

Physikalisch-chemische Abläufe bei der wässrigen Metallvorbehandlung

Abstract

The task of the pre-treatment is to prepare the metal surface in such a way that the adherence of the subsequent coating is guaranteed. For this purpose, machining oils, greases, corrosion products, etc., which are bound to the surface by adhesive and cohesive forces, must be removed from the surface. In order to obtain a perfectly cleaned surface, it is necessary to overcome these. A fully water-wettable surface is the prerequisite for optimal adherence and optically flawless coatings. The composition of cleaning agents and the mode of action of the ingredients have a decisive influence on the cleaning result.

The pre-treatment includes several alkaline cleaning stages, acid pickling and alkaline passivation solutions. Rinsing processes are built in between the alkaline and acidic pre-treatment stages to prevent the active baths from being neutralized.

Die Aufgabe der Vorbehandlung besteht darin, die Metalloberfläche so zu präparieren, dass die Haftung der nachfolgenden Beschichtung gewährleistet ist. Für diesen Zweck müssen Bearbeitungsöle, Fette, Korrosionsprodukte etc. von der Oberfläche entfernt werden, die durch Adhäsions- und Kohäsionskräfte an der Oberfläche gebunden sind. Um eine einwandfrei gereinigte Oberfläche zu erhalten gilt es, diese zu überwinden. Eine vollständig wasserbenetzbare Oberfläche stellt die Voraussetzung für die optimale Haftung sowie für optische einwandfreie Beschichtungen dar. Die Zusammensetzung von Reinigern und die Wirkungsweise der Inhaltsstoffe haben einen entscheidenden Einfluss auf das Reinigungsergebnis.

Die Vorbehandlung enthält mehrere alkalische Reinigungsstufen, saure Beizen und alkalische Passivierungslösungen. Zwischen alkalischen und sauren Vorbehandlungsstufen sind Spülprozesse eingebaut, um eine Neutralisation

Von

Dr. Reiner Dickbreder, KIESOW OBERFLÄCHEN-CHEMIE GmbH & Co. KG, Detmold

(Vortrag auf der Emailtagung des DEV 2021 in Bad Sassendorf; die Bildrechte liegen beim Autor)

der Aktivbäder zu verhindern. Vor einer Beschreibung der einzelnen Positionen soll auf folgende Punkte eingegangen werden.

- 1) Aufbau von Reinigern
- 2) Wirkungsweise von Reinigerinhaltsstoffen
- 3) Verfahrensablauf vor dem Emailieren
 - I) Alkalische Entfettung
 - a) Art der Verschmutzung
 - b) Anlagentechnik
 - c) Wasserqualität
 - d) Anforderungen an die gereinigte Oberfläche
 - e) Material und Geometrie der Werkstücke
 - f) Anforderungen des Anwenders
 - II) Saure Beize
 - III) Vernickelung
 - IV) Passivierung
- 4) Prüfung des Reinigungsergebnisses
- 5) Störungen in Entfettungsbädern
- 6) Analytik und Badüberwachung
- 7) Badpflege
- 8) Entsorgung

Aufbau von Reinigern

1. Stark alkalische Reiniger – pH-Wert 11 - 14 – sind pulverförmig oder zum Teil auch flüssig. Sie enthalten Hydroxide, Phosphate, Silikate, Komplexbildner und Tenside. Sie werden zur Reinigung von Stahl im Tauch- und Spritzverfahren eingesetzt. Sie dienen zur Entfettung und alkalischen Entzunderung von Oberflächen. Stark alkalische Reiniger werden bei Temperaturen von 50 - 90 °C eingesetzt - insbesondere bei der alkalischen Entzunderung oder bei Entphosphatierungen, z.B. nach Ziehprozessen sind hohe Reaktionstemperaturen erforderlich.
2. Schwach alkalische Reiniger – pH-Wert ca. 8 - 11 – sind pulverförmig oder flüssig und enthalten Phosphate, Borate, Tenside, Carbonate, Komplexbildner. Sie werden häufig zur Reinigung von Aluminium, Zink und Buntmetallen eingesetzt. Stark alkalische Reinigungsmittel würden bei diesen Metallen einen Angriff hervorrufen, d.h. das Metall löst sich an der Oberfläche auf. Speziell beim Aluminium und Zink würden Legierungsbestandteile, z.B. Silicium oder Kupfer, freigelegt und bilden einen schwarzen Belag auf der Oberfläche. Diese nicht fest haftende Schicht führt zu Haftungsproblemen bei nachfolgenden Beschichtungsvorgängen.
3. Neutralreiniger sind nicht, wie die Be-

Tabelle 1: Aufbau von Reinigern

Stark alkalisch pH = 11 - 14	Alkalihydroxide, Carbonate, Phosphate, Silikate, Komplexbildner, Netzmittel	Pulver und teilweise flüssig	> 50	Tauchen/Fluten, Spritzen/Bürsten, Abkochenentfettung, Ultraschall, elektrolytische Entfettung	Stahl (starke Verschmutzung, hohe Substratreinheit), Entlacken, alkalische Entrostung
Schwach alkalisch pH = 8 - 11	Phosphate, Borate, Silikate, Carbonate, Komplexbildner, Netzmittel	Pulver	> 40	Tauchen/Fluten, Spritzen/Bürsten, Ultraschall	Aluminium, Zink, Kupfer (schwache Verschmutzung, hohe Substratreinheit)
Neutral pH = 7 - 9	Aminseifen von org. Säuren, Netzmittel, Korrosionsinhibitoren	Flüssig	35 - 60	Tauchen/Fluten, Spritzen/Bürsten, Ultraschall	Zwischen- und Endreinigung, empfindliche Oberflächen, Kunststoffe (schwache Verschmutzung), keine Wasserbenetzbarkeit, Korrosionsschutz
Schwach sauer pH = 6 - 3	Saure Salze, Netzmittel	Pulver und teilweise flüssig	35 - 60	Tauchen/Fluten, Spritzen/Bürsten, Ultraschall	Stahl, Eisen, Guss, alkaliempfindliche Werkstücke, Reinigen und Phosphatieren
Stark sauer pH = 3 - 1	Mineralsäure, org. Säuren, Netzmittel, Inhibitoren	Flüssig	> 20	Tauchen/Fluten, Spritzen/Bürsten, Elektrolyse, Ultraschall	Metalle, Dekapieren/Beizen, Beizen und Entfetten, Entkalken, Entsteinen

zeichnung vermuten lässt, pH-neutral, die Entfettungslösungen sind meistens schwach alkalisch im pH-Bereich zwischen 7 und 9. Neutralreiniger enthalten keine anorganischen Salze. Die Alkalität wird erzeugt durch Aminseifen organischer Säuren. Da die Reiniger meistens im Spritzverfahren eingesetzt werden, enthalten diese Produkte niedrig schäumende Tenside sowie Korrosionsinhibitoren und schwache Komplexbildner. Die Reinigungstemperatur liegt im Allgemeinen zwischen 35 und 50 °C. Hierbei handelt es sich um eine Grobreinigung vor der weiteren Bearbeitung. Da die Teile nach der Reinigung nicht immer gespült werden, bleiben auf der Oberfläche Reinigerbestandteile zurück, welche die Teile vor Korrosion während der Zwischenlagerung bis zu einer weiteren Bearbeitung schützen.

4. Schwach saure Reiniger, pH-Wert 3 - 6: Hierzu gehören entfettende Eisenphosphatierungen. Diese enthalten saure Natriumphosphate, Tenside, Beschleuniger und werden vor der Lackbeschichtung zur Entfettung eingesetzt. Es bildet sich eine Eisenphosphatschicht auf der Oberfläche, die als Haftgrund für die folgende Lackierung dient. Die Entfettungswirkung dieser Eisenphosphatierungen ist hier bereits deutlich stärker als bei stark sauren Entfettungen. Allgemein gilt: Alkalische Entfettungslösungen reinigen besser als saure Reiniger.

5. Stark saure Reiniger werden zum Beizen verwendet. Zur Mineralsäure gibt man in diesem Fall ein Gemisch aus Tensiden und Inhibitoren. Oxide und Zunderschichten werden von der Metalloberfläche durch die Säuren entfernt. Die Tenside senken die Oberflächenspannung der Lösung und entfernen geringe Mengen Öle von der Oberfläche.

Beizinhibitoren werden zur Reduzierung des Säureangriffs auf der reinen Metalloberfläche eingesetzt.

Wirkungsweise von Reinigerinhaltsstoffen

Einzelne Inhaltsstoffe von Reinigern wurden bereits genannt. Auf die Wirkungsweise dieser Reinigungskomponenten soll etwas näher

eingegangen werden:

1. Hydroxide bewirken bei elektrolytischen Entfettungen eine hohe Leitfähigkeit. In Abkochentfettungen dienen sie zur Verseifung natürlicher Fette und Öle. Hierdurch wird die Konzentration an Seife in der Lösung erhöht, wodurch die Reinigungswirkung und das Schmutztragevermögen verbessert werden. Allerdings kann die Bildung von Seifen auch zur Schaumbildung in Spritzreinigern führen. Die Ursache der Schaumbildung sind dann nicht die Tenside der Entfettung, sondern eingeschleppte Fette, die verseift werden. Werden bei der Metallbearbeitung keine natürlichen Öle und Fette eingesetzt und stattdessen Mineralöle oder synthetische Öle verwendet, sind keine Hydroxide erforderlich, da bei diesen Schmierstoffen keine Verseifung erfolgt. Es können dann schwächer alkalische Reiniger eingesetzt werden, die von der Kennzeichnung her ungefährlicher eingestuft werden.

2. Silikate zeigen eine gute Dispergierwirkung. Das Schmutztragevermögen des Reinigers wird durch Silikate deutlich erhöht. Silikate bilden einen Film auf gereinigten Werkstücken. Insbesondere auf Aluminium- und Zink-Oberflächen schützt der Silikatfilm das Material vor dem Angriff alkalischer Reinigungslösungen. Mit silikathaltigen Lösungen können z.B. Aluminiumoberflächen auch bei pH-Werten von 12 ohne Angriff entfettet werden. Werden z.B. Stahloberflächen nach einem Silikatreiniger in eine saure Lösung, z.B. Phosphatierung, getaucht, ist darauf zu achten, dass mehrere Zwischenschritte eingebaut sind, da ansonsten auf der Oberfläche schwerlösliche

Kieselsäuren ausfallen, die zu Störungen bei der weiteren Beschichtung führen können.

3. Phosphate dienen als Dispergatoren in Entfettungsbädern. Sie werden in Form von Orthophosphaten oder kondensierten Pyrophosphaten und Polyphosphaten eingesetzt. Pyro- und Polyphosphate dienen aufgrund ihrer komplexierenden Eigenschaften auch zur Wasserenthärtung. Phosphate führen - falls sie unkontrolliert ins Abwasser gelangen - zu erhöhtem Algenwachstum und damit zur Eutrophierung der Gewässer. Bei einer korrekten Abwasserbehandlung, auf die weiter unten noch eingegangen wird, sind Phosphate jedoch unproblematisch.

4. Carbonate werden in mild alkalischen Reinigern eingesetzt. Sie dienen als Alkaliereserve der Entfettungsbäder, da durch Hydrolyse von Natriumcarbonat laufend freies Alkali entstehen kann. Carbonat ist zum einen von vornherein Bestandteil vieler Reiniger. Es entstehen jedoch in vielen stark alkalischen Entfettungen (besonders im Spritzverfahren) durch Umsetzung von Natriumhydroxid mit dem CO₂ der Luft auch Carbonate.

5. Borate dienen als milde Alkalien und werden häufig in Entfettungen für Buntmetalle eingesetzt, da sie zusätzlich eine puffernde Wirkung in der Entfettungslösung hervorrufen und somit den pH-Wert stabil halten, um Angriffe auf Grundmetalle zu verhindern. Borate sind als reproduktionstoxisch eingestuft. Entfettungen, die mehr als 8,5 % Borax oder über 5,5 % Borsäure enthalten, werden als giftig und reproduktionstoxisch nach dem GHS 08 Symbol (explodierender Torso) mit Signalwort „Gefahr“ gekennzeichnet.

Tabelle 2: Wirkungsweise der Inhaltsstoffe

Wirkung	anorg. Bestandteile (Builder)	Netzmittel (oberflächenaktiv)	Tenside (grenzflächenaktiv)	Org. Zusätze
Benetzung	-	X	X	-
Emulgieren	-	-	X	-
Dispergieren	X	X	X	X
Verseifung	X	-	-	-
Wasserenthärtung	X	-	-	X
Alkalität	X	-	-	X
Puffervermögen	X	-	-	-
Oberflächenaktivierung	X	-	-	X

6. Komplexbildner dienen beim Ansatz mit hartem Wasser (wenn z.B. Brunnenwasser eingesetzt wird) zur Bindung der Erdalkalitionen Calcium und Magnesium, da diese wiederum zur Bildung unlöslicher Seifen führen können. Diese Seifen bilden einen schwerlöslichen Film auf der Oberfläche. Als Komplexbildner wurde früher häufig EDTA oder NTA eingesetzt, jedoch kam es hier bei der Abwasserbehandlung zu Schwierigkeiten, d.h., Schwermetallkomplexe konnten nicht gespalten werden und führten zu einer erhöhten Schwermetallbelastung im Abwasser.

EDTA darf daher in metallbearbeitenden Betrieben nicht mehr eingesetzt werden. Heute werden hauptsächlich schwächere Komplexbildner wie Gluconate oder Phosphonate verwendet. Gluconate besitzen ausgezeichnete Komplexbildereigenschaften für Härtebildner und ein sehr gutes Dispergiervermögen, womit sie auch zur Verbesserung der Reinigungswirkung beitragen. Schwermetallgluconat-Komplexe lassen sich durch eine Abwasserbehandlung mit Calciumhydroxid umkomplexieren und somit leicht entfernen.

Bei den bisher genannten Bestandteilen in Reinigungsmitteln handelt es sich um die sogenannten Builderkomponenten, die prozentual gesehen den größten Anteil des Reinigers ausmachen. Eine optimale Reinigung erreicht man jedoch nur, wenn diesen Reinigern auch Tenside zugesetzt werden (**Abbildung 1**).

	hydrophob, d.h. unpolar, wasserunlöslich aber fettlöslich	○	hydrophil, d.h. polar, wasserlöslich aber fettunlöslich
Seife	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{15} - \text{CH}_2 - \text{COO}^- \text{Na}^+$		<u>anionisch</u>
Sulfonat	$\text{CH}_3 - \text{C}_{15}\text{H}_{28} - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$		<u>anionisch</u>
Fettalkoholethoxylat	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{O}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_n \text{H}$		<u>nichtionisch</u>
Fettalkoholpropoxylat	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{O}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O})_n \text{H}$		<u>nichtionisch</u>
Lauryltriethylammoniumchlorid	$\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{11} - \text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{Cl}^-$		<u>kationisch</u>

Abbildung 2: Aufbau von Tensiden – Schematische Darstellung eines Tensid-Moleküls

Die Anzahl der möglichen einsetzbaren Tenside ist im Gegensatz zu den anorganischen Salzen sehr viel höher. Tenside werden je nach chemischer Zusammensetzung als Netzmittel, Emulgatoren oder Dispergatoren eingesetzt. Tenside sind organische Moleküle, die aus zwei räumlich voneinander getrennten Bausteinen bestehen - einem hydrophoben, d.h. öllöslichen, und einem hydrophilen, d.h. wasserlöslichen Teil.

7. Tenside werden aufgrund ihrer elektrischen Ladung in folgende Gruppen eingeteilt:

- a) anionische Tenside
- b) nichtionogene Tenside
- c) kationische Tenside

Bei anionischen Tensiden besteht der hydro-

phile Teil aus Carbonsäuregruppen, Sulfaten, Sulfonaten oder Ethersulfaten. Das allgemein bekannte anionische Tensid ist die Seife, die man durch Verseifung von Fetten oder Ölen mit Natronlauge erhält. Seifen werden in Industriereinigern hauptsächlich bei der Polierpastenentfernung eingesetzt. Seifen haften sehr stark auf Metalloberflächen und lassen sich nur schwer abspülen. Bei der Pastenentfernung wird daher mit filamentferndenden alkalischen Entfettungen nachgespült. Bei Seifen besteht ferner die Gefahr, dass zusammen mit Härtebildnern des Wassers unlösliche Kalkseifen entstehen. Diese können sich in doppelter Hinsicht negativ auf das Reinigungsergebnis auswirken.

Zum einen bilden sich unlösliche Kalkseifen, die auf der Oberfläche haften bleiben und bei der Beschichtung zu Störungen führen. Darüber hinaus fallen die waschaktiven Substanzen auch Härtebildner aus und stehen somit für den Waschprozess nicht mehr zur Verfügung. Der Einsatz von Komplexbidnern ist daher in diesem Fall unerlässlich.

Die häufigsten Anionen-Tenside, die in Industriereinigern eingesetzt werden, sind Sulfonate und besonders Alkylbenzolsulfonate. Diese bilden mit den Härtebildnern des Wassers keine unlöslichen Rückstände und lassen sich auch leicht von der Metalloberfläche abspülen. Anionen-Tenside zeigen eine ausgeprägte Schäumneigung und werden daher in Indus-

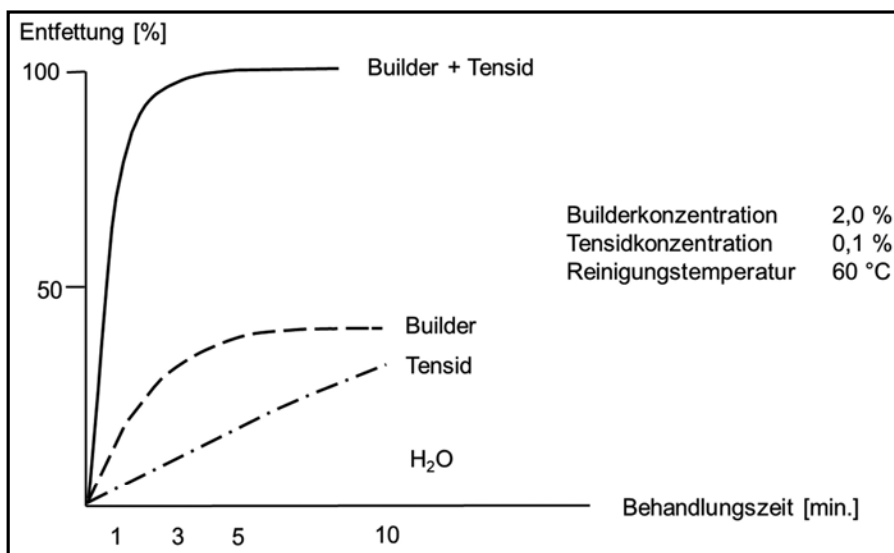


Abbildung 1: Synergistische Wirkung von Builder und Tensid [1]

triereinigern häufig mit den nichtionogenen Tensiden kombiniert.

Bei den nichtionogenen Tensiden gibt es eine Vielzahl von Produkten. Da diese Stoffe keine Ladung tragen, kommt es zu keiner Reaktion mit Metallsalzen in der Lösung. Nichtionische Tenside sind in allen pH-Bereichen stabil. Der lipophile Teil besteht aus Fettalkoholen oder Alkylaminen. Durch Reaktion mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid wird der hydrophile Teil des Tensidmoleküls aufgebaut. Je nach Länge der hydrophilen Kette (Ethoxylierungsgrad) variieren die Eigenschaften der Tenside erheblich. Bei 1 - 4 Ethylenoxidgruppen hat das Tensid emulgierende Eigenschaften für Wasser und Öle. Diese Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad verhalten sich ölähnlich, sind in Wasser unlöslich und wirken in Reinigungslösungen entschäumend auf anionische Tenside. Bei 6–10 Ethylenoxidgruppen spricht man von netzenden Tensiden. Diese Stoffe sind weitgehend wasserlöslich. Bei Tensiden mit mehr als 10 EO-Gruppen spricht man von Dispergatoren. Auch diese sind wasserlöslich.

Bei den nichtionogenen Tensiden muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur der Lösung abnimmt, was als Trübungspunkt der Lösung bezeichnet wird, d.h. ab einer bestimmten Temperatur bilden nichtionogene Tenside Tröpfchen in der Lösung. Bei ruhender Lösung rahmen diese Tenside auf der Lösung auf und verhalten sich wie Öle. Die beste Entfettungswirkung von Tauchreinigern liegt daher knapp unterhalb des Trübungspunktes.

Unterhalb des Trübungspunktes sind nichtionogene Tenside schwache bis mittelstarke Schaumbildner. Oberhalb des Trübungspunktes wirken sie entschäumend. Um eine starke Schaumbildung zu verringern, liegt bei Spritzreinigern die optimale Entfettungstemperatur daher oberhalb des Trübungspunktes. Bei Reinigern muss daher unbedingt darauf geachtet werden, dass die in der Betriebsanleitung vorgeschriebenen Werte bezüglich Konzentration und Temperatur eingehalten werden.

Ein zu hoher Salzgehalt erniedrigt den Trübungspunkt von Tensiden und führt zu Ausölungen. Eine moderne Tauchentfettung wird etwa 2 - 5 Prozentig angesetzt. Lediglich elektrolytische Entfettungen werden noch in höheren Konzentrationen angesetzt. Durch eine gut gemeinte Verstärkung der Konzentration des Reinigers kann die Salzkonzentration über das Sollmaß angehoben werden. Es kommt dann zu Ausölungen, die jedoch nicht von eingeschleppten Ölen, sondern von Tensiden herrühren. Durch Verdünnen der Lösung und Abkühlung gehen diese Ausölungen wieder in Lösung und unterscheiden sich dadurch von eingeschleppten Ölen.

Kationische Tenside spielen bei Industriereinigern eine eher untergeordnete Rolle. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um quartäre Ammoniumsalze. Durch das Stickstoffatom im Molekül wird die hohe Oberflächenaktivität der Stoffe begründet. Kationische Tenside werden überwiegend in sauren Reinigern eingesetzt. Es muss unbedingt darauf geachtet werden, dass in Reinigungslösungen kationische und anionische Tenside nicht kombiniert werden, da diese miteinander - bedingt durch ihre entgegengesetzte Ladung - zu unlöslichen organischen Salzen reagieren. In ihrer Wirkungsweise vernichten sich diese beiden Tensidgruppen praktisch gegenseitig. Die unlöslichen organischen Salze können zu Störungen in der Entfettungsanlage durch Aufrahmen der Reaktionsprodukte führen. Außerdem kann es in der Abwasseranlage zur Bildung eines schmierigen Rückstands kommen, der sich nicht abfiltrieren lässt. In einigen Fällen werden kationische Tenside als Demulgatoren der Entfettungslösung zugesetzt. Hierbei werden die anionischen Emulgatoren praktisch neutralisiert und verlieren ihre emulgierenden Eigenschaften. Hierdurch wird ein Aufrahmen der Öle bewirkt; diese können dann von der Oberfläche entfernt werden, wodurch die Badstandzeit verlängert wird. Weitere Möglichkeiten der Standzeitverlängerung werden weiter unten genannt.

Wirkungsweise der Tenside

Der Aufbau der Tenside, d.h. der lipophilen und hydrophilen Teil des Moleküls, bewirkt in

wässrigen Lösungen eine Orientierung zur Phasengrenze. Man spricht von Oberflächenaktivität, wenn sich der öllösliche Teil des Tensids an der Grenzfläche Wasser gegen Luft und der wasserlösliche Teil gegen Wasser orientiert. Die Oberflächenspannung der Entfettungslösung wird auf ca. 25 - 35 mN/m gesenkt. Hierdurch wird bewirkt, dass Moleküle der Lösung leichter an die Badoberfläche transportiert werden können.

Von Grenzflächenaktivität spricht man, wenn Tenside an der Grenzfläche Öl/Wasser sich mit dem öllöslichen Teil zum Öl orientieren. Grenzflächenaktive Tenside und Emulgatoren reduzieren die Grenzflächenspannung zwischen untereinander nicht mischbaren Flüssigkeiten - von Flüssigkeiten gegen Feststoffe. Hierdurch wird die Emulgierung von Ölen und Fetten sowie die Dispergierung von Feststoffen ermöglicht. Diese beiden Vorgänge, das Netzen und Emulgieren, spielen beim Entfettungsvorgang eine entscheidende Rolle. Die Tenside reichern sich an den Grenzflächen Wasser/Öl an, wodurch die Grenzflächenspannung erniedrigt wird. Ab einer bestimmten Tensidkonzentration, der Kritischen Micellbildungskonzentration oder CMC (engl. critical micelle concentration) bewegen sich die Tenside nicht mehr einzeln in der Lösung, sondern bilden die Micellen. Abhängig vom Tensidtyp sind verschiedene Formen von Micellen bekannt. Siehe Aufbau von Tensiden (**Abbildung 3**). Je nach Tensidtyp unterscheidet man zwischen Stabmicellen, Kugelmicellen oder Blockmicellen. Unterhalb der CMC sinkt die Oberflächenspannung in der Lösung mit steigender Tensidkonzentration. Bei Konzentrationen oberhalb der CMC wird keine weitere Absenkung der Oberflächenspannung mehr beobachtet.

Beim Umnetzungsprozess zieht sich das Öl zu Tropfen zusammen und rollt von der Oberfläche ab. Je nach Aufbau des Reinigers kann es jetzt an die Oberfläche aufrahmen oder es wird - wenn entsprechende Emulgatoren vorhanden sind - emulgiert. Viele Reiniger sind darauf ausgerichtet, möglichst gut umzusetzen, aber weniger gut zu emulgieren. Durch Standzeit verlängernde Maßnahmen,

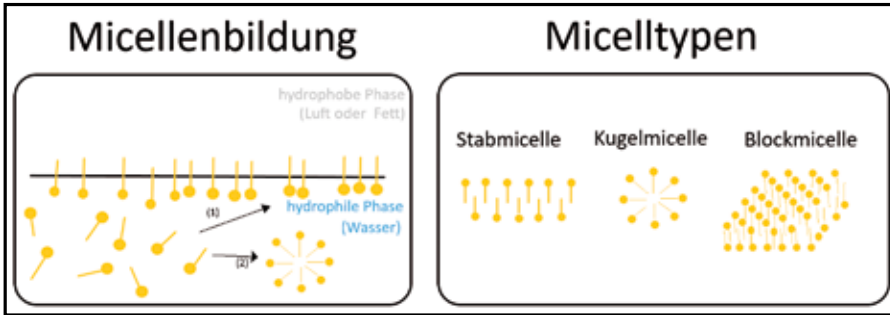


Abbildung 3: Aufbau von Tensiden – Schematische Darstellung der Mizellen Bildung [1]

wie Ölskimmer oder Separatoren, können die Öle leichter aus diesen Reinigern entfernt und somit die Lebensdauer der Reinigungslösung verlängert werden.

Bei demulgierenden Tauchentfettern besteht allerdings die Gefahr, dass die Öle zu schnell an der Oberfläche aufrahmen und somit die zu reinigenden Werkstücke beim Ausfahren aus der Entfettung wieder zurückbefetten. Stark emulgierende Reiniger werden meist nicht regeneriert, sondern es wird solange darin entfettet, bis sie mit Öl gesättigt sind, und dann neu angesetzt (Abbildung 4).

Zu Beginn wird die Oberfläche benetzt. Im zweiten Schritt erfolgt die Ablösung der Verunreinigung. Anschließend zerteilt sich die Mizelle, was zum Schluss zum Emulgieren der Verunreinigung führt.

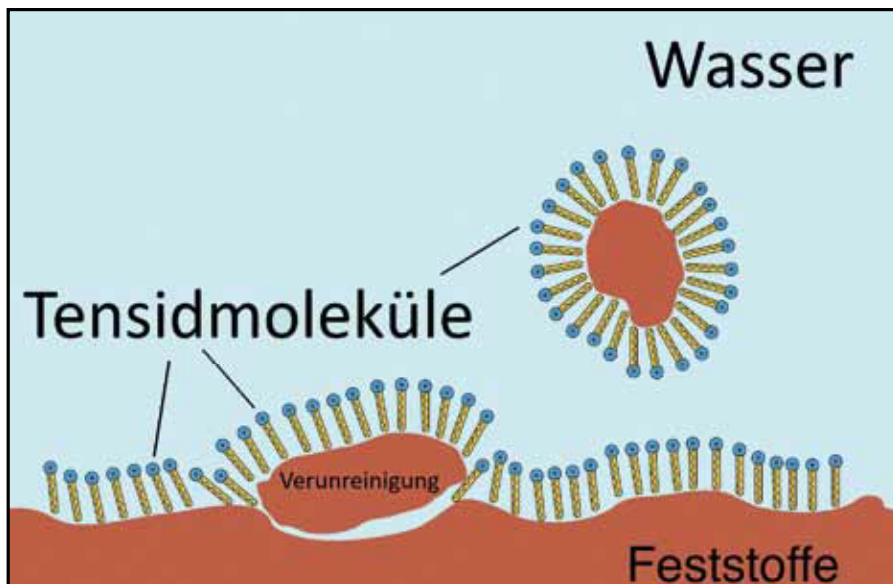


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Ablösung von Schmutzpartikeln durch Tenside

Verfahrensablauf vor dem Emailieren

1) Alkalische Entfettung

Der Arbeitsablauf beginnt mit der alkalischen Entfettung. Die Entfettungsbäder werden meistens mehrstufig gefahren. In 2-4 aufeinander folgenden Stationen wird häufig ein Entfettungsprodukt eingesetzt. Das erste Bad wird am stärksten mit Verunreinigungen belas-

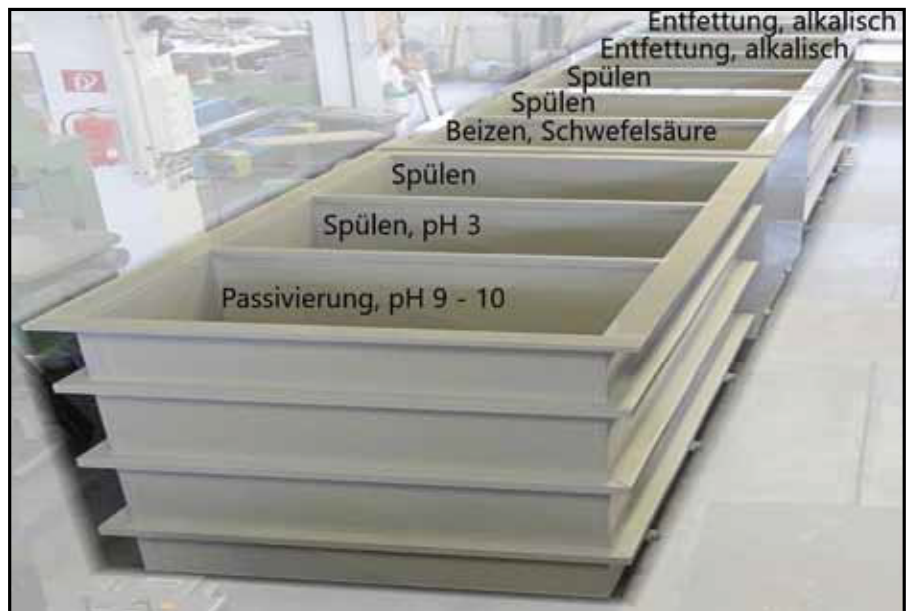


Abbildung 5: Verfahrensablauf vor dem Emailieren

tet, da hier eine Grobreinigung durchgeführt wird. In den folgenden Bädern erfolgt dann die Feinreinigung. Bei einem erforderlichen Badwechsel ist es daher sinnvoll, das erste Bad zu verwerfen und die folgenden Bäder in die vorherige Wanne zurückzupumpen. In der letzten wird dann das Bad neu angesetzt, somit hat man in der Feinreinigung das Bad mit der geringsten Belastung (Abbildung 5).

Schaltet man die Entfettungen kaskadenförmig entgegen dem Warenfluss, so gelangt wenig belastete Entfettungslösung in das erste Bad. Die Zusammensetzung der Bäder hängt von folgenden Faktoren ab:

1. Art der Verschmutzung (Tabelle 3)
Öle, Fette, Emulsionen, Mineralöle, Staub, Graphit, Späne, Korrosionsschutzmittel
In den meisten Fällen sind die Verschmutzungen der zu reinigenden Werkstücke recht vielfältig. Besonders bei Lohnemailierern

werden häufig Teile angeliefert, bei denen keine Kenntnis über die vorhandene Verschmutzung vorliegt.

Im Allgemeinen sind Mineralöle recht unproblematisch zu entfernen. Bei Emulsionen ist die Entfernung von der Metalloberfläche in den meisten Fällen auch recht einfach, da vorhandene Befetzungen, wie der Name bereits sagt, schon voremulgiert sind. Schwierigkeiten bereiten jedoch oft Emulgatoren, die in die Entfettungslösung eingetragen werden und eventuelle demulgierende Eigenschaften des Reinigers zerstören, so dass angeschlossene Ölabscheider oder Dekanter kein Öl mehr abtrennen. Außerdem können eingetragene Emulgatoren zu erheblichen Schaumproblemen führen, so dass Entschäumer zugegeben werden müssen. Spezielle Tensidgemische, die mit Entschäumern kombiniert werden, können in diesen Fällen zugegeben werden, um die demulgierende Wirkung des Reinigers zu erhalten und eine übermäßige Anreicherung von emulgierten Ölen zu verhindern.

2. Anlagentechnik

Bei der Auswahl des Reinigers ist natürlich in erster Linie auf die vorhandene Anlagentechnik zu achten.

In Spritzanlagen wird durch die kinetische Energie des Spritzvorgangs die Reinigungswirkung erhöht. Um eine zu starke Schaumbildung zu vermeiden, müssen Reiniger mit niedrig schäumenden, meist nichtionogenen Tensiden eingesetzt werden.

Es ist unbedingt darauf zu achten, dass die Arbeitstemperatur eingehalten wird, da Spritzreiniger bei niedrigen Temperaturen zur Schaumbildung neigen.

Bei Spritzreinigern geht die Schaumbildung oberhalb des Trübungspunktes zurück, außerdem hat der Reiniger hier die beste Reinigungswirkung. Spritzreiniger wirken schwächer emulgierend als Tauchreiniger, d.h. eingetragene Öle rahmen sehr schnell auf und sollten daher kontinuierlich aus dem Bad entfernt werden.

In Tauchentfettungsanlagen werden dagegen Reiniger mit stark schäumenden Tensiden eingesetzt, die die eingetragenen Öle im Allgemeinen sehr gut emulgieren. Dies ist auch erforderlich, damit die Öle nicht zu schnell

Tabelle 3: Auflistung der Verschmutzung

Verschmutzung	Wirksame Inhaltsstoffe des Reinigers
Mineralöle	Emulgatoren, Dispergiermittel, Tenside, schwach alkalische Reiniger, keine Verseifung durch Hydroxide
Kühlschmiermittel/ Emulgierbare Öle	Tenside Demulgatoren Neutralreiniger mit Korrosionsschutz
Verseifbare Öle/ Fette	Stark alkalische Reiniger → Verseifung
Graphit	Netzmittel Dispergiermittel
Polierpasten	Seifen Borate Tenside
Zunder/Rost	Stark alkalische Reiniger: Hydroxid und Komplexbildner oder meistens sauer: Mineralsäuren Tenside zur Senkung der Oberflächenspannung und zur Entfernung geringer Restbefettung

an die Badoberfläche aufsteigen und beim Herausheben der Teile zu einer Rückbefettung führen. Zur Unterstützung der Reinigungswirkung sollte eine Bewegung der Werkstücke erfolgen, z.B. durch Heben und Absenken der Gestelle oder durch Umwälzen der Reinigungslösung. Hierdurch findet eine Diffusion der Schmutzpartikel von der Warenoberfläche in die Reinigungslösung statt, wodurch der gesamte Reinigungsvorgang beschleunigt wird. Eine Bewegung der Entfettung durch Luft ist meistens unzureichend, weil die Entfettungslösung durch die eingeblasene Luft stark abkühlt.

Außerdem wird die Auswahl an Reinigungsmitteln deutlich eingeschränkt, da nur Produkte mit geringem Schaumvermögen eingesetzt werden können, wie sie sonst bei der Spritzentfettung üblich sind.

Bei der Ultraschallreinigung können nicht nur Fette und Öle, sondern auch lose aufliegende Pigmente und Graphit sehr gut abgelöst werden. Eine Reinigung von Werkstücken mit ungünstiger Geometrie wie dünnen Bohrungen oder Sacklöchern ist ebenfalls gut möglich. Bei einer elektrolytischen Entfettung werden die zu reinigenden Werkstücke anodisch oder kathodisch gepolt. In der Entfettungslösung werden letzte Verunreinigungen durch Gasbildung (Sauerstoff an der Anode oder Wasserstoff an der Kathode) abgesprengt.

3. Wasserqualität

Die Qualität des eingesetzten Wassers ist

entscheidend für die Auswahl des Reinigers. Wird z.B. Brunnenwasser eingesetzt, so enthält dieses häufig Härtebildner wie Ca- und Mg-Salze sowie Eisenverbindungen. Diese Metallionen bilden mit einigen Bestandteilen des Reinigers wie Silikaten oder anionischen Tensiden unlösliche Salze.

Diese unlöslichen Bestandteile bleiben auf der Oberfläche haften und können dann zu Störungen beim nachfolgenden Emaillierprozess führen.

Kann aus Kostengründen nicht auf Brunnenwasser verzichtet werden, sollten Reiniger mit schwachen Komplexbildnern eingesetzt werden. Auch die separate Dosierung von komplexierenden Substanzen hat sich bewährt. Diese binden die Ca-Salze und halten sie in Lösung. Komplexbildner binden jedoch auch andere Metalle wie z.B. Nickel. Bei schwachen Komplexbildnern findet jedoch bei der Abwasserbehandlung mit Kalkmilch eine Umkomplexierung statt, so dass es nicht zu erhöhten Metallwerten im Abwasser kommt.

4. Anforderungen an die gereinigte Oberfläche

Für die Auswahl eines geeigneten Reinigungsmittels ist zunächst von entscheidender Bedeutung, welches Reinigungsergebnis gefordert ist:

Beim Pulveremaillieren ist es in einigen Fällen bereits möglich, mit einem Neutralreiniger zu entfetten. Hier müssen nur Metallspäne und der überwiegende Anteil der Befettung entfernt werden. Man hat bei den hier eingesetzten

Neutralreinigern den Vorteil, dass keine Salzreste auf der Oberfläche zurückbleiben können. Beim ETE-Verfahren und beim konventionellen Emaillieren muss die Oberfläche dagegen frei von Ölen, Fetten und Korrosionsprodukten sein.

5. Material und Geometrie der Werkstücke

Da überwiegend Stahl gereinigt wird, kann mit stark alkalischen Reinigern gearbeitet werden. Bezüglich der Geometrie der Teile ist darauf zu achten, dass schöpfende Teile möglichst so aufgehängt werden, dass nur eine geringe Verschleppung in nachfolgende Spülbäder und somit auch in eine evtl. vorhandene saure Beize erfolgt. Besonders bei silikathaltigen Reinigern kommt es bei Verschleppung von Silikaten in saure Bäder zur Ausfällung von Kieselsäure auf der Oberfläche, die anschließend zu Störungen bei der Emaillierung führen. Spülbäder müssen daher bei Verschleppung häufiger neu angesetzt oder bei Fließspülen sollte der Wasserzufluss deutlich erhöht werden.

Durch kaskadenförmige Anordnung der Spülbäder können erhebliche Mengen Spülwasser eingespart werden. Hierbei wird Frischwasser in das letzte Spülbad gegeben. Im Gegenstromprinzip wird das Spülwasser zurückgeführt und dient zur Ergänzung von Verdampfungsverlusten im letzten Entfettungsbad.

6. Anforderungen des Anwenders

Der Anwender möchte natürlich eine Entfettung einsetzen, die einen störungsfreien Ablauf des Verfahrens gewährleistet. Dies fängt bereits bei der Dosierung des Reinigers an. In diesem Fall werden häufig Flüssigkonzentrate eingesetzt. Diese haben den Vorteil, dass sie über Dosierpumpen dem Bad zugegeben werden können. Ein langwieriges Vorlösen, wie es bei salzförmigen Produkten erforderlich ist, entfällt somit. Natürlich sind Flüssigreiniger im Verhältnis zu salzhaltigen Produkten geringfügig teurer.

Die Entfettungskonzentrate enthalten meistens die etwas teureren Kaliumsalze, die besser löslich sind als Natriumsalze. Da die Löslichkeit von Tensiden in salzhaltigen Lösungen begrenzt ist, ist es häufig bei flüssigen Reinigern erforderlich, mit zwei Komponenten zu arbeiten – einer so genannten Builderlösung

und einer Netzmittelkomponente.

Die Dosierung der Builderkomponente kann über die Leitfähigkeit erfolgen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass Hydroxid mit dem CO_2 in der Luft zu Carbonat umgewandelt wird. Dadurch steigt die Salzkonzentration an. Um eine konstante Hydroxidkonzentration aufrecht zu erhalten, muss daher der vorgegebene Leitwert unter Umständen nach oben korrigiert werden. Eine regelmäßige Überwachung der Bäder durch Alkalibestimmung (evtl. separate Hydroxidbestimmung) ist daher erforderlich. Die Netzmittelkomponente wird in einem bestimmten Verhältnis zur Builderkomponente mitdosiert. Die separate Analytik von Tensiden ist nur in einigen Fällen möglich, sie ist jedoch etwas aufwändiger und störungsanfälliger. Der geringere Arbeitsaufwand durch die einfachere Handhabung rechtfertigt jedoch in den meisten Fällen diese Mehrkosten.

Weiterhin möchte der Anwender die Entfettungslösung möglichst selten wechseln, denn ein Badwechsel kostet Zeit und belastet die Abwasseranlage. Um möglichst lange Badstandzeiten zu erhalten, müssen Badpflege- und Recyclingmaßnahmen installiert werden (siehe Badpflege).

Natürlich möchte ein Anwender auch eine möglichst einfache Badüberwachung sowie eine Entfettung, die – wenn sie entsorgt werden muss – keine Probleme bereitet. Die vorgegebenen Grenzwerte bezüglich Metallgehalte und CSB-Werte im Abwasser müssen bei der üblichen Abwasserbehandlung eingehalten werden.

II) Saure Beize

Beim Beizvorgang entstehen aus Korrosionsprodukten (z.B. Rost), die sich auf der Oberfläche befinden, durch Einwirkung von Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure) lösliche Metallsalze und Wasser. Beim Angriff auf das Grundmetall entstehen Metallsalze und der gasförmige Wasserstoff. Bei der Einschicht-Weißemallierung oder Direkt-Weiß-Emallierung (DWE) wird eine Abtragsbeize benötigt. Diese Abtragsbeize erzeugt eine Rauheit auf der Oberfläche, die die Verankerungsstellen für das Email liefert. Der Materialabtrag wird in g/m^2 Eisen gemessen. Als Abtragsbeize wird Schwefelsäure bei

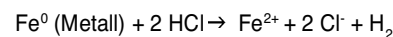
Temperaturen von ca. 70°C ohne Inhibitoren eingesetzt. Der Beizabtrag sollte zwischen 20 und 40 g/m^2 liegen. Er ist abhängig von der Säurekonzentration, der Temperatur und der Zeit. Bei Emaillierverfahren, die bereits Haftoxide enthalten, wird lediglich eine Beize zur Entfernung von Korrosionsprodukten (Entrostungsbeize) benötigt. Ist sichergestellt, dass im laufenden Betrieb keine verrosteten Teile anfallen, kann bei den konventionellen Emaillierverfahren die saure Beize entfallen. Für den Beizvorgang wird überwiegend erwärmte Schwefelsäure ca. 10% bei 60 – 70°C oder auch kalte Salzsäure 15% eingesetzt, wobei Salzsäure den Nachteil hat, dass sie zur Anlagenkorrosion führt.

Metalloxid + Säure \rightarrow Metallsalz + Wasser



Wasserstoff entsteht erst beim Angriff auf das Grundmaterial:

Metall + Säure \rightarrow Metallsalz + Wasserstoff



Zur Reduzierung des Beizangriffs auf das Grundmaterial können der Beize (wenn kein Abtrag gewünscht wird) geringe Mengen an organischen Beizinhibitoren zugesetzt werden. Die Beize kann bis zu einem Eisengehalt von etwa 60 g/l gefahren werden.

- Entrostungsbeize
- Konzentration ca. 15%
- Sehr reaktiv
- Raumtemperatur
- HCl-Dämpfe führen zu Anlagenkorrosion

Beizen in Schwefelsäure

- Konzentration 10 - 15%
- Reaktionsträge
- Temperatur 50 – 70°C
- Abtragsbeize
- Beizgeschwindigkeit abhängig vom Eisengehalt (Anstieg bis 60 g/l)

Da bei höheren pH-Werten ab ca. 3 das gelöste Eisen ausfällt, ist darauf zu achten, dass nachfolgende Spülen sauer eingestellt werden.

III) Vernickelung

Bei der Vernickelung erfolgt ein Nickelauftrag von $0,8$ - $1,5 \text{ g/m}^2$ (einseitig). Sie verläuft entweder nach dem Nickelreduktionsverfahren oder nach dem Nickelaustauschverfahren. Beim Reduktionsverfahren erfolgt die Reduktion

von Ni^{2+} zu Ni^0 mit Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel. Nickel wird dabei in Form von Nickelsulfat zugegeben. Als Puffersubstanz dient Ammoniumacetat. Das Verfahren arbeitet bei einem pH-Wert von 5,2 und einer Temperatur von 40 °C. Beim Nickelaustauschverfahren scheidet sich beim Eintauchen des Werkstücks das elektrochemisch edlere Nickel ab, während Eisen in Lösung geht. Der Nickelaustausch erfolgt bei einer Temperatur von ca. 80 °C. Nickelaustauschbäder enthalten Nickelsulfat und Schwefelsäure. [5]

a) Reduktionsverfahren [5]

Nickelauftrag 0,8 – 1,5 g/m² (einseitig)

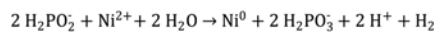
Natriumhypophosphit (Reduktionsmittel)

Nickelsulfat, Ammoniumacetat

pH-Wert 5,2

Temperatur 40 °C

Reaktionsgleichung:



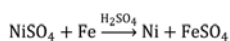
b) Nickelaustauschverfahren [5]

Nickelsulfat

Schwefelsäure

Temperatur 80 °C

Reaktionsgleichung:



IV) Passivierung

Nach der Beize ist die Metalloberfläche von Ölen und Korrosionsprodukten befreit. Da die leicht saure, „aktivierte“ Oberfläche zur

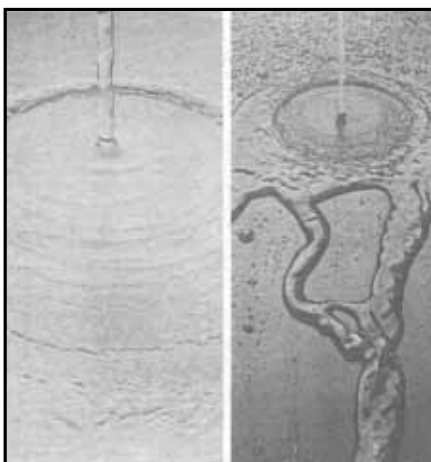


Abbildung 6: Wasserablaufprobe

Korrosion neigt, ist eine alkalische Passivierung erforderlich. Passivierungsprodukte sind sowohl salzförmig als auch flüssig am Markt erhältlich. Wurden früher häufig nitrithaltige Produkte verwendet, geht man seit einigen Jahren zu nitritfreien Produkten über.

Flüssige Produkte enthalten meistens Hydroxide und Amine. Eine Dosierung über den pH-Wert ist hier am sinnvollsten. Durch die Umsetzung von Hydroxid zu Carbonat findet eine Aufsalzung statt. Da Salzreste auf der Oberfläche die Emaillierung stören, sollte der Leitwert der Passivierung mit überwacht werden.

Prüfung des Reinigungsergebnisses

Zur Prüfung auf organische Verunreinigungen dient nach wie vor der Wasserbruchtest. Die zu prüfende Oberfläche wird nach dem Spülen kurz in Wasser oder in eine schwefel- bzw. salzsaure Lösung getaucht und anschließend herausgezogen. An der Luft muss der Wasserfilm bei einer fettfreien Oberfläche gleichmäßig ohne eine Inselbildung ablaufen (**Abbildung 6**) [1]. Um die Benetzung der Oberflächen genauer zu quantifizieren, kann hier auch mit so genannten Testtinten oder Teststiften mit genau eingestellter Oberflächenspannung gearbeitet werden.

Die Oberflächenenergie einer Oberfläche ist ein entscheidendes Kriterium für die Haftung eines nachfolgend aufgetragenen Stoffes, sie wird angegeben in mN/m. Je höher die Oberflächenenergie, desto besser ist die Haftung eines auf diese Oberfläche aufgetragenen Stoffes. Die zu prüfende Oberfläche wird mit den Tinten oder Teststiften (**Abbildung 7**) eingestrichen. Je nachdem, ob die aufgestrichene Testtinte oder Teststrich stehen bleibt oder sich zusammenzieht, ist das vorgegebene Entfettungsergebnis erreicht oder nicht.

Mittels einer Randwinkelmessung kann hier auch mit einem Messgerät die Form des Wassertropfens auf der Oberfläche gemessen und so auf die Benetzbarkeit der Oberfläche

geschlossen werden. Darüber hinaus können UV-aktive Öle auch unter ultraviolettem Licht sichtbar gemacht werden.

Natürlich sind noch weitere Prüfmethode möglich. Hierbei handelt es sich jedoch um aufwändigere Prüfungen, die mittels Röntgenfluoreszenzanalytik oder Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt werden, die jedoch in der Praxis nicht eingesetzt werden.

Störungen in Entfettungsbädern

Bei der Metallreinigung kann es im laufenden Betrieb besonders nach längeren Badstandzeiten zu Störungen kommen, einige Fehlerbilder mit möglichen Ursachen und Lösungsvorschlägen sind in der **Tabelle 4** genannt.

Analytik und Badüberwachung

Entfettungsbäder müssen natürlich regelmäßig analysiert werden. Zur Badkontrolle dient bei alkalischen Entfettungen eine einfache Gehaltsbestimmung über die Alkalität. Für diese Bestimmung werden folgende Geräte benötigt:

1. Schnellbetriebsbürette
2. Pipette
3. Filterpapier
4. Trichter
5. Erlenmeyerkolben
6. 1 N Säure (HCl oder H₂SO₄)
7. Indikator (z.B. Phenolphthalein)

Die Untersuchung wird wie folgt durchgeführt: (1) Badprobe filtrieren und auf Raumtem-



Abbildung 7: Prüfmittel der Oberflächenaktivität

Tabelle 4: Mögliche Ursachen für Störungen in Entfettungsbädern

Erscheinung	Ursachen	Abhilfe
Teile sind nicht ausreichend entfettet	Konzentration der Entfettung zu gering	Entfettung analysieren und das Bad lt. Betriebsanweisung ergänzen
	Entfettungsbad gesättigt mit Ölen und anderen Verunreinigungen	Ölbestimmung durchführen, ggf. Neuansatz des Entfettungsbades
	Temperatur abgesunken	Bad auf Betriebstemperatur aufheizen
Öle schwimmen auf der Badoberfläche, Rückbefettung der Teile beim Ausfahren aus der Entfettung	Bei Spritzentfettungen: Spritzdruck nicht ausreichend. Düsen verstopft oder Pumpen defekt	Anlage überprüfen, ggf. Düsen reinigen
	Entfettungslösung erschöpft	Analyse und Ölbestimmung, ggf. Neuansatz
	Falsches Reinigungsmittel	Zugabe von Entfettungsverstärkern, Emulgatoren, Einsatz eines emulgierenden Reinigers beim Neuansatz
Schaumbildung	Arbeitstemperatur zu niedrig	Bad auf vorgeschriebene Arbeitstemperatur erwärmen
	Pumpensystem zieht Luft (Spritzentfettung)	Anlage überprüfen
	Einschleppung von hochschäumenden Emulgatoren	Zugabe von Entschäumern

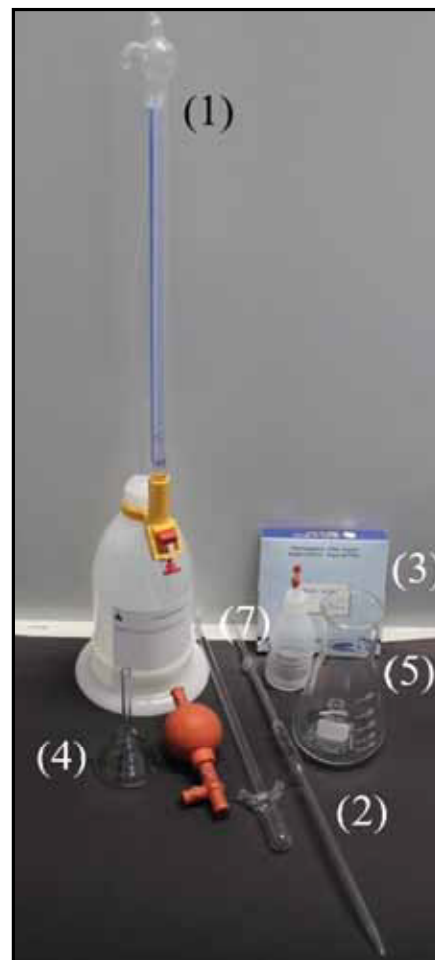


Abbildung 8: Die Betriebsmittel sind hier abgebildet und analog zur Aufzählung nummeriert

- peratur abkühlen.
- (2) 10 ml in einen 300 ml Erlenmeyerkolben pipettieren, dann 2 - 3 Tropfen Phenolphthalein als Indikator und 50 ml destilliertes Wasser zugeben.
- (3) Mit 1.0 N Schwefelsäure (H₂SO₄) oder 1.0 N Salzsäure (HCl) von rot nach farblos titrieren.
- (4) (Verbrauchte ml 1.0 N Säure) x 8,7 = g/l SURFACLEAN 900

Bei dieser Titration mit Säure gegen einen Indikator multipliziert man die bis zum Farbumschlag verbrauchte Menge (in Millilitern) Säure mit einem Faktor, der im Technischen Merkblatt (in diesem Fall SURFACLEAN 900) genannt wird und erhält so den Reinigergehalt in der Entfettungslösung. Bei dieser Bestimmungsmethode geht man davon aus, dass alle Komponenten der Entfettung in gleicher Menge verbraucht oder ausgeschleppt werden. Es wäre auch zu aufwändig, jeden Bestandteil eines Reinigers zu analysieren.

Die fehlende Menge Reiniger wird über das Konzentrat ergänzt. Bei Flüssigprodukten, bei denen die Reinigungsverstärker separat zugegeben werden, erfolgt die Dosierung in einem vorher festgelegten Verhältnis zueinander. Wie bereits angesprochen, können in einigen Fällen Tensidgehalte in Entfettungslösungen durch die Oberflächenspannung oder dynamische Oberflächenspannung bestimmt werden, wobei die dynamische Oberflächenspannung noch bessere Aussagen über die

Wirksamkeit der Tenside liefert (Abbildung 9). Man erstellt eine Eichkurve mit dem Tensidgemisch und vergleicht diese mit dem Kurvenverlauf der Entfettungslösung. Hierbei ist jedoch folgendes zu beachten. Bei dieser Messung wird die Gesamtmenge der Tenside als Summenparameter erfasst, d.h. in diese Messung gehen auch Tenside, die durch emulgierte Bearbeitungsöle eingeschleppt werden mit ein. Werden also teilweise wasserlösliche Öle entfettet, kann diese Be-

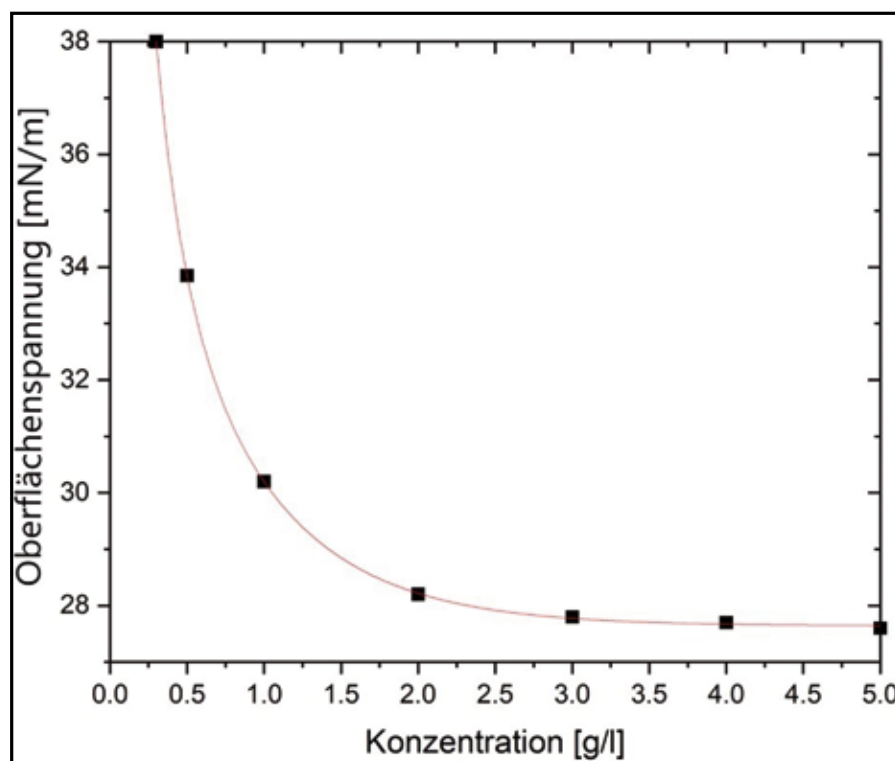


Abbildung 9: Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Tensid-Konzentration



Abbildung 10: Bestimmung der Ölkonzentration durch Säurespaltung

stimmungsmethode nicht eingesetzt werden. Bei stark emulgierenden Entfettungen, bei denen kein Öl durch Separatoren abgetrennt wird, bestimmt man auch den Ölgehalt mit Hilfe eines Prüfkolbens. Zu diesem Zweck werden 100 ml Entfettungslösung in den Kolben gefüllt und bis zur Eichmarke mit Säure aufgefüllt. Die Mischung lässt man ca. 24 h bei 50 °C stehen. Durch Säurespaltung setzt sich das Öl nach oben ab. An der vorhandenen Skala kann der Ölgehalt in ml/l direkt abgelesen werden (**Abbildung 10**).

Badpflege

Beim Entfettungsvorgang werden natürlich laufend Öle und andere Verunreinigungen in das Reinigungsbad eingetragen. Alkalische Reinigungslösungen emulgieren jedoch nur eine begrenzte Menge an Verschmutzungen. Mit zunehmender Verunreinigung sinkt daher die Reinigungsleistung des Bades kontinuierlich ab bis zu dem Punkt, an dem das Entfettungsergebnis nicht mehr akzeptabel ist und ein Neuansatz erforderlich wird. Ein Neuansatz ist jedoch mit Kosten (Reinigungsmittel und Entsorgung) verbunden. Darüber hinaus schreibt das Wasserhaushaltsgesetz die Reduzierung der Schadstofffracht nach den anerkannten Regeln der Technik vor, d.h. der Einsatz von Badpflegemaßnahmen zur

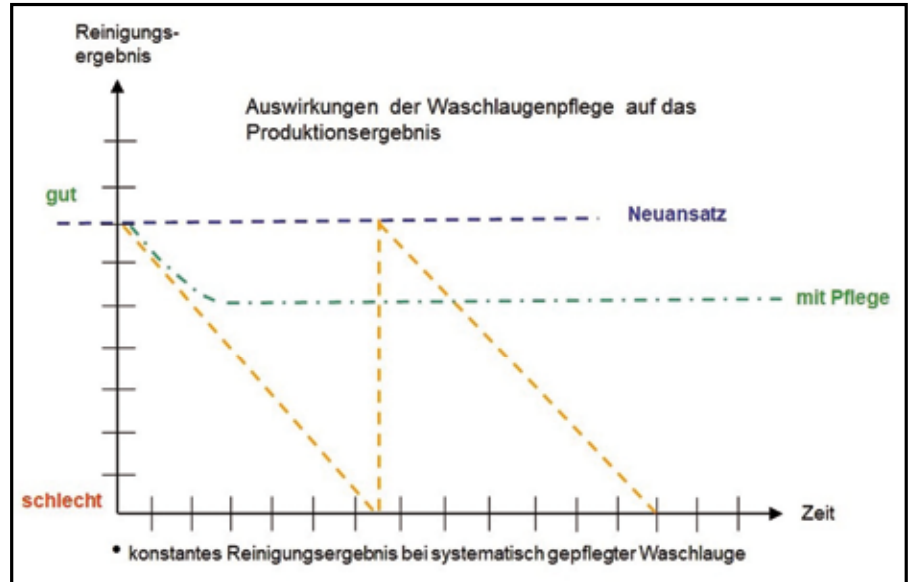


Abbildung 11: Reinigung als Funktion der Zeit

Standzeitverlängerung wird vom Gesetzgeber vorgeschrieben. Man versucht bei diesen Maßnahmen, die Öle und Verschmutzungen aus dem Bad zu entfernen, so dass das Bad ständig etwa auf dem gleichen Verschmutzungsgrad arbeitet und der Sägezahneffekt (**Abbildung 11**) nicht mehr auftritt. Es ist auch im Sinne der Qualitätssicherung, ein Entfettungsbad unter möglichst gleichbleibenden Bedingungen zu betreiben. Die folgenden Methoden zur Standzeitverlängerung haben sich daher bewährt.

(1) Überlaufrinnen am Rande des Entfettungsbades können kontinuierlich das aufräumende Öl aus der Entfettungslösung abtrennen. Ferner kann aufschwimmendes Öl auch durch Ölskimmer aus dem Bad entfernt werden. Hierbei handelt es sich um rotierende Scheiben oder umlaufende Bänder, die das Öl aus dem Bad ziehen und außerhalb des Bades abstreifen. Man kann ein Entfettungsbad auch in einen Absetzbehälter pumpen, der dann als Beruhigungsbecken dient. Lässt man das Bade einige Tage – z.B. über das Wochenende – stehen, kann das Öl aufräumen und anschließend abgetrennt werden. Durch Zugabe von sogenannten Demulgatoren kann man auch eine Emulsion brechen und somit das Aufräumen der Öle hervorrufen. Bei diesen Demulgatoren handelt es sich häufig um organische Stoffe, die mit den Emulgatoren, die durch die Öle eingetragen werden, reagieren und

diese praktisch unwirksam machen. Es bedarf hier allerdings einer genauen Anpassung an den Reiniger, da ansonsten die Tenside des Reinigers auch zerstört werden und somit die Reinigungswirkung der Entfettung verloren geht.

(2) Aufwändiger, aber auch entsprechend effektiver bei der Ölabtrennung sind Systeme, die eine Trennung von Öl und Reinigungsphase bewirken. Es sind dies Systeme, die durch Zentrifugalkraft oder Membrantechniken eine Ölabtrennung hervorrufen. Folgende Geräte werden hier bisher mit Erfolg eingesetzt: Separatoren, Ultrafiltration, Ringkammerentöler.

a) Separatoren

Diese sind geeignet für demulgierende Reinigersysteme. 3-Phasen-Separatoren trennen Öl, Reinigungslösung und Schlamm voneinander. Durch Zentrifugalseparatoren wird bei ca. 7000 U die Schwerkraft um das Tausendfache erhöht. Die Trennungszeit kann dabei auf Sekunden verkürzt werden. Zur Erhöhung der Klärfläche befinden sich im Separator konische Teller. Hierdurch wird der Sedimentationsweg verkürzt und das leichte Öl nach innen gedrängt, während die wässrige Lösung nach außen fließt.

b) Ultrafiltration

Diese ist geeignet für emulgierende und demul-

gierende Reiniger. Es muss jedoch eine Vorreinigung erfolgen, so dass freies Öl und Schlamm abgetrennt werden, um ein Verstopfen der Ultrafiltrationsmembranen zu verhindern. Bei der Ultrafiltration erfolgt eine Trennung der Ölphase von der wässrigen Phase aufgrund der unterschiedlichen Molekülgröße. Die Mischung wird unter Druck gegen eine Membran quer zur Fließrichtung gedrückt. Die Waschlauge passiert die Membran (Permeat), während die Öle im Retentat angereichert werden. Bei der Ultrafiltration entstehen Retentate mit bis zu 50 % Ölgehalt, das Permeat ist ölfrei.

Bei der Ultrafiltration verhalten sich Emulgatoren wie Öle und werden daher in der Lösung abgereichert. Bei der Auswahl der Reiniger muss beim Einsatz von Ultrafiltration darauf geachtet werden, dass silikatfreie Reiniger eingesetzt werden. Aufgrund von pH-Wert-Schwankungen bei der Filtration kann es ansonsten zu einem Verblocken der Membran durch ausfallende Silikate kommen.

c) Ringkammerentöler

Diese sind geeignet für demulgierende Entfettungen. Bei dieser einfachen Trenntechnik durchströmt die Lösung einen Behälter mit speziell angeordneten Platten. Hierdurch findet eine Beruhigung statt. Bedingt durch die spezielle Plattenanordnung wird das Aufräumen der Öle begünstigt. Diese können dann im oberen Teil der Geräte entfernt werden. Weitere Verfahren zur Ölabtrennung sind einfache Schwerkraftentöler oder Schlauchskimmer, die aufgerahmtes Öl von der Oberfläche des Entfettungsbades abziehen.

d) Bandfilter

Mit dem Bandfilter wird Grobschmutz aus der ersten Entfettungsstufe wie Späne oder Metallabrieb entfernt. Bei Spritzanlagen wird hierdurch die Wartung der Spritzdüsen vereinfacht.

Mit den genannten standzeitverlängernden Maßnahmen können Entfettungsbäder, die ansonsten wöchentlich neu angesetzt werden müssten, über Wochen oder Monate ohne Neuansatz betrieben werden. Komplett ohne Neuansatz wird man jedoch in aller Regel nicht zurechtkommen, da nicht alle Fremdstoffe durch die genannten Trenntechniken

entfernt werden und sich somit anreichern. Besonders bei der Entfettung von Buntmetallen kommt es zur Anreicherung von Metallsalzen.

Entsorgung

Für die Entsorgung eines Entfettungsbades wird folgender Ablauf empfohlen:

Ansäuern der Entfettungslösung mit Abfallsäure oder Eisen-III-Chloridlösung auf pH-Wert 2. Hier trennen sich verbliebene Öle und können von der Oberfläche entfernt werden. Außerdem werden bei niedrigem pH-Wert kondensierte Phosphate, die komplexierend wirken, in nicht komplexierende Orthophosphate umgewandelt. Man lässt diese Mischung etwa einen halben Tag stehen und erhöht erst dann den pH-Wert mit Kalkmilch, also suspendiertem Calciumhydroxid, auf ca. 7,5 - 8. Muss vornehmlich Nickel ausgefällt werden, ist ein pH-Wert von 9 günstiger. Höher als 9 sollte der pH-Wert jedoch nicht angehoben werden, da ansonsten wieder Zinkhydroxid aufgelöst wird. Die pH-Anhebung sollte auf jeden Fall mit Calciumhydroxid und nicht mit Natronlauge durchgeführt werden, denn durch die vorhandenen Calciumionen werden zusätzlich Phosphate, Silikate, Fluoride und Seifen ausgefällt, die ansonsten ins Abwasser gelangen würden. Zur Verbesserung der Flockung können der Lösung noch geringe Mengen Flockungsmittel zugegeben werden.

Hierdurch wird eine bessere Filtrierbarkeit gewährleistet. Man lässt den entstandenen Niederschlag absitzen und bestimmt in der überstehenden Lösung die Metallgehalte.

Tabelle 5: Ablaufplan zur Entsorgung von Entfettungslösungen

Maßnahme	Wirkung
1. Ansäuern mit FeCl ₃ -Lösung oder Abfallsäure auf pH-Wert 2	Abtrennung von emulgierten Ölen Umwandlung von kondensierten Phosphaten in Orthophosphate
2. Zugabe von Kalkmilch Ca(OH) ₂ bis pH-Wert 7,5 - 8	Fällung von Metallionen als schwer lösliche Hydroxide Ausfällung von Phosphaten, Fluoriden, Silikaten, Seifen als Calcium-Salze
3. Zugabe von Flockungsmitteln	Vergrößerung der Flocken → bessere Filtrierbarkeit
4. Eventuell Zugabe von Komplexspaltern	Ausfällung der Restmengen von Schwermetallen
5. Filtration	Abtrennung des Niederschlags

Mit der so beschriebenen Abwasserbehandlung müssten die vorgeschriebenen Grenzwerte unterschritten sein. Ist dies nicht der Fall, können geringe Mengen Komplexspalter zugegeben werden, die Restmetallgehalte abtrennen.

Nach Zugabe eines Komplexspalters sollten die Metallgehalte erneut bestimmt werden. Erst dann kann der Schlamm abgepresst und die Lösung abgelassen werden.

Schlussbemerkung

Das Vorbehandlungsergebnis ist von verschiedenen Faktoren abhängig: Neben der Chemie des Reinigers spielen Zeit, Temperatur, Mechanik, Werkstoff, eine große Rolle. Um ein optimales Reinigungsergebnis zu erzielen, müssen alle Faktoren betrachtet werden.

Literatur

- [1] Säuberung technischer Oberflächen, J. Kresse (Herausgeber), Expert-Verlag, Ehingen/Böblingen, 1988
- [2] Praktische Oberflächentechnik, K.-P. Müller, Vieweg-Verlag, 1995
- [3] Die Entfettung, Grundlagen, Theorie und Praxis, E. Lutter, Leuze-Verlag, Saulgau/Württ., 2. Auflage, 1990
- [4] Reinigen und Entfetten in der Metallindustrie, T. W. Jelinek, Leuze-Verlag, Saulgau, 1999
- [5] Die Elektrotauchmaillierung (ETE), Grundlagen und industrielle Anwendung, H. Warnke, Top Publishing GmbH, Gütersloh, 2001