

# Technische Universität Bergakademie Freiberg

Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie  
Institut für NE-Metallurgie und Reinstoffe

Leipziger-Straße 23  
09596 Freiberg / Sa.



## Abschlußbericht

### „Entwicklung einer umweltverträglichen Technologie für die Metallchemie und Galvanotechnik“

Förderkennzeichen: BMBF 01RW0203

Projektteilnehmer: TU Bergakademie Freiberg  
Institut für NE-Metallurgie und Reinstoffe

Assmus Metallveredlung GmbH Dietzenbach

GOEMA GmbH Vaihingen

Kunz GmbH Trebur

in Kooperation mit Partnern eines Verbundforschungsprojektes in Korea

Zeitraum: 01.06.2000 – 30.12.2002

Koordinierung des Projektes: Prof. Dr.-Ing. M. Stelter

Freiberg, den 03.11.2003

## 0. Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Aufgabenstellung	3
2 Das Aus- und Einschleppen von Flüssigkeiten	4
Verschleppung von Flüssigkeiten	4
Benetzung von Polypropylen	9
Verschleppungsversuche an ausgewählten Modellen	10
Inbetriebnahme der Verschleppungsanlage	12
Versuche zur Verschleppung an PP-Platten	12
Versuche zur Verschleppung an PP-Minitrommeln	14
Programm zur Bestimmung der Abhängigkeit des Verschleppungsvolumens	15
3 Die physikalische Beeinflussung des Wassers	16
Versuchsaufbau und Durchführung	16
Bestimmung der Ausschleppung an Füllgütern	18
Physikalische Behandlung an Spülwässer und Elektrolyten Fa. Goema	21
Physikalische Behandlung an Spülwässer und Elektrolyten Fa. Kunz	24
Physikalische Behandlung an Spülwässer und Elektrolyten Fa. Assmus	30
Physikalische Behandlung an Spülwässer und Elektrolyten TU BA Freiberg	34
4 Untersuchungen von Chemikalien für Elektrolytbäder	45
Optimierung der Rezeptur	45
Eindampfen von ZnNi-Elektrolyt	48
Untersuchung der Elektrolytbestandteile durch die Fa. Kunz	50
5 Periphere Einrichtungen für Spülkreisläufe	55
Verfahren zur Aufarbeitung von Spülwasser	55
Untersuchungen am Zink-Nickel-Trommelautomaten der Fa. Assmus	62
Überprüfen von peripheren Systemen in Verbindung mit ausgewählten Prozesslösungen in technischem Maßstab durch die Fa. Goema	65
6 Erprobung und Modellierung von Spülvorgängen	69
7 Die automatische Prozeßlenkung	71
8 Erprobung geschlossener Spülsysteme und Elektrolytkreisläufe	73
9 Auswertung der Ergebnisse	74

## **1. Aufgabenstellung**

Die internationale Verflechtung der Wirtschaft und die fortschreitende Ausweitung von Produktion und Konsumtion führen dazu, daß bei einer Produktionsweise auf dem bisherigen Stand und den derzeitigen Verbrauchsgewohnheiten immer größere Energie- und Stoffmengen benötigt werden. Es ist deshalb abzusehen, daß in naher Zukunft die Ressourcen erschöpft und die Umwelt nachhaltig geschädigt sein werden. Einen Ausweg bieten z.B. effektivere Produktionsverfahren und die konsequente Einführung des Prinzips der Kreislaufwirtschaft. In den vernetzten Volkswirtschaften sind vermeintliche Abfallstoffe als Ausgangsstoffe für weitere Produkte einzusetzen und ebenso die Energie effektiv zu nutzen. Notwendig ist besonders in Produktionsprozessen mit großen und umweltschädigenden Abfallmengen ein produktionsintegrierter Umweltschutz.

Ein typisches Beispiel ist die Galvanotechnik, bei der bedingt durch nicht vollständige Reaktionsabläufe und notwendige Spülprozesse störende Nebenprodukte und besonders bedenkliche Abfälle auftreten, die aufwendig zu entsorgen sind. In dem Vorhaben soll ein Beitrag zur Verminderung von Stoffverlusten, zum Einsatz kreislaufstabiler Chemikalien und zur Rückführung von Stoffen in den Produktionskreislauf geleistet werden. Bevorzugt sind Verfahren zu untersuchen, die auf physikalische Wirkprinzipien beruhen, um den Eintrag zusätzlicher Stoffe in das ohnehin komplexe chemische System der Galvanotechnik zu vermeiden.

Es sind durch die Projektpartner folgende Teilaufgaben zu bearbeiten:

- Untersuchung des Ein- und Ausschleppens von Flüssigkeiten
- Möglichkeiten der physikalischen Beeinflussung von Wasser und Prozeßlösungen
- Untersuchung von Chemikalien in Hinblick auf ihre Kreislaufeignung
- Betrachtung der Peripherieeinrichtungen
- Praktische Erprobung und Modellierung der Spülvorgänge
- Möglichkeiten der automatischen Prozeßlenkung
- Erprobung geschlossener Spülsysteme

Nach Abschluß der Arbeiten sind der Nutzen und die Vorteile für die Galvanotechnik und verwandter Gebiete aus dem Verbundvorhaben darzulegen.

## 2. Das Aus- und Einschleppen von Flüssigkeiten

### **Verschleppung von Flüssigkeiten**

Die Adhäsion von Flüssigkeiten an Festkörpern führt in der Galvanik durch das Verschleppen von Prozeßflüssigkeiten an Werkstücken, Trommeln und Gestellen zu erheblichen Verlusten an Einsatzchemikalien, die wieder ergänzt werden müssen. Nachfolgende Bäder verunreinigen durch den Eintrag sowie durch unerwünschte Reaktionsprodukte und sind ebenso wie das anfallende Spülwasser, bei Überschreitung des Störpegels zu ersetzen bzw. aufzubereiten. Die Größe des Verschleppungsvolumens bezogen auf die Festkörperoberfläche wird durch die Eigenschaften der Flüssigkeit (Oberflächenspannung, Viskosität), des beteiligten Festkörpers (Oberflächenbeschaffenheit, Geometrie) und des Prozesses (Abtropfzeit, Auszugsgeschwindigkeit, Schütteln) bestimmt. Die verschleppte Menge an Chemikalien u.a. im Verschleppungsvolumen wird maßgebend durch die Intensität des Spülvorganges beeinflusst und nimmt vom einfachen Tauchen ins Spülbad über bewegte Tauchbäder zum Spritzspülen ab, weil durch die zunehmende Relativbewegung der Werkstück-Oberfläche zur Spülflüssigkeit der Stofftransport beschleunigt wird. Von Vorteil kann das Ausschleppen sein, wenn damit auch die störenden Inhaltsstoffe das Prozeßbad verlassen.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Verschleppungsvolumens sind bisher eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt und z.T. in Form von mathematischen Formeln (Kushner ...) dargestellt worden. Die Verminderung der Verschleppungsverluste durch Optimierung der Einflußparameter ist nur eingeschränkt möglich, da eine Änderung der Parameter oft technologisch nicht zugänglich und das primäre Ziel die Oberflächenqualität des Werkstücks ist. Die Verschleppung kann verringert werden durch

- Minderung der Oberflächenspannung des Elektrolyts (bessere Benetzung, verminderte Tropfengröße durch Tenside)
- Minderung der Viskosität des Elektrolyts (Konzentration der Inhaltsstoffe nur so hoch wie nötig)
- galvanikgerechte Konstruktion des Werkstücks (Spalten, Löcher ... vermeiden)
- Erhöhung der Abtropfzeit und Verminderung der Auszugsgeschwindigkeit des Werkstücks, des Gestells oder der Trommel (Berücksichtigung der Taktzeit der Anlage)
- Abschütteln, Abblasen der Flüssigkeitsreste von der Oberfläche

Da z.B. nach Kushner die Oberflächenspannung und Viskosität der Prozeßflüssigkeiten das Verschleppungsvolumen beeinflussen und die Zugabe von Tensiden und anderen Chemikalien nicht immer geeignet und erwünscht sind, bestand die Überlegung, durch physikalische Behandlung die Eigenschaften der Flüssigkeiten so zu ändern, daß die Verschleppung gemindert werden kann. Es sind eine Reihe von Veröffentlichungen bekannt, in denen über die Behandlung von Wasser und wäßrigen Lösungen mit Hilfe magnetischer und elektrischer Felder berichtet wird.

In Vorversuchen wurden die Eigenschaften einiger wäßriger Elektrolyte bestimmt. Für die Bestimmung der Verschleppungsverluste wurden an der TU Bergakademie Freiberg einfache Elektrolyte, wie z.B. NaCl- und CuSO<sub>4</sub>-Lösungen, sowie komplizierter aufgebaute Zn-Ni-Elektrolyte mit organischen Komponenten gewählt.

Als für die Verschleppung wesentliche Parameter wurden die Viskosität (Abb. 2.1) und die Oberflächenspannung (Abb. 2.2) dieser Elektrolyte untersucht.

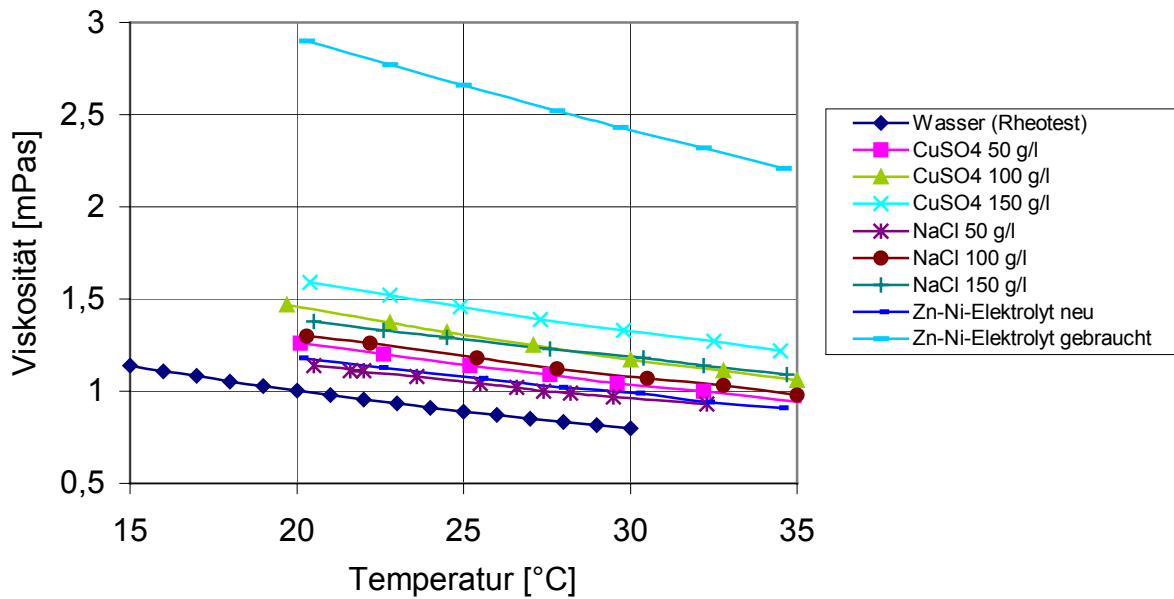


Abb. 2.1 Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur der einzelnen Prozesslösungen

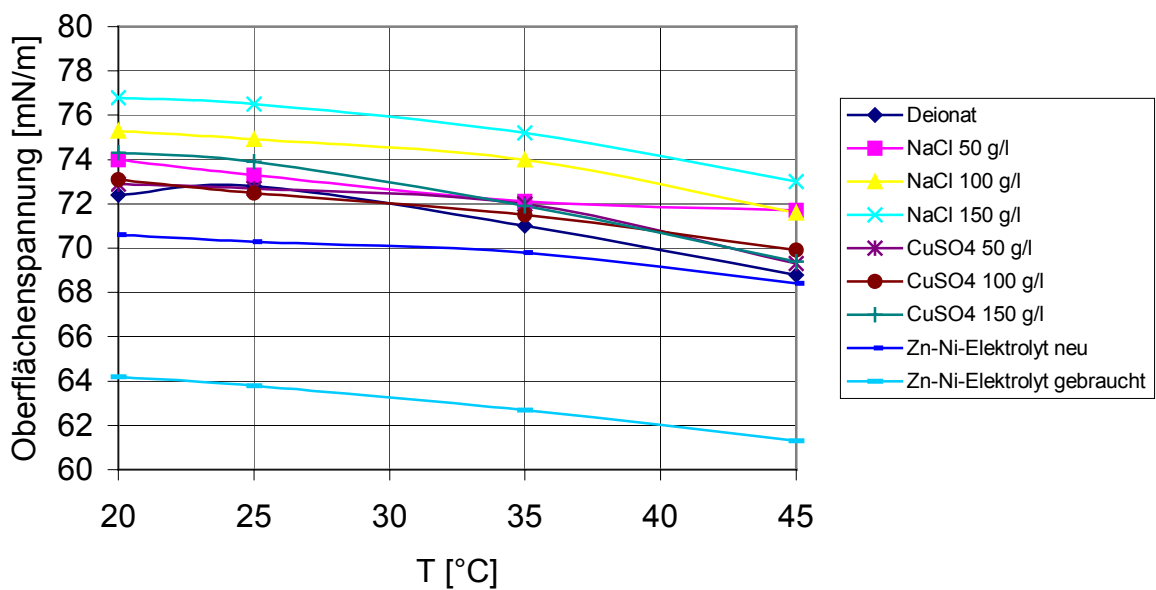


Abb. 2.2 Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur der einzelnen Prozesslösungen

Der gebrauchte Zn-Ni-Elektrolyt zeigt eine auffällig niedrige Oberflächenspannung und eine hohe Viskosität, welche im Nachschärfen, d.h. der Zugabe von  $\text{NiSO}_4$  und dem Zusatz von Organika begründet ist

Die Berechnung der Verschleppung wurde entsprechend Abb. 2.3 nach Gl. 2.4 vorgenommen.

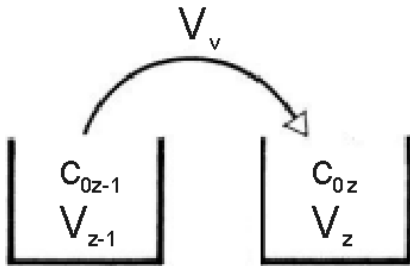


Abb. 2.3 Schematische Darstellung der Verschleppungsversuche

$$V_v = V_z \cdot \left[ \frac{1}{\sqrt[N]{1 - \frac{c_{N_z}}{c_{N_{z-1}}}}} - 1 \right] \quad \text{Gl. 2.4}$$

mit  $V_v$  Volumen Verschleppung  
 $c_z$  Konz. Bad z

$V_z$  Volumen Bad  
 $c_{z-1}$  Konz. Bad z-1

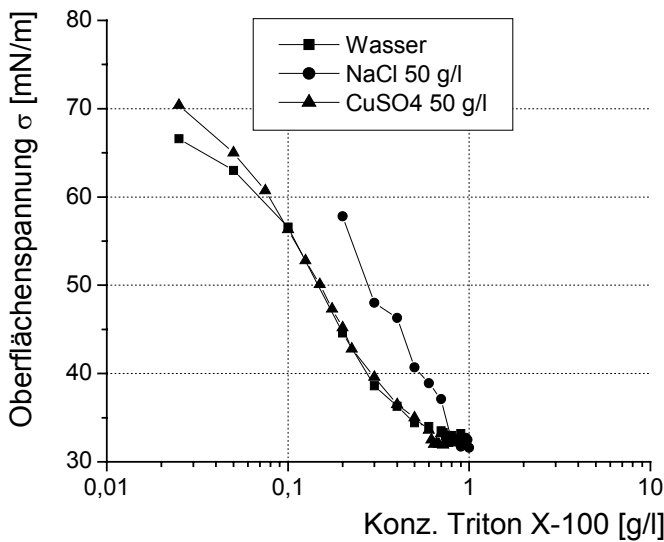


Diagramm 2.5: Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration

In Diagramm 2.5 ist der Verlauf der Oberflächenspannung bei verschiedenen Konzentrationen an Triton X-100 ersichtlich. Für die Vorversuche zur Verschleppungen kam das nichtionische Tensid Triton X-100 im  $\text{CuSO}_4$ -Elektrolyt (50 g/l) zum Einsatz. Die Verschleppungsversuche wurden per Hand durch Tauchen mit einem quadratischen Stahlblech 10 x 10 cm (0,5 mm dick) durchgeführt. Da auf diese Weise nur eine bedingte Reproduzierbarkeit und eine geringe Versuchsanzahl zu erreichen ist, wird der Bau einer Verschleppungsanlage vorbereitet.

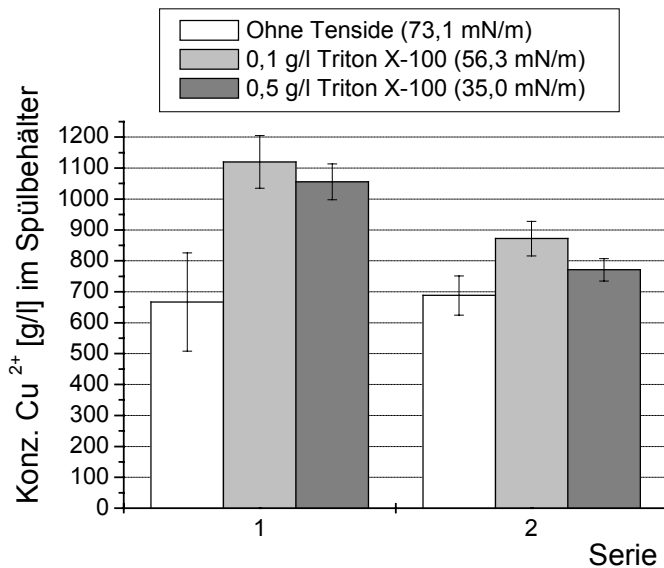


Diagramm 2.6: Verschleppungsdaten zweier unabhängiger Versuchsserien anhand des Mittelwerts der Konzentration nach 70 Durchgängen

In Diagramm 2 ist ersichtlich, dass die Werte relativ stark schwanken. Es lässt sich jedoch feststellen, dass eine Verringerung der Oberflächenspannung eine Erhöhung der Verschleppung bewirkt. Ursache kann eine bessere Benetzung der Oberfläche des Probebleches sein, so daß sich darauf deshalb insgesamt mehr Flüssigkeitsvolumen befindet als ohne Tensid.

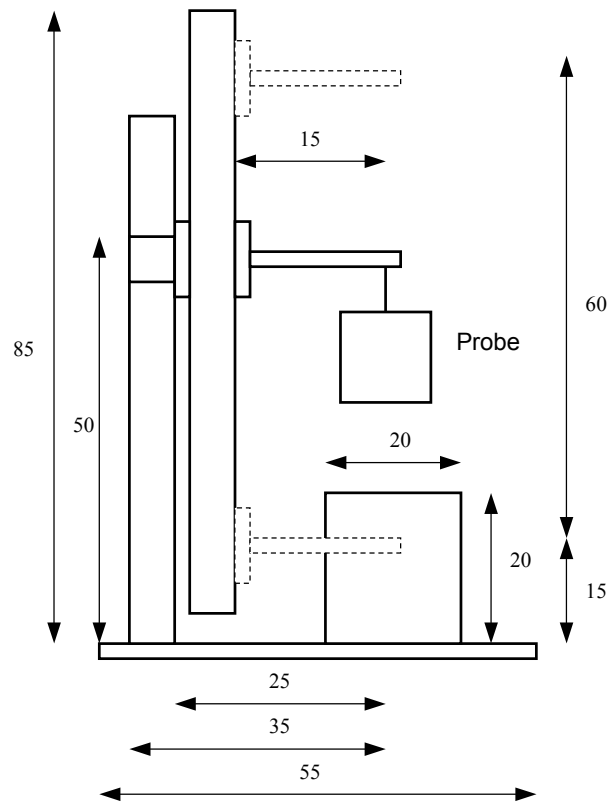
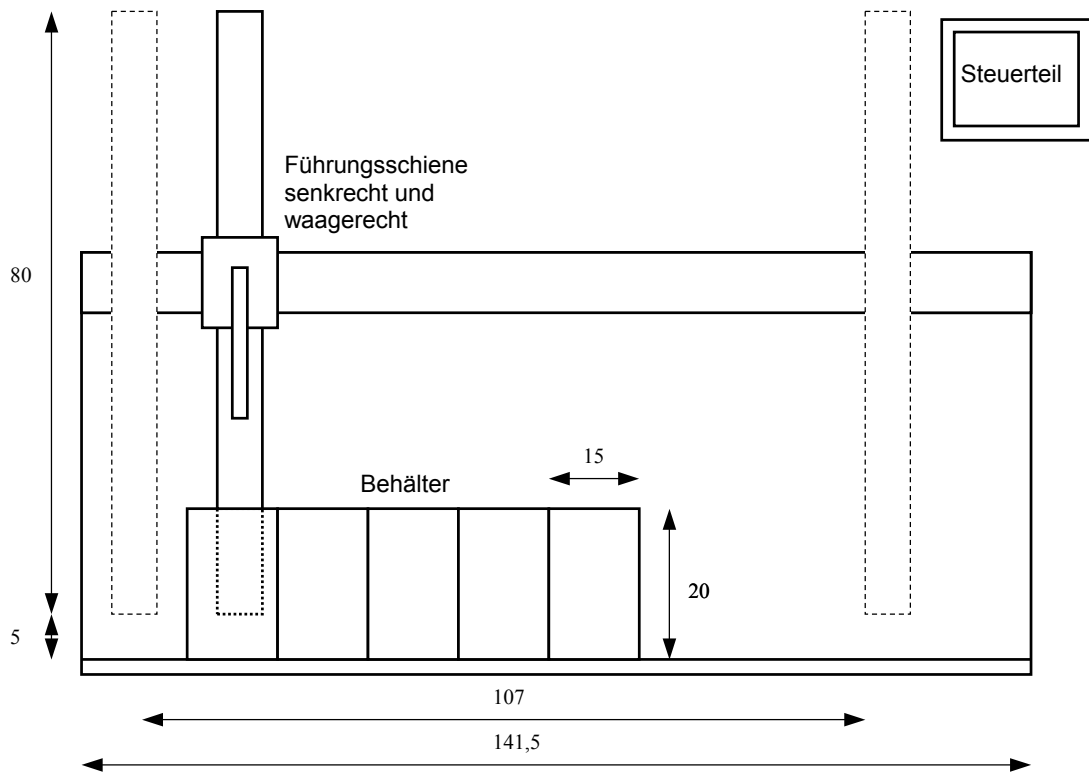
Dieser Effekt soll durch den Einsatz der automatischen Verschleppungsanlage genauer untersucht werden. Die einzelnen Bestandteile dieser Anlage wurden nach der Projektierung im Sommer 2001 bestellt, so dass in den anstehenden Experimenten der direkte Einfluss der Oberflächenspannung, Viskosität und Dichte auf die Verschleppung untersucht werden kann.

Zur reproduzierbaren Durchführung der Tauch- und Spülvorgänge für die Ermittlung des Verschleppungsvolumens in Abhängigkeit verschiedener Prozeßparameter ist eine rechnergesteuerte Verschleppungsanlage notwendig, um die Vielzahl der Versuche durchführen zu können.

Die Anlage besteht aus zwei Führungsschienen zur horizontalen und vertikalen Bewegung der Probe. Diese werden programmgesteuert, so daß ein in Lage und Geschwindigkeit (Austauschgeschwindigkeit, Haltezeit, Schütteln ...) frei wählbares Tauchprogramm reproduzierbar gefahren werden kann. Die Behälter von ca. 4 l Inhalt können mit der Aktivlösung und Spülwasser gefüllt werden. Das verschleppte Volumen kann aus der Konzentration einer Leitsubstanz in den Lösungen bestimmt werden.

# Ansicht Verschleppungsapparat (Skizze)

Maße in cm





## Bewegungsablauf (Teilschritte)

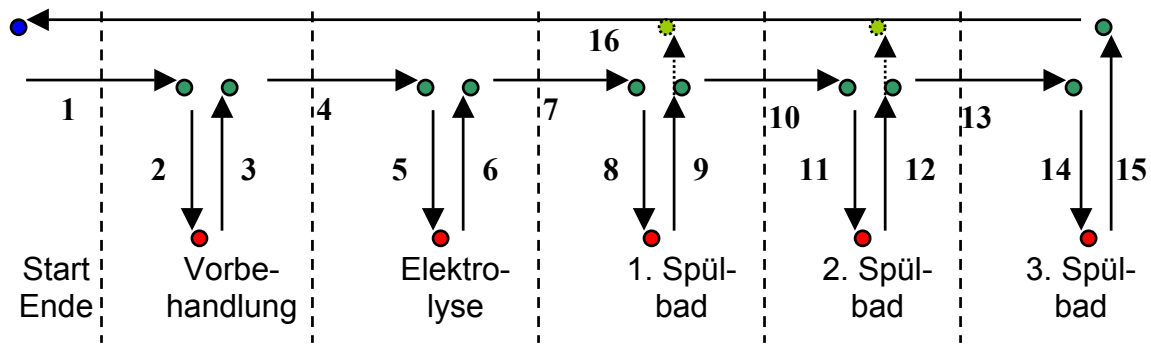


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau und Bewegungsablauf der Verschleppungsanlage

## Benetzung von Polypropylen

Wie in vorhergehenden Versuchen festgestellt wurde, ist etwa ein Drittel (Schlitzloch) bis zur Hälfte (Rundloch) der verschleppten Flüssigkeit in Galvanikanlagen auf die Trommel zurückzuführen. Zur Bestimmung des Einflusses des Oberflächenzustandes von Polypropylen, als Werkstoff zur Herstellung von Galvaniktrommeln, auf das Verschleppungsverhalten wurde der Randwinkel unterschiedlich behandelter PP-Proben bestimmt. Es zeigte sich, dass besonders der Rückzugswinkel stark von der Oxydation der Oberfläche (hier z.B. mit Chromschwefelsäure) abhängt. Eine Hydrophobisierung der PP-Oberfläche dürfte einen deutlichen Einfluß auf das Benetzungsverhalten und damit der Verschleppung von Badflüssigkeiten haben.

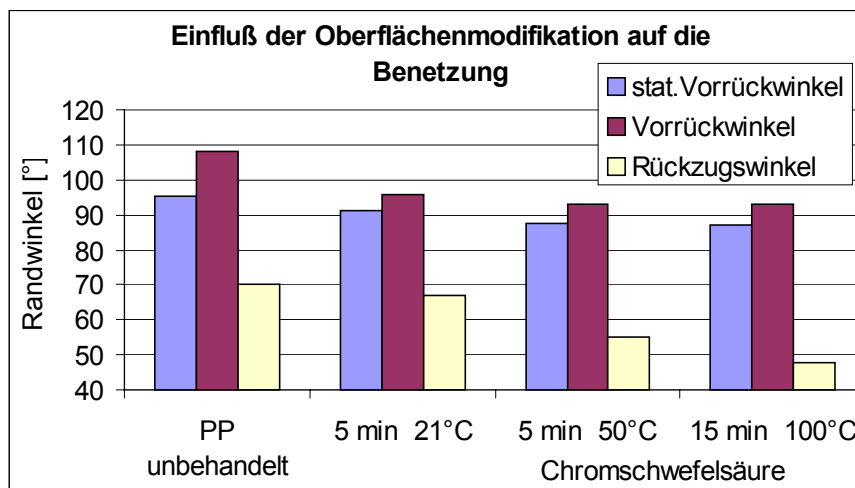


Abb. 2.8a: Einfluß der Oberflächenmodifikation von Polypropylen auf die Benetzung

Die Modifizierung der Polypropylen-Oberfläche durch Beflammen (Oxidation) und Aufbringen eines dünnen Siliconöl-Überzuges brachte an glatten PP-Platten eine deutliche Änderung des Verschleppungsverhaltens. Während das Verschleppungsvolumen bei der unbehandelten Probe bei 0,6 ml lag, stieg es nach Beflammen auf etwa 0,9 ml bzw. fiel nach Hydrophobisieren auf ungefähr 0,35 ml.

Auch optisch war das Ergebnis deutlich zu unterscheiden. Die oxidierte Oberfläche war nach dem Austauschen noch nahezu vollständig benetzt, an der unbehandelten hafteten z.T. große Tropfen und auf der hydrophobisierten hafteten nur noch kleine Tropfen.

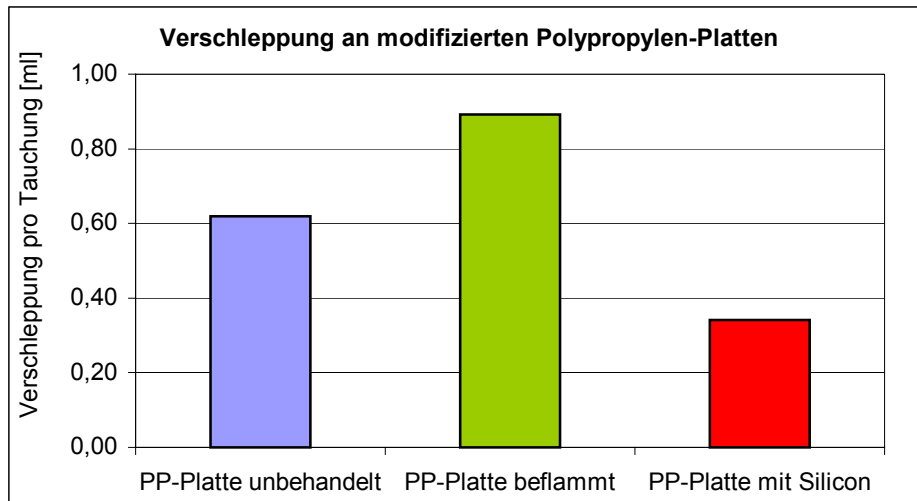


Abb. 2.8b: Einfluß der Oberflächenmodifikation einer Polypropylen-Platte auf die Verschleppung

### Verschleppungsversuche an ausgewählten Modellen

Die Bestimmung des Einflusses der Lochgröße auf die Verschleppung von Flüssigkeiten ( $\text{CuSO}_4$ -Lsg. 25 g/l) wurde neben der Modifikation der Oberfläche an Polypropylen-Platten (13,5 x 13,5 x 1 cm) durchgeführt. Es zeigte sich mit der Vergrößerung des Lochdurchmessers (144 Löcher pro Platte) eine Zunahme der Verschleppung. Die spezifische Verschleppung pro Oberfläche beträgt bei glatter Platte 0,5 l/m<sup>2</sup>, mit abgeschrägter Unterkante (besseres Abtropfen) 0,3 l/m<sup>2</sup>, mit 3 mm-Loch 0,5 l/m<sup>2</sup> und bei 4 ... 9 mm-Loch relativ konstant bei 0,125 l/m<sup>2</sup>.

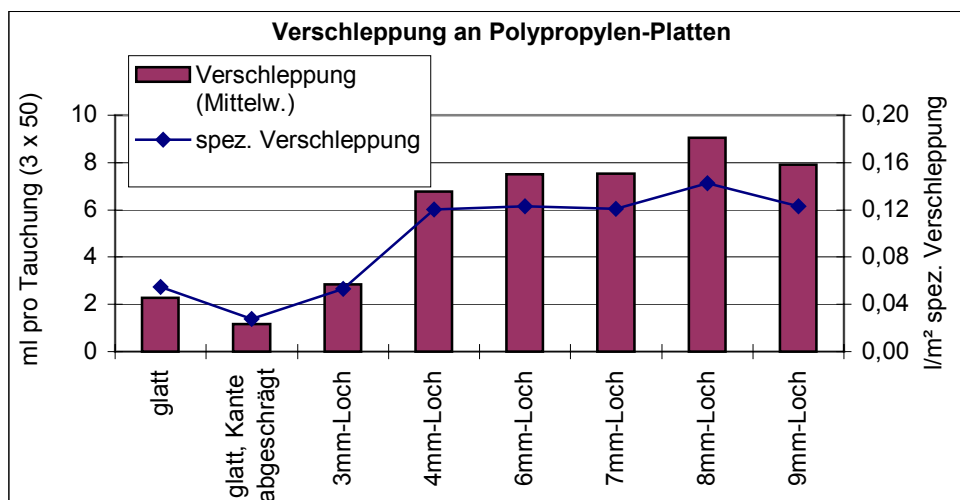


Abb. 2.9: Verschleppung an verschiedenen PP-Platten

Um Aussagen darüber treffen zu können, ob durch mechanische Unterstützung oder Änderung der Trommelperforation eine Verringerung der Ausschleppung denkbar ist, wird der Einfluss des Galvanisiermaterials auf die Verschleppung untersucht.

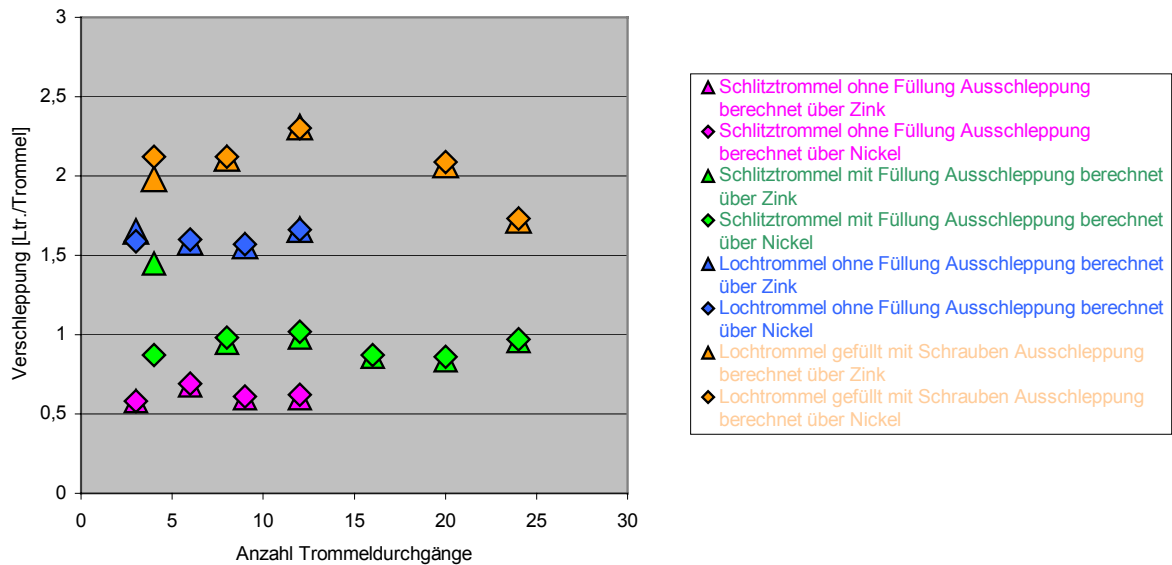


Abb. 2.10 Einfluss des Galvanisiermaterials auf die Ausschleppung

Zu erkennen ist, dass die Lochtrommel mit 1,5 l den größten Anteil der Elektrolyt-ausschleppung ausmacht. Die Schrauben verschleppen nur 0,4 l, die Schlitztrommel ca. 0,6 l. In zwei weiteren Versuchen soll getestet werden, ob durch mechanische Unterstützung eine Minimierung der Ausschleppung möglich ist. An die Trommelhalterung wird ein Vibrator angebracht. In einem zweiten Versuch dreht die Trommel beim Abtropfen eine halbe Umdrehung nach rechts und anschließend eine halbe Umdrehung nach links.

Für die Versuche wird die Lochtrommel eingesetzt. Die Trommel wird nicht gefüllt.

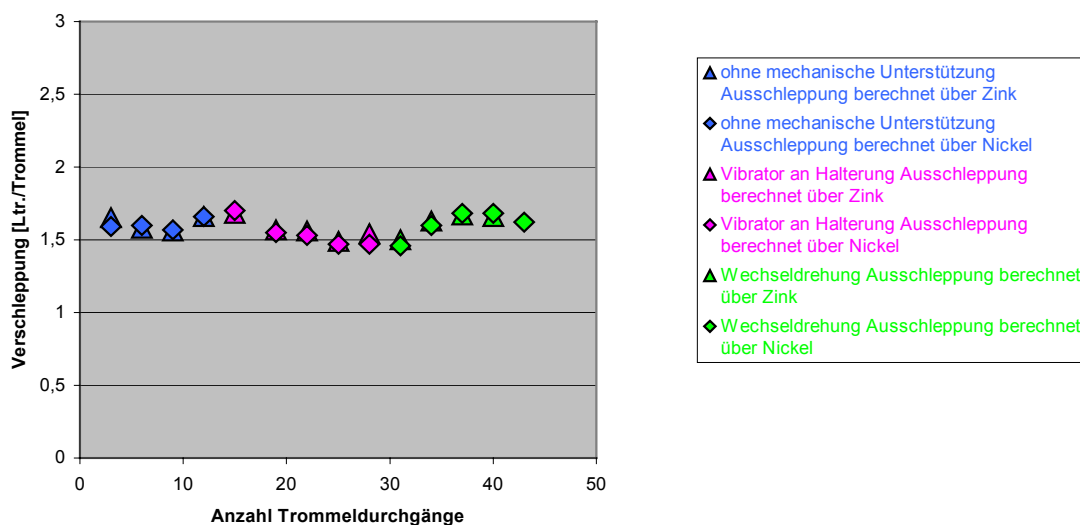


Abb. 2.11 Einfluss mechanischer Bewegungen auf die Ausschleppung

Der Einsatz eines Vibrators bzw. einer Wechseldrehung führt bei nicht gefüllter Trommel zu keiner Verringerung der Elektrolytausschleppung. Die Wiederholung des Versuches mit der Schlitztrommel bestätigt die Ergebnisse. Denkbar ist, dass die Ausschleppung bei stark schöpfenden Teilen durch mechanische Unterstützung verringert werden kann.

### **Inbetriebnahme der Verschleppungsanlage**

Im Februar 2002 wurde die Verschleppungsanlage ‚Galvadräg‘ in Betrieb genommen. Sie besteht als Kernbauteile jeweils aus einer horizontalen und vertikalen Schiene, deren Schrittmotore von einer SPS programmgesteuert werden. Die Anlage simuliert zur Zeit eine 3-stufige Standspüle nach dem Behandlungsbad, ist aber im Aufbau und im Betrieb sehr variabel. Über ein Bedientableau können Geschwindigkeiten, Wege, Haltezeiten u.a. beliebig eingegeben werden. Der Prüfkörper (Platte bzw. Blech mit 13,5 x 13,5 cm, Trommel) wird an einer Halterung an der vertikalen Achse befestigt und taucht nacheinander in Behälter der Größe 15 x 20 x 20 cm (L x B x H) mit etwa 3,8 l Badvolumen ein. Aus der Ausgangskonzentration und dem Konzentrationsverlauf (im allg. Cu) in den Bädern kann das Verschleppungsvolumen berechnet werden.



Abb. 2.12: Verschleppungsanlage mit Behälter und Steuerschrank

### **Versuche zur Verschleppung an PP-Platten**

Eine Untersuchung des Einflusses der Lochform und -größe an Polypropylen-Platten auf die Verschleppungsmenge ergab eine deutliche Steigerung des Volumens mit

der Lochgröße und der Tiefe der Ansenkung. Offensichtlich wird die Flüssigkeit durch die Oberflächenspannung bei dieser Lochgröße zusammengehalten und läuft nicht aus dem Lochinneren aus. Auch Probe-Platten, die 24 h in Wasser gelagert wurden, zeigten im Vergleich zu nicht vorbehandelten eine höhere Verschleppung, was auf eine bessere Benetzung und einen vollständigeren Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche zurückgeführt werden kann. Wie bekannt, wird bei Platten mit engeren Löchern ein schlechteres Spülkriterium als bei solchen mit Ansenkung erzielt.

Probe	Austrag	Standard- Abweichung	spez. Austrag
	[ml]	[ml]	[ml/m <sup>2</sup> OF]
PP glatt	0,63	0,11	16,1
PP glatt, 24h H <sub>2</sub> O	0,69	0,13	17,7
PP 3 mm	2,37	0,30	46,9
PP 4 mm	8,03	1,32	150,0
PP 4 mm, 24h H <sub>2</sub> O	12,46	1,81	232,7
PP 3 + 6 mm Ansenk.	5,94	0,78	121,1
PP 3 + 7 mm Ansenk.	6,55	0,58	133,8
PP 3 + 8 mm Ansenk.	7,86	1,04	160,6
PP 3 + 9 mm Ansenk.	12,23	2,11	248,6
PP 3 + 9 mm A., 24h H <sub>2</sub> O	13,90	2,08	282,7

Probe	Spülkriterium S			Eintrag in		
	Spüle 1	Spüle 2	Spüle 3	Spüle 1 [%]	Spüle 2 [%]	Spüle 3 [%]
PP glatt	124	5.392	16.865	96,88	2,95	0,17
PP glatt, 24h H <sub>2</sub> O	108	30.328	50.400	98,98	0,85	0,17
PP 3 mm	36	275	2.234	87,10	11,49	1,41
PP 4 mm	11	63	250	79,81	15,84	4,35
PP 4 mm, 24h H <sub>2</sub> O	8	32	112	77,14	17,75	5,11
PP 3 + 6 mm Ansenk.	14	112	734	87,57	10,78	1,65
PP 3 + 7 mm Ansenk.	12	111	2.266	89,04	10,31	0,65
PP 3 + 8 mm Ansenk.	10	86	667	87,80	10,82	1,38
PP 3 + 9 mm Ansenk.	6	51	434	87,64	11,01	1,35
PP 3 + 9 mm A., 24h H <sub>2</sub> O	6	45	392	87,54	11,19	1,28

Tab. 2.13: Verschleppung von CuSO<sub>4</sub>-Lsg. an verschiedenen PP-Platten

Ein Vergleich der experimentellen Werte, die mit der Verschleppungsanlage unter Standardbedingungen und von Hand ermittelt wurden, zeigt, daß sich beide in der Größe und Schwankung nicht unterscheiden. Damit können früher durchgeführte Versuche zur Verschleppung weiterhin zur Auswertung benutzt werden. Günstiger ist natürlich die definierte Versuchsdurchführung unter Einhaltung bestimmter Verfahrensparameter mit der Verschleppungsanlage. Alle Versuche wurden mit gleichen Prozeßparametern durchgeführt:

Austauschgeschwindigkeit      200 mm/s  
 Abtropfzeit                              10 s  
 Schütteln                                  800 mm/s auf 6 mm Weg bei 3 x Wiederholung

Durch den Zusatz oberflächenaktiver Substanzen ist bei Polypropylen-Platten mit Loch eine leichte Verringerung der Verschleppung festzustellen. Die beiden einge-

setzten Produkte werden als anionische Tenside in der Galvanotechnik eingesetzt. Das Tensid Ralufon Nape (Fa. Raschig) zeigt in Bezug auf die Verschleppung ein etwas besseres Ergebnis als das Lutensit (Fa. BASF). Außerdem ist beim Ralufon Nape die Oberflächenspannung der wäßrigen Lösung im Bereich um 1g/l nur wenig von der Konzentration abhängig, so daß sich Verdünnungseffekte nur wenig auswirken.

Probe	Austrag	Standard- Abweichung	spez. Austrag
	[ml]	[ml]	[ml/m <sup>2</sup> OF]
PP glatt	0,63	0,11	16,1
PP glatt Lutensit	0,81	0,07	20,9
PP glatt Ralufon Nape	0,92	0,24	23,6
PP 4 mm	8,03	1,32	150,0
PP 4 mm Lutensit	7,69	1,08	143,6
PP 4 mm Ralufon Nape	7,91	1,74	147,7
PP 3 + 9 mm Ansenk. Lutensit	12,23	2,11	248,6
PP 3 + 9 mm Ansenk. Ralufon Nape	12,36	1,68	251,2
	9,08	0,76	184,6

Probe	Spülkriterium S			Eintrag		
	Spüle 1	Spüle 2	Spüle 3	Spüle 1 [%]	Spüle 2 [%]	Spüle 3 [%]
PP glatt	124	5.392	16.865	96,88	2,95	0,17
PP glatt Lutensit	98	2.111	49.453	94,55	5,30	0,14
PP glatt Ralufon Nape	86	3.101	34.601	96,28	3,45	0,27
PP 4 mm	11	63	250	79,81	15,84	4,35
PP 4 mm Lutensit	12	67	266	80,94	15,10	3,96
PP 4 mm Ralufon Nape	11	60	240	81,09	15,07	3,84
PP 3 + 9 mm Ansenk. Lutensit	6	51	434	87,64	11,01	1,35
PP 3 + 9 mm Ansenk. Ralufon Nape	6	53	577	88,23	7,08	0,99
	10	96	3.267	88,68	9,81	1,51

Tab. 2.14: Verschleppung von CuSO<sub>4</sub>-Lsg. mit und ohne Tensid an verschiedenen PP-Platten

### Versuche zur Verschleppung an PP-Minitrommeln

Es wurde untersucht, welchen Einfluß die Tensidzugabe und das Abschütteln auf Polypropylen-Minitrommeln (L 100 x Ø 60 mm) unterschiedlicher Maschenweite von 0,2, 0,5 und 0,6 mm (Galvamin, Fa. Tscherswitschke) haben. Die Auswertung der Meßergebnisse zeigte, daß ein Tensidzusatz (1 g/l Ralufon Nape) in das CuSO<sub>4</sub>-Bad die Verschleppung im Mittel um 21,4% verringert. Durch das Abschütteln der Trommeln wird die Verschleppung um durchschnittlich 10,2% vermindert, während die Maschenweite des Trommelgewebes nur zu 2,4% von weit zu eng an der Verminderung Anteil hat.

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Trommelmaschen - weit - mittel - eng	x			x			x		x			
CuSO <sub>4</sub> -Lösung - ohne Tensid - mit Tensid	x	x	x	x	x	x						
Programm - ohne Schütteln - mit Schütteln	x	x	x									
Verschleppung Mittel [ml]	<b>0,47</b>	<b>0,41</b>	<b>0,40</b>	<b>0,42</b>	<b>0,36</b>	<b>0,37</b>	<b>0,30</b>	<b>0,33</b>	<b>0,34</b>	<b>0,33</b>	<b>0,32</b>	<b>0,28</b>

Tab. 2.15: Verschleppung von CuSO<sub>4</sub>-Lsg. mit und ohne Tensid an PP-Minitrommeln

### Programm zur Ermittlung der Abhängigkeit des Verschleppungsvolumens

In einem umfangreichen Untersuchungsprogramm im Rahmen einer Diplomarbeit wird mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung das komplexe Zusammenspiel der Einflußgrößen auf die Verschleppung untersucht. Dazu werden physikalische Größen der Flüssigkeit (Oberflächenspannung, Viskosität), des Festkörpers (Oberflächenzustand, Geometrie und Lage) sowie Prozeßparameter (Auszugsgeschwindigkeit, Haltezeit) unter Beachtung des in der Galvanotechnik üblichen Wertebereiches variiert. Das Ziel ist die Formulierung eines mathematischen Zusammenhanges zwischen den Einflußgrößen und Aussagen zum Einfluß der Parameter auf das Verschleppungsvolumen.

Es zeigt sich, daß der Parametereinfluß stark von der Geometrie der Versuchsobjekte (PP-Platten mit und ohne Löcher analog der Galvanik-Trommeln) abhängt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Parameter	Verringerung der Verschleppung an	
	Platten ohne Loch	Platten mit Loch
Oberflächenspannung ca. 72; 52; 50 mN/m	Verringerung	kein Einfluß
dyn. Viskosität ca. 1; 2; 4 mPas	Verringerung	kein Einfluß
Oberflächenrauigkeit glatt; rau	Verringerung	kein Einfluß
vertikaler Winkel 0; 10; 22°	Verringerung	Verringerung
Auszugsgeschwindigkeit 50; 200; 350 mm/s	Verringerung	kein Einfluß
Abtropfzeit 5; 10; 20; 30 s	Erhöhung	kein Einfluß

Tab. 2.16: Einfluß der Versuchsparameter auf die Verschleppung an PP-Platten mit und ohne Loch

### 3. Die physikalische Beeinflussung des Wassers

#### Versuchsaufbau und Durchführung

Die oben aufgeführten Untersuchungen zur Bestimmung des Verschleppungsvolumens ohne physikalische Behandlung wurden als Datenbasis für die folgenden Versuche zur magnetischen Prozeßwasserbehandlung genutzt. Dazu wurde die in Abb. 3.1 dargestellte Versuchsanordnung genutzt.

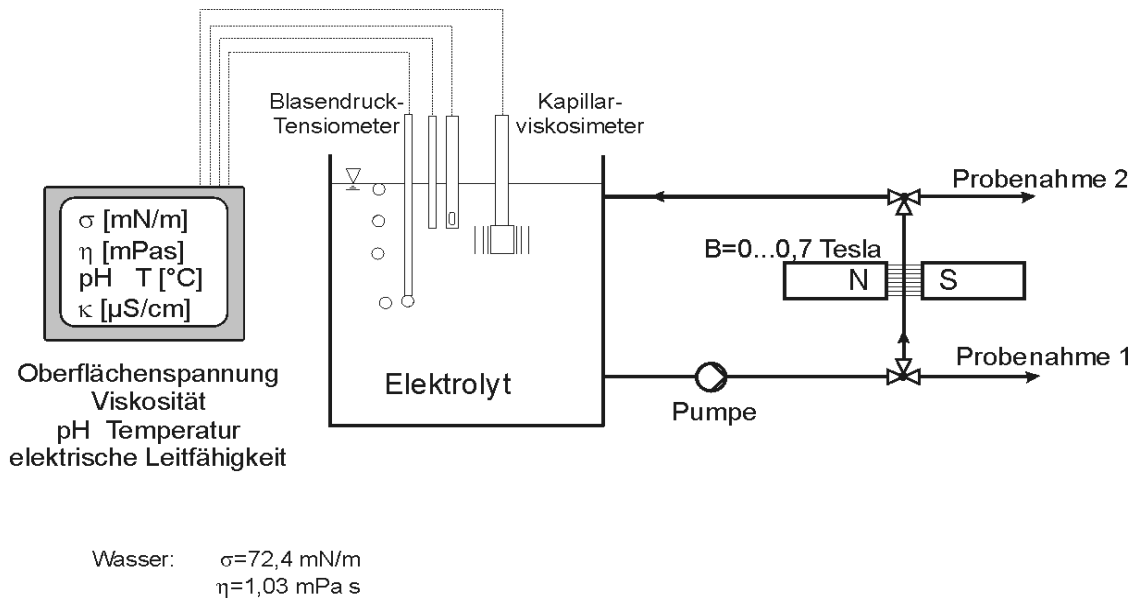


Abb. 3.1 Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung zur Untersuchung des Einflusses von Magnetfeldern auf physikalische Eigenschaften von Prozeßlösungen

Die Prozeßlösung wurde für 60 min im Kreislauf zirkuliert und durchströmte Magneten mit einer Feldstärke von 0,2; 0,28 und 0,4 T. Es wurde kontinuierlich die Oberflächenspannung, die Viskosität, die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert gemessen. In Abb. TV1-4 und TV1-5 sind die zeitlichen Verläufe der Viskosität und der Oberflächenspannung für die untersuchten Elektrolyte dargestellt.

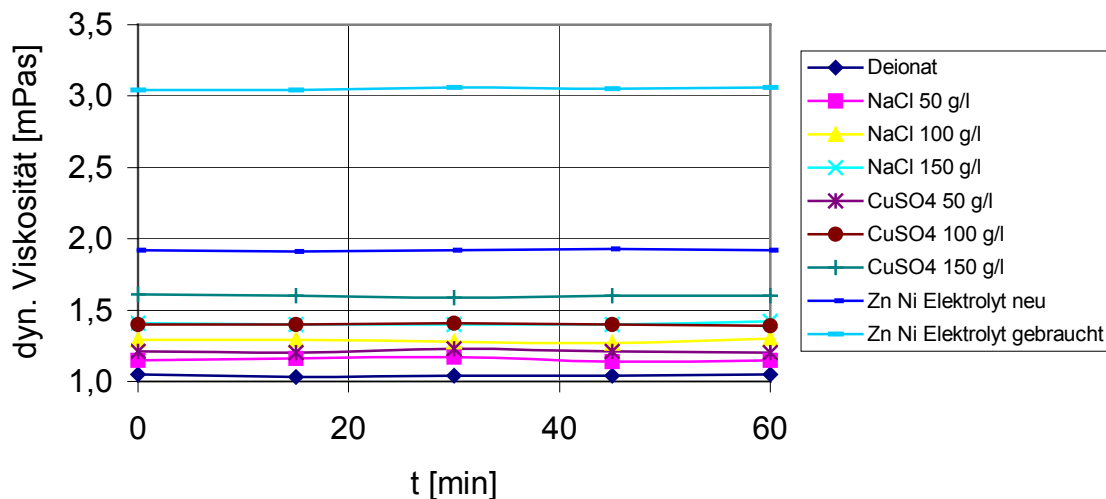


Abb. 3.2 Zeitlicher Verlauf der Viskosität während der Magnetbehandlung



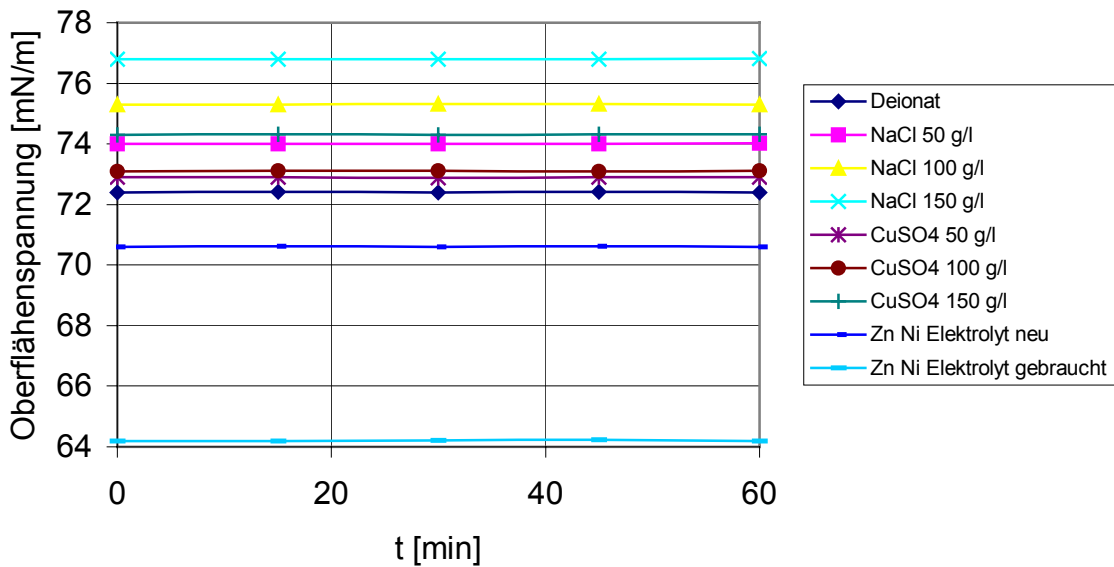


Abb. 3.3 Zeitlicher Verlauf der Oberflächenbehandlung während der Magnetbehandlung

An den zeitlichen Verläufen ist deutlich erkennbar, daß die magnetische Behandlung der Prozeßlösungen nicht zu einer Änderung der Viskosität und Oberflächenspannung führte. In weiteren Versuchen wurde die Verschleppung von nicht behandelten und magnetisch vorbehandelten Prozeßwasser untersucht.

Als Träger für die zu verschleppenden Prozeßlösungen wurden Bleche mit gleichen Abmessungen aus Kupfer, verkupferten Stahl und Edelstahl genutzt. Des weiteren wurde eine Versuchsreihe ohne und mit Abtropfen von 5 s durchgeführt. Die ermittelten Verschleppungswerte sind in Abb. 3.4 dargestellt.

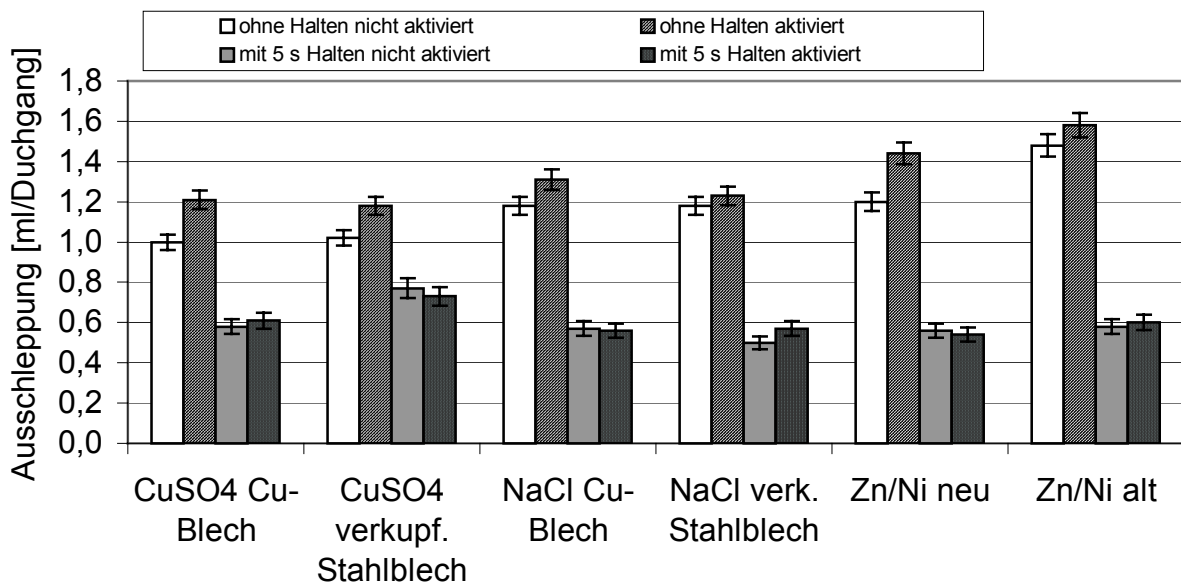
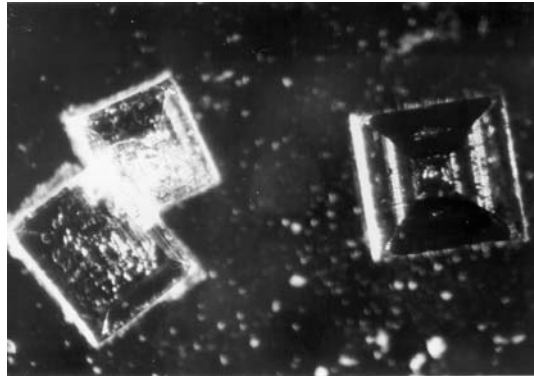


Abb. 3.4 Ausschleppung mit und ohne magnetischer Behandlung bei 0 und 5 s Haltezeit zum Abtropfen

Es zeigt sich, daß bei den meisten Versuchen ohne Halten durch die magnetische Behandlung sich die Ausschleppung geringfügig erhöhte. Bei den Versuchen mit Abtropfzeit von 5 s konnte jedoch keine signifikante Änderung der Verschleppung durch die magnetische Behandlung festgestellt werden.

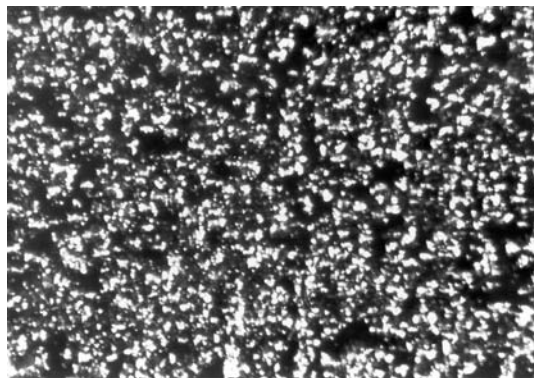
Zur weiteren Dokumentation wurden das mikroskopische Bild (Abb. 3.8) der kristallisierten Elektrolyte herangezogen.



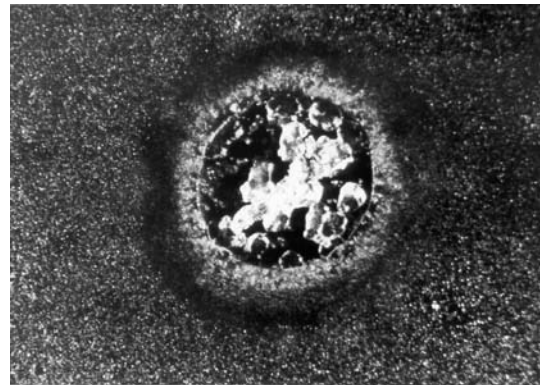
a) NaCl



b) CuSO4



d) Zn-Ni-Elektrolyt neu



d) Zn-Ni-Elektrolyt alt

Abb. 3.5 Mikroskopisches Bild der Kristallisationsform der untersuchten Elektrolyte (1000-fache Vergrößerung)

Die mikroskopischen Bilder dienen zunächst als Datenbasis für weitere Untersuchungen. Unterschiede der Kristallisationsformen zwischen unbehandelter und magnetisch behandelter Prozeßlösung konnten nicht festgestellt werden.

Zusammenfassend zeigte sich, daß die magnetische Behandlung der Prozeßlösungen nicht die gewünschten Eigenschaftsänderungen hervorgerufen hat. Die Ergebnisse der Verschleppungsversuche ohne Halten zeigten sogar einen geringen Anstieg der Verschleppung. Dieser Anstieg ließ sich nicht bei den Versuchen beobachten, in denen eine Abtropfzeit von 5 s eingestellt wurde. Dieser Effekt sollte später näher untersucht werden.

### Bestimmung der Ausschleppung an Füllgütern

Im Berichtszeitraum wurde die Ausschleppung nicht vorbehandelter und magnetisch vorbehandelter Prozeßlösung sowie die Einschleppung von nicht vorbehandeltem Wasser und magnetisch vorbehandeltem Wasser beim Galvanisieren an Gestellen und Trommeln bestimmt. Die Bestimmung der Ausschleppung erfolgte an der Prozeßstufe „Zink Nickel“, die Bestimmung der Einschleppung an der Prozeßstufe „Beizen“.

Da sowohl in Gestell- als auch in Trommelautomaten ständig die zu beschichtenden Teile wechseln, ergab sich die Notwendigkeit, zwischen Laborversuche und die großtechnische Umsetzung einen Zwischenschritt einzuschalten, um sicherzustellen, daß für die Ein- und Ausschleppungsversuche langfristig die gleichen Werkstücke zur Verfügung stehen. Ein wesentlicher Bestandteil der Arbeiten lag deshalb in der Planung und dem Aufbau einer Versuchsanlage. Diese Anlage enthält alle in der Galvanotechnik üblichen Verfahrensschritte. In der Anlage können sowohl Trommelteile als auch Gestellteile beschichtet werden.

Durch magnetische Behandlung der Prozeßlösung wurde eine einmalige Minderung der Elektrolytausschleppung ermittelt. Zu klären ist, ob die Minderung der Ausschleppung der magnetischen Aktivierung zuzuschreiben ist, oder ob durch „Altern“ des Elektrolyten eine Änderung der chemischen Zusammensetzung und somit auch eine Änderung der physikalischen Eigenschaften stattfindet.

Eine Minderung der Einschleppung durch magnetische Aktivierung des Spülwassers konnte nicht festgestellt werden.

Die Bestimmung der Elektrolytausschleppung erfolgte an einer Versuchsanlage bei der Fa. Assmus an der Prozeßstufe „Zink Nickel“. Im Rahmen der ersten Versuche werden 20 – 50 Warenträger (Trommel und Gestell) durch die Anlage gefahren. Dabei wird die Trommelart und das zu galvanisierende Material variiert. Durch Luft-einblasung soll die Durchmischung in der Standspüle verbessert werden, damit keine Verfälschung der Ergebnisse durch ungenügenden Stoffaustausch erfolgen kann. Von entscheidender Bedeutung bei der Ermittlung der Elektrolytausschleppung ist die Abtropfzeit über dem Prozeß- und dem Spülbad, sowie die Verweilzeit der Warenträger im Spülbad. Für die Versuche wurde eine Abtropfzeit von 10 Sekunden bei Trommeldrehung und eine Verweilzeit im Spülbad von 7 Sekunden gewählt. Mit der unbehandelten Prozeßlösung wurden insgesamt 6 Versuche gefahren. Für die ersten beiden Versuche wurde die Elektrolytausschleppung über die Parameter Zink, Nickel, Natrium, Sulfat und TOC ermittelt. Für die nachfolgenden Versuche beschränkt sich die Auswertung auf die Parameter Zink, Nickel und Natrium.

Für die Ermittlung der Elektrolytausschleppung mit magnetisch behandelter Lösung wurde der Elektrolyt mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 900 l/h für drei Stunden über einen Permanentmagneten der Firma Permatrade gepumpt. Der Magnet wurde der Firma Assmus von der TU Bergakademie Freiberg zur Verfügung gestellt. Die Ermittlung der Elektrolytausschleppung mit behandelter Prozeßlösung erfolgte nicht im direkten Anschluß an die Versuche mit unbehandelter Lösung, da der Magnet erst zu einem späteren Zeitpunkt zur Verfügung gestellt werden konnte.

Die Bestimmung der Einschleppung erfolgte an der Prozeßstufe „Beizen“. Die Spüle vor der Beize wurde mit NaCl versetzt und es wird der Natriumgehalt in der Beize ermittelt. Um die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Spülwassers nicht zu sehr zu verändern, wurde gerade soviel NaCl zugesetzt, um Natrium analytisch gesichert in der Beize nachweisen zu können. Der Versuch wurde nicht an der Prozeßstufe „Zink Nickel“ durchgeführt, da die zuzusetzende Menge an NaCl aus analytischen Gründen erheblich höher sein müßte.

Bei Trommelanlagen werden die Beizen zudem häufig verworfen bzw. ergänzt, da sie aufgrund der hohen Einschleppung zu sehr verdünnt werden.

Warenträger	Mittelwert der Elektrolyt- ausschleppung [l/Warenträger]
Gestell	0,25 ± 0,02
Gestell, Abtropfzeit 30 sec.	0,19 ± 0,01
Lochtrommel, Hülsen	2,71 ± 0,09
Lochtrommel, Schrauben	2,52 ± 0,07
Schlitztrommel, Hülsen	0,92 ± 0,02
Schlitztrommel, Schrauben	0,69 ± 0,01
Schlitztrommel, Schrauben (Spüle bei Raumtemperatur)	0,75 ± 0,01
Lochtrommel, Schrauben Wiederholung	1,94 ± 0,06

Tab. 3.6 Ergebnisse der Ausschleppungsversuche mit unbehandelter Prozeßlösung

Für die Lochtrommel ergeben sich gegenüber der Schlitztrommel erhöhte Ausschleppungsvolumina. Dies liegt an dem schlechten Abtropfverhalten der Trommel. Für sehr kleine Teile muß sie jedoch benutzt werden. Bei der Lochtrommel hat das zu galvanisierende Stückgut einen untergeordneten Einfluß auf die Ausschleppung. Bei der Schlitztrommel verschleppen die Hülsen 30 % mehr Elektrolyt als die Schrauben. Ein weiterer Einfluß ist die Temperatur der Standspüle. Da die Spülwirkung im warmen Wasser besser ist, wird eine höhere Verschleppung „vorgetäuscht“.

Durch Erhöhen der Abtropfzeit von 10 auf 30 Sekunden über dem Prozeßbad wurde die Ausschleppung bei Gestellware um 25 % minimiert.

Warenträger	Mittelwert der Elektrolyt- ausschleppung [l/Warenträger]
Lochtrommel, Schrauben	1,81 ± 0,04
Lochtrommel, Schrauben (Wiederholung)	1,89 ± 0,13

Tab. 3.7 Ergebnisse der Ausschleppungsversuche mit magnetisch behandelter Prozeßlösung

Der erste Versuch mit magnetisch behandelter Prozeßlösung zeigte eine Minimierung der Ausschleppung gegenüber unbehandelter Prozeßlösung von 28 %. Da es sich hier um eine doch erhebliche Minimierung der Ausschleppung handelt, wurde der Versuch 3 Tage später wiederholt. Zuvor wurde nochmals die Ausschleppung mit unbehandelter Prozeßlösung ermittelt. Die Wiederholung des Versuches zeigte keine Minimierung der Ausschleppung durch magnetische Behandlung. Allerdings wurde diesmal für die Ausschleppung mit unbehandelter Prozeßlösung 1,94 l/Warenträger statt wie zuvor 2,52 l/WT ermittelt. Hierfür sind zwei Erklärungen möglich.

Die magnetische Behandlung hat einmalig gewirkt und der erzielte Effekt hält über mehrere Tage an, oder durch Zugaben organischer Zusätze ist der Elektrolyt nicht mehr mit dem vor 2 Monaten zu vergleichen. Hierfür würde der diesmal etwas höhere TOC-, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- und Nickel-Gehalt sprechen (TOC 16 g/l zuvor 14 g/l, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 30 – 50 g/l zuvor 13 – 15 g/l, Nickel 1,7 g/l zuvor 1,4 g/l).

Warenträger	Spülwassereinschleppung [l/Warenträger]
Gestell	0,25 ± 0,04
Lochtrommel, Schrauben	2,54 ± 0,02
Schlitztrommel, Schrauben	0,79 ± 0,02
Lochtrommel, Schrauben (Wiederholung)	2,59 ± 0,12

Tab. 3.8: Ergebnisse der Einschleppungsversuche mit unbehandeltem Spülwasser

Bei der Schlitztrommel wurde für die Einschleppung ein etwas höherer Wert als für die Ausschleppung ermittelt. Anhand der ermittelten Werte kann jedoch festgehalten werden, daß die Elektrolytausschleppung der Einschleppung entspricht. Auch bleibt festzuhalten, daß eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche vorliegt, da die Wiederholung eines Versuches identische Werte ergab.

Warenträger	Spülwassereinschleppung [l/Warenträger]
Lochtrommel Schrauben	2,65 ± 0,42

Tab. 3.9: Ergebnisse der Einschleppungsversuche mit magnetisch behandeltem Spülwasser

Da bei dem Versuch mit magnetisch vorbehandeltem Spülwasser keine Änderung der Einschleppung festzustellen war, wurden zunächst keine weiteren Versuche durchgeführt.

Durch magnetische Behandlung der Prozeßlösung wurde eine einmalige Minderung der Elektrolytausschleppung ermittelt. Die Versuche mit unbehandelter und behandelter Prozeßlösung sollten wiederholt werden, um eine eindeutige Aussage darüber treffen zu können, ob die Minderung der Ausschleppung der physikalischen Aktivierung der Prozeßlösung zuzuordnen ist. Da das „Altern“ des Elektrolyten dazu führen kann, daß der Elektrolyt einerseits schlechter abtropft und andererseits bei identischer Spülzeit auch schlechter abgespült wird, sollte die Versuchsanordnung für die Ausschleppungsversuche dahingehend geändert werden, daß das tatsächlich ausgeschleppte Volumen an Elektrolyt erfaßt wird. Dies ist nur dann gegeben, wenn mit einer Mehrfachspüle gearbeitet wird. Bei der bisherigen Anordnung wird davon ausgegangen, daß in der ersten Spüle sämtlicher Elektrolyt abgespült wird. Dies wird in der Regel nicht der Fall sein.

Eine Minderung der Einschleppung durch magnetische Aktivierung des Spülwassers konnte nicht festgestellt werden. Weitere Untersuchungen sollten Aufschluß darüber geben, ob eine Minderung der Ein- bzw. Ausschleppung wäßriger Lösungen durch magnetische Aktivierung abhängig von Art und Konzentration der gelösten Stoffe ist.

### Physikalische Behandlung an Spülwasser und Elektrolyten Fa.Goema

Um eine erhebliche Minimierung des Chemikalien- und Wasserverbrauchs in der Oberflächentechnik zu erzielen sollte bei der Fa. Goema geprüft werden, ob durch eine

- mechanische,
- magnetische oder
- elektrischen

Behandlung die Oberflächenspannung oder die Viskosität der Medien so verändert werden kann, daß eine erheblich reduzierte Ein- oder Ausschleppung von Wasser oder Chemikalien stattfindet.

Bei den geprüften mechanischen oder magnetischen Behandlungen von vollentsalztem Wasser, Leitungswasser oder Prozeßlösungen zeigte sich keine Veränderung der Oberflächenspannung oder der Viskosität. Dies kann entweder bedeuten, daß durch die Prüfparameter Oberflächenspannung und Viskosität eine physikalische Veränderung der Medien nicht beobachtet werden kann, oder daß es keinen Effekt gibt. Durch die Ein- und Ausschleppungsversuche der Kooperationspartner wird diese Frage geklärt.

Die Veränderung der Oberflächenspannung bei den Langzeitbeobachtungsversuchen durch die GOEMA ELYSE D1 ist vermutlich auf das langsame Absetzen oder Zusammenballen der gebildeten Calciumcarbonat- Kristalle zurückzuführen. In weiteren Versuchsreihen soll dies bestätigen oder widerlegen werden.

#### a) Versuchsdurchführung

Gemäß dem Arbeitsplan sollten die Effekte bei physikalisch realisierbaren Vorbehandlungen von Wasser und ausgewählten Prozeßlösungen ermittelt werden. Für die Ermittlung dieser Effekte wurden

- mechanische,
- magnetische und
- elektrische

Behandlungsverfahren geprüft. Hierbei gibt es verschiedene Aspekte, die betrachtet werden müssen, um eine Minimierung des Chemikalien- und Wasserverbrauchs zu erzielen:

- Verringerung der Einschleppung von Wasser in die Prozeßlösung
- Minimierung der Ausschleppung aus der Prozeßlösung und
- Verbesserung der Spülwirkung nach dem Prozeß.

Damit das erreicht wird, müßte die Oberflächenspannung und/oder die Viskosität durch die Vorbehandlung verringert werden, um eine bessere Benetzung und ein besseres Abtropfverhalten zu erzielen.

Für die Prüfung der Vorbehandlungsmöglichkeiten standen Anlagen und Messeinrichtungen in drei verschiedenen Größen zur Verfügung:

- In Anlage Typ 1 wurden 100-200 l Lösung aus einem Vorlagebehälter mit 0,5-2 m<sup>3</sup>/h zwischen 1-24 h über die Vorbehandlungseinrichtung im Kreis gefahren.
- In Anlage Typ 2 wurden 10 l Lösung aus einem Vorlagebehälter mit 100 und 500 l/h zwischen 1-17 h über die Vorbehandlungseinrichtung im Kreis gefahren.
- Bei Versuchen des Typs 3 (Langzeitbeobachtung) wurde 1-2 Liter der Lösung 15-60 min vorbehandelt, aus der Anlage entnommen und über 24 h analytisch beobachtet.

Es wurde mit jeder Behandlungseinrichtung Leitungswasser, vollentsalztes Wasser, Zn/Ni-Elektrolyt und ein saurer Zink-Elektrolyt behandelt.

Zur analytischen Überwachung des Versuchsverlaufes wurden in bestimmten Zeitabständen von aus der Anlage entnommen Proben die Oberflächenspannung, die Temperatur und die kinematische Viskosität ermittelt. Teilweise wurde online pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Redoxpotential gemessen. Alle Untersuchungen erfolgten, soweit möglich nach DIN bei genau definierten Temperaturen.

b) Überprüfung der Auswirkung mechanischer Vorbehandlung von Wasser und Prozeßlösungen.

Zur mechanischen Behandlung von Flüssigkeiten standen zwei verschiedene Ultraschallgeräte zur Verfügung. Es wurde jeweils ein Versuch mit Leitungswasser, vollentsalztem Wasser, Zn/Ni-Elektrolyt und einem sauren Zink-Elektrolyt durchgeführt. Bei keinem der Versuche konnte eine Veränderung der Oberflächenspannung oder der Viskosität festgestellt werden.

c) Überprüfung der Auswirkung magnetischer Vorbehandlung von Wasser und Prozeßlösungen.

Zur magnetischen Behandlung standen zwei verschiedene Systeme zur Verfügung. Bei den beiden permanentmagnetisch arbeitenden Systemen Permasolvent PT-20 E und Bewatron konnte in dem o.a. Berichtszeitraum keine Veränderung der Oberflächenspannung oder der Viskosität ermittelt werden.

d) Überprüfung der Auswirkung elektrischer Vorbehandlung von Wasser und Prozeßlösungen.

Für die Überprüfung der Auswirkung der elektrischen Behandlung stehen drei unterschiedliche Geräte zur Verfügung. Zwei davon sind bereits Gegenstand dieses Berichtes. Ein weiteres Verfahren soll noch geprüft werden.

Die erste Anlage besteht aus einer dreidimensionalen Elektrode, an der es bei der Trinkwasseraufbereitung zu einer lokalen Verschiebung des Kalk- Kohlensäure-Gleichgewichtes kommt. Auch hier wurde im bisherigen Berichtszeitraum keine Veränderungen der gemessenen Parameter ermittelt.

Auch bei Verwendung der 2. Anlage, der GOEMA- Laborzelle ELYSE D1, mit mischoxidbeschichteten Platinelektroden oder diamantbeschichteten Elektroden ergab sich keine Veränderung der Oberflächenspannung und der Viskosität, aber eine Veränderung des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund einer sichtbaren Ausfällung auf der Kathode.

e) Ermittlung von Langzeiteffekten nach einmaliger mechanischer, magnetischer oder elektrischer Behandlung.

Dazu wurde eine bestimmte Menge an Wasser bzw. Prozeßlösung behandelt und dann innerhalb von 22 h die Veränderung der Oberflächenspannung und der Viskosität beobachtet. Die mechanischen und die magnetischen Vorbehandlungsversuche zeigen mit und ohne Behandlung denselben Verlauf.

Lediglich die elektrische Behandlung in der GOEMA-ELYSE D1 zeigte eine Verringerung der Oberflächenspannung. Bisher ist noch ungeklärt ob dies reproduzierbar ist, und ob dieser Effekt für die Spültechnik geeignet wäre. Hier scheint ein Ansatz für weitergehende Versuche.

Die Untersuchungen bei der Fa. Goema zur Minimierung des Chemikalien- und Wasserverbrauchs durch Vorbehandlung von Wasser und/oder Prozesslösungen mit mechanischen, magnetischen oder elektrischen Behandlungsverfahren wurden abgeschlossen. Mit den verwendeten Untersuchungsmethoden ließ sich bei keinem der angewandten Verfahren und Medien analytisch eine Veränderung der Oberflächenspannung und/oder der Viskosität nachweisen. Durch die Ein- und Ausschleppungsversuche der Kooperationspartner wird die Wirkungsweise dieser Verfahren in der Praxis geklärt.

Zusätzlich zu den bereits durchgeführten Versuchen, die Oberflächenspannung und die Viskosität von Wasser und Prozesslösungen durch magnetische oder elektrische

Vorbehandlung zu verringern, wurden noch anders aufgebaute Geräte auf ihre Wirkungsweise geprüft.

a) Weitere Versuche zur Überprüfung der Auswirkung magnetischer Vorbehandlung von Wasser

Auch mit umgekehrt gepolten Permanentmagneten und mit Magneten mit unterschiedlich angeordneten Magnetringen wurde bei Verwendung von Stadtwasser mit einer Härte von 15 und 33°dH keine Veränderung der Oberflächenspannung und der Viskosität gemessen.

b) Fortsetzung der Überprüfung der Auswirkung elektrischer Vorbehandlung von Wasser und Prozesslösungen

In dem elektrischen Vorbehandlungsgerät GOEMA Elyse D1 wurde in ersten Versuchen eine Verringerung der Oberflächenspannung von Stadtwasser nach einer 1-stündigen Behandlung gemessen. Dieses Ergebnis war nicht reproduzierbar. Allerdings wurde eine Verringerung des Calciumgehaltes durch die Behandlung festgestellt. Bei der Prüfung eines weiteren elektrisch arbeitenden Verfahrens, das im wasserführenden Teil mit Hochspannungen bis zu 1000 V arbeitet, konnte keine physikalische Veränderung des Wassers oder der Prozesslösungen ermittelt werden.

### **Physikalische Behandlung an Spülwasser und Elektrolyten Fa. Kunz**

Bei der Fa. Kunz wurden folgende Versuche zur Ermittlung des Einflusses physikalischer Behandlungen durchgeführt.

a) Ein- und Ausschleppung

- Ausschleppungsversuche

Die Ausschleppungsversuche wurden sowohl mit Gestellen (Warenträger mit 16 Teilen), als auch mit Trommeln (Inhalt 1,25 kg Schrauben) durchgeführt. Die Warenträger wurden 10 s in das ZnNi-Bad eingetaucht mit 10 s Überbezeit, anschließend wurde 10 s in der Spüle getaucht, ebenfalls mit 10 s Überbezeit.

Nach drei Durchgängen mit der Trommel bzw. fünf Durchgängen mit dem Gestell wurde Proben gezogen. Die Analyseergebnisse wurden zur Berechnung des Ausschleppungsvolumens herangezogen. Die Badvolumen von ZnNi-Bad und Spüle betragen jeweils 50 Liter.

Die Elektrolyte wurden 20 Stunden mit Ultraschall Bandelin Sonorex T135 oder Permanentmagnet Permasolvent PT-S20E behandelt, bevor die Versuche durchgeführt wurden. Die Pumpleistung beim Permanentmagneten betrug 250 l/h.

Badbedingungen:

V 1.1 ZnNi Trommel, unbehandelt

Ausgangslösung: 8,44 g/l Zink 1,11 g/l Nickel 137,6 g/l NaOH

V 1.2 ZnNi Trommel, Magnetbehandlung

Ausgangslösung: 8,42 g/l Zink 1,10 g/l Nickel 137,6g/l NaOH

V 1.3 ZnNi Trommel, Ultraschallbehandlung

Ausgangslösung: 8,40 g/l Zink 1,07 g/l Nickel 137,6g/l NaOH

V 2.1 ZnNi Gestell, unbehandelt

Ausgangslösung: 8,43 g/l Zink 1,10 g/l Nickel 137,6g/l NaOH

V 2.2 ZnNi Gestell, Magnetbehandlung



V 2,3	ZnNi Gestell, Ultraschallbehandlung	Ausgangslösung: 8,42 g/l Zink 1,09 g/l Nickel	137,6g/l NaOH
V 3.1	Sauer Zink Gestell, unbehandelt	Ausgangslösung: 8,41 g/l Zink 1,08 g/l Nickel	137,6g/l NaOH
V 3.2	Sauer Zink Gestell, Magnetbehandlung	Ausgangslösung: 33,7 g/l Zink	
V 3.3	Sauer Zink Gestell, Ultraschallbehandlung	Ausgangslösung: 33,7 g/l Zink	

Berechnung des Volumen  $V_V$  der Ausschleppung

$$V_V [ \text{ml} ] = \frac{X_{\beta_1} [ \text{mg/l} ] * V [ \text{l} ]}{n * X_{\beta_2} [ \text{g/l} ]}$$

$X_{\beta_1}$	=	Mittelwert der Zinkmassenkonzentration in der Spüle
$n$	=	Anzahl durchgefahrener Trommeln bzw. Gestelle
$V$	=	Volumen der Spüle
$X_{\beta_2}$	=	Zinkmassenkonzentration im Zink-Nickel Bad

Verdünnungsfehler: Verdünnung des Elektrolyten durch eingetragenes Spülwasser mit Gestell oder Trommel wurde nicht berücksichtigt

Ausschleppungsergebnisse

V 1.1 =	49,8 ml pro Trommel
V 1.2 =	47,5 ml pro Trommel
V 1.3 =	42,5 ml pro Trommel
V 2.1 =	19,5 ml pro Gestell
V 2.2 =	20,2 ml pro Gestell
V 2.3 =	19,7 ml pro Gestell
V 3.1 =	14,7 ml pro Gestell
V 3.2 =	13,2 ml pro Gestell
V 3.3 =	11,3 ml pro Gestell

Bei der Ausschleppung vom Zink-Nickel-Bad mit der Trommel unterscheidet sich die durchschnittlich verschleppte Zinkkonzentration von unbehandeltem und mit Permanentmagnet behandeltem Elektrolyt kaum. Einzig bei der mit Ultraschall behandelten Lösung ist eine deutlich verminderte Verschleppung erkennbar.

Dies kann allerdings nicht auf die Wirkung durch die Ultraschallbehandlung zurückgeführt werden, sondern es muß mit dem enormen Temperaturanstieg,  $> 8^\circ\text{C}$  erklärt werden, der durch die mechanische Vorbehandlung entstanden ist.

Bei der Ausschleppung mit dem Gestell aus dem ZnNi-Bad sind die Differenzen der verschleppten Zinkkonzentrationen so gering, daß durch keine der Vorbehandlungen eine Verbesserung aufgetreten ist. Wenn auch hier der enorme Temperaturanstieg berücksichtigt wird, der durch den Ultraschall auftritt, dann ist das ausgeschleppte Volumen sogar noch viel größer.

Im sauren Zinkbad verhalten sich die ermittelten Werte ähnlich. Auch hier ist das Volumen der Ausschleppung bei Ultraschallbehandlung geringer, dafür ist aber ein Temperaturunterschied von  $> 10^{\circ}\text{C}$  vorhanden.

Um den genauen Einfluß der Temperatur auf die Verschleppung zu ermitteln, sollte noch mal ein unbehandelter Elektrolyt bei gleicher Temperatur untersucht werden.

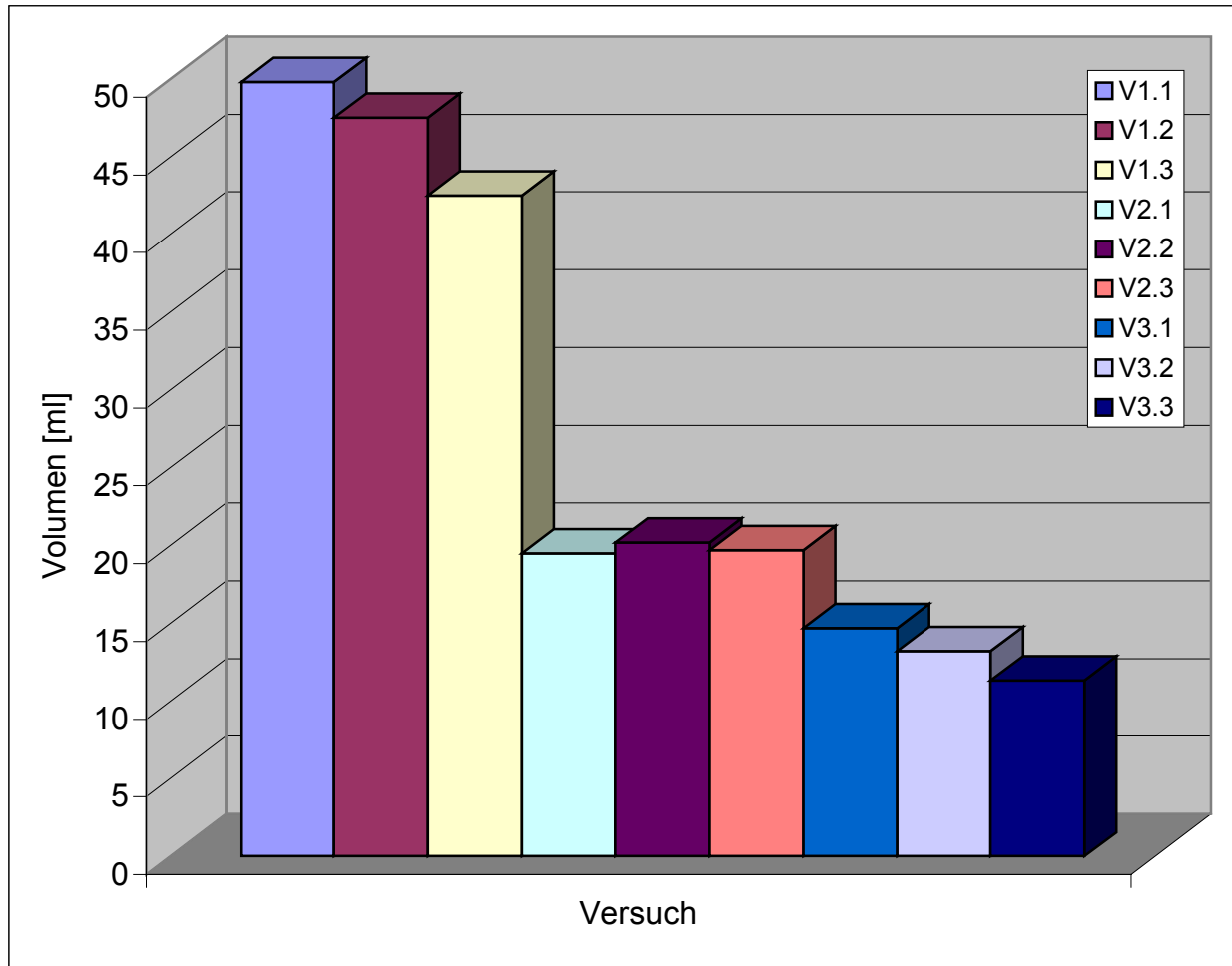


Abb. 3.10 Ausschleppversuche

- Einschleppungsversuche

Die Einschleppungsversuche wurden sowohl mit Gestellen (Warenträger mit 16 Teilen), als auch mit Trommeln (Inhalt 1,25 kg Schrauben) durchgeführt. Die Warenträger wurden 10 sec. in die NaCl-Spüle eingetaucht, mit 10 s Überheizeit, anschließend wurde 10 s in den ZnNi-Elektrolyten getaucht, ebenfalls mit 10 s Überheizeit. Nach drei Durchgängen mit der Trommel bzw. fünf Durchgängen mit dem Gestell wurden Proben gezogen. Die Analysenergebnisse wurden zur Berechnung des Ausschleppungsvolumens herangezogen. Die Volumen von ZnNi-Bad und NaCl-Lösung betragen jeweils 50 Liter. Die NaCl-Lösung wurde entweder unbehandelt benutzt oder 20 Stunden mit Ultraschall Bandelin Sonorex T135 oder Permanentmagnet Permasolvent PT-S20E behandelt, bevor die Versuche durchgeführt wurden. Die Pumpleistung beim Permanentmagneten betrug 250 Liter/Stunde. Die NaCl-Lösung wurde für die Versuche mit 100 g/l immer neu angesetzt, was einer theoretischen Konzentration von 60,66 g/l entspricht. Die analytisch gemessene Konzentration betrug 60,6 g/l. Der ZnNi-Elektrolyt wurde für

alle Versuche benutzt, seine Ausgangskonzentration betrug 8,40 g/l Zink, 1,07 g/l Nickel, 137,6 g/l NaOH.

Berechnung des Volumen  $V_V$  der Einschleppung

$$V_V \text{ [ ml ]} = \frac{X_{\beta_1} \text{ [ mg/l ]} * V \text{ [ l ]}}{n * X_{\beta_2} \text{ [ g/l ]}}$$

$X_{\beta_1}$  = Mittelwert der Chloridmassenkonzentration im Zink-Nickel Bad  
 $n$  = Anzahl durchgefahrener Trommeln bzw. Gestelle  
 $V$  = Volumen des Zink-Nickel-Bades  
 $X_{\beta_2}$  = Chloridmassenkonzentration in Natriumchlorid Lösung

Der Verdünnungsfehler wurde nicht berücksichtigt.

Einschleppungsergebnisse

$V_{4.1} = 16,5 \text{ ml}$  pro Gestell  
 $V_{4.2} = 16,5 \text{ ml}$  pro Gestell  
 $V_{4.3} = 15,8 \text{ ml}$  pro Gestell  
 $V_{5.1} = 49,5 \text{ ml}$  pro Trommel  
 $V_{5.2} = 49,5 \text{ ml}$  pro Trommel  
 $V_{5.3} = 55,4 \text{ ml}$  pro Trommel

Auch bei den Einschleppungsversuchen konnte durch die Vorbehandlung des „Spülwassers“ mit Permanentmagnet oder Ultraschall keine Verringerung des verschleppten Volumens festgestellt werden. Hier wurde trotz Temperaturanstieg der Spüle durch Vorbehandlung sogar ein größeres Volumen verschleppt.

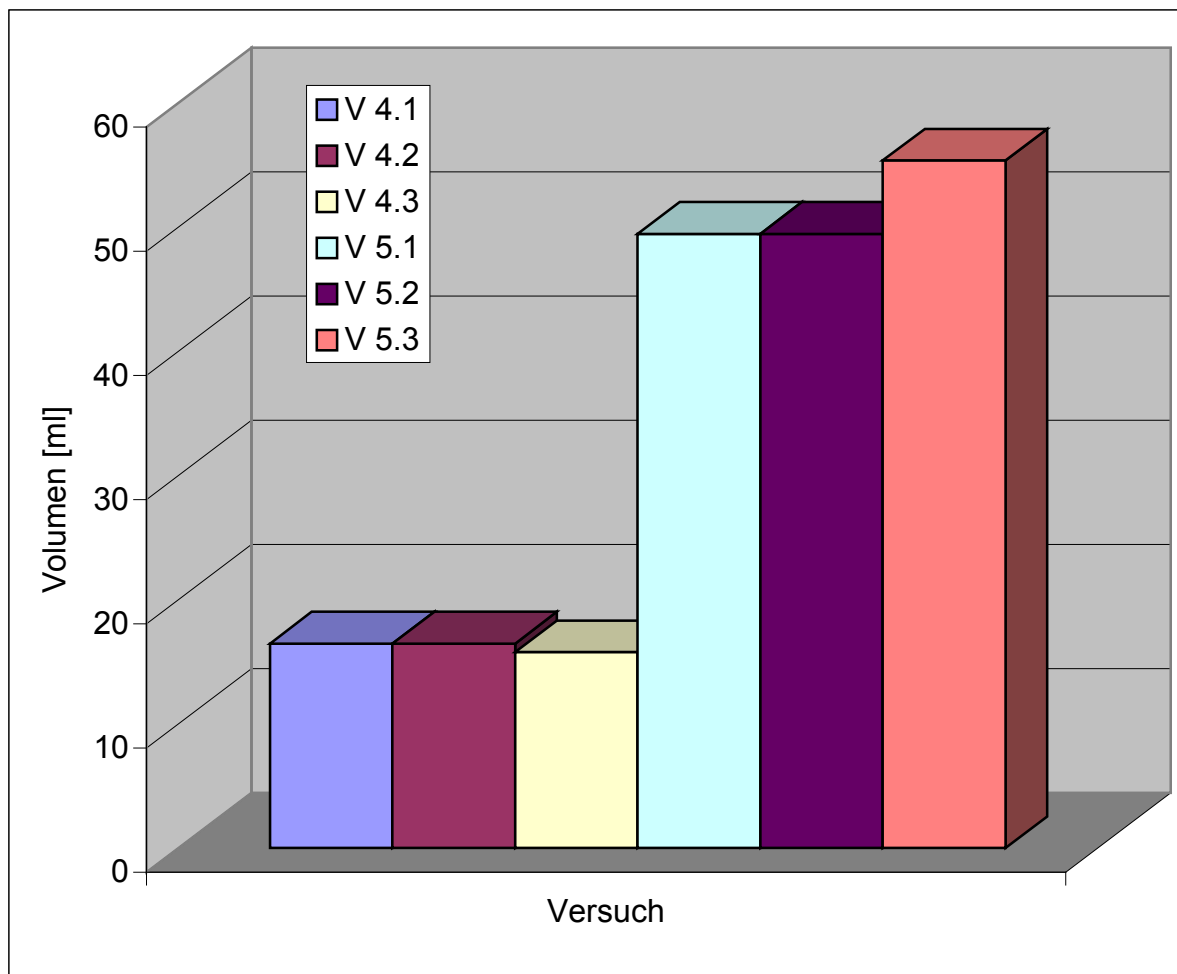


Abb. 3.11 Einschleppversuche

b) Chemische Auswirkungen auf Lösungen

- Lösevermögen von  $\text{NiSO}_4$  in Wasser

In 500 ml destilliertem Wasser wurden 100g Nickelsulfat mit 6 Kristallwasser in Abhängigkeit von der Zeit gelöst. Das Wasser, unbehandelt oder behandelt, wurde auf einem Magnetrührer mit Kontaktthermometer gerührt und auf  $30^\circ\text{C}$  ( $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ) gebracht. Dann wurden nach 1, 2, 5 und 10 Minuten Proben gezogen und mit dem Photometer auf ihre Nickelkonzentration untersucht.

Die Behandlung mit Ultraschall erfolgte mit dem Bandelin Sonorex GT 120, die des Magneten mit einem Bewatron. Beide Behandlungen erfolgten über einen Zeitraum von 24 Stunden.

Proben:

- 1 unbehandeltes Wasser
- 2 mit Ultraschall behandelt
- 3 mit Ultraschall behandelt, 5 h nach Behandlungsende
- 4 mit Permanentmagneten behandelt
- 5 mit Permanentmagneten behandelt, 5 h nach Behandlungsende

Probenahme nach Minuten	Versuch 1 [g/l Ni]	Versuch 2 [g/l Ni]	Versuch 3 [g/l Ni]	Versuch 4 [g/l Ni]	Versuch 5 [g/l Ni]
0	0	0	0	0	0
1	11,9	10,8	11,3	11,0	10,4
2	17,4	17,6	17,0	17,0	17,3
5	29,8	32,8	34,5	33,1	32,5
10	42,2	43,8	41,4	43,1	41,0

Tab. 3.12: Lösevermögen von NiSO<sub>4</sub> in physikalisch behandeltem Wasser

Es sind keine Auswirkungen auf das Lösevermögen durch die verschiedenen Behandlungen des Wassers erkennbar.

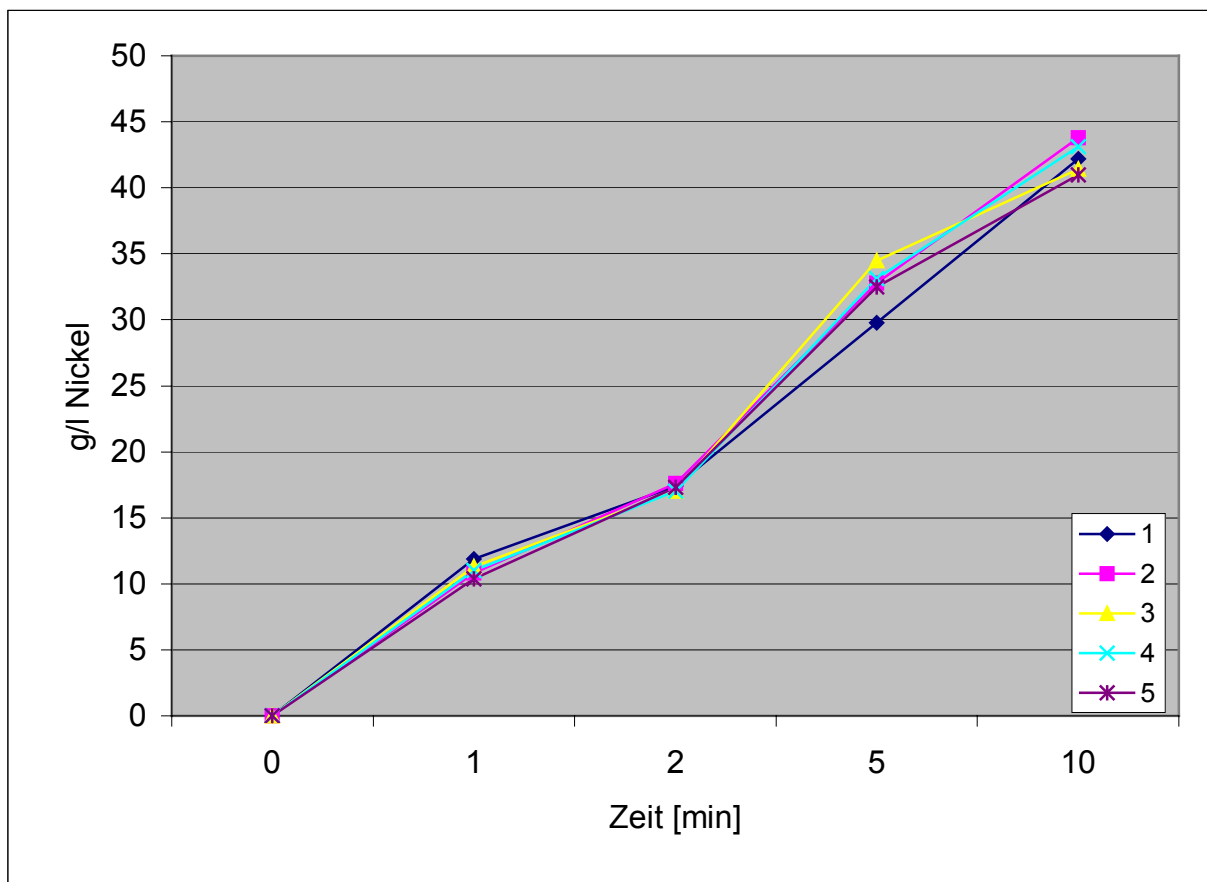


Abb. 3.13 Löseversuch

- Schaumbildevermögen

Ziel des Versuches ist es, Unterschiede in der Schaumhöhe und Stabilität des gebildeten Schaums zu erkennen. Aus einem Tensidgemisch wurde mit unbehandeltem und behandeltem Wasser eine 20%ige Lösung hergestellt in die über einen Schlauch Luft eingeblasen wurde.

Die Vorbehandlung des Wassers erfolgte genauso, wie im Versuch Lösevermögen. Die Bewertung wurde nach 1 bzw. 5 Minuten durchgeführt und auf Photos festgehalten.

Schaumhöhe nach 1 min / 5 min in cm

1. unbehandelt	2,0 / 2,2
2. Ultraschall	1,7 / 2,0-2,5
3. Magnet	2,5 / 2,5

Das mit dem Magneten behandelte Wasser hatte eine größere Schaumhöhe und auch eine größere Stabilität der gebildeten Schaumblasen als das unbehandelte.

- Modifizierung der Zusätze

Ziel der Versuche ist Verwendung umweltfreundlicherer Chemikalien und Verringerung der Volumenzunahme („Kalben“) des Bades.

Glanzzusatz Zinni AI 453

- Aufstocken der Konzentration auf 5fach Konzentrat
- Dadurch Reduktion des zugegebenen Volumens
- Außerdem Reduktion des darin enthaltenen Formaldehyds als Konservierungsmittel, da diese Konzentration gleichbleibt
- Standversuche zum vollständigen Ersatz des Formaldehyds laufen

Grundzusatz Zinni AI 452

- Konzentrationserhöhung auf 2fach Konzentrat
- Auch hier Reduktion des Zusatzvolumens
- Eine Optimierung des Verhältnisses der einzelnen Komplexbildner-Komponenten untereinander ist in Arbeit

Nickelzusatz Zinni AI 451

- Konzentrationserhöhung nicht möglich und auch aufgrund der Nickelkonzentration von 100 g/l nicht erwünscht
- Vormischung mit „neuem“ Grundzusatz 452 im Verhältnis 1:1 möglich und in Standversuchen erprobt
- Optimierung des Nickel-Komplexbildnerverhältnisses, für eine direkte Zugabe in das Bad ohne Vormischung

## **Physikalische Behandlung an Spülwasser und Elektrolyten Fa. Assmus**

Die ersten Untersuchungen bei der Fa. Assmus zeigten eine Minderung der Ausschleppung durch magnetische Behandlung des Elektrolyten von ca. 20 – 30 %. In dem Berichtszeitraum wurden deshalb die Ausschleppungsversuche mit Trommelware wiederholt. Zum Einsatz sind die Permanentmagneten Permasolvent PT-S20E und Bewatron gekommen.

Darüber hinaus fanden Untersuchungen statt, ob durch magnetische oder elektrische Behandlung des Spülwassers eine Verbesserung der Spülwirkung zu erzielen ist. Das Spülwasser wurde mit dem Permasolvent bzw. mit AQA total behandelt. Ein weiterer Versuch sollte Aufschluß darüber geben, ob durch Filtration der 1. Spüle eine Verbesserung der Spülwirkung zu erzielen ist. Festgestellt werden konnte, dass

durch magnetische Behandlung des Elektrolyten, die Elektrolytausschleppung nicht verringert wird.

Eine Verbesserung der Spülwirkung durch elektrische oder magnetische Behandlung des Spülwassers konnte ebenfalls nicht festgestellt werden.

Eine Verbesserung der Spülwirkung durch Filtration der ersten Spüle ist beim Prozess Zink-Nickel nicht nachzuweisen, da die Metalle nur anfangs als Hydroxid vorliegen, mit zunehmender Alkalisierung jedoch wieder komplex gebunden werden. Um die Elektrolytausschleppung zu minimieren wurde der Einfluss eines am Warenträger angebrachten Vibrators, sowie eine wechselseitige Trommeldrehung untersucht. Keine dieser Maßnahmen führte zu einer Verringerung der Elektrolytausschleppung.

Zur Überprüfung, ob durch magnetische Behandlung von Prozesslösungen die Elektrolytausschleppung minimiert werden kann, wird der Zink-Nickel Elektrolyt für 2 Stunden mit 2 m<sup>3</sup>/h über den Magneten Permasolvent bzw. Bewatron im Kreis gepumpt.

Für die Versuche wird eine Schlitztrommel, die mit 35 kg Schrauben gefüllt ist, benutzt. Die Spülzeit beträgt fünf Sekunden, die Abtropfzeit 10 Sekunden. Nach vier Trommeldurchgängen wird eine Probe des Elektrolyten und der Spüle gezogen und auf Zink und Nickel analysiert.

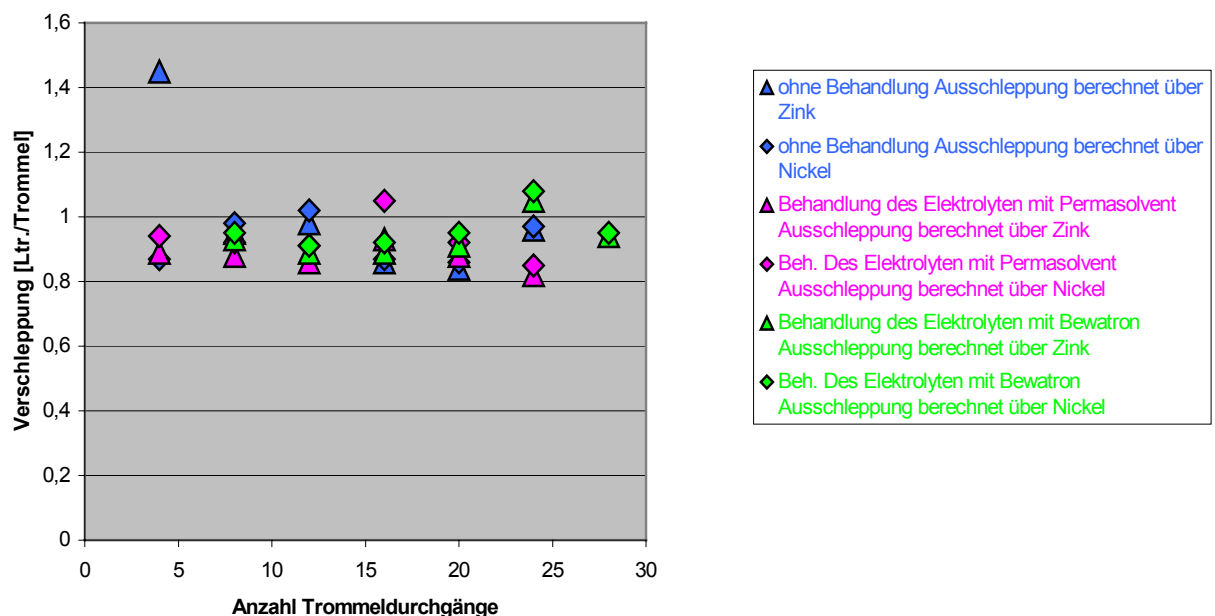


Abb. 3.14 Elektrolytausschleppung ohne Behandlung des Elektrolyten und nach Behandlung mit Permasolvent bzw. Bewatron

Es ist zu erkennen, dass sich die magnetische Behandlung des Zink-Nickel Elektrolyten nicht auf die Elektrolytausschleppung auswirkt.

Als nächstes wird überprüft, ob durch magnetische oder elektrische Behandlung des Spülwassers eine verbesserte Spülwirkung zu erzielen ist. Die Spüle nach dem

Prozess Zink-Nickel wird für 1,5 Stunden mit 900 l/h über den Magneten Permasolvent gepumpt, bzw. für 4 Stunden mit 1300 l/h über die AQUA total- Anlage. Es wird eine Lochtrommel, die mit 35 kg Schrauben gefüllt ist, benutzt. Die Spül- und Abtropfzeit beträgt 10 Sekunden. Nach vier Trommeldurchgängen wird eine Probe des Elektrolyten und der Spüle gezogen und auf Zink, Nickel und Natrium analysiert. Nachfolgend werden die Analysenwerte für Natrium nicht mit aufgeführt.

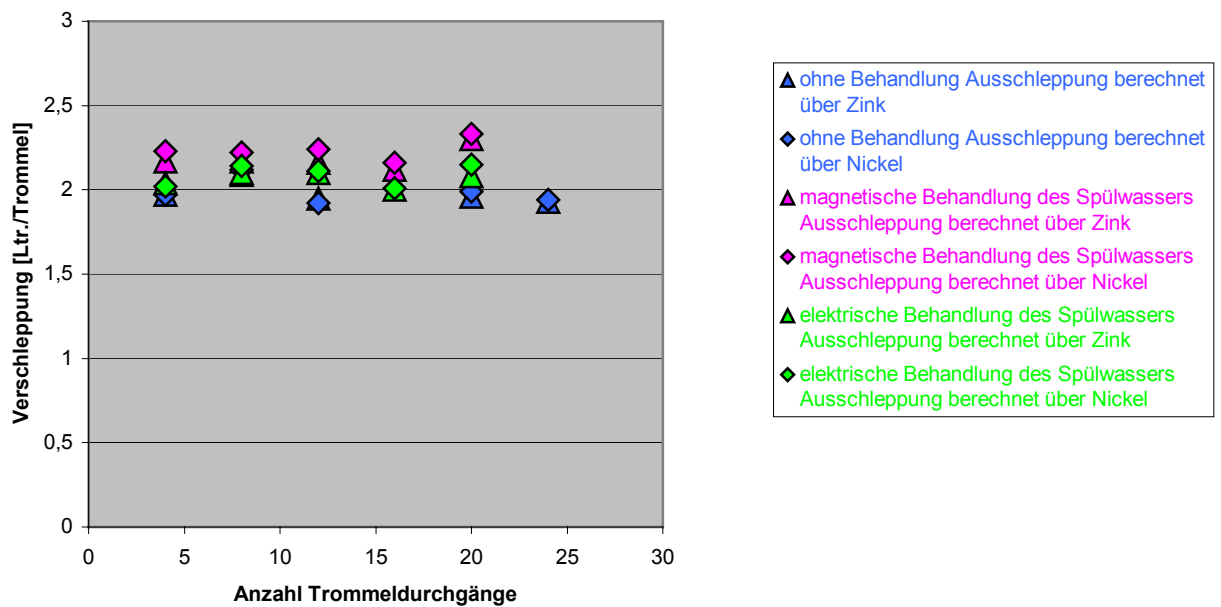


Abb. 3.15 Elektrolytausschleppung **ohne Behandlung**, mit **magnetischer** und **elektrischer Behandlung** der 1. Spüle

Eine Verbesserung der Spülwirkung durch magnetische oder elektrische Behandlung ist nicht nachzuweisen. Die Verschleppung müsste bei gleicher Spülzeit ansteigen. Die geringfügige Erhöhung der Verschleppung durch magnetische Behandlung des Spülwassers ist eher der Messungenauigkeit zuzuschreiben.

In einem zusätzlichen Versuch wird die Spülzeit von 10 Sekunden auf 5 Sekunden minimiert. Es wird erwartet, dass der Elektrolyt nicht vollständig abgespült wird und somit eine geringere Verschleppung gemessen wird. Es konnte jedoch keine Veränderung nachgewiesen werden.

Mit der magnetischen und elektrischen Behandlung des Elektrolyten kann die Elektrolytausschleppung nicht minimiert werden. Um Aussagen darüber treffen zu können, ob durch mechanische Unterstützung oder Änderung der Trommelperforation eine Verringerung der Ausschleppung denkbar ist, wird der Einfluss des Galvanisiermaterials auf die Verschleppung untersucht.



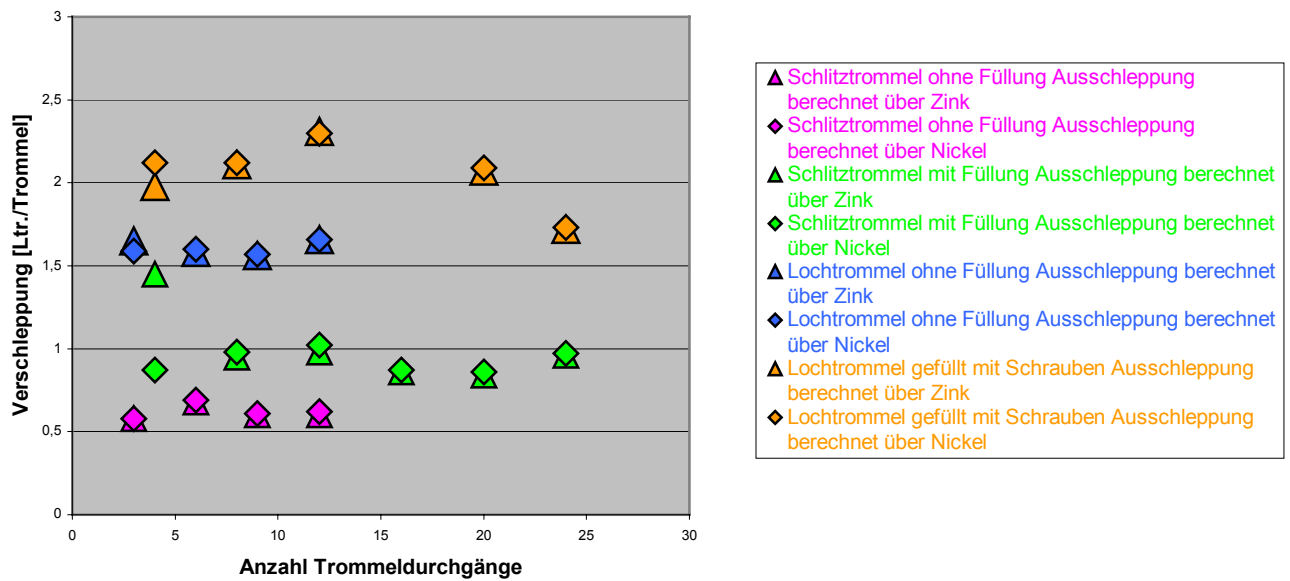


Abb. 3.16 Einfluss des Galvanisiermaterials auf die Ausschleppung

Zu erkennen ist, dass die Lochtrommel mit 1,5 l den größten Anteil der Elektrolyt-ausschleppung ausmacht. Die Schrauben verschleppen nur 0,4 l, die Schlitztrommel ca. 0,6 l.

In zwei weiteren Versuchen soll getestet werden, ob durch mechanische Unterstützung eine Minimierung der Ausschleppung möglich ist. An die Trommelhalterung wird ein Vibrator angebracht. In einem zweiten Versuch dreht die Trommel beim Abtropfen eine halbe Umdrehung nach rechts und anschließend eine halbe Umdrehung nach links. Für die Versuche wird die Lochtrommel eingesetzt. Die Trommel wird nicht gefüllt.

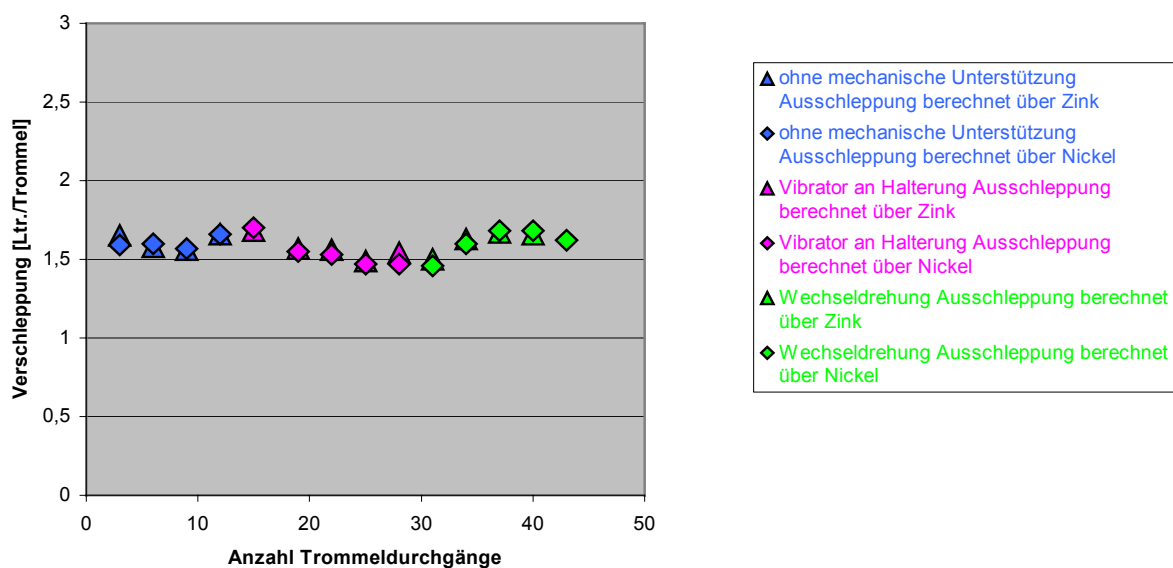


Abb. 3.17 Einfluss mechanischer Bewegungen auf die Ausschleppung

Der Einsatz eines Vibrators bzw. einer Wechseldrehung führt bei nicht gefüllter Trommel zu keiner Verringerung der Elektrolytausschleppung. Die Wiederholung des Versuches mit der Schlitztrommel bestätigt die Ergebnisse. Denkbar ist, dass die Ausschleppung bei stark schöpfenden Teilen durch mechanische Unterstützung verringert werden kann.

## **Physikalische Behandlung an Spülwasser und Elektrolyten TU Bergakademie Freiberg**

Im Berichtszeitraum wurden an der TU Bergakademie Freiberg Untersuchungen zu folgenden Teilgebieten durchgeführt:

- Installation des Elektromagneten der Fa. Schüler und weiterführende Untersuchungen zur magnetischen Wasserbehandlung (statisches u. Wechselfeld bis 10 Hz, max. 1,2 Tesla)
- Untersuchungen zur elektrischen Wasserbehandlung mit dem ELCE-Wasseraktivator und einem Gerät der Firma OCI mit Impulstechnik
- Bestimmung der Oberflächenspannung in Elektrolyten bei verschiedenen Tensidkonzentrationen von Triton X-100 zur Optimierung der Tensidmenge
- Vorversuche zur Verschleppung von Elektrolyten bei verringerter Oberflächenspannung durch Optimierung der Tensidzusätze
- Planung und Konstruktion der automatischen und programmierbaren Verschleppungsapparatur zur Untersuchung des Einflusses von Viskosität und Oberflächenspannung der Prozesslösungen auf das Verschleppungsverhalten
- Untersuchung zum Einsatz von Membranverfahren zur Aufkonzentration von Spüllösungen
- Literaturrecherche zu den Themenkomplexen physikalischer Wasserbehandlung, Benetzung, OF-Eigenschaften

Nachdem die Untersuchungen zur magnetischen Wasserbehandlung mit dem Magnet der Fa. Permatrade keine signifikante reproduzierbare Änderung der Viskosität, Oberflächenspannung und Verschleppung zeigten, wurden weitergehende Untersuchungen mit dem Magnetsystem der Fa. Schüler durchgeführt. In diesem Magnetsystem können zeitlich veränderliche und konstante Flussdichten von 0 bis 1,2 T eingestellt werden. Bei den zeitlich veränderlichen Flussdichten wurden sinus-, rechteck- und sägezahnförmige Kurvenverläufe untersucht. Als Prozesslösungen wurde neben Wasser, NaCl, CuSO<sub>4</sub>-Lösung auch ein im Labor hergestelltes hartes Wasser untersucht, da die Hauptanwendung von Magneten in der physikalischen Wasserbehandlung zur Verringerung der Kesselsteinbildung liegt und somit hier eine Wirkung am besten zu beobachten sein müsste.

In der russischen Literatur wird berichtet, dass ein einmaliger Durchfluss im Magneten für eine physikalische Behandlung ausreicht. So wurde neben der Kreislaufvariante auch der einmalige Durchfluss durch den Magneten mit in das Versuchsprogramm aufgenommen. Die in Tabelle 1 und 2 dargestellten mit X gekennzeichneten Versuche ergaben bisher keine für die Verschleppung ausschlaggebende Änderung der Oberflächenspannung und Viskosität.

Die Versucherergebnisse sind am Beispiel von Leitungswasser in nachfolgenden Diagrammen ersichtlich und wurden ebenfalls mit hartem Wasser, NaCl- und CuSO<sub>4</sub>-

Lösung durchgeführt. Auf eine detaillierte Darstellung wird aufgrund des Umfangs der Messdaten und der negativen Ergebnisse in dem Zwischenbericht verzichtet.

Tabelle 3.18: Übersicht über die Ergebnisse der Magnetbehandlung bei konstanter Flussdichte

Lösung	Raumtemperatur	konstante Flussdichte bei 0,3-1,2 Tesla								
		Durchfluss [l/h]	einmaliger Durchlauf				Kreislauf, 30 min			
			0,3T	0,6T	0,9T	1,2T	0,3T	0,6T	0,9T	1,2T
Leitungswasser < 5° dH		30; 60; 90	X	X	X	X	X	X	X	X
hartes Wasser > 15° dH		30; 60; 90	X	X	X	X	X	X	X	X
Deionat		30; 60; 90	X	X	X	X	X	X	X	X
NaCl, 50 g/l		30; 60; 90	X	X	X	X				
CuSO <sub>4</sub> , 50 g/l		30; 60; 90	X	X	X	X				

Neben den Untersuchungen bei Raumtemperatur sind auch Versuche bei 35°C und 5 °C vorgesehen. Die Wirkung der Magnetbehandlung ist nach verschiedenen Literaturangaben oberhalb des Gefrierpunktes von Wasser am besten, da hier die Nahordnung der Moleküle und Atome sich aus den Kristallstrukturen, welche diese Stoffe im festen Zustand dicht unterhalb des Schmelzpunktes haben, herleiten lassen. Die bei 5°C vorgesehenen Untersuchungen sollen nach Erhalt des bereits bestellten Kryostaten Aufschluss geben.

Tabelle 3.19: Übersicht über die Ergebnisse der Magnetbehandlung bei variabler Flussdichte

Lösung	Raumtemperatur	□ rechteckförmige Frequenz						
		Durchfluss [l/h]	einmaliger Durchlauf			Kreislauf, 30 min		
			1 Hz	5 Hz	10 Hz	1 Hz	5 Hz	10 Hz
Leitungswasser < 5°dH		30; 60; 90	X	X	X	X	X	X
hartes Wasser >15°dH		30; 60; 90	X	X	X	X	X	X
Deionat		30; 60; 90	X	X	X	X	X	X
NaCl, 50 g/l		30; 60; 90	X	X	X			
CuSO <sub>4</sub> , 50 g/l		30; 60; 90	X	X	X			
Lösung	Raumtemperatur	~ sinusförmige Frequenz						
		Durchfluss [l/h]	einmaliger Durchlauf			Kreislauf, 30 min		
			1 Hz	5 Hz	10 Hz	1 Hz	5 Hz	10 Hz
Leitungswasser < 5°dH		30; 60; 90	X	X	X	X	X	X
hartes Wasser >15°dH		30; 60; 90	X	X	X	X	X	X
Deionat		30; 60; 90	X	X	X	X	X	X
NaCl, 50 g/l		30; 60; 90	X	X	X			
CuSO <sub>4</sub> , 50 g/l		30; 60; 90	X	X	X			

Lösung	Raumtemperatur	^ sägezahnförmige Frequenz						
		Durchfluss [l/h]	einmaliger Durchlauf			Kreislauf, 30 min		
			1 Hz	5 Hz	10 Hz	1 Hz	5 Hz	10 Hz
Leitungswasser < 5°dH		30; 60; 90	X	X	X	X	X	X
hartes Wasser >15°dH		30; 60; 90	X	X	X	X	X	X
Deionat		30; 60; 90	X	X	X	X	X	X
NaCl, 50 g/l		30; 60; 90	X	X	X			
CuSO <sub>4</sub> , 50 g/l		30; 60; 90	X	X	X			

Parallel zur magnetischen Wasserbehandlung wurde die elektrische Behandlung verschiedener Elektrolytlösungen untersucht. Hierfür standen zwei verschiedene Geräte zur Verfügung. Der ELCE-Wasseraktivator besteht aus einem Stahlzylinder, in dessen Inneren spezielle Keramikkugeln durch das strömende Wasser in Bewegung gebracht werden. Infolge der durch Reibung auftretenden elektrischen Aufladungen der Kugeloberflächen soll das Wasser seine Struktur und damit die Eigenschaften ändern (keine Kalkablagerungen, Senkung der Oberflächenspannung u.a.). Der OCI-Wasseraktivator soll durch eine Wechselstromelektrolyse ebenfalls eine Änderung der Wassereigenschaften bewirken.

In Versuchsserien wurden durch diese Geräte unter Beachtung der Betriebsvorschriften verschiedene Prozesslösungen bei Variation der Temperatur analog der Magnetbehandlung geleitet, die anschließend auf Änderung ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht wurden. Es wurde keine signifikanten Änderungen der physikalischen Eigenschaften der so behandelten Lösungen von den entsprechenden Ausgangslösungen beobachtet. Auch bei Ausschleppungsversuchen von den mit dem ELCE-Wasseraktivator behandelten Lösungen konnte kein abweichendes Verhalten festgestellt werden.

Die elektrischen bzw. magnetischen Behandlungsverfahren sollen laut einiger Herstellern eine Verringerung der Oberflächenspannung um 10% bewirken. Da dieser Effekt in den bisherigen Untersuchungen nicht beobachtet werden konnte, wurde die Oberflächenspannung des Elektrolyten durch Zugabe von Tensiden verringert.

Es wurden an der TU Bergakademie Freiberg Untersuchungen zu folgenden Teilgebieten durchgeführt:

- Fortführung und Vervollständigung der Untersuchungen zur elektrischen Wasserbehandlung mit dem ELCE-Wasseraktivator und der OCI-Wassertechnik sowie der magnetischen Wasserbehandlung mit dem Elektromagnet der Fa. Schüler bei 35°C und 5°C (statisches u. Wechselfeld bis 10 Hz, max. 1,2 Tesla)
- Untersuchungen zum Einfluss des Magnetfeldes auf die Dielektrizitätskonstante der Prozesslösungen
- Vorversuche zur Untersuchung des Einflusses der Lochgröße bei der Verschleppung mit PP-Platten (Randwinkelmessung) und Oberflächenmodifizierung der PP-Platten zur Hydrophobisierung
- Auftrennung von Prozesslösungen mittels Ausfrieren und Vakuumeindampfung und Untersuchung der organischen Phase durch IR-Spektroskopie
- Membranversuche zur Auftrennung des ZnNi-Elektrolyten

## Elektrische Wasserbehandlung

In einer Studienarbeit wurde der Einfluß der elektrischen Felder auf einige Eigenschaften des Wassers und wässriger Lösungen sowie auf das Verschleppungsverhalten hin untersucht. Es wurden zwei Geräte mit unterschiedlichen Wirkprinzipien eingesetzt. Der ELCE-Wasseraktivator besteht aus einem Stahlzylinder, in dessen Innern Keramikugeln eingefüllt wurden. Diese Kugeln sollen pyro- und piezoelektrische Eigenschaften besitzen, so dass sie sich beim Wasserdurchfluß elektrisch aufladen und das vorbeiströmende Wasser aktivieren.

Der Wasserbehandler der OCI-Wassertechnik soll durch Wechselstromelektrolyse in Form elektrischer Impulse, die von einem 3-Elektroden-System ausgehen, auf das Wasser einwirken und speziell Keime für die Kalkkristallisation liefern. Dazu wurden in einer Versuchsreihe Oberflächenspannung, Viskosität, pH-Wert und Leitfähigkeit verschiedener wässriger Lösungen bestimmt und Verschleppungsversuche durchgeführt. Der Betrieb der Geräte erfolgte nach den Vorschriften der Hersteller. In den Diagrammen sind die Mittelwerte einiger Messergebnisse verschiedener Flüssigkeiten, ermittelt aus jeweils drei Parallelversuchen mit drei Messungen, dargestellt. Die Behandlung erfolgte dadurch, dass ca. 5 l Flüssigkeit bei Raumtemperatur bzw. bei 40°C 10 min lang im Kreislauf (entspricht etwa 20 Durchläufe) durch die Versuchsanlage gepumpt wurden. Vergleichsweise wurde beim ELCE-Wasseraktivator Deionat nur mit einem Durchlauf und Leitungswasser ohne die Behandlungseinrichtung, aber gleichem Versuchsaufbau, behandelt

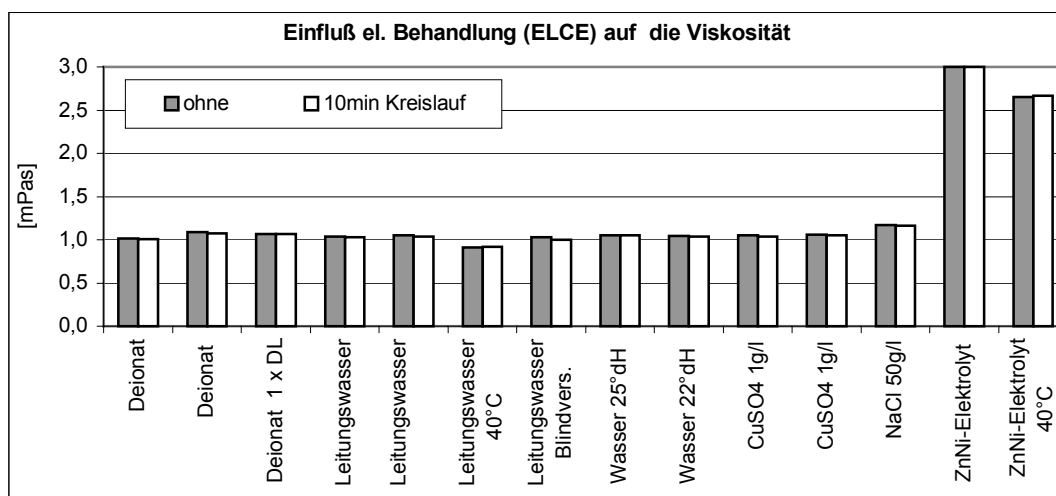
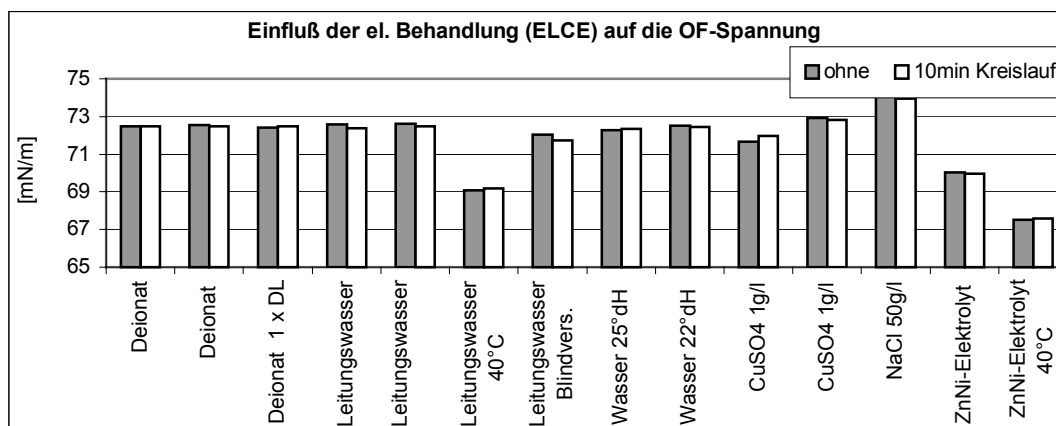


Abb. 3.20, 21: Einfluß der elektrischen Behandlung auf die Oberflächenspannung und Viskosität einiger Flüssigkeiten

Ein Vergleich der Werte mit und ohne Behandlung zeigt, dass, wenn eine Wirkung vorhanden war, diese nur kurzzeitig auftrat, im Bereich der Messunsicherheiten lag und für das Abtropf- und Verschleppungsverhalten nicht relevant ist. Es ist signifikant ( $P=0,99$ ) kein Unterschied zwischen behandelter und unbehandelter Lösung nachzuweisen. Das bestätigen auch die im Diagramm dargestellten Ergebnisse der Verschleppungsversuche an mit dem ELCE-Wasseraktivator behandeltem ZnNi-Elektrolyten und der NaCl-Lösung (Ausgangskonzentration 12,7 g/l Zn bzw. 21,3 g/l Na, Cu-Blech mit 200 cm<sup>2</sup> Oberfläche).

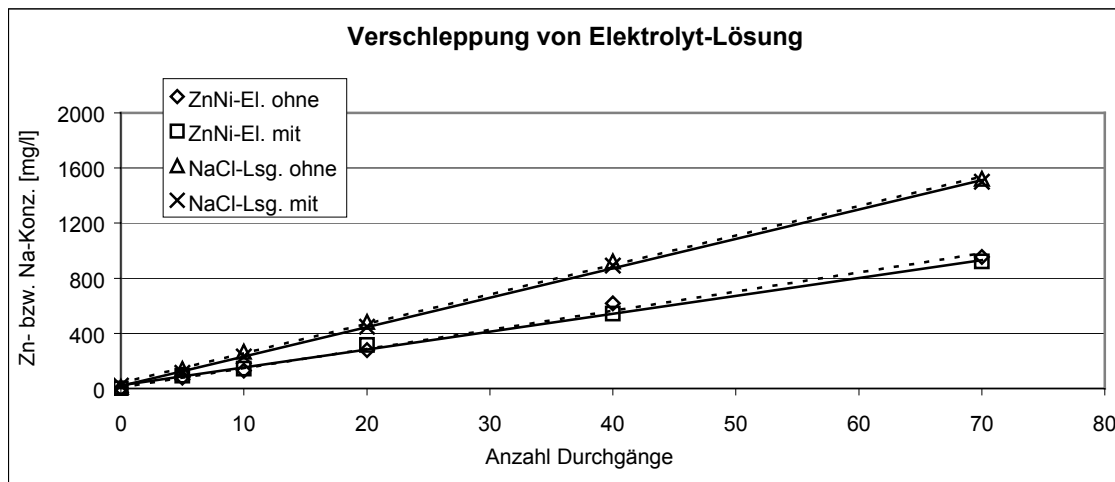


Abb. 3 22: Einfluß der elektrischen Behandlung auf die Verschleppung

Die Behandlung von Leitungswasser und CuSO<sub>4</sub>-Lösung ergab ebenso keinen signifikanten Unterschied im Vergleich zur unbehandelten Flüssigkeit. Die Durchführung der Versuche erfolgte analog derjenigen mit den ELCE-Wasseraktivator.

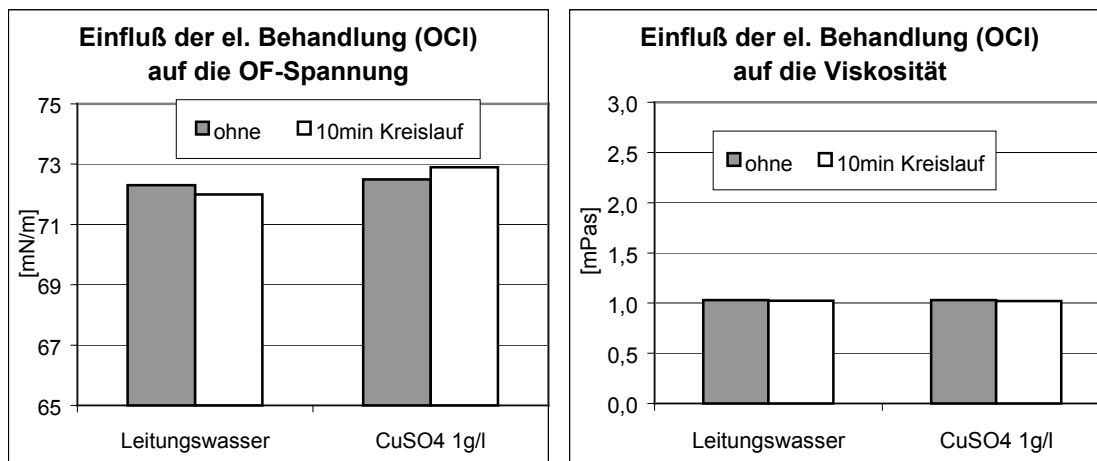


Abb. 3.23, 24: Einfluß der elektrischen Behandlung auf OF-Spannung und Viskosität

### Magnetische Wasserbehandlung

Mit dem wassergekühlten Elektromagneten der Fa. Schüler Magnetik, bestehend aus einem Eisen-Joch und Polflächen von 36 mm Durchmesser und 15 bis 27 mm Luftspalt zwischen den Polen, wurde ein umfangreiches Untersuchungsprogramm, wie schon im vorhergehenden Bericht beschrieben, durchgeführt. Der zugehörige Frequenzgenerator für den Bereich von 0,02 bis 2 MHz liefert verschiedene Ausgangskurvenformen zur Steuerung des Elektromagneten bei einer magnetischen Flussdichte bis 1,2 Tesla. Die Parametervariationen sind in der Tabelle aufgeführt.

Durchfluß [l/h]	30; 60; 90
Magnetische Flussdichte [T]	a) statisches Feld bei 0,3; 0,6; 0,9; 1,2 b) Wechselfeld bei 1,2 T und Kurvenform Sinus, Rechteck, Dreieck
Temperatur [°C]	5; 20
Prozesslösungen	c) Deionat d) Leitungswasser < 5°dH e) Leitungswasser > 15 °dH f) CuSO <sub>4</sub> -Lösung 50 g/l g) NaCl-Lösung 50 g/l
Betrieb	h) einmaliger Durchlauf i) Kreislauf

Tab. 3.25: Versuchsp Parameter zur magnetischen Wasserbehandlung

Das durch das Magnetfeld beeinflusste Wasservolumen zwischen den Polen beträgt etwa 2,2 cm<sup>3</sup>. Bei einem zu behandelnden Volumen von jeweils 3 l Flüssigkeit im Kreislauf ergeben sich zwischen 1,7 (10 min bei 30 l/h) und 15 Umläufe (30 min bei 90 l/h). Aus diesem Wasser bzw. der jeweiligen wässrigen Lösung, welches zur Gewährleistung der gleichen Zusammensetzung einem Vorratsbehälter entnommen wurde, ist vor Beginn des Versuches und nach den angegebenen Zeiten eine Probe entnommen und sofort Viskosität, Oberflächenspannung, pH-Wert und Leitfähigkeit bestimmt worden. Einige Messwerte sind in den Diagrammen im Anhang dargestellt. Auf eine detaillierte Darstellung wird aufgrund des Umfangs der Messdaten und der negativen Ergebnisse in dem Zwischenbericht verzichtet. Die Auswertung der Messwerte ergab, dass ein Einfluß des Magnetfeldes auf die Wassereigenschaften signifikant ( $P=0,95$ ) nicht nachzuweisen ist. Obwohl einige Literaturangaben besagen, dass kurz oberhalb des Gefrierpunktes von Wasser am ehesten eine messbare Veränderung zu beobachten ein müsste, konnte dies anhand unserer Versuche nicht bestätigt werden.

#### DK-Messung

Da sich laut Literatur die Dielektrizitätskonstante des Wassers unter dem Einfluß des Magnetfeldes ändern soll, wurde zum Nachweis eine Versuchsreihe durchgeführt. Es wurde Wasser bei 5°C im Kreislauf (Durchfluß 30 l/h) mit dem Schüler-Magneten ohne Magnetfeld, bei 1,2 T konstant und bei 1,2 T Wechselfeld (10 Hz Sinus) behandelt. Es ist nach 60 min Behandlungszeit kein signifikanter Einfluß feststellbar.

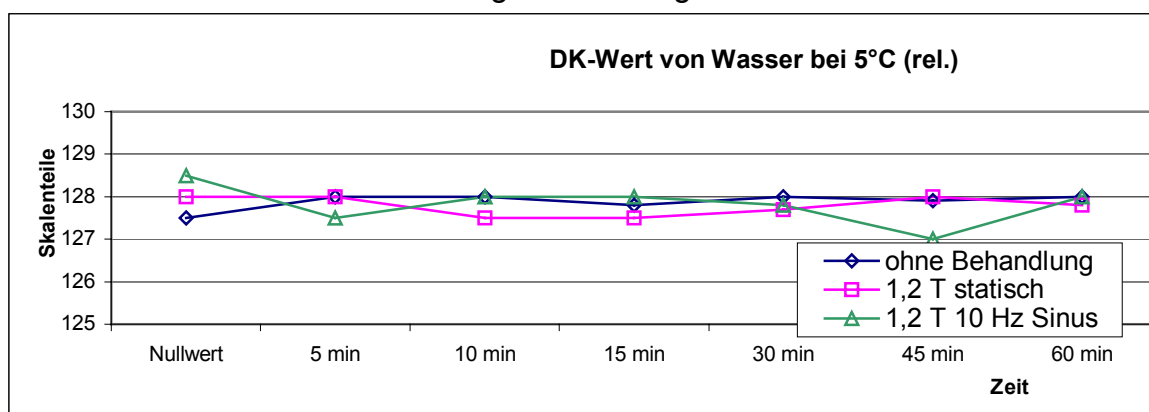


Abb. 3.26: Einfluß der Magnetbehandlung auf den DK-Wert des Wassers

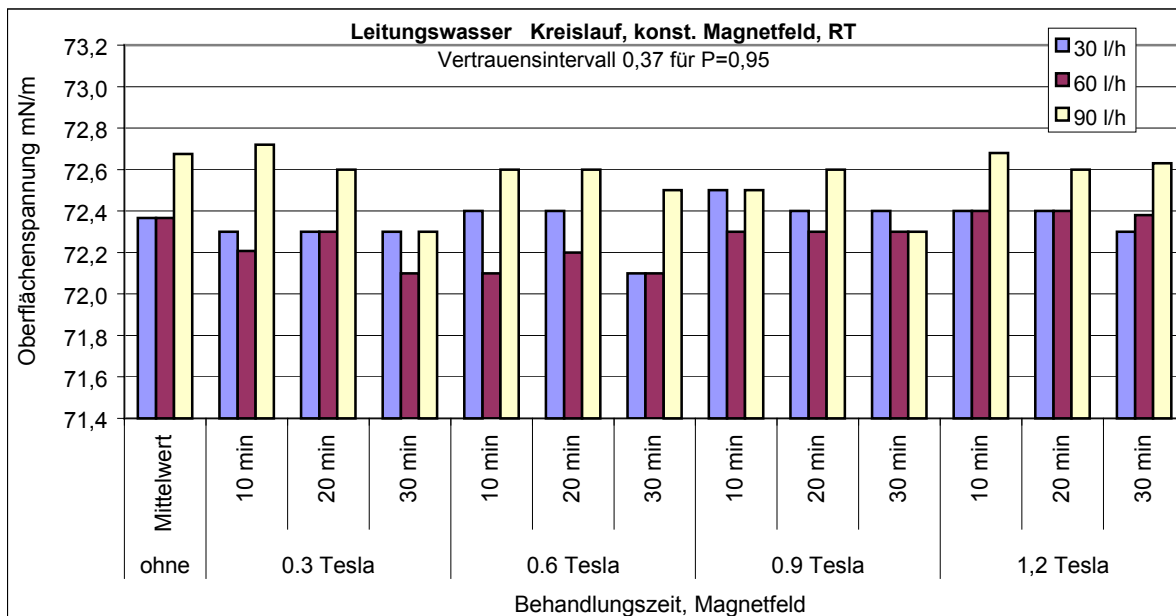
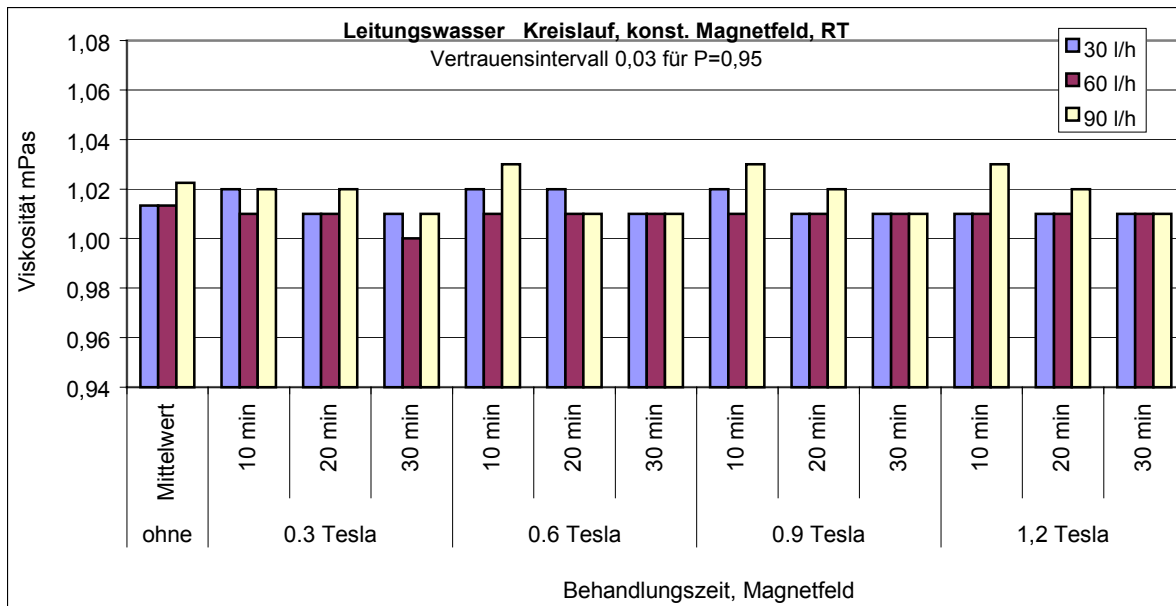


Abb. 3.27, 28: Darstellung der Messwerte für Viskosität und Oberflächenspannung von behandeltem (0,3 ... 1,2 T konst. Magnetfeld) und unbehandeltem Leitungswasser bei Raumtemperatur (20°C) und Durchflüssen von 30, 60, und 90 l/h durch die Behandlungszelle des Elektromagneten. Die Werte liegen innerhalb der Messtoleranz.



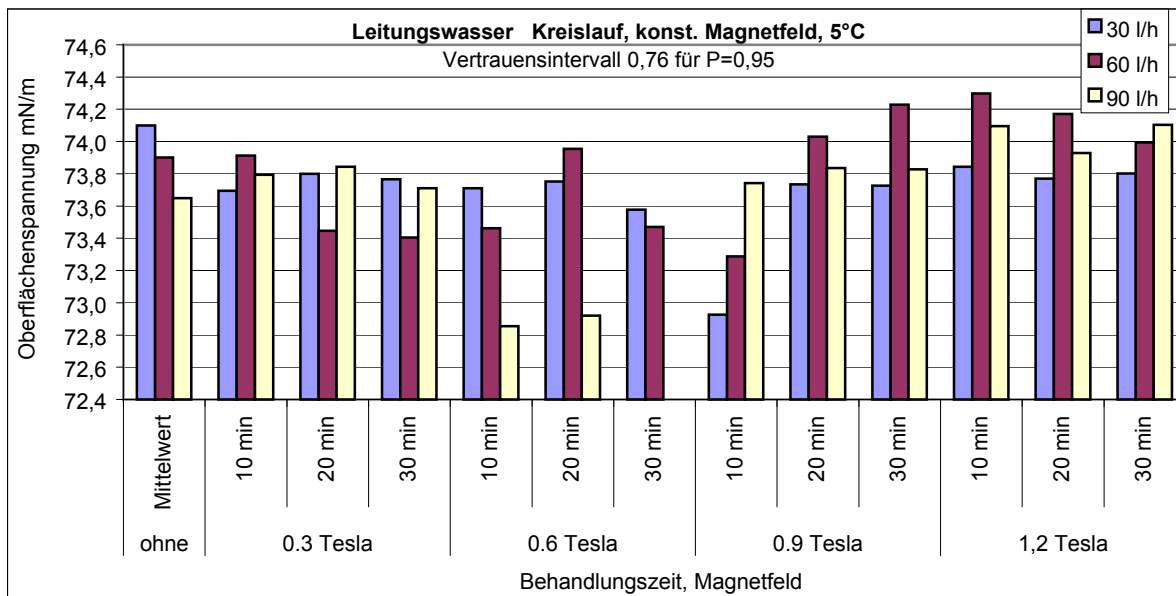
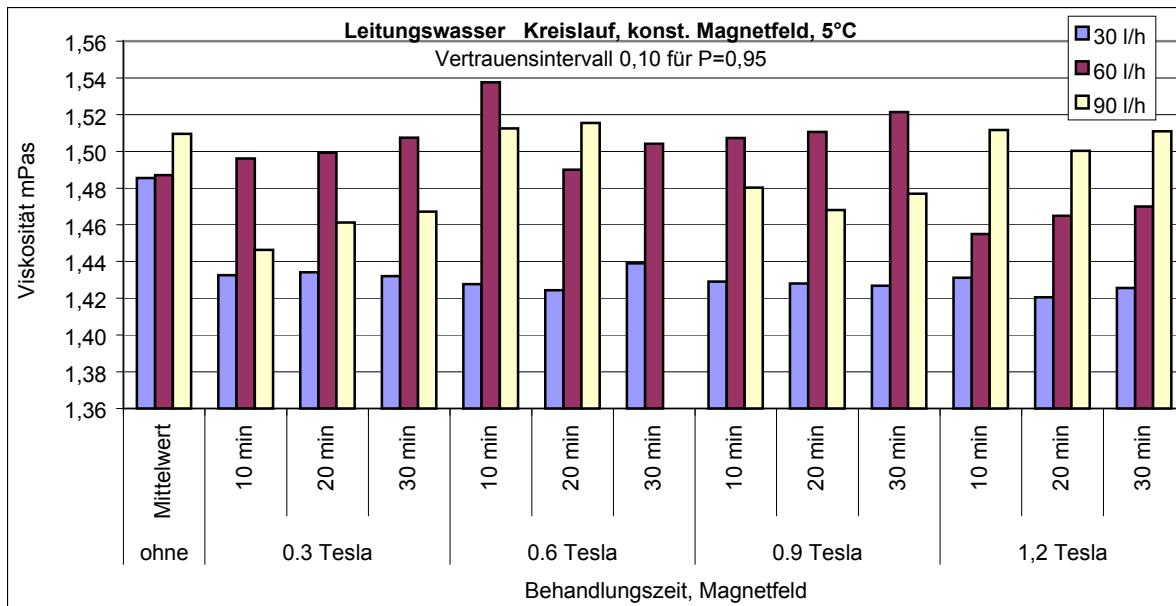


Abb. 3.29, 30: Darstellung der Messwerte für Viskosität und Oberflächenspannung von behandeltem (0,3 ... 1,2 T konst. Magnetfeld) und unbehandeltem Leitungswasser bei 5°C und Durchflüssen von 30, 60, und 90 l/h durch die Behandlungszelle des Elektromagneten. Die größeren Messchwankungen im Vergleich zu denen bei 20°C sind eine Folge der Temperierung. Die Werte liegen innerhalb der Messtoleranz.

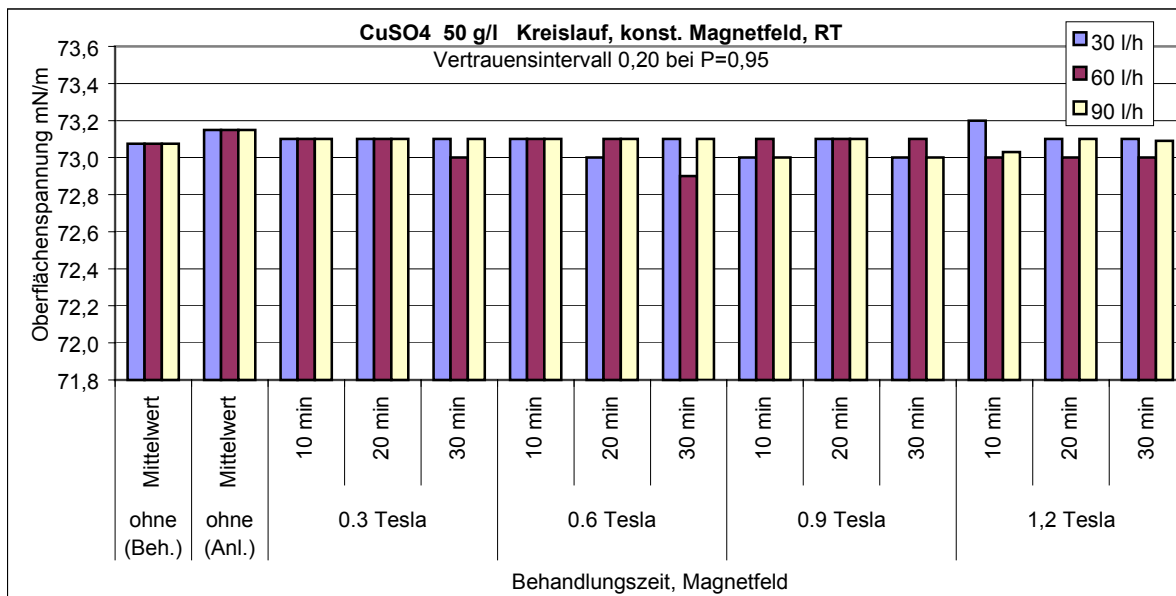
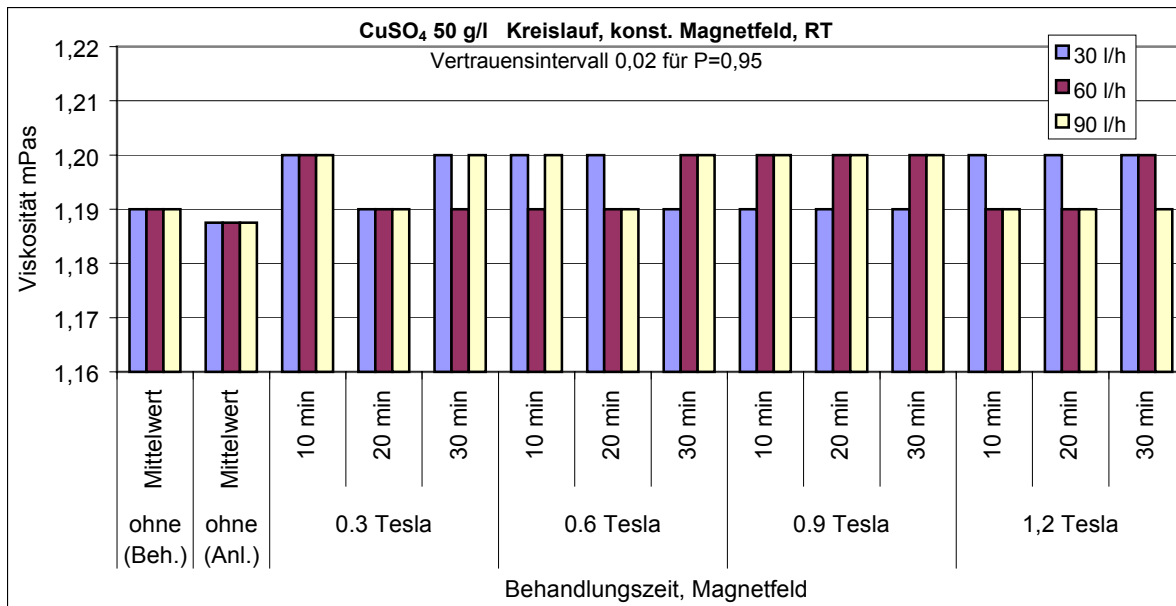


Abb. 3.31, 32: Darstellung der Messwerte für Viskosität und Oberflächenspannung von behandelter (0,3 ... 1,2 T konst. Magnetfeld) und unbehandelter CuSO<sub>4</sub>-Lösung (50 g/l) bei Raumtemperatur (20°C) und Durchflüssen von 30, 60, und 90 l/h durch die Behandlungszelle des Elektromagneten. Die Werte liegen innerhalb der Messtoleranz.

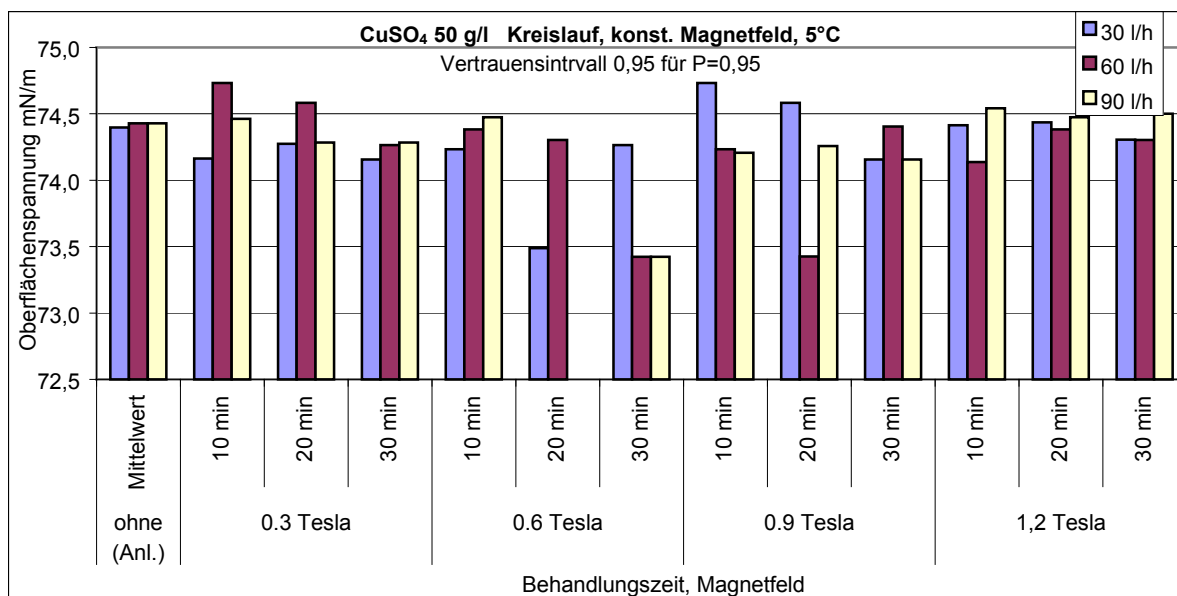
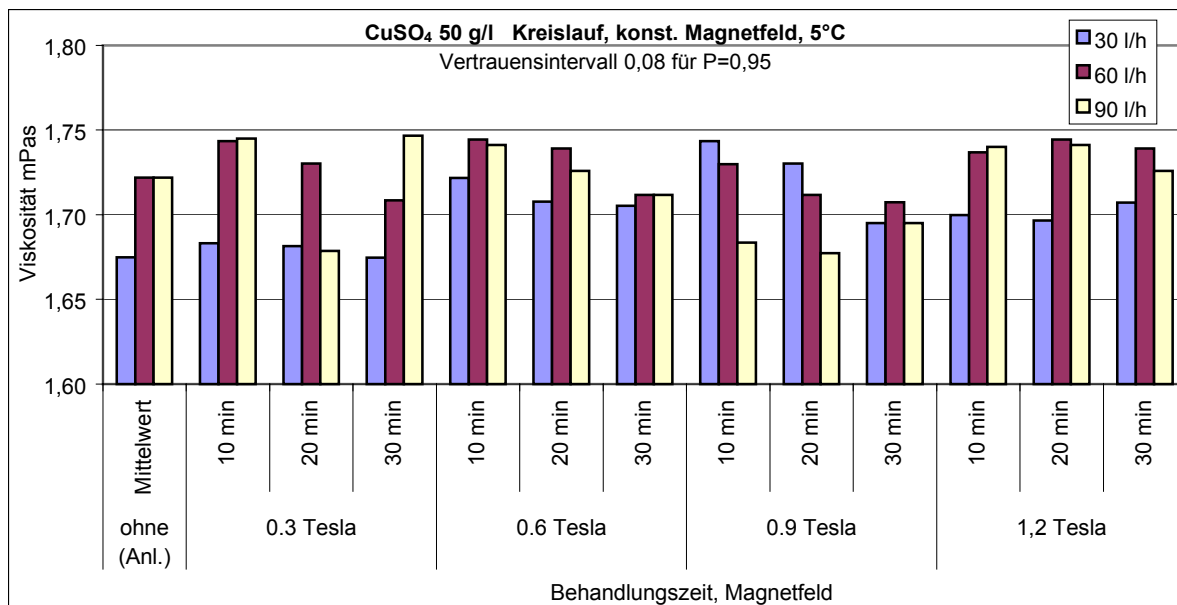


Abb. 3.33, 34: Darstellung der Messwerte für Viskosität und Oberflächenspannung von behandelter (0,3 ... 1,2 T konst. Magnetfeld) und un behandelter CuSO<sub>4</sub>-Lösung (50 g/l) bei 5°C und Durchflüssen von 30, 60, und 90 l/h durch die Behandlungszelle des Elektromagneten. Die größeren Messschwankungen im Vergleich zu denen bei 20°C sind eine Folge der Temperierung. Die Werte liegen innerhalb der Messtoleranz.

Wie schon im letzten Zwischenbericht geschrieben, wurden Anfang des Jahres 2002 an der TU Bergakademie Freiberg die Versuche zur elektrischen und magnetischen Wasserbehandlung eingestellt. Nach der Auswertung der Meßwerte konnten keine signifikanten Änderungen der Wassereigenschaften und damit praktisch umsetzbare Ergebnisse unter den in der Galvanotechnik herrschenden Bedingungen erzielt werden. Nach ausführlicher Literaturrecherche konnte keine Klärung in Bezug auf die Wirksamkeit der physikalischen Wasserbehandlung und den physikalisch-chemischen Vorgängen, die sehr widersprüchlich dargestellt wurden, herbeigeführt werden.

Als Zusammenfassung wurde ein Fachaufsatz mit dem Titel „Physikalische Wasserbehandlung in der Galvanotechnik“ geschrieben und in die Zeitschrift ‚Galvanotechnik‘ beim Leuze-Verlag Bad Saulgau veröffentlicht.

## 4. Untersuchung von Chemikalien für Elektrolytbäder

### Optimierung der Rezeptur

Die Arbeiten zur Untersuchung der in den Elektrolytbädern eingesetzten Chemikalien wurden überwiegend beim Hersteller, der Fa. Kunz in Trebur, durchgeführt.

- a) Veränderung der Zusätze unter Verwendung von umweltfreundlicheren Chemikalien mit geringerer Toxizität

Ziel war es, das im Glanzzusatz Zinni Al 453 enthaltene Formaldehyd zu ersetzen. Im Hinblick auf die Abscheidung des Zink-Nickel-Niederschlages zeigten sich keine Unterschiede, ob Formaldehyd im Bad enthalten war oder nicht. Um aber eine gewisse Lagerbeständigkeit zu erreichen, wurden Haltbarkeitsversuche mit unterschiedlichen Konservierungsmitteln, pH-Wert Änderungen und ohne Zusätze, im Vergleich zum ursprünglichen Glanzzusatz, durchgeführt. Alle Lösungen wurden bei Raumtemperatur und bei 37°C in offenen und geschlossenen Gefäßen über einen Zeitraum von 6 Monaten gelagert und Stabilitätsprüfungen unterworfen (Beobachtung der mikrobiologischen Stabilität und des abgeschiedenen Zink-Nickel-Niederschlages)

- b) Modifizierung der Zusätze

- Vormischung aus Zinni Al 451 und 452

Um den Kunden eine direkte Zudosierung des Nickelzusatzes zu ermöglichen, wurden verschiedene Mischverhältnisse von Zinni Al 451 zu 452 hergestellt und 2 Monate lang Qualitätsprüfungen durchgeführt. Daraus ergab sich ein optimales Verhältnis von 2:1 zwischen Zinni Al 451 und dem seit Anfang des Jahres doppelt konzentrierten Zinni Al 452.

- Konzentrationserhöhung

Die Aufkonzentrierung der Zusätze und somit Minimierung der Zunahme des Badvolumens durch konstante Zugabe von Prozesschemikalien erfolgte in zwei Stufen. Zuerst wurden die verwendeten Chemikalien aufkonzentriert, aus dem Glanzzusatz wurde ein 5fach- und aus dem Grundzusatz ein Doppelkonzentrat hergestellt, ohne dabei das Mischungsverhältnis zu ändern. Für die zweite Stufe der Aufkonzentration war eine Optimierung der Konzentrationen der Einzelchemikalien untereinander nötig. Durch die Rezepturänderungen konnte der Grundzusatz nun als 10fach und der Glanzzusatz als 20fach konzentrierte Lösung hergestellt werden.

Verbrauch in Liter bei 10.000 Ah

	Ende 2000	Anfang 2001	Sommer 2001
Zinni Al 451	8	8	8
Zinni Al 452	8	4	0,8
Zinni Al 453	6	1,2	0,3

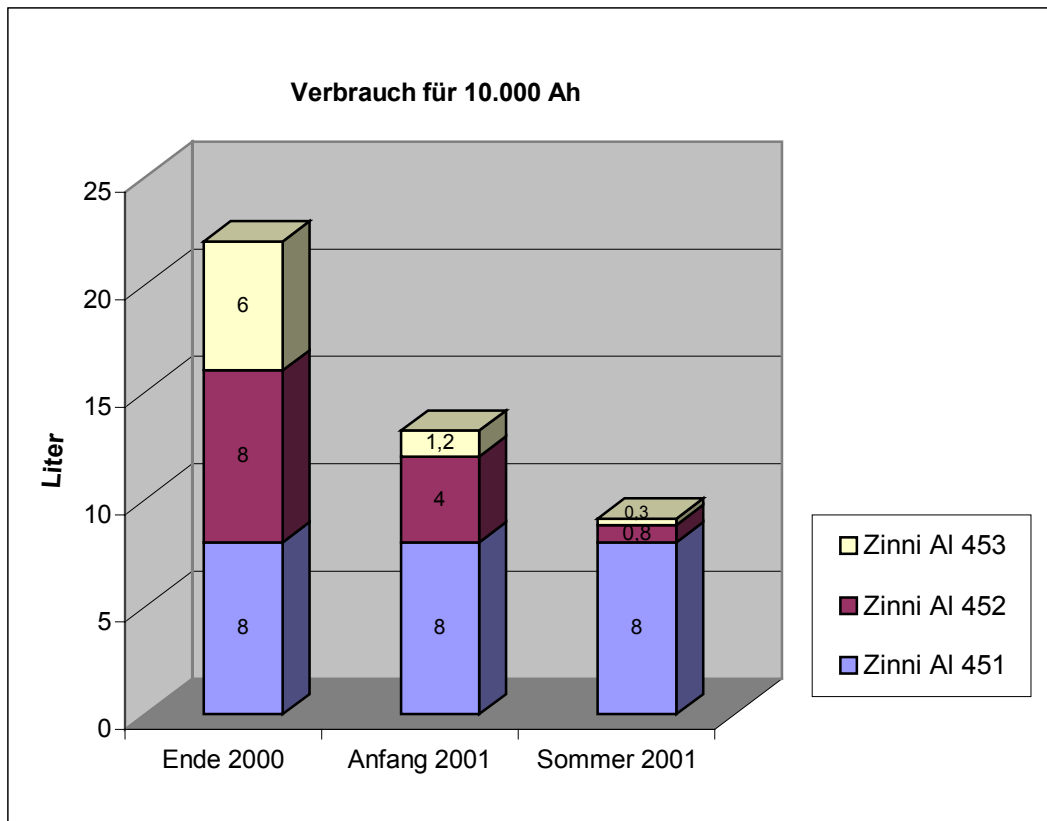


Abb. 4.1: Beispiel: Trommelbad der Firma Assmus  
 Zeitraum 4 Wochen, 2475 Trommeln, ~1.250.000 Ah  
 Verbrauch in Liter

	Ende 2000	Anfang 2001	Sommer 2001
Zinni AI 451	1009	1009	1009
Zinni AI 452	1340	670	134
Zinni AI 453	384	77	19
<b>Gesamt</b>	<b>2733</b>	<b>1756</b>	<b>1162</b>

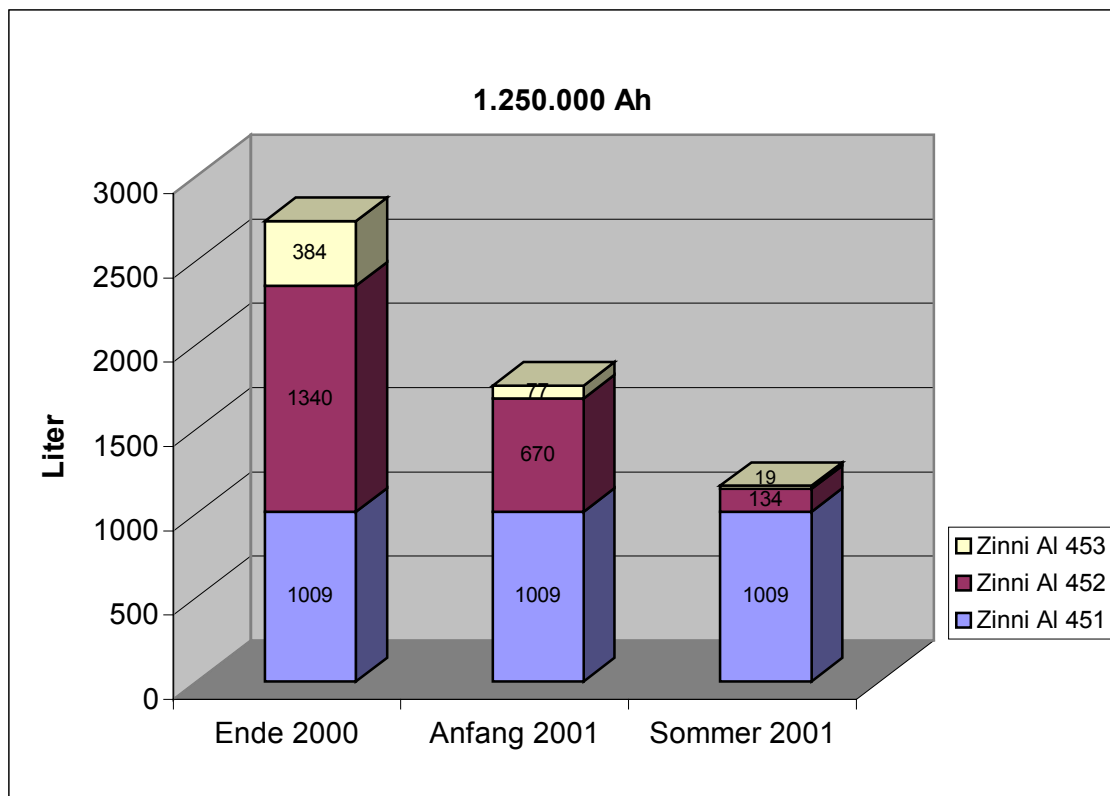


Abb. 4.2: Verbrauch von Elektroenergie nach Badoptimierung

- Optimierung der Konzentrationen der eingesetzten Chemikalien

Um die zweite Stufe der Zusatzkonzentrierung durchführen zu können, mussten die genauen Molverhältnisse der Komplexbildner und des Nickelsulfates ermittelt werden. Löslichkeitsversuche, Haltbarkeit und Stabilitätsprüfungen und parallel durchgeführte Legierungsabscheidungen zeigten, dass eine Mischung der Komplexbildner in den Zusätzen nicht nötig ist.

Der Komplex A alleine ist für die Bildung und Abscheidung eines löslichen Nickel-Komplexes verantwortlich. Ein Molverhältnis von 1:1 zwischen Nickel und Komplex A ermöglicht sogar die direkte Zugabe der Nickellösung in das alkalische Bad ohne ein aufwendiges Vormischen mit dem Grundzusatz. Eine Erhöhung der Nickelkonzentration im Nickelzusatz auf größer 100 g/l ist wegen der Viskositätszunahme noch nicht erfolgt.

Der zweite Komplexbildner B wird nicht zur Lösungsvermittlung des Nickels benötigt, sondern ist für eine gleichmäßige Zink-Nickel-Abscheidung und dem Glanz in den niedrigen Stromdichten verantwortlich. Somit ist eine konzentrierte Anwendung unproblematisch.

Durch die Trennung der Komplexbildner kann jetzt bei einem Badneueinsatz gezielt die minimal erforderliche Konzentration der Komplexbildner eingestellt werden, ohne sie im Überschuss zugeben zu müssen.

Angaben in ml/l bei einem Neuansatz

	Ende 2000	Anfang 2001	Sommer 2001
Komplex A	16,5	16,5	3,95
Komplex B	10,75	10,75	10,0

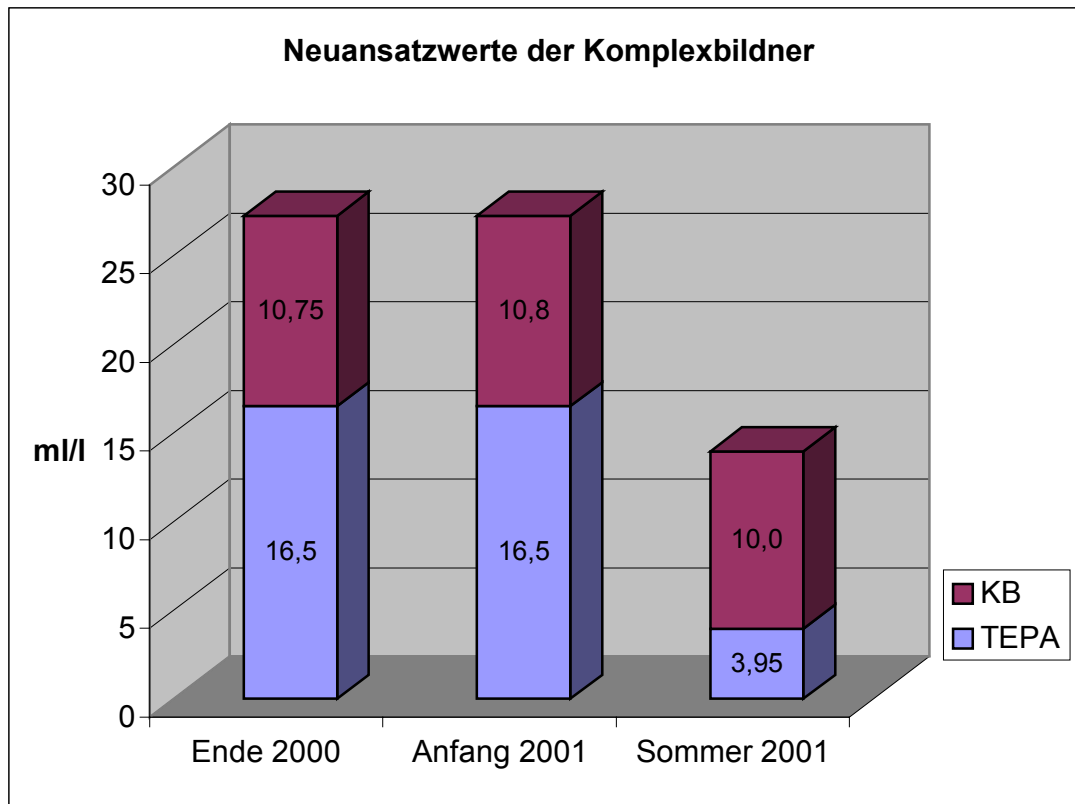


Abb. 4.3: Verbrauch von Komplexbildner im ZnNi-Bad

#### c) Durcharbeit der Bäder

Beide Bäder, sowohl die erste Stufe der Aufkonzentration, als auch die Zweite, mit der Möglichkeit der direkten Nickelzudosierung, werden zur Zeit konstant durchgearbeitet. Durch Analysieren der Grundbadwerte, Leitfähigkeit, Oberflächenspannung, Viskosität, möglicher Nebenprodukte und der Amperestunden sollen Zusammenhänge in Bezug auf die Verschleppung, Stromausbeute und Qualität des abgeschiedenen Zink-Nickel Niederschlages festgehalten und ermittelt werden.

#### Eindampfen von ZnNi-Elektrolyt

Beim Eindampfen von ZnNi-Elektrolyt bzw. dessen Spülwasser tritt beim Eindampfen auf etwa 70% des Volumens bezogen auf das Ausgangskonzentrat ein Auskristallisieren des Elektrolyten auf. Die Abtrennung einer organischen Phase ist nur beim Trommel-Elektrolyten ab etwa 50% Restvolumen zu beobachten. Das Infrarot-Spektrum der organischen Phase ließ sich wegen eines zu hohen Wassergehaltes



nicht identifizieren. Das Auskristallisieren tritt auch beim Ausfrieren auf ca.  $-10^{\circ}\text{C}$  auf. Ebenso ist nur beim Trommel-Elektrolyten ein Aufschwimmen einer organischen Phase zu beobachten.

- c) Bewertung der Wiedereinsetzbarkeit von zurückgewonnenen Chemikalien im Hinblick auf die Entstehung und die Entfernung von Verunreinigungen

Durch den Prozess verändert sich der Zink/Nickel-Elektrolyt im Laufe der Zeit nachteilig. Folgende Vorgänge werden beobachtet:

- Anreicherung von Carbonat (Abbauprodukt) und Sulfat (aus Nickelsulfatlösung)
- Dadurch Erhöhung der Ausschleppung von Chemikalien durch ein Ansteigen der Viskosität des Elektrolyten
- Verringerung der Stromausbeute (Verlangsamung der Abscheidung)
- Durch Erhöhung der Stromdichte verstärkter Abbau der organischen Stoffe
- Anreicherung von organischen Abbauprodukten (aus Komplexbildnern)
- Verschlechterung der abgeschiedenen Schichten
- Erhöhter Zusatz an Chemikalien notwendig
- Regelmässige Teilerneuerung des Elektrolyten zur Qualitätssicherung notwendig

Zur Badpflege wird derzeit kontinuierlich ein Teil des Elektrolyten ausgefroren um den Natriumcarbonat- und den Sulfatgehalt zu verringern.

Aufgrund des vorhandenen Volumenüberhangs war eine Rückführung des Spülwassers bisher nicht möglich. Durch die Modifizierung der organischen Zusätze des Zink/Nickel Elektrolyten durch die Firma KUNZ, ist es möglich eingedampftes Spülwasser zurückzuführen. Dadurch erhöht sich der Anteil an anorganischen und organischen Fremdstoffen im Bad, die zuvor durch die Ausschleppung teilweise ausgetragen wurden.

- d) Prüfung der selektiven Abtrennung von Verunreinigungen und Abbauprodukten aus Prozesslösungen

Bei der Kaustifizierung von Sodalösungen durch Calciumhydroxid entsteht Natronlauge und schwerlösliches Calciumcarbonat. Diese Reaktion sollte für die Elimination des Carbonates in dem Elektrolyten verwendet werden. Durch den Einsatz des Calciumoxides bzw. Calciumhydroxides würde das störende Carbonat gefällt und gleichzeitig Natronlauge freigesetzt.

In 2 Versuchen wurde einem Gestell-Zink/Nickel-Elektrolyten bei Raumtemperatur 200 % der theoretischen Menge Calciumoxid oder Calciumhydroxid fest zugesetzt. Nach einer Rührzeit von ca. 16 h wurde im Filtrat der Carbonat- und der Natronlauge-Gehalt ermittelt.

Durch Zugabe von 80 g /l CaO bzw. 100 g/l  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sank der Carbonatgehalt in einem Elektrolyten von 36 auf 25 bzw. 29 g/l. Der NaOH-Gehalt stieg von 126 auf 137 bzw. 133 g/l. Ohne eine intensive Durchmischung über mindestens 16 h kann keine Abnahme des Carbonatgehaltes erzielt werden.

In 15 m<sup>3</sup> Elektrolyt reichern sich nach Praxiserfahrungen ca. 18 kg Natriumcarbonat (= 10 kg  $\text{CO}_3$ ) pro Tag an. Um den Carbonatgehalt konstant zu halten würde man täglich ca. 78 kg CaO bzw 100 kg  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  benötigen. Der entstandene Schlamm müsste abfiltriert werden. Diese Methode der Carbonatelimination zur Badpflege

kann aufgrund ihres hohen Chemikalienensatzes und der anfallenden Abfälle nicht als sinnvoll erachtet werden.

Eine Überprüfung der möglichen Carbonat-Bestimmungsmethoden ergab, dass ausser der Bestimmung des Carbonates als anorganischer Kohlenstoff (TIC/TOC-Methode) lediglich die Fällungsmethode zuverlässige Ergebnisse erzielt. Bei dieser Methode wird das Carbonat und das Sulfat als schwerlösliche Bariumverbindung gefällt, abfiltriert und das Carbonat in einer definierten Menge an überschüssiger Salzsäure wieder gelöst. Bei der potentiometrischen Methode (direkte Titration mit Salzsäure) wird der Komplexbildner und das Zinkat in einer nicht unerheblichen Menge miterfasst.

Zur analytischen Überwachung und zur Prüfung des Regenerationseffektes des Bades wurde eine Bestimmungsmethode für die in dem Elektrolyten enthaltenen Komplexbildner (Komplex A und Komplex B) entwickelt. Die so gewonnenen Ergebnisse sollten mit der bei den Kooperationspartnern entwickelten HPLC-Bestimmungsmethode verglichen werden.

Durch die Ermittlung des Komplexbindevermögen (KBV) mit Zusatz von Nickel kann der auf das Nickel wirksame Anteil der Komplexbildner festgestellt werden. Durch die Ermittlung des Komplexbindevermögen mit Zusatz von Kupfer kann die Gesamtmenge an Komplexbildner ermittelt werden. In der Praxis muss nun geprüft werden, ob eine sparsamere Dosierung der organischen Badchemikalien durch die Ermittlung der beiden KBV's möglich und praktikabel ist.

## **Untersuchungen der Elektrolytbestandteile durch die Fa. Kunz**

### **A. Temperaturstabilität**

Bei der Abwasserbehandlung werden die Spülwässer durch Vakuumeindampfer soweit aufkonzentriert, dass sie wieder ins Zink-Nickel-Bad zurückgeführt werden können. Da die Eindampfer bei verschiedenen Temperaturen und Drücken betrieben werden können, sollte der optimale Temperaturbereich bzw. die maximale Temperatur ermittelt werden, um das Legierungsbad ohne Qualitätsverlust weiterarbeiten zu können.

Dazu wurden Belastungen des Zink-Nickel-Bades bei verschiedenen Temperaturen zwischen 40 und 80°C über die Dauer einer Stunde durchgeführt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die anschließend in der Hullzelle abgeschiedenen Niederschläge mit einem unbelasteten Elektrolyt verglichen.

Die Auswertung der Prüfbleche zeigte eine gleichbleibend gute und glänzende Abscheidung bis 60°C. Bei einer Temperaturbehandlung zwischen 60 und 80 °C nahm die Qualität des Zink-Nickel Bades ab. Die abgeschiedenen Niederschläge wurden matt und streifig.

### **B. Modifizierung der Zusätze**

#### **Ergebnisse der Optimierung, Einsatz regenerierbarer Prozesschemikalien**

Pro Monat musste die Firma Assmus 1000 Liter Zink-Nickel-Bad entsorgen, da aufgrund der Nachdosierung eine Volumenzunahme auftrat. Dieses Problem konnte durch die erste Stufe der Veränderungen der Zusätze beseitigt werden. Das

Gegenteil ist nun der Fall, durch die Verdunstung des Bades kann das Badvolumen mit Wasser aus der ersten Spüle oder recyceltem Wasser aus dem Eindampfer aufgefüllt werden. Durch die Optimierung der Eindampfertechnik ist sogar annähernd ein zero-discharge-System möglich.

Um die zweite Stufe der Zusatzkonzentrierung durchführen zu können, mussten die genauen Molverhältnisse der Komplexbildner und des Nickelsulfates ermittelt werden. Löslichkeitsversuche, Haltbarkeit und Stabilitätsprüfungen und parallel durchgeführte Legierungsabscheidungen zeigten, dass eine Mischung der Komplexbildner in den Zusätzen nicht nötig ist. Die Durcharbeit anhand einer 2,5 l-Wanne hat die Funktionsfähigkeit des Bades bestätigt. Der nächste Schritt wäre ein Scale-up auf den halbtechnischen bzw. gleich auf einen kleinen Produktionsmaßstab, um eventuelle Herstellungsprobleme zu erkennen und zu beseitigen.

### C. Minimierung des Carbonatgehaltes

Die Löslichkeit des Natriumcarbonates wird durch die vorhandene Konzentration von Natriumhydroxid beeinflusst. Um einen Carbonatgehalt von 20 bis 70 g/l bei RT zu halten, benötigt man 200 bis 300 g/l Natriumhydroxid.

Es wurden vorhandene Zink-Nickel Elektrolyte mit 100 g/l Natriumcarbonat und 110 g/l NaOH durch weitere Hydroxidzugabe auf 200 g/l eingestellt, wobei es zu starker Erwärmung und Ausfällungen kam. Außerdem wurden Neuansätze mit 200 bzw. 300 g/l NaOH hergestellt. Die in der Hullzelle abgeschiedenen Niederschläge zeigten aber alle ungleichmäßige grau-schwarze und matte Überzüge.

Das für alkalische Bäder allgemein geltende Hydroxid-Optimum von 100 – 120 g/l sollte nicht zu stark erhöht werden; maximal bis 160 g/l.

### D. Verwendung von Nickelcarbonat anstatt Nickelsulfat

Beim Betrieb eines Zink-Nickel-Legierungsbades kommt es mit der Zeit zur Anreicherung der Anionen Sulfat und Carbonat, welche die Stromausbeute senken und eine gleichmäßige Abscheidung beeinflussen.

Der Carbonatgehalt lässt sich durch Ausfrieren relativ gut steuern, so dass eine Konzentration von 30 – 60 g/l eingestellt werden kann, während das Sulfat aufgrund seines größeren Löslichkeitsproduktes nur teilweise ausgefällt wird. Bei nur einem Anion (Carbonat) wäre die Badführung somit wesentlich einfacher, außerdem könnte definitiv festgestellt werden, ob sich Carbonat alleine schon negativ auswirkt oder erst in Kombination mit Sulfat.

Aus diesem Grunde wurde die Rezeptur des Nickelzusatzes ( Zinni Al 451 ) so verändert, dass die Menge Nickelsulfat durch Nickelcarbonat, mit der gleichen Menge Nickel, ersetzt wurde. Hierbei konnte keine klare Lösung hergestellt werden, sondern eine lila, milchige Suspension, welche sich Sedimentation sehr leicht wieder homogenisieren lässt. Mit den in der Hullzelle angesetzten Zink-Nickel Elektrolyten wurden gleichmäßig glänzende Niederschläge mit einer sehr konstanten Nickel-einbaureate erzielt. Das Nickel liegt bei diesen Bädern auch in Form einer Suspension vor, so dass eventuelle Vor- bzw. Nachteile noch abgewogen werden müssen, bevor weitere Versuche durchgeführt werden.

## E. Regeneration eines Zink-Nickel-Trommelbades bei der Fa. Kunz

Die positiven Ergebnisse der Versuche zur Badregeneration im Labormaßstab sollten durch praxisgerechte Untersuchungen an den entsprechenden Anlagen bestätigt werden. Bei diesem Versuch wurde der Badzustand des Originalbades der Zink-Nickel-Trommelanlage der Firma Assmus mit dem regenerierten Bad aus der gleichen Anlage bezüglich Stromausbeute und Qualität des abgeschiedenen Niederschlages verglichen.

In einer 50 Liter-Pilotanlage, deren Zink-Nickel-Wanne direkt mit der großen Anlage verbunden ist, wurden 4 kg Schrauben beschichtet. Die Trommelware wurde in Abkochentfettung, Beize und elektrolytischer Entfettung vorbehandelt und anschließend mit 20 Ampere (6-7 Volt) 60 Minuten verzinkt-vernickelt. Die Schichtdicke betrug an den verschiedenen Meßpunkten zwischen 3,5 und 5,0  $\mu\text{m}$  mit einer Nickeleinbaurrate von 13,0 bis 14,5 %.

Zur gleichen Zeit wurden aus der Trommelanlage 200 Liter Zink-Nickel-Bad entnommen und in einer Eindampferanlage regeneriert. Die dabei isolierte mittlere Phase (= Zink-Nickel-Konzentrat) wurde durch Verdünnen mit Wasser auf eine Zinkkonzentration entsprechend dem Gehalt des Ausgangselektrolyten eingestellt (jeweils 15 Liter) und noch mit 10 Liter aktuellem Bad ergänzt, um ein ausreichendes Volumen für die Pilotanlage zur Verfügung zu haben. Aufgrund von Vorversuchen in der Hullzelle wurden noch 3 ml/l Zinni Al 451, 3 ml/l Zinni Al 452 und 1 ml/l Zinni Al 453 ergänzt, um die Nickel- und Komplexbildner-Konzentration einzustellen und eine vergleichbare Abscheidung mit 12 - 15 % Nickel zu erzielen. Zur Beschichtung von 4 kg Schrauben wurden die gleichen 20 Ampere über 60 Minuten eingestellt, jedoch sank die entstandene Spannung auf 5,5 Volt. Die Schichtdicke mit 3,9 bis 5,6  $\mu\text{m}$  und 14 bis 15 % Nickel, entsprach einer durchschnittlich 10% größeren Stromausbeute. Auch optisch hatten die Schrauben einen höheren Glanzgrad, ähnlich einem neuangesetzten Bad.

Bei den Hullzellversuchen ohne Mischen mit nicht regeneriertem Bad konnte sogar eine bis 20% größere Stromausbeute erzielt werden.



Abb. 4.4: Funktionelle Beschichtung: Links aus regeneriertem Bad.

Die nachfolgenden Tabellen zeigen die Analysenwerte der einzelnen verwendeten Elektrolyte und deren Stromausbeuten. Zur Verdeutlichung der Zunahme des Wirkungsgrades wurden auch die bei Hullzellversuchen ermittelten Werte gegenübergestellt.

	Zink [g/l]	Nickel [g/l]	NaOH [g/l]	Sulfat [g/l]	Carbonat [g/l]
Ausgangs- elektrolyt	13,0	2,60	132	26	68
mittlere Phase	22,7	2,90	220	3,7	78
obere Phase	22,9	10,3	118	n.b.	n.b.
mittlere + Wasser 1:1	11,3	1,71	110	1,9	10
mittlere + Wasser 1:1 + 3 ml/l 451	11,3	2,0	110	1,9	10
15 L mittlere + 15 L Wasser + 10 L ZnNi Bad	9,9	1,7	114	n.b.	54
15 L mittlere + 15 L Wasser + 10 L ZnNi Bad + 3 ml/l Zinni Al 451	9,9	2,02	114	n.b.	54

Tab. 4.5: Analysenwerte der Elektrolytphasen nach Eindampfen

	Ampere/Hullzelle 20 Minuten	mittlere Stromausbeute [%]	Hullzellen- meßwerte [µm]
Ausgangs- elektrolyt	0,5	47,7	0,8-4,3
	1,0	39,6	1,1-5,9
	1,5	33,6	1,6-7,4
mittlere + Wasser 1:1 + 3 ml/l 451	0,5	65,9	1,1-5,0
	1,0	50,7	1,5-9,5
	1,5	44,4	1,8-12,0
15 L mittlere + 15 L Wasser + 10 L ZnNi Bad + 3 ml/l Zinni Al 451	0,5	-	-
	1,0	45,3	1,7-6,8
	1,5	41,7	2,1-10,1

Tab. 4.6: Hullzellmeßwerte und Stromausbeuten

#### F. Modifizierung der Zusätze

#### Ergebnisse der Optimierung, Einsatz regenerierbarer Prozeßchemikalien

Beim neuen modifizierten Zink-Nickel Prozeß Zinni Al 460 wurde ein Scale-Up auf einen halbtechnischen Maßstab in einer 50 Liter Pilotanlage durchgeführt. Der Ansatz erfolgte mit einer direkt dosierbaren Nickellösung (15 ml/l Zinni Al 461), der Komplexlösung (10 ml/l Zinni Al 462), dem Glanzzusatz (0,5 ml/l Zinni Al 463) und

einer Ansatzlösung (5 ml/l Zinni Al 464). Im Vergleich zum alten Zink-Nickel Bad können beim Neuansatz über 60 % an Zusatzvolumen eingespart werden. Während der Durcharbeit wurden die Verbrauchswerte für 10.000 Ah ermittelt und Musterteile für Trommel und Gestell gefahren.

Als letzter Schritt ist der Ansatz in einer größeren Versuchsanlage in Kombination mit der Badregeneration durch einen Vakuumindampfer durchzuführen.

## 5. Periphere Einrichtungen für Spülkreisläufe

### Verfahren zur Aufarbeitung von Spülwasser

Zur Erprobung von Membransystemen wurden an der TU Bergakademie Freiberg Versuche zur Abtrennung verschiedener Bestandteile aus einem gebrauchten und neuen Zn-Ni-Elektrolyten (1:10 verdünnt) durch Ultra-, Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen durchgeführt. In der Regel konnten die Bestandteile aus dem gebrauchten Elektrolyten besser als die aus dem neuen Elektrolyten zurückgehalten werden. Die Ursache hierfür scheint in einer weiteren Komplexbildung der Elektrolytbestandteile und der damit einhergehenden Molmassenerhöhung zu liegen. Die Membranen der Fa. Celgard zeigten sehr gut reproduzierbare Ergebnisse im Gegensatz zu denen der Firma DSS, die wahrscheinlich eine zu geringe chemische Stabilität aufwiesen. Membranverfahren scheinen grundsätzlich für eine Aufkonzentration bzw. selektive Abtrennung bestimmter Bestandteile sinnvoll, jedoch liegen die Grenzen in den hohen Salzgehalten der Elektrolyte und des damit verbundenen hohen osmotischen Druckes, der einen hohen Energieverbrauch verursachen kann. Sinnvoll wäre eine Kombination mit einem zweiten weiteren Aufkonzentrationsverfahren, wie z.B. einer Vakuumdestillation.

Ferner wurde untersucht, ob durch Filtration der 1. Spüle eine Standzeitverlängerung und eine verbesserte Spülwirkung erreicht werden kann. Die Spüle wird mit 1,8 m<sup>3</sup>/h über einen 20 µm Kerzenfilter gepumpt. Alle 10 Minuten wird eine Trommel in das Spülbad eingefahren. Auf dem Kerzenfilter kann optisch Zinkhydroxid nachgewiesen werden. Die Mengen müssen jedoch so gering sein, dass eine Minderung der Zinkanreicherung in der Spüle nicht nachgewiesen werden kann. Nach Versuchsende wird die Spüle nochmals für 2 Stunden filtriert, der Zinkgehalt fällt dabei von 802 mg/l auf 792 mg/l ab. Die Spüle ist klar, so dass davon ausgegangen werden kann, dass Zink komplex gebunden vorliegt. Durch Ansäuern der Spüle auf pH 8,5 und anschließender Filtration wird der Zinkgehalt auf 602 mg/l gesenkt.

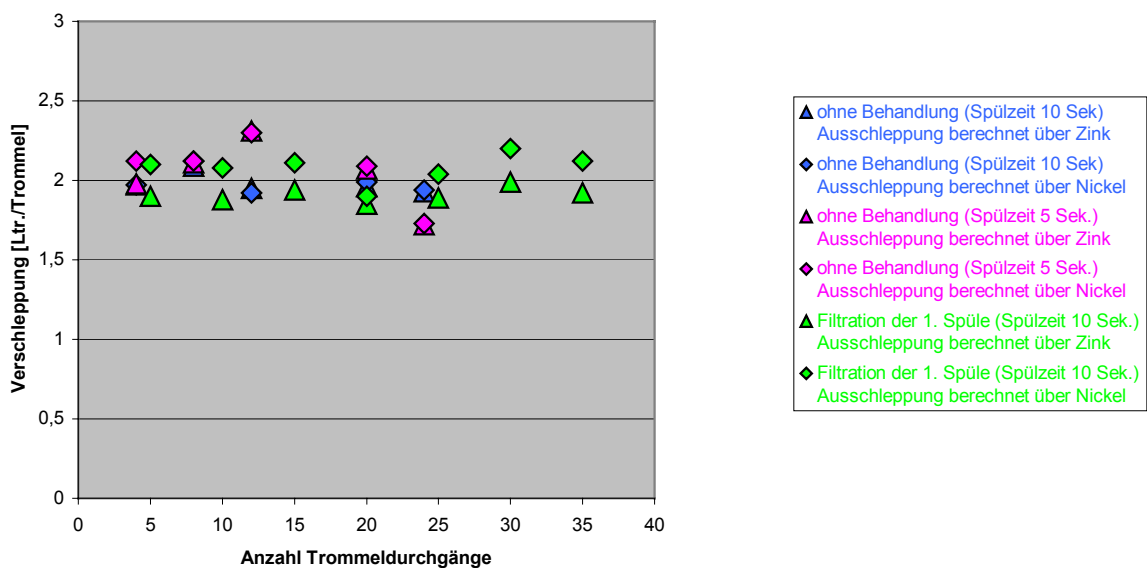


Abb. 5.1 Elektrolytausschleppung bei einer Spülzeit von 5 Sekunden, 10 Sekunden und bei Filtration der 1. Spüle

Die Prüfung von peripheren Systemen wurde bisher unter Verwendung von Ionenaustauscherharzen und mittels Membrantechnik durchgeführt. Bei den Versuchen mit den Ionenaustauscherharzen wurde ein Harztyp gefunden, der für die Konzentrierung und Rückführung von Nickel und Zink aus dem Spülwasser mit ausreichender Kapazität geeignet ist.

Die Versuche durch Nanofiltration die ausgeschleppten Chemikalien zu konzentrieren zeigten nur geringe Selektivitätsunterschiede der einzelnen Komponenten. Anorganische Störstoffe können mit den bisher geprüften Membranen nicht selektiv abgetrennt werden. Ob organische, niedermolekulare Abbauprodukte abgetrennt werden können muss analytisch noch abgeklärt werden.

- Auswahl der Chemikalien für periphere Systeme

Für die Auswahl der Chemikalien wurden zunächst geprüft wie sich die in dem Prozessbad verwendeten Komplexbildner verhalten. Nickel wird von dem Komplexbildner bei pH 10-13 im Verhältnis 1 Mol: 1 Mol komplexiert. Zink wird von pH 8-12 in demselben Verhältnis komplex gebunden. Bei pH-Werten über 12 liegt bereits ein Teil des Zinks als Zinkat vor. Calcium wird nicht komplexiert und fällt daher bei Verwendung von Stadtwater als Spülwasser bei den vorliegenden hohen pH-Werten als Hydroxyd aus.

Bei der Überprüfung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeiten der Viskositäten und Oberflächenspannungen der Einzelkomponenten fiel auf, daß das Natriumcarbonat besonders stark zur Erhöhung der Viskosität des Prozessbades und damit zur vermehrten Ausschleppung von Chemikalien beiträgt. Das Carbonat wird aus der Luft in dem alkalischen Prozessbad angereichert und verringert ab einer bestimmten Konzentration die Stromausbeute.

Da die Komplexbildner in der Abwasserbehandlung große Probleme bereiten sollte eine vollständige Rückführung angestrebt werden. Die organischen Abbauprodukte dieser Komplexbildner führen in der Praxis ebenfalls zu einer Standzeitverkürzung des Elektrolyten und müssen daher entfernt werden.

- Prüfung von peripheren Systemen unter Verwendung von Ionenaustauscherharzen im Labormassstab

Hierbei wurde 3 verschieden aufgebaute Ionenaustauscherharze auf ihre Aufnahmefähigkeit von Nickel-Komplexen geprüft. Bei der Untersuchung mit synthetisch hergestellten Lösungen zeigten alle 3 Ionenaustauscherharze eine gute Kapazität. Es wurde festgestellt, daß zumindest teilweise das Nickel als Komplex aufgenommen wird. Die Regeneration erfolgte praktisch vollständig.

Aus dem Spülwasser nach dem Prozessbad konnte nur bei einem Harztyp eine ausreichende Aufnahme des Nickels erzielt werden. Hier wurde auch das in dem Spülwasser vorhandene Zink mit aufgenommen. Da das Spülwasser 1,3 g/l Zink enthält wäre die Standzeit des Austauschers gering und der Chemikalienbedarf für die Regeneration hoch. Deshalb wurden an dieser Stelle die Versuche bis auf weiters eingestellt. Es muss geprüft werden ob dieses Verfahren in Kombination mit anderen Verfahren, z.B. nach einer Zinkabtrennung zum Einsatz kommen kann.

- Prüfung von peripheren Systemen unter Verwendung von Membrantechnik im Labormassstab

Zur Feststellung, ob bestimmte Chemikalien aus dem Spülwasser aufkonzentriert und in das Prozessbad zurückgeführt werden können wurden 4 verschiedene Nanofiltrationsmembranen miteinander verglichen. Die Prüfung fand in einer



Laboranlage P 28 statt, deren Probebehälter 0,5 l faßt. An dieser Anlage können sowohl Flachmembranen als auch Rohrmodule geprüft werden. Für die Versuche wurde immer eine 1+9 Verdünnung aus den Prozessbädern hergestellt und durch die NF wieder auf die ursprüngliche Konzentration aufkonzentriert.

Ausser dem Rückhalt der Einzelkomponenten mit zunehmender Konzentrierung wurde auch die Druck und Temperaturabhängigkeit des Rückhaltes verfolgt. Es wurde ein Vergleich zwischen einem Spülwasser hergestellt aus einem Neuansatz und einem Originalspülwasser durchgeführt. Die Rückhaltraten für das Nickel liegen bei Membranen mit guten Ergebnissen bei 40-50%. Die für Zink bei 60-80%.

Die Komplexbildner und deren Abbauprodukte konnten nur als Summe über den CSB ermittelt werden. Ihr Rückhalt lag bei ca. 70%, während der reine Komplexbildner einen Rückhalt von > 80% aufweist. Es zeigte sich ein signifikanter Unterschied zwischen Spülwässern aus Neuansätzen und den Originalspülwässern. Bei den Originalspülwässern lagen die Rückhaltwerte für die Metalle und die Organik höher.

Die anorganischen Störstoffe, wie Sulfat und Carbonat, zeigen durchweg mit allen Membranen hohe Rückhaltwerte und können somit durch Nanofiltration nicht aus dem Spülwasser abgetrennt werden.

Es konnte noch nicht geklärt werden, ob die organischen Abbauprodukte abgetrennt werden können, da die Art der Abbauprodukte und die analytischen Bestimmungsmethoden noch nicht bekannt sind.

Die Ergebnisse aller NF-Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

% Rückhalt im Konzentrat bei 1:10-facher Aufkonzentrierung

Medium 1:10 verd.	Membran -Typ	Druck/T bar/°C	Nickel	Zink	CSB	NaOH	CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
Neuansatz	3	40/ 30	19	67	41	22	74	82
Neuansatz	K	40/ 30	15	45	19	16	-	-
Neuansatz	1	40/ 30	51	77	67	35	76	87
Neuansatz	1	30/ 30	43	78	68	28	-	-
Neuansatz	1	40/ 20	51	76	69	31	-	-
Gebr. Bad	1	40/ 30	68	81	75	26	78	74
Gebr. Bad	2	40/ 30	41	62	48	19	59	41
Komplex A	1	40/ 30	-	-	84	23	-	-
Komplex B	1	40/ 30	-	-	61	22	-	-
Ni-Kompl. A	1	40/ 30	50	-	65	26	-	-
Zn-Kompl. A	1	40/ 30	-	-	54	24	-	-

Tab. 5.2: Nanofiltration des ZnNi-Elektrolyts und seinen Bestandteilen

- Membranversuche

Zur Erprobung von Membransystemen wurden Versuche zur Abtrennung verschiedener Bestandteile aus einem gebrauchten und neuen Zn-Ni-Elektrolyten (1:10 verdünnt) mittels Ultra-, Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen durchgeführt. In der Regel konnten die Bestandteile aus dem gebrauchten Elektrolyten besser als die aus dem neuen Elektrolyten zurückgehalten werden. Die Ursache hierfür scheint in einer weiteren Komplexbildung der Elektrolytbestandteile und der damit einhergehenden Molmassenerhöhung zu liegen.

Die Membranen der Fa. Celgard zeigten sehr gut reproduzierbare Ergebnisse im Gegensatz zu denen der Firma DSS, die wahrscheinlich eine zu geringe chemische Stabilität aufwiesen. Membranverfahren scheinen grundsätzlich für eine Aufkonzentration bzw. selektiven Abtrennung bestimmter Bestandteile sinnvoll, jedoch liegen die Grenzen in den hohen Salzgehalten der Elektrolyte und des damit verbundenen hohen osmotischen Druckes, der einen hohen Energieverbrauch verursachen kann. Sinnvoll wäre eine Kombination mit einem zweiten weiteren Aufkonzentrationsverfahren, wie z.B. einer Vakuumdestillation.

Eine Verbesserung der Spülwirkung durch Filtration der ersten Spüle einer Galvanikanlage bei der Fa. Assmus ist beim Prozess Zink-Nickel nicht nachzuweisen, da die Metalle nur anfangs als Hydroxid vorliegen, mit zunehmender Alkalisierung jedoch wieder komplex gebunden werden.

Um die Elektrolytausschleppung zu minimieren wurde der Einfluss eines am Warenträger angebrachten Vibrators, sowie eine wechselseitige Trommeldrehung untersucht. Keine dieser Maßnahmen führte zu einer Verringerung der Elektrolytausschleppung.

Untersuchungen zu Prüfung von peripheren Systemen im Labormassstab bei der Fa. Goema konnten vorläufig abgeschlossen werden. Ausser den bereits untersuchten peripheren Systemen (Membrantechnik und Ionenaustauscherharze) sollte noch die Verwendung von thermischen Methoden zur Minimierung des Chemikalien- und Wasserverbrauchs in der Oberflächentechnik geprüft werden.

Bei mehreren Prüfungen im Laborrotationseindampfer konnte festgestellt werden, dass beim Zink/Nickel-Elektrolyten der Fa. Kunz eine Stoffkreislaufschliessung durch Rückführung des 1. Spülwassers möglich ist. Zusätzlich kann eine wirkungsvolle Badpflege durch Eindampfen des Elektrolyten (eventuell gemeinsam mit dem Spülwasser) unter bestimmten Bedingungen erzielt werden.

Hieraus ergeben sich mehrere Vorteile:

- Rückführung und gleichzeitige Badreinigung in einer Anlage
- Geringerer Chemikalieneinsatz für Elektrolyt und Abwasserbehandlung
- Verringerung des Abfallaufkommens
- Qualitätssicherung durch gleichbleibende Elektrolytzusammensetzung
- Verringerung der Produktionskosten durch Erhöhung der Stromausbeute

An der Umsetzung in den technischen Maßstab im Betrieb der Fa. Assmus wird derzeit gemeinsam mit der Fa. Kunz gearbeitet.

- Prüfung peripherer Systeme unter Verwendung von thermischen Verfahren im Labormassstab

Durch die enge Zusammenarbeit mit den Firmen Assmus und Kunz konnte bei GOEMA ein Eindampfverfahren entwickelt werden, das es erlaubt eine Stoffkreislaufschliessung durch Rückführung des Spülwassers und gleichzeitig eine wirkungsvolle Regeneration des Elektrolyten zu erzielen.

Da die Löslichkeit des Natriumcarbonates und Natriumsulfates sehr stark von dem Natronlaugegehalt der Lösung abhängig ist wurde in den Versuchen unterschiedlich stark aufkonzentriert. Die zur Verfügung stehende Vakuumeindampfanlage lieferte bei Drücken von 50-120 mbar und einer Temperatur von maximal 55 °C ein optimales Ergebnis.

Eine Eindampfung des Spülwassers auf Elektrolytkonzentration ist unproblematisch. Will man jedoch gleichzeitig eine Regeneration erzielen, so muss eine weitergehende Konzentrierung erfolgen. Durch die Überkonzentrierung bilden sich im Konzentrat 3 Phasen. Idealerweise sollten sich in der oberen Phase die organischen Abbauprodukte befinden, die so gut abgetrennt werden könnten. Die mittlere Phase sollte das regenerierte Bad enthalten und die feste Phase die unerwünschten anorganischen Salze.

Je nach Konzentrierungsfaktor (= eingesetzte Masse/Masse Konzentrat) erhält man verschiedene Effekte:

Konzentrierungsfaktor ca.	1: 1,40	1: 1,53	1: 1,56
% Anteil CSB in oberer Phase	15	22	20
% Anteil N, gesamt in oberer Phase	19	23	52
% Anteil Cyanid, gesamt in oberer Phase	18	-	50
% Anteil Zink in mittlerer Phase	85	65	63
% Anteil Nickel in mittlerer Phase	71	50	24
% Anteil Carbonat in fester Phase	28	-	57
% Anteil Sulfat in fester Phase	84	90	91

Tab. 5.3: Analysenwerte von ZnNi-Spülwasser

Die Anteile beziehen sich auf die aus allen 3 Phasen ermittelte Gesamtmasse. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass zwar mit höherer Konzentrierung die Abtrennung des Natriumcarbonates deutlich grösser wird, dafür aber der Verlust an Metallen ebenfalls grösser wird. Das Sulfat lässt sich in jedem Fall praktisch vollständig eliminieren.

## Eindampfung eines ZnNi-Elektrolyten

Konzentrationsfaktor 1: 1,4

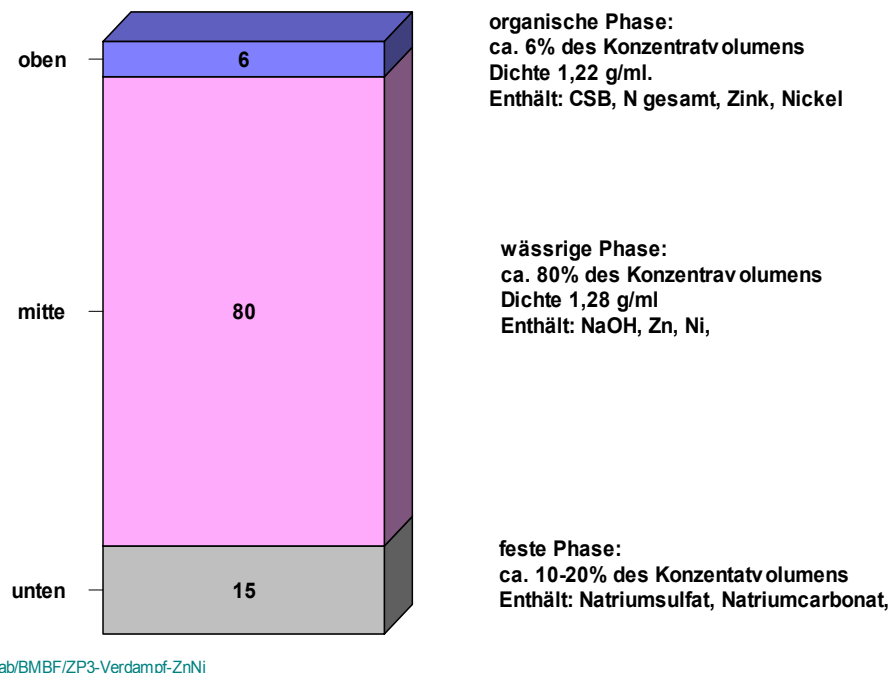


Abb. 5.4: Zusammensetzung des ZnNi-Konzentrates

In die Praxis übertragen würde das bedeuten, dass man in einem speziell konzipierten Vakuumeindampfer Spülwasser gemeinsam mit einer bestimmten Menge Elektrolyt über die eigentliche Elektrolytkonzentration eindampft. Das Konzentrat wird der Anlage entnommen und, nach Entfernung der oberen Phase durch eine schwimmende Saugeinrichtung, durch Filtration oder Zentrifugation von dem Feststoff befreit. Das gereinigte Bad kann, nachdem es mit Wasser wieder auf Elektrolytkonzentration verdünnt wurde, den Bad zugesetzt werden.

- Bewertung der Qualität der Oberflächenbehandlung im Hinblick auf die Wiederverwendung zurückgewonnener und regenerierter Prozesslösungen
- Als genormtes Prüfverfahren zur Beurteilung der aus Elektrolyten abgeschiedenen Schichten dient in der Praxis die „Galvanisierungsprüfung mit der Hull-Zelle“. Zur Klärung der Einsatzfähigkeit des, wie oben beschrieben, gereinigten Elektrolyten hat die Firma Assmus verschiedene Hull-Zellen-Prüfungen durchgeführt. Außerdem wurden die Schichten auf ihre Chromatierbarkeit und auf die Nickeleinbaurate untersucht.

Details hierzu sind von der Fa. Assmus beschrieben worden.

Zusammengefasst kann folgendes ausgesagt werden:

- Der Elektrolyt kann durch Einsatz von thermischen Verfahren gut regeneriert werden.
- Bei stärkerer Aufkonzentrierung müssen organische Additive zugesetzt werden.
- Durch die Reinigung steigt die Stromausbeute um 10-15% an.
- Bei der oberen Phase handelt es sich um nicht wirksame Fremdprodukte.
- Die aus dem gereinigten Elektrolyten abgeschiedenen Schichten weisen bei höherer Schichtdicke eine höhere Nickeleinbaurate auf und lassen sich gut chromatieren.

Durch das entwickelte Verfahren ergeben sich folgende Vorteile:

- Rückführung und gleichzeitige Badreinigung in einer Anlage
- Erheblich geringerer Chemikalieneinsatz für Elektrolyt und Abwasserbehandlung
- Verringerung des Abfallaufkommens
- Qualitätssicherung durch gleichbleibende Elektrolytzusammensetzung
- Verringerung der Produktionskosten durch Erhöhung der Stromausbeute

Derzeit laufen die Planungen für einen Versuch in einer Industrieanlage. Desweiteren soll im Labormassstab geprüft werden, für welche anderen Elektrolyte eine derartige Stoffkreislaufschliessung und eine wirksame Badpflege in einem Schritt möglich ist.

### Membranversuche zur Auftrennung des sauren Zn-Elektrolyten

Der Sauer-Zn-Elektrolyt wird durch einen hohen Organikgehalt charakterisiert. Die Organikanteile werden ebenfalls aufgrund der Verschleppung im Spülwasser vorgefunden. Ziel der Untersuchungen war es, Membranverfahren auf ihre Einsetzbarkeit hinsichtlich der Abtrennung einzelner Komponenten des Spülwassers zu untersuchen. Der Elektrolyt wurde so verdünnt, dass als Ausgangslösung 3 verschiedene Spülwässer, die der ersten (1:10), zweiten (1:100) und dritten Spülstufe (1:1000) entsprechen, zur Verfügung standen.

Es wurden folgende 4 Nanofiltrationsmembranen getestet:

- NF70 Fa. DSS
- P005F Fa. Nadir
- PES10 Fa. Nadir
- N30F Fa. Dow

Die Untersuchungen zur Bestimmung des Durchflusses bei 10 bar und 30°C zeigten folgende Ergebnisse.

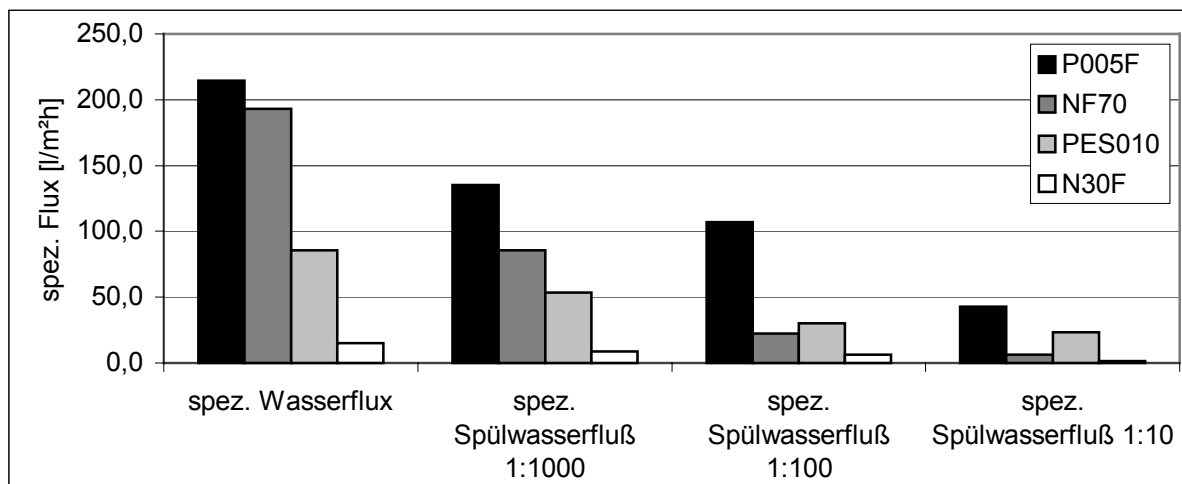


Abb. 5.5: Untersuchungen zur Bestimmung des Permeatflusses bei verschiedenen Konzentrationen im Spülwasser

Wie in Abb. 5.5 ersichtlich, sinkt der Permeatfluß mit steigender Konzentration im Spülwasser aufgrund der daraus resultierenden Erhöhung des osmotischen Druckes. Die Membran P005F zeigt die besten Flusswerte und die Membran N30F die schlechtesten.

Bei der Betrachtung der Rückhalte für  $Zn^{2+}$  und die Leitfähigkeit ergaben sich folgende Werte.

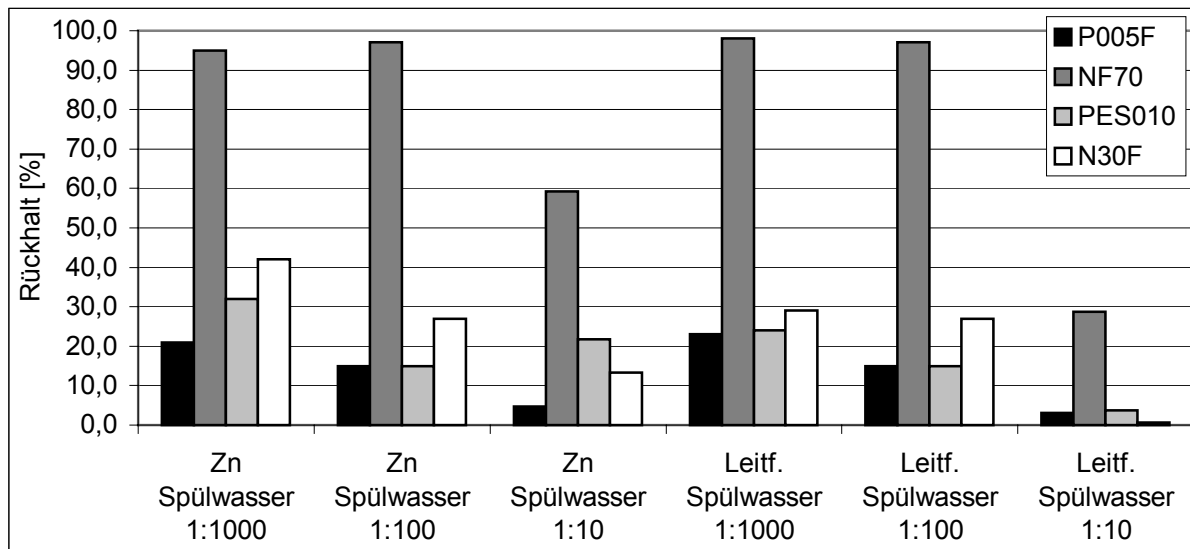


Abb. 5.6: Rückhalte für  $Zn^{2+}$  und Leitfähigkeit bei verschiedenen Spülwasserkonzentrationen

Die Membran NF70 zeigte die besten Rückhalte aller Membranen. Ebenfalls erkennbar ist die Verringerung des Rückhaltes mit steigender Spülwasserkonzentration, wobei die besten Rückhalte beim Spülwasser 1:1000 erreicht wurden.

Neben den Konzentrationsunterschieden zwischen Permeat und Feed wurde auch die Oberflächenspannung untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass selbst bei der am höchsten konzentrierten Spüllösung 1:10 die Oberflächenspannung von 38 mN/m auf einen Bereich zwischen 60 und 70 mN/m für das Permeat erhöht werden konnte. Der maximal erreichbare Wert für Wasser in diesem Temperaturbereich liegt bei 72,4 mN/m, d.h. es konnten selbst mit der schlechtesten Nanofiltrationsmembran ein Grossteil der in der Spüllösung enthaltenen Tenside abgetrennt werden.

Tabelle 5.7: Oberflächenspannung der untersuchten Spüllösungen

Spüllösung	$\sigma$ [mN/m]
1:1000	68
1:100	54
1:10	38

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Membranverfahren zur Behandlung von sauren Zn-Prozeßlösungen einsetzbar sind. Die Permeatflüsse zwischen den einzelnen Membranen unterscheiden sich stark, wobei allerdings alle Membranen den Hauptteil der oberflächenaktiven Substanzen zurückhalten.

### Untersuchungen am Zink-Nickel-Trommelautomaten der Fa. Assmus

Die Zusammenstellung der Daten des Zink-Nickel-Trommelautomaten sind im Anhang 1 wiedergegeben. Festzuhalten bleibt, daß durch eine kontinuierliche Rück-

führung im ersten Halbjahr 2002 insgesamt 22 % weniger organische Zusätze (Nickel, Komplexbildner und Glanzzusatz) und Zinkanoden und 28 % weniger Natriumhydroxid benötigt wurden als im Jahr 2000

Im Vergleich zum Jahr 2001 hat sich der Chemikalienverbrauch der organischen Zusätze um 25 %, der Anodenverbrauch um 18 % und der Natriumhydroxidverbrauch um 22 % erhöht. Dies ist dadurch erklärbar, daß seit Ende 2001 der Elektrolyt bei einem höheren Zink- und Natriumhydroxidgehalt betrieben wird. Durch die kontinuierliche Rückführung des Eindampferkonzentrates muß kein Elektrolyt extern entsorgt werden. Allerdings muß entstehendes Carbonat ausgefroren werden, dieser Rückstand wird dann der externen Entsorgung zugeführt.

Die Chemikalienverbräuche und der zu entsorgende Abfall pro 10.000 Ah setzen sich wie folgt zusammen:

Gesamt Träger	Nickel-lösung [l]	Basislösung [l]	Glanz-zusatz [l]	Anoden [kg]	NaOH [kg]	ausgefrorenes „Carbonat“ [kg]
17	11,5	6,4	0,27	5,35	6,23	16

Tab. 5.8: Verbrauch von Chemikalien pro 10.000 Ah

Beim Ausfrieren fällt ein Feststoff an, der nicht nur Carbonat enthält, sondern auch Organik, Sulfat, Natriumhydroxid, Zink und Nickel.

Die Zusammensetzung des Feststoffes ist abhängig von der Temperatur, bei der ausgefroren wird. Analysen des Feststoffes ergaben folgende Zusammensetzung:

Parameter	Elektrolyt bei 12 °C ausgefroren	Elektrolyt bei 8 °C ausgefroren
Zink	0,34 %	0,4 %
Nickel	0,13 %	0,15 %
NaOH	6,1 %	6,9 %
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18,3 %	13,1 %
TOC	3,9 %	4,6 %
Sulfat	2,4 %	4,6 %

Tab. 5.9: Analyse des „Carbonat“-Feststoffes nach Ausfrieren

Pro Tag wurden durchschnittlich 75 kg Feststoff entsorgt. Bei einem Natriumcarbonatgehalt von 12 % werden täglich 9 kg reines Natriumcarbonat entfernt. Wenn der Natriumcarbonatgehalt bei der Eindampfung um 15 g/l reduziert wird, müßten täglich 600 l Elektrolyt eingedampft werden, um den Natriumcarbonatgehalt im Elektrolyten auf ca. 50 g/l konstant zu halten. Bei dieser Berechnung ist jedoch die Verschleppung noch nicht berücksichtigt. Diese beträgt ungefähr 3 – 4 Liter Elektrolyt pro Stunde. Daß heißt pro Stunde werden 200 g Natriumcarbonat bzw. pro Tag 4,8 kg Natriumcarbonat über die Verschleppung ausgetragen. 1/3 dieses Carbonats wird durch die Eindampfung entfernt, so daß sich die einzudampfende Elektrolytmenge auf ca. 500 l pro Tag reduziert.

## 1.2 Sauer-Zink Trommelautomat

In dem Zeitraum 04.01.02 bis 04.02.02 wurden die Spülen des sauren Zink-Trommelelektrolyten untersucht (Fließschema siehe Anhang 2). Dabei zeigte sich, daß die Spülen nach der elektrolytischen Entfettung und nach der sauren Verzinkung

die höchste organische Belastung aufweisen. Auch der Spülwasserbedarf ist bei diesen Prozeßstufen am höchsten.

Spüle	Leitfähigkeit [mS/cm]	pH-Wert	TOC [mg/l]	OF- spannung [nN/m]	Spülwasser- verbrauch [m³/Tag]
Spüle 5 1. Spüle nach Phosphatierung	0,55 – 3,12	3,9 – 5,9	4,4 - 101	71,3 – 73,5	
Spüle 4 2. Spüle nach Phosphatierung	0,44 – 2,43	3,97 – 6,97	8,2 – 73,9	71,7 – 74,4	0,09 – 0,51
Spüle 11 1. Spüle nach Entfettung	23,4 – 99,4	11,74 – 13,01	386 – 3780	40 – 62,2	
Spüle 12 2. Spüle nach Entfettung	10,7 – 89,7	11,78 – 13,02	96 – 1779	49,1 – 70,4	
Spüle 14 3. Spüle nach Entfettung	0,78 – 38,5	10,07 – 12,8	15,7 – 948	55 – 74,4	
Spüle 15 4. Spüle nach Entfettung	0,58 – 13,74	9,32 – 12,5	7,5 – 406	61,2 – 74,3	0,68 – 7,6
Spüle 21 1. Spüle nach Beize	67,3 – 110	0,77 – 1,1	135 – 319	61,1 – 74,4	
Spüle 18 2. Spüle nach Beize	5,03 – 15,6	1,39 – 2,09	21,5 – 63,3	71,5 – 78,2	
Spüle 16 4. Spüle nach Beize	0,63 – 3,14	2,02 – 4,15	12 – 18,7	71,6 – 77,3	0,6 – 2,72
Spüle 34 1. Spüle nach Zink	22,7 – 46,2	4,03 – 6,5	1386 – 2700	46,9 – 56,6	
Spüle 35 2. Spüle nach Zink	3,7 – 13,3	5,78 – 6,81	154 – 798	57,8 – 66,1	
Spüle 36 3. Spüle nach Zink	0,76 – 2,85	6,12 – 7,36	56,6 – 180	66,2 – 72,9	
Spüle 37 4. Spüle nach Zink	0,58 – 1	6,56 – 7,41	27,5 – 66,1	70,1 – 75,2	0,14 – 2,37
Spüle 39 Spüle nach Blauchromatierung	0,44 – 1,25	4,97 – 7,19	0,6 – 9,7	72 – 74,6	0 – 0,67
Spüle 41 1. Spüle nach Gelbchromatierung	0,36 – 3,16	3,09 – 6,63	1 – 167	71,7 – 74,6	
Spüle 42 2 Spüle nach Gelbchromatierung	0,35 – 0,85	4,52 – 6,93	0 – 29,5	71,9 – 76	
Spüle 44 1. Spüle nach Olivchromatierung	4,2 – 15,7	4,14 – 4,35	179 – 1780	72 – 78,4	
Spüle 45 2. Spüle nach Olivchromatierung	0,83 – 2,92	4,57 – 6,66	41,5 – 264	71,5 – 80,1	

Tab. 5.10: Meßwerte von Spülwasser des Sauer-Zink-Automaten



## Überprüfen von peripheren Systemen in Verbindung mit ausgewählten Prozesslösungen in technischem Maßstab durch die Fa. Goema

Aufgrund der guten Versuchsergebnisse bei der Prüfung von peripheren Systemen unter Verwendung von thermischen Verfahren im Labormassstab sollte vor dem Bau einer neuen Eindampfanlage ein Versuch in einer Technikumsanlage durchgeführt werden.

Die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Versuchen im Labormassstab. Somit kann mit dem entwickelten Verfahren eine Regeneration und eine vollständige Rückführung von Prozesslösungen erfolgen. Das heißt, der von der Fa. Kunz im Rahmen des Projektes modifizierte Zink/Nickel-Elektrolyt kann durch Eindampfen des gesamten 1. Spülwassers vollständig zurückgeführt werden. Wenn gleichzeitig eine bestimmte Menge an Elektrolyt mit eingedampft wird, kann eine wirkungsvolle Badregeneration erzielt werden. Zur Auslegung einer Eindampfanlage für den Anwender Fa. Assmus wurden die Spülwassermengen und die zu eliminierende Menge an Fremdstoffen ermittelt.

A. Überprüfen von peripheren Systemen in Verbindung mit ausgewählten Prozesslösungen im technischen Maßstab.

Nach der Prüfung von thermischen Methoden zur Regeneration und vollständigen Rückführung von Prozesslösungen im Labormassstab erfolgten Versuche in technischem Massstab. Ziel der Untersuchungen war festzustellen inwiefern die Ergebnisse vergleichbar sind. Um die Versuchszeit abzukürzen wurde kein Spülwasser sondern direkt das Prozessbad unverdünnt eingedampft. Dazu wurden 200 kg eines Zink/Nickel-Elektrolyten aus dem Bad bei der Fa. Assmus entnommen und in einer Industrieanlage (bei Fa. Hinke in A-Vöcklamarkt) eingedampft. Die Eindampfanlage hat eine Destillatleistung von ca. 50 l/h. Das erreichbare Vakuum liegt bei 50 mbar absolut. Das Foto zeigt eine vergleichbare Anlage.



Abb. 5.11: Ansicht einer Vakuum-Eindampfungsanlage

In vier Versuchen wurde versucht den, in Laborversuchen ermittelten, optimalen Konzentrierungsfaktor von 1:1,4 zu erzielen. Da keine optimale Messmöglichkeiten vorhanden war erwies sich dies als schwierig. Obwohl in allen Versuchen etwas zu weit aufkonzentriert wurden können die Ergebnisse als sehr gut betrachtet werden. Die Versuche haben gezeigt, dass die Ergebnisse aus den Industrieindampfanlagen durchaus mit den Laborversuchen vergleichbare Ergebnisse liefern.

Auch hier ergaben sich günstigere Stromausbeuten im regenerierten Bad von > 10 % durch die Elimination von Fremdstoffen. Nach Verdünnung und Zusatz von geringen Mengen an Organik konnte das Produkt wieder als Prozessbad verwendet werden. Detaillierte Ergebnisse zur Bewertung der Qualität der Oberflächenbehandlung im Hinblick auf die Wiederverwendung der durch dieses Verfahren zurückgewonnenen und regenerierten Prozesslösung werden im Bericht der Fa. Kunz beschrieben.

Die Versuche in technischem Maßstab zeigten aber auch, dass an die Eindampfvorrichtung spezielle Anforderungen gestellt werden müssen um in der hoch salzhaltigen Lösung eine ausreichend hohe Konzentrierung zu erzielen:

- durch eine Ringkammervakuumpumpe muss ein ausreichendes Vakuum erzeugt werden.
- durch exaktes Einregeln der Temperatur muss ein Sieden an den Wärmetauschen verhindert werden.
- durch Umpumpen der Lösung in der Siedekammer muss eine Verkrustung an den Wärmetauschern verhindert werden.
- durch Verwendung von Kalt-/Warmwassersätzen muss ein optimaler Wärmeübergang erzielt werden.
- durch Verwendung von Wasserträgersystemen müssen die, durch die hohen Salzfrachten, erforderlichen Temperaturdifferenzen von > 15 °C erzielt werden.

## B Auswahl und Auslegung von peripheren Systemen integriert in Spülwassersysteme

Zur Auslegung einer Anlage für die Stoffkreislaufschliessung und gleichzeitige Badregeneration durch ein thermisches Verfahren müssen die Stoffströme und die Menge der zu eliminierenden Fremdstoffe bekannt sein. Dazu wurden von der Fa. Assmus die Menge und die Zusammensetzung des derzeit ausgefrorenen Schlamms ermittelt.

Aus einem Volumen von 15 m<sup>3</sup> Elektrolyt müssen demnach zur Qualitätssicherung täglich ca. 18 kg Natriumcarbonat eliminiert werden. Da bei dem hier entwickelten Verfahren der Carbonatgehalt in dem regenerierten, verdünnten Prozessbad sich um ca. 30-50 % verringert muss zur Badpflege etwa 0,7 –1 m<sup>3</sup>/d Elektrolyt mit eingedampft werden. Die jetzt verwendete Spülwassermenge beträgt ca. 120l /h im 3-Schichtbetrieb.

In die Praxis übertragen müsste das Verfahren wie im Schema dargestellt aussehen:

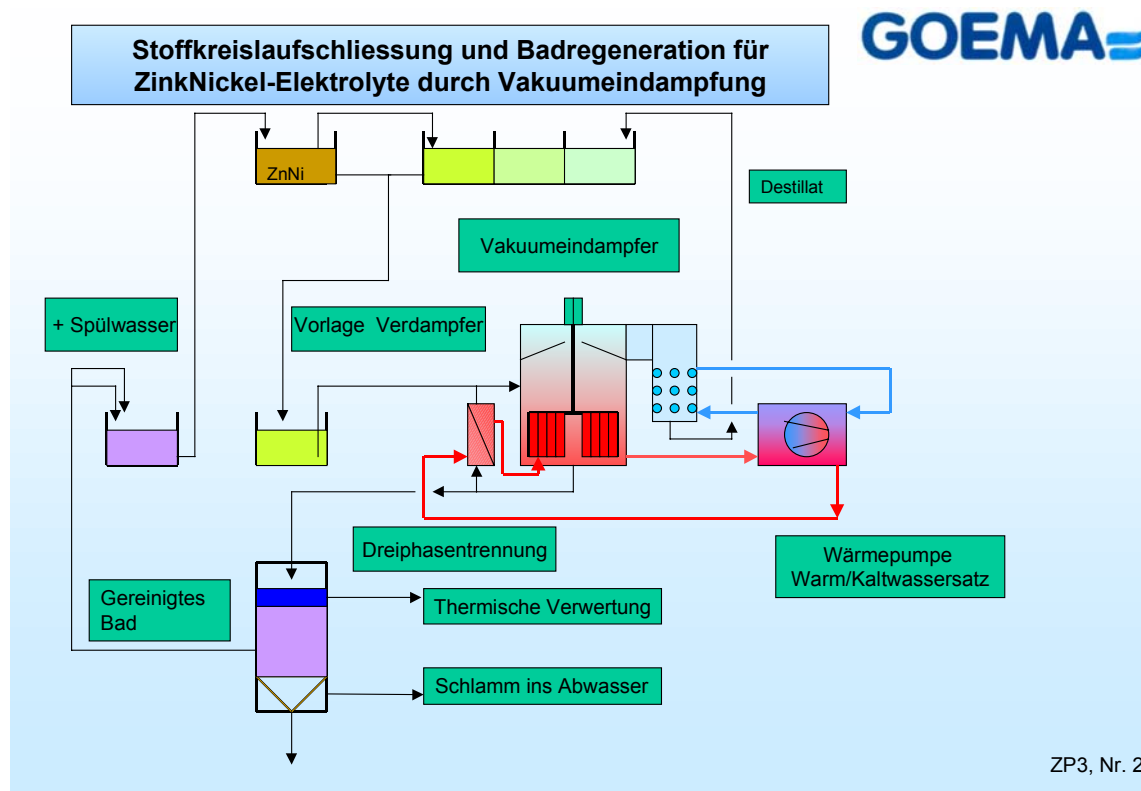


Abb. 5.12: Schematische Darstellung der ZnNi-Spülwasser-Aufbereitung

Beschreibung des Verfahrens:

In einer "Vorlage Eindampfer" wird das gesamte Spülwasser gesammelt. Das täglich zu reinigende Volumen an Elektrolyt wird ebenfalls in die Vorlage gegeben. Im "Vakuumeindampfer" wird die gemischte Lösung schonend bei max. 55 °C eingedampft bis die voreingestellte Dichte der Lösung erreicht ist. Dann erfolgt ein Konzentratausstoss in einen Trennbehälter und gleichzeitig wird neue einzudampfende Lösung eingezogen.

Im Trennbehälter lässt man die Lösung für mehrere Stunden beruhigen bei der dann die Trennung in 3 Phasen eintritt. Die obere, spezifisch leichtere Phase enthält die organischen Verunreinigungen und nicht wirksame Bad- Komponenten. Sie wird über eine Dichtemessung abgelassen und kann eventuell der thermischen Verwertung zugeführt werden.

Die feste Phase enthält die anorganischen Fremdstoffe wie Natriumcarbonat und Natriumsulfat. Sie werden über ein Schwinggabelprinzip von der mittleren Phase abgetrennt und können eventuell in der Abwasserbehandlungsanlage gelöst werden. Die übrigbleibende mittlere Phase stellt das regenerierte, überkonzentrierte Prozessbad dar. Sie kann entweder direkt in den Elektrolyt zurück geführt werden oder in einem Sammelbehälter mit Spülwasser verdünnt und dann in das Prozessbad gegeben werden.

Das Destillat kann für Spülzwecke wieder verwendet werden.

Vorteile des Verfahrens:

- Stoffkreislaufschiessung und gleichzeitige Badregenerierung in einer Anlage
- Erheblich geringerer Chemikalieneinsatz für Elektrolyt und Abwasserbehandlung
- Verringerung des Abfallaufkommens
- Qualitätssicherung durch gleichbleibende Elektrolytzusammensetzung
- Verringerung der Produktionskosten durch Erhöhung der Stromausbeute

Ausblick:

Nach dem Bau einer Anlage für den Anwender müssen vor Ort noch Optimierungsversuche durchgeführt werden. So muss z. B.: noch geklärt werden welche Verfahren und Einrichtungen für die chemische Prozesslenkung erforderlich sind. Desweiteren muss die Langzeitstabilität des Regenerier- Prozesses ermittelt werden.

## 6. Erprobung und Modellierung von Spülvorgängen

An der TU Bergakademie Freiberg wurden Modelle entwickelt, nach denen eine Berechnung der Badkonzentrationen in Abhängigkeit verschiedener Parameter, wie Verschleppungs- und Eindampfungsvolumen, nach bestimmten Zeitabläufen berechnet werden kann.

Als Beispiel wird angegeben :

### Berechnung Spülkaskade

Volumenstrom Verschleppung $V_V$ [l/h]	<b>10</b>	Volumen Verschleppung [l]	87.600
Konzentration Aktivbad $C_B$ [g/l]	<b>100</b>	Vol. Spülung (n-tes Bad) [l]	87.600
Volumenstrom Spülung $V_{SP}$ [l/h]	<b>10</b>	<b>Volumenstromverhältnis</b>	1,00
Konzentration Spülung $C_n$ [g/l]	<b>0</b>		
Volumenstrom Verdampfung $V_D$ [l/h]	<b>0</b>	Jahr [h]	8760
Volumen Bad $V_i$ [l]	<b>1000</b>	Monat [h]	720
Konzentration Bad Anfang $C_{i,0}$ [g/l]	<b>0</b>	Woche [h]	168
Zeit $t$ [h]	<b>8760</b>	Tag [h]	24
Spüleffektivität $u$	<b>1</b>		

Konz. [g/l]	Aktivbad	Bad 1	Bad 2	Bad 3	Bad 4	Bad 5	Bad 6
1 Spüle	100,00	<b>49,72</b>					
2 Spülen	100,00	<b>66,04</b>	<b>32,83</b>				
3 Spülen	100,00	<b>74,02</b>	48,88	<b>24,30</b>			
4 Spülen	100,00	<b>78,66</b>	58,23	38,45	<b>19,12</b>		
5 Spülen	100,00	<b>81,65</b>	64,23	47,54	31,39	<b>15,61</b>	
6 Spülen	100,00	<b>83,69</b>	68,33	53,75	39,78	26,27	<b>13,06</b>

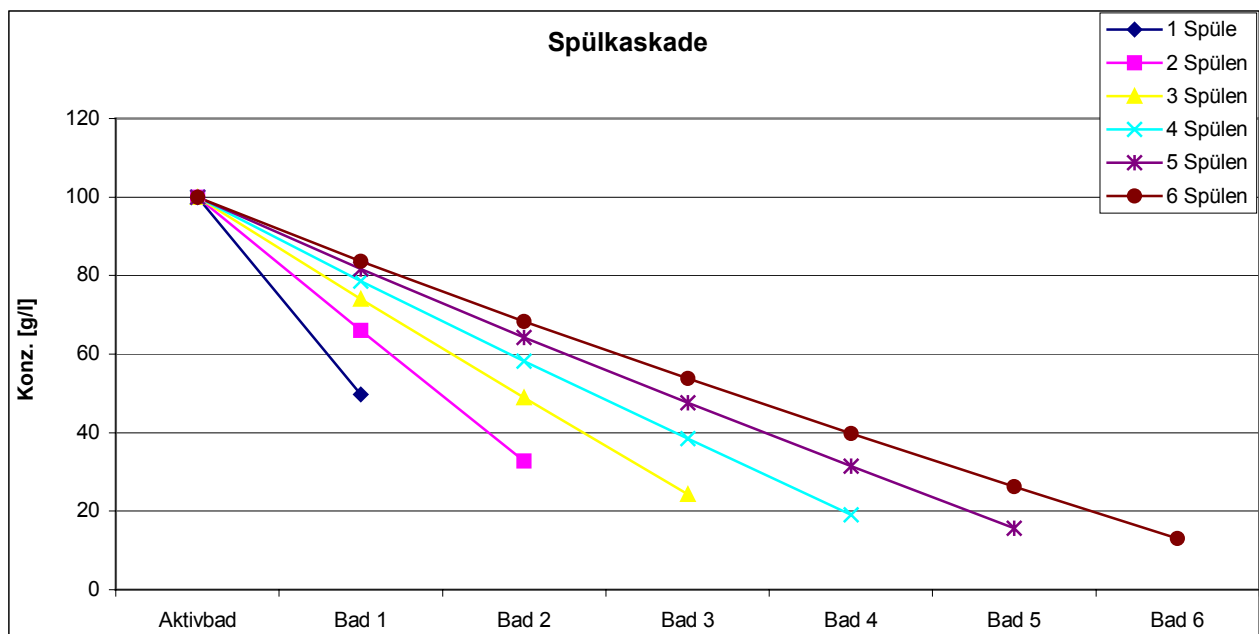


Abb. 6.1: Berechnung der Badkonzentrationen in einer Spülkaskade mit 1 bis 6 Spülbäder bei variablen Bedingungen

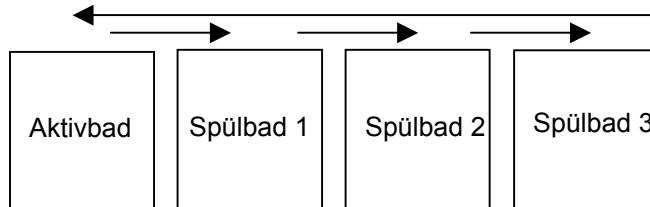
Weiterhin wurde ein Programm entwickelt, mit dessen Hilfe der Konzentrationsverlauf unter verschiedenen Bedingungen im Ausgangs- und in den Spülbädern einer 3-er Kaskade nach einer beliebigen Anzahl Tauchvorgänge graphisch dargestellt werden

kann. Die Programme dienen dem Vergleich zwischen den durch Versuche an der Verschleppungsanlage ermittelten und den berechneten Werten. Damit sollen die Einflußgrößen auf den Verschleppungs- und Spülvorgang quantifiziert werden.

Beispiel:

### Konzentrationsverlauf im Spülbad

Verschleppungsapparatur



Voraussetzung: alle Bäder gleiches Volumen

Spüleffektivität 100%

vollständiges Durchmischen

Durchgang 1: Beginn mit trockenem Probekörper

Durchgang 2 ...: von Spülbad 3 ohne Abtropfen u. Trocknen in das Aktivbad

erste Probenahme vor Durchgang 1

Verschleppungsvolumen [l/n]	0,010	
Probekörpervolumen [l]	0,010	nach 10 Durchgängen
Volumen Behälter [l]	3,800	
Konz. Aktivbad n=0 [g/l]	10,000	
Konz. Spülbad 1 n=0 [g/l]	0,000	
Konz. Spülbad 2 n=0 [g/l]	0,000	
Konz. Spülbad 3 n=0 [g/l]	0,000	

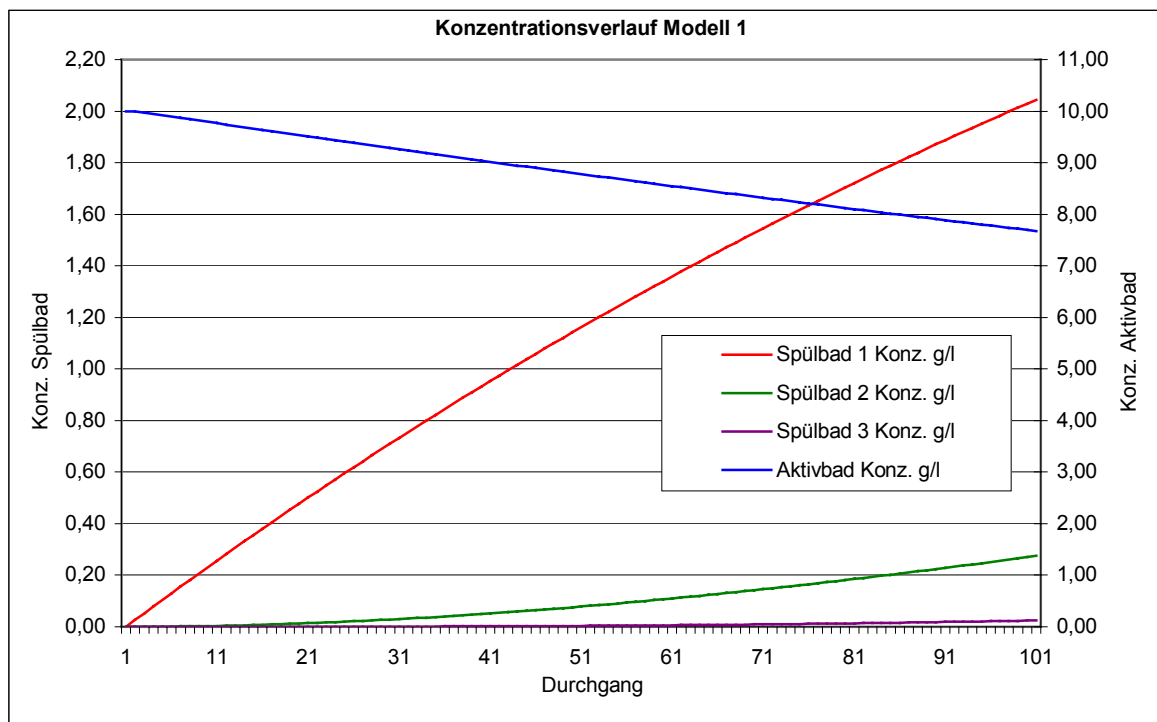


Abb. 6.2: Berechnung des Konzentrationsverlaufes in der Verschleppungsapparatur

## **7. Die automatische Prozeßlenkung**

### Analytische Badkontrolle und automationsgerechte Meßmethoden

HPLC und Ionenchromatographie (IC) zur Konzentrationbestimmung der organischen Bestandteile :

In Kooperation mit der Fa. Assmus wurden an einer HPLC- und IC- Anlage Versuche durchgeführt, um geeignete Methoden für eine Konzentrationsbestimmung der organischen Bestandteile des Zink-Nickel Bades zu entwickeln. Verschiedene Detektionsmöglichkeiten, auch die Fluoreszenzderivatvisierung, etliche Eluenten, Pufferlösungen und Gradienten kamen zur Anwendung.

Momentan sind die chromatographischen Bedingungen soweit, dass eine Bestimmung der einzelnen Komplexbildner und einzelner Abbauprodukte möglich ist. Die quantitative Auswertung der eingesetzten Edukte und die genaue Zuordnung der, bei der galvanischen Abscheidung, gebildeten Derivate muss noch verfeinert werden, um reproduzierbare Nachweise und Konzentrationsangaben zu gewährleisten.

Online-Kontrolle :

Es werden Literaturrecherchen zur Online-Kontrolle des Bades durchgeführt, um rechtzeitige Korrekturmaßnahmen ausführen zu können, so dass nennenswerte Abweichungen der Badzusammensetzung vom Sollwert nicht mehr auftreten. Geeignete Meßmethoden wären die Direktpotentiometrie, Photometrie, Titrimetrie, Dichte und Leitfähigkeitsmessungen.

Analytische Badkontrolle :

Aufgrund der bisher durchgeführten Versuche ist die Detektion der organischen Bestandteile, das sind die einzelnen Komplexbildner und der Glanzzusatz, mittels HPLC oder IC möglich. Dabei konnten auch schon verschiedene Abbauprodukte entdeckt und zugeordnet werden.

Das Problem liegt allerdings noch in der exakten Gehaltsbestimmung der Zusätze und deren Derivate. Da die Abbauprodukte ähnliche Eigenschaften aufweisen wie die zu analysierenden Substanzen, ist die Selektivität und Auflösung der Peaks noch nicht optimal, d.h. eine Basislinientrennung ist mit den momentanen Methoden noch nicht möglich. Zur Lösung dieser Probleme werden zur Zeit noch verschiedene Säulen in Variation mit verschiedenen Eluenten und pH-Werten getestet.

Eine Zusammenstellung der Analysenwerte von Kupfersulfatelektrolyt mit und ohne Tensid und andere Zugaben aus den Versuchsreihen an der Verschleppungsanlage der TU Bergakademie Freiberg ergab eine deutliche Korrelation der Leitfähigkeitswerte von Elektrolyt und Spülwasser mit der Cu-Konzentration. Diese konnte beim pH-Wert nicht so eindeutig gefunden werden. Damit wäre es möglich, statt der aufwendigen und diskontinuierlichen Cu-Konzentrationsbestimmung die Steuerung der Anlage über die Leitfähigkeit durchzuführen. Die Ergebnisse sind im folgenden Diagramm dargestellt.

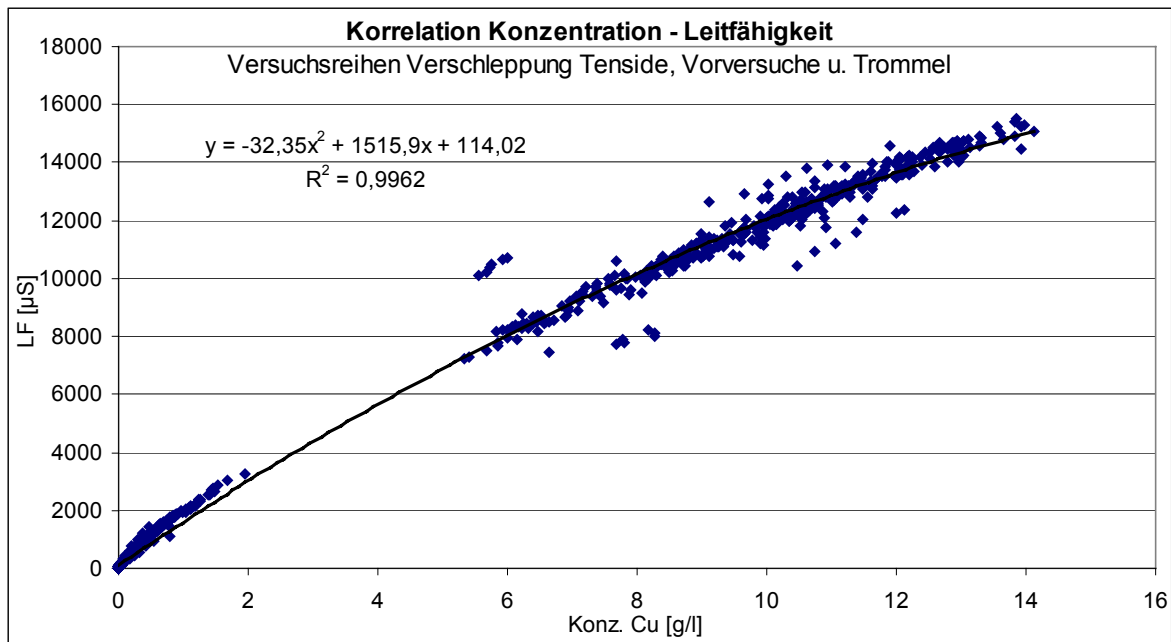


Abb. 7.1: Korrelation zwischen Cu-Konzentration und Leitfähigkeit (CuSO<sub>4</sub>-Bad und Spülen)

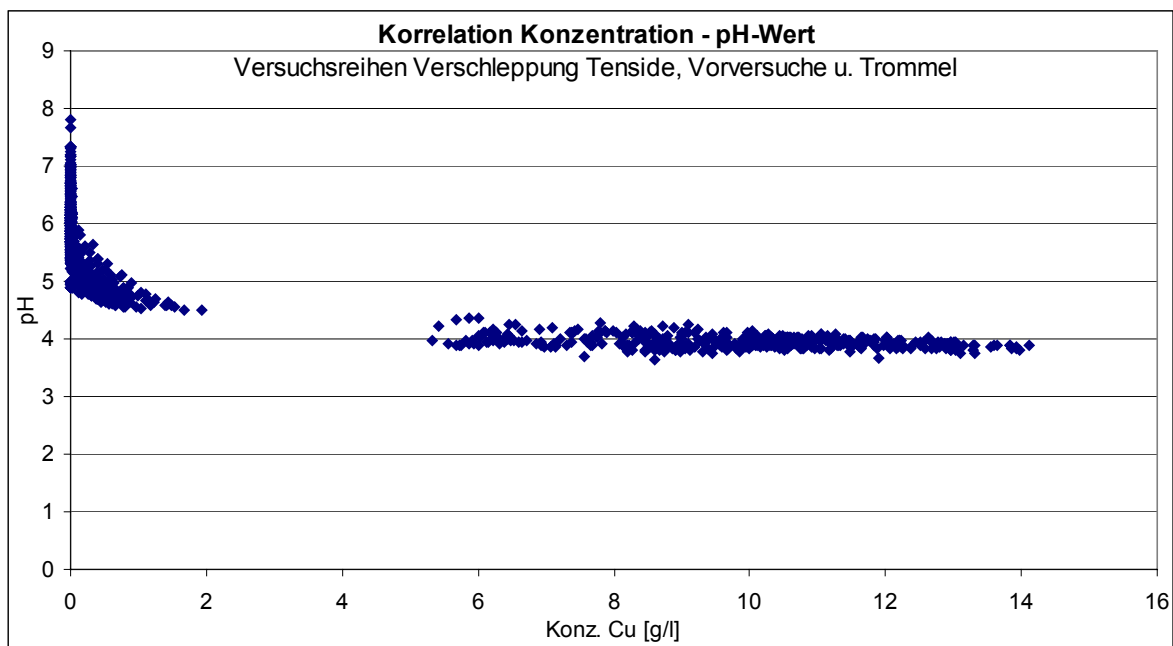


Abb. 7.2: Korrelation zwischen Cu-Konzentration und pH-Wert (CuSO<sub>4</sub>-Bad und Spülen)



## **8. Erprobung geschlossener Spülsysteme und Elektrolytkreisläufe**

Die Erprobung geschlossener Behandlungs- und Spülsysteme ist zur Zeit in Vorbereitung. Dazu wurden bei den Industriepartnern erfolgreiche Laborversuche zur Rückführung von ZnNi-Elektrolyt durchgeführt. Für die großtechnische und Langzeiterprobung unter Mitwirkung der TU Bergakademie Freiberg wird für die Fa. Assmus durch die Fa. Goema ein spezieller Eindampfer entwickelt und gebaut, so daß ein praxiserprobtes System zur Verfügung steht. Die Anpassung kreislaufgeeigneter Elektrolytbestandteile erfolgt durch die Fa. Kunz.

## **9. Auswertung der Ergebnisse**

Als das Gesamtziel des Vorhabens wurden für die am Projekt beteiligten Industriepartner und der Hochschule formuliert:

- die Verbesserung der Wasserbilanz bei Naßprozessen in der Galvanotechnik durch physikalische Vorbehandlung des Spülwassers und der eingesetzten Prozeßlösungen
- der Einsatz dieser Maßnahmen in ein peripheres System zur vollständigen Wasser- und Stoffrückführung (zero-discharge)
- die Entwicklung einfacher, zuverlässiger Kontroll- und Dosiersysteme zur Optimierung des Gesamtprozesses

Diese Ziele sollen in einer neuartigen Verfahrensweise, der Verbindung einer wirtschaftlichen, technisch erprobten und nachhaltig umweltverträglichen Technologie, in die Praxis der Branche Eingang finden.

Ein Hauptziel dieses Projektes bestand darin, durch magnetische, elektrische oder mechanische Behandlung von Wasser und wäßrigen Prozeßlösungen deren Eigenschaften, wie die Oberflächenspannung und Viskosität, temporär oder dauerhaft so zu ändern, daß das Verschleppungsverhalten verringert wird. In mehreren Veröffentlichungen wird berichtet, daß durch magnetische und elektrische Felder eine Änderung der Struktur des Wassers und damit seiner Eigenschaften erzielt wurde. Da in der Literatur zu dieser Thematik unklare Ausführungen zu finden sind, bestand ein Interesse zur Klärung dieser Problematik. Ein positives Ergebnis hätte enorme Auswirkungen auf die Umwelt und die Wirtschaftlichkeit von Spülprozessen, weil Chemikalien vermieden bzw. eingespart und die Abläufe effektiver gestaltet werden könnten. Deshalb ist dieser Arbeitspunkt sehr ausführlich bearbeitet worden, um möglichst alle praxisrelevanten Parameter zu berücksichtigen und weil in der Fachwelt sehr widersprüchliche Aussagen zur Wirkungsweise physikalischer Behandlungsverfahren vorherrschen.

Hinzu kam von den Kooperationspartnern aus Korea die Information, daß dort erfolgreich an einer Einrichtung zur Aktivierung von Wasser gearbeitet wird und damit Wasser mit niedrigerer Oberflächenspannung erzeugt werden könnte. Leider waren alle Ergebnisse bei den Projektpartnern und auch bei der koreanischen Anlage nicht positiv. Es konnten keine signifikanten Änderungen der Eigenschaften des Wassers bzw. der Badflüssigkeiten festgestellt werden. Auch bei Verschleppungsversuchen mit behandelten Flüssigkeiten konnten keine Unterschiede zu den unbehandelten erkannt werden. Für die Galvanobranche kann so klargestellt werden, daß durch den Einsatz der untersuchten physikalischen Behandlungsverfahren keine verbesserte Prozeßführung hinsichtlich der Verschleppung erreicht werden kann.

Zum Thema Verschleppung sind nur wenige Veröffentlichungen vorhanden, in denen Teilgebiete dieser Problematik behandelt werden, die auf einige wenige Flüssigkeits- und Prozeßparameter Bezug nehmen und für die Praxis keine brauchbaren Ergebnisse liefern. Deshalb wurde in der Arbeit damit begonnen, eine komplexe Analyse der Verschleppung durchzuführen, um die wichtigsten Einflußgrößen mit deren Wechselwirkungen zu ermitteln. Hier dient als Modell die Galvanik-Trommel, weil diese nach durchgeführten Versuchen und Recherchen etwa die Hälfte der Verschleppung verursacht und eine effektivere Gestaltung und Handhabung ein positives Resultat zeigen wird. Die Ergebnisse zeigen, daß eine Verringerung der Verschleppung bis zu 30 % durch eine angepaßte Oberflächenausbildung, eine günstigere Gestaltung der Lochform, die Berücksichtigung der unterschiedlichen Tensidwirkung und optimierte Prozeßparameter erreicht werden kann und eine Abschätzung des Volumenstromes möglich ist.

Deutliche Fortschritte wurden beim Recycling von Spülwässern und Elektrolytbädern erreicht. So können durch gezieltes Eindampfen von ZnNi-Lösungen nicht nur das Wasser in den Spülkreislauf zurückgeführt werden, sondern auch in einem Verfahrensschritt störende Verbindungen (organische Nebenprodukte des Komplexbildners, Carbonate und Sulfate) aus dem System entfernt werden. Außerdem konnte das durch den Eindampfprozeß gewonnene Konzentrat wieder in das Prozeßbad zurückgeführt werden. Mit diesem rückgeführten Badkonzentrat konnten sogar bessere Eigenschaften der Metallschicht und günstigere Prozeßparameter (Stromausbeute) erzielt werden. Durch dieses entwickelte Verfahren lassen sich mehr als 95 % des Spülwassers im Kreislauf fahren. Für die technische Umsetzung ist der Bau einer Eindampferanlage und deren Einsatzerprobung notwendig, um die Betriebsführung des Aggregates und der Galvanikanlage anzupassen sowie durch den Einsatz kreislauffähiger Chemikalien für das Elektrolytbad weiter in Richtung zero-discharge verbessern zu können.

Unterstützend für die effektive Trennung unerwünschter Badkomponenten und eine wirtschaftliche Aufarbeitung der Spülwässer durch Vorkonzentration ist der Einsatz von Membrantrennverfahren. Hierbei sind positive Ergebnisse erzielt worden, die aber durch Langzeitbeobachtungen untermauert werden müssen, weil es dabei auf die genaue Abstimmung von Chemikalien, Membran und Prozeßführung ankommt. Dieses Verfahren bietet sich als separate Anlage im Spülkreislauf und besonders als Vorstufe für die Eindampferanlage an, um deren Effektivität und Wirtschaftlichkeit zu verbessern.

Eine Optimierung der Rezeptur und des Ansetzens eines ZnNi-Elektrolyten führt dazu, daß die verlustbringende Volumenvergrößerung des Bades (Kalben) nicht auftritt und damit keine Badanteile verworfen werden müssen. Außerdem ist nun ein gezieltes Nachschärfen einzelner Komponenten möglich, um effektiv eine günstige Badzusammensetzung zu halten.

Die Überwachung und Regelung der Badzusammensetzung erfolgt in der Praxis über die durchgesetzte Strommenge (Amperestunden) und einer periodischen Probenahme, Laboranalyse und Chemikalienzugabe. Die auf dem Markt angebotenen Analysenautomaten sind nur für wenige spezifische Einsatzfälle geeignet und benötigen eine ständige Wartung. Versuche ergaben, daß in vielen Fällen die sehr zuverlässige Messung der Leitfähigkeit eine sehr gute Korrelation z.B. zum Metallgehalt des Spülwassers zeigt. Das Signal dieses kontinuierlichen Überwachungsverfahrens ist durch Meßreihen jeweils an das konkrete Problem anzupassen, so daß dann eine automatische Anlagensteuerung und -überwachung möglich ist.