

Moderne behandelingsmethodes van krachtige Chelaten in de oppervlakte behandeling

Door Dr.-Ing Martin Sörensen en Jürgen Weckenmann, a.c.k. aqua concept GmbH, Wikingenstrasse 9A, D-76189 Karlsruhe Trans Inst Met Fin, 2003, 81(4), B79, Vertaling: Dorine Van Daele

1 Inleiding

In de oppervlakte behandeling hebben krachtige chelaten een lange traditie.

De meest markante electro-chemische eigenschappen van chemicaliën zoals EDTA, NTA, Cyaniden, Polyamines etc... hebben deze producten in de oppervlakte behandeling onmisbaar gemaakt, tijdens de productie van kunststoffen en metalen. Enkele van deze componenten kunnen echter grote problemen veroorzaken in de afvalwaterbehandeling. De limieten die worden opgelegd door de overheid kunnen zeer moeilijk gehaald worden of soms zelfs niet altijd.

De meest klassieke methode voor het behandelen van afvalwater, die bijvoorbeeld Polyamines bevat, is niet altijd toereikend, dus een andere nieuwe ontwikkelde techniek is nodig, zoals Ultraviolet, zoals hieronder beschreven.

Een vergelijking tussen traditionele en moderne techniek voor het behandelen van verschillende chelaterende processen is te zien in tabel 1.

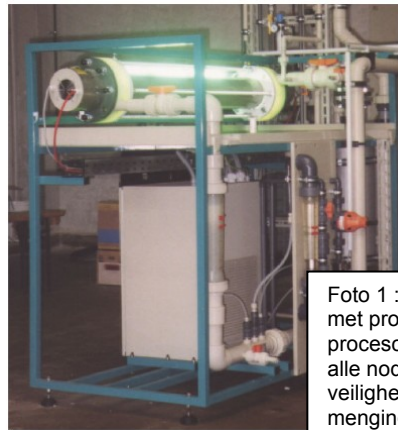
Door de steeds strengere eisen in oppervlaktebehandeling, wordt er meer en meer chelaten op basis van Polyamines geïntroduceerd. Chelaten als EDTA die vroeger vervangen werden, vinden weer hun weg in de oppervlakte behandeling

In dit overzicht worden de moeilijkheden besproken die voorkomen in een traditionele behandeling t.o.v. het succes van het nieuwe a.c.k. UV-proces, met voorbeelden onder de vorm van case studies, van de behandeling van afvalwater met complexe componenten in bestaande installaties. Alleen Duitse referentie bedrijven worden in deze paper behandeld, omdat er gedurende een heel lange periode, in deze markt, een terughoudendheid bestond voor het gebruik van het Ultraviolet proces.

Wanneer a.c.k. aqua concept GmbH startte, 5 (nu reeds 10 in 2007) jaar geleden, hadden de pioniers er geen enkel idee van hoe de Duitse markt door onervaren UV leveranciers was beschadigd. Bijna alle door a.c.k. benaderde bedrijven hadden zelf een slechte ervaring met UV of ze hadden het gehoord van collega's. Hierdoor moest a.c.k. concurreren op de Duitse markt door succesvol te zijn in het buitenland.

Tabel1: Typische combinaties van dergelijke componenten. Chemische composities van krachtige chelaterende elektrolyten en hun behandelingsprocessen.

Proces	Chelaten	Klassieke behandeling	Nieuwe methode
Stroomloos Vernikkelen	Organische carbonaten, Ammonia	Enkel spoelwater	Spoelwater en concentraten met Enviolet®
Stroomloos verkoperen A	Organische carbonaten (tartraat en citraat)	Enkel spoelwater	Spoelwater en concentraten met Enviolet®
stroomloos verkoperen B	Polyaminocarboxylaten (EDTA, NTA, etc..)	Moeilijk voor spoelwater	Spoelwater en concentraten met Enviolet®
Zink-Nikkel	Polyamines (EDTA, cyanide en andere complexen)	Moeilijk voor spoelwater	Spoelwater en halfconcentraten met Cyanomat® P
Cyanide	Cyanide	Goed tot bevredigend	Spoelwater en concentraten met Cyanomat®



Enviolet®
– UV –
Reactors

Foto 1 : Enviolet® 12 UV-reactor met proces technologie voor optimale procescondities : In dit toestel zijn alle nodige procescontroles, veiligheids, alsook dosering en menging van de chemicaliën voorzien. De reactor controllers zijn onder de reactors geplaatst en zorgen voor optimale prestaties van het gepatenteerd proces.

Tabel 2: Overzicht van de case studies en het geproduceerde afvalwater

Gebruikers	Waterbron	behandelingsmethode
Multilayer Technologies PCB producent	stroomloos verkoperen Spoelwater en concentraat	Batch
Seidel Metaalveredeling (Kunstof- en metaalafwerking)	Cyanide baden en afvalwater Stroomloos Vernikkelen	Opééenvolgend
Thoma Metaalveredeling (metaal afwerking)	Stroomloos Vernikkelen Zink/Nikkel	beurtelings

Alleen na het installeren van vele units, bij gerenommeerde bedrijven in de buurlanden, die tegemoet kwamen aan de behoeftes van de klant werd a.c.k. serieus genomen in hun eigen land. Ondertussen is a.c.k een gerespecteerde partner geworden voor bedrijven met chemische complexe problemen en installatiebouwers, maar ook voor veel leveranciers van technische onderdelen voor de oppervlaktebehandelingsindustrie.

In het volgende deel worden verschillende verwijderingmethodes voor chelaten vergeleken en geëvalueerd. In het gedeelte case studies wordt de volledig automatische afvalwaterbehandeling van de referentiebedrijven uit tabel 2 beschreven (Multek Europe, Seidel Metallveredeling en Thoma Metallveredeling).

Behandelingsmethodes

Conventionele methode bij stroomloos vernikkelen

Met de klassieke kalkmelk behandeling kan een grote hoeveelheid aan Nikkel en fosfieten verwijderd worden naargelang de hoeveelheid aanwezige chelaten, maar een aanzienlijke concentratie aan Ni blijft nog steeds in oplossing, omdat ze aan de complexen (chelaten) gebonden zijn en niet kunnen neerslaan. In het filtraat blijft er dus een groot deel aan Ni en chelaten achter.

Hypofosfiet vormt geen moeilijk oplosbaar calciumzout zoals Fosfaat en kan dus ook niet met kalkmelk worden verwijderd.

Vele testen werden gedaan om Hypofosfiet en Fosfiet om te zetten tot Fosfaat. Daarvoor werd een overdosis Calciumhypochloriet alsook Permanganaat geprobeerd.

Calciumhypochloriet vormt ongewenste AOX verbindingen en men krijgt een sterke verhoging van zouten, die de bezinking bemoeilijken en het slibgehalte aanzienlijk verhogen.

Permanganaat veroorzaakt nog grotere hoeveelheden slib.

Vaak worden, in de praktijk, de spoelwaters en de baden opgehaald door gespecialiseerde bedrijven in afvalbehandeling.

EDTA recovery

Het herwinnen van EDTA wordt door de wetgever verkozen, alhoewel het in praktijk niet haalbaar is:

De kwaliteitseisen van de baden maken terugwinnen van EDTA veel te duur en ingewikkeld, waardoor deze technologie geen significant voordeel heeft. Wat normaal gebeurd is dat het neergeslagen EDTA gewoon verbrand wordt. Verdere nadelen zijn de hoge emissies van de behandeling en de veiligheidsvereisten die moeten genomen worden voor de operatoren, die betrokken zijn in deze procedure.

Sulfide bezinking

Een frequent toegepaste methode is, het neerslaan van de metalen met sulfidische chelaat brekers. Het nadeel van deze simpele procedure is gekend: de chelaten blijven grotendeels intact. Het afvalwater moet strikt gescheiden worden gehouden om het probleem deftig onder controle te houden. Verdere nadelen zijn het lage en sterk variërende percentage aan slaagkansen om de gewenste limieten te halen, de filtratiecondities (meer bepaald de vorming van colloïden, bij koper en Nikkel, beletten de totale scheiding bij filtratie) en de hoge werkingskosten. Additioneel, vermindert de sulfidische bezinking de levensduur van de nabehandeling, nl. de selectieve ionuitwisseling, omdat de zware metalen zich onomkeerbaar vastzetten op het ionuitwisselingshars.

Elektrolyse van “stroomloos koper” bad

Tot nog toe, worden in sommige toepassingen elektrolytische methodes gebruikt. Elektrolyse slaat het koper in oplossing metallisch neer. De chelaten blijven in oplossing of worden door de elektrolyse omgevormd in andere chelaten. EDTA verdwijnt voor het overgrote deel, maar wanneer we gedetailleerde analyses gaan doen, worden ze teruggevonden onder de vorm van homologen van EDTA: bvb.: EDtriA, EDDA-N,N, EDMA, alsook IMDA onder invloed van de elektrolyse. Daarom is het scheiden van de afvalstroom voorafgaand op de behandeling nodig om aan de lozingsparameters te kunnen voldoen. Omdat niet alle chelaten vernietigd zijn, zal dit leiden tot grote problemen in de effluent behandeling, door bvb remobilisatie van de zware metalen uit het slib¹. Daarbij komen nog de hoge energie behoeftes en de lange behandelingstijden, die het proces niet echt populair maken. Verschillende elektrolyse systemen hebben maanden nodig vooraleer de klant het met een zekere geloofwaardigheid kan gebruiken.

Tabel III. Inhoud van het stroomloos CuEDTA bad en concentraties bij Multek na behandeling met het a.c.k. UV-proces.

	concentratie in het bad	Concentratie na alkalische bezinking
Koper	5,000 – 6,000 mg /dm ³	0.2 – 0.5 mg /dm ³
EDTA	25,000 – 35,000 mg /dm ³	< 10 µg /dm ³
Formaldehyde	6,000 mg /dm ³	n.n.
COD	43,000 – 60,000 mg /dm ³	ca. 1,000 mg /dm ³

Tabel IV. afvalwater samenstelling bij Seidel.

Totaal batch volume: 2 x 6 m ³	Volume van de batch /m ³	Chelaten in het afvalwater	chelaat Concentraties
Regeneraten	4	Cyanide	500 – 800 mg /dm ³
Cyanidisch afvalwater	3	Cyanide	ca. 1,000 mg /dm ³
Stripper	0.1	Cyanide	10,000 mg /dm ³
Stroomloos vernikkelen	2	Carboxylaten	ca. 2,000 mg /dm ³



Foto 1: de behandelingsunit voor detoxificatie van Cu-EDTA bij Multek, compleet geleverd en geïnstalleerd door a.c.k.



Foto 2: Cyanomat® voor de behandeling van complexe afvalwaters bij Seidel. Enviolet® -UV-oxidatie reactoren staan Voorin, alle andere componenten (opslag tanks, reactietank, energie Recuperatie, doseerstations, controlekast etc.) staan achterin

Behandeling van cyanidehoudend proceswater

Het traditionele proces, tot nog toe, is met Hypochloriet. Deze methode is in de praktijk voor wat betreft de resultaten voor metalen aanvaardbaar, maar de AOX-waardes o.a. liggen veel hoger dan de wettelijke normen na behandeling. Als het afvalwater metalen bevat als Nikkel of Zilver dan vormen ze gewoonlijk heel wat problemen. Deze behandeling heeft daarbovenop nog een nadeel, namelijk de vorming van zeer toxische chlooramines. Deze ontstaan door de overmaat Hypochloriet en de in het proces gevormde ammonia. Chlooramines reduceren de prestatie van de nageschakelde biologische behandeling.

Afvalwater behandeling met Enviolet® UV-oxidatie of Cyanomat®

Tijdens de UV-oxidatie worden de organische chelaten en cyanides afgebroken. De anorganische fosforverbindingen (hypofosfiet en fosfiet) oxideren met vorming van fosfaat. Dit proces kan gebruikt worden voor alle sterke chelatoren wanneer het naar behoren wordt gebruikt. De Cyanide behandeling werd al besproken ergens anders en wordt hier niet meer herhaald⁴

De elektrolyten die chelaten (bvb. EDTA, tartraat, citraat, etc.) bevatten of Zn-Ni elektrolyten worden in het UV-oxidatie proces geoxideerd onder standaard reactiecondities tot koolstofdioxide (CO₂). Dit proces kan vergeleken worden met een koude verbranding in de waterige fase.

De metalen en solventen in het afvalwater blijven tijdens de UV-oxidatie. Na de behandeling kunnen de metalen neergeslagen worden via een traditionele alkalische flocculatie, terwijl bij stroomloos vernikkelen kalkmelk wordt gebruikt om de Ni en de fosfaten neer te slaan. Dit is nu mogelijk door de eliminatie van de chelaten en omdat er geen sterk gecomplexeerde metalen meer in het water aanwezig zijn en omdat alle fosfor geoxideerd is tot fosfaat.

Dit proces is ook toepasselijk voor de verwijdering van andere chelaten; het is vlug, betrouwbaar en kosten efficiënt^{2,4,5}, zoals beschreven in het hier opvolgende voorbeeld van EDTA.

De totale afbraak van EDTA werd aangetoond door HPLC-analyses, de RP C18 reverse-phase met DA-detector².

In dit geval waren goed gedefinieerde pieken te zien op de spectraal analyses van een sterk verdund (1:2000) oud plateerbath. Na 2 h behandelen met UV-oxidatie, werden er in een verdund staal (1:100) duidelijk pieken waargenomen van verschillende hoogmoleculaire gevormde bijproducten. Analyses na 4h behandelen toonde aan dat niet alleen EDTA maar ook alle hoogmoleculaire bijproducten waren afgebroken.

De basis behandelingsinstallatie bestaat uit een batchtank, de Enviolet®-UV reactor en de doseerstations voor chemicaliën en een bijkomende processtap. De installatie wordt volledig

automatisch gecontroleerd, omdat dit de enige manier is om het verloop van de procesparameters in 10 stappen te beëindigen. Op deze wijze heeft a.c.k. reeds herhaalde malen aangetoond dat een combinatie van "UV high performance" reactoren en een intelligent ontwikkeld proces en procescontrole, herhaaldelijk getest in de R&D afdeling van a.c.k., geleid heeft tot een succesvol resultaat.

Met de huidige technische processen, geloven we niet alleen dat dit een werkbare technologie is, maar ook kunnen we aan onze klanten een technologie leveren die reeds wettelijk erkend is.

Zo kunnen we, met de hulp van UV-oxidatie, ook veel lagere COD-waardes halen en is het neerslaan van de losse metaal ionen veel simpeler.

De mechanische scheiding volgt achteraf door filtratie van het precipitaat. Het filtreren gaat zeer vlug en gemakkelijk omdat het slib zeer compact is, door de lagere zoutgehaltes, die geassocieerd zijn met het UV-oxidatieproces. Hoger slibdichtheid gaat gepaard met lagere stortvolumes.

Nog een voordeel van het Enviolet® -proces is dat oude baden (concentraten) ook kunnen behandeld worden, dit betekend een korte "return on investment" voor de klant. Want er kan veel geld gewonnen worden door deze gecombineerde behandeling, daar er geen afval meer moet worden opgehaald.

Vooraf tijdens de behandeling van de concentraten, moeten de UV-reactoren aan uitzonderlijke prestatie eisen voldoen. Deze eisen zijn optimaal aanwezig in de Enviolet® series:

- De schurende rotationele stroom, beschermt de UV-module tegen vuil worden (bestaande uit kwartsglas bescherming en UV lamp)
- De geïnduceerde hoge turbulentie garandeert een zeer goede materiaal transfer en een optimaal behandelingsproces, zelfs in zeer vuil en troebel medium.
- Door de hoge kwaliteit van de gekozen onderdelen, kunnen zeer zure en chloriderijke vloeistoffen op hoge temperaturen, zonder corrosievorming behandeld worden.

De UV-oxidatie behandeling, bestaat erin dat het water batch gewijs over het Enviolet®-systeem wordt geleid, daardoor worden er door het UV-licht een aantal reacties opgestart:

- De chelaten absorberen het UV-licht, wat de chemische reacties induceert, die de chelaten afbreekt (via fotolyse)
- De toegevoegde peroxide, absorbeert ook het UV-licht, met vorming van zeer oxiderende radicalen.

Deze radicalen zijn zo reactief, dat onder de heersende temperatuur (thermische processen) reacties plaatsvinden, die resulteren in de volledige afbraak van het organisch materiaal, tot koolstofoxides. Verder reageren de radicalen met Hypofosfiet, alsook Fosfiet tot vorming van Fosfaat. Door het toevoegen van katalysatoren, kan de reactie nog aanzienlijk versneld worden.

Voor baden die additioneel, naast chelaten, nog het ammonium ion (NH_4^+) bevatten, volgt er na oxidatie van de organische componenten een reductie van de ammoniumverbindingen. Het vereiste proces vult het UV-proces aan maar verhoogd de behandelingskosten niet, als het geïntegreerd is in het volledige proces.

Tabel V. Effluent stromen en belangrijke chemische componenten bij Thoma Metallveredeling

Totaal volume Van de batch: 12 m ³	Propoerties in batch in m ³	Chelaten in effluent	Concentratie chelaten /mg /dm ³
Stroomloos vernikkelen	4– 5	Carboxylaten, Gluconaten	1,000 – 4,000
Zink beitsen	2	Aromatic Carboxylaten	1,000 – 2,000
Zuur beitsen (HNO ₃)	2	Ammonium, Carboxylaten	max. 500
Ammoniumbifluoride	2	Ammonium	2,000 – 3,000
Zink – Nikkel	9	Aminocarboxylaten, Cyanides	Approx. 8,000



Foto 4: Enviolet® installatie bij Thoma voor de behandeling van afvalwater afkomstig van stroomloos vernikkelen en Zink-Nikkel, zoals in tabel V beschreven. De behandeling vindt plaats in een 12 m³ batch. Door een volledig automatische sequentiële behandeling worden alle chelaten afgebroken. Niet te zien op de foto is de elektriciteitskast en de doseerstations. De installatie kan gemakkelijk uitgebreid worden tot het drievoud/dag, zonder meer plaats inname.

Analyse van een referentievoorbeeld.

Alle besproken bedrijven, bereiken de gewenste eindresultaten, onder de afgesproken limieten voor metalen en fosfaten, AOX en chelaten. Zo zijn alle relevante en belangrijke limieten bereikt.

Multilayer Technology GmbH&Co. (Böblingen)³

Multek Europe in Böblingen is een dochtermaatschappij van Flextronic International Ltd., fabrikant van zeer kwalitatieve PCB's (Multi-layer Printed Circuit Boards). Met 13 productiesites in vier continenten is Multek vertegenwoordigd in alle belangrijke mondiale markten. De böblingen site is gespecialiseerd in de productie van complexe Multi-layer PCB's. Omdat er hogere productie eisen werden gesteld, was er een nieuwe lijn nodig voor stroomloos te verkoperen en de beslissing viel op EDTA als elektrolyt.

Omdat recuperatie van EDTA beschouwd werd als te intensief en te duur, ook een nog niet bewezen methode, werd er gezocht naar een alternatief. Van Elektrolyse kon geen sprake zijn, omdat bedrijven gelieerd met Multek negatief hadden geadviseerd, nadat ze elektrolyse hadden getest. Multek was in dit stadium op de hoogte van het feit dat a.c.k. een proces aanbood die zeer succesvol was in het Verre Oosten en andere delen van Europa. Nadat ze referenties van Metaal-EDTA-electrolyten hadden nagegaan in verschillende toepassingen, werd er een meer diepgaand onderzoek gestart.

a.c.k. toonde de voordelen van de technologie aan en overtuigde de leverancier van het chemisch koper (Shipley) en ook Multek met resultaten van gelijksoortige toepassingen. Op dit moment kwam het uit dat Shipley dit proces reeds toepaste in een Zwitserse productie site.

In de testperiode bewees Multek dat er geen EDTA de fabriek verliet. Verder is het nooit meer voorgekomen, in geen enkele behandeling sinds de oplevering van de installatie, dat de metaalconcentraties boven hun limiet waren. Tabel III toont de gemiddelde waarden, die Multek gemeten heeft tijdens de testperiode.

Bij Multek worden er batches behandeld van 8,5 m³. De opgeslagen concentraten (27 m³) werden samen met het productie afvalwater behandeld en waren volledig verwerkt binnen de 2 weken.

Otto Seidel GmbH (Karlsruhe)⁴

Seidel is een leidend bedrijf in oppervlakte behandeling van ABS-kunststof en metalen zoals messing, ijzer/staal, RVS, gesinterd metaal, koper, zink en ook Aluminium. Deze basismaterialen worden verder

verwerkt en bedekt met glans Nikkel, "Duplex" Nikkel, "Satin" Nikkel, stroomloos Nikkel, glans Chrom, Zwart Chrom, goud en zink.

In het moderniseringsproces van de afvalwaterbehandeling, werd er besloten om een effectieve oplossing te installeren voor alle probleemstromen. In dit geval cyanide en ook organische chelaten. Het doel was om zowel cyanide en de metalen onder de lozingsnorm te brengen. Daarnaast moesten AOX en fosfaten na behandeling ook onder de norm zijn.

De behandeling wordt in opéénvolgende batches uitgevoerd, om plaats en tijdsredenen. 2 batchtanks, in serie verbonden, behandelen eerst de cyanide en dan de organische complexvormers. Het proces effluent wordt opgeslagen in 4 gestapelde containers, vanwaar uit de procescontroller het relevant water kiest, combineert met het specifieke behandlingsproces voor dit water, om het vervolgens volledig automatisch te behandelen. Voor de behandeling wordt er, uit milieu oogpunt, afvalchemicaliën gebruikt (bvb. Afvalzuur). Indien er in die afvalchemicaliën ook organische complexvormers zitten worden die in het UV-proces mee afgebroken. Dit vermindert mede ook de verwijderingskosten van dit afval voor het bedrijf. Na de UV-behandeling is een simpele bezinking genoeg om de lozingslimieten te halen.

De installatie is hier bijkomend nog voorzien van een energie recuperatie. De warmte die vrijkomt tijdens de oxidatie wordt gebruikt voor andere doeleinden.

Daarnaast worden de spoelwaters gerecycleerd en gedesinfecteerd met een ander UV proces en een zeer kleine hoeveelheid chemicaliën. Bacteriën leiden zeer dikwijls tot een slechte kwaliteit van de oppervlaktebehandeling en operationele problemen. Deze problemen zijn dus ook opgelost tot tevredenheid van de klant, Seidel.

Thoma Metallveredelung GmbH (Heimertingen)⁵

Thoma Metallveredelung is een traditionele en gerespecteerd bedrijf in de galvano en oppervlaktebehandeling van metalen. Het is gesticht in 1924 door Theodore Thoma en het is nog steeds een familiebedrijf, die ongeveer 200 mensen in dienst heeft.

De continue verbetering van de oppervlaktebehandeling en daaropvolgend de integratie van de "Best beschikbare technologie" waren een stap vooruit naar "Clean Technologies". Een concept, dat optimale afwerkingprocedures, goed getraind personeel en milieu overwegingen, allemaal integreert als onderdelen, in een verbeterd proces.

Tijdens de uitbreiding van de galvano productie, moesten de behandeling van stroomloos vernikkelen ook verbeterd worden, tot een modern en betrouwbare standaard. Het proces moest ook in staat zijn om het afvalwater van de nieuwe zink-Nikkellijn te behandelen.

In het begin van de geplande expansie van de afvalwaterbehandeling, had de leverancier van de proceschemicaliën voor het stroomloos vernikkelen, a.c.k. aangeraden, die hadden reeds voor hun en andere klanten gelijkaardige oplossingen geboden voor dergelijke projecten.

De proceseisen van Thoma werden onderzocht en opgesteld in het laboratorium van a.c.k., er werd akkoord gegaan met de design en de installatie werd gebouwd.

In de eerste maanden na installatie bij Thoma werd het uitsluitend gebruikt voor het behandelen van Zink-Nikkel effluënten (1:3 concentraten. De resultaten behaald voor het Zn-Ni-proces waren zo effectief dat de leverancier van de proceschemicaliën, die de UV-behandeling voor deze afvalstroom had afgeschreven, tezeldertijd verrast en onder de indruk was!!

Besluit

De geavanceerde UV-technologie van a.c.k. aqua concept, heeft bewezen dat het een krachtig instrument is voor de verwijdering van gecomplexeerde concentraten en afvalwaters in de oppervlaktebehandelingssector, die leidt tot een eenvoudige, veilige en kosteffectieve oplossing van de goedgekende problemen die chelaterende afvalwaters met zich meebrengen.

Referenties

1. F. H. Frimmel, G. Gräbe and D. Schmitt, ATV-DVWK-Schriftenreihe 22, Tagungsband Wasser Berlin, Teil1, ISBN 3-933707-65-X. (2000).
2. M. Sörensen and J. Weckenmann, *Galvanotechnik*, 1998 **89**(9) [Bath conditioning]
3. M. Sörensen and J. Weckenmann, *Galvanotechnik*, 2002 **93**(8) [CuEDTA]
4. M. Sörensen and J. Weckenmann, *Galvanotechnik*, 2001 **92**(10) [Cyanomat]
5. M. Sörensen and J. Weckenmann, *Galvanotechnik*, 2002 **93**(4) [electroless nickel]

