

Optimieren des Spülergebnisses

Teil 1: Spülen ist berechenbar und beherrschbar – eine theoretische Einführung

Die Spülung der Werkstücke in der Oberflächenbranche mit Wasser beeinflusst direkt die Beschichtungsqualität. Doch die Verwendung qualitativ hochwertigen Spülwassers in hohen Quantitäten steht konträr zu dem steigenden Kostendruck und den gesetzlichen Anforderungen. Wie die Spülwassermenge berechnet wird, wie der Spüleffekt verstärkt wird und welche Anforderungen an die Spülwasserqualität heutzutage gestellt werden, soll der erste Teil dieses Beitrages beantworten.

Das Spülen hat zwei Aufgaben, erstens eine chemie- und fleckenfreie Spülung der veredelten Werkstücke und zweitens eine Reduktion des Eintrages von Prozesslösung in eine nachfolgende Prozesslösung – ein Aspekt, der gerne unterschätzt wird.

Wasser dient in der Regel als „Betriebsmittel“ für Spülprozesse der nasschemischen Oberflächenbehandlung. An der Phasengrenze der zu spülenden Werkstücke fest-flüssig beträgt die Fliessgeschwindigkeit der Flüssigkeit an der Feststoffoberfläche Null. Darüber bildet sich die sogenannte Prandtl'sche Grenzschicht aus, in der ein laminares Strömungsprofil vorliegt. Dadurch kommt es kaum zum Abtransport von Stoffen durch Konvektion – mit fatalen Folgen für den Spülprozess, bei dem ja die anhaftende Prozesslösung durch Spülwasser verdünnt werden soll. Die Prandtl'sche Grenzschicht ist unter anderem abhängig vom Oberflächenprofil (wie Rauigkeit) sowie Strömungsgeschwindigkeit in der Flüssigkeit.

Ein weiteres Model von Walther Nernst (Nobelpreisträger) beschreibt die Diffusionsvorgänge an der Grenzschicht fest-flüssig. Treibende Kraft für den Massetransport von der Oberfläche in die Flüssigkeit ist der Diffusionsgradient. Je höher der Konzentrationsunterschied zwischen der Lösung auf der Feststoffoberfläche und in der homogenen Flüssigkeit, desto höher ist der Massestrom und somit Abtransport von Ionen. Die Diffusion führt jedoch zu keinem Abtransport von Partikeln.

Temperaturerhöhung führt zwar zur Reduktion der beiden Grenzschichten, sie ist jedoch gegenüber einer Erhöhung der Anströmung der Oberfläche (Geschwindigkeit der Konvektion) deutlich teurer.

Verdünnungslehre

Das Spülen von Werkstücken stellt eine Verdünnung des verschleppten Flüssigkeitsfilmes auf der Oberfläche der Ware und



deren Hilfseinrichtungen mit dem Spülwasser dar. Die verschleppte Flüssigkeitsmenge, abgekürzt V mit der Konzentration an Chemikalien des Wirkbades (c_0) wird beim Eintauchen in eine Spüle mit einer bestimmten Wassermenge (Q) verdünnt.

Als Maß für die Qualität der Spülung (V = Verdünnungsgrad) wird das dimensionslose Spülkriterium (R) definiert. Dies ist das Verhältnis der ursprünglichen Konzentration c_0 im Prozessbad zu der Konzentration c_n in der n-ten Spüle. Das Spülkriterium lässt sich aber auch als Verhältnis von eingesetzter Spülwassermenge zur Verschleppung bei gleicher Zeiteinheit berechnen. Bei mehreren Spülschritten handelt es sich um eine mathematische Reihe, bei der sich die einzelnen Spülkriterien multiplizieren. Nachfolgend ist die Formel zur Berechnung des Spülkriteriums für die Anzahl n-Spülen:

$$R_n = \frac{c_0}{c_n} = \left(\frac{Q}{V} \right)^{n-1}$$

Stoffbilanz für n-fache Spülkaskaden

Fertigungsart	Geometrie	Verschleppung (V)
Gestelltechnik	Schwach schöpfende Teile (Stossdämpfer, 10 sec. Abtropfzeit)	0,1 - 0,15 l / m ²
Massenware (Trommel)	50 kg Schüttgewicht (Schrauben, 2x 1/2 Drehung)	2,0 - 3,0 l / Trommel
Vibratoren (Vibrobot)	15 kg Chips (2 Mio. Teile)	3,0 - 4,0 l / Charge

Typische Verschleppungen, die in der Praxis erfasst wurden.



Spülvorgänge zwischen oder nach nasschemischen Prozessschritten sind entscheidend für die anschließende Oberflächenqualität.

Die Autoren nehmen beispielhaft für eine Galvanik mittlerer Anforderung für die Vorbehandlung ein Spülkriterium zwischen 500 und 2.000 an, für die Abscheideelektrolyte zwischen 2.000 und 5.000 und für die Nachbehandlung 5.000 bis 2.000. Je nach Anforderungen können die Spülkriterien in der Praxis aber auch bis zu zwei Millionen betragen, um eine ausreichende Qualität der Spülung zu erzielen.

Präventive Massnahmen

Die Elektrolytverschleppung stellt die alles entscheidende Grösse dar. Zur Reduktion des Spülwasserbedarfes sollte die Verschleppung klein gehalten werden, dafür ist beispielsweise das Abspritzen über dem Prozessbad sowie eine Reduzierung der Wirkkonzentration im Prozessbad sowie die Rückführung des Spülwassers in warm betriebene Prozessbäder sinnvoll.

Die Abtropfzeiten bei Gestellen sollten über dem Prozessbad zehn Sekunden betragen und nach Möglichkeit sollte verschleppungsarme Gestelltechnik (beispielsweise Kippvorrichtung bei Hohlware) zum Einsatz kommen. Für Massenware sollten Drainagetrommeln oder Saug-Blas-Systeme für Trommeln zum Einsatz kommen. Auch sollte die Perforation der Trommeln an die Werkstücke angepasst werden. Für den Abtropfprozess selber empfiehlt sich zweimal eine halbe Umdrehung der Trommeln über dem Prozessbad.

Beim Elektropolieren von Edelstahl wird in der Praxis nach dem Prozessbad eine leere Wanne eingesetzt, bei dem die benetzten Werkstücke nach dem Prozess minutenlang abtropfen können. Solch lange Abtropfzeiten führen jedoch bei fast allen anderen Prozessen zu Störungen, da zumeist die Oberfläche reaktiv ist.

Zur Erhöhung des Spülkriteriums respektive zur Erniedrigung des Spülwasserbedarfes bei gleichem Spülkriterium können, neben der bereits erwähnten Kaskadierung, verschiedene Spültechniken zum Einsatz kommen.

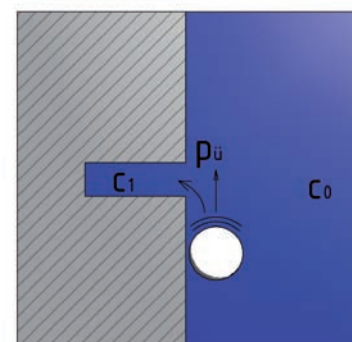
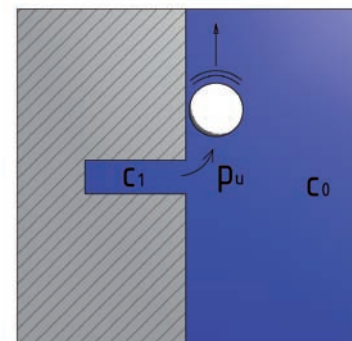
Unterstützung des Spüleffektes

Die Verdünnungslehre geht von einer Einstellung eines Gleichgewichtes aus. Für eine effiziente Spülung der Werkstücke ist in den Spülen die Fließgeschwindigkeit der

Flüssigkeit zu erhöhen und für eine Erhöhung der Diffusion auch die Spülwasserqualität (niedrige Salzkonzentration) sowie die Temperatur und die Reaktionszeiten zu erhöhen. Die Geschwindigkeit wird durch Badumwälzung mittels Pumpen, Warenbewegung, Luftenblasung, Schwalldüsen, mehrfaches Ein- und Ausfahren oder Spritzspültechnik erhöht.

Mittlerweile wird auch die Sonografie (Ultraschalltechnik) zum Unterstützung des Spülprozesses eingesetzt. Ultraschall sind Druckwellen oberhalb der Hörfrequenz, bei der an der Phasengrenze fest-flüssig so hohe Drücke erzielt werden, dass Dampfblasen entstehen, die wieder kollabieren. Dabei entsteht ein sogenannter "Mikrojet" (Anströmung der Oberfläche), was zu einem Abtransport von Ionen, Pigmenten und Emulsionen führt. Es kommen Frequenzen um 27 kHz zum Einsatz. Wichtig ist ein Abtransport der Verunreinigungen durch Spülwasseraustausch. Bei "weichen" Werkstoffen und längerer Einwirkzeit kann es aber zu Kavitation und somit Materialausbrüchen kommen.

In der Praxis wird das Volumen von Fließspülen ein- bis siebenmal pro Stunde umgewälzt. Zur Kreislaufführung und somit Einsparungen von etwa 95 Prozent des Spülwasservolumens haben sich seit Jahrzehnten Ionenaustauscher bewährt.



Luftblasen, die an einem Sackloch vorbeiströmen, bewirken durch den Wechsel von Über- und Unterdruck einen Flüssigkeitsaustausch.

Bilder: Hauser + Walz

In erster Näherung kann man das Spülkriterium berechnen als Wassermenge Q geteilt durch die Verschleppung V . Die Berechnung zeigt, dass bei Einsatz mehrerer Spülschritte, der Spülwasserbedarf bei gleichem Spülkriterium (der letzten Spüle in Relation zum Prozessbad) massiv abnimmt. Bei 1 l/h Verschleppung und erwünschtem Spülkriterium in Höhe von 5.000 muss 5.000 l/h Spülwasser in einer Fließspüle eingesetzt werden, jedoch nur 16,75 l/h bei einer dreifach durchflossenen Spülkaskade gemäss obiger Formel.

Die jeweilige Elektrolytverschleppung ist die entscheidende Grösse für die erforderliche Spülwassermenge, aber auch die Schadstoffbelastung für den Spülwasserkreislauf und die Abwasserbehandlung (Chemikalienbedarf, Schlammfall). Daher ist es wichtig, die Verschleppung in den jeweiligen Prozessschritten zu erfassen. Diese hängen von vielen Faktoren ab, wie Oberflächengeometrie, Flächendurchsatz, Abtropfzeiten und Viskosität der Flüssigkeit. Nachfolgend einige typische Verschleppungen, die in der Praxis erfasst wurden.

Eine abschliessende Reinwasserspüle (Warmspüle) bei 50 bis 55 °C, die über einen separaten Ionenaustauscher oder Umkehrosmose im Kreislauf betrieben werden, ist heute Stand der Technik für eine fleckenarme Trocknung. Je nach Werkstück muss die Leitfähigkeit im Auslauf dieser Reinwasseranlage kleiner 5, 2 oder 1 µS/cm betragen. Bei Edelmetallelektrolyten wird zusätzlich vor den Prozessbädern mit Reinwasser (kleiner 2 µS/cm Leitfähigkeit) gespült.

Anforderungen an die Prozesswasserqualität

Die Anforderungen an die Spülwasserqualität sind so vielfältig, wie die Branchen, in denen eine Oberflächenbehandlung eingesetzt wird. Neben der elektrischen Leitfähigkeit ist eine turnusmässige Messung der Konzentration an Organika, gemessen als gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) sowie die Messung von mesophilen aeroben Keimen (koloniebildende Einheiten, KBE) von Bedeutung. Nur entsprechend geschultes Personal und spezielle Probenflaschen gewährleisten reproduzierbare Werte.

Trinkwasser, auch Stadt- oder Frischwasser genannt, stellt für viele Prozesse immer noch eine ausreichende Qualität dar. Auf der anderen Seite werden die Inhaltsstoffe und deren Anreicherung durch Ergänzung von Verdunstungsverlusten in Prozessbädern häufig unterschazt. Beispiele hierfür sind Kalzium (Ausfällungen),

Bereich	Leitwert (µS/cm)	Mikroorganismen (KBE/ml)	Organika (TOC, mg/l)	Endotoxine (LAL-Test, EU/ml)
Kreislaufwasser (Lohngalvanik)	< 30	100 - 10.000	0,1 - 5,0	-
Reinwasser (Lohngalvanik)	5,0 - 30	< 300	0,1 - 3,0	-
Reinstwasser (Lohngalvanik)	1,0 - 5,0	< 300	0,1 - 3,0	-
Kreislaufwasser (Medizinaltechnik)	< 2,5	< 100	< 0,5	< 0,50
Highly Purified Water (gemäss EP)	< 1,1 (20°C)	< 10	< 0,5	< 0,25

Nachfolgend sind Konzentrationsbereiche aufgeführt, die in der Praxis über Jahre gemessen wurden und die in der Regel zu keinen Störungen der Prozesse geführt haben. In der vierten Zeile sind Anforderungen, die das Europäische Pharmakopee (Arzneibuch) vorschreibt.

Chloride (verschlechterte Streuung in Cr-Elektrolyten), Kieselsäure (Probleme beim Sealing von Al), Huminstoffe (Partikel auf Leiterplatten), Mikroorganismen (Behinderung der Ni-PTFE-Dispersionsabscheidung) und verschiedene andere Effekte mehr.

Vermeidung von Mikroorganismen

Bei mikrobiologischen Anforderungen gilt der Grundsatz der Vermeidung der Bildung von Kleinstlebewesen im Prozesswasser, wie Bakterien, Pilze, Algen und Flusskrebse. Präventive Massnahmen sind ein niedriger TOC-Eintrag und Tempe-

raturen, geringe Lichteinwirkung, Vermeidung von Wasserstillstand und Toträumen oder Siphons. Weiterhin sollte ein turnusmassiger Wasserwechsel, Wannenreinigung, Abtrocknung und falls nötig der Einsatz von Breitband-Bioziden erfolgen. Entsprechende Reinigungs- und Wartungspläne für die Produktion sorgen für mehr Prozesssicherheit.

Die Entkeimung des Wassers durch UV-Strahlung bei 253,7 nm Wellenlänge gewinnt immer mehr an Bedeutung, da die Mikroorganismen keine Resistenzen bilden. Moderne UV-Strahler haben nach 12.000 Betriebsstunden noch 75 Prozent Strahlerleistung. Die UV-Strahlung inaktiviert das Erbgut (DNS) der Mikroorganismen.

Resümee

Die physikalischen und chemischen Grundlagen zur Phasengrenze festflussig zeigen, dass eine effiziente Spülung der Werkstücke nur durch gezielte Unterstützung des Spülvorganges möglich ist.

Die Anforderungen an die Wasserqualitäten sind vielfältig und steigen laufend. Nur durch Online-Messungen sowie turnusmässige Prozesswasseruntersuchungen wird eine bessere Protokollierung und Rückverfolgbarkeit des Vorgangs "Spülen" erzielt.

Nora Erlacher, Herbert Hauser

Fortsetzung: mo 1/2 2012:

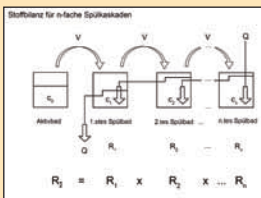
Welche Spulfehler in der Praxis durch optimale Spülung vermieden werden können und welche Anlagentechnik zur Aufbereitung der Prozesswässer zur Verfügung steht, zeigt der zweite Teil dieses Beitrages.

Hauser + Walz GmbH
www.hauserwalz.ch

Die Spülverfahren

Kaskaden-Spülung

Beim Kaskaden-Spülen werden die Verluste der höher konzentrierten Spülen durch die nächstliegende Spüle mit niedrigerer Konzentration ergänzt. Dadurch muss nur die "sauberste" Spüle mit frischem Spülwasser ergänzt werden, ohne dass Nachteile für die Spulqualitat entstehen. Gegenüber einer Fliespule sind erhebliche Wassereinsparungen möglich.

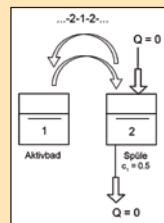


Spüle mit frischem Spülwasser ergänzt werden, ohne dass Nachteile für die Spulqualitat entstehen. Gegenüber einer Fliespule sind erhebliche Wassereinsparungen möglich.

Rekuperativspulen

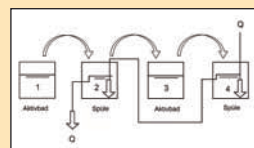
Ohne Spulwasserwechsel stellt sich eine Konzentration in der Spüle von 50 Prozent in Relation zum Prozessbad ein (Badfolge 2-1-2). Diese Technik wird zum Beispiel beim Brünieren (Schwarzfärben von Stahl) eingesetzt, bei dem die Werkstücke zusätzlich vorgewärmt

werden. Sie wird auch bei Edelmetall-Abscheidebadern eingesetzt, bei der keine Rückführung durch natürliche Badverdrangung möglich und gleichzeitig die Prozesslösung recht kostenintensiv in der Beschaffung ist.



Mehrfachverwendung von Spülwasser:

Die Mehrfachverwendung wird sowohl beim Anodisieren wie auch in der Elektronik (Leiterplattenherstellung) erfolgreich eingesetzt.



Sie hat zusätzlich den Vorteil, dass die Teile mit Prozesslösung aus Bad Nr. 3 vorgespült werden, bevor sie in dieses Prozessbad gelangen.