

INVESTITIONEN ZUR VERMINDERUNG VON UMWELTBELASTUNGEN
PROGRAMM DES BUNDESMINISTERS FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ
UND REAKTORSICHERHEIT

Umweltbereiche Abfall, Abwasser

Vorhaben Nr. 20129
KfW-Aktenzeichen K II b 1 I 001538
UBA-Aktenzeichen 30 441-5/6

Abschlußbericht

**Errichtung einer innovativen, ressourceneffizienten
Zink/Nickel-Trommel-Galvanik-Anlage**

Von

Bernhard Büscher - EJOT GmbH
Hermann Kißler, Lutz Mertins – ABAG-itm GmbH

EJOT®

EJOT GmbH & Co. KG
Geschäftsbereich Verbindungstechnik
Untere Bienhecke
57334 Bad Laasphe

IM AUFTRAG DES UMWELTBUNDESAMTES

Berichts-Kennblatt

Aktenzeichen 30 441-5/6	Sachgebiet Abfall, Abwasser	
Titel des Berichts Errichtung einer innovativen, ressourceneffizienten Zink/Nickel-Trommel-Galvanik-Anlage		
Autor (en), Name(n), Vorname(n) Büscher, Bernhard Kißler, Hermann Mertins, Lutz		Abschlußdatum November 2010
		Veröffentlichungsdatum
Durchführende Institution (Name, Anschrift) EJOT GmbH & Co. KG Geschäftsbereich Verbindungstechnik Untere Bienhecke 57334 Bad Laasphe		Vorh.-Nr. 20129
		Seitenzahl 55 (ohne Anlage)
Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Wörlitzer Platz 1, D 06844 Dessau-Roßlau		Literaturangaben ./
		Tabellen u. Diagramme 14 (ohne Anlage)
		Abbildungen 24 (ohne Anlage)
Zusätzliche Angaben Chrom VI-freie Oberflächen, Schließung von Prozesswasserkreisläufen, Minimierung von Abfällen und Abwässern		
Kurzfassung Erstmals wurde in einer Trommelanlage die alkalische, cyanidfreie Zn/Ni-Membranbeschichtung in Kombination mit einer thermischen Abwasserbehandlung eingesetzt. Das Membranverfahren überzeugte mit einer gegenüber konventionellen Verfahren verbesserten Effizienz: Erhöhter elektrochemischer Wirkungsgrad, reduzierter Chemikalienverbrauch und einer höchsten Anforderungen genügenden Beschichtungsqualität. Die thermische Spülwasserbehandlung führte nur partiell zum Erfolg: Die Anlage arbeitet abwasserfrei, doch der Brüden des Verdampfers wird nicht kondensiert und wieder als Spülwasser genutzt, sondern über Dach abgeblasen. Das eingedampfte Regenerat kann im Membranverfahren nicht wieder als Elektrolyt eingesetzt werden und geht in die thermische Entsorgung.		
Schlagwörter Galvanisieren, cyanidfreier Zn/Ni-Elektrolyt, Prozesswasseraufbereitung, abwasserfreier Betrieb		

Report-Coversheet

Aktenzeichen KfW K II b 1 I 001538		
Report Title Demonstration project - innovative and resource efficient Zn/Ni-electroplating-process		
Author(s), Family Name(s), First Name(s) Büscher, Bernhard Kißler, Hermann Mertins, Lutz	Report Date November 2010	
	Publication Date	
Performing Organisation (Name, Adress) EJOT GmbH & Co. KG Geschäftsbereich Verbindungstechnik Untere Bienhecke 57334 Bad Laasphe	Report-No. 20129	
	No. of Pages 55 (without appendix)	
Sponsoring Agency (Name, Adress) Umweltbundesamt, Wörlitzer Platz 1, D-06844 Dessau-Roßlau, Germany	No. of References ./.	
	No. of Tables, Diagr. 14 (without appendix)	
	No. of Figures 24 (without appendix)	
Supplementary Notes Substitution of Chrom VI, recycling of process water, minimisation of waste and waste water		
Abstract It was the first time that the alkaline, cyanide-free Zn/Ni membrane plating process was used for a barrel unit in combination with a thermal rinsing water treatment to recover electrolyte components. The membrane process showed an improved efficiency compared to a conventional plating process: increased electro-chemical efficiency, reduced consumption of chemicals and a plating quality meeting the highest standards. The thermal rinsing water treatment was only partially successful: The Zn/Ni barrel galvanic plant does not emit waste water, but the vapour is dissipated over roof. The concentrate is not re-used as an electrolyte in the membrane plating process, but must be disposed of externally.		
Keywords Electroplating, Zn/Ni-Elektrolyte, recycling of process water		

Inhaltsverzeichnis

1. KURZFASSUNG	5
2. EINLEITUNG.....	9
2.1 ANGABEN ZUR BRANCHE OBERFLÄCHENVEREDELUNG	9
2.2 ENERGIE- UND RESSOURCENEFFIZIENZ IN DER GALVANOTECHNIK	9
2.3 DAS UNTERNEHMEN EJOT	10
2.4 DIE KOOPERATIONSPARTNER IM PROJEKT.....	12
3. DIE ZINK/NICKEL-TROMMEL-GALVANIK-ANLAGE.....	14
3.1 ANLASS, ZIEL UND AUFGABENSTELLUNG	14
3.2 DAS ZN/Ni-MEMBRAN-VERFAHREN	15
3.3 DAS RECYTEC-SYSTEM.....	20
3.4 THERMISCHE BEHANDLUNG	20
3.5 MESSTECHNISCHE ÜBERWACHUNG VON ELEKTROLYT UND ANOLYT	22
3.6 SONSTIGE TECHNISCHE EINRICHTUNGEN	24
3.7 DAS MESSPROGRAMM	27
3.8 VERLAUF DES VORHABENS	28
4. UMWELTENTLASTUNG DURCH DAS ZN/Ni-MEMBRANVERFAHREN	31
4.1 ALLGEMEIN	31
4.2 ERHÖHUNG DES ELEKTROCHEMISCHEN WIRKUNGSGRADS	31
4.3 MINIMIERUNG DES CHEMIKALIENVERBRAUCHS.....	33
4.4 CYANIDGEHALTE	35
4.5 ABWASSERFREIHEIT DES SYSTEMS	35
4.6 RÜCKFÜHRBARKEIT DES ELEKTROLYTEN.....	38
4.7 UNTERSUCHUNG DER FLÜSSIGEN MEDIEN SPÜLWASSER UND VERDAMPFERKONZENTRAT	39
4.8 UNTERSUCHUNG DER LUFTSEITIGEN EMISSIONEN.....	41
4.9 BESCHICHTUNGSQUALITÄT	42
5. ÖKOLOGISCHE UND ÖKONOMISCHE BEWERTUNG DER ERGEBNISSE.....	45
5.1 ÖKOLOGISCHE BETRACHTUNG	45
5.1.1 Abwasserfreiheit der Anlage	45
5.1.2 Minimierung des Chemikalienverbrauchs	46
5.1.3 Rückführbarkeit des Elektrolyten.....	46
5.1.4 Elektrochemischer Wirkungsgrad.....	46
5.1.5 Cyanidgehalte.....	47
5.1.6 Umweltaspekte der Beschichtungsqualität und Nacharbeit.....	47
5.2 WIRTSCHAFTLICHKEITSBETRACHTUNG	47
5.2.1 Behandlung des Spülwassers.....	47
5.2.2 Elektrochemischer Wirkungsgrad.....	50
5.2.3 Wirtschaftliche Aspekte der Beschichtungsqualität und Nacharbeit.....	50
5.3 ZUSAMMENFASSENDE BEWERTUNG.....	50
6. EMPFEHLUNGEN	54
ANLAGE I - PROJEKTPARTNER.....	55

1. Kurzfassung

Die von der Fa. EJOT Holding GmbH & Co. KG im Rahmen des Demonstrationsvorhabens am Standort Bad Laasphe errichtete Anlage zur cyanidfreien Zn/Ni-Beschichtung von Schrauben (Größen von Ø 1 mm bis 12 mm) war insbesondere an den ökologischen und ökonomischen Zielen ausgerichtet, den elektrochemischen Wirkungsgrad zu verbessern, kein Abwasser in den Vorfluter abzuleiten, den Chemikalieneinsatz zu reduzieren, die Standzeit des Elektrolyten durch kontinuierliche Überwachung zu verlängern und die Fehlerquote zu senken.

Realisiert wurde eine alkalische Zink/Nickel-Trommel-Anlage mit folgenden Merkmalen:

- Membrantechnologie der Fa. COVENTYA GmbH zur effizienten und CN-freien Zn/Ni-Beschichtung,
- Verdampfersystem zur thermischen Behandlung von Spülwasser, Halbkonzentraten und Konzentraten,
- Analytische Online-Überwachung der Metall-Konzentrationen im Elektrolyt mittels Analysenautomaten.

Die Investitionssumme für das Gesamtvorhaben (Bau- und Anlagentechnik) betrug 2,4 Mio. EURO, zu der weitere ca. 500.000 EURO Eigenleistung hinzuzurechnen sind.

Im Projektzeitraum 2009/2010 konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

- Der Beschichtungsprozess arbeitet cyanidfrei.
- Das cyanidfreie alkalische Zn/Ni-Membranverfahren weist einen elektrochemischen Wirkungsgrad von > 80 % auf. Ein Wert, der etwa das 1,5 bis 1,6-fache einer konventionellen Beschichtungsanlage beträgt. Die Abscheideraten liegen bei 0,07 bis 0,09 µm/min bei 0,3 A/dm² und weisen eine geringe Streuung auf.
- Der Verbrauch an organischen Badzusätzen konnte gegenüber konventionellen Verfahren beträchtlich verringert werden.
- Der Frischwasserbedarf der Anlage konnte reduziert werden.
- Die Anlage arbeitet abwasserfrei. Das Spülwasser sowie verbrauchte Elektrolyte werden in einem offenen Verdampfer aufkonzentriert, wobei der Brüden über Dach abgeleitet wird.
- Das Ziel, den Brüden unter Nutzung des Wärmeinhalts als „Destillat“ zurückzugewinnen und als Spülwasser zu verwenden, konnte im Projektzeitraum nicht erreicht werden.
- Das Ziel, den maßgeblichen Anteil des im Verdampfer gewonnenen Konzentrats als Regenerat nach Auffrischung wieder dem Elektrolytbad zuzuführen, wurde nicht erreicht. Bei der betrachteten Anlage ist das Nachdosiervolumen größer als die Ausschleppung und Verdunstung, so dass das im Verdampfer gewonnene Konzentrat thermisch entsorgt werden muss.

- Eine Verwertung des Verdampferkonzentrats ist aufgrund der geringen Metallkonzentrationen wirtschaftlich uninteressant.
- Die im Membranverfahren erzielte Zn/Ni-Beschichtung erfüllt in jeder Hinsicht die qualitativen Anforderungen.

Das Projekt hat jedoch auch zu Erkenntnissen geführt, die weitergehend untersucht werden sollten, da sie einer weiteren Verbreitung der beschriebenen Technik derzeit noch entgegenstehen:

- Optimierung der räumlich, geometrischen Parameter der Membranflächen.
- Optimierung der Betriebsbedingungen des Verdampfers (Verringerung des Energiebedarfs).
- Möglichkeiten der Verwertung des im Verdampfer gewonnenen Regenerats.

Die Bearbeitung dieser Themen erfordert eine Reihe grundsätzlicher technischer und wissenschaftlicher Arbeiten, die den Rahmen des vorliegenden Projektes übersteigen.

Abstract

The EJOT Holding GmbH & Co. KG implemented at the Bad Laasphe location an innovative system for the cyanide-free Zn/Ni plating of screws (sizes between \varnothing 1 mm and 12 mm). The barrel system was intended to meet the ecological and economic goals: to improve the electrochemical efficiency, to prevent waste water discharge into the sewage system, to reduce the use of chemicals, to extend the service life of the electrolytes through a continuous monitoring, as well as to reduce production defects.

The alkaline zinc/nickel barrel installation features the following aspects:

- Membrane technology by the COVENTYA GmbH for the efficient and CN-free Zn/Ni plating,
- Evaporator system for the thermal treatment of rinsing water, semi-concentrates and concentrates with the option to recover the electrolyte,
- Analytical online-monitoring of the ingredients and concentrations in the electrolyte using automatic analysers.

The investment for the entire project (construction and installation engineering) amounted to 2.4 million EUR. Approx. another 500,000 EUR have to be added on own account.

The following results have been achieved during the 2009/2010 project period:

- The plating process is free of cyanide.
- The cyanide-free alkaline Zn/Ni-membrane process shows a high degree of electro-chemical efficiency (> 80 %). This value is about 1.5 to 1.6 times that of a conventional plating plant. The deposition rate is between 0.07 and 0.09 $\mu\text{m}/\text{min}$ at 0.3 A/dm^2 .
- The consumption of organic additives was reduced considerably compared with conventional plating processes.
- The need for fresh water of the plant has been reduced.
- The installation produces no waste water. The rinsing water as well as used up electrolytes are concentrated in an open evaporator. The exhaust vapour is dissipated.
- The goal to recycle the exhaust vapour as „distillate“ to use it as rinsing water could not be achieved during the project period.
- The goal to re-supply a significant proportion of the concentrate extracted in the evaporator to the electrolyte bath was not achieved due to the following reason: The refilling volume exceeds both the out dragging and the evaporation, therefore the concentrate extracted in the evaporator must be thermally disposed.
- The utilization of the concentrate is uneconomic due to the small metal concentrations.
- The Zn/Ni plating achieved by the membrane process meets the quality requirements in every aspect.

The project, however, has also led to some findings that should be clarified before the further use of the technology:

- An optimisation of the spatial, geometrical parameters of the membrane surfaces.
- The optimisation of the operating conditions of the evaporator (reducing the energy demand).
- Opportunities to utilise the concentrate extracted in the evaporator.

The answers to these questions require a more fundamental, technical and scientific work which would substantially exceed the scope of the present project.

2. Einleitung

2.1 Angaben zur Branche Oberflächenveredelung

Die industrielle und handwerkliche Beschichtung von Metallen, Kunststoffen, Holz etc. ist ein wesentlicher Teil der Oberflächenveredelung. Mit einem Anteil von 25 % stellt das Galvanisieren - neben Lackieren, Eloxieren, Feuerverzinken und PVD/CVD – das wichtigste Beschichtungsverfahren dar.

Die Galvanikbranche ist durch eine große Vielfalt unterschiedlicher Unternehmen geprägt: Von kleineren handwerklichen Unternehmen mit zumeist weniger als 20 Beschäftigten bis hin zu mittelgroßen industriellen Unternehmen, die mehr als 100 Mitarbeiter beschäftigen. Die Wirtschaftskraft der Branche kann nur indirekt aus der Statistik abgeleitet werden, da sie unter der übergeordneten Branche „Herstellung von Metallerzeugnissen“ mit der Unterbranche „Oberflächenveredelung und Wärmebehandlung“¹ erfasst ist. Etwa 930 industriell geprägte und 1.700 kleinere Unternehmen werden dem Bereich der Oberflächenveredelung zugeordnet. Sie erwirtschafteten im Jahre 2008 einen Umsatz von etwa 6,3 Mrd. EURO.

Das Anwendungsprofil der galvanotechnischen Beschichtung ist weit gefächert, wobei Automobilindustrie, Anlagen- und Maschinenbau, Elektro- und Elektronikindustrie die wirtschaftlich bedeutendsten Bereiche bilden. Dabei stehen insbesondere die Aspekte Korrosionsbeständigkeit, Verschleißfestigkeit und Reibungsverhalten sowie elektrische und optische Eigenschaften im Vordergrund.

Die deutsche galvanotechnische Industrie hat in den letzten Jahren wiederholt gezeigt, dass sie aufgrund ihrer hohen Innovationsfähigkeit in der Lage ist, sich gegenüber der internationalen Konkurrenz und stetig wachsenden Anforderungen zu behaupten. Wesentliche Ziele sind u. a. die Ausweitung auf nichtmetallische Werkstoffe, die Herstellung höherwertiger Produkte mit angepassten Funktionalitäten und die verstärkte Einsparung von materiellen und energetischen Ressourcen. Die galvanotechnische Branche hat es zudem stets verstanden auf rechtliche und technische Vorgaben, z. B. das EU-weite Verbot von Schadstoffen, wirksam zu reagieren.

2.2 Energie- und Ressourceneffizienz in der Galvanotechnik

Ein wesentliches Merkmal der Innovations- und Wettbewerbsfähigkeit galvanotechnischer Betriebe ist die Energie- und Materialeffizienz^{2 3}. Dabei stehen Maßnahmen im Vordergrund, die bereits bei der Produktentwicklung ansetzen und in ganzheitlicher Sichtweise Produktion und Produkt berücksichtigen, z. B.:

- Reduktion der eingesetzten Prozess- und Hilfschemikalien,

¹ Statistisches Bundesamt; Klassifikation der Wirtschaftszweige

² Unter Materialeffizienz ist das Verhältnis der Materialmenge in den erzeugten Produkten zu der für ihre Herstellung eingesetzten Materialmenge zu verstehen.

³ Statistisches Bundesamt (2010): Die Materialkosten stellen im Produzierenden Gewerbe mit ca. 45,4 % noch vor den Personalkosten (17,8 %) den mit Abstand größten Kostenblock dar. Der Energiekostenanteil beträgt ca. 2,1 %, wobei sich eine große branchen- bzw. verfahrensspezifische Bandbreite ergibt.

- Etablierung von Stoffkreisläufen: verbesserte Rückgewinnung und Wiederverwendung von Spülwasser und Beschichtungsmaterialien,
- Entwicklung und Einsatz energieeffizienter Prozesse,
- optimale Überwachung und Regelung des Produktionsprozesses durch angepasste Mess- und Regelungstechnik,
- Minimierung der Fehlerquote bzw. der energie- und materialintensiven Nacharbeit,
- verbesserte Verarbeitbarkeit und Funktionalität der Produkte,
- verbesserte Nachhaltigkeit der Produkte über den gesamten Lebenszyklus.

Die Unternehmen der Traditionsbranche Galvanotechnik haben sich bereits viele Handlungsfelder erschlossen und ihre Konkurrenz- und Innovationsfähigkeit unter Beweis gestellt. Dennoch sind die Verbesserungspotenziale erheblich, vor allem bei gemeinsamer Betrachtung der Weiterentwicklung der Produktionstechnik zur Schonung materieller Ressourcen, der Erzeugung funktioneller Oberflächen, der angepassten Messverfahren für die „in-situ“-Prozesskontrolle und der Simulation von Prozesskombinationen und –optimierungen unter betrieblichen Bedingungen.

2.3 Das Unternehmen EJOT

Die EJOT Holding

Die Fa. EJOT Holding GmbH & Co. KG ist eine international tätige mittelständische Unternehmensgruppe, die in drei Sparten untergliedert ist.

- Verbindungstechnik: Schrauben für Metalle und Kunststoffe sowie innovative Verbindungs- und Konstruktionslösungen, überwiegend für die Automobil-, Elektro- und Elektronikindustrie (Ø 1 bis 10 mm).
- Baubefestigungen: Befestigungslösungen für verschiedene Anwendungsbereiche, z. B. industrieller Leichtbau, Fenster- und Fassaden, Wärmeverbundsysteme, Solaranlagen.
- Kunststofftechnik: komplexe Funktionsbauteile aus Kunststoff für die Automobilindustrie, z. B. Verstellsysteme für Scheinwerfer.

Das Unternehmen mit Sitz in Bad Berleburg hat über 2.100 Beschäftigte. Davon entfallen ca. 1.400 auf die deutschen Standorte, weitere ca. 700 sind in internationalen Gesellschaften tätig. Der Gruppenumsatz betrug im Jahre 2009 236 Mio. EURO. Bezogen auf die Produktion von Schrauben zählt EJOT in Deutschland zu den größeren der etwa 45 Schraubenhersteller, deren Gesamtausstoß im Jahre 2009 ca. 511.000 t betrug.

Die Fa. EJOT bietet als Systemanbieter ihren Kunden den entscheidenden Vorteil, gemeinsam die konkrete Anwendungssituation der Produkte zu analysieren und daraus innovative, qualitativ überzeugende und besonders wirtschaftliche Lösungen abzuleiten. Dem liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die Gesamtkosten einer Verbindung oder Baugruppe meist nur zu 10 – 20 % durch die reinen Herstellkosten verursacht werden. Die restlichen Kosten entstehen durch Montage, Bearbeitung, Beschaffung etc..

Nähere Informationen zum Unternehmen EJOT sind unter www.ejot.de verfügbar.

Der Projektstandort Bad Laasphe

Die EJOT GmbH & Co. KG fertigt in ihrem in der Unteren Bienhecke 16 in 57334 Bad Laasphe gelegenen Werk Befestigungslösungen für unterschiedliche Anwendungen in der Automobil, Elektro- und Elektronikindustrie: Gewindeformende Schrauben für Kunststoffe und Leichtmetalle sowie fließlochformende Schrauben für höherfeste Blechverbindungen. In der Galvanik sind 19 Mitarbeiter beschäftigt, die im Jahre 2009 220 t/Monat galvanisch beschichtete Schrauben und 130 t/Monat mit Gleitbeschichtung versiegelte Schrauben in den Größen \varnothing 1 mm bis 12 mm produzierten. Die Produktion erfolgt im Durchfahrbetrieb 24 h pro Tag an 5 bis 6 Tagen pro Woche.

Das Werk gliedert sich in die Produktionsbereiche Massivumformung von legiertem Stahldraht, Härtereie, Galvanik, Versiegelung und Werkzeugbau.



Abb. 1: Standort des Werks Untere Bienhecke der Fa. EJOT in Bad Laasphe (Quelle: Google-maps, überarbeitet durch ABAG-itm)



Abb. 2: Von der Fa. EJOT am Standort Bad Laasphe gefertigte Verbindungselemente (Beispiele; Quelle: EJOT)

2.4 Die Kooperationspartner im Projekt

Die an der Konzeption, Lieferung, Montage und Inbetriebnahme der Zn/Ni-Membrananlage beteiligten Unternehmen sind im Anhang 1 aufgeführt.

Hervorzuheben sind die Partner, die mit dem Ziel in das Demonstrationsvorhaben eingebunden wurden, bereits vorhandenes Know-how zu nutzen und im Zuge der des Vorhabens gesicherte, übertragbare Ergebnisse zu gewinnen:

COVENTYA GmbH

Die Fa. COVENTYA GmbH, Gütersloh, ist Lieferant von Spezialchemikalien für die Galvano- und Oberflächentechnik sowie für die Wasseraufbereitung. COVENTYA war eines der ersten Unternehmen, das bereits 1997 dreiwertige Passivierungen in der Automobilindustrie eingesetzt hat. Mit der Einführung des im Demonstrationsvorhabens angewandten Membransystems sollen anodische Reaktionen im Zink-Nickel-Elektrolyten ausgeschlossen, somit Abbauprodukte stark reduziert und die Effizienz des Systems auf höchstem Niveau und mit stabiler Qualität erhalten werden.

COVENTYA hat als Lieferant der Einsatzchemikalien und des Membransystems die Fa. EJOT in allen Phasen des Vorhabens beratend unterstützt.

LPW-Anlagen GmbH & Co. KG

Die Fa. LPW-Anlagen, Hagen, ist Anbieter von Anlagen und Komponenten für die Galvanotechnik. Schwerpunkte bilden die Entwicklung, Fertigung und Lieferung manuell zu bedienender Anlagen bis hin zu softwaregesteuerten Anlagen als konventionelle oder fertigungsintegrierte Hochgeschwindigkeitsanlagen.

Der Fa. LPW-Anlagen oblag im Rahmen des Vorhabens die Konzeption, Lieferung, Installation und Inbetriebnahme der innovativen Zink/Nickel-Trommel-Galvanik-Anlage.

AUCOS GmbH

Die Fa AUCOS GmbH, Aachen, verantwortete die Planung und Konzeption der Steuerung der Gesamtanlage (u. a. Weg/Zeit Diagramme) sowie die Ausführung und Dokumentation der Steuerungseinheiten.

Dr. Schilling GmbH

Die Fa. Dr. Schilling, Hohen Neuendorf, ist ein Ingenieurbüro und Dienstleister in den Bereichen Umwelttechnik und Recycling. Im Rahmen des Vorhabens war die Fa. Schilling zuständig für die Konzeption, Lieferung, Installation und Inbetriebnahme des für die Spülwasserbehandlung benötigten Infrarot-Verdampfers.

ABAG-itm GmbH

Die Fa. ABAG-itm, Pforzheim, berät und unterstützt Unternehmen der privaten Wirtschaft und Einrichtungen der öffentlichen Hand bei der Verwirklichung zukunftsorientierter, nachhaltiger Lösungen. Schwerpunkte bilden die Bereiche Umweltmanagement, Abfallwirtschaft sowie Energie- und Materialverbrauch.

Im Auftrag der Fa. EJOT erstellte die Fa. ABAG-itm die Konzeption des begleitenden Messprogramms und unterstützte das Unternehmen bei der Umsetzung der zugehörigen Maßnahmen sowie der Auswertung der gewonnenen Daten. Sie verfasste zudem in Abstimmung mit der Fa. EJOT die Zwischenberichte und den Abschlussbericht.

Im Rahmen des vom Umweltbundesamt empfohlenen begleitenden Messprogramms wurden die **Institute SGS Fresenius** in Herten und Sulzbach/Saarland, mit der Durchführung der Konzentrat- und Abwasseranalysen sowie Abluftuntersuchungen betraut.

3. Die Zink/Nickel-Trommel-Galvanik-Anlage

3.1 Anlass, Ziel und Aufgabenstellung

Das EU-weite Schadstoffverbot, z. B. von Chrom-VI-Verbindungen in Kraftfahrzeugteilen, und der vermehrte Wunsch der Kunden nach verbesserten technischen Eigenschaften der Schrauben, z. B. hoch wirksamer Korrosionsschutz und bestmögliche Verarbeitbarkeit bei dünnen Schichtstärken, waren der primäre Anlass für die Neuausrichtung der metallischen Beschichtung bei der Fa. EJOT am Standort Bad Laasphe. Die Wahl fiel auf eine Zn/Ni-Beschichtung, die derzeit die beste Alternative zu den Chrom-VI passivierten Zinkschichten bietet. Den aufgrund des hohen Organikgehalts des Zn/Ni-Elektrolyten zu erwartenden Problemen bei der Abwasserbehandlung wurde durch die nachfolgend genannte technische Ausstattung der Anlage vorgebeugt.

Die neue Anlage sollte in die bestehende Sauer-Zink-Galvanik im Werk Bad Laasphe teilintegriert werden und höchste Anforderungen an einen wirtschaftlichen und umweltverträglichen Betrieb erfüllen:

- Erhöhung des elektrochemischen Wirkungsgrads,
- Cyanidfreiheit des neuen Systems,
- Abwasserfreiheit des neuen Systems,
- Reduktion des Chemikalieneinsatzes,
- Rückführung des Elektrolyten,
- Verbesserte Qualität,
- Längere Standzeit des Elektrolyten durch kontinuierliche Überwachung,
- Senkung der Fehlerquote und der Nacharbeit.

Die Fa. EJOT entschied sich für eine ressourcensparende alkalische Zink/Nickel-Trommel-Anlage mit folgenden Ausstattungsmerkmalen:

- Effiziente und CN-freie Zn/Ni-Beschichtung mittels Membrantechnologie,
- Thermische Behandlung von Spülwasser, Halbkonzentraten und Konzentraten,
- Online-Überwachung der Inhaltsstoffe und deren Konzentrationen im Elektrolyt.

Zur Kühlung des alkalischen Zn/Ni-Elektrolyten und zur Spitzenkühlung der Sauer-Zink-Anlage wurde eine Kreislauf-Kälteanlage errichtet, die ohne Entnahme/Einleitung von Kühlwasser in den Vorfluter wirksam ist. Zudem wurden Chrom-VI-freie Passivierungen installiert und eine automatische Wachs- und Versiegelungsanlage errichtet.

Die Investitionssumme für das Gesamtvorhaben (Bau- und Anlagentechnik) betrug 2,4 Mio. EURO, zu der weitere ca. 500.000 EURO Eigenleistung hinzuzurechnen sind.

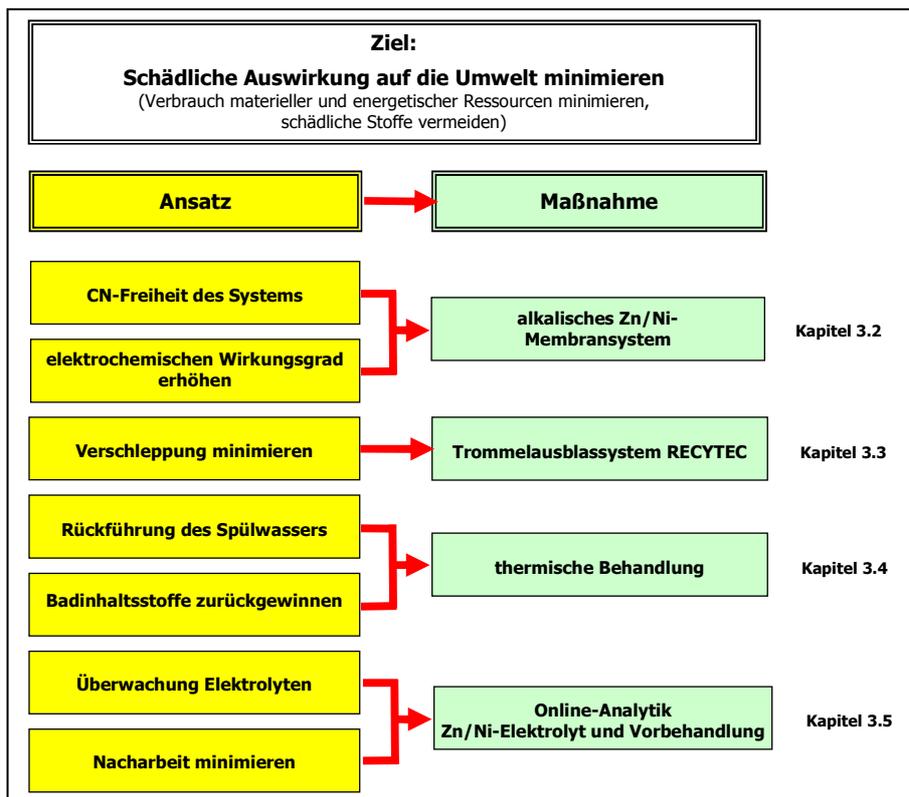


Abb. 3: Ziele und Maßnahmen des Demonstrationsvorhabens der Fa. EJOT (Quelle: ABAG-itm)

3.2 Das Zn/Ni-Membran-Verfahren

Einbindung der Zn/Ni-Membrananlage in die Gesamtanlage

Zu Beginn des Demonstrationsvorhabens bestand am Standort bereits eine Sauer-Zink-Trommelanlage mit einer Kapazität von 2.400 t/a Schrauben (Verzinkung inkl. Behandlung von Edelstahlschrauben und Entzunderware). Die Trommelanlage war in eine Großanlage (Schrauben > 2,5 mm Ø) und eine Kleinanlage (Schrauben < 2,5 mm Ø) unterteilt.

Im Rahmen des Projekts wurde ein großer Teil der bestehenden Anlage umgebaut, so dass in einem Abschnitt der bisherigen Sauer-Zink-Beschichtung eine Zn/Ni-Legierungsschicht aufgebracht werden kann. In dem neuen Teilstrang „Kleinanlage“ wurden vorzugsweise Mikroschrauben verzinkt. Er war bau- und steuerungstechnisch völlig getrennt von dem sauren Teilstrang der „Großanlage“.

In der nun umgebauten Gesamtanlage wird lediglich die erweiterte Vorbehandlung (Heißentfetten, Beizen, elektrolytische Entfetten und Dekapieren) gemeinsam genutzt (siehe Abbildung 4). Die zwei Anlagen sind durch die Komplexität der Steuerung zu einer Gesamtanlage verschmolzen.

Der Teilstrang Sauer-Zink weist in 2009 nach dem Umbau eine Kapazität von ca. 1.800 t/a, inkl. Entzundern und Nacharbeiten, und der Teilstrang alkalisch Zn/Ni

eine Kapazität von ca. 400 t/a⁴ auf. Das Wirkbad-Volumen der kompletten Anlage beträgt 33m³, das der Zn/Ni-Anlage beträgt ca. 19 m³.



Abb. 4: Schema der galvanotechnischen Gesamtanlage mit den Teilsträngen Sauer-Zink (alt) und alkalisch Zn/Ni (neu)

Bausteine des Teilstrangs Sauer-Zink

Die Teilstrang Sauer-Zink weist folgende Prozessschritte auf:

- Beladen,
- Heißentfetten,
- Beizen,
- Elektrolytisch entfetten,
- Aktivieren,
- Verzinken,
- Trocknen.

Zudem werden in dem Teilstrang das Entzundern/Entkupfern von Edelstahlschrauben und Nacharbeiten durchgeführt. Die Be- und Entladung der Trommeln für die größeren Abmessungen erfolgt durch einen Trommelroboter, die

⁴ Durchfahrbetrieb, 24 h/Tag, 5 bis 6 Tage/Woche

der Kleinanlage und der Entzunderware per Hand. Zusätzlich sind Einrichtungen für Trocknen, Tempern und Passivieren vorhanden.

Bausteine der Zn/Ni-Membrananlage

Die Zn/Ni-Membrananlage setzt sich im Wesentlichen aus folgenden Bausteinen zusammen:

- Bevorratung und Versorgung: Puffer- und Lösebehälter für Elektrolytchemikalien, VE-Wasser,
- Abscheidung/Spülen: Elektrolytwannen mit Laugen-Membrantechnik, Eindüsung von Elektrolyt, Ausblssystem RECYTEC, mehrstufiges Spülsystem
- Behandlung von Elektrolyt und Spülwasser: Verdampfer, Ausfriergerät, Puffer- und Sammelbehälter,
- Messtechnische Überwachung: Bestimmung und Steuerung der Badzusammensetzung,
- Nebenaggregate: Kälteaggregat für Anolyt- und Elektrolyt-Kühlung, Absaugung Aktivbäder einschl. Abluftbehandlung, Ableitung der Abluft aus Verdampfer (incl. Zyklon).

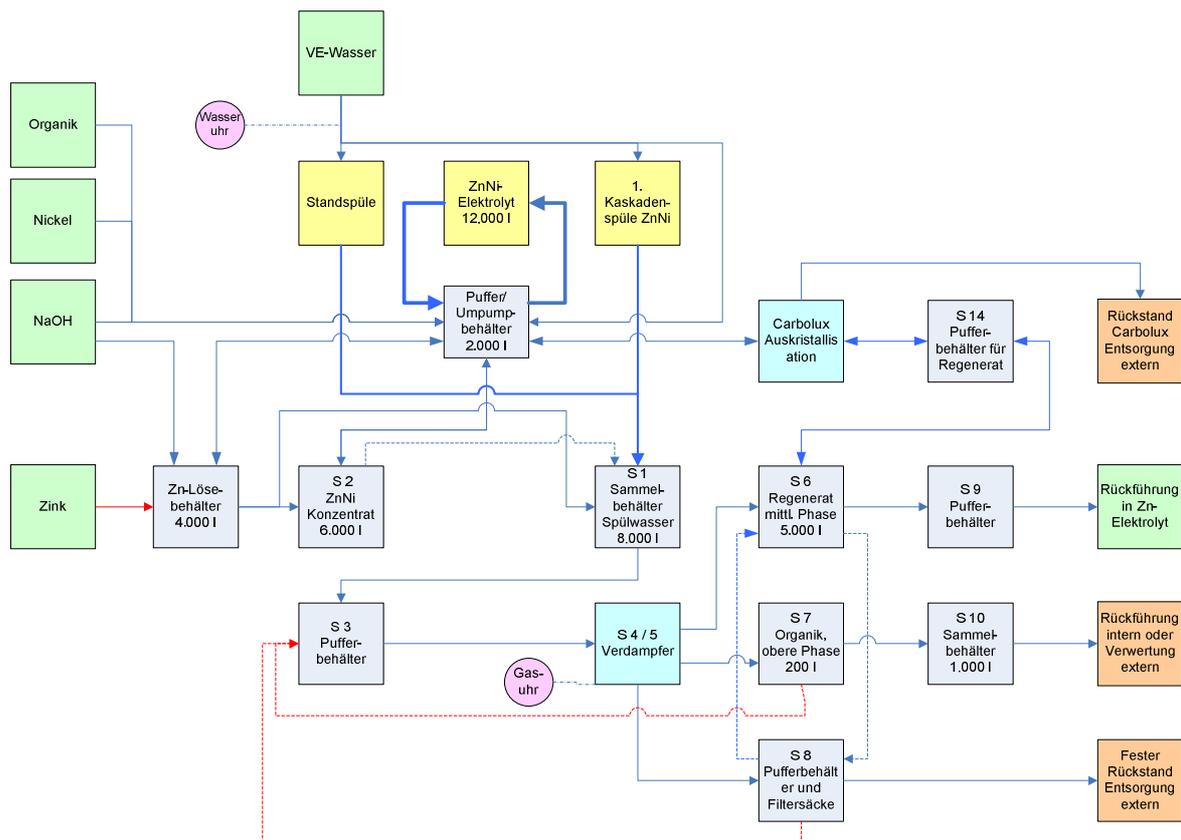


Abb. 5: Übersichtsschema der alkalischen Zn/Ni-Anlage (Quelle: ABAG-itm)

Die Zn/Ni-Membrantechnik

Bei der Membrantechnik bilden Anode, Elektrolyt und Membran ein auf den jeweiligen Anwendungsfall sorgfältig abgestimmtes System. Im Rahmen des Demonstrationsvorhabens wurde erstmals das von der Fa. COVENTYA angebotene Performa 285 Membran-System⁵ in Verbindung mit dem Verdampfer eingesetzt.

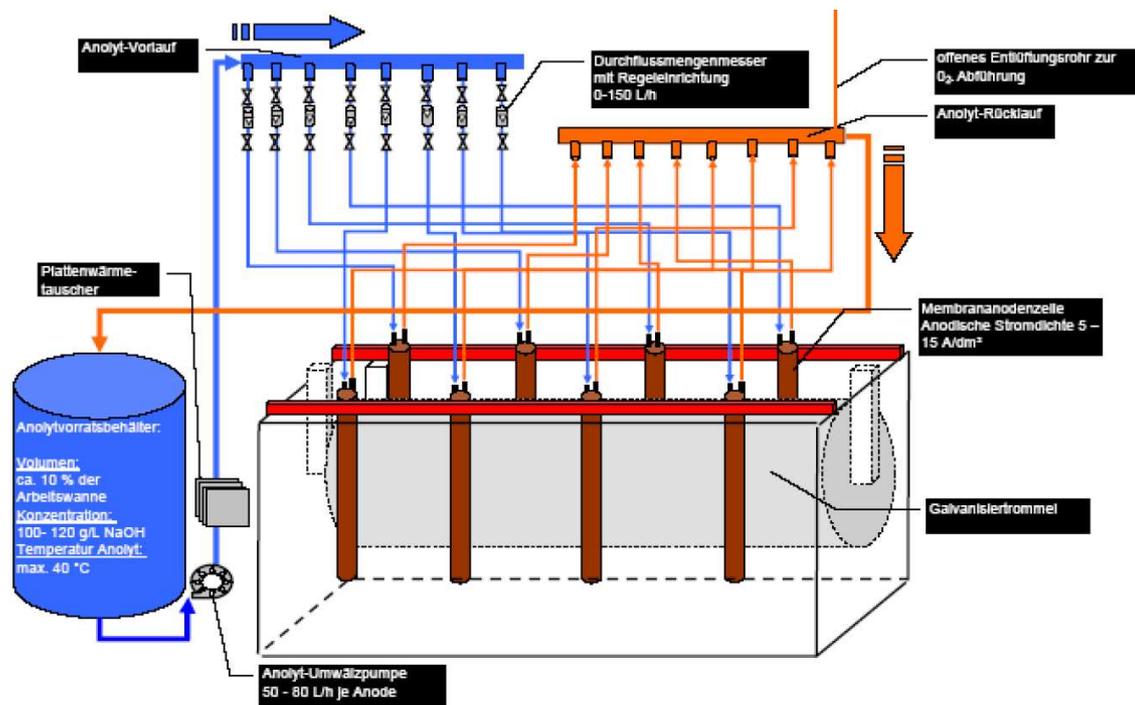


Abb. 6: Prinzipieller Aufbau des Zn/Ni-Membransystems (Quelle: COVENTYA)

In diesem System besteht die Anode aus einer im Elektrolyt eingesetzten Membrananodenzeile, die von Natronlauge-Anolyt durchflossen wird. Die aus einer hochkonzentrierten, alkalischen cyanidfreien Zinklösung und Natriumhydroxid bestehenden Badflüssigkeit⁶, wird vorab im sog. Zink-Lösebehälter angesetzt und anschließend durch Nickelkomplex, Komplex- und Glanzbildner sowie Purifier⁷ ergänzt. Für die Badwerte gibt der Hersteller die in Tabelle 1 genannten Empfehlungen.

⁵ Herstellung und Vertrieb: Fa. COVENTYA GmbH, Gütersloh; www.coventya.com

⁶ PERFORMA 285 Membran-System der Fa. COVENTYA

⁷ Reinigungslösung, das u. a. Fremdmetalle maskiert

Parameter	Bereich	Optimum	
Zink	8 – 12	10	[g/L]
Nickel	1,2 – 1,8	1,4	[g/L]
Natriumhydroxid	120 – 135	130	[g/L]
PERFORMA 285 BASE	90 – 110	100	[mL/L]
PERFORMA 285 BRI UNIVERSAL		1,0	[mL/L]
Temperatur	23 ± 2	23	[°C]
Kathodische Stromdichte	0,5 – 1,0	0,8	[A/dm ²]
Anodische Stromdichte		>4,0	[A/dm ²]
Trommeldrehung	3 – 4		[U/min]
Trommelperforation		>3	[mm]

Tab. 1: Badwerte für Trommelbetrieb - Empfehlung des Herstellers (Quelle: COVENTYA)

Die Betriebstemperatur des Elektrolytbad beträgt 23 °C ± 2 °C. Der Betriebswert der kathodischen Stromdichte beträgt aktuell 0,3 A/dm²; für die anodische Stromdichte werden > 4,0 A/dm² vom Hersteller empfohlen. Aufgrund der sehr kleinen Schrauben wurde eine Trommelperforation von 1 mm für die Mikroschrauben und 1,8 mm für Schrauben mit Abmessungen > 2,5 mm gewählt; die Trommel wird mit 7 U/Min bewegt. Die abgeschiedenen Legierungsschichten enthalten - gemäß DIN 50979 und DIN 50962 und je nach Badzusammensetzung - 84 bis 88 % Zink und 12 bis 16 % Nickel.

Die aus einem behandelten Polymer bestehende Membran ist für Kationen durchlässig und weist eine hohe chemische sowie mechanische Widerstandsfähigkeit auf. Die komplexen Anionen aus dem Elektrolyten können nicht zur Anode gelangen, wodurch der Verbrauch an organischen Additiven verringert und die Cyanid- und Carbonatbildung vermieden wird.

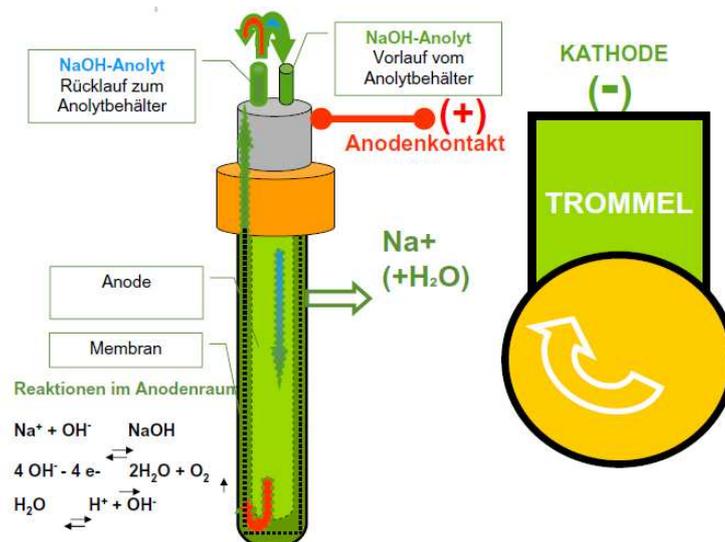


Abb. 7: Das Membransystem PERFORMA 285 PMS der Fa. COVENTYA (Quelle: COVENTYA)

3.3 Das RECYTEC-System

Durch das Trommelausblasverfahren RECYTEC-System⁸ sollte der Chemikalien- und Spülwasserverbrauch – und damit das Abwasser- und Abfallaufkommen – reduziert werden.

Das System wurde bei EJOT erstmals zusammen mit dem Zn/Ni-Membranverfahren getestet. Es besteht im Wesentlichen aus zwei Abblashauben und einem Niederdrucklüfter, die in den Transportwagen integriert sind (Abbildung 8). Die Trommel wird nach dem Herausheben aus dem Wirk- oder Spülbad in die Abblashauben eingefahren. Deren bewegliche Flügel legen sich dicht an den Trommelmantel an, wobei am unteren Teil eine schlitzförmige Öffnung verbleibt. Der Niederdrucklüfter erzeugt eine Luftströmung, die gleichmäßig über die rotierende Trommel verteilt wird. Die Luftströmung verläuft diagonal nach unten zur Öffnung der Druckluftkammer und reißt die an den Teilen haftenden Flüssigkeitsreste mit. Die abgeblasene Flüssigkeit fließt durch den Schlitz in das Behandlungs- bzw. Spülbad zurück. Die Abtropf- und Ausblaszeit ist variabel.

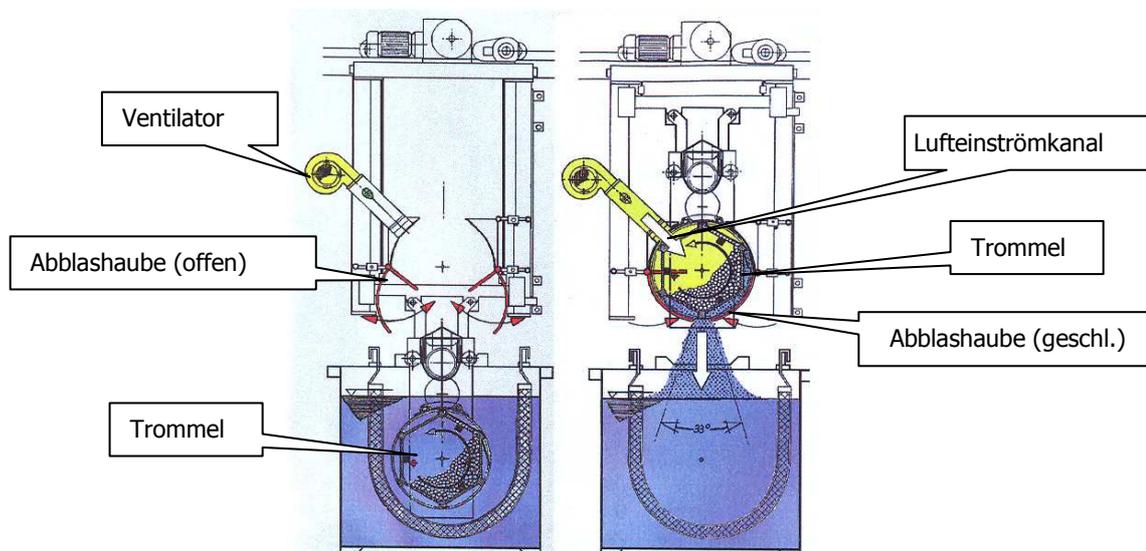


Abb. 8: Das Trommelausblassystem RECYTEC (Quelle: LPW Anlagen)

Der anfängliche Einsatz des RECYTEC-Systems bei den Wirkbädern war problematisch und wurde daraufhin eingestellt (Kap. 4.5).

3.4 Thermische Behandlung

Durch die thermische Behandlung der Spülwässer, ggf. auch Konzentrate und Halbkonzentrate, sollten Abwässer vermieden und Elektrolytinhaltsstoffe aus dem Spülwasser zurückgewonnen werden.

Der Infrarot-Verdampfer der Fa. Schilling⁹ besteht aus einem oben offenen zylindrischen Eindampfbehälter und dem darüber angebrachten Infrarot-Brenner.

⁸ Hersteller/Lieferant Fa. LPW-Anlagen GmbH & Co KG, Hagen; www.lpw-anlagen.de

⁹ Dr. Schilling GmbH, Hohen Neuendorf; www.infradest.de

Der Behälter (Höhe 1.250 mm, Durchmesser 2.265 mm, nutzbares Volumen 4.600 l) enthält das einzudampfende Medium (Spülwasser, Konzentrate oder Halbkonzentrate). Oberhalb der Flüssigkeit, in einem Abstand von 0,20 m, sind 32 Infrarot-Brenner¹⁰ (Metallfaserstrahler, Fläche jeweils 0,15 x 0,20 m) angeordnet. Die gesamte wirksame Brennerfläche beträgt 0,96 m², mit einer Gesamtleistung von 256 kW und einer maximalen Oberflächentemperatur von 1.000 °C. Mess- und Steuerungseinrichtungen für Flüssigkeits-, Gas- und Luftzufuhr, Temperatur und Leitfähigkeit (Brenn- und Flüssigkeitstemperatur) sowie eine Zünd- und Abschaltautomatik ergänzen die technische Einrichtung.

Der Verdampfer ist bei dem im Versuch eingestellten Luft-/Gasgemisch auf eine Verdampfungsleistung von 110 l/h ausgelegt, so dass unter üblichen Betriebszuständen, unter Berücksichtigung von Wartungs- und sonstigen Stillstandszeiten, ca. 70 m³ Flüssigkeit pro Monat verdampft werden können. Beim Eindampfen werden die organischen Inhaltsstoffe weitgehend zersetzt und die verbleibenden Inhaltsstoffe aufkonzentriert. Bei Erreichen eines bestimmten Konzentrations- und damit Dichteniveaus trennt sich die Flüssigkeit in eine obere, mittlere und untere Phase. Die mittlere Phase weist mit ca. 60 % den größten Mengenanteil auf und war im ursprünglichen Anlagenkonzept als Regenerat für die Rückführung in das Elektrolytbad vorgesehen.

Ein Teilstrom des Ventilators wird dem Abgasbrüden zur Kühlung zugeführt. Sie werden über einen Zyklon geführt und über Dach abgeblasen. Die ursprüngliche Planung, den Brüden des Verdampfers über ein kombiniertes Verdunster-/Wärmetauschersystem als „Destillat“ zurückzugewinnen und wieder dem Spülwasserkreislauf zuzuführen, wurde nicht realisiert.



Abb. 9: Verdampfereinheit der Fa. Schilling GmbH bei der Fa. EJOT (Foto: ABAG-itm)

¹⁰ Fa. GoGaS Goch GmbH & Co. KG, Dortmund; www.gogas.com

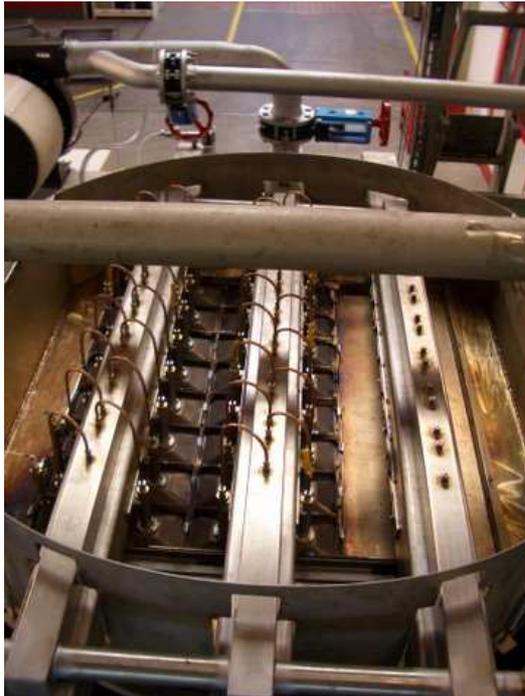


Abb. 10: Blick von oben auf die Anordnung der Infrarotbrenner und die Zuführung des Gas-/Luftgemischs (Foto: ABAG-itm)

3.5 Messtechnische Überwachung von Elektrolyt und Anolyt

Allgemein

Das technisch anspruchsvolle Zn/Ni-Membranverfahren und die komplexe Zusammensetzung der Einsatzstoffe verlangen eine – im Vergleich mit konventionellen galvanotechnischen Anlagen - aufwändige analytische Kontrolle, verbunden mit einer leistungsfähigen messtechnischen Ausstattung und der entsprechenden Erfahrung des Personals. Im Gegensatz zu den meisten Betrieben der Branche, die diese Aufgabe externen Spezialfirmen überlassen, beschäftigte sich EJOT intensiv mit der Prozesschemie, um bei erkennbaren Unstimmigkeiten rasch und ohne Zeitverzug reagieren zu können und die Erkenntnisse für die Optimierung der einzelnen Verfahrensschritte unmittelbar zu nutzen.

Prüfplan

Die kontinuierliche Überwachung der galvanischen Bäder dient der Prozesssicherheit, der Einhaltung der strenger werdenden Vorgaben an die Produktqualität und der Verbesserung der Effizienz des Prozesses. Für das Zn/Ni-Membransystem wurden – gegenüber einem konventionellen System - die technischen Mess- und Analysemöglichkeiten erweitert und ein umfangreicher Prüfplan festgelegt (Tabelle 2).

Medium	Häufigkeit	Zu bestimmender Parameter	Verfahren	Anmerkungen	
Elektrolyt	Alle 15 Minuten	Zink	K-Alpha Röntgenspektroskop	Online; Durchflusssystem	
		Nickel	K-Alpha Röntgenspektroskop	Online; Durchflusssystem	
	täglich	Zink	AAS		
		Nickel	AAS		
		Eisen	AAS		
		Natriumhydroxid	Titration		
		Temperatur	Thermometer		
	monatlich	Chrom	AAS		
		Natriumcarbonat	Titration		
		Cyanid	Photometer		Bedingt tauglich
Anolyt	täglich	Eisen	AAS		
		Zink	AAS		
		Nickel	AAS		
		Natriumhydroxid	Titration		
		Temperatur	Thermometer		
	monatlich	Aluminium	AAS		
		Chrom ges.	AAS		
		Magnesium	AAS		
		Calcium	AAS		
		Silizium	AAS		
		Chrom VI	Photometer		Bedingt tauglich
		Cyanid	Photometer		Bedingt tauglich
		Chlorid	Photometer		Bedingt tauglich
		Natriumcarbonat	Titration		

Tab. 2: Prüfplan für Elektrolyt und Anolyt (Quelle: EJOT)

Online-Überwachung

Die Bestimmung von Inhaltsstoffen in Elektrolyten unter betrieblichen Bedingungen stellt aufgrund ihrer komplexen Zusammensetzung und chemischen Aggressivität eine Herausforderung dar. Für die kontinuierliche Überwachung der Leitmetalle im Zn/Ni-Elektrolyten wurde das Röntgenspektrometer der Fa. K-ALPHA¹¹ gewählt. Das Gerät ist zur Bestimmung nahezu aller in galvanischen Bädern auftretenden Metalle geeignet und kann durch Messstellenumschaltung für bis zu sechs Bäder eingesetzt werden. Die Probenentnahme geschieht zum gewählten Zeitpunkt automatisch aus einem Bypass-Strom. In einem Messvorgang können die Konzentrationen von zwei Metallen, im vorliegenden Fall Zink und Nickel, bestimmt werden. Die Messung erfolgt zerstörungsfrei. Der entnommene Elektrolyt wird wieder dem Bad zugeführt.

Die Analysezeit beträgt lediglich ca. zwei Minuten. Durch Kopplung mit dem Lösebehälter können die Schwankungen der Metallkonzentrationen sehr gering gehalten werden (Zn: $\pm 0,5$ g/l, Ni: $\pm 0,05$ g/l).

¹¹ K-ALPHA INSTRUMENTS GmbH, Gladenbach; www.k-alpha.de



Abb. 11: Kontinuierliche Überwachung der Elektrolytinhaltsstoffe mittels K-Alpha Onlinemessung (Foto: ABAG-itm)

Bei der Planung des Demonstrationsvorhabens war ursprünglich vorgesehen, die organischen Inhaltsstoffe des im Verdampfer gewonnenen Regenerats gaschromatisch zu bestimmen und auf Basis der Ergebnisse über den Wiedereinsatz zu entscheiden. Da das Regenerat betriebsbedingt jedoch nur in größeren Abständen und in geringen Mengen anfällt und einer Verwendung in der eigenen Anlage qualitative und quantitative Gründe entgegenstehen (Kapitel 4.6 und 5.1.3), ist eine zeitnahe betriebsinterne Analyse nicht erforderlich. Es wurde daher vom Einsatz des relativ teuren, aufwändigen und pflegebedürftigen gaschromatischen Verfahrens abgesehen.

3.6 Sonstige technische Einrichtungen

Abluftwäscher

Die Dämpfe aus den Prozessbädern der alkalischen Zn/Ni-Anlage werden – getrennt von der Sauer-Zn-Anlage – seitlich über Kanäle abgesaugt und über einen Sammelkanal einem Wäscher zugeführt (VAKUTEC® Luftwäscher¹²). Die gereinigte Abluft wird über einen Ventilator mit nachgeschaltetem Schalldämpfer über Dach abgeleitet. Die Waschlösung (Wasser) wird im Kreislauf gefahren. Während der Dauer des Demonstrationsvorhabens war ein Austausch des Wassers nicht erforderlich. Die mit dem Abluftstrom aus dem Reaktionsraum mitgerissenen Tröpfchen werden über einen Demister abgeschieden und dem Waschwasser zugeführt.

¹² VAKUTEC® Luftwäscher der Fa. Scheidt Ventilatoren GmbH, Hennef/Sieg; www.vakutec.de

Insgesamt sind sechs einseitige und neun doppelseitige Abzugskanäle installiert. Der Ventilator hat eine Luftleistung von 25.000 m³/h (Leistungsbedarf 18,5 kW, Gesamtdruck von 1.800 Pascal, Wirkungsgrad 85 %).



Abb. 12: Absaugung oberhalb der Prozessbäder der Zn/Ni-Anlage (Foto: ABAG-itm)

Ausfriergerät

Mit dem Ausfriergerät werden die im Membran-Elektrolyten und im Regenerat befindlichen Carbonate auskristallisiert. Sulfate und andere Salze, sofern vorhanden, werden in dem Prozess mit ausgefroren. Obwohl beim Membransystem der Carbonatanteil vergleichsweise gering ist, kann er dennoch nicht vernachlässigt werden. Ebenso ist die Existenz von Sulfaten im Elektrolyten zu beachten, da die Nickelzudosierung in den Elektrolyten mit einem stabilisiertem Nickelsulfat erfolgt.

Bei der Fa. EJOT wird das kompakte Gerät CARBOLUX[®] ¹³ eingesetzt. Bei einer max. Kühlleistung von 3,7 kW können ca. 0,7 l Elektrolyt/Minute (mit ca. 50 g/l Carbonat) bei ca. - 5 °C behandelt und somit das Carbonat reduziert werden. Das Ausfriergerät arbeitet chargenweise.

¹³ Fa. TECGA Technischer Galvanoservice AG, Mägenwil/Schweiz; www.tecga.ch



Abb. 13: Gerät CARBOLUX® zur Auskristallisierung von Carbonaten, Sulfaten und Chloriden (Quelle: TECGA)

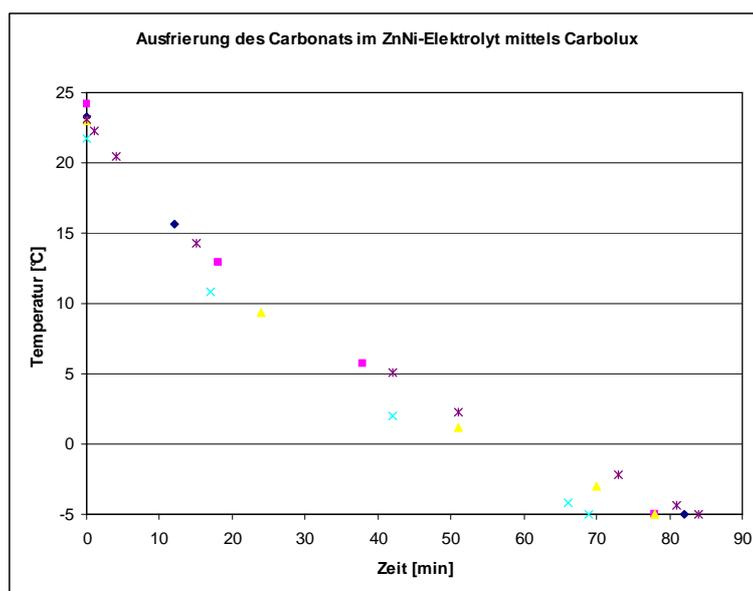


Abb. 14: Ausfrierung des Carbonats im Zn/Ni-Elektrolyten (Quelle: EJOT)

Abbildung 14 zeigt das Ausfrierverhalten eines Zn/Ni-Elektrolyts (Zn 8,3 g/l, Ni 0,93 g/l, NaOH 150 g/l, Natriumcarbonat 51 g/l, Natriumsulfat 76 g/l) im CARBOLUX®. Obige Messkurven sind das Ergebnis mehrerer Versuche und belegen, dass ca. 85 min für ein Batch benötigt werden.

Kälteaggregat

Das Kälteaggregat sorgt für eine konstante Elektrolyttemperatur von 23 °C (± 2 °C). Da beim Zn/Ni-Membranverfahren – gegenüber dem konventionellen Verfahren – weniger Wärme freigesetzt wird, ist nur eine relativ geringe

Kühlleistung erforderlich. Zur Verbesserung der Energieeffizienz erfolgt der Einsatz des Aggregats nur bei Bedarf, z. B. je nach betrieblichen Bedingungen, Umgebungstemperatur. Bei niederen Außentemperaturen erfolgt die Kühlung energiesparend mit kalter Außenluft, ohne Einsatz des Kälteaggregats (sog. Winterentlastung).

Eingesetzt wird eine Verdichterkältemaschine mit einer Anschlussleistung von 70 kW. Davon benötigt der Verdichter 51 kW, die restlichen 19 kW entfallen auf die Betriebs- und Verdampferpumpe sowie den Lüfter. Die kompakte Anlage¹⁴ ist außerhalb der Betriebshalle in einem ISO-Norm-Container (20') untergebracht.

3.7 Das Messprogramm

Anlass und Ziel

Ein wesentlicher Teil des Demonstrationsvorhabens stellt das vom Umweltbundesamt empfohlene begleitende Messprogramm dar, das die ziel- und ergebnisorientierte Durchführung des Projekts unterstützen sollte. Es ergänzt den im Kapitel 3.5 beschriebenen Prüfplan und ist auf drei Zielaspekte ausgerichtet:

- Sicherstellung eines störungsfreien Betriebs der Zn/Ni-Anlage, insbesondere Anwendung des neuen Elektrolyten, der Membrantechnik und der Verdampfungseinrichtung.
- Verlässliche Aussage zur weiteren Anwendung bzw. Übertragbarkeit des Verfahrens ermöglichen.
- Grundlage für die Beurteilung, inwiefern und in welcher Art und Weise eine Umweltentlastung durch das Verfahren ermöglicht wird.

Umfang des Messprogramms

Die Details des Messprogramms wurden zwischen den Beteiligten – Fa. EJOT, Umweltbundesamt und ABAG-itm – abgestimmt. Es umfasste folgende Punkte:

- Prozesssicherheit:
 - Behandlung des Spülwassers im Infrarot-Verdampfer und Rückführung des Elektrolyten,
- Produktqualität:
 - Schichtdicke, Korrosionsschutz, Reibzahlermittlung, Oberflächenstruktur, Fehlerquote/Nachbearbeitung,
- Umwelteinwirkungen:
 - Untersuchung des Elektrolyten und des Prozessabwassers;
 - Untersuchung der Zusammensetzung der Abfälle auf Entsorgbarkeit, Erfassung und Bilanzierung der Stoffströme (Rückführungsgrad/Verluste),
 - Erfassung des Energiebedarfs (einzelne Bedarfsträger und Gesamtprozess),
- Wirtschaftlichkeit:
 - Erfassung und Bilanzierung der Investitions- und Betriebskosten,
 - Vergleich mit konventionellen Verfahren.

¹⁴ L & R Kältetechnik, Sundern-Sauerland, www.lr-kaelte.de

Die Ergebnisse des Messprogramms sind themenbezogen in den Kapiteln 4 und 5 dargestellt bzw. in die dortigen Erläuterungen und Berechnungen eingeflossen.

Beteiligte und Aufgaben

Die Erfassung, Dokumentation und Auswertung der prozess- und produktbezogenen Daten und Informationen oblag der Fa. EJOT. Mit der externen analytischen Untersuchung der flüssigen Medien (Spülwasser, Elektrolyt, Regenerat) und der Abluft aus dem Verdampfer wurden die SGS Institute Fresenius GmbH (Standort Herten und Sulzbach/Saarland) beauftragt.

3.8 Verlauf des Vorhabens

Das Vorhaben wurde in dem Zeitraum Januar 2008 bis Oktober 2010 durchgeführt und lässt sich grob in folgende Teilvorhaben untergliedern:

Detailplanung, Lieferung und Montage

Die Detailplanungen des Projekts (bau-, produktions- und verfahrenstechnische Aspekte; Abstimmungen mit den Herstellern/Lieferanten¹⁵, die Auslösung der Bestellungen etc.), die bautechnischen Maßnahmen sowie die Lieferung und Montage der Aggregate und Nebenanlagen konnten bis Ende August 2008 weitgehend abgeschlossen werden.

Alkalische Zn/Ni-Anlage – Testphase, Optimierung und Regelbetrieb

Im September und Oktober 2008 erfolgten erste Funktionstests, Probeläufe und Teilabnahmen. Der Probetrieb der alkalischen Zn/Ni-Anlage konnte bereits Anfang November 2008 stufenweise aufgenommen werden. Durch die wirtschaftlich bedingt sehr wechselhafte Auslastung der Anlage beanspruchten die Anpassungsmaßnahmen einen ungeplant langen Zeitraum. Zudem zeigten sich im Laufe des Betriebs Mängel, die Nachbesserungen in größerem Umfang erforderten. Die Mängel waren klassischer Art (Konstruktions- und Montagefehler) und betrafen nicht den innovativen technischen Ansatz des Systems.

Im Fortgang des im Juni 2009 aufgenommenen Regelbetriebs der Zn/Ni-Anlage traten im Membransystem unerwartete Schwierigkeiten auf: Eine Durchlässigkeit der Membranen erforderten den Austausch von Anolyt / Elektrolyt. Zudem wurde das Metall der Anodenrohre durch den Elektrolyten angegriffen, wobei das sich bildende Eisenhydroxid die Membranen verblockte. Die Störungen konnten durch Spülungen mit verdünnter Säure nicht behoben werden, so dass die Zn/Ni-Membrananlage partiell stillgelegt werden musste. Die Membranen einschließlich Anodenrohre wurden komplett ausgetauscht, was bis Ende Oktober 2009 dauerte. Die Störungen wurden in engem Kontakt mit dem Anlagenhersteller und dem Chemikalienlieferanten analysiert; durch die vorgenannten Austauschmaßnahmen und geänderte Badparameter konnte das Problem dauerhaft behoben werden.

¹⁵ Siehe Auflistung der Hersteller und Lieferanten im Anhang I

Thermische Behandlung der Spülwässer – Testphase, Optimierung und Regelbetrieb

Für die thermische Behandlung der Spülwässer wurde der Infrarot-Verdampfer der Fa. Schilling GmbH eingebaut, dessen Funktionstests im Januar 2009 abgeschlossen wurden. Bis Ende 2009 konnte der Verdampfer – bedingt durch die wechselhafte Auslastung der Zn/Ni-Anlage und des dementsprechend stark schwankenden Spülwasseraufkommens - nur zeitweise betrieben werden. Anpassungs- und Optimierungsmaßnahmen, z. B. Steuerung von Gas- und Luftzufuhr und Temperaturregelung, waren in diesem Zeitraum nur in begrenztem Umfang möglich.

Im Juni 2010 konnte im Verdampfungsbehälter erstmals eine Phasentrennung erreicht werden. Die einzelnen Phasen wurden analytisch untersucht, um ihre spätere Verwendbarkeit bzw. Entsorgbarkeit zu bestimmen.

Begleitendes Messprogramm

Das von der ABAG-itm erstellte begleitende Messprogramm wurde mit den Projektverantwortlichen der Fa. EJOT und dem Umweltbundesamt im Dezember 2008 abgestimmt. Die geeigneten Labore wurden nach beschränkter Ausschreibung im Frühjahr 2009 festgelegt. Die Analysen und Messungen erfolgten wiederkehrend im Zeitraum Mai 2009 bis Mai 2010.

Projektpartner – Untersuchungen und Informationsaustausch

Die Fa. EJOT und die Projektpartner, insbesondere die Vertreter der Firmen COVENTYA und ABAG-itm, führten kontinuierlich die für den sicheren Betrieb und, sofern erforderlich, die zur Behebung von Mängeln/Störungen erforderlichen Maßnahmen durch und standen im gesamten Projektzeitraum in engem Austausch.

Auswertung und Dokumentation

Alle wesentlichen Maßnahmen und Ergebnisse des Vorhabens und des Messprogramms wurden dokumentiert und mit den betroffenen Projektpartnern erörtert. Die KfW und das Umweltbundesamt wurden in vier Zwischenberichten über den Projektverlauf und –stand informiert. Die Gesamtergebnisse sind im vorliegenden Abschlussbericht zusammengefasst.

Teilvorhaben	2008				2009				2010			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
Verfahrensfineplanung	■	■	■									
Detailplanung, Lieferung und Montage	■	■	■	■								
Montage/ Inbetriebnahme		■	■	■								
Test/Optimierung – Zn/Ni-Anlage				■	■	■	■	■				
Test/Optimierung – Verdampfer					■	■	■	■	■	■	■	
Begleitendes Messprogramm					■	■	■			■		
Untersuchungen der Projektpartner					■	■	■	■	■	■	■	■
Dokumentation/ Zwischenberichte					■		■				■	
Abschlussbericht												■

Tab. 3: Zeitlicher Ablauf der Teilvorhaben

4. Umweltentlastung durch das Zn/Ni-Membranverfahren

4.1 Allgemein

Die Ergebnisse beziehen sich auf die Kernbereiche des Demonstrationsvorhabens Zn/Ni-Membransystem, Verdampfer und Online-Überwachung. Mit besonderem Bezug auf die mögliche Umweltentlastung des durch die Fa. EJOT realisierten Verfahrens werden folgende Aspekte berücksichtigt:

- Erhöhung des elektrochemischen Wirkungsgrads (Kapitel 4.2),
- Minimierung des Chemikalienverbrauchs (Kapitel 4.3),
- Cyanidgehalt (Kapitel 4.4),
- Abwasserfreiheit des Systems (Kapitel 4.5),
- Rückführbarkeit des Elektrolyten (Kapitel 4.6),
- Kontinuierliche Überwachung des Elektrolyten (Kapitel 4.7),
- Untersuchung von Spülwasser und Verdampferkonzentrat (Kapitel 4.7),
- Untersuchung der luftseitigen Emissionen (Kapitel 4.8),
- Beschichtungsqualität (Kapitel 4.9).

4.2 Erhöhung des elektrochemischen Wirkungsgrads

Der elektrochemische Wirkungsgrad beschreibt die Stromausbeute¹⁶ und ist ein wesentliches Maß für die Energie- und Materialeffizienz des Verfahrens.

Konventionelle Zn/Ni-Beschichtungsanlagen für Trommelware weisen eine mittlere Stromausbeute von ca. 55 % auf (Stromdichte 0,2 bis 0,8 A/dm²)¹⁷. Zudem sinkt deren Wirkungsgrad mit fortlaufendem Betrieb und verlangt eine stete Überwachung und Korrektur des Bades. Der relativ geringe Wirkungsgrad ist bedingt durch elektrochemische Vorgänge an Anode und Kathode, die zu unerwünschten und effizienzmindernden Begleiterscheinungen führen: z. B. Erwärmung des Elektrolyten, Oxidation organischer Elektrolytbestandteile, Bildung von Wasserstoff, Cyanid und Carbonat.

		Stromausbeute (%)									
		30%	40%	50%	55%	60%	65%	70%	80%	85%	90%
Stromdichte (A/dm ²)	Abscheiderate (µm/h)										
	0,2	1,0	1,3	1,6	1,8	1,9	2,0	2,2	2,6	2,8	2,9
	0,3	1,5	2,0	2,4	2,7	2,9	3,1	3,4	4,0	4,2	4,4
	0,4	2,0	2,6	3,2	3,6	3,9	4,2	4,6	5,3	5,6	5,9
	0,5	2,5	3,3	4,1	4,5	4,9	5,3	5,8	6,6	7,0	7,4
	0,6	3,0	3,9	4,9	5,4	5,9	6,4	6,9	7,9	8,4	8,9
	0,7	3,5	4,6	5,8	6,3	6,9	7,5	8,1	9,2	9,8	10,4
	0,8	3,9	5,3	6,6	7,2	7,9	8,6	9,2	10,5	11,1	11,8

Zn: 8,5 g/L
 Ni: 1,2 g/L
 NaOH: 130 g/L

= PERFORMA 285
 = PERFORMA 285 PMS

Tab. 4: Vergleich der Wirkungsgrade bei Trommelanlagen mit konventionellem Zn/Ni-System PERFORMA 285 und Zn/Ni-Membransystem PERFORMA 285 PMS (Quelle: COVENTYA)

¹⁶ Üblicherweise ist der kathodische Wirkungsgrad gemeint. Er errechnet sich aus der abgeschiedenen Metallmasse, dem Abscheideäquivalent, der Stromstärke und der benötigten Zeit in Stunden.

¹⁷ Die Fa. EJOT verfügt über keine konventionelle Zn/Ni-Beschichtungsanlage. Für den Vergleich wurde auf methodische Auswertungen der Fa. COVENTYA GmbH zurückgegriffen.

Das von der Fa. COVENTYA GmbH entwickelte Zn/Ni-Membranverfahren erwies in Langzeittests, dass bei Trommelware durchschnittlich über 80 % des Stroms in galvanische Metallabscheidung umgesetzt werden (Bandbreite in Abhängigkeit der Stromdichte 70 bis max. 90 %). Der gegenüber dem konventionellen Verfahren erhöhte Wirkungsgrad führt zu einer geringeren Erwärmung des Elektrolyts, einer verminderten Carbonat- und Cyanidbildung und, da die oxidative Zerstörung minimiert wird, einem geringeren Verbrauch an organischen Additiven.

Der im Rahmen des Demonstrationsvorhabens bei EJOT ermittelte durchschnittliche Wirkungsgrad liegt bei > 80 %. So wurde beispielsweise bei passivierten Schrauben der Größe K40x14 (Durchmesser 4 mm, Gewindelänge 14 mm) ein Wirkungsgrad von 81,2 % erzielt (Abbildung 15). Die Differenz zur konventionellen Beschichtung mit einem elektrochemischen Wirkungsgrad von ca. 55 % (Trommelware) beträgt ca. 26 %-Punkte. Dies entspricht einer Steigerung des Wirkungsgrads von ca. 50 %.

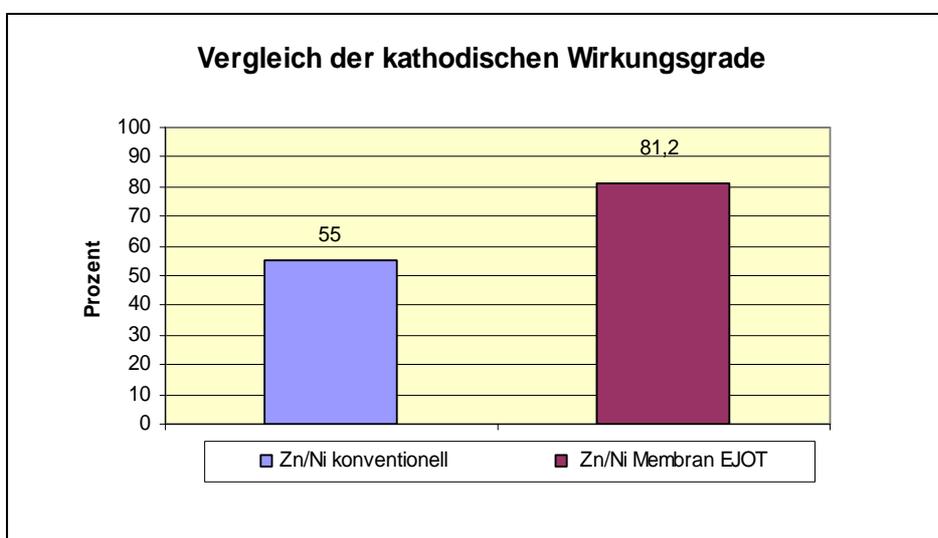


Abb. 15: Im Demonstrationsvorhaben erzielter Wirkungsgrad bei Trommelware (unpassivierte Schrauben)¹⁸ (Quelle: EJOT)

Bei passivierten Schrauben der Größe K40x14 wurde bei einer Abscheiderate von 4,32 µm/h ein Wirkungsgrad von 88,0 % (ohne Elektrolyteindüsung) und 88,5 % (mit 300 l/h Elektrolyteindüsung) gemessen (Abb. 16). Gegenüber der konventionellen Beschichtung wird der Wirkungsgrad um ca. 60 % gesteigert. Die Elektrolyteindüsung verbessert wesentlich die Schichtstärkenverteilung. Die Standardabweichung der Schichtdicke erniedrigt sich dabei um ca. 50 %.

¹⁸ Schrauben der Größe K40x14, Durchmesser 4mm, Länge 14mm (passiviert); Badparameter: Zn 8,16 g/l, Ni 1,26 g/l, NaOH 156,1 g/l

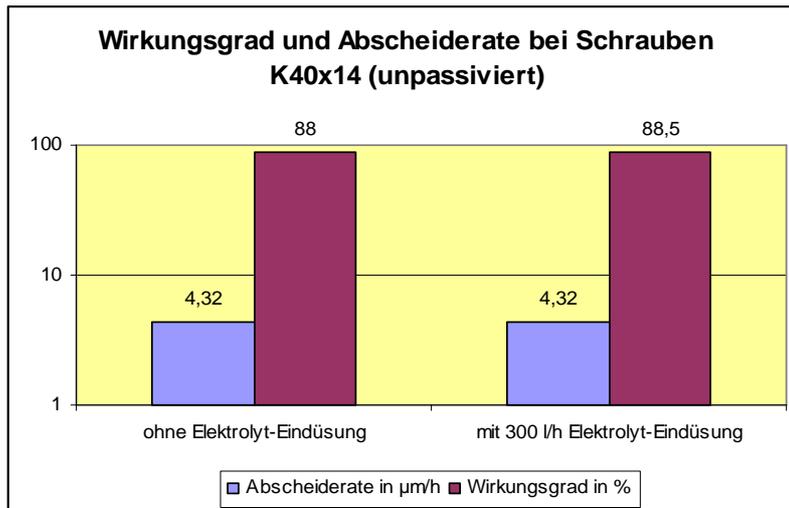


Abb. 16: Im Demonstrationsvorhaben erzielte Abscheideraten und Wirkungsgrad bei Trommelware (passivierte Schrauben) (Quelle: EJOT)

4.3 Minimierung des Chemikalienverbrauchs

Der Verbrauch an organischen Zusatzstoffen im Beschichtungsbad ist in direktem Zusammenhang mit dem unter Ziffer 4.2 genannten elektrochemischen Wirkungsgrad zu sehen und ist ein weiterer Aspekt für die Ressourceneffizienz des Zn/Ni-Membransystems.

Monat	NiCPL	BASE	LCD	BRI	Gesamt
Angabe in l / 10.000 Ah					
Okt 09	10,95	4,2	0,47	2	17,62
Nov 09	10,5	3	0,5	2	16
Dez 09	10,55	3,05	0,5	2	16,1
Jan 10	10,5	2,94	0,49	2	15,93
Feb 10	10,5	3,05	0,5	2	16,05
Mrz 10	10,6	3,05	0,5	2	16,15
Apr 10	10,55	3,05	0,5	2	16,1
Mai 10	10,5	2,94	0,51	2	15,95
Jun 10	10,55	3,05	0,5	1,6	15,7
Mittelwert EJOT	10,58	3,14	0,497	1,96	16,18
Erfahrungswerte Hersteller	9 – 11	2,5 – 3,5	0,5 – 1,0	1,2 – 1,7	

Tab. 5: Zn/Ni-Membransystem – Verbrauchsmengen organischer Badzusätze¹⁹ (Quelle: EJOT)

Für das Zn/Ni-Membransystem wurden Badchemikalien der Fa. COVENTYA verwendet²⁰. Die organischen Badzusätze sorgen für die Verfügbarkeit von Nickel (Ni-CPL) und wirken als Komplexbildner, Glanzbildner sowie Purifier (BASE, BRI und LCD).

¹⁹ Die verwendeten Abkürzungen beziehen sich auf die Inhaltsstoffe des Zn/Ni-Membransystems PERFORMA 285 der Fa. COVENTYA

²⁰ PERFORMA 285 Membran-System der Fa. COVENTYA; Angabe der Badwerte in Kap. 3.2

Der Verbrauch an organischen Badzusätzen wurde kontinuierlich gemessen (siehe Tabelle 5). Er betrug im Mittel 16,18 l pro 10.000 Ah. Davon stellt der zur Ergänzung des herausgearbeiteten Nickels benötigte Badzusatz Ni-CPL mit ca. 65 % den größten Anteil dar, gefolgt vom Komplexbildner BASE mit ca. 19 %. Die restlichen ca. 16 % entfallen auf Glanzbildner (BRI) und Purifier (LCD). Die im Projekt bestimmten Werte bestätigen die vom Hersteller gemachten Angaben.

Bei konventionellen Zn/Ni-Systemen beträgt die Verbrauchsmenge an organischen Badzusätzen ca. 14,65 l / 10.000 Ah und ist damit scheinbar günstiger als die beim Zn/Ni-Membransystem der Fa. EJOT gemessenen 16,18 l / 10.000 Ah. Maßgebend für den Verbrauch ist jedoch die Stromausbeute. Sie beträgt bei der Zn/Ni-Membranlage der Fa. EJOT im Mittel 81,2 %, gegenüber ca. 55 % bei konventionellen Systemen. Unter Berücksichtigung der Verbrauchswerte pro Ah, der Stromausbeute und der Vorgabe einer gleichstarken Beschichtung ergibt sich beim Zn/Ni-Membransystem ein um ca. > 50 % verminderter Verbrauch an organischen Badzusätzen.

	Zn/Ni-konventionell	Zn/Ni-Membransystem	
	(Erfahrungswert Hersteller)	(Erfahrungswert Hersteller)	(EJOT)
	l / 10.000 Ah		
Ni-CPL	9,5	10	10,58
BASE	3,5	3	3,14
BRI	1,65	1,45	1,96
LCD	0	0,75	0,497

Tab. 6: Verbrauch an organischen Badzusätzen bei konventionellen Zn/Ni-Systemen und Zn/Ni-Membransystemen

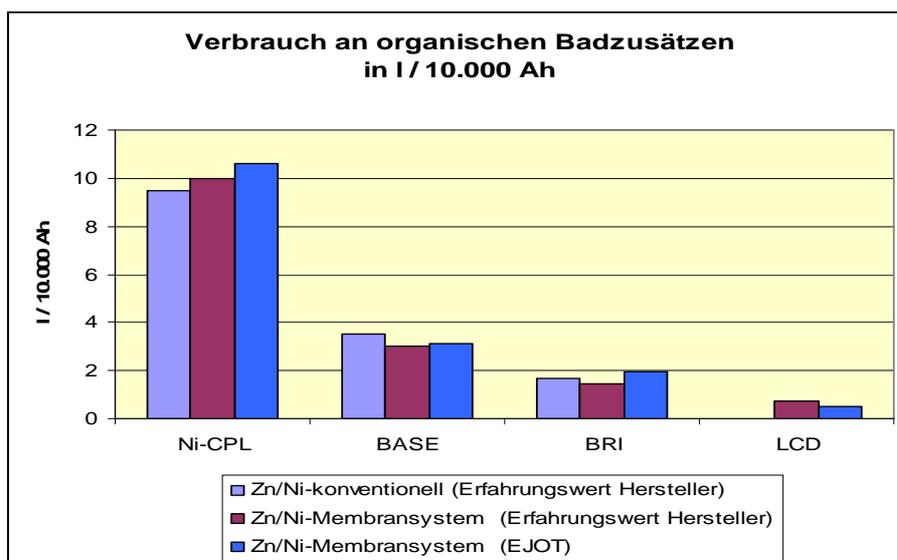


Abb. 17: Verbrauch an organischen Badzusätzen bei konventionellen Zn/Ni-Systemen und Zn/Ni-Membransystemen (Quelle: EJOT)

4.4 Cyanidgehalte

In konventionellen Anlagen kommt es bei Verwendung von Zn/Ni-Elektrolyten durch anodische Oxidation organischer, aminhaltiger Bestandteile des Elektrolyten zu einer Ni-katalysierten Bildung von Cyaniden²¹ (Abbildung 18).

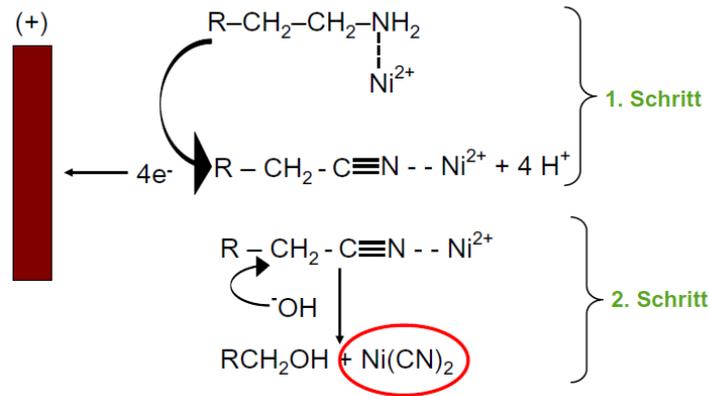


Abb. 18: Bildung von Cyaniden in konventionell betriebenen Zn/Ni-Elektrolyten (Quelle: COVENTYA)

Ein Vorteil des Zn/Ni-Membransystems ist darin zu sehen, dass durch die Abschirmung des Anodenraums mittels Membran die organischen Additive nicht zerstört und keine Cyanide gebildet werden. Die Metallabscheidung scheidet damit als CN-Quelle aus. Mehrfache Bestimmungen zeigten im Elektrolyten und im Anolyten Werte von $< 0,2$ mg CN ges./l. Auch bei Messungen mit einer Bestimmungsgrenze von $0,05$ mg CN gesamt/l konnten kein CN gefunden werden. Im Spülwasser lagen die CN-Gehalte unterhalb $0,2$ mg/l

4.5 Abwasserfreiheit des Systems

Der abwasserfreie Betrieb des Zn/Ni-Membransystems wird im Wesentlichen durch zwei Maßnahmen erreicht:

- Minimierung der Verschleppung und des Spülwasseraufkommens,
- Thermische Behandlung des Spülwassers.

Minimierung der Verschleppung und des Spülwasseraufkommens

Zur Verringerung der Verschleppung und des Spülwasseraufkommens wurde das RECYTEC-System²² installiert. Im praktischen Betrieb zeigte sich, dass trotz der relativ gut schließenden Abblashauben feine Tröpfchen in das Umfeld gelangen. Dies führte bei den Elektrolytbädern, nach dem Verdunsten der Flüssigkeit, zu Ätznatron-Verkrustungen an den Aggregaten und

²¹ In der Praxis wurde bei Zn/Ni-Elektrolyten eine Bildungsrate von 7 bis 10 mg CN/Ah gemessen. Quelle: Sonntag, Dr. Birgit et al, Cyanide Formation in Zinc-Nickel Electroplating, Galvanotechnik, Heft 5/2010

²² Das RECYTEC-System wird von der Fa. LPW-Blasberg Anlagen GmbH, Neuss, vertrieben. Angaben zur Wirksamkeit des RECYTEC-Verfahrens und zur Minimierung von Verschleppungen unter <http://www.galvaonline.com/forum/fo-lpw1.htm>

Steuerungseinrichtungen. Das Abblasen der Elektrolytflüssigkeit wurde daher eingestellt. Das durch die Aerosolbildung hervorgerufene Problem muss konstruktiv gelöst werden, bevor diese Technik bei Wirkbädern einer Zn/Ni-Anlage weiter eingesetzt werden kann. Um dennoch die Verschleppungen des Elektrolyten gering zu halten, wurden die Abtropf- und Überhebzeiten maximal ausgelegt, ohne die Taktzeit zu erhöhen.

Im Demonstrationsvorhaben konnte der spezifische Frischwasserbedarf für die Gesamtanlage (Sauer-Zink-Anlage und Zn/Ni-Membrananlage) auf 0,7 l pro kg Durchsatz gesenkt werden. Der Leitwert in der letzten Spüle beträgt durch die Kaskadentechnik ca. 220 µS. Das Spülkriterium muss aufgrund des Mischbetriebs (Trommeln fahren Ware auch durch die Vorbehandlung des Sauer-Zink-Teilstrangs und heben über Bäder, die dessen Abwasserstrang betreffen) höher liegen als bei einer separat betriebenen Zn/Ni-Membrananlage, und verhindert so eine weitere Senkung des Spülwasserbedarfs, wie er bei einer separat betriebenen Membrananlage ohne weiteres möglich wäre.

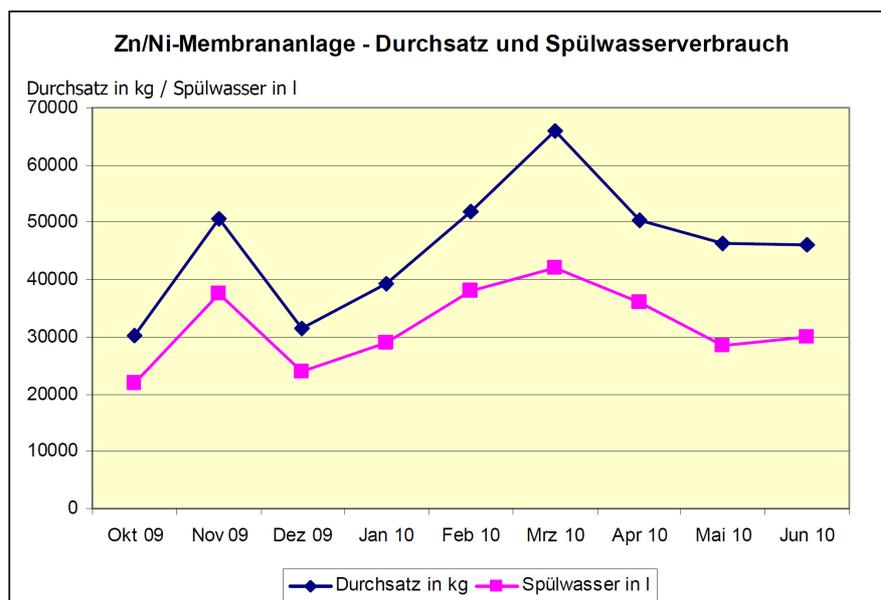


Abb. 19: Monatlicher Spülwasserverbrauch in Abhängigkeit vom Durchsatz der Zn/Ni-Anlage (Quelle: EJOT)

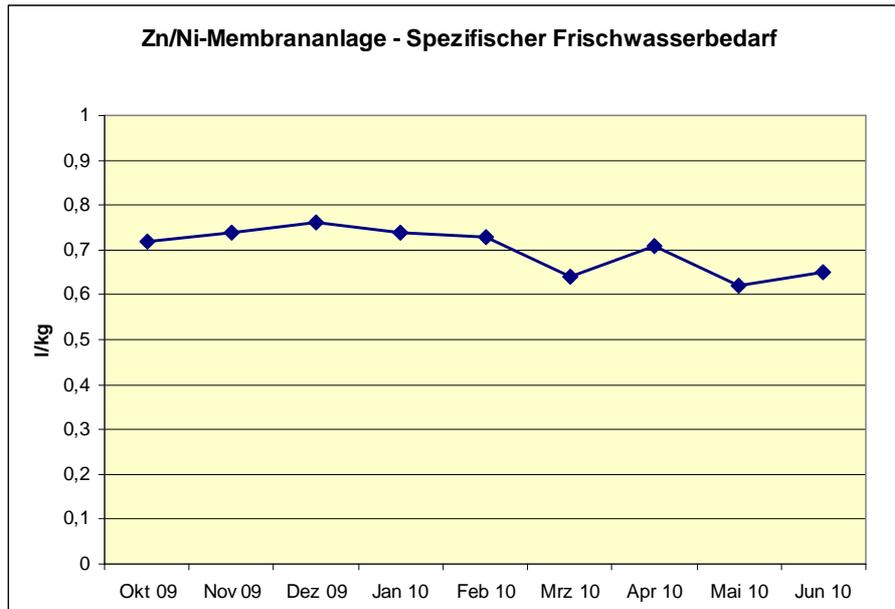


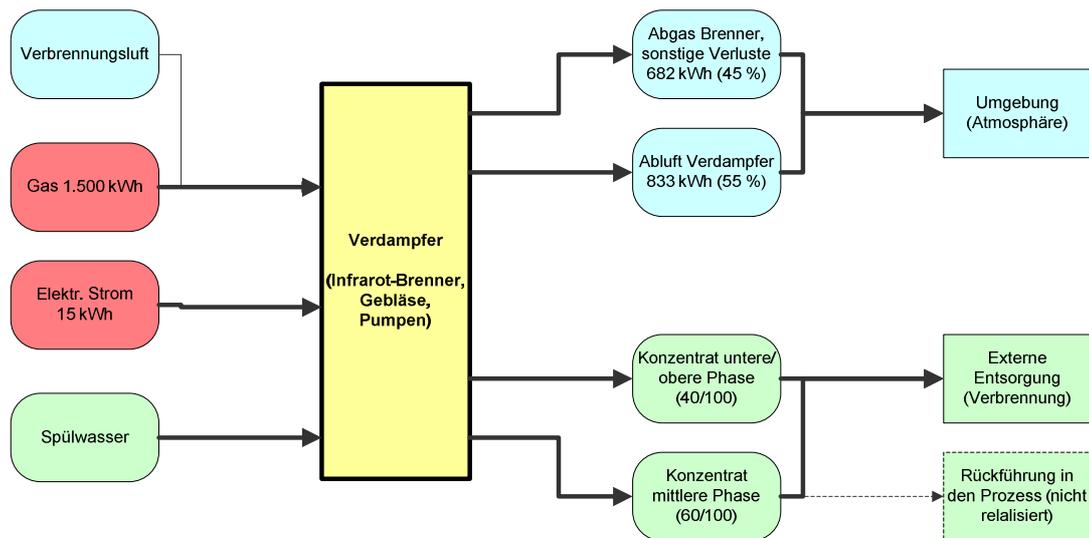
Abb. 20: Spezifischer Frischwasserbedarf (Quelle: EJOT)

Thermische Behandlung des Spülwassers

Bezogen auf einen Durchsatz in der Zn/Ni-Anlage von 50 bis 65 t pro Monat (Mittel ca. 55 t/Mon.) beträgt die anfallende Spülwassermenge ca. 38 – 40 m³ pro Monat. Sie wird zur Behandlung dem Verdampfer zugeführt. Hinzu kommen ca. 4 m³ Abwasser/Monat aus dem Zn/Ni-Querumsetzer und ca. 1 m³/Monat abgearbeiteter Elektrolyt, so dass die insgesamt im Verdampfer zu behandelnde Flüssigkeitsmenge ca. 45 m³/Monat beträgt. Der IR-Verdampfer²³ ist in der Anwendung und Einstellung für das Demonstrationsprojekt auf eine Leistung von 110 l/h ausgelegt, so dass unter üblichen Betriebszuständen, unter Berücksichtigung von Wartungs- und sonstigen Stillstandszeiten, ca. 70 m³ Flüssigkeit pro Monat verdampft werden können.

Der Energiebedarf zur Eindampfung des Spülwassers wurde mit 1.515 kWh/m³ (1.500 kWh Erdgas und ca. 15 kWh elektr. Strom) ermittelt. Daraus resultiert eine CO₂-Emission in Höhe von 453 kg pro Kubikmeter Spülwasser. Bei einem mittleren jährlichen Spülwasseraufkommen von 480 m³ emittiert die Anlage 226.500 kg CO₂/a.

²³ Fa. Schilling GmbH, Hohen Neuendorf, www.infradest.de



Eindampfen von Spülwasser im offenen Verdampfer - Energieverbrauch für 1 m³ Spülwasser

Abb. 21: Thermische Behandlung von Spülwasser – Energieverbrauch zur Verdampfung von 1 m³ Spülwasser

Energieträger	Energieverbrauch in kWh/m ³	CO ₂ -Emissionsfaktor in kg/kWh	CO ₂ - Emission in kg/m ³	Gesamt-CO ₂ -Emission in kg bei 480 m ³ /a
Gas	1.500	295	442,5	212.400
Elektr. Strom	15	659	10,4	4.992
Summe	1.515	---	452,9	217.392

Tab. 7: Thermische Behandlung von Spülwasser - Energieverbrauch und CO₂-Emission

Der Brüden des Verdampfers sollte ursprünglich über ein kombiniertes Verdunster-/Wärmetauschersystem als „Destillat“ zurückgewonnen und wieder dem Spülwasserkreislauf zugeführt werden. Dies wurde nicht realisiert; der Brüden wird über Dach abgeblasen. Die Gründe sind in erster Linie darin zu sehen, dass das Spülwasseraufkommen, bedingt durch die aufwändige vierstufige Spültechnik relativ gering ist. Der zusätzliche Einbau des Verdunsters rechnet sich wirtschaftlich nicht, da die erzielbare Energieeinsparung zu gering wäre. Zudem würde die Rückführung des Brüden-Kondensats eine stete Kontrolle der Inhaltsstoffe und ggf. einer weiteren Aufbereitung bedürfen. Gegenüber dem Einsatz von VE-Wasser wird daher in der Rückführung des Destillats weder ein technischer noch ein wirtschaftlicher Vorteil gesehen.

4.6 Rückführbarkeit des Elektrolyten

Bei der thermischen Behandlung des Spülwassers im Infrarot-Verdampfer bilden sich – nach einer längeren Betriebszeit und Anreicherung der Spülwasserinhaltsstoffe – drei Phasen: die obere, mittlere und die untere Phase. Die mittlere Phase weist mit ca. 60 % den größten Mengenanteil auf und war

gemäß dem ursprünglichen Anlagenkonzept als Regenerat für die Rückführung in das Elektrolytbad vorgesehen.

Die technischen Rahmenbedingungen der EJOT-Anlage lassen es nicht zu, Regenerat aus dem Verdampfer in das Zn/Ni-Bad zurückzuführen; Grund ist die Wasserbilanz der Anlage. Die zur Elektrolytpflege erforderliche Nachdosierung organischer und anorganischer Komponenten (als wässriges Konzentrat) übersteigt vom Volumen her die Ausschleppungs- und Verdunstungsverluste. Die Zudosiermengen betragen je nach Auslastung bis zu ca. 1.500 kg bzw. ca. 1.350 l pro Monat (Kapitel 4.3) und erfordern sogar eine gelegentliche Elektrolytentnahme²⁴.

4.7 Untersuchung der flüssigen Medien Spülwasser und Verdampferkonzentrat

Untersuchungsergebnisse

Die flüssigen Medien Spülwasser und Elektrolyt sowie die sich im Verdampfer bildende obere, mittlere und untere Phase wurden mehrfach untersucht. Ziel waren dabei u. a. die

- Bestimmung von Störstoffen, die einer Rückführung des Regenerats (mittlere Phase) und seine Weiterverwendung als Elektrolyt entgegenstehen,
- Bestimmung von Wert- und Störstoffen im Regenerat (mittlere Phase) im Hinblick auf eine sonstige Verwertung,
- Bestimmung von Störstoffen, die einer sonstigen Behandlung des Spülwassers entgegenstehen.

²⁴ Ca. 0,5 bis 1 m³/Monat

		Spülwasser	Elektrolyt	Verdampfer obere Phase	Verdampfer mittlere Phase (Regenerat)	Verdampfer untere Phase
Parameter	Einheit					
Dichte	g/ml	1,0133	1,2451	1,1669	1,2340	1,3290
pH.Wert		12,88	12,45	13,00	13,04	13,44
el. Leitf.	µS/cm	47200	229000	31200	121100	128500
Abfiltr. Stoffe	mg/kg	6	45	68	7	29
Zink	mg/l	583	8350	42000	11300	1360
Nickel	mg/l	54	917	4910	1570	303
Chlorid	mg/l	19	3	1310	1140	<2
Sulfat	mg/l	2100	38000	12000	37000	120000
Sulfid	mg/l	0,034	0,035	0,040	0,10	0,024
Phosphat	mgP/l	0,53	2,5	2,5	6,9	1,7
NH4-N	mg/l	27	411	1210	410	130,0
NO2-N	mg/l	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,75
Cyanide ges.	mg/l	<0,2	<0,2	1,3	0,42	<0,2
TOC	mg/l	1380	34000	121000	32000	5030
AOX	mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
CSB	mg/l	5180	67900	351000	70700	18000

Tab. 8: Untersuchung der flüssigen Medien der alkalischen Zn/Ni-Beschichtung (Auszug aus dem Messbericht der Fa. SGS Fresenius)

Weitergehende Untersuchungen der Phasen des Verdampferkonzentrats, z. B. Detaillierung des organischen Kohlenstoffgehalts, konnten entfallen, da aus vorgenannten Gründen weder die Rückführung noch die sonstige Verwertung möglich sind²⁵. Für die Einholung von externen Entsorgungsangeboten waren die gemessenen o. g. Parameter ausreichend. Eine weitergehende Untersuchung des Spülwassers erübrigte sich ebenso.

Behandelbarkeit des Spülwassers

Der Bismutkomplexierungsindex des Spülwassers liegt bei < 40 mg/l, die Parameter EDTA und NTA < 0,02 mg/l. Allerdings konnten die im Elektrolyten befindlichen komplexierenden Parameter nicht zufriedenstellend bestimmt werden. Der Fischeitertest liegt bei 2 G_{ei}²⁶ und der Zahn-Wellens-Test ergab einen Wert von 29 % (Biodegradation nach 8 Tagen). Somit ist eine Behandlung des Spülwassers aus der Zink/Nickel-Anlage in der betriebsinternen Abwasseranlage nicht möglich; es muss daher im Teilstrom erfasst und separat behandelt werden. Eine Umfrage bei Entsorgerbetrieben ergab, dass das Spülwasser lediglich thermisch durch

²⁵ Versuche im Labormaßstab ergaben, dass das Regenerat grundsätzlich zum einsatzfähigen Elektrolyt aufbereitet werden kann. Die damit gefahrenen Hullzellenbleche zeigen die gleichen Ergebnisse wie die mit einem Originalelektrolyten behandelten.

²⁶ Interpretation der Ergebnisse von Fischeitests: G_{ei} 1 = keine Toxizität; G_{ei} 2 - 4 = geringe Toxizität

Mitverbrennung in einer Sonderabfallverbrennungsanlage beseitigt werden könnte²⁷.

4.8 Untersuchung der luftseitigen Emissionen

Die Zn/Ni-Membrananlage weist zwei wesentliche Emissionsquellen auf: die Abluft aus der Badabsaugung und die Abgasbrüden aus der Verdampferanlage.

Abluft aus Badabsaugung

Die Abluft aus der Badabsaugung wird über einen Wäscher geführt und über Dach abgeleitet (siehe Kapitel 3.6). Die Messungen erfolgten nach dem Wäscher und ergaben bei einem Gesamtvolumenstrom von 16.450 m³/h Konzentrations- und Massenwerte, die unterhalb der Bestimmungsgrenzen und damit um Faktor 50 bis 100 unter den geltenden Grenzwerten liegen (Tabelle 9). Eine Umweltgefährdung ist daher nicht gegeben.

Messkomponente	n	Mittelwert		Maximalwert		Grenzwert		Zustand höchster Emissionen [ja/nein]
		Konzentration [mg/m ³]	Massenstrom [g/h]	Konzentration [mg/m ³]	Massenstrom [g/h]	Konzentration [mg/m ³]	Massenstrom [g/h]	
Klasse II Nr. 5.2.7.1.1 TA Luft Nickel und seine Verbindungen	3	<0,01	<0,003	<0,01	<0,003	0,5	1,5	ja
Klasse II Nr. 5.2.2 TA-Luft Nickel und seine Verb. Cobalt und seine Verb.	3	<0,01	<0,033	<0,01	<0,033	0,5	2,5	ja
Klasse III Nr. 5.2.2 TA-Luft Chrom und seine Verb.	3	<0,01	<0,016	<0,01	<0,016	1	5	ja

Tab. 9: Untersuchung der luftseitigen Emissionen der alkalischen Zn/Ni-Beschichtung (Auszug aus dem Messbericht der Fa. SGS Fresenius)

Abluft aus Verdampfer

Die Abluft aus dem Verdampfer wird über einen Zyklon geführt und über Dach abgeleitet (siehe Kapitel 3.4). Die Messungen erfolgten nach dem Zyklon bei einem Gesamtvolumenstrom von 1.206 m³/h (Norm, trocken 535 m³/h). Eine umweltgefährdende Freisetzung von Stoffen ist nicht gegeben.

²⁷ Kosten für die Entsorgung des Spülwassers ca. 200 – 250 €/t (Preisstand Oktober 2010), ohne Nebenkosten (Verpackung, Transport, etc.)

Messkomponente	Einheit	Maximalwert y_{max}	erweiterte Messunsicherheit ($U_{0,95}$)	$y_{max} - U_{0,95}$	$y_{max} + U_{0,95}$	Bestimmungsmethode	
						direkter Ansatz	indirekter Ansatz
Gesamtstaub	[mg/m ³]	0,9	1,66	0	2,56	X	
Gesamtkohlenstoff	[mg/m ³]	9,5	1,26	8,24	10,76	X	
Kohlenmonoxid	[mg/m ³]	4467	1,61	4465,39	4468,61	X	
Schwefeldioxid	[mg/m ³]	1,9	5,00	0	6,9	X	
Stickstoffoxide angeg. als NO ₂	[mg/m ³]	29,5	11,32	18,18	40,82	X	
Chlorwasserstoff	[mg/m ³]	0,8	3,11	0	3,91		X
Klasse II nach 5.2.7.1.1 TA-Luft Nickel	[mg/m ³]	0,0012	0,007	0	0,0082	X	
Klasse II nach 5.2.2 TA-Luft Σ Ni, Co	[mg/m ³]	0,004	0,008	0	0,012	Berechnung aus Einzelmessunsicherheiten	
Klasse II nach 5.2.2 TA-Luft Σ Cr, Cu	[mg/m ³]	<0,002	0,009	0	<0,011	Berechnung aus Einzelmessunsicherheiten	

Messkomponente	Einheit	Maximalwert y_{max}	erweiterte Messunsicherheit (U_c)	$y_{max} - U_c$	$y_{max} + U_c$	Bestimmungsmethode	
						direkter Ansatz	indirekter Ansatz
Ammoniak	[mg/m ³]	5,7	13	4,96	6,44	Expertenschätzung	

Tab. 10: Untersuchung der luftseitigen Emissionen aus dem Verdampfer (Auszug aus dem Messbericht der Fa. SGS Fresenius)

4.9 Beschichtungsqualität

Allgemein

Die nach der Einfahr- und Optimierungsphase – in der insbesondere die Badzusammensetzung, das Anspringverhalten, Konstanz und Grad der Abscheiderate eingestellt wurden - mit dem Membranverfahren erzeugte Beschichtung entsprach den hohen qualitativen Vorgaben, insbesondere geringe Streuung der Schichtdicke, Oberflächenstruktur und Korrosionsschutz. Aufgetretene Mängel sind nicht auf das Membranverfahren, sondern auf eine unzureichende Vorbehandlung und Passivierungsprobleme zurückzuführen.

Technische Aspekte

Bei der konventionellen Zn/Ni-Anlage war mit einer Fehler- bzw. Nacharbeitsquote von 3 % gerechnet worden, die durch das neue Zn/Ni-Membranverfahren auf 1,5 % reduziert werden sollte. Die Auswertung im Rahmen des Demonstrationsvorhabens zeigt, dass die Fehlerquote im Durchschnitt bei 2,4 % (max. 4 %) liegt.

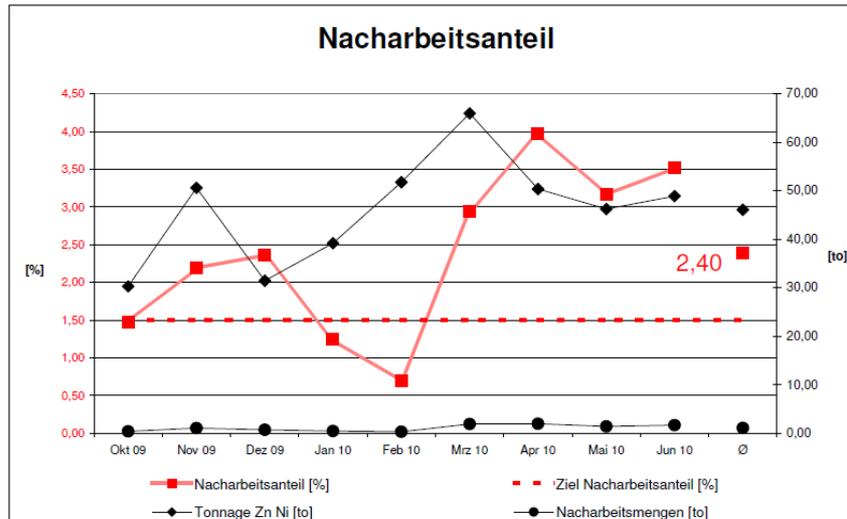


Abb. 22: Nacharbeitsanteil der alkalischen Zn/Ni-Membrananlage (Quelle: EJOT)

Bei den Produkten zeigten sich hauptsächlich folgende Fehler:

- mangelnde Haftung der Zn/Ni-Schicht,
- Blasenbildung,
- matte Oberflächen,
- Schichtdickenunterschreitungen durch verspätetes Anspringverhalten (Erstbekeimung von Zn/Ni),
- Komplette fehlendes Anspringverhalten (abgeschiedene Schichtdicke ca. 0,5 µm mit ca. 50 % Ni-Anteil),
- Farbunterschiede in der Zn/Ni Schicht.

Die Ursachenanalyse führte zu folgendem Ergebnis:

- mangelnde Wirksamkeit der Heißentfettung aufgrund fehlender Alkalität,
- mangelnde Reinigungswirkung der elektrolytischen Entfettung aufgrund schwankender Laugenkonzentration,
- abweichende pH-Werte in der Dekapierung führten zu einer unzureichenden Aktivierung,
- inadäquate Zusammensetzung der Passivierungschemikalien,
- mangelnde Entzunderreinigung in der HCl-Beize.

Senkung der Nacharbeitsquote

Die Nacharbeiten - Entschichtung, erneute Vorbehandlung und Beschichtung des Substrats – erfordern einen erheblichen zusätzlichen Energie- und Materialeinsatz, einen erhöhten Aufwand bei der Abwasserbehandlung und einen verstärkten Anfall von Abwasserschläm und Säuren. Sie mindert zudem in erheblichem Maße einen effizienten und wirtschaftlichen Betrieb der Anlage. Um den beschriebenen Nacharbeitsaufwand und die damit verbundenen negativen Auswirkungen auf die Umwelt und auf den wirtschaftlichen Betrieb der Zn/-Ni-Membrananlage zu reduzieren, ist die durch die mangelhafte Vorbehandlung erzeugte Fehlerquote signifikant zu senken.

Es ist das Ziel, mit Hilfe einer online überwachten Vorbehandlung die Badqualitäten fortlaufend zu dokumentieren und im ständigen Vergleich zu der erzielten Produktqualität zu optimieren. Hinsichtlich der Prozessstabilität ist es notwendig, die empirisch gefundenen Konzentrationen in engen Toleranzen mittels einer online errechneten Zudosierung zu führen.

Hierfür bietet sich das Verfahren ProcessLab der Fa. Metrohm²⁸ an, das die Ermittlung und Dokumentation der Ist-Werte und die Bestimmung der Zudosiermenge plus Steuersignal zur Nachdosierung ermöglicht.

²⁸ Metrohm AG, Herisau/Schweiz

5. Ökologische und ökonomische Bewertung der Ergebnisse

5.1 Ökologische Betrachtung

5.1.1 Abwasserfreiheit der Anlage

Das Ziel, die Zn/Ni-Membrananlage abwasserfrei zu fahren, wurde erreicht und beinhaltet zwei Stufen: Die Reduzierung des Spülwasseraufkommens mittels Vierfach-Spül-Kaskade und die thermische destillative Behandlung des Restspülwassers.

Das Spülwasseraufkommen beträgt trotz des Mischbetriebs²⁹ mit der Sauer Zink-Anlage nur ca. 0,7 l/kg. Bei einer separat betriebenen Zn/Ni-Membrananlage wäre das Spülkriterium niedriger und der Frischwasserbedarf geringer.

Die Schließung des Wasserkreislaufs – Rückführung des „Destillats“ der thermischen Abwasserbehandlung – wurde aus wirtschaftlichen Gründen nicht realisiert (Kapitel 5.2.1). Der Brüden des Verdampfers wird über Dach abgeleitet.

Der spezifische Energieverbrauch für die thermische Behandlung betrug im Projektzeitraum 1.515 kWh/m³ (1.500 kWh Gas für Brenner, 15 kWh elektr. Strom für Gebläse, Pumpen etc.). Dies entspricht einer CO₂-Emission von ca. 453 kg CO₂/m³.

Mit einem Vakuumverdampfer vergleichbarer Kapazität könnten günstigere Energie- und Emissionswerte erreicht werden: ca. 50 - 150 kWh/m³ (reine Heizleistung) bzw. 33 – 99 kg CO₂/m³.

Von externen Entsorgern wird derzeit aufgrund der komplexen Zusammensetzung des Spülwassers nur die thermische Beseitigung angeboten. Die Behandlung von wässrigen Medien in Abfallverbrennungsanlagen erfordert eine Energiezufuhr in Form von Stützfeuerung von min. 2.360 kWh/m³ (Medien mit Wassergehalt > 90 %), woraus eine CO₂-Emission von ca. 430 kg/m³ resultiert. Der Transport ist dabei nicht berücksichtigt³⁰.

Verfahren	Energieträger	Energiebedarf in kWh/m ³	CO ₂ -Emission in kg/m ³	Gesamt-CO ₂ -Emission in kg bei 480 m ³ /a
EJOT - offener IR-Verdampfer	Gas, elektr. Strom	1.515	453	217.440
Vakuumverdampfer	Elektr. Strom	150	99	47.520
Mit-Verbrennung Sonderabfall-verbrennungsanlage ³¹	Heizöl	2.360	894	429.330

Tab. 11: Vergleich des Energiebedarfs und der CO₂-Emission der möglichen Optionen zur Spülwasserbehandlung

²⁹ Die Trommeln der Membrananlage fahren auch durch die Vorbehandlung der Sauer Zink Anlage

³⁰ Mittl. Energieverbrauch für Lkw-Transport ca. 0,2 bis 0,25 kWh pro Tonne und km

³¹ Berücksichtigt ist nur die für die Verbrennung des wässrigen Mediums benötigte Energie (Stützfeuer); Verpackung und Transport sind nicht berücksichtigt

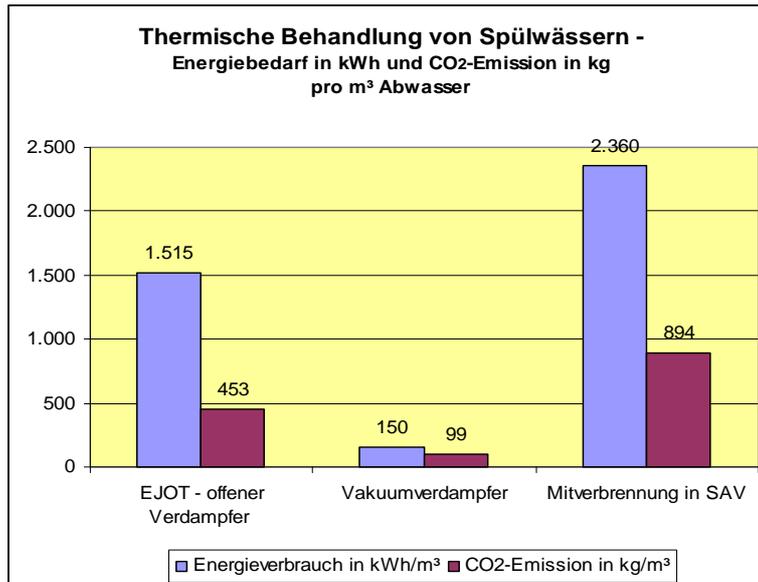


Abb. 23: Spezifischer Energiebedarf und CO₂-Emission der Spülwasserbehandlung

5.1.2 Minimierung des Chemikalienverbrauchs

Unter Berücksichtigung der Verbrauchswerte pro Ah, der Stromausbeute und der Vorgabe einer gleichstarken Beschichtung ergibt sich beim Zn/Ni-Membransystem ein um über 50 % verminderter Verbrauch an organischen Badzusätzen.

5.1.3 Rückführbarkeit des Elektrolyten

Die Schließung des Elektrolytkreislaufs konnte im Vorhaben nicht realisiert werden. Das Nachdosiervolumen ist größer als die Ausschleppungs- und Verdunstungsverluste, sodass das im Verdampfer gewonnene Regenerat (mittlere Phase des Verdampferkonzentrats) bei EJOT grundsätzlich nicht eingesetzt werden kann (Kapitel 4.6). Eine Verwendung des Regenerats in anderen Zink/Nickel-Anlagen ist aufgrund der noch nicht näher spezifizierten TOC-Gehalte nicht möglich.

Die im Verdampfer sich ansammelnden Phasen (ca. 4 m³/a) müssen daher thermisch beseitigt werden.

5.1.4 Elektrochemischer Wirkungsgrad

Der gegenüber einem konventionellen Verfahren der Zn/Ni-Beschichtung um 50 – 60 % bessere elektrochemische Wirkungsgrad des Membranverfahrens trägt erheblich zur Umweltentlastung bei. Beim Membranverfahren wurde ein durchschnittlicher Energiebedarf von ca. 60 kWh pro 1.000 m² zu beschichtende Fläche und pro 1 µm Schichtstärke bestimmt³². Bei einer angenommenen

³² Die Werte weisen eine große Streuung auf, da der Energiebedarf der metallischen Beschichtung u. a. in starkem Maß von der Geometrie des Substrats (z.B. Schraubengröße, Gewindeausformung) und der angestrebten Schichtstärke, aber auch von der Fahrweise der Anlage abhängt. Insofern ist ein direkter Vergleich mit anderen Beschichtungsanlagen nur stark eingeschränkt möglich.

mittleren jährlichen Produktionsmenge von 180.000 m² und einer mittleren Schichtstärke von 8 µm ergibt sich bei der Membrananlage eine CO₂-Emission von ca. 57.000 kg CO₂/a bzw. eine jährliche Einsparung von ca. 28.000 kg CO₂ gegenüber einem konventionellen Verfahren.

5.1.5 Cyanidgehalte

Der eigentliche Beschichtungsprozess kann als cyanidfrei eingestuft werden. Bei den Einsatzstoffen Elektrolyt und Anolyt liegen die Cyanid-Gehalte bei < 0,2 CN ges. mg/l. Es erfolgt keine Bildung von CN in der Prozessstufe Membranverfahren.

5.1.6 Umweltaspekte der Beschichtungsqualität und Nacharbeit

Die zeitweise festgestellten Mängel der Beschichtungsqualität sind nicht auf das Membranverfahren, sondern auf die Vorbehandlung und Verfahrensweise bei der Fa. EJOT zurückzuführen und daher nicht übertragbar (Kapitel 4.9). Dennoch sei darauf hingewiesen, dass die Nacharbeiten – Entschichtung, erneute Vorbehandlung und Beschichtung des Substrats – einen nicht unerheblichen, allerdings nicht näher quantifizierbaren zusätzlichen Energie- und Materialeinsatz, einen erhöhten Aufwand bei der Abwasserbehandlung und einen verstärkten Anfall von Abwasserschlamm und Säuren bewirken.

5.2 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

5.2.1 Behandlung des Spülwassers

Die Kosten für die thermische Spülwasserbehandlung der Fa. EJOT sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Der Kostenbetrachtung liegen folgende Annahmen zugrunde:

Produktivität

Auslastung: ca. 4.800 h/a, an 200 Arbeitstagen
Durchsatz 480 m³/a (Verdunstungsleistung); Eindampfungskonzentrat 4 m³, davon 2,4 m³/a sog. Regenerat (mittlere Phase), 1,6 m³ obere/untere Phasen

Investitions- und Kapitalkosten, Fixkosten³³

Investitionskosten/Anschaffungskosten: Verdampfer, incl. Nebenaggregate und -einrichtungen): 100.000 €
AfA: linear 10 %, 10.000 €/a

Kapital- und Platzkosten: nicht berücksichtigt

Wartungs-/Pflege-/Reparaturkosten: 4,5 %/a vom Invest (Gesamtpreis der Anlage), 4.500 €/a;

Betriebskosten

a) Betriebsstoffe Verdampfer (Aggregate: Brenner, Gebläse und Pumpen; Energieträger Elektrizität und Gas): 36.435 €/a

b) Anlagenpersonal: 12.000 €/a bei 400 h/a zu 30 €;

c) Sonderpersonalkosten für Aufbau, Inbetriebnahme etc.: nicht berücksichtigt

d) Entsorgung Verdampferrückstand 550 €/m³ (MW); bei 4 m³/a ca. 2.200 € (ohne Transport und Verpackung)

³³ Statische Betrachtung, ohne Kosten- bzw. Preissteigerungsraten

Sonstige variable Kosten

b) Bezug Frischwasserkosten nicht berücksichtigt, da nicht systemrelevant

c) Analyseaufwand nicht berücksichtigt, da vernachlässigbar

d) Demonstrationsprojektbezogene Kosten (z. B. anteilige Kosten Messprogramm, Personalkosten etc.): nicht berücksichtigt

Gemeinkosten

Kosten für Verwaltung, Vertrieb etc. nicht berücksichtigt

Statische Kostenbetrachtung für ein Betriebsjahr	
KOSTEN	€/ a
Fixkosten Verdampfer	14.500
	AfA linear 10.000
	Wartung, Reparatur 4.500
Betriebskosten	50.635
	Betriebsstoffe (Gas, elektr. Strom) 36.535
	Personal 12.000
	Entsorgung Regenerat 2.200
sonstige variable Kosten	Nicht relevant 0
Gemeinkosten (Verwaltung, etc.)	Nicht relevant 0
Summe der jährlichen Kosten	
	65.235

Tab. 12: Statische Kostenbetrachtung der thermischen Spülwasserbehandlung

Die jährlichen Kosten der Spülwasserbehandlung bei der Fa. EJOT betragen bei einem Aufkommen von 480 m³ ca. 65.000 € (136 €/m³). Bei einer externen thermischen Entsorgung, die aufgrund der Spülwasserzusammensetzung derzeit als einzige technische Möglichkeit angeboten wurde, würden die reinen Verbrennungskosten 200 – 250 €/m³ (ohne Lagerung und Transport)³⁴ bzw. bei einem Aufkommen von 480 m³ 96.000 bis 120.000 €/a betragen und damit um 32 bis 46 % über den internen Behandlungskosten liegen.

³⁴ Preise auf Basis von Angeboten, Stand September/Oktober 2010

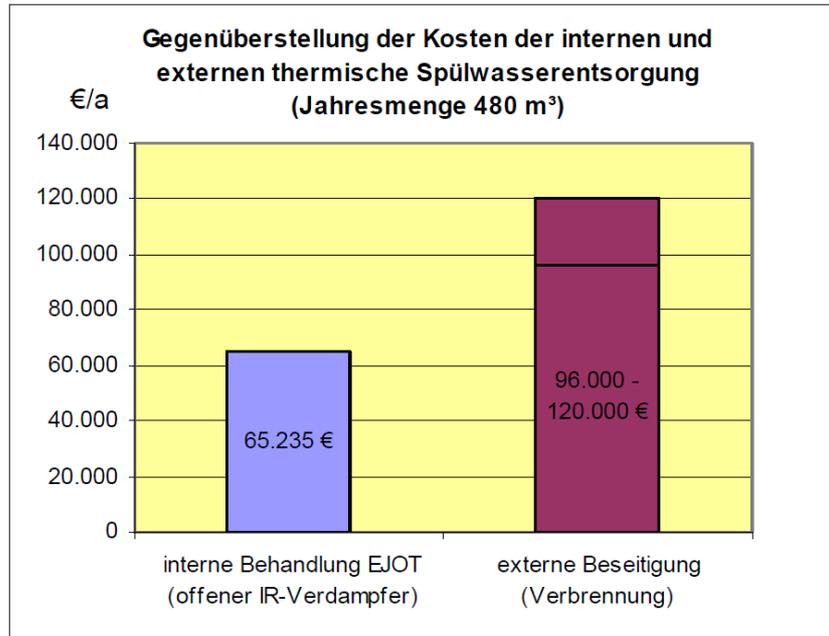


Abb. 24: Gegenüberstellung der jährlichen Kosten der internen und externen Spülwasserbehandlung

Ein Vergleich der spezifischen Behandlungskosten zeigt, dass – unter der Voraussetzung der technischen Eignung – andere Verfahren wirtschaftlich vorteilhafter sein könnten. Für die Möglichkeiten Vakuumverdampfung und UV-Oxidation wäre in jedem Fall vorab die Verfahrenssicherheit zu prüfen.

Verfahren	Kosten €/m³	Anmerkung
Offener Verdampfer (EJOT)	136	Mittlere Investitionskosten, hohe Betriebskosten, wenig Korrosionsprobleme
Vakuumverdampfer	90 - 110	Sehr hohe Investitionskosten, niedrige Betriebskosten, Korrosionsprobleme
Externe Entsorgung	200 - 250	Keine Investitionskosten, sehr hohe Betriebskosten,

Tab. 13: Vergleich der spezifischen Kosten möglicher Behandlungsverfahren

Die Schließung des Wasserkreislaufs ist wirtschaftlich nicht sinnvoll. Hierzu war in der ursprünglichen Planung die zusätzliche Behandlung des Spülwassers durch einen dem Verdampfer vorgeschalteten und von den Brüden des Verdampfers beheizten Verdunster vorgesehen. Bei zusätzlichen Investitionskosten von ca. 100.000 € und Betriebskosten (Stromverbrauch Gebläse) wäre bei dieser Variante - trotz der beim Verdampfer potenziell einsparbaren Energiekosten und der bei Wiedereinsatz des Destillats einsparbaren Wasserkosten – keine Wirtschaftlichkeit gegeben.

5.2.2 Elektrochemischer Wirkungsgrad

Der elektrochemische Wirkungsgrad der Zn/Ni-Membrananlage ist um das 1,5 bis 1,6-fache besser als der einer konventionellen Zn/Ni-Beschichtung. Der mittlere Energiebedarf (nur Abgabe Gleichrichter) wurde bei einer durchschnittlichen Schichtdicke von ca. 8 µm mit ca. 0,50 bis 0,60 kWh/m² bestimmt. Ein Wert, der in erster Linie von der Geometrie des Substrats und von der Einstellung der Prozessparameter abhängig ist.

Bei einer angenommenen mittleren jährlichen Produktionsmenge von 180.000 m² und einer mittleren Schichtstärke von 8 µm ergeben sich bei der Membrananlage Energiekosten (nur Verbrauch Gleichrichter, ohne sonstige Aggregate) von 11.404 €/a, was einer jährlichen Einsparung von etwa 5.700 € gegenüber der konventionellen Beschichtung entspricht.

5.2.3 Wirtschaftliche Aspekte der Beschichtungsqualität und Nacharbeit

Die nach der Einfahr- und Optimierungsphase mit dem Membranverfahren erzeugte Beschichtung entsprach den hohen qualitativen Vorgaben. Die festgestellten Mängel der Beschichtungsqualität sind nicht auf das Membranverfahren, sondern auf die Vorbehandlung und Passivierung bei der Fa. EJOT zurückzuführen und daher anlagenspezifischer Art (Kapitel 4.9). Mit einer Nacharbeitsquote von 2,4 % wurde der Zielwert von 1,5 % verfehlt, liegt jedoch deutlich unterhalb der bei konventioneller Beschichtung angenommenen Fehlerquote von 3 %.

Aufgrund der Nacharbeiten entstehen monatlich direkte Kosten in Höhe von ca. 2.500 € pro Prozentpunkt (u. a. Abziehen der fehlerhaften Oberflächen). Die indirekten Kosten, z. B. zusätzliche Aufwendungen bei der Abwasserbehandlung, sind dabei nicht berücksichtigt. Maßgebend ist jedoch der zusätzliche organisatorische und logistische Aufwand, der sich u. a. wegen der Verkettung mit der Sauer-Zink-Anlage nachteilig auf den Betrieb auswirkt. Daraus resultierende Kosten sind schlecht quantifizierbar.

Im Vergleich zu einer konventionellen Zn/Ni-Beschichtung mit ca. 3 % Nacharbeitsquote würde die Verbesserung auf 1,5 % die Nacharbeitskosten halbieren.

5.3 Zusammenfassende Bewertung

Bei der ökologischen und ökonomischen Bewertung der im Vorhaben der Fa. EJOT gewonnenen Ergebnisse stehen diejenigen Prozesse bzw. Prozessstufen im Vordergrund, die im Vorhaben der Fa. EJOT erstmals in dieser Kombination realisiert wurden und den Unterschied zum konventionellen Zn/Ni-Verfahren verkörpern:

- die Beschichtung mittels Membranverfahren,
- die thermische Behandlung der Spülwässer und
- die ursprünglich angestrebte Schließung des Wasser- und Elektrolytkreislaufs.

Ergebnisse Membranverfahren

Die mit der Prozessstufe Membranverfahren verbundenen ökologischen und ökonomischen Ziele konnten erreicht werden:

- Der Beschichtungsprozess ist CN-frei; der CN-Gehalt im Anolyten und Elektrolyten ist $< 0,2 \text{ CN}_{\text{ges}} \text{ mg/l}$ (Kapitel 5.1.5).
- Der elektrochemische Wirkungsgrad beträgt $> 81 \%$ und ist deutlich besser als bei konventionellen Verfahren (Kapitel 5.1.4 und 5.2.2).
- Das Abscheideverhalten ist konstant und die Abscheiderate konnte auf $0,07$ bis $0,09 \mu\text{m/min}$ bei $0,3 \text{ A/dm}^2$ verbessert werden. Eine enge Führung der Elektrolyt- und Anolytarbeitswerte ist erforderlich.
- Das Membranverfahren zeichnet sich gegenüber konventionellen Beschichtungsverfahren durch einen $50 - 60 \%$ geringeren Energiebedarf aus (Kapitel 5.1.4).
- Der Verbrauch an Dosierzusätzen wurde verringert. Im Vergleich mit konventionellen Verfahren ergibt sich ein um $> 50 \%$ verminderter Verbrauch an organischen Badzusätzen (5.1.2).
- Die hohen Anforderungen an die Beschichtungsqualität (insbesondere Schichtstärke und Korrosionsschutz) werden erfüllt. Eine strikte Überwachung und Badpflege (Elektrolyt und Anolyt) ist erforderlich. Die festgestellte erhöhte Fehlerquote und die damit verbundene Nacharbeit resultiert aus einer unzureichenden Vorbehandlung sowie Passivierung und ist nicht durch die Membran-Beschichtungsverfahren bedingt (Kapitel 5.1.6 und 5.2.3).
- Die Füllmasse der Trommeln (MW 12 kg/Trommel) und damit der Anlagendurchsatz konnte erhöht werden.

Ergebnisse Spülwasseraufkommen/-behandlung und Elektrolyt- und Spülwasserrückgewinnung

Die Funktionsfähigkeit des Verdampfers war nach der Einfahrphase in jeglicher Hinsicht gegeben. Die mit der thermischen Behandlung des Spülwassers angestrebten Ziele konnten allerdings nur zum Teil erreicht werden.

Erfolgreich war das Vorhaben in folgenden Punkten:

- Durch die thermische Behandlung der Spülwässer entfällt die Abwasserableitung (Kapitel 5.1.1 und 5.2.1).
- Das Spülwasseraufkommen ($0,7 \text{ l/kg}$) und damit der Frischwasserbedarf konnten u. a. durch Einsatz einer Vierfachspülkaskade minimiert werden (Kapitel 5.1.1).

Das Ziel, den Elektrolyt- und den Wasserkreislauf der Anlage zu schließen, wurde hingegen verfehlt:

- In der Anlage der Fa. EJOT kann das im Verdampfer gewonnene Regenerat nicht als Elektrolytsubstitut eingesetzt werden. Das Nachdosiervolumen ist größer als die Ausschleppungs- und Verdunstungsverluste. Die Gründe sind in den technischen Rahmenbedingungen der Anlage zu sehen.

- Die bei der Verdampfung des Spülwassers entstehenden Brüden werden über Dach abgeleitet. Die Kondensation der Brüden und Verwendung als Spülwasser – und damit die Schließung des Wasserkreislaufs - ist nicht wirtschaftlich.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Behandlung des Spülwassers Optimierungspotenziale gegeben sind:

- Die thermische Behandlung des Abwassers mittels offenen Infrarot-Verdampfer ist energieintensiv (Energieträger Erdgas, Verbrauch 1.515 kWh/m³, Emission 453 kg CO₂).
- Bei der externen Entsorgung (Mitverbrennung in einer Sonderabfallverbrennungsanlage) wären Energieaufwand und CO₂-Emission erheblich höher (Energieträger Heizöl, Verbrauch 2.360 kWh/m³, Emission 894 kg CO₂/m³).
- Die Kosten für die interne thermische Behandlung des Spülwassers betragen ca. 136 €/m³. Die externe Entsorgung wird zu Preisen von 200 – 250 €/m³ angeboten wird³⁵ (Kapitel 5.2.1). Zu
- Aufgrund der Zusammensetzung des Spülwassers, insbesondere Komplexbildner und hoher organischer Kohlenstoffgehalt, wurde seitens externer Entsorger bislang nur die thermische Entsorgung angeboten.

Entsorgung des Regenerats

Dem Wiedereinsatz des Regenerats im Prozess steht, unabhängig von o. g. Gegebenheiten bei der Anlage der Fa. EJOT, das ungünstige Kosten-/Nutzenverhältnis entgegen. Im Einzelfall dürften die nicht unerheblichen Aufwendungen (Analyse, Auffrischung, sonstige Handhabung) den finanziellen Wert des Regenerats übersteigen.

Eine stoffliche Verwertung des Regenerats ist nicht gegeben. Die Metallkonzentrationen (Zn ca. 4 % und Ni < 1 %) sind zu gering. Die Beseitigung wird zu Preisen von 250 – 850 €/m³ angeboten³⁶. Bei der betrachteten Anlage fallen jährlich insgesamt ca. 4 m³ Verdampfungsrückstände an.

Vergleich der Ergebnisse mit den Planungszielen der Fa. EJOT

Die von der Fa. EJOT im Rahmen der Planung der Zn/Ni-Membrananlage definierten Ziele sind in Tabelle 12 den im Projektzeitraum gewonnenen Ergebnissen gegenübergestellt. Aus Sicht des Unternehmens konnten im technischen und wirtschaftlichen Bereich alle Ziele erreicht werden, nicht jedoch das in erster Linie ökologisch motivierte Ziel der Elektrolytrückgewinnung.

Die Nacharbeitsquote wurde nicht wie angestrebt verringert. Die aufgetretenen Beschichtungsmängel beruhen nicht auf dem Membranverfahren, sondern auf der

³⁵ Reine Verbrennungskosten, ohne Transport und sonstige Handhabungskosten; Stand September/Okttober 2010

³⁶ Reine Verbrennungskosten, ohne Transport und sonstige Handhabungskosten, Stand September/Okttober 2010

Vorbehandlung und sollen durch eine gezielte Überwachung der Badqualität verringert werden (Kapitel 4.9).

Aspekt	Zielvorgabe	Erzieltes Ergebnis	Erfüllungsgrad
Abwasseranfall	0 m³/a	0 m³/a	
Spezifischer Frischwasserbedarf	ohne	0,7 l/kg	
Rückführung Elektrolyt	Ca. 30 – 35 m³/a	0 m³/a	
Elektrochemischer Wirkungsgrad	Ca. 85 %	> 80 % (abhängig von Vorbehandlung)	
Abscheiderate	0,07 µm/min bei 0,3A/dm² (Arbeitswert)	0,07 – 0,09 µm/min bei 0,3 A/dm²	
Cyanidfreiheit im Prozess	CN unterhalb Grenzwert 0,2mg/l	CN unterhalb Grenzwert 0,2mg/l	
TOC-Gehalt im Elektrolyten	< 100.000 mg/l	34.000 mg/l	
Füllmasse Trommel (Schrauben Ø 2 – 2,5 mm)	Bis 12 kg/Trommel	MW 11,2 kg/Trommel	
Nacharbeitsquote	1,5 %	2,4 %	
Korrosionsschutz (Salzsprühnebeltest)	720 h	MW 792 h	
Legende			
			Erfüllt (Zielwert erreicht oder überschritten)
			Nicht erfüllt

Tab.14: Zn/Ni-Membrananlage der Fa. EJOT – Ziele und Ergebnisse

6. Empfehlungen

Die nachfolgenden Empfehlungen basieren auf den im Laufe des Demonstrationsvorhabens gewonnenen Ergebnissen und berücksichtigen, sofern bekannt, den derzeitigen Entwicklungsstand bei den betreffenden Anlagen- und Konzentratherstellern.

Unternehmensebene

Die Empfehlungen betreffen in erster Linie die zur weiteren Anpassung und Optimierung des Zn/Ni-Membranverfahrens der Fa. EJOT erforderlichen Schritte:

- Weitergehende Verbesserung der Abscheiderate.
- Senkung der Nacharbeitsquote durch verbesserte Analytik im Vorbehandlungsbereich.
- Weitergehende Optimierung der Betriebsweise des Verdampfers mit dem Ziel, den Energiebedarf zu reduzieren.
- Weitere Minimierung des Frischwasserbedarfs (Spülkriterium senken ist nur bei separater Zn/Ni-Membrananlage möglich).
- Optimierung des Löseabteils, z. B. eigener Not-Aus-Kreis, Überwachung des Luftstroms wegen Wasserstoffentwicklung).
- Erstellung eines verbesserten Anlagenkonzepts für eine Einzelanlage (separat zu betreibende alkalische Zn/Ni-Membrananlage).

Branchenebene

Die nachfolgenden Empfehlungen überschreiten die bei der Fa. EJOT gegebenen Möglichkeiten und betreffen in erster Linie die zur weiteren Optimierung und stärkeren Verbreitung bzw. Anwendung des Zn/Ni-Membranverfahrens erforderlichen Entwicklungs- und Anpassungsmaßnahmen:

- Abklärung der Bildung von Cyanid (Untersuchung einzelner Prozessschritte, Bestimmung Entstehungsbedingungen, etc.).
- Verbesserung des Ausfrierprozesses (Carbonat).
- Optimierung der räumlich-geometrischen Parameter der Membranflächen und der Membrananordnung.
- Ausweitung des RECYTEC-Systems auf Aktivbäder (Verringerung des Oversprays, z.B. durch verbesserte Wagenkapselung und Tropfschalen).
- Optimierung der Behälter der Prozesswasserrecycling-Anlage (PWR-Anlage): einfachere Trennung der Phasen mittels separaten Abläufen, Verbesserung der Energieeffizienz durch Kombination mit weiteren Nutzungsmöglichkeiten (z. B. Wärmetauscherringleitung für aufgeheizte Flüssigkeit, Kombination mit Verdunster).

Anlage I - Projektpartner

Firma/Institution	Thema
Projektdurchführung	
EJOT GmbH & Co. KG, Geschäftsbereich Verbindungstechnik, Untere Bienhecke 16, 57334 Bad Laasphe	
Anlage (Konzeption, Lieferung, Montage)	
COVENTYA GmbH, Stadtring Nordhorn 116, 33334 Gütersloh; www.coventya.com	Lieferant Einsatzchemikalien und Membransystem
LPW-Anlagen GmbH & Co. KG, Profilst. 6-8, 58093 Hagen; www.lpw-anlagen.de	Konzeption, Lieferung, Installation und Inbetriebnahme der Zink/Nickel-Trommel-Galvanik-Anlage
WMV Apparatebau GmbH, Werner-von-Siemens-Str. 3, 51570 Windeck; www.wmv.com	Passivierungs- und Versiegelungsanlage
Dr. Schilling GmbH, Hubertusstr. 10, 16540 Hohen Neuendorf; www.infradest.de	Infrarot-Verdampfer
Aucos Elektronische Geräte GmbH, Matthiashofstraße 47-49, 52064 Aachen, Germany; www.aucos.com	Steuerungstechnik
L&R Kältetechnik GmbH & Co. KG, Hachener Str. 90 a, D - 59846 Sundern-Hachen, www.lr-kaelte.de	Kälteanlage
Aucos Elektronische Geräte GmbH, Matthiashofstraße 47-49, 52064 Aachen, www.aucos.com	Steuerungstechnik
K-ALPHA INSTRUMENTS GMBH, Kreuzstraße 18 D-35075 Gladenbach, www.k-alpha.de	Messtechnik
Begleitendes Messprogramm	
ABAG-itm GmbH, Sachsenstr. 12, 75177 Pforzheim, www.abag-itm.de	Erstellung, Auswertung, Dokumentation des begleitenden Messprogramms
SGS INSTITUT FRESENIUS GmbH, Am Technologiepark 10, 45699 Herten; www.de.sgs.com	Analyse flüssiger Medien
SGS INSTITUT FRESENIUS GmbH, Am TÜV 1, 66280 Sulzbach; www.sgstuev.de	Analyse gasförmiger Medien

Anmerkung: Reihenfolge der Aufzählung bedingt keine Wertung

