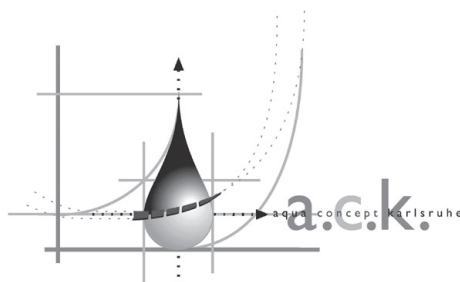


## ***UV-Oxidation von Zink-Nickel-Abwasser bei Hella KG Hueck & Co.*** ***UV-Oxidation of Zinc-Nickel Waste Water at Hella Hueck & Co.***

*Von Dirk Schröder, Wolfgang Gossmann, Wolfgang Kleere, Jürgen Weckenmann und Martin Sörensen*



*Überreicht durch:*

**a.c.k. aqua concept GmbH**

Wikingerstraße 9A · 76189 Karlsruhe

Tel.: 07 21/5 97 21-0 · Fax: 07 21/5 97 21-21

email: kontakt@aquaconcept.de

homepage: <http://www.aquaconcept.de>

## **UV-Oxidation von Zink-Nickel-Abwasser bei Hella KG Hueck & Co.**

### **UV-Oxidation of Zinc-Nickel Waste Water at Hella Hueck & Co.**

Von Dirk Schröder, Wolfgang Gossmann, Wolfgang Kleere, Jürgen Weckenmann und Martin Sörensen

*Neben EDTA-haltigen Abwässern überfordern insbesondere die noch härteren Komplexbildnern der Zink-Nickel-Beschichtung die konventionelle Abwasserbehandlung. Die eingesetzten Polyamine bilden so harte Metallkomplexe, dass auch sulfidische Fällungsmittel nicht zum gewünschten Behandlungserfolg führen. Die Enviolet®-UV-Verfahrenstechnik zeigt sich auch hier als wirkungsvolle Behandlungsmethode zur sicheren Einhaltung der Grenzwerte aus Spülwässern, Beizen und Carbonatausfrierungen.*

*Besides EDTA containing wastewater also the strong metal complexing agents in zinc-nickel plating are a burden for conventional wastewater treatment plants. The utilized polyamines form such a strong metal complex that even sulfide treatments are lacking satisfactory results. It is the Enviolet®-UV-Treatment concept that has proven once again as the treatment-method-of-choice for meeting stringent discharge limit requirements of rinse water, pickling acids and efflorescence of carbonates.*

Kfz-Beleuchtung, Elektronik, komplette Fahrzeugmodule und der Kfz-Teilehandel sind die Kerngeschäftsfelder des Automobilzulieferers *Hella KG Hueck & Co.* mit Konzernstammsitz in Lippstadt. Der aktuelle Umsatz des *Hella*-Konzerns liegt bei mehr als 2,9 Milliarden Euro. *Hella* zählt zu den 100 größten deutschen Industrieunternehmen. Weltweit sind 22.500 Mitarbeiter in 58 Fertigungsstätten, Produktions-Tochtergesellschaften und Jointventure-Unternehmen beschäftigt. Zu den Kunden zählen alle führenden Automobilhersteller der Erde sowie der Kfz-Teilehandel.

In Forschung und Entwicklung beschäftigt *Hella* fast 1.700 Ingenieure und Techniker. Eine der weltweit größten und ältesten Handelsorganisationen für Kfz-Beleuchtung und Elektrotechnik/Elektronik versorgt Fachhandel und Werkstätten in mehr als 100 Ländern mit Ersatz- und Verschleißteilen sowie attraktiven Zubehörprodukten.

Auf grund der neuen Anforderungen der Automobilindustrie wurde im Werk 1 eine Zink-Nickel-Trommelanlage mit einem Aktivbadvolumen von 5.400 Litern und eine Zink-Nickel-Gestellanlage mit einem Aktivbadvolumen von 7.200 Litern in Betrieb genommen. Beide Anlagen werden im Zweischichtbetrieb gefahren, wobei in der Trommelanlage täglich 35 Warenträger mit etwa 30.000 Ah und in der Gestellanlage täglich 25 Warenträger mit 10.000 Ah bearbeitet werden. Die Trommelware wird nach der Zink-Nickel-Beschichtung gelb

The core business of *Hella KG Hueck & Co.*, Headquarter Lippstadt, Germany, is manufacturing automotive light fixtures, electronic articles, transportation modules and auto parts for the automobile industry. *Hella's* annual sales are over 2.9 milliards Euro dollars and it is ranked in the top 100 German industrial enterprises. 22,500 people at 58 manufacturing plants, subsidiaries and joint ventures are worldwide employed. Their customers include all car manufacturers and auto parts dealers worldwide.

The research and development department alone employs almost 1,700 engineers and technicians. *Hella* is one of the world's oldest and largest trade organizations for automobile lighting and electrotechnic/electronics by supplying retail stores and shops in over 100 countries with spare parts and other attractive accessories.

Due to new quality standards in the automobile industry a zinc-nickel barrel plating line with a plating bath volume of 5,400 litres (1,426 gal.) and a zinc-nickel plating rack line with a plating bath volume of 7,200 litres (1,902 gal.) were installed. Both lines are 2-shift operations. The barrel line production is 35 barrels/day at 30,000 Ah and the rack line is 25 racks/day at 10,000 Ah. The barrel parts are either yellow or black chromated, or chromium(VI)free clear passivated after Zn-Ni plating, whereas the rack parts are either black

oder schwarz chromatiert oder chrom(VI)frei transparent passiviert, während die Gestellware nach der Zink-Nickel-Beschichtung schwarz chromatiert oder chrom(VI)frei transparent passiviert wird.

Anfallende Abwässer (Spülwässer, Konzentrate und Carbonatausfrierungen) werden in der betriebseigenen zentralen Abwasserbehandlungsanlage aufgearbeitet. Die bestehende nasschemisch arbeitende Abwasseranlage war nicht in der Lage den Metallgrenzwert für Nickel einzuhalten. Versuche, die Aufgabenstellung ohne anlagentechnische Neuinvestitionen im Unternehmen zu lösen, scheiterten.

Vorversuche mit einem bekannten deutschen Hersteller von UV-Desinfektionsreaktoren zeigte rasch, dass es nicht ausreichte, das komplexe Abwasser über wenig optimierte UV-Reaktoren umzupumpen. *Hella* entschloss sich daher mit der Firma *a.c.k.*, die über ein optimiertes Verfahren verfügt, Versuche zu starten. Anderenfalls würden nur noch externe und teure Entsorgungswege offen stehen.

Aufgrund der Erfahrungen wurde *a.c.k.* zunächst mit einer Laboruntersuchung beauftragt. Die ermutigenden Ergebnisse motivierten zu einem Pilotversuch unter Aufsicht von *Hella* im Technikum der Karlsruher Firma. Das Resultat sowie der Besuch einer Referenzanlage überzeugten.

Der Schlüssel zum Erfolg besteht in der Verwendung eines leistungsgeregelten UV-Reaktors und in der Anwendung einer ganzen Reihe von Prozessschritten, die nacheinander abgefahren werden. Damit zeigte sich einmal mehr, dass die Behandlungsstrategie von *a.c.k.* sowohl für komplexe Abwässer, als auch für die Behandlung von Elektrolytlösungen richtig ist.

Die beauftragte Anlage musste folgende Bedingungen erfüllen:

- Die Metallgrenzwerte für Nickel und Zink müssen eingehalten werden;
- Der Grenzwert für das Nebenprodukt Cyanid, welches nahezu vollständig in der Form des äußerst stabilen Tetra-cyano-nickel-Komplexes ( $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ) vorliegt, muss auf jeden Fall eingehalten werden;
- 9 m<sup>3</sup>/d der derzeitigen Anlage müssen behandelt werden;

chromated or chromium(VI)free clear passivated after zink-nickel plating.

The collected wastewater (rinse water, concentrates and efflorescence of carbonates) is treated in the in-house centralized wastewater treatment plant. However, the existing conventional wastewater treatment system was not able to meet the required discharge limit for nickel. All attempts to solve the problem without additional investment in a new treatment technology failed.

Initial tests performed by a well-known German UV-disinfection reactor manufacturer showed soon that it is simply not enough just to pump the complexed wastewater through UV-reactors which were not optimized. For that reason *Hella* chose the company, *a.c.k. aqua concept GmbH*, which offered a better UV concept, for pilot tests. The only other alternative was the expensive off-site treatment option.

First *a.c.k.* was hired to perform laboratory tests. The positive results were motivating and the decision was made to continue with a pilot test at *a.c.k.* technical centre but at the presence of *Hella*. Again the achieved data were convincing and resulted in a visit of a reference installation.

The key to success is the use of a performance regulated UV-reactor and application of a series of subsequent process steps. Therefore, it is proven once again that *a.c.k.* treatment strategy for chelated wastewater as well as for treatment baths is correct.

The treatment system requirements were as following:

- Meet metal discharge limits for nickel and zinc;
- Meet discharge limit for the cyanide by-product, which is present in nearly complete form of the very stable tetra-cyano-nickel-complex,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ;
- Treat 9 m<sup>3</sup>/day of existing system;

- Die Anlage musste auf 15 m<sup>3</sup>/d erweiterbar sein, ohne dass zusätzlicher Platzbedarf notwendig wird;
- Die abschließende Fällung sollte ohne Sulfide nur mittels Kalkmilch erfolgen.
- Allow for system expansion to 15 m<sup>3</sup>/day without additional space requirements;
- Final precipitation step with lime treatment only but without sulphide addition.

Damit war für *Hella* die Voraussetzung für einen Vertragsabschluss gegeben. Die Beauftragung erfolgte schnell. Die Auslieferung und Montage der Anlage wurde lediglich durch den beengten Zugang verzögert, da der 18 m<sup>3</sup> fassende Chargenbehälter von *a.c.k.* vor Ort gefertigt werden musste. *Abbildung 1* zeigt die vollständige Behandlungsanlage. In *Abbildung 2* ist die Dosierstation und in *Abbildung 3* ist der UV-Reaktor abgebildet.

*Hella* was satisfied with these conditions and issued a purchase order immediately. The system delivery and installation was somewhat delayed due to some space constraint for the 18 m<sup>3</sup> batch treatment tank and, therefore, had to be constructed on-site. See *figure 1* for the complete treatment system. *Figure 2* shows the chemical metering station and *figure 3* shows the UV-reactors.

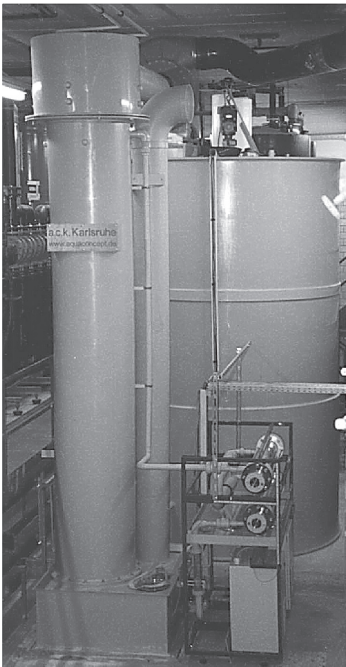


Abb. 1: Abwasseranlage Firma Hella für bis zu 15 m<sup>3</sup> Zink-Nickel-Abwässer; Im Vordergrund der Enviolet®-UV-Reaktor mit Endbehandlungsstufe und dahinter der 18 m<sup>3</sup> Chargenbehälter mit Rührwerk und weiteren Einbauten

Fig. 1: Waste water facility for up to 15 m<sup>3</sup> zinc-nickel waste water; in front is the Enviolet®-UV-reactor and final reactor and in the background a 18 m<sup>3</sup> batch tank with accessories

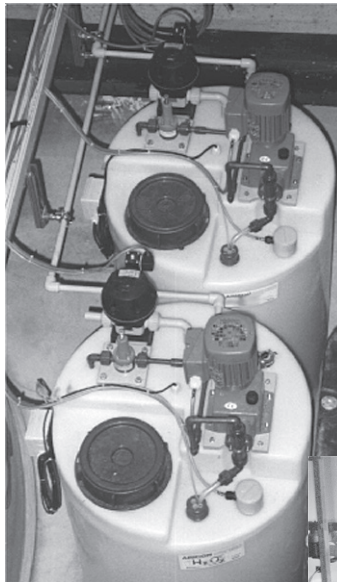


Abb. 2: Dosierstation mit automatischer Nachfüllung  
Fig. 2: Dosing station with automatic refilling

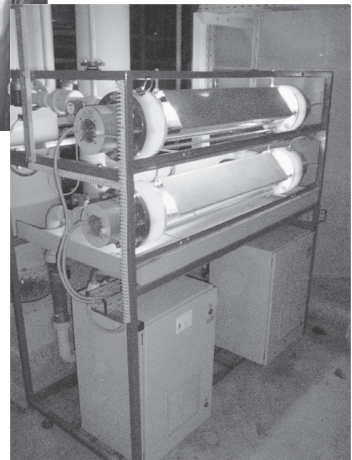


Abb. 3: Enviolet®-UV-Reaktor während der Behandlung  
Fig. 3: Enviolet®-UV-reactor processing the waste water

Die Behandlung erfolgt in mehreren Prozessstufen, deren Betriebsparameter von einer busfähigen Steuerung eingestellt und überwacht werden. Es werden verschiedene pH-Werte und Temperaturen angefahren und Prozesszyklen mit und ohne Einstrahlung von UV-Licht.

Nach der Inbetriebnahme erfolgte eine mit der Behörde vereinbarte Einfahrphase. Dies wurde vom Karlsruher Unternehmen gewünscht, da diese Anlage die bisher größte zur Zink-Nickel-Behandlung darstellt. Nach dem Ende der Behandlung erfolgt die Kontrolle der Grenzwerte für Nickel, Zink und Cyanid. Dabei werden nun bereits nach der alkalischen Fällung Nickel und Zink sicher eingehalten, wobei Nickel nach der Fällung regelmäßig Konzentrationen kleiner 0,1 mg/L aufweist. Bereits die gelieferte erste Ausbaustufe der Anlage ist, in Abhängigkeit von der Metallausgangskonzentration in der Lage, die erst nach einer Erweiterung geforderte Kapazität von 15 m<sup>3</sup>/d zu erreichen. Cyanid ist nach der Behandlung nicht mehr nachweisbar (Tab. 1).

Damit sind für Hella alle gestellten Anforderungen erfüllt und a.c.k. hat gezeigt, dass mittels der Enviolet®-UV-Technologie neben Chemisch Nickel, Chemisch Kupfer und cyanidischen Abwässern auch Zink-Nickel-Abwasser erfolgreich, sicher und schnell behandelt werden können [1-3].

#### Literatur / Literature

- [1] M. Sörensen und J. Weckenmann; Galvanotechnik, 93 (2002)8, S. 2127-2133  
 [2] M. Sörensen und J. Weckenmann; Galvanotechnik, 92 (2001)10, S. 2803-2812  
 [3] M. Sörensen und J. Weckenmann; Galvanotechnik, 93 (2002)4, S. 1099-1105

#### Autoren / The Authors

Dr. Dirk Schröder: Corporate Research & Development - Surface Technology bei Hella KG Hueck & Co. in Lippstadt

Wolfgang Gossmann: Verantwortlich für Technik und Produktionsmaschinen bei Hella KG Hueck & Co. in Lippstadt.

Wolfgang Kleere: Verantwortlich für die Abwasseranlage bei Hella KG Hueck & Co. in Lippstadt.

Treatment occurs in several process steps and the parameters are adjusted and controlled via a PLC and computer system. The system operates at various pH values, temperatures and process cycles with or without irradiation of UV-light.

After the initial system start-up a.c.k. has requested that a trial run is arranged for the regulatory agency since this was by far the biggest installation for treatment of zinc/nickel-alloy. At the treatment end analytical tests are performed according to the negotiated legal limits for the parameters nickel, zinc and cyanide, which are safely achieved after the alkaline precipitation step. The nickel concentration is consistently below 0.1 mg/l and cyanide is undetectable (Tab. 1). In addition, the installed first phase of the system is already capable of meeting the proposed 15 m<sup>3</sup>/day system expansion requirements.

Therefore, Hella's requirements and expectations are achieved and a.c.k. demonstrated that the Enviolet®-UV-technology not only works successful for electroless nickel, electroless copper and cyanide wastewater but also fast and secure for zink-nickel wastewater [1-3].

**Tab. 1: Abwasserdaten / Tab. 1: Waste water data**

Chargengröße in m <sup>3</sup> batch volume in m <sup>3</sup>	15 (18 nominal)		
Leistung in m <sup>3</sup> /5 Tage performance in m <sup>3</sup> /5 days	50 - 75		
Fällung Precipitation	Kalkmilch / pH = 9,5 Lime / pH = 9,5		
	<i>Vor Behandlung before Treatment</i>	<i>Nach Behandlung after treatment</i>	<i>Grenzwerte legal limits</i>
Nickel (mg/L)	10 - 50	0,1 - 0,4	0,5
Zink (mg/L)	20 - 100	0,1 - 0,3	2
Cyanid (mg/L)	≤ 5	n.n.	0,5

#### Kontakt

a.c.k. aqua concept GmbH, Dr.-Ing. Martin Sörensen und Jürgen Weckenmann, Wikingerstr. 9°, D-76189 Karlsruhe, kontakt@aquaconcept.de, Internet: <http://www.aquaconcept.de>

