

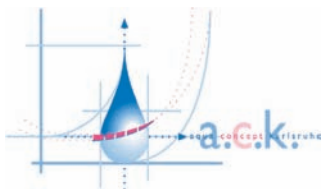
Sonderdruck

aus Heft 9/2011 und 10/2011 der Fachzeitschrift „GALVANOTECHNIK“
EUGEN G. LEUZE VERLAG KG · D-88348 BAD SAULGAU

Qualitätssicherung durch sauberes Spülwasser: mehr Produktqualität bei geringeren Fertigungskosten

**Quality control by means of clean rinse water:
more product quality through lower manufacturing cost**

*Von Alexander Zabel, Thomas Langer, Volker Düster, Erich Burkhardtmaier, Jürgen Weckenmann
und Martin Sörensen / Translated by Rudolf Mathis*



a.c.k aqua concept GmbH

Wikingerstraße 9A · D-76189 Karlsruhe

Tel. 0721/59721-0 · Telefax 0721/59721-21

info@aquaconcept.de · www.aquaconcept.de

Qualitätssicherung durch sauberes Spülwasser: mehr Produktqualität bei geringeren Fertigungskosten

Teil 1: Einführung und ein Anwendungsbeispiel

Quality control by means of clean rinse water: more product quality through lower manufacturing cost

Part 1: Introduction and one practical example

Von Alexander Zabel, Thomas Langer, Volker Düster, Erich Burkhardtmaier, Jürgen Weckenmann und Martin Sörensen / Translated by Rudolf Mathis

Auch bei sterilem Wasser können nach dem Trocknen von Teilen Probleme durch Bildung sichtbarer Fremdschichten (Wasserflecken) auftreten. Häufig lassen sich diese „Flecken“ durch anorganische Wasserinhaltsstoffe erklären, die durch geeignete Ionentauscher in der Wasser- bzw. Kreislaufwasseraufbereitung in der Regel so weit beherrscht werden, dass in gut gewarteten Anlagen keine nennenswerten Störungen durch anorganische Stoffe auftreten. Je nach Prozess kommen zu anorganischen Interferenzen jedoch auch organische und mikrobiologische Störeffekte dazu. Mikrobiologische Einflüsse sind in der Regel leicht zu erkennen (Schleimbildung, Kultivierungsschnelltest) und durch verschiedene Techniken (Bioziddosierung, UV-Desinfektion) gut zu beherrschen. Die Eingrenzung von organischen „Wasserflecken“ hingegen ist eine analytische Herausforderung. Mit Hilfe der UV-Oxidation kann Spülwasser im Kreislauf gefahren werden, welches zuvor als Abwasser anfiel.

Even by use of sterile water, water spotting may occur after drying of the goods causing problems from building visible foreign layers. In many cases such spots are identified as inorganic water compounds but are, in general, controlled through well maintained closed-loop water treatment systems. However, depending on the process, in addition to inorganic interferences also organic and microbiological may contribute to troubling effects. Although, in general, microbiological effects are easily noticed (slime build-up) and can be controlled through various techniques (biocide dosing, UV-disinfection), it is an analytical challenge to control organic water spots. Now, with the help of UV-Oxidation the rinse water can be recycled, which before had to be discharged and treated as wastewater.

1 Einführung

Spülprozesse sind in der Oberflächentechnik notwendig, um einzelne Prozessschritte gegeneinander abzugrenzen und am Ende eine saubere Ware guter technischer oder optischer Qualität darstellen zu können. Beim Spülwasser gibt es verschiedene Inhaltsstoffe, welche die Qualität negativ beeinträchtigen können.

Störungen durch anorganische Verbindungen und Keime sind meist sehr einfach festzustellen, da es gute Analyseverfahren dafür gibt: AAS, ICP und Keimtests. Einflüsse durch organische Inhaltsstoffe sind wesentlich komplexer in der Zuordnung, da in der Oberflächentechnik durch die Verschleppung eine Vielzahl von organischen Stoffen an praktisch allen Stellen auftreten kann. Hierbei können organische

1 Introduction

Rinsing in surface finishing is necessary in order to avoid cross contamination of the various process steps and for achievement of a clean product for technical or optical quality. There are many constituents in rinse water that may influence quality in a negative way.

Interferences from inorganic compounds and germs are usually relatively simple recognized due to good analytical methods: AAS, ICP and germ tests. Influences from organic compounds are much more complex to establish since in surface treatment a variety of organic matter can occur by means of drag-out in virtually all places. Therefore, organic compounds of small concentrations, near detection limits, may al-

Tab. 1: Inhaltsstoffe von Spülwasser, Herkunft und Beseitigungsmöglichkeiten

Inhaltsstoffe	Substanzen	Herkunft	Beseitigungsmöglichkeiten
Anorganische	Neutralsalze, Metallionen, ...	Prozesschemikalien	Iontauscher
Organische	Funktionschemikalien, Tenside, Nebenprodukte	Prozesschemikalien Prozessnebenprodukte	TOC-Polisher / Oxidation
Mikroorganismen	Bakterien, Hefen, Pilze, Algen	Umgebung, Chemikalien und Wasser	Desinfektion

Tab. 1: Ingredients of rinse water, origin and methods for elimination

Ingredients	Substances	Origin	Elimination methods
inorganic	neutral salts, metallic ions, ...	process chemicals	ion exchangers
organic	functional chemicals, tensides, byproducts	process chemicals process by-products	TOC-polisher / oxidation
microorganisms	bacteria, yeasts, fungi, algae	environment, chemicals and water	disinfection

Verbindungen schon in Konzentrationen, welche an der Nachweisgrenze liegen, spürbare Auswirkungen zeigen. In der Praxis zeigt sich, in wie geringen Konzentrationen organische Inhaltsstoffen, bereits Qualitätseinbußen (z.B. *Newtonringe* auf LED oder *Kalkflecken* auf Chromoberflächen) bewirken, deren Behebung oft sehr kostspielig ist (z.B. Nachbearbeitung). Zusätzlich zu den Kosten ist ein weiteres Problem auch die Zuordnung der Störgrößen und damit die geringere Prozesssicherheit. In *Tabelle 1* sind diese Stoffe in drei grobe Klassen eingeteilt.

Die anorganischen Verbindungen lassen sich in der Regel mit einem guten Ionenaustauscher entfernen. Dabei werden die Anionen und Kationen jeweils in einem geeigneten Austauschbett an ein Harz gebunden und aus dem Wasser entfernt, je nach geforderten Reinheitsgraden kann dieser Prozess durch eine mehrstufige Anordnung ergänzt werden, oder mit anderen Techniken kombiniert oder ebenfalls ergänzt werden (EDI, RO, ...).

Organische Spurenstoffe können in der Regel nur schwer aus dem Wasser entfernt werden. Hier sind verschiedene Techniken möglich, am Ende steht jedoch immer eine Oxidation, meist als TOC-Polisher bezeichnet (*Abb. 1*). Dabei gibt es zwei Arten von TOC-Polisher:

ready be with noticeable effect. Praxis has shown how already small concentrations of organic compounds affect quality (i.e. Newton's rings on LED or lime deposits on chrome plated surfaces) with costly consequences (reprocessing). In addition to the costs is also the problem of the evaluation process and with it the process assurance. *Table 1* shows a list with three approximate classifications of such constituents.

Generally, inorganic compounds are easily removed by a properly designed ion exchange treatment system. Cations and anions are exchanged for H and OH ions (forming H₂O) by means of ion exchange resins, and, depending on purity requirements the process can be enhanced with additional treatment technologies (EDI, RO, ...).

Typically, it is more difficult to remove traces of organic compounds from water. Various techniques are possible but, at the end, there is always an oxidation process (TOC-polisher) needed (*Fig. 1*). There are two types of TOC-polisher:



Abb. 1: TOC-Polisher als abschließende Stufe bei der Herstellung von hochreinem Wasser

Fig.1: TOC-Polisher: the final step of a ultrapure water process

- Der erste arbeitet auf der Basis einer partiellen Oxidation (dabei werden $-OH$, $=O$ und $-COOH$ -Gruppen im Molekül gebildet), gefolgt von einem Mischbettaustauscher, der die entstandenen Verbindungen sorbiert. Dieser Prozess eignet auch zur Entfernung von Tensiden oder anderen oberflächenaktiven Verbindungen
- Die zweite arbeitet nach dem Prinzip der Umwandlung der organischen Verbindungen zu Kohlenstoffdioxid (Totaloxidation, Mineralisierung), so dass die Verbindungen danach ohne weitere Maßnahmen aus dem System entweichen. Diese Technik ist auch bei der Entfernung von Cyanid im Spülwasser optimal. Beide Prozessarten werden schon heute in der Halbleiter- und Chipherstellung zur Bereitstellung von hochreinem Wasser (UPW) als Standardverfahren angewendet

Die Keimkontrolle ist in der Oberflächentechnik eine weit verbreitete Technik, da bedingt durch die optimalen Lebensbedingungen, den starken Keimeintrag und die erheblichen Konsequenzen für die Produktqualität oft dringender Handlungsbedarf besteht. Schleimige Behälteroberflächen sind meist ein sicherer Indikator dafür, dass die Hygiene im Prozess nicht stimmt und bei Lösen dieser Beläge treten Folgeschäden auf den Bauteilen auf. Biozide sind oft das Haus-

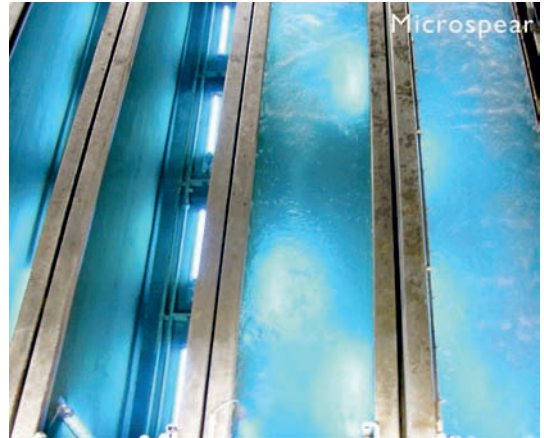


Abb. 2: Vierfachkaskade mit Microspear® UV-Strahlern zur Elimination von Bakterien, Algen und Schleim ohne Chemikalieneinsatz

Fig.2: Quadruple cascade of rinses with Microspear®-UV irradiation devices for elimination of germs, algae and slime without chemicals

- The first TOC-polisher works on the basis of partial oxidation (whereas $-OH$, $=O$ and $-COOH$ -groups are formed in the molecule), followed by a mixed-bed ion exchanger, which is adsorbing the formed compounds. This process is also useful for removal of Tenside or other surfactants
- The second TOC-polisher works by conversion of organic compounds to carbon dioxide (total oxidation, mineralization). The compounds simply vanish from the treatment process without any further action. This technique is also ideal for Cyanide removal from rinse water. Both types of processes are already in use today as standard process for ultrapure water (UPW) treatment in the semi-conductor and chip manufacturing industry

Germ control in surface finishing technology is always a challenge and due to favorable living conditions germs are forming rapidly with troubling consequences resulting in product quality control issues and requiring urgent action. Slimy tank surfaces are typically a sure indicator for poor hygiene, resulting in consequential material damage from special treatment and conditioning. Biocides are often used as cure of choice for a hopeful solution to microbio-

mittel zur Lösung mikrobiologischer Interferenzen. Biozide müssen, wie alle Chemikalien, in Mindestkonzentrationen vorliegen, damit die Konzentrations-Wirkungs-Beziehung die Funktion der Chemikalie gewährt. Unterdosierungen sind bei Bioziden deshalb schlimmer als nur der vorübergehende Verlust der Desinfektion, da meist in Phasen der Unterdosierung eine Resistenz der Keime entsteht. Nach Ausbildung von Resistenzen ist die Wirkung der Biozide mindestens stark verringert; nicht selten verliert das Biozid seine Wirkung vollständig. Ersatzprodukte sind selten, da Biozide nicht mit den Oberflächenprozessen der Anwendung wechselwirken und zudem nach dem Trocknen keine Beläge auf den bearbeiteten Bauteilen zeigen dürfen. Leider bewirken viele Biozide auch allergische Hautreaktionen der Mitarbeiter in Galvanikbetrieben.

Eine Alternative dazu bietet die UV-Desinfektion. Die wirkungsvoll eingesetzte UV-Desinfektion beschränkt sich jedoch nicht auf den Einsatz eines Durchflussreaktors in irgendeiner Spüleitung. Diese Lösung hat meist einen geringen bis gar keinen Effekt, denn der Vorteil der UV-Desinfektion (Chemikalienfrei) ist auch ihr Nachteil (keine Depotwirkung). Daher kann die UV-Desinfektion nur sinnvoll angewendet werden, wenn die kritischen Prozesse (Spülen, Vorlagebehälter, Reinwasserbehälter) durch einen Einsatz von speziellen, untertauchten Strahlern (Spülen) wie UV-Reaktoren arbeiten und damit zu echten Keimbarrieren werden (*Abb. 2*). In geschlossenen Vorlagebehälter werden schwimmende UV-Geräte eingesetzt, um nicht nur das Wasser und die untertauchten Behälterwände zu entkeimen, sondern auch um den Raum und die Luft über dem Wasserspiegel zu desinfizieren. Ein solches richtig angewendetes System hat den Vorteil, dass eine Keimkontrolle so weit möglich ist, dass sich keine Biologie im System etablieren kann. Einmal installiert weist ein derartige Anlage auch die geringsten Betriebskosten auf und muss nur ein Mal jährlich gewartet werden.

2 *In-situ* Desinfektion von Kreislaufwasser

Mit den Unternehmen *BIA Kunststofftechnik*, *DHR Forst* und *Biacchessi* liefert die Unternehmensgruppe galvanisierte Bauteile, die höchsten Ansprüchen genügen müssen. Über entsprechend hochwertige Oberflächen wird dem hergestellten Produkt dabei besondere Wertigkeit verliehen, damit der Kunde

logical interference problems. But, like any other chemical, biocides must be fed in minimum concentrations (overdose) in order to provide the necessary reaction and result. Feeding too low a concentration of biocides is worse than just the temporary loss of disinfection, because mostly during the time period of insufficient dosing, resistance of the germs has increased. Once resistance has reached an elevated level the impact of biocides is greatly reduced and usually the effect is completely lost. Substitutes are rather rare because biocides are not interacting with surface finishing processes and, most importantly, any visible residue on plated parts after the drying process is unacceptable. Also, unfortunately, many biocides are harmful to people in contact with the chemical by causing allergic skin reaction.

UV disinfection is an alternative solution for treatment. However, the most effective UV disinfection is not limited by just a simple flow-through UV reactor in a rinse water pipe. Applied in that way it would have very limited to no effect at all, because the advantage of UV disinfection (chemical free) has also a disadvantage (no residual effect). Therefore, a meaningful UV disinfection for critical processes (rinse tanks, storage tanks, DI/RO water tanks) only works when applied with specifically designed submersed UV equipment resulting in real germ barriers (*Fig. 2*). In enclosed tanks floating UV units are applied, thus, not only the water and submersed walls are disinfected, but also the space and air above the water level are disinfected as well. Such properly applied UV system has the advantage of complete germ control and no chance of biology establishment. Once installed, such a system has minimal operating cost and only once in a year maintenance is necessary.

2 *Case History for Disinfection of Closed-Loop Rinse Water Treatment Systems*

Companies like *BIA Kunststofftechnik*, *DHR Forst*, and *Biacchessi* deliver electroplated products that must comply with highest standards. By providing such top quality surface finishes, their customers have gained noticeable advantages with these products compared to their competition. Their core busi-

sich durch sein Produkt spürbar von Wettbewerbern abheben kann. Die Kernkompetenz liegt im Bereich Galvanotechnik und den damit verbundenen Anforderungen an die vor- und nachgelagerten Prozesse.

BIA-Kunden profitieren davon, dass Konstruktion, Werkzeugbau, Spritzguss und galvanische Beschichtung aus einer Hand kommen oder dass im Falle der Lohngalvanik Kunden in diesen Bereichen intensiv beraten werden. Damit ist *BIA* in der Lage, zu geringeren Kosten mehr Qualität zu liefern.

Dabei setzt das Unternehmen nicht nur bei seinen Produkten verstärkt auf Innovationen. Bereits seit über 8 Jahren wird das Spülwasser der Kunststoffgalvanik chemikalienfrei desinfiziert. Chemikalien weisen zwar den Vorteil auf, dass diese an allen Stellen wirken, doch leider zeigen Chemikalien zwei Nachteile: Zum einen bilden sich immer wieder Resistenzen aus, zum anderen gibt es unerwünschte Wechselwirkungen zwischen den Desinfektionsmitteln und dem galvanotechnischen Prozess. Aus diesem Grund wurde bei *BIA* schon vor vielen Jahren damit begonnen im Spülwasser neue Wege zu gehen.

Das höchste Verkeimungspotential besteht insbesondere im Spülwasser nach dem Arbeitsschritt der chemischen Nickelabscheidung, da hier durch die Gegenwart von ausreichend verfügbaren, biologisch Fruchtsäuren und Phosphationen besten Lebensbedingungen im Spülwasser vorliegen. In Galvanikbetrieben ist über die zahlreichen offenen Wannen ein Keimeintrag von außen nicht zu verhindern. Die kommunizierenden Behälter aus Kunststoff und die großen Oberflächen der Behälter stellen weitere Anforderungen an eine nachhaltige Lösung. Durch den heute üblichen prozessintegrierten Umweltschutz wird über Kreislaufanlagen auf die Minimierung des Wasserverbrauchs geachtet. Über die Kreislaufanlagen erfolgt jedoch auch eine Vermischung verschiedener Wassertypen. Damit war die Aufgabenstellung für das neue Konzept eines hygienischen Galvanikprozesses ohne Biozide so notwendig wie komplex:

- Die Mikroorganismen im Wasser dürfen an keiner Stelle im System zu Problemen führen
- Die Maßnahme zur Bekämpfung darf keine Wechselwirkung mit den galvanotechnischen Prozessen aufweisen
- Regelmäßige und ungeplante Reinigungsaktionen mit Wannenablässen und Produktionsstillständen müssen zur absoluten Ausnahme werden

ness is metal finishing combined with all other necessary process requirements.

BIA customers have the advantage, that construction, tool and die making, die casting and metal finishing all is produced in one place and, in case of metal finishing job-shop, customers can expect intensive consultation. That is why *BIA* is in a position to deliver at lower cost and high quality.

BIA does not only strive for innovative solutions for its products. For over 8 years already, the plating on plastic (POP) finishing department is disinfecting the rinse water chemical-free. Although, chemicals have the advantage of its overall effect, they also possess two disadvantages: the amassing resistance and the interactive reaction between disinfectant and finishing process. For these reasons, *BIA* began research for rinse water disinfection alternatives already for many years.

The ultimate germination potential occurs in rinse water after electroless nickel (EN) finishing processes due to ideal biological living conditions provided by fruit acids and phosphate ions. Unfortunately, in plating shops germination across the various open-top tanks in these environments is inevitable. Furthermore, counter-flow rinse tanks with large surface area constructed from plastic materials require a more sustainable solution. Due to today's environmental requirements a variety of water recycling concepts are integrated to reduce water consumption. But with such closed-loop water treatment systems commingling of various water types occurs also. Therefore, the task for developing a new concept for a plating process with sanitarily conditions without biocides was rather complex:

- No microorganism problems at any place in the system
- No interactive reactions with plating processes from the disinfection process
- Regular and unscheduled maintenance like draining of tanks and/or stop of production must become a rare occasion.

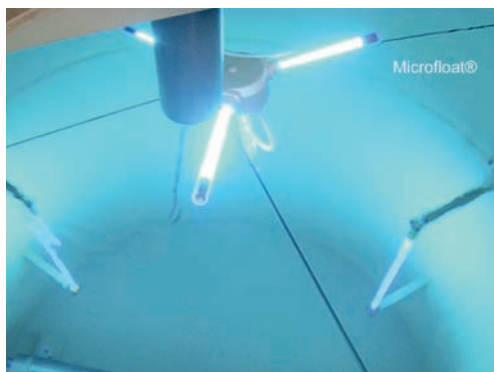


Abb. 3: Desinfektion der Kreislaufwasserbehälter mittels schwimmender UV-Bestrahlung

Fig. 3: Disinfection of the closed-loop tanks by means of floating UV irradiation



Abb. 4: Desinfektion von galvanotechnischen Spülen

Fig. 4: Disinfection of electroplating rinse tanks

Nach verschiedenen Ansätzen, die eine Verbesserung, aber noch keine befriedigenden Ergebnisse lieferten kristallisierte sich die optimale Lösung heraus: In den geschlossenen Vorlagebehältern der Kreislaufanlage mit stark schwankenden Füllständen wurden schwimmende Desinfektionsgeräte eingesetzt, damit sich auch feuchten Wänden des Behälters (Abb. 3) keine Mikroorganismen schmierige Beläge bilden und das ganze System permanent infizieren können. Fast alle Spülwannen wurden mit UV-Strahlern versehen (Abb. 4), so dass auch dort ein Wachstum der Mikroorganismen unter Kontrolle gehalten werden konnte. BIA hat damit als eine der ersten Galvanikbetriebe bereits im Jahr 2003 eine dezentrale UV-Anlage für die Galvanikabteilung integriert, die das in-situ-Konzept der a.c.k. aqua concept GmbH perfekt abbildete. Neben der hohen Wirksamkeit der UV-Bestrahlung zeigte sich das Ausbleiben der Bildung von Resistenzen als ein weiterer bis dahin unterschätzter Vorteil. Heute hat sich diese Technik in vielen Bereichen etabliert und wird auch bei anderen Unternehmen, wie auch bei einem bekannten europäischen Hersteller von Großraumflugzeugen, eingesetzt.

Auch bei der Abwasserbehandlung zur Senkung des CSB und des nicht fällbaren Phosphors sowie zur Oxidation von störenden organischen Verbindungen in den Elektrolyten betreibt BIA mittlerweile eine ganze Reihe von Enviolet®-UV-Reaktoren.

After various attempts and noticeable improvements, but not yet to satisfaction, a clear concept has evolved: Floating UV disinfection units were installed in the closed-top storage tanks of the closed-loop system, which are preventing buildup of slimy layers of microorganisms on the moist walls (Fig. 3), that otherwise would permanently infect the whole system. In addition, almost all rinse tanks were also equipped with UV irradiation devices (Fig. 4) by controlling any microbiologic growth. BIA was one of the first metal finishing companies that already in 2003 had a decentralized UV system from a.c.k. aqua concept GmbH integrated at their plating department. Besides the high effectiveness of UV irradiation was also the absence of any resistant bacteria, which was until then a rather underestimated advantage. Today, this technique has become state-of-the art in many areas and is also applied by other companies, including a major European aircraft manufacturer.

In addition, BIA also utilizes Enviolet®-UV-Reactors for UV-oxidation applications in wastewater treatment for COD reduction, phosphite (EN metal complexing agent) conversion to phosphate as well as elimination of organic by-products (electrolyte recycling).

3 Chemikalienfreie Desinfektion zur Verhinderung von Mikroorganismen im Spülwasserkreislauf

Montblanc ist seit Generationen als Hersteller handgefertigter, hochwertiger Schreibgeräte bekannt. Das Portfolio umfasst neben Schreibgeräten auch andere Luxusprodukte wie Uhren und Schmuck. Das Unternehmen wurde in den letzten zwei Jahrzehnten zu einem Hersteller exklusiver Produkte, die die heutigen hohen Ansprüche in Bezug auf Qualität, Design, Tradition und meisterliche Handwerkskunst erfüllen.

In der betriebseigenen Galvanikabteilung im Stammsitz in Hamburg werden alle Prozesse zur Herstellung der Vielzahl dieser dekorativen Oberflächen eingesetzt. Die Qualitätsansprüche der Kunden und die hochwertigen Produkte lassen keinen Spielraum für Kompromisse bei der Ausführung der Oberflächen.

Die galvanischen Prozesse bei Montblanc müssen immer stabil und zuverlässig funktionieren. Lange Zeit gab es jedoch bei der Herstellung und Verwendung des Spülwassers eine Vielzahl von Interferenzen mit und rund um die Hygiene. Um diese vom Prozess fern zu halten und die Produktqualität auf höchstem Niveau sicherzustellen, musste ein erheblicher Aufwand durch den Einsatz von Personal und eines bewussten Wassertausches, jeweils kombiniert mit Reinigungsarbeiten betrieben werden. Viele Verfahren wurden erprobt, um diesen Aufwand zu reduzieren: Chemische Verfahren mit Bioziden, elektrochemische Verfahren mit und ohne Oxidationsmittel, UV-Durchlaufreaktoren und einige weitere Prozesse. Dabei wurde auf der Suche nach geeigneten Lösungen jedem Hinweis nachgegangen und immer wieder in Lösungen investiert, die nicht den gewünschten Erfolg brachten. Insbesondere der hohe Wartungsaufwand bei der Nutzung des Kreislaufwassers konnte nicht reduziert werden. Zudem musste regelmäßig das ganze Spülwasser abgelassen werden und alle Behälter mechanisch sowie chemisch gereinigt werden, um eine gute Wasserqualität zu erhalten. Diese Maßnahmen sind dabei immer unter dem Druck der mehrschichtigen Produktion durchgeführt worden.

Wie viele Anbieter versprach auch die *a.c.k. aqua concept* aus Karlsruhe eine Lösung anzubieten. Zunächst wurden jedoch Proben für eine Untersuchung und Auslegung im Labor des Fachunternehmens angefordert. Im nächsten Schritt wurden Spülen in der Galvanikabteilung sowie insgesamt sechs Behälter

3 Chemical-Free Disinfection for Prevention of Microorganisms in Closed-Loop Rinse Water Treatment System

The company, Montblanc, is known for generations as manufacturer of hand-made hi-tech writing devices. Besides famous writing devices the company also produces other luxury products such as watches and jewelry. As a producer of high quality products Montblanc has adopted very high standards in quality, design, tradition and masterful craftsmanship.

All decorative metal finishing processes take place at the company's headquarter in Hamburg. The quality requirements for these upscale products do not allow for any compromise in metal finishing production.

At Montblanc reliable performance of the metal finishing processes is of essence. However, for a long time period rinse water treatment and supply was a struggle regarding microbiological issues. An enormous effort in water exchange and labor intensive cleaning was required in order to cope with these issues. Many processes and procedures were tested to reduce these efforts, including biocide treatment, electrochemical processes with and without oxidizing agents, flow-through UV reactors and others. But, in spite of these many products and procedures, the results were disappointing and the high maintenance cost of the closed-loop water system could not be reduced. Also, the regularly scheduled draining of the rinse water as well as mechanical and chemical cleaning of the rinse tanks, such efforts had to be performed regardless of high production.

Like many competitors, *a.c.k. aqua concept* promised to offer a solution as well. At first, samples for laboratory testing at a.c.k. were requested. Next, rinse tanks including six tanks (raw and pure water tanks) of the water treatment system were tested with various UV devices. The equipment was delivered with instruc-

(Roh- und Reinwasserbehälter) in der Wasseraufbereitung mit verschiedenen Geräten ausgestattet. Mit der Auslieferung der Geräte erfolgte auch die Anweisung zur Montage, die *Montblanc* in Eigenregie ausführte. Des Weiteren wurde eine Anweisung zur Erstinbetriebnahme erteilt, mit dem Hinweis, *dass es in den ersten Tagen nach Inbetriebnahme zur Zunahme der Verschmutzung kommen kann, die entfernt werden muss und nach dem Einfahrbetrieb abnimmt, bis sich stabile und saubere Verhältnisse einstellen*. Diese Aussage war überraschend und ließ die Skepsis gegenüber dem Verfahren nicht sinken.

Tatsächlich zeigte sich, dass in der ersten Woche nach Inbetriebnahme eine erhebliche Menge an Schleim und Schmutz frei wurde, der dann aber schlagartig verschwand. Seither verfügt *Montblanc* über Spülwasser mit konstant hoher Qualität bei gleichzeitig geringem Arbeitsaufwand zu deren Sicherung. Im Sommer teilweise wöchentliche Reinigungsarbeiten blieben aus. Die dafür bisher notwendigen Kapazitäten konnten produktiven Aufgaben zugeführt werden und als Nebeneffekt sank der Wasserverbrauch der Galvanikabteilung spürbar. Als positiver Nebeneffekt muss auch weniger Abwasser behandelt werden.

Die UV-Anlage hat für *Montblanc* hinsichtlich Qualität und Aufwand den gewünschten Effekt voll erfüllt.

4 Beseitigung von Störungen durch organische Verbindungen im Spülwasser

DHR Forst ist eine Galvanikbetrieb der *BIA*-Gruppe, der galvanisierte Bauteile für höchste Ansprüche herstellt. Auf einer Produktionsfläche von 4000 qm befindet sich eine moderne, rechnergesteuerte Galvaniklinie für die Veredelung von ABS-Kunststoff, Aluminium, Messing, Stahl und Edelstahl mit den Verfahren Doppelnickel, Chrom mikroporig, matt und glänzend. Das Warenfenster beträgt 2000 x 950 x 250 mm³. Der Hauptkundenstamm kommt aus den Bereichen der Automobil-, Sanitär- und Haushaltsindustrie.

Das Spülwasser des Betriebes verursacht insbesondere in den wärmeren Monaten immer wieder viel Arbeit, um die Qualität zu sichern; ein wesentlicher Teil davon konnte der Verkeimung zugeschrieben werden. Das konnte wie bei dem Solinger Mutterbetrieb durch den Einsatz von UV-Geräten mit Schutzkäfigen gegen abstürzende Bauteile zuverlässig gelöst werden. Mehr Sorgen bereitete der Aufwand zur Nachbearbei-

tion manuals and installed by *Montblanc* without the help of a.c.k. Furthermore, a.c.k. informed the customer that during the first few days in the startup period increase in contamination may occur, which must be removed. However, this condition will greatly improve and stabilize after the initial startup period. Of course, this was a somewhat surprising statement for the customer and raised skepticism.

Indeed, after the first week of operation a considerable amount of slime and dirt was developed that then abruptly dwindled. Since that time *Montblanc* has experienced constant high quality rinse water with minimal maintenance. No more weekly cleaning is needed during the summer period. Big savings are evident due to reduced labor cost, reduced water consumption and reduced wastewater treatment cost.

Ultimately, a.c.k. *aqua concept* UV disinfection system has fulfilled and satisfied *Montblanc's* expectations.

4 Elimination of Interfering Organic Compounds in Rinse Water

DHR Forst, division of *BIA*, is a metal finishing company and is plating parts of highest standards. Set up on a production area of 4000 sqm is one of the most modern computerized plating line for plating on various materials (plating-on-plastic (POP), aluminum, brass and stainless steel) with finishing processes such as duplex-nickel, micro-porous chrome, dull and bright. The plating rack dimensions are: 2000 x 950 x 250 mm³. The customer base consists primarily of the auto manufacturing, plumbing supply and general hardware industries.

The rinse water was causing primarily during the warmer summer months many problems in order to ensure quality. Primary concern was germination, which could be resolved at the Solinger headquarter operation with the use of UV devices. The UV units were protected by cages to avoid damage from dropping parts inside the tanks. Nevertheless, additional worries were caused from the spent post-processing

tung der Bauteile, die aus der Endreinigung kamen. Die Endreinigung besteht aus zwei verbundenen Spülen, die jeweils zwei verschiedene Galvanoanlagen abschließen. Ein eigener Ionenaustauscher reinigt kontinuierlich das Wasser dieser beiden Spülen. Dennoch gab es immer wieder kaum sichtbare Ablagerungen auf der Ware. Diese konnten durch manuelles Nachpolieren zwar problemlos entfernt werden, aber der Arbeitsaufwand dafür ist angesichts der hohen Teilezahl und der komplexen Teilestruktur erheblich und damit ein kritischer Kostenfaktor.

Nachdem anorganische Störungen ausgeschlossen werden konnten, lag die Vermutung nahe, dass es sich um organische Verbindungen handeln muss. Durch Analysen von Wasserproben im Labor konnte gezeigt werden, dass tatsächlich organische Verbindungen im Bereich von etwa 3 mg/L vorlagen.

Von der *a.c.k. aqua concept* wurde ein *TOC-Polisher* angeboten, der direkt in die Spüle integriert wird. Zur Anwendung kamen dabei spezielle Strahler, die bei verschiedenen Wellenlängen Licht aussenden. Die kürzere Wellenlänge bildet dabei oxidierend wirkende Intermediäre und setzt die organischen Bestandteile teilweise direkt um. Die längere Wellenlänge aktiviert die gebildeten Intermediäre, um die organischen Stoffe weiter zu mineralisieren. Eine derartige Anlage wurde zunächst für eine der Schlusspülen eingesetzt, um die Auswirkungen auf den täglichen Betrieb und die zuvor beobachteten Ablagerungen zu beobachten. Die Inbetriebnahme erfolgte unter Zugabe eines weiteren Hilfsmittels unter strenger Einhaltung der Vorgaben des Lieferanten. Täglich wurde eine Probe zur Untersuchung in das Labor des Lieferanten gegeben, zudem wurden auch eigene Analysen nach Vorschrift vorgenommen. Innerhalb weniger Tage nach Inbetriebnahme traten keine Flecken mehr auf. Bereits durch den Einsatz dieser Technik in einer Spüle konnten die TOC-Werte in beiden über den Ionenaustauscher verbundenen Schlusspülen deutlich gesenkt werden. Zum Nachweis der Lösung und zur Sicherstellung der Qualität wurde noch der zeitaufgelöste TOC bestimmt. Bei diesem Verfahren wird der TOC in einer Chromatographiesäule mit einem speziellen Sorptionsmittel nach definierten Kriterien getrennt. Das Trennkriterium ist die Stärke, mit der der TOC in dieser Trennsäule wechselwirkt. Je stärker die Wirkung, um so länger verbleibt diese organische Verbindung in der Säule und das entsprechende TOC-Signal

efforts of plated parts after final rinsing. The final rinse process consisted of a counter-flow rinse tank at the end of each plating line. Although, a separate ion exchange system is used for continuous purification of these final rinses, time after time visible deposits were noticed on the plated parts. Removing these spots required costly manual post-polishing which was very labor intensive for such large quantities and complex shaped parts.

Once it was proven that the problem was not of inorganic nature, speculation that the culprit was of an organic source became obvious. Indeed, analytical data from water samples demonstrated during laboratory tests the existence of approximately 3 mg/l organic compounds.

Therefore, *a.c.k. aqua concept* proposed a TOC-polisher integrated directly into the rinse tank. Special irradiation units of various wavelength output were applied. A shorter wavelength generates oxidizing intermediaries by converting some organic compounds directly. Then, the longer wavelength activates the formed intermediaries by mineralizing the organic compounds. This type of system was first at one of the final rinses tested where the effects of daily operation and previously noticed deposits were compared.

Startup was performed with the addition of some additive according to strict guidelines of the supplier. Daily laboratory tests were performed by the supplier as well as by the customer provided with strict instructions. Within a few days after startup no spotting was visible anymore. Already with this technique applied in only one final rinse tank, TOC values were greatly reduced in both final rinses that were treated by the ion exchange system.

For process verification and quality assurance TOC relative to time was also measured. This is an analytical procedure by which TOC is separated in a chromatographic column with a special sorbent of defined criteria. The separation criterion is the intensity by which the TOC is interacting in the separation column. With increased interactivity the organic compound would remain longer in the column and delay that particular TOC signal accordingly: the substance

kommt vergleichsweise später: der Stoff weist eine längere Retentionszeit auf. Dabei ist X1 eine bekannte Referenz. Die bei DHR gefundenen Komponenten X2 und/oder X3 sind niedermolekular, gesättigt, hydrophil und frei von Stickstoff. Der oberste Peak im Diagramm gibt jeweils denjenigen der unbehandelten Probe wieder. Die Fläche unter dem Peak entspricht der Konzentration der jeweiligen Komponente.

Bereits 12 Stunden nach Inbetriebnahme konnte eine Verringerung des TOC um über 50 % nachgewiesen werden (Abb. 5). Während verschiedener Produktionstage wurden Proben entnommen und im Labor vermessen.

Abbildung 6a zeigt eine Komponente (X2). Mit zunehmender Expositionszeit im UV-Prozess wird der Peak kleiner. Das bedeutet dass unter Produktionsbedingungen der Abbau im System höher ist als der Eintrag neuer organischer Verbindungen durch die Einschleppung. Weiterhin bleibt die Bildung anderer Peaks aus, was die Verlagerung von einer organischen Komponente auf eine andere ausschließt.

In Abbildung 6b sind im Spülwasser zwei Komponenten, X2 (wie Abb. 6a) und neu hinzugekommen X3, zu erkennen. Durch die Bestrahlung wird X2 deutlich und X3 zum erheblichen Teil entfernt, als Nebenprodukte entstehen Säuren, sowie ein sehr kleiner Anteil X4.

Beide Verbindungen X2 und X3 werden ohne Bildung von Abbauprodukten in ihrer Konzentration deutlich verringert. Das bestätigen auch die Summenmessungen des TOC im Bypass: diese Werte nehmen mit zunehmender Zeit kontinuierlich ab. Bei einer Verschiebung zu anderen organischen Verbindungen nimmt der TOC im By-Pass nicht ab.

Die LC-DOC-Messungen zeigten deutlich, dass bei DHR je nach Betriebsbedingungen (z.B. Chemikalieneinsatz oder Verschleppungsbedingungen) ein bis zwei verschiedene Komponenten für die Störungen verantwortlich waren und dass diese Verbindungen durch die Oxidation in ihrer Konzentration verringert werden. Beim Abbau bilden sich keine anderen Verbindungen.

Auch die Wasserflecken auf den Bauteiloberflächen sind seit Inbetriebnahme der UV-Anlage ausgeblieben. Diese klaren Ergebnisse sind der Nachweis, dass hier die passende Lösung umgesetzt wurde (Abb. 7). Eine weitere Galvanikanlage wurde nach diesem Erfolg kurzfristig ebenfalls mit einer entsprechenden Anlage ausgestattet.

displayed a longer retention time. X1 is considered a known reference, whereas the found components, X2 and/or X3, from DHR were low-molecular, saturated, hydrophilic and free of nitrogen. The highest peak shown in the diagram is representing the one of the untreated sample while the area beneath the peak relates to the concentration of that respective component.

Already 12 hours after startup a TOC reduction of 50 % was verified (Fig. 5). On various days of production samples were taken and analyzed in the laboratory.

Figure 6a shows a component (X2). The peak appears smaller with increasing UV exposure time. It demonstrates that degradation of the process is higher than the drag-in of new organic compounds. Also, forming of other peaks remains absent which precludes any transformation from one organic component to another.

Picture 6b represents two components, X2 (as shown in Fig. 6a) and the newly added X3. Due to the irradiation process X2 is clearly eliminated and X3 is greatly reduced. The formed byproducts are acids as well as a small amount of X4.

Both compositions, X2 and X3, the concentrations are without forming of degradation products clearly reduced; this is also confirmed by summary TOC analyses, which values are continuously reduced with increasing time.

The LCD-DOC analyses at DHR have clearly demonstrated that, depending on operating conditions (e.g. type of chemicals used or drag-out conditions), one or two different components were responsible for the interferences and that the concentration of these compounds were reduced. No other compounds are formed during degradation.

Water spotting on plated parts had disappeared since startup of the UV system. These results were the ultimate evidence that a proper solution to the problem was achieved (Fig. 7). As a result of this success another plating line was immediately refurbished with UV equipment as needed, by that, the overall situation improved even more.

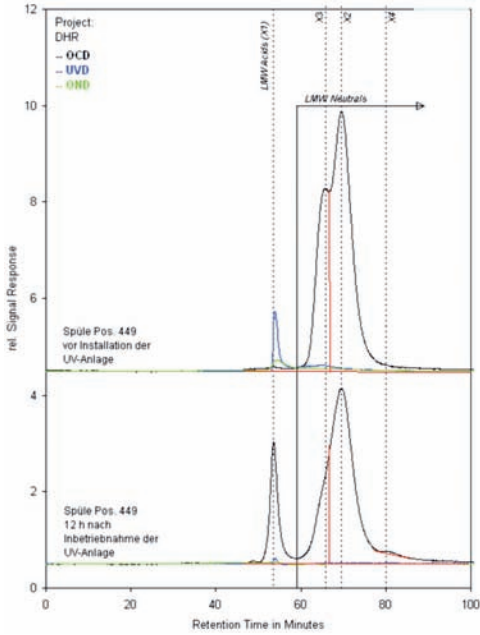
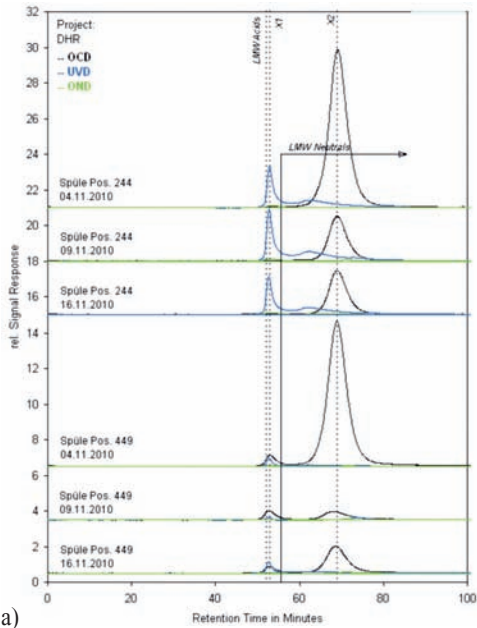


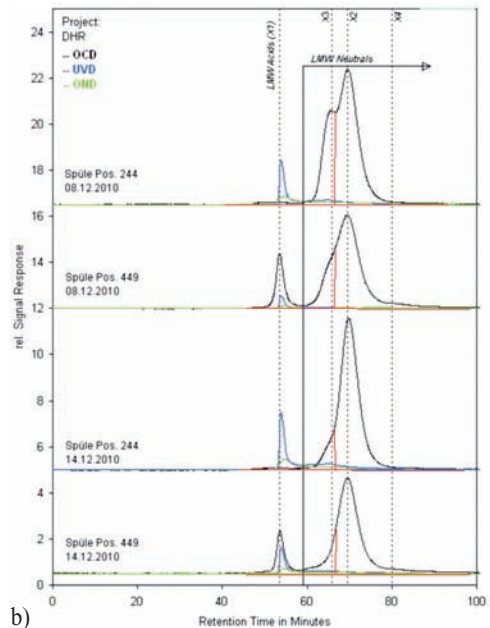
Abb. 5: Abbau der organischen Verbindungen im Spülwasser innerhalb der ersten 12h nach Inbetriebnahme
 Fig. 5: Degradation of the organic compounds in the rinse water within the first 12 h after putting into operation



Abb. 7: TOC-Polisher zum Abbau von organischen Störstoffen in der letzten Spüle vor der Warenentnahme
 Fig. 7: TOC-Polisher for the degradation of organic interference matters in the last rinse tank upstream of the goods discharge



a)



b)

Abb. 6: LC-DOC für Spülwasser bei DHR / Fig. 6: LC-DOC for rinse water at DHR

5 Elimination von Farbstoffen bei der Anodisierung

Seit 40 Jahren bietet *HD Wahl* langlebige High-Performance-Lösungen im Bereich dekorativer Oberflächen für Aluminiumfassaden, -bleche und -profile. Referenzen wie zum Beispiel das preisgekrönte Stuttgarter *Mercedes-Benz-Museum* oder das Bundeskanzleramt in Berlin zeugen von enormer Fachkompetenz und dem Renommee des Oberflächenspezialisten für den Fassadenbau.

Neben den standardisierten Eloxal- und Beschichtungsverfahren bietet das Unternehmen mit den Marken *Duraflon*[®] und *Sandalor*[®] zwei Oberflächen mit überdurchschnittlichen Eigenschaften an. *Sandalor*[®] kombiniert die Vorzüge von anodisierten Aluminiumoberflächen mit breiter Farbpalette. Der Focus der Applikationen richtet sich zunehmend auf die Anwendung bunter Farben besonders im Fassadenbau.

Gegenüber der Umwelt verhalten sich derartige Farbstoffe problematisch, da immer stabilere und chemisch resistere Strukturen und Formulierungen entwickelt werden, um qualitativ hochwertige und langlebige Oberflächen zu gewährleisten. Bei *HD Wahl* entsteht in der Produktion farbstoffhaltiges Spülwasser, welches ohne eine wirksame Reinigung nicht in die Kanalisation abgeleitet werden darf.

Konventionelle Behandlungsverfahren, wie zum Beispiel adsorptive Fällung/Flockung oder auch Aktivkohlebehandlung, sind aufwändig und daher als Verfahren einer besonderen Betrachtung zu unterziehen. Solche konventionelle Abwasserbehandlungen sind weiterhin sehr chemiekalorien- und arbeitsintensiv. Entsprechend hoch fallen bei der konventionellen Technik auch die Behandlungskosten aus. Oft müssen die einzelnen Chargenbehandlungen mehrfach wiederholt werden, bis ein brauchbares Ergebnis vorliegt, womit eine zuverlässige Wiederholbarkeit des Verfahrens als eine essentielle Voraussetzung zur Automatisierung nicht gegeben ist.

Die *Enviolet*[®] UV-Oxidation ist ein modernes und seit 1997 in der Praxis erprobtes Verfahren. Mit der von der *a.c.k. aqua concept GmbH* entwickelten UV-Technologie wurden bereits zahlreiche Aufgabenstellungen in der Industrie elegant und hocheffizient gelöst wodurch ein enormer Beitrag zum Umweltschutz geleistet wurde.

Die Elimination der Farbstoffe im Spülwasser mittels UV-Oxidation drängt sich zur Lösung der Problema-

5 Elimination of Colorants in Anodization

For 40 years *HD Wahl* has been offering long-life high-performance solutions in the field of decorative surfaces for aluminum fronts, sheets and profiles. References such as the Stuttgart Mercedes-Benz-Museum or of the Federal Chancellery at Berlin are proof of professional excellence and the great competence of the surface specialist for the front construction.

Besides the standardized anodizing and coating processes, the company offers by the brands *Duraflon*[®] and *Sandalor*[®] two surfaces with premium properties. *Sandalor*[®] combines the advantages of anodized aluminum surfaces with a wide range of colors. Today the applications focus more and more on the use of rare colors, in particular in the construction of façades.

Such colorants show a problematic behavior towards the environment as always more stable and chemically resistant structures and formulas are being developed in order to guarantee the high quality and long life of surfaces. At *HD Wahl* during the production a colorant containing rinse water is produced which may not be discharged without any effective cleaning into the sewage system.

Conventional treatments such as adsorptive precipitation/flocculation or also the active carbon treatment are costly and therefore have to be subject as an eligible process to a special consideration. Moreover such conventional waste water treatments need a lot of chemicals and work. This is reflected also by the high treatment cost of the conventional technologies. The various batch treatments often have to be repeated until obtaining an acceptable result. A fact which impairs a reliable repeatability of the process as an essential precondition for automation.

The *Enviolet*[®] UV oxidation is a modern process proven since 1997 by practical applications. By means of the UV technology developed by *a.c.k. aqua concept GmbH*, already a large number of industrial problems have been solved in an elegant and highly efficient manner, as an enormous contribution to the protection of the environment.

The elimination of the colorants in the rinse water by means of UV oxidation imposes itself as solution of

tik auf, da das hochenergetische UV-Licht der Quarzstrahler gezielt die ungesättigten C=C-Verbindungen angreift. Erste Ergebnisse der Machbarkeitsstudie für *HD Wahl* überstiegen bereits alle Erwartungen. In weiteren Versuchen wurde die Leistungsfähigkeit für alle kritischen Farben nachgewiesen und ist in *Abbildung 8* anhand von Originalproben gut zu erkennen.

In kürzester Zeit und mit geringem Energieaufwand waren die farbgebenden Strukturen zerstört und die Farbstoffe aus Spül- oder Abwasser eliminiert; bei diesem Prozess gleichzeitig gebildete Metalloxide werden im Anschluss an die UV-Oxidation abfiltriert. Dadurch war es möglich mittels UV-Oxidation einen Wasser-Recycling-Kreislauf aufzubauen. Die UV-Oxidationsanlage (*Abb. 9*) besteht aus drei Reaktionsbehältern (T1 bis T3) und den zugehörigen UV-Reaktoren in denen jeweils verschiedene Reaktionsbedingungen eingestellt werden.

the problem as the highly energetic UV light of the quartz radiators specifically targets the unsaturated C=C compounds. The first results of the feasibility study for *HD Wahl* exceeded already all expectations. In further tests the efficiency systematically has been proven for all critical colors and is properly evidenced in *Figure 8* by original samples.

After a very short time and with a very low expenditure of energy, the chromophore structures were destroyed and the colorants eliminated from rinse or waste water. Metallic oxides simultaneously produced during this process after the UV oxidation are filtered away. Thereby it was possible to set up a water recycling circuit by UV oxidation. The UV oxidation equipment (*Fig. 9*) consists of three reaction tanks (T1 to T3) and the associated UV reactors where the different reaction conditions are set.

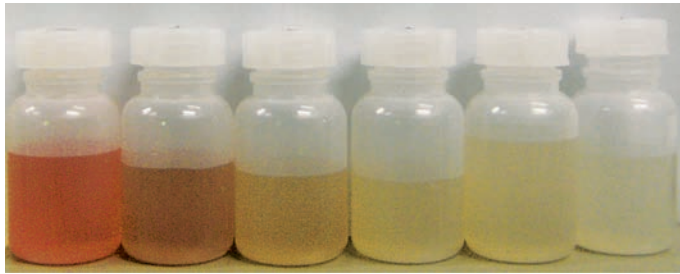


Abb. 8: Entfärbung von Spülwasser zu Recyclingzwecken

Fig. 8: Discoloration of rinse water for recycling purpose

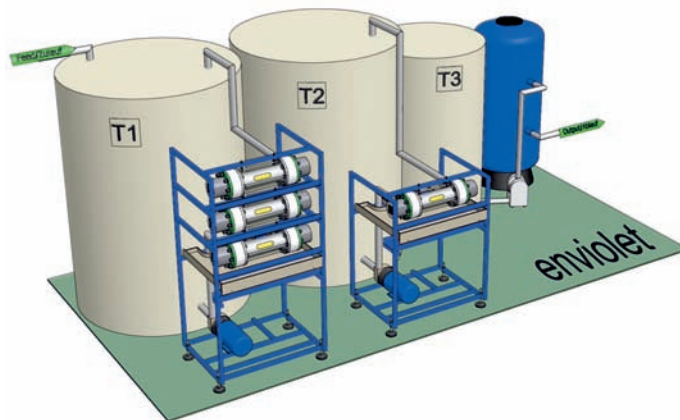


Abb. 9: Anlage zur Farbstoffzerstörung und Aufbereitung des Recyclingwassers

Fig. 9: Equipment for colorant destruction and treatment of the recycling water

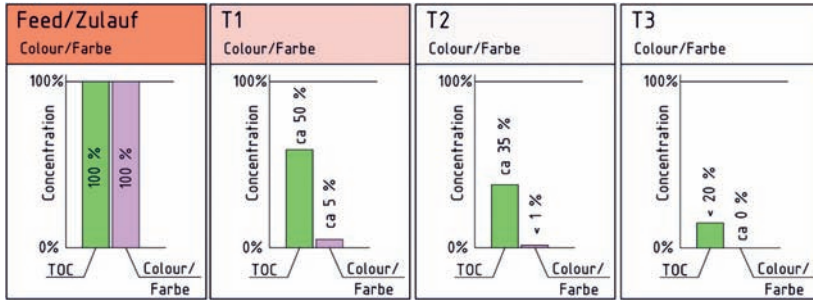


Abb. 10: Abnahme der Farbe und des TOC während der Behandlung der farbstoffhaltigen Spülwässer aus der Anodisierung

Fig. 10: Degradation of colour and TOC during treatment of a dye-waste water from anodizing

In *Abbildung 10* ist gut zu erkennen, dass der Farbstoffgehalt sehr schnell und effektiv abgebaut wird. Bereits in der ersten Behandlungsstufe (T1) konnten 95 % des Farbstoffes zerstört werden. Während der gesamten UV-Behandlung wird gleichzeitig auch der TOC-Gehalt bis um 80 % reduziert, womit das verbrauchte Spülwasser nach einer Filtration der durch die Verschleppung eingetragenen Metalloxide wieder die Kriterien von frischem Spülwasser erfüllt und in den Spülprozess zurückgeführt werden kann.

Der optimierte Prozess löste nicht nur ein teures Entsorgungsproblem, sondern war auch in der Lage bei Kosten von weniger als 1 €/m³ ein umweltfreundliches Recycling zu realisieren. Die Anwendung kann auch für die Behandlung von anderen Farbstoffen, welche bis jetzt wegen ihrer Umweltrelevanz nur eine begrenzte Anwendung in der Praxis gefunden haben, ausgedehnt werden.

Insbesondere ist zu erwähnen, dass die UV-Oxidation auch bei der Farbe schwarz, die als Standardfarbe bei der Oberflächenbehandlung von Aluminiumkühlkörpern eingesetzt wird, sehr gute Ergebnisse liefert. Dies beweist einerseits die Leistungsfähigkeit des *Enviolet*[®] Verfahren und andererseits bietet es für fast alle Aluminiumoberflächenveredler eine zuverlässige und kostengünstige Plattform für die Behandlung des Abwasserteilstroms.

6 Schlussbemerkung

Die genannten Beispiele zeigen die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten der UV-Technologie im Bereich der Spülwasserbehandlung. Es ist wenig bekannt, dass obige Prozesse beispielsweise von führenden

Figure 10 evidences the very quick and effective reduction of the colorants. Already in the first stage of the treatment (T1) 95 % of the colorant could be destroyed. During the whole UV treatment at the same time also the TOC content is reduced by up to 80 %, whereby the used rinse water after filtering of the metallic oxides introduced by the drag out again will fulfill the criteria of fresh rinse water and can be returned to the rinsing process.

The optimized process not only solved a costly disposal problem but was also in a condition to provide for an environmentally friendly recycling at a cost of less than 1 €/m³. The use also can be extended to the treatment of other colorants which up to now due to their environmental relevancy in praxis only have been used to a limited extent.

It has to be noted in particular that the UV oxidation also yields very good results for the color black used as standard color for the surface treatment of aluminum dissipators. This proves on the one side the high efficiency of the *Enviolet*[®] process and offers to nearly all aluminum surface finishing companies a reliable and low-cost platform for the treatment of the effluents.

6 Conclusions

The described examples show the varied possibilities of use of the UV technology in the field of the rinse water treatment. It is not very much known that the above processes e.g. are used by leading companies

Unternehmen der Luftfahrtindustrie standortübergreifend und erfolgreich zur Stabilisierung der Prozessqualität in neuen Anodisierungsverfahren, die 2009 in der Flugzeugindustrie eingeführt wurden, eingesetzt werden.

of the aeronautical industry in various locations and with success in order to stabilize the process quality of new anodizing processes which have been introduced in 2009 in the aeronautical industry.

Kontakt / Contact

a.c.k. aqua concept GmbH, Wikingerstraße 9a, D-76189 Karlsruhe; www.aquaconcept.de