UV-Strahlung für optimale Qualität in der Oberflächentechnik

Dr. M. Sörensen und C. Gurrath, enviolet GmbH, Karlsruhe

In Spülprozessen in der Oberflächentechnik spielen Störeffekte durch organische, anorganische und mikrobiologische Inhaltsstoffe eine große Rolle bei der Sicherstellung der optimalen Produktqualität. Während anorganische Wasserinhaltsstoffe durch „normale" Wasseraufbereitungsverfahren (z.B. Ionentauscher) in Kreislaufanlagen gut kontrolliert werden können, stellen organische und mikrobiologische Verunreinigungen die jeweiligen Betriebe vor besondere Herausforderungen. Der erfolgreiche Einsatz von UV-Strahlung in solchen Anwendungen wird im Zuge dieses Artikels anhand einer Reihe von Anwendungsbeispielen aufgezeigt, und die erzielten Ergebnisse dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass die beschriebene UV-Verfahrenstechnik vielfältige Möglichkeiten bietet, Spülprozesse zu optimieren, Kosten einzusparen und gleichzeitig ein qualitativ besseres Ergebnis zu erzielen!

Rinsing processes in surface technology can often be negatively influenced by organic, inorganic and microbiological ingredients in the rinsing water. Therefore the related parameters need to be monitored to ensure optimal product quality. Inorganic water ingredients can be removed with relative ease by the ‚normal' components (e.g. Ion-Exchanger) in a closed-loop water treatment system. However organic and microbiological ingredients pose a particular problem to many manufacturers in surface technology. In this article the successful usage of UV-radiation is shown in a number of application examples with the achieved results. The applications show the versatile possibilities, how UV process engineering can be implemented to optimize rinsing processes, reduce costs and at the same time achieve better quality!

1 Einleitung

Auch bei sterilem Wasser können nach dem Trocknen der Ware Probleme durch die Bildung von sichtbaren Fremdschichten, meist als „Wasserflecken" bezeichnet auftreten. In vielen Fällen lassen sich diese „Flecken" durch anorganische Wasserinhaltsstoffe erklären, die durch geeignete Ionentauscher in der Wasseraufbereitung, beziehungsweise der 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 können erhebliche Störungen im Prozess verursachen.

Der Einsatz von UV-Anlagen zur wirksamen Behebung dieser Störeffekte bietet gegenüber Konkurrenzverfahren (z.B. Biozid-Dosierung) in den meisten Fällen eine technisch und wirtschaftlich überlegende Lösung. Wie im Folgenden erläutert – und in anschaulichen Anwendungsbeispielen dargestellt – ist der Einsatz von UV-Anlagen inzwischen bei Desinfektionsanwendungen, TOC-Polishing und Spülwasserrecycling durch UV-Oxidation schon häufig erfolgreich umgesetzt worden.

Wie in *Abbildung 1* erkennbar, sind eine Vielzahl von auf den Kunden angepassten Einsatzmöglichkeiten denkbar, um Prozesse zu optimieren, Kosten einzusparen und gleichzeitig ein qualitativ besseres Ergebnis zu erzielen!

2 Qualitätssicherung durch sauberes Spülwasser

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 beinträchtigen können.

Abb. 1: Verwendung von UV-Verfahrenstechnik zur Behandlung von Spül- und Kreislaufwasser in unterschiedlichen Anwendungsfeldern, © enviolet GmbH

Tab. 1: Inhaltsstoffe von Spülwasser, Herkunft und Beseitigungsmöglichkeiten, © enviolet GmbH

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

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 Verbindungen schon in Konzentrationen, welche an der Nachweisgrenze liegen spürbare Auswirkungen zeigen.

In der Praxis zeigt sich, in wie geringen Konzentrationen organische Inhaltsstoffe 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 Austauscherbett 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 ergänzt werden (EDI, RO, …).

3 In-Situ Desinfektion

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 Hausmittel 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 Spülleitung. Diese Lösung hat meist einen geringen bis gar keinen Effekt, den 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 (z.B. Spülen, Vorlagebehälter oder Reinwasserbehälter) durch eine Einsatz von speziellen untertauchten Strahlern (galvanische Spülen) wie UV-Reaktoren arbeiten und damit zu echten Keimbarrieren werden (*Abb. 2*). Im geschlossenen Vorlagebehälter werden schwimmende UV-Geräte eingesetzt, um nicht nur das Wasser und die untertauchten Behälterwände des Behälters 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 gar keine Biologie im System etablieren kann. Einmal installiert weist eine derartige Anlage auch die geringsten Betriebskosten auf und muss nur einmal jährlich gewartet werden.

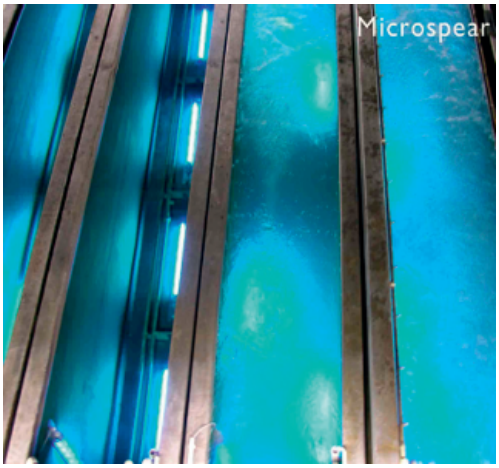

Abb. 2: Vierfachkaskade mit UV-Strahlern zur Elimination von Bakterien, Algen und Schleim ohne Chemikalieneinsatz, © enviolet GmbH

Anwendungsfall: In-situ Desinfektion von Kreislaufwasser [1]

Mit den Unternehmen BIA Kunststofftechnik, DHR Forst und Biacchessi liefert die Unternehmensgruppe galvanisierte Bauteile, die höchsten Ansprüchen genügen müssen. Über entsprechende hochwertige Oberflächen wird dem hergestellten Produkt dabei besondere Wertigkeit verliehen, damit der Kunde 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 15 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

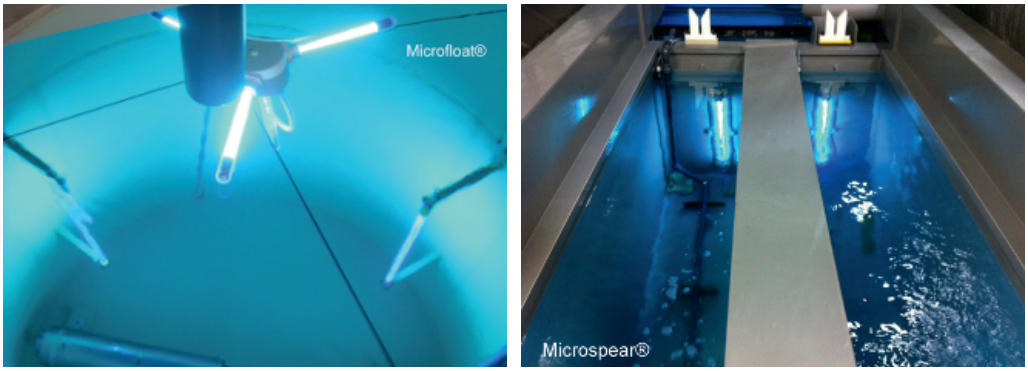

Abb. 3: Desinfektion der Kreislaufwasserbehälter mittels schwimmender UV-Bestrahlung (links) sowie Desinfektion von galvanotechnischen Spülen (rechts), © enviolet GmbH

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 gut biologisch verfügbaren Fruchtsäuren und Phosphat-Ionen optimale Lebensbedingungen im Spülwasser vorliegen.

In Galvanikbetrieben ist über die zahlreichen offenen Wannen ein Keimeintrag von außen nicht zu verhindern. Die untereinander verbundenen, kommunizierenden Behälter aus Kunststoffen und die großen Oberflächen der Behälter stellen weitere Anforderungen an eine nachhaltige Lösung. Durch den heute üblichen prozessintegrierten Umweltschutz wird über einer Reihe von 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

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 dort auch an den feuchten Wänden des Behälters (*Abb. 3*) keine Mikroorganismen schmierige Beläge bilden können, die dann das ganze System permanent infizieren. Fast alle galvanotechnischen Spülwannen wurden mit UV-Strahlern versehen (*Abb. 3*), 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 perfekt abbildet. 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 UV-Reaktoren.

Anwendungsfall: Chemikalienfreie Desinfektion zur Verhinderung von Mikroorganismen im Spülwasserkreislauf [2]

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.

Als erster Schritt zur Lösung wurden Proben für eine Untersuchung und Auslegung im Labor des Fachunternehmens angefordert. Im nächsten Schritt wurden Spülen in der Galvanikabteilung sowie insgesamt sechs Behälter (Roh- und Reinwasserbehälter) in der Wasseraufbereitung mit verschiedenen UV-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. Seit dieser Zeit verfügt Montblanc über Spülwasser mit einer konstant hohen Qualität bei gleichzeitig geringem Arbeitsaufwand zu deren Sicherung. Im Sommer teilweise wöchentlich notwendige 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.

Anwendungsfall: Stabilisierung und Qualitätsoptimierung in TSAA-Prozessen [3]

Speziell bei TSAA-Prozessen (Tartaric-Sulfuric Acid Anodizing) stellt die Stabilisierung von Spülen und Elektrolytbädern eine besondere Herausforderung dar. Beim Weglassen aktiver Maßnahmen zur Stabilisierung des Prozesses sind unmittelbare Folgen schnell erkennbar, wie *Abbildung 4* verdeutlicht. Nach nur wenigen Tagen ohne Desinfektionsmaßnahmen wird üblicherweise – bedingt durch die guten Wachstumsbedingungen für Mikroorganismen – ein enormes mikrobiologisches Wachstum in den Spülen erkennbar. Die dementsprechend notwendigen Reinigungsschritte und der hohe Wasserverbrauch verursachen einen enormen Arbeitsaufwand und hohe Kosten, wodurch sich Maßnahmen zur Vermeidung dieser Problematik enorm schnell refinanzieren lassen.

Zielsetzung bei der Stabilisierung des Gesamtprozesses ist folgende:

- Stabilisierung des Spülen gegen mikrobiologischen Befall ohne Aluminium-Korrosion (Disinfection in Place (DIP))
- Stabilisierung des TSA-Elektrolyten (Unterbindung von Sporen)

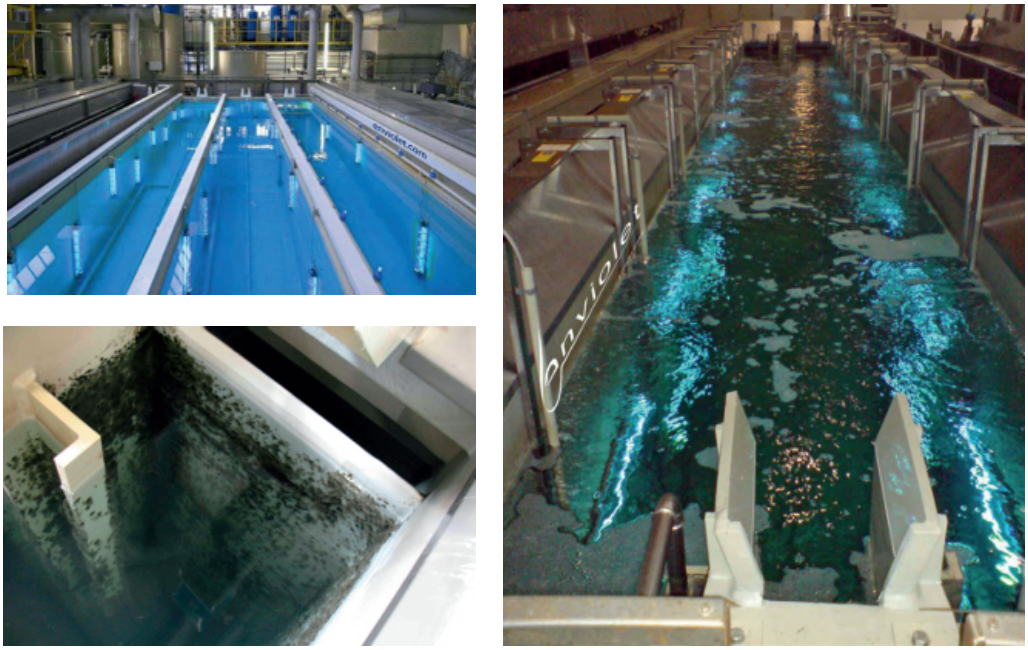

Abb. 4: Einsatz von Spülendesinfektion mit UV-Strahlern in einem TSAA-Prozess (oben), Folgen eines nicht stabilisierten Spülbehälters (unten), © enviolet GmbH

- Optimaler Wärmeaustrag aus dem Elektrolyten bei gleichzeitiger Verhinderung von mikrobiologischen Problemen
- Abbau von Komplexbildnern und CSB im Abwasser aus Spülprozess und Badnachschärfung (UV-Oxidation, Foto-Oxidation)
- Kontrolle der Anodisier-Schärfe und -Leistung des TSA-Elektrolyten

Der Einsatz von UV-Anlagen zur Prozessstabilisierung in TSAA-Anwendungen ist in der Fertigung von Teilen für die Luftfahrt inzwischen weit verbreitet, und hat sich über viele Jahre bewährt.

Erste technische Umsetzungen wurden 2006 mit Airbus in Bremen getätigt. Heute leistet dieses Verfahren in vielen Luftfahrtunternehmen seinen ständigen Beitrag zur stabilen Anodisierung von Aluminium in der Luftfahrtindustrie.

4 TOC-Polisher

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 (*Abb. 5*) bezeichnet.

Abb. 5: TOC-Polisher als abschließende Stufe bei der Herstellung von hochreinem Wasser, © enviolet GmbH

Dabei gibt es zwei Arten von TOC-Polishern:

- 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.

Anwendungsfall: Beseitigung von Störungen durch organische Verbindungen im Spülwasser [4]

DHR Forst ist ein 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 ist 2000 x 950 x 250 mm^3 groß. 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 auf die Verkeimung zurückgeführt 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 Nachbearbeitung 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 Schlussspülen eingesetzt, um die Auswirkungen auf den täglichen Betrieb und die zuvor festgestellten 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 Ionentauscher verbundenen Schlussspülen deutlich gesenkt werden.

Zum Nachweis der Lösung und zur Sicherstellung der Qualität wurde noch der zeitaufgelöste TOC bestimmt. Das ist ein Verfahren, bei dem der TOC in einer Chromatographiesäule mit einem speziellen Sorptionsmittel nach definierten Kriterien getrennt wird. Das Trennkriterium ist die Stärke mit dem der TOC in dieser Trennsäule wechselwirkt. Je stärker die Wechselwirkung, umso länger verbleibt diese organische Verbindung in der Säule und das entsprechende TOC-Signal 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 jeweils niedermolekular, gesättigt, hydrophil und frei

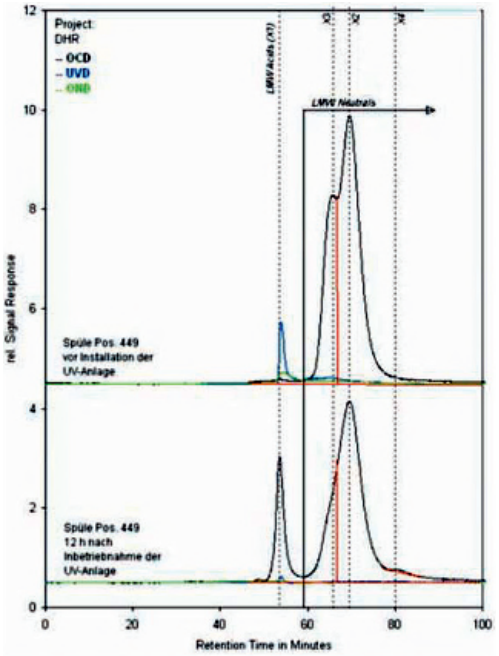

Abb. 6: Abbau der organischen Verbindungen im Spülwasser innerhalb der ersten 12h nach Inbetriebnahme, © enviolet GmbH

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. 6*). Während verschiedener Produktionstage wurden Proben entnommen und im Labor vermessen.

Abbildung 7a zeigt eine Komponente (X2). Mit zunehmender Expositionszeit im UV-Prozess wird die 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 7b* sind im Spülwasser zwei Komponenten, X2 (*Abb. 7a*) und neu hinzugekommen X3 zu erkennen. Durch die Bestrahlung wird X2 deutlich und X3 zu einem 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

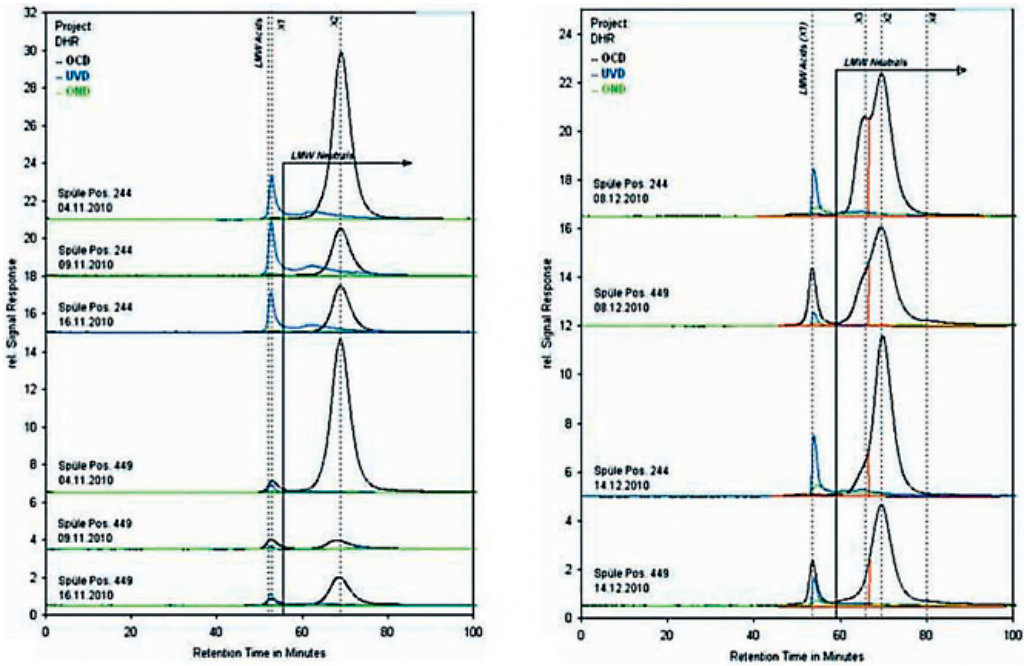

Abb. 7: a) links, b) rechts: LC-DOC für Spülwasser bei DHR, © enviolet GmbH

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 dürfte dieser nimmt der TOC in 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 Wasserflecke auf den Bauteiloberflächen sind seit Inbetriebnahme der UV-Anlage ausgeblieben. Diese klaren Ergebnisse sind der Nachweis, dass hier eine passende Lösung umgesetzt war (*Abb. 8*). Eine weitere Galvanikanlage wurde nach diesem Erfolg kurzfristig ebenfalls mit einer entsprechenden Anlage ausgestattet wodurch sich die Situation nochmals gebessert hat.

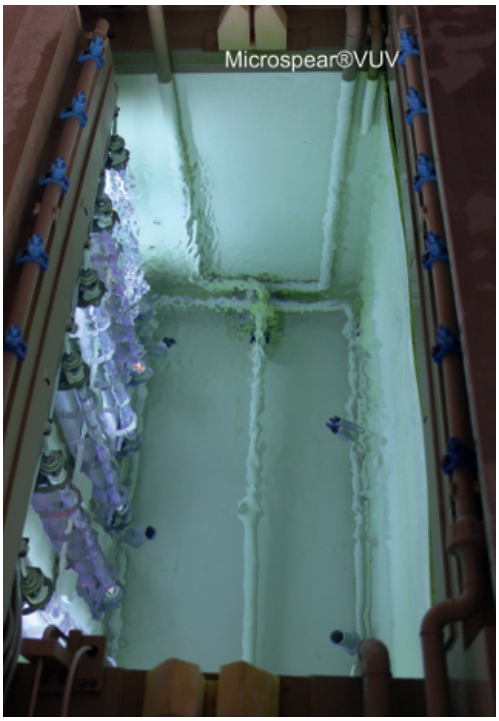

Abb. 8: TOC-Polisher zum Abbau von organischen Störstoffen in der letzten Spüle vor der Warenentnahme, © enviolet GmbH

5 Einsatz von UV-Oxidation zum Spülwasserrecycling

Neben der Desinfektion und dem TOC-Polishing ist der Einsatz von UV-Anlagen zum Recyceln von Spülwässern ebenfalls technisch machbar und schon vielfältig umgesetzt worden.

Speziell für Spülwasser aus Eloxal-Prozessen, Rissprüfabwässern und Färbereiabwässern bietet die Behandlung mit UV-Anlagen eine wirtschaftlich und technisch interessante Möglichkeit zur Behandlung [5].

Anwendungsbeispiel: Elimination von Farbstoffen bei der Anodisierung [6]

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 einer breiten Farbpalette. Der Fokus der Applikationen richtet sich heute zunehmend auf die Anwendung von bunten Farben insbesondere im Fassadenbau.

Gegenüber der Umwelt verhalten sich derartige Farbstoffe problematisch, da immer stabilere und chemisch resistentere Strukturen und Formulierungen entwickelt werden, um die qualitativ hochwertigen und langlebigen 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 konventionellen Abwasserbehandlungen sind weiterhin sehr chemikalien- und arbeitsintensiv. Entsprechend hoch fallen bei der konventionellen Technik auch die Behandlungskosten aus. Oft müssen die einzelnen Chargenbehandlungen mehrfach wieder-

holt werden, bis ein brauchbares Ergebnis vorliegt, womit eine zuverlässige Wiederholbarkeit des Verfahrens als eine essentielle Voraussetzung zur Automatisierung nicht gegeben ist.

Die UV-Oxidation ist ein modernes und 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 zu Lösung der Problematik auf, da das hochenergetische UV-Licht der Quarzstrahler gezielt die ungesättigten C=C-Verbindungen angreift. Die ersten Ergebnisse der Machbarkeitsstudie für HD Wahl überstiegen bereits alle Erwartungen. In weiteren Versuchen wurde die Leistungsfähigkeit systematisch für alle kritischen Farben nachgewiesen und ist in *Abbildung 9* 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. 10*) besteht aus drei Reaktionsbehältern (T1 bis T3) und den zugehörigen UV-Reaktoren in denen jeweils verschiedene Reaktionsbedingungen eingestellt werden.

In *Abbildung 11* 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.

Abb. 9: Entfärbung von Spülwasser zu Recyclingzwecken, © enviolet GmbH

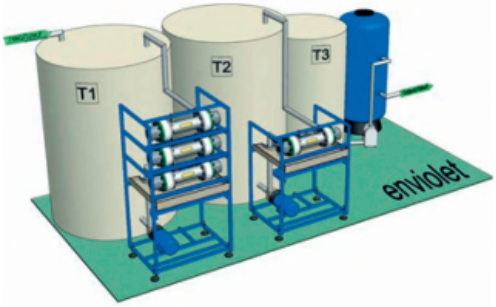

Abb. 10: Anlage zur Farbstoffzerstörung und Aufbereitung des Recyclingwassers , © enviolet GmbH

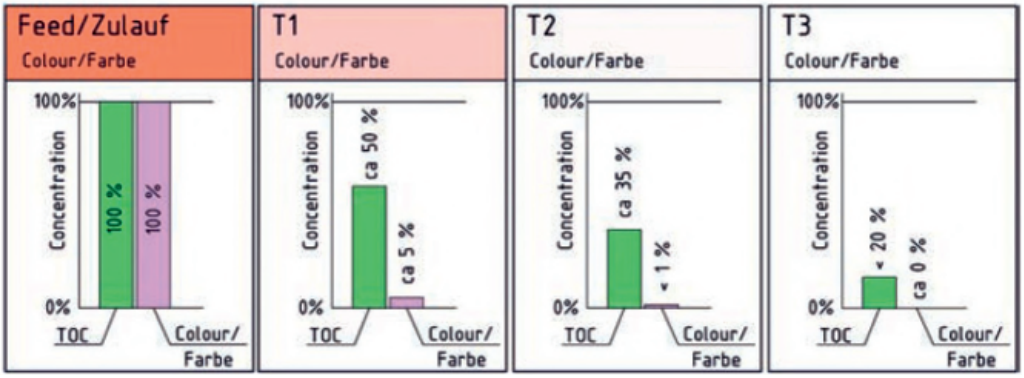

Abb. 11: Abnahme der Farbe und des TOC während der Behandlung der farbstoffhaltigen Spülwässer aus der Anodisierung, © enviolet GmbH

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 Verfahrens und bietet andererseits 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. Bei richtiger Anwendung und einem auf den Kunden individuell angepassten Design der Systeme sind Verbesserungen bezüglich der Qualität der Produkte und der Wirtschaftlichkeit der Prozesse garantiert!

Literatur

[1] Zabel, A.; Langer, T.; Düster, V.; Burkhardtsmaier, E.; Weckenmann, J.; Sörensen, M.: Qualitätssicherung durch sauberes Spülwasser: mehr Produktqualität bei geringeren Fertigungskosten, Galvanotechnik, Heft 9/2011, Heft 10/2011, Seite 5–7

[2] Zabel, A.; Langer, T.; Düster, V.; Burkhardtsmaier, E.; Weckenmann, J.; Sörensen, M.: Qualitätssicherung durch sauberes Spülwasser: mehr Produktqualität bei geringeren Fertigungskosten, Galvanotechnik, Heft 9/2011, Heft 10/2011, Seite 8–9

[3] enviolet GmbH, TSA – Weinsäure Schwefelsäure Anodisieren, 2017

[4] abgerufen am 29.07.2017: http://www.enviolet.com/uv-oxidation/oxidationsverfahren/tsaa-anodisierung.html

[5] Zabel, A.; Langer, T.; Düster, V.; Burkhardtsmaier, E.; Weckenmann, J.; Sörensen, M.: Qualitätssicherung durch sauberes Spülwasser: mehr Produktqualität bei geringeren Fertigungskosten, Galvanotechnik, Heft 9/2011, Heft 10/2011, Seite 9–12

[6] enviolet GmbH, Elimination von Farbstoffen, 2017

[7] abgerufen am 02.08.2017: http://www.enviolet.com/uv-oxidation/oxidationsverfahren/eliminationvonfarbstoffen.html

[8] Zabel, A.; Langer, T.; Düster, V.; Burkhardtsmaier, E.; Weckenmann, J.; Sörensen, M.: Qualitätssicherung durch sauberes Spülwasser: mehr Produktqualität bei geringeren Fertigungskosten, Galvanotechnik, Heft 9/2011, Heft 10/2011, Seite 13–15