

Verschleppung

Rolf Jansen und Sigrid Volk

April 2002

Der Chemikalienverbrauch von Prozessen zur Oberflächenbehandlung wird häufig entscheidend von der mit der Ware ausgeschleppten Badlösung bestimmt.

Eine genaue Kenntnis der Verschleppungswerte vereinfacht die Instandhaltung der Prozeßlösungen und ist notwendig, um Verbrauchswerte und Abwassermengen zu minimieren.

In den meisten Fällen liegen – wenn überhaupt – nur geschätzte Verschleppungswerte vor. Dabei ist es so einfach, die Verschleppung genau zu ermitteln. Dieser *Technische Brief* zeigt anhand von zwei Beispielen der Galvanotechnik wie.

1 Einleitung

Bei der Oberflächenbehandlung mit Prozeßlösungen verbleibt immer ein Flüssigkeitsfilm auf Ware und Warenträger. Badlösung kann sich ferner in Vertiefungen und Hohlräumen der Teile sammeln und wird mit ausgeschöpft. Dabei geht immer auch ein Teil der Prozeßchemikalien verloren. Der durch Ausschleppung verursachte Verbrauch kann den Verbrauch durch die prozeßbedingten chemischen Reaktionen bei weitem übersteigen. So beruht der Verbrauch von dreiwertigen Bleichromatierungen zu über 90 % auf Ausschleppung. Bei galvanischen Prozessen, insbesondere bei Abscheidung dickerer Schichten, reduziert sich der Anteil der Ausschleppung am Verbrauch. Aber Leitsalze und inerte organische Substanzen gehen auch hier fast ausschließlich durch Verschleppung verloren. Die Verschleppungswerte sind von vielen Faktoren abhängig (Geometrie von Ware und Warenträger, Abtropfzeiten, Temperatur der Prozeßlösung, spezielle Einrichtungen) und können von Anlage zu Anlage sehr stark variieren. Grobe Anhaltswerte für die Verschleppung sind 20-200 ml/m² in Gestellanlagen und 100-400 ml/m² in Trommelanlagen. Für Verbrauchsberechnungen und Dosieranleitungen sind diese Werte natürlich viel zu ungenau.

2 Allgemeine Bestimmung der Verschleppung

2.1 Praktisches Vorgehen

Um die Verschleppung in einer Anlage messen zu können, braucht man ein Bad mit leicht analysierbaren Bestandteilen in hoher Konzentration. Eine Salzsäurebeize oder ein Chrombad sind beispielsweise gut dafür geeignet, da man in der anschließenden Spüle die ausgeschleppte Menge an HCl bzw. an Chromsäure leicht analysieren kann. Bei der weiteren Vorgehensweise ist besonders zu beachten:

1. Das Spülbad hinter dem Aktivbad muß zu Beginn der Messung frisch angesetzt und als Standspüle ohne Rückführung eingerichtet werden.
2. Dieses Spülbad muß exakt vermessen und der Badpegel ermittelt werden.
3. Das Aktivbad und die Spüle müssen vor Beginn gut durchmischt werden und eine Badprobe von je 100 ml muß genommen werden.
4. 10-50 Warenträger mit breitem Teilespektrum werden durchgefahen (zählen!).
5. In regelmäßigen Abständen müssen Badproben aus dem Spülbad von je 100 ml genommen und analysiert werden.

Wenn die Konzentration im Aktivbad (z.B. Beize oder Chrombad) genügend hoch ist, kann dort die Konzentration der Einfachheit halber als konstant angenommen werden.

2.2 Berechnung

Mit den analysierten Konzentrationen des Spülbades nach unterschiedlichen Zeiten, mit dem Spülbadvolumen und den Ausgangskonzentrationen kann das bis zu einem bestimmten Zeitpunkt ausgeschleppte Volumen berechnet werden:

$$V_{A,n} = \frac{c_{S,n} - c_{S,0}}{c_B} \cdot V_S$$

mit: $V_{A,n}$ = das bis zum Zeitpunkt n ausgeschleppte Volumen
 $c_{S,n}$ = Konzentration der Spüle nach dem n-ten Warenträger
 $c_{S,0}$ = Ausgangskonzentration der Spüle
 c_B = die Konzentration des Aktivbades (als konstant anzusehen)
 V_S = exaktes Volumen der Spüle

Teilt man nun das bis zum Zeitpunkt n ausgeschleppte Volumen $V_{A,n}$ durch die bis dahin durchgelaufene Anzahl der Warenträger n, so erhält man das Volumen, das durch den n-ten Warenträger verschleppt wurde. Aus allen einzelnen Werten kann man den Mittelwert berechnen und erhält somit die mittlere Verschleppung in der vorliegenden Anlage (siehe im folgenden Beispiel).

3 Beispiel 1: Verschleppung in einer Verchromungsanlage

Bei einer Gestellanlage mit 7200 l Chromelektrolyt *SurTec 871* kam es zu einem unerwartet hohen Verbrauch des Additivs *SurTec 871 II*. Auf der Basis von angenommenen Verschleppungswerten war ein Verbrauch von 32 ml je kg nachdosierter Chromsäure berechnet und dosiert worden. Der Gehalt an *SurTec 871 II* ließ sich mit der genannten Dosierung nicht konstant halten, so daß es häufig zu Störungen und infolgedessen zu Stockdosierungen kam. Eine Verbrauchsberechnung auf der Basis exakter Verschleppungsdaten schaffte Abhilfe.

3.1 Bestimmung der Verschleppung

Um das Ausschleppungsvolumen V_A je Warenträger (WT) zu ermitteln, wurde das Spülbad nach dem Chrombad neu angesetzt und für 35 Warenträger als Standspüle betrieben. Der Chromsäuregehalt betrug im Bad 260 g/l und wurde im Spülbad in Abständen analysiert.

In der folgenden Tabelle sind Chromsäurekonzentration, sowie das kumulierte Ausschleppungsvolumen und die Ausschleppung pro Warenträger für die 35 durchgefahrenden Gestelle aufgeführt:

WT	CrO ₃ in g/l	V _A , kum in l	V _A in l/WT
0	0,38		
6	0,67	3,28	0,55
8	0,74	4,07	0,51
10	0,79	4,71	0,47
12	0,85	5,39	0,45
14	0,89	5,87	0,42
16	1,10	8,32	0,52
18	1,16	9,00	0,50
20	1,22	9,61	0,48
22	1,26	10,12	0,46
24	1,39	11,62	0,48
26	1,53	13,23	0,51
28	1,57	13,72	0,49
30	1,62	14,26	0,48
35	1,81	16,51	0,47
Chrombad:	260		

Tabelle: Verschleppung von Chromsäure pro Warenträger (WT) und berechnetes ausgeschlepptes Volumen.

Trägt man die Chromsäurekonzentration gegen die Anzahl der durchgefahrenen Warenträgern auf, so erhält man annähernd eine Gerade:

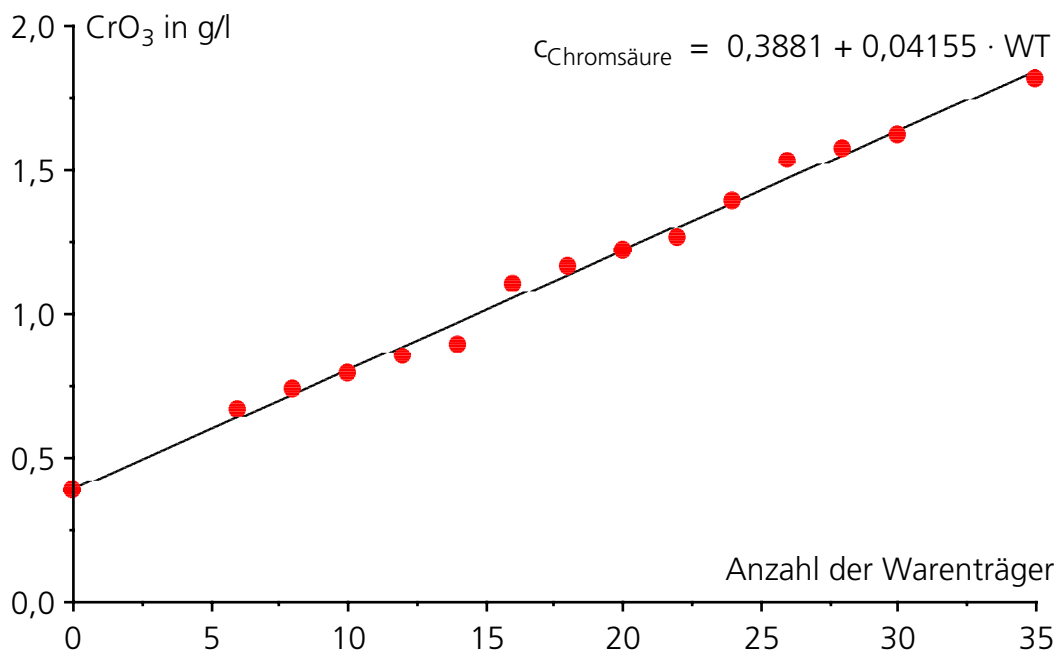


Bild: Ausgeschleppte Chromsäure mit steigender Zahl an Warenträgern

Durch Unterschiede im Teilespektrum bzw. aufgrund von Chromzugaben in das Verchromungsbad lagen nicht alle Punkte direkt auf einer Geraden, aber die gleichbleibende mittlere Verschleppung ist bei dieser Darstellung gut zu erkennen.

3.2 Berechnung des Additiv-Verbrauches

Die Verchromungsanlage wird mit Spülrückführung betrieben und das Additiv *SurTec 871 II* wird nur verschleppt, nicht in die Schicht mit eingebaut.

Die Konzentrationen der Bäder waren:

- Chrombad: 260 g/l CrO₃ und 25 ml/l *SurTec 871 II*
- Standspüle: 90 g/l CrO₃ und 9 ml/l *SurTec 871 II*

Im laufenden Betrieb hat sich ein Gleichgewicht eingestellt, so daß die Konzentration in der Standspüle konstant ist. Zur Berechnung des Additiv-Verbrauches werden nun folgende Werte jeweils pro Warenträger (WT) berechnet:

- Ausschleppung:

aus der Steigung der Ausgleichsgeraden in der obigen Graphik kann man mit dem Spülbadvolumen von 2800 l und der Chromsäurekonzentration von 260 g/l das mittlere Ausschleppungsvolumen berechnen:

$$\frac{0,04155 \text{ g/l} \cdot 2800 \text{ l}}{260 \text{ g/l}} = 0,45 \text{ l}$$

- Rückführungsmenge:

gemessen wurden: 400 l nach 1140 Warenträgern = 0,35 l/WT

- Chromsäureverbrauch durch Schichteinbau:

entsprechend dem Faraday'schen Gesetz kann man berechnen (mit einer Stromausbeute von 25 % (= 0,25), einem angelegten Strom von 1000 A pro WT, einer Beschichtungsdauer von 4,5 min (= 270 s) pro WT, der Molmasse von Chromsäure von 100 g/mol, einem Ladungsübergang von 6 Elektronen pro Chromsäure, der Faraday-Konstanten mit 96485 As/mol):

$$\frac{0,25 \cdot 1000 \text{ A} \cdot 270 \text{ s/WT} \cdot 100 \text{ g/mol}}{6 \cdot 96485 \text{ As/mol}} = 12 \text{ g/WT}$$

- Chromsäureverbrauch durch Ausschleppung:

Chrommenge die ausgeschleppt wird abzüglich der Chrommenge, die wieder zurückgeführt wird:

$$0,45 \text{ l/WT} \cdot 260 \text{ g/l} - 0,35 \text{ l/WT} \cdot 90 \text{ g/l} = 85 \text{ g/WT}$$

Summe des Chromsäureverbrauches: $12 \text{ g/WT} + 85 \text{ g/WT} = 97 \text{ g/WT}$

- SurTec 871 II durch Ausschleppung:
Additivmenge die ausgeschleppt wird abzüglich der Additivmenge, die wieder zurückgeführt wird:

$$0,5 \text{ l/WT} \cdot 25 \text{ ml/l} - 0,35 \text{ l/WT} \cdot 9 \text{ ml/l} = 9 \text{ ml/WT}$$

- Verbrauch pro kg Chromsäure:
Wenn für 97 g CrO_3 9 ml Additiv verbraucht werden, so benötigt man für 1 kg:
 $1 \text{ kg} \cdot 9/97 = \mathbf{92,8 \text{ ml SurTec 871 II}}$

Anhand der genauen Verschleppungsberechnung sieht man, daß die angenommene Additivmenge von 32 ml pro kg Chromsäure viel zu wenig war, so daß aufgrund dieser Fehlannahme ein ständiger Mangel an *SurTec 871 II* im Chrombad vorlag, der immer nur notdürftig durch Sonderzugaben kompensiert worden war.

4 Beispiel 2: Verschleppung in einer Verzinkungsanlage

In einer Verzinkungs-Gestellanlage mit 2800 l Badvolumen kam es immer wieder zu Problemen nach dem Neuansatz der verwendeten Schwarzchromatierung *SurTec 693*. Das alte Chromatierungsbad (ca. 12 Wochen alt) war vom hineingelösten Zinkgehalt (ca. 21 g/l) gut abgepuffert und mit entsprechend höherer Chromkonzentration optimal eingestellt. Das neu angesetzte Bad dagegen war viel aggressiver (kürzere Tauchzeiten nötig) und reagierte sensibel auf kleinere pH-Wert Schwankungen. So waren oftmals Chromatierungsfehler nach einem frischen Badansatz die Folge.

Selbst wenn, wie seit Jahren dort üblich, 350 l des alten Bades zum Neuansatz mitverwendet wurden, ergab das nur eine künstliche Badalterung von 2,5 g/l Zink, und das Bad reagierte häufig doch noch sensibel.

Um Zeitpunkt und Menge eines Teilneuansatzes zu optimieren, somit Chemiekosten zu sparen und Prozeßsicherheit zu gewinnen, sollte hier der Verlauf des Zinkanstieges im Bad beispielhaft berechnet werden. Denn durch abnehmende Aggressivität der Chromatierung, je mehr Zink bereits in Lösung ist, nimmt der Zinkgehalt nicht linear über die Standzeit zu, sondern steigt langsamer an mit zunehmendem Badalter. Die ausgeschleppte Menge an Zink dagegen steigt prozentual mit dem Zinkgehalt an, die absolute Menge an ausgeschlepptem Zink wird demnach mit steigendem Badalter größer. Um den Zinkverlauf genau berechnen zu können, ist wiederum die Bestimmung der Verschleppung notwendig.

4.1 Bestimmung der Verschleppung

In diesem Fall wurde das Beizbad gewählt zur Verschleppungsbestimmung, eine Salzsäure-Schwefelsäure Beize, die 40 g/l Chlorid enthält. Es wurden 40 Warenträger abgewartet und dabei in regelmäßigen Abständen Proben aus der anschließenden Standspüle genommen und auf Chlorid analysiert. Die Analyseergebnisse, sowie die berechneten Werte der ausgeschleppten Volumina sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

WT	Chlorid in g/l	V _{A, kum} in l	V _A in l/WT
0	0,16		
8	0,20	2,32	0,29
10	0,22	4,09	0,41
12	0,24	5,33	0,44
14	0,25	6,15	0,44
16	0,25	6,41	0,40
18	0,26	7,04	0,39
20	0,27	7,73	0,39
22	0,30	9,35	0,43
24	0,31	10,25	0,43
26	0,33	11,53	0,44
28	0,35	12,99	0,46
30	0,37	14,82	0,49
35	0,40	16,94	0,48
40	0,43	18,94	0,47
Beizbad:	40		

Tabelle: Verschleppung von Chlorid pro Warenträger (WT) und berechnetes ausgeschlepptes Volumen.

Trägt man auch hier die Chloridkonzentration gegen die Anzahl der Warenträger auf, so erhält man auch hier wieder annähernd eine Gerade.

Man sieht den gleichmäßigen Anstieg der ausgeschleppten Chloridmenge und kann anhand der Steigung der Ausgleichsgeraden die mittlere Verschleppung berechnen:

$$\frac{0,0071 \text{ g/l} \cdot 2800 \text{ l}}{40 \text{ g/l}} = 0,497 \text{ l}$$

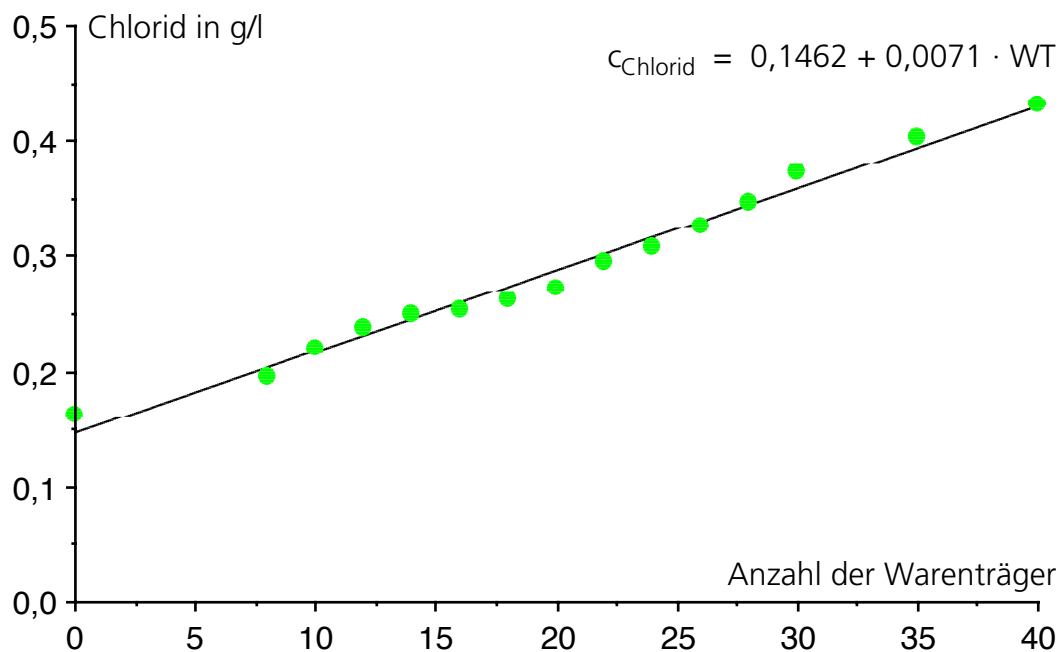


Bild: Ausgeschleppte Chloridmenge mit steigender Zahl an Warenträgern

4.2 Verbrauchsoptimierung bei der Schwarzchromatierung

Um einen minimalen Verbrauch an Schwarzchromatierung *SurTec 693* zu gewährleisten, muß man nun den Verlauf des Zinkanstiegs in der Chromatierung kennen und kann so die günstigste Zinkmenge wählen, bei der die Chromatierung optimale Ergebnisse liefert und bei der der Anstieg an Zn unter Berücksichtigung der Ausschleppung am niedrigsten ist.

Der Verlauf des Zinkanstiegs in einer frisch angesetzten Schwarzchromatierung wurde über einen Zeitraum von 50 Arbeitstagen - entsprechend 1955 Warenträgern - beobachtet:

WT	Zinkgehalt c_{Zn} in g/l
0	0,0
720	10,6
1265	15,3
1471	17,4
1584	18,6
1955	21,0

In einer Graphik aufgetragen erhält man diesmal nicht eine Gerade, sondern eine leicht gekrümmte Kurve:

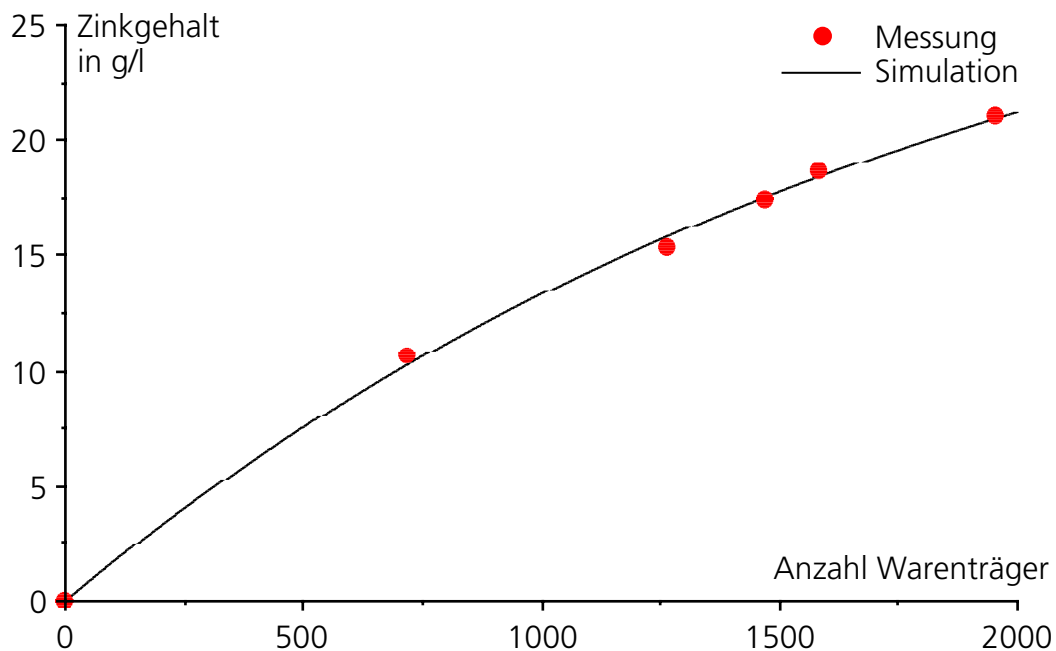
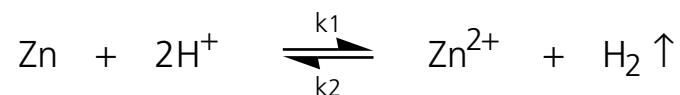


Bild: Messung des Zinkanstieges in der Chromatierung;
Simulation der unten erklärten Differentialgleichung

Die Krümmung der Kurve hat 2 Ursachen:

1) Das langsamere Auflösen von Zink bei bereits hohem Zinkgehalt in Lösung

Dies läßt sich erklären durch das chemische Gleichgewicht: Beim Chromatieren geht Zink durch Säureangriff unter Wasserstoffentwicklung in Lösung:



Mit steigendem Zinkgehalt im Bad nimmt die Rückreaktion k_2 an Geschwindigkeit zu, so daß in der Bilanz von Hin- und Rückreaktion bei höherem Zinkgehalt weniger Zink in Lösung geht als bei niedrigem Zinkgehalt.

2) Größere Verschleppung bei höheren Zinkgehalten

Durch die im vorigen Kapitel ermittelte Ausschleppung V_A von 0,497 l/WT kann bei bekanntem Badvolumen V_B die ausgeschleppte Zn-Menge berechnet werden mit:

$$\text{ausgeschleppte Zinkmenge} = \frac{V_A}{V_B} \cdot c_{Zn}$$

An dieser Formel sieht man, daß bei steigender Zinkkonzentration c_{Zn} auch der Wert der ausgeschleppten Zinkmenge steigt.

Beide Effekte tragen dazu bei, daß sich der Zinkanstieg mit zunehmendem Badalter verlangsamt. Die Reaktionskinetik und der Effekt durch die Ausschleppung auf den Zinkanstieg dc_{Zn}/dt wird durch die folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$\frac{dc_{Zn}}{dt} = k_1 - k_2 \cdot c_{Zn} - \frac{\dot{V}_A}{V_B} \cdot c_{Zn}$$

- mit:
- dc_{Zn} = Änderung der Zink-Konzentration
 - dt = Änderung der Zeit
 - k_1 = Gleichgewichtskonstante der Hinreaktion zur Zinkauflösung
 - k_2 = Gleichgewichtskonstante der Rückreaktion zur Zinkauflösung
 - c_{Zn} = Zinkkonzentration in der Chromatierung
 - V_A = Ausschleppung pro Zeiteinheit
 - V_B = Badvolumen

Durch Kurvenanpassung der Differentialgleichung an die gemessenen Werte ergeben sich für die Gleichgewichtskonstanten folgende Zahlenwerte:

$$k_1 = 0,0171 \text{ g/l} \cdot \text{WT}$$

$$k_2 = 0,000344 \text{ /WT}$$

Anhand der Steigungen in jedem Punkt sieht man, wie stark der Zinkgehalt pro Warenträger ansteigt. Für 2 Punkte ist die Steigung beispielhaft mit Hilfe der Differentialgleichung berechnet worden.

Bei 2,5 g/l Zink ergibt sich die Steigung (dc/dt) zu:

$$\frac{dc}{dt} = 0,0171 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{WT}} - 0,000344 \frac{1}{\text{WT}} \cdot 2,5 \frac{\text{g}}{\text{l}} - \frac{0,497 \frac{\text{l}}{\text{WT}}}{2800 \text{l}} \cdot 2,5 \frac{\text{g}}{\text{l}} = 0,0158 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{WT}}$$

und bei 20 g/l Zink:

$$\frac{dc}{dt} = 0,0171 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{WT}} - 0,000344 \frac{1}{\text{WT}} \cdot 20 \frac{\text{g}}{\text{l}} - \frac{0,497 \frac{\text{l}}{\text{WT}}}{2800 \text{l}} \cdot 20 \frac{\text{g}}{\text{l}} = 0,00667 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{WT}}$$

Bildet man den Quotienten aus beiden Steigungen, so sieht man, daß der Zinkgehalt bei 2,5 g/l Zn-Anfangskonzentration 2,4fach schneller steigt als bei 20 g/l. Das heißt, ein stark verjüngtes Bad altert um den Faktor 2,4 schneller als ein älteres Bad.

Selbst wenn man statt 2,5 g/l Zn-Anfangsgehalt nur die mittlere Badalterung betrachtet, indem man den Gesamtanstieg an Zink (21 g/l, siehe Tabelle) durch die Gesamtzahl der beobachteten Warenträger (1955 WT, siehe Tabelle) teilt:

$$\frac{21 \text{ g/l}}{1955 \text{ WT}} = 0,0107 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{WT}}$$

so ist das immer noch um den Faktor: $0,0107/0,00667 = 1,6$ schneller als in einem eingestellten Fließgleichgewicht bei 20 g/l.

Das bedeutet dann entsprechend auch einen Einspareffekt von ca. 40 % beim Chemieverbrauch durch Neuansätze.

Die praktische Umsetzung in einer Anlage kann auf 2 Arten geschehen:

1. Kleinere aber häufige Teilneuansätze:

Wöchentliche Verjüngung des Chromatierbades von 21 g/l auf 18 g/l mit entsprechender Neuansatzmenge (bei 2800 l Badvolumen wären das wöchentlich 400 l Neuansatz).

2. Kontinuierliche Zudosierung (perfekte Methode):

Schwacher Frischwasserdurchfluß und entsprechender Abfluß von $0,00667 \cdot 2800/20 = 0,93 \text{ l/WT}$ sowie taktabhängige Zudosierung von *SurTec 693 A//*, *693 II* und Essigsäure.

4.3 Berechnung des Zinkabtrages

Ein weiterer Vorteil der Fahrweise bei konstant höherem Zinkgehalt liegt in der geringeren Aggressivität dieser Badlösungen. Über die Differentialgleichungen kann man den jeweiligen Zn-Abtrag bei frischen Bädern (0 g/l Zink) und bei älteren Bädern (20 g/l Zink) berechnen. Die Abzüge für die Ausschleppung darf man in diesem Fall nicht mitrechnen, da die Zinkmenge, die ausgeschleppt wird, vorher ja auch abgetragen wurde.

1) Zinkabtrag bei 0 g/l Zn-Anfangsgehalt:

$$\frac{dc}{dt} = 0,0171 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{WT}} - 0,000344 \frac{1}{\text{WT}} \cdot 0 \frac{\text{g}}{\text{l}} = 0,0171 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{WT}}$$

Multipliziert man diesen Wert mit dem Badvolumen von 2800 l, so kommt man auf einen Betrag von 47,88 g Zinkabtrag pro Warenträger.

Rechnet man diesen Wert um mit Hilfe der Dichte von Zink (7,14 g/cm³) und der Warenfläche pro Warenträger von durchschnittlich 5 m² (= 50.000 cm²), so erhält man den Zinkabtrag in Mikrometer:

$$\frac{47,88 \text{ g/WT}}{7,14 \text{ g/cm}^3 \cdot 50000 \text{ cm}^2} = 0,000134 \text{ cm} = 1,34 \mu\text{m}$$

2) Zinkabtrag bei 20 g/l Zn-Anfangsgehalt:

$$\frac{dc}{dt} = 0,0171 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{WT}} - 0,000344 \frac{1}{\text{WT}} \cdot 20 \frac{\text{g}}{\text{l}} = 0,01022 \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{WT}}$$

Multipliziert mit dem Badvolumen von 2800 l, kommt man hier auf einen Betrag von 28,56 g Zinkabtrag pro Warenträger.

Umrechnung über die Dichte und die Fläche pro Warenträger bekommt man auch hier den Abtrag in Mikrometer:

$$\frac{28,56 \text{ g/WT}}{7,14 \text{ g/cm}^3 \cdot 50000 \text{ cm}^2} = 0,00008 \text{ cm} = 0,8 \mu\text{m}$$

Das bedeutet, daß die Zinkschicht bei der Schwarzchromatierung mit 20 g/l Zink eine höhere Schichtdicke und damit einen besseren Korrosionsschutz behält, was sich insbesondere im niedrigen Stromdichtebereich vorteilhaft auswirkt.

5. Zusammenfassung

Der oft unbekannte Wert der Verschleppung, der in manchen Anlagen bis zu 90 % des Chemikalienverbrauches ausmacht, kann entscheidend die Qualität der Ware beeinflussen.

Wie dieser Technische Brief zeigt, ist die Bestimmung der Verschleppung sehr einfach, hier noch einmal die wichtigsten Punkte in Zusammenfassung:

- ein Bad mit leicht analysierbaren Bestandteilen in hoher Konzentration wählen
- das Spülbad hinter dem gewählten Bad neu ansetzen und als Standspüle einrichten
- das Spülbad hinter dem gewählten Bad exakt vermessen und der Badpegel ermitteln
- das Bad und sein Spülbad gut durchmischen und je eine Badprobe nehmen
- 10-50 Warenträger mit breitem Teilespektrum durchfahren
- in regelmäßigen Abständen Badproben nehmen und analysieren.

Mit den so gemessenen Werten kann das bis zu einem bestimmten Zeitpunkt ausgeschleppte Volumen berechnet werden.

Mit diesem "Grundwissen" der Verschleppungsmenge können weitere Berechnungen wie Additivverbrauch, Optimierung von Badansatzmengen oder Abtragswerte durchgeführt werden und helfen somit dem Endziel näher zu kommen: Konstante gute Qualität der Ware.