage. Dort werden sie über einen Stapeltank einer Ultrafiltrationsanlage zugeführt.

Sie erzeugt ein Retentat mit einem Öl/Fett-Gehalt von 40 % und 60 %igem Wassergehalt. Der Schlamm der Abwasserreinigungsanlage besitzt einen Trockengehalt von 50 %, bei einem Organikanteil von 15 %. Er wird extern entsorgt.

Das Permeat der UF-Anlage wird in der Chargenbehandlung der Abwasserreinigungsanlage neutralisiert und über die Kanalisation entsorgt.

Nach der Ultrafiltration wird das Wasser einer Schwermetall- und Phosphatfällung unterzogen. Hierbei handelt es sich um eine Standardfällung auf pH 2,5 mit anschließender Neutralisation.

Elementspezifikation Ultrafiltration:    Keramische Membran  
Trennschnitt: 300000 Dalton

Die Vorteile, welche sich durch den Einsatz des neuen Reinigers und der Membrantrennverfahren ergeben sind:

- Vervielfachung der Standzeit der Vor- und Hauptentfettung von 2 Monaten auf 1 Jahr
- Verdreifachung der Standzeit der Spülen von 2-3 Wochen auf 6-9 Wochen
- Einsparung der Spülwassermenge um 100 m<sup>3</sup>/Jahr
- Reduktion der eingesetzten Chemie von 30 %, was einer Einsparung von ca. 20.000 Franken entspricht

---

<sup>55</sup> Email vom 13.09.2002: Hr. Henzmann, Betreff: Antwort: Mitschrift Führung 19.03.2002

Die große Einsparung ergibt sich durch die Rückführung der waschaktiven Substanzen. Es müssen lediglich Tenside nachgeschärft werden, die über Retentat aus dem System entfernt werden und Netzmittel, welche verloren gehen.

Um die Nachdosierung der Einsatzstoffe sicherzustellen, wird kontinuierlich die Leitfähigkeit der Bäder gemessen. Sie dient als Indikator und Regelgröße für die automatisierte Dosierung.

#### 10.1.5 Biologische Regeneration der Entfettung in Feuerverzinkerei

Die Suche nach innovativen Lösungen zum Ersatz alter, wenig effizienter Technologien führte im Bereich der Regeneration wässriger alkalischer Entfettungsbäder zur Entwicklung einer biologischen Entfettung.

Hierbei wird die Verstoffwechslung organischer Materie durch Mikroorganismen genutzt. Im Speziellen kommt es zum biologischen Abbau eingeschleppter und abgelöster Fette und/oder Öle aus einem Entfettungsbad.

Dabei ist in den meisten Fällen die Konzentration im Entfettungsbad zu hoch und es wird ein Spülbad nach dem Entfettungsbad eingebaut, welches die Funktion eines Bioreaktors übernimmt und kontinuierlich regeneriert wird.

Die wirkungsvollste Entfettungsleistung ergibt sich durch alkalische Entfettungsbäder, welche zumeist aus einer verdünnten Natriumhydroxidlösung bestehen. Um hohe Durchsätze zu erreichen wird meist alkalisch entfettet und sauer gebeizt. Um die Wirkung von Verschleppungen zu minimieren, wird ein Spülbad nach der Entfettung installiert, welches Ausschleppungen auffangen soll. In Eloxalanlagen muss für die biologische Entfettung ein Spülbad zwischen Entfettung und Eloxalbad geschaltet werden, was in Eloxalanlagen heute nicht üblich ist, da alkalisch entfettet und ohne zu spülen gebeizt wird.

Dem Entfettungsbad wird ein Spülbad bzw. eine zweite biologische Entfettung nachgeschaltet. Die in dieses System eingetragenen organischen Verunreinigungen werden von den dortigen Mikroorganismen weitgehend verstoffwechselt. Beim diesem biologischen Entfettungsspülbad handelt es sich um einen Bioreaktor, in welchem Mikroorganismen für eine konstante Qualität des Bades verantwortlich sind.

Die Wahl der eingesetzten Mikroorganismen hängt von der Art der eingebrachten Fette und Öle ab. Zumeist handelt es sich bei deren Zusammensetzung um eine Mischung unterschiedlicher Kulturen. Ein Selektionsprozess findet während der Startphase eines neu installierten Systems statt.

Feststoffe, welche an den Werkstücken anhaften und so eingeschleppt werden, werden über einen kontinuierlich, parallel geschalteten Lamellenklärer als Abscheideanlage ausgetragen und diskontinuierlich über eine Kammerfilterpresse dem System entzogen. Weiters erfolgt der Schlammaustrag mittels Schrägklärer.<sup>56</sup>

---

<sup>56</sup> Kunz, Peter M., Mikroorganismen in der Metall-bearbeitenden Industrie, BIOSpektrum 3/02, 8. Jahrgang

Vorteile, durch den Einsatz einer kontinuierlichen Reinigung des Entfettungsbades:

- Verbesserung der Entfettungsergebnisse
- Verkürzung der Beizzeiten und Verbesserung der Beizqualität
- Reduzierung der Verschleppung von Fetten in die nachfolgenden Vorbehandlungsstufen (Beizen, Fluxen) und somit keine Rückbefettung beim Ausheben der Werkstücke
- Verlängerung der Standzeit der Entfettungs-, Beiz- und Fluxbäder
- Verlängerung der Standzeit der Filteranlage
- Verringerung der Verzinkungsfehler
- Personalaufwand durch erweiterte Automatisierung verringert

Vorteile durch den Einsatz einer biologischen Reinigung des Spülbades:

- 1 Vermeidung von ölhaltigen Schlämmen und
- 2 Erhaltung des Spülkriteriums des Entfettungsspülbades (konstante, minimale Verschleppung an organischen Verunreinigungen)

Um konstante Bedingungen für Mikroorganismen zu schaffen, werden hohe Anforderungen an die Mess- und Regeltechnik gestellt. Vor allem Temperatur, pH-Wert und Nährstoffangebot müssen möglichst genau eingestellt werden.<sup>57</sup> Ein weiteres Problem ergibt sich durch die Zunahme von Biomasse, welche als Schlamm anfällt und aus dem Prozess eliminiert werden muss. Umfangreiche Vorversuche müssen durchgeführt werden, um die Abbauraten der einzusetzenden Mikroorganismen auf das vorhandene Entfettungsspülbad zu ermitteln und optimieren.

Ausgangszustand vor der Einführung einer biologischen Reinigung des Entfettungsspülbads:

Die Entfettung wurde sauer, mit einem verdünnten Phosphor-Salzsäure-Gemisch, Tensiden sowie diversen Zusätzen betrieben. Die Badpflege bestand darin, aufschwimmendes Fett durch Abschöpfen an der Oberfläche zu entfernen. Säure und Entfettungschemikalien wurden in regelmäßigen Zeitabständen nachgeschärft.

---

<sup>57</sup> Wendels Stefan Dipl. Phys., Henssler+Höntsch GmbH & Co KG, JOT Journal für Oberflächentechnik, 11/2002

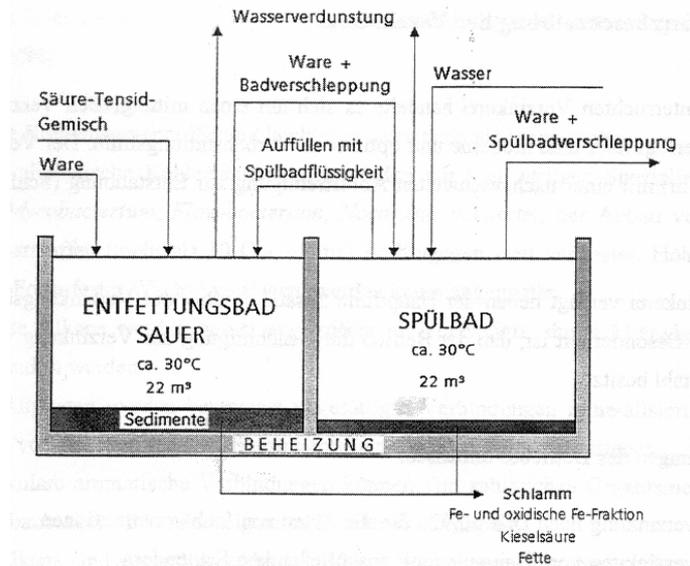


Abbildung 33: Ausgangszustand Entfettung Feuerverzinkerei

Ist-Zustand nach Implementierung der biologischen Reinigung des Entfettungsspülbads:

Die Entfettung wurde vom sauren Betrieb in einen alkalischen umgebaut. Es kam zur Implementierung einer ans Entfettungsbad schließenden biologischen Reinigung des Spülbades. Um die Temperatur konstant zu halten, wurde ein externer Warmwasserkreislauf zur Beheizung der Spülbäder eingerichtet. Weiters musste umfassende Mess- und Regeltechnik eingebaut werden, um konstante Bedingungen für die Kulturen zu gewährleisten. Das Verfahren wurde durch die schwedische Firma CA-MEX entwickelt.

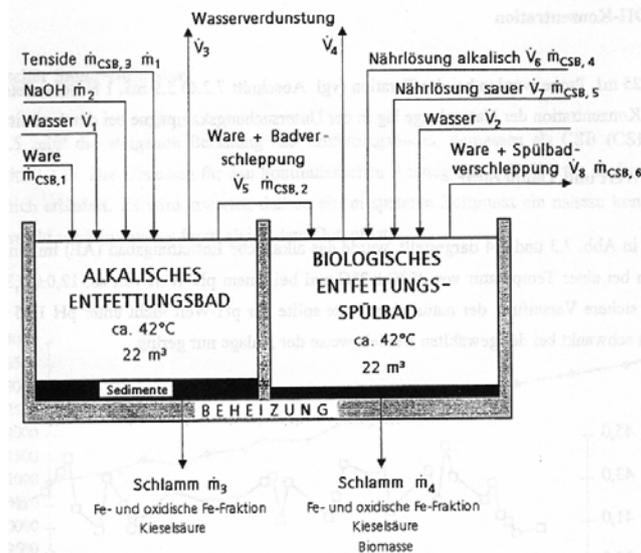


Abbildung 34: Verfahrensführung nach Umstellung auf biologische Reinigung des Entfettungsbades

Ergebnisse:

Nachfolgende Abbildungen zeigen den Verlauf des CSB-Werts im sauren Entfettungsbad im Vergleich zur biologischen Entfettung. Man erkennt das stetige Ansteigen im sauren Entfettungsbad und den sich einstellenden Konstanten CSB-Wert im biologischen Entfettungsbad.

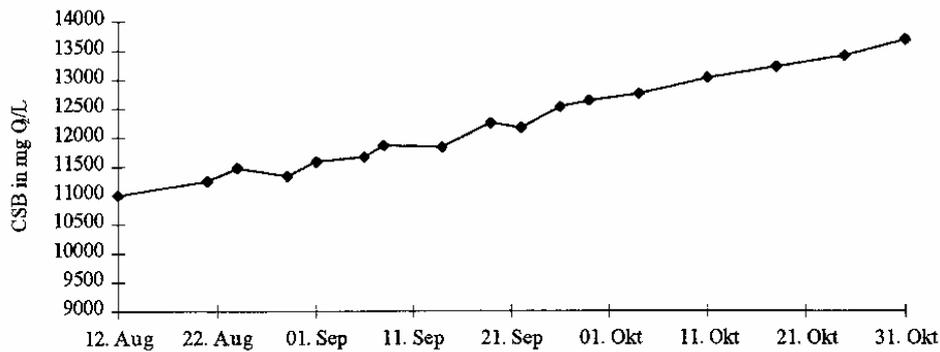


Abbildung 35: CSB-Entwicklung im alkalischen Entfettungsbad

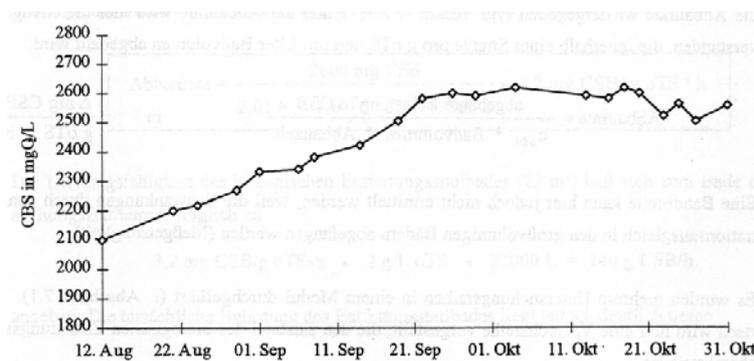


Abbildung 36: CSB-Entwicklung im biologischen Entfettungspülbad

Die Leistungsfähigkeit von Mikroorganismen im Rahmen einer biologischen Behandlung wird durch die Abbaurrate wiedergegeben. Hierunter wird die Menge an CSB verstanden, die pro Gramm oTS (organischer Trockensubstanz) pro Liter Badvolumen in einer Stunde abgebaut wird:

$$\text{Abbaurrate} = \frac{\text{abgebaute Belastung CSB}}{c_{\text{oTS}} \cdot \text{Badvolumen} \cdot \text{Abbauzeit}} \quad \text{in} \quad \frac{\Delta \text{mg CSB}}{\text{oTS(g)} \cdot \text{h}}$$

Es ergab sich in den Untersuchungen eine Abbaurrate von 3,2 mg CSB/g oTS \* h, was bei einem 22 m³ Badvolumen zu einer Abbaurrate von 140 g CSB/h führt.

Da die tatsächliche Belastung des Beckens mit 50 g CSB/h berechnet wurde, lässt sich deutlich erkennen, dass eine konstante Badqualität garantiert werden kann.

Der gemessene CSB besteht zu einem Teil auch aus der Wirkung durch Tenside hervorgerufen. Es konnte gezeigt werden, dass die eingesetzten Tenside schneller abgebaut wurden, als die eingetragenen Fette. Somit ist nicht der Gehalt an Tensiden, sondern jener an Fetten für die Wirksamkeit des Gesamtsystems verantwortlich.

Weitere Einflussgrößen sind

- Badtemperatur
- pH-Wert
- Sauerstoffgehalt
- Nährstoffangebot
- Bewegung der Badflüssigkeit

Tabelle 20: Kostengegenüberstellung für biologische Entfettung und saure Entfettung<sup>57</sup>

	salzsaure Entfettung mit Spülbad		alkalische Entfettung mit biologischer Spülbadbehandlung	
	Menge	Kosten in TDM	Menge	Kosten in TDM
Entsorgungskosten				
Entfettungsmittel	10 t	23	1,6 t	9
Natriumhydroxid	-	-	0,8 t	0,8
BIO-Lösungen	-	-	0,4 t	2,2
Heizöl/Erdgas	160 MWh	5,5	460 MWh	15,5
Strom	-	-	34 MWh	8,3
Arbeitsaufwand	80 h	4	160 h	8
Entsorgungskosten				
Fette/Öle	0,9 t	1	-	-
Schlamm			0,6 t	0,7
verbrauchtetes Entfettungsbad	27,5 m <sup>3</sup>	11	-	-
verbrauchtetes Spülbad	27,5 m <sup>3</sup>	11	-	-
Reparaturaufwand				7,9
Summe		55,5		52,4

Wie aus der Tabelle ersichtlich sind die Kosten für die Entfettung zwar angestiegen, die Entsorgungskosten sinken hingegen stärker. Die Gesamtkosten sinken somit. Es wurde eine Amortisationszeit, bei voller Umsetzung der vorgeschlagenen Maßnahmen, von 8 -10 Monaten errechnet (1995).

Die Schäden der Verzinkungsfehler konnten um  $\sim 50\%$  reduziert werden. Weiters kam es zu einer Reduktion von  $\sim 25\%$  der neu eingesetzten Beizsäure. Die Bad-Standzeit der ersten verwirklichten Anlage beträgt nun 7 Jahre. Es wurden in mehreren weiteren Feuerverzinkereien der Gruppe ähnliche Systeme installiert.

## 10.2 Regenerieren und Aufbereiten von Beizbädern

### 10.2.1 Salzsäure eisenhaltige Beizbäder

#### 10.2.1.1 Allgemeines über salzsäure Beizbäder

Die Regeneration von sauren Beizen, wie sie in der Stahlverarbeitung üblich ist, ist in galvanischen Betrieben wegen der geringen Mengen, der unterschiedlichen Inhaltstoffe und der hohen Investitionskosten in der Regel nicht wirtschaftlich; der ökologische Nutzen ist wegen des hohen Energieaufwands fragwürdig. In Galvaniken anwendbare Maßnahmen sind in erster Linie die elektrolytische Metallabscheidung und als Pflegemaßnahme regelmäßiges Filtrieren der Elektrolyte.

Die gängigsten Aufbereitungsverfahren für salzsäure Beizbäder sind

- Pyrohydrolyse: Wirbelschichtverfahren, Sprührostverfahren
- Retardation
- Dialyse
- Elektrolytische Oxidation
- Elektrolytische Fe-Abscheidung
- Chemische Oxidation
- Ionenaustausch

Tabelle 21: Regenerationsverfahren für salzsaure Eisenbeizen

	Pyrohydrolyse	Retardation	Dialyse	Elektrolytische Oxidation	Elektrolytische Fe-Abscheidung	Chemische Oxidation	Ionenaustausch
Prinzip der Regeneration	Totale Regeneration	Rückgewinnung der freien Salzsäure	Rückgewinnung der freien Salzsäure	Umwandlung von $\text{FeCl}_2$ und $\text{FeCl}_3$	Elektrolyse	Umwandlung von $\text{FeCl}_2$ und $\text{FeCl}_3$	Rückgewinnung der freien Salzsäure
Regenerat	Gesamt HCl	Freie HCl	Freie HCl		Gesamt HCl		Freie HCl
Sonstige Produkte	Eisenoxid			$\text{FeCl}_3$	Eisenschrott	$\text{FeCl}_3$	$\text{FeCl}_3$
Abfallprodukte zur Entsorgung		Saure FeCl Lös. Z. Neut.	Saure FeCl Lös. Z. Neut.				
Rückgewinnungsgrade	> 99 %			> 95 %	> 95 %	> 95 %	
Gesamt Säure							
Rückgewinnungsgrade freie Säure		75 - 90 %	75 - 90 %				50 - 70 %
Betriebsmedien für Regeneration	Strom, Erdgas, Frisch- und Spülwasser	Strom, VE-Wasser	Strom, VE-Wasser	Strom, Salzsäure	Strom	Strom, HCl+Luft oder $\text{Cl}_2$ oder HCl + $\text{H}_2\text{O}_2$	Strom, VE Wasser, Oxidationsmittel, wie bei chem. Oxidation
Anwendungsbereich [l/h]	> 300	> 40	> 0	> 20	> 20	> 0	> 40

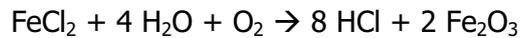
### 10.2.1.2 Pyrohydrolyse

Üblicherweise bestehen aus dem Beizprozess kommende Lösungen im Stahlwerksbetrieb aus freier 5 bis 6 %iger HCl mit 140 bis 150 g/l Eisen sowie Stahlbegleitelementen. Diese Begleitelemente sind vornehmlich Mangan, Nickel, Kobalt, Aluminium, Chrom, Zink, Vanadium, Titan, Silizium, aber auch Alkali- und Erdalkalimetalle, die aus eventueller Beizwannenausmauerung oder aus dem Lösungswasser selbst stammen können.

Die im Sprühröst (Pyrohydrolyse)-Verfahren gewonnene Salzsäure geht im verlustfreien Kreislaufprozess in die Beizwannen zurück (vornehmlich Bandbeiz- oder Drahtbeizverfahren). Als Nebenprodukt, jedoch mit großer wirtschaftlicher Bedeutung, fällt Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in Pulverform an, so genanntes Sprühröstoxid. Dies ist ein Ausgangsmaterial für eine große Palette von Hilfsstoffen wie Farbpigmenten oder Rostschutzpigmenten und ebenso Rohstoff für die Herstellung von Ferriten oder Katalysatoren.<sup>58</sup>

<sup>58</sup>W. F. Kladnig, H.-J. Rapp, chemie - anlagen + verfahren, 2003, Ausgabe 001, Seite 40

Das Pyrohydrolyse-Verfahren basiert auf dem Prinzip der thermischen Spaltung. Das anfallende Fe(II)Chlorid wird in Gegenwart von Wasserdampf und Luftsauerstoff bei höheren Temperaturen in Salzsäure und Eisenoxid umgewandelt. Die Reaktion



beginnt ab 180 °C und erreicht ab 300 °C eine ausreichende Geschwindigkeit. Die gasförmige Salzsäure wird nach der Trennung in Wasser absorbiert und kann wieder in das Beizbad zurückgeführt werden. Eine Lagerstation für Altsäure und regenerierter Säure zwischen Regeneration und Beisanlage puffert die sich laufend ändernden eingetragenen Metallmengen. Die anfallenden Spülwässer können je nach Anlage zum Teil oder ganz verwendet werden. Dabei können bis zu 1 m<sup>3</sup> Spülwasser/m<sup>3</sup> erschöpfter Beizlösung mit regeneriert werden.

Im großtechnischen Betrieb kommen hauptsächlich die Wirbelschicht- und Sprührostverfahren zum Einsatz. Pro kg Eisen werden 0,4 - 0,65 kWh Strom und 30 - 45 MJ thermische Energie verbraucht.

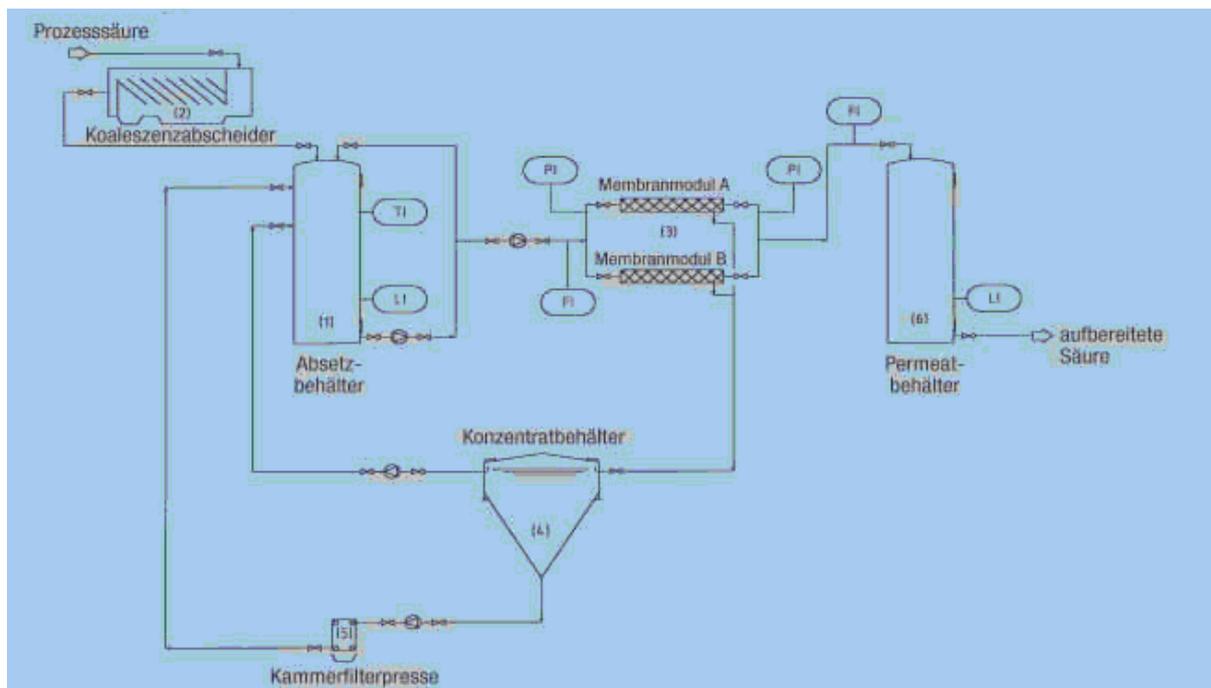


Abbildung 37: Schema einer Pyrohydrolyse

Abbildung 37 zeigt eine Großanlage für die Pyrohydrolyse von Salzsäure. Für den problemfreien Betrieb einer solchen Anlage ist die Reinheit der eingespeisten Säurelösung von entscheidender Bedeutung. Verunreinigungen im Beizbetrieb wie organische Schlämme, Fette, Öle, organische Beizinhibitoren, kolloidale Kieselsäure führen gemeinsam mit Begleitelementen wie Al, Ca, Mg, Ti, K, Li häufig zur Beeinträchtigung des Regenerationsbetriebes. In den Konzentratleitungen kann es zu Ausfällungen kommen, die Rohrverblockungen verursachen, Kieselsäure hat die Tendenz, sich als Rohrverkrustung wieder zu finden. Diese Verkrustungen sind im Reinigungsbetrieb äußerst schwer entfernbar.

Auch die organischen Öle und Schlämme führen zu Filter- und Rohrverblockung innerhalb der Regenerationsanlage und finden sich letztlich im Eisenoxid als Kohlenstoffspuren wieder.

### 10.2.1.3 Ionenaustauschverfahren

#### Säureretardation

Zur *Rückgewinnung der freien Säure* aus den erschöpften Beizlösungen kann das Retardationsverfahren eingesetzt werden. Es beruht auf dem Adsorptionseffekt bestimmter Harze, welche kationische, austauschaktive Gruppen besitzen, an die die freie (undissoziierte) Säure gebunden wird. Beim Beaufschlagen mit Wasser werden die Säuren aufgrund osmotischer Druckverhältnisse aus dem Harzbett freigesetzt.

Als Energie wird in diesem Verfahren nur Strom benötigt. Pro kg Eisen beträgt der Stromverbrauch 0,25 - 0,40 kWh. Pro m<sup>3</sup> Beizlösung wird ungefähr 1 m<sup>3</sup> enthärtetes Wasser gebraucht. Das verfahren ist besonders interessant, wenn mit niedrigen Eisenkonzentrationen bis etwa 60 g/l gebeizt werden soll.

Als Einsatzgrenzen werden in der Literatur ausreichende Trennschärfe genannt, sowie die Tatsache, dass der wieder verwertbare Teil nach der Behandlung den ursprünglichen Säuregehalt und 50 % des Metallgehaltes hat. Das Nutzen/Kosten Verhältnis wird mit mittel angegeben, die ökologische Bewertung als insgesamt vorteilhaft beurteilt.<sup>59</sup>

Die *Eisenentfernung* aus salzsauren Beizlösungen durch Ionenaustausch ist möglich, hat sich aber großtechnisch nicht durchgesetzt, da die Frage der Metallsalzaufbereitung noch offen bleibt. Die Regeneration mittels Ionenaustausch umfasst die folgenden Schritte:

- Oxidation von Fe(II) zu Fe(III)
- Bindung des komplexen Fe Anions an den Austauscher
- Elution des aufgenommenen Fe vom Austauscher

### 10.2.1.4 Dialyse

Das Dialyseverfahren beruht auf den selektiven Eigenschaften der Anionenaustauschermembranen, die eine hohe Permeabilität für Wasserstoffionen aufweisen. Die treibende Kraft des Prozesses ist der Konzentrationsgradient bzw. das osmotische Druckgefälle zwischen Beizlösung und Frischwasser. Ein Ausgleich kann nur durch Diffusion von Säure durch die Membran erfolgen. Der Druckverlust ist durch die geringen Fließgeschwindigkeiten praktisch null, der apparative Aufwand sehr gering. Schwebstoffe können sich nachteilig auf die Membran-Effizienz auswirken, die Beizlösung ist daher vorher zu reinigen. Die Säurerückgewinnungsrate liegt bei 80 - 95 % und sinkt um 0,5 %/°C mit der Temperatur. In der Regel wird bei einer Temperatur von 40 - 50 °C gearbeitet. Eine Verschlechterung der Rückgewinnungsrate tritt nicht durch Anwesenheit verschiedener Metalle ein, aber mit zunehmender Wertigkeit der abzutrennenden Metalle.

Das Verfahren ist besonders für Beizlösungen mit geringen Fe-Konzentrationen zwischen 50 – 80 g/l interessant. Als Energie werden 0,1 - 0,25 kWh / kg Fe und als Frischwasser 1 m<sup>3</sup> enthärtetes Wasser/kg Fe benötigt.

---

<sup>59</sup> Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden Württemberg; Beratungsprogramm zur Reststoffvermeidung und Verwertung

In der Literatur werden als Einsatzgrenzen die Volumenzunahme, Membranstandzeiten und ein möglichst geringer Metallschlupf (muss vorhanden sein) angeführt. Das Kosten/Nutzen Verhältnis wird als gering bewertet.

#### 10.2.1.5 Elektrolytische Verfahren

Als umweltfreundlichste physikalisch-chemische Methode zur Stofftrennung und Rückgewinnung werden elektrolytische Verfahren bezeichnet. Auf der einen Seite sind dies Verfahren zur Umwandlung in andere Wertigkeitsstufen, zum anderen Verfahren zur elektrolytischen Metallabscheidung in fester oder pulvriger Form. Bei Elektrolyse einer Salzsäure-Beizlösung entsteht an der Anode Chlorgas. Diese Chlorgasbildung kann durch den Einsatz selektiver Ionenaustauschermembranen oder Wolfram-Karbid-Elektrode verhindert werden.

Bei der ersten Verfahrensvariante wird  $\text{FeCl}_2$  zu  $\text{FeCl}_3$  in einer Anolytzele oxidiert, die vom Katholyten durch eine hochselektive Ionenaustauschermembran getrennt ist. Die entstehende  $\text{FeCl}_3$  Lösung stellt nach Aufkonzentrierung ein verkaufsfähiges Produkt dar. Pro kg Fe benötigt das Verfahren 3,5 kWh und 23 Mol Salzsäure. Eine kontinuierliche Regeneration wird durch die automatische Überwachung der Prozessparameter ermöglicht.

Bei der zweiten Variante wird die Beizlösung vollständig regeneriert und das Eisen in fester Form kathodisch abgeschieden. Die freie und die an das Fe gebundene Säure wird so zurück gewonnen. Zur Abscheidung von Fe aus einer Salzsäure-Beizlösung mit 55 g/l Fe braucht man pro kg abgeschiedenes Fe ca. 4,5 kWh. Die Verfahrensweise ist vorzugsweise für kleinere Anlagen geeignet, wo z. B. die Chloridfracht des Abwassers drastisch reduziert werden muss.

#### Elektrodialyse

In der Elektrodialyse lassen sich höhere Säurekonzentrationen durch Aufkonzentrierung der Säurelösung erreichen. Nachteilig ist der relativ hohe Stromverbrauch, der zu erhöhten Regenerationskosten führt.

Die Einsatzgrenzen des Verfahrens sind durch Grenzstromdichte, den Einsatz von Inhibitoren und den Wassertransport gegeben. Das Nutzen/Kosten Verhältnis wird in der Literatur mit gering beurteilt, die ökologische Bewertung fällt insgesamt vorteilhaft aus, es ist jedoch Energieaufwand erforderlich.

[A15]<sup>60</sup> In einer Studie konnte nachgewiesen werden, dass der HCl-Fluss durch ein hydrophobe Membran durch mehrere Effekte beeinflusst wird:

- Temperaturgradient zwischen Zulauf und Ablauf. Mit steigender Zulauftemperatur, steigt der HCl-Flux exponentiell an, es kommt aber auch zur Anreicherung von Dämpfen (Wasserdampf, HCl).
- Die Zulaufzusammensetzung beeinflusst die Zusammensetzung der Gasphase. Bei Anwesenheit von Salzen steigt der HCl-Dampfdruck. Bei niedriger HCl-Konzentration sollte der Salzanteil hoch sein, um eine gute Trennung zu gewährleisten.
- Mit steigender Säurekonzentration auf der Destillatseite wird die Trennleistung schwächer.

---

<sup>60</sup> Separation and Purification Technology 22-23 (2001) 591–600, Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation M. Tomaszewska, M. Gryta, A.W. Morawski

### 10.2.1.6 Mikrofiltration

Ein relativ neues Verfahren für die Anwendung anorganisch stark saurer Lösungen ist die Cross-Flow-Mikrofiltration. Sie hat sich in den letzten Jahrzehnten in einer Vielzahl von Recyclingprozessen und anderen industriellen Anwendungen bewährt. Die Mikrofiltration trägt hier einerseits zu einem einwandfreien Anlagenbetrieb und andererseits zur Erzeugung hochwertiger Oxide bei.

Bei der Mikrofiltration nach dem Cross-Flow (Querstrom)-Prinzip wird das zu trennende Stoffgemisch im Gegenstromverfahren über Multikanal-Mikrofiltrations-Membranen mit hoher Geschwindigkeit im Kreis geführt. Das aufgebaute transmembrane Druckgefälle von 1 bis 2 bar führt zur Permeation des flüssigen Mediums über die Membran und damit zur Abscheidung der sich in der Flüssigkeit befindlichen unerwünschten Stoffe.

Ein entscheidender Vorteil bei diesem Verfahren liegt in der schonenden Abscheidung vor allem von organischen Stoffen wie Fetten, Proteinen oder Pigmenten, aber auch Kolloiden. Die fortschreitende technische Entwicklung der Membranen auf Polymerbasis oder auf Basis poröser Keramiken mit definierter Mikrostruktur ermöglicht die Lösung schwierigster Filtrationsprobleme im Bereich der Stofftrennung.

Mit Hilfe der Mikrofiltration lassen sich die üblicherweise auftretenden Stör- und Begleitstoffe aus dem Rohsäurekreislauf entfernen. Ein Einbau in einen bestehenden Säurekreislauf ist auch nachträglich in Altanlagen möglich.

Cross-Flow-Mikrofiltrations-Anlagen können in Größen bis zu 11.000 l/h gebaut werden, was den größten Sprühröst-HCl-Regenerationsanlagen entspricht.

Im Falle einer von Ölschlamm und Kieselsäure schwer belasteten Säureaufbereitung (bis zu 1000 mg/l SiO<sub>2</sub> und 200 mg/l Ölsuspension) konnte eine Abscheidung > 99 % der organischen Verunreinigungen und eine Abscheidung > 75 % der Kieselsäurebelastung erreicht werden.

### 10.2.1.7 Oxidationsverfahren

Das beim Beizen anfallende Eisenchlorid kann durch Oxidation in ein verkaufsfähiges Produkt, nämlich Fe(III)-Chlorid umgewandelt werden. Fe(III) Chlorid wird als Fällungsmittel benutzt<sup>61</sup>. Als Oxidationsmittel kommen Luftsauerstoff, Chlorgas oder Wasserstoffperoxid in Frage. Die Oxidation mit Luftsauerstoff verläuft langsam. Daher wird bei ca. 60 °C Druckluft in die erschöpfte Beizlösung eingeleitet. Die frei werdenden Salzsäure-Nebel müssen in einem Wäscher ausgewaschen werden.

Beim Einsatz von Chlorgas findet die Reaktion schon bei Raumtemperatur schneller statt, bei nicht vollständiger Reaktion entweicht jedoch freies Chlor. Eine umweltfreundlichere Methode mit vergleichbaren Reaktionsgeschwindigkeiten ist der Einsatz von Wasserstoffperoxid.

Die Kosten aller 3 Verfahren sind ähnlich.

Anschließend an die Oxidation muss das Eisenchlorid z.B. mittels Ionentauscher aus der Lösung abgetrennt werden<sup>62</sup>.

---

<sup>61</sup> T. Borgolte, Ein Verfahren zur kontinuierlichen Aufbereitung salzsaurer Beizbäder, Bänder, Bleche, Rohre, Düsseldorf, Januar 1964

<sup>62</sup> T. Borgolte, Das Beizen mit Salzsäure, Galvanotechnik 57 (1966), Nr. 8

Für andere Grundwerkstoffe als Eisen kann die Oxidation eine Ausfällung der Metallsalze bewirken; diese können dann durch Filtration abgetrennt werden.

Anwendungsbeispiel<sup>63</sup>:

- Die Regenerierung der Salzsäure gelang in dem Beispielbetrieb durch die Einbringung von Luft, wozu nur die Installation einer technisch einfachen Einblasvorrichtung am Prozessbad erforderlich war.
- Der ausfallende Kupferschlamm wird mit einer Membranpumpe vom Behälterboden abgesaugt, in einem Pufferbehälter gesammelt, über eine Kammerfilterpresse filtriert und schließlich der Wiederverwertung zugeführt.
- Das Filtrat (Salzsäure), wird in den Produktionsprozess zurückgeführt.
- Durch die Anwendung dieser in-situ-Regenerierung werden neben Umweltentlastungen durch Minderverbrauch an Chemikalien und Reduzierung des Schlammanfalls auch Kosteneinsparungen in Höhe von etwa 25.000 €/a erzielt.

Das Verfahren ist ohne Störungen im Produktionsbetrieb im Einsatz.  
Für die entwickelte Prozesstechnik ist ein Patent erteilt worden.

## 10.2.2 Schwefelsaure eisenhaltige Beizbäder

### 10.2.2.1 Allgemeines über schwefelsaure Beizbäder

Die gängigsten Verfahren zur Aufbereitung schwefelsaurer Beizbäder sind:

- Kristallisation: Hephathydrat - Kristallisation mit indirekter-, Zyklon- oder Vakuumkühlung
- Retardation
- Dialyse
- Elektrolytische Fe-Abscheidung
- Verfahren mit HCl und Pyrohydrolyse
- Kristallisation und Rösten
- Fällungsverfahren mit Lösemitteln

---

<sup>63</sup>Entwicklung, Erprobung und Optimierung einer stoffverlustminimierten Prozesstechnik zum Beizen/Ätzen kombinierter Metalle  
Förderkennzeichen 01RK9617/0 Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) Postfach 30 02 35 53182 Bonn

Tabelle 22: Regenerationsverfahren für schwefelsaure Eisenbeizen

	Hephtahydrat-Kristallisation mit indirekter Zyklon oder Vakuumkühlung	Retardation	Dialyse	Elektrolytische Fe-Abscheidung	Verfahren mit HCl und Pyrohydrolyse	Kristallisation und Rösten	Fällungsverfahren und mit Lösemitteln
Prinzip der Regeneration	Rückgewinnung der freien H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rückgewinnung der freien H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rückgewinnung der freien H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Elektrolyse	Totale Regeneration	Totale Regeneration	Rückgewinnung der freien H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Regenerat	Gesamt H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Freie H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Freie H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Gesamt H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Gesamt H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Gesamt H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Freie H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Sonstige Produkte	FeSO <sub>4</sub> x 7 H <sub>2</sub> O			Eisenschrot	Eisenoxid	Eisenoxid	FeSO <sub>4</sub> x 7 H <sub>2</sub> O
Abfallprodukte zur Entsorgung	(falls Cr, Ni, Zn u.a. vorhanden)	Saure FeSO <sub>4</sub> Lös. Z. Neut.	Saure FeSO <sub>4</sub> Lös. Z. Neut.				(falls Cr, Ni, Zn u.a. vorhanden)
Rückgewinnungsgrade Gesamt Säure				> 99 %	> 95 %	> 95 %	
Rückgewinnungsgrade freie Säure	> 99 %	80 - 90 %	75 - 85 %				> 99 %
Betriebsmedien für Regeneration	Strom, Dampf, Kühlwasser	Strom, VE-Wasser	Strom, VE-Wasser	Strom, kreislaufgeführter Zusatzzyklon	Strom, Erdgas, Kühlwasser, Frisch- und Spülwasser-kreislaufgeführte Salzsäure	Strom, Dampf, Erdgas, Kühlwasser, Frisch- und Spülwasser	Strom, Dampf, Kühlwasser, kreislaufgeführtes Lösemittel
Anwendungsbereich [l/h]	> 200	> 40	> 60	> 20	> 500	> 500	> 200

### 10.2.2.2 Kristallisation

Eisensulfat kann entweder als Heptahydrat oder als Monohydrat aus der verbrauchten Beizlösung gewonnen werden. Monohydrat stellt dabei eine Zwischenstufe bei der Verwertung von Heptahydrat dar. In einer Verdampfungsanlage wird die verbrauchte Beizlösung eingedampft und das beim Abkühlen der Lösung auskristallisierende Eisensulfat kontinuierlich abgezogen (Filtration). Unterhalb von 56 °C entsteht Eisensulfat mit 7 Kristallwassern, oberhalb von 64 °C das Monohydrat, wobei allerdings die Löslichkeit mit der Temperatur ebenfalls ansteigt. Die üblichere Vorgangsweise ist die Erzeugung des Heptahydrats.

Das Kristallisationsverfahren kann auch in Kombination mit Chlorwasserstoffgas betrieben werden. In die zuvor aufkonzentrierte Lösung wird das Gas eingeblasen, es entsteht Eisenchlorid mit 4 Kristallwassern.<sup>64</sup>

Eisensulfat-Heptahydrat ist ein hochwertiges Rohprodukt für verschiedene Industriezweige, wenn keine Verunreinigungen durch andere Metallsalze vorliegt.

### 10.2.3 Salpeter/Flusssaure Beizbäder

#### 10.2.3.1 Allgemeines über die Regeneration von Salpeter oder flusssauren Beizbädern

Zur Aufbereitung von Salpetersäure werden folgende Trennverfahren eingesetzt:

- Solventextraktion
- Kristallisation
- Pyrohydrolyse
- Verfahren mit bipol. Membranen
- Retardation
- Dialyse
- Outokumpu-Verfahren
- Kawasaki-Verfahren

---

<sup>64</sup> H. Dembeck, Fortschritte auf dem Gebiet des Beizens und der Behandlung von Beizereiabwässern, Stahl und Eisen 85 (1965), Nr. 13, S810

Tabelle 23: Regenerationsverfahren für salpetersaure Eisenbeizen

	Solvent-extraktion	Kristallisation	Polyhydrolyse	Verfahren mit bipol. Membranen	Retardation	Dialyse	Outokumpu-Verfahren	Kawasaki-Verfahren
Prinzip der Regeneration	Totale Regeneration	Rückgewinnung der freien Säuren	Totale Regeneration	Totale Regeneration	Rückgewinnung der freien Säuren	Rückgewinnung der freien Säuren	Totale Regeneration	Totale Regeneration
Regenerat	Gesamt HNO <sub>3</sub> u. HF	Freie HNO <sub>3</sub> u. HF	Gesamt HNO <sub>3</sub> u. HF	Gesamt HNO <sub>3</sub> u. HF	Freie HNO <sub>3</sub> u. HF	Freie HNO <sub>3</sub> u. HF	Gesamt HNO <sub>3</sub> u. HF	Gesamt HNO <sub>3</sub> u. HF
Sonstige Produkte		Metallfluoride	Metalloxide	Metallhydride			Ni(OH) <sub>2</sub>	Eisenoxid
Abfallprodukte zur Entsorgung	Metallsalzlösung				Metallsalzlösung	Metallsalzlösung	Jarosit und Cr(OH) <sub>3</sub>	Metallsalzlösung
Rückgewinnungsgrade Gesamt Säure	HNO <sub>3</sub> 80-95 % HF 50-65 %		HNO <sub>3</sub> 80 - 90 % HF 90-99%	HNO <sub>3</sub> 90 - 95 % HF 90 - 97 %			HNO <sub>3</sub> 90 - 95 % HF 96 - 99 %	HNO <sub>3</sub> 75 - 90 % HF 85 - 95 %
Rückgewinnungsgrade freie Säure		HNO <sub>3</sub> 80-90 % HF 50-55 %			HNO <sub>3</sub> 80 -95 % HF 80 - 90 %	HNO <sub>3</sub> 85 -95 % HF 80 - 90 %		
Betriebsmedien für Regeneration	Strom H <sub>2</sub> S <sub>4</sub> , Kühlwasser, TBP kreislaufgeführt, Aktivkohle	Strom, Kühlwasser	Strom, Erdgas, Kühlwasser, Frisch- und Spülwasser, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> o ähnl.	Strom, kreislaufgeführte Kalilauge, Kieselgur	Strom, VE- Wasser	Strom, VE-Wasser	Strom, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> kreislaufgeführt, Erdgas, Soda, Kalkstein, Dampf, Kühlwasser	Strom, Extraktionsmittel TBP und D2EHPA kreislaufgeführt, NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> kreislaufgeführt, Erdgas, Frischwasser
Anwendungsbereich [l/h]	> 300	> 300	> 500	> 100	> 40	> 60	> 1000	> 1000

### 10.2.3.2 Solventextraktion

Salpetersäure und Flusssäure können durch eine Flüssig-flüssig-Extraktion aus der verbrauchten Beizlösung zurückgewonnen werden. Als Lösungsmittel wird Tributylphosphat eingesetzt. Durch Zugabe von Schwefelsäure können auch die an Metallionen gebundenen Säureanteile extrahiert werden. Der Rückgewinnungsgrad für Salpetersäure liegt bei 80 - 95 %, für Flusssäure bei 50 - 65 %.

Das schwefelsaure Raffinat kann durch Trennverfahren für Schwefelsäure Beizen behandelt werden oder wird mit Kalkmilch neutralisiert, was allerdings zu großen Schlammengen führt. Ein Flüssig-flüssig-Extraktionsverfahren wurde von Andritz-Ruthner patentiert.<sup>65</sup>

#### 10.2.3.3 Outokumpu-Verfahren

Das Outokumpu-Verfahren ist ein komplexes Regenerationsverfahren, das aus Destillation, Kristallisation, Eindampfung und Fällung besteht. Die erschöpfte Beizlösung wird einem Vakuumverdampfer zugeführt und gemeinsam mit Schwefelsäure destilliert. Die Säuredämpfe werden kondensiert. Die aufkonzentrierte Sulfatlösung kristallisiert. Der größte Teil der Schwefelsäure wird dabei zurückgewonnen. Die Sulfatsalze werden als Hydroxide ausgefällt. Chrom- und Nickelsalze können durch pH-Einstellung getrennt vom Eisen ausgefällt werden. Da der Prozess sehr aufwändig ist, ist die Wirtschaftlichkeit in den meisten Fällen nicht gegeben.

#### 10.2.3.4 Kawasaki-Verfahren

Das Kawasaki-Verfahren besteht aus einer selektiven Eisenabscheidung, Pyrohydrolyse Säurerückgewinnung und Konditionierung des Eisenoxids. Die selektive Eisenabscheidung erfolgt durch Extraktion, die Eisenkomplexe gehen in die Pyrolyse. Die eisenfreie Beizlösung wird ebenfalls einer Extraktion zugeführt, wo unter Zugabe von Salzsäure die übrigen Metalle abgeschieden werden, im Speziellen Nickel und Chrom als Hydroxide. Nachteile des Verfahrens sind die hohen Energiekosten und hohe Investitionskosten.

#### 10.2.3.5 Andere Verfahren für salpetersaure Beizbäder

Kristallisationsverfahren: Schwer lösliche Eisenfluoride fallen durch Kühlkristallisation aus der aufkonzentrierten Lösung aus.

Membranverfahren: Mit bipolaren Membranen ist es möglich, die freien Säuren aus der verbrauchten Beizlösung mittels Elektrodialyse oder Diffusionsdialyse zurückzugewinnen. Danach werden in einer zweiten Stufe die Metallverbindungen als Metallhydroxide mit KOH ausgefällt und abfiltriert. Die Hydroxide können als Rohstoffe weiterverwendet werden. Die Wirtschaftlichkeit solcher Anlagen ist durch die hohen Investitionskosten eingeschränkt.

#### 10.2.4 Andere eisenhaltige Beizbäder

Zum Aufbereiten phosphorsaurer Beizlösungen hat sich das Ionenaustauschverfahren mit Kationentauschern durchgesetzt. Das am Ionentauscher gebundene Eisen wird mit Salz- oder Schwefelsäure eluiert. Der Rückgewinnungsgrad für die Säure beträgt über 80 %.

Verbrauchte Flusssäurebäder können grundsätzlich mit den gleichen Verfahren regeneriert werden, welche für salpeter-/flusssäure Beizbäder beschrieben werden; eine vollständige Regeneration ist z.B. durch Pyrohydrolyse möglich.

---

<sup>65</sup> Patent Nr. 370 449, Andritz-Ruthner Industrieanlagen, Wien, Verfahren zur Aufbereitung verbrauchter Eisenionen enthaltender Behandlungsflüssigkeiten oder Laugungsflüssigkeiten für metallhaltige Werkstoffe oder Erze durch Flüssig-flüssig-Extraktion, 1981

## 10.2.5 Aufbereitung von Beizbädern für Nichteisenmetalle und andere Grundwerkstoffe

## 10.2.6 Basische aluminiumhaltige Beizbäder

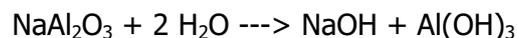
### 10.2.6.1 Allgemeines über aluminiumhaltige Beizbäder

Alkalische Beizen werden hauptsächlich zum Beizen von Aluminium verwendet. Für den Beizerfolg ist es wichtig, den Aluminiumgehalt im Bad weitgehend konstant zu halten. Mit Natronlauge reagiert Aluminium zu Natriumaluminat,  $\text{NaAlO}_2$ , das sehr instabil ist und zu Natriumhydroxid und Aluminiumhydroxid hydrolysiert.

Es ist möglich, basische Aluminiumbeizbäder zu betreiben ohne sie zu regenerieren. Bei hohen Aluminiumkonzentrationen von über 150 g/l Aluminium ist das Beizbad so viskos, dass der Austrag von Aluminium durch Ausschleppung gleich hoch ist, wie das neu gebildete Aluminiumhydroxid. Durch Zugabe von Netzmitteln, Chromat und Gluconat können Beizfehler vermieden werden. Die unendlich lange Standzeit des Beizbades muss aber durch vermehrten Aufwand für die Spülbäder ausgeglichen werden.

### 10.2.6.2 Hydrolyseverfahren

Die Hydrolysereaktion nach der Gleichung



macht sich das Hydrolyse-Verfahren zur Laugenrückgewinnung zu Nutze. Es kommt bei einem Konzentrationsverhältnis von 36 – 50 % Aluminium in der Natronlauge und bei bestimmten Temperaturen zur Bildung von  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , das Kristallin ausfällt und durch Filtration abgetrennt werden kann. Das Hydrolyseverfahren zeichnet sich durch eine hohe Rückgewinnungsrate der Lauge aus, ist von Investitions- und Betriebskosten günstig und technologisch ausgereift.

Aus aluminiumhaltigen alkalischen Beizbädern kann Aluminium auch mittels Zugabe von Kalziumoxid ausgefällt werden. Das erwärmte Bad wird mit CaO versetzt. Beim Abkühlen fällt das Aluminium als  $\text{CaAl}(\text{OH})_5$  aus. Der Schlamm kann in der Aluminiumindustrie verwendet werden. Die Natronlauge wird dem Beizbad wieder zugeführt.

### 10.2.6.3 Membranelektrolyse alkalischer Beizen

Die Membranelektrolyse stellt ein Verfahren zur kontinuierlichen Reinigung in der Oberflächentechnik eingesetzter Elektrolyte dar, welche auf Wanderung von Ionen durch ein angelegtes elektrisches Feld beruht.

In der Regeneration alkalischer Beizen wird eine Kationenaustauschermembran als Trennschicht zwischen der eingesetzten E6- bzw. E0-Beize und einer Reinigungslösung verwendet. Die Membran sichert eine selektive Wanderung der Badinhaltsstoffe, wobei eingesetzte Kationen durch die Membran diffundieren können, während Anionen zurückgehalten werden. Als Reinigungslösung wird VE-Wasser mit geringem Zusatz von Natronlauge verwendet. Die Natronlauge dient der Bildung einer Grundleitfähigkeit. Die

Lösung zwischen Anode und Kationenaustauschermembran wird Anolyt, jene näher zur Kathode Katolyt genannt.

Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung kommt es zu einer erzwungenen Wanderung der Inhaltstoffe der eingesetzten Medien: Auf Seiten des Anolyts kommt es zu einer Bewegung der OH<sup>-</sup>-Ionen der freien Natronlauge zur Anode und zur Bildung von Wasser und Sauerstoff. Die OH<sup>-</sup>-Ionen der verdünnten Natronlauge, Reinigungslösung, können die Membran nicht passieren. Na<sup>+</sup>-Ionen wandern durch die Membran Richtung Kathode und reichern sich dort an. An der Kathode kommt es zur Reduktion von Wasser in Wasserstoff und OH<sup>-</sup>-Ionen.

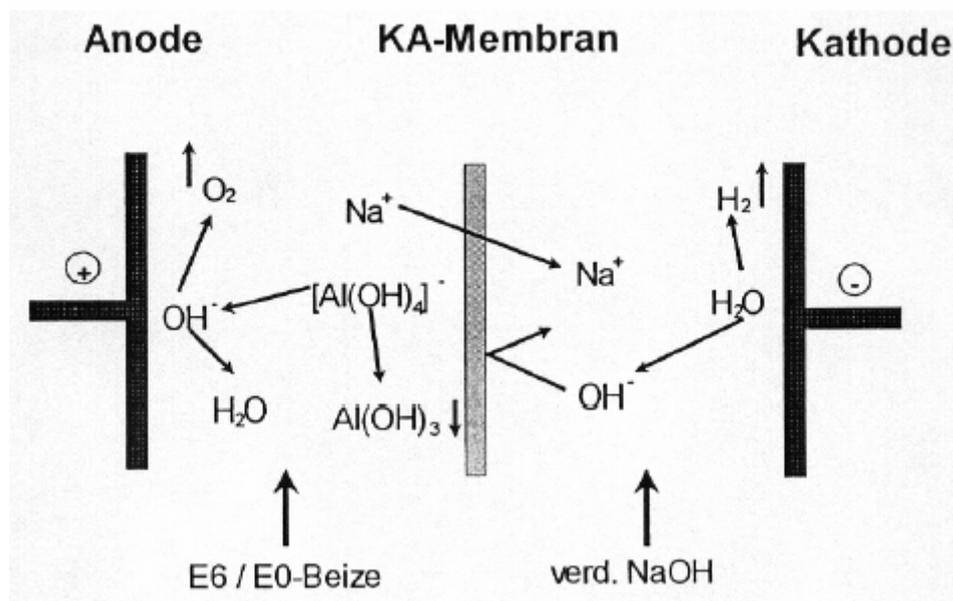


Abbildung 38: Membranelektrolyse alkalischer Beizen aus Kationenaustauschermembranen

Durch den Transport der Natriumionen und die Zersetzung der OH<sup>-</sup>-Ionen im Anolyten kommt es zu einer Verringerung der freien Natronlauge in diesem. Der in der Beize vorhandene Aluminat-Komplex zerfällt durch den Mangel an freier Natronlauge in Aluminiumhydroxid, Natrium und OH<sup>-</sup>-Ionen. Die neu hinzugewonnen Hydroxid-Ionen werden oxidiert, Natrium diffundiert durch die Membran Richtung Kathode und Al(OH)<sup>3</sup> fällt als weißer Feststoff aus. Um einen kontinuierlichen Fluss zu gewährleisten, muss der Feststoff ausgetragen und der Anolyt erneuert bzw. ergänzt werden. Bei Erreichen der gewünschten Konzentration wird die Reinigungslösung abgeführt. Die entstehenden Gase müssen abgesaugt werden.

Durch Dialyse mit Kationenaustauschermembranen ohne Anwendung von Strom kann die Lauge ebenfalls regeneriert werden.

#### 10.2.6.4 Anwendungsbeispiel: Regeneration basischer Eloxalbäder - EPAL-Verfahren<sup>66</sup>

Das EPAL-Verfahren wird in Eloxierbetrieben zur Rückgewinnung von basischer Aluminiumbeize eingesetzt. Das Verfahren geht von einer verdünnten Prozesslösung aus. Man kann somit nicht direkt das Beizbad behandeln, sondern wählt den Umweg über die Regeneration des ersten Spülbades nach der Beize, der E0-Beize. Die E0-Beize wird dazu auf die erforderliche Konzentration verdünnt, zur Abscheidung des Aluminiumhydroxids wird eine Zentrifuge eingesetzt.

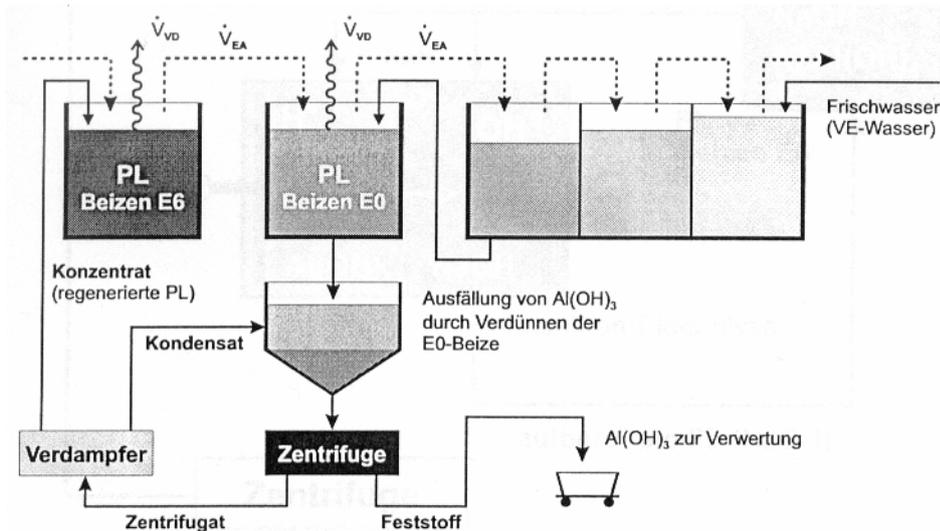


Abbildung 39: EPAL-Verfahren

#### 10.2.7 Saure Aluminiumbeizbäder

Zur Regeneration dieser Bäder können unabhängig von der eingesetzten Säure Retardationsverfahren, Dialyseverfahren, Ionentauscher und für salzsaure Beizen auch Pyrohydrolyse angewendet werden.

### 10.3 Beizbäder für Buntmetalle

In Abbildung 40 ist ein kombiniertes Trennverfahren dargestellt, das es erlaubt, einzelne Buntmetalle aus gemischten Hydroxidschlämmen abzutrennen. Die Verfahrensführung funktioniert prinzipiell mit allen hydroxidischen Schlämmen, die aus einer Beizlösung abgetrennt wurden.

<sup>66</sup> Abschlussbericht: Stoffkreislaufschließung bei abtragenden Verfahren in Prozesslösungen; TV 15; Erprobung und Optimierung neuartiger Peripheriesysteme für das Gleitschleifen und Anodisieren von Werkstücken aus Aluminium, Förderkennzeichen 01 RK 9601/2, 04.2000

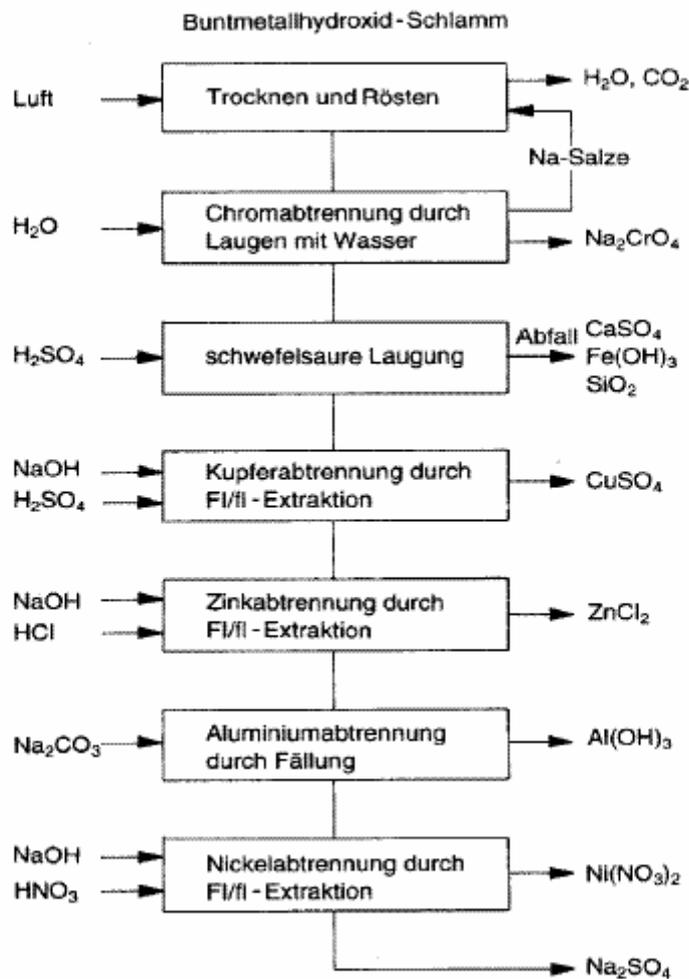


Abbildung 40: Kombination von Trennverfahren zur Rückgewinnung einzelner Metalle aus Buntmetallschlämmen nach GOLDSCHMIDT

## 10.4 Kupferhaltige Beizen

Aus kupferhaltigen, schwefelsauren Beizbädern kann das Kupfer als Sulfat mit 5 Kristallwassern abgetrennt werden. Die Trennung erfolgt durch Kühlkristallisation.

Kupfer kann auch elektrolytisch abgeschieden werden, was vor allem bei reinen schwefelsauren Bädern gemacht wird. Die Wahl der Anode beeinflusst dabei die Gasentwicklung, was zum Mitreißen von Säure führt.

Auch Retardationsverfahren werden für die Aufbereitung von kupferhaltigen Beizen eingesetzt. Das Verfahren wird in schwefelsauren und salpetersauren Beizen verwendet. Die Säurerückgewinnung ist bei über 75 %. Das Verfahren ist wirtschaftlich, da die Investitions- und Betriebskosten gering sind.

Die Hydroxidfällung von Kupfer kann selektiv vorgenommen werden. Allerdings verbleibt das Fällungsmittel im Schlamm und macht damit eine wirtschaftliche Gewinnung des Kupfers aus dem Schlamm für Galvanikbetriebe unwirtschaftlich.

Schwach saure kupferhaltige Lösungen können mittels Zementationsverfahren gereinigt werden. Das Verfahren ist einfach und kostengünstig, verursacht aber eisen- oder zinkhaltige Abwässer, je nach dem, welches Metall zur Zementation verwendet wird.

## 10.5 Chemikalienrecycling in der Leiterplattentechnik

Für die Vorbereitung von Kunststoffen für eine Kupfer-Nickel-Chrom-Beschichtung, wie sie in der Leiterplattenindustrie üblich ist, wird Chromschwefelsäure benutzt. Die Chromschwefelsäure löst die Kautschuk-Komponente Butadien aus der Kunststoffoberfläche. Durch den Beizvorgang werden  $\text{CrO}_3$  und Schwefelsäure verbraucht. Es entsteht  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , das den Beizvorgang stört und entfernt werden muss. Das Chromsulfat wird durch Elektrodialyse entfernt, die Prozesslösung kann durch Säurerückführung aus dem Spülwasserkonzentrat (Konzentration durch Verdampfen) nachgeschärft werden.<sup>67</sup>

Bei der Regeneration von Prozessflüssigkeiten ist besonderer Wert auf die Zusammensetzung zu legen: Benötigt man beispielsweise im Rahmen einer Rückgewinnung zusätzlich chemische Komponenten, die nicht in der Prozessflüssigkeit enthalten sind, besteht die Gefahr, dass dadurch die Rückgewinnung nur eine begrenzte kurze Lösung bringt, weil sie zu Problemen im Produktionsprozess führt. Deshalb sind physikalische Verfahren (Membrantrenntechnik, Elektrolyse, Vakuumverdunstung usw.) besonders geeignet.

Ein weiteres Beispiel in der Leiterplattentechnik stellt die Aufbereitung der Natrium-Persulfat-Beizen dar, die neben Kupfer, Schwefelsäure und unverbrauchte Persulfate aufweisen. Auch hier lässt sich nach Hartmann(1992) elektrolytisch über Rollschicht-Kathodenzellen Persulfat zum Sulfat reduzieren und Kupfer metallisch abscheiden. Die Anode besteht aus silberlegiertem Blei oder platinierter Titan. Die erreichbare Kupferkonzentration wird mit 0,5 g/l angegeben, was vollkommen ausreichend für den nachfolgenden Behandlungsschritt ist, der Stromverbrauch liegt bei 7,5 kWh/kg Cu.

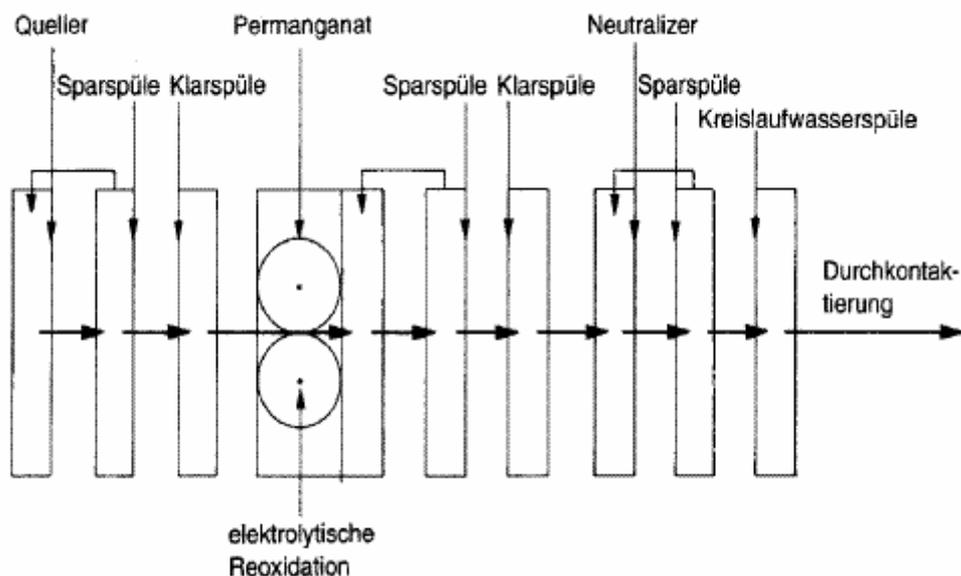


Abbildung 41: Schematischer Aufbau einer Persulfat-Recycling-Anlage  
HARTMANN, 1992

<sup>67</sup>Abschlussbericht für das BMBF-Verbundvorhaben „Umstellung galvanotechnischer Anlagen auf eine stoffverlustminimierte Prozesstechnik bei gleichzeitiger Kostensenkung“, Galvanotechnik Breitungen, Förderkennzeichen 01 RK 9720/0, 2003

Die Sulfat-Reoxidation erfolgt unabhängig in einem zweiten Schritt in einer Gas-Lift-Zelle, in der an senkrechten kanalförmigen Platinelektroden bis zu 60 % Peroxodisulfat gebildet werden. Restkupfer wird in Form kleiner Partikel in einem Phasentrenner abgeschieden. Der an der Katode erzeugte Wasserstoff muss durch ausreichend große Spülluftmengen ausgeblasen werden.

Chromschwefelsaure Beizlösungen, die zur Kunststoffbeize eingesetzt werden, können durch Membranelektrolyse von den Chromionen gereinigt werden.

## 10.6 Aufbereitung chrom(VI)- und cyanidhaltiger Lösungen

6-wertiges Chrom bildet keine Hydroxide und kann daher nicht durch Fällung abgeschieden werden. Solche Lösungen müssen daher einer Vorbehandlung unterzogen werden, die das 6-wertige Chrom in dreiwertiges umwandelt. Das kann durch Schwefeldioxid-, Natriumbisulfit- oder Eisensulfat-Zugabe passieren, die in Wasser stark reduzierend wirken. Der Prozess wird bei pH-Werten zwischen 2 und 3 durchgeführt, über pH 5 ist die Reduktionsrate nur mehr gering. Der Prozess funktioniert bei Umgebungsbedingungen, braucht wenig Energie und ist technologisch ausgereift.

Cyanide müssen durch eine Vorbehandlung aus verbrauchten Lösungen entfernt werden. Abgesehen davon, dass sie sehr giftig sind, bilden sie Komplexe mit Metallen und stören daher die Aufbereitungsprozesse, in denen die Metallsalze gewonnen werden. Dies trifft besonders für die Fällung zu.

Cyanide werden üblicherweise durch alkalische Chlorierung mit Natriumhypochlorit oder Zugabe von Chlorgas zerstört. Der Prozess ist in Abbildung 42 dargestellt.

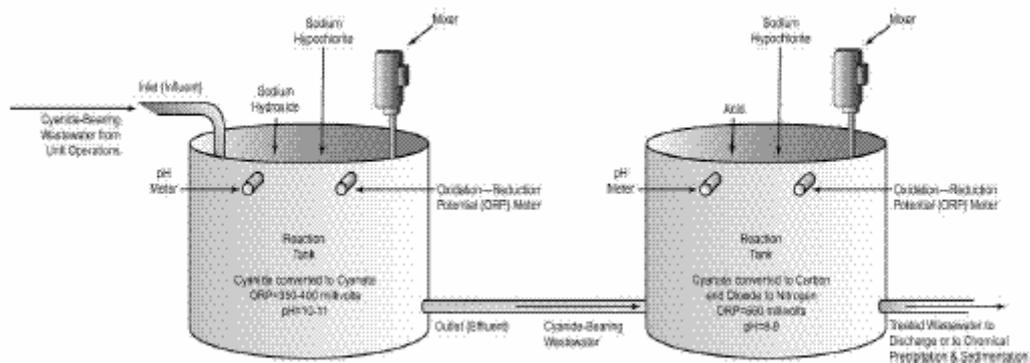
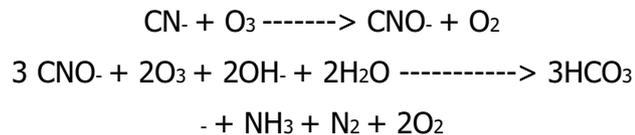


Abbildung 42: Cyanidzerstörung durch alkalische Chlorierung

Das Cyanid wird durch die Chemikalienzugabe oxidiert und zerfällt zu CO<sub>2</sub> und Stickstoff. Der Prozess läuft im basischen Milieu bei pH 10 bis 11 ab. Die Einhaltung des pH-Wertes ist wichtig. Sind organische Stoffe in der Lösung vorhanden, so können chlorierte organische Verbindungen entstehen. Die Technologie ist nicht für Metallcyanid-Komplexe anwendbar.

Eine andere, weniger übliche Methode zur Cyanidentfernung ist die Oxidation mit Ozon. Die Reaktion erfolgt nach den Gleichungen



Und ist limitiert durch den Stofftransport an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit und durch die Temperatur. Auch die Ozonbehandlung wirkt nicht auf Metallcyanid-Komplexe. Durch zusätzliche Behandlung der Lösung mit ultravioletter Bestrahlung können die Komplexe teilweise zerstört werden. Die Ozonbehandlung ist aus Sicherheitsgründen der Chlorbehandlung vorzuziehen, da keine giftigen Chlorverbindungen entstehen können.

Die Anlage besteht aus einem Ozongenerator, einem Gasdiffusionssystem, einem Rührreaktor und einer Abgaskontrolle. Die Investitionskosten sind hoch, da das Ozon vor Ort hergestellt werden muss.

## 10.7 Entfernung von Metallkomplexen

Metallkomplexe stören die konventionellen Fällungsprozesse zur Metallrückgewinnung aus Beizlösungen und anderen galvanischen Bädern. Sie können nicht direkt als Hydroxide ausgefällt werden.

Im Wesentlichen stehen drei Methoden zur Zerstörung/Entfernung von Metallkomplexen zur Verfügung:

- Reduktion auf das elementare Metall (elektrolytische Ablagerung an der Kathode)
- Ausfällung als unlösliche Komponente (als Metallsulfide, Metalldithiocarbamate, und Karbonate) sowie
- Physikalische Abtrennung (durch Ionentauscher und Umkehrosiose, die durch Komplexe nicht gestört werden)

## 10.8 Weitere Regenerationsmethoden für nichteisenhaltige Beizen

- Ausfrieren von Karbonat aus cyanidischen Elektrolyten (Das Ausfrieren ist nicht sinnvoll bei Elektrolyten auf Kaliumbasis und bei Prozessführung, die überschüssige Karbonatbildung ausschließt (z.B. Kühlung, keine Luftzufuhr)
- Regeneration von Kupfer- und Glanznickelelektrolyten über Aktivkohle bzw. Adsorberharze
- Selektive Entfernung von störenden Kationen durch Elektrolyse bei niedrigen Stromdichten

- Abtrennung störender Kationen mittels Ionenaustauscher aus Spülwasserkonzentraten, insbesondere bei Chromelektrolyten, zum Ausgleich der Verdunstungsverluste
- Einsatz von Membrananoden oder unlösliche Anoden zur Kompensation unterschiedlicher elektrischer Wirkungsgrade an Anode und Kathode
- Passivierungen
- Stoffrückführung und Regeneration von Schwarzchromatierungslösungen auf Silberbasis mittels Ionenaustausch
- Bei Blau- und Gelbpassivierungen haben sich Maßnahmen zur Stoffrückführung und Regeneration in der Praxis nicht bewährt.

Elektrodialyse<sup>68</sup> ist vor allem einsetzbar für die Rückgewinnung von Nickel, Kupfer (cyanidisch) und Gold sowie von Chromsäure - meist wird allerdings nicht die Beizsäure direkt, sondern das entsprechende Spülwasser kontinuierlich über die Elektrodialyseanlage geführt - wird in der Praxis kaum angewandt.

## 10.9 Kunststoff-Beizbäder

Um ein gutes Anhaften der Metallschichten auf Kunststoffen zu gewährleisten, muss die Oberfläche gebeizt werden. Dafür kommen  $KMnO_4$  und  $CrO_3$ -Lösungen zum Einsatz. Die  $Mn^{7+}$  und  $Cr_6^{+}$  können auf elektrochemischem Wege zum größten Teil im Kreislauf gehalten werden, sodass die Beizlösung eine sehr lange Standzeit aufweisen. Abbildung 43 zeigt das Schema einer Rückgewinnung von Permanganatbeize.

---

<sup>68</sup> MATERIALIEN ZUR ABFALLWIRTSCHAFT GALVANIK IN RHEINLAND-PFALZ INFORMATIONEN FÜR DEN GALVANIKBETRIEB ZUR Vermeidung und Verwertung von Reststoffen und Abfällen Mainz, 1996

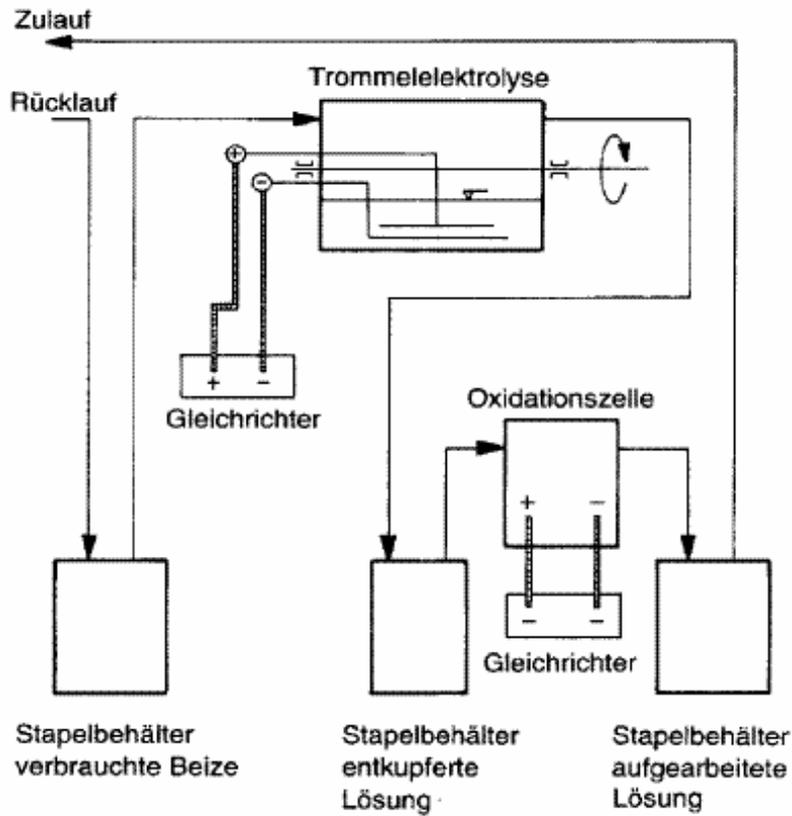


Abbildung 43: Recyclingsystem für den Permanganatprozess nach Hartmann 1992

## 10.10 Übersicht über die Aufbereitung von Beizlösungen

In der Übersichtstabelle „Aufbereitungsverfahren für Beizen“ im Anhang sind alle Methoden zur Aufbereitung und Standzeitverlängerung von Beizlösungen dargestellt.

## 11 Spülen

Das Spülen hat die Aufgabe, die Elektrolytkonzentration im Oberflächenfilm der Ware soweit zu verdünnen, dass die nachfolgenden Prozesse nicht beeinträchtigt werden. Spülprozesse sind so zu gestalten, dass eine ausreichende Spülqualität bei möglichst geringem Frischwasserverbrauch erreicht wird. Um diesem Ziel gerecht zu werden, sollte die erforderliche Spülwassermenge und Qualität einer Berechnung zugänglich gemacht werden, so dass Vorhersagen über das Spülergebnis gemacht und der Spülprozess optimiert werden kann.

Um einen Spülprozess zu charakterisieren, wird ein dimensionsloses Spülkriterium eingeführt. Das Spülkriterium  $R$  ist der Quotient aus der eingeschleppten Wirkstoffkonzentrationen  $c_0$ , also der Badkonzentration, und der nach dem Spülen zu erreichenden Endkonzentration  $c_n$ :

$$R = c_0 / c_n$$

Die folgende Tabelle 24 bietet eine Übersicht über Spülkriterien. Sie wurde von den Autoren dieses Forschungsberichtes aus verschiedenen Publikationen und persönlichen Mitteilungen zusammengetragen.

Tabelle 24: Spülkriterien für verschiedene galvanische Prozesse

Galvanischer Prozess	Geforderte Spülkriterien
Heißentfetten	35 - 100
Elektrolytische Entfettung	100 - 200
Dekapieren, Beizen	100 - 200
Beizen von Aluminium	500 - 1.000
Anodisieren	2.000 - 4.000
Verkupfern, Verzinken, Verzinnen	1.000 - 5.000
Brünieren, Phosphatieren, Chromatieren	2.000 - 5.000
Vernickeln	3.000 - 10.000
Verchromen	10.000 - 100.000
Elektrolytisch Beizen und Polieren	100.000 - 1.000.000

Im Rahmen der Arbeiten in diesem Projekt wurde das Spülkriterium aus den aktuellen Anlagen ermittelt. Es wurde die Säurekonzentration in der letzten bestehenden Spülstufe der Ausgangssituation gemessen und das Spülkriterium gemäß der oben angegebenen Formel berechnet.

## 12 Verwertung von Schlämmen

### 12.1 Allgemeines über die Verwertung von Galvanikschlämmen

Grundsätzlich gilt, dass ein Galvanikschlamm bestimmte Voraussetzungen erfüllen muss, damit er von einem Verwerterbetrieb angenommen wird. Die Anforderungen der Verwerter beziehen sich hierbei zum einen auf den Mindestwertstoffgehalt und zum anderen auf den maximalen Gehalt an Stoffen im Schlamm, die für den jeweiligen Verwertungsprozess störend sind. Als Anhaltspunkt für den Abfallerzeuger werden in diesem Zusammenhang von den Verwertungsbetrieben Anforderungsprofile (siehe Anhang) in Form von Richtwertanalysen für Galvanikschlämme herausgegeben. Durch den Abgleich der Galvanikschlamm- mit der Richtwertanalyse kann der Abfallerzeuger abschätzen, ob für seinen Schlamm prinzipiell die Möglichkeit der Verwertung besteht. Da es sich bei den in der Richtwertanalyse aufgelisteten Konzentrationen für verschiedene Parameter lediglich um Eckwerte handelt, benötigt der Verwerterbetrieb eine Vollanalyse des Schlammes, um letztlich definitiv entscheiden zu können, ob und zu welchen Konditionen die Verwertung möglich ist. Diese Analyse wird von einigen Verwertern kostenlos angeboten.

Die Kosten für die Verwertung sind weit gestreut. Je nach Zusammensetzung und insbesondere in Abhängigkeit von der im Schlamm vorliegenden Metallart und -menge können auf der einen Seite sogar Erlöse für den Schlamm erzielt werden, auf der anderen Seite können aber auch Kosten von bis zu 800 €/t entstehen.

### 12.2 Pyrometallurgische Verwertung von Galvanikschlämmen

In Metallhütten können Galvanikschlämme prinzipiell als Ersatz für natürliche Rohstoffe (Erze) eingesetzt werden. Vor allem bei Hütten neueren Datums ist die Behandlung von Galvanikschlämmen deshalb schon in die Betriebserlaubnis aufgenommen. Für die Metallhütten, die als Galvanikschlammverwerter auftreten, ist die Verwertung meist nur ein Zusatzgeschäft. Das Hauptgeschäft liegt im normalen Betrieb der Hütte mit Metallerzen oder Metallschrott.

Damit ein Schlamm eingesetzt werden kann, muss er einen bestimmten, in der Richtwertanalyse vorgegebenen Mindestwertmetallgehalt aufweisen. Außerdem dürfen die sonstigen im Schlamm vorkommenden Stoffe (z.B. diverse Schwermetalle, Organik, organische Chlorverbindungen, Calcium) den normalen Betrieb der Hütte nicht stören. Die von den Hütten veröffentlichten Richtwerte für die jeweiligen Störstoffe lassen einen Spielraum zu, da der Schlamm zur Einhaltung dieser Werte in der Regel mit anderem Material verschnitten wird. Je höher der Störstoffgehalt und je niedriger der Wertmetallgehalt im Schlamm ist, desto mehr muss der Abfallerzeuger für die Verwertung bezahlen. Übersteigt der Störstoffgehalt eine von der Metallhütte nicht mehr akzeptierte Grenze, wird die Verwertung abgelehnt.

Neben der hüttentechnischen Verarbeitung von Galvanikschlämmen gibt es weitere pyrometallurgische Verfahren, wie das Wälzrohr- oder Plasma-Schmelz-Verfahren, die sich jedoch grundlegend von der hüttentechnischen Schlammverwertung unterscheiden.

In Abbildung 44 ist das Verfahrensprinzip der pyrometallurgischen Verwertung dargestellt. In dem abgebildeten Prozess werden die Galvanikschlämme zusammen mit „natürlichem“ Einsatzmaterial verwertet. Die Bestandteile des Galvanikschlammes verlassen den Prozess in Form von Metallen, als Schlacke sowie in Form von gasförmigen Emissionen.

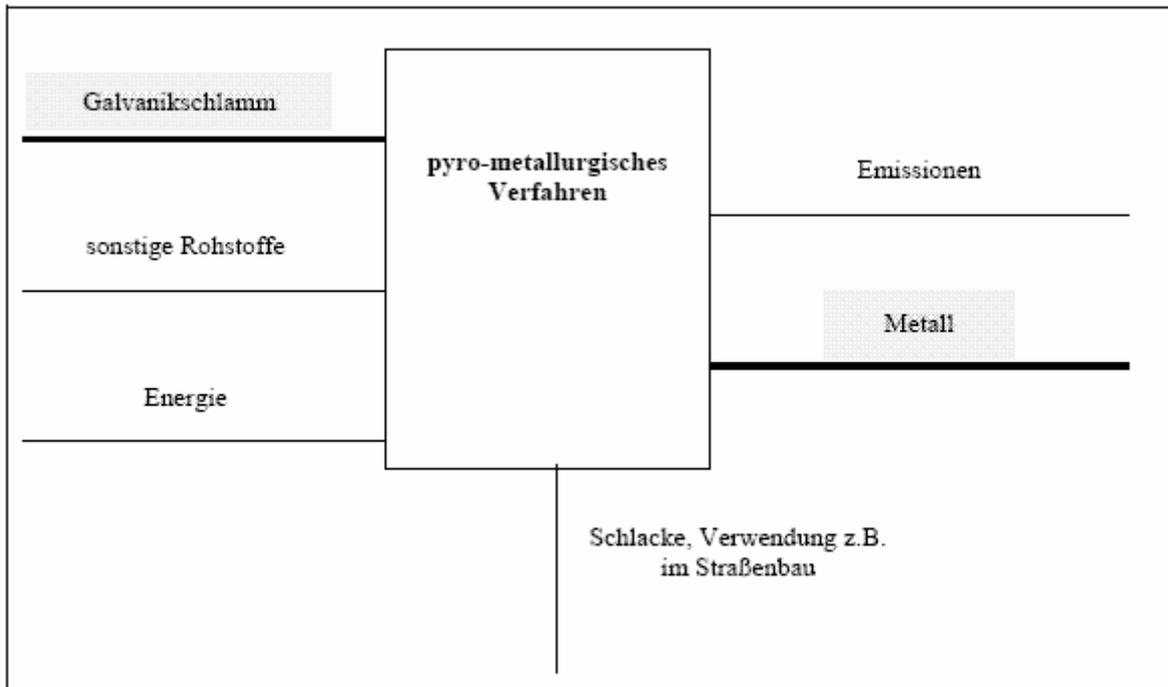


Abbildung 44: Verfahrensprinzip der pyrometallurgischen Verwertung von Galvanikschlämme

### 12.3 Hydrometallurgische Verwertung von Galvanikschlämme

Bei der hydrometallurgischen Aufbereitung erfolgt die Rückgewinnung der Metalle aus den Galvanikschlämme über ein nasschemisches Verfahren. Im Gegensatz zu den pyrometallurgischen Verfahren wurden diese speziell für die Aufarbeitung von Sekundärrohstoffen entwickelt, sind jedoch in den meisten Fällen nicht über die Erprobung im Labormaßstab hinausgekommen.

Zu diesen hydrometallurgischen Verfahren zählen der Goldschmidt-Prozess, der MAR-Prozess, der TNO-Prozess sowie das Verfahren des ZVSMM. Allen Verfahren gemeinsam ist die selektive Rücklösung der im Schlamm vorliegenden schwerlöslichen Schwermetallverbindungen. Die Metalle werden entweder durch Extraktion, selektive Fällung oder Elektrolyse zurückgewonnen. Daneben besteht grundsätzlich das Problem, dass Chrom schon in geringen Mengen (im Bereich von 1 %) den Prozess erheblich stört und damit undurchführbar macht.

In Abbildung 45 ist das Verwertungsprinzip eines solchen hydrometallurgischen Verfahrens dargestellt. Da bei dieser Form der Behandlung aus einem Schlamm verschiedene Metalle gezielt abgeschieden werden können, ist hier prinzipiell auch die Verwertung von Mischmetallschlämme möglich. Allerdings sind die nasschemischen Verfahren aus ökologischer Sicht kritisch zu betrachten, da hier mit einer erheblichen Menge an Behandlungschemikalien gearbeitet wird und zum Teil mehr Rückstände anfallen als beseitigt werden.

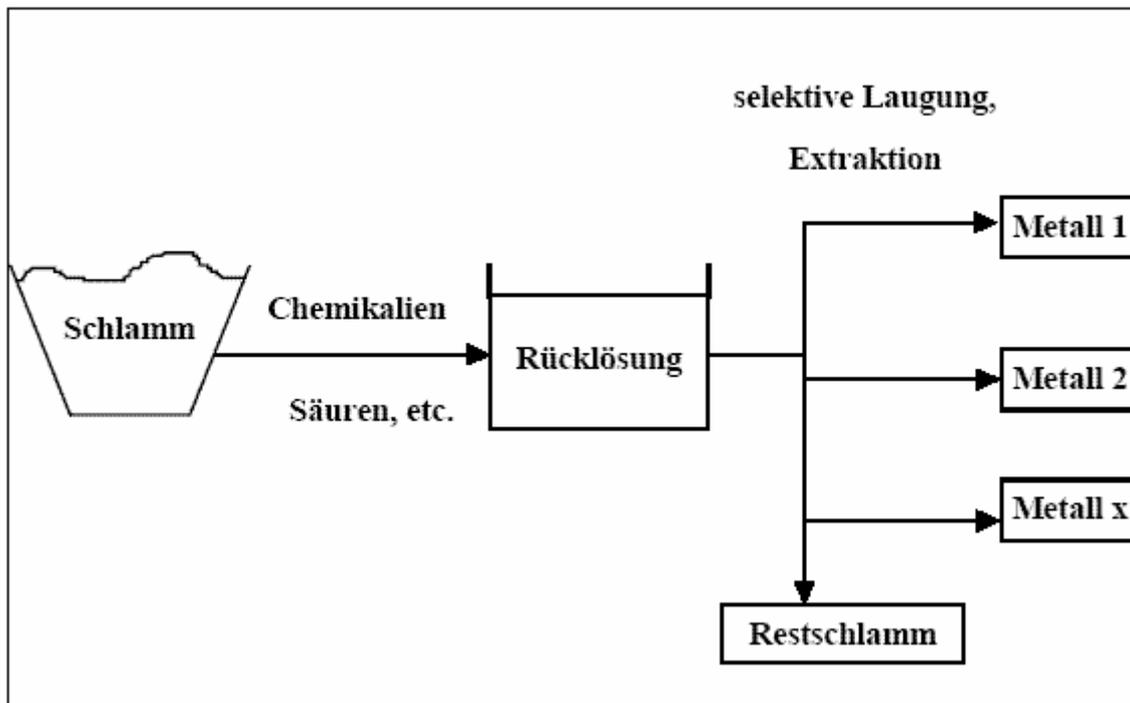


Abbildung 45: Verfahrensprinzip der hydrometallurgischen Verwertung von Galvanikschlämmen

## 13 Modellbildung

### 13.1 Das QUICK-Rechenprogramm zur Ermittlung der Spülwassermenge

Wie auch schon im Vorgängerprojekt ZERMEG I ist auch bei diesem Projekt, ZERMEG II, die computerbasierte Modellierung ein wichtiges Werkzeug bei der Suche nach möglichen Optimierungen in bestehenden Anlagen.

Das QUICK-Programm wird zur schnellen Abschätzung des Spülwasserbedarfs weiter unverändert verwendet. Für das QUICK-Programm wurde eine neue Oberfläche programmiert, die die Bedienung vereinfachen soll. Außerdem ermöglicht das QUICK Programm jetzt den direkten Vergleich zweier Spülsysteme. Die mathematischen und theoretischen Grundlagen des QUICK-Programms sind dieselben geblieben. Im Folgenden nun ein kurzer Überblick über das Neue im QUICK-Programm und eine Zusammenfassung der Ein- und Ausgabeparameter.

Das QUICK-Programm berechnet die theoretisch minimale Spülwassermenge, die zum Erreichen des für den nächsten Bearbeitungsschritt notwendigen Spülkriteriums notwendig ist. Es wird in dieser Schnellberechnung keine Rücksicht auf die im Prozess verwendeten Chemikalien genommen, es werden nur die Zu- und Abwassermenge berechnet. Berechnet werden diese Wassermengen für einen Prozessschritt bestehend aus einem Prozessbad, gefolgt von einem Spülsystem aus entweder Standspüle, Kaskadenspüle, Sprühspüle oder einer Kombination dieser Spülen, also z.B. einem Prozessbad gefolgt von einer Standspüle, gefolgt von einer Kaskadenspüle. In einem zweiten Arbeitsblatt kann ein zweites Spülsystem berechnet werden. Im dritten Arbeitsblatt werden die beiden Spülsysteme verglichen.

Folgende Eingaben sind notwendig:

- Durchsatz der Anlage in  $m^2/h$
- Oberflächenbeschaffenheit der Werkstücke (glatt, rau, schöpfend)
- Spülsystem: zur Auswahl der Spülsysteme stehen eine Standspüle, eine Kaskadenspüle, eine Sprühspüle oder eine beliebige Kombination derselben.
- Volumen: zur Berechnung der Verwurfmengen
- Oberfläche, Temperatur, Absauggeschwindigkeit und Zeit, die die Bäder in der Stunde abgedeckt sind: Berechnung der Verdunstung
- Spülkriterium aller Spülstufen zusammen
- Spülkriterium für die Standspüle alleine
- Anzahl der Spülkaskaden bei der Kaskadenspülung. Eine halbe Spülstufe entspricht dabei in etwa einem Sprühkranz über einer Kaskadenspüle
- Lebensdauer des Prozessbades: geht direkt in die Abwassermenge als kontinuierlich gerechneter Verwurf

Folgende Parameter werden ausgegeben:

- Wasser zu den Spülen
- Wasserzufuhr für den Ausgleich der Verdunstung
- Abwassermenge insgesamt
- Abwassermenge von den Spülen
- Abwassermenge durch den Badverwurf von Standspüle und Prozessbad

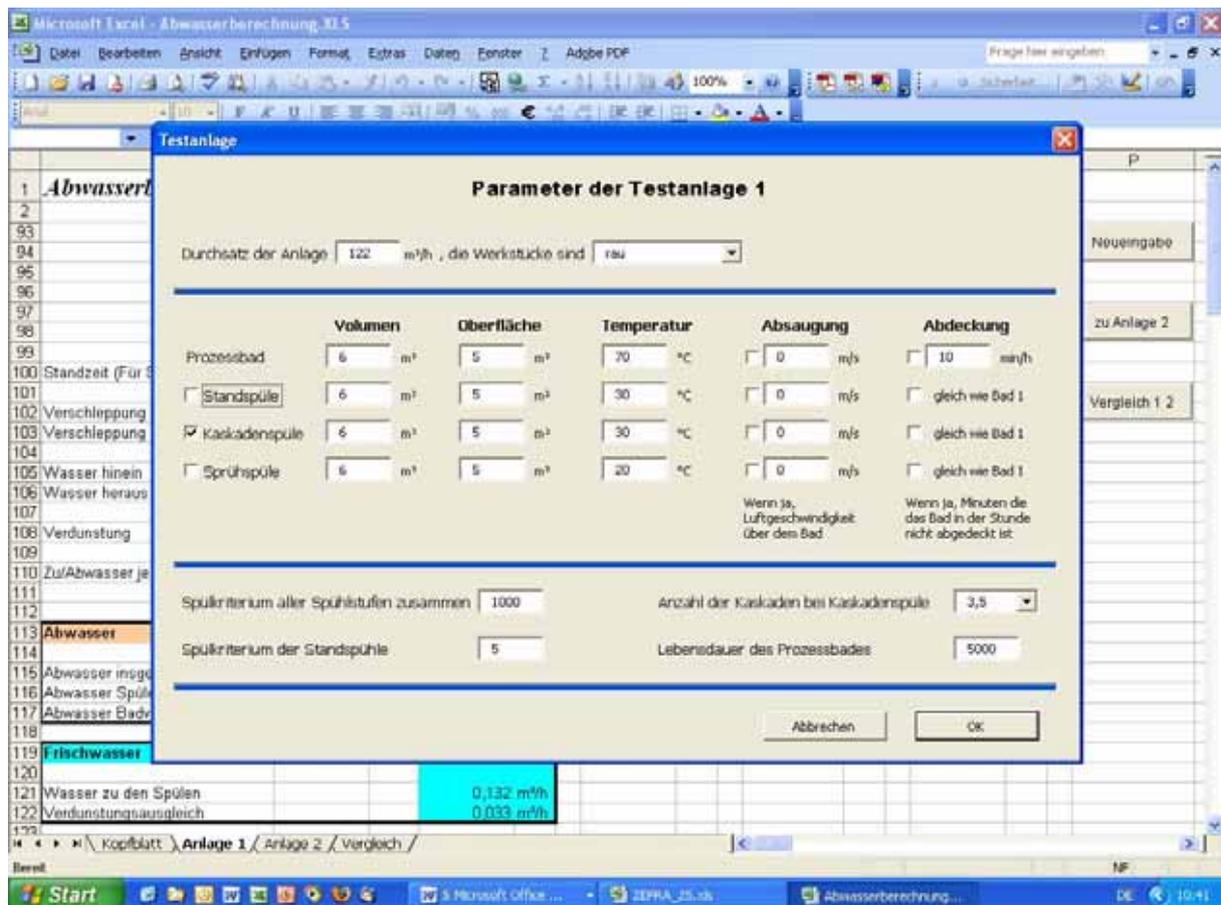


Abbildung 46: Eingabemaske für das QUICK-Programm

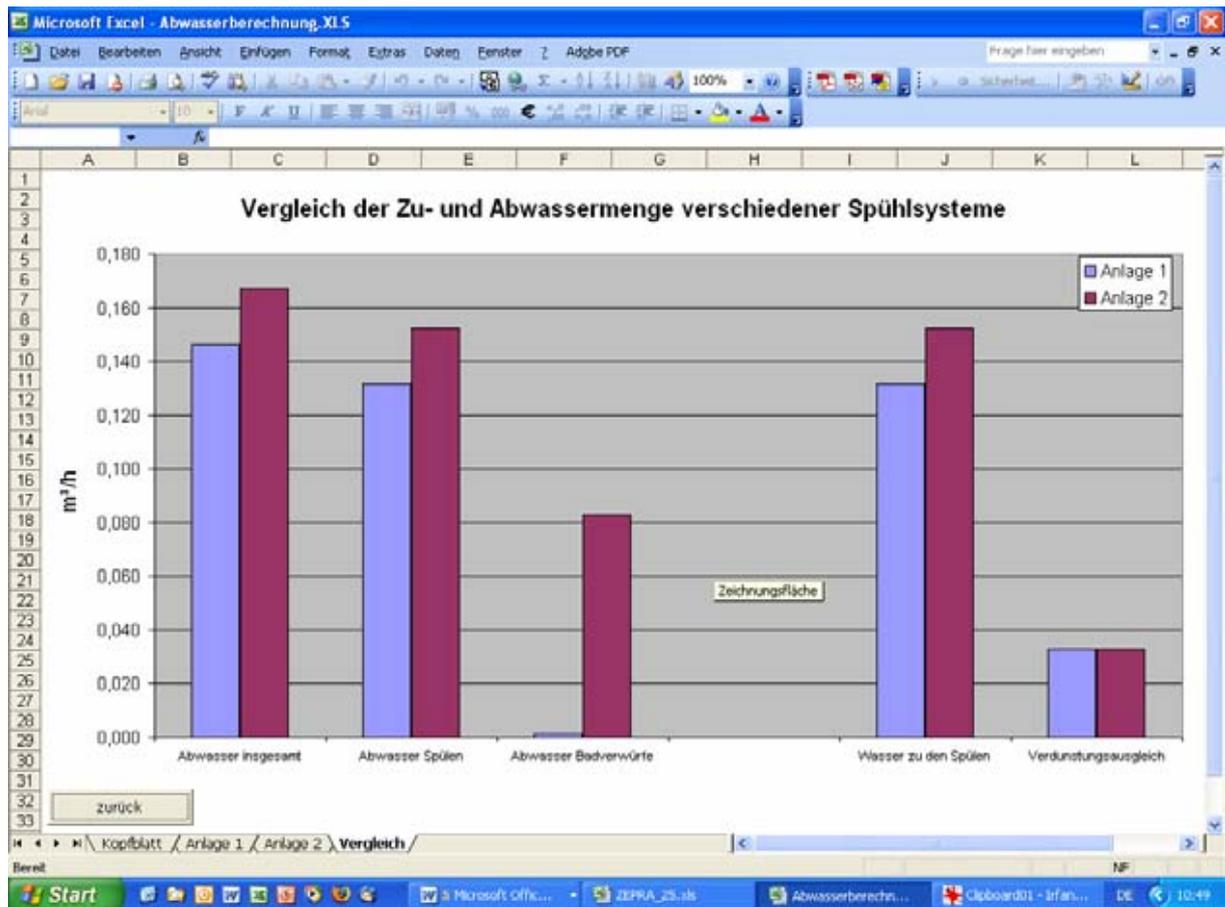


Abbildung 47: Vergleich zweier Spülsysteme: hier wird eine 3,5-stufige Kaskade (Anlage 1) mit einer 2,5-stufigen Kaskade nach einer Standspüle (Anlage 2) verglichen.

## 13.2 Das Programm ZEPRA

### 13.2.1 Die Weiterentwicklung von ZEPRA

Das Programm ZEPRA<sup>69</sup> aus ZERMEG I ist die Basis für die Berechnungen in diesem Projekt, es wurden allerdings neue Module hinzugefügt, die speziell auf die in ZERMEG II untersuchte Problematik angepasst wurden. Zum besseren Verständnis der folgenden Ausführungen zeigt die folgende Grafik den prinzipiellen Ablauf des Programms ZEPRA (Abbildung 48).

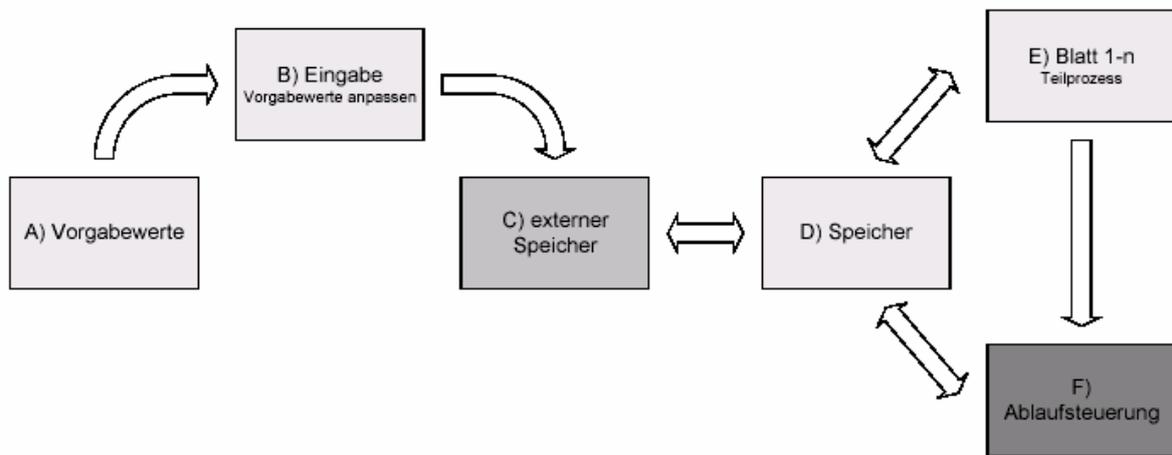


Abbildung 48: Programmablaufschemata von ZEPRA

Im folgenden werden die einzelnen Programmteile im Detail erläutert:

### 13.2.2 Vorgabewerte

Nach Aufrufen des Excelarbeitsblattes, das einen beliebigen Namen haben kann, werden Vorgabewerte eingelesen. Bei diesen Vorgabewerten handelt es sich um typische Baddaten der im Programm zur Verfügung stehenden Badtypen. Diese Baddaten sind:

- Abmessung
- Temperatur
- Verweilzeit
- Beheizt, gekühlt
- Abgedeckt
- Bei jedem Durchlauf verwendet
- Galvanobad (elektrische/chemische Prozesse)
- Spülkriterium (wird nur bei Spülen verwendet)
- Verschleppung pro m<sup>2</sup> aus diesem Bad
- Konzentration von bis zu 13 Komponenten

<sup>69</sup> Fresner, J. et al., Zermeg – Zero Emission Retrofitting Method for Existing Galvanizing Plants, Schriftenreihe des BMVIT, 2004  
ZERMEG - Ein Projekt der Fabrik der Zukunft gefördert von BMVIT und FFF  
Endbericht ZERMEG II

Weitere Parameter, die zu diesem Zeitpunkt mit Vorgabewerten belegt werden, sind Daten zum Arbeitsablauf (Arbeitsstunden pro Tag, Durchsatz der betrachteten Anlage, ...) und die Materialzusammensetzung der Werkstücke (Zusammensetzung, spezifische Oberfläche, Verschmutzung der Rohware, ...).

Alle diese Daten sind von der betrachteten Anlage abhängig. Aus den in ZERMEG I und ZERMEG II gewonnenen Erkenntnissen gibt es 3 Gruppen von Baddaten und Materialdaten, in späteren Fallstudien/Projekten ist eine Erweiterung dieser Gruppen vorgesehen (z.B. auf Leiterplattenherstellung). Diese drei Gruppen sind:

- Eloxal, Material: Aluminium (Verwendet z.B. bei Eloxal Heuberger)
- Galvanik, Material: Kupfer (Rotoform)
- Eisenarbeiten, Material: Eisen (Mosdorfer, Pengg)

Ist geplant, mehrere Varianten einer Anlage durchzurechnen, so ist es sinnvoll, die entsprechenden Daten bereits in das Tabellenblatt Vorgabewerte einzutragen. So stehen beim Laden bereits die notwendigen Daten zur Verfügung und die Varianten können schneller durchgespielt werden.

Nach dem Laden der Vorgabewerte wird der Anwender gefragt, ob die aktuelle Variante mit alten Daten, die gespeichert sein müssen, oder mit neuen Daten durchgerechnet wird. Außerdem besteht die Möglichkeit, ein externes Speicherfile anzulegen. In diesem externen Speicherfile werden die Zwischenergebnisse, d.h. alle Bad und Stromdaten, nach jedem Durchlauf gespeichert.

### 13.2.3 Eingabe

Im ersten Eingabeblatt können allgemeine Daten zur Firma eingetragen werden. In den folgenden drei Blättern besteht die Möglichkeit, die Vorgabewerte für den entsprechenden Durchlauf anzupassen. Neben den Baddaten können hier auch Trennoperationen eingegeben werden. Diese sind zum jetzigen Stand des Programms so definiert, dass für jede Chemikalienkomponente ein Rückhalteprozentsatz angegeben werden kann. Hier wird auch die Reihenfolge der Bäder definiert.

### 13.2.4 Externes Speicherfile und interner Speicher

Wurde ein externes Speicherfile definiert, so wird dieses jetzt angelegt. Der Namen ergibt sich aus den ersten vier Buchstaben des Hauptfiles und dem aktuellen Datum. Alle Daten werden auch im Hauptfile gespeichert, gehen aber z.B. bei einem Programmabsturz verloren.

Mit den zu diesem Zeitpunkt vorhandenen Daten liegt die simulierte Anlage in der Grundkonfiguration vor. Jedes Bad hat die Parameter und Konzentrationen, die durch die Vorgabewerte definiert bzw. in den Eingabeblättern angepasst wurden. Die Bäder werden vom Material grundsätzlich in angegebener Reihenfolge durchlaufen. Die Lage der Trennoperationen und die Zusammensetzung der Ströme ist noch nicht definiert.

### 13.2.5 Excel-Arbeitsblätter

Nun startet der erste Durchlauf des Programms. Für jedes Bad und jede Trennoperation wird eine durch den Badtyp (Entfettung, Spüle,...) bzw. den Trennoperationstyp vorgegebene Schablone verwendet und für jedes Bad bzw. Trennoperation ein eigenes Excel Arbeitsblatt angelegt. Es werden zuerst die Bäder und dann die Trennoperatoren behandelt. In diesen Schablonen sind die eigentlichen mathematischen Modelle abgelegt, die später im Bericht noch genauer betrachtet werden. Beim ersten Durchlauf werden hier (siehe Abbildung 49) die Ströme definiert. Rein programmtechnisch werden die Trennoperatoren wie Bäder behandelt, nur findet durch die Trennoperatoren kein Materialtransport statt. Über die Recyclingströme können die Trennoperatoren angefahren werden.

The screenshot shows a software window titled "Spüle Standard". At the top right, there are checkboxes for "Verdunstung Aus" (unchecked) and "NEIN" (checked). The main area is divided into several sections:

- Left side: "Material Ein" (checked JA, unchecked NEIN), "Wasser Ein" (checked JA, unchecked NEIN), "Recycling Ein" (unchecked JA, checked NEIN), "Von Badnummer" (empty text box), "Verschleppung Ein" (checked JA, unchecked NEIN).
- Center (highlighted in yellow): "Baddaten" section with input fields: "Spülzeit [min]" (15), "Verschleppung Aus [kg/m2]" (0,15), "Badtemperatur [°C]" (30), "Spülkriterium" (1000), "Stufen" (3,5).
- Right side: "Material Aus" (checked JA, unchecked NEIN), "Wasser Aus" (checked JA, unchecked NEIN), "% WasserAus zu Recycling Aus" (1), "Recycling Aus" (unchecked JA, checked NEIN), "Zu Badnummer" (empty text box), "Verschleppung Aus" (checked JA, unchecked NEIN).
- Bottom right: "Schlamm Aus" (unchecked JA, checked NEIN).
- Bottom: "Abbrechen" and "Übernehmen" buttons.

Abbildung 49: Eingabeformular für ein Bad in ZEPRA

### 13.2.6 Ablaufsteuerung

Nach dem ersten Durchgang sind nun die Bäder und die Lage der Trennoperatoren definiert. Ein Durchgang entspricht dabei dem Weg einer Charge Material, z.B. eine Rolle Draht, durch die Anlage, die Bäder werden sequentiell angefahren.

Im ersten Bad findet je nach Badtyp eine chemischen/physikalische Reaktion zwischen den Eingangsströmen und eventuell dem Material statt. Das (veränderte) Material ist das Material für das nächste Bad, die Ausgangsströme die Eingangsströme für das nächste Bad. Nach einem Durchgang entspricht der Zustand der Anlage den Veränderungen, die eine Charge Material bewirkt hat. Recyclingströme sind nach dem ersten Durchgang noch nicht eindeutig definiert (es sei denn sie wurden per Hand eingetragen), erst nach einigen Durchgängen

ergibt sich ein realistischer Wert dann, wenn die Anlage einen quasi stationären Zustand erreicht hat. Standzeiten von Bädern ergeben sich nach dieser Berechnungsmethode als Anzahl von Chargen. Die Verweilzeit einer Charge wird vom Anlagenbetreiber genannt, kinetische Modelle finden zu diesem Zeitpunkt keine Anwendung.

Nach jedem Durchgang werden die Bad- und Stromdaten gespeichert. Diese gespeicherten Werte bilden dann die Grundlage für einen weiteren Durchgang.

## 13.2.7 Mathematische Modellierung

### 13.2.7.1 Grundlagen der Modellierung von ZEPRA

Jedes Bad und jede Trennoperation werden, wie auch schon im Endbericht ZERMEG beschrieben, als eine in sich geschlossene Einheit betrachtet. Die Schnittstellen zu anderen Einheiten bzw. zur „Außenwelt“ bilden die Ströme. Die chemisch/physikalischen Vorgänge in einer solchen Einheit und wie dadurch die Stromdaten verändert werden, ist für andere Einheiten nicht von belang, dies ist das sogenannte „Blackbox Prinzip“. (siehe dazu auch Abbildung 50)

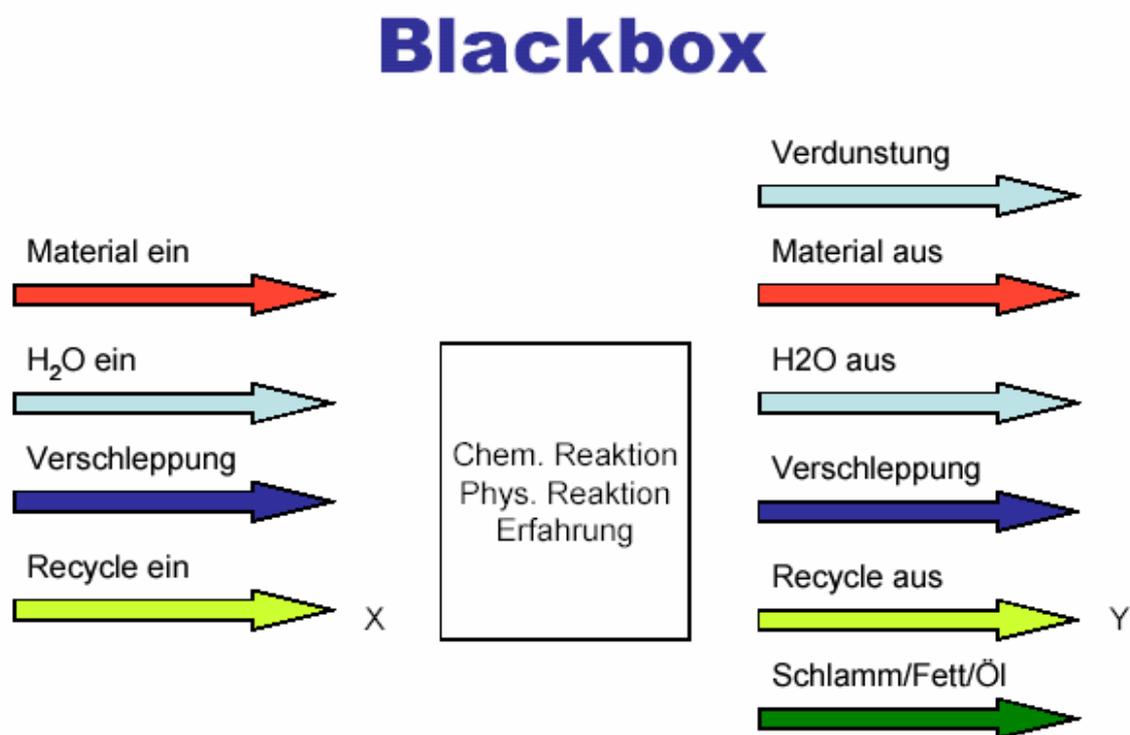


Abbildung 50: Anwendung des „Blackbox-Prinzipes“ zur Modellierung in ZEPRA

Für jeden Badtyp gibt es eine Schablone, ein Template, in dem die Vorgänge in der Blackbox definiert werden. Dies ist programmtechnisch ein Excel-Arbeitsblatt mit dazugehörigen Makros in VBA. Für jeden Badtyp und für jede Trennoperation muss eine solche Vorlage definiert sein. Für jedes Vorkommen eines Badtyps in einer Anlage wird eine Kopie der entsprechenden Vorlage angelegt.

Hat eine Anlage also z.B. drei Spülen, so wird die Vorlage „Spüle“ dreimal an die entsprechende Reihenfolge im Materialflussschema kopiert. Die Unterscheidung erfolgt durch die eindeutige Nummer der Kopie, das mathematische Innenleben bleibt gleich, die Zusammensetzung der Eingangsströme zusammen mit den Rechenregeln für Spülen ergibt die Zusammensetzung der Ausgangsströme.

Diese Vorgangsweise erlaubt es relativ einfach, weitere Bäder bzw. Trennoperatoren dem Programm hinzuzufügen. Für jedes zusätzliche Element wird eine Schablone programmiert, in der die Berechnung der Ausgangsströme aus den Eingangsströmen und sonstiger allgemeiner Parameter (z.B. Lufttemperatur über dem Bad,...) erfolgt. Eine solche Schablone bestimmt einen neuen Typ, der dem Programm bekannt gegeben wird.

Diese Art der Programmierung erlaubt es auch, neue Berechnungsmodelle durch eine Neuprogrammierung einer bestehenden Schablone einzuführen. Gerade bei forschungsintensiven Projekten wie ZERMEG I und II können so neue Erkenntnisse schnell in das bestehende Modell integriert werden, ohne dass die anderen bestehenden Teile in Mitleidenschaft gezogen werden.

Das eigentliche Problem besteht aber in der Auswahl der geeigneten Berechnungsmethode. Bei der Vielzahl der in der Galvanik verwendeten Bäder gibt es nur für einen Teil exakte wissenschaftliche Modelle, bei der Mehrzahl gibt es empirische und semiempirische Daten.

Aber auch bei der Kenntnis der exakten wissenschaftlichen Zusammenhänge ist Vorsicht angebracht, da die Situation in realen Betrieben von Laborverhältnissen unter Umständen stark abweicht und insbesondere bei Lohnbetrieben, d.h. Betriebe die nicht ausschließlich ihre eigene Ware in der Galvanik verarbeiten, die Zusammensetzung des Materials stark schwankt und dem Betreiber der Anlage die Zusammensetzung unter Umständen auch nicht genau bekannt ist.

Im Folgenden einige Beispiele für Berechnungen, die bei allen Becken zutreffen können:

- Verdunstung
- Verschleppung
- Spülen
- Beizen
- Entfettung
- Spezialbäder

### 13.2.7.2 Verdunstung

Probleme:

- Stark temperaturabhängig
- Abhängig von Luftgeschwindigkeit über den Becken (Absaugung bei gesundheitsgefährdenden Stoffen)
- Betrifft alle offenen, nicht abgedeckten Becken

Berechnung:

- Es wird ein semiempirisches Modell aus in Galvanikanlagen gemessenen Werten<sup>70</sup> verwendet. Eine exakte Berechnung ist aufgrund unterschiedlicher Konzentrationen und an der Oberfläche schwimmenden Bestandteilen (Öle, Verpackungsreste, ...) schwierig, das semiempirisches Modell liefert die besseren Werte.

### 13.2.7.3 Verschleppung

Probleme:

- Stark von der Oberflächenstruktur und Formgebung des Materials abhängig
- Stark von der Viskosität des Badinhaltes abhängig
- In das nächste Bad eingeschleppte Menge hängt auch von Umgebungstemperatur und Wegzeit ab
- Literaturwerte gelten meist nur für glatte, unstrukturierte Bleche

Berechnung:

- Empirische Daten des Anlagenbetreibers und der Projektpartner, diese berücksichtigen auch Wegzeit und Temperatur
- die Badviskosität wird durch die Angabe einer Normverschleppung bei jedem Bad berücksichtigt
- Abweichende Formgebung des Materials wird durch Faktoren berücksichtigt

### 13.2.7.4 Spülen

Probleme:

- Spülkriterium muss vom Anlagenbetreiber aufgrund seiner Qualitäts- und Standzeiterfordernisse vorgegeben werden.
- Oberflächeneffekte bei hohem Konzentrationsunterschied zwischen Flüssigschicht am Material und Spülwasser
- Konzentrationsgradient im Spülbecken
- Für die Berechnung der minimalen Spülzeit gibt es kein wissenschaftlich anerkanntes Verfahren

Berechnung:

- Bei genügend langer Spülzeit und Bewegung des Spülmediums treten Oberflächeneffekte und das Gradientenproblem in den Hintergrund.
- Das Spülkriterium ist unter obigen Bedingungen ein reiner Verdünnungsfaktor, um den das Prozessmedium des vorhergehenden Bades verdünnt werden muss, um die Qualität

---

<sup>70</sup> "Beheizen und Kühlen von wässrigen Lösungen in der Ätz-, Beiz- und Galvanotechnik" G. Mazurczak, W. Schauer, K. Frischmann

und die Standzeit des nachfolgenden Bades durch die Verschleppung nicht zu gefährden. Für diese Berechnung gibt es exakte Modelle<sup>71/72/73</sup>, die im Modell implementiert sind

- Ein Template für alle Spülmodelle

#### 13.2.7.5 Beizen

Probleme:

- Das Beizen sorgt für eine einheitliche und korrosionsfreie Oberfläche der Werkstücke
- Bei Legierungen werden die Legierungsbestandteile von der Beize unterschiedlich angegriffen
- Beizleistung von Temperatur und Konzentration abhängig, siehe Kapitel 7

Berechnung:

- Empirischer Beizabtrag, der unterschiedliche Abtrag der Legierungsmetalle wird nicht berücksichtigt

#### 13.2.7.6 Entfetten

Aufgrund der Komplexität der Vorgänge im Entfettungsbad wird hier nur angenommen, dass die Entfettung als solche funktioniert und die Öle und Fette im Entfettungsbad bleiben.

#### 13.2.7.7 Spezialbäder

Im Rahmen des Projektes wurden nur Bäder untersucht, die in den Fallstudien vorgekommen sind. Weitere Spezialbäder können in weiterführenden Projekten hinzugefügt werden.

### 13.2.8 Ergebnisse mit ZEPRA

Die Berechnungen stimmen im Rahmen der Erfahrungswerte und der Literatur für Verdunstung, Spülen und Beizen bei allen untersuchten Firmen hinreichend genau mit den Messungen und Beobachtungen überein. Das Programm ZEPRA wurde bei den Fallstudien für theoretische Berechnungen herangezogen.

---

<sup>71</sup> "Spray Rinsing", J. Mohler, Metal Finishing, January 1975

<sup>72</sup> "Spülen Qualitätssicherung und Umweltschutz", L. Winkler, Galvanotechnik, Umwelttechnik 85 (1994) 9

<sup>73</sup> Umwelttechnik Kapitel 4: Das Basis-Spülmodell, Galvanotechnik 85, 10, 1994

## 14 Die Bewertung galvanischer Prozesse mit ZERMEG-Grid

### 14.1 Relevante Gesetze und Verordnungen in Österreich

Folgende gesetzliche Rahmenbedingungen sind bei der Gestaltung von galvanischen Anlagen zur Zeit in Österreich zu berücksichtigen.

In Österreich ist neben der allgemeinen Abwasseremissionsverordnung und der Abwasseremissionsverordnung für Kühlwasser in erster Linie die 44. Verordnung AEV Oberflächenbehandlung<sup>74</sup> maßgeblich. Sie gilt für Abwässer aus Betrieben oder Anlagen, die galvanisieren, beizen, anodisieren, feuerverzinken, Leiterplatten herstellen, emaillieren, lackieren etc. Unter Ziffer 5 wird definiert, dass folgende Maßnahmen als Stand der Vermeidungsrückhalte- und Reinigungstechnik jedenfalls in Betracht gezogen werden sollen, wenn eine Anlage genehmigt wird:

- Einsatz von Verfahren zur sortenreinen Rückgewinnung von Roh-, Arbeits- oder Hilfsstoffen aus Prozessbädern oder Spülwässern, z. B. Dialyse oder Elektrodialyse für Nickel, Eindampfung oder Verdunstung für Glanz- oder Hartchrom, Fällung für Zink
- Die Behandlung von Prozessbädern mittels geeigneter Verfahren, wie Membranfiltration, Ionentausch, Elektrolyse, chemischen Verfahren, zur weitest gehenden Verlängerung der Standzeit
- Die Rückhaltung von Badinhaltsstoffen mit verschleppungsarmen Warentransportmethoden
- Spritzschutzoptimierte Badzusammensetzung
- Mehrfachnutzung von Spülwässern mittels geeigneter Verfahren
- Kaskadenspülung, Spritzspülung, Kreislaufführung mittels Ionentauschern
- Rückgewinnung bzw. Rückführung dafür geeigneter Badinhaltsstoffe aus Spülbädern in die Prozessbäder
- Weitest gehende Einschränkung des Einsatzes von Polyaminocarbonsäure und deren Salzen
- Rückgewinnung von EDTA und ihren Salzen aus chemischen Kupferbädern und Spülwässern
- Soweit als möglich gesonderte Erfassung und Behandlung von komplexbildnerhaltigen und komplexbildnerfreien Prozessbädern und Spülwässern zwecks Verhinderung der Bildung von schwer zerstörbaren Schwermetallkomplexen
- Weitest gehender Verzicht auf den Einsatz von Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffen mit wassergefährdenden Eigenschaften
- Beachten der öko-toxikologischen Angaben in den Sicherheitsdatenblättern der eingesetzten Stoffe
- Einsatz von organischen Roh-, Arbeits- und Hilfsstoffen, insbesondere Komplexbildnern, die eine Gesamtabbaubarkeit durch aerobe Mikroorganismen in einem wässrigen Milieu von größer als 80 % nach einer Testdauer von 28 Tagen aufweisen (ÖNORM EN ISO 7827)

---

<sup>74</sup> 44. Verordnung AEV Oberflächenbehandlung (44. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Behandlung von metallischen Oberflächen – AEV Oberflächenbehandlung)

- Bevorzugter Einsatz physikalischer oder physikalisch-chemischer Verfahren zur Zerstörung von Komplexbildnern oder zur Zyanid- und Nitridoxidation
- Bei Einsatz chemischer Verfahren bevorzugte Anwendung von Ozon, Wasserstoffperoxid oder anderer Per-Sauerstoffverbindungen
- Weitest gehender Verzicht auf den Einsatz halogenhaltiger oder halogenabspaltender Chemikalien
- Gesonderte Erfassung und Reinigung saurer, basischer, chromat-, zyanid-, nitridkomplexbildender und sulfathaltiger Abwasserteilströme
- Einsatz von Pufferbecken oder anderen gleichwertigen Maßnahmen zur Abbindung von Abwassermengen und Schmutzfrachtspitzen
- Einsatz physikalischer, physikalisch-chemischer oder chemischer Abwasserreinigungsverfahren für einzelne Teilströme, z.B. Oxidation, Reduktion, Fällung, Flockung, Emulsionsspaltung, Extraktion, Membrantechnik, Elektrolyse und für das Gesamtabwasser, zB Neutralisation, Sedimentation, Filtration, Fällung, Flockung, Ionentausch
- Vom Abwasser gesonderte Erfassung und Verwertung der bei der Produktion oder bei der Abwasserreinigung anfallenden Rückstände oder deren externe Entsorgung als Abfall

Die Integrated Pollution Prevention and Control Draft Reference Document on Best Available Techniques Surface Treatment of Metals and Plastics in der Draft-Version vom May 2004<sup>75</sup> definiert die sogenannte "Best Available Technique" als "the most effective and advanced stage in the development of activities and their methods of operation which indicate the practical suitability of particular techniques for providing in principle the basis for emission limit by prevention and where that is not practical feasible generally to reduce emissions and the impact on the environment as a whole".

Dabei werden folgende Erläuterungen angeführt:

„Techniques" includes both – the technology used and the way in which the installation is designed to build maintained operated and decommissioned".

"Available techniques" are those developed on a scale which allows implementation in the relevant industrial sector under economically and technically viable conditions, taking into consideration the costs and advantages whether or not the techniques are used or produced inside the members stating question as long as they are reasonably accessible to the operator."

"Best" means most effective in achieving a high general level protection of the environment as a whole."

Explizit wird in der Einleitung zu dem Dokument ausgeführt, dass bei der Anwendung dieser BAT-Technologien immer berücksichtigt werden soll, dass das Globalziel ein möglichst hohes Umweltschutzniveau ist.

---

<sup>75</sup> BAT reference document, Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on best available techniques, Surface treatment of metals and plastic materials using electrolytic or chemical process (volume of treatment vats > 30 m<sup>3</sup>), May 2002, European committee for surface treatment

Als Best Verfügbare Technologien werden folgende Maßnahmen explizit angesprochen:

- Einführung eines Umweltmanagementsystems unter Berücksichtigung der Umsetzung von Good Housekeeping Maßnahmen und einem effektiven Instandhaltungssystem. Das Umweltmanagement sollte jedenfalls folgende Elemente beinhalten:
  - Definition einer Umweltpolitik
  - Analyse der Stoff- und Energieströme
  - Klare Regelung für Abläufe im Unternehmen, besonders Regelungen der Verantwortung
  - Schulung, Bewusstseinsbildung und Ausbildung
  - Kommunikation
  - Einbindung der Mitarbeiter
  - Dokumentation
  - Effiziente Prozesskontrolle
  - Instandhaltungsprogramme
  - Störfall- und Unfallvorsorge und
  - Legal Compliance
  - Überprüfung der Umweltleistung und entsprechende Korrekturmaßnahmen, besonders zur Messung und Aufzeichnung von Immissionen zur Ableitung von Korrektur- und Vorsorgemaßnahmen, zur Führung von Aufzeichnungen, zum internen Auditing und zum jährlichen Managementreview.

Von dem Umweltmanagementsystem wird erwartet, dass die Umweltauswirkungen bei einer eventuellen Stilllegung der Anlage berücksichtigt werden würden, dass laufend darauf Wert gelegt wird, saubere Technologien einzusetzen, dass ein sektorspezifisches Benchmarking regelmäßig durchgeführt wird, dass ein Programm zur Umsetzung von Good Housekeeping und Instandhaltungsmaßnahmen existiert, dass Nacharbeit reduziert wird, indem das Unternehmen gemeinsam mit den Kunden und Lieferanten Prozessspezifikationen und Qualitätskontrolle überprüft. Dabei ist auch besonderes Augenmerk auf eine effiziente und alle Risiken vermeidende Lagerung von Chemikalien zu legen, um das Risiko von Feuer, Verschmutzung von Boden und Wasser und übermäßiger Korrosion zu vermeiden.

Im Sinne des Projektes ZERMEG besonders relevant sind die Angaben bezüglich BAT im Umgang mit Wasser und Rohstoffen. Dabei wird als Stand der Technik festgehalten, dass Wasserverbrauch und Materialverbrauch regelmäßig dokumentiert werden, z. B. stündlich, täglich, pro Schicht oder wöchentlich und im Sinne eines Benchmarkings analysiert werden, dass das Wasser aufbereitet wird, um eine hinreichende Qualität für den Prozess zu gewährleisten, zu versuchen, Chemikalien einzusetzen, die ein Zwischenspülen zwischen den einzelnen Galvanikbädern vermeiden.

Zur Reduktion der Ausschleppung aus galvanischen Bädern werden eine Reihe von technischen Maßnahmen vorgeschlagen. Diese Maßnahmen gelten nicht für 6-wertiges Chrom und Beizen von Aluminium, weil hier die verlängerte Verweilzeit über den Bädern die Qualität der behandelten Oberfläche negativ beeinträchtigen kann.

Zu den verschleppungsreduzierenden Maßnahmen gehören

- eine Reduktion der Viskosität der Prozessbäder durch die Zugabe von Netzmitteln,
- eine Reduktion der Viskosität der Prozessbäder durch die genaue Kontrolle der Konzentrationen der eingesetzten Chemikalien
- eine Reduktion der Viskosität der Prozessbäder durch eine kontrollierte, optimierte Temperatur.

Maßnahmen an den Gestellen werden ebenfalls beschrieben. Diese umfassen:

- effiziente Anordnung der Teile, um ein Abfließen der Prozessflüssigkeiten zu erleichtern,
- genügend lange Ablaufzeiten,
- Vermeidung von Verletzungen der Gestellbeschichtungen,
- den Einsatz von Spritzspülen und
- geeignete Konstruktion der Teile.

Beim Spülen werden folgende Maßnahmen als BAT angegeben:

- die Ermittlung eines Spülkriteriums,
- der Einsatz von Spülkaskaden, wobei der Inhalt der ersten Stufe in den Prozesstank zurückgeführt wird.

Als Referenzwert pro Spülstufe werden insgesamt 8 l/m<sup>2</sup> pro Spülprozess angegeben. Dabei ist die Anzahl der Spülstufen zu berücksichtigen. In jedem Fall sind korrekte Abtropfzeiten einzuhalten und womöglich Spritzspülen zur Unterstützung des Spüleffektes einzusetzen.

Zur Rückgewinnung von Metallen werden besonders der Einsatz von Elektrolyse in der ersten Standspüle angegeben und die Anwendung von Ionentauschern.

Geschlossene Kreisläufe oder emissionsfreie Prozesse sind möglich durch die Kombination aus minimiertem Spülwasserbedarf, Rückführung des ersten Spülwassers und der Anwendung von Metallrückgewinnungstechnologien, wie Membranverfahren, Ionentauscher oder Elektrolyse für zyanidisches Kadmium, Watts-Verkupferung, elektrolytisches Nickel und 6-wertiges Chrom.

Zur Reduktion des Wassereinsatzes wird vor allem eine kontinuierliche Messung und Kontrolle des Wassereinsatzes empfohlen. Zur Reduktion des Chemikalieneinsatzes wird für besonders wichtig erachtet, die Konzentrationen der Prozesschemikalien zu messen, wobei hier kein zeitliches Intervall angegeben wird, um entsprechende Nachdosierungen vorzunehmen, um die Prozessflüssigkeiten innerhalb der optimalen Bandbreite zu betreiben.

Für einzelne Prozessstufen werden folgende BAT-Hinweise gegeben:

Für die wässrige Entfettung eine gezielte Auswahl der Badinhaltsstoffe, um die geringst möglichen Umweltauswirkungen zu gewährleisten. Optimale Betriebsbedingungen liegen zwischen pH 7 und 9, bei einer maximalen Temperatur von 40 bis 45 °C.

Das Erreichen einer möglichst langen Badstandzeit in der Größenordnung von Monaten durch

- Einsatz eines demulgierenden Prozesses mit Badpflege durch Filtration, Schwerkraft oder mechanische Trennung, Zentrifuge oder Membranfiltration,
- den Einsatz eines Systems mit biologischer Regenerierung oder
- den Einsatz von heißem Wasser ohne Zugabe von Chemikalien mit einem Ölabscheider.

Es ist BAT, kritische Kontrollparameter von Prozessbädern zu messen und sie innerhalb von zulässigen Rahmenbedingungen zu halten.

Folgende Reinigungstechnologien sind anzuwenden: In erster Linie Filtration mit Zellulosefiltern aufgrund der relativ geringen Kosten und der breiten Anwendbarkeit, mechanische oder Schwerkrafttrennung.

Zur Pflege einer Aluminiumbeize wird als BAT Kristallisation und kontinuierliche Entwässerung in einem Vakuumfilter angegeben.

#### 14.2 ZERMEG-Grid: ein Modell zur Bewertung galvanischer Prozesse

Die wesentlichen Einflussfaktoren zur Einschätzung der "Güte" eines bestehenden galvanischen Prozesses bzw. des Verbesserungspotenzials von galvanischen Betrieben sind zusammenfassend aus den vorigen Ausführungen

- das Spülkriterium,
- die Ausschleppung,
- die eingesetzte Spültechnik charakterisiert als Wasserverbrauch in l/l Ausschleppung
- der Beizabtrag ausgedrückt als abgetragenes Material (zB Eisen oder Aluminium)
- die Standzeit der Prozessbäder und der
- Verwertungsgrad der erschöpften Bäder.

Mit Kennzahlen für diese Faktoren ist es möglich, relativ rasch das Verbesserungspotenzial einer jeden Galvanik im Bezug auf notwendigen Wassereinsatz, Chemikalieneinsatz, ökonomisches Verbesserungspotential und ökologische Auswirkungen einzuschätzen.

Als Werkzeug zur Bewertung galvanischer Prozesse wurde ein Spinnendiagramm entwickelt („ZERMEG-Grid“), in dem auf sechs Achsen die Quotienten aus den tatsächlich erreichten Werten im Verhältnis zu "idealen Werten" der oben angeführten Faktoren aufgetragen werden. Dadurch lässt sich ein rascher Überblick über das Verbesserungspotenzial des Prozesses gewinnen. Dieses Modell folgt von der Struktur her den Modellen von Fussler (Eco Compass, 1996) und Man (Evolution Potential, 2002).<sup>76</sup> Als Prozess wird dabei immer eine Kombination aus einem Wirkbad und der nachfolgenden Spüle betrachtet. Das Modell lässt sich auf die Faktoren „ökologische Eigenschaften der eingesetzten Chemikalien“ und „CO<sub>2</sub>-Emissionen aus der Energieversorgung“ unternehmensspezifisch unter Berücksichtigung der

---

<sup>76</sup> Mann D., Hands-On Systematic Innovation, Creax Press, Ieper, Belgium, 2002

Fussler C., and James P., Driving Eco Innovations: A breakthrough discipline for Innovation and Sustainability“, Pitman Publishing, London, 1996

eingesetzten Verfahrensvarianten und der tatsächlichen Energieversorgung des Betriebes erweitern.

In Abhängigkeit des Prozesses gelten folgende Idealwerte für die einzelnen Faktoren (Tabelle 25):

Tabelle 25: Idealwerte für die Basisfaktoren des ZERMEG-Grid

Spülkriterium	50 bis 1000 (siehe Kapitel 11)
Ausschleppung	50 bis 150 ml/m <sup>2</sup> (siehe ZERMEG Bericht, 2004)
Spülwasserverbrauch	20 bis 40 l/m <sup>2</sup> (Berechnung mit ZEPRA)
Beizabtrag	5 bis 10 g/m <sup>2</sup> (siehe Kapitel 7 und 16.1.7)
Standzeit für Beize-Entfettung	Richtwert <sup>77</sup> 6 Monate
Verwertungsgrad	100 %

Die Werte der Kennzahlen werden durch Division der aktuellen Werte (aus der Datenerhebung) durch die Idealwerte gewonnen. Beim Verwertungsgrad wird der Kehrwert des Quotienten eingesetzt. Als Anhaltswerte für die Idealwerte gelten die Zahlenwerte der Tabelle 25. Für eine exakte Berechnung sind anlagenspezifische Idealwerte anhand der Ausführungen der entsprechenden Kapitel dieses Berichtes und den entsprechenden Tabellen aus dem Bericht ZERMEG I zu verwenden.

Als Referenz für Verbesserungsmaßnahmen gilt die Distanz zur Ideallinie. Die Ideallinie entsteht, wenn die jeweiligen Quotienten den Zahlenwert „1“ annehmen. Dann ist der tatsächliche Faktorwert in der Anlage gleich dem Idealwert.

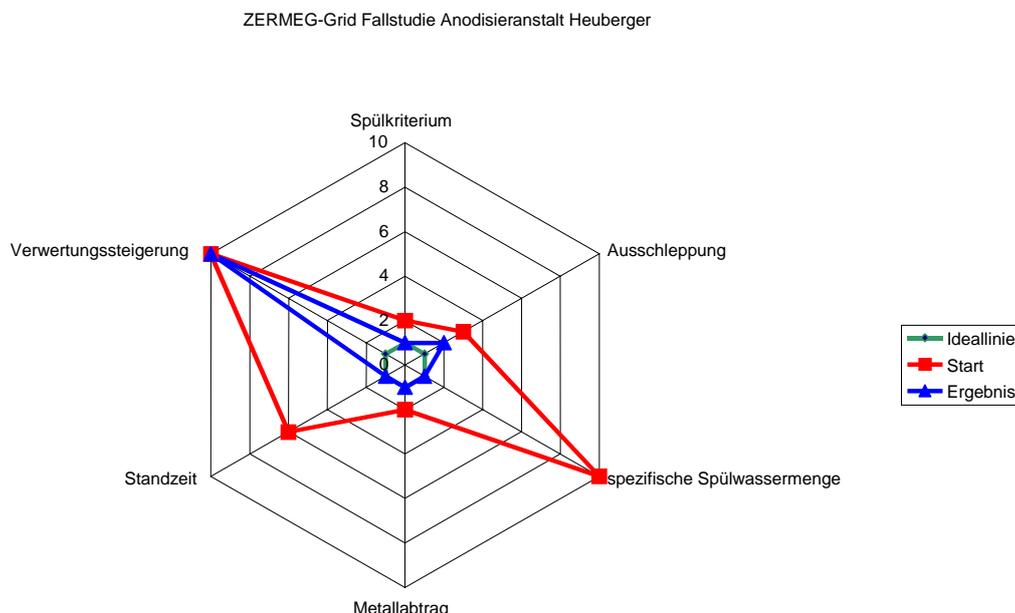


Abbildung 51: ZERMEG-Grid für die Anodisieranstalt Heuberger

<sup>77</sup> auf der Basis der bisher vorliegenden Erfahrungswerte

Das Beispiel aus Abbildung 51 zeigt die Anwendung des ZERMEG-Grids für die sechs Basisfaktoren auf die Fallstudie der Firma Heuberger (siehe ZERMEG-Bericht, 2004) zum Vergleich der Ausgangssituation (rote Linie) mit den Optimierungsergebnissen (blaue Linie).

Zur Bewertung der Toxikologie wird vorgeschlagen, den Indikator Wassergefährdungsklasse so einzusetzen, dass das Produkt aus Wassergefährdungsklasse und Massenstrom der eingesetzten Stoffe gebildet und über alle eingesetzten Materialien addiert wird. Dieser Indikator soll im optimierten Fall möglichst klein werden.

Es gibt die folgenden Einstufungen:

- WGK 3: Stark wassergefährdende Stoffe
- WGK 2: Wassergefährdende Stoffe
- WGK 1: Schwach wassergefährdende Stoffe

Bis 1999 gab es darüber hinaus auch:

- WGK 0: Im allgemeinen nicht wassergefährdende Stoffe.  
Dies wurde ersetzt durch die nummernlose Bewertung:
- "Nicht wassergefährdender Stoff"

Ähnlich wie bei der Einstufung des Gefahrenpotenzials mit R-Sätzen gibt es für eine Reihe von Stoffen amtliche Vorgaben, die in Deutschland in der Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe (VwVwS) bekannt gegeben wurden.

Der Rest muss vom Inverkehrbringer/Anlagenbetreiber nach den Kriterien dieser Vorschrift selbst eingestuft werden. Wesentliche Kriterien sind dabei die festgestellten R-Sätze sowie Bioakkumulation und Bioabbaubarkeit. Die Wassergefährdungsklasse wird im Sicherheitsdatenblatt eines Stoffes oder einer Zubereitung angegeben.

Wassergefährdungsklassen sind also abgeleitete Summenparameter. Für die Beurteilung, ob Chemikalien durch Abgabe ins Abwasser entsorgt werden können, sind die Wassergefährdungsklassen ein guter grober Anhaltspunkt.

Als Kennzahl zur Charakterisierung dieses Faktors kann die Summe der Produkte aus Masse der eingesetzten Prozesschemikalien mal der Wassergefährdungsklasse verwendet werden. Die Angabe von Idealwerten muss auf Basis der im Unternehmen verwendeten Technologie unter Berücksichtigung der Herstellerangaben für die eingesetzten Chemikalien erfolgen. Ziel ist die Minimierung der Kennzahl.

Als weiterer Indikator zur Charakterisierung des Energieverbrauchs wäre die CO<sub>2</sub> Emission der Anlage, die aus der Beheizung entsteht, denkbar. Diese Kennzahl lässt sich durch Multiplikation der eingesetzten Brennstoffmenge mit den spezifischen CO<sub>2</sub>-Emissionen ermitteln.

Tabelle 26: CO<sub>2</sub>-Emissionen pro Brennstoffeinsatz

Brennstoff	CO <sub>2</sub> -Emission pro Brennstoffeinsatz
Erdgas	1,8 kg/Nm <sup>3</sup>
Heizöl	3,2 kg/l

Als Kennzahl zur Charakterisierung des Faktors Energieverbrauch ist die Summe der CO<sub>2</sub>-Emissionsequivalente der eingesetzten Primärenergie anwendbar. Dabei kommt es nicht so sehr auf die Gewinnung exakter Zahlenwerte an, sondern auf den Vergleich der Ausgangssituation mit den Auswirkungen von Verbesserungsmaßnahmen. Die Angabe von Idealwerten als Basis des Faktorenwertes muss spezifisch auf Basis der im Unternehmen verwendeten Technologie unter Berücksichtigung der aktuellen Energiebereitstellung erfolgen.

Dazu zeigte sich bei den Pilotfirmen, dass die Galvanikanlagen keine eigenen Energiezähler aufwiesen, die eine Abgrenzung der Verbräuche in diesen Anlagen vom Restbetrieb ermöglicht hätten. Somit konnte der Energieverbrauch in allen Fällen nur rechnerisch abgeschätzt werden. Bezüglich der Veröffentlichung der exakten Einstufung der Badchemikalien und der Badzusatzstoffe besteht über die gesetzlichen Verpflichtungen im Zuge der Anlagengenehmigungen seitens der Betriebe kein Interesse. Deswegen finden sich diese beiden Parameter nicht in der obigen Tabelle.

## 15 Der erweiterte Optimierungsansatz von ZERMEG

Der Optimierungsansatz von ZERMEG wurde durch Berücksichtigung der Ergebnisse der Literaturrecherche, Auskünfte von Anlagenanbietern, des BAT-Reference Dokuments und die in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Arbeiten folgendermaßen erweitert:

Tabelle 27: Die ZERMEG-Methode

Schritt Nummer	Bezeichnung	Tätigkeiten	Zeigt folgende Optimierungspotentiale:
1	Ist-Analyse: Messen des Wasserverbrauchs und des Chemikalieneinsatzes	Erstellung eines Prozessfließbildes, Dokumentation des Wasserverbrauchs anhand des Wasserzählers, ev. Einbau von Zählern, Dokumentation der Chemikalienverbräuche mit Daten des Einkaufs und Messung der nachgeschärften Mengen, Beginn der Dokumentation des Chemikalieneinsatzes badspezifisch	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fehlende Daten,</li> <li>- fehlende Prozesskontrolle,</li> <li>- Einführung von Kennzahlen,</li> <li>- tägliches Messen der Konzentrationen,</li> <li>- tägliches Nachschärfen auch zur Qualitätsverbesserung,</li> <li>- ev. Weglassen einzelner Chemikalien</li> </ul>
2	Ist-Analyse: Feststellen der Verschleppung	Empirisch durch Messen, zum Vergleich durch Berechnung (Abschätzung)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Zu kurze Abtropfzeiten,</li> <li>- Zu kurze Austauschzeiten,</li> <li>- Verbesserung der Montage der Teile,</li> <li>- Verbesserung der Gestellgeometrie,</li> <li>- Reduktion der Viskosität der Prozessbäder,</li> <li>- Rückführung von abgetropften Flüssigkeiten</li> </ul>
3	Ist-Analyse: Definition des Spülkriteriums	Richtwerte aus der Literatur für Spülkriterium und/oder Leitfähigkeit des letzten Spülwassers, Rückrechnung des verwendeten Spülkriteriums	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Qualitätskontrolle,</li> <li>- Definition des Spülkriteriums,</li> <li>- Reduktion der Wassermenge,</li> <li>- Leitfähigkeitsmessung zur Regelung der Spülwassermenge,</li> <li>- manuelle Regelung der Spülwassermenge</li> </ul>
4	Vergleichsberechnung: Berechnung des Wasserverbrauchs	Mit dem Programm ZEPRA <sup>78</sup> , Darstellung mit ZERMEG-Grid	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vergleich mit dem tatsächlichen Wasserverbrauch,</li> <li>- Anzahl der Spülen (ideal Standspüle zur Chemikalienrückgewinnung und ca. 3-stufige Kaskade),</li> <li>- mechanische Umwälzung der Spülbecken,</li> <li>- automatische Regelung der Spülwassermenge</li> </ul>

<sup>78</sup> Die Programmierung dieses Programms erfolgte in MS Excel durch DI Gwehenberger (Institut für ressourcenschonende und nachhaltige Systeme) und DI Christoph Brunner (Joanneum Research, Institut für nachhaltige Technologien und Systeme)

Schritt Nummer	Bezeichnung	Tätigkeiten	Zeigt folgende Optimierungspotentiale:
5	Vergleichsberechnung: Berechnung der Chemikalienerbräuche	Mit dem Programm, Darstellung mit ZERMEG-Grid	Vergleich mit dem tatsächlichen Verbrauch bei positiver Abweichung: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Identifikation von Verlustströmen (Ablassen, Badverwurf, Nebenprodukte der Badpflege)</li> <li>- Chemikalienerluste durch Lagerung, Distribution, Dosierungsfehler, Verschütten, Leckagen</li> <li>- verkürzte Standzeiten (Kontamination durch herabgefallene Teile, eingeschleppte Verschmutzungen),</li> <li>- Einsatz von deionisiertem Wasser zum Auffüllen,</li> <li>- fehlende technische Maßnahmen zur Standzeitverlängerung (Filter, Abscheider)</li> </ul>
6	Definition möglicher externer Verwertung und Entsorgung	Kontakte mit potentiellen Abnehmern, Chemikalienerlieferanten	Gewinnen von Nebenprodukten durch getrennte Erfassung von Abfallströmen (möglichst frei von organischen Verunreinigungen und störenden Fremdmetallen)
7	Definition von möglichen Rückführungen	Anwendung des Registers von Technologien zur Kreislaufschließung, Anwendung der Optionen der nebenstehenden Spalte, Darstellung mit ZERMEG-Grid	Rückführung von Badinhaltsstoffen oder gereinigten Bädern, v. a. aus der ersten Spülstufe
8	Bewertung der Optionen	Bewertung nach finanziellen (Vorgehensweise im ZERMEG-Bericht 2004) und nachhaltigen Kriterien (Checkliste im ZERMEG-Bericht (2004))	Amortisationsrechnung, Nachhaltigkeitsbewertung der Alternativen
9	Optimierung der Abwasseranlage		

Das Durchlaufen der neun Schritte gewährleistet eine Analyse aller im Regelfall anwendbaren Verbesserungsansätze. Durch die systematische Vorgehensweise wird gleichzeitig eine Datenbasis über

- tatsächliche Verbräuche
- mögliche Verbräuche
- Zuordnung der Verbräuche
- Schritte zur Reduktion der Verbräuche

geschaffen. Damit entsteht eine systematische Übersicht über die erzielbaren Verbesserungen, charakterisiert nach technischem Aufwand, Kosten und potentiellm Nutzen als Basis für ein Verbesserungsprogramm. Diese Methode wurde in den in Kapitel 16 beschriebenen Fallstudien angewendet.

Als Instrumente wurden folgende Unterlagen entwickelt:

- Excelworksheet zur Erhebung von Daten
- Excelworksheet zur Berechnung der minimalen Spülwassermengen (Programm QUICK)
- Rechenprogramm zur Berechnung der Spülwassermengen und Badstandzeiten (Programm ZEPRA)
- Excelworksheet zur grafischen Darstellung des Optimierungspotentials (ZERMEG-Grid)

Diese Unterlagen stehen auf [www.zermeg.net](http://www.zermeg.net) zum Download bereit. Das Programm ZEPRA ist auf Anfrage von den Autoren erhältlich.

## 16 Analysen in den Betrieben - Fallstudien

### 16.1 Joh. Pengg AG

#### 16.1.1 Allgemeine Beschreibung der Firma Joh. Pengg AG

Die Joh. Pengg AG hat sich als Hersteller von Draht auf Produkte spezialisiert, die in verschiedensten Anwendungen von der Automobil-, Elektro- und Maschinenbauindustrie verarbeitet werden. Höchste Maßhaltigkeit und Präzision der mechanisch-technologischen Parameter sowie genaue Kenntnis der metallurgischen Vorgänge sind nur einige der Anforderungen, denen man sich dabei stellen muss. Als einziger österreichischer Hersteller von ölschlussvergütetem Draht hat sich die Joh. Pengg AG weltweit Anerkennung erworben.

Die ständig steigenden Anforderungen an technische Drähte können nur durch ein hohes Qualitätsniveau und die beständige Verbesserung der Produktionsverfahren erfolgreich bewältigt werden. Die Zertifizierung des Qualitätsmanagementsystems sowohl nach VDA 6.1, als auch ISO 9001 zeichnet die Fa. Joh. Pengg AG als einen der führenden Drahthersteller der Welt aus. Anwendungsorientierte Entwicklung und modernste Fertigung, getragen von jahrhundertelanger Erfahrung, stellen die Basis dar, auch den Anforderungen nach QS 9000 gerecht zu werden.

Die Produktion der Drähte erfolgt in mehreren Schritten, wovon drei galvanischer Natur sind und im Rahmen des Projektes analysiert wurden. Dabei handelt es sich um die Standbeize, Anlage 4 (Grobdrahtproduktion) und Anlage 1 (Feindrahtproduktion).

#### 16.1.2 Allgemeine Beschreibung der Drahtproduktion

Der betrachtete Herstellungsprozess umfasst die folgenden Schritte:

Zunächst wird in der Standbeize eine Oberflächenbehandlung des Drahtes durchgeführt. In der Standbeize wird der Draht in Salzsäure (HCl) gebeizt und anschließend in einer zweistufigen Kaltwasser-Fließspülenkaskade gespült.

Danach folgt eine Heißwasserspülung, wonach die Drähte in ein Phosphatierbad gelangen, um dann abermals heiß gespült zu werden. Im letzten Bad erfolgt schließlich die Seifung.

Der darauf folgenden Trocknung und dem Vorziehen des Drahtes folgt die Wärmebehandlung des Stahls. Das Gefüge des Drahtes wird im Ofen bei etwa 900 °C in den kubisch flächenzentrierten Eisenmischkristall Austenit umgewandelt. Durch Abkühlen des austenitisierten Gefüges entsteht bei einem geringen Anteil von Kohlenstoff im Gefüge der kubisch raumzentrierte Mischkristall Ferrit.

Bei weiterem Abkühlen in einem Spülbad erreicht das Gefüge eine Kristallform aus Ferrit und Perlit, bei letzteren handelt es sich um ein Eutektium des Fe-C-Gemisches bei 0,85 % C, welches aus feinsten Körnern Ferrit und sekundärem Zementit besteht. In diesem Zustand wird der Draht abgeschreckt und das Gefüge eingefroren, welches sich nun gut zum Ziehen der Drähte eignet. Anschließend werden die Drähte noch einmal einer Oberflächenbehandlung, bestehend aus Beizen, Phosphatieren und Seifung, unterzogen.

Bei schneller Abkühlungsgeschwindigkeit in einer parallelen Schiene können Drähte mit martensitischem Gefüge hergestellt werden, da sich beim raschen Abkühlen des Austenits das Gefüge in Martensit umwandelt. Dadurch wird die Festigkeit gesteigert und das Gefüge verfeinert. Durch das nachfolgende Anlassen wird die Zähigkeit erhöht, die Festigkeit teilweise wieder abgebaut.

Der Draht wird in diesem Prozessschritt als Rolle, auf einem Gestell montiert, im Batch-Verfahren 1-schichtig durch den Prozess geführt.

Der erste Schritt in der Behandlung ist ein Beizverfahren. Als Beizmedium dient Salzsäure. Die Beizbäder unterscheiden sich in der Konzentration der Salzsäure und des Eisengehalts. Die verbrauchte Beize wird in einem Altsäuresammelbehälter gesammelt und extern entsorgt. Den Beizbädern der Standbeize wird ein Inhibitor zugesetzt.

Mehrmals täglich wird dort ein Teil der Beize ausgeschleust und in die Standbeize gepumpt. Die Beizen sind so ausgelegt, dass Stillstandzeiten während der Entsorgung der Altsäure vermieden werden.

Nachdem der Draht gebeizt wurde, wird er in einer 2-stufigen Fließspüle gespült. Die Fließspüle wird dabei mit Frischwasser gespeist.

Die Heißwasserspüle dient als weitere Spülstufe und ist als Standspüle ausgeführt. Weiters dient sie der Erwärmung des Drahtes, damit dieser mit einer geeigneten erhöhten Temperatur in das nachfolgende Phosphatbad eingebracht wird. Sie wird mit im Bereich 60 – 80 °C betrieben; das Becken ist nicht abgedeckt.

Die Heißwasserspüle wird im Prozess mehrfach verwendet. Neben der Spülung vor dem Eintauchen in das Phosphatbad wird es auch nach dem Phosphatbad bzw. vor dem Seifenbad als Spülbad genutzt.

Als Phosphatbad dient eine herkömmliche Phosphatierung. Im Phosphatbad kommt es zum Aufbau einer Phosphatschicht auf den Draht. Diese dient einerseits als Korrosionsschutz, andererseits als Grundlage für gute Gleiteigenschaften während der weiteren Ziehprozesse. Das Bad arbeitet im selben Temperaturbereich wie die Heißwasserspüle. Die erlaubte Chloridkonzentration im Bad beträgt 6 g/l. Näheres Details dazu werden im Kapitel „Phosphatierung“ beschrieben.

Wie bereits oben erwähnt, wird der Draht nach dem Phosphatbad in der Heißwasserspüle gespült und danach in den letzten Prozessschritt der galvanischen Behandlung, das Seifenbad, eingebracht. Die Behandlungstemperatur liegt im selben Temperaturbereich wie die Heißwasserspüle bei einem pH-Wert von 9 - 10. Die Ausschleppungen aus dem Phosphatbad darf einen bestimmten Grenzwert nicht überschreiten. Die Prozesse laufen, sofern nicht anders erwähnt, bei Raumtemperatur ab.

Entgegen dem Batch-Verfahren in der Standbeize wird die Anlage 4 als kontinuierliche Durchlaufanlage im 3-Schicht Betrieb gefahren.

Dort wird, nach der thermischen Nachbehandlung des Drahtes aus der Standbeize und einem ersten Ziehprozess, der Draht behandelt.

Der Draht gelangt direkt aus der Wärmebehandlung in den galvanischen Prozess. Zunächst wird der Draht mittels zweier Wasservorhänge abgekühlt. Diese beiden Vorhänge werden im Kreislauf gefahren. Frischwasser wird nur zugesetzt, wenn die Temperatur zu hoch ist und die Abkühlung des Drahtes nicht mehr gewährleistet ist.

Im Anschluss an die Spülbäder erfolgt das Beizen. Mehrmals täglich wird ein Teil der Beizlösung ersetzt.

Die Temperatur der Beize beträgt 20 - 50 °C, die Verweildauer der Drähte hängt von der Drahtgeschwindigkeit ab, sie liegt in der Größenordnung von 1 Minute. In der Anlage 4 werden keine Inhibitoren eingesetzt.

Danach erfolgt das Spülen. Alle Drähte durchlaufen zunächst eine 3-stufige Fließspülkaskade, die mit Frischwasser beaufschlagt wird. Ein Teil der Drähte, abhängig vom Durchmesser, durchläuft noch eine 4. Spülstufe, die wiederum mit Frischwasser gespeist wird. Dieses Wasser wird in die 3-stufige Spülkaskade weitergeleitet.

Dem Fließbild ist zu entnehmen, dass es sich bei den Spülbädern um Kaltwasserspülen handelt. Darunter versteht man die Beaufschlagung mit „nicht vorgewärmtem“ Frischwasser. Während des Spülvorgangs kommt es allerdings zur Erwärmung der einzelnen Bäder.

Im Anschluss an die Spülbäder erfolgt die Aktivierung der Drähte.

Dieser Prozessschritt ist im Gegensatz zur Standbeize bei den beiden Durchlaufanlagen notwendig. Dabei wird auf die Oberfläche der Drähte ein Hilfsstoff aufgebracht, welcher die Qualität des anschließenden Phosphatierens verbessert.

Nach der Aktivierung erfolgt die Behandlung im Phosphatbad. Es erfüllt denselben Zweck, wie in der Standbeize.

Nach dem Phosphatbad wird der Draht in einer 1-stufigen Fließspüle mit Frischwasser gereinigt und gelangt danach in das abschließende Seifenbad.

Die Anlage ist abgedeckt, um Verdunstungsverluste zu minimieren.

Zwischen Anlage 4 und Anlage 1 werden die Drähte wärmebehandelt und gezogen. Anlage 1 entspricht in ihrem Aufbau in etwa der Anlage 4. Es handelt sich ebenfalls um eine Durchlaufanlage mit den Prozessschritten, wie nachfolgend dargestellt.

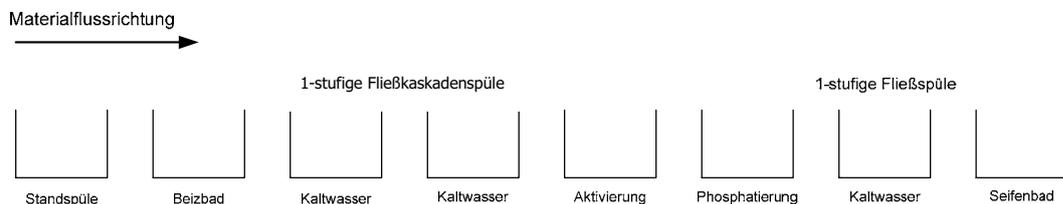


Abbildung 52: Fließbild der Durchlaufanlage 1

Ähnlich Anlage 4 kommt der Draht aus der Wärmebehandlung. Ein Spülbad sorgt für die Abkühlung der Drähte.

Das anschließende Beizbad wird ohne Inhibitoren gefahren. Mehrmals täglich wird ein Teil der Beizlösung ersetzt.

Nach dem Beizbad folgt eine 1-stufige Fließspüle, die mit Frischwasser beaufschlagt wird. Nach einer Aktivierung und Phosphatierung wird wiederum mit Frischwasser gespült. Diese Spüle ist als Fließspüle ausgeführt. Danach folgt als letzter Prozessschritt wiederum ein Seifenbad.

Wichtige Inhaltsstoffe in der Altsäure sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 28: Inhaltsstoffe der Altsäure der Firma Joh. Pengg AG

Stoff	Konzentration	
Cu	0,1-0,2	[g/l]
Zn	1-2	[g/l]
Pb	1-2	[g/l]

In der Standbeize werden insgesamt 2.800 l/h Frischwasser und 400 l/h Kondensat für die Prozesse benötigt.

Die Frischwasserströme, die nicht beschriftet sind, stellen keine wesentlichen Mengen dar. Sie setzen sich wie folgt zusammen (Tabelle 29).

Tabelle 29: Frischwasserströme zum Ansatz von Chemikalien und zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten in der Standbeize

Prozessbad	Abdeckung vorhanden?	Wasserverwendung
Beizbad	nein	Ansatz Prozesschemikalien
Phosphatbad	nein	Ausgleich von Verdunstungsverlusten, Neuansatz, Ansatz Prozesschemikalien
Seifenbad	nein	Ausgleich von Verdunstungsverlusten, Neuansatz, Ansatz Prozesschemikalien

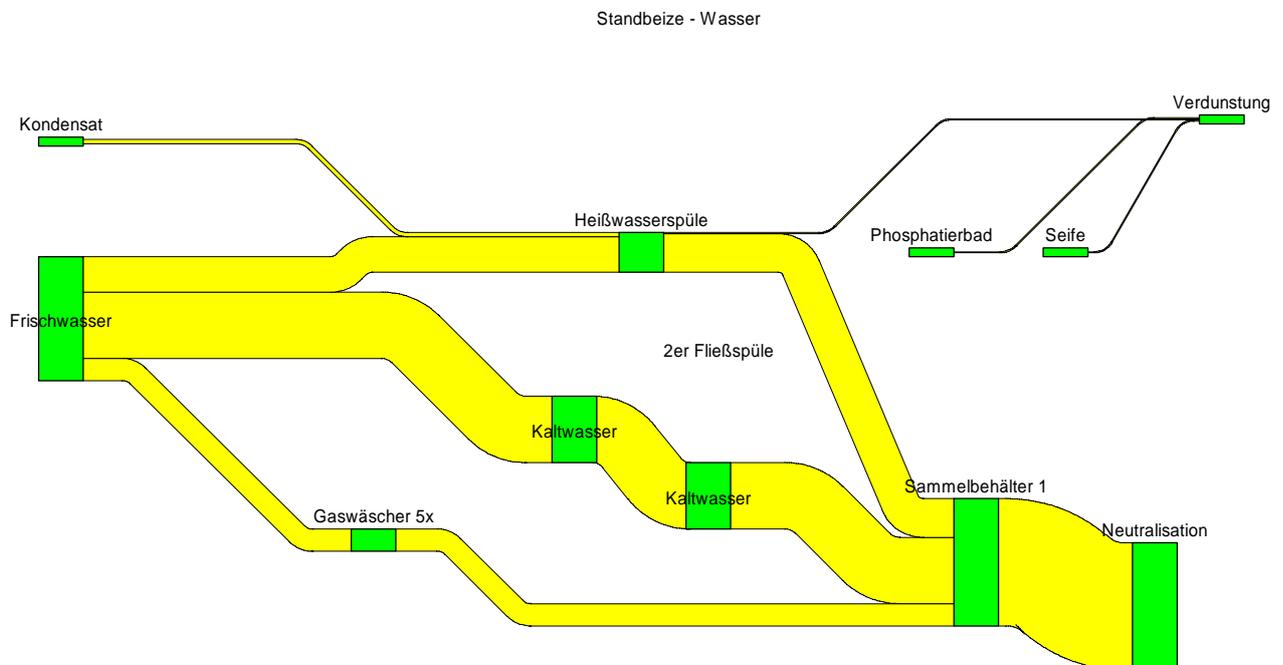


Abbildung 53: Wasserströme der Standbeize

Das Sankey-Diagramm der Abbildung 53 vermittelt einen Überblick über die Wasserströme der Standbeize.

Wie bereits erwähnt wurde, handelt es sich bei Anlage 4 um eine Durchlaufanlage. Die gesamte Anlage, mit Ausnahme der Abkühlung des Drahtes, ist abgedeckt, wodurch Wasserverluste auf Grund von Verdunstung deutlich reduziert werden.

Das erste Spülbad ist für die Abkühlung des Drahtes verantwortlich. Es ist als 2-stufiger Wasservorhang ausgeführt, wobei ein Vorhang ständig läuft, während der zweite temperaturgesteuert Frischwasser zudosiert, wenn die vorliegende Wärmemenge nicht mehr abgeführt werden kann.

Weiters sind die Vorhänge vor und nach dem Beizbad dafür verantwortlich, dass die HCl-Dämpfe ausgewaschen und so am Austritt aus der Anlage gehindert werden. Auf diese Weise wird der MAK-Wert für HCl deutlich unterschritten.

Die Durchlaufanlage ist ausnahmslos abgedeckt, wodurch sich die Verdunstungsverluste auf ein Minimum reduzieren lassen.

### 16.1.3 Beschreibung der Optimierungsansätze

#### 16.1.4 Übersicht über die Optimierungsansätze

Folgende Optimierungsansätze konnten durch die Anwendung der ZERMEG-Methode identifiziert werden:

- Reduktion des Wassereinsatzes durch Optimierung der Spülssysteme
  - Standbeize
  - Anlage 4
  - Anlage 1
- Reduktion der Wasserverluste durch Abdecken der warmen Bäder
  - Standbeize
- Optimierung des Beizvorgangs
  - Standbeize
  - Anlage 4
  - Anlage 1
- Untersuchung des Einflusses der Salzkonzentration auf die Verdunstung des Beizbades (Einhaltung MAK-Wert)

Diese Optionen werden im Folgenden im Detail beschrieben.

Die Verringerung des Wasserverbrauchs wurde als erstes Ziel definiert, da die Konzentration der ausgeschleppten Prozesschemikalien in den Spülbädern ausschlaggebend für weitere Prozessoptimierungen und die Prozesssicherheit ist.

Gründe hierfür sind die Wirkung

1. auf die Umgebung bzw. den Arbeitsplatz
  2. auf die nachfolgenden Prozessbäder
- 
1. Die Erhöhung der Konzentrationen von Prozesschemikalien in den Spülbädern führt zu einer Veränderung der Zusammensetzung des verdunstenden Stromes. Auf Grund der Einhaltung der MAK-Werte für die Badinhaltsstoffe sind Grenzkonzentrationen für die einzelnen Chemikalien vorgegeben.
  2. Die Wirkung der Verschiebung des Dampfdrucks hängt stark von den eingesetzten Chemikalien ab und muss für jeden Fall gesondert untersucht werden.
  3. Der Ausschleppung aus der Beize in nachfolgende Prozessbäder, z.B. das Phosphatbad, sind prozesstechnische Grenzen gesetzt, da die Grenzkonzentration von 6 g/l Chlorid im Phosphatbad nicht überschritten werden darf. Dementsprechend muss die Konzentration von Chlorid im Spülbad bei gegebener Ausschleppung unter einem Grenzwert bleiben oder die Ausschleppung verringert werden.

### 16.1.5 Optimierung der Spültechnik in der Standbeize

Ziel der Optimierungsmaßnahmen war es

- den laufenden Betrieb nicht zu stören
- die Qualität des Produktes nicht zu beeinträchtigen
- mit möglichst geringen Aufwänden eine maximale Wirkung zu erzielen

Da der Erfolg von Optimierungsmaßnahmen aber nur dann zum Tragen kommt, wenn die Anlagenbetreiber die vorgeschlagenen Maßnahmen mittragen, um die Optimierung in kleinen, nachvollziehbaren Teilschritten durchzuführen. Die notwendigen Umbaumaßnahmen wurden während der Revision zu Weihnachten 2003 und Weihnachten 2004 durchgeführt.

Die Heißwasserspüle wurde mit den beiden Kaltwasserspülen zu einer gemeinsamen 3-stufigen Fließspülkaskade zusammengeschlossen. Dadurch konnte der Wasserverbrauch in der Standbeize praktisch um etwa 54 % reduziert werden.

Der Einlauf des Wassers aus der Heißwasserspüle in das Becken 2 wurde zunächst nicht optimal eingebaut, wodurch sich eine Kurzschlussströmung in den Ablauf des Beckens 2 bzw. in das Becken 1 ergab. Die Auswirkung war eine Erhöhung der Temperatur im ersten Becken auf etwa 45 °C und eine Temperatur von etwa 25 °C in Becken 2.

Die in der Standbeize gesetzten Maßnahmen führen zu folgendem Wasserstromverlauf.

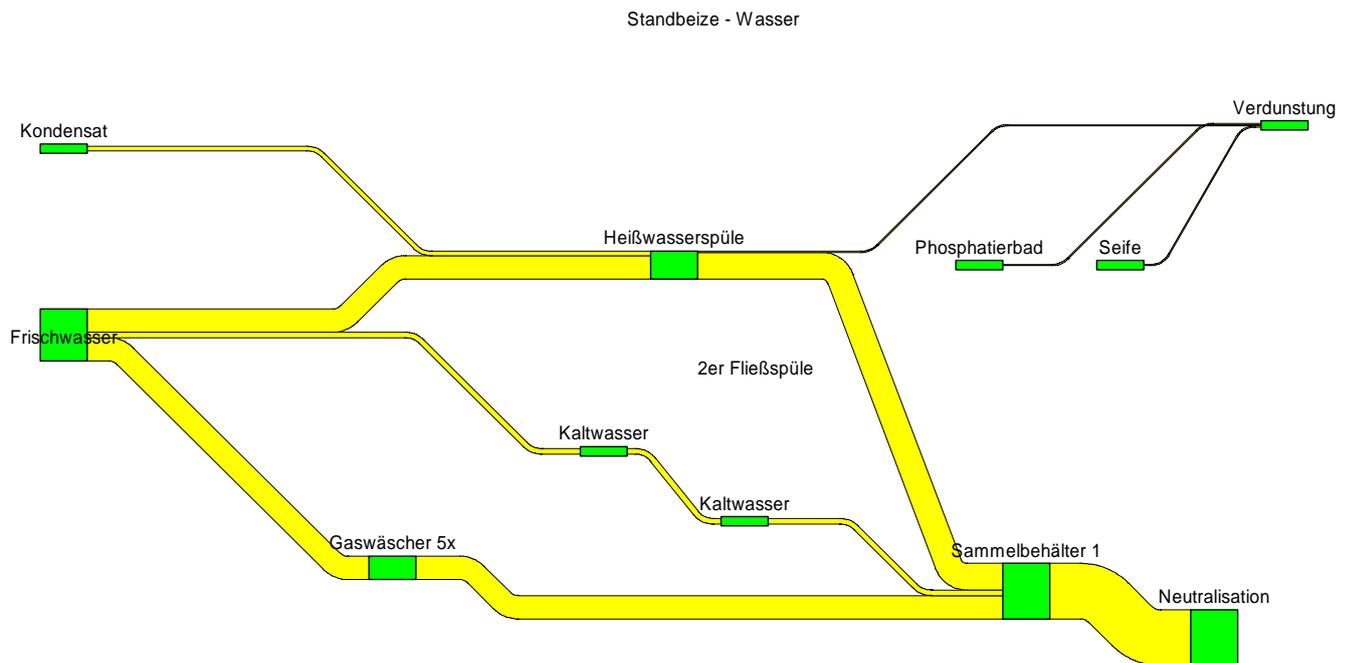


Abbildung 54: Wasserströme in der Standbeize nach den Umbauten

Momentan erfolgt die gemeinsame Nutzung der Heißwasserspüle (bzw. des neuen letzten Bades der 3-stufigen Fließspülkaskade) als Spülbecken sowohl vor als auch nach der Phosphatierung. Dadurch kommt es zu einer Vermischung der Systeme HCl und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Durch die Spülkaskade gelangt die Phosphorsäure bis in das erste Spülbecken und wird erst dort aus dem Prozess ausgeschleust.

Durch die Generierung eines eigenen Spülkreislaufs zwischen Phosphat- und Seifenbad werden die Systeme getrennt und eine stoffliche Weiternutzung möglich. So können dann z.B. Teile der Spülwässer der jeweils ersten Spülbäder zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten genutzt werden, wodurch weitere Einsparungsmaßnahmen im Bereich Wasser erzielt werden können.

### 16.1.6 Optimierung der Spültechnik in den Durchlaufanlagen

Nachdem es sich bei der Durchlaufanlage um eine Gesamtkonstruktion und nicht um einzelne Bäder handelt, sind Maßnahmen zur Reduktion des Wasserverbrauchs schwerer durchzuführen als in der Standbeize. Mögliche Maßnahmen sind oft mit konstruktiven Änderungen verbunden, die während des laufenden Betriebs nicht umgesetzt werden können. Oftmals ist das beschränkte Platzangebot auch ein Hinderungsgrund für die Umsetzung von Maßnahmen.

Möglichkeiten, um die Spülwassermenge direkt zu verringern, sind eine genauere Kontrolle des Spülkriteriums bzw. die Reduktion des Spülkriteriums.

Alle darüber hinaus gehenden Wirkungen bedingen konstruktive Änderungen.

Neben der Möglichkeit, eine Maximalkonzentration für Salzsäure im Spülwasser nicht zu überschreiten bzw. eine minimale Spülwassermenge nicht zu unterschreiten, kann der Frage nach einem sicheren Einhalten des MAK-Wertes auch mit konstruktiven Lösungen begegnet werden.

Durch die Bildung einer mehrstufigen Fließspülkaskade kann der Wasserverbrauch deutlich reduziert werden.

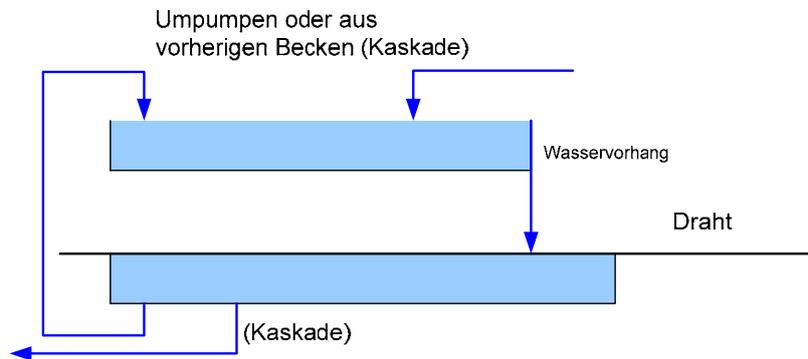


Abbildung 55: Schematische Darstellung der bestehenden Wasservorhänge der Durchlaufanlagen

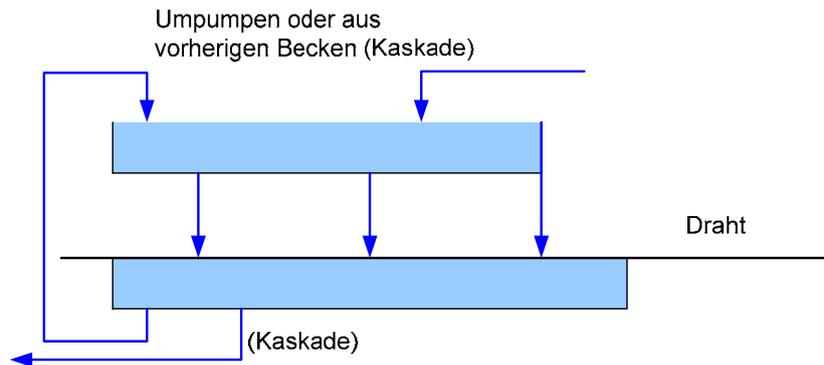


Abbildung 56: Aufteilung des Vorhanges in mehrere Wasservorhänge

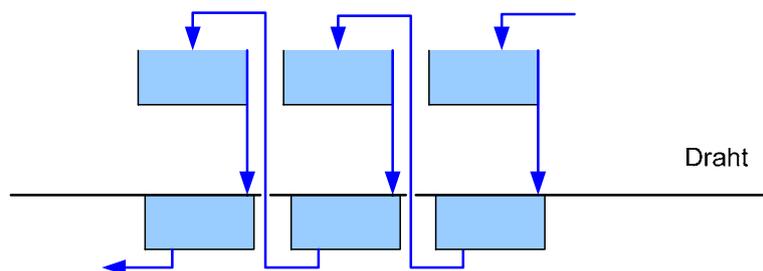


Abbildung 57: Schaltung der Vorhänge als Kaskade

Für den Fall der Schaltung der Vorhänge als Fließkaskade werden Einbauten zur Abtrennung der Kammern und zusätzliche Pumpen benötigt.

Die getroffenen Maßnahmen wurden durch Änderung des Spülkriteriums aufgrund der Berechnung der notwendigen Spülwassermengen erreicht.

Das Vorgehen entsprach jenem in der Standbeize, dass in mehreren kleinen Schritten ein Endresultat erreicht werden sollte.

Durch die Reduktion der Spülwassermenge erhöht sich die HCl-Konzentration im Spülwasser. Dadurch resultiert eine Erhöhung der Verdunstung von HCl, welche durch die Anwesenheit von Salzen zusätzlich begünstigt wird. Um die MAK-Konzentration für HCl nicht zu überschreiten, darf eine Maximalkonzentration für Salzsäure im Spülwasser nicht überschritten bzw. eine minimale Spülwassermenge nicht unterschritten werden. Der MAK-Wert für HCl ist 5 ppm bzw. 7 mg/Nm<sup>3</sup>. Selbst bei Reduktion auf das theoretische Spülwasserminimum zur Einhaltung des erforderlichen Spülkriteriums bleibt eine Restsicherheit von 300 %.

In der Durchlaufanlage 1 ist das Potential zu Reduktionsmaßnahmen größer als in Anlage 4. Der Grund ist die 1-stufige Fließspüle nach der Beize und dem Phosphatbad. Es besteht die Möglichkeit, bauliche Maßnahmen durchzuführen, wodurch sich eine Fließspülkaskade realisieren lässt, welche deutlich weniger Spülwasser benötigt.

Die Verwirklichung konstruktiver Maßnahmen eröffnet ein weitaus größeres Potential.

Das Ergebnis der Berechnungen zeigte, dass in der Durchlaufanlage 4 die bestehende Anlagenkonfiguration beibehalten werden sollte. Die zulaufende Frischwassermenge kann theoretisch bis auf 400 l/h reduziert werden. Zur Zeit wird untersucht, inwieweit die Geometrie der bestehenden Becken es erlaubt, diesen Wert zu erreichen. Bei der Durchlaufanlage 1 sollte hinter der Beize eine 2-stufige Spülkaskade die 1-stufige Fließspüle ersetzen. Hinter dem Phosphatbad sollte in Zukunft eine 3-stufige Spülkaskade vorgesehen werden. Dadurch ließe sich theoretisch der Wasserverbrauch auf unter 600 l/h reduzieren.

### 16.1.7 Optimierung des Beizvorgangs in der Standbeize

Es finden sich in der einschlägigen Literatur kaum Veröffentlichungen über den Beizabtrag in der Eisenbeize in Abhängigkeit der HCl Konzentration, Temperatur, etc. Die Kenntnis des Zunderabtrags pro eingetauchter Werkstückfläche ist jedoch eine Voraussetzung, um den Prozess mittels Bilanzierungsprogramms zu modellieren bzw. simulieren. Aufgrund des Konzentrationsverlaufs der freien Säuren im Beizbad (HCl) kann in weiterer Folge und unter Kenntnis des Spülkriteriums die theoretisch benötigte Spülwassermenge berechnet werden.

Um den Verlauf der Eisenzunahme bzw. des HCl-Verbrauchs nachvollziehen zu können, wurde ein Online-Mess-System getestet. Es wurden folgende Daten erhoben:

- pH-Wert
- Leitfähigkeit
- TOC VIS

Es haben sich aber im Verlauf der Messungen folgende Komplikationen ergeben:

Die pH-Messung war auf Grund des sehr sauren Milieus (negativer pH-Wert) an der unteren Grenze des Messbereiches. Deshalb müssen die Daten mit Sorgfalt interpretiert werden.

Die Werte der Leitfähigkeit schwanken zwischen zwei Grenzen, da die Messungen von der Eintauchtiefe der Sonde abhängen und diese aufgrund des Eintauchens der Drahtbündel sich während des Betriebes ständig ändert. Die Aussagekraft der Leitfähigkeit im Bezug auf Eisenzunahme bzw. HCl Abnahme ist eher gering.

Die Tauchsonde für die Spektroskopie wurde in der Säure stark angegriffen und der Spiegel innerhalb kürzester Zeit verschmutzt, sodass eine Überwachung bzw. Vergleich mittels der VIS Spektren nicht möglich war.

Um die Ergebnisse der Online-Messung zu verifizieren und überprüfen, wurden über einen gewissen Zeitraum Proben gezogen und im Labor analysiert. Weiters standen auch die täglich vom Betrieb durchgeführten Analysen des Beizbades als Grundlage der weiteren Überlegungen zur Verfügung.

Die gemessenen Werte ergeben folgenden Verlauf für den Eisengehalt der Standbeize:

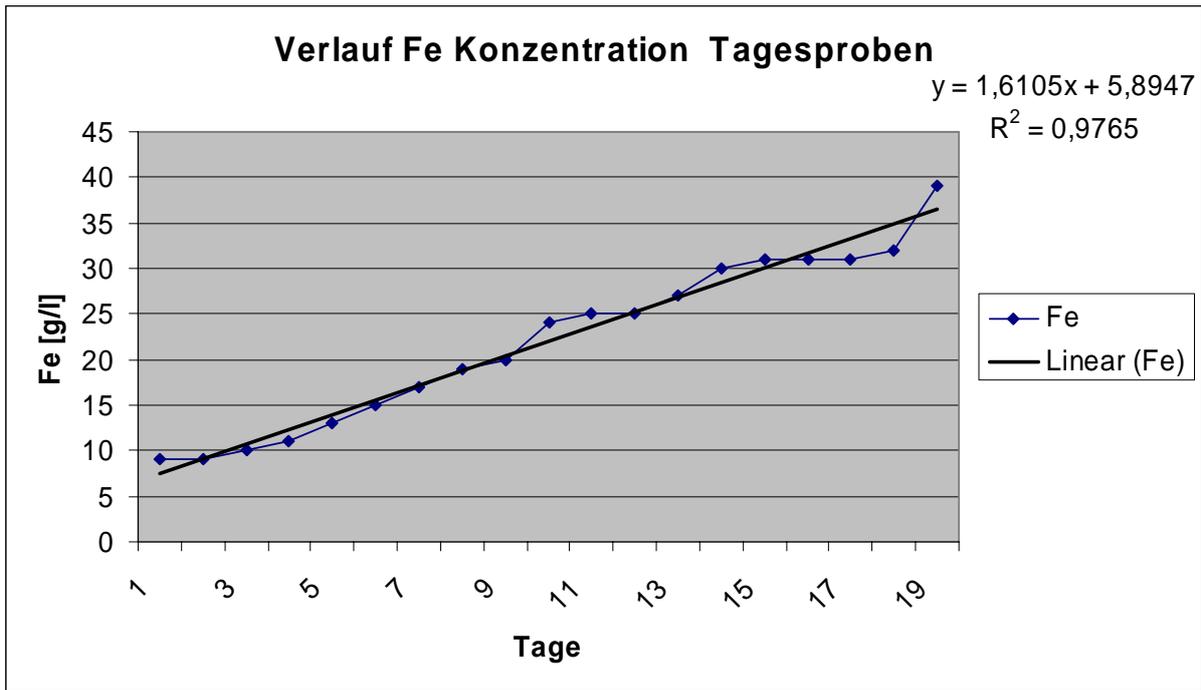


Abbildung 58: Eisenkonzentrationsverlauf im Beizbad über drei Wochen mit Tagesmittelwerten

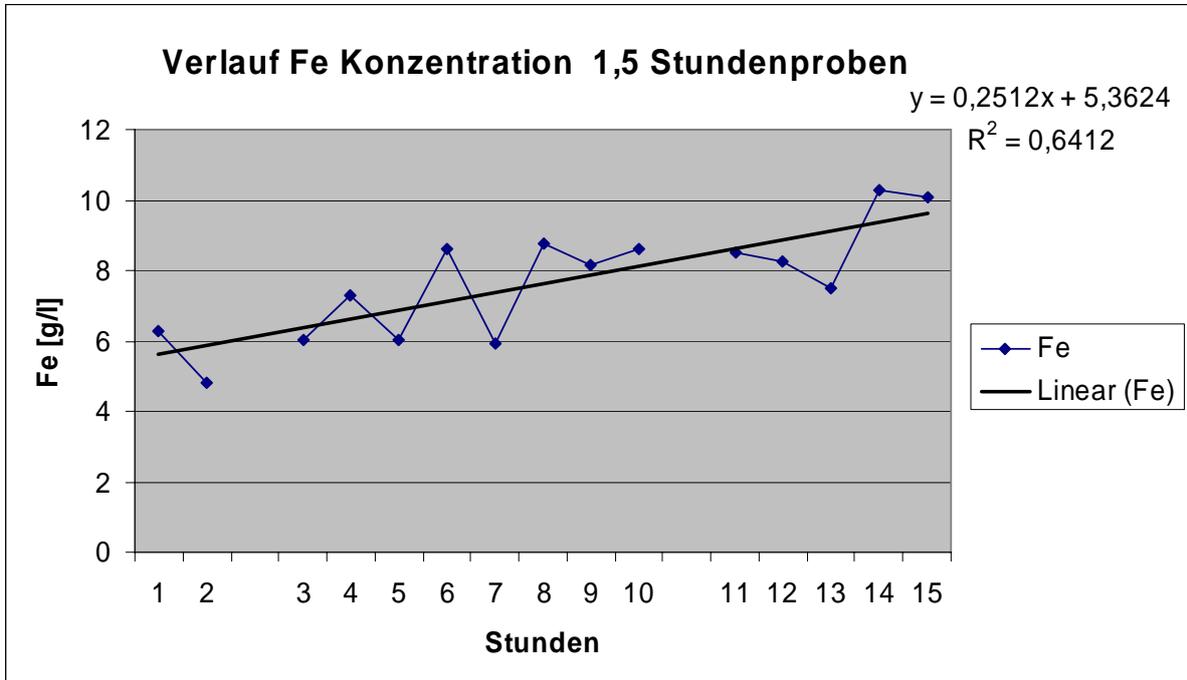


Abbildung 59: Eisenkonzentrationsverlauf im Beizbad (Messintervall 1,5 Stunden)

Aus den Grafiken ist ersichtlich, dass es zu einem beinahe linearen Anstieg der Eisenkonzentration im Beizbad über den Verlauf der Zeit kommt. Aus der Steigung der Ausgleichgeraden können folgende Geschwindigkeiten für die Zunahme der Eisenkonzentration in der Beize ermittelt werden:

Messungen 1: 1,6g Fe / Tag

Messungen 2: 0,25 Fe / 1,5 Stunden

Die Auswertung dieser Messungen führte zu unbefriedigenden Ergebnissen. Daher wurden Messungen der Abbeizrate im System Eisen-Salzsäure im Labormaßstab durchgeführt.

Es wurde versucht, den Einfluss von

- Temperatur
- Eisenkonzentration in der Lösung
- Salzsäurekonzentration in der Lösung
- Zeit

auf das Beizverhalten zu untersuchen.

Zusätzlich wurde die Wirkung von Inhibitoren auf das Beizergebnis einer genaueren Betrachtung unterzogen. Hierzu wurden 4 Inhibitoren in weiteren Messreihen untersucht.

Es sollte einfach handhabbare und verständliche Ergebnisse ausgearbeitet werden mit welchen

- Die Beizezeit optimiert
- Die Abtragrate von Eisen minimiert
- Der Säureverbrauch verringert werden konnte und
- Der Erfolg leicht messbar wird bzw. die Entscheidung über notwendige Maßnahmen schnell und sicher getroffen werden kann

Weiters sollte ein Satz von Basisdaten erarbeitet werden, der für zukünftige Optimierungen (Bilanzierung) und dem Einsatz neuer Technologien zur Regeneration von Prozesslösungen und Spülwässern (Dimensionierung) zur Verfügung steht.

Die Versuche wurden in Bechergläsern durchgeführt. Für die Versuche wurde folgende Vorgehensweise gewählt:

1. Mittels eines Wasserbades wurde die gewünschte Temperatur eingestellt.

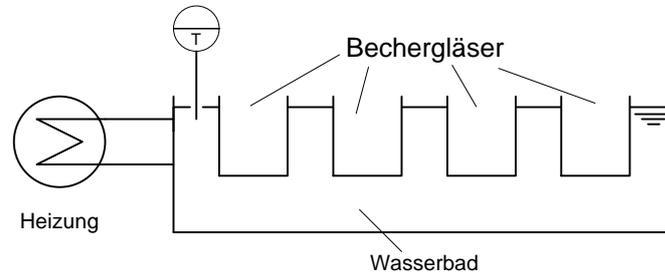


Abbildung 60: Versuchsaufbau der Beizversuche

2. Erhebung der geometrischen Abmessungen der Plättchen
3. Plättchen wurden mit Aceton entfettet
4. Wägung der Plättchen
5. Die Plättchen wurden in mit Beizlösung gefüllte Bechergläser eingetaucht und nach definierten Zeiten wieder entnommen. Dabei wurden die Bechergläser während des Beizvorgangs abgedeckt.

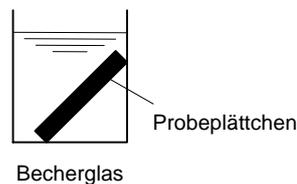


Abbildung 61: Position der Probeplättchen in den Bechergläsern

6. Um den Beizvorgang zu unterbinden, wurden die Plättchen nach dem Beizen mit Methanol gewaschen und rasch getrocknet
7. Wägung der Plättchen
8. Analyse der Beizlösung
9. Auswertung



Abbildung 62: Fotos des Versuchsaufbaus für die Beizversuche

Um den Einfluss von Legierungspartnern zu minimieren, wurde für die Messserie Kohlenstoffstahl der Qualität St37 verwendet. Dieser wurde in Form von Plättchen mit einer mittleren Größe von 40 x 25 x 3,2 in mm (L x B x T) verwendet.

Als Beize wurden Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen von Eisen und Salzsäure angesetzt, wobei nachfolgende Tabelle die Minimal- und Maximalwerte zusammenfasst.

Tabelle 30: Zusammensetzung der Beizen für die Beizversuche

	Eisen	Salzsäure
Minimalwert	12 g/l	100 g/l
Maximalwert	110 g/l	275 g/l

Die Wertepaare wurden nach dem Diagramm von Kleingarn als „ideale Beizzeit – Paare“ ausgewählt.

Zusätzlich wurden im Unternehmen vorkommende Konzentrationspaare und mehrere Zwischenwerte gewählt, um die Aussagekraft der erhaltenen Werte zu maximieren.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Beizzeit untersuchen zu können, wurden die Versuche bei 4 verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die untersuchten Temperaturen waren 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C. Die angewendeten Beizzeiten waren: 1, 2, 4, 6, 10, 20, 40, 60 und 120 Minuten.

Die Analyse der Abtragsgeschwindigkeit erfolgte auf zwei Arten

- Analytisch
- Gravimetrisch

Zur analytischen Bestimmung wurde der Eisengehalt in den Beizlösungen gemessen. Die Differenz zur Nulllösung stellt den Beizabtrag dar.

Zur gravimetrischen Bestimmung des Beizabtrages wurden die Werkstücke vor und nach dem Beizen abgewogen. Die Differenz stellt den Beizabtrag dar.

Man erkennt nach den Beizversuchen eine Veränderung der Farbe der Beizlösungen. In der nachfolgenden Aufnahme ist dies gut zu erkennen.



Abbildung 63: Farbveränderung der Beizen. Links die Nulllösung. Die Farbe der Beizproben wechseln mit zunehmender Beizdauer von braun nach grün.

Es war im Rahmen dieses Projektes nicht möglich, diesen Effekt messtechnisch zu nutzen, z.B. über die Erarbeitung eines photometrischen Messverfahrens. Analog den photometrischen Standardverfahren zur Eisenbestimmung ließe sich eine Methode zur direkten Analyse des Eisengehaltes der Modellbeizen entwickeln, um bei zukünftigen ähnlichen Untersuchungen den Analysenaufwand zu reduzieren.

Die Beizlösungen enthielten mehrmals feste Substanzen. Bei den Flocken handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um abgesprengte Oxid-Hydroxidteile bzw. Zunderreste.



Abbildung 64: Zunderstückchen in der Beize

Es wurde versucht, die Bildung der Flocken über eine Beurteilung der Oberfläche der Plättchen vorherzusagen bzw. versucht, nachträglich Gemeinsamkeiten zu entdecken (gleiche Beizdauer, gleiche Temperatur,...). Dies war jedoch in dieser Messserie nicht möglich. Die Flockenbildung erfolgte scheinbar zufällig.

Die Ergebnisse für eine Temperatur von 25 °C sind für die Standbeize anwendbar; jene für 35 °C, 45 °C und 55 °C für die beiden Durchlaufanlagen „Anlage 4“ und „Anlage 1“.

Mit steigender Temperatur erhöht sich die Beizgeschwindigkeit bzw. Abtragsrate von Eisen in Salzsäure.

Bereits nach 10 Minuten Beizzeit erkennt man einen deutlichen Einfluss der Temperatur, wie nachfolgende Abbildung zeigt.

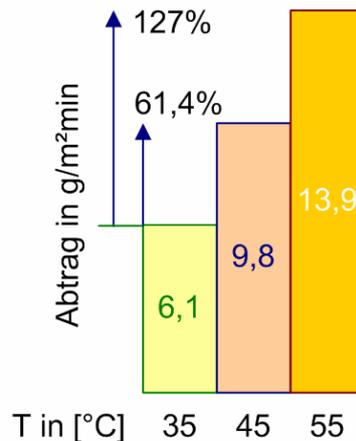


Abbildung 65: Einfluss der Temperatur der Beize auf den Beizabtrag. Dargestellt ist der Beizabtrag nach 10 Minuten (gemessen in der Lösung) bei den Temperaturen 35 °C, 45 °C und 55 °C und den Konzentration: Eisen 70 g/l und HCl 150 g/l.

Der Beizabtrag bei 35 °C beträgt 6,1 g/m²min.

Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Steigerung der Abtragsrate um etwa 61 % auf 9,8 g/m²min und eine Steigerung der Temperatur um weitere 10 °C auf 55 °C führt zu einer Steigerung auf 13,9 g/m²min bzw. etwa 127 % bezogen auf den Ausgangswert bei 35 °C.

Diese Abtragsraten sind auf 10 Minuten gemittelte Werte.

Man erkennt sehr gut den deutlichen Einfluss der Temperatur, welcher bei einer Steigerung der Temperatur um 20 °C eine Steigerung der Abtragsgeschwindigkeit um 127 % bewirkt.

Ein derartiger Anstieg wird vor allem bei höheren Konzentrationen von Eisen und geringeren Konzentrationen von Salzsäure beobachtet. Je geringer die Konzentration von Eisen wird, desto unzuverlässiger ist die Aussagekraft der Steigerung.

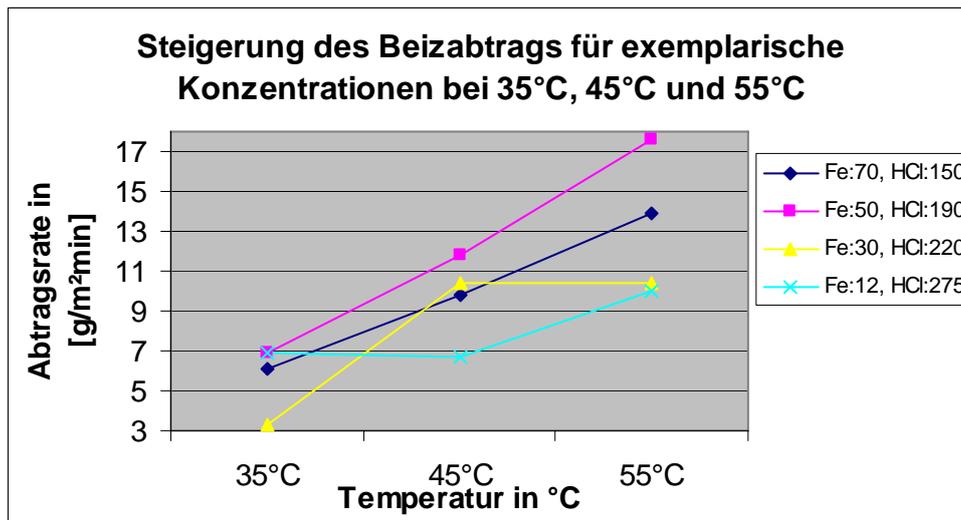


Abbildung 66: Steigerung des Beizabtrags in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung der Beize

In dieser Abbildung ist die Erhöhung des Beizabtrages für einige Konzentrationspaare in Abhängigkeit der Beiztemperatur abgebildet. Man erkennt die gleichmäßige Steigerung ab 50 g/l Eisen und einen schwer zu beschreibenden Verlauf unterhalb dieser Eisenkonzentration.

Durch die Messungen konnte folgender Trend bestätigt werden: Bei gleich bleibender Salzsäurekonzentration erfolgt bei geringerer Eisenkonzentration ein schneller Beizabtrag.

Bei gleich bleibender Eisenkonzentration und Variation des Gehalts an Salzsäure konnte kein eindeutiger Trend erkannt werden.

Für die Firma Joh. Pengg AG ist die Kenntnis der Beizdauer bei niedrigen Eisenkonzentrationen in den Anlagen 1 und 4 entscheidend. Aus diesem Grund wurde bei einer Konzentration von 12 g/l und 30 g/l Eisen der Einfluss der Salzsäurekonzentration bestimmt.

Als Anhalt diente das Diagramm von Kleingarn, welches jedoch für 20 °C gilt. Das Kleingarn-Diagramm konnte nicht bestätigt werden. Es konnte keine Halbierung der Beizgeschwindigkeit bei Reduktion der Salzsäurekonzentration von 220 g/l auf 150 g/l Salzsäure festgestellt werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die niedrigste Temperatur dieser Messung 35 °C betrug und somit deutlich von 20 °C abweicht.

Bei Erhöhung der Temperatur auf 45 °C kam es für die gleiche Reduktion des Salzsäuregehaltes zu einer Reduktion der Beizgeschwindigkeit um 70 %; das Verhalten ähnelt jenem nach Kleingarn. Bei einer weiteren Steigerung der Temperatur auf 55 °C fiel der Unterschied jedoch auf etwa 25 % ab.

Für eine Konzentration von 12 g/l Eisen zeigte sich ein ähnliches Verhalten, wie zuvor. Eine Reduktion von 275 g/l Salzsäure auf 190 g/l resultierte nicht in einer Halbierung der Beizgeschwindigkeit. Vielmehr waren die Abtragswerte für 35 °C und 45 °C annähernd gleich für beide Konzentrationen. Bei 55 °C stellte sich wiederum ein Unterschied von etwa 30 % ein.

Es sei darauf hingewiesen, dass der Einfluss der Konzentrationen von Eisen und Salzsäure auf das Beizverhalten sehr schwer in eine einfache Formel zusammengefasst werden kann.

Der Grund ist der, dass für unterschiedliche Konzentrationspaare unterschiedliche Beizgeschwindigkeiten gelten.

Es wird ein Optimum der Beizgeschwindigkeit durchlaufen. Je nachdem auf welcher Seite des Optimums sich das Konzentrationspaar befindet, herrschen andere Trends bzw. bewirken Steigerungen von Eisen oder Salzsäure gegenteilige Effekte.

Hinzu kommt ein Einfluss der Temperatur, welcher das Gleichgewicht stört und verschiebt.

Der Sinn der Untersuchung des Einflusses der beiden Konzentrationen auf das Gesamtverhalten des Systems war der, zu erkennen, ob die Literaturangaben in ihrer Ausformung zutreffen bzw. auf nah verwandte Rahmenbedingungen (z.B. Änderung der Temperatur) umgelegt werden können. Es steht fest, dass dies nur in beschränktem Maße möglich ist und ein exaktes Vermessen des Systems für die im Betrieb verwendeten Materialien empfohlen werden muss.

Der Einfluss der Beizzeit ist ähnlich stark ausgeprägt wie jener der Temperatur. Er zeigt allgemein einen exponentiellen Verlauf und ist exemplarisch für eine Konzentration von 50 g/l Eisen und 180 g/l Salzsäure bei 35 °C in nachfolgender Abbildung dargestellt.

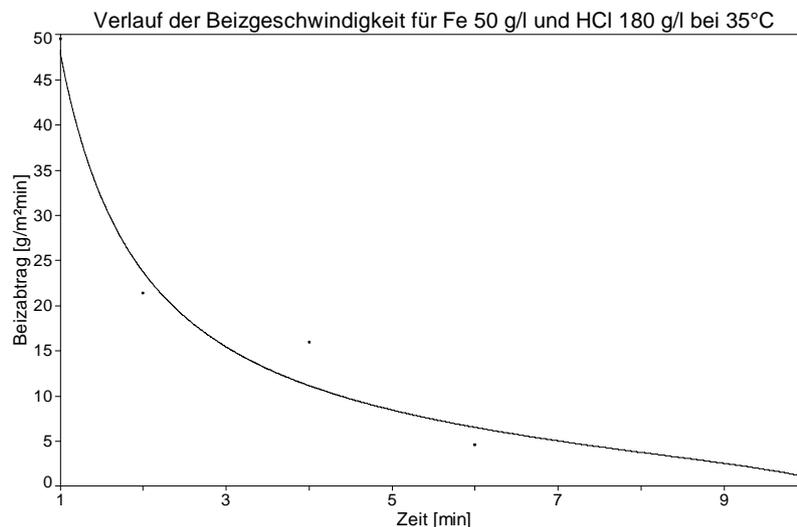


Abbildung 67: Einfluss der Beizzeit auf die Beizgeschwindigkeit

Man erkennt die hohe Abtragsgeschwindigkeit zu Beginn des Beizvorgangs und den Abfall mit der Zeit.

Gründe für einen derartigen Verlauf sind die zunehmende Sättigung in der Lösung, vor allem an der Oberfläche der Werkstücke. Dadurch sinkt das notwendige Konzentrationsgefälle und die Reaktion wird verlangsamt.

Eine Optimierung der Beizzeit kann durch eine Verbesserung der Strömungsbedingungen z.B. durch Bewegung der Werkstücke oder Lufteinblasen während des Beizvorgangs erfolgen.

Die Werkstücke in dieser Messserie wurden weder bewegt noch fand eine Lufteinblasung statt.

Für den Beizabtrag wurden abhängig von der Untersuchungsmethode unterschiedliche Messergebnisse erhalten. Die nachstehende Abbildung zeigt vergleichend den Unterschied für die gravimetrische Bestimmung (Wägung der Proben) und der analytischen Methode über die Eisenzunahme in der Lösung.

Verlauf der Beizgeschwindigkeit für Fe 50 g/l und HCl 180 g/l bei 35°C  
 Unterschied gravimetrische und analytische Bestimmung des Beizergebnisses

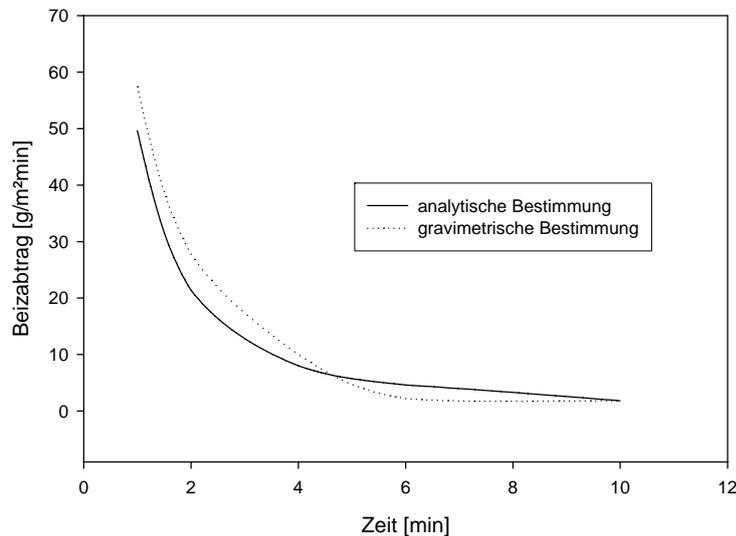


Abbildung 68: Vergleich der Ergebnisse aus der gravimetrischen Bestimmung und der analytischen Bestimmung des Eisengehaltes der Beizproben

Die Werte für die gravimetrische Bestimmung sind deutlich höher als jene der analytischen Messung. Der Grund liegt darin, dass die Oxidschicht nicht aus reinem Eisen, sondern (wie der Name bereits sagt) aus Eisenoxiden und -hydroxiden besteht. Durch die Auflösung der Oxidschicht wird bei der gravimetrischen Messung der Gesamtmassenverlust der Werkstücke, über die Bestimmung der Eisenzunahme in der Lösung der reine Eisenverlust bestimmt, da die Messung der Zunahme des Eisengehalts in der Lösung nicht den Anteil an Sauerstoff und Wasserstoff erkennt.

Je nachdem, welche Aussage gewünscht ist, muss entschieden werden, welche der beiden Analysemethoden geeigneter erscheint.

Ist das Ziel eine Verlängerung der Standzeit des Beizbades oder die Dimensionierung einer Regenerationstechnologie, ist die Bestimmung des Eisengehalts sinnvoll. Denn unter diesen Rahmenbedingungen ist die Kenntnis der Eisenmenge wichtig, die pro Zeiteinheit aus dem System entfernt werden muss.

Dem gegenüber steht die deutlich billigere und schnellere Ergebnisgewinnung mittels Wägung, da hierfür keine direkten Analysekosten anfallen.

Eine direkte Aussage, über die Zusammensetzung der Oxidschicht ist nicht möglich, da die Zunahme von Sauerstoff und Wasserstoff nicht bestimmt wurde. Über die Annahme einer theoretischen Zusammensetzung der Oxidschicht ist eine Aussage möglich. Die Aussagen können jedoch mit großen Fehlern behaftet sein.

Die Kenntnis des Verlaufs der Beizgeschwindigkeit in den ersten Sekunden ist für die Optimierung des Beizergebnisses unerlässlich. Für die Bilanzierung einer Anlage über

Chargen, Schichten oder noch größere Zeiträume bzw. die Prozesskontrolle ist sie jedoch unerheblich. In der Praxis sind meist Mittelwerte über die Beizdauer ausreichend.

In den nachfolgenden Abbildungen sind Beizkurven als zeitliche Mittelwerte abgebildet.

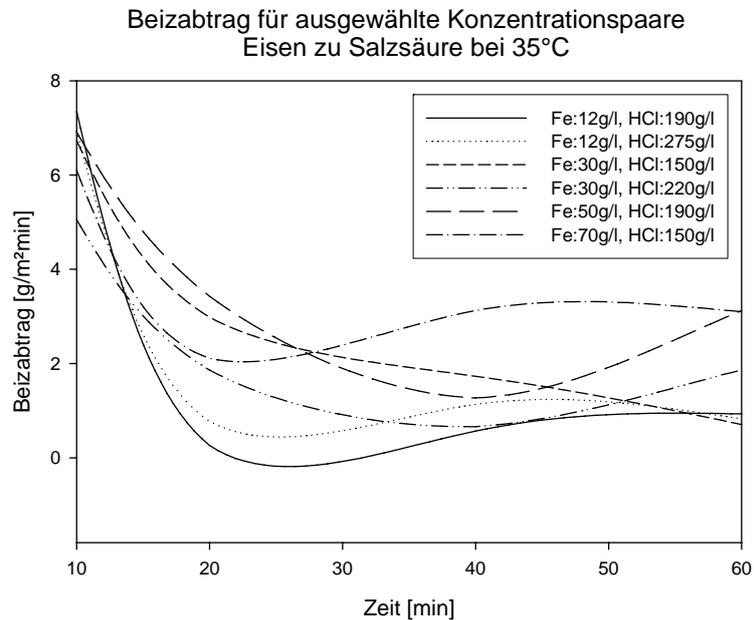


Abbildung 69: Beizabtrag für ausgewählte Konzentrationspaare bei 35 °C<sup>79</sup>

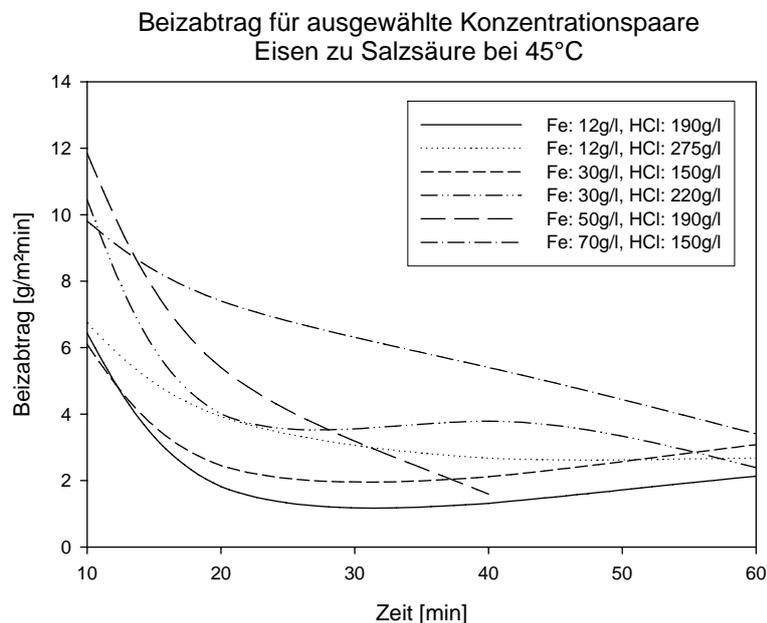


Abbildung 70: Beizabtrag für ausgewählte Konzentrationspaare bei 45 °C

<sup>79</sup> Erläuterung: Ein Beizabtrag von z.B. 2,4 g/m<sup>2</sup>min bei 20 Minuten bedeutet, dass zum Zeitpunkt 20 Minuten die Beizgeschwindigkeit 2,4 g/m<sup>2</sup>min beträgt. Dies ist nicht der arithmetische Mittelwert der Gesamtbeizzeit vom Start der Beize bis zum Zeitpunkt „20 Minuten“. Mit diesen Abbildungen soll die Abnahme der Beizgeschwindigkeit dargestellt und nicht ein arithmetischer Mittelwert gebildet werden.

Die Daten in den Abbildungen zeigen gefittete Kurven. Ausreißer wurden nicht berücksichtigt

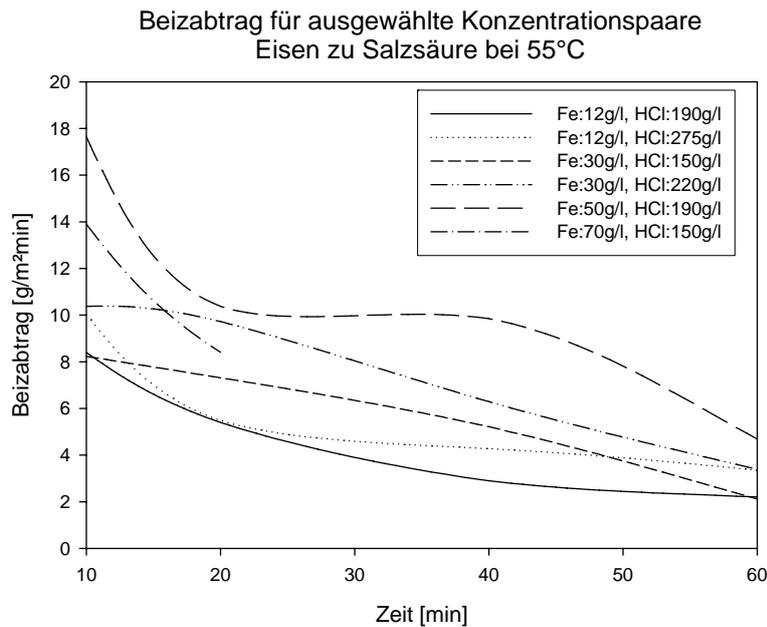


Abbildung 71: Beizabtrag für ausgewählte Konzentrationspaare bei 55 °C

Aus den oben genannten Daten kann sehr leicht das mathematische Mittel über die Beizzeit berechnet werden, wie es im nächsten Diagramm dargestellt ist. In dieser Abbildung stellt die volle Linie den Mittelwert zwischen dem Beginn der Beizzeit und dem Zeitpunkt X dar. Es kann somit direkt über eine Zeitperiode der gesamte Beizabtrag berechnet werden. Der Mittelwert ist stets höher als der Absolutwert. Die Werte nähern sich nach unendlich langer Zeit an.

Beizabtrag: Mathematisches Mittel versus Absolutwert zum Zeitpunkt X

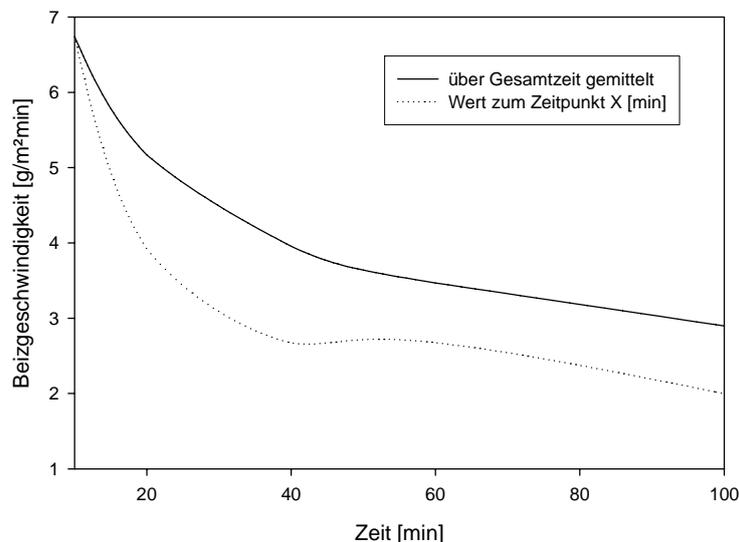


Abbildung 72: Mittlere Beizgeschwindigkeit

Der Fehler zwischen gravimetrischer und analytischer Bestimmung des Beizabtrags ist zu Beginn des Beizens am höchsten, da zu diesem Zeitpunkt die Oxide und Hydroxide gelöst werden. Nachdem diese Verunreinigungen entfernt wurden, wird der Werkstoff gelöst, welcher aus reinem Eisen besteht. Die Werte für die beiden Messmethoden nähern sich nach langer Zeit an, da der Einfluss der Oxide und Hydroxide stetig abnimmt.

Bei Probenahme nach 10 Minuten ergab sich ein Unterschied zwischen analytischer und gravimetrischer Bestimmung des Beizabtrags von 13 - 30 %, wobei etwa 80 % der Proben einen Unterschied von 19 - 26 % aufwiesen. Dieses Ergebnis ist von der Temperatur unabhängig.

Nach etwa 40 Minuten fällt die Differenz auf 9 bis 19 % ab. Nach etwa 60 Minuten liegen 70 % der Unterschiede im Messwert unter 10 %, wobei eine Hochrechnung auf die Beizgeschwindigkeit in den ersten Minuten mit Kenntnis der Beizgeschwindigkeit nach 60 Minuten nur schwer möglich ist. Dabei liegt das arithmetische Mittel der Beizzeit nach 60 Minuten meist zwischen 1 - 2 g/m<sup>2</sup>min bei 35 °C. In den ersten 1 - 2 Minuten liegt die Abtragungsgeschwindigkeit bei über 40 g/m<sup>2</sup>min und somit ergibt sich ein Faktor von 20. Das arithmetische Mittel der ersten 10 Minuten liegt bei etwa 5 - 7 g/m<sup>2</sup>min bei 35 °C, womit sich ein Faktor 5 ergibt.

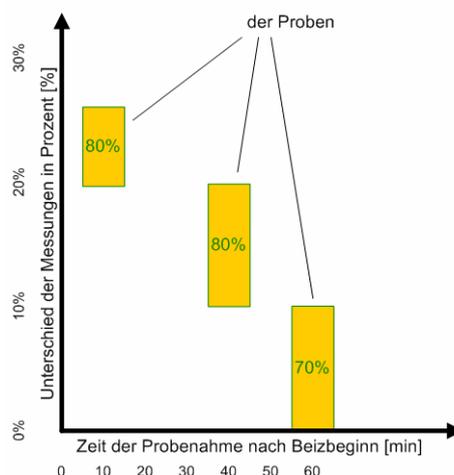


Abbildung 73: Unterschied zwischen gravimetrischer und analytischer Bestimmung des Beizabtrages

Die gravimetrische Messung ist somit als erster Anhalt für Bilanzierungen über gemittelte Zeiten einsetzbar, nicht jedoch für eine Prozessoptimierung oder Auslegung von Regenerationstechnologien im Prozess!

Weiters sei darauf hingewiesen, dass die getätigten Aussagen sich auf ein Material definierter Verschmutzung beziehen. Die Auswirkung des Verschmutzungsgrades auf die Aussagekraft wurde nicht überprüft.

Um für das Unternehmen die Wirkung des eingesetzten Inhibitors beschreiben zu können, wurde die Wirkung mit der von zwei anderen Inhibitoren verglichen.

Dazu wurden die Produkte von vier Lieferanten mit demselben Anforderungsprofil bestellt und unter denselben Rahmenbedingungen getestet. Es war dabei das Ziel, einen technischen Vergleich unterschiedlicher Produkte durchzuführen.

Die Konzentration des zugesetzten Inhibitors spielt eine Rolle bei der Benetzung des Werkstücks mit dem Inhibitor. Bei Unterschreiten einer kritischen Konzentration nimmt die Wirkung des Inhibitors ab.

Dieser Einfluss sollte untersucht werden, indem die Inhibitoren in der vom Hersteller empfohlenen und der halb so großen Konzentration zudosiert wurden. Parallel dazu wurden Versuche ohne Inhibitor durchgeführt.

Nachdem lediglich in der Standbeize Inhibitoren zum Einsatz kommen, wurden die Versuche bei 25 °C und für zwei Konzentrationspaare der Standbeize durchgeführt. Die Veränderung mechanischer Eigenschaften des Werkstücks (z.B. Änderung der Bruchdehnung,...) durch z.B. Wasserstoffeinlagerung im Werkstück wurde nicht untersucht.

Die Beizezeit in der Standbeize beträgt im Durchschnitt 15 Minuten. Die Zeiten der Beizversuche wurden demnach mit 5, 10 und 40 Minuten gewählt.

Die verwendeten Inhibitoren sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst, mit den vom Hersteller empfohlenen und den getesteten Konzentrationen. Die Unternehmen und Produkte werden dabei nicht genannt.

Tabelle 31: Die in Beizversuchen getesteten Inhibitoren

Inhibitor	Herstellerempfehlung	Getestete Konzentrationen
Inhibitor 1 – derzeit in Verwendung	0,25 %	0,25 % und 0,12 %
Inhibitor 2	2 %	2 % und 1 %
Inhibitor 3	2 %	2 % und 1 %

Die getesteten Konzentrationen waren:

- Fe 50 g/l, HCl 190 g/l entspricht der neu eingesetzten Beize
- Fe 110 g/l, HCl 100 g/l entspricht der Beize kurz vor dem Verwurf

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse zusammengefasst. Die Messwerte in den Abbildungen wurden auf die Zeit der Probenahme gemittelt. Der Beizabtrag zum Zeitpunkt „5 Minuten“, entspricht also dem arithmetischen Mittelwert zwischen 1 und 5 Minuten. Der Messwert zum Zeitpunkt „10 Minuten“ entspricht dem Mittel zwischen 5 und 10 Minuten.

Die Ergebnisse für eine Beize mit dem Konzentrationspaar Fe 50 g/l, HCl 190 g/l lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Der Inhibitor 1 (Inhibitor, der zur Zeit im Unternehmen verwendet wird) hat keinen Einfluss auf den Beizerfolg. Der Inhibitor zeigt bei den vom Unternehmen angegebenen Konzentrationen keine Wirkung. Die Abtragungsgeschwindigkeit ist dieselbe, wie ohne Inhibitor.

Der Inhibitor 2 und 3 hingegen reduzieren dem Beizabtrag in den ersten 5 Minuten. Durch den Inhibitor 2 wird der Beizabtrag in den ersten 5 Minuten um 50 %, mit dem Inhibitor 3 um etwa ein Drittel reduziert.

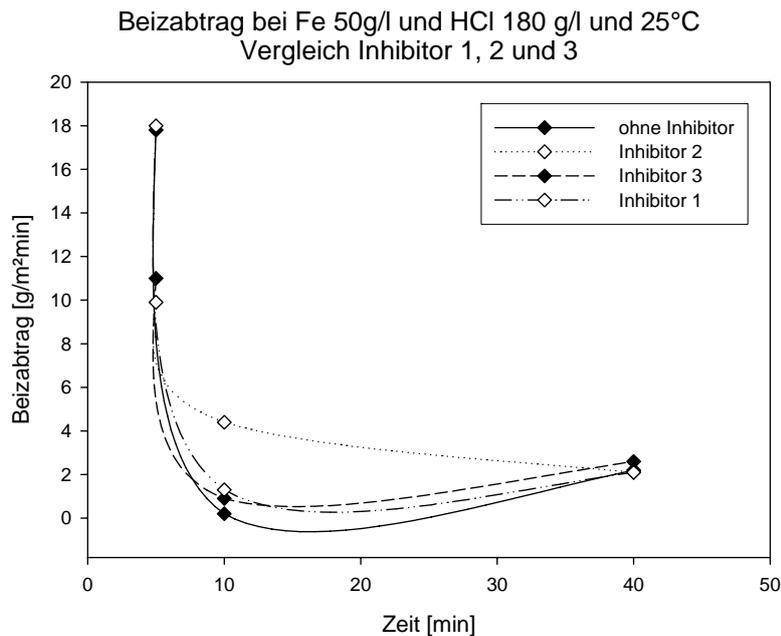


Abbildung 74: Vergleich der Inhibitoren 1, 2, und 3 bei 25 °C und in der im Unternehmen angewendeten Konzentration

Trägt man die Mittelwerte des Beizabtrags zwischen Start und Zeitpunkt der Probenahme, der 3 verwendeten Inhibitoren (bei vom Hersteller angegebener Konzentration des Inhibitors) auf, so ergibt sich folgende Darstellung.

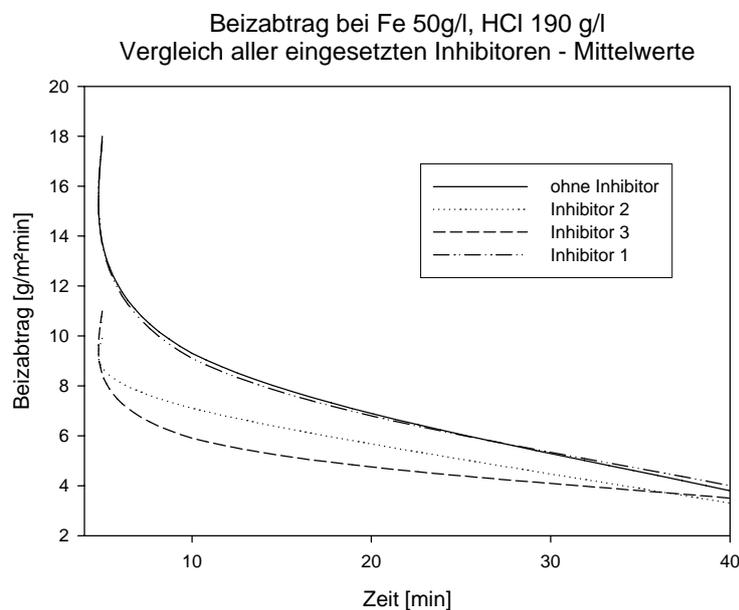


Abbildung 75: Vergleich der Inhibitoren 1, 2 und 3 bei 25 °C und in der von den Herstellern empfohlenen Konzentrationen

Der Verlauf des Inhibitors 1 verändert das Beizverhalten des Werkstücks wiederum nicht merklich. Die Wirkung des Inhibitors 3 ist über einen längeren Zeitpunkt (z.B. über die gesamten 15 Minuten Beizzeit im realen Prozess) betrachtet, jedoch um etwa 20 % besser als jene des Inhibitors 2.

In den nächsten Abbildungen ist jeweils die Nulllösung mit den beiden Konzentrationen der Inhibitoren verglichen, um die Auswirkung der Konzentration des Inhibitors auf den Beizabtrag zu bestimmen.

Es zeigt sich, dass Inhibitor 1, unabhängig von der Konzentration keine Auswirkung auf den Beizverlauf hat.

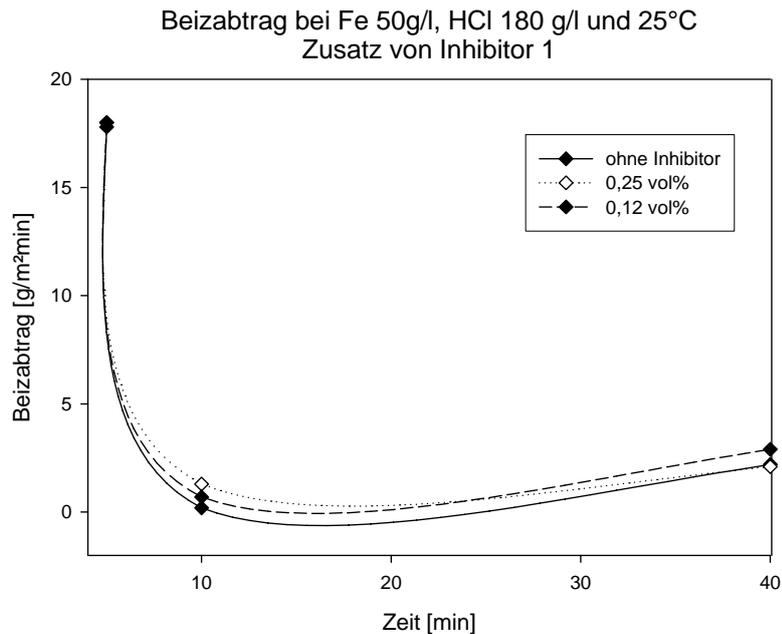


Abbildung 76: Vergleich der Beizwirkung einer nicht inhibitierten Beize mit einer Beize mit Zusatz von Inhibitor 1

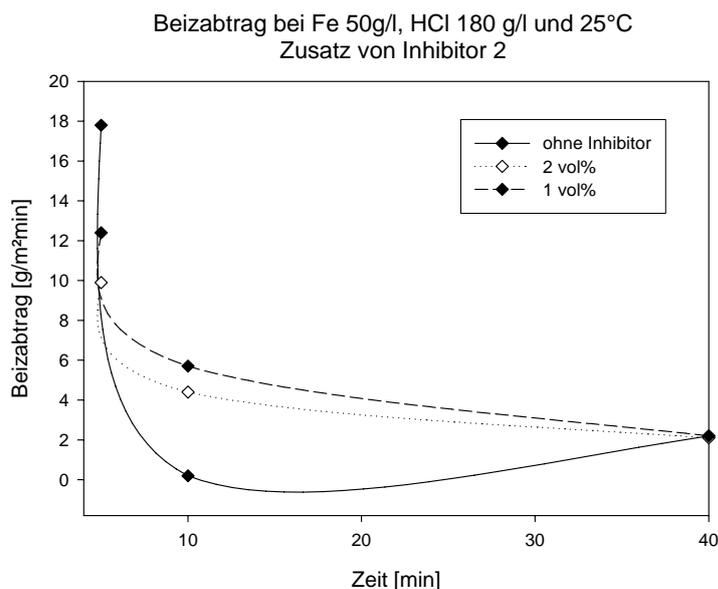


Abbildung 77: Vergleich der Beizwirkung einer nicht inhibitierten Beize mit einer Beize mit Zusatz von Inhibitor 2

Wird der Inhibitor 2 verwendet, so zeigt sich, dass bei Verwendung der vom Hersteller empfohlenen Konzentration von 2 Vol %, eine Reduktion des Beizabtrags von etwa 50 % ergibt. Bei halber Dosierung beträgt die Verminderung des Beizabtrags noch etwa 30 %.

Die Konzentration des Inhibitors 3 hat im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die Beizwirkung. Sowohl mit 2 Vol % als auch mit 1 Vol % ergibt sich mit einer Reduktion des Abtrags von etwa einem Drittel das gleiche Resultat.

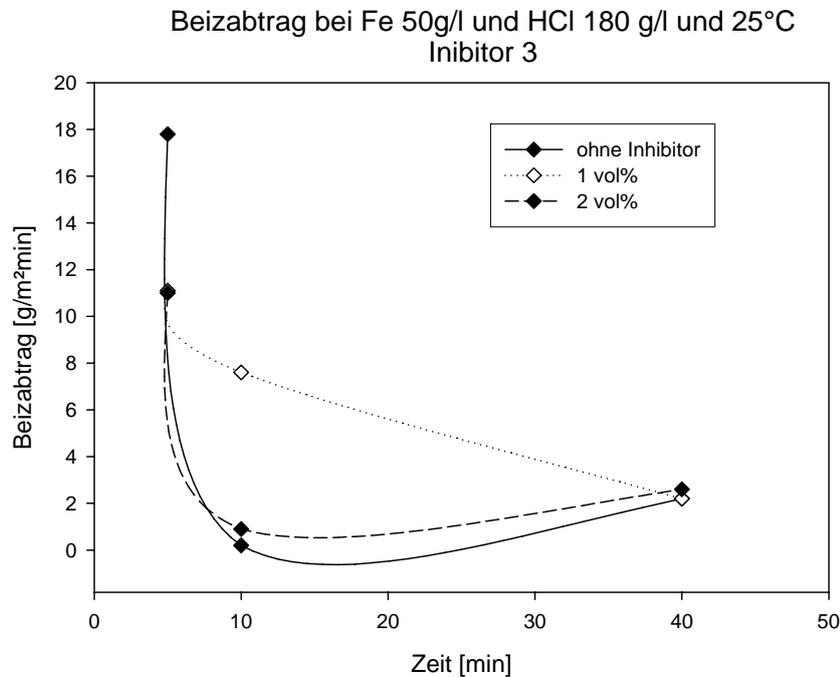


Abbildung 78: Vergleich der Beizwirkung einer nicht inhibitierten Beize mit einer Beize mit Zusatz von Inhibitor 3

Wie man in fast allen Diagrammen gut erkennen kann, laufen die Werte für den Beizabtrag nach 40 Minuten sehr nahe zusammen.

Daraus lässt sich schließen, dass es keinen Einfluss auf das Langzeitbeizverhalten hat, ob ein Inhibitor eingesetzt wird oder nicht.

Für den Beizabtrag kurz vor dem Verwurf zeigt sich ein gänzlich anderes Verhalten. Zu Beginn des Beizvorgangs ist die Beizgeschwindigkeit sehr niedrig, und steigt erst nach mehreren Minuten stark an. Dann erreicht sie ähnlich hohe Werte, wie bei den zuvor besprochenen Untersuchungen. Nach dem kurzfristigen starken Anstieg fällt die Beizgeschwindigkeit in Anschluss auf ähnliche Werte, wie bei der anderen Messreihe.

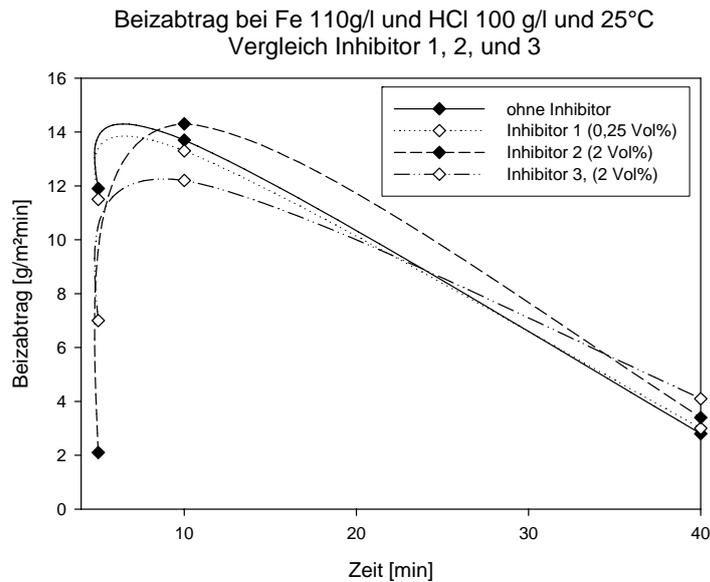


Abbildung 79: Vergleich der Beizwirkung mit und ohne Inhibitoren bei beinahe erschöpften Beizen

Man erkennt, dass bei dieser Konzentrationspaarung der Inhibitor 1 keinerlei Wirkung zeigt. Die Wirkung der anderen beiden Inhibitoren in den ersten 5 Minuten ist dafür deutlich stärker. Inhibitor 2 reduziert den Beizabtrag auf etwa 15 % des ursprünglichen Wertes und Inhibitor 3 auf etwa 45 %.

Das bedeutet, dass beide Inhibitoren bei dieser Konzentration noch besser wirken, als bei der Konzentrationspaarung Fe 50 g/l HCl 190 g/l.

Nach 10 Minuten gleichen sich alle Messwerte stark an und liegen innerhalb eines Bereiches von 15 %.

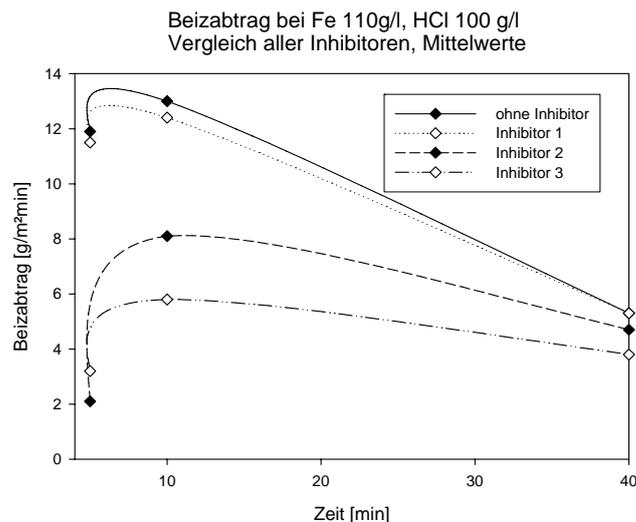


Abbildung 80: Vergleich der Beizwirkung mit und ohne Inhibitoren bei beinahe erschöpften Beizen, Betrachtung der Mittelwerte über einen Zeitraum

Für die Betrachtung der Mittelwerte über einen Zeitraum, sieht man dass der Inhibitor 3 etwa 25 - 35 % weniger Beizabtrag bewirkt als Inhibitor 2 und somit besser geeignet ist.

Im Anschluss sind die Konzentrationsabhängigkeiten der einzelnen Inhibitoren dargestellt.

Inhibitor 1 zeigt kaum Auswirkung durch dessen Einsatz. Der Beizabtrag ist nahezu ident mit jenem ohne Inhibitoreinsatz.

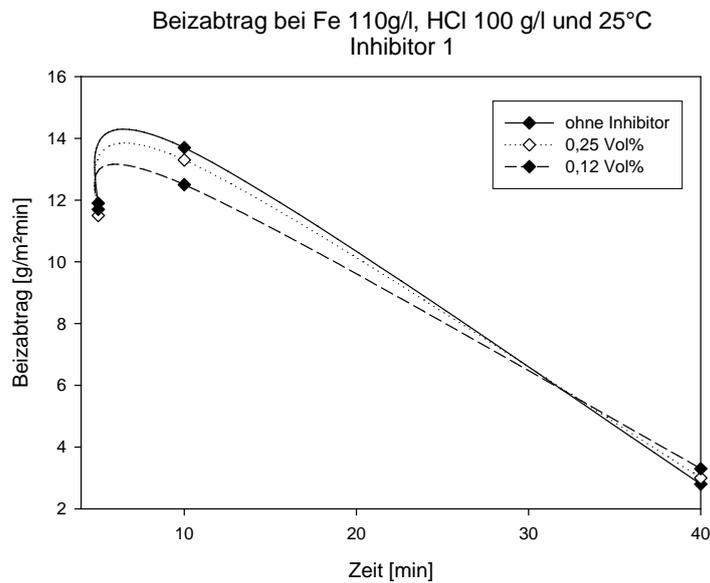


Abbildung 81: Konzentrationsabhängigkeit von Inhibitor 1

Inhibitor 2 zeigt ein ausgeprägtes konzentrationsabhängiges Verhalten. Bei einer Dosierung von 2 Vol % Inhibitor wird der Beizabtrag um etwa 85 % gesenkt. Bei einer Konzentration von 1 Vol % sinkt der Beizabtrag um etwa 45 %.

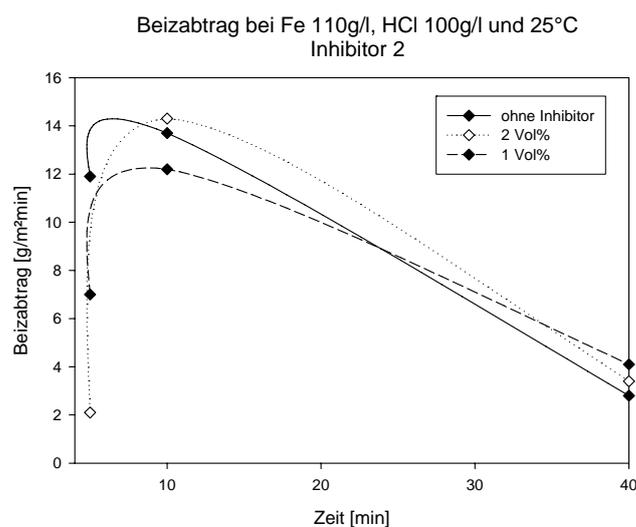


Abbildung 82: Konzentrationsabhängigkeit von Inhibitor 2

Für den Inhibitor 3 ergibt sich zu Beginn eine Änderung von etwa 35 % für einen Ansatz mit 2 Vol %. Nach etwa 10 Minuten gleicht der Verlauf stark jenem ohne Inhibitoreinsatz.

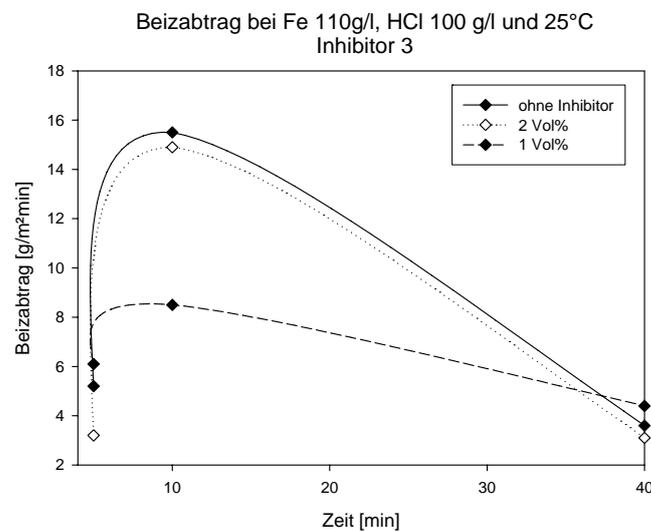


Abbildung 83: Konzentrationsabhängigkeit von Inhibitor 3

Es ist sehr interessant, dass für beide Konzentrationspaare der Ansatz mit 1 Vol % des Inhibitors einen gänzlich anderen Wert ergibt. Dieser Effekt lässt sich schwer erklären und kann durch einen Messfehler hervorgerufen sein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Beizversuche deutlich gezeigt haben, dass die vom Werkstück abgetragene Eisenmenge stark von der Temperatur abhängt. Eine Steigerung der Temperatur von 35 °C auf 45 °C führt zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit von 61,4 %. Eine weitere Steigerung auf 55 °C führt zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um 127 %.

Der Einfluss der Konzentrationspaare Eisen zu Salzsäure hängt sehr von der jeweiligen Zusammensetzung ab. Da in der Zusammensetzung ein Optimum der Beizgeschwindigkeit durchlaufen wird, ist es für eine eindeutige Aussage wichtig zu wissen, auf welcher Seite des Optimums sich das Konzentrationspaar befindet, um die Wirkung einer Veränderung vorher sagen zu können.

Die Beizgeschwindigkeit ändert sich sehr stark mit der Zeit. Zu Beginn ist eine Abtragsrate von mehr als 50 g/m²min möglich. Wählt man für Bilanzierungen einen Durchschnittswert von z.B. 10 Minuten, so sinkt der Abtragswert auf etwa 6 - 7 g/m²min bei 35 °C. Es ist somit entscheidend, bei welcher Temperatur und wie lang man das Werkstück beizt, um eine genaue Aussage über die Beizgeschwindigkeit zu erzielen.

Diese experimentellen Ergebnisse decken sich mit den in Kapitel 7 anhand von Literaturwerten abgeleiteten Tendenzen.

Der Inhibitor, der derzeit im Unternehmen verwendet wird, hat in der eingesetzten Konzentration keinen Einfluss auf das Beizverhalten.

Ein möglicher Grund dafür könnte eine falsche Dosierung des Inhibitors sein.

Die Inhibitoren 2 und 3 weisen bei beiden untersuchten Konzentrationen eine deutliche Reduktion des Beizabtrags auf. Inhibitor 2 reduziert die abgetragene Menge in den ersten

Minuten um 50 % bei Fe 50 g/l und um 85 % bei Fe 110 g/l und ist somit besonders geeignet, wenn die Beizezeit in der Standbeize verkürzt werden kann.

Inhibitor 3 weist ein besseres Verhalten auf, wenn der Gesamtabtrag über 10 bis 15 Minuten betrachtet wird. Wenn die Beizezeit nicht verkürzt werden kann, ist Inhibitor 3 unter den gegebenen Rahmenbedingungen besser geeignet.

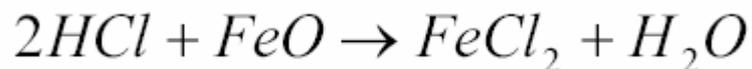
Die Ansatzdosierung hat auf Inhibitor 3 keine Auswirkung bei den betrachteten Konzentrationen. Das bedeutet, dass die verwendete Menge des Inhibitors 3 noch weiter reduziert werden kann, wodurch die Betriebskosten sinken.

Inhibitor 2 zeigt bei den verwendeten Konzentrationen bereits ein veränderliches Verhalten. Bei einer Dosierung von 1 Vol % reduziert sich der Vorteil im Beizverhalten von 50 % auf etwa 30 %.

Welcher Inhibitor verwendet werden soll, hängt also von der konkreteren Spezifikation der gewünschten Prozessführung ab.

### 16.1.8 Aufarbeitung der Altsäure der Firma Joh. Pengg AG

In der Firma Pengg in Thörl fallen große Mengen an Altbeize an. Die Altbeize entsteht im Rahmen des Draht-Produktionsprozesses durch fortwährende Anlösung von Eisenteilen. Die Werkstücke werden im Rahmen des Produktionsprozesses in ein Salzsäure Bad getaucht, um oberflächliche Oxidschichten abzulösen und somit eine saubere Oberfläche zu schaffen. Durch diesen Lösungsprozess wird die Beize laufend verbraucht. Aus chemischer Sicht findet folgende Reaktion statt:



Da die Säurekonzentration der Beize laufend abnimmt, muss die Beize regelmäßig ausgetauscht werden. Dadurch kommt es zu einem großen Anfall an verbrauchter Altbeize, die aufwändig und kostenintensiv entsorgt werden muss.

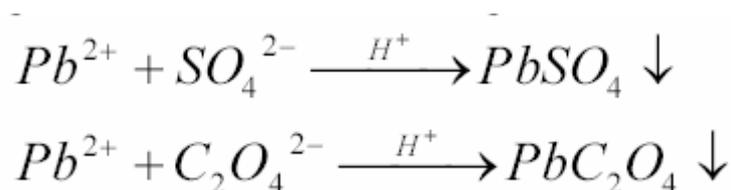
Ziel der Untersuchungen im Rahmen von ZERMEG II war es, einen kostengünstigen und umweltschonenden Weg zur Aufbereitung der Altbeize aufzuzeigen. Dazu wurden Proben von Altsäure aus dem Betrieb bezüglich der für die Weiterverwendung entscheidenden Parameter charakterisiert.

Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 32: Charakterisierung der Altbeize der Firma Pengg

Parameter	Ergebnis
Arsen	< 0,01 mg/l
Cadmium	< 0,001 mg/l
Blei	1590 ± 21 mg/l
Chlorid	194 g/l
Cobalt	10,0 ± 0,3 mg/l
Kupfer	49,0 ± 0,1 mg/l
Molybdän	< 5 mg/l
Quecksilber	< 0,005 mg/l
Zink	590 ± 40 mg/l
pH Wert	< 1

Aufgrund der Ergebnisse kann festgestellt werden, dass neben den Hauptbestandteilen Eisen und Chlorid vor allem Blei in hohen Konzentrationen (> 1,5 g/l) vorkommt. Die hohe Konzentration an Blei verhindert die Weiternutzung der Altbeize. Ziel der Untersuchungen war es, durch Bildung von schwerlöslichen Niederschlägen die Konzentration an gelöstem Blei auf Werte unter 200 mg/l zu reduzieren. Blei-Ionen bilden in saurer Lösung mit Sulfat-Ionen und auch mit Oxalat-Ionen entsprechend nachstehenden Gleichungen schwerlösliche Verbindungen.



Die Löslichkeitsprodukte dieser Bleiverbindungen sind  $1,5 \cdot 10^{-8}$  ( $PbSO_4$ ) bzw.  $2,7 \cdot 10^{-11}$  ( $PbC_2O_4$ ). Beide Bleiverbindungen sind aber in stark saurer Lösung löslich. Aus diesem Grund wurde die pH-Wert Abhängigkeit der Blei-Fällung untersucht.

Zur Untersuchung der pH-Wert-Abhängigkeit der Bildung der schwerlöslichen Bleiverbindungen wurden 10 mL der Beize mit 10 mL 10-%iger Natriumsulfat Lösung bzw. mit 10 ml gesättigter Natriumoxalat Lösung versetzt. Diese Lösungen wurden anschließend mit 20-%iger NaOH Lösung neutralisiert. Nach 1 Stunde wurden die entstandenen Suspensionen durch Spritzenvorsatzfilter mit einer Porengröße von 0,45 µm filtriert. In den Filtraten wurde die Konzentration an Blei mittels Flammenatomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

Die Ergebnisse der Laborversuche sind in nachstehender Abbildung zusammengefasst:

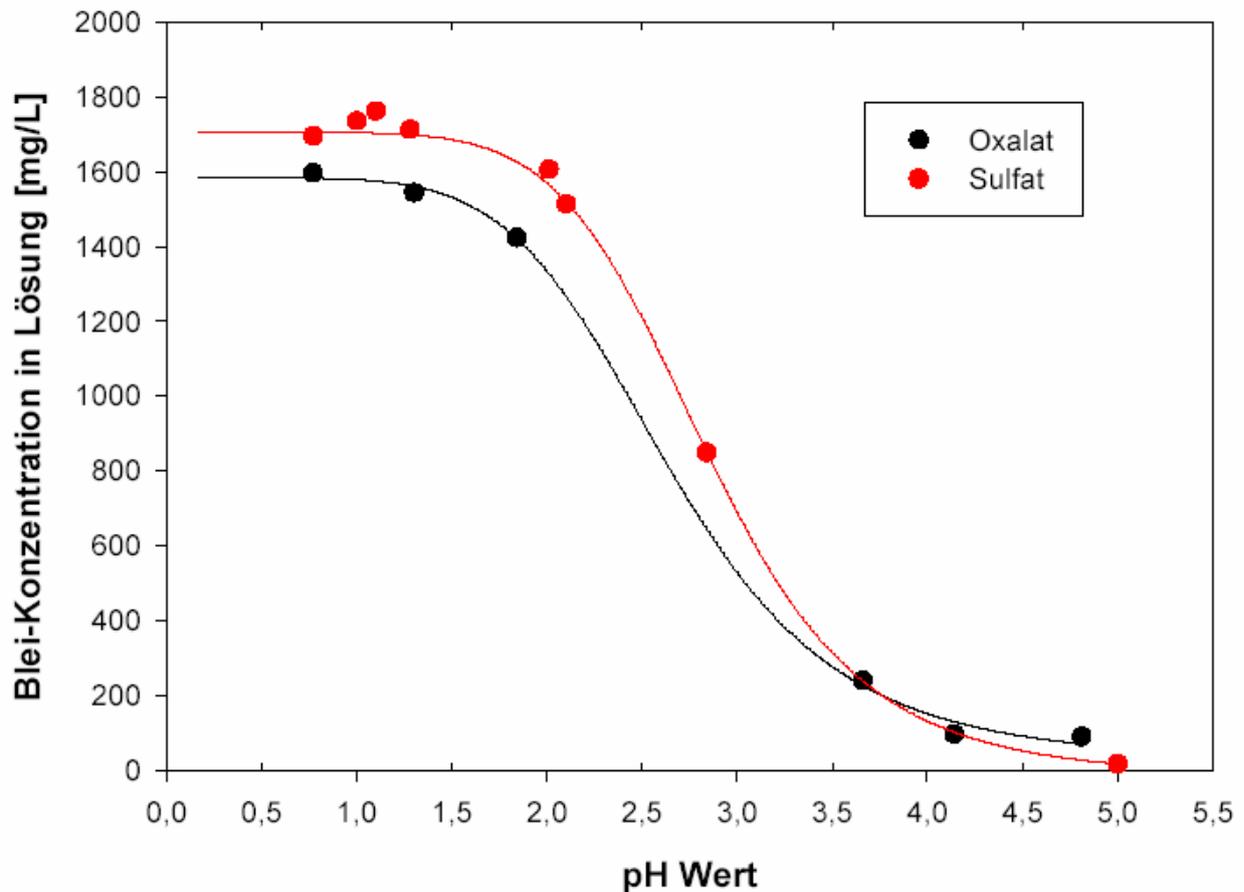


Abbildung 84: pH-Abhängigkeit der Bleikonzentration in der Altbeize

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse zeigen eindeutig, dass eine Ausfällung der Blei-Ionen durch Zusatz von Natriumsulfat oder Natriumoxalat möglich ist. Es ist aber festzustellen, dass aufgrund der hohen Säurekonzentration und des damit verbundenen niederen pH-Wertes eine pH-Wert Anhebung erforderlich ist. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass mit beiden Fällungsreagenzien die Bleikonzentration erst ab einem pH Wert > 3,5 auf Konzentrationen unter 200 mg/l gesenkt werden kann. Dabei ist anzumerken, dass in diesen pH-Bereichen bereits  $\text{Fe}_{2+}$  als  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  mit gefällt wird, sodass keine „reine“ Blei-Fällung erfolgt.

Die Möglichkeiten zur Anhebung des pH-Wertes sind einerseits Zusatz von Basen und/oder eine Destillation der freien Salzsäure. Diese Variante hätte sicherlich den Vorteil, dass die dabei gewonnene Salzsäure wieder dem Produktionszyklus zugeführt werden kann.

Aufgrund der ersten Untersuchungsergebnisse zeigte sich, dass eine direkte Fällung von Blei als Bleioxalat oder Bleisulfat aufgrund des niedrigen pH-Wertes der Beize nicht möglich ist. Eine Anhebung des pH-Wertes ist grundsätzlich durch zwei Varianten möglich:

- a) *Neutralisation mit Laugen*: Diese Methode hat den Vorteil der geringen technischen Aufwändigkeit, jedoch ist der Verbrauch an Laugen relativ groß, da neben der freien Säure auch Eisen(II)chlorid „neutralisiert“ werden muss. Ein weiterer Nachteil besteht in der Tatsache, dass neben Blei auch unlösliches Eisen(II)hydroxid mitgefällt wird, sodass große Mengen an Eisen-Niederschlägen gemischt mit Blei-Niederschlägen anfallen.
- b) *Destillation der freien Säure*: Durch Destillation der freien Säure sollte es theoretisch möglich sein, den pH-Wert der Altbeize soweit anzuheben, dass eine Fällung der Blei-Ionen mittels Oxalat oder Sulfat ermöglicht wird. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die zurück gewonnene Salzsäure wieder in den Produktionsprozess eingeschleust werden kann.

Im Rahmen der vorliegenden Experimente wurde die zweite Variante (Destillation der freien Säure) untersucht.

1000 ml der Altbeize wurden mit 5 g Natriumoxalat bzw. mit 5 g Natriumsulfat versetzt. Die Lösung wurde destilliert. Nach etwa 200 ml übergegangenem Destillat wurde die Destillation unterbrochen. Eine Probe des Destillationssumpfes wurde entnommen und in dieser Lösung wurde die Konzentration an gelöstem Blei bestimmt. Zusätzlich wurde die Konzentration an freier Säure im Destillat maßanalytisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

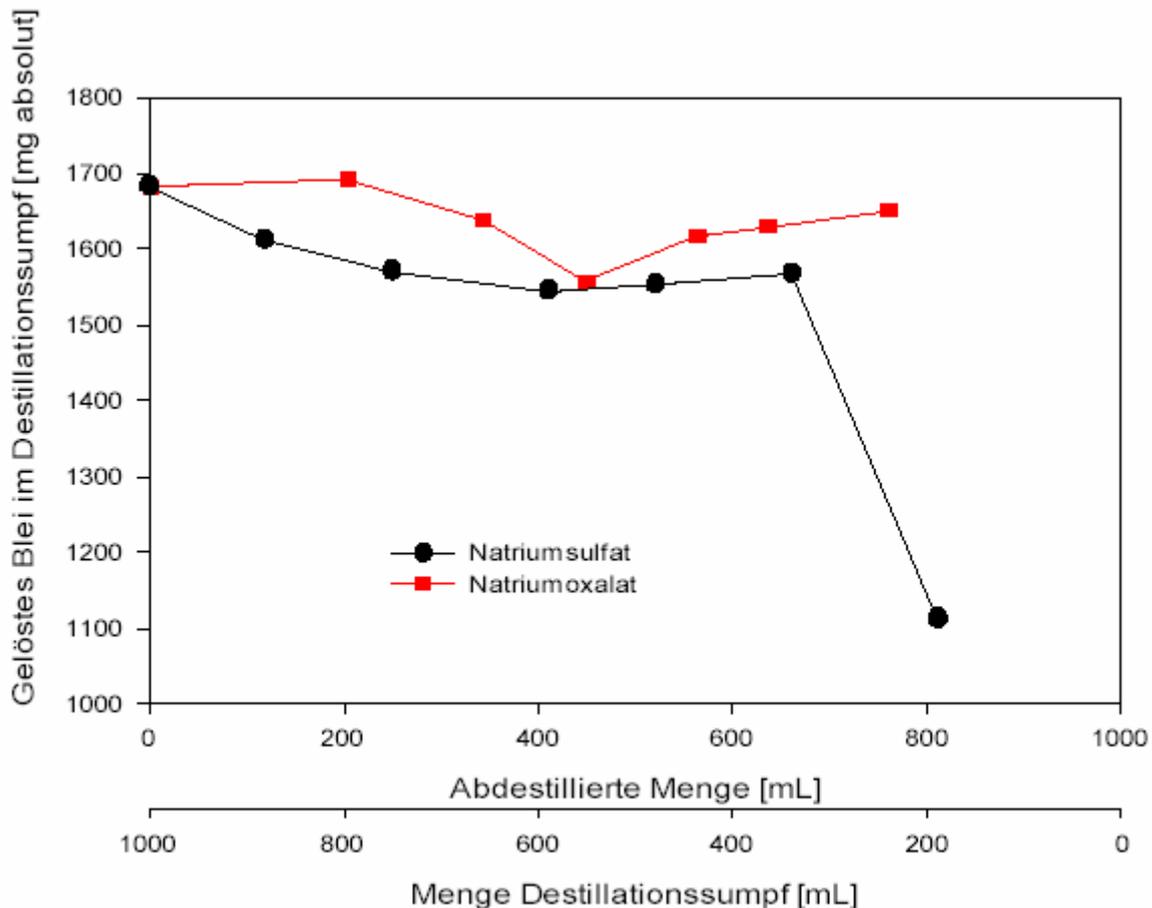


Abbildung 85: Bestimmung der Bleimenge im Destillationssumpf

Die Destillationsversuche zeigten, dass trotz der Entfernung der freien Säure der pH-Wert der Altbeize nicht wesentlich anstieg. Bei allen Messungen wurden pH-Werte  $< 1$  bestimmt. Dieser Umstand ist auf die starke Hydrolyse von Eisen(II)chlorid zurückzuführen. Aus diesem Grund konnte Blei nicht als unlösliches Bleioxalat oder Bleisulfat ausgefällt werden, da die dazu notwendige Anhebung des pH-Wertes auf pH-Werte  $> 3$  nicht erreicht werden konnte. Die starke Konzentrationsreduktion im Falle von Natriumsulfat bei einem Destillationssumpfvolumen von 200 ml ist auf Adsorptionserscheinungen von gelöstem Blei an ausgefallenem Eisen(II)chlorid-Niederschlag zurückzuführen. Die Konzentrationsunterschiede liegen im Bereich der analytischen Messunsicherheit und sind aus diesem Grund nicht signifikant.

Zusammenfassend muss leider festgestellt werden, dass die untersuchten Aufbereitungswege nicht das gewünschte Ergebnis gebracht haben. Weder durch eine direkte chemische Aufbereitung (Fällung von gelöstem Blei als unlösliches Bleisulfat oder Bleioxalat) noch durch eine physikalisch-chemische Aufbereitung (Destillation der freien Säure kombiniert mit Fällung von Blei) konnte die Konzentration an gelöstem Blei deutlich reduziert werden. Es konnte allerdings in der zweiten Jahreshälfte 2004 eine Alternative zur Weiterverwendung der Altbeize in einem anderen Betrieb identifiziert werden.



Abbildung 86: Mitglieder des Projektteams von Pengg vor der Durchlaufanlage 4

## 16.2 AT&S AG

AT&S nahm mit dem Standort in Fohnsdorf an dem Projekt ZERMEG teil. Das Werk erzeugt Leiterplatten für die Automobilzulieferindustrie und für Mobiltelefone. Hier werden meist Kleinserien und Prototypen hergestellt. Primäres Interesse galt daher weniger möglichen Optimierungen in den eigentlichen Fertigungsprozessen, sondern Optimierungen der Abwasserwirtschaft.

Dementsprechend wurden zwei Optionen untersucht:

- Eine Kupferelektrolyse zur Rückgewinnung von Kupfer aus Konzentraten und Spülwässern
- Nutzung von stark alkalischen Stripplösungen zur Vorneutralisation von stark sauren Konzentraten

Aus dem Ätzen von Leiterplatten fallen kupferhaltige Konzentrate und Spülwässer mit niedrigeren Konzentrationen an.

Natriumpersulfatbeizen werden in der Leiterplattentechnik zur Oberflächenreinigung und -aktivierung eingesetzt. Je nach Einsatzzweck werden mit der Beize zwischen 0,5 - 2  $\mu\text{m}$  Kupfer abgetragen, welches in der Abwasseranlage gefällt werden muss und eine Menge Schlamm produziert. Überschüssiges Persulfat muss mit einem Reduktionsmittel behandelt werden.

Eine Trommelelektrolyse ist eine geeignete Technologie zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer aus dem Abwasser. Das Kupfer fällt sehr rein in Form von Kugeln an und kann einer Verhüttung zugeführt werden.

In einer Elektrolysezelle kann sowohl das überschüssige Persulfat reduziert als auch das Kupfer elektrolytisch abgeschieden werden. Die Vorteile sind:

- Reduktion von Hydroxidschlamm
- Einsparung des Reduktionsmittels
- Kupfer wird als Wertstoff zurückgewonnen

Als Elektrolysezelle hat sich eine Rollschichtkathode bewährt. In der gummierten Stahltrommel befinden sich Kupferkugeln oder Kupferhackgut, auf das das Kupfer abgeschieden wird. Bei Stromausbeuten bis 70 % kann das Kupfer bis auf eine Konzentration von 0,5 - 1,5 g/l abgeschieden werden. Es wird ständig ein Luftstrom durch die Zelle geleitet, der garantiert, dass keine kritischen Wasserstoffkonzentrationen entstehen können. Der Energieverbrauch für die Entkupferung beträgt 7 - 8 kWh/kg Kupfer. Der Vorteil der Rollschichtkathode besteht in den günstigen Strömungsverhältnissen und damit verbunden einer guten Stromausbeute.

Aufgrund typischer Investitionskosten und relativ günstiger Metallkosten erwies sich die Neuanschaffung einer Elektrolyse als wirtschaftlich nicht interessant. Für AT&S ergab sich jedoch kurzfristig die Möglichkeit, aufgrund einer Werksschließung sehr günstig eine fast neue Anlage zu erwerben. Die Kapazität der Anlage reichte aus, um die Konzentrate zu behandeln, und täglich ca. 20 kg Kupfer rückzugewinnen. Durch die Erlöse für das rückgewonnene Kupfer und die Einsparungen für Flockungsmittel und Schlamm Entsorgung (in Summe ca. 40.000 €) ergab sich eine statische Amortisationszeit für die Akquisition und die Übersiedlung der Anlage von 15 Monaten.

Aufgrund der technischen Kapazität der Anlage wurde diese dann jedoch nicht im Werk in Fohnsdorf aufgestellt, sondern im AT&S Werk am Standort in Hinterberg. Für den kupferhaltigen Schlamm aus Fohnsdorf wurden inzwischen sehr günstige andere Entsorgungswege gefunden.

Die stark alkalischen Stripplösungen wurden bisher über Tuchfilter vorgereinigt, in einer Ultrafiltration feingereinigt und anschließend mit frischer Salzsäure neutralisiert. Diese Lösung verursachte sehr hohe Betriebskosten durch die Wartung der Ultrafiltration. Nunmehr werden die alkalischen Konzentrate nach der Behandlung durch die Tuchfilter zur Vorneutralisation der sauren Konzentrate in der Abwasserbehandlung eingesetzt. Dadurch werden jährlich ca. 20 Tonnen Natronlauge und eine ähnlich große Menge an Salzsäure eingespart (das entspricht ca. 6.000 € Einsparung).

### 16.3 Verzinkerei Mosdorfer

Die Verzinkerei Mosdorfer fertigt seit 1949 Armaturen für den Freileitungs- und Fahrleitungsbau. Mosdorfer gilt heute weltweit als anerkannter Spezialist für alle Anwendungsbereiche dieser Branche, der sich vom ursprünglichen reinen Schmiedebetrieb zum innovativen Systempartner des Energie-, Bahn- und Telekommunikationswesens entwickelt hat.

In der Feuerverzinkerei, die im Rahmen von ZERMEG II untersucht wurde, werden folgende Produkte gefertigt:

- Armaturen für Hoch-, Mittel- und Niederspannungsmasten
- Lichtwellenleiter und Erdseilenarmaturen
- Isolatorenkappen
- Dämpfsysteme und Spiralen für Stromleitungen

Folgende Badfolge beschreibt die Prozessschritte beim Feuerverzinken:

1. Entfettung (pH 8 - 9, 60 °C) mit einem Gemisch aus nichtionischen und anionischen Tensiden, mit einer kontinuierliche Badpflege durch Umwälzung und Filtrierung über Filtermaterial aus Polypropylen
2. Mischbeize Zink und Eisen
3. „reine“ Eisenbeize
4. „reine“ Eisenbeize
5. „reine“ Eisenbeize
6. Standspüle 1
7. Standspüle 2
8. „reine“ Zinkbeize
9. Flussmittel 40 °C
10. Trockenofen 4 Kammern 80 °C
11. Zinkkessel
12. Abschreckbecken

Jährlich werden ca. 150 Tonnen Frischsäure eingekauft. Aus den Bilanzen, die noch im ersten Projekt ZERMEG durchgeführt wurden, ergab sich ein Reduktionspotential beim Säureeinsatz zum Beizen von 50 %. Es zeigte sich, dass die Entsorgungsintervalle sich stark an dem Gehalt von Zink in den Beizlösungen orientierten und weniger allein am Eisengehalt.

Ziel des Betriebes ist daher eine sauber getrennte Säurewirtschaft mit klar definierten Beizbecken zum Abzinken von Fehlverzinkern und Gehängen. Maßnahmen zum mechanischen Entzinken von Körben wurden untersucht. Dabei konnten aber keine zufriedenstellenden Maßnahmen identifiziert werden.

Eine wesentliche Schwachstelle bildete die innerbetriebliche Analytik der zinkhaltigen Eisenbeizen. Der Betrieb verwendete zur Analyse ein Nomogrammverfahren auf der Basis

der Ermittlung der Dichte der Bäder und der Titration der freien Säure. Diese Methode vermag nicht zwischen Zink und Eisen in den Bädern zu unterscheiden.

Daher wurde die Eignung von photometrischen Bestimmungsmethoden im praktischen Betrieb untersucht: Auch dort stören sich Zink und Eisen, dazu kommt noch die Beeinflussung durch zwei- und dreiwertige Eisenionen. Eine entsprechende Probevorbereitung durch Extraktion mit Methylisobutylketon wurde im Labormaßstab etabliert. Unter betrieblichen Rahmenbedingungen konnte die Methode allerdings nicht reproduzierbar umgesetzt werden.

Einzig die Analyse über Atomabsorption liefert verlässliche Ergebnisse. Die dauernde externe Vergabe dieser Analysen ist für die tägliche Analysepraxis des relativ kleinen Betriebes allerdings sehr teuer.

Nichtsdestotrotz wurde die externe Analyse der Bäder einmal monatlich als Standard etabliert. Auf Basis dieser Analysen werden die nachzuschärfenden Säuremengen zur Erreichung der auf der Basis einer optimalen Badführung ermittelten Idealwerte exakt errechnet (unter Verwendung der Software Pickling Optimizer der Firma Körner) und genau kontrolliert. So werden die Eisen- und Salzsäurekonzentrationen in einem optimalen Bereich gehalten.

Konsequent wurde im Betrieb eine getrennte Säurewirtschaft umgesetzt. Eine Beize wird ausschließlich zum Abzinken von Gehängen und fehlerverzinkten Teilen betrieben. Diese Beize wird regelmäßig einem Verwerter übergeben. So kann heute der Zinkgehalt der Eisenbeizen sehr niedrig gehalten werden (< 10 % der Ausgangssituation), was die Standzeiten dieser Beizen deutlich verlängert.

Als Resultat konnte im ersten Halbjahr 2004 der flächenspezifische Säureverbrauch gegenüber den Verbräuchen der Vorjahre um über 50 % reduziert werden.

Durch eine konsequent umgesetzte „getrennte Säurewirtschaft“ konnte in der zweiten Jahreshälfte 2004 eine vollständige externe Verwertung der Altsäuren (getrennt in eine zinkarme Beize und eine zinkreiche Beize zur Zinkrückgewinnung) erreicht werden. Das gleiche Ergebnis wird für 2005 erwartet.

#### 16.4 Anodisieranstalt Heuberger

Der Betrieb ist mit 24 Mitarbeitern ein typischer österreichischer Klein- und Mittelbetrieb. Der Mitarbeiterstand hat sich in den letzten Jahren von 15 auf 24 entwickelt. Die Produktion wurde von ursprünglich 20.000 m<sup>2</sup>/Jahr mittlerweile auf 90.000 m<sup>2</sup>/Jahr gesteigert.

Der Betrieb anodisiert Aluminiumoberflächen. Bei diesem galvanischen Verfahren wird die Aluminiumoberfläche eines Teiles oder eines Profiles in eine Aluminiumoxidschicht umgewandelt. Die so erzeugte dichte und harte Oberfläche ist mit dem Grundmaterial fest verbunden. Sie schützt das anodisierte Aluminium weitgehend gegen Korrosion und Abrieb. Der Betrieb bearbeitet im Lohnverfahren Teile verschiedenster Herkunft. Das Spektrum umfasst Profile für Fassaden, Fenster und Solaranlagen, Bleche für Fassaden, aber im großen Umfang auch Kleinteile (Druckgussteile für Getriebeteile und Motoren, Auspuffanlagen, Teile für Fahrräder, Teile für den Feinmaschinenbau und Teile für die Medizintechnik).

Daraus ergibt sich ein entsprechend breites Spektrum an Aluminiumlegierungen, die verarbeitet werden. Die erzeugten Oxidschichten werden auch durch die Werkstoffzusammensetzung stark beeinflusst, daher muss die dem Anodisieren vorausgehende Oberflächenbehandlung auf den jeweiligen Werkstoff abgestimmt werden.

Durch unterschiedliche Verfahrensvarianten lassen sich Oxidschichten herstellen, die dekorativen und bestimmten funktionellen Anforderungen genügen. Nach der Warenannahme werden die Teile – wenn vom Kunden gewünscht – geschliffen und poliert. Dies geschieht in erster Linie händisch auf einer Bandschleifmaschine.

Mit einer Versuchsreihe zur Aufbereitung der Spülen nach dem Beizbad sollte das Abscheideverhalten der Feststoffe im Spülwasser des ersten Spülbad nach dem Beizbad (2-stufige Fließspüle) mittels einer Membrantrennanlage untersucht werden. Untersucht wurden der Feststoff- und Aluminiumgehalt sowie der CSB- bzw. TOC-Wert. Weiters sollte das Schlammalterungsverhalten auf die Abscheidewirkung der eingesetzten Membran untersucht werden, da aus der Literatur bekannt ist, dass organische Bestandteile zusammen mit Fremdmetallen dieses stark beeinflussen<sup>80</sup>.

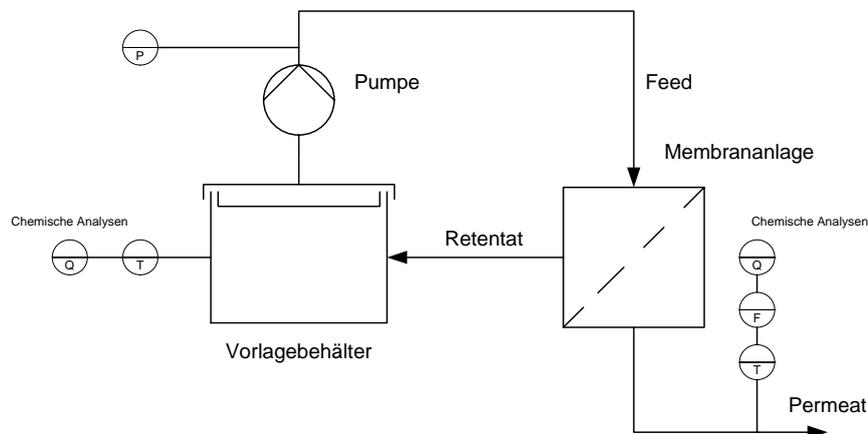


Abbildung 87: Versuchsaufbau Membrantrenntechnik, Heuberger Eloxal

Das Volumen des Vorlagebehälters betrug 25 Liter, wobei jeweils 100 Liter Probe dem Spülbad entnommen wurden und aus diesen eine Mischprobe zu 25 Liter erstellt wurde.

Für die Untersuchungen wurden Spülwässer unterschiedlichen Alters verwendet:

- Frisch entnommen
- 24 Stunden alt
- 72 Stunden alt

Die Bestimmung des Feststoffrückhalts erfolgte über Trocknung und Wiegen. Es ergaben sich folgende Werte:

<sup>80</sup> Dermuth U., Praxiserprobung eines Regeneriersystems für alkalische Beizlösungen im Eloxalbereich, BMBF, 01RW0187, Herrnhut 2003

Tabelle 33: Abscheidegrad Feststoff, Heuberger Eloxal

Probennummer	Probenalter	Abscheidegrad
1	Frisch	62,7 %
2	24 Stunden	72,3 %
3	24 Stunden	68,6 %
4	72 Stunden	68,3 %

Die Alterung des Schlammes hat eine eindeutige Auswirkung auf die Qualität der Abscheidung des Feststoffs. Es konnte eine Steigerung der Abscheideleistung von 6 – 10 % festgestellt werden.

Während der Messreihe wurden Aluminiumproben gezogen und in ein externes Labor zur Analyse übergeben.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 34: Abscheidegrad Aluminium, Heuberger Eloxal

Probennummer	Probenalter	Abscheidegrad
1	Frisch	63,1 %
2	24 Stunden	54,7 %
3	24 Stunden	54,0 %
4	72 Stunden	65,6 %
5	72 Stunden	64,9 %

Es ist schwer, eine Gesetzmäßigkeit in den ermittelten Werten zu finden. Es zeigt sich jedoch, dass scheinbar der Absolutwert der Aluminiumkonzentration mit dem Alter der Probe korreliert. Die Proben vom Freitag und Dienstag weisen einen Wert von ca. 131 mg/l Aluminium auf. Der Wert liegt mit ca. 100 mg/l deutlich darunter. Es besteht die Theorie, dass diese Erscheinung mit dem Alter der Probe in Verbindung steht. Das ließe sich nur durch komplexe Reaktionen zwischen Aluminium, Aluminiumoxid und Natronlauge erklären. Dies erschwert in jedem Fall eine Behandlung in einer Ultrafiltration.

Der CSB- und TOC-Wert in der frisch gezogenen Probe waren niedriger als der gemessene Wert im Permeat. Das bedeutet, dass relativ betrachtet, es zu einer Anreicherung im Permeat kommt. Dies ist durch kleine Kohlenwasserstoffe zu erklären, die leicht membrangängig sind. Es kommt zu fast keinem Rückhalt an Organik durch die Membran.

In der Probe, die 72 Stunden gelagert wurde, ist der Abscheidegrad von CSB und TOC mit ca. 35 % bzw. ca. 20 % besser als jener bei frisch behandelte Probe. Dies ist durch den Umbau des Schlammes während der Alterung und anschließende Adsorptionserscheinungen zu erklären.

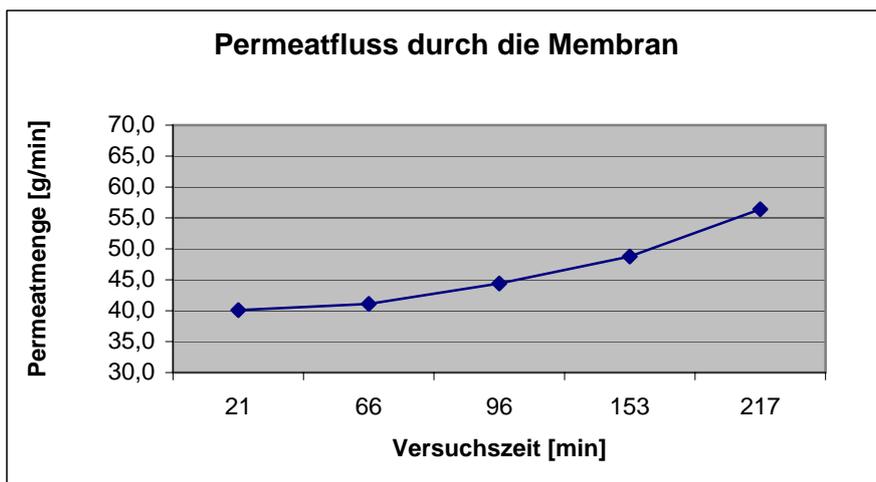


Abbildung 88: Permeatfluss durch die Membran, Heuberger Eloxal

Auf Grund der geringen Größe des Vorlagebehälters und dem hohen Flux kam es zu einer Erhöhung der Temperatur über die Versuchsdauer. Diese Erwärmung bedingte eine Steigerung des Flux durch die Membran.

In Verdampfungsversuchen sollte untersucht werden, wie sich die Organik im Spülwasser während des Verdampfungs Vorganges verhält. Es wurden TOC-Messungen des Destillats für das Spülwasser direkt und das Permeat nach der Membrantrennanlage durchgeführt.

Die Leitfähigkeit des Destillats lag bei beiden Versuchen bei 2 - 3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Das Ergebnis der TOC-Messung zeigt nachfolgende Tabelle:

Tabelle 35: TOC-Wert Destillat Feed und Permeat, Heuberger Eloxal

	TOC [mg/l]
Destillat Feed	0,79
Destillat Permeat (Frisch)	20,3

Der Wert des Destillats des Permeats ist deutlich höher, als jener bei direkter Eindampfung des Feeds. Es bestätigt sich der Verdacht, dass die organischen Bestandteile im Spülwasser sehr flüchtig sind, da sie sich fast vollständig im Destillat wieder fanden.

Eine Membrananlage stellt eine sehr gute Möglichkeit dar, um eine Kreislaufschließung für das Spülwasser sinnvoll einzuführen. Lediglich die organischen Bestandteile werden schlecht bis gar nicht zurückgehalten und stellen ein Problem durch Aufkonzentrierung beim Rückführen dar. Die Wahl einer anderen Membran könnte das Problem vielleicht lösen.

Eine nachgeschaltete Verdampfung des Permeats einer Membranbehandlung zur weiteren Reduktion des Wasserverlusts ist nicht zu empfehlen, da sich die organischen Bestandteile des Spülwassers (Verschleppungen aus dem Beizbad und teilweise auch aus dem Entfettungsbad) zu einem sehr großen Teil im Destillat wieder finden und somit eine weitere Nutzung unmöglich machen.

Hingegen könnte eine direkte Verdampfung des Spülwassers eine gute Möglichkeit sein, um eine Kreislaufschließung einsetzen zu können, da die Organik sich nicht im Destillat wieder findet und auch der Anteil an Salzen sehr niedrig ist (Leitfähigkeit 2 - 3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Diese Verfahrensvariante würde zum Tragen kommen, wenn im Betrieb Platz für eine dreistufige Spülkaskade geschaffen werden könnte.

In weiteren Versuchen konnte gezeigt werden, dass das Aluminiumoxid aus der Beize gut auskristallisierbar ist. Es wurde versucht, eine optimale Kristallisationstemperatur zu ermitteln. Diese Versuche zeigten jedoch erheblich unterschiedliche Kristallisationszeiten (von einzelnen Tagen bis Wochen bei Raumtemperatur, ähnliche Verhältnisse bei Abkühlung). Die Einflüsse von Fremdmetallen, Natronlaugengehalt und Gehalt an organischen Materialien wurden dann im Rahmen dieses Projektes nicht mehr untersucht, da trotz intensiver Verhandlungen mit einigen potentiellen Verwertern kein Abnehmer für das Aluminiumhydroxid gefunden werden konnte.

## 16.5 Rotoform

Die Firma Rotoform ist Hersteller für Druckzylinder des grafischen Gewerbes. Dazu werden Stahlwalzen gereinigt, vernickelt, verkupfert, plangefräst, graviert bzw. geätzt, verchromt und geschliffen. Abgenützte Zylinder, die für einen neuen Auftrag angeliefert werden, müssen zuerst gereinigt und entchromt werden, bevor man die Oberfläche planfräsen kann. Die Firma Rotoform verwendet eine einheitliche neue Galvaniklinie zur Bearbeitung der Zylinder.

Die Abwässer aus den Galvanikanlagen und der Ätzerei werden, in alkalische und saure Lösungen getrennt, aufgefangen und in der Neutralisationsanlage entgiftet und neutralisiert. Die bestehende Neutralisation ist Ende 1993 in Betrieb gegangen. Es handelt sich um eine Chargenbehandlung zur Chromreduktion und zur Fällung der Metalle. Sie besitzt eine Filterpresse und nachgeschaltete Ionentauscher.

Folgender Verfahrensablauf wird bei der Druckformenherstellung durchgeführt:

Die eingesetzten Rohlinge bzw. die plangedrehten Zylinder werden in einzelnen Behandlungsschritten bearbeitet:

1. Entfetten und Dekapieren mit anschl. Spülung
2. Vernickeln mit anschließender Spülung
3. Verkupfern mit anschließender Spülung
4. Plandrehen
5. Schleifen

Die Druckformen werden in die Wanne von Automaten eingehängt. Anschließend wird die Wanne automatisch mit Entfettungslösung gefüllt und die Druckwalze rotierend elektrolytisch gereinigt. Nach dem Reinigungsvorgang läuft das Entfettungsbad in einen Vorratsbehälter zurück und die Druckwalze wird über Spritzdüsen mit Wasser gespült. Sowohl das Spülwasser als auch die verbrauchte Entfettungslösung, die im Intervall von ca. 13 Wochen gewechselt wird, gelangen in die Neutralisation.

Im Anschluss wird der Zylinder im selben Bad mit einer Dekapierlösung besprüht und mit Wasser gespült. Sie entfernt dünnere Oberflächenfilme, die durch erhöhte Stromdichten, Temperaturen, Legierungsbestandteile oder Elektrolytkomponenten auf den Metalloberflächen entstanden oder zurückgeblieben sind. Die gesamte Dekapierlösung und das Spülwasser laufen in die Neutralisation.

Nickel wird als Sperrschicht in geringer Schichtstärke auf den Zylinder aufgebracht, da aus einem schwach sauren Kupferbad auf Stahl keine festhaftende Kupferschicht aufgetragen werden kann. Als Einsatzstoffe für das Nickelbad verwendet man festes Nickelsulfat, Ammoniumsulfat und Ammoniumchlorid, das in entmineralisiertem Wasser aufgelöst ist. Im störungsfreien Betrieb braucht das Bad nicht gewechselt werden.

Die Walze wird in die Vernickelungsanlage über der Wanne eingehängt. Aus dem Vorratsbehälter läuft die Nickellösung in die Wanne bis der Druckzylinder ein gewisses Maß in die Lösung eintaucht. Gleichzeitig wird Spannung zwischen dem Zylinder und den im Bad angeordneten Nickelanoden angelegt. Der Zylinder rotiert während des ganzen Vorganges und verbleibt eine gewisse Zeit (je nach Durchmesser des Zylinders 40 – 80 min.) im Bad, sodass eine Schichtdicke von ca. 3 µm erreicht wird.

Anschließend läuft der Elektrolyt wieder ab, die Wanne wird automatisch abgedeckt, um die Nickellösung nicht zu verdünnen und die Druckwalze wird über Spritzdüsen mit Wasser gespült. Das Wasser wird in einer größeren Wanne, die den Zylinder und die Elektrolytwanne umgibt, aufgefangen. Das Spülwasser der Vernickelungsanlage geht in die Neutralisation.

Bei der Verkupferung werden ca. 500 µm Kupfer in zwei Schichten zu 300 und 200 µm aufgetragen. Es handelt sich dabei um ein cyanidfreies Kupferbad mit einer schwefelsauren Lösung. Das Kupfer wird zu einem kleinen Teil mit dem Kupfersulfat aufgelöst. Hauptsächlich gibt man direkt metallische Kupferstücke zu, die in großen Gitterkörben als Anoden dienen. Das Kupfer geht wegen der angelegten Gleichspannung in Lösung, dh es müssen nach und nach neue Stücke zugegeben werden.

Der Arbeitsablauf erfolgt sinngemäß wie bei der Vernickelung in eigenen Verkupferungsanlagen, mit dem Unterschied, dass das Verkupfern und das Spülen (nach dem Ablassen des Elektrolyten) in derselben Wanne stattfinden. Das Spülwasser der Verkupferungsanlagen gelangt in die Neutralisation.

Die aufgetragene Kupferschicht wird vor der Gravur bzw. vor dem Ätzen plangefräst. Das dabei verwendete Schneideöl gelangt nicht in das Abwasser, sondern wird mit den Kupferspänen entsorgt. Schneideölreste werden händisch mit einem Tuch und einem Reinigungsmittel (Ethylacetat) entfernt.

Um eine erforderliche Oberflächenrauigkeit zu erreichen, werden die plangefrästen Zylinder geschliffen. Man verwendet ein Schleiföl, das mit dem Kupferabrieb an eine Entsorgungsfirma übergeben wird.

Ein Großteil der gefertigten Druckvorlagen (ca. 80 %) wird mechanisch in die Zylinder eingraviert. Ein Diamantstichel überträgt die einzelnen Rasterpunkte direkt auf den Zylinder, wobei Fehler, wie sie bei den schwer steuerbaren chemischen Prozessen der konventionellen Ätzung auftreten, weitgehend ausgeschlossen sind. Die computergesteuerte hochpräzise Mechanik ermöglicht es auch, einen Zylinder mit genau vorherbestimmten Druckeigenschaften herzustellen. Das bedeutet auch, dass man Zylinder exakt reproduzieren kann. Ein weiterer Vorteil ist, dass keine Abwässer anfallen.

Die Gravur ist derzeit das einzige Verfahren, das imstande ist, elektronische Rasterbilder ohne Zwischenschritt über einen Film auf den Zylinder zu bringen („Computer to Cylinder“).

Die gravierten oder geätzten Druckvorlagen werden vor dem Verchromen entfettet und dekapiert. Der Arbeitsvorgang erfolgt in der oben beschriebenen Anlage. Es werden ca. 5 µm Chrom zum Schutz der Kupferschicht aufgetragen. Der Elektrolyt besteht aus einer wässrigen Chromsäurelösung. Der Arbeitsablauf erfolgt sinngemäß wie bei der Vernickelung in einer eigenen Anlage. Es fällt kein Spülwasser an, da es zur Ergänzung der Verdunstungsverluste im Chrombad gebraucht wird (60 °C Badtemperatur).

Zur Erzielung einer definierten Oberflächenrauigkeit muss die fertige Druckvorlage geschliffen werden. Der erste Teil des dabei notwendigen Spülwassers kann mit Spuren von Chromelektrolyt verunreinigt sein und wird in der Abwasseranlage behandelt. Die Hauptmenge enthält nur mehr Metallabrieb und wird getrennt gesammelt, mechanisch filtriert und gelangt ebenfalls in die Neutralisation.

Die fertigen Zylinder werden im Andruck getestet. Im Falle der Feigabe liefert man die Druckzylinder an die Kunden, wo sie im Tiefdruckprozess eingesetzt werden.

Bei der Produktion von Druckzylindern sind die problematischen Stoffe Kupfer, Chrom und Nickel. Der Chromkreislauf ist großteils geschlossen und das wenige über die Abluft entweichende Chrom VI wird in der Neutralisationsanlage vollständig auf Chrom III reduziert.

Über die Nickelbäder und Kupferbäder gelangt das jeweilige Sulfat in die Neutralisation und Abwasserreinigungsanlage. Nach Ablassen der Kupfersulfatlösung in ein Zwischenbecken findet der Spülvorgang in den Kupferbädern statt. Dabei wird aufgrund von Overspray, Fliehkräften (rotierender Zylinder) und Wegspritzen von der Oberfläche auch in einem gewissen Ausmaß die Kupferelektrode (Kupferclippings in einem Korb) ungewollt „gespült“ (siehe Abbildung 89).

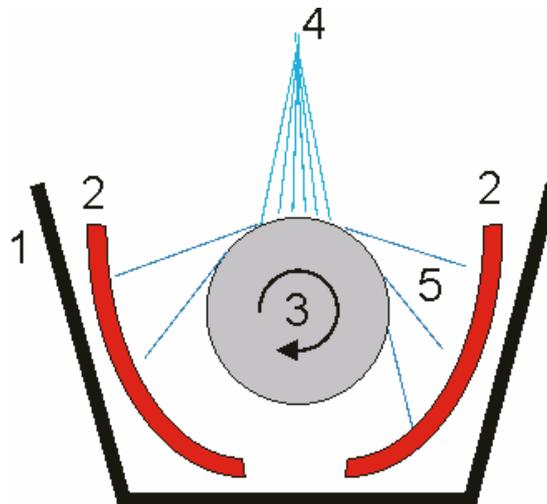


Abbildung 89: Spülvorgang in den Kupferbädern

- 1 Wanne des Kupferbades
- 2 Kupferelektrode (Titankörbe mit Kupferclippings)
- 3 Rotierende Druckzylinder
- 4 Sprühnebel
- 5 Spritzwasser auf Kupferelektroden

Aufgrund der Berechnungen der zum Abspülen in einer Spritzspüle minimal notwendigen Wassermenge wurde erkannt, dass der Spülvorgang nicht ideal verläuft. Der deutlich höhere Wasserbedarf wurde durch den Einsatz einer nicht idealen Geometrie der eingesetzten Düsen und einem vergleichsweise hohen Wasserdruck erklärt. Dadurch wurde nicht nur die Oberfläche der verkupferten Zylinder abgereinigt. Ein wesentlicher Anteil des Spülwassers "prallte" von der Oberfläche der Zylinder ab und spülte anhaftende Säure aus den Elektrodenkörben, was einen unerwünschten Effekt darstellte.

Als Ergebnis der Berechnung zeigte sich, dass der Beitrag des Kupfersulfats aus den Anodenkörben zur Ausschleppung ca. 90 % beträgt. Das Potential zur Reduktion des Säureverbrauches von 80 % und eine ebensolche Spülwasserreduktion abgeschätzt.<sup>81</sup>

Durch den Einsatz von speziellen Flachdüsen und eine Reduktion des Wasserdruckes ließ sich die Ausschleppung deutlich abmindern. In mehrmonatigen Versuchen wurde gemeinsam mit einer Lieferfirma ein geeigneter Düsentyp identifiziert. Dieser wurde in den Monaten Jänner bis März 2004 in allen Verkupferungsautomaten nachgerüstet. Als vorläufiges Resultat mit Stand Juli 2004 lässt sich festhalten:

Der Wasserverbrauch der Anlage wurde in absoluten Zahlen um 40 % reduziert, der Säureaustrag um 30 %. Im gleichen Zeitraum wurde die Produktion um 25 % gesteigert. Die praktisch erreichte Reduktion der flächenbezogenen Ausschleppung beträgt demnach bei Säure 50 % und die Reduktion des flächenbezogenen Spülwasserbedarfs 40 %.

---

<sup>81</sup> ZERMEG Endbericht, 2004

## 17 Präsentationen, Publikationen, Internet

### 17.1 Fabrik der Zukunft Zwischenworkshop

Am 20. Jänner 2004 wurden die Zwischenergebnisse von ZERMEG II auf einem Zwischenberichtsworkshop präsentiert. Dabei wurden die Ergebnisse und Vernetzungspotentiale zu den anderen laufenden Projekten diskutiert.

### 17.2 Präsentation in Madurai, Indien

Während der "Mission to consult GTZ-ASEM India on the Eco Park for the Galvanizers in Madurai" (Gütling und STENUM) im November 2003 wurden die Ergebnisse von ZERMEG im Rahmen eines Workshops des Verbandes der indischen Galvaniseure in Madurai präsentiert.

### 17.3 Präsentation auf dem Technikon in Durban, Südafrika

Die Arbeiten des Projektteams wurden anlässlich einer Mission von STENUM im März 2004 zur Unterstützung des südafrikanischen Cleaner Production Centers auf dem Technikon in Durban präsentiert. So wurde die Zusammenarbeit mit der dortigen Arbeitsgruppe begonnen, die sich ebenfalls seit ca. fünf Jahren auf die Anwendung von Cleaner Production in der oberflächenbehandelnden Industrie konzentriert.

### 17.4 Präsentation auf dem European Roundtable on Sustainable Production and Systems

Ein Paper des Projektteams mit dem Titel „ZERMEG – Zero Emission Retrofitting Method of existing galvanizing plants" (J. Fresner, H. Schnitzer, C. Brunner, G. Gwehenberger, M. Planasch, J. Mair) wurde für den European Roundtable on sustainable production and systems im Mai 2004 eingereicht und akzeptiert.

### 17.5 Präsentation in Leiden

Im April 2004 präsentierte DI Christoph Brunner (Joanneum Research) im Rahmen der Veranstaltung "Eco-Efficiency for Sustainability Conference" in Leiden das Projekt „ZERMEG – Zero Emission Retrofitting Method of existing galvanizing plants".

### 17.6 Paper im Journal of Cleaner Production

Ein Paper des Projektteams mit dem Titel „ZERMEG – Zero Emission Retrofitting Method of existing galvanizing plants" (J. Fresner, H. Schnitzer, C. Brunner, G. Gwehenberger, M. Planasch, J. Mair) wurde zur Publikation im Journal of Cleaner Production akzeptiert (siehe Anhang). Es wird im Mai 2005 erscheinen.

## 17.7 Internetpräsentation [www.zermeg.net](http://www.zermeg.net)

Die Internetpräsentation [www.zermeg.net](http://www.zermeg.net) wurde laufend um Projektresultate und Arbeitsmaterialien erweitert. Von der Homepage können jetzt abgerufen werden:

- eine Projektbeschreibung
- eine Beschreibung des Optimierungsansatzes und des Vorgehens
- ein Worksheet zur betrieblichen Datenerhebung
- ein Programm zur Berechnung des Wasserverbrauches verschiedener Spülen
- die Projektendberichte mit den Technologiebeschreibungen und Datenbanken

Die Abbildung 90 zeigt die Anzahl der Zugriffe auf die Homepage im Jahr 2004. Insgesamt wurde die Homepage im Jahr 2004 über 8500 mal aufgerufen.

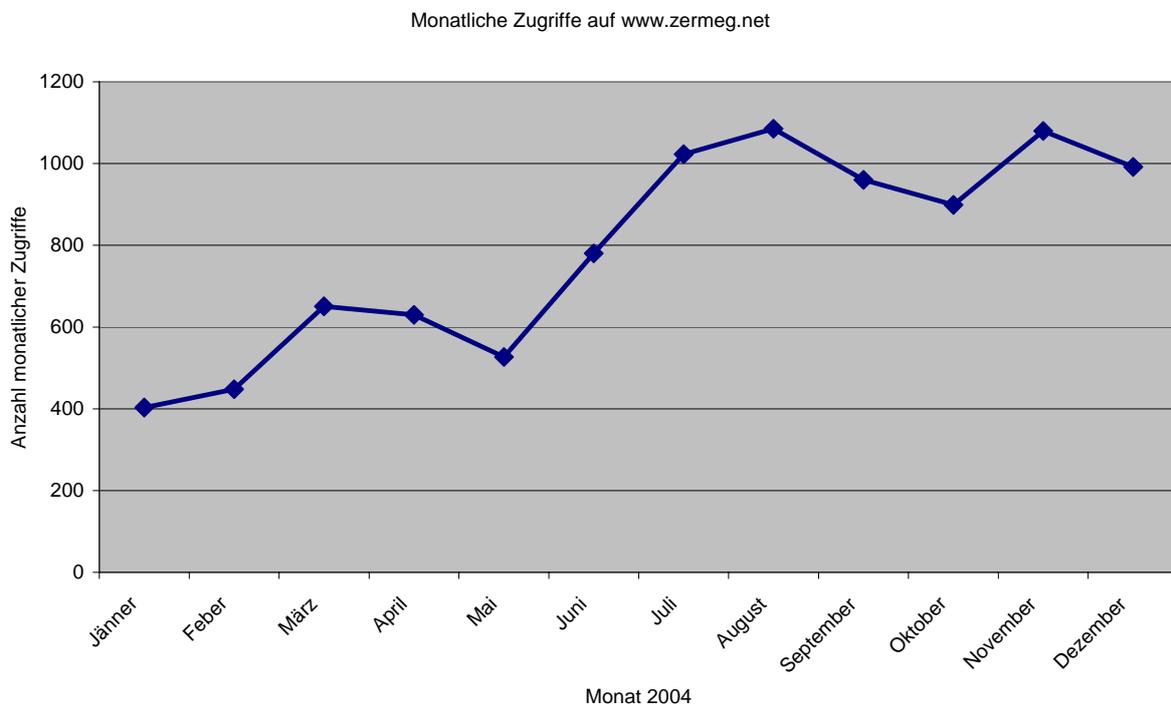


Abbildung 90: Zugriffsstatistik von [www.zermeg.net](http://www.zermeg.net)

## 17.8 Auszeichnungen für das Projekt ZERMEG

Die Anodisieranstalt Heuberger gewann den österreichischen NEPTUN Preis für ihre hervorragenden Ergebnisse zur Reduktion des Wassereinsatzes im Betrieb. Das Projekt Zermeg wurde für den European Environmental Award 2004 nominiert.

## 18 Auswertung der Fallstudien

Es war das Ziel dieser Arbeit, zu zeigen, dass über nachhaltige Wirtschaftsansätze

- die Standorte der Unternehmungen gesichert werden
- mit Technologieanbietern neue Märkte aufgebaut werden
- Arbeitsplätze gesichert und geschaffen werden
- zugleich die Umwelt bedeutend entlastet werden kann.

Basis dieses Erfolges war die Zusammenarbeit aus

- fünf Unternehmen der metallverarbeitenden Industrie
- einer Universität
- einem Berater
- mehreren Lieferanten innovativer technologischer Lösungen
- beigezogenen Chemikalienlieferanten

Die umgesetzten Maßnahmen werden in der Tabelle 36 zusammengefasst.

Tabelle 36: Durch ZERMEG II umgesetzte Maßnahmen

Firma	Maßnahme
Joh. Pengg AG	<ul style="list-style-type: none"><li>- Definition von Spülkriterien</li><li>- Regelung der Wassermengen</li><li>- Zusammenschluss von Spülkaskade und Fließspüle in der Standbeize</li><li>- Einfügen einer zusätzlichen Spülkaskade in der Standbeize</li><li>- Auftrennung der Spülen in der Durchlaufanlage 1 in Kaskaden</li><li>- Auftrennung der Spülen in der Durchlaufanlage 4 in Kaskaden</li><li>- Verwertung der Altbeize</li></ul>
Verzinkerei Mosdorfer	<ul style="list-style-type: none"><li>- Durchführung regelmäßiger Messungen der Badparameter</li><li>- Konsequentes Einhalten der Mischungsregeln beim Nachschärfen</li><li>- Konsequente Umsetzung der getrennten Säurewirtschaft</li><li>- Verwertung der eisenhaltigen Altbeize</li><li>- Verwertung der zinkhaltigen Altbeize</li></ul>

Firma	Maßnahme
A. Heuberger Eloxieranstalt GmbH	- Konzept zur vollständigen Kreislaufschließung mit Verdampfern auf der Basis von dreistufigen Spülkaskaden, aus Platzmangel nicht umgesetzt
AT&S AG	- Einsatz von Altlauge als Neutralisationsmittel in der betriebseigenen Abwasserbehandlung - Rückgewinnung von Kupfer aus Ätzsäurekonzentraten durch Elektrolyse
Rotoform Druckformen GmbH	- Definition von Spülkriterien - Reduktion der Wassermenge - Senkung des Wasserdruckes - Austausch der Spritzdüsen durch Flachdüsen

Tabelle 37: Ergebnisse von ZERMEG in den Pilotbetrieben

Firma	Reduktion des spez. Wassereinsatzes	Reduktion des spez. Verbrauchs von Beizmedium (Säure, Lauge etc.)	Anmerkungen
A. Heuberger Eloxieranstalt GmbH	95 %	50 %	
AT&S AG	82	82	Rückgewinnung von 20 kg Kupfer pro Tag, Einsparung von 20 t Lauge jährlich, externe Verwertung der Schlämme der Abwasserbehandlung
Joh. Pengg AG	50 % <sup>83</sup>	84	Vollständige externe Verwertung der Altsäure geplant
Mosdorfer GmbH	85	50 %	Vollständige externe Verwertung der Altsäure umgesetzt
Rotoform GmbH	40 %	50 %	

Durch diese Maßnahmen ergeben sich bei Rotoform, Pengg und Mosdorfer ca. 50-%ige Reduktionen des Säureeinsatzes, bei Pengg und Rotoform auch eine Reduktion des Wasserverbrauches in dieser Größenordnung. Dies bedeutet eine bedeutende Entlastung der Mitarbeiter an ihren Arbeitsplätzen durch die Reduktion der Manipulation von gefährlichen

<sup>82</sup> nicht relevant, weil nur die Abwasserbehandlung analysiert wurde

<sup>83</sup> 50 % Reduktion des Wassereinsatzes realisiert in der Standbeize. Theoretisches Potenzial zur Reduktion von 60 % des Wassereinsatzes in den Durchlaufanlagen wird zur Zeit praktisch getestet.

<sup>84</sup> noch nicht analysiert

<sup>85</sup> kein Abwasser aus den Spülen, weil die Spülen zum Auffüllen der Beizen verwendet werden.

Arbeitsstoffen. Gleichzeitig wird die Umwelt von unnötigen Salzfrachten entlastet. Dabei steigt durch die Beschäftigung mit der Materie das Fachwissen und das Know how, um die betrieblichen Prozesse reproduzierbar zu betreiben und eigenständig kontinuierlich zu verbessern.

Aus der Größe der Einsparungen lässt sich ableiten, dass der konsequente Einsatz von eigentlich als Good Housekeeping und Technologietransfer zu bezeichneten Optimierungsmaßnahmen ein bedeutendes Potential für Verbesserungen erschließt. Hier sind sicherlich österreichweit noch bei weitem nicht alle Möglichkeiten ausgeschöpft. Da die Kosten für Wasser heute in Österreich für diese Betriebe meist recht günstig liegen, sollten entsprechende Pilotmaßnahmen entsprechend finanziell unterstützt werden, um akzeptable Amortisationszeiten (inklusive aller anfallenden Kosten für den Betrieb) in der Größenordnung von 2 Jahren zu erreichen.

Im Sinne einer nachhaltigen Technologieentwicklung fehlt es vielerorts noch an Problembewusstsein, Prioritätensetzung und an Zusammenarbeit mit erfahrenen Beratern, die die im Zuge der Optimierung auftretenden vielen Detailfragen und praktischen Probleme kompetent, zielgerichtet und kostengünstig bearbeiten können.

Dies gilt besonders auch beim Aufbau von Kooperationen zur Verwertung von Altsäuren und -laugen in anderen Betrieben anderer Branchen. Hier mangelt es an aktiver, betriebsübergreifender Zusammenarbeit und offenem Erfahrungsaustausch. Die Verwertung von Konzentraten erfolgt stets auf einer individuell vereinbarten, nach außen selten kommunizierten Basis. Es besteht generell kaum Bereitschaft, die entsprechenden Verwertungswege offenzulegen.

Aus den Erfolgen bei der breiten Auswahl an Betrieben mit verschiedensten galvanischen Verfahren lässt sich schließen, dass sich der Optimierungsansatz sich in der gesamten oberflächenbehandelnden Industrie anwenden lässt. Um die über 100 dafür relevanten Betriebe in Österreich anzusprechen, wurde die Homepage [www.zermeg.net](http://www.zermeg.net) eingerichtet. Diese findet zur Zeit breites Interesse. 2004 konnten über 8.500 Besucher gezählt werden.

## 19 Schlussfolgerungen, Ausblick und Empfehlungen

Die Anwendung des systematischen Optimierungsansatzes von ZERMEG in den fünf Pilotbetrieben haben gezeigt, dass generell deutliche Reduktionen des Wasserverbrauches (ca. 50 % bezogen auf den produzierten Quadratmeter Metalloberfläche) und des Säureverbrauches (ebenfalls ca. 50 %) umsetzbar waren. Mit der Optimierung geht auch eine Verbesserung der Arbeitsbedingungen an den relevanten Arbeitsplätzen durch die Reduktion der Manipulation von Chemikalien.

Diese Optimierungen wurden durchgängig durch systematische Analysen, Controlling der Badkonzentrationen, innerbetriebliche Kommunikation, Verbesserungen in der Spültechnik (durch Einsatz zusätzlicher Spülbecken, Durchmischung, Auswahl geeigneter Düsen), durch Badpflegemaßnahmen (Einsatz von Polypropylen- oder Zellulosefiltern, Einsatz einer Elektrolyseanlage) und durch die Verwertung von Konzentraten (zur Metallgewinnung oder als Hilfsstoff in regional benachbarten Kläranlagen) erreicht.

Deutlich wurde die Notwendigkeit eines methodischen Ansatzes, der die organisatorischen und technischen Aspekte eines Betriebes analysiert und auf konkreten Daten, Zielvorgaben und Benchmarks aufbaut.

Die Pilotbetriebe beschäftigen sich mit unterschiedlichen Bereichen der Metallverarbeitung (Drahterzeugung, Veredelung von Aluminium, Verzinken, Herstellung von Druckformen, Leiterplattenherstellung), was den Rückschluss auf eine äußerst breite Anwendbarkeit des Ansatzes zulässt.

Das Interesse an der Projekthomepage war groß: Im Jahr 2004 wurden über 8.500 Zugriffe gezählt. Damit entsteht mit der Homepage ein Verbreitungs- und Diskussionsforum für einen offenen Dialog über die nachhaltige Optimierung von Anlagen der Oberflächentechnik.

Folgende Handlungsfelder für zukünftige Arbeiten konnten aufgezeigt werden:

- einfache, rasche, kostengünstige Analysenverfahren
- Sammlung von konkreten Betriebserfahrungen mit bestehenden Anlagen zur Badpflege
- Erprobung und Weiterentwicklung von Kombinationen von Prozessen zur Badpflege (Kombinationen aus Vorreinigung und Membranverfahren, Vorreinigung und Ionentauschern) zur Berücksichtigung von im praktischen Betrieb auftretenden Verunreinigungen von Prozessbädern mit organischen Verunreinigungen, Prozesschemikalien und Fremdmetallen
- Schaffen entsprechender Modelle
- Gezielte weiterführende Analyse des Potentials zur Verwertung von erschöpften Prozessbädern und Analyse der Möglichkeit einer großräumigen Infrastruktur zur Erfassung und tatsächlichen Ausnutzung des Verwertungspotentials

Ein wesentliches Element der optimierten Ausnutzung von galvanischen Bädern ist die Anwendung von einfachen, im täglichen Betrieb anwendbaren, robusten und gleichzeitig kostengünstigen Analysenverfahren zur Analyse des Metallgehaltes und des Gehaltes an organischen Materialien der einzelnen Prozessbäder. In der Regel beinhalten die Bäder verschiedene Konzentrationen mehrerer Metalle nebeneinander. Eisen kann in zwei- oder dreiwertiger Form vorliegen. Zusätzlich sind die Bäder durch Härtebildner des Rohwassers, organische Materialien (Fette, Öle, organische Badzusätze) verunreinigt.

Im Rahmen dieses Projektes konnten mit den bekannten nasschemischen oder photometrischen Verfahren für einige Bäder keine Analysenverfahren identifiziert werden, die im täglichen Einsatz in den beteiligten Betrieben genügend exakte Messwerte lieferten. In einigen Fällen konnten die Messverfahren anhand von Referenzmessungen mit Labors kalibriert werden. In mehreren Fällen musste der Weg der Kontrolle wichtiger Badparameter ausschließlich über externe Analysen gegangen werden. Dies verursacht für den Betrieb hohe Kosten und einen beträchtlichen Zeitverzug durch die Versendung der Proben. Schnelltests, die den Anforderungen des Betriebes (einfach durchzuführen, Anzeige eines eindeutigen Messwertes, hinreichende Genauigkeit, minimale Kosten) genügen, wären zu identifizieren, bzw. zu entwickeln (Beölung der Oberfläche, Ölgehalt der Entfettungsbäder, Gehalt an zwei- und dreiwertigem Eisen neben Zink, etc.).

Für die Badpflege stehen prinzipiell eine Reihe von alternativen Verfahren zur Verfügung. Ihre konkrete Anwendbarkeit hängt zunächst von den Investitionskosten für die Anlagen ab. Während der Datenerhebungen zeigte sich, dass ähnliche Anlagen zu äußerst unterschiedlichen Preisen angeboten werden. Manchmal bestehen für vordergründig ähnlich ausgeführte Anlagen Preisunterschiede bis zu 300 %. Die konkrete Anwendbarkeit von verschiedenen Verfahren zur Badpflege hängt auch stark mit der Belastung der Prozessbäder mit organischen Materialien und Fremdstoffen zusammen. Diese äußern sich in Verschmutzung, dem Bedarf an Reinigung und eventuell dem vorzeitigen Austausch von Membranen und Harzen, was im Betrieb erhöhte laufende Kosten verursacht. Konkrete Betriebserfahrungen mit bestehenden Anlagen in industriellen Medien sollten systematisch gesammelt, in vergleichbarer Weise dokumentiert und publiziert werden, um einen einfacheren Zugang als über zeit- und kostenaufwändige Labor- und Pilotversuche zu gehen, um die Anwendbarkeit von Badpflegetechnologien im Einzelfall zu untersuchen.

Die weitere Erprobung und Weiterentwicklung von Badpflegetechnologien sollte sich vor allem auf kombinierte Verfahren konzentrieren, die entsprechende Vorreinigungsschritte beinhalten, um durch die Entfernung von Schmutz und organischen Störstoffen die Standzeiten von kritischen Elementen wie z. B. Membranen oder Harzen zu verlängern. Im Interesse einer möglichst vollständigen Verwertung von erschöpften Bädern liegen Verfahren zur selektiven Entfernung von Fremdmetallen. Diese Verfahrenskombinationen sollten unter folgenden Gesichtspunkten entwickelt werden:

- einfacher Aufbau
- geringer Platzbedarf
- minimaler Wartungsaufwand
- günstige Kosten
- sicherer, vollautomatischer Betrieb

Besonders für den Einsatz in kleinen Betrieben mit ein- oder zweischichtigem Betrieb fehlen heute noch solche Lösungen. Hier sollten konkrete Demonstrationsanlagen geschaffen werden. Da die Kosten für Wasser heute in Österreich für diese Betriebe meist recht günstig liegen, sollten entsprechende Pilotmaßnahmen entsprechend finanziell unterstützt werden, um akzeptable Amortisationszeiten (inklusive aller anfallenden Kosten für den Betrieb) in der Größenordnung von 2 Jahren zu erreichen.

Um nicht in jedem Optimierungsfall den Weg über Versuche gehen zu müssen, wäre die Modellierung der entsprechenden Technologien in weiterem Umfang und mit größerem Detaillierungsgrad zur Berücksichtigung von aktuellen Betriebserfahrungen eine wichtige Grundlage. Das Rechenprogramm ZEPRA verfügt über die notwendige Funktionalität, um standardisierte Modelle von Badpflegeapparaten verarbeiten zu können.

Bisherige Arbeiten des Projektteams haben gezeigt, dass ein großer Teil der erschöpften Säuren und Laugen sehr wohl entweder innerbetrieblich oder extern wiederverwertet werden könnte. Innerbetriebliche Maßnahmen zur Standzeitverlängerung, wie Vermeidung des Eintrages von Störstoffen, Verminderung der Ausschleppung, Kristallisation, Fällung, Eindampfung zur Badpflege haben das Potenzial, einen beträchtlichen Anteil des Säureeinsatzes zu vermeiden. Gleichzeitig bestehen Möglichkeiten, Säure, die den Anforderungen eines Betriebes nicht mehr genügt, in anderen Anwendungen, die keine so hohen Qualitätsanforderungen stellen, anstelle von frischen Rohmaterialien einzusetzen.

Dazu wurden Grazer Betriebe 1998 befragt, welche Reduktion an Abfällen sie sich durch Maßnahmen durch Effizienzsteigerung durch die Abgabe von Kuppelprodukten und Clusterung vorstellen könnten. Das Ergebnis war ein Reduktionspotenzial von 64 %<sup>86</sup>.

Zusätzliche Möglichkeiten ergeben sich durch den Einsatz von Betreibermodellen, bei denen Modelle die benötigten Investitionen in Anlagen und Technologien nicht selber durchführen müssen, sondern bei denen ein Betreiber diese Investitionen übernimmt und dann pro m<sup>3</sup> verarbeiteter Säure oder pro m<sup>3</sup> Abwasser vom Betrieb bezahlt wird.<sup>87</sup>

Basis einer weitestgehenden Verwertung von Altsäuren und -laugen sind folgende Ansätze:

- innerbetriebliche Maßnahmen zur Kreislaufschließung durch Badpflege und Aufbereitung
- Kaskadierung zur Weiternutzung von Säure
- Betreibermaßnahmen zur innerbetrieblichen Kreislaufschließung durch den Einsatz von Membranverfahren und Verdampfern
- Schaffung von Nebenprodukten, die z. B. in den Anlagen der Abwasserverbände zur Phosphateliminierung oder zur Klärschlammkonditionierung eingesetzt werden können
- Wissensmanagement
- Vernetzung

Ziel weiterer Arbeiten sollte es sein, ein umfassendes Wissensmanagement über Maßnahmen zur Reduktion des Säureeinsatzes und zur Weiterverwendung und Konditionierung von Altsäure herzustellen. Das notwendige innerbetriebliche Qualitätsmanagement zur Gewährleistung der Qualität der erschöpften Bäder umfasst die Definition von geeigneten Analysen, um den Gehalt an Störstoffen in Säuren in Relation zu den notwendigen Spezifikationen herzustellen, einen Wissensaustausch über diese Spezifikationen und die Schaffung einer Datenbank von betriebsinternen Anforderungen bezüglich der Säurequalitäten. Diese Arbeiten bilden die Basis zur Qualitätssicherung und Standzeitoptimierung durch innerbetriebliche Maßnahmen.

Diese Arbeiten bilden ferner die Basis zur Identifikation von verschiedenen Anwendungen von Altsäuren, um eine kaskadierte Nutzung zu erreichen sowie die Erstellung einer "Pinch-Analyse" im entstehenden Cluster, um potenzielle Anwender von Altsäuren eines Betriebes zu identifizieren.

Der Aufbau eines Qualitätsmanagementsystems soll durch Analysen-Zertifikate und eine nachvollziehbare Logistik gewährleisten, dass Säuren und Laugen in der notwendigen Qualität an den neu identifizierten Verbraucher angeliefert werden und dass so ein Vertrauen an die Qualität der Produkte bei der Wiederverwendung entsteht.

---

<sup>86</sup> Befragung im ÖKOPROFI® Klub 1998

<sup>87</sup> Ähnliche Modelle werden von am Projekt beteiligten Firmen bereits heute angeboten (zB Firma INAFIN).

## 20 Literatur

- AG BREF Oberflächentechnik, Entwurf des deutschen Beitrags zu den besten verfügbaren Techniken bei der "Behandlung metallischer und nichtmetallischer Oberflächen mit chemischen und elektrochemischen Verfahren", Berlin, 2002
- Abschlußbericht: Stoffkreislaufschließung bei abtragenden Verfahren in Prozesslösungen; TV 15; Erprobung und Optimierung neuartiger Peripheriesysteme für das Gleitschleifen und Anodisieren von Werkstücken aus Aluminium, Förderkennzeichen 01 RK 9601/2, 04.2000
- Andritz-Ruthner Industrieanlagen, Patent Nr. 370 449, Verfahren zur Aufbereitung verbrauchter Eisenionen enthaltender Behandlungsflüssigkeiten oder Laugungsflüssigkeiten für metallhaltige Werkstoffe oder Erze durch Flüssig-flüssig-Extraktion, Wien 1981
- Beyer W., Lehrbuch der Organischen Chemie, 22. Auflage, S. 248-249, S. Hirzel Verlag Stuttgart
- BMBF-Verbundvorhaben, Abschlussbericht „Umstellung galvanotechnischer Anlagen auf eine stoffverlustminimierte Prozesstechnik bei gleichzeitiger Kostensenkung“ Teilvorhaben 13 „Effizienzerhöhung durch Einbeziehung einer zentralen chemisch-physikalischen Behandlungsanlage“, Förderkennzeichen 01 RK 9729/04
- BMBF-Verbundvorhaben, Abschlussbericht „Umstellung galvanotechnischer Anlagen auf eine stoffverlustminimierte Prozesstechnik bei gleichzeitiger Kostensenkung“, Galvanotechnik Breitungen, Förderkennzeichen 01 RK 9720/0, 2003
- Borgolte T., Das Beizen mit Salzsäure, Galvanotechnik 57(1966), Nr. 8
- Borgolte T., Ein Verfahren zur kontinuierlichen Aufbereitung salzsaurer Beizbäder, Bänder Bleche Rohre, Düsseldorf, Januar 1964
- Brunn K., Modulare wässrige Reinigungssysteme, Einsatz in verschiedenen Anwendungsgebieten, SurTec, Technischer Brief 3, 4. Auflage 2001
- Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Entwicklung, Erprobung und Optimierung einer stoffverlustminimierten Prozesstechnik zum Beizen/Ätzen kombinierter Metalle Förderkennzeichen 01RK9617/0, Bonn
- Burkhardt W., Prozesse und Ausrüstung zum Reinigen und Entfetten von Galvanisiergut, Galvanotechnik 78 (1987) Nr. 6 (S. 1580-1595/2169-2178)
- Cheryan M., Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction. Journal of Membrane Science, 1998
- Cheryan M., Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, Technomic, Lancaster, PA, 1998
- Daiber Th., Standzeitverlängerung von wässrigen Reinigungsbädern, Dürr GmbH, Fildertadt, JOT 1993/5
- Dembeck H., Fortschritte auf dem Gebiet des Beizens und der Behandlung von Beizereiabwässern, Stahl und Eisen 85 (1965), Nr. 13, S810

- Dembeck H., Fortschritte in der Beiztechnik und der Behandlung von Beizereiabwässern (I), Bänder Bleche Rohre Düsseldorf, 8 (1967), Nr. 8.
- Denzel J., „STA - Hochleistungs – Zentrifugal – Separatoren und komplexe Anlagen- und Systeme zur Abscheidung von Feststoffen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen als flüssige Nebenphase, aus wässrigen Industrieflüssigkeiten, im Bereich Oberflächenbehandlung und Galvanoprozessen.“, STA Separatoren-Technik & Anlagenbau GmbH, 11/2002
- European committee for surface treatment, Reference Document on best available techniques, Surface treatment of metals and plastic materials using electrolytic or chemical process (volume of treatment vats >30 m<sup>3</sup>), May 2002
- Feser R., Friedrich A., Scheide F., Einfluss des Langzeiteinsatzes von Inhibitoren in Salzsäure-Beizen auf die wasserinduzierte Spannungsrisskorrosion
- Forschungsbericht, Stoffkreislaufschließung bei abtragenden Verfahren in Prozesslösungen, TV 8, Regenerieren der Prozesslösung und Gewinnung stofflich verwertbarer Reststoffe bei der abtragenden Behandlung von Aluminiumwerkstoffen, Förderkennzeichen 01 ZH 9407, 06.1998
- Fresner J. et al., ZERMEG – Zero Emission Retrofitting Method for Existing Galvanizing Plants, Schriftenreihe des BMVIT, 2004
- Fresner J., Sage J., Wolf P., A benchmarking of 50 Austrian companies from the galvanizing and painting sector: current implementation of CP options and active environmental management, 7th European roundtable on Cleaner Production programmes, Cork 2002
- Fussler C., James P., Driving Eco Innovations: A breakthrough discipline for Innovation and Sustainability“, Pitman Publishing, London 1996
- Grossmann A., Praxiserfahrungen: Vorgeschaltete und standzeitverlängernde Maßnahmen zur Abfallreduktion bei Einsatz wässriger Reiniger, Mercedes Benz AG, ABAG-Seminar, Stuttgart 1995
- Gülbas M., Rückgewinnung von Wertstoffen und Abwasserbehandlung mit Ionentauschern und Adsorberharzen, Galvanotechnik, 89 (1998) Nr. 7, pp 2238
- Hake A., Das Beizen des Stahles mit Salzsäure und die totale Regenerierung der salzsauren, eisenchloridhaltigen Beizsäure und Spülabwässer, Österreichische Chemiker-Zeitung, Jg. 68, Heft 6, pp 180, Juni 1967
- Hartinger L., Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik; 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München/Wien 1991

Internet-Adressen:

<http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/haus/tenside.htm>

[http://www.dependeq.com/DCC\\_FB.htm](http://www.dependeq.com/DCC_FB.htm)

<http://www.deukum.de/downloads/ddbeizen.htm>

<http://www.fabrikderzukunft.at>

<http://www.ligacon.ch/vorbehandlung.htm>

<http://www.osmonics.com/products/Page243.htm>

<http://www.sij.fh-aachen.de/2062.html>

<http://www.wasser-wissen.de>

Johannes Kepler Universität Linz, Institut für Verfahrenstechnik, Linzer Membranseminar, Seminarunterlagen, 2001

Kiechle A., Daimler Chrysler AG Stuttgart, Keimbefall von Neutralreinigern – Problem und Lösung JOT 3, 2001

Kladnig W. F., Rapp H.-J., chemie - anlagen + verfahren, Ausgabe 001, Seite 40, 2003

Kleingarn J.-P., Pickling in hydrochloric acid, Intergalva 1988

Kunz P. Dr., Reststoffvermeidung durch ein biologisches Entfettungsspülbad in einer Feuerverzinkerei, Projektbericht, ABAG-itm GmbH, Baden-Württemberg 1996

Kunz P. M., Mikroorganismen in der Metall-bearbeitenden Industrie, BIOSpektrum 3/02, 8. Jahrgang

Kupper R., Patentnummer: Nr. 198 35 945, Verfahren zum Betreiben einer Anlage zum chemischen und/oder elektrolytischen Behandeln von Aluminiumoberflächen sowie Vorrichtung zum chemischen und/oder elektrolytischen Behandeln von Aluminiumoberflächen, Iserlohn 1998

Maaß P., Handbuch Feuerverzinken, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2. Auflage, 1993

Mann D., Hands-On Systematic Innovation, Creax Press, Ieper, Belgium 2002

MATERIALIEN ZUR ABFALLWIRTSCHAFT GALVANIK IN RHEINLAND-PFALZ INFORMATIONEN FÜR DEN GALVANIKBETRIEB ZUR Vermeidung und Verwertung von Reststoffen und Abfällen, Mainz 1996

Mazurczak G., Schauer W., Frischmann K., Beheizen und Kühlen von wässrigen Lösungen in der Ätz-, Beiz- und Galvanotechnik"

Mohler J., Spray Rinsing, Metal Finishing, January 1975

Molz Th., Henkel KGaA, Düsseldorf, Vorbehandlung von Metalloberflächen, Referat: Wässrige Reinigung metallischer Oberflächen, Technische Akademie Wuppertal e.V., 1996

PIUS, Infoblatt: Abfälle aus der industriellen Teilereinigung mit wässrigen Reinigern; [http://www.pius-info.de/dokumente/docdir/biva/praxis\\_info/3999t047.html](http://www.pius-info.de/dokumente/docdir/biva/praxis_info/3999t047.html), 14.12.2004

- Planasch M., Einsatz von wasserschonenden und wasservermeidenden Technologien in der Oberflächenbehandlung von Metallen mit Schwerpunkt auf Eloxieren, Diplomarbeit, Institut für Verfahrenstechnik der Technischen Universität Graz, 2003
- Plattner E., Comminellis Ch., Europäisches Patent EP 0 157 190 B1 vom 18.07.1990; „Beizverfahren für Aluminium“
- Rautenbach R., Schock G., Paul H., Die Aufbereitung ölhaltiger Industriewaschwässer durch Mikrofiltration/Ultrafiltration, Institut für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen, 1984
- Rituper R., Beizen von Metallen, Schriftreihe Galvanotechnik, Eugen Leuze Verlag, 1993
- Rückert Prof. Dr., Seminar „Recycling von Metallen aus Industrieabwässern“, Fachhochschule Köln, Referat Nachhaltige Entwicklung und Recyclingtechnik, Fachbereich Anlagen- und Verfahrenstechnik, Köln, April 1999
- Schulte St. R., <http://www.pfonline.com/articles/pfd0336.html> Recovery/Recycling methods for Platers By, P.E.Hixson Engineering Cincinnati, OH
- Steiner-Ander A., Untersuchungen zur Tensidverteilung in Reinigungsbädern in der metallverarbeitenden Industrie, Dissertation, TU Chemnitz, 2001
- Straschill M., Neuzeitliches Beizen von Metallen, Schriftenreihe Galvanotechnik, Leuze Verlag, 1972
- Tomaszewska M., Gryta M., Morawski A. W., Separation and Purification Technology 22-23 (2001) 591–600, Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation
- U.S. Department of Defense, ESTCP Cost and Performance Report ENVIRONMENTAL SECURITY TECHNOLOGY CERTIFICATION PROGRAM
- U.S. Environment Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Technology Transfer and Support Division Cincinnati, EPA 625/R-99/008, Capsule Report Approaching Zero Discharge In Surface Finishing, OH 45268, November 2000
- Umwelterklärung der Eloxieranstalt A. Heuberger GmbH, 2002
- Völler N., Henkel KGaA, Düsseldorf, Neutralreiniger der neuen Generation, JOT 11, 1999
- Wendels St. Dipl.Phys., Henssler + Höntsch GmbH & Co KG, JOT, 11/2002
- Winkler L., Spülen Qualitätssicherung und Umweltschutz, Galvanotechnik, Umwelttechnik 85 (1994) 9
- Zentraler Fachdienst Wasser – Boden – Luft – Abfall – Altlasten bei der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Handbuch Abfall 1, Beratungsprogramm zur Reststoffvermeidung und –verwertung in Baden-Württemberg, Untersuchung von Galvanisieranlagen, Branchengutachten, Karlsruhe 1997

## 21 Abbildungen

Abbildung 1: ZERMEG-Grid für die Anodisieranstalt Heuberger .....	12
Abbildung 2: Abhängigkeit der Löslichkeit des Eisens im System Salzsäure/Eisen (II) und Chlor/Wasser von der Temperatur und Salzsäure-Konzentration .....	39
Abbildung 3: Abhängigkeit der Beizgeschwindigkeit bei 20 °C .....	40
Abbildung 4: Optimale Beizgeschwindigkeit bei 20 °C .....	41
Abbildung 5: Einflussfaktoren auf die Beizqualität.....	42
Abbildung 6: Synergismus Builder/Tensid.....	48
Abbildung 7: Wirkung von Tensiden .....	49
Abbildung 8: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Tensidkonzentration .....	51
Abbildung 9: Ölaufnahme der PP-Fasern in Abhängigkeit des Ölgehaltes der Modellemulsion .....	59
Abbildung 10: Prozentuelle Abtrennung des Öls aus der Modellemulsion .....	60
Abbildung 11: Schema einer Gewinnungselektrolyse kombiniert mit Ionentauscher .....	67
Abbildung 12: Funktionsprinzip der Elektrodialyse (K+ = Kation, A- = Anion).....	68
Abbildung 13: Blockfließbild: Membran-Elektrolyse-Verfahren der Firma GOEMA.....	69
Abbildung 14: Filterprinzip und Bauformen von Beutelfilteranlagen .....	72
Abbildung 15: Filterprinzip und Bauformen von Kerzenfilteranlagen .....	73
Abbildung 16: Filterprinzip und Bauformen von Anschwemmfilteranlagen.....	74
Abbildung 17: Filterprinzip und Bauformen von Bandfilteranlagen.....	75
Abbildung 18: Filterprinzip und Bauformen von Sandfilteranlagen.....	76
Abbildung 19: Bauformen von Anschwemmfilteranlagen .....	77
Abbildung 20: Membrantrennverfahren, Einteilung (Quelle: Möser Verfahrenstechnik, D-63179 Obertshausen, Technische Information 15: Recycling Entfettungsbad).....	79
Abbildung 21: Wirkungsmechanismen bei Membrantrennverfahren.....	81
Abbildung 22: Mikrofiltration von E6-Beize, Einfluss von Druck und Temperatur .....	83
Abbildung 23: Blockfließbild Entfettung: Fa. Lista AG, Werk Erlen .....	85
Abbildung 24: Funktionsprinzip einer Diffusionsdialyse-Zelle (Quelle: <a href="http://www.pfonline.com/articles/pfd0336.html">http://www.pfonline.com/articles/pfd0336.html</a> , Recovery/Recycling Methods for Platers, Stephen R. Schulte, P. E. Hixson Engineering Cincinnati, OH) .....	89
Abbildung 25: Funktionsschema der Diffusionsdialyse.....	91
Abbildung 26: Blockfließbild: Prozesstechnik zur Regeneration der Prozesslösung „Beizen E6“ mittels Diffusionsdialyse .....	92
Abbildung 27: Retardation eines Anodisierbades, Anlage: GOEMAPUR AI 100 .....	94
Abbildung 28: Abscheideleistung Retardation in Abhängigkeit der Al-Konzentration und dem Durchsatz.....	95
Abbildung 29: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Vakuumverdampfers mit Nutzung der Badabwärme .....	100

Abbildung 30: Schema Regeneration für Waschflüssigkeit .....	102
Abbildung 31: Ölgehalt im Permeat in Abhängigkeit von der transmembranen Druckdifferenz .....	105
Abbildung 32: Blockfließbild Entfettung: Fa. Franke Küchentechnik AG, Werk Aarburg .....	107
Abbildung 33: Ausgangszustand Entfettung Feuerverzinkerei .....	111
Abbildung 34: Verfahrensführung nach Umstellung auf biologische Reinigung des Entfettungsbades.....	111
Abbildung 35: CSB-Entwicklung im alkalischen Entfettungsbad.....	112
Abbildung 36: CSB-Entwicklung im biologischen Entfettungsspülbad.....	112
Abbildung 37: Schema einer Pyrohydrolyse.....	116
Abbildung 38: Membranelektrolyse alkalischer Beizen aus Kationenaustauscher-membranen .....	126
Abbildung 39: EPAL-Verfahren .....	127
Abbildung 40: Kombination von Trennverfahren zur Rückgewinnung einzelner Metalle aus Buntmetallschlämmen nach GOLDSCHMIDT .....	128
Abbildung 41: Schematischer Aufbau einer Persulfat-Recycling-Anlage HARTMANN, 1992.	129
Abbildung 42: Cyanidzerstörung durch alkalische Chlorierung.....	130
Abbildung 43: Recyclingsystem für den Permanganatprozess nach Hartmann 1992 .....	133
Abbildung 44: Verfahrensprinzip der pyrometallurgischen Verwertung von Galvanikschlämmen .....	136
Abbildung 45: Verfahrensprinzip der hydrometallurgischen Verwertung von Galvanikschlämmen .....	137
Abbildung 46: Eingabemaske für das QUICK-Programm.....	139
Abbildung 47: Vergleich zweier Spülsysteme: hier wird eine 3,5-stufige Kaskade (Anlage 1) mit einer 2,5-stufigen Kaskade nach einer Standspüle (Anlage 2) verglichen. ....	140
Abbildung 48: Programmablaufschemata von ZEPRA .....	141
Abbildung 49: Eingabeformular für ein Bad in ZEPRA.....	143
Abbildung 50: Anwendung des "Blackbox-Prinzipes" zur Modellierung in ZEPRA .....	144
Abbildung 51: ZERMEG-Grid für die Anodisieranstalt Heuberger .....	153
Abbildung 52: Fließbild der Durchlaufanlage 1.....	161
Abbildung 53: Wasserströme der Standbeize.....	162
Abbildung 54: Wasserströme in der Standbeize nach den Umbauten .....	165
Abbildung 55: Schematische Darstellung der bestehenden Wasservorhänge der Durchlaufanlagen.....	166
Abbildung 56: Aufteilung des Vorhanges in mehrere Wasservorhänge .....	166
Abbildung 57: Schaltung der Vorhänge als Kaskade.....	166
Abbildung 58: Eisenkonzentrationsverlauf im Beizbad über drei Wochen mit Tagesmittelwerten .....	169
Abbildung 59: Eisenkonzentrationsverlauf im Beizbad (Messintervall 1,5 Stunden).....	169

Abbildung 60: Versuchsaufbau der Beizversuche .....	171
Abbildung 61: Position der Probeplättchen in den Bechergläsern .....	171
Abbildung 62: Fotos des Versuchsaufbaus für die Beizversuche.....	172
Abbildung 63: Farbveränderung der Beizen. Links die Nulllösung. Die Farbe der Beizproben wechseln mit zunehmender Beizdauer von braun nach grün.....	173
Abbildung 64: Zunderstückchen in der Beize .....	173
Abbildung 65: Einfluss der Temperatur der Beize auf den Beizabtrag. Dargestellt ist der Beizabtrag nach 10 Minuten (gemessen in der Lösung) bei den Temperaturen 35 °C, 45 °C und 55 °C und den Konzentration: Eisen 70 g/l und HCl 150 g/l.....	174
Abbildung 66: Steigerung des Beizabtrags in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung der Beize .....	175
Abbildung 67: Einfluss der Beizezeit auf die Beizgeschwindigkeit.....	176
Abbildung 68: Vergleich der Ergebnisse aus der gravimetrischen Bestimmung und der analytischen Bestimmung des Eisengehaltes der Beizproben.....	177
Abbildung 69: Beizabtrag für ausgewählte Konzentrationspaare bei 35 °C.....	178
Abbildung 70: Beizabtrag für ausgewählte Konzentrationspaare bei 45 °C.....	178
Abbildung 71: Beizabtrag für ausgewählte Konzentrationspaare bei 55 °C.....	179
Abbildung 72: Mittlere Beizgeschwindigkeit .....	179
Abbildung 73: Unterschied zwischen gravimetrischer und analytischer Bestimmung des Beizabtrages.....	180
Abbildung 74: Vergleich der Inhibitoren 1, 2, und 3 bei 25 °C und in der im Unternehmen angewendeten Konzentration .....	182
Abbildung 75: Vergleich der Inhibitoren 1, 2 und 3 bei 25 °C und in der von den Herstellern empfohlenen Konzentrationen .....	182
Abbildung 76: Vergleich der Beizwirkung einer nicht inhibierten Beize mit einer Beize mit Zusatz von Inhibitor 1 .....	183
Abbildung 77: Vergleich der Beizwirkung einer nicht inhibierten Beize mit einer Beize mit Zusatz von Inhibitor 2 .....	183
Abbildung 78: Vergleich der Beizwirkung einer nicht inhibierten Beize mit einer Beize mit Zusatz von Inhibitor 3 .....	184
Abbildung 79: Vergleich der Beizwirkung mit und ohne Inhibitoren bei beinahe erschöpften Beizen.....	185
Abbildung 80: Vergleich der Beizwirkung mit und ohne Inhibitoren bei beinahe erschöpften Beizen, Betrachtung der Mittelwerte über einen Zeitraum.....	185
Abbildung 81: Konzentrationsabhängigkeit von Inhibitor 1 .....	186
Abbildung 82: Konzentrationsabhängigkeit von Inhibitor 2 .....	186
Abbildung 83: Konzentrationsabhängigkeit von Inhibitor 3 .....	187
Abbildung 84: pH-Abhängigkeit der Bleikonzentration in der Altbeize.....	190
Abbildung 85: Bestimmung der Bleimenge im Destillationssumpf.....	192
Abbildung 86: Mitglieder des Projektteams von Pengg vor der Durchlaufanlage 4.....	193

Abbildung 87: Versuchsaufbau Membrantrenntechnik, Heuberger Eloxaal .....	197
Abbildung 88: Permeatfluss durch die Membran, Heuberger Eloxaal .....	199
Abbildung 89: Spülvorgang in den Kupferbädern .....	202
Abbildung 90: Zugriffsstatistik von <a href="http://www.zermeg.net">www.zermeg.net</a> .....	205

## 22 Tabellen

Tabelle 1: Die ZERMEG-Methode .....	23
Tabelle 2: Datenquellen zur Beschreibung der Stoffflüsse .....	24
Tabelle 3: Einfluss von dreiwertigem Eisen auf die Beizgeschwindigkeit .....	42
Tabelle 4: Einfluss des Eisenchloridgehalts auf die Beizgeschwindigkeit.....	43
Tabelle 5: Der Einfluss der Temperatur der Beize auf die Beizgeschwindigkeit.....	43
Tabelle 6: Richtzahlen Emulsionsölreste auf Oberflächen .....	44
Tabelle 7: Klassifizierung Badreinigungstypen Entfettungsbad .....	45
Tabelle 8: Einfluss verschiedener Verfahren auf die Entfettungszeit .....	46
Tabelle 9: Mechanische Vorentölungsverfahren .....	56
Tabelle 10: Aufbereitungsverfahren zur Standzeitverlängerung wässriger Reinigungsmedien .....	57
Tabelle 11: Abscheideeffizienz und Standzeitverlängerung verschiedener Aufbereitungsverfahren.....	58
Tabelle 12: Modellsystem zur Untersuchung des Absorptionsvermögens der Polypropylenfasern zur Pflege von Entfettungsbädern .....	58
Tabelle 13: Messergebnisse der Absorptionsversuche am Modellsystem.....	59
Tabelle 14: Einteilung der Trenntechnologien mit Beispielen .....	61
Tabelle 15: Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern.....	63
Tabelle 16: Mikrofiltration von Schwarzschlamm, Temperatur vs. mittlerer Flux.....	83
Tabelle 17: Abscheideleistung von Retardationsanlagen GOEMAPUR-AL in Abhängigkeit von AL-Badkonzentration und Durchsatzleistung .....	95
Tabelle 18: Metallabscheidung durch Zentrifuge .....	97
Tabelle 19: Metallabscheidung durch Zentrifuge .....	104
Tabelle 20: Kostengegenüberstellung für biologische Entfettung und saure Entfettung <sup>57</sup> ...	113
Tabelle 21: Regenerationsverfahren für salzsaure Eisenbeizen .....	115
Tabelle 22: Regenerationsverfahren für schwefelsaure Eisenbeizen .....	121
Tabelle 23: Regenerationsverfahren für salpetersaure Eisenbeizen .....	123
Tabelle 24: Spülkriterien für verschiedene galvanische Prozesse.....	134
Tabelle 25: Idealwerte für die Basisfaktoren des ZERMEG-Grid.....	153
Tabelle 26: CO <sub>2</sub> -Emissionen pro Brennstoffeinsatz .....	155
Tabelle 27: Die ZERMEG-Methode .....	156
Tabelle 28: Inhaltsstoffe der Altsäure der Firma Joh. Pengg AG.....	162
Tabelle 29: Frischwasserströme zum Ansatz von Chemikalien und zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten in der Standbeize .....	162
Tabelle 30: Zusammensetzung der Beizen für die Beizversuche.....	172
Tabelle 31: Die in Beizversuchen getesteten Inhibitoren .....	181

Tabelle 32: Charakterisierung der Altbeize der Firma Pengg .....	189
Tabelle 33: Abscheidegrad Feststoff, Heuberger Eloxal .....	198
Tabelle 34: Abscheidegrad Aluminium, Heuberger Eloxal .....	198
Tabelle 35: TOC-Wert Destillat Feed und Permeat, Heuberger Eloxal .....	199
Tabelle 36: Durch ZERMEG II umgesetzte Maßnahmen.....	206
Tabelle 37: Ergebnisse von ZERMEG in den Pilotbetrieben .....	207

## 23 Anhang

Auswahlmatrix zur Selektion standzeitverlängernder Maßnahmen für Beizen

Paper im Journal of Cleaner Production

Präsentation auf dem Roundtable in Bilbao

Präsentation in Leiden

Werkstoff ALLGEMEINES	ALLGEMEIN	anorganische Beizmittel		Phosphorsäure	saure Beize HNO3	Chromsäure
		Schwefelsäure	Salzsäure			
	<p>Retardationsanlage trennt Metallsalze kontinuierlich aus der verbrauchten Beize ab, Standzeitverlängerung</p> <p>Beschreibung eines kombinierten Systems Vorfluter, UF, Osmose für die Aufbereitung aller Bäder [A3]</p> <p>Apparat zur Diffusionsdialyse (Säurerückgewinnung) und Auskristallisation (durch Kühlung) der metallreichen Lösung [A7]</p> <p>Standzeitverlängerung von Prozesslösungen allg. durch Bypass mittels Aktivkohlefiltration, Kalkkristallisation, Ionentauscher, Elektrolyse</p> <p>erhöhte Konvektion führt zu geringerem Chemikalienbedarf</p> <p>getrennte Entfernungen von Eisen aus der Zinkhaltigen Spülwasserlösung erlaubt den Einsatz des verbrauchten Spülwassers in der Eisenbeize, die enteiserte Albeize kann zum Entzinken wiederverwendet werden -&gt; weitestgehend abwasserfreie Anlage [DE 102 07 082 A1]</p> <p>Elektrodialyse: preisgünstiges Verfahren ohne Zusatz von Chemikalien, nach der ersten Spülstufe hinter der Beize zur Rückgewinnung der ausgeschlepten Säure. [A11]</p> <p>Standzeitverlängerung durch kontinuierliche Filtration eines Teiltrahms der Bäder, Zugabe eines "acid bath extender" + 50 µm-Filter (Chemikalien nicht definiert, dient der Abtrennung der Metallionen) [S2]</p>	<p>Membrandestillation zur Aufkonzentrierung nichtflüchtiger Säuren [A17]</p>	<p>Salzsäure</p> <p>Membrandestillation zur Aufkonzentrierung nichtflüchtiger Säuren [A17]</p>	<p>Phosphorsäure</p> <p>Membrandestillation zur Aufkonzentrierung nichtflüchtiger Säuren [A17]</p>	<p>saure Beize HNO3</p>	<p>Chromsäure</p> <p>SäureRG mit stark saurem Kationentauscher [A13]</p>
Eisen / Zink			<p>Abtrennung von Zink und Eisen in getrennten Prozessen durch <b>Selektivaustauscher und Diffusionsdialyse</b>: Adsorptionsverfahren (Auffoxidation des Fe mit Chlorgas bis zum FeCl4-Komplex, der im Adsorber (im Prinzip ein Ionentauscher) gebunden werden kann. Der Adsorber wird mit Wasser gespült, Produkte sind FeO3 und HCl. Das VF funktioniert kontinuierlich. Wenn Zink in der Lösung ist, muß zuerst alles Eisen auf die zweitwertige Stufe reduziert werden, das funktioniert bei niedriger Konzentration an freier HCl. Das Zn bildet einen Chlor-Komplex und kann in einem selektiven Ionentauscher abgetrennt werden. Dann wird das Eisen oxidiert - mit Chlor...siehe oben. Der Teil mit der Zink-Abtrennung ist neu [39]. (2002), angeblich sehr wirtschaftlich und die Zink-Lösung kann gleich in der Verzinkerei als Flußmittel eingesetzt werden.</p> <p>Reg. durch <b>Zusatz von Schwefelsäure und anschl. Verdampfung</b> -&gt; Metalle bleiben im Kristallisat als Sulfate. Sulfatsalze werden im Verzinkungsprozess weingegast, HCl wird durch</p>			

Beizmittel >	organische Beizmittel organische Säuren Zitronensäure	Natriumpersulfat	Permanganat	NH <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> Cl oder (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Chromschwefelsäure	Beizmittel >
<b>Werkstoff</b> ALLGEMEINES	kont. Reg. von Beize für "vorzugsweise" Metalloberflächen: 1. Feststoffabrennung, 2. Metallsulfidfüllung durch Zugabe von festen Sulfiden oder H <sub>2</sub> S, 3. Sulfidrecycling mit NaOH, 4. bei Bedarf Kationenaustausch zur weiteren Metallentfernung aus der Beizlösung [DE 197 23 682 A1] Membrandestillation zur Aufkonzentrierung nichtflüchtiger Säuren [A17]					<b>Werkstoff</b> ALLGEMEINES
<b>Werkstoff</b> Eisen / Zink						Eisen / Zink

ALLGEMEIN		anorganische Beizmittel	Salzsäure	Phosphorsäure	HF	saure Beize HNO3	Chromsäure
<b>Beizmittel</b> >		saure Beize Schwefelsäure					
<b>Werkstoff</b> Eisen, Stahl unlegiert und niedrig legiert	<p>Flüssig-flüssig-Extraktion beliebiger Beizen für Eisenwerkstoffe: Kationenaustauscher (anstatt Fremdsäure) bindet Säuren, Eisen wird gereinigt von anderen Metallen gewonnen [Ö Pat. 370449]</p> <p><b>Flüssig-flüssig-Extraktion</b> mit organischen Ionenaustauschern bei 2 versch. pH-Werten um Zn von Fe zu trennen [EP 0 382 709 A1]</p> <p><b>Extraktion</b> von Metallen aus einwertigen Säuren durch Zusatz von Schwefelsäure, anschl. Ölg. Extraktionsmittel, anschl. Wasser zur Extraktion; Nachteil: Metallionen fallen vermehrt an, Fremdsäure [DE OS 2302663]</p> <p>wie oben, <b>mit zusätzlicher Eisenextraktion</b> vorher, sehr aufwendiges VF [DE OS 2810434]</p> <p><b>Membranfiltration / Ultrafiltration / Umkehrosmose</b>: MF zur Entfernung von Verunreinigungen, UF zur Entfernung der Metallsalze; RO zur Einstellung des Säuregehalts [DE 198 29 592 C1]</p> <p>Selektive Abscheidung von Zn aus</p>	<p>mit zunehmendem Eisengehalt wird der Beizverlust geringer und die Beizzeit kürzer -&gt; aufbereitete Beizlösung besser als neue [32]</p> <p><b>Abscheiden von Eisensulfat</b>: [36] mit 1 Hydratwasser bei Erhitzung über 65°C, mit 7 Hydratwasser bei 60°C, mit 7 Hydratwasser bei 50°C; Kälte-Zugabe von Schwefelsäure (= gleichzeitig nachschärfen) verbessert die Abscheidung</p> <p><b>Biooxidation</b> mit Thiobacillus Ferrooxidans [A19]</p> <p><b>Ionenaustauscher</b> [36]</p> <p><b>Kristallisation</b>: Hephathydrat - Kristallisation mit indirekter-, Zyklon-, oder Vakuumkühlung</p> <p>Beize wird kont. Aus dem Beizbad abgezogen, gekühlt und gleichzeitig mit H2SO4 versetzt, damit FeSO4·7H2O auskristallisiert. Über einen WT wird die Lösung, wieder ins Beizbad rückgeführt, Kondensat ins Beizbad oder Spülbad, je nach Zusammensetzung. -&gt; Optimale Frischsauerabsaugung, geringe Betriebskosten [DE 195 01 943 C2]</p> <p><b>Retardation</b></p> <p><b>Elektrolyse</b> zur Rückgewinnung auch für Hypophosphorsäure</p>	<p><b>Aufnahmefähigkeit der Beizlösung auf ca. 100 g/Fe begrenzt</b></p> <p>Pyrohydrolyse: Wirbelschichtverfahren, Sprühdrosverfahren Thermische Zersetzung der aufkonzentrierten Ste in einer Wirbelschicht -&gt; Fe2O3 + HCl-Gas zum Aufschärfen [Ö. Pat. 264248] und [EU Pat. EP 0 635 686 B1]; Nachrüstung einer Eindampfanlage zu diesen VF zur Erhöhung der Kapazität in [Ö Pat. AT 408764 B]</p> <p><b>Retardation</b></p> <p><b>Dialyse</b></p> <p><b>Elektrolyse</b></p> <p><b>Elektrolytische Fe-Abscheidung</b></p> <p><b>Chemische Oxidation</b></p> <p><b>Ionenaustausch</b>: + einfach, Metalle können wieder verwendet werden, - Regenerationskosten, detaillierte Beschreibung eines IonenaustauscherVF</p> <p><b>Elektrolyse</b> zur Rückgewinnung, auch für Chloräure</p>	<p><b>Solventextraktion</b></p> <p><b>Kristallisation</b></p> <p><b>Pyrohydrolyse</b></p> <p>Verfahren mit bipol. Membranen</p> <p><b>Retardation</b></p> <p><b>Dialyse</b></p> <p><b>Outokumpu-Verfahren</b></p> <p><b>Kawasaki- Verfahren</b></p> <p><b>Katalytische Reoxidation</b> von Fe<sup>2+</sup> zu Fe(O) resp. NOx zu HNOx mit Ozon in einem Festbettreaktor. Das VF erspart den Zusatz von H2O2. [A8]</p>	<p><b>Solventextraktion</b></p> <p><b>Kristallisation</b></p> <p><b>Pyrohydrolyse</b></p> <p>Verfahren mit bipol. Membranen</p> <p><b>Retardation</b></p> <p><b>Dialyse</b></p> <p><b>Outokumpu-Verfahren</b></p> <p><b>Kawasaki- Verfahren</b></p> <p><b>Katalytische Reoxidation</b> von Fe<sup>2+</sup> zu Fe(O) resp. NOx zu HNOx mit Ozon in einem Festbettreaktor. Das VF erspart den Zusatz von H2O2. [A8]</p>	<p><b>Solventextraktion</b></p> <p><b>Kristallisation</b></p> <p><b>Pyrohydrolyse</b></p> <p>Verfahren mit bipol. Membranen</p> <p><b>Retardation</b></p> <p><b>Dialyse</b></p> <p><b>Outokumpu-Verfahren</b></p> <p><b>Kawasaki- Verfahren</b></p> <p><b>Katalytische Reoxidation</b> von Fe<sup>2+</sup> zu Fe(O) resp. NOx zu HNOx mit Ozon in einem Festbettreaktor. Das VF erspart den Zusatz von H2O2. [A8]</p>	<p><b>Elektrolyse</b> zur Wiedergewinnung von HNO3/HF-Mischsäure;</p> <p>Elektrolyse oder <b>Membranelektrolyse</b> zur Gewinnung der Metallsalze, spez. Schwermetallsalze [A4]</p>
Aluminium	<p><b>Retardationsverfahren</b></p> <p><b>Dialyseverfahren</b></p> <p><b>Ionenaustauscher</b> <b>Ionenaustauscher</b>: Einwegharz, verbreitete Methode</p> <p><b>Elektrolyse</b>: verbreitete Anwendung Vorkonzentration notwendig</p> <p>Produktinfo der Fa. SETHCO: Aufbereitung von Prozessabwässern mittels Ionenaustauscher mit spezifischen Harzen für Edelmetalle (Gold, Platin, Rhodium)</p>						
Edelmetalle							

Beizmittel >	Chromschwefelsäure	NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> Cl oder (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Permanganat	Natriumpersulfat	organische Beizmittel organische Säuren Zitronensäure	Beizmittel >
<b>Werkstoff</b> Eisen, Stahl unlegiert und niedrig legiert						<b>Werkstoff</b> Eisen, Stahl unlegiert und niedrig legiert
Stahl hochlegiert						Stahl hochlegiert
Aluminium		Kann ohne Regeneration gefahren werden Hydrolyseverfahren Fällung mit CaO Membranelektrolyse EBAL-Verfahren				Aluminium
Edelmetalle						Edelmetalle

Werkstoff	Beizmittel >	ALLGEMEIN					saure Beize	Chromsäure
		anorganische Beizmittel	Phosphorsäure	saure Beize	Phosphorsäure	saure Beize		
Kupfer / metallische Verbundwerkstoffe / Leiterplatten	fallweise Kühkristallisation <b>Elektrolyse:</b> verbreitete Anwendung Vorkonzentration notwendig	inorganische Beizmittel saure Beize Schwefelsäure	Phosphorsäure	saure Beize HNO3	Chromsäure			
ABS-Kunststoffe (Beschichtungsfolge Cu, Ni, Cr)		Kühkristallisation <b>Elektrolyse</b> <b>Retardation</b> <b>selektive Hydroxidfüllung</b> <b>Zementationsverfahren für schwach saure Lösungen</b>  Schwefelsäure/H2O2-Lösungen zum Anbeizen (Vorreinigung) von kupferbeschichteten Leiterplatten; Regenerierung in Elektrolysezellen, restliches H2O2 wird dabei zerstört und muss nachdosiert werden [A12]  Anbeizen mit Näperoxidulath/H2SO4; Reg. in Elektrolysezellen [A12]	Salzsäure Kupferhaltige Beizsäure kann durch <b>Ausfüllung mit Luft</b> soweit qualitätsenbußen auftreten [A1]  HCl/H2O2-Beizlösung zum Anätzen von photoresistbeschichteten Kupferoberflächen in der Leiterplattenindustrie; Reg. in ungeteilten Elektrolysezellen [A12]					
Al, Cr, Ni, Fe, Cd, Zn	<b>Ionenauescher</b> : Kupfer-Nickel aus sauren Elektrolyten [A13]	<b>Difusionsdialyse:</b> Aufkonz. der Sie auf 75 - 95% der Ausgangskonzentration, Metallabscheidung 80% für Al, Cr, Ni, Fe, <20% für Cd, Zn (Komplexbildung); Wirtschaftlich nur für wertvolle Metalle und Säuren [A2]	<b>Difusionsdialyse:</b> Aufkonz. der Sie auf 75 - 95% der Ausgangskonzentration, Metallabscheidung 80% für Al, Cr, Ni, Fe, <20% für Cd, Zn (Komplexbildung); Wirtschaftlich nur für wertvolle Metalle und Säuren	<b>Difusionsdialyse:</b> Aufkonz. der Sie auf 75 - 95% der Ausgangskonzentration, Metallabscheidung 80% für Al, Cr, Ni, Fe, <20% für Cd, Zn (Komplexbildung); Wirtschaftlich nur für wertvolle Metalle und Säuren		<b>Difusionsdialyse:</b> Aufkonz. der Sie auf 75 - 95% der Ausgangskonzentration, Metallabscheidung 80% für Al, Cr, Ni, Fe, <20% für Cd, Zn (Komplexbildung); Wirtschaftlich nur für wertvolle Metalle und Säuren		
Gold Silber	<b>Ionenauescher</b> : stark basisches Harz Abtrennung von Gold und Silber aus cyanidhaltigen elektrolyten [A13]							
Literatur zur Tabelle:	[A1]Entwicklung, Erprobung und Optimierung einer silberverlustminimierten Prozesstechnik zum Beizen/Ätzen kombinierter Metalle, Abschlussbericht der Kolbenschmidt Gleitlager GmbH, 26871 Papenburg, Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), 53182 Bonn	[39] M. Gülbas, Recycling von salzsauren Eins- und Zahnbeizen aus der Feuerzinkerlei, Galvanotechnik 3/2002	IDE 197 23 682 A1) Verfahren zur Reinigung und Beize von Oberflächen mit Regeneration des Reinigungs- und Beizmittels, 1997					

Beizmittel >	Chromschwefelsäure	NH3/NH4Cl oder (NH4)2SO4	Permanganat	Natriumpersulfat	organische Beizmittel organische Säuren Zitronensäure	Beizmittel >
<b>Werkstoff</b> Kupfer / metallische Verbundwerkstoffe / Leiterplatten		Beizlösung zum Anätzen von photoresistbeschichteten Kupferoberflächen in der Leiterplattenindustrie. Reg. In ungetriebenen Elektrolysezellen [A12]				<b>Werkstoff</b> Kupfer / metallische Verbundwerkstoffe / Leiterplatten
ABS-Kunststoffe (Beschichtungsfolge Cu,Ni,Cr)	Beizen des Kunststoffis vor Austrag der Kupfer/Nickel/Chrom- Beschichtung Chromoxidation in einer <b>Membranelektrolyse</b> , Nickelausrag als Schlamm oder durch <b>Gewinnungselektrolyse</b> (S1 ff.), Beschichtung. [44]		<b>Permanganatverfahren</b> nach Harman	<b>elektrolytische Aufbereitung</b> mit Sulfat-Reoxidation		ABS-Kunststoffe (Beschichtungsfolge Cu,Ni,Cr)
Al, Cr, Ni, Fe, Co, Zn						Al, Cr, Ni, Fe, Co, Zn
Gold Silber						Gold Silber
						Literatur zur Tabelle:

Werkstoff	Beizmittel >	ALLGEMEIN	anorganische Beizmittel		Salzsäure	Phosphorsäure	HF	saure Beize HNO3	Chromsäure
			saure Beize	Schwefelsäure					
		[A2] ESTCP Cost and Performance Report ENVIRONMENTAL SECURITY TECHNOLOGY CERTIFICATION PROGRAM U.S. Department of Defense							
		[A3] <a href="http://www.ligacon.ch/vorbehandlung.htm">http://www.ligacon.ch/vorbehandlung.htm</a> [A4] <a href="http://www.pca-gmbh.com/appil/hno3inf.htm">http://www.pca-gmbh.com/appil/hno3inf.htm</a>	[32] Herman Dembeck, Fortschritte in der Beiztechnik und der Behandlung von Beizeabwässern (I), Bänder Bleiche Rohre Düsseldorf, 8 (1967), Nr. 8. [36] H. Dembeck, Fortschritte auf dem Gebiet des Beizens und der Behandlung von Beizeabwässern, Stahl und Eisen 85 (1965), Nr. 13, S.810.		[DE 102 07 082 A1] Verfahren und Anlagen zum abwasser- und abfallfreien Betrieb von sauren Behandlungsbädern, 2002				
		[A4] HNO3/HF-Recycling <a href="http://www.pca-gmbh.com/appil/hno3inf.htm">http://www.pca-gmbh.com/appil/hno3inf.htm</a>	[30] T. Borgotte, Ein Verfahren zur kontinuierlichen Aufbereitung salzsaurer Beizbäder Bänder Bleiche Rohre Düsseldorf, Januar 1964		[DE 33 38 258 A1] Verfahren zur Aufbereitung von eisen- und zinkhaltigen Salzsäurebeizen, 1983				
		[A6] Desalination 149 (2002) 383-388 Presented at the International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM), Toulouse, France, July 7-12, 2002. 0011-9164/02/6-- See front matter © 2002 Elsevier. Science B.V. All rights reserved Recycling by electrolysis: from lab to industrial applications J. Pierard, E. Paquey, M. Degrez	[37] T. Borgotte, Das Beizen mit Salzsäure, Galvanotechnik 57 (1966), Nr. 8		[DE 42 04 892 A1] Verfahren zur Trennung von Eisen- und Zinksalze enthaltende salzsaurer Beizlösung, 1992				
		[A7] Method and apparatus for recovering acid and metal salts from pickling liquors AU: Olsen D.R.; Bailey D.E. J.N. Journal of Cleaner Production PD: 1997 VO: 5 NO: 1 PG: 160-160(1) PB: Elsevier. Science IS: 0959-6526 METHOD AND APPARATUS FOR RECOVERING ACID AND METAL SALTS FROM PICKLING LIQUORS Olsen Douglas R; Bailey Daniel E Pawling, NY. UNITBD			[DE 38 22 953 A1]				
		[A9] Shigeru Itoi, Electrolysis of effluents from treatment of metallic surfaces, <i>Desalination</i> , 28 (1979) 193-206. Elsevier							
		[A11] E. Paquey, A.-M. Clarnvel, A. Delvaux, M. Degrez, H.D. Hurwitz, Applications of electrolysis for acid pickling wastewater treatment, <i>Chemical Engineering Journal</i> 79 (2000) 197-201							



Beizmittel >	ALLGEMEIN	anorganische Beizmittel saure Beize	Schwefelsäure	Salzsäure	Phosphorsäure	HF	saure Beize HNO3	Chromsäure
<b>Werkstoff</b>								
	[A12] Abschlussbericht für das BMBF-Verbundvorhaben „Umstellung galvanotechnischer Anlagen auf eine stoffvernuinminimierte Prozesstechnik bei gleichzeitiger Kostensenkung“ Teilvorhaben 7, Förderkennzeichen 01 RK 9724/0			[Ö Pat. 370449] Verfahren zum Aufbereiten verbrauchter, eisenionenhaltiger Behandlungsflüssigkeiten für metallhaltige Werkstoff oder Erze durch Flüssig-Flüssig-Extraktion, 1981				
	[A13] Abschlussbericht für das BMBF-Verbundvorhaben „Umstellung galvanotechnischer Anlagen auf eine stoffverlustminimierte Prozesstechnik bei gleichzeitiger Kostensenkung“ Teilvorhaben 13 „Effizienzsteigerung durch Einbeziehung einer zentralen chemisch-physikalischen Behandlungsanlage“, Förderkennzeichen 01 RK 9729/04			[EP 0 362 709 A1] Verfahren zum Aufarbeiten von sauren Fe-haltigen Lösungen, insbesondere Abfallbeizlösungen, 1990				
	[A14] Abschlussbericht für das BMBF-Verbundvorhaben „Umstellung galvanotechnischer Anlagen auf eine stoffverlustminimierte Prozesstechnik bei gleichzeitiger Kostensenkung“, Galvanotechnik Breitungen, Förderkennzeichen 01 RK 9720/0, 2003			[DE 198 29 592 C1] Verfahren zur Aufbereitung metallhaltiger Mineralsäuren, 1998				
	[A15] M. Tomaszewska, M. Gryla, A.W. Morawski, Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation, Separation and Purification Technology 22:23 (2001) 591–600.			[DE 195 01 943 C2] Verfahren und Vorrichtung zur Regenerierung einer verbrauchten, schwefelsäurehaltigen Beizlösung, 1995				
	[A16] Separation and Purification Technology 14 (1998) 183–188 The influence of salt in solutions on hydrochloric acid recovery by membrane distillation M. Tomaszewska *, M. Gryla, A.W. Morawski			[DE 44 07 448 A1] Elektrolyseverfahren zum Regenerieren einer Eisen-III-Chlorid- oder Eisen-III-Sulfatlösung, insbesondere zum Aetzen von Stahl, 1994				
	[A17] Separation and Purification Technology 14 (1998) 183–188 The influence of salt in solutions on hydrochloric acid recovery by membrane distillation M. Tomaszewska *, M. Gryla, A.W. Morawski			[Ö. Pat. 264248] Verfahren zum Regenerieren von Salzsäure, 1966				
	[S1] Erprobung und Optimierung neuartiger Peripheriesysteme für das Gleitschleifen und Anodisieren von Werkstücken aus Aluminium, Endbericht der FSB-Franz Schneider Brakel GmbH & Co. - Werk II, 40 33029 Brakel an das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), Bonn			[Ö Pat. A1 408764 B] Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Salzsäure aus metallchloridhaltigen Lösungen, insbesondere verbrauchter Beizsäure, 1997				
	[S2] <a href="http://www.pionline.com/articles/110205.html">http://www.pionline.com/articles/110205.html</a>			[DE 38 22 953 A1] Verfahren zur Regenerierung eines eisen- und/oder zinkhaltigen Salzsäurebades, 1988				
				[EU Pat. EP 0 602 758 A1] Verfahren und Vorrichtung zur Säureentschlammung, 1993				
				[DE 41 22 920 A1] Verfahren zum Regenerieren salzsaurer Beizlösungen, 1991				



# Practical experiences with the implementation of the concept of zero emissions in the galvanising industry in Austria

Johannes Fresner<sup>1</sup>  
STENUM GmbH  
Geidorfgürtel 21  
8010 Graz

Hans Schnitzer, Gernot Gwehenberger, Mikko Planasch  
Graz University of Technology  
Inffeldgasse 25  
8010 Graz

Christoph Brunner, Karin Taferner  
Joanneum Research  
Elisabethstraße 25  
8010 Graz

Josef Mair  
A. Heuberger Eloxieranstalt GmbH  
Lagergasse 135  
8010 Graz

---

<sup>1</sup> Author to whom correspondence should be addressed ([www.stenum.at](http://www.stenum.at), [j.fresner@stenum.at](mailto:j.fresner@stenum.at))

## 1 Abstract

The authors have developed the approach of "ZERMEG (Zero emission retrofitting method for existing galvanizing plants). The development was supported by the Austrian ministry for science and technology within the programme "factory of the future". The method consists of a data collection step to describe the existing situation in the plant which is analysed, a step to characterize the theoretically possible minimum consumption using the present equipment, the comparison of the present to the ideal situation to identify optimisation options (improved draining, dosage of chemicals, control of rinsing water, mixing in the tanks, optimisation of pressure, etc.). To facilitate the calculations, a programme was developed (ZEPRA), which allows to calculate the ideal water consumption of different configurations of rinses, dragout for different shapes and surface conditions of parts, changes in concentrations of active baths. Also a technology data bank was assembled containing information regarding application range and cost of different technologies to enlarge the useful time of galvanizing baths or to recycle spent solutions and rinsing water. The work included case studies in five galvanizing plants. The measures which were identified were implemented immediately in the plants. This currently includes changing the rinsing cascades in three plants at the wire producer Pengg (Reduction of the water consumption in the batch pickling plant by 50 %), the use of spent caustics to preneutralise spent process baths and the implementation of an electrolysis plant to recover copper at the printed circuit board manufacturer AT&S (recovery of 20 kg per day of copper), optimising the topping of the pickling baths of the hot dip galvanizer Mosdorfer (50 % reduction of consumption of acids) und the optimisation of the spray rinses in the automatic copper plating plants of the producer of printing cyclinders Rotoform (reduction of water consumption by 50 %, reduction of acid consumption by 40 %).

## 2 The galvanizing industry in Europe – importance and environmental aspects

The galvanic coating industry is a very important part of a society looking forward to the use of sustainable products. By coating metal surfaces components or products get different characteristics, which could be i.e. a higher mechanical durability, abrasion resistance, protection from corrosion, resistance against different solvents, components can be made conductive or electrical conductivity can be suppressed, or components can be dyed (AG BREF Oberflächentechnik, 2002, European committee for surface treatment, 2002).

There are more than 10.000 firms in the electro-plating industry in Europe and about 8.300 companies using so called in-house galvanic equipment. There are about 440.000 employees in Europe working in this business. The production of printed-circuit-boards is included in these numbers.

Without printed circuit boards produced by galvanizing processes modern electronics would not exist. Monetary loss of steel parts due to corrosion is said to be € 200 million daily or approximately € 0,5 per day per citizen of the European Union.

Keeping in mind that 1 kg zinc is used for the protection of 1 ton of screws and bolts against corrosion and noticing that in a modern car there are about 2000 – 3000 galvanised parts, in an airbus up to 2 million parts, the importance of the galvanising industry becomes obvious.

The galvanising industry guarantees jobs and makes the life-time of products longer, which conserves resources and reduces the impact to the environment!

The galvanising industry also has its negative aspects. The most obvious are a very high consumption of water, raw materials, energy, and it generates waste water and sludge. During the galvanising processes different acids, bases, metal salts and other process chemicals are used. Because of their volume, the associated environmental pollution and legal discharge regulations, the waste water has to be cleaned in appropriate treatment plants.

Approximately 1 % of the hazardous waste in Europe is produced by the electroplating industry. Germany estimated the amount of sludge from galvanising plants 2002 to be 80.000 tons. Older estimations in 1997 speak of 250.000 tons of sludge, not including the numbers of anodising (about 50.000 tons) and pickling companies. Close to 30 % of the sludge is used as secondary raw material, the rest has to be landfilled.

The numbers of the volumes of sludge generated in Austria differ. The Federal Environmental Agency mentions 14.000 tons per year of hazardous and non-hazardous waste caused by the electroplating industry. The Styrian Chamber of Commerce amounts the hydroxide sludge of the electroplating industry to 50.000 tons per year (Planasch, 2003, Fresner, 2004 c).

Water consumption is very high in the electroplating industry. In France 1,2 % of all serious industrial water pollution incidents from 1992 to 2002 were caused by the electroplating industry, rising up to 5 % for "near misses", accidents which could be prevented in the last minute.

Concrete numbers have been found for Germany's anodising companies. The waste water discharge of these anodising companies is about 1 million m<sup>3</sup> per year.

### 3 Approach to the ideal galvanizing plant using BAT (Best Available Technologies)

Only integrated galvanizing processes with largely closed water cycles are able to satisfy economic and legal demands. The ideal galvanizing plant works in completely closed cycles and produces no hazard wastes, zero waste water and no hazardous gaseous emissions. The lifetime of process bathes is endless, because contraries can be eliminated within a recycling process and no side reactions disable the process solutions, so only chemicals and evaporated water have to be filled up. All solutions are recyclable in an economic and ecologically viable process. Rinse bathes prevent drag out to the next process bath and all materials can be recovered and fed back to process bathes. Materials non-reusable in the process can be used in other processes. Hazardous materials can be avoided widely and if used can be kept in the process.

For existing galvanic plants this vision is practically not achievable, especially not for multi-purpose plants. An approach may be possible at the utmost for tailor-made plants, where it is possible to keep in mind all legal requirements already in the design phase. In most cases optimisation is not inhibited by lacking technologies, but it's caused by financial problems, and also often by lack of space at the plant site.

As a rule in an existing galvanizing plant the production flow is not tailored to the objectives of waste and waste water minimization, but to a high process security, optimal conditions for product change over and a smooth production without loss of quality. Each retrofit means a downtime and a considerable financial burden additionally to the investment costs. Especially in-house galvanic plants are usually the bottle neck for all other processes. Finally, the multitude of treatment technologies and measures offered at the market make plant operators uncertain about the right choice.

An ecologically driven modernization of a galvanizing plant will be oriented on the optimal implementation of ready to use strategies for waste and emission minimization and prevention. A complete closure of the water cycle seems to become viable in the near future.

Every plant is specialised and uses only a few processes. The result is a great number of different units, which cannot be compared with each other. The choice of process is highly dependent on the required physical and chemical characteristics of the final product. While the BREFs do not set legally binding standards, they are meant to give information for the guidance of industry on achievable emission and consumption levels when using specified techniques. BATs are influenced by a number of factors and a methodology of examining the techniques is needed.

First of all the choice of process depends strongly on the products that are made, in particular their size and additives needed and regeneration capacity. Secondly, the process should be suitable for use with the best gas collection and abatement systems that are available. Finally, the water and waste issues have been taken into account, in particular the minimisation of wastes and the potential to reuse residues and water within the process or by other processes. Energy used by the processes is also a factor that is taken into account in the choice of processes. The choice of a BAT in a general sense is therefore complicated and depends on the above factors. The varying requirements mean that a BAT is influenced mainly by the desired products and their properties.

The following points summarise the recommended methodology that has been used in this work:

- Is the process industrially proven and reliable?
- Are there limitations in the feed material that can be processed?
- The type of feed and other materials contained in it influences process selection for particular products. Are there production level constraints– e.g. a proven upper limit or a minimum throughput required to be economic?
- Can latest and efficient collection and abatement techniques be applied to the process?
- Can the process and abatement combinations achieve the lowest emission levels? The achievable emissions are reported later.
- Are there other aspects such as safety that are related to processes?

The processes vary in the throughput that can be achieved, the materials that are used and the products that can be made and so the process stages that are described are techniques to consider when forming the basis of BAT. The level will also vary with time depending on the condition of the equipment, its maintenance and the process control of the abatement plant.

The operation of the source process will also influence performance as there are likely to be variations in temperature, gas volume and even the characteristics of the material throughout a process or batch.

The achievable emissions are therefore only a basis from which actual plant performance can be judged. Process dynamics and other site specific issues need to be taken into account at a local level. The examples given in the section on techniques to consider in the determination of BAT give the concentrations associated with some existing processes.

#### 4 A vision of galvanizing without waste water and hazardous waste

The treatment of waste water in electroplating companies is linked with high costs for the process chemicals, i.e. acids, bases, precipitation chemicals, personnel costs for the treatment plant crew and discharge costs. Also a lot of energy is lost with the waste water.

Using physical-chemical waste water treatment, after the treatment of the water and the separation of the resulting sludge, this sludge has to be landfilled, which is also linked with high costs for transport and landfilling itself.

Due to these high costs and the impact on the environment the goal of a sustainable electroplating company is the Zero Emissions Galvanising Plant (Planasch, 2003).

A Zero Emissions Galvanising Plant has the advantages of less consumption of process chemicals, raw materials and energy, because process streams and baths are cleaned continuously, and water and process chemicals are recycled instead of being discharged to the waste water treatment plant. This means less costs for the input.

There are less costs for waste water treatment, because the waste water stream that has to be treated is significantly smaller. There are also no costs for landfilling, because instead of producing sludge that has to be landfilled, the plants render by products, i.e. precipitation chemicals, that can be sold, i.e. to sewage treatment plants. That means less costs at the output and an additional income.

Because of less production costs the Zero Emissions Companies will have an economic advantage, which results in more secure employments.

It is the goal of this paper to discuss three aspects of Zero Emission concepts in galvanizing:

We want to describe the differences between a common electroplating plant and a Zero Emissions Plant on one hand.

In the second part we will show that it is not just much more efficient but necessary to work in a methodic way when optimising electroplating plants. We will present a methode and discuss its adventages.

Thirdly we will demonstrate that it is technically and economically possible to run a plant with minimized consumption of water, chemicals and energy, and finally a Zero Emissions Galvanising Plant.

## 5 Features of common galvanising processes

A galvanising process typically consists of many steps, each with a clear and unique function. The process can be divided in four parts, called the pre-treatment, the electroplating process, the after treatment activities and support functions. In each step there can be used different solvents, process chemicals or temperatures.

### 5.1 Pre-treatment

The surface of the components that shall be galvanised are polluted with organic pollutants, such as oils and greases, scales, swarfs or metal-oxides from earlier production process steps. The organic pollutants result i.e. from cooling lubricants or anticorrosive oils and may be of mineral or natural nature. Scales and swarfs result from the production process and metal-oxides are the result corrosion of pure metal surfaces in contact with air.

All these pollutants have an impact on the quality of the galvanising processes and must be removed.

### 5.2 Degreasing

Oil and grease downgrade the efficiency of the following process steps, because the organic components adhere very strong to metal surfaces and so disable the effect of the used chemicals. So the first process step in most electroplating plants is the removal of oil and grease.

Most common are two methods – the aqueous and the solvent degreasing.

Aqueous degreasing uses usually alkaline or neutral solutions, but maybe acidic as well. The main components of degreasing solutions are alkalis or acids, silicates, phosphates and complexing and wetting agents, i.e. tensides. The solution can work either as stable emulsions or demulgating system. The temperature range is usually 40-90°C and depends on the stability of the inserted agents.

Solvent degreasing uses the efficiency and universal applicability of different organic solvents. Most common are chlorinated hydrocarbons, alcohols, terpenes, ketones, mineral spirits or hydrocarbons. The organic solvents are mainly incombustible and the components dry very fast.

There are two main types of processes, which are cold and vapour cleaning. Cold cleaning uses a fluidic solvent whereas in vapour cleaning the solvent is gaseous.

### 5.3 Pickling, Etching and Descaling

During the pickling and descaling process oxid-layers, scales and swarfs are removed by chemical reaction of the components surface and the pickling/descaling solution. The solution consists usually of hydrochloric or sulfuric acid and different pickling agents. In special cases nitric, phosphoric or hydrofluoric acid, or combinations of these acids are used. The removed oxide layer dissolves as ion in the solution and raises its ion concentration. To assure the removal of the oxide layer effectively the acid concentration, temperature, pickling time and ion concentration in the solution has to be in certain ranges.

The ion concentration for an effective pickling process depend on the process solution and vary between 2,5 % and 12 %. A common value for pickling solutions using sulfuric acid is a concentration of 25 % and a temperature of 60 °C. Hydrochloric acid baths are used with concentrations of 18 - 22 % and a temperature range of 30 – 35 °C.

### 5.4 Phosphating

Phosphating can be either a pre-treatment process or the main electroplating process itself. The process forms a layer of insoluble phosphates on a metal surface using an agent containing phosphoric acid and/or phosphates. The pH value, rising on the surface, allows the formation and precipitation of the phosphates on it. The thickness of the layer lies typically between 3 and 50 µm.

Zinc-phosphating is used as a pre-treatment process. It forms a layer on iron or aluminium surfaces prior to painting or oiling for cold flow pressing processes. Zinc-phosphating can also be used as galvanising process itself against corrosion. Iron phosphating is used because of its good adhesion to paints.

### 5.5 Electrolytic Process

Electrolytic Processes are most of the time the main process of an electroplating plant. During the process a defined metal layer is build up on the component to change its characteristics. The process consists of different steps, which are the dissolution of metal ions into the electrolyte, the movement from the ions in the electrolyte and the deposit of the metal ions on the component. The electrolyte is necessary for closing the current circuit and the ability of movement, and consists of acids or bases, which differ in their concentration and combination from process to process. The attributes of the coating are a function of the process parameters.

Most of the time the coating is build up on the cathode (-), but in special cases at the anode (+), i.e. anodising of aluminium or titanium. Several requirements are needed, which are

- An electrolytic solution
- At least two conducters and the ability to form a circuit
- An electrical current

Common electroplating processes use copper, nickel, chromium, zinc, gold, silver, aluminium, as coatings.

## 5.6 Rinsing

Rinsing is a process step with two main duties. The first is the reduction of contamination of a process bath through drag out with the process solution of a previous bath. The second is to stop chemical reactions on the surface of the component during the lift from one process bath to the next.

Drag out comes because of complicated surface structures, i.e. holes or ladling parts of the component. It can be reduced with an optimized hanging of the components, so that the process solution can run off the surface more easily.

There are two different ways of rinsing systems: dipping rinsing and spray rinsing systems.

## 6 The optimisation approach of ZERMEG

ZERMEG wants to reach these requirements through following elements:

- Methodical approach
- Identification of the „ideal“: the minimum possible consumption of water and chemicals with the existing configuration of the plant
- Support through calculation programs
- Support through reference data and standardised descriptions of technologies
- Offering of a discussion platform for an exchange of experiences, for the further development of the model and for the diffusion of data ([www.zermeg.net](http://www.zermeg.net) )

The methodical approach consists of nine steps (table 1, Fresner 2004 c).

No. of step	Description	Activities
1	Analysis of current situation: Measuring the water consumption and the usage of chemicals	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Creation of a flow chart</li> <li>• documentation of the water consumption by metering</li> <li>• documentation of the consumption of chemicals by data of the accounting department</li> <li>• implementation of a bath-specific documentation of the usage of chemicals</li> </ul>
2	Analysis of current situation: measuring of drag out	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Through measuring, calculation or estimation</li> </ul>
3	Analysis of current situation: Definition of the rinsing criteria	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Target values from the literature for rinsing criteria and/or conductivity of the last rinsing water</li> <li>• calculation of the necessary rinsing criteria from measurements in the plant</li> </ul>
4	Calculation for comparison: Calculating the water consumption	<ul style="list-style-type: none"> <li>• With the program ZEPRA</li> </ul>
5	Calculation for comparison: Calculation of the consumption of chemicals	<ul style="list-style-type: none"> <li>• With the program ZEPRA</li> </ul>
6	Definition of possible external disposal and recycling options for spent process solutions	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contact with potential customers and suppliers, e.g. manufacturers of chemicals for water treatment and waste water treatment</li> </ul>
7	Definition of possible recycling options	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Use of the register of technologies of closing water cycles</li> </ul>
8	Evaluation of the options	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Evaluation according to financial and sustainable criteria</li> </ul>
9	Optimisation of the waste water plant	

Tab. 1: The ZERMEG Method

Company analyses in Cleaner Production projects like PREPARE ([www.prepare.at](http://www.prepare.at)) or ECOPROFIT ([www.oekoprofit-graz.at](http://www.oekoprofit-graz.at)) have shown (Fresner 2002, Fresner 2001), that already in the phase of analyses many effective measures with little investment can be found and implemented. Additionally, an abundance of new and emerging technologies are available to clean process solutions to reuse them in the galvanic plants. However, to our experience, all these options are rarely employed in a consistent, systematic approach guaranteeing maximum impact to reduce water and chemical consumption minimizing cost and respecting the existing boundary conditions at an existing site.

We see the approach as a vision based approach, an approach, that shows the ideal final result as a starting point for the optimisation. This ideal final result is defined by the appropriate rinsing criterium, minimal dragout, optimum useful bath time, economically feasible measures for recycling, maximum external use of spent solutions.

This vision can serve as a long term objective to focus the decisions about possible options for change towards the most useful ones given the greater picture of the ideally feasible result.

Table 2 shows potential solutions which will emerge from the different steps of the optimisation procedure of ZERMEG.

No. of step	Description	Shows following potentials for optimisation
1	Analysis of current situation: Measuring the water consumption and the usage of chemicals	<ul style="list-style-type: none"> <li>• collection of actual process data (water consumption, chemicals consumption, production)</li> <li>• implementation of indicators,</li> <li>• daily measuring of the concentration of process tanks</li> <li>• feedback to the operators</li> </ul>
2	Analysis of current situation: Measuring of the drag out	<ul style="list-style-type: none"> <li>• too short drain-times and lift-out-times,</li> <li>• construction of parts which reduces drag out</li> <li>• improvement of the mounting of the parts,</li> <li>• improvement of rack geometry and surface</li> </ul>
3	Analysis of current situation: Definition of the rinsing criteria	<ul style="list-style-type: none"> <li>• improved quality criteria control,</li> <li>• control and controlled reduction of the volume of water</li> </ul>
4	Calculation for comparison: Calculating the water consumption	<ul style="list-style-type: none"> <li>• comparison with the actual water consumption,</li> <li>• measuring the conductivity in order to control the volume of rinsing water,</li> <li>• manual control of the volume of rinsing water</li> <li>• improvement of rinsing technologies (two stage counterflow rinses, three stage counterflow rinse, static rinse tank for recovery of chemicals)</li> </ul>
5	Calculation for comparison: Calculation of the consumption of chemicals	<ul style="list-style-type: none"> <li>• improved chemical analyses</li> <li>• improved dosage of chemicals,</li> <li>• minimisation of overpickling</li> <li>• minimisation of contamination by organic compounds or metals</li> <li>• reduced viscosity of baths (by reducing concentration of chemicals, and reducing impurities)</li> <li>• use of simple filtration technologies</li> <li>• technical measures in order to enlarge the useful life time</li> </ul>
6	Definition of possible external disposal and recycling	<ul style="list-style-type: none"> <li>• identification of useful by-products and clients</li> <li>• improved management of chemicals so that they suit the requirements of potential clients</li> </ul>
7	Definition of possible recycling	<ul style="list-style-type: none"> <li>• recycling of baths after cleaning with processes suggested by the technology data base</li> </ul>
8	Evaluation of the options	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pay-back calculations and evaluation of sustainability of alternatives</li> </ul>
9	Optimisation of the waste water plant	

Tab. 2: Potential options out of ZERMEG

This sequence guarantees that the most effective measure which at the same time require the least investments and operating costs are selected first. From an analysis of Austrian costs and prices, it was shown that it is mostly more cost effective to look for external use of concentrated spent baths than to employ recycling technologies (especially in existing, relatively small plants) (Fresner 2004).

The internal analysis of the galvanic process trains the awareness for problems and leads to a critical reflection.

All in- and outgoing material flows should be recorded as detailed as possible.

The following question should be answered:

- How is the consistency of the data?
- What is the optimum rinsing criterium?
- Where is water used and how much rinsing water is used?
- Where are the biggest volumes of chemicals in the process?
- When and why are concentrates discharged?

Following data sources are relevant in practice (Table 3):

	Data source
Water	Calculation of water from the accounting department, meters and records
Chemicals	Accounting department, records

Tab. 3: Data sources for the description of material flows

The recorded mass flows over a representative period of time are entered in a data sheet. From these, specific consumptions are calculated. Therefore the throughput of the parts has to be recorded. In order to calculate specific indicators it is necessary to record the surface areas put through. The surface related consumption of water and chemicals are essential instruments for the localisation of measures to reduce consumption.

Additional information about existing process water flows out of the galvanic line to waste water treatment will be collected. These data are the basics for the further proceeding and reference for later comparisons.

The evaluation of the current situation should finally lead to the following results:

- Transparency of the whole galvanic process including the waste water treatment in terms of the existing material flows and their relevance of waste
- Localising of the main source of relevant material losses
- Localising of processes with a high demand of rinsing
- Localising of process baths with a high dumping frequency

Surface related data about consumption and the concentration of chemicals are important indicators for the optimisation. On the one hand they are basic information for the daily controlling and on the other hand they are basics for the analysis of problems and options

for improvement (Fresner, 2000). The figure below shows an example for a data recording sheet generated with MS Excel (figure 1).

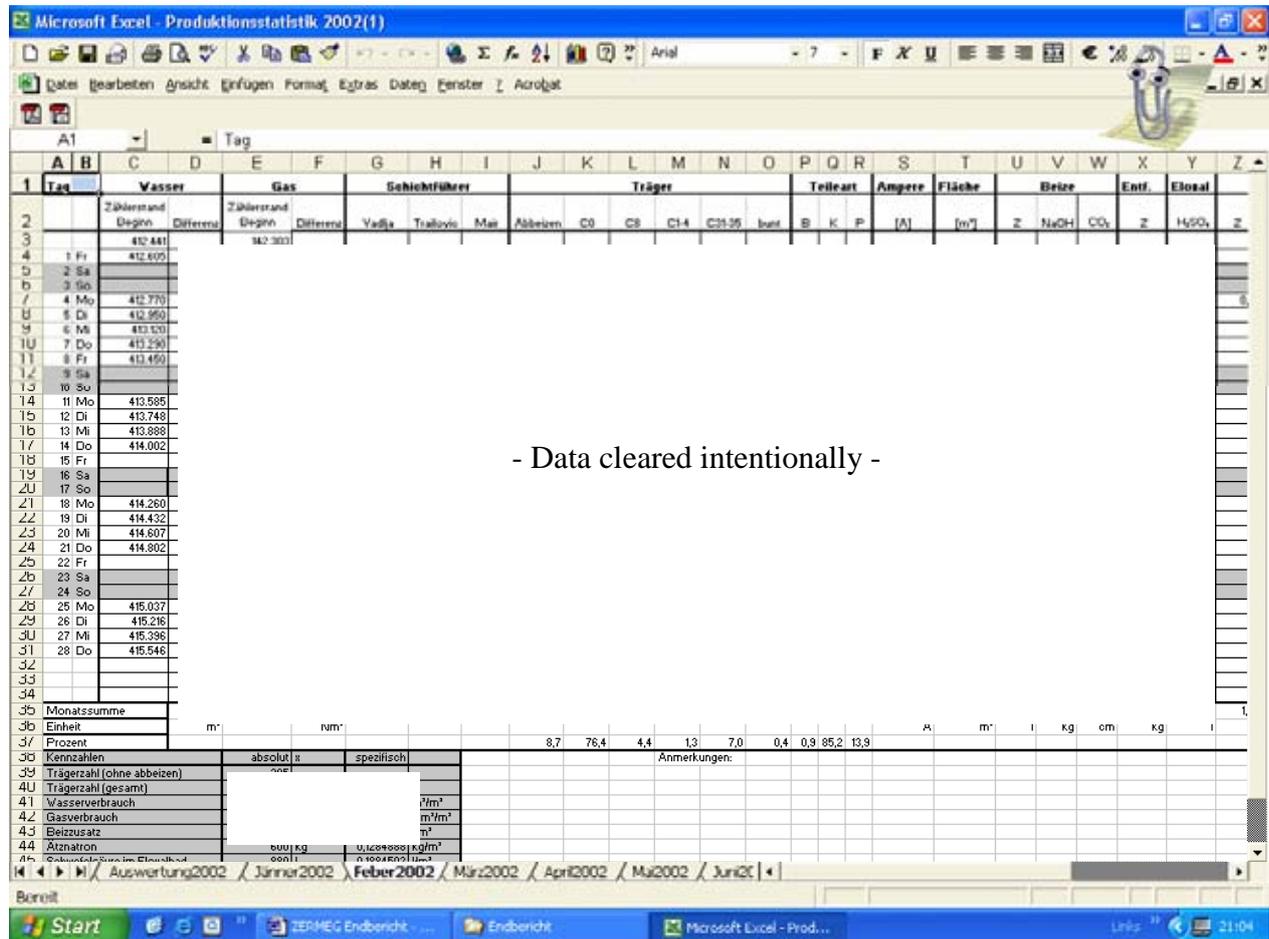


Fig. 1: An example for a data recording sheet for the recording of the daily consumption of water and chemicals of a galvanic company

The actual losses due to drag out can be identified by tests in the company. Therefore a certain number of products or racks are rinsed in a defined rinsing tank, at the usual conditions, and the rinsing water is analysed afterwards.

The actual rinsing criterium is determined from measurements in the plant to determine the optimum solution of the adhering liquid film on the workpiece after the last rinsing step, from the suppliers of the chemistry of the following baths, or from literature.

The programme routine ZEPRA was developed using MS Excel and Visual Basic. The following calculations are currently represented in ZEPRA:

- pickling
- degreasing
- anodizing
- evaporation
- drag out

- rinsing
- degreasing

For each of these elements a template is programmed, in which the calculation of the output streams is done from the input streams and all necessary parameter. Each bath and each separation operation are treated as a blackbox. This allows to add new models for baths and recycling operations easily. In the galvanic industry where a lot of very specific knowledge has to be translated to models this allows for a quick integration to the programme without interfering with other modules.

The screenshot shows the 'Spüle Standard' window with the following data entered:

Parameter	Value / Selection
Verdunstung Aus	<input type="checkbox"/> JA <input checked="" type="checkbox"/> NEIN
Material Ein	<input checked="" type="checkbox"/> JA <input type="checkbox"/> NEIN
Material Aus	<input checked="" type="checkbox"/> JA <input type="checkbox"/> NEIN
Wasser Ein	<input checked="" type="checkbox"/> JA <input type="checkbox"/> NEIN
Wasser Aus	<input checked="" type="checkbox"/> JA <input type="checkbox"/> NEIN
% Wasser Aus zu Recycling Aus	1
Recycling Ein	<input type="checkbox"/> JA <input checked="" type="checkbox"/> NEIN
Recycling Aus	<input type="checkbox"/> JA <input checked="" type="checkbox"/> NEIN
Von Badnummer	[Empty Field]
Zu Badnummer	[Empty Field]
Verschleppung Ein	<input checked="" type="checkbox"/> JA <input type="checkbox"/> NEIN
Verschleppung Aus	<input checked="" type="checkbox"/> JA <input type="checkbox"/> NEIN
Spülzeit [min]	15
Verschleppung Aus [kg/m <sup>2</sup> ]	0,15
Badtemperatur [°C]	30
Spülkriterium	1000
Stufen	3,5
Schlamm Aus	<input type="checkbox"/> JA <input checked="" type="checkbox"/> NEIN

Buttons: Abbrechen, Übernehmen

Fig. 2: Worksheet in the program ZEPRA to enter data for a bath

New results from literature research or experiments can so be integrated into the modell without compromising the other parts.

The program calculates from the data input (figure 2) step by step the dragout, evaporation losses, concentration changes, consumption of chemicals and water consumption of a given sequence of galvanic baths.

## 7 Case studies

### 7.1 A. Heuberger Eloxieranstalt GmbH

This company with its 24 employees is a typical Austrian SME. The number of employees has changed from 15 to 24 in the last years. The production has increased from originally 20.000 m<sup>2</sup>/year to 60.000 m<sup>2</sup>/year.

The company anodises aluminium surfaces. In this process the aluminium surface is converted to an oxide film. The generated dense and hard surface is perfectly connected with the ground material. It protects the anodised aluminium to a large extent from corrosion and abrasion. Almost all aluminium alloys can be anodised. The enterprise works on parts of most diverse origin. The spectrum covers profiles for facades, windows and solar panels, sheet metals, but to a large extent also small articles (parts for transmissions and engines, exhaust systems, parts for bicycles, parts for mechanical engineering and parts for the medical technology) are produced as well.

The basic materials strongly affect the quality of the coatings, therefore surface treatment must be co-ordinated with the respective material. This covers also an intensive degreasing of the parts, which typically are received oily and greasy. By different procedures oxide coatings can be manufactured, which meet decorative and certain functional requirements.

During this work the average grease and oil film of the material, coming from the customers, was determined. It could be shown that polished parts are practically grease and oil-free, while mechanically treated parts and sheet metals showed an average oil rate of approximately 1 g/m<sup>2</sup> surface.

After degreasing in a light alkaline bath the parts are pickled in caustic soda solution. Thus a metallic surface is produced. After pickling the parts are rinsed.

This is a critical process, since the adhering pickling solutions must be completely and relatively rapidly removed from the workpieces, in order to avoid uneven surfaces from excessive pickling. Since the pickling solution is very viscous, a relatively thick liquid film sticks to the surface when the parts are taken out of the pickling tank.

The drag out was subject to more exact investigations. It was shown that after the pickling the drag out was several times higher than expected. After rinsing the aluminium parts they are immersed in an electrolyte of sulphuric acid. By directly applying an electric current an oxide coating is produced. By selecting different electrolytes, current and bath parameters anodically produced oxide coatings can receive very different characteristics for a variety of requirements.



Fig. 3: The anodising plant of A. Heuberger Eloxieranstalt GmbH

After anodising the parts are again rinsed. As a final steps they are treated in an steam vapor atmosphere containig acetic acid in a covered tank.

After the final inspection the parts are examined for their technical and decorative quality. The finished parts are carefully packed.

In the enterprise detailed records were introduced which are documented on a daily basis:

- Water consumption
- Energy consumption
- Measurements of bath concentrations
- Discharge of baths
- Special observations

By this the following weak points could be pointed out:

The actual drag out - particularly after pickling - is higher than the theoretical one. On the one hand the viscosity of the pickling solution is very high, and on the other hand the parts were pickled substantially more than expected which was the result of quality problems. That means that a big number of parts had to be reprocessed after errors in the following galvanic treatment. By good housekeeping measures (improvement of the work instructions and increased control of the effective implementation of the work instructions) as well as intensified control of the bath conditions (temperature and chemical concentrations) a significant reduction of the error rate from 4 to less than 2 % of parts could be achieved.

With the existing rinsing configuration of one two stage rinsing cascade after pickling and one after anodising, the actual amount of rinsing water, for the desired rinsing criterion, is a lot higher than theoretically necessary. By concentration profile measurements in the rinses it could be shown that due to the high density of the media and the partially badly functioning circulation of the rinses (through compressed air) a pronounced concentration profile exists in the rinses. By stronger bath circulation with compressed air and the introduction of a constant circulation also during production stops a clear improvement in form of a reduction of the concentration differences could be achieved.

In the anodising baths a significantly increased consumption of sulphuric acid could be seen comparing to ideal consumptions. The retardation plant for the extraction of dissolved aluminium could be identified as the cause. The retardation plant is based on the principle of the different surface absorption of sulphuric acid and aluminium on a resin. This resin was very old at the beginning of the work. After it had been replaced, a clear improvement of the performance of the plant could be achieved, which led to a clearly reduced acid discharge. Through these two measures it was possible to reduce sulfuric acid by more than 30 %.

The evaporating water quantities were calculated depending on the temperature and air speeds in the hall. It was shown that with the quantities of water used currently, the evaporation from the baths contributes only to a small part of water consumption. To recycle water from the first rinsing stage to the baths could only help as a sink for rinsing water if a tenfold reduction of the fresh water consumption could be achieved.

In order to reduce the huge quantities of cooling water to keep the temperature of the anodising baths within the required range, a closed cooling cycle with integrated refrigerators was designed. Due to this measure the cooling water quantity was decoupled from the amount of rinsing water. Thus an adjustable, controlled amount of rinse water was the result. The necessary investment was 100,000 €. The savings from the reduction in water consumption calculated to 30.000 €/year based on the increased production.

This does not consider the capacity increase and the quality improvement. Meanwhile the total specific water consumption could be reduced to less than 40 l/m<sup>2</sup>.

A systematic approach to describe and define

- Errors in the starting material
- Errors with the mechanical pre-treatment
- Pickling and rinsing errors

was developed in order to more exactly allocate errors and identify appropriate strategies for their prevention. Previously the first response to any quality problems always had been to increase the water flow in rinsing. This knowledge serves also as basis for additional training activities in the enterprise and considerations for the control automation of the water flow through the rinses.

The results of the optimisation are shown in figure 4.

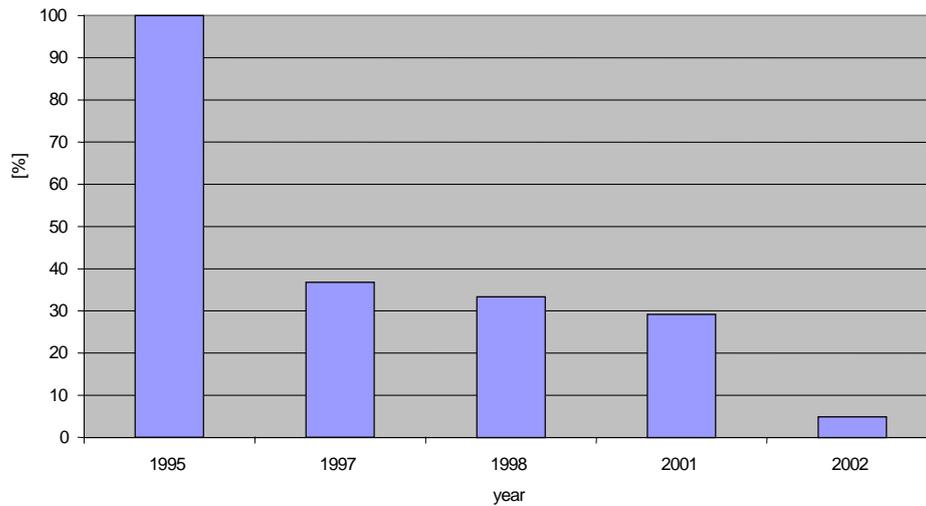


Fig. 4: Specific water consumption at A. Heuberger Eloxieranstalt GmbH (A. Heuberger Eloxieranstalt GmbH, 2002)

The consumption of acid and caustic per treated surface was decreased by approximately 50 %.

The results could be achieved by the following measures:

- Better understanding of the processes in the baths
- Better understanding of the relevant operational sequence
- Better modelling and data collection
- Building up of know-how in the enterprise
- Optimisation of the degreasing tank
- Minimisation of the metal erosion for the achievement of the desired effects
- Optimisation and clear extension of the life time of process baths
- Optimised use of new technologies for the bath maintenance
- Identification of new recycling ways

Fully closed cycles are feasible by upgrading the two stage rinsing cascades to three stage ones, and recovering the rinsing water by evaporation. Tests to do so were successful, however at present this solution is economically not viable, as there is no space for the third rinsing stages. For this case study also a cost calculation was done. The purchasing price of chemicals discharged with each cubic meter of waste water is more than 1 €.

## 7.2 AT & S AG

AT&S produces printed circuit boards for cars and mobile phones. As in these plants the process plants are changed frequently, the optimisation of the waste water treatment plant was in the focus of the project. Two options could be identified:

- electrolysis of copper to recover copper from concentrates
- use of caustic stripping solutions for the partial neutralisation of acidic concentrates.

During the etching of printed circuit boards copper containing concentrates and rinsing water are generated. Baths using sodium persulfate are used to clean the surfaces and activate them. Depending on the process in between 0,5 to 2  $\mu\text{m}$  of copper are dissolved. This copper has to be precipitated in the waste water treatment plant. Residual persulfate has to be reduced.

An electrolysis plant is an appropriate technology to electrolytically separate the copper from the waste water. The copper is collected in a very pure form as balls and given to recycling. At the same time the persulfate is reduced. The benefits of electroysis are:

- minimization of hydroxide sludge
- saving of the reducing agent
- recovery of copper

A drum electrolysis cell was selected. In this cell copper balls rotate, onto which the copper is precipitated. The concentration of residual copper is as low as 0,5 to 1,5 g/l. The benefits of this cell are good hydrodynamic properties and a high electrical efficiency up to 70%. If a new plant had to be bought the project would not have been feasible. Because of the shut down of another plant, a used, but however practically new electrolysis plant with matching capacity could be acquired. The revenue from the recovered copper and the savings of waste water treatment chemicals and the reduced sludge for disposal resulted in a static pay back time of 15 months.

The strongly caustic stripping solutions were cleaned in the past by filters and an ultrafiltration plant before neutralising them with hydrochloric acid. Now the caustic concentrates are used for the partial neutralisation of acidic concentrates in the waste water treatment plant. So annually approximately 20 tons of caustic soda and a similar quantity of hydrochloric acid can be saved.

### 7.3 Joh. Pengg AG

Joh. Pengg AG is specialised in the production of wires for sophisticated applications in the automobile, electric and machine manufacturing industries. These products have to be very precise in their dimensions. High requirements exist regarding the mechanical parameters of these wires. The company is certified according to VDA 6.1, ISO 9001, and QS 9000.

The production of the wires is done in several steps. Among these steps three are galvanizing steps. These three (batch pickling plant and two continuous pickling plants) were analysed in this project.

Initially, wire rod is pickled in a batch plant using hydrochloric acid. After pickling it is rinsed in a two step rinsing cascade working with cold water. For special treatment a soap tank can be used. The next step is rinsing in hot water in a hot water tank, followed by phosphatizing and rinsing in the hot water tank. After drying and drawing the wires are heat treated, followed by continuous pickling and phosphatising in two plants, depending on the dimension of the final product wire. Calculations showed a reduction potential in rinsing water of up to 80 % in the static pickling. It was decided to change the rinsing technology by combining the two stage rinsing cascade with the static hot water rinsing tank to a three stage rinsing cascade.

The volume of rinsing water in the static pickling could be reduced by 50%. As a next step, the separation of the rinses in the continuous pickling plants into three stage rinsing cascades is currently in implementation.

Parallel to these studies a concept could be developed over the last months to process the spent acids to a by product which will be used by another company.

#### 7.4 Mosdorfer GmbH

The hot dip zincing company Mosdorfer produces components for electricity suppliers with 30 employees. Mosdorfer is a renowned specialist in this sector. It has developed from a forgery to an innovative partner of companies in the energy, railway and telecommunications sectors.

In the hot dip zincing plant the following products are processed:

- components for high voltage and medium voltage energy suppliers
- insulators
- dampers and spirals for electrical installations

The following baths are used in the zincing plant:

1. degreasing at a pH of 8 to 9, and 60 °C with a mixture of anionic detergents, to which a continuous filtration with a poly propylene filter medium is attached
2. four pickling tanks for steel pickling only
3. two static rinse tank
4. dezincing tank
5. flux tank
6. drying furnace
7. zinc tank
8. quenching tank

They used to buy 150 tons of hydrochloric acid. From our calculations it could be concluded, that the acid consumption could be reduced by 50 %.

The time to dump the acid in a pickling tank was determined by the contents in zinc, as the company had a client for the spent acid, who however demanded a low contents in zinc. Zinc could be found in significant amounts in all the pickling tanks, because the operators were not careful when selecting a tank for dezincing defective parts and racks. So a clear separation of pickling and dezincing became the main goal of the project.

The main weak point was the analytics used to determine the concentration of iron and zinc in the pickling baths. The operators used a grafical procedure on the basis of density and pH of the samples. This method was not suitable to differentiate between zinc and iron. So photometric methods were tested for their practical application in the company. They also failed, because of the mutual interference of zinc and iron, and of two- and trivalent iron ions. A procedure to prepare the samples by extraction was developed in laboratory scale. Its implementation in daily practise however proved not feasible.

Only analysis by atomic absorption yielded accurate and reliable results. However sending daily or weekly samples to an external laboratory means a big expense for a small company.

Now, once a month the concentration in the tanks is analysed by an external laboratory. On the basis of the results of these analyses, the volumes of acids to be topped are calculated (by using the software Pickling Optimizer of the Austrian company Körner ([www.zermeg.net](http://www.zermeg.net)) and carefully controlled. So the concentrations of iron and acid are kept in an optimum range.

Dezincing and pickling today is separated carefully. One acid tank is used exclusively for dezincing of parts for reprocessing and racks. This acid is sold to a company that recovers the zinc from the solution. By this separation, the zinc concentration in the pickling tanks can be kept very low. This allows for a very long useful life of these acids.

As a first result, during the first six month of 2004 the specific consumption of hydrochloric acid could be reduced by more than 50 %. The spent acids could be completely separated into a fraction rich in zinc and one practically free of zinc. Both fractions are given away as byproducts. The zinc free acid is used in the production of waste water treatment chemicals.

## 7.5 Rotoform GmbH

Rotoform produces printing cylinders for the graphic business with 20 employees. Rotoform uses a new standard galvanic-line for the cylinder processing. After the copper plating or the chromium plating, the cylinders run through a surface-processing machine.

For the processing of the copper surface the processes gravure and etching are used. For the gravure two machines are available. As patterns opal-films or electronic data carrier are used. The etching is an autotype process, which consists of several process steps.

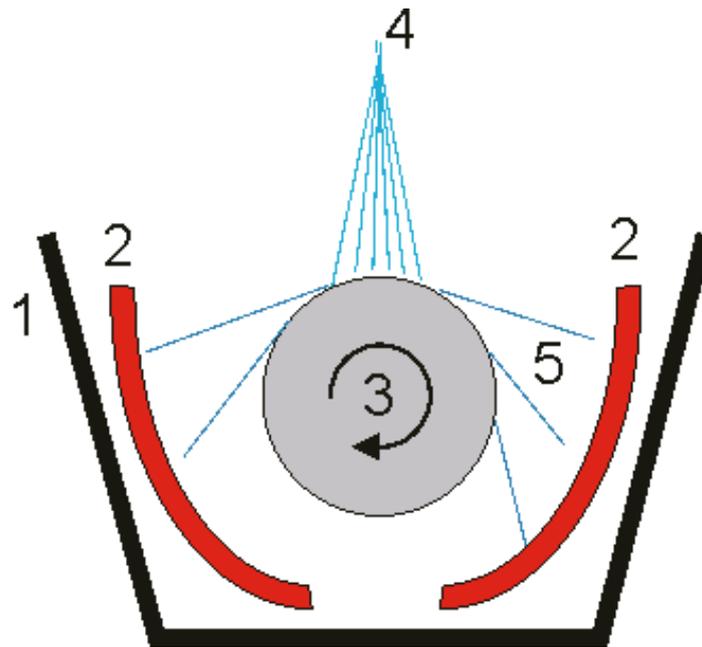
The wastewater from the galvanic plants and from the corrosion is separated into alkaline and acid solvents, then collected and detoxified in a neutralisation plant. A batch treatment for the chrome reduction and for the precipitation of the metals is used. A filter press and an ion exchanger are also involved in this process.

The finished cylinders are delivered to printers. The old cylinders, which have to be delivered for new orders, have to be cleaned and de-chromed first, before the surface can be shaped.

During the production of printing cylinders the problematic materials are copper, chromium and nickel. The chrome cycle is mainly closed, and the small amount of chromeVI, which gets lost through the exhaust system, is totally reduced to chrome III in the neutralisation plant.

Via the nickel and copper baths the respective sulphates get into the neutralisation and waste water treatment plant. Because of the fact, that sulphate only can be broken down difficultly, the company is searching for a possibility to reduce the sulphate portions in the wastewater.

The rinsing water amount per print cylinder was calculated. For the calculation of the water consumption of the spray-rinses the formulas from literatures were used (Fresner, 2004 c).



- |   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| 1 | Pool of the copper bath              |
| 2 | Copper electrode                     |
| 3 | Rotating pressure cylinder           |
| 4 | Spray fog                            |
| 5 | Spray water on the copper electrodes |

Fig. 5: rinsing process in the copper baths

The reason for the significantly higher amount of water was the use of an inappropriate geometry of the nozzles and a high water pressure (figure 5). Thus, not only the surfaces of the copper cylinders were cleaned. A significant portion of the rinsing water was deflected of the surface and rinsed acid from the electrode cage.

This effect was minimised by the use of special flat nozzles and a reduction of the water pressure. After some test trials with a supplier, an appropriate type of nozzles was identified. This type was retrofitted in all copper plating machines.

The results were:

- Reduction of the water consumption of the plant by 40 %;
- Reduction of the acid department by 30 %
- In the same time the production could be increased by 25 %

A future further reduction of the consumption of water and acid by 80 % seems feasible.

## 8 The technology database

Currently the linkage of the the simulation software to a technology database is done. The database is part of an expert system for process evaluation and solution finding for process water treatment. It is based on the analysis of defined process parameters, available and emerging technologies for process water treatment, housekeeping measures, literature data and case studies.

The user interface of the expert system is carried out as a dialogue system based on Excel and VBA (Visual Basic for Applications). The aim of the expert system is to optimize water resource consumption and waste water minimization by efficiency measures, closing of cycles and substitution of end of pipe technologies by production integrated measures.

The expert system chooses one ore more appropriate processes for treatment of the respective process water and delivers key data, basic characteristics and range of application of the listed technologies. The expert system also selects appropriate branch relevant case studies for the identified technologies. The obtained date are the fundamentals for the decision of the use / implementation of a certain technology in the simulation.

Relevant for target deployment are beside the evaluation of technological functions compliance with some fundamental requirements of clean production like

- Is there an accumulation of pollutants, dilution of pollutants or mingling of different wastes and pollutants in a cleaning process
- Does the process satisfy the principle of high value recovery
- Is the proposed new process more efficient in terms of energy and material resource use than the present

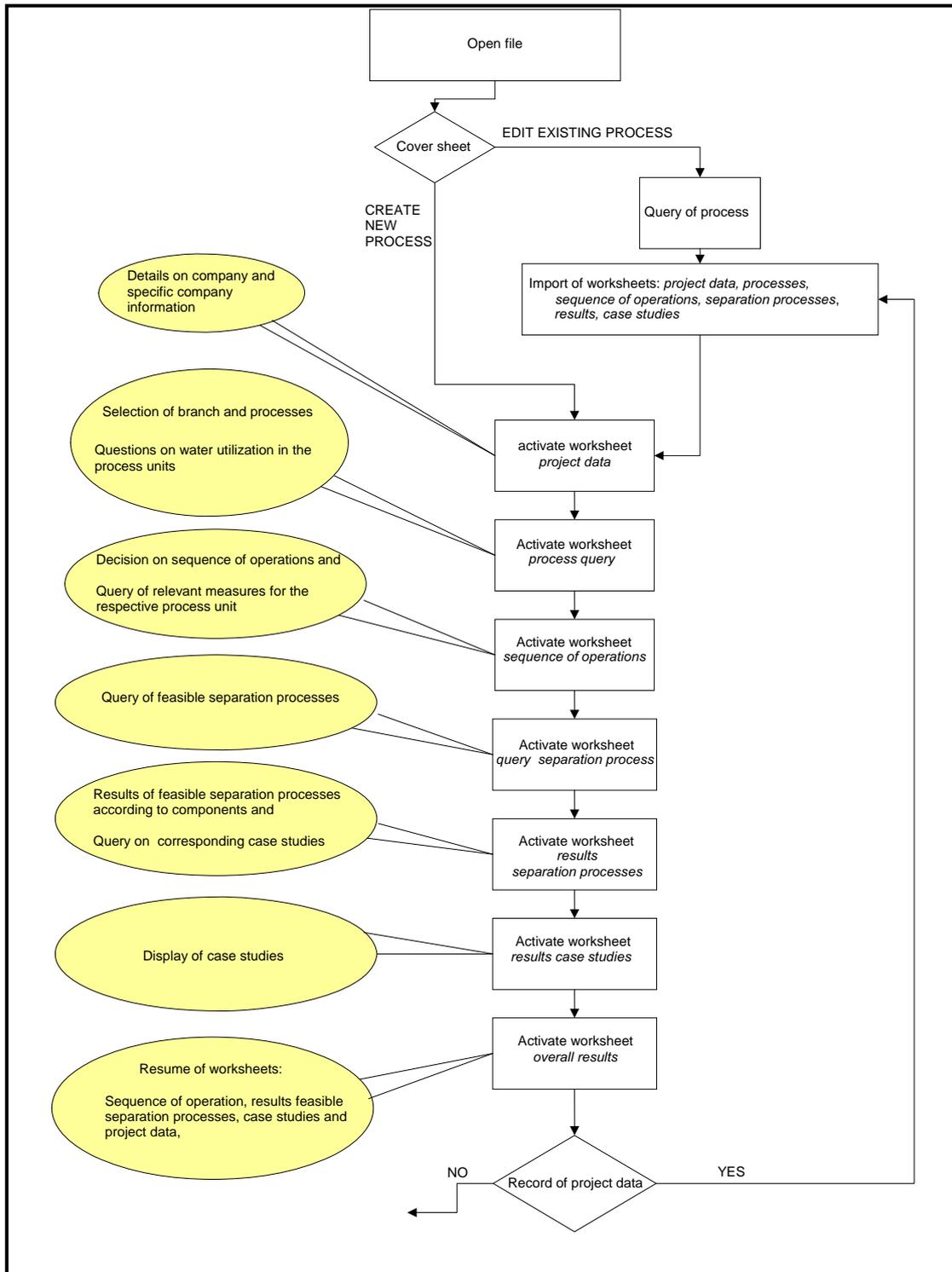


Fig. 6: Sequence-of-operation diagram of the dialogue system

The expert system leads the user through the database in the following steps:

1. Case definition: a new case can be created or an existing one chosen
2. Query for general project data
3. Query for branch and process units
4. Determination of process sequence
5. General housekeeping measurements for the given process units are displayed
6. Query for components and material data for decision on anwendbare separation technologies
7. Possible separation technologies are listed
8. Corresponding case studies are listed

## 9 Conclusions

The method of ZERMEG was applied to five galvanic enterprises with different processes (anodising, wire production, production of printing cylinders, hot dip galvanizing, printed circuit board production). The results are very promising:

At the wire producer the rinsing technology was changed by the following measures:

- combination of a two stage rinsing cascade with a static tank to a three stage rinsing cascade
- separation of the rinses in the continuous pickling plants into three stage rinsing cascades

The volume of rinsing water in the static pickling could be reduced by 50 % until now. Parallel to these studies a theoretical approach could be developed over the last months to use the spent acids in another company.

In the printed circuit board manufacturer two options were implemented:

- an electrolysis plant to recover copper from etching concentrates and rinsing water
- use of caustic stripping solutions as neutralisation of acid concentrates

This company could acquire a practically new used electrolysis plant. The feasibility study showed that the plant definitely should be installed. Because of the capacity the electrolysis plant however was not installed at the location which participated in the project, but in a sister plant. There now daily 20 kgs of copper are recycled from the waste water. In the waste water treatment plant now caustic concentrates are used after filtration to neutralise acidic concentrates. This saves annually 20 tons of caustic soda and a similar volume of hydrochloric acid.

In the hot dip zincing plant a consequent separated management of pickling tanks was introduced by separating the dezincing and the pickling completely. Now they are recycled completely by two other companies. The topping up of the pickling baths is done on the basis of weekly bath analyses and the consequent application of the mixing rules. By this the acid consumption for the year 2004 could be reduced by 50 % compared to 2003.

In the anodizing company the direct evaporation of the rinsing water would be a good opportunity to install a complete rinsing water cycle. In the distillate no organic compounds were found and the contents in salts is very low. This process should be implemented, if there was enough space for a third stage in the two rinsing cascades.

At the printing cylinder manufacturer the galvanising machines were equipped with new flat nozzles with an optimized geometry and the water pressure was minimized. Thus the water consumption was reduced by 50% and the acid consumption by 40 %.

The following fields of action for future work could be identified:

- simple, easy to use, and cheap analysis methods
- collection of real experience with the operation of existing plants to enlarge the useful life of galvanic baths
- testing and further developing combinations of processes to enlarge the useful life of galvanic plants (combinations of precleaning and membranes, precleaning and ion exchangers) to take care of impurities in the practical processes (organic materials, process chemicals, and metals)
- programming of corresponding models to supplement the calculation routines
- focused analysis of the potential to use the spent process baths externally and analyse the possibilities to create the infrastructure to collect the materials and realize the potential for reuse and recycling actually

Company	Reduction of specific water consumption	Reduction of specific consumption of pickling medium (acid, caustic soda)	Other
A. Heuberger Eloxieranstalt GmbH	95 %	50 %	
AT&S AG	<sup>2</sup>	<sup>2</sup>	Recovery of 20 kg/d copper, savings of 20 tons/a of caustic soda, external use of sludge
Joh. Pengg AG	50 %	<sup>3</sup>	Complete external use of spent acids planned
Mosdorfer GmbH	<sup>4</sup>	50 %	Complete external use of spent acids realized
Rotoform GmbH	40 %	50 %	

Tab. 4: Summary of the ZERMEG results

It could be shown that it is feasible to approach the goal of an (almost) zero waste galvanizing industry. Important steps towards the realization of the concept were achieved in the case studies (table 4) by implementing good housekeeping options and simple technology transfer. The implementations included measures which pay back in between 0,5 and 3 years. Additional measures to further decrease disposal of acids and caustics to the waste water are technically feasible, however too expensive.

If measures with a pay back time of more than 3 years should be implemented subsidies are needed, which reduce the risk for the investor. Considering present economic boundary conditions in the form of prices for water and energy, this is relevant for most technologies to recycle process baths internally (such as membrane technologies, evaporators).

<sup>2</sup> not relevant, because only the waste water treatment was analysed

<sup>3</sup> not yet analysed

<sup>4</sup> no waste water from rinsing, because rinses are used as makeup for pickling baths completely

To disseminate the approach of ZERMEG, benchmarks from these applications, the documentation of the demonstration projects, a manual and a programme for self analysis of interested companies were made publicly available on [www.zermeg.net](http://www.zermeg.net). This homepage was accessed by 8.500 users in 2004.

## 10 Acknowledgements

The authors would like to thank the following persons for their input and support:

Hans Günther Schwarz and Michael Paula of the Austrian Ministry of Science and Transport

Karl Niederl of the Environmental Office of the City of Graz

Manfred Rupprecht, Environmental Coordinator of the Government of Styria

Dietmar Kellermann

Andreas Lürer of Minerwa

Geralt Altgajer of Inafin

## 11 References

- AG BREF Oberflächentechnik, Entwurf des deutschen Beitrags zu den besten verfügbaren Techniken bei der "Behandlung metallischer und nichtmetallischer Oberflächen mit chemischen und elektrochemischen Verfahren", Berlin, 2002
- Anodisieranstalt Heuberger GmbH, Environmental statement, Graz, 2002
- European committee for surface treatment, BAT reference document, May 2002, Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on best available techniques, Surface treatment of metals and plastic materials using electrolytic or chemical process (volume of treatment vats >30 m<sup>3</sup>), May 2002,
- Fresner, J., Engelhardt, G., Experiences with integrated management systems for SME´s, Proceedings of the 7<sup>th</sup> European Roundtable on Cleaner Production, Lund, May, 2001
- Fresner, J., G. Engelhardt, Experiences with integrated management systems for two small companies in Austria, Journal of Cleaner Production 12 (2004) 623-631
- Fresner, J., J. Sage, P. Wolf, A benchmarking of 50 Austrian companies from the galvanizing and painting sector: current implementation of cleaner production options and active environmental management, Proceedings of the 8<sup>th</sup> European Roundtable on Cleaner Production, Cork, October 2002
- Fresner, J., P. Wolf, Ecoprofit by preventive environmental management, ASEM Workshop on EU/Asia S&T Cooperation on Clean Technologies, Hanoi, 3-6 November 2004
- Fresner, J., Reinigung durch feinste Poren, in: steiermark innovation 2004, Leykam, Graz, ISBN 3-7011-7471-7
- Fresner, J., Setting up effective environmental management systems based on the concept of cleaner production: Cases from small and medium sized enterprises, in R. Hillary: „ISO 14001 Case Studies and Practical Experiences“, October 2000, ISBN 1 874719276
- Fresner, J., ZERMEG I, Project report to the Austrian Ministry of Innovation and Technology, 2004, available from [www.zermeg.net](http://www.zermeg.net)
- Planasch, M., Diplomarbeit, Institut für Verfahrenstechnik der Technischen Universität Graz, 2003, Einsatz von wasserschonenden und wasservermeidenden Technologien in der Oberflächenbehandlung von Metallen mit Schwerpunkt auf Eloxieren
- [www.fabrikderzukunft.at](http://www.fabrikderzukunft.at)
- [www.heuberger.at](http://www.heuberger.at)
- [www.oekoprofit-graz.at](http://www.oekoprofit-graz.at)
- [www.zermeg.net](http://www.zermeg.net)

## ZERMEG – Zero Emissions Retrofitting of Galvanizing Industries

Gernot Gwehenberger & H. Fresner, Graz University of Technology, Institute for Resource Efficient and Sustainable Systems, Austria ; H. Schnitzer, C. Brunner, & M. Planasch, Joanneum Research Forschungsgesellschaft, Institute of Sustainable Techniques and Systems, Austria

### ABSTRACT

An innovative wastewater and waste-free procedure model for the integrated optimization of galvanisation plants would provide industrial plants with opportunities for sustainable resource management with clear cost reductions. The project aims to design a model for the integrated optimisation for galvanising processes. In close co-operation with existing galvanising plants - and thus taking into consideration the framework conditions and organisation forms - simulation models and material and energy flow analysis are used to develop a model guide for sustainable development and increased resource efficiency in galvanising plants.

In the course of this project a method for the optimisation of existing galvanising plants was designed with the objective of zero waste and wastewater production, minimum energy consumption and decreased use of chemicals. In galvanising processes metallic bodies are treated with alkaline and/or acid aqueous solutions, and thin layers of other more precious metals or compounds are applied to the surface. Such processes are widely used, but need great amounts of water. Through the treatment of this wastewater considerable amounts of sludge are produced.

The organized approach of ZERMEG creates a step-by-step approach to systematically optimize existing galvanizing plants within their practical limitations. The approach consists of nine steps:

1. Analysis: Identification of consumption of water and chemicals
2. Analysis: Identification of drag out
3. Analysis: definition of rinsing criterion
4. Reference calculation: calculation of ideal water consumption and interpretation of difference
5. Reference calculation: calculation of ideal consumption of chemicals and interpretation of difference
6. Definition of possible external use of concentrates
7. Definition of possible recycles
8. Evaluation of options
9. Optimization of wastewater treatment

The method starts with a stepwise documentation of the plant in a flow sheet. The documentation of water consumption and use of chemicals form the basis of the identification of the relevant input streams. By comparing the real consumptions to the calculated ideal values potential areas for improvement can be identified. Two programs (QUICK and ZEPRA) were developed for this purpose. In this project different solutions for the reduction of drag out of process solutions, for improvement of rinsing, degreasing and pickling bathes, for enlargement of the useful time and the recycling of

baths are described in details showing their areas of application and cost. The program was used in different case studies. In these cases pronounced improvement potential could be identified.

In the anodizing company, the specific water consumption could be reduced by 95% (see figure 1). The consumption of caustic soda and sulfuric acid could be reduced by half! During the project different unit operations for cleaning process solutions were tested. This includes filters for cleaning of the degreasing, membranes and evaporators. It was shown that for the perfect closing of loops and/or for a complete Zero emission concept concentrated research of the degreasing, as well as the pickling and etching processes are necessary in surface-treating enterprises. These investigations include the development of empirical, semi empirical and theoretical parameters, the consideration of non ideal conditions in existing plants and computerized modelling in close co-operation with enterprises from the steel processing, the aluminium-processing and the printed circuit board industry. Thus the problem of most diverse materials (steel, aluminium, copper) and their pre-treatment are considered when degreasing, rinsing and pickling are systematically researched. Identified measures are implemented directly by the industrial partners.

Another main point of our work is to improve the bath care for service life extension and for removing of impurities in such a form that they become applicable in other industries as raw materials. Identified measures are again implemented directly by the industrial partners.

Further research aims at diversifying the results. This is done via the purposeful integration of two large-scale enterprises with more diverse operations. At the same time the feedback from early applications will be evaluated and integrated into a more comprehensive method. The end result of this research will be comprehensible ways with which companies can self evaluate their processes with the help of manuals, bench marks and computer programmes.

# Optimization Of Water Management In Galvanizing Plants

Christoph Brunner, H.Schnitzer, G.Gwehenberger, M. Planasch, H. Fresner;  
Joanneum Research Forschungsgesellschaft, Institute of Sustainable  
Techniques and Systems, Austria

## ABSTRACT

This work presents a tool that helps to minimize the non profitable output of galvanizing plants. The program is based on Excel-VBA and allows simulating different kinds of galvanic plants. The application of a widely used spreadsheet program allows for simple variation and expansion of the program which results in easy adaptation and integration of new knowledge. We applied this program in two companies where with the help of this tool the usage of water and chemicals in the anodizing plant and a hot-galvanizer near the Austrian city Graz was substantially reduced.

In the anodizing company the specific water consumption could be reduced by 95%. The consumption of caustic soda and sulfuric acid could be reduced by half. During the project different unit operations for cleaning process solutions were tested. This included filters for cleaning of the degreasing, membranes and evaporators.

Water is the most important solvent and cleaning agent in industrial and commercial processes. It is the most common means of transporting energy (heating and cooling) and materials (hydraulic transport) and also the most important reactant. At the same time, water is one of the key environmental media and is thus crucial for all life forms. Safeguarding water resources is of great significance for companies, above all from the economic viewpoint of water usage. Costs of fresh water, treatment, cleaning and sewers are just a few examples of why the way we handle this valuable matter should be optimized in every respect.

With this computer model it is now possible to represent existing galvanic plants and to calculate all material and energy flows without big effort. These results are the basis for further process analyses and for creating optimization strategies by using an expert database. The use of the program leads to:

- Better knowledge of the process flow in the tanks and the company
- Process modeling and calculation of material flow balances
- Optimization strategies using an expert database

Mohler J. (January 1975),"Spray Rinsing", Metal Finishing Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), Reference Document on best available techniques, Surface treatment of metals and plastic materials using electrolytic or chemical process (volume of treatment vats > 30 m<sup>3</sup>), May 2002, BAT reference document, May 2002, European committee for surface treatment

Wernick S., Eugen G. (1977), Die Oberflächenbehandlung von Aluminium, Leuze Verlag, Bad Saulgau,

NACHHALTIGwirtschaften

# ZERMEG

Zero Emission Retrofitting Method for Existing Galvanizing Plants

Dipl. Ing. Christoph Brunner

JOANNEUM RESEARCH, Institute for Sustainable Techniques and Systems

bm Eine Initiative des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

FABRIK der Zukunft

NACHHALTIGwirtschaften

## Problems in galvanising plants

Degreasing Etching Rinsing Process bath Rinsing Finishing

1 Mio. m<sup>3</sup> sewage

50 Mio. kg sludge

per year in Germany

bm Eine Initiative des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

FABRIK der Zukunft



NACHHALTIGwirtschaften

## Optimisation Process

1. Analysis: Identification of consumption of water and chemicals
2. Analysis: Identification of drag out
3. Analysis: definition of rinsing criterion
4. Reference calculation: calculation of ideal water consumption and interpretation of difference
5. Reference calculation: calculation of ideal consumption of chemicals and interpretation of difference
6. Definition of possible external use of concentrates
7. Definition of possible recycles
8. Evaluation of options
9. Optimization of waste water treatment

bm Eine Initiative des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

FABRIK der Zukunft



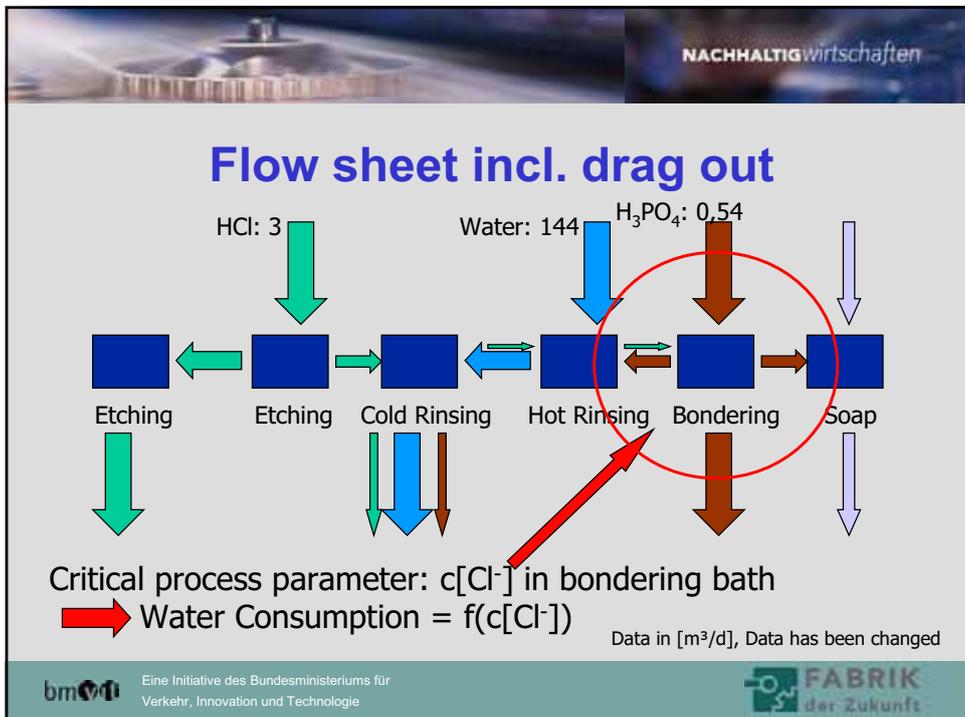
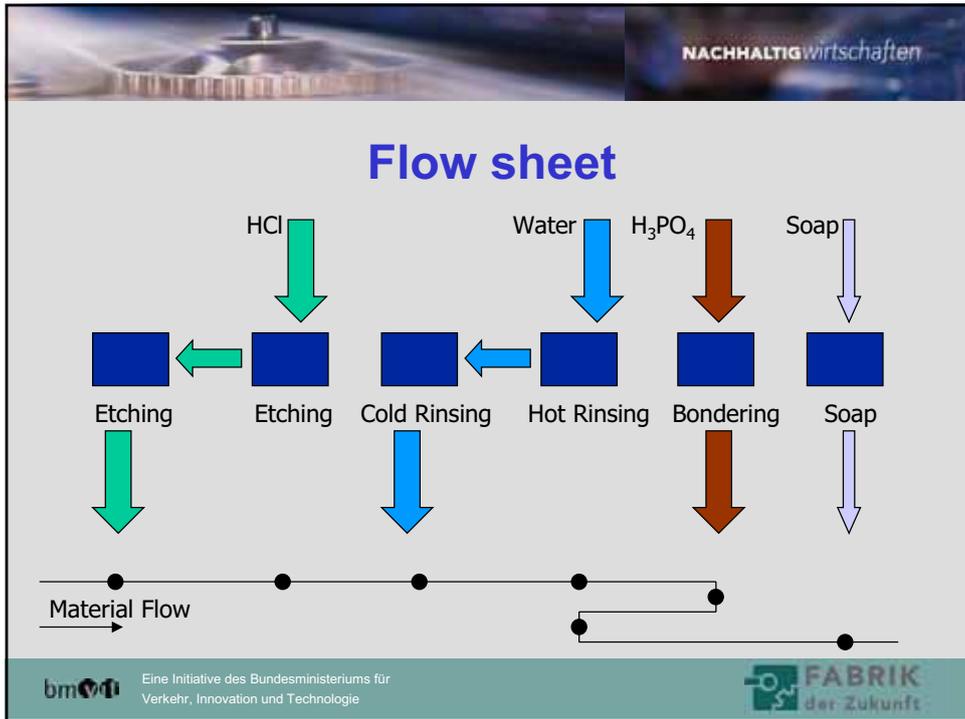
NACHHALTIGwirtschaften

## Metal finishing company in Austria: Problems and Goals

1. Reduction of the water consumption
2. Reduction of the HCl consumption
3. Reduction of energy loss
4. Reduction of sewage sludge
5. Upsizing of etching bath concentrates into a salable product

bm Eine Initiative des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie

FABRIK der Zukunft



## Experiments

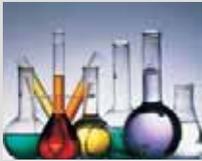


Membrane technology:

1. Regeneration of the etching bath
2. Closing Water Cycle: Rinsing Water

Ion Exchange:

1. Optimisation of etching process
2. Producing less sludge?

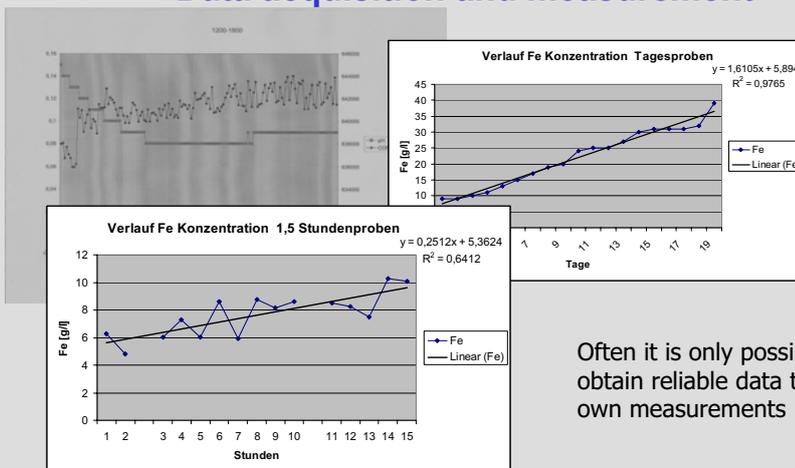


Chemical Experiments:

1.  $\text{Fe}^{(2+,3+)}$ , HCl concentration in the process
2. ...

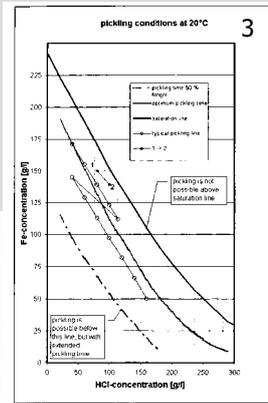
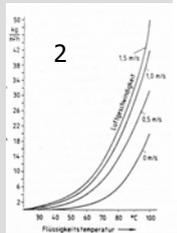
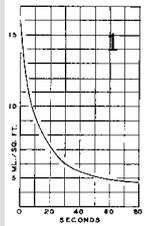


## Data acquisition and measurement



Often it is only possible to obtain reliable data through own measurements

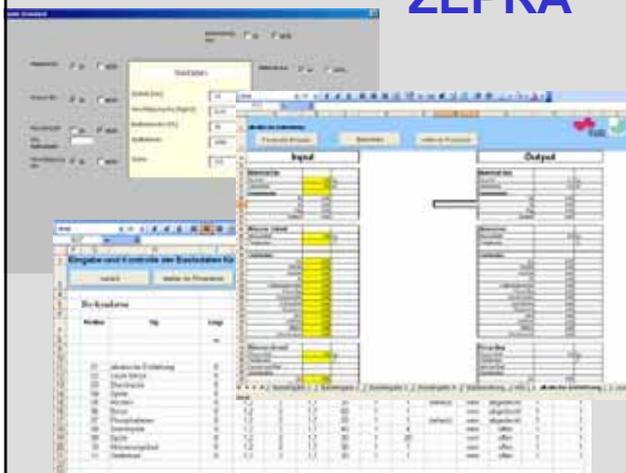
## Literature



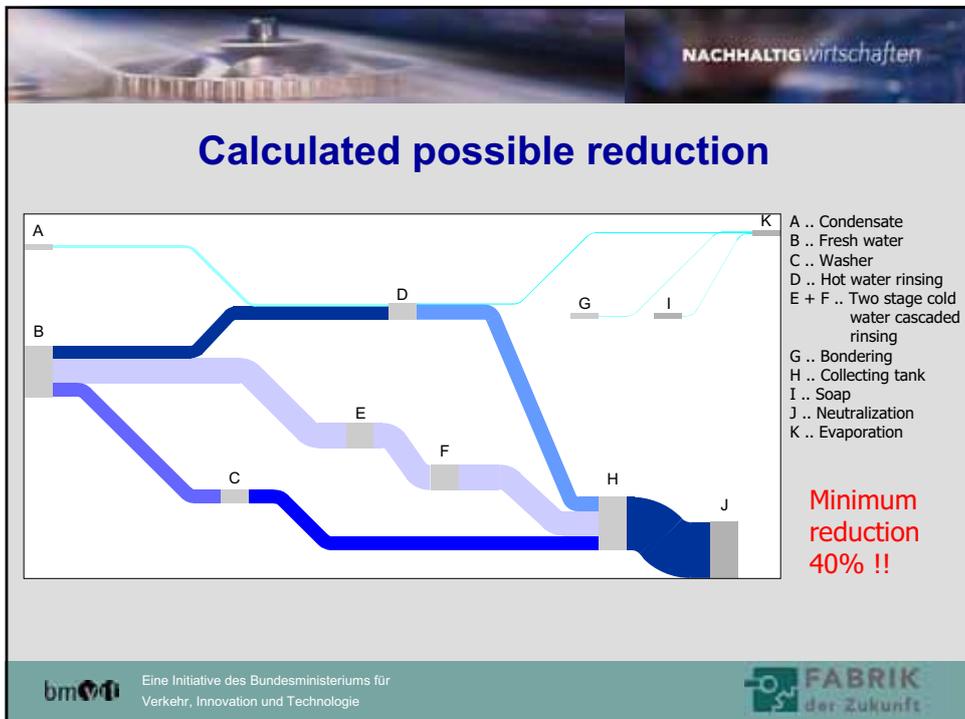
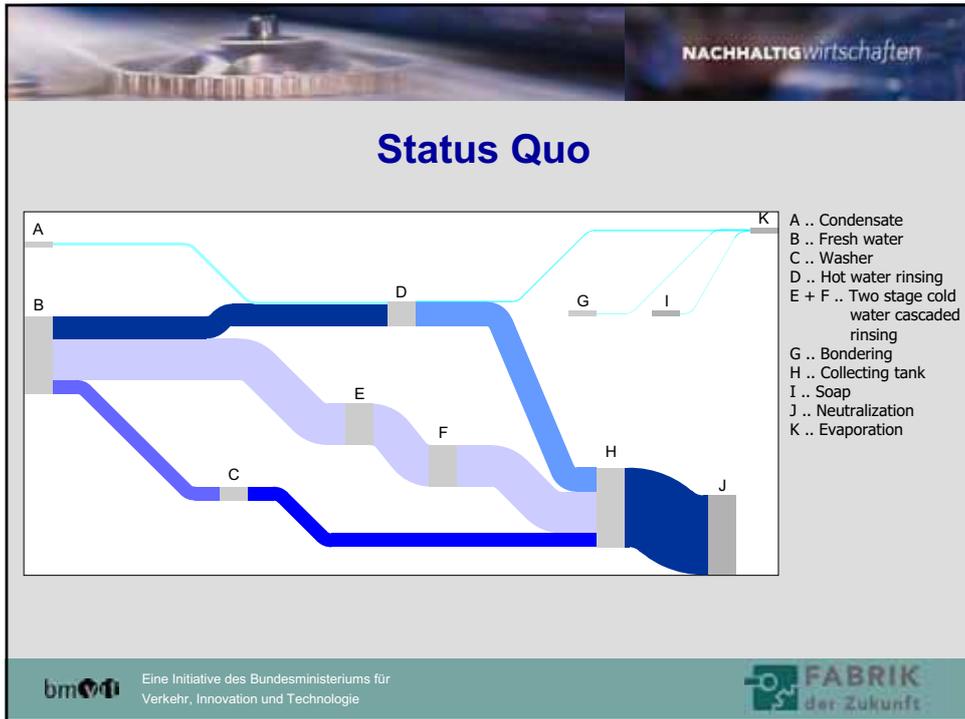
Incorporating and using data, formulas and theories from literature, for example:

- 1) Draining curve for small irregular parts (Mohler, Metal Finishing, 1975)
- 2) Evaporation of ionic solutions (Mazurczak et al, Metaloberfläche 44, 1990)
- 3) Optimal pickling conditions (Kleingarn, Intergalva 1988)
- 4) ...

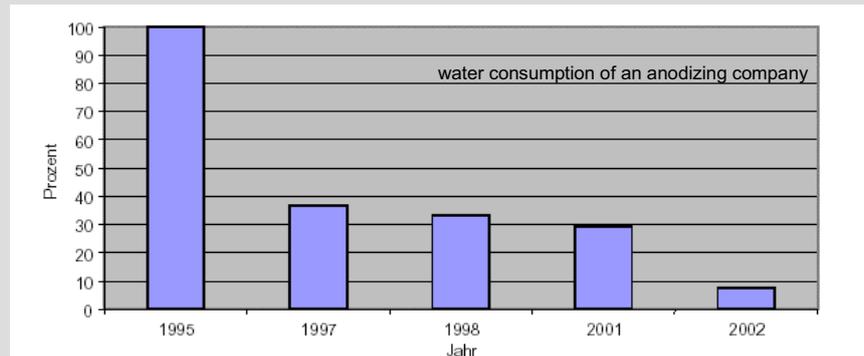
## ZEPRA



1. Applicable to different companies
2. Quick calculation of variants to the existing process
3. A visual pleasing output
4. Be able to get results without the exact knowledge of chemical reactions (rules of thumb, experimental data, experience)
5. Calculation of the composition of sludge to find possibilities for further use and for closing of water cycles or for removing valuable components
6. Easily adaptable to incorporate new knowledge



## Reduction of water usage at an anodizing plant



## Optimisation Process

1. Analysis: Identification of consumption of water and chemicals
2. Analysis: Identification of drag out
3. Analysis: definition of rinsing criterion
4. Reference calculation: calculation of ideal water consumption and interpretation of difference
5. Reference calculation: calculation of ideal consumption of chemicals and interpretation of difference
6. Definition of possible external use of concentrates
7. Definition of possible recycles
8. Evaluation of options
9. Optimization of waste water treatment

**ZERMEG II**  
**Zero Emission Retrofitting Method for existing galvanizing plants**

**Further Information**

<http://www.zermeg.net>

Team:



Joanneum Research  
Institute for Ressource Efficient and Sustainable Systems, TU GRAZ  
Eloxal Heuberger GmbH  
Minerwa GmbH  
Pengg AG  
AT&S AG