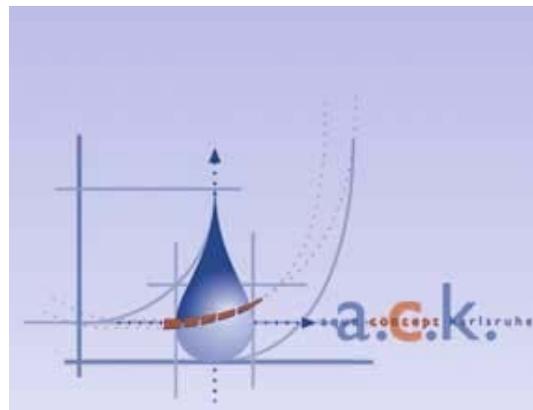




Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Abschlussbericht

Kontinuierliches Ni-Recycling mit integrierter Badpflege



Laufzeit:

26.10.2007 – 26.10.2009

Berichtszeitraum:

26.10.2007 – 26.10.2009

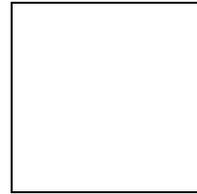
a.c.k. aqua concept GmbH

Wikingerstraße 9a

76189 Karlsruhe

Dr. Martin Sörensen

Januar 2010



11/95		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	26036	Referat	21/2	Fördersumme	70.000,- €
Antragstitel		Kontinuierliches Ni-Recycling mit integrierter Badpflege			
Stichworte		Nickelbad-Recycling, Spülwasser-Rückgewinnung			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
2 Jahre	26.10.2007	26.10.2009	3		
Zwischenberichte					
Bewilligungsempfänger		a.c.k. aqua concept GmbH Wikinger Str. 9A 76189 Karlsruhe		Tel	0721/597210
				Fax	7721/5972121
				Projektleitung Dipl.-Ing. Jürgen Weckenmann	
				Bearbeiter	
Kooperationspartner					
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Ist eine ganzheitliche verfahrenstechnische Lösung zur Wiederaufarbeitung von galvanischen Nickelbädern und Spülenabwässern, die bis jetzt getrennt behandelt bzw. entsorgt werden. In dem Prozess sollen energetisch optimiert abgenutzte galvanische Nickelbäder und zugehörige Spülenabwässer wiederaufbereitet werden. Aus der beim Prozess anfallenden konzentrierten Nickellösung können wieder neuwertige Nickelbäder hergestellt werden. Das anfallende, sehr reine, Wasser kann direkt wieder als Spülwasser in Nickellinien eingesetzt werden.</p> <p>Das Verfahren bietet potenziell die Möglichkeit Nickelverschleppungen aus der Anlage zu unterbinden und den Frischwasserbedarf in Nickelgalvaniken zu reduzieren. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist bei gleichzeitiger ökologischer Relevanz als sehr hoch einzuschätzen.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Seit 1998 wird das Enviolet®-UV-Oxidationssystem erfolgreich zur Erhöhung der Lebensdauer von galvanischen Nickelbädern eingesetzt. In dem Projekt wird ein Verfahren entwickelt, welches eine kombinierte Behandlung von abgenutzten Nickelbädern und nickelhaltigen Spülenabwässern ermöglicht. Gealtertes Nickelbad und Spülenabwasser werden gemeinsam dem Prozess zugeführt. Das beim UV-Oxidationsprozess verdampfende Wasser wird außerhalb des Behandlungsraums kondensiert. Dadurch tritt eine Aufkonzentrierung des Nickels im UV-Oxidationskreislauf auf die bis zur gewünschten Konzentration fortgesetzt werden kann. Das auskondensierte Wasser ist direkt wieder als Spülwasser verwendbar.</p> <p>Um die noch offenen Fragen bezüglich der Langzeitqualität und der möglichen Anreicherung von Nebenprodukten in dem dann geschlossenen System zu klären, ist neben Laboruntersuchungen der Aufbau einer kompakten Behandlungsanlage notwendig die dann in einer repräsentativen Lohngalvanik betrieben wird.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de					

Ergebnisse und Diskussion

Durch das neue Enviolet^{BR®} - Verfahren konnten die Spülabwässer wieder in Wirkbäder und frische Spülwässer getrennt werden. Dabei wurde die chemische Energie der Oxidation des Abwassers genutzt, um zum einen die organischen Stoffe zu mineralisieren und zum anderen die wertvollen Inhaltsstoffe (Nickelsalze) wieder auf Badkonzentration aufzukonzentrieren. Das erhaltene Wirkbad fällt als Watts'scher Grundansatz mit höchster Qualität an und kann für alle Nickelanwendungen verwendet werden.

Als Nebenprodukt fiel das Spülwasser wieder mit einer sehr reinen Spezifikation an und konnte direkt in die erste Kaskade der Nickellinie gegeben werden. Zur Optimierung der Energiebilanz sorgte eine Wärmepumpe dafür, dass die entstehende Reaktionswärme gleich mehrfach genutzt wird. Aus der Nickellinie fallen somit keine Abwässer mehr an. Die Spülabwässer wurden in einen Watts'scher Grundansatz, der dem Nickelbad wieder zugeführt wird, und ein Destillat welches zu Spülzwecken verwendet wird aufgetrennt.

Die während der Oxidation stattfindende, durch die Wärmepumpe beschleunigte Aufkonzentrierung führte zudem zu einem beschleunigten Abbau der organischen Inhaltstoffe. Dies führte dazu, dass der Einsatz der Wärmepumpe quasi keinen zusätzlichen Energieeintrag erforderte um das notwendige Behandlungsziel, d.h. eine ausreichende Oxidation und Eindickung, zu erreichen.

Es wurden während der Pilotphase Spülen verschiedener Badtypen (Glanz, Halbglanz) mit durchschnittlicher Nickelkonzentration von 10 g/L behandelt und das oxidierte Konzentrat für Neuansätze von Ni-Elektrolyten verwendet. Dabei spielte es keine Rolle ob es sich bei dem mit dem Enviolet^{BR®} - Verfahren behandelten Spülwasserkonzentrat um Glanz-, Halbglanz- oder Mattnickel handelte, da die organischen Inhaltstoffe soweit oxidiert worden sind, dass auch der organisch gebundene Schwefel zu Sulfat oxidiert wurde.

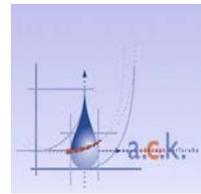
Die ökologische und ökonomische Bedeutung des Verfahrens wurde durch die Wirtschaftlichkeitsberechnung belegt, bei der sich für eine UV-Anlage eine Amortisationszeit von 10 Monaten ergibt. Grundlage ist bei dieser Berechnung unter anderem der Preis für die eingesetzten Nickel-Salze, die den Hauptkostenanteil eines Neuansatzes ausmachen. Es ist davon auszugehen, dass dieser Anteil in Zukunft durch Verknappung der Rohstoffe weiter ansteigen wird. D.h. wenn die Nickelpreise wieder anziehen werden, wird der Einsatz des Enviolet^{BR®} Verfahren noch attraktiver sein.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Das entwickelte Verfahren soll auf verschiedenen kommenden Messen präsentiert werden. Des Weiteren ist geplant, die Erkenntnisse in diversen Fachzeitschriften zu publizieren und auf der Homepage der Fa. a.c.k. vorzustellen. Ein aktives Marketing in der Industrie wurde bereits begonnen. Nach Auslieferung und Inbetriebnahme der bereits bestellten Anlagen sollen gemeinsam mit den Industriepartnern verschiedene Fachaufsätze erstellt und publiziert werden.

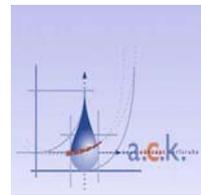
Fazit

Schon das klassische Enviolet® - Verfahren ein großer Schritt bei der Qualitätsverbesserung und der Verringerung negativer Umweltauswirkungen. Das neue Enviolet^{BR®} - Verfahren führt nicht nur zu einer abwasserfreie Fertigung, sondern stellt vor allem ein rohstoffeffizientes Verfahren dar. Alle Eingangsstoffe werden zu 100 % Effizienz eingesetzt. Das erhöht in vielen Bereichen die umweltfreundliche Fertigung (optimale Rohstoffausnutzung, minimaler Wasserverbrauch, kein Abfall, sogar die freiwerdende chemische Energie der Organik wird verwendet) und verbessert gleichzeitig die Wirtschaftlichkeit.



Inhaltsverzeichnis

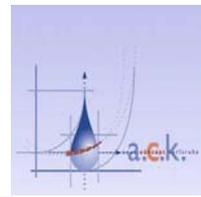
Abbildungsverzeichnis	5
Tabellenverzeichnis	5
Zusammenfassung.....	6
1 Einleitung.....	7
2 Analytische Methoden	14
2.1 Wasserstoffperoxid	14
2.2 TOC-Konzentration	14
2.3 Metall-Konzentrationen	15
3 Laborbetrieb	15
3.1.1 Beschreibung der UV-Oxidation	15
3.1.2 Beschreibung des Laborverdampfers.....	16
3.1.3 Ergebnisse	17
3.1.4 Ergebnisse	23
4 Pilotphase	23
4.1 Aufbau der Pilotanlage.....	23
4.2 Einsatz der Pilotanlage	24
4.2.1 Enviolet® UV-Oxidation.....	25
4.2.2 Einsatz der Wärmepumpe	28
4.3 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	32
5 Fazit.....	35
6 Literaturverzeichnis	35



Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Messwerte und Daten zur Oxidation und Einengung von Spülwasser (N)	27
Tabelle 2: Daten zur 1. Spülwasserbehandlung (B)	28
Tabelle 3: Daten zur Spülwasserbehandlungen 1 (B)	31
Tabelle 4: Daten zur Spülwasserbehandlungen 2 (B)	31
Tabelle 5: Konzentrationen von Spülwasser, aufkonzentriertem Spülwasser und Bad	32
Tabelle 6: Kostenzusammenstellung eines Glanz-Nickel Ansatzes	34
Tabelle 7: Aufschlüsselung der Betriebskosten, Investition	34
Tabelle 8: Jährliche Leistungsdaten	34
Tabelle 9: Jährliche Einsparung, ROI (return of invest)	34



Zusammenfassung

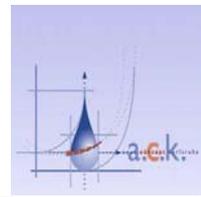
Durch das neue EnvioletBR® - Verfahren konnten die Spülabwässer wieder in Wirkbäder und frische Spülwässer getrennt werden. Dabei wurde die chemische Energie der Oxidation des Abwassers genutzt, um zum einen die organischen Stoffe zu mineralisieren und zum anderen die wertvollen Inhaltsstoffe (Nickelsalze) wieder auf Badkonzentration aufzukonzentrieren. Das erhaltene Wirkbad fällt als Watts`cher Grundansatz mit höchster Qualität an und kann für alle Nickelanwendungen verwendet werden.

Als Nebenprodukt fiel das Spülwasser wieder mit einer sehr reinen Spezifikation an und konnte direkt in die erste Kaskade der Nickellinie gegeben werden. Zur Optimierung der Energiebilanz sorgte eine Wärmepumpe dafür, dass die entstehende Reaktionswärme gleich mehrfach genutzt wird. Aus der Nickellinie fallen somit keine Abwässer mehr an. Die Spülabwässer wurden in einen Watts`cher Grundansatz, der dem Nickelbad wieder zugeführt wird, und ein Destillat welches zu Spülzwecken verwendet wird aufgetrennt.

Die während der Oxidation stattfindende, durch die Wärmepumpe beschleunigte Aufkonzentrierung führte zudem zu einem beschleunigten Abbau der organischen Inhaltstoffe. Dies führte dazu, dass der Einsatz der Wärmepumpe quasi keinen zusätzlichen Energieeintrag erforderte, um das notwendige Behandlungsziel, d.h. eine ausreichende Oxidation und Eindickung, zu erreichen.

Es wurden während der Pilotphase Spülen verschiedener Badtypen (Glanz, Halbglanz) mit durchschnittlicher Nickelkonzentration von 10 g/L behandelt und das oxidierte Konzentrat für Neuansätze von Ni- Elektrolyten verwendet. Dabei spielte es keine Rolle ob es sich bei dem mit EnvioletBR® - Verfahren behandeltem Spülwasserkonzentrat um Glanz-, Halbglanz- oder Mattnickel handelte, da die organischen Inhaltstoffe soweit oxidiert worden sind, dass auch der organisch gebundene Schwefel zu Sulfat oxidiert wurde.

Die ökologische und ökonomische Bedeutung des Verfahrens wurde durch die Wirtschaftlichkeitsberechnung belegt, bei der sich für eine UV-Anlage eine Amortisationszeit von 10 Monaten ergibt. Grundlage ist bei dieser Berechnung unter anderem der Preis für die eingesetzten Nickel-Salze, die den Hauptkosten-Anteil eines Neuansatzes ausmachen. Es ist davon auszugehen, dass dieser Anteil in Zukunft durch Verknappung der Rohstoffe weiter ansteigen wird. D.h. wenn die Nickelpreise wieder anziehen werden, wird der Einsatz des Enviolet BR® Verfahren noch attraktiver sein.



1 Einleitung

Der Nickelpreis stand bei seinem Rekordhoch (Allzeithoch) am 9. Mai 2007 bei 51.800 \$ pro Tonne (Abbildung 1). Aufgrund der Wirtschaftskrise ist der Preis deutlich zurückgegangen bis ein Tiefpunkt zum Jahreswechsel 2008/2009 erreicht wurde und mit Erholung der Wirtschaft mit einer Fortsetzung des Anstieges zu rechnen ist [1].



Abbildung 1: Preisentwicklung für eine Tonne Nickel in US\$

Den größten Nickelverbrauch hat die Stahlindustrie. Obwohl mittelfristig, durch eine Erhöhung der weltweiten Minenproduktion, eine leichte Entspannung erwartet wird, arbeiten Produzenten und Verbraucher weltweit, insbesondere die asiatischen Edelstahl - Produzenten, an kostengünstigen Substitutionsmöglichkeiten [2]. Für die Oberflächentechnik bewährt sich seit 1998 das Enviolet[®]- System zur Erhöhung der Badlebensdauer und zur teilweisen Rückführung der Spülwässer in die Bäder. Entgegen den ersten Befürchtungen von negativen Effekten im Additivsystem des Elektrolyten hat die Praxis eindeutig die einwandfreie Funktion dieses teilweisen Recycling nachgewiesen [3, 4].

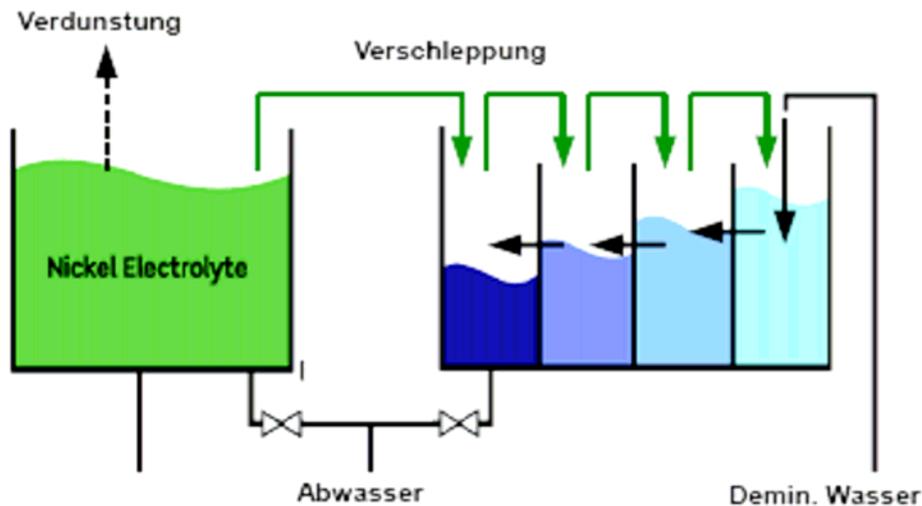
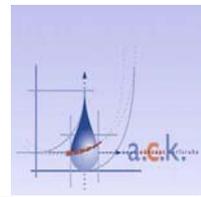


Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung von Bad- und Spülsystem

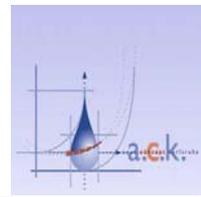
Beim Betrieb von galvanischen Nickelelektrolyten kommt es zu Verdunstungsverlusten und Ausschleppungen der Prozesslösung (Abbildung 2). Um die Standzeit des Systems zu verlängern wird üblicherweise eine Standspüle eingesetzt aus der Lösung entnommen wird um Verdunstungsverluste im Elektrolyten auszugleichen. Außerdem wird eine Kreislaufanlage betrieben mit der aus dem Spülwasser Metalle entfernt werden.

Dennoch findet im System eine Anreicherung mit organischen Inhaltstoffen statt, die die Einsatzdauer begrenzt.

Eine Rückführung der Spülwässer ist ohne Enviolet®-UV-Oxidationsanlage nur sehr begrenzt möglich, da verschiedene Prozessstufen (Matt-, Halbglanz-, Glanz- und Nickelelektrolyte mit seidenmatten Oberflächen) mit verschiedenen Additivsystemen betrieben werden. Diese dürfen bei einer klassischen Badpflege mittels Aktivkohle nicht willkürlich vermischt werden. Weiterhin unterliegt jeder Nickelelektrolyt der sogenannten Badalterung. Diese wird ausgelöst durch das Ansammeln von Abbauprodukten des Additivsystems, welche während des Galvanischen Prozesses entstehen.

Badalterung

Um definierte Schichteigenschaften (Duktilität, Härte, Glanzgrad) sowie eine definierte Schichtdickenverteilung zu erzeugen werden dem Elektrolyt Additive zugegeben. Diese Additive, die stark miteinander wechselwirken, werden in mehrere Klassen (Glanzbildner erster und zweiter Klasse, Einebner, Benetzungsmittel und Stressminderer) eingeteilt. Eine Liste mit patentierten Rezepturen für Glanz und Halbglanz Nickelelektrolyte wurde von Dennis and Such veröffentlicht [8]. Watson



untersuchte 60 verschiedene Additive im Watts'schen Nickelbad und zeigt deutlich die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Wirksubstanzen auf [11]. In Nickелеlektrolyten wird beispielsweise Saccharin als Glanzbildner erster Klasse eingesetzt. Weiterhin gilt Saccharin auch als Stressminderer, also ein Stoff, der die Eigenspannungen der Schichten reduziert [8]. Die genauen Mechanismen der einzelnen Additive sind noch nicht vollständig verstanden, wobei von verschiedenen Autoren einige Modelle vorgeschlagen wurden [10-18]. Grundsätzlich wird eine starke Unterdrückung der elektrochemischen Reaktion deutlich am Beispiel des Korrosionsschutzes von Metallen durch das Aufbringen eines Ölfilms auf der Oberfläche [7]. Weiterhin sind hohe Abscheidungsgeschwindigkeiten in niedrigen Stromdichtebereichen, wie beispielsweise Vertiefungen einer Oberfläche, das Resultat eines katalytisch auf die Nickelabscheidung wirkenden, auf der Oberfläche adsorbierten, Additives [20]. Im Elektrolyten ist die Wirkung der Additive in den meisten Fällen durch eine chemische Umsetzung zu neuen Produkten (Abbauprodukten) gekennzeichnet (Abbildung 3). Diese Abbauprodukte werden teilweise in die entstehende Metallschicht eingebaut [13] und sammeln sich im Elektrolyten an [8, 19]. Im Falle des Einbaus der Abbauprodukte in die entstehende Schicht wird vor allem die Duktilität des Endproduktes beeinflusst, während das Ansammeln der Abbauprodukte im Elektrolyten zu negativen Wechselwirkungen mit den nachdosierten Additiven führt. In der Praxis entstehen so verschiedene Arbeitsbereiche, welche der Elektrolyt durchläuft (Abb.4).

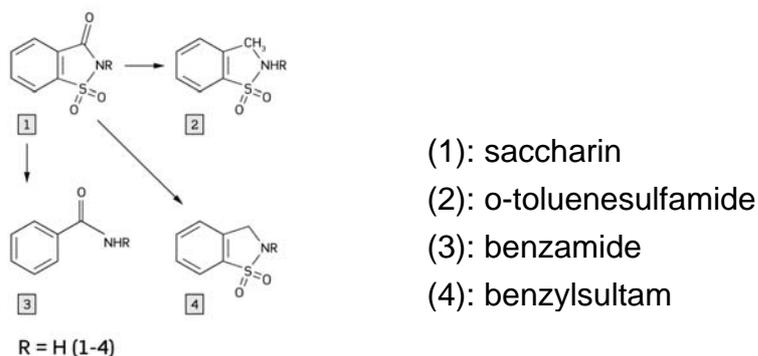


Abbildung 3: Abbau des Saccharins zu Nebenprodukten [14]

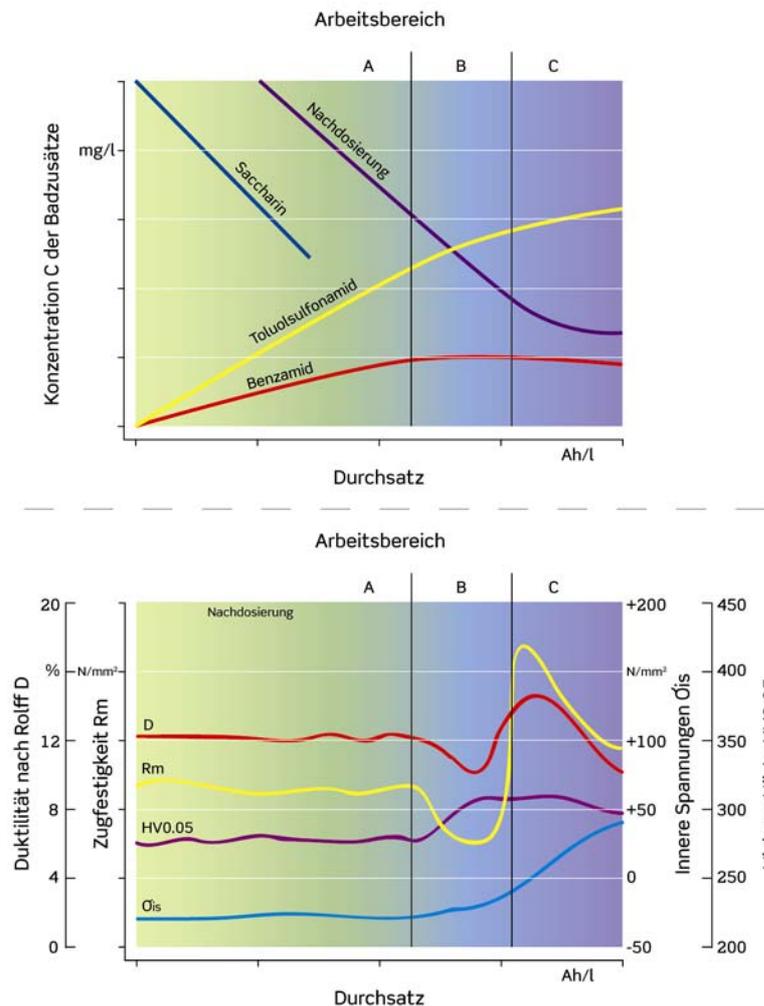
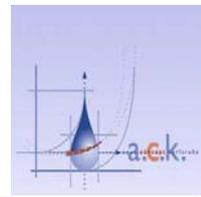
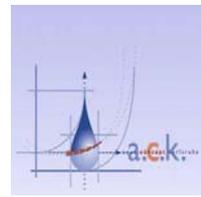


Abbildung 4: Darstellung der Elektrolytalterung: Der Elektrolyt durchläuft drei Arbeitsbereiche (A, B, C) in welchen jeweils verschiedene Schichteigenschaften produziert werden. Korrelation zwischen Schichteigenschaften und Abbauprodukten. Vereinfacht dargestellt nach [22]

Bei Erreichen von kritischen Konzentrationsverhältnissen zwischen Wirksubstanz und Abbauprodukt ist keine gleichmäßige Qualität galvanisierbar (Abb. Arbeitsbereich C). Dies bedeutet dass Streuung, Einebnung, Schichteigenschaften und Expositionszeiten unberechenbar werden. Ziel einer modernen Galvanik ist es im optimalen Arbeitsbereich des Elektrolyten abzuschneiden (Abb. 4 Arbeitsbereich A). Durch Einsatz der Enviolet®-UV-Oxidationsanlage ist es möglich einen quasi stationären Zustand des Elektrolyten herzustellen und beizubehalten (Abb. 7). Dies eröffnet dem Herstellungsprozess ganz neue Möglichkeiten:

1. Es kann immer mit der bestmöglichen Leistung an Streuung und Einebnung produziert werden (Abb. Arbeitsbereich A);
2. Nahezu alle klassischen Fehlerbilder verschwinden vollständig [3];



3. Die wenigen verbliebenen Fehlerbilder sind exakter erkennbar und dadurch berechenbarer;
4. Bei bestimmten Anwendungen kann der Analyseaufwand drastisch gesenkt werden;
5. Viele qualitätssichernde Maßnahmen können eingespart werden.

Die Folge der Badalterung sind neben immer schlechter werdenden Schichteigenschaften, vor allem steigende Ausschusszahlen [5]. Eine Reinigung der Bäder wird in einer klassischen Anlage zum einen über die Ausschleppung der Badinhaltsstoffe über das Spülwasser, zum anderen jedoch über verschiedene Badpflegemaßnahmen getroffen. Diese Maßnahmen ohne Rückführung sind die seit Jahrzehnten eingesetzte Aktivkohlebehandlung und das Enviolet® – Verfahren mit einer teilweisen Badrückführung (Abbildung).

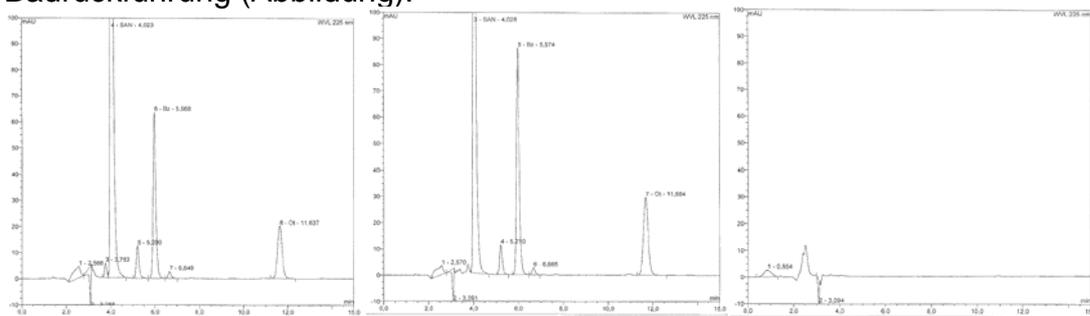


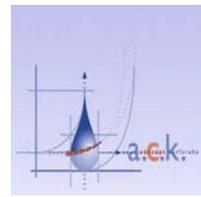
Abbildung 5a-c: HPLC-Chromatogramme von a) Altbad, b) Mit Aktivkohle behandeltes Altbad, c) Altbad nach Enviolet® Prozess

Die Aktivkohlebehandlung kann nur einen kleinen Teil der Fehler ausgleichen und trägt sogar dazu bei, dass der Verlust an Rohstoffen (hauptsächlich Nickel- und Bor-Salze) durch das Filtervolumen noch erhöht wird.

In den Abbildungen 5 a-c ist der Unterschied zwischen Aktivkohlebehandlung und Enviolet® – Verfahren anhand der HPLC-Chromatogramme der Elektrolytlösungen dargestellt. Bei der Regeneration mit Aktivkohle werden wesentliche Störstoffe, die hier als Peaks mit der HPLC-Chromatographie detektiert sind, nur teilweise entfernt. Im Gegensatz dazu werden durch das Enviolet® – Verfahren sämtliche Inhaltstoffe komplett zerstört, was die Voraussetzung für die Verwendung der Nickel-Lösung als neuen Grundansatz darstellt (Abbildung 5c).

Beim industriellen Einsatz der UV-Oxidation sinkt das durchschnittliche TOC-Niveau mit Zunahme der Behandlungszyklen kontinuierlich (Abbildung 7).

Aus dem Nickelbad wird ein Teil für die UV-Oxidation entnommen und anschließend wieder dem Gesamtvolumen zugeführt bzw. mit einem entsprechenden Volumen ausgetauscht. Durch die Badalterung steigt der TOC-Gehalt wieder an, bis erneut ein



Oxidationszyklus beendet ist und die TOC-reduzierte Elektrolytmenge wieder dem Bad zugegeben wird. Dadurch resultiert die abgebildete Sägezahnkurve der TOC-Konzentration, deren Durchschnitt einen stationären Zustand bei gleich bleibend guter Badqualität erreicht.

Das bisher eingesetzte klassische Enviolet® - Verfahren sorgt für eine optimale dauerhafte Badqualität, ist jedoch noch nicht in der Lage alle Verluste an Rohstoffen, welche durch die Ausschleppung entstehen in den Produktionszyklus zurückzuführen.

Bei beiden klassischen Verfahren (Aktivkohle oder altes Enviolet® - Verfahren) entstehen Spülwässer. Die im Spülwasser enthaltenen Wertstoffe werden im günstigsten Fall als Monoschlamm abgeführt und in speziellen Aufarbeitungswerken wieder getrennt und mit sehr hohem Energie und Kostenaufwand wieder zurück gewonnen. Im ungünstigsten Fall fallen diese Schlämme als Mischabfall an, welcher meist zur Endlagerung bestimmt ist. Abgesehen davon entstehen bei der Endlagerung oder externen Aufarbeitung noch hohe Umweltbelastungen durch Transport und Weiterbearbeitung.

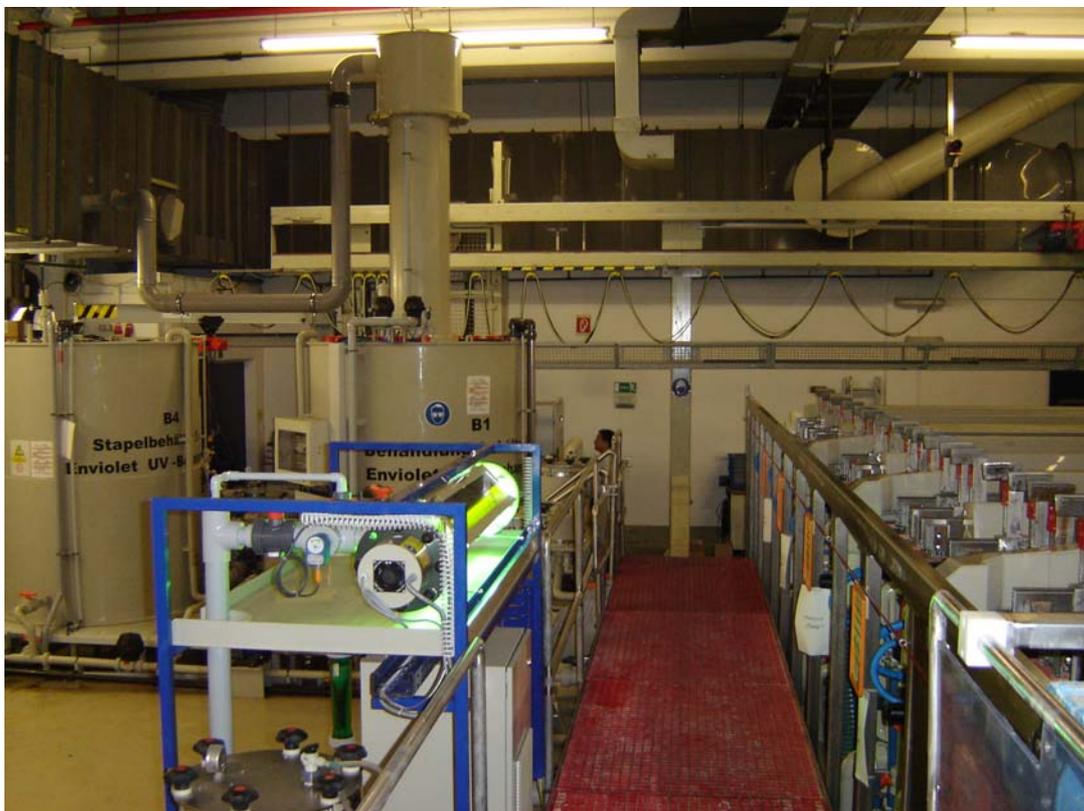


Abbildung 6: UV-Oxidationsanlage wie zur Badpflege und zum etwa 10 – 15 % Recycling von Spülwässern in die Produktion verwendet.

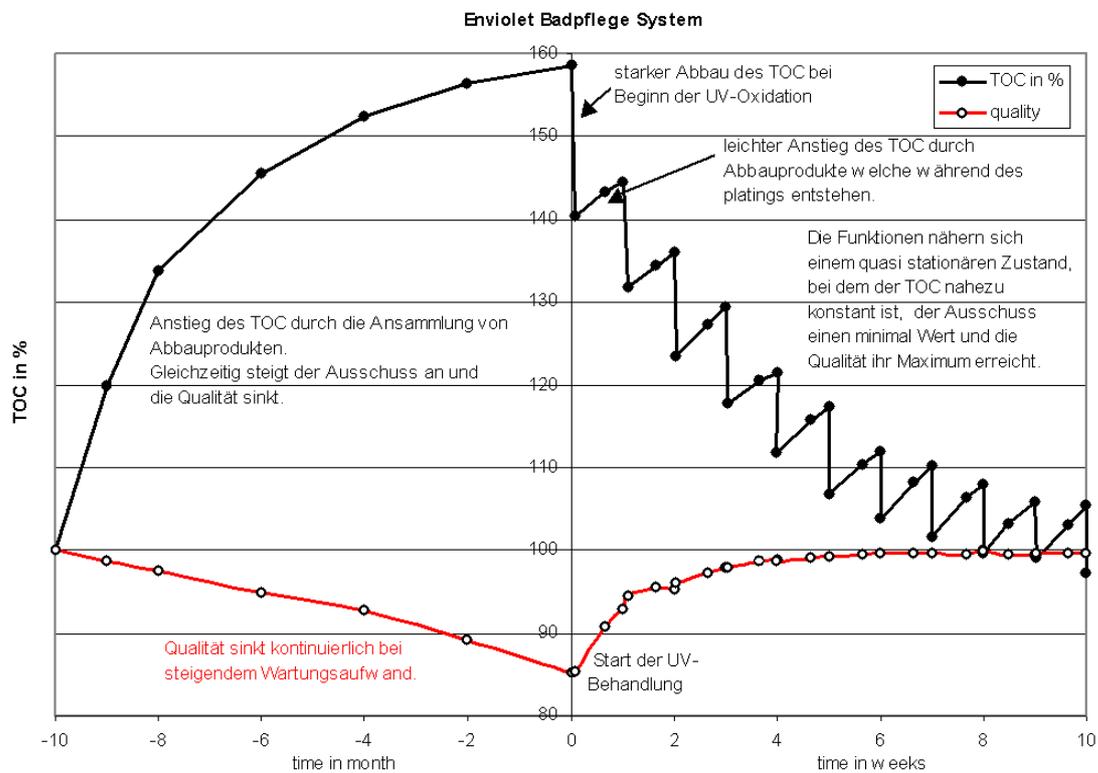
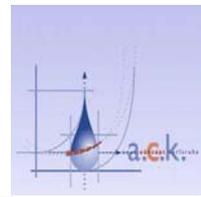
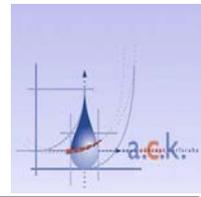


Abbildung 7: Zusammenhang von TOC und Badqualität

Der Einsatz des bisherigen Enviolet[®] - Verfahrens bringt für die Anwender deutliche Kostenersparnisse, die vor allem durch eingesparte Rohstoffmengen bedingt sind. Das Beispiel eines namhaften amerikanischen Motorradherstellers zeigt dies anhand der Kostenanalyse:

Investment: ca. 250.000€
Gesparte Kosten: ca. 375.000\$/Jahr



2 Analytische Methoden

2.1 Wasserstoffperoxid

Die H_2O_2 -Konzentration wurde während der Versuche zum Kombinationsverfahren UV/ H_2O_2 durch Zugabe von Titanreagenz und anschließende photometrische Bestimmung der Extinktion bei 385 nm gemäß DIN 38409 ermittelt [23]. Für die Erstellung einer Eichkurve wurde zunächst die genaue H_2O_2 -Konzentration einer H_2O_2 -Stammlösung (35 %) erfasst. Dies erfolgte durch Titration mit Natriumthiosulfat. Die DIN-Vorschrift wurde etwas abgewandelt. Die Kalibrierung erfolgte nicht wie in der Vorschrift mit Kaliumpermanganat, sondern mit Natriumthiosulfat, aufgrund der einfachen Handhabbarkeit.

Zur Titration von H_2O_2 werden 0,2 molare Kaliumiodid-Lösung, 1 molare Schwefelsäure und 0,1 molare Natriumthiosulfat-Lösung ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) verwendet.

In einen 250 ml Erlenmeyerkolben werden 30 ml Kaliumiodidlösung vorgelegt und mit 20 ml Schwefelsäure angesäuert. Anschließend werden langsam 10 ml einer etwa 0,3 % H_2O_2 -Lösung hinzugefügt. Wasserstoffperoxid reagiert mit Kaliumiodid unter Iodfreisetzung. Die Schwefelsäure dient für diese Reaktion als Katalysator. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wird mit Natriumthiosulfat bis schwach gelb titriert. Danach werden 2 ml Stärke (Zink) dazugegeben und bis zum Farbumschlag titriert. Während der Standzeit muss die Lösung lichtgeschützt gelagert werden, um photochemische Reaktionen mit Sonnenlicht zu vermeiden.

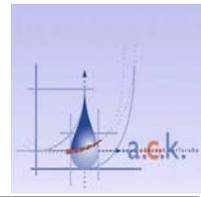
Die Berechnung der H_2O_2 -Konzentration mit erfolgt nach DIN 38409 entsprechend der folgenden Formel:

$$X \text{ ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} * 1,7007 * 1000/10 = Y \text{ mg/l H}_2\text{O}_2$$

1 ml Natriumthiosulfat-Lösung entspricht 1,7007 mg Wasserstoffperoxid.

2.2 TOC-Konzentration

Der TOC-Gehalt ist ein Summenparameter, der die Belastung eines Wassers mit organischen Inhaltstoffen anhand der Bestimmung des Kohlenstoffes, der organisch gebunden vorliegt, erfasst. Die Messung des Gehaltes an TOC (Total Organic Carbon) erfolgte mit dem Gerät Phönix 8000 der Firma Teledyne. Es arbeitet nasschemisch auf Basis von UV-Strahlung und Persulfat, wodurch Störungen



aufgrund extrem hoher Metallkonzentrationen ausgeschlossen sind. Der anorganisch als Karbonat vorliegende Kohlenstoff wird vor dem Aufschluss als Kohlendioxid im sauren pH-Bereich ausgetrieben.

2.3 Metall-Konzentrationen

Nickel-Konzentrationen wurden meist von den Forschungspartnern mit den in den Firmen vorhandenen AAS-Systemen oder extern bestimmt. Insbesondere wurden auch Analysen einiger Spülwässer extern bestimmt um die Fremdmetalle zu erfassen.

3 Laborbetrieb

Zur Vorbereitung der halbtechnischen und industriellen Anwendungen wurden zahlreiche Versuche im a.c.k. Labor durchgeführt. Durch Oxidationsversuche mit UV-Anlagen im Labormaßstab konnte zunächst die prinzipielle Anwendbarkeit des Verfahrens geprüft werden und der Bedarf an Verbrauchsstoffen ermittelt werden.

Zudem wurden Versuche mit einem Laborvakuumverdampfer durchgeführt, bei denen Spülwasser zunächst aufkonzentriert wurde und anschließend die UV-Oxidation durchgeführt wurde. Zudem wurden die Energiemengen bestimmt, die für das Aufkonzentrieren der Spülwässer notwendig sind und

3.1.1 Beschreibung der UV-Oxidation

Die Bestrahlung der Abwasserproben erfolgte mit Enviolet[®] Laborapparaturen (Siehe Abb. 8), deren Kernstück Photoreaktoren mit Quecksilber- Mittel- und Hochdruckstrahlern verschiedenerer Leistungen sind.

Die Systeme bestehen im Wesentlichen aus: einem geschlossenen Chargenbehälter mit verfahrenstechnischen Hilfseinrichtungen, Chemikaliendosierstation, statischem Mischer, Medienpumpe, Enviolet[®]-UV-Reaktor, Durchlaufmesszellen, sowie Verrohrung und Wärmetauscher.

Nach Befüllen des Behälters mit einem definierten Volumen werden die Anfangs-Prozessparameter eingestellt (H_2O_2 –Konzentration). Anschließend wird die Flüssigkeit im Kreislauf über den UV-Reaktor und Tank gepumpt und der Strahler gestartet. Die Behandlung wird im Batch-Verfahren durchgeführt. Dies bedeutet, dass die Behandlungsintensität mit zunehmender Behandlungsdauer steigt.

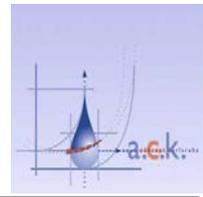


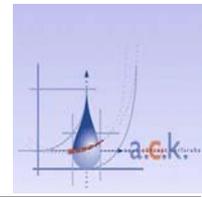
Abbildung 8: Labor Enviolet® UV-Anlagen (verschiedene Anlagen mit wählbaren UV-Reaktoren und UV-Strahlern)

3.1.2 Beschreibung des Laborverdampfers



Abbildung 9: Labor-Vakuumverdampfer

Der Verdampfer wird mit einem definierten Volumen an Flüssigkeit befüllt, welche in der Verdampferkammer eingeeengt wird. Das Kondensat wird in einem Kondensatbehälter gesammelt. Die Anlage arbeitet diskontinuierlich, das heißt sie wird nach Befüllen gestartet und nach bestimmten Zeitintervallen wird sie gestoppt und das bis dahin gesammelte Kondensat wird entnommen (Abbildungen 9 und 10).



Inhaltstoffe. Bei vergleichbaren TOC- Anfangskonzentrationen resultieren unterschiedliche Energieeinträge, die zum weitgehenden Abbau der organischen Inhaltstoffe erforderlich sind.

Zu Beginn der Behandlungen schäumten die Lösungen teilweise sehr stark, was auf hohe Konzentrationen an Tensiden zurückzuführen ist. Diese wurden in der ersten Oxidationsphase relativ schnell zerstört. In den TOC-Abbaukurven spiegelt sich dies in einer Phase relativ langsamen Abbaus wieder, in der die komplexen Moleküle afoxidiert werden ohne bis zum Kohlendioxid abgebaut zu werden.

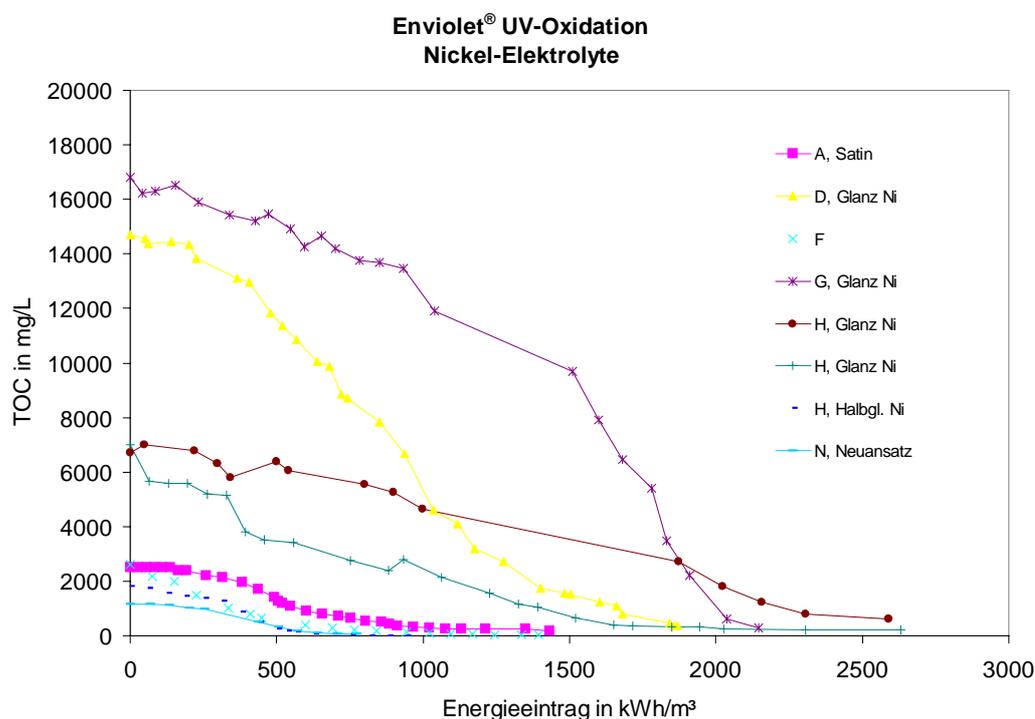
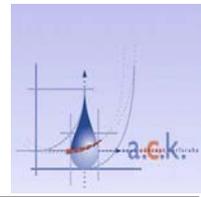


Abbildung 11: TOC-Abbau in verschiedenen Ni-Elektrolyten.

3.1.3.2 UV-Oxidation von Spülwasser

Wie bei den Bädern zeigen sich auch bei den Spülwässern massive Unterschiede in der Abbaubarkeit der vorliegenden organischen Inhaltstoffe, obwohl es sich bei den Elektrolyten jeweils um Glanz-Nickel Rezepturen handelt. In Abbildung 12 werden drei verschiedene Spülwässer mit ähnlicher TOC-Konzentration verglichen. Spülwasser D lässt sich mit deutlich geringerem Energieaufwand behandeln als Spülwasser B und N. Vergleicht man die Energieeinträge, die zur quasi vollständigen Oxidation des TOC in den Spülwässern benötigt wird, mit denen der entsprechenden Bäder, so fällt auf, dass bei den Bädern relativ zum abgebauten TOC-Gehalt deutlich weniger Energie notwendig ist.



**Ni Spülwasser UV-Oxidation
Vergleich von 3 Spülwässern**

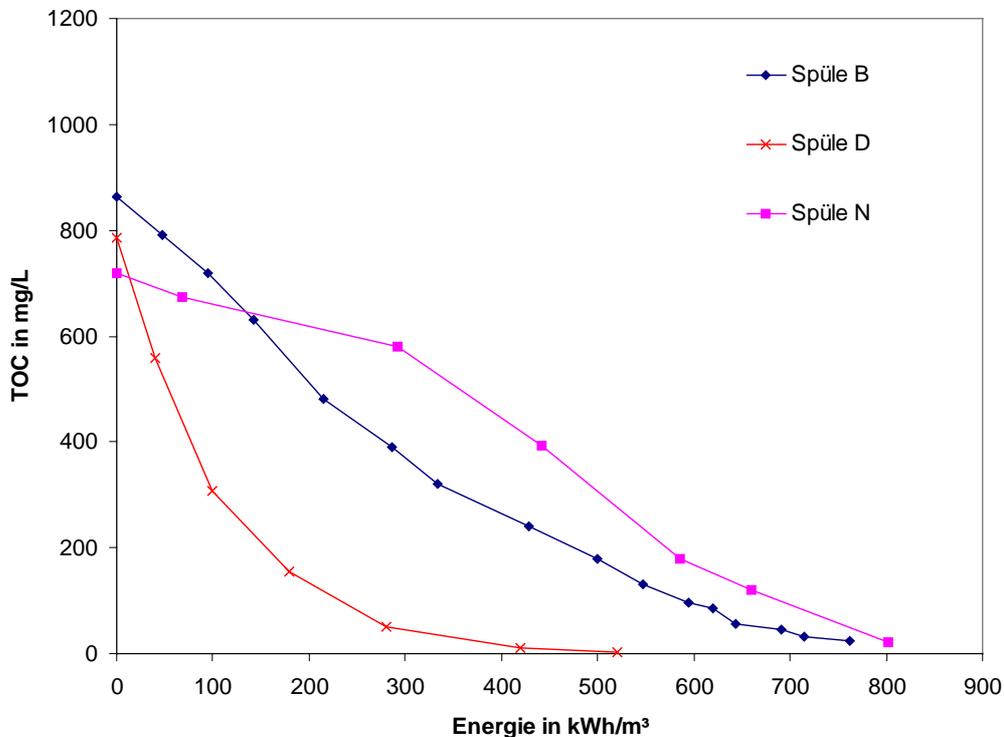


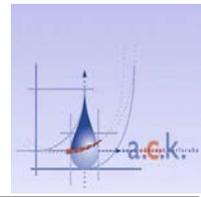
Abbildung 12: TOC-Abbau im Ni-Spülwasser, Vergleich dreier Spülwässer

Der Grund dafür liegt in der größeren Effizienz der UV-Oxidation bei höheren Konzentrationen, was auf die meist vorliegenden Reaktionen erster Ordnung zurückzuführen ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Konzentration und wird mit kleiner werdenden Konzentrationen entsprechend geringer.

Dieser Effekt wurde bei dem Spülwasser B genauer untersucht. Insbesondere für den geplanten Prozess, bei dem die während der UV-Oxidation zugeführte elektrische Energie und Reaktionsenthalpie zum Verdampfen und Aufkonzentrieren verwendet werden soll, war dies von Bedeutung.

Zunächst wurde während einer Behandlung das Spülwasser durch Verdampfung gekühlt. Dadurch konzentriert sich das Wasser zunehmend auf. Dieser Versuch ist in Abbildung 13 dargestellt.



Zur Beschreibung der Aufkonzentrierung wurde ein Konzentrationsfaktor definiert:

$$k = V(t)/V(t=0)$$

V = Behandlungsvolumen, t = Bestrahlungszeit bzw. Energie

In Diagramm 13 ist die Behandlung des Spülwassers anhand der TOC Konzentration und des Konzentrationsfaktors dargestellt. Die Darstellung des TOC-Abbaus kann auf 2 Arten erfolgen: Die TOC-Konzentration kann auf das Anfangsvolumen oder das aktuelle Volumen bezogen werden. Ohne TOC-Abbau würde der TOC-Gehalt durch bloßes Aufkonzentrieren um den Konzentrationsfaktor ansteigen. Entsprechend liegt die Kurve „TOC im aktuellen Volumen“ über der Kurve „bezogen auf Startvolumen“

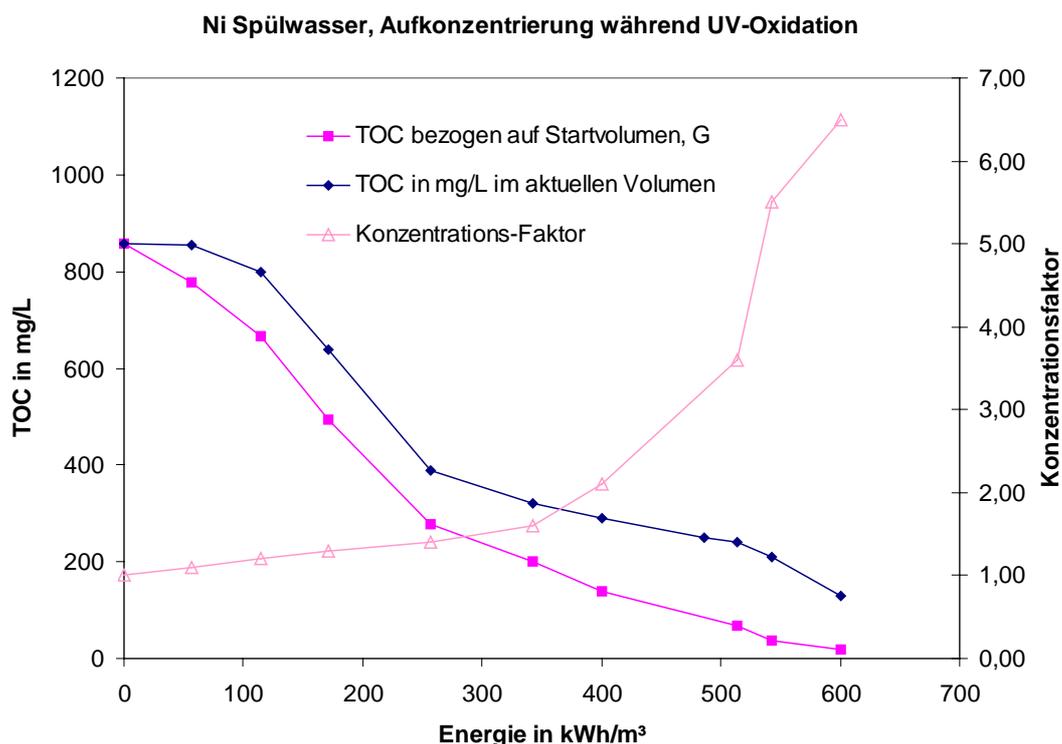
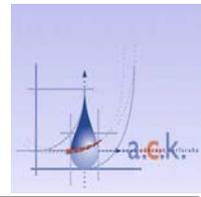


Abbildung 13: TOC-Abbau im Ni-Spülwasser mit Aufkonzentrieren, Vergleich der Darstellungsform

Das Spülwasser B auf 3 unterschiedliche Weisen behandelt:

- 1.) Das Spülwasser wurde während der Behandlung mit einem Wärmetauscher gekühlt, das Volumen blieb konstant,



- 2.) Das Spülwasser wurde kontinuierlich aufkonzentriert. Dazu wurde die Reaktionswärme und die zugeführte elektrische Energie verwendet.
- 3.) Es fand vor der UV-Oxidation eine Aufkonzentrierung statt, Während der Oxidation blieb das Volumen konstant.

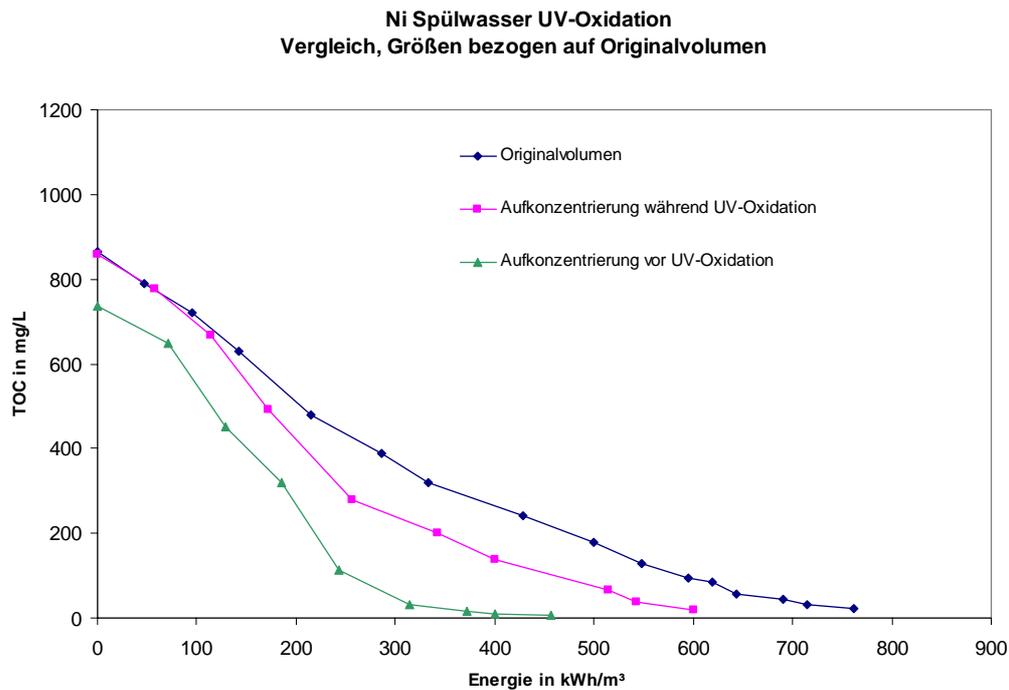
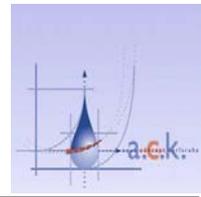


Abbildung 14: TOC-Abbau im Ni-Spülwasser, Effekt der Konzentration, Konzentrationen sind auf das Startvolumen bezogen

Offensichtlich wird der Abbau durch die höhere Konzentration deutlich beschleunigt. Der Vergleich der Behandlung im Originalvolumen zeigt einen Mehrenergieverbrauch von rund 400 kWh/m³ gegenüber der Bestrahlung (Abb.14), die nach dem Einengen durchgeführt wurde. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Startkonzentration nach der Einengung etwas unter der eigentlich zu erwartenden lag. Der Grund hierfür lag im Übersäumen in der Verdampferkammer, wodurch Organika ausgetragen und trotz Füllkörperschüttung bis in den Kondensationstank verschleppt wurde.

Ein großer Vorteil der Enviolet[®] UV-Oxidation besteht darin, dass die für das starke Schäumen verantwortlichen oberflächenaktive Inhaltsstoffe relativ schnell zerstört werden und somit im Anschluss eine problemlose Aufkonzentrierung durchgeführt werden kann.



Die in Diagramm aufgetragene Energie erfasst nur die für die Oxidation eingesetzte Energie, d.h. die Energiemenge, die für das Aufkonzentrieren verwendet wurde, ist noch nicht enthalten.

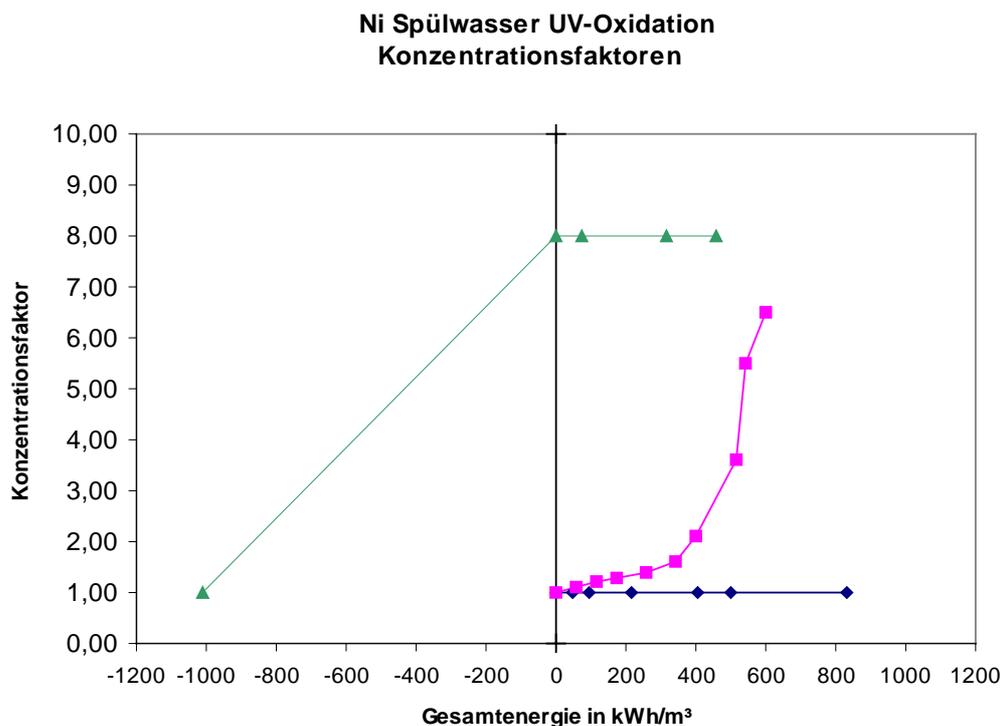


Abbildung 15: TOC-Abbau im Ni-Spülwasser, Konzentrationsfaktoren über Energieverbrauch.

Der Verlauf der Konzentrationsfaktoren in Abhängigkeit der gesamten eingetragenen Energie ist im Abbildung 15 dargestellt. Der Energieverbrauch des Verdampfers wurde direkt anhand der aufgenommenen elektrischen Energie ermittelt und in Abbildung als „negative“ Energie veranschaulicht.

Energieeintrag für die Verdampfung des Spülwassers (Leistungsfaktor 0,85)::

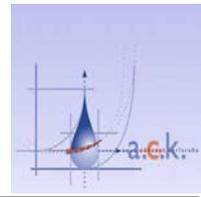
1490 kWh/m³ (1266 kWh/m³)

Energieeintrag für die Verdampfung von Wasser:

990 kWh/m³ (842 kWh/m³)

Ein Vergleich mit zuvor durchgeführten Konzentrationsversuchen mit reinem Wasser führte zu deutlich niedrigeren Stromverbräuchen.

Dennoch ist die pro verdampften Liter benötigte Energie sehr hoch. Laut Herstellerangaben liegt die typischerweise einzusetzende Energiemenge bei industriellen Anlagen im Bereich von 100-200 kWh/m³. Diese Werte sind üblicherweise auf reines



Wasser bezogen. Beim Verdampfen von stark Salz –und Tensidhaltigen Lösungen ist mit höheren Energiemengen zu rechnen.

3.1.4 Ergebnisse

Je geringer die Konzentrationen an abzubauenem TOC sind, desto Energieintensiver wird die Oxidation. Eine Aufkonzentrierung bringt daher für den Oxidationsprozess deutliche Energieersparnisse. Spülwasser konnte aufgrund des beschriebenen Überschäumens im Laborversuch nicht wiedergewonnen werden, da dieses zu verunreinigt war.

Die Frage, die sich nun stellt ist, ob es möglich ist mit geringerer Energiemenge das Wasser aufzukonzentrieren, sodass sich der Gesamtenergieeintrag vermindert, bzw. die Gewinnung von Spülwasser gerechtfertigt ist.

4 Pilotphase

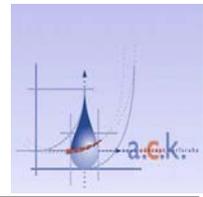
4.1 Aufbau der Pilotanlage



Abbildung 16: Komplett montierte Pilotanlage mit Wärmepumpe

Die wesentlichen Komponenten der Pilotanlage sind:

1. Behandlungstank in den die Spülabwässer und der gealterte Elektrolyt eingeleitet werden.
2. Zwei Enviolet® UV-Reaktoren, die unter Zugabe des Oxidationsmittels die photochemischen Prozesse induzieren.



3. Verdampfungseinheit, die Wasser verdunstet. Dadurch steigt der Gehalt an Inhaltsstoffen im Rückstand und reines Wasser wird im Kondensator gesammelt.

Aus dem Behandlungstank wird die Lösung über die UV-Reaktoren durch den ersten Wärmetauscher der Wärmepumpe gefördert. Von dort fließt die Lösung über die Kühlkolonne (bzw. im Bypass) zurück in den Behandlungstank. Ebenso im Kreislauf wird die zur Kühlung bzw. dem Wärmetransport dienende Luft gefördert. Diese wird warm und gesättigt aus der Kühlkolonne austretend über einen Tröpfchenabscheider in die Wärmepumpe geführt, wo die Kondensation stattfindet.

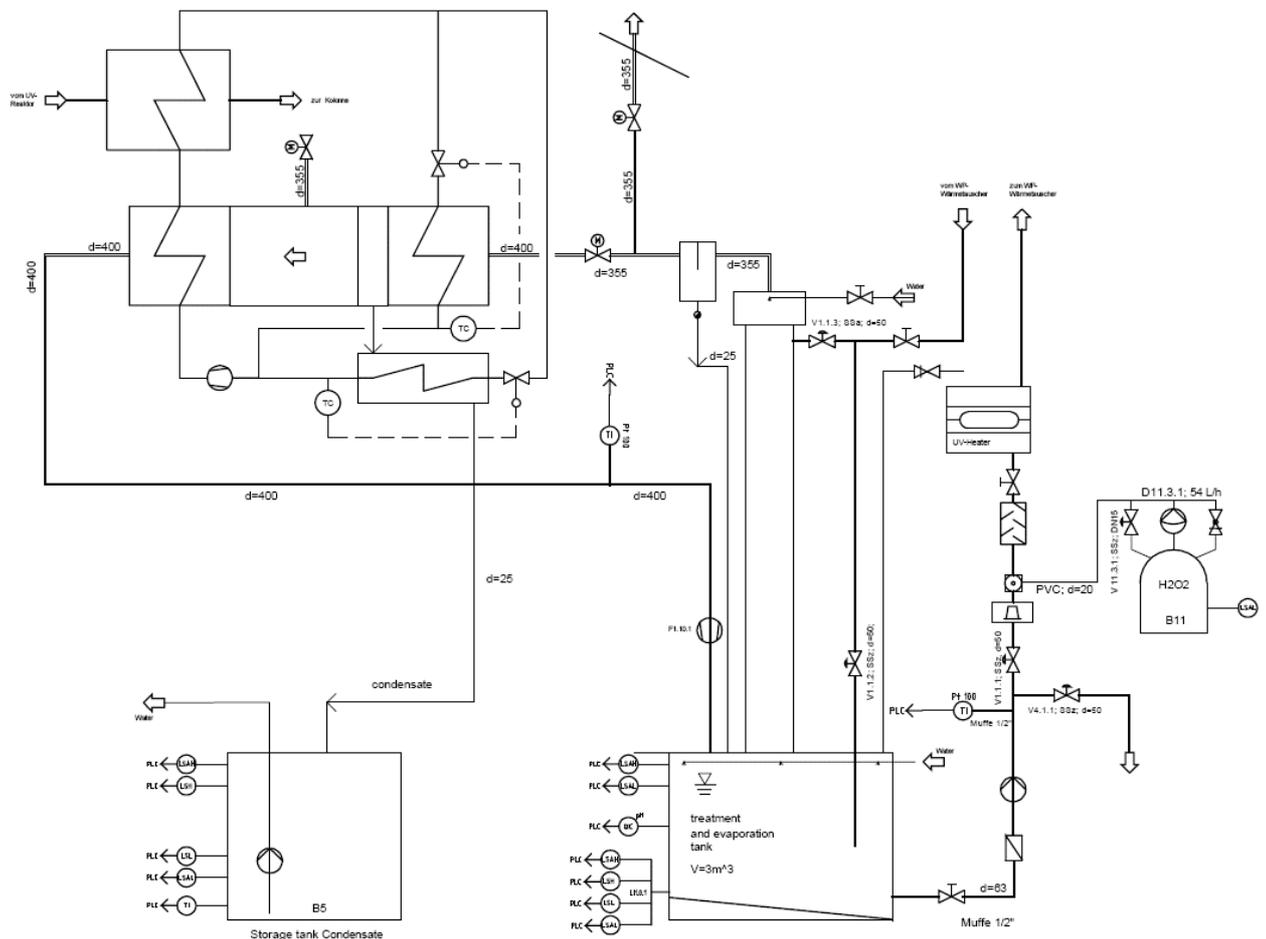
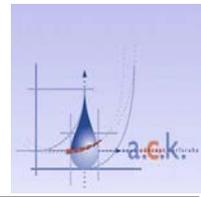


Abbildung 17: Funktionsschema der Pilotanlage

4.2 Einsatz der Pilotanlage

Ein wichtiger Bestandteil dieses Entwicklungsvorhabens war der industrielle Einsatz der Pilotanlage bei zwei Forschungspartnern.



Bei beiden Industriepartnern wurden zunächst Altbäder recycelt, die auch nach Aktivkohlebehandlung nicht mehr einsetzbar waren. Die Badbehandlungen dienten in erster Linie dazu die prinzipielle Leistungsfähigkeit des Enviolet® Verfahrens zu belegen.

Beim ersten Forschungspartner N konnten nur Behandlungen ohne Wärmepumpe durchgeführt werden, da die Wärmepumpe noch nicht einsatzbereit war. Spülwässer wurden daher ohne Wärmepumpe behandelt und aufkonzentriert. Erst während des Einsatzes beim Unternehmen B wurde die Wärmepumpe installiert und betrieben.

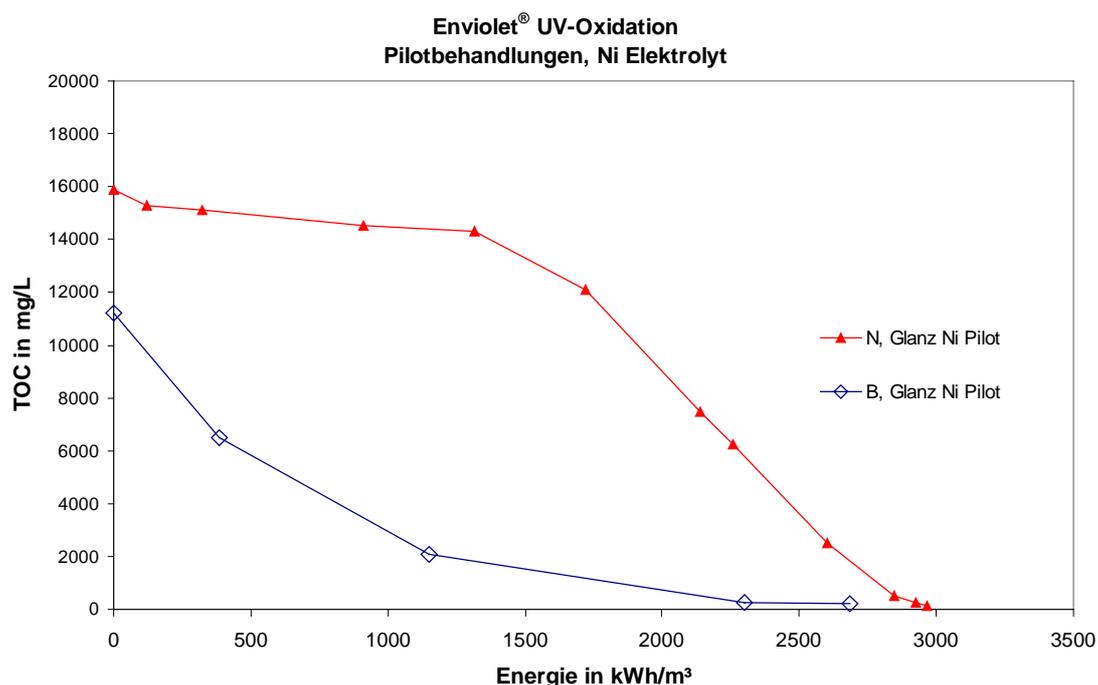
Folgende Chargenbehandlungen wurden mit den Spülwässern B durchgeführt und entsprechend bezeichnet:

- 2 Chargen ohne Wärmepumpe: UV1, UV2
- 4 Chargen mit Wärmepumpe: WP1-WP4
- Eine Charge mit Wärmepumpe und anschließender UV-Oxidation WP+UV

In der Regel wurden bei den Behandlungen mit Aufkonzentrieren insgesamt 4 m³ Spülwasser verwendet. Aufgrund des kleineren Volumens des Behandlungstankes der Pilotanlage wurde Spülwasser diskontinuierlich während der Behandlung nachgefüllt bis etwa 4 m³ oxidiert und aufkonzentriert waren.

4.2.1 Enviolet® UV-Oxidation

4.2.1.1 Regeneration von Altbädern



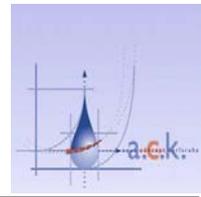


Abbildung 18: TOC Abbau in zwei verschiedenen Nickel-Elektrolyten

Exemplarisch sind 2 Behandlungen im Diagramm 18 aufgeführt. Obwohl beide Elektrolyte vom Typ Glanznickel waren, so zeigen sie sehr verschiedene Abbaukurven. Während der Abbauprozess des Glanznickel Elektrolyten N zunächst eine ausgeprägte Phase mit geringem TOC-Abbau zeigte, der dann ein nahezu linearer Abbau folgte, so folgte der Abbau des Elektrolyten B nahezu einem Abbau erster Ordnung, der durch einen zu Beginn schnellen Abbau charakterisiert ist und dann zunehmend langsamer wird. Dies spiegelt sich auch im Abbauverhalten der entsprechenden Spülwässer wieder, deren Laborbehandlungen schon oben verglichen wurden.

4.2.1.2 Behandlung von Spülwasser

Spülwasserbehandlungen N

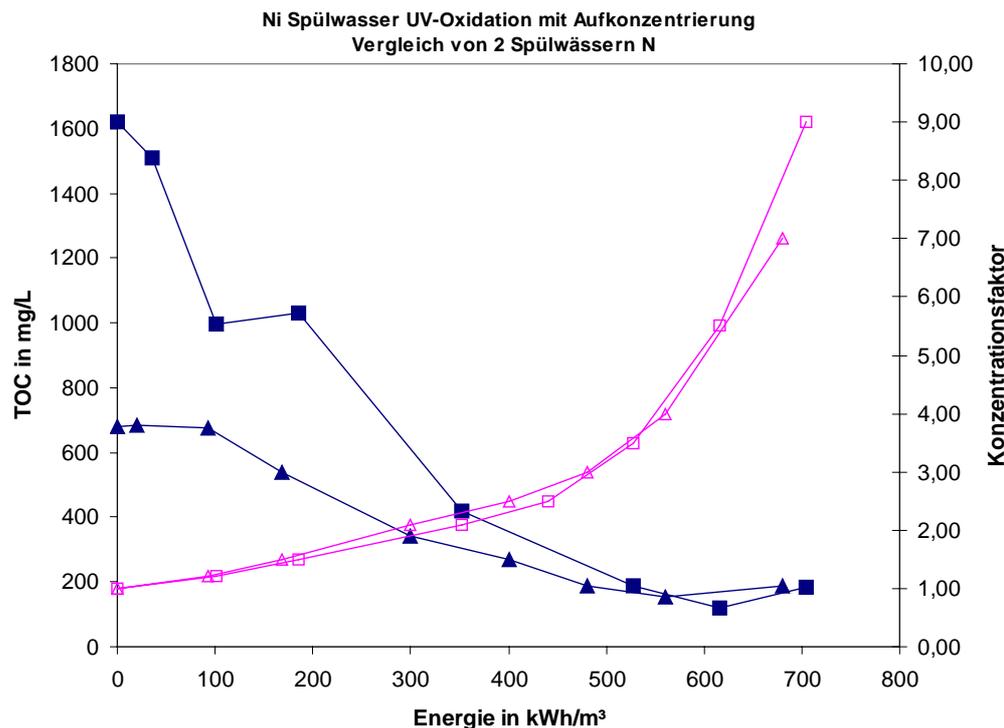
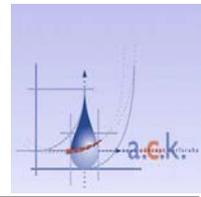


Abbildung 19: TOC- Abbau und Aufkonzentrierung von zwei Spülwässern N.

In Abbildung 19 sind exemplarisch zwei Spülwasser- Behandlungen der Fa. N. aufgetragen. Es handelt es sich um Spülwasser von Glanz-(N1) und Matt (N2)-Nickelbad. Die Oxidation des TOC wurde bei den Spülwässern so lange fortgesetzt, bis die Konzentration von 200 mg/L TOC unterschritten war. Dies war ein Erfahrungswert, der die Einsatzmöglichkeit des aufkonzentrierten Spülwassers als Bad-Elektrolyt sicherstellt.



Ebenso wurde hier angestrebt ein Konzentrationsfaktor von mindestens 8 zu erreichen. Dadurch erhält man eine Lösung deren Nickelkonzentration im typischen Bereich der Bäder liegt.

Nach der Oxidation und Aufkonzentrierung verfügten die Lösungen über Nickelkonzentrationen, die den Wiedereinsatz als Bad ermöglichten.

Tabelle 1: Messwerte und Daten zur Oxidation und Einengung von Spülwasser (N)

Charge	Ni-Gehalt Spülwasser in g/L	Ni-Gehalt nach Oxidation in g/L	Konzentrat nach Oxidation in L/m ³	Konzentrationsfaktor	TOC-Gehalt Spülwasser in mg/L	TOC-Gehalt im Konzentrat in mg/L	TOC Abbau in %	H2O2(35%) Verbrauch in L/m ³	Energie in kWh/m ³
Spülwasser N1	8,8	60	141	7,1	680	190	96	35	680
Spülwasser N2	10,5	93	111	9,0	1620	185	99	59	704

Die erhaltene Konzentrate wurden zum Ansetzen von Glanznickel Neuansatz verwendet.

Spülwasserbehandlungen B

**Enviolet® UV-Oxidation, Pilot ohne WP
Ni Spülwasser mit Aufkonzentrierung**

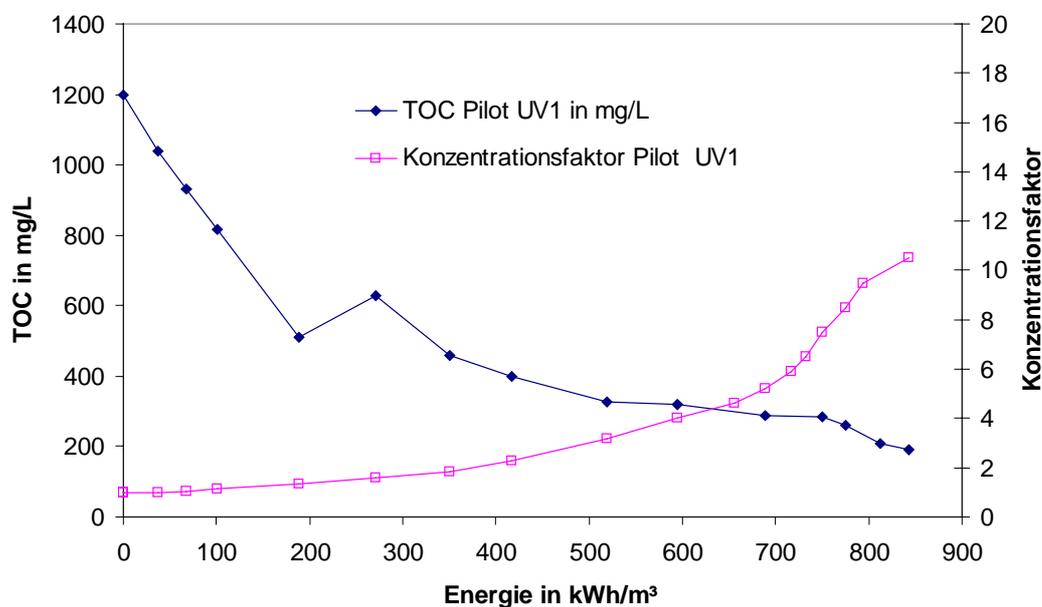
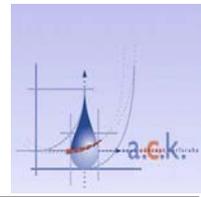


Abbildung 20: TOC-Abbau im Spülwasser mit Aufkonzentrieren

Der Verlauf der ersten Behandlung, die mit Spülwasser beim 2. Forschungspartner durchgeführt wurde, wird in Abb. 20 dargestellt. Der zwischenzeitliche Anstieg ist auf das Nachfüllen von unbehandeltem Spülwasser zurückzuführen nachdem das Behandlungsvolumen durch Aufkonzentrieren schon entsprechend eingedickt war.



Konzentrationen von Spülwasser vor der Oxidation und im Konzentrat nach der Behandlung (Konzentrationsfaktor 10,5) sind in Tabelle aufgeführt:

Tabelle 2: Daten zur 1. Spülwasserbehandlung (B)

	TOC in mg/L	Ni in mg/L
Spüle 1 3600L	1.210	9.860
Konzentrat (340 L)	192	84.230

Offensichtlich ist ein Teil des Nickels beim Aufkonzentrieren als Aerosol mit ausgetrieben worden. Im Demister (Tröpfchenabscheider) waren nach den Behandlungen Nickelsalzkrusten feststellbar, die zurückgelöst werden konnten. Eine automatische Spülung des Demisters wurde daraufhin vorgesehen.

4.2.2 Einsatz der Wärmepumpe

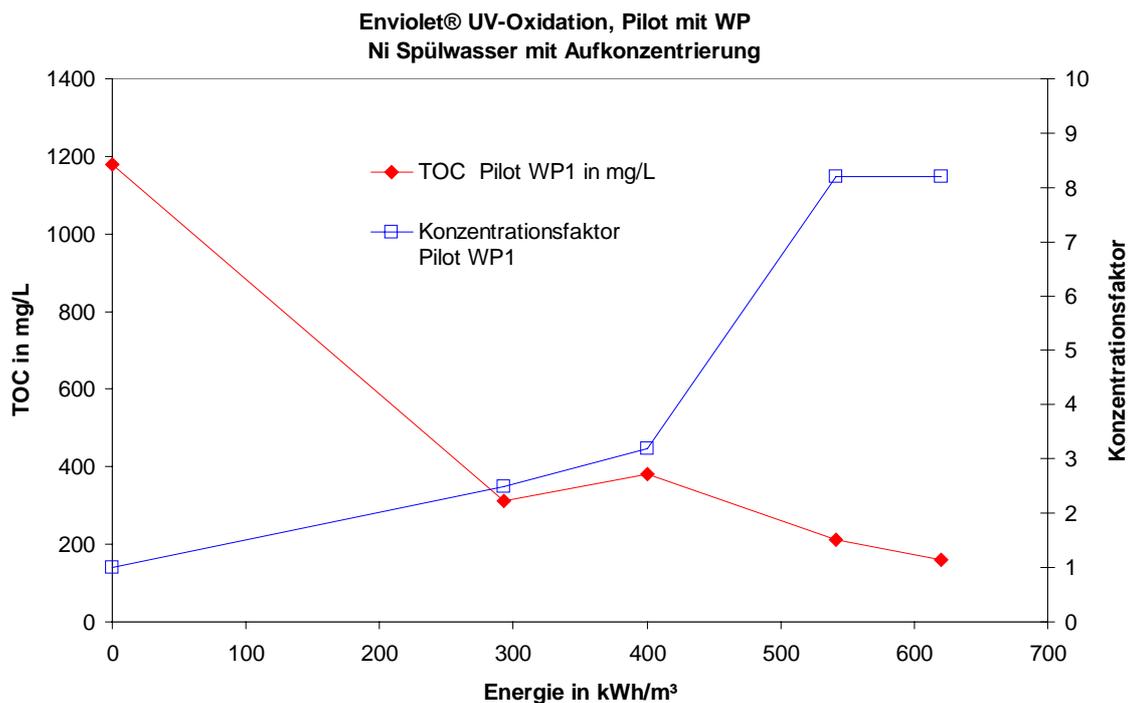
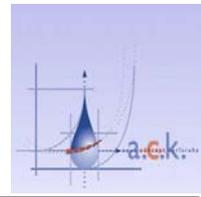


Abbildung 21: TOC Abbau in zwei verschiedenen Nickel-Elektrolyten

Der Betrieb der Wärmepumpe führte zur deutlichen Beschleunigung der Aufkonzentrierung. Bei der in Abb. 21 exemplarisch dargestellten Behandlung wurde der Ziel-Konzentrationsfaktor von 8 nach ca. 500 kWh/m³ erreicht. Der Vergleich mit einer Behandlung ohne Wärmepumpe findet in Abbildung 22 statt.



Durch die mit Spülwasser durchgeführten Laborversuchen konnte gezeigt werden, dass die Effizienz der UV-Bestrahlung mit steigenden Konzentrationen steigt und so den Abbau beschleunigt.

Dies wurde auch mit den während des Pilotbetriebes gewonnenen Ergebnissen bestätigt. Die für die Oxidation notwendige Behandlungszeit bzw. der notwendige Energieeintrag verringerte sich bei Einsatz der Wärmepumpe deutlich (Abbildung 22 und 23).

Es lässt sich feststellen, dass dieser Effekt bei dem niedriger konzentrierten Spülwasser ausgeprägter ist. Das heißt der Einsatz der Wärmepumpe bewirkt hier eine etwas größere Energieersparnis als bei dem höher konzentrierten Spülwasser. Im Diagramm ist der Verlauf der zugehörigen Konzentrationsfaktoren angegeben.

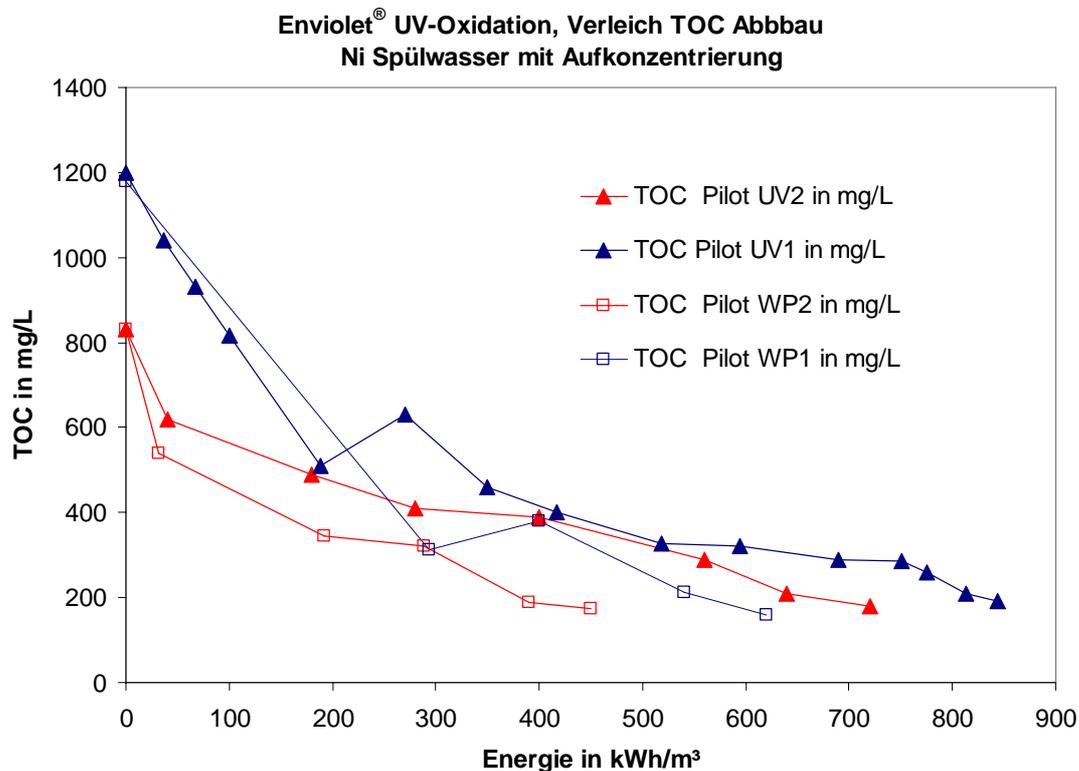
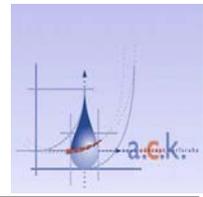


Abbildung 22: TOC Abbau mit / ohne Wärmepumpe



**Enviolet® UV-Oxidation, Vergleich Konzentrationsfaktoren
Ni Spülwasser mit Aufkonzentrierung**

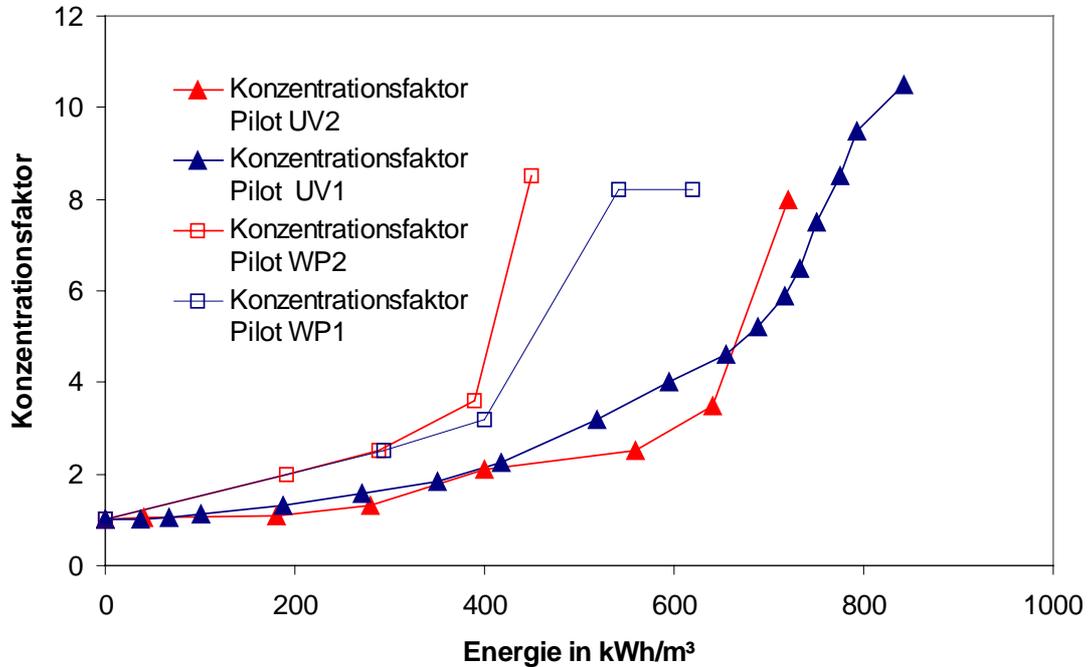


Abbildung 23: Konzentrationsfaktoren mit / ohne Wärmepumpe

**Enviolet® UV-Oxidation, Pilot mit/ ohne WP 1
Vergleich Gesamt-Energieeintrag**

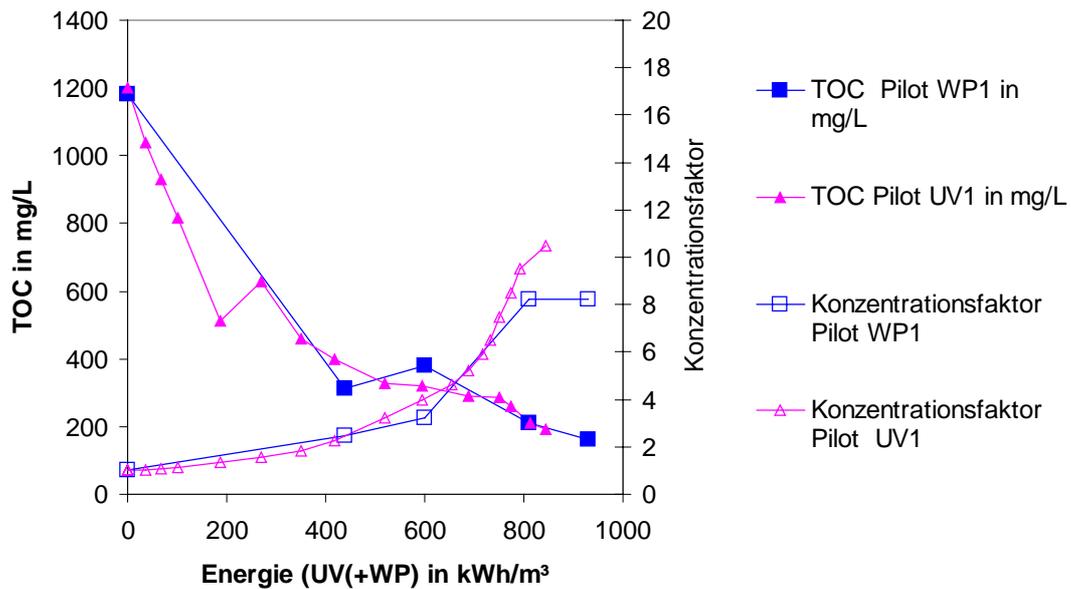
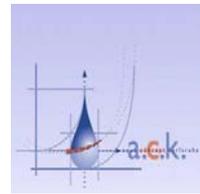


Abbildung 24: Gesamtenergievergleich mit / ohne Wärmepumpe, 1200 mg/L TOC



Enviolet® UV-Oxidation, Pilot mit / ohne WP 2
Vergleich Gesamt-Energieeintrag

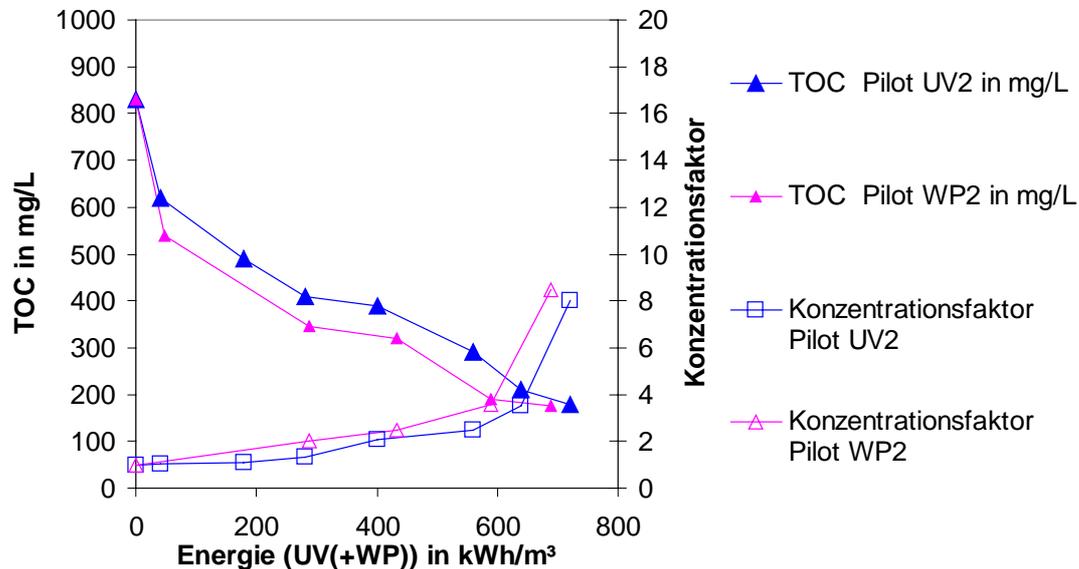


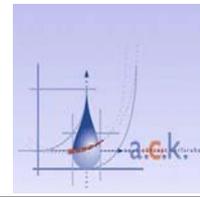
Abbildung 25: Gesamtenergievergleich mit / ohne Wärmepumpe, 800 mg/L TOC

In den Abbildungen 24 und 25 wurden TOC-Konzentration und Konzentrationsfaktoren über dem Gesamtenergieeintrag, welcher nun auch die Leistung der Wärmepumpe enthält, aufgetragen. Offensichtlich erhält man sehr ähnliche eingebrachte Energiemengen, um vergleichbare TOC-Konzentrationen und Konzentrationsfaktoren zu erreichen. Die Wärmepumpe führt also zur beschleunigten Aufkonzentrierung der Lösung, was wiederum zum Anstieg der Effizienz des Abbaus führt. Somit wird die zusätzlich aufgenommene Energie der Wärmepumpe durch den durch beschleunigten Abbau gesparten Energieeintrag in etwa ausgeglichen. Zudem hat man wieder reines Wasser gewonnen welches wieder für den Spülkreislauf verwendet wurde.

Tabelle 3: Daten zur Spülwasserbehandlungen 1 (B)

Charge 3,6-4 m³	Ni-Gehalt Spülwasser in g/L	Ni-Gehalt nach Oxidation in g/L	Konzentrat nach Oxidation in L/m³	Konzentrations- faktor	Menge Kondensat in L/m³	Verlust Wasser in L/m³
WP1	7,9	62	122	8,2	872,5	6
WP2	9,6	83	118	8,5	812,5	70
WP3	8,3	72	110	9,1	877,5	13
WP4	10,1	85	116	8,6	847,5	36
UV1	9,9	84	106	10,5	0	894
UV2	9,6	75	125	8,0	0	875

Tabelle 4: Daten zur Spülwasserbehandlungen 2 (B)



Charge	TOC-Gehalt Spülwasser in mg/L	TOC-Gehalt im Konzentrat in mg/L	TOC Abbau in %	H2O2(35%) Verbrauch in L/m ³	Gesamtenergie in kWh/m ³
WP1	1180	160	98	66	930
WP2	830	175	98	42	690
WP3	920	182	98	40	730
WP4	1010	166	98	55	850
UV1	1200	192	98	62	840
UV2	830	181	97	49	720

Die Bestimmung von Fremdmetallen erweist sich in dieser Matrix als sehr schwierig. Um Metalle wie Cu, Zn, Fe usw. zu bestimmen wurden die Proben in einem externen Labor untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt und sind teilweise widersprüchlich: Insbesondere stellt sich die Frage wieso im unbehandelten Spülwasser nur geringe Mengen an Chlorid in Relation zu Nickel gemessen wurden. Dies konnte nicht geklärt werden.

Tabelle 5: Konzentrationen von Spülwasser, aufkonzentriertem Spülwasser und Bad

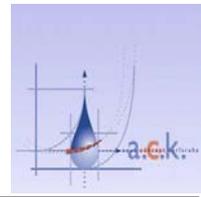
	Ni in mg/L	Cr in mg/L	Fe in mg/L	Zn in mg/L	Cu in mg/L	B in mg/L	Cl ⁻ in mg/L
Ni Spüle UV1	9.900	<1	1,2	<1	<1	1.140	1.531
Ni Spüle nach Oxidation	84.000	3,6	7,8	2	2,2	7.120	9.450
Ni Elektrolyt	60.700	8,8	10	<1	1,9	6.870	27.150

Die Messungen zeigen, dass durch das Aufkonzentrieren des Spülwassers die Metallwerte nicht über Konzentrationen ansteigen, welche auch denen im Bad entsprechen. D.h. durch das Enviolet^{BR®} - Verfahren wird der Gehalt an Fremdmetallen im System nicht erhöht. Falls unabhängig davon im Bad zu hohe Konzentrationen an Fremdmetallen erreicht werden, so müssen diese mit den üblichen Methoden entfernt werden.

4.3 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die folgenden Berechnungen und Daten wurden in Zusammenarbeit mit den Forschungspartnern erstellt. In Tabelle 6 sind die Kosten aufgeführt, die zum Ansatz eines Glanznickel Elektrolyten anfallen. Der jährliche Verlust von Elektrolyt durch die Verschleppung in das Spülwasser kann über das Verhältnis der durchschnittlichen Ni-Konzentrationen im Bad und im Spülwasser berechnet werden.

Durch das Enviolet^{BR®} Verfahren werden die ersten 4 Posten in Tabelle 6 zurückgewonnen. Pro Jahr werden 450 m³ Spülwasser mit den in Tabelle 7 aufgeführten Betriebsmitteleinsatz oxidiert und aufkonzentriert und für 75 m³ Neuansatz von



Nickelbad verwendet (Tabelle 8). Zudem kann der jährlich anfallende Überschuss an kalbenden Ni-Bad im System gehalten werden. Durch das Kalben steigt die Ni-Konzentration an, wodurch auch ein etwas geringerer Konzentrationsfaktor als 6 angestrebt werden kann. Als notwendige TOC-Konzentration nach der Behandlung wurden ca. 300 mg/L festgelegt.

In Tabelle Standspülen/Sparspülen enthalten ca. 10 g/L Nickel und in entsprechender Menge, dies entspricht einem 1/6 Wirkbad. Demnach entsprechen 450 m³ Spülwasser 450/6 m³ Wirkbad, welches zurückgewonnen wird.

Zudem wird die Abwasseraufbereitung um 450 m³ pro Jahr entlastet.

Es entfallen Personalkosten, Chemikalienkosten, Lagerungskosten, Stromkosten, Wartungskosten sowie Gerätekosten (Filterpressen), Transportkosten, Verwaltung und Leitung.

Die Berechnung der Bilanz der ersten 2 Betriebsjahre ist in Tabelle aufgeführt. Einsparungen ergeben sich zunächst aus den wesentlichen Posten Rohstoffe der Standspülen.

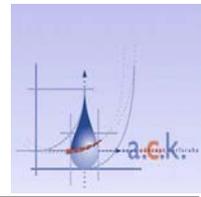
Der nächste Posten, der in die Einsparungen eingeht, sind die Kosten, die für die Behandlung von 450 m³ Abwasser anfallen (ca. 156 €/m³). Die Kosten für das als Überhang anfallende Ni-Bad (Kalben), welches pro Jahr entsorgt werden müsste, geht ebenso positiv in die Rechnung ein.

Nicht in diesen Zahlen enthalten sind die Einsparungen, die sich aus der Verbesserung und Konstanz der Badqualität ergeben. Die Ausschusszahlen und damit verbundene Folgekosten (z.B. auch Personalaufwand) werden durch den Einsatz dieses Verfahrens deutlich reduziert.

Als Kosten fallen im ersten Jahr zunächst die Anschaffungskosten für die Enviolet^{BR®} UV-Anlage an. Zudem fallen jährlich die in Tabelle 7 berechneten Betriebskosten der Spülwasserbehandlung an.

Schon im ersten Jahr werden trotz der angefallenen Investitionskosten (145.000 €) 28.540 € Einsparungen verbucht. Der ROI (return of invest) berechnet sich mit diesen Summen zu 10 Monaten.

In den folgenden Jahren sind mit jährlichen Einsparungen von 173.450 € zu rechnen. Diese hängen wesentlich von den Preisen der Nickel-Salze ab, die für Neuansätze der Elektrolyten gebraucht werden. Die in der Tabelle 6 angegebenen Preise für Ni-Chlorid und Ni-Sulfat hängen direkt vom Wert des Rohstoffes Nickel ab und ergeben sich hier aus einem Marktpreis von etwa 19.000 US\$/Tonne (Vergleiche Kapitel 1, Abbildung 1: Preisentwicklung für Nickel). D.h. wenn die Nickelpreise infolge der



Rohstoffverknappung ansteigen, wird der Einsatz des Enviolet^{BR®} Verfahren noch attraktiver werden.

Aus diesem Grund darf davon ausgegangen werden, dass Unternehmen in diese Technologie investieren, da sich die Investition in die Umwelt von selbst rechnet.

Tabelle 6: Kostenzusammenstellung eines Glanz-Nickel Ansatzes

	Menge	Preis/kg*)	Gesamt
1.) NiSO ₄ *6H ₂ O	213,00	4,61 €	981,60 €
2.) NiCl ₂ *6H ₂ O	50,65	5,25 €	266,10 €
3.) H ₃ BO ₃	45,46	0,79 €	35,91 €
4.) VE-Wasser	1.000,00	0,200 €	200,00 €
5.) Organik	30,00	10,00 €	300,00 €
6.) Personal Ansatz 4 h/m ³	4,00	60,00 €	240,00 €
7.) Personal Beschaffung/Büro 1,5/m ³	1,50	60,00 €	90,00 €
Summe Badansatz / 1,0 m³			2.113,62 €
recycelter Anteil (Pos 1-4):			1.483,62 €

*) Die Kosten der Ni-Salze hängen stark von dem aktuell gehandelten Weltmarktpreis für Nickel ab

Tabelle 7: Aufschlüsselung der Betriebskosten, Investition

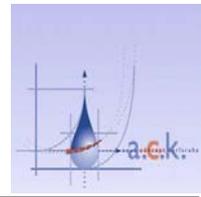
Betriebskosten	Einheit	Preis/Einheit	Einheiten/m ³	1 m ³	450 m ³
Energie*	kWh	0,11 €	650	71,50 €	32.175 €
Chemie**	H ₂ O ₂ in L	0,32 €	41	13,12 €	5.904 €
Strahler	kWh	0,033 €	650	21,45 €	9.653 €
Gesamtkosten				106,07 €	47.732 €
Anschaffungspreis		145.000 €			

Tabelle 8: Jährliche Leistungsdaten

Konzentrationsfaktor: 6	m ³ per a	Ni in g/L
Spülwasser	450	10
Konzentrate	20	60
Output	75	60

Tabelle 9: Jährliche Einsparung, ROI (return of invest)

	1. Jahr	2. Jahr
Standspülen	111.271 €	111.271 €
Abwasserbehandlung	70.000 €	70.000 €
Überhang	40.000 €	40.000 €



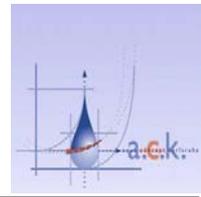
Summe Einsparungen	221.271 €	221.271 €
Invest	-145.000 €	0 €
Betriebskosten (year)	-47.732 €	-47.732 €
Summe Kosten	-192.732 €	-47.732 €
Einsparungen	28.540 €	173.540 €
ROI	10 Monate	

5 Fazit

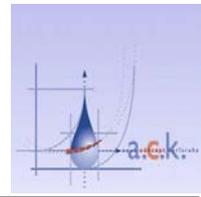
Schon das klassische Enviolet[®] - Verfahren ein großer Schritt bei der Qualitätsverbesserung und der Verringerung negativer Umweltauswirkungen. Das neue Enviolet^{BR®} - Verfahren führt nicht nur zu einer abwasserfreie Fertigung, sondern stellt vor allem ein rohstoffeffizientes Verfahren dar. Alle Eingangsstoffe werden zu 100 % Effizienz eingesetzt. Das erhöht in vielen Bereichen die umweltfreundliche Fertigung (optimale Rohstoffausnutzung, minimaler Wasserverbrauch, kein Abfall, sogar die freiwerdende chemische Energie der Organik wird verwendet) und verbessert gleichzeitig die Wirtschaftlichkeit.

6 Literaturverzeichnis

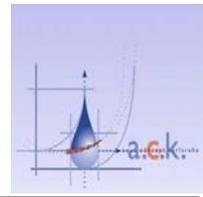
- [1] BörseGo GmbH; Tumblingerstraße 23; 80337 München; www.boerse-go.de
- [2] Dow Jones News GmbH; Bereich Business Newsletter; Baseler Arkade
Wilhelm-Leuschner-Str. 58; D-60329 Frankfurt; www.djnewsletters.de
- [3] Andreas Möbius, Christoph Werner, Enthone GmbH, Langenfeld, und Axel König Universität Erlangen: Möglichkeiten der Prozessbadregenerierung – vertieft am Beispiel von Nিকেlelektrolyten; Galvanotechnik 9/2005 S.2056.
- [4] Andreas Fath, Lothar Jehle, Jürgen Weckenmann, Rudy Mathis und Martin Sörensen: Sechs Jahre Erfahrungen mit Nickelbadpflege mittels Enviolet[®]UV-Oxidation bei Hansgrohe AG; Galvanotechnik 2/2005.
- [5] R. Blittersdorf: Nikotect - Betriebserfahrungen und neue Entwicklungen; Glvanotechnik 3/2000 S. 651.



- [6] Watts, O.P.; Trans. Am. Elektrochem.Soc., 29 (1916), S. 295–403.
- [7] B.E Conway, J.O'M. Bockris and Ralph E. White:
Modern Aspects Of Electrochemistry No.23; S.1-100.
- [8] J.K. Dennis and T.E. Such:
Nickel and Chromium Plating; London Newnes-Butterworths.
- [9] Werner Wiedmann, Karsten Bartz, Reiner Freund, Peter Meeh, Jürgen Weckenmann und Martin Sörensen:
Badregeneration von Puls Kupferbädern in der Leiterplattenfertigung mittels UV- Recycling; Leuze Verlag; 7/2006.
- [10] A.T. Vagramyan and N.K. Baraboshikina:
Investigation of Reflectivity and Structure of Electrodeposited Nickel during Electrolysis; Journal of the American Electroplaters' Society; 54/1967.
- [11] S.A. Watson:
Levelling Action During Electrodeposition in Nickel and Acid-Copper Solutions; Institut of Metal Finishing; 144/1960.
- [12] G.T. Rogers and K.J. Taylor:
The Reduction of Coumarin in the electrodeposition of Nickel;
Institute of Metal Finishing; 1965.
- [13] J.Edwards: Aspects of Addition Agent Behaviour;
Institute of Metal Finishing, 1964.
- [14] D. Motskute, G. Bernotene and R. Butkene:
The Behaviour of Saccharin and its N-Derivates during Electrodeposition of the Iron Metals from Acidic Electrolytes; Russian Journal of Electrochemistry; 32/1996.
- [15] D. Motskute, R. Butkiene and O. Nivinskiene:
Effect of Chlorine Ions on the Behavior of Saccharin, N-Methylsaccharin and 2-Butyne-1,4-diol during Electrodeposition of Nickel from Acid Electrolytes;



- Russian Journal of Electrochemistry; 37/2001.
- [16] C. Madore, M. Matlosz and D. Landolt: Blocking Inhibitors in Cathodic Levelling 1. Theoretic Analysis and 2. Experimental Investigation; J. of the Electrochemical Soc., Vol. 143, No.12, 1996.
- [17] John P. Healy and Derek Pletcher:
The chemistry of of the additives in an acid copper electroplating bath;
Part 1: Polyethylene glycol and chlorid ion
Part 2: The instability of 4,5-dithiaoctane-1,8-disulphonic acid in the bath on open circuit
Part 3: The mechanism of brightening by 4,5-dithiaoctane-1,8-disulphonic acid
J. Electroanal. Chem. , 338 (1992) 155-187.
- [18] P.M. Vereecken; R.A. Binstead; H. Deligianni; P.C. Andricacos:
The chemistry of additives in damascene copper plating
IBM J. Res. & Dev. Vol. 49 No. 1; Januar 2005.
- [19] Milan Paunovic and Mordechai Schlesinger:
Fundamentals of Electrochemical Deposition, S.167-187.
- [20] Jürgen Schulz-Hader:
Ein neuer Mechanismus des Einflusses von Badzusätzen auf die Stromdichteverteilung bei der Metallabscheidung auf rauhen Kathoden und Seine experimentelle Begründung; Dissertation TU Berlin 1971.
- [21] Martin Sörensen:
Photochemischer Abbau hydrophiler Syntheseprodukte im Hinblick auf die Wasseraufbereitung; Dissertation Firdericiana Universität Karlsruhe 1996.
- [22] Jürgen Wilhelm Böckeler:
Prozessüberwachung beim Galvanoformen;
IPA Forschung und Praxis 69.
- [23] Dietrich Maier, Martin Sörensen:
Entwicklung eines Verfahrens zur Zerstörung von Röntgenkontrastmitteln und Antibiotika in Abwässern durch UV-Oxidation



Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Forschungsprojekt (Aktenzeichen: 22469/)
2007