DEPURAZIONE DI BAGNI DI NICHELATURA MEDIANTE PROCESSO DI OSSIDAZIONE ENVIOLET® UV –OXIDATION: QUATTORDICI ANNI DI ESPERIENZA ALLA HANSGROHE AG

Andreas Fath[1], Lothar Jehle[1], Jürgen Weckenmann[2] und Martin Sörensen[2] - [1]Hansgrohe AG, Werk Schiltach - [2] a.c.k. aqua concept GmbH
Presentazione a cura di Mario Banfi, Responsabile marketing Enviolet Italia
Traduzione a cura di A.I.F.M.

INTRODUZIONE

Nel maggio 1998 l'azienda Hansgrohe AG, Schiltach, Germania, ha installato un'unità a.c.k. di Enviolet® UV-oxidation (ossidazione mediante radiazioni UV) per la purificazione di un bagno galvanico di nichel lucido (bagno di Watts), che ha migliorato la qualità della nichelatura.
Il tradizionale processo di trattamento al carbone attivo non poteva più sostenere i requisiti di depurazione del bagno di nichel lucido.
Inoltre, il trattamento al carbone attivo non era un processo affidabile e mancava di ripetibilità. Poco dopo l'avvio del processo di ossidazione UV la qualità della deposizione di nichel è migliorata notevolmente.
Dopo 6 mesi di trattamento in continuo del bagno le prestazioni erano pari a quelle di un bagno galvanico di nuova preparazione, anche in termini di ottimo potere penetrante e buon livellamento. A quel punto, il trattamento al carbone attivo è stato eliminato. Nel 1999, la Hansgrohe ha potenziato il sistema di ossidazione UV con un secondo reattore UV.

CASE HISTORY

Nel maggio 1997 Hansgrohe ha contattato a.c.k. aqua concept (a.c.k.) per un problema di manutenzione del loro bagno di nichelatura, dichiarando che il trattamento esistente era diventato inaffidabile. Gli obiettivi erano quelli di sviluppare e progettare un concetto di trattamento automatizzato affidabile e di facile gestione. Dopo alcuni test iniziali presso il laboratorio di a.c.k., un impianto pilota è stato installato presso la Hansgrohe per la valutazione del reattore UV appositamente sviluppato e della tecnica di processo. Operando con il sistema pilota in diverse condizioni di processo si sono ottenuti diversi notevoli miglior amenti della procedura, della progettazione del sistema e dei parametri di funzionamento.
Dopo questa fase di valutazione, il primo sistema di dimensioni industriali è stato realizzato presso l'impianto Hansgrohe nel maggio 1998.
Dato che questo, per a.c.k., era il primo progetto di questo tipo, vi è stata competizione con molte altre aziende produttrici di sistemi UV, che erano state invitate dalla Hansgrohe ad affrontare la stessa sfida. Tuttavia, dopo un confronto dei risultati delle prove su impianto pilota di tutti i concorrenti, solo il reattore Enviolet ® UV progettato da a.c.k., sarebbe stato in grado di superare l'esigente richiesta in materia di resistenza alla corrosione e della deposizione su tubo di quarzo, che è stata la causa della elevata richiesta di densità di energia, con un tale mezzo ad elevato assorbimento di radiazioni UV.

MIGLIORAMENTI DELLE QUALITÀ DI DEPOSIZIONE

I bagni di nichelatura contengono, oltre agli elettroliti di Watts (Watts [1]), anche una combinazione di additivi organici che, in specifiche condizioni di processo, garantiscono l'elevata qualità di lucentezza e duttilità del rivestimento depositato. Tuttavia, questi additivi organici (trasportatori di carica, brillantanti, agenti bagnanti, ecc.) modificano le loro proprietà a causa di molte reazioni elettrochimiche indotte [2] durante il processo galvanico.
I prodotti di degradazione che si formano rimangono nel bagno, ad eccezione della quantità che viene allontanata dai pezzi per trascinamento e che deve essere rimpiazzata con additivi freschi. Questo provoca un innalzamento della quantità totale di componenti organici disciolti, un valore che è meglio misurato dal parametro TOC (Total Organic Carbon).
Inoltre, altri composti organici non desiderati sono trasportati nel bagno galvanico dalle precedenti soluzioni di processo, a causa delle operazioni meccaniche di trascinamento e/o della mancanza di lavaggio, ciò che in ultima analisi provoca anch'essa problemi di deposizione.
L'accumulo di questi prodotti organici di decomposizione porta a inconvenienti per la deposizione, quali fragilità, puntinatura e danni strutturali, ciò che rappresenta un indice della necessità di manutenzione del bagno per allontanare i prodotti di degrada zione. La percentuale di prodotti scartati aumenta con una scarsa o comunque insufficiente manutenzione del bagno, con conseguente impatto economico sulla produzione.
Il caso peggiore prevede lo scarico e la completa sostituzione della soluzione elettrolitica con un nuovo bagno, alternativa molto costosa.
La Hansgrohe richiede standard di trattamento delle superfici metalliche molto elevati, quindi ha dedicato una enorme quantità di tempo alla manutenzione del bagno. Tuttavia, nonostante tutti questi sforzi, si era osservato un significativo aumento degli scarti. Tali scarti si aggiravano tra 1 e 15% durante 3 – 4 mesi di produzione su due turni.

Figura 1: Unità UV Enviolet® per la manutenzione del bagno galvanico

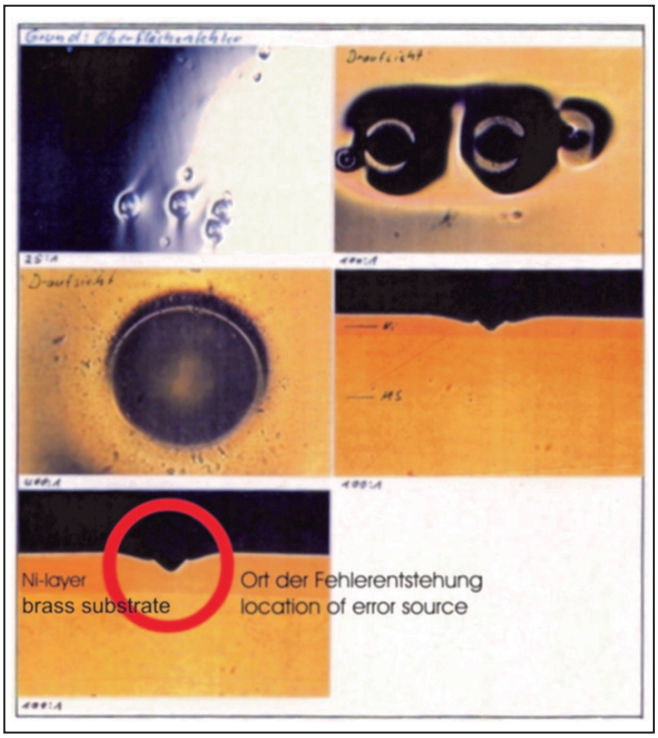

Figura 2 : Vista della microsezione per l'analisi dei difetti strutturali durante il processo di nichelatura

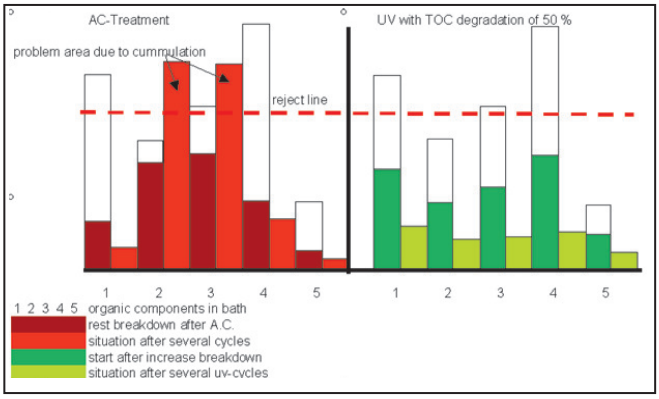

Figura 3: Diagramma che confronta i trattamenti rispettivamente al carbone attivo (AC) e UV in un tempo prolungato. Mentre nel caso del carbone attivo i composti organici scarsamente adsorbiti continuano ad accumularsi, con il trattamento UV essi vengono ridotti ad un livello controllato e inferiore alla soglia del "prodotto rifiutato".

Le analisi della microsezione hanno mostrato che comparivano difetti sulla superficie durante la deposizione elettrolitica (struttura difettosa) e solo con un ulteriore dispendio di tempo per la manutenzione del bagno il problema poteva essere corretto.
La manutenzione settimanale consisteva in una deposizione (dummy plating) utilizzando piastre di acciaio a bassa densità di corrente (riduzione elettrolitica dei composti organici indesiderati) e successivo trattamento al carbone attivo, seguito da filtrazione che richiede un pre-rivestimento dei filtri con terre diatomee.
I problemi con questo tipo di manutenzione sono: consumo di tempo, lavoro impegnativo, elevati costi di impianto, interruzione della produzione e, peggiore di tutti, i risultati sono discutibili, poiché non vi è stabilizzazione del processo, a causa delle scarse relazioni empiriche tra la qualità del bagno galvanico e la manutenzione.
Molti concorrenti e aziende produttrici hanno os-

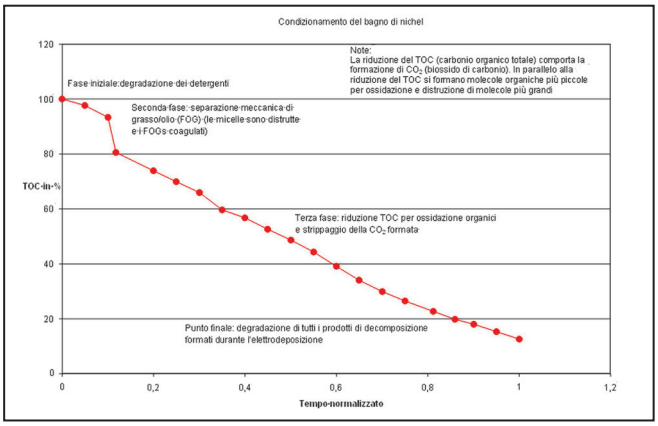

Figura 4: Grafico di una tipica degradazione del TOC di un bagno di Watts di nichelatura

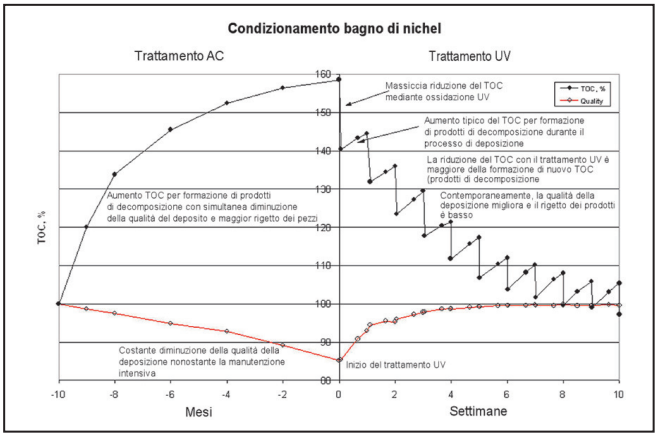

Figura 5: Sinistra: aumento del TOC dovuto alla formazione di prodotti di degradazione e diminuzione della qualità di deposizione con l'aumento del TOC nel bagno galvanico.
Destra: diminuzione oscillante del TOC dovuto ai trattamenti off-line con UV.
L'aumento del TOC risulta dal bagno di processo, mentre la diminuzione è dovuta al processo di purificazione mediante UV.
In funzione della capacità del sistema UV, un apprezzabile miglioramento della qualità è già ottenuto dopo pochi cicli di trattamento e, dopo cicli multipli di depurazione, si raggiunge una consistente ed elevata qualità di deposizione.

servato con scetticismo le prestazioni dell'unità UV installata presso Hansgrohe. È stato infatti ipotizzato che anche con questo processo alcuni composti organici si sarebbero accumulati prima o poi, eventualmente creando anch'essi problemi di qualità. Inizialmente, hanno concesso al trattamento UV 4-6 mesi, in seguito 12 e i più scettici stanno ancora aspettando, anche dopo 6 anni di operatività, che qualcosa possa non funzionare nel bagno galvanico attrezzato con il sistema UV di depurazione. Tuttavia, gli utilizzatori hanno realizzato da diverso tempo che con un determinato ciclo di drag-out, il bagno raggiunge il suo stato di equilibrio.
Nel settembre del 1999 la Hansgrohe ha dichiarato il successo del processo e acquistato un secondo reattore UV per raddoppiare la capacità del sistema UV. Questo passo è stato necessario a causa di un aumento della produzione di ottonatura. Tuttavia, questa è stata una procedura relativamente semplice, dal momento che nessun spazio aggiuntivo è stato necessario, grazie al concetto di design modulare di a.c.k.
Infine, ci si potrebbe domandare qual è la differen-

Tabella 1- Fasi del processo e relativi scopi	
Fase	**Scopo del trattamento**
Oxi 1	Ossidazione dei composti organici facilmente degradabili, riduzione del TOC
Oxi 2	Ossidazione di detergenti ed emulsionanti fino a quando si osserva il loro cambiamento di fase, riduzione del TOC
Oxi 3	Riduzione del TOC mediante ossidazione fino al valore di TOC richiesto
End-Oxi	Riduzione del TOC ed eliminazione dell'agente ossidante; lucidatura meccanica finale prima del reinvio della soluzione al bagno galvanico

Tabella 2 – Confronto tra trattamento AC e trattamento UV.		
	Con trattamento AC	**Dopo 6 mesi di manutenzione del bagno con trattamento UV**
TOC, totale g/l	9,7	4,8
TOC, additivi organici originali, g/l	4,5	4,4
TOC, prodotti di decomposizione, g/l	5,2	0,4
Rapporto di scarto, %	3 - 7	< 0,3

za sostanziale tra il trattamento al carbone attivo e quello UV. La Fig. 3 lo mostra chiaramente grazie all'analisi HPLC. Viene illustrato come due dei cinque prodotti di decomposizione (2 e 3) continuano ad accumularsi durante il trattamento con carbone attivo, a causa dello scarso adsorbimento, al contrario, questo non si verifica con il trattamento UV.

TRATTAMENTO DI PROCESSO UV

Una serie di questioni deve essere risolta perché il processo UV in continuo sia efficace nella depurazione del bagno:

1. riduzione economica del TOC
2. reattore UV resistente a corrosione
3. elevata emissione UV con gli esistenti alimentatori di corrente
4. gestione delle soluzioni con schiuma
5. eliminazione dei composti lucidanti

Lo scopo del trattamento è raggiunto attraverso la combinazione di ossidazione e successiva separazione meccanica. È importante che nessun reagente ossidante e sotto-prodotto siano mai mescolati con la soluzione elettrolitica nella vasca, ciò che richiederebbe l'interruzione del processo di deposizione. Gli agenti bagnanti sono distrutti durante la prima fase del processo di ossidazione e, verso la fine di questo stadio, i componenti lucidanti iniziano a coagulare e sono separati mediante processo meccanico, che è parte integrante dell'unità UV. Nella fase successiva, il TOC viene ossidato passo dopo passo. Nell'ultimo stadio del processo i restanti reagenti sono completamente rimossi. La soluzione trattata è ora pronta per ritornare nel bagno di processo. Tipicamente, ogni settimana dall'8 al 15% del bagno galvanico entra nel ciclo di trattamento per prevenire qualsiasi problema di qualità di deposizione. La Fig. 4 illustra come il TOC sia tipicamente ridotto durante il processo di ossidazione UV e la Fig. 5 (a sinistra) dimostra come il TOC aumenti in 10 mesi, nonostante il trattamento al carbone attivo. Dopo 10 mesi, è stato applicato il trattamento UV e dopo 10 settimane la qualità del bagno originale è stata praticamente ripristinata. Con questo sistema, la Hansgrohe ha ottenuto un sostanziale calo del rigetto di prodotti ottonati grazie alla riduzione dei prodotti organici di decomposizione nel bagno di nichelatura (Tab. 2).

POTENZIALITÀ DELLA TECNICA

L'obiettivo di una duratura e costante qualità del processo di nichelatura lucida è stato raggiunto. Tuttavia, il più grande potenziale di risparmio risiede ancora in un migliore utilizzo dei brillantanti organici. Come dimostrato dal cliente, la concentrazione del brillantante può essere significativamente aumentata nel bagno di nichel, così da ridurre notevolmente il pretrattamento meccanico (frantumatura, lucidatura).

SOMMARIO E PROSPETTIVE FUTURE

La purificazione del bagno galvanico con la tecnologia UV è ormai un concetto consolidato in varie aziende, da molti anni. In particolare, la dichiarazione della Hansgrohe, dopo 14 anni di esperienza, conferma che questo processo è davvero notevole. La Hansgrohe si basa esclusivamente su questo metodo di depurazione del bagno e non ha usato nessun altro metodo di trattamento da allora.
a.c.k. ha integrato tutta questa esperienza nella generazione di nuovi reattori e ha migliorato ulteriormente il processo. È stato sviluppato il sistema evaporatore-UV, particolarmente adatto per applicazioni di purifica zio-

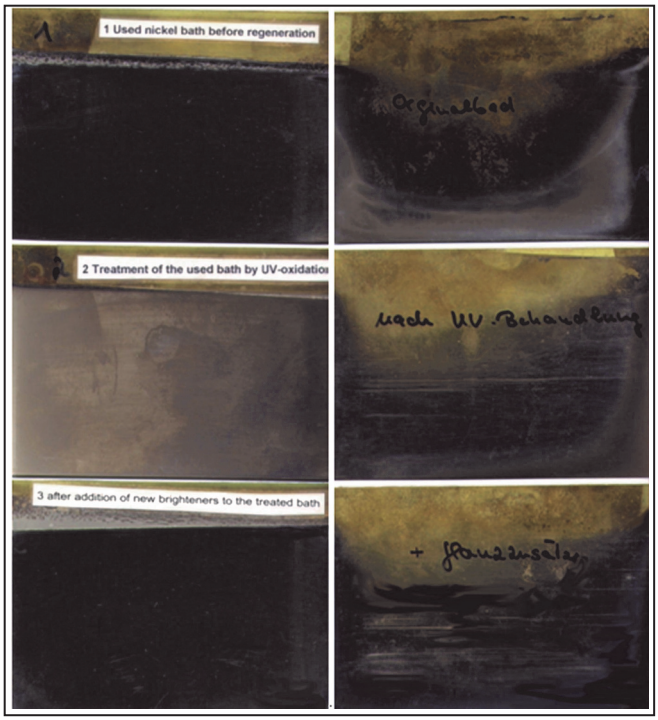

Fig. 6 – A sinistra: vista parte frontale; A destra: vista parte posteriore. Immagine di varie celle di Hull. Un significativo aumento del potere penetrante può essere notato nel caso del bagno trattato con UV e dopo successiva aggiunta del brillantante: in alto: prima del trattamento UV, bagno di nichel lucido usato nel mezzo: dopo trattamento UV, senza brillantante in basso: dopo trattamento UV, con brillantante

ne di un bagno galvanico. Oltre alle soluzioni elettrolitiche, anche l'acqua di lavaggio (serbatoio di drag-out) può essere recuperata e restituita al bagno processo, ciò che non solo migliora ulteriormente l'economia del processo, ma è anche utile per minimizzare i rifiuti. Questo concetto si è già dimostrato efficace in molte aziende leader a livello mondiale nel settore dei circuiti stampati [4, 5].

LETTERATURA

[1] Watts, O.P., Trans. Am. Elektrochem. Soc., 29, 295 - 403 (1916)

[2] Leutze, H., Jelinek, W., Praktische Galvanotechnik, Eugen Leutze Verlag, 267 (1988)

[3] M. Sörensen und J. Weckenmann, Nickelbadpflege mit Hilfe der UV/H2O2- Oxidation in Kombination mit einer mechanischen Trennstufe, Galvanotechnik, 9, Bd. 89 (1998)

[4] M. Sörensen, J. Weckenmann, R. Hoogenboom and A. Kat, New ways of process recycling of acidic copper plating bath; Galvanotechnik, 9, Bd. 93 (2002)

[5] A. Özkök and B. Roelfs, A Method towards Infinite Bath Life for Acid Copper Electrolytes, IPC/HKPCA'S 2003 International Printed Circuit & Electronics Assembly Fair

Translation from "Sechs Jahre Erfahrungen mit Nickelbadpflege mittels Enviolet UV-Oxidation bei Hansgrohe AG von Andreas Fath, Lothar Jehle, Jürgen Weckenmann un Martin Sörensen".