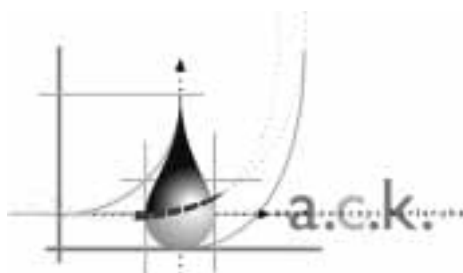


Enviolet® moderne Entgiftung von Abwässern und Elektrolyten aus dem Bereich „chemisch Nickel“

Praxisbericht von Thoma Metallveredelung – Von Martin Sörensen und Jürgen Weckenmann, Karlsruhe



Überreicht durch:

a.c.k. aqua concept GmbH

Wikingerstraße 9A · 76189 Karlsruhe
Tel.: 07 21/597 21-0 · Fax: 07 21/597 21-21
email: kontakt@aquaconcept.de
homepage: <http://www.aquaconcept.de>

Enviolet® moderne Entgiftung von Abwässern und Elektrolyten aus dem Bereich „chemisch Nickel“

Praxisbericht von Thoma Metallveredelung – Von Martin Sörensen und Jürgen Weckenmann, Karlsruhe

1 Einleitung

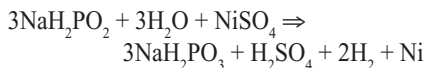
Außenstromlose Elektrolyte bereiten in der Abwasserbehandlung sehr oft Schwierigkeiten. Die außenstromlosen Elektrolyte, oft auch als *Chemische Metallisierung* bezeichnet, enthalten zur Einstellung der optimalen Wirkung eine Vielzahl von Chemikalien, die jeweils wesentliche Funktionen erfüllen sollen.

Die Metallsalze liefern den Grundstoff für die Metallbeschichtung und Hypophosphit ist der Lieferant der Elektronen zur Reduktion des Metalls, quasi die innere Stromquelle, die dem Verfahren auch den Namen gibt. Die Komplexbildner, die in den Elektrolyten enthalten sind, sichern eine hohe Metallkonzentration bei gleichzeitig starker Metallverarmung in der Diffusionsgrenzschicht am Werkstück.

Die Elektrolyte zur außenstromlosen Vernickelung enthalten als Hauptbestandteile:

- Nickelsalze mit etwa 4 bis 7 g/l Nickel,
- Reduktionsmittel (zumeist Natriumhypophosphit), etwa 30 bis 40 g/l,
- Komplexbildner (z.B. Wein-, Zitronensäure, und andere); ca. 20 bis 30 g/l,
- einige Ansätze enthalten daneben auch Ammonium, ca. 3 bis 5 g/l.

Der *chemisch Nickel*-Prozess kann in folgender Summengleichung zusammengefasst werden [1]:



Als Nebenreaktion entsteht bei der Abscheidung von Nickel Natriumphosphit. Durch die Anreicherung dieses Phosphits und den Verbrauch des Reduktionsmittels ist die Lebensdauer des Elektrolyten begrenzt.

Daher fallen neben den Spülwässern auch regelmäßig die verbrauchten Elektrolyte zur Entsorgung an. Neben den ursprünglichen Elektrolytkomponenten enthalten die Abfallströme zusätzlich zu den eigentlichen Inhaltsstoffen auch noch Zwischen- und Oxi-

dationsprodukte, die während der Metallabscheidung gebildet werden.

Gemäß *Anhang 40 der Allgemeinen Rahmen-Verwaltungsvorschrift* sind sowohl die Spülwässer aus der chemisch-reduktiven Vernickelung als auch die verbrauchten Elektrolyte vor der Einleitung zu behandeln.

Die Behandlung sollte nicht nur entsprechend der *Best verfügbaren Technologie (BVT)* erfolgen, sondern auch zur Einhaltung der Grenzwerte des *Anhang 40* führen, die für die chemische Vernickelung in *Tabelle 1* angeführt sind.

Tab. 1: Einzuhaltende Grenzwerte für Abwasser aus der außenstromlosen Vernickelung

Parameter	Grenzwert (mg/l)
Phosphor, P *)	50 - 2,0
Stickstoff aus NH ₃ / NH ₄ , N	100,0
Chemischer Sauerstoffbedarf, O	400,0
Nickel, Ni	0,5

*) je nach Art der Einleitung und Standort

Sowohl das Reduktionsmittel als auch die Komplexbildner verursachen einen hohen CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf). In *Tabelle 2* sind grobe Richtwerte für einen *typischen* außenstromlosen Nickel-elektrolyten angegeben.

Tab. 2: CSB-Gehalt eines typischen außenstromlosen Nickelelektrolyten

Verbindung	Gehalt (g/l)	CSB (mg/l)
Natriumhypophosphit	40	18.000
Weinsäure	35	18.500
Summe		36.500

Aus *Tabelle 2* ist zu erkennen, dass der CSB der außenstromlosen Elektrolyte in hohem Maße durch das anorganischen Natriumhypophosphit bestimmt wird.

Zur Einhaltung der Grenzwerte gemäß *Anhang 40* sind insbesondere der Gehalt an Nickel, der CSB

(Komplexbildner, Hypophosphit und Phosphit) und Phosphor (Hypophosphit Phosphit und Phosphat) abzusinken. Diese Abwässer können mit verschiedenen Methoden behandelt werden, wobei bei allen Verfahren die Grenzwerte einzuhalten sind.

2 Behandlungsmethoden

2.1 Konventionelle Behandlung

Mit der klassischen Kalkmilchfällung können sowohl bedeutende Mengen an Nickel wie auch an Phosphit abgetrennt werden. Je nach Stärke der Komplexbildner bleiben jedoch noch erhebliche Mengen an Nickel in Lösung. Die Konzentrationen der Komplexbildner können selten durch die Fällung verringert werden. So enthält das Filtrat des klassisch behandelten Abwassers immer noch größere Mengen an Nickel und Komplexbildnern. Hypophosphit bildet kein schwerlösliches Calciumsalz. Es kann daher ebenfalls nicht mittels Kalkmilch abgetrennt werden.

Es gibt viele Versuche Hypophosphit und Phosphit in Phosphat zu überführen. Hierzu wurde sowohl die Verwendung von Calciumhypochlorit (in beträchtlichem Überschuss) als auch von Kaliumpermanganat vorgeschlagen und angewendet.

Die Verwendung von Calciumhypochlorit führt neben der unerwünschten AOX(adsorbierbare organische Halogenverbindungen)-Bildung auch zu einer starken Aufsalzung. Diese bereitet bei der Fällung und Filtration Probleme und erhöht die Schlammmenge deutlich. Bei der Verwendung von Kaliumpermanganat ist die Zunahme der Schlammmenge nochmals größer. In der betrieblichen Praxis erfolgt daher die Entsorgung der Spülwässer und verbrauchten Elektrolyte oft durch Spezialunternehmen.

2.2 Abwasserbehandlung mittels Enviolet®-UV-Oxidation

Bei der UV-Oxidation werden generell organische Verbindungen mineralisiert. Die vorhandenen anorganischen Phosphorverbindungen Hypophosphit und Phosphit können hierbei bis zum Phosphat oxidiert werden.

Die in außenstromlosen Nickelelektrolyten enthaltenen Komplexbildner (z.B. Wein- oder Zitronensäure) werden mittels UV-Oxidation unter modera-

ten Reaktionsbedingungen bis zum anorganischen Kohlendioxid (CO₂) oxidiert. Dieser Prozess kann mit einer kalten Verbrennung in flüssiger Phase verglichen werden.

Das im Abwasser enthaltene und gelöste Nickel bleibt bei der UV-Oxidation erhalten. Nach der UV-Oxidation wird das Nickel mit der klassischen Kalkmilchfällung aus der Lösung entfernt. Dies ist nun möglich, da die Komplexbildner zerstört sind und keine starken Nickelkomplexe mehr vorliegen. Bei diesem Prozess erfolgt die Fällung des gebildeten Phosphates als Calciumphosphat.

Somit wird mit Hilfe der UV-Oxidation sowohl der CSB-Wert deutlich gesenkt, als auch die einfache Fällung der gelösten Nickelionen möglich. In einer nach geschalteten Filtration erfolgt die mechanische Abtrennung.

Dieser Prozess führt zu einer sehr schnellen und einfachen Filtration, da die Ausfällung des Schlammes kompakt erfolgt. Der Grund dafür liegt in der geringen Aufsalzung, die mit dem UV-Oxidationsverfahren verbunden ist. Daraus resultiert die hohe Schlamm-dichte.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht in der Möglichkeit zur Mitbehandlung von Altelektrolyten. Hierdurch kann der Anwender die Amortisationszeit der Anlage stark verkürzen. In der Mitbehandlung der Elektrolyte liegt eine deutliches Einsparpotenzial [2, 3].

Speziell bei der Behandlung der Konzentrate sind jedoch extreme Anforderungen an den UV-Reaktor gestellt. Diese erfüllen die UV-Reaktoren der Baureihe Enviolet® (Abb. 1) in optimaler Weise:

- Die abrasive Rotationsströmung verhindert die Verschmutzung des UV-Moduls (Einheit aus Quarzglasröhre und Strahler);
- Die damit verbundene hohe Turbulenz garantiert einen extrem guten Stoffübergang und macht auch in sehr schmutzigen und trüben Medien eine optimale Prozessführung möglich;
- Dank der hochwertigen Materialauswahl können sogar saure und chloridhaltige Medien bei hohen Temperaturen behandelt werden.

Die Entgiftung mittels UV-Oxidation wird in einer Chargenanlage durchgeführt bei der das Abwasser im Kreislauf über die Enviolet®-UV-Anlage geführt



Abb. 1: Enviolet®-12-UV-Reaktor mit interner Verfahrenstechnik zur optimalen Prozessführung: In der UV-Anlage sind neben allen notwendigen Überwachungs- und Sicherheitseinrichtungen auch eine Chemikaliendosierung und Einmischung integriert. Die Leistungsteile der Anlagen sind Reaktor nah untergebracht und werden durch eine zum Patent angemeldete permanente Leistungsregelung im optimalen Betriebsbereich gefahren (Werksfoto: a.c.k.)

wird. Dabei setzt das ultraviolette Licht verschiedene Reaktionen in Gang:

- Die Nickelkomplexe absorbieren UV-Licht und leiten eine chemische Reaktion ein, die zum Abbau der Komplexbildner führen (Photolyse);
- Das zugesetzte Wasserstoffperoxid absorbiert unter Bindungsbruch ultraviolettes Licht. Hierbei entstehen sehr stark oxidierende HO[•]-Radikale:



Diese HO[•]-Radikale sind so reaktiv, dass sie bei Umgebungstemperatur Reaktionen in Gang setzen, welche bis zur vollständigen Mineralisierung, d.h. zur Bildung von Kohlendioxid führen [4].

Ferner reagieren die HO[•]-Radikale sowohl mit Hypophosphit als auch mit Phosphit unter der Bildung von Phosphat. Durch Zusatz von Katalysatoren kann die UV-Oxidation in einigen Elektrolyten beschleunigt werden.

Bei *Chemisch Nickel*-Elektrolyten, die neben organischen Komplexbildnern auch Ammonium (NH₄⁺) enthalten, ist nach der Oxidation der organischen Inhaltsstoffe und der reduzierten Phosphorverbindungen noch ein weiterer Schritt zur Elimination von Ammonium notwendig. Die dazu notwendig Prozessstufe ergänzt den UV-Prozess und ohne die Behandlungskosten zu erhöhen, wenn sie auf den UV-Reaktor abgestimmt ist.

3 Anwendungsbeispiel aus der Praxis

3.1 Thoma Metallveredelung GmbH

(Von Andrea Thoma-Böck, Rolf Koch und Ralf Steyer)

Die Firma *Thoma Metallveredelung* ist ein sehr traditionsreiches und renommiertes Unternehmen der galvanischen Oberflächenveredelung (Abb. 2). Das Unternehmen wurde 1924 durch *Theodor Thoma* gegründet und wird bis heute als erfolgreiches Familienunternehmen – nunmehr in der dritten Generation – geführt. Mit großem Stolz wurde im Jahr 1999 das 75-jährige Bestehen gefeiert [5]. Die innovativen Konzepte und das zukunftsweisende Vorgehen von *Ferdinand Thoma* haben das Unter-



Abb. 2: Das neue Werk von Thoma Metallveredelung (Werksfoto: Thoma)

nehmen zu einer Vorzeigegalvanik mit Vorreitercharakter gemacht.

Die Unternehmensschwerpunkte liegen in der Verzinkung mit anschließender Nachbehandlung, Zink-Nickel-Beschichtung, die Hartverchromung und die chemische Vernickelung. Die Kombinationsbeschichtung Chemisch-Nickel in Verbindung mit Hartchrom liefert eine Oberfläche, die extrem verschleiß- und korrosionsbeständig ist. Weitere Verfahren sind die Beschichtung mit Kupfer-Nickel-Chrom und Zinn.

Der Leitsatz *Oberflächen für die Zukunft* heißt für das Unternehmen zu bewahren, was sich bewährt hat, gleichzeitig jedoch auch neue Wege zu beschreiten. So wurde in jüngster Zeit das bestehende Produktionsprogramm um die Zink-Nickel-



Abb. 3: Der neue Galvanikautomat der Thoma Metallveredelung (Werksfoto: Thoma)

Beschichtung und die chemische Vernickelung von Aluminium erweitert.

Dazu wurde neben einer Erweiterung der Räumlichkeiten auf insgesamt 10.000 m² auch in neue Glavanikautomaten (Abb. 3) investiert. Zur schnellen, kundenorientierten Abwicklung und zur optimalen Lagerung der veredelten Ware wurde ein eigenes Logistikzentrum mit 2.200 m² Fläche eingerichtet, welches aus einem Lager und einer Verladehalle (Abb. 4) besteht. Hier wird die Kundenware bei gleichbleibender Temperatur im Trockenen gelagert und geladen. Sie ist dadurch keiner Witterungsschwankung, Betauung und Staub ausgesetzt.

Diese Veränderungen und die konsequente Integration der *Best verfügbaren Technologie* waren gleichzeitig der Schritt in die *Clean Technologies*, bei denen neben optimalen Fertigungsbedingungen auch Mensch und Umwelt in das Fertigungskonzept eingebunden werden. Dies bedeutet für die 100 Mitarbeiter eine hohe Motivation und angenehme Arbeitsbedingungen, die sich wiederum positiv auf die Unternehmensleistungen ausüben.

Die umweltbewusste Unternehmensführung hat immer wieder bewiesen, dass Galvanotechnik und Umweltschutz vereint werden können. In der Produktion sind abwasserarme Konzepte eingesetzt, die Werkstoffrückgewinnung und Schadstoffminimierung vereinen.

So wurde *Thoma* zum Beispiel vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz aus einer Vielzahl von Bewerbern für die Durchführung des Forschungs-



Abb. 4: Die Verladehalle bei der Thoma Metallveredelung (Werksfoto: Thoma)

projekts *Effiziente Energienutzung in der Galvanikindustrie* ausgewählt, deren Ergebnisse im Juni 2002 vorgestellt werden.

Bei der Erweiterung der Betriebsgalvanik sollte die Entgiftung der Abwässer aus dem Bereich *chemisch Nickel* ebenfalls verbessert und auf einen modernen und zuverlässigen Stand gebracht werden. Gleichzeitig sollte diese Anlage auch in der Lage sein die Abwässer aus der neuen Zink-Nickel-Anlage zu behandeln.

Im Vorfeld der Erweiterung der Abwasseranlage wurde der Lieferant der Prozesschemikalien für das außenstromlose Beschichtungsverfahren nach einer geeigneten Behandlung der Abwässer angefragt. Hier wurde der Firma *Thoma* das Karlsruher Unternehmen *a.c.k.* empfohlen, da dies bereits in anderen Fällen ähnlich anspruchsvolle Aufgaben erfolgreich gelöst hatte.

Im Labor von *a.c.k.* in Karlsruhe wurde eine Machbarkeitsstudie des Abwassers (Tab. 3) durchgeführt und ein Vorschlag zur sinnvollen Bewältigung der Abwässer aufgestellt. Dabei war neben der Einhaltung der Grenzwerte auch eine einfache Möglichkeit zur Kapazitätserweiterung gefordert.

Die Behandlungsanlage sollte aus einem großen Chargenbehälter bestehen, in dem nacheinander die Schritte Vorbehandlung, Hauptoxidation, Nachbehandlung und Fällungskonditionierung durchgeführt werden sollten. Dabei wurde die *Enviolet®*-UV-Anlage so bemessen, dass das derzeitige Abwasseraufkommen bewältigt werden kann. Durch eine Erweiterung der UV-Oxidation, bei der kein zusätzlicher Platzbedarf anfällt, kann die Kapazität der Anlage später um über 100 % erweitert werden.

Das ausgearbeitete und vorgeschlagene Konzept überzeugte und wurde realisiert, da es ideal in die zukunftsweisende Unternehmensphilosophie von



Abb. 5: *Enviolet®*-Anlage zur Behandlung von Abwässern aus dem Bereich „Chemisch Nickel“, wie in Tabelle 1 beschrieben. Die Behandlung erfolgt in 12 m³-Chargen nach einer festgelegten Behandlungssequenz in der alle Komplexbildner eliminiert werden. Nicht in der Abbildung enthalten sind die Dosierstation, der Schalt- und der Steuerschrank. Die Anlage kann ohne weiteren Platzbedarf auf die dreifache Tagesleistung ausgebaut werden (Werksfoto: a.c.k.)

Thoma passt. a.c.k. lieferte die Kernkomponenten für die *chemisch Nickel*-Entgiftung. Die *a.c.k.*-Anlage (Abb. 5) wurde von *Thomas Anlagenbauer* in die Abwasseranlage von *Thoma* integriert.

Tab. 3: Abwasserströme und die wesentlichen Komponenten bei Thoma

Art	Anteil pro Charge (m ³)	Komplexbildner im Abwasser	Komplexbildnerkonz. (g/l)
Chemisch Nickel	4 - 5	Carboxylate, Gluconate	1 - 4
Zinkatbeize	2	Aromatische Carboxylate	1 - 2
Säurebeize (HNO ₃)	2	Ammonium, Carboxylate	max. 0,5
Ammoniumbifluorid	2	Ammonium	2 - 3

Die UV-Charge verrichtet ihren Dienst seit der Inbetriebnahme erfreulich unauffällig. Die Grenzwerte der Abwassercharge werden seit Inbetriebnahme ohne sulfidische Fällung

bereits vor den Schlusstaustauschern eingehalten (Tab. 4). Als angenehmer Nebeneffekt erfolgt die Umsetzung von Hypophosphit zu Phosphat, womit die Einhaltung des Grenzwerts für Phosphat im Abwasser ebenfalls möglich ist.

Tab. 4: Typische Metallwerte vor und nach der Behandlung in der neuen UV-Anlage bei Thoma

<i>Metall</i>	<i>Konzentration (mg/l)</i>	
	<i>vor Behandlung</i>	<i>nach Behandlung</i>
Nickel	2.500	0,2 – 0,5
Zink	1.000	0,2 – 0,4
Chrom	200	0,1 – 0,3
Aluminium	200	0,1 – 0,3

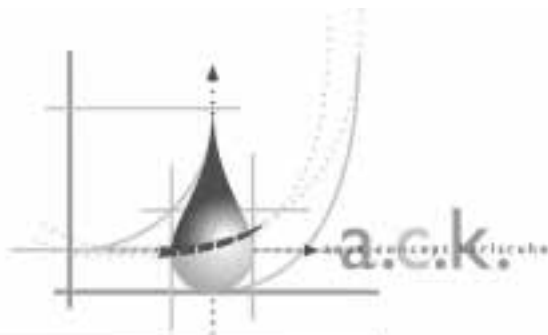
Literatur

- [1] W. Fields, R. Duncan, J. R. Zinckraff; Electroless Plating. Publication des ASM Committee on EN-Plating (1984)
- [2] M. Sörensen, J. Weckenmann; Galvanotechnik, 92 (2001) 10, S. 2803-2812
- [3] M. Sörensen, J. Weckenmann, Galvanotechnik, 89 (1998) 6, S. 1838-1843
- [4] M. Sörensen; Photochemischer Abbau hydrophiler Syntheseprodukte (1996)
- [5] N.N.; Galvanotechnik, 91 (2000) 3, S. 683-686

Kontaktadresse

Dr.-Ing. Martin Sörensen, Jürgen Weckenmann, a.c.k. aqua concept GmbH, Wikingerstr. 9a, D-76189 Karlsruhe; e-mail: kontakt@aquaconcept.de

UV - Verfahrenstechnik für die Oberflächentechnik



Cyanomat®

Ausgezeichnet mit dem Umweltpreis 1999.

Die modernste Cyanidentgiftung für Abwässer und Konzentrate aus allen Produktbereichen für Cyanidkonzentrationen bis 80.000 mg/L.

Bewährte Technologie, die von weltweit führenden Unternehmen eingesetzt werden.

Wir fertigen Ihre maßgeschneiderte Lösung und beliefern qualifizierte Anlagenbauer.

Bild: Enviolet® UV - Anlage zur Zerstörung von Komplexbildnern. 10 m³ - Chargen aus dem Bereich „Chemisch Nickel“ werden abgearbeitet. Als typische Komplexbildner liegen EDTA, Citrate, Tartarate, Benzolate und Ammoniumbifluorid vor. Die nachgeschaltete Fällung von Ni, Zn, Cu, Cr und Cd erfolgt sulfidfrei. Die Metallwerte sind nach der Fällung eingehalten.



Unsere Produktbereiche:

Cyanomat® (Cyanidentgiftung).

Enviolet® - Reaktoren: Leistungsgeregelte UV - Reaktoren für höchste Ansprüche.

Entgiftung von Chemisch Nickel / Kupfer / Gold und Zn/Ni - Abwässern.

Zerstörung von Komplexbildnern (EDTA, Citrate, etc.).

Badkonditionierung (Zerstörung der Störorganik in Nickel- und Sauer Kupfer-Bädern).

Desinfektion von gefüllten Behältern + Wannen (Microfloat®, Microlight®).

Desinfektion von Prozessströmen (Microlight®).

a.c.k. aqua concept GmbH

Wikingerstraße 9A, 76189 Karlsruhe, Tel.: 0721-59 721-0; Fax: 0721-59 721-21

email: kontakt@aquaconcept.de, homepage: <http://www.aquaconcept.de>

UV
INNOVATIONSZENTRUM