

Modulare wäßrige Reinigungssysteme -Einsatz in verschiedenen Anwendungsgebieten

Karl Brunn

Februar 2001
4.Auflage

Minimierung des Waschmitteleinsatzes durch Aufbereitung benutzter Reinigungsmedien ist nach Untersuchungen früherer Arbeiten mit Vollreinigern nur in bedingtem Maße durchführbar.

Unter der Vorgabe ein System zu entwickeln, das in Reinigungswirkung und Handhabbarkeit einem Vollreiniger entsprechen sollte, wurde ein Konzept erstellt, das durch Kombination aus zwei Komponenten (Builder und Tensid) die Möglichkeit bietet, die unterschiedlichen Anforderungen zu erfüllen, die sich aus Werkstoff, Verschmutzung und Reinigungsverfahren ergeben.

Reinigungssysteme

Im folgenden Abschnitt werden Reinigungssysteme beschrieben, die den Anforderungen an eine hohe Reinigungsqualität bei maximaler Standzeit und guter Materialverträglichkeit gerecht werden.

All diese Systeme besitzen prinzipiell den gleichen Aufbau aus einem anorganischen bzw. organischen Reinigergerüst (Builder) und einem zusätzlich einzusetzenden demulgierendem Tensidgemisch. Dies trägt Untersuchungen Rechnung, die mit verschiedenen Badpflegeeinrichtungen wie Schwerkraftölabscheider, Separator und Querstromfiltration durchgeführt wurden. Hierbei zeigte sich, daß der Effekt der Aufsatzung (also die Anreicherung von Buildersubstanzen in den Reinigungsbädern) bei Einsatz von Badaufbereitungssystemen eine noch größere Rolle spielte gegenüber konventioneller Badführung.

In **Abbildung 1 a-c** ist dieser Aufsatzungseffekt dargestellt.

Der unterschiedliche „Verbrauch“ der einzelnen Reinigerbestandteile ergibt sich aus der Tatsache, daß selbst demulgierend eingestellte Tensidgemische aufgrund ihrer teilweisen Bindung an eingebrachtes Öl dem Reinigungsbad schneller entzogen werden als die (fast nur durch Ausschleppung abnehmenden) Buildersubstanzen.

Nachdosierung von kompletten Reinigern (Builder und Tensid) würde zu einer Anreicherung von Buildersubstanzen führen, wollte man die Tensidkonzentration und damit die Reinigungsqualität konstant halten. Weiterhin haben Untersuchungen gezeigt, daß Gemische aus nichtionischen Tensiden, in denen die einzelnen Komponenten vergleichbare Affinität zu verschiedenen Ölen aufweisen, gleichmäßig ausgezogen werden. So liegen durch Nachdosieren des Builders und des Tensidgemisches entsprechend der analytischen Ergebnisse der Badkontrolle im Reinigungsbad die Reinigerbestandteile vergleichbar einem Neuansatz vor, auch bei sehr langen Standzeiten (3–12 Monate)

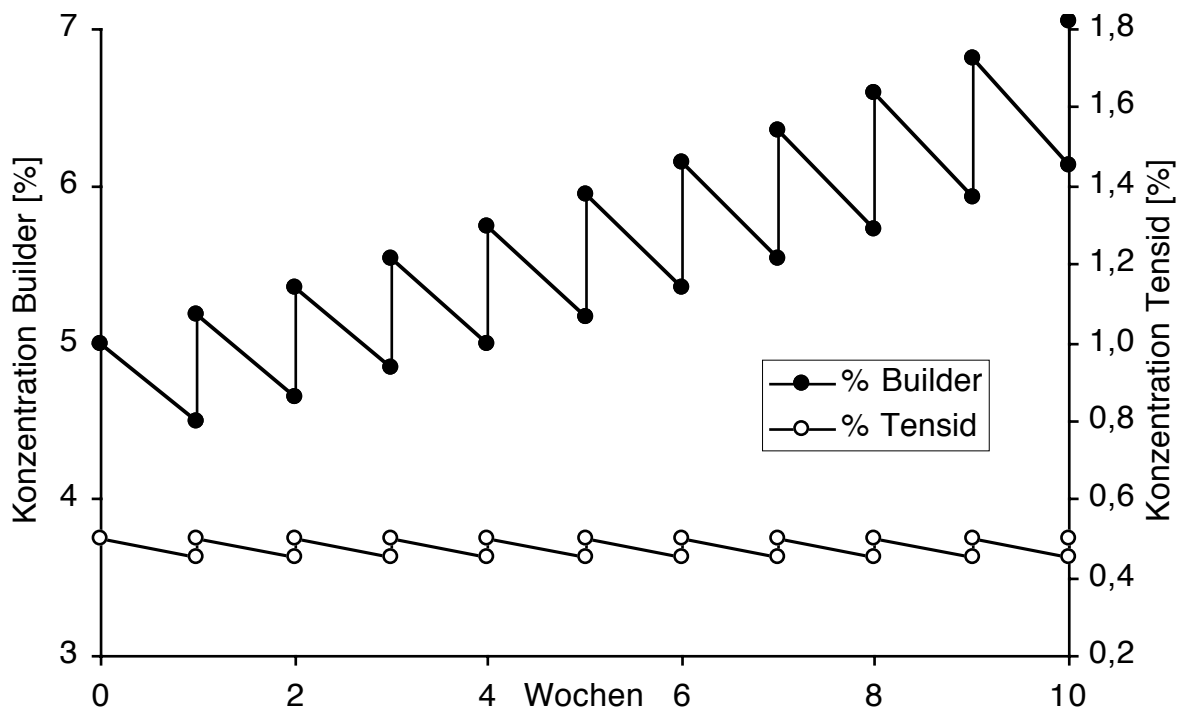


Abb. 1a: Aufsalzungseffekt bei Dosierung eines Vollproduktes

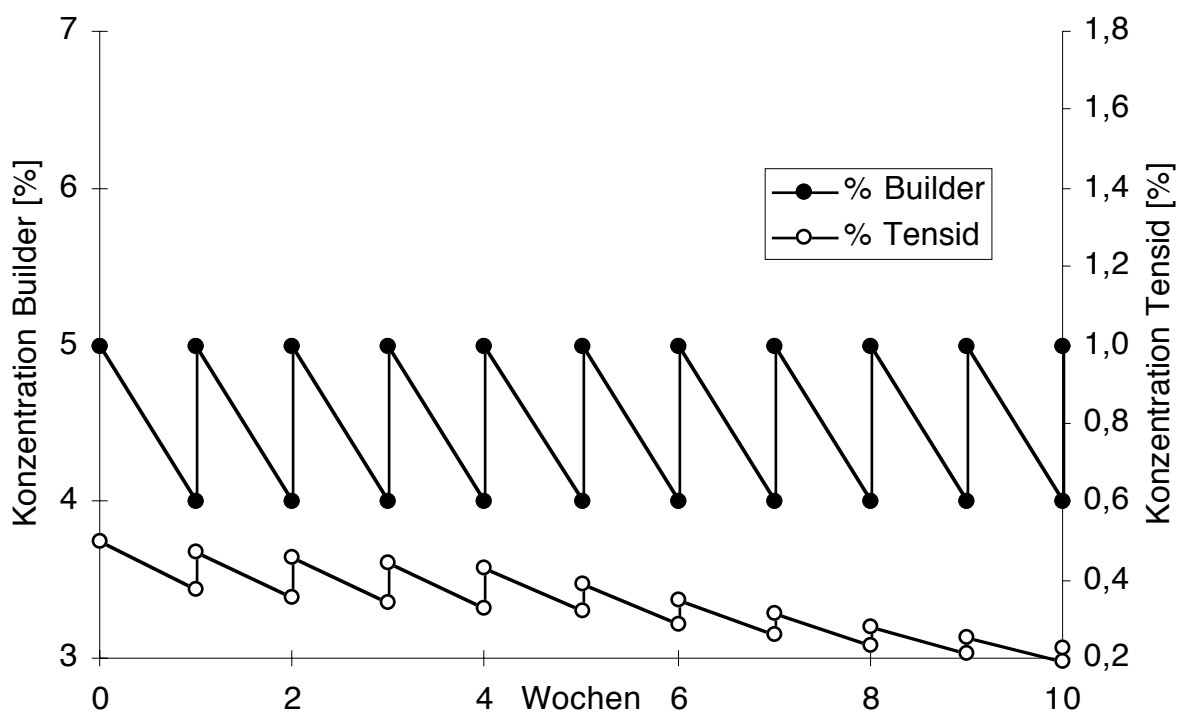


Abb. 1b: Dosierung eines Vollproduktes nach Konzentrationbestimmung des Builders mittels Titration – das Tensid reicht sich ab

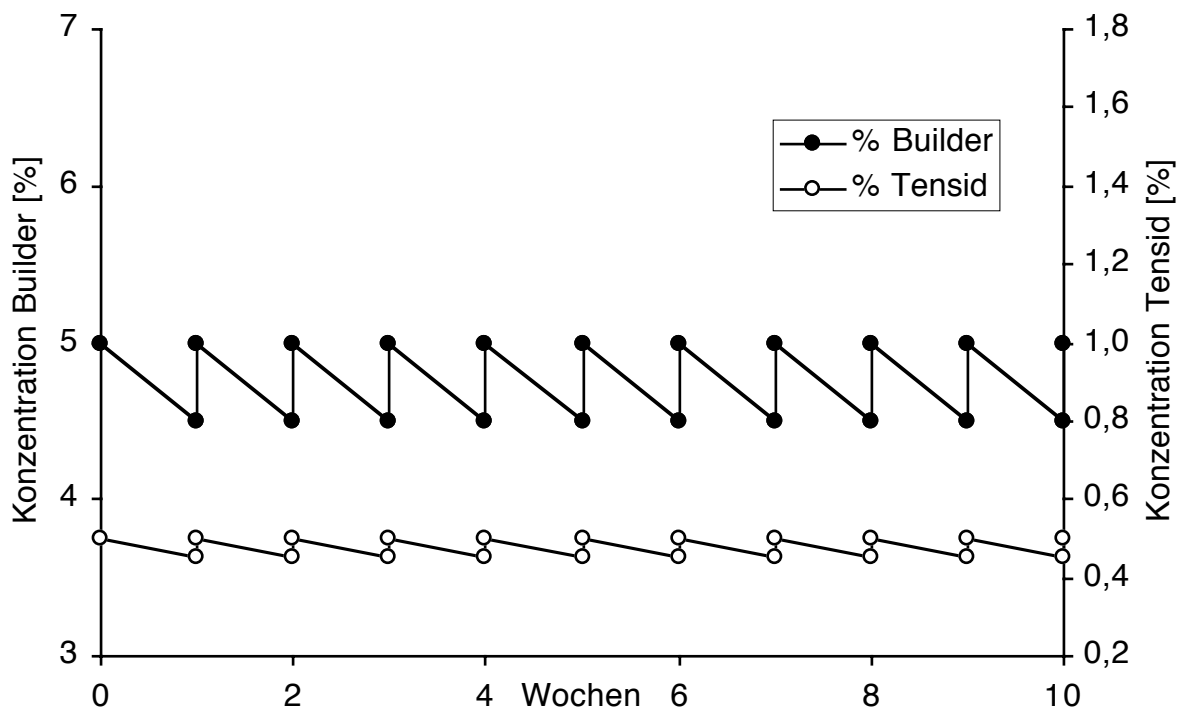


Abb. 1c: Bei Dosierung eines modularen Reinigungssystems bleiben die Konzentrationen von Builder und Tensid auch bei längeren Standzeiten konstant

Die nachfolgend beschriebenen Reinigungssysteme bestehen also stets aus einem, für den zu reinigenden Werkstoff geeigneten, Builder und einem Tensidgemisch aus nicht-ionischen Tensiden, die zur einfacheren Dosierung flüssig sein sollten.

Auswahl der Rohstoffe

Bei der Auswahl und Abmischung der Rohstoffe für Builder- und Tensidkomponenten wurde darauf geachtet, daß sie auch eine gute Permeabilität bei unterschiedlichen Membrantypen (organisch und anorganisch bzw. keramisch) aufwiesen, neben einer guten Reinigungsqualität und geringen Ökotoxizität.

Alkalihydroxide, Phosphate, Borate und schwache Komplexbildner wurden zu drei Builderkomponenten verarbeitet, die den pH-Bereich von neutral (pH 7) bis hochalkalisch (pH 14) abdecken. Dadurch stehen für unterschiedliche zu reinigende Materialien wie Eisen, Stahl, Buntmetall und Aluminium entsprechende Builder zur Verfügung. Auf die Verwendung von Silikaten wurde verzichtet, da ihre Membrangängigkeit stark pH-abhängig ist und in der Praxis zur irreversiblen Verblockungen der Mikro- bzw. Ultrafiltrationsmembran führen kann.

Als Additive zu den Buildern wurden je eine Tensidkomponente für die Tauchreinigung und eine für die Spritzreinigung entwickelt, die demulgierend eingestellt sind. Sie bestehen ausschließlich aus nichtionischen Tensiden, deren einzelne Bestandteile eine geringe Ölbindungstendenz besitzen und, wenn überhaupt, nur gleichmäßig ausgetragen werden. Dadurch liegt bei Nachdosieren der Tensidkomponente eine Reinigerkonzentration vor, die einem Neuansatz vergleichbar ist.

Untersuchungen aus Reinigungsanlagen, wo in den Reinigungsbädern und den Permeaten Builder und Tensidkonzentrationen über einen längeren Zeitraum analysiert wurden, zeigen daß eine Builderrückgewinnung von 80-90% und eine Tensidrückgewinnung bei Tauchverfahren zwischen 50 % und 80% möglich ist, jeweils abhängig von der Art des eingebrachten Öls.

Erwartungsgemäß liegen die Rückgewinnungsraten bei Spritztensiden niedriger, da sie aufgrund ihres Trübungspunktes (Ausbildung einer tensidreicheren Phase an der Badoberfläche oberhalb einer, für eine Spritztensidmischung, spezifischen Temperatur) stärker ausgetragen werden.

Badpflege und Recycling

Filtration: Späne und Pigmentverunreinigungen müssen aus den Reinigungsbädern entfernt werden, da sie durch ständigen Kontakt mit dem Reinigungsmedium aufgelöst werden. Dies führt zu einer Anreicherung von Metallkationen im Reinigungsbad, die wiederum zu Verfärbungen auf den zu reinigenden Teilen führen können. Die Filtration ist eine einfache aber sehr wirkungsvolle Badpflege, da durch sie der Gehalt an Fremdmetallionen im Bad gering gehalten wird und der Einsatz von komplexierenden Zusätzen minimiert wird.

Schwerkraftölabscheider: Öl und Fett, das nicht kolloiddispers bzw. emulgiert vorliegt, läßt sich in einem Ölabscheider abtrennen, der an das Reinigungsbad angeschlossen ist. Aufgrund ihres geringeren spezifischen Gewichts sammeln sich bei Abwesenheit von Emulgatoren Öl und Fett an der Oberfläche des Reinigungsbades.

Durch Flutung bzw. Skimmung (mittels Schwimm- oder Bandskimmer) der Badoberfläche wird das aufschwimmende Öl und Fett zusammen mit einem Teil der Badlösung in den Ölabscheider überführt. Dort trennt sich weiteres Öl und Fett aus der Badlösung ab, bedingt durch die Verweilzeit und sammelt sich an der Oberfläche. Die ölfreie Unterphase, in der Buildersubstanzen sowie Tensidbestandteile vorliegen, wird in das Reinigungsbad zurückgepumpt. Die Ölphase wird abgezogen und entsorgt.

Liegen Öl-Emulsions-Mischphasen vor, die sich als Oberphase im Ölabscheider anreichern, können diese abgetrennt und in separaten Verfahrensschritten aufkonzentriert werden.

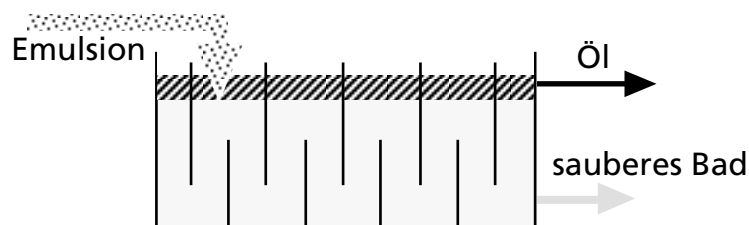


Abb. 3: Schwerkraftölabscheider

Durch Vergrößerung des Weges für das Aufsteigen der Öltröpfchen wird das Zusammenfließen kleinerer zu größeren Tröpfchen gefördert (Koaleszenz). Dadurch ergibt sich die Bauweise der Schwerkraftölabscheider: Behälter mit mehreren Kammern, die wechselweise oben und unten miteinander verbunden sind, z. B. Lamellenabscheider.

Neben Vermeidung von Turbulenzen (Tröpfchenverkleinerung!) verkürzen größere Dichtedifferenzen, abnehmende Viskosität und höhere Temperatur die Koaleszenzzeiten. Neben den in DIN 1999 beschriebenen Ölabscheidern für die Abwasserbehandlung finden sich heute eine Vielzahl von Geräten auf dem Markt, die nach einfachem Schwerkraftprinzip aber auch nach stromunterstütztem Koaleszenzverfahren arbeiten.

Separatoren: Mit Separatoren können sedimentierende Feststoffe bis zu einer Teilchengröße von $\geq 1 \mu\text{m}$ und freie Öle bzw. Fette bis zu einem Dichteunterschied von $\geq 2 \%$ aus einer Prozeßlösung abgetrennt werden. Emulsionen werden aufgrund physikalisch-mechanischer Gegebenheiten in Separatoren nicht gespalten. Gelöste Stoffe, wie z. B. Tenside, werden aus einem Reinigungsmedium nur dann separiert, wenn sie an Feststoffe angelagert sind.

Membranfiltration: Membranverfahren haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung zur Aufbereitung von Entfettungsbädern gewonnen. Durch die Verwendung anorganischer bzw. keramischer Membranen (Membranfläche aus α -Aluminiumoxid oder Zirkoniumdioxid; Stützkörper aus Aluminiumoxid oder Kohlenstoff) stehen auch Rohrmodule zur Verfügung. Diese sind bei hohen Temperaturen sowie hohen pH-Werten einsetzbar, wie sie i.d.R. in Entfettungsbädern vorliegen.

Weiterhin wurden durch Kombinationen aus Ölabscheider und Membranfiltrationsein-

heiten kompakte und wartungsfreundliche Anlagen entwickelt, die im Trennbereich von Mikro- bis Ultrafiltration besonders auf das Recycling von Entfettungsbädern abgestimmt wurden.

Von Mikro- und Ultrafiltrationen werden Teilchengrößen zwischen 10^{-6} und 10^{-2} cm wie z. B. Makromoleküle, Kolloide und technische Emulsionen zurückgehalten. Ihr Wirkungsbereich liegt damit, wie in **Abbildung 4** dargestellt, zwischen Umkehrosmose zur Abtrennung von Ionen und Moleküle (10^{-8} - 10^{-7} cm) und der Faser- und Textilfiltration zur Entfernung mechanischer Verunreinigungen wie Partikel und aggregierte Hydroxide (10^{-3} - 10^{-1} cm).

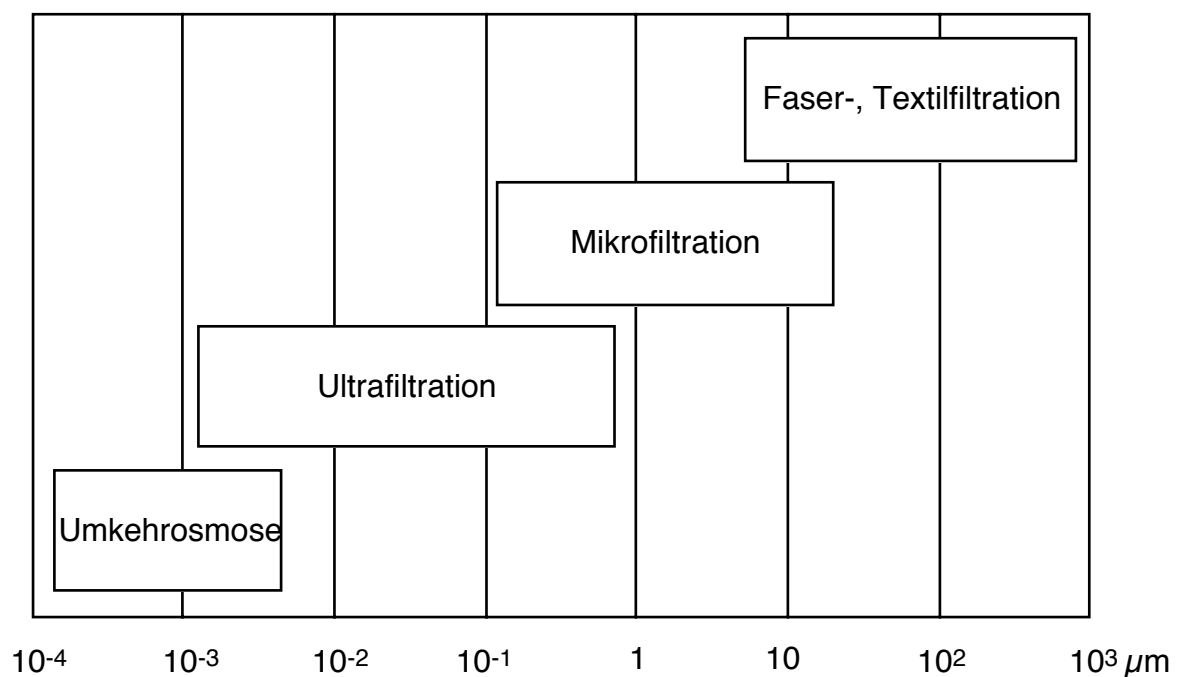


Abb. 4: Trenngrenzen der verschiedenen Filtrationsverfahren

Durch Anwendung des Prinzips der Querstrom- oder Cross-Flow-Filtration für die Mikro- und Ultrafiltration, werden Effekte wie Konzentrationspolarisation, Deckschichtbildung sowie Adsorptions- und Polarisationsvorgänge minimiert. Denn hierbei wird das Medium parallel zur Membranfläche geführt und durch die entstehenden Turbulenzen des strömenden Mediums werden Verblockungen sowie Abnahme der Fließrate vermieden bzw. verzögert.

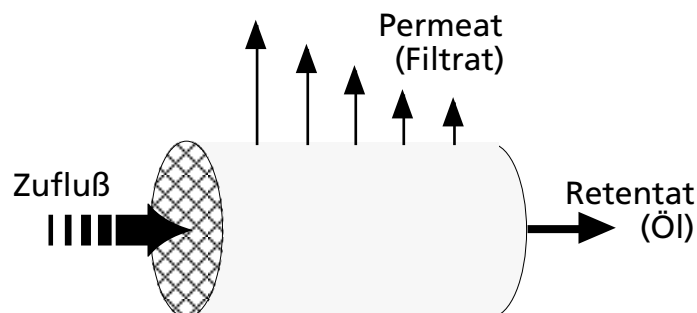


Abb. 5: Querstromfiltration

Entscheidend für eine erfolgreiche Standzeitverlängerung von Mikro- bzw. Ultrafiltration sind neben der auf Größe sowie Schmutz- bzw. Öleintrag abgestimmten Reinigungsanlage die verwendeten Reinigungssysteme. Wie in vorangegangenen Kapiteln erwähnt, ist bei den Buildersubstanzen auf die Vermeidung von Silikaten und die Abstimmung der sonstigen Gerüststoffe (Alkalien, Phosphate, Borate und Komplexbildner) zu achten. Builderbestandteile können bei Einhaltung dieser Vorgaben zu 90-95% die Membran passieren und dem Reinigungsbad wieder zugeführt werden.

Tenside zeigen durch ihre teilweise Bindung an Öl prinzipiell niedrigere Rückgewinnungsraten als die Gerüststoffe. Dies legt die Trennung von Gerüststoffen und Tensidmischung in einem Reinigungssystem nahe, um entsprechend dem tatsächlichen Verbrauch dosieren zu können. Tensidmischungen sollten so zusammengestellt sein, daß die einzelnen Bestandteile gleichmäßig ausgetragen werden, um auch bei langen Standzeiten der Entfettungsbäder und Nachdosierung der Tensidmischung ein Reinigungssystem vergleichbar einem Neuansatz vorliegen zu haben.

Für ein Recycling über Membranen eignen sich demulgierend eingestellte Tensidmischungen aus nichtionischen Tensiden mit hohem Trübungspunkt und niedriger Micellbildungstendenz.

Kontrolle und Analytik

Für ein befriedigendes Badrecycling ist die analytische Kontrolle der Bestandteile eines Reinigungssystems (Builder und Tenside) von entscheidender Bedeutung.

Analytik der Builder: Bei den Builderkomponenten kann eine volumetrische Konzentrationsbestimmung durchgeführt werden. Angaben zur Durchführung dieser

Titrationen (Vorlage, Reagenzlösung, Indikator) sowie ein Faktor zur Berechnung des Gehaltes an aktivem Reiniger im Bad sollten im Produktinformationsblatt angegeben sein.

Wird über die Befettung oder die zu entfernende Verunreinigung zusätzlich Alkalität in die Reinigungsbäder eingebracht (z. B. Amine aus wassermischbaren Kühlschmierstoffen), kann diese einfache Methode zu Fehlern führen. Die Beobachtung der Titrationsergebnisse über einen längeren Zeitraum unter Berücksichtigung der eingebrachten Bearbeitungstoffe macht die Abschätzung des Fehlers möglich, ist aber nur von eingeschränkter Genauigkeit.

Eine weitere Möglichkeit zur Gehaltsbestimmung eines Buildersystems, bestehend aus kondensierten Phosphaten, Alkalien und Aminen, ist die photometrische Analyse des Phosphatgehalts. In einem leicht anzuwendenden Küvettentest wird der Phosphatgehalt photometrisch als Phosphormolybdänblau ermittelt. Eine Verfälschung der Analyseergebnisse durch eingebrachte Verunreinigungen ist bei der Phosphatbestimmung selten, da Phosphate fast ausschließlich als Builderbestandteile in die Reinigungsbäder gelangen.

Tensidanalytik: Bei der Überwachung der Reinigungsbäder sowie bei der Kontrolle der Permeate aus einer Mikro- bzw. Ultrafiltration stellt sich das Problem der Analyse der unveränderten Zusammensetzung des Tensidgemisches. In der Regel ist dies nur durch eine im Labor durchzuführende chromatographische Analyse (HPLC = **H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography) zu gewährleisten. Die Badprobe wird direkt (20 µl Injektionsvolumen) auf eine Trennsäule gegeben und der Gesamtgehalt an nichtionischem Tensid über die Peakfläche errechnet. Aus dem Vergleich mit einer Eichkurve kann die Konzentration der Tensidkomponente ermittelt werden (**Abbildung 6**).

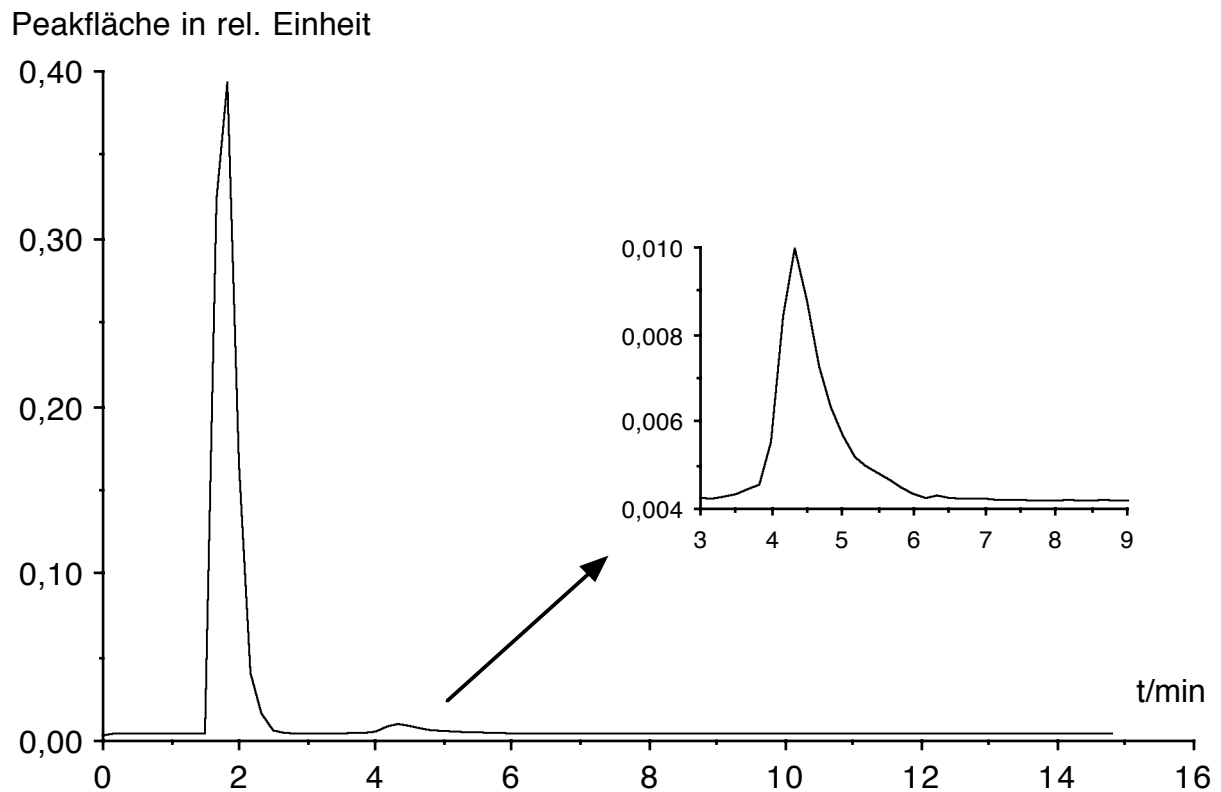


Abb. 6: Chromatogramm (HPLC) eines wäßrigen Tensidgemisches (links) und Isolierung des Tensidpeaks (rechts)

Säule:	250 mm x 4 mm ID	Füllmaterial:	Reversed Phase Säule 7 C ₁₈
mobile Phase:	Methanol/Wasser 85/15	Fluß:	1 ml/min
Druck:	150 bar	Temperatur:	Raumtemperatur
Detektion:	Brechungsindex (RI)		

Eine indirekte Bestimmungsmethode stellt die photometrische Erfassung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) in einem Reinigungsbad dar. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß organische Verunreinigungen ebenfalls zur Erhöhung dieses Wertes beitragen (je nach Stoffgruppe in unterschiedlichen Größenordnungen). Die Überwachung der Reinigungsbäder mit dieser Methode empfiehlt sich daher nur bei konstanter Badführung (gleichbleibende Bearbeitungshilfsstoffe, relativ konstante Einträge).

Die Konzentrationsbestimmung der Tenside über CSB-Wert-Messung liefert gute Ergebnisse bei der Analyse von Permeaten aus Mikrofiltrations- und Ultrafiltrationsverfahren, da hier als oxidierbare Organik nur die permeierenden Tenside in Frage kommen. Über einen Vergleich mit Eichkurven (CSB-Wert gegen Konzentration Tensid) kann der Anteil an Tensid bestimmt werden, der in das Reinigungsbad zurückgeführt wird.

Praxisbeispiele

5-stufige Reihenanlage im Tauchverfahren

In einer 5-stufigen Reihenanlage werden Kleinteile aus Messing und Stahl gereinigt, wobei das Reinigungsgut je Arbeitsschritt von einer Kammer in die folgende umgesetzt wird. Die Bäder 1 und 2 dienen als Reinigungsbäder, Bad 3-5 als Spülbäder. Alle Bäder sind mittels Kaskade von Bad 5 bis Bad 1 miteinander verbunden (s. **Abbildung 7**)

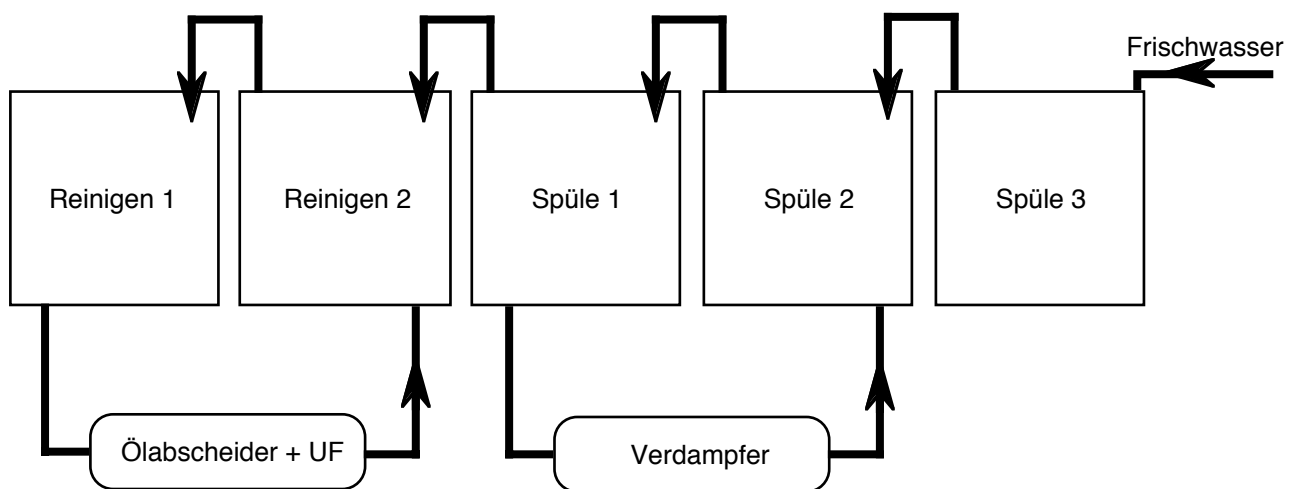


Abb. 7: Schematische Darstellung einer 5-stufigen Reihenanlage (Tauchverfahren) mit Aufbereitung und Verdampfer für die Spülwässer

Ausgangssituation:

- geforderte Reinigungsqualität (Restschmutz): 10 mg/kg Teile
- Ausgangsverunreinigung: 30-130 mg/kg Teile
- unterschiedliche Reiniger
- Reinigungsqualität nur durch 14-tägigen Neuansatz und einen zusätzlichen externen Reinigungsschritt zu gewährleisten;

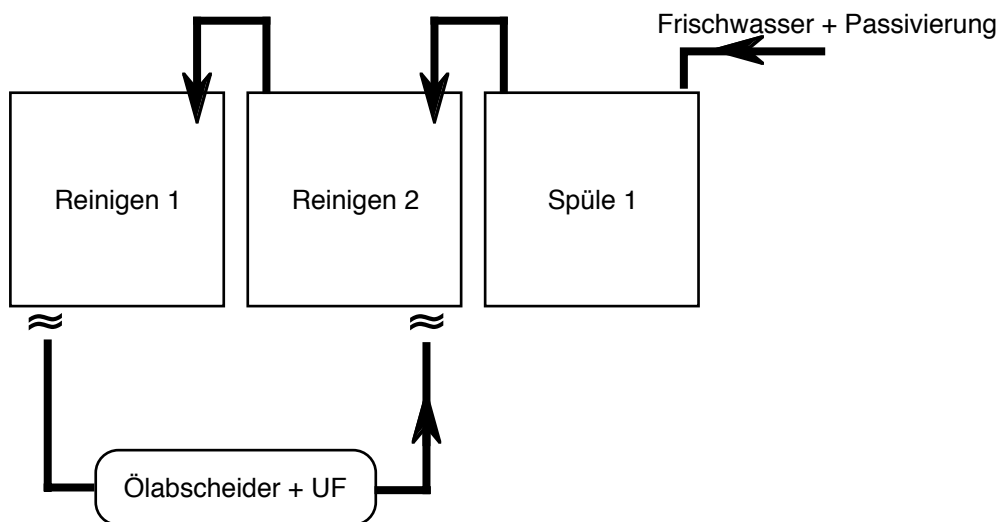
Da diese Situation unbefriedigend war, wurde die Anlage mit einer Ultrafiltration (Keramikmembran; Trenngrenze 0,2 µm) für die Bäder 1 und 2 ausgestattet und auf ein demulgierendes Reinigungssystem umgestellt: Builder aus Phosphaten (Ansatzkonzentration 3 %) und Tensidkomponente aus nichtionischen Tensiden (Ansatzkonzentration 0,3 %).

Situation nach der Umstellung:

- stabile Konzentrationen an Builder (3,8 %) und Tensid (0,25 %) in den Reinigungsbädern 1 und 2
- Abreinigung der Hauptmenge an Öl in Bad 1 (Ölgehalte schwankend (200-3000 mg/l))
- stabile Ölgehalte in Bad 2 (50 mg/l)
- geforderte Reinigungsqualität von 10 mg Restschmutz/kg Teile konnte um ca. 2/3 unterschritten werden
- Standzeit > 3 Monate

3-stufige Reihenanlage im Spritzverfahren

In einer 3-stufigen Reihenanlage werden Teile aus Stahl gereinigt. Die Bäder 1 und 2 dienen als Reinigungsbäder, Bad 3 als Passivierungsbad. Alle Bäder sind mittels Kaskade von Bad 3 bis Bad 1 miteinander verbunden (s. **Abbildung 8**)



Diskontinuierlicher Einsatz der Ölabscheider-UF Kombination: 1 Woche / 4 Wochen

Abb. 8: Schematische Darstellung einer 3-stufigen Reihenanlage (Spritzverfahren) mit diskontinuierlicher Aufbereitung an den Reinigungsbädern

Ausgangssituation:

- niedrige Reinigungsqualität wegen hoher Ölgehalte in den Reinigungsbädern
- Schaumprobleme
- Standzeit 3-4 Wochen

Die Anlage wurde mit einer Ultrafiltration (Keramikmembran; Trenngrenze 0,2 µm) für die Bäder 1 und 2 ausgestattet und auf eine Kombination aus demulgierendem Neutralreiniger (Ansatzkonzentration 1-2 %) und einer Tensidkomponente aus nichtionischen Tensiden umgestellt.

Situation nach der Umstellung:

- gleichbleibend hohe Reinigungsqualität durch konstant niedrige Ölgehalte
- keine Schaumprobleme durch konstante Konzentration an Spritztensid
- Standzeit > 22 Wochen