

**BMU-Programm zur Förderung des Demonstrationsvorhabens  
„Umrüstung einer Galvanik auf umweltfreundliche Beize“ der  
Fa. Metallveredlung Emil Weiss GmbH & Co. KG, Mitwitz,  
KfW-Az 001372**

**Abschlussbericht zum Begleit- und Messprogramm  
21. März 2007**

Lutz Mertins  
ABAG-itm GmbH, Pforzheim

in Zusammenarbeit mit:  
Fa. Oekolab Fuhrmann GmbH, Sonnefeld, und  
Fa. Weiss GmbH & Co. KG, Mitwitz

**Impressum****Auftraggeber**

Kreditanstalt für Wiederaufbau, Niederlassung Bonn  
Ludwig-Erhard-Platz 1 – 3  
53179 Bonn  
Internet: [www.kfw.de](http://www.kfw.de)

**Projektbearbeitung**

ABAG-itm GmbH; Lutz Mertins (Leitung)  
Sachsenstr. 12, 75177 Pforzheim  
Telefon: 07231/47252-0; Telefax: 07231/47252-20  
e-mail: [info@abag-itm.de](mailto:info@abag-itm.de); Internet: [www.abag-itm.de](http://www.abag-itm.de)

**Chemische Untersuchungen**

Oekolab FUHRMANN GmbH, Bern Fuhrmann  
Kleiner Flecken 1, D-96242 Sonnefeld/Hassenberg  
Telefon: 09266/6435, Telefax: 09266/6453  
E-Mail: [info@oekolab.de](mailto:info@oekolab.de); Internet: [www.oekolab.de](http://www.oekolab.de)

**Durchführender Betrieb**

METALLVEREDLUNG EMIL WEISS GmbH & Co. KG;  
Ansprechpartner: Marco Schlimme, Carola Fuhrmann  
Angerstraße 1, 96268 Mitwitz-Steinach  
Telefon: 09266/80127; Telefax: 09266/80122  
email: [info@e-weiss.de](mailto:info@e-weiss.de); Internet: [www.e-weiss.de](http://www.e-weiss.de)

## Inhaltsverzeichnis

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Zusammenfassung .....</b>                                        | <b>4</b>  |
| <b>2. Allgemeine Angaben .....</b>                                     | <b>6</b>  |
| 2.1 Anlass, Ziel und Aufgabenstellung .....                            | 6         |
| 2.2 Organisation .....                                                 | 6         |
| 2.3 Zweck und Umfang des Messprogramms .....                           | 7         |
| 2.4 Probenahme und -untersuchung .....                                 | 8         |
| 2.5 Einbezogene Fertigungslinien .....                                 | 10        |
| 2.6 Beizzusatz PRO-pHx .....                                           | 10        |
| <b>3. Beizanlage .....</b>                                             | <b>12</b> |
| 3.1 Allgemein .....                                                    | 12        |
| 3.2 Ergebnisse .....                                                   | 13        |
| <b>4. Fertigungslinie II .....</b>                                     | <b>21</b> |
| <b>5. Sonstige Messergebnisse.....</b>                                 | <b>24</b> |
| 5.1 Abwasser .....                                                     | 24        |
| 5.2 Schlamm aus der Abwasserbehandlung .....                           | 24        |
| 5.3 Werkstücke .....                                                   | 24        |
| 5.4 Komplexbildner .....                                               | 25        |
| 5.5 Leitparameter .....                                                | 25        |
| <b>6. Zusammenfassung der Erkenntnisse.....</b>                        | <b>27</b> |
| 6.1 Technische Aspekte.....                                            | 27        |
| 6.2 Ökonomische Aspekte .....                                          | 29        |
| 6.4 Ökologische Bedeutung .....                                        | 32        |
| 6.5 Ökonomische und ökologische Bedeutung für die Galvanikbranche..... | 32        |
| <b>7. Zeitlicher Projektverlauf.....</b>                               | <b>34</b> |

## **1. Zusammenfassung**

### **Anlass und Ziel**

Im Rahmen eines vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) geförderten Demonstrationsvorhabens hat die Fa. Weiß ausgewählte Produktionslinien auf ein neues, umweltschonendes Beizverfahren umgestellt. Dabei wurde, nach damaligem Kenntnisstand erstmalig in Deutschland, der Beizzusatz PRO-pHx großtechnisch eingesetzt, um die den Beizprozess störenden organischen und anorganischen Stoffe selektiv aus der Beizlösung zu entfernen und in mehrfacher Hinsicht den damit verbundenen ökologischen (Ressourcenschonung und Abfallreduzierung) und ökonomischen Vorteil (Kostenminimierung) zu erschließen.

### **Vorgehen**

Das Demonstrationsvorhaben wurde in mehrere Schritte unterteilt. Mit Beginn des Vorhabens im Dezember 2005 wurde zunächst nur ein Beizbad der sog. Beisanlage auf PRO-pHx umgestellt und die Wirkung durch innerbetriebliche sowie externe Messungen über eine Laufzeit von 12 Monaten beobachtet.

Aufgrund der positiven Ergebnisse erfolgte im Februar 2006 der PRO-pHx-Einsatz in einer zweiten Produktionslinie (Zn-Automat). Wegen auftretender Beschichtungsprobleme wurde der Versuch in dieser Linie abgebrochen.

### **Ergebnisse**

Die PRO-pHx-Anwendung in der Beize I (Volumen 3.600 l) der Beisanlage erfolgt seit Dezember 2005 in jeder Hinsicht unproblematisch und zielkonform, ohne negative Auswirkungen auf Beizbedingungen, Werkstück und Beschichtung.

Der Verbrauch an Säure und Beizzusatzmittel konnte erheblich minimiert werden. Während früher das Beizbad jährlich neu angesetzt werden musste, wurde nach Beginn der PRO-pHx-Anwendung lediglich nachgeschärft. Der Sollwert der Säurekonzentration konnte erheblich verringert werden. Der Verbrauch an Salzsäure sank um mehr als 90 % während der Verbrauch an Schwefelsäure auf gleichem Niveau blieb. Auf Beizinhibitoren konnte gänzlich verzichtet werden und der Verbrauch an PRO-pHx (Konzentration ca. 1 %) betrug für Neuanatz 36 Liter und für die Nachdosierung im Laufe des Jahres lediglich 21,9 Liter.

Die gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass der Einsatz von PRO-pHx bei Werkstücken mit glatten Oberflächen und einfacher Formgebung offensichtlich problemlos möglich ist, ökonomische Einsparpotenziale bietet und erheblich zur Umweltentlastung beiträgt. Bei Werkstücken mit komplexer Geometrie, z. B. mit Sacklöchern/Bohrungen, oder Teilen mit Schweißstellen führte der PRO-pHx-Einsatz zu Störungen: So zeigte sich bei Schweißstellen eine unzureichende Beizwirkung, ggf. auch durch Reste des Inhibitors bedingt, und bei geometrisch komplexen Teilen führten minimale Rückstände zu fehlerhafter Beschichtung.

Daher ist die Anwendung von PRO-pHx in galvanotechnischen Fertigungslinien nur eingeschränkt zu empfehlen. Es bleibt ein Risiko, mit dem Badzusatz PRO-pHx in die laufende Produktion zu gehen. Am ehesten wird eine Anwendung im Bereich der Feuerverzinkung gesehen.

Die abschließende Ermittlung, Analyse und Eliminierung der PRO-pHx bedingten Auswirkungen, die Optimierung des Fertigungsprozesses sowie die Gewinnung praxisbezogener, übertragbarer Erkenntnisse erfordert nach unserer Auffassung ein weiteres Demonstrationsvorhaben, dessen Ziele und Parameter aufgrund der gewonnenen Erfahrungen bedeutend konkreter und zielorientierter formuliert werden können.

## Objective

The major objective of the project was the implementation of an environmental friendly pickling process, which is based on the pickling additive PRO-pHx. The pickling additive was industrially inserted for the first time in the electroplating company Weiss/Mitwitz, in order to remove the disturbing organic and inorganic material selectively from the pickling solution and to open in several respects the associated ecological advantage (preservation of resources and waste reduction) and the economic advantage (cost minimizing).

The demonstration project was promoted financially by the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU).

## Procedure

The demonstration project was divided into two steps. With beginning of the project in December 2005 PRO-pHx was added to only one pickling bath (pickle I). The effects were observed by in-plant as well as external measurements over a running time of 12 months. Due to the positive results the Pro-pHx was applied in a second production line in February 2006 (Zn-automat). Because of arising coating problems the attempt in this line was broken off.

## Results

Pro-pHx application in pickle I (volume 3,600 l) was in all respects unproblematic and goal-conform, without negative effects on pickling conditions, work piece and coating. Consumption of acid and pickling additive could be minimized substantially. Without PRO-pHx the pickling bath had to be renewed annually. With Pro-pHx application it only needed replenishment. The value of the acid concentration could be substantially reduced. The consumption of hydrochloric acid sank by more than 90 %, whilst the consumption of sulfuric acid remained on the same level. The consumption of Pro-pHx mounted to 36 litres (unique addition at the beginning; concentration approx. 1 %) plus 21.9 litres in small doses in the course of the year. Pickling inhibitors could be completely omitted.

The results show that Pro-pHx can be employed with work pieces, if the latter show smooth surfaces and simple shaping. In such cases PRO-pHx offers economic advantages and contributes substantially to reduce the environmental burden. However, in case of work pieces with welded joints and with geometrically complex parts coating problems occurred (e. g. insufficient pickling effect and marginal arrears led to incorrect coating).

Therefore the application of PRO-pHx cannot be recommended without reservation. There remains a risk to go with the additive Pro-pHx into current production. This concerns in particular electroplating companies, which manufacture high-quality parts. An application in the hot-dip galvanizing industry is rated however more positively.

The final determination, analysis and elimination of the Pro-pHx related effects require a further demonstration project. The follow-up project could be based on the experiences gained so far and could lead to practical as well as transferable results. The project would help to optimize the manufacturing process in electroplating companies, to increase the competitiveness and to reduce the environmental effects.

## 2. Allgemeine Angaben

### 2.1 Anlass, Ziel und Aufgabenstellung

Die Fa. Metallveredlung Weiss GmbH & Co. KG<sup>1</sup>, 96266 Mitwitz-Steinach, ist ein modernes, nach DIN EN ISO 9001:2000 zertifiziertes Dienstleistungsunternehmen, das u. a. Teile für die Möbel-, Automobil- und Maschinenbauindustrie qualitativ hochwertig beschichtet. Das Fertigungsprogramm umfasst Glanzchrom, Perlglanz, Matt- und Hartverchromen, Verzinken und Pulverbeschichten.

Im Rahmen eines vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) geförderten Demonstrationsvorhabens hat die Fa. Weiß ausgewählte Produktionslinien auf ein neues, umweltschonendes Beizverfahren umgestellt<sup>2</sup>. Dabei sollte, nach damaligem Kenntnisstand erstmalig in Deutschland, der Beizzusatz PRO-pHx<sup>3</sup> großtechnisch eingesetzt werden, um die den Beizprozess störenden organischen und anorganischen Stoffe selektiv aus der Beizlösung zu entfernen, und in mehrfacher Hinsicht den damit verbundenen ökologischen und ökonomischen Vorteil zu erschließen:

- o Ressourcenschonung: Bedarf an Frischsäure und weiteren Zusatzstoffen in den Beizbädern sowie Bedarf an Behandlungskemikalien für die Abwasserbehandlung reduzieren,
- o Abfallreduzierung: Altsäureaufkommen sowie das Abfall- und Abwasseraufkommen reduzieren,
- o Kostenminimierung: Kosten für Frischsäure, Behandlungskemikalien, Behandlungsaufwand für Altsäure, Stillstandszeiten für Badneueinsatz etc. minimieren.

Die Umstellung auf PRO-pHx ist mit geringen Investitionen verbunden: die bestehende Anlage kann weiter genutzt werden, lediglich Umrüstungen in Form von Pumpen, Filtern und Verrohrungen sind erforderlich.

Das Demonstrationsvorhaben wurde in mehrere Schritte unterteilt. Mit Beginn des Vorhabens im Dezember 2005 wurde zunächst nur die Beizanlage auf PRO-pHx umgestellt und die Wirkung durch innerbetriebliche sowie externe Messungen beobachtet. Aufgrund des positiven Verlaufs erfolgte im Februar 2006 der PRO-pHx-Einsatz in einer zweiten Produktionslinie (Zn-Automat), der aufgrund von auftretenden negativen Auswirkungen auf die metallische Beschichtung abgebrochen werden musste. Aufgrund dieser Mängel wurde die ursprünglich vorgesehene Ausweitung des Vorhabens auf weitere Fertigungslinien nicht durchgeführt.

Das nachfolgend beschriebene Messprogramm begleitete das Demonstrationsvorhaben über den Zeitraum von Dezember 2005 bis Dezember 2006.

### 2.2 Organisation

Die KfW-Bankengruppe<sup>4</sup> beauftragte die ABAG-itm mit der fachlichen Begleitung des Demonstrationsvorhabens. Die Aufgaben der ABAG-itm lagen in der Koordination sowie der Dokumentation und der Auswertung der Ergebnisse. Grundlage bildete ein Messprogramm

---

<sup>1</sup> Nähere Informationen unter [www.e-weiss.de](http://www.e-weiss.de)

<sup>2</sup> Kurzbeschreibung unter [http://www.bmu.de/foerderprogramme/pilotprojekte\\_inland/doc/36003.php](http://www.bmu.de/foerderprogramme/pilotprojekte_inland/doc/36003.php)

<sup>3</sup> Siehe Angaben unter Ziffer 2.6

<sup>4</sup> Nähere Informationen unter [www.abag-itm.de](http://www.abag-itm.de)

zur projektbegleitenden Erhebung relevanter Daten und Informationen über die Wirkung des Beizzusatzes PRO-pHx.

Mit der Aufgabe der chemisch-physikalischen Analysen wurde die Fa. OEKOLAB Fuhrmann GmbH beauftragt<sup>5</sup>. Ergänzende chemisch-physikalische Messungen, insbesondere die arbeitstäglich erforderlichen Bestimmungen zur Qualitätssicherung des Prozesses und des Produkts, führte die technische Betriebsleitung der Fa. Weiß in eigener Verantwortung und mit eigenen Mitteln durch.

### **2.3 Zweck und Umfang des Messprogramms**

Das Messprogramm diene dem Zweck, beispielhaft Daten und Informationen über die technischen, umweltbezogenen und wirtschaftlichen Auswirkungen des Beizzusatzes PRO-pHx zu erheben, um dessen weitere Anwendung bzw. Übertragung auf ähnliche oder neue Anwendungsfälle beurteilen und ggf. befürworten zu können.

Das vorab mit dem Umweltbundesamt (UBA) abgestimmte Programm war auf drei Ziele ausgerichtet:

1. Durch das Messprogramm sollen nachteilige Auswirkungen auf den Betrieb vermieden bzw. bei Anzeichen von Störungen eine rechtzeitige Einstellung oder Anpassung des Projektes ermöglicht werden.
2. Durch die Erhebung, Dokumentation und Auswertung der im Rahmen des Messprogramms erhobenen Daten und Informationen wird eine Aussage zur weiteren Anwendung von PRO-pHx in Beizbädern von Galvaniken oder anderen Metallbeschichtungsverfahren ermöglicht.
3. Die im Demonstrationsprojekt, insbesondere im begleitenden Messprogramm, gewonnenen Daten und Informationen bilden die Grundlage für eine Auswertung, inwiefern und in welcher Form eine Umweltentlastung durch den Einsatz von PRO-pHx eintritt.

Im Hinblick auf die Durchführung standen folgende Aspekte im Vordergrund:

- o Störungsfreier Betrieb des Beizbades, insbesondere hinsichtlich Beizwirkung und Standzeit,
- o Qualität der gebeizten und zu beschichtenden Oberfläche, insbesondere Haftfestigkeit und Rautiefe,
- o Zusammensetzung des Abwassers vor Vermischung (Spülüberlauf), insbesondere mögliche Verschleppung evtl. schädlicher Stoffe und Behandelbarkeit,
- o Zusammensetzung und Menge der aus der Beize abgetrennten Feststoffe, insbesondere deren weitere Behandlung bzw. Entsorgung,
- o Zusammensetzung und Menge des in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage anfallenden „Galvanikschlamm“, einschließlich dessen weitere Behandlung/Entsorgung,
- o Auswirkungen auf die Gewässergüte.

---

<sup>5</sup> Nähere Informationen unter [www.oekolab.de](http://www.oekolab.de)

## 2.4 Probenahme und -untersuchung

Die Probenahmestellen bzw. die zu beprobenden Medien, einschl. Parameter und Häufigkeit wurden vorab vereinbart:

### a) Beizbad

Im Rahmen der chemisch-physikalischen Untersuchungen werden die für den Betrieb der Beizbäder - und deren optimale, störungsfreie Beizwirkung - wesentlichen Badparameter bestimmt, u. a. Wirkstoffe (Säuregehalt), Schwermetalle Fe, Ni, Cu, Zn sowie in reduziertem Umfang organische Bestandteile (Summenparameter Kohlenwasserstoffe, ...).

### b) Werkstück

Auswirkung des Beizvorgangs auf das Werkstück, insbesondere Güte- bzw. Qualitätsparameter wie Rautiefe und Haftfestigkeit.

### c) Feststoffe aus Plattenfilter

Im Vordergrund steht die störungsfreie Abtrennung der durch den PRO-pHx-Einsatz ausgeflockten Feststoffe mittels Plattenfilter und die Zusammensetzung und Menge der Feststoffe im Hinblick auf eine Verwertung bzw. Beseitigung. Hierzu zählen insbesondere anorganische (Schwermetalle) und organische Bestandteile (Summenparameter).

### d) Spülwasserüberlauf

Am Spülwasserüberlauf erfolgt (vor Vermischung) eine Untersuchung auf Stoffe, die sich auf die nachfolgende Abwasser- und Schlammbehandlung auswirken können, u. a. AOX, freies Chlor, Schwermetalle Fe, Ni, Cu, Zn.

### e) Schlamm aus Abwasserbehandlungsanlage

Die verlängerte Standzeit der Beizbäder bestimmt maßgeblich die Zusammensetzung, die Menge und die Entsorgbarkeit der in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage anfallenden Schlämme. Bestimmt werden die anorganischen und organischen Bestandteile, die im Zusammenhang mit der Abklärung Verwertung/Beseitigung relevant sind.

Die Probenahmestellen sind aus der Abbildung 1 erkennbar, ergänzt durch eine Übersicht des Messprogramms in Tabelle 1.

## Komplexbildner

Im Zusammenhang mit dem Demonstrationsvorhaben sollte zudem geklärt werden, ob und inwiefern

- o das Mittel PRO-pHx organische Komplexbildner enthält und durch den bestimmungsgemäßen Gebrauch in das System eingebracht werden,
- o sich eine Komplexbildung auf den galvanotechnischen Prozess, die betriebliche Abwasserbehandlung und auf die Gewässergüte des Vorfluters auswirkt.

Die Bestimmungen erfolgten schrittweise. Zunächst wurde der Einsatzstoff PRO-pHx beprobt (Bestimmung des Bismut-Komplexierungsindex nach DIN 38409-H 26). Ein positiver Befund wäre Anlass für eine Untersuchung auf „problematische“ Komplexbildner (Bestimmung von EDTA und NTA) gewesen. Eine nachgewiesene Anwesenheit hätte die Beprobung und Untersuchung des angesetzten Beizbades, des Rohabwassers und des betrieblichen Abwassers sowie des Fällungsverhaltens zur Folge gehabt.

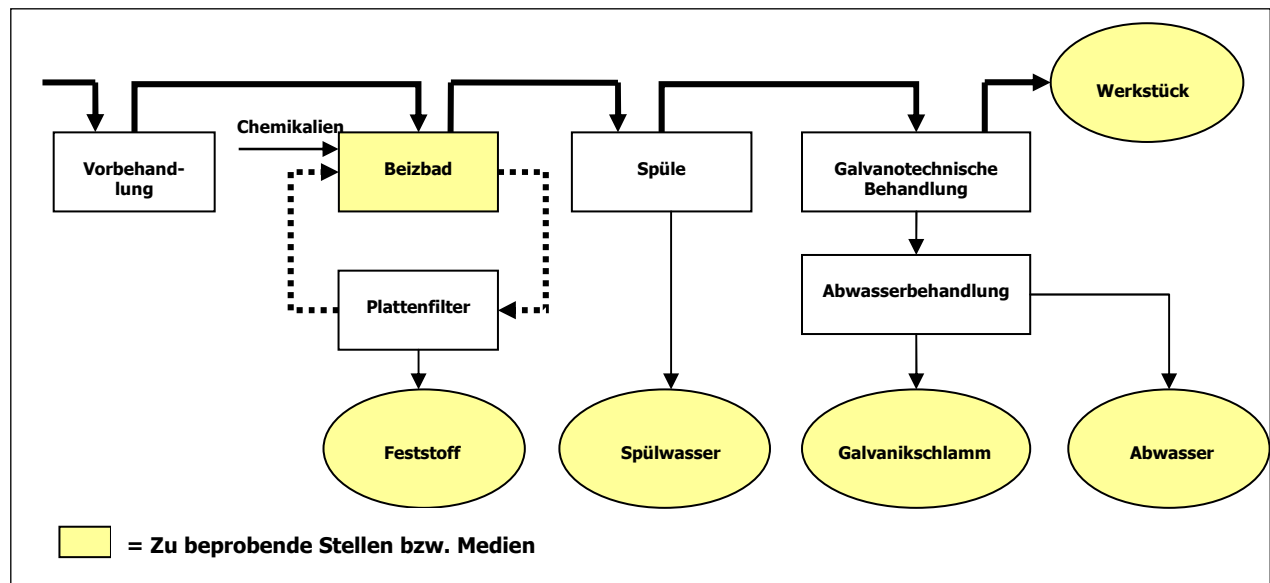


Abbildung 1: Vereinfachtes Prozessschema mit Angabe der Probenahme- bzw. Messstellen

| Messort                | Parameter                                                                                           | Häufigkeit                                                                                            | Anzahl Proben | Durchführung                                                  |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>Werkstück</b>       | Rauhtiefe, Haftfestigkeit                                                                           | Woche 1 - 52: 5 Stück/Tag                                                                             | 260           | intern                                                        |
| <b>Beizbad</b>         | Schwermetalle (Ni, Zn, Cu, Cr, Fe)<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl<br>Temperatur            | Woche 1: täglich<br>Woche 2: alle 2 Tage<br>Woche 3 – 26: wöchentlich<br>Woche 27 – 52: alle 2 Wochen | 48            | Schwermetalle: Oekolab<br>Säure: intern<br>Temperatur: intern |
| <b>Feststoff</b>       | Schwermetalle (Ni, Zn, Cu, Cr, Fe)<br>Organische Parameter (Glühverlust,)<br>Eluat nicht vorgesehen | Woche 1 - 4: 1/Woche<br>Woche 5 - 26: alle 2 Wochen<br>Woche 27 – 52: monatlich                       | 23            | Oekolab                                                       |
| <b>Spülwasser</b>      | Schwermetalle (Ni, Zn, Cu, Cr, Fe)<br>AOX, KW, TOC                                                  | Woche 1: täglich<br>Woche 2: alle 2 Tage<br>Woche 3 – 26: wöchentlich<br>Woche 27 – 52: alle 2 Wochen | 48            | Oekolab                                                       |
| <b>Galvanikschlamm</b> | Schwermetalle (Zuordnungsuntersuchung Originalsubstanz und Eluat)                                   | Woche 1 – 26: 4<br>Woche 27 – 52: 2                                                                   | 6             | Oekolab                                                       |
| <b>Komplexbildner</b>  | a) Bismutkomplex<br>b) qualitative und quantitative Bestimmung                                      | Einmalig<br>Nur wenn a) positiv                                                                       | 1             | Oekolab                                                       |

Tabelle 1: Umfang des Messprogramms

## 2.5 Einbezogene Fertigungslinien

In das Messprogramm sollten die vier im Rahmen des Demonstrationsvorhabens ausgewiesenen Fertigungslinien (interne Bezeichnungen der Fa. Weiss) einbezogen werden:

- 1. Beisanlage:** Die Beisanlage weist drei Beizbäder auf (I, II und III,  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$ , T 30 – 40 °C), die alternativ genutzt werden und denen eine Abkochentfettung und Spüle vorgeschaltet sind. Die Messungen beschränkten sich auf Beize I.
- 2. Driesch-Automat:** Im Automaten werden überwiegend Stahlrohrmöbel Ni/Cr beschichtet. Die Linie weist zwei Beizbäder auf ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , T 45 °C).
- 3. Rüger-Automat:** Im Automaten werden überwiegend Stahlrohrteile Ni/Cr beschichtet. Die Linie hat ein Beizbad ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$ , T 45 °C).
- 4. Zn-Gestell- und Trommel-Anlage:** Die saure und alkalische Verzinkung von Klein- und Großteilen (Stahl, Messing, Gussteile) hat drei Beizbäder.

Die vier Fertigungslinien weisen hinsichtlich der zu beschichtenden Werkstücke (Größe, Geometrie, Vorbehandlung, Metalle) sowie Betriebsbedingungen (Beizmittel, Temperatur, etc.) unterschiedliche Merkmale auf. Sie decken ein breites Spektrum der in der Galvanikbranche gängigen Beizverfahren ab und können daher in ihrer Gesamtheit als repräsentativ angesehen werden.

Nicht zuletzt aus Kostengründen erfolgten die Messungen primär an der Fertigungslinie „Beisanlage“. Um jedoch belastbare und vor allem übertragbare Daten zu gewinnen, sollten ergänzende Messungen in reduziertem Umfang an den anderen Fertigungslinien erfolgen.

**Anmerkung:** Das Messprogramm wurde in vollem Umfang nur an der Beisanlage durchgeführt (siehe Kapitel Ziffer 3). Aufgrund der dort gewonnenen positiven Ergebnisse wurde es – nach PRO-pHx-Zugabe - auf eine weitere Fertigungslinie übertragen und dort, aufgrund aufgetretener Mängel, nach wenigen Wochen wieder eingestellt (Ziffer 4). Eine Ausweitung auf weitere Fertigungslinien fand nicht statt.

Im Textteil des Berichtes sind die Messergebnisse grafisch veranschaulicht. Die Tabellen mit den umfassenden Ergebnissen sind in Anhang 1 dargestellt.

## 2.6 Beizzusatz PRO-pHx

Hersteller des markenrechtlich geschützten Produkts PRO-pHx (sprich „pro-fix“) ist die Wagner Environmental Technologies, North Carolina/USA<sup>6</sup>.

Der derzeitige Kenntnisstand über die Zusammensetzung und die Wirkmechanismen von PRO-pHx beruht auf der Auskunft des Herstellers<sup>7</sup>. Demnach wird PRO-pHx als „nicht gefähr-

---

<sup>6</sup> PRO-pHx ist ein Produkt der Fa. Wagner Environmental Technologies LLC, 19722 One Norman Boulevard # 220 • Suite 166 • Cornelius • NC • 28031, 704-987-9686 • E-Mail: WagTec A2Z @ aol.com • FAX: 704-987-9682

<sup>7</sup> Im Rahmen des Vorhabens wurde der Hersteller wiederholt um Angabe substantieller Daten und Informationen gebeten. Unter Hinweis auf die Schutzwürdigkeit des Produkts übermittelte die Herstellerfirma lediglich eine allgemeine Information zur Zusammensetzung und Wirkungsweise von PRO-pHx: „The formulations and their compositions are proprietary and confidential; the compositions are based and developed by years of R&D and found results are highly confidential information that is not generally known in the industry or else where. The confidential nature of the information pertaining to the formulations, their compositions and the processes used in creating the formulations provide a competitive advantage to those who possess or use or market the reagent. Any unauthorized use or disclosure of the proprietary and confidential information or the formulations or their composition would result in irreparable harm, and cause substantial loss to Wagner and its assigns. Therefore, the information available for the public is available in the document attached, the PRO-pHx Material Safety and Data Sheet.“ (Mitteilung der Fa. Wagner, März 2006).

liches und ungiftiges" anorganisches Produkt bezeichnet, das „verschiedene Silikate“, laut Sicherheitsdatenblatt mit einem Anteil an Natriumsilikat von 55 % ( $1 \text{ Na}_2\text{O} \times 1 \text{ bis } 3,22 \text{ SiO}_2$ ), in einer wässrigen Lösung enthält. Demnach ist PRO-pHx nach § 19g WHG eine schwach wassergefährdende Zubereitung, WGK 1, die keine organischen Komplexbildner enthält.

PRO-pHx löst sich im Beizbad vollständig auf, wobei – laut Hersteller - die Silikate mit den Metallen stabile, unlösliche Metallsilikate formen. Die Silikate seien zudem in der Lage, mit volatilen und nicht-volatilen organischen Bestandteilen zu reagieren und diese zu „zerstören“. PRO-phx greift die Beize selbst nicht an und macht zudem Inhibitoren überflüssig.

Die Konzentration von PRO-pHx im Beizbad soll 1 Volumen-% betragen. Die „ausgefällten“ Feststoffe müssen durch Filter-Pumpe-Systeme entfernt werden. Von der Fa. Wagner werden Filtergrößen von 5, 10 und 50  $\mu\text{m}$  empfohlen. Durch die kontinuierliche Entfernung der Feststoffe wird eine erhebliche Standzeitverlängerung bei den Beizbädern erzielt. Eine nachteilige Wirkung auf den Metallisierungsprozess wird verneint.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass weder die erhaltene Information noch das unter [www.pro-phx.com](http://www.pro-phx.com) einsehbare Materialsicherheitsdatenblatt die für eine Anwendung des Stoffes in Deutschland üblichen Anforderungen erfüllt und vor allem den künftig in Deutschland bzw. der EU geltenden Anforderungen an Herstellung, Import und Anwendung von Chemikalien in keiner Weise gerecht wird.

Nach wie vor ist die Wirkungsweise von PRO-pHx nicht eindeutig nachvollziehbar. Die Möglichkeit, dass Metallionen praktisch unlösliche Silikate bilden, ist hinreichend bekannt. Sie wird u. a. – zumeist in Kombination mit mineralischen Mitteln – in einigen Ländern als Verfestigungsmittel für Abfälle und als Immobilisierungsmittel bei In-Situ-Verfahren der Altlastensanierung genutzt, wobei in diesen Fällen der physikalische Einschluss der Schadstoffe oftmals überwiegt.

Im alkalischen PRO-pHx liegt das Silicium in gelöster Form als Ortho-Kieselsäure  $\text{Si}(\text{OH})_4$  neben Natriumoxid ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) vor. Im sauren Milieu der Beize zerfällt es zu Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und reagiert mit dem Natriumoxid, indem es das Sauerstoffatom aufnimmt und zu höherwertigen Siliciumketten (Metasilicat) polymerisiert. Diese Oxidation war im Projekt mittels des Redox-Potenzials nachweisbar. Durch das negativ geladene Sauerstoffatom der hexameren Metakieselsäure  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_6$  tritt eine Reaktion mit den Metallen ein, die mit ihren positiven Ladungen unlösliche Metallsilicatverbindungen bilden.

Dennoch ist angesichts der geringen Konzentration von PRO-pHx nicht schlüssig, zu welchem Anteil die Wirkung auf einer reaktiven Bindung beruht bzw. inwiefern eine flockungsbedingte Adsorption oder Okklusion stattfindet und diese die Entfernung der Schwermetalle durch Filtration ermöglicht. Letzgenannter Aspekt gilt auch für die organischen Bestandteile, für die die von der Fa. Wagner genannte „Zerstörung“ wohl auszuschließen ist.

### 3. Beisanlage

#### 3.1 Allgemein

Das PRO-pHx wird seit 04.12.2005 im Beizbad I und II der Beisanlage eingesetzt. Beide Bäder, denen eine Abkochentfettung und Spüle vorgeschaltet sind, werden unter gleichen Bedingungen genutzt ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$ , T 30 – 40 °C). Die Anwendung von PRO-pHx in beiden Bädern erfolgt bislang unproblematisch und zielkonform. Die Messungen und die Ergebnisdarstellung im Sinne des Begleit- und Messprogramms beschränken sich allerdings auf das Beizbad I und den Zeitraum Dezember 2005 bis Dezember 2006.

| Aspekt                                                                                                 | Information                                                                                                                                                                                                                                  | Hinweis                                                                                                                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Beizbadvolumen und -oberfläche                                                                         | 3.600 l, ca. 150 x 200 cm; keine Abdeckung, Absaugung                                                                                                                                                                                        | --                                                                                                                                                                                       |
| Beizmittel (Art, Menge, Konzentration)                                                                 | Konzentration: 276 g/l $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 119 g/l HCl,                                                                                                                                                                                | --                                                                                                                                                                                       |
| Zusatzmittel (Art, Menge, Konzentration)                                                               | Beizreiniger und Aktivator; Mittel I Konzentration 6 ml/l Mittel II 40 ml/l                                                                                                                                                                  | Eingesetzt werden zwei Zusätze eines flüssigen Dreikomponenten-Systems; geeignet als Zusatz für Salz- und Schwefelsäure; unterstützt Entfernung von starken Rostschichten und Lötstellen |
| Beiztemperatur                                                                                         | 30 bis 40 °C                                                                                                                                                                                                                                 | Erwärmung mit Warmwasser                                                                                                                                                                 |
| Beizbadverluste/-ergänzungen (stoffspezifisch, zeitabhängig),                                          | Im Ausgangszustand erfolgte keine Filterung des Beizmediums; Verluste durch Verschleppung; regelmäßige Säurebestimmung Badergänzung                                                                                                          | --                                                                                                                                                                                       |
| Beizdauer und Betriebszeiten                                                                           | Ca. 10 Minuten, Zwei-Schicht-Betrieb an 5 Tagen/Woche                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                          |
| Art der anschließenden Metallisierung                                                                  | Ni, Cr                                                                                                                                                                                                                                       | Die gebeizten Werkstücke werden in dem getrennt betriebenen Zn- oder dem Ni-Automaten beschichtet                                                                                        |
| Werkstücke: Durchsatz a) Menge in WE/h oder t/h, b) Materialart bzw. Zusammensetzung, c) Vorbehandlung | Gestellware, groß/sperrig mit relativ geringer Oberfläche, z. B. Hocker, Stuhl- und Tischgestelle, Fe-Metall, gelötet/geschweißt, Problem: Lötstellen (Messing),<br><br>vorgeschaltete Abkochentfettung, pH > 12, 40 – 50 °C, (Uniclean 156) | ca. 500 Stuhlgestelle pro Schicht                                                                                                                                                        |

**Tabelle 2: Daten der Beize I**

Zum Projektbeginn wies die Beize eine Standzeit von einem Jahr auf (letzter Neuansatz 08.12.2004). Das Beizbad wurde zunächst umgerüstet und mit einer Filterpumpe<sup>8</sup> versehen,

<sup>8</sup> Filterpumpe der Fa. Corode B. V. Boxtel/NL, die Pumpe Type CF20PS (Durchsatz: 20.000 l/h) wurde am 07.02.2006 umgebaut auf 7.000 l/h; Filterscheiben: Größe 295 mm; Material Kunststoff; Filtergröße in der Anfangsphase 80 µm, nach 10 Tagen 10 µm; 2 Pack, 67 Scheiben

die eine 6-fache Umwälzung des Beizmediums pro Stunde erlaubt. Die Feststoffe werden mittels Scheibenfilter abgetrennt.

Die Zugabe von PRO-pHx erfolgte am 02.12.2005. Dabei wurden 36 l PRO-pHx (1 % des Badinhalts) im Zeitraum von ca. 30 Minuten zudosiert. Beizsäure und Beizinhibitoren wurden zu diesem Zeitpunkt nicht zugegeben.

Der Projektverlauf im Beizbad I wurde durch eine am 14. Juni 2006 aufgetretene Störung beeinflusst, die nicht der PRO-pHx-Anwendung zuzuordnen ist: ein Verbindungsschlauch zum Filter löste sich und ein Großteil der Beize I lief aus. Eine Rückführung des in der Schutzwanne aufgefangenen Beizmediums hätte einen hohen Reinigungsaufwand erfordert. Zudem wäre aufgrund der Verluste eine Auffrischung des Beizbades erforderlich gewesen. Daher wurde das Beizbad am 23. Juni 2006 neu angesetzt, die Produktion wieder aufgenommen und das begleitende Messprogramm fortgeführt. Dadurch wurde sichergestellt, dass

- o Die Produktion ohne gravierende Auswirkung auf das Unternehmen weiterlaufen konnte,
- o Zusätzliche Kosten im Rahmen des Projekts und des begleitenden Messprogramms nicht entstanden,
- o Das Langzeitverhalten der Beize weiter beobachtet werden konnte.

Die Daten zur Ausgangssituation der für das Demonstrationsprojekt genutzten Beize I können der folgenden tabellarischen Übersicht entnommen werden.

Die Ergebnisse des ersten Halbjahres (04.12.2005 bis 09.06.2006) sowie die nach Neuansatz des Beizbades bis Ende Dezember 2006 erhobenen Daten sind nachfolgend dargestellt.

## **3.2 Ergebnisse**

### **3.2.1 Beize I**

Ausflockungen oder auffällige Farbveränderungen im Beizbad konnten unmittelbar nach PRO-pHx-Zugabe nicht beobachtet werden. Die Vorgabe für die Beizezeit (10 Minuten) blieb unverändert. Die Sollwerte der Säurekonzentration wurden im März 2006 geändert: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 276 g/l auf 250 g/l und HCl von 119 g/l auf 35 g/l.

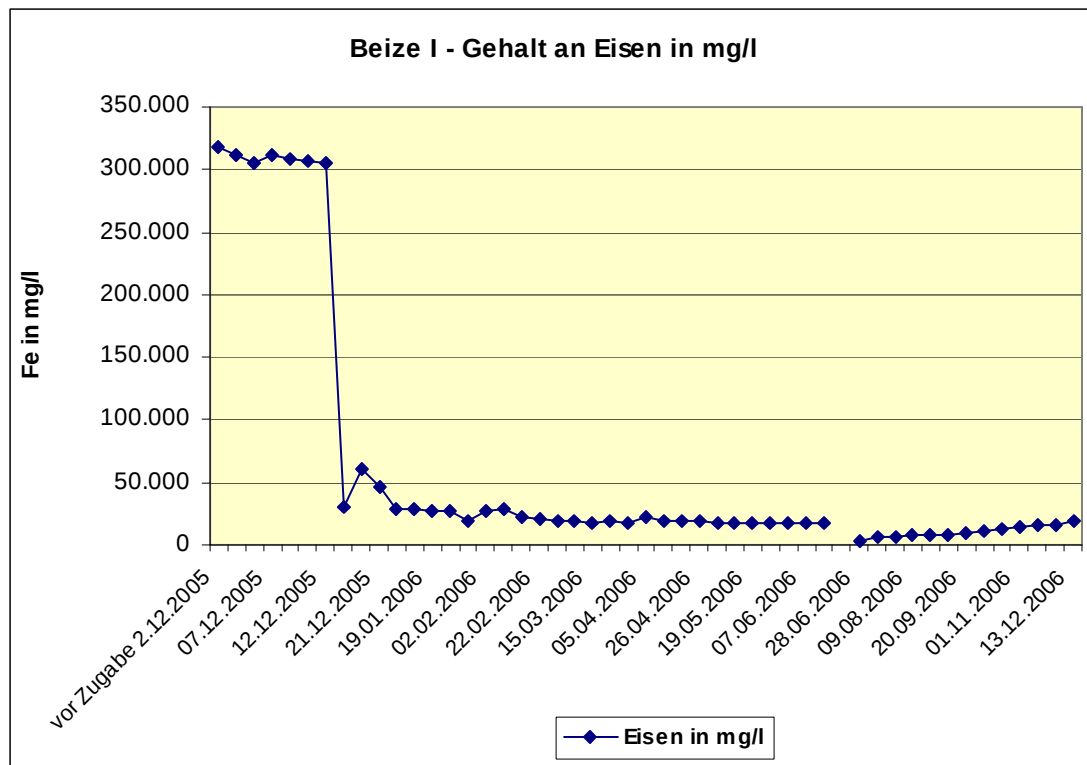
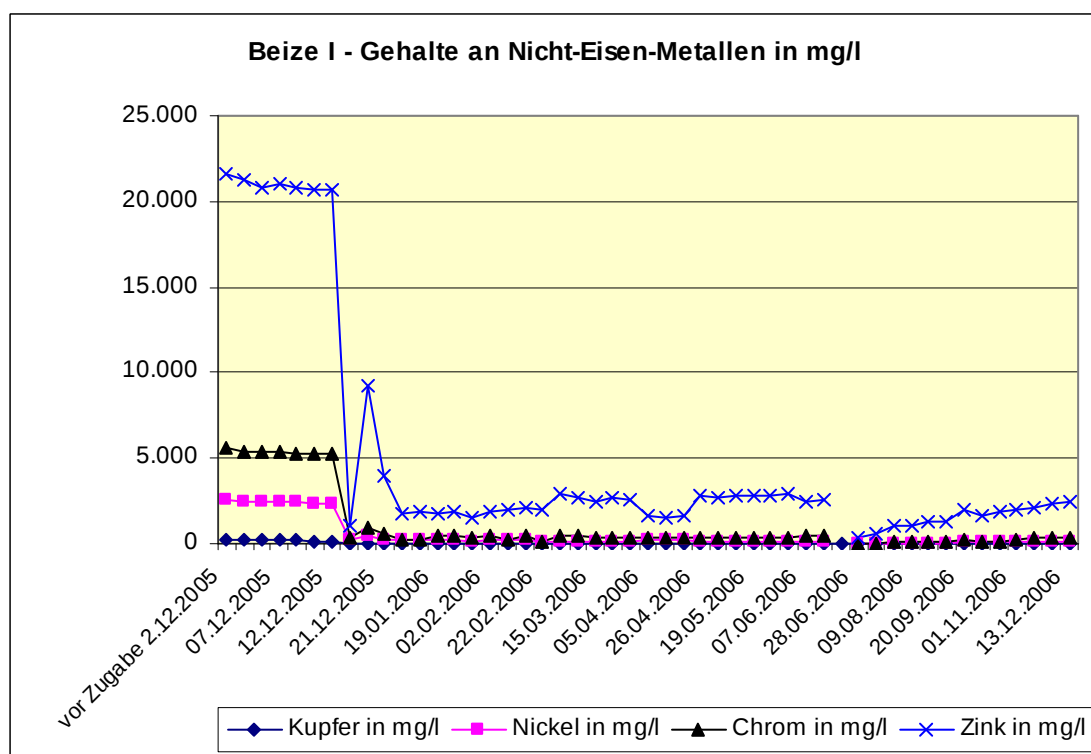
Störende Auswirkungen auf Betrieb oder Werkstücke waren im gesamten Untersuchungszeitraum nicht zu verzeichnen.

### **Schwermetalle**

Die Konzentration der Schwermetalle Cu, Ni, Cr, Zn und Fe in der Beize blieben nach Zugabe des PRO-pHx zunächst unverändert auf hohem Niveau. Erst am 11./12. Betriebstag sanken bei allen Schwermetallen die Gehalte auf ca. 5 bis 10 % der Ausgangswerte. Zu diesem Zeitpunkt wurde der zunächst verwendete Filter mit 80 µm gegen einen Filter mit 10 µm ausgetauscht.

Die Schwermetallkonzentrationen pendelten sich nach der 10. Betriebswoche auf ein Niveau ein, das bei Fe, Cr, Ni ca. 6 % und bei Zn 13 % der Ausgangskonzentration betrug. Dieses Niveau konnte im Zeitraum März bis zum Eintritt der Störung im Juni 2006 eingehalten werden. Die Schwankungsbreite der Schwermetallgehalte betrug, bezogen auf den Mittelwert, bei Fe ca. +/- 15 % und bei den anderen Schwermetallen ca. +/- 35 %.

Deutlich erkennbar ist der am 23.06.2006 aufgrund des Auslaufens des Bades erfolgte Neuansatz. Danach stiegen die Schwermetallgehalte wieder kontinuierlich an und erreichten nach ca. vier Monaten das vorherige Niveau.

**Abbildung 2: Fe-Gehalt in Beize I****Abbildung 3: Gehalte der Nicht-Eisen-Metalle in Beize I**

## Säureverbrauch

Die Messungen der Säurekonzentration erfolgten arbeitstäglich, so dass zeitgerecht Nachdosierungen erfolgen konnten (Tabelle 3). Die Sollwerte der Säurekonzentration wurden im März 2006 geändert: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 276 g/l auf 250 g/l und HCl von 119 g/l auf 35 g/l.

| Datum          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in l | HCl in l | PRO-pHx in l | Anmerkung         |
|----------------|-------------------------------------|----------|--------------|-------------------|
| 02.12.2005     | 0                                   | 0        | 36           | Neuansatz         |
| 08.12.2005     | 50                                  | 0        | 1            |                   |
| 12.12.2005     | 20                                  | 0        | 0            |                   |
| 19.12.2005     | 20                                  | 0        | 0            |                   |
| 09.01.2006     | 50                                  | 0        | 1            |                   |
| 06.02.2006     | 50                                  | 0        | 2            |                   |
| 13.03.2006     | 50                                  | 0        | 0,5          |                   |
| 15.03.2006     | 50                                  | 0        | 0,5          |                   |
| 22.03.2006     | 50                                  | 0        | 0,5          |                   |
| 10.04.2006     | 20                                  | 0        | 0            |                   |
| 24.04.2006     | 75                                  | 25       | 1            |                   |
| 02.05.2006     | 80                                  | 20       | 1            |                   |
| 12.05.2006     | 110                                 | 45       | 2            |                   |
| 07.06.2006     | 150                                 | 30       | 2            | Störung/Neuansatz |
| 05.07.2006     | 175                                 | 50       | 2,25         |                   |
| 18.07.2006     | 210                                 | 0        | 0            |                   |
| 24.07.2006     | 40                                  | 0        | 0,4          |                   |
| 31.07.2006     | 25                                  | 0        | 0,25         |                   |
| 16.08.2006     | 25                                  | 0        | 0,25         |                   |
| 14.09.2006     | 225                                 | 35       | 3            |                   |
| 21.09.2006     | 50                                  | 0        | 1            |                   |
| 04.10.2006     | 50                                  | 75       | 1,5          |                   |
| 09.10.2006     | 25                                  | 0        | 0,25         |                   |
| 11.10.2006     | 35                                  | 0        | 0,35         |                   |
| 23.10.2006     | 25                                  | 0        | 0,25         |                   |
| 06.11.2006     | 25                                  | 20       | 0,5          |                   |
| 08.11.2006     | 25                                  | 10       | 0,4          |                   |
| Summe in Liter | 1710                                | 310      | 21,9         | ohne Neuansatz    |

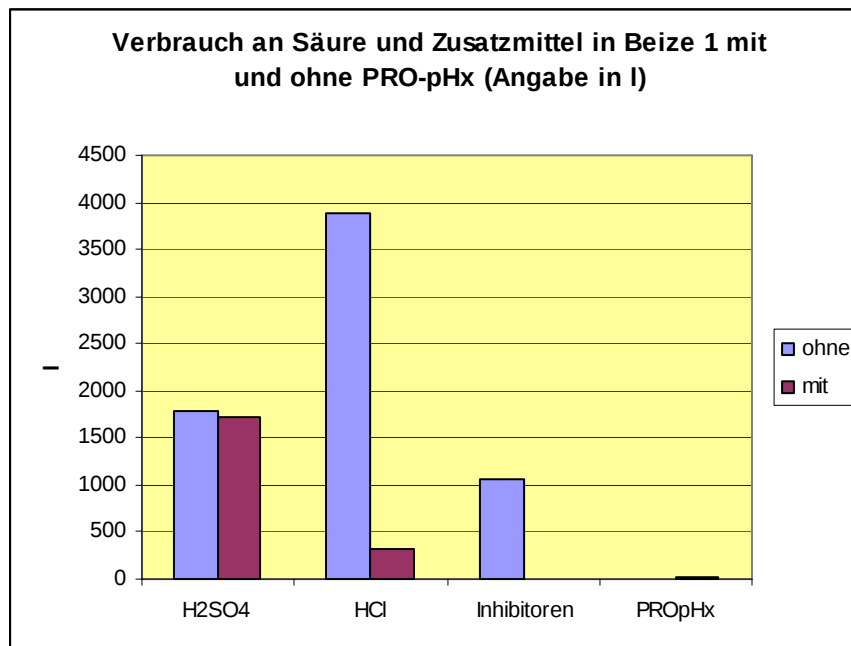
**Tabelle 3: Zugabe an Beiz- und Zusatzmitteln in Beize I nach PRO-pHx-Zugabe, Zeitraum 02.12.2005 bis 08.11.2006**

Im Verlauf der zwölf Monate zeigte sich, dass

- o ein Nachschärfen mit Salzsäure nur in geringem Umfang erforderlich war (mit PRO-pHx Verbrauch 310 l; ohne PRO-pHx ca. 3.875 l im vergleichbaren Vorjahreszeitraum inkl. jährlichem Neuansatz),
- o der Verbrauch von Schwefelsäure ungefähr auf gleichem Niveau lag (mit PRO-pHx 1.710 l; ohne PRO-pHx ca. 1.775 l im vergleichbaren Vorjahreszeitraum inkl. jährlichem Neuansatz),

- o der Sollwert für die Säurekonzentration bei Schwefelsäure von 276 g/l auf 250 g/l und bei HCl von 119 g/l auf 35 g/l reduziert werden konnte,
- o ein Einsatz von Beizinhibitoren nicht mehr erforderlich war (Verbrauch 0 l mit PRO-pHx, ohne PRO-pHx ca. 1.070 l im vergleichbaren Vorjahreszeitraum),
- o die Zugabe von PRO-pHx nur in dem Maße erfolgte, um eine Konzentration von ca. 1 % aufrecht zu erhalten, insgesamt 21,9 Liter (ohne Neuansatz).

Allgemein gesehen bestätigt sich im vorliegenden Fall die beschriebene Wirksamkeit von PRO-pHx.



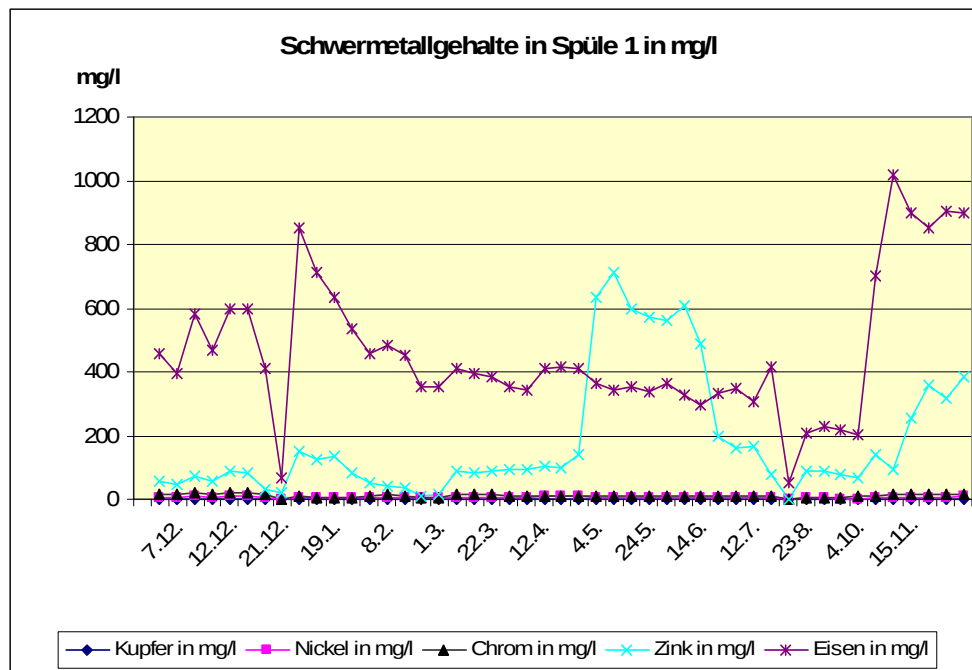
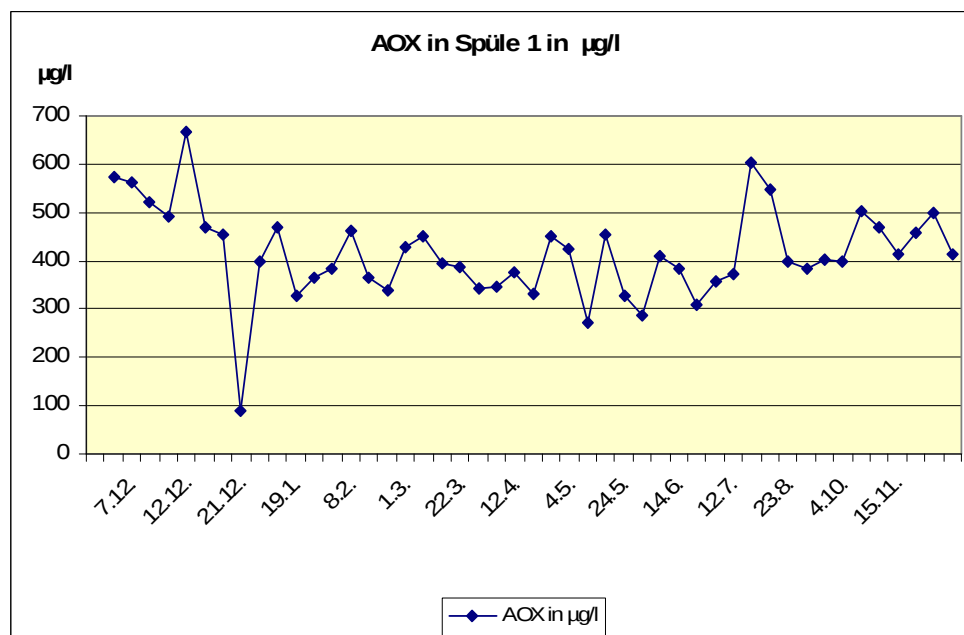
**Abbildung 4: Verbrauch an Säure- und Zusatzmittelmengen in Beize I, mit und ohne PRO-pHx (Dauer 1 Jahr)**

### 3.2.2 Spüle 1

Die Zusammensetzung des Spülwassers in der der Beize direkt nachgeschalteten Spüle I wurde in der ersten Woche täglich, in der zweiten Woche alle zwei Tage und danach wöchentlich untersucht, insbesondere um eine Verschleppung evtl. schädlicher Stoffe und eine entsprechende Auswirkung auf die Behandelbarkeit des Abwassers rechtzeitig zu erkennen. Bestimmt wurden neben den Schwermetallen Fe, Zn, Cu, Ni und Cr die Parameter AOX, TOC und MKW (zeitweise).

Die Spüle weist einen kontinuierlichen Frischwasserzulauf von 250 l/h auf. In der Spülwirkung und der Zusammensetzung des Spülwassers sind Auffälligkeiten nicht zu verzeichnen. Die geringen Konzentrationswerte im Dezember 2005 und August 2006 korrespondieren nicht mit dem Filterwechsel bzw. dem Neuansatz des Beizbades.

Bemerkenswert ist die Schwankungsbreite der Werte. Sie beträgt beim AOX, mit einem Mittelwert von 0,408 mg/l, +/- 50 %. Bei den MKW beträgt sie – auch wenn die „Ausreißer“ ausgeblendet werden – sogar +/- 90 %. Ähnlich verhalten sich die TOC-Konzentrationen, die das 100 bis 200-fache des MWK-Gehalts betragen. Eine auf das PRO-pHx zurückzuführende Beeinflussung ist nicht zu erkennen.

**Abbildung 5: Schwermetalle im Spülwasser (Spüle 1)****Abbildung 6: AOX im Spülwasser (Spüle 1)**

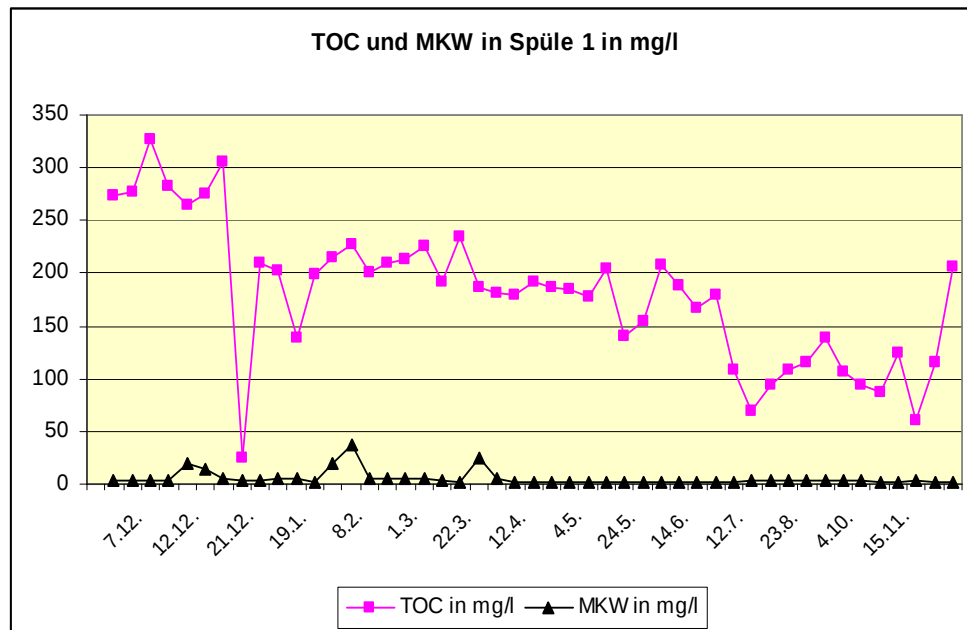


Abbildung 7: TOC und MKW im Spülwasser (Spüle 1)

### Fällungsverhalten

Im gesamten Projektzeitraum wurde untersucht, ob und inwiefern der PRO-pHx-Einsatz sich auf das Fällungsverhalten der Schwermetalle im Spülwasser auswirkt. Die Ergebnisse zeigen – trotz einer großen Schwankungsbreite bei Fe und Zn – keine negativen Auswirkungen. Es ist daher davon auszugehen, dass die standardmäßige Behandlung des Abwassers weiterhin ausreichend ist und die Grenzwerte eingehalten werden können.

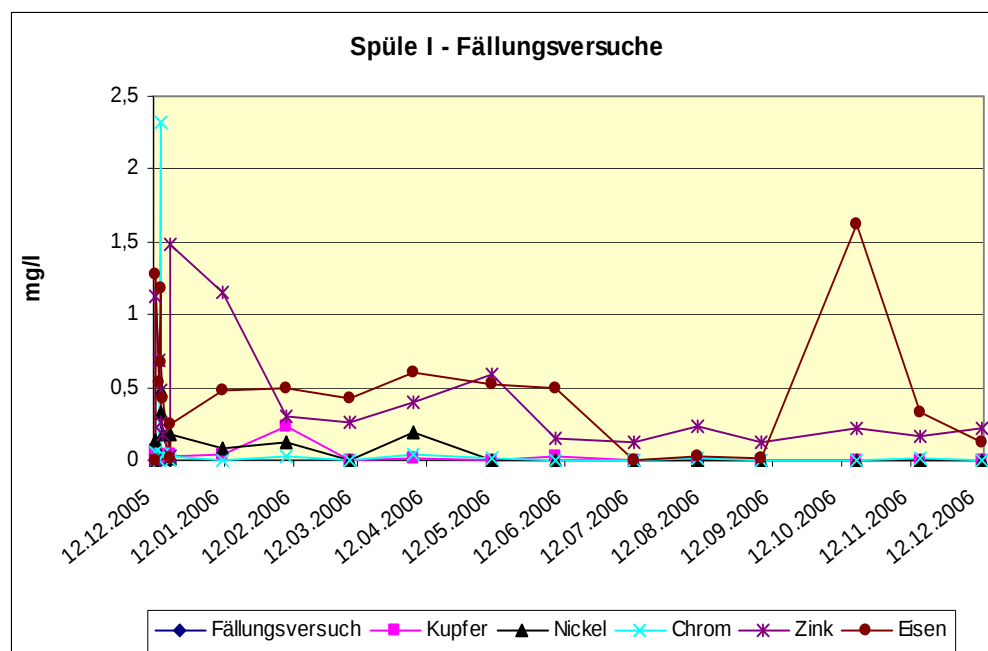
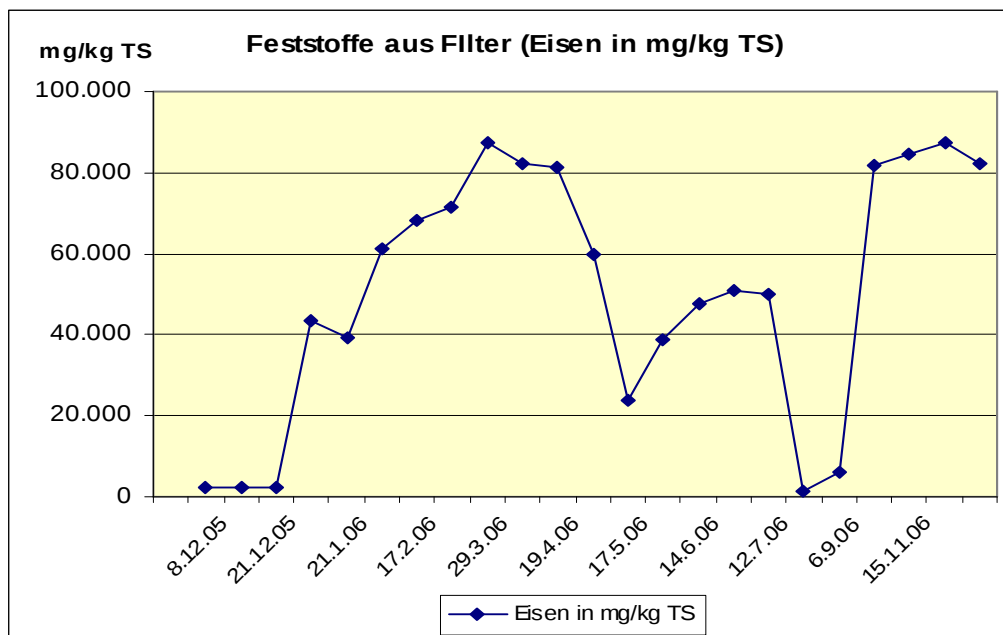


Abbildung 8: Fällungsverhalten der Schwermetalle im Spülwasser

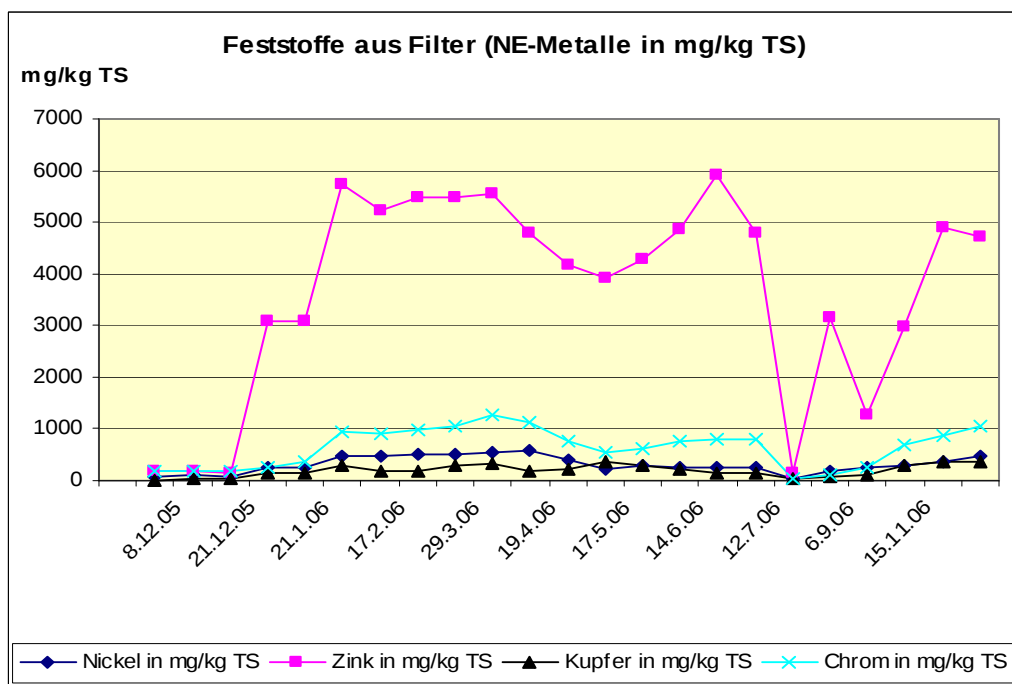
### 3.2.3 Feststoff

Feststoffe werden im Corode-Plattenfilter (67 Filterscheiben, 295 mm Durchmesser) zurückgehalten. Die zu Beginn des Projekts benutzten 80 µm-Filterpapiere wurden am 20.12.2005 durch 10 µm-Filterscheiben aus Kunststoff ersetzt.

Die Schwermetallgehalte im Feststoff zeigen deutlich, dass erst mit den 10 µm eine befriedigende Filterleistung erbracht wurde. Die Konzentrationsminderung im Zeitraum Mai 2006 und erneut im Juli 2006 korrespondiert nicht mit den Schwermetallgehalten in der Beize und ist nicht erklärlich. Deutlich erkennbar ist hingegen der Konzentrationsabfall aufgrund des Neuansatzes des Beizbades.



**Abbildung 9: Schwermetallgehalte im Filtrerrückstand**



**Abbildung 10: Schwermetallgehalte im Filtrerrückstand**

Der Glühverlust wurde regelmäßig bestimmt und schwankte zwischen 63 und 85 % (Mittelwert 71 %).

Der Glühverlust des ausfiltrierten Feststoffes lag anfangs bei 80 % mit einem Mittelwert im ersten Quartal von 77 %. Er verringerte sich innerhalb von ca. 16 Wochen auf nahezu konstante ca. 70 %.

Die Filter werden wöchentlich gewartet, wobei der braunschwarze Schlamm von den Kunststoffscheiben abgespült wird und die gereinigten Scheiben wieder eingesetzt werden. Der abgespülte Schlamm wird dem Abwasser zugeführt und in der Abwasseranlage behandelt. Eine Mengenbestimmung erwies sich als problematisch und führte zu keinen belastbaren Ergebnissen. Eine Verwertbarkeit des Schlammes ist aufgrund der Zusammensetzung nicht gegeben.



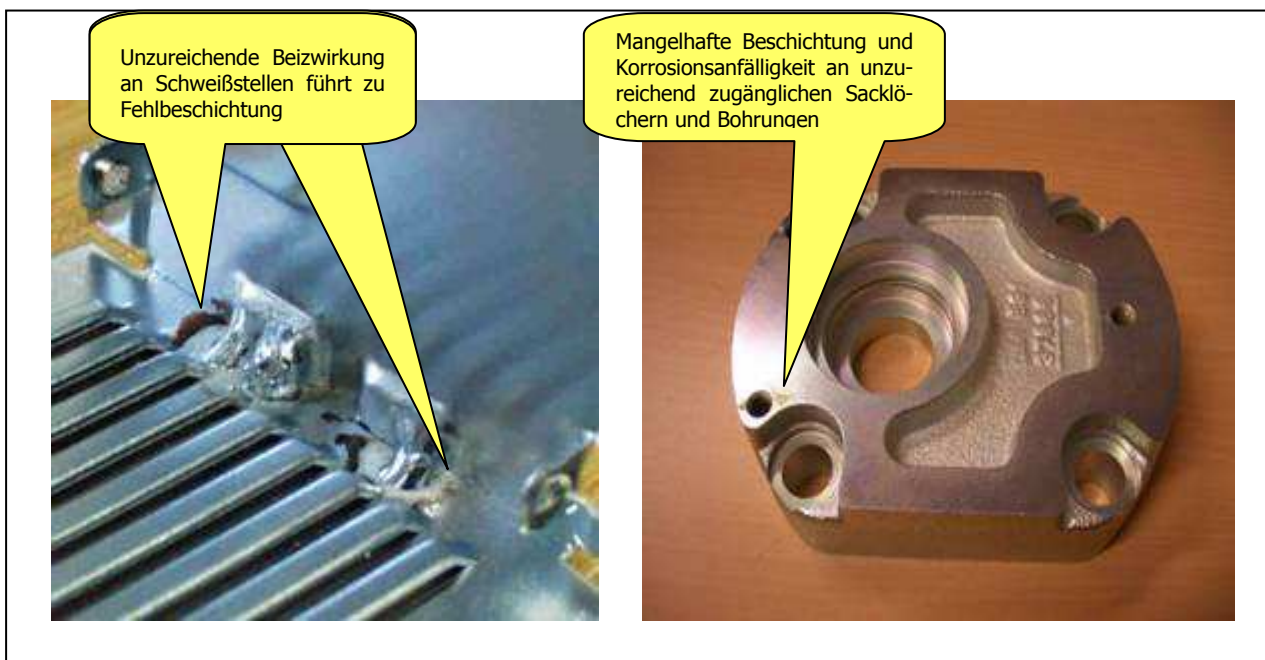
**Abbildung 11: Filterrückstand aus Beize I nach PRO pHx-Zugabe (Quelle: ABAG-itm)**

## 4. Fertigungslinie II

Aufgrund der in der Beisanlage gewonnenen positiven Ergebnisse wurde PRO-pHx plangemäß am 20.02.2006 einer Beize der Fertigungslinie II (Zn-Automat) zugegeben. Die Untersuchungen wurden bis zum 03.03.2006 programmgemäß durchgeführt und mussten dann wegen Beschichtungsmängeln eingestellt werden..

Der Einsatz von PRO-pHx in der Fertigungslinie II führte bei Werkstücken mit glatten Oberflächen und einfacher Formgebung zu ähnlich guten Ergebnissen wie in der Beisanlage. Bei Werkstücken mit komplexer Geometrie, z. B. mit Sacklöchern/Bohrungen, oder Teilen mit Schweißstellen ergaben sich jedoch fehlerhafte Beschichtungen.

So zeigte sich bei Schweißstellen eine unzureichende Beizwirkung, die auf die Beeinflussung des Inhibitors durch PRO-pHx und die dadurch bedingte unzureichende Ablösung von Oxidschichten zurückzuführen ist (Abbildung 12 a). Zudem reichte das gängige Spülkriterium bei Teilen mit Sacklöchern und Bohrungen offensichtlich nicht aus. Minimale Rückstände führten zu Qualitätseinbußen, die sich u. a. in einer fehlerhaften Beschichtung zeigten (Abbildung 12 b).



**Abbildung 12 a und b:** Der PRO-pHx-Einsatz führte bei einigen Werkstücken zu fehlerhaften Beschichtungen (Quelle: Fa. Weiss, ABAG-itm)

Von diesen Auswirkungen war ein nicht unwesentlicher Prozentsatz der im Zn-Automaten behandelten Teile betroffen, so dass eine Analyse der Ursachen, die Eliminierung der Störungen und die Optimierung der Fertigungsbedingungen bei laufendem Betrieb innerhalb eines vertretbaren Zeitrahmens nicht möglich waren. Aus betrieblichen Gründen musste daher der Einsatz von PRO-pHx am 03.03.2006 gestoppt und das Beizbad neu angesetzt werden.

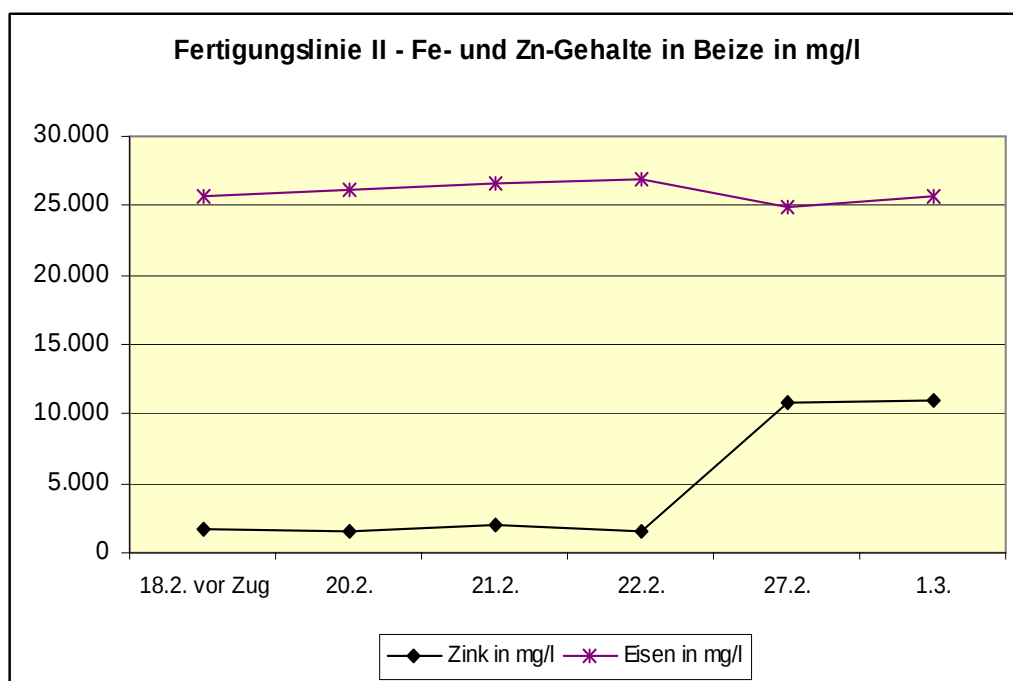
**Anmerkung:** Die abschließende Ermittlung, Analyse und Eliminierung der PRO-pHx bedingten Auswirkungen, die Optimierung des Fertigungsprozesses sowie die Gewinnung praxisbezogener, übertragbarer Erkenntnisse kann nach unserer Auffassung nur in einer gesonderten

*Anlage erfolgen. Im Vordergrund stehen dabei die Optimierung der Beizwirkung durch Neueinstellung der Konzentrate sowie die Verbesserung der Spülwirksamkeit. Dies würde über die Zielsetzung des Demonstrationsvorhabens hinausgehen und eine Erweiterung des Projekts bedeuten.*

*Aus diesem Grund wurde auch auf die geplante Ausweitung des PRO-pHx-Einsatzes auf andere Fertigungslinien verzichtet.*

Die begleitenden Untersuchungen an der Linie II vermitteln kein schlüssiges Bild über die Wirksamkeit des PRO-pHx. Der Eisengehalt der Beize war bereits vor Zugabe von PRO-pHx auf einem niederen Niveau und blieb auch nach Zugabe des Mittels nahezu unbeeinflusst bei ca. 25.000 bis 27.000 mg/l (Abbildung 13), obwohl eine merkliche Abscheidung im Filter festzustellen war (Abbildung 14). Dieser Wert liegt beträchtlich über dem Konzentrationswert von ca. 18.000 mg/l, der sich in der Beize I der Beisanlage (siehe Ziffer 3) nach mehreren Betriebswochen eingestellt hatte. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass aufgrund der kurzen Beobachtungszeit keine Rückschlüsse auf die Wirksamkeit des PRO-pHx gemacht werden können.

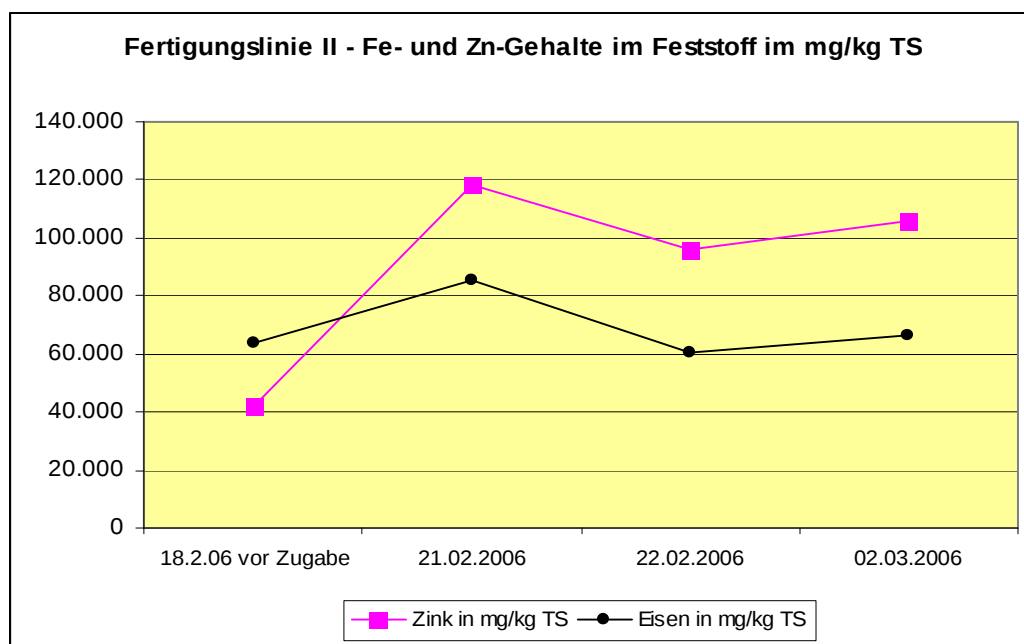
Feststellbar war auch, dass die zum Zeitpunkt der PRO-pHx-Zugabe noch im Bad befindlichen Inhibitoren sofort unwirksam wurden und die Werkstückoberfläche angegriffen wurde.



**Abbildung 13: Fe- und Zn-Gehalte in der Beize der Fertigungslinie II**

Die Abscheidung der Feststoffe erfolgte mit dem gleichen Filter-Pumpe-System, wie es auch in Beize I der Beisanlage zum Einsatz kam (siehe Ziffer 3). Eisen weist mit 60.000 bis 80.000 mg/kg TS einen ähnlichen Wert wie beim Feststoff aus der Beisanlage auf, wobei ein Einfluss von PRO-pHx nicht ersichtlich ist. Hingegen stieg der Zinkgehalt nach der PRO-pHx-Zugabe beträchtlich an: von ca. 40.000 mg/kg TS auf ca. 110.000 mg/kg TS, was auf die mit der PRO-pHx-Zugabe gewünschte Wirkung schließen lassen könnte (Abbildung 14). Der Anstieg des Zn-Gehaltes ist auf das Durchschleusen verzinkter Ware zurückzuführen.

Die Fällungsversuche zeigten, wie schon in der Beisanlage, keine Auffälligkeiten.

**Abbildung 14: Fe- und Zn-Gehalte im Feststoff aus Filter**

## 5. Sonstige Messergebnisse

### 5.1 Abwasser

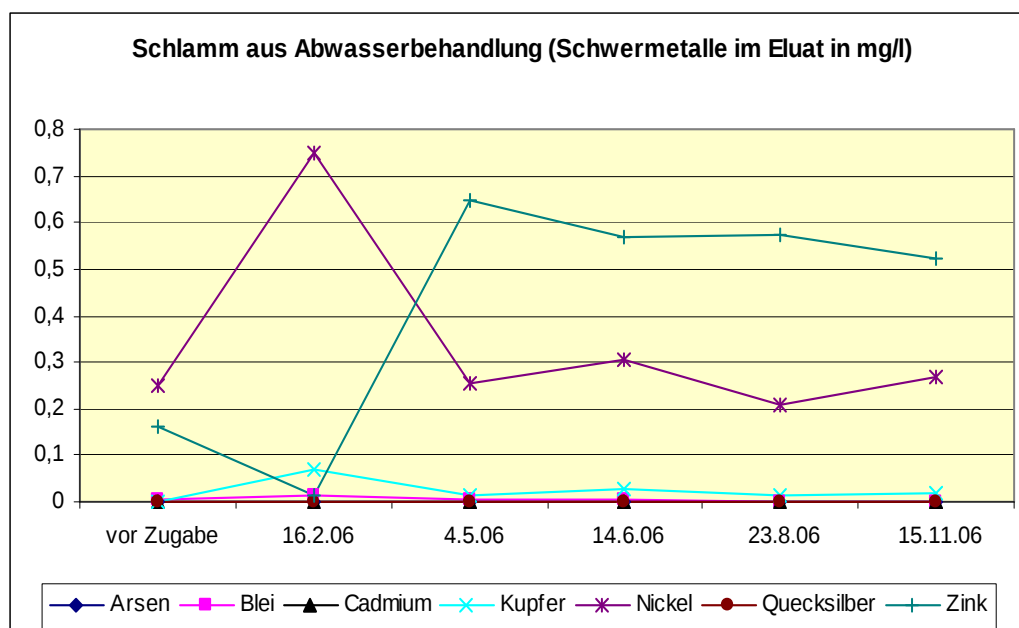
Das Abwasser wird regelmäßig im Rahmen der Eigenkontrolle beprobt. Signifikante und auf den PRO-pHx-Einsatz zurückzuführende Änderungen konnten nicht festgestellt werden. Dies ist hauptsächlich in der Tatsache begründet, dass die Beizlinie nur zu 2,5 % des insgesamt bei der Fa. Weiss in der Anlage behandelten Abwassers (ca. 70 m<sup>3</sup>/d) beiträgt.

Die Konzentrationen der Abwasserinhaltsstoffe lagen stets eindeutig unterhalb der Grenzwerte. Signifikante Änderungen im Zeitraum des PRO-pHx-Einsatzes waren nicht festzustellen.

### 5.2 Schlamm aus der Abwasserbehandlung

Die Zusammensetzung des in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage anfallenden „Galvanikschlamm“ wurde vor Beginn des Vorhabens und danach alle 10 Wochen auf die für Verwertung bzw. Entsorgung wesentlichen Parameter untersucht.

Auch hier besteht das Problem, dass die Beizlinie nur zu 2,5 % des insgesamt bei der Fa. Weiss in der Anlage behandelten Abwassers beiträgt (ca. 70 m<sup>3</sup>/d) und eine Beeinflussung durch PRO-pHx nicht feststellbar ist. Der Schlamm wird aufgrund seiner hohen Metallgehalte weiterhin der Verwertung zugeführt.



**Abbildung 15: Schwermetalle im Eluat des Abwasserschlamms**

### 5.3 Werkstücke

Bei den in der Beizanlage behandelten Werkstücken handelt es sich um sperrige Gestellware, überwiegend für die Möbelindustrie (überwiegend Stuhl- und Tischgestelle, siehe Abbildung 16). Im Vordergrund steht die Qualität der gebeizten und zu beschichtenden Oberfläche, insbesondere deren Haftfestigkeit und Rautiefe.

Die optische Qualitätskontrolle zeigte, dass weder an der Werkstückoberfläche noch an den Lötstellen negative Effekte auftraten. Im nachfolgenden Beschichtungsprozess (Cr-Ni-Beschichtung) und hinsichtlich der Haftfestigkeit zeigten sich keine nachhaltigen Änderungen. Im Gegenteil, die vor der PRO-pHx-Zugabe zeitweise auftretenden Glanzprobleme und Schleierbildung waren nicht mehr aufgetreten.

In den Monaten Dezember 2005 bis Dezember 2006 wurden Werkstücke mit einer Gesamtoberfläche von ca. 7.000 m<sup>2</sup> gebeizt (einfache Oberfläche).



**Abbildung 16: Beispiel für die in der Beisanlage behandelten Werkstücke (Quellen: ABAG-itm; Fa. Weiß)**

## 5.4 Komplexbildner

Aufgrund der unzulänglichen Informationen über die Zusammensetzung des PRO-pHx und einer befürchteten Bildung schwer behandelbarer Komplexe wurde der Bismutkomplexierungsindex (Bik) bestimmt (9.01. und 08.03.2006). Beide Ergebnisse waren negativ. Dies zeigt jedoch lediglich, dass PRO-pHx keine harten Komplexbildner enthält.

Aufgrund des Negativergebnisses wurden keine weitergehenden Bestimmungen durchgeführt.

## 5.5 Leitparameter

Anlass für die Bestimmung eines das PRO-pHx charakterisierenden Leitparameters waren a) die unzureichende Beschreibung der Zusammensetzung und Wirkungsweise des Zusatzstoffes seitens des Herstellers und b) die Frage, inwiefern in nachgeschaltete Bäder verschlepptes PRO-pHx sich aufgrund der dortigen Verhältnisse negativ auf das Werkstück bzw. dessen Beschichtung auswirken kann.

Die hierzu erforderlichen Bestimmungen waren nicht Teil des Messprogramms und konnten nicht im erforderlichen Umfang durchgeführt werden. Sie erbrachten daher kein eindeutiges, belastbares und ggf. auf andere Anwender übertragbares Ergebnis. Dennoch sollen die gewonnenen Erkenntnisse summarisch dargestellt werden:

- o Die TOC-Bestimmungen ergaben organische Kohlenstoffgehalte,
- o Ein ICP-Screening ergab, dass Kalium, Aluminium, Strontium, Silizium, Phosphor und Kohlenstoff enthalten sind,

- o Eine Analyse mittels massenspektrometrischer Gaschromatographie ergab keine signifikanten organischen Parameter.

Der aufgrund der in der Fertigungslinie II festgestellten Problematik der Bildung kolloidaler Lösungen im alkalischen Milieu verfolgte Ansatz, zwischen gelöstem und ungelöstem Silicium zu differenzieren, führte zu keinen belastbaren Erkenntnissen.

## 6. Zusammenfassung der Erkenntnisse

### 6.1 Technische Aspekte

#### Beisanlage

Die PRO-pHx-Anwendung in der Beisanlage erfolgt seit dem Dezember 2005 in jeder Hinsicht unproblematisch und zielkonform, wie auch die unter Ziffer 3 dargestellten Ergebnisse zeigen:

##### o Allgemein

Der Betrieb der Beisanlage verläuft störungsfrei und ohne negative Auswirkungen auf Beizeit oder sonstige Beizbedingungen.

Für den Betrieb ist zudem wesentlich, dass PRO-pHx für eine gleichbleibende Qualität der Beize sorgt und störende Auswirkungen auf den Beizprozess bzw. das Werkstück, z. B. durch Abbauprodukte, minimiert werden.

##### o Verbrauch an Säure und Zusatzmittel

Während früher 1 bis 2 mal jährlich das Beizbad neu angesetzt werden musste, wurde nach Beginn der PRO-pHx-Anwendung lediglich nachgeschärft:

- Verbrauch an Salzsäure: mit PRO-pHx Verbrauch 310 l; ohne PRO-pHx ca. 3.875 l im vergleichbaren Vorjahreszeitraum inkl. jährlichem Neuansatz,
- Verbrauch an Schwefelsäure: mit PRO-pHx 1.710 l; ohne PRO-pHx ca. 1.775 l im vergleichbaren Vorjahreszeitraum inkl. jährlichem Neuansatz,
- Sollwert für die Säurekonzentration: bei Schwefelsäure von 276 g/l auf 250 g/l und bei HCl von 119 g/l auf 35 g/l reduziert,
- Verbrauch an Beizinhibitoren: Verbrauch 0 l mit PRO-pHx, ohne PRO-pHx ca. 1.070 l im vergleichbaren Vorjahreszeitraum,
- Verbrauch an PRO-pHx (Konzentration ca. 1 %): Neuansatz 36 Liter, nachdosieren 21,9 Liter.

##### o Auswirkungen auf Werkstücke und nachgeschaltete Prozessschritte

Bei den in der Beisanlage behandelten Werkstücken zeigten sich weder an der Werkstückoberfläche noch an den Lötstellen negative Effekte; im nachfolgenden Beschichtungsprozess (Cr-Ni-Beschichtung) und hinsichtlich der Haftfestigkeit zeigten sich keine nachhaltigen Änderungen; die vor der PRO-pHx-Zugabe zeitweise auftretenden Glanzprobleme und Schleierbildung traten nicht mehr auf.

Auswirkungen des PRO-pHx, die einen erhöhten betrieblichen Aufwand auf nachgeordnete Prozessschritte mit sich bringen, ergaben sich in der Beisanlage nicht. Ebenso wenig konnten störende Auswirkungen auf die Abwasserbehandlung festgestellt werden, was durch das positive Fällungsverhalten auch nicht zu erwarten ist.

##### o Zusätzliche Technik

An zusätzlicher Technik wurde lediglich das Pumpe-Filter-System benötigt. Aus der Filterpflege und -wartung resultiert ein zusätzlicher Aufwand von 0,75 h pro Woche.

## Fertigungslinie II

Die in der Fertigungslinie II aufgetretenen Mängel zeigten sich nur bei komplexen Werkstücken (Sacklöcher und Bohrungen). Es wird davon ausgegangen, dass hierbei PRO-pHx über die Spüle 1 (schwach sauer) in die Spüle 2 (schwach alkalisch) verschleppt wurde. Im alkalischen Milieu bricht die hexamere Metakieselsäure wieder auf in die lösliche ortho-Kieselsäure und bildet kolloidale Lösungen. Die feinteilige, oberflächenreiche Materie des Kolloids bildet kleine Flocken, die sich als Rückstände störend auf die anschließende Beschichtung auswirken.

Bei Schweißstellen zeigte sich zudem eine unzureichende Beizwirkung, die auf die Beeinflussung des Inhibitors durch PRO-pHx und die dadurch bedingte unzureichende Ablösung von Oxidschichten zurückzuführen ist.

Inwiefern die festgestellten Störungen sich durch ein verbessertes Spülkriterium verhindern ließen, konnte im Rahmen des Demonstrationsvorhabens nicht festgestellt werden. Eine Prüfung des Sachverhalts ergab, dass die Ermittlung, Analyse und Eliminierung der PRO-pHx bedingten Auswirkungen, die Optimierung des Fertigungsprozesses sowie die Gewinnung praxisbezogener, übertragbarer Erkenntnisse nur in einer gesonderten Anlage erfolgen könnten. Dabei müsste neben der Verbesserung der Spülwirksamkeit auch die Optimierung der Beizwirkung durch Neueinstellung der Konzentrate und der Einfluss des Werkstücks (Geometrie, Material) betrachtet werden.

## Weitere Aspekte

Zwei weitere Aspekte konnten im Rahmen des Demonstrationsvorhabens nicht geklärt werden:

- a) Inwiefern kann auch ohne PRO-pHx-Zugabe durch Filtrierung eine Abtrennung von Feststoffen und damit eine Standzeitverlängerung erreicht werden?
- b) Wie wirkt sich PRO-pHx auf Beizinhibitoren aus?

Hinsichtlich der technischen Aspekte ist letztendlich anzumerken, dass nach dem Erfolg des PRO-pHx Einsatzes in der Beisanlage die Erwartungen groß waren, jedoch muss man aufgrund der negativen Ergebnisse an der Fertigungslinie II einräumen, dass das ursprünglich vorgesehene Vorhaben nur zu einem Bruchteil erfüllt wurde.

Die im Rahmen des Vorhabens gesammelten positiven Ergebnisse beziehen sich auf einen spezifischen Anwendungsfall. Nur hierfür kann eine Empfehlung zur weiteren PRO-pHx-Anwendung ausgesprochen werden. Die Fa. Weiss wird angesichts der klaren ökonomischen Vorteile das Mittel in der Beisanlage auch weiterhin einsetzen.

Die im Vorhaben gewonnenen Ergebnisse reichen hingegen nicht aus, um im technisch-wissenschaftlichen Sinn schlüssig und belastbar

- a) die Wirkungsweise von PRO-pHx, und
- b) die Übertragbarkeit von PRO-pHx auf andere Anwendungsfälle unter Angabe von Betriebsparametern

eindeutig darlegen zu können.

Nach dem Vorsichtsprinzip müsste das Ergebnis lauten: Die Anwendung von PRO-pHx in galvanotechnischen Fertigungslinien ist trotz der im spezifischen Anwendungsfall festgestellten Vorzüge nicht bzw. eingeschränkt zu empfehlen. Kein Galvanikbetrieb kann es sich leisten, mit dem Badzusatz PRO-pHx in die laufende Produktion zu gehen, auch wenn der

Hersteller dieses Produktes behauptet, dass der Einsatz völlig unproblematisch sei. Am ehesten wird eine Anwendung im Bereich der Feuerverzinkung gesehen.

Die im Demonstrationsvorhaben gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass der Einsatz von PRO-pHx bei Werkstücken mit glatten Oberflächen und einfacher Formgebung offensichtlich problemlos möglich ist, hingegen bei Werkstücken mit komplexer Geometrie, z. B. mit Sacklöchern/Bohrungen, oder Teilen mit Schweißstellen, sich jedoch fehlerhafte Beschichtungen ergeben. Dies zeigte sich insbesondere bei Schweißstellen (unzureichende Beizwirkung durch Beeinflussung des Inhibitors) und bei geometrisch komplexen Teilen (minimale Rückstände führten zu fehlerhafter Beschichtung).

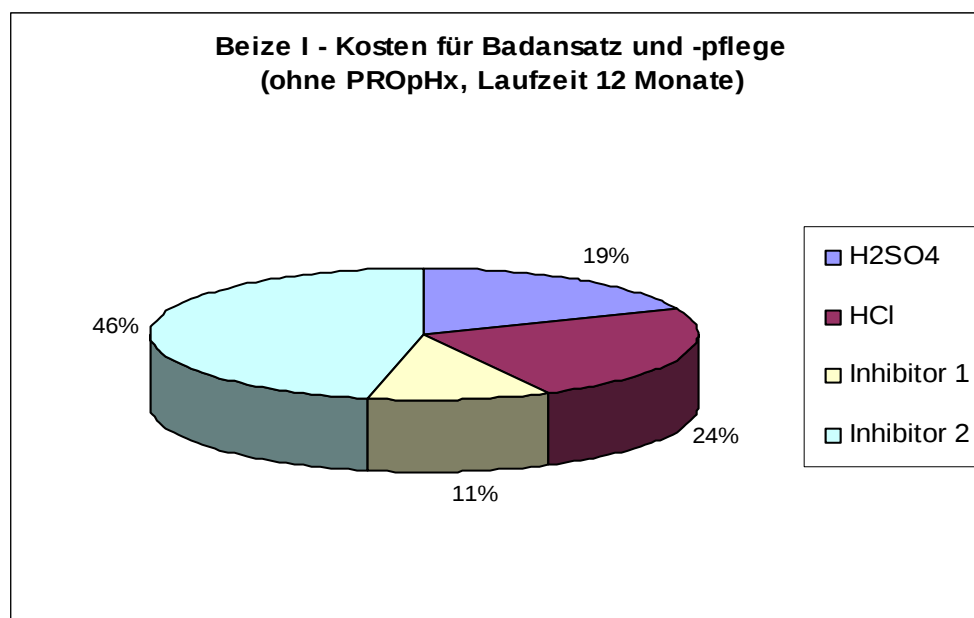
Die abschließende Ermittlung, Analyse und Eliminierung der PRO-pHx bedingten Auswirkungen, die Optimierung des Fertigungsprozesses sowie die Gewinnung praxisbezogener, übertragbarer Erkenntnisse erfordert nach unserer Auffassung ein weiteres Demonstrationsvorhaben, dessen Ziele und Parameter aufgrund der gewonnenen Erfahrungen bedeutend konkreter und zielorientierter formuliert werden können (siehe auch Abschnitt 4).

## 6.2 Ökonomische Aspekte

Im Rahmen der ökonomischen Aspekte wurden für die Beize I (Volumen 3.600 l) der Beizanlage für einen Zeitraum von 12 Monaten die Materialkosten (Beizchemikalien) mit und ohne PRO-pHx-Einsatz bestimmt und einander gegenübergestellt<sup>9</sup>.

### Kosten für Beizchemikalien ohne PRO-pHx

Ohne PRO-pHx beliefen sich die Kosten für den Badansatz (1mal jährlich) die Beizbadpflege im Zeitraum Dezember 2004 bis Dezember 2005 auf 4.883 €. Davon entfielen auf die Säure 2.069 € und auf die Beizinhibitoren 2.814 € (siehe Abbildung 17). Ohne den jährlichen Neuanfang des Bades ergeben sich für das Beizbad Kosten von ca. 4.100 €.



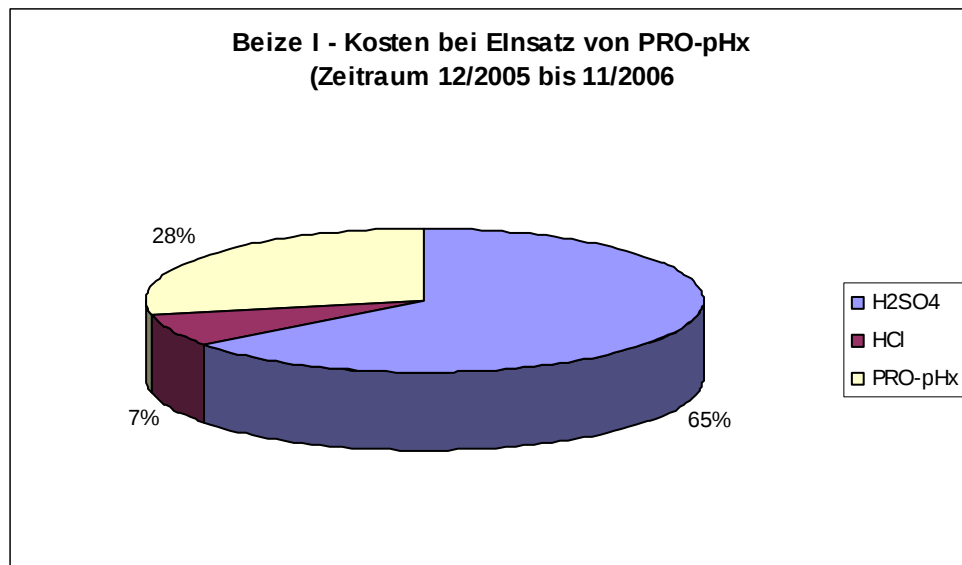
**Abbildung 17: Aufschlüsselung der Materialkosten für Beize I, ohne PRO-pHx**

<sup>9</sup> Materialkosten: H2SO4: 0,28 €/kg; HCl: 0,26 €/kg; Inhibitor 1: 3,28 €/kg; Inhibitor 2: 2,25 €/kg; PRO-pHx: 17,58 €/kg

### Kosten für Beizchemikalien mit PRO-pHx

Mit PRO-pHx reduzieren sich die Kosten für die Säuren auf ca. 977 €, wobei insbesondere die HCl-Kosten nur noch ca. 8 % des vorherigen Werts betragen und die Kosten für H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ungefähr gleich bleiben. Die Kosten für die zwei Inhibitoren (ca. 2.814 €) entfallen. Die Kosten für PRO-pHx betragen insgesamt ca. 1.017 €, wovon ca. 625 € auf den einmaligen Neuansatz entfallen (36 l).

Die Kostenstruktur ist damit im wesentlichen durch den nahezu unveränderten Schwefelsäureverbrauch bestimmt (Anteil 65 %) und erst in zweiter Linie durch das PRO-pHx (Anteil 28 %). Der Anteil der Kosten für Salzsäure beträgt lediglich 7 % (Abbildung 18).



**Abbildung 18: Aufschlüsselung der Materialkosten für Beize I, mit PRO-pHx**

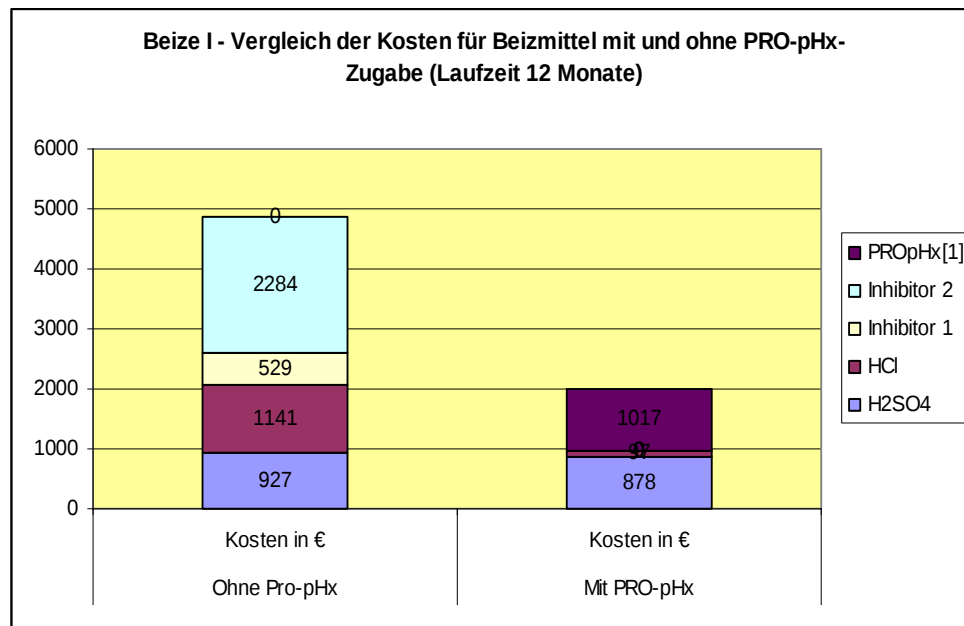
### Gegenüberstellung der Kosten

Der Kostenvergleich zeigt, dass allein durch die Anwendung von PRO-pHx im Beizbad I der Beisanlage (Volumen 3.600 l) Beizchemikalien im Wert von ca. 2.900 € jährlich eingespart werden können (Tabelle 4).

|                                | Ohne Pro-pHx<br>Kosten in € | Mit PRO-pHx<br>Kosten in € |
|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 927                         | 878                        |
| HCl                            | 1141                        | 97                         |
| Inhibitor 1                    | 529                         | 0                          |
| Inhibitor 2                    | 2284                        | 0                          |
| PROpHx <sup>10</sup>           | 0                           | 1017                       |
| <b>Summe</b>                   | <b>4881</b>                 | <b>1992</b>                |
| Anmerkung                      | Einschl. Neuansatz          |                            |

**Tabelle 4: Gegenüberstellung der Kosten für Beizchemikalien (Beize I)**

<sup>10</sup> Mit Neuansatz



**Abbildung 19: Darstellung der jährlichen Materialkosten für Beize I, mit und ohne PRO-pHx-Einsatz**

Erlaubt man sich die Hochrechnung auf alle Beizen der Fa. Weiss mit einem Volumen von ca. 53.000 l, so könnten theoretisch Kosten in Höhe von ca. 42.000 € eingespart werden. Dies muss – nach den unter Abschnitt 4 geschilderten Erfahrungen – ein theoretischer Wert bleiben. Eine Nutzung dieses Kosteneinsparpotenzials würde eine schrittweise, sorgfältige und kontrollierte Übertragung der PRO-pHx-Anwendung auf die anderen Fertigungslinien erfordern.

### Kosten für die Behandlung von Altbeizen

Ein weiteres Einsparungspotenzial ergibt sich aus der Behandlung bzw. Entsorgung der Altbeizen. Abgearbeitete Beizen werden bei der Fa. Weiss in der Regel über die betriebseigene Abwasserbehandlungsanlage abgearbeitet. Die internen Abwasserbehandlungskosten betragen derzeit ca. 12 €/m<sup>3</sup> (ohne Personalkosten), wobei die eigene Frischwasserversorgung der Fa. Weiss kostenmindernd wirkt. Der jährliche Austausch der Beizen (53 m<sup>3</sup>) schlägt daher mit ca. 640 €/a zu Buche. Bei Anwenden mit höheren Wasser- und Abwassergebühren ist mit einem größeren Kosteneinspareffekt zu rechnen.

Vielfach müssen Betriebe ihre Altbeizen zur Entsorgung an Dritte abgeben. Die Kosten für die Behandlung von Altbeizen aus Galvanikbetrieben in CP-Anlagen betragen derzeit – je nach Menge, Säurekonzentration und Verschmutzungsgrad – 150 bis 230 €/m<sup>3</sup>.

### Kosten für Filter

Für die Filterpflege werden bei einem Filter mit 36 Scheiben ca. 0,5 h pro Woche und bei einem Filter mit 67 Scheiben ca. 0,75 h pro Woche für Pflege und Wartung aufgewendet. Die Filterkosten liegen bei ca. 1,90 €/Stück. Es wird von einer Standzeit von ca. 2 Jahren ausgegangen. Aufgrund der Mehrfachverwendung besitzen die Plattenfilter einen großen Vorteil gegenüber den Kerzenfiltern.

## 6.4 Ökologische Bedeutung

Das Umweltentlastungspotenzial ergibt sich in erster Linie aus dem verringerten Verbrauch an Beizmitteln. So können bei der Beize I (Volumen 3.600 l) der Beisanlage ca. 4.700 l/a (ca. 5.200 kg/a) Frischsäuren (Konzentrate) und Beizhilfsmitteln eingespart werden. Könnten alle Beizbäder der Fa. Weiss (Volumen 53.000 l) erfolgreich auf PRO-pHx umgerüstet werden, so ergäbe sich eine jährliche Einsparung an Beizmitteln von ca. 74.000 kg.

|                     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HCl  | Inhibito-<br>ren | PROpHx |
|---------------------|--------------------------------|------|------------------|--------|
| Ohne PRO-pHx        | 1775                           | 3875 | 1070             | 0      |
| Mit PRO-pHx         | 1710                           | 310  | 0                | 21,9   |
| Einsparung in Liter | 65                             | 3565 | 1070             | - 21,9 |

**Tabelle 5: Jährliche Einsparung von Beizmitteln bei der Beize I**

Im Sinne einer ganzheitlichen Betrachtung wären zusätzlich auch die aus der Herstellung und dem Vertrieb der Beizmittel resultierenden Umweltbelastungen zu berücksichtigen.

Hinzu kommen die bei der Abwasserbehandlung eingesparten Neutralisationschemikalien und das reduzierte Abwasservolumen. Wenn auch aufgrund fehlender Daten noch nicht quantifizierbar, so kann zudem auch von einer entsprechenden Verminderung des Schlamm-aufkommens ausgegangen werden.

Ein nicht unwesentlicher Aspekt ist in dem durch geringeren HCl-Verbrauch minimierten Chlor-Eintrag in das Abwassersystem und die dadurch verringerte Gefahr der Bildung chlor-organischer Verbindungen zu sehen.

## 6.5 Ökonomische und ökologische Bedeutung für die Galvanikbranche

### Allgemein

Die Oberflächentechnik gehört zu den wachstumsstärksten Branchen in Deutschland, da ihre modernen Verfahren in vielen Segmenten der Industrie eine immer breitere Anwendung finden.

Sie beeinflusst Qualität und Einsatzfähigkeit von Produkten entscheidend, zum Beispiel hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit, Verschleißfestigkeit, Reibungsverhalten und Dekor. Die aktuellen Herausforderungen der Branche sind in erster Linie durch Internationalisierung und erhöhte FuE-Aufwendungen geprägt. Ein wesentlicher Vorteil der deutschen Galvanikindustrie liegt in der qualitativ hochwertigen Beschichtung von Teilen mit komplexer Geometrie. Das Vorhaben der Fa. Weiss bezieht sich nur zum Teil auf dieses Teilespektrum, wodurch nur eine eingeschränkte Übertragbarkeit der Ergebnisse gegeben ist.

Die galvanische Oberflächenveredelung in Deutschland umfasst ca. 1.500 Galvanikbetriebe. Die etwa 69.000 Beschäftigten erwirtschaften einen Umsatz von ca. 5,9 Mrd. €<sup>11</sup>, wobei von einer jährlichen Steigerung von 6 – 7 %<sup>12</sup> ausgegangen wird. Galvanotechnische Betriebe sind Dienstleister für die Automobil-, Elektro-/Elektronik-, Maschinen-, Bau- und Möbelindustrie. Sie müssen in der Lage sein, innovative Lösungen zu entwickeln, die eine Wirtschaftlich-

<sup>11</sup> Angaben des Zentralverbands für Oberflächentechnik (ZVO), 2005

<sup>12</sup> Branchenbericht der IKB Deutsche Industriebank AG, Düsseldorf, Mai 2005

keit innerhalb der Fertigungskette sicherstellen und die den außerordentlich hohen Kostendruck aufzufangen im Stande sind. Der Markt und die neuen rechtlichen Vorgaben, u. a. REACH und WEEE, fordern große Flexibilität, um den sich schnell ändernden und steigenden Anforderungen gerecht zu werden. Aus diesem Grunde gewinnt die Ausschöpfung verborgener Kostensenkungspotenziale auch in den bestehenden Prozessen mehr und mehr an Bedeutung.

### **Ökonomische Bedeutung**

Unter der Annahme, dass PRO-pHx in Deutschland in der gesamten industriellen Galvanikbranche eingesetzt werden könnte ergäbe sich – bezogen auf den Einsatz und die Entsorgung von Beizmaterialien - folgendes Kosteneinsparpotenzial<sup>13</sup>:

- o Einsatz an Beizmaterialien: bis zu ca. 29 Mio. €/a,
- o Abwasserbehandlungskosten: ca. 1 Mio. €/a (bei interner Behandlung),
- o Externe Behandlungskosten: 6 – 9 Mio. €/a (Fremdentsorgung).

Hierbei handelt es sich um ein theoretisches Kosteneinsparpotenzial, das erst durch weitergehende Untersuchungen verifiziert werden kann.

Weitere kostenminimierende Aspekte - z. B. Personal, Betriebskosten und Abschreibung für technische Geräte, externe Entsorgung von Altbeizen und Entsorgung der Abwasserschlämme - können ebenfalls bedeutsam sein, konnten jedoch in die o. g. Abschätzung nicht einbezogen werden.

Es wird darauf hingewiesen, dass PRO-pHx grundsätzlich auch in anderen Bereichen der Metalloberflächen, z. B. Feuerverzinkung, eingesetzt werden kann und sich dadurch das Potenzial beträchtlich erhöhen könnte.

### **Ökologische Bedeutung**

Ausgehend von den in Beize I der Fa. Weiss gemachten Erfahrungen und hochgerechnet auf die industrielle Galvanikbranche ergäben sich durch den flächendeckenden Einsatz von PRO-pHx im wesentlichen folgende Umweltentlastungseffekte<sup>14</sup>:

- o Einsatz von Beizchemikalien (Beizsäure, Hilfsmittel): 51 Mio. kg/a,
- o Einsatz von Neutralisationschemikalien: 35 Mio. kg/a,

Je nach angewandtem Behandlungsverfahren ist zudem mit einer beträchtlichen Reduktion des Abwasseraufkommens (ca. 50.000 bis 80.000 m<sup>3</sup>/a) und einer entsprechenden Verminderung des Schlammaufkommens zu rechnen.

---

<sup>13</sup> Hochrechnung auf Basis des Mitarbeiter-Faktors; auf Basis des Umsatz-Faktors würde sich ein um ca. 30 % höheres Kosteneinsparpotenzial ergeben; Annahme: jährlicher Neuansatz der Beizen

<sup>14</sup> Hochrechnung auf Basis des Mitarbeiter-Faktors; auf Basis des Umsatz-Faktors würde sich ein um ca. 30 % höheres Kosteneinsparpotenzial ergeben; Annahme: jährlicher Neuansatz der Beizen

## 7. Zeitlicher Projektverlauf

Das Projekt wurde im November 2005 begonnen. Im Vordergrund stand die Abstimmung des Projektplanes für a) das Demonstrationsvorhaben der Fa. Weiss und b) das begleitende Messprogramm mit den Verantwortlichen der Fa. Weiss, der Fa. Oekolab und der ABAG-itm.

Zeitgleich mit der Aufnahme der Ist-Situation erfolgte im Dezember 2005 die erstmalige Zugabe des PRO-pHx in Beize I. Das Untersuchungsvorhaben erstreckte sich über 12 Monate bis Dezember 2006. Die Anwendung von PRO-pHx in Beize I wird aufgrund der positiven Erfahrungen fortgeführt.

Der Einsatz von PRO-pHx in der Beize des Zn-Automaten begann im Februar 2006 und musste aufgrund der aufgetretenen Störungen nach wenigen Wochen abgebrochen werden. Die ursprünglich vorgesehene Ausweitung des Vorhabens auf andere Fertigungslinien erfolgte daher nicht.

|                                                 | 2005                         |     | 2006 |     |     |                       |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-------------------------------------------------|------------------------------|-----|------|-----|-----|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Projektmonat                                    | Nov                          | Dez | Jan  | Feb | Mär | Apr                   | Mai | Jun | Jul | Aug | Sep | Okt | Nov | Dez |
| Maßnahmen                                       |                              |     |      |     |     |                       |     |     |     |     |     |     |     |     |
| Abstimmung Projektkoordination und Messprogramm |                              |     |      |     |     |                       |     |     |     |     |     |     |     |     |
| Aufnahme Ist-Situation, einschl. Dokumentation  |                              |     |      |     |     |                       |     |     |     |     |     |     |     |     |
| Projektkoordination                             |                              |     |      |     |     |                       |     |     |     |     |     |     |     |     |
| Auswertung                                      |                              |     |      |     |     |                       |     |     |     |     |     |     |     |     |
| PRO-pHx-Einsatz                                 |                              |     |      |     |     |                       |     |     |     |     |     |     |     |     |
| Beisanlage Beize I                              |                              |     |      |     |     |                       |     |     |     |     |     |     |     |     |
| Umrüstung Fertigungslinie II (Zn-Automat)       |                              |     |      |     |     | Maßnahmen eingestellt |     |     |     |     |     |     |     |     |
| Umrüstung Fertigungslinie III (Ni-Automat)      | Maßnahmen nicht durchgeführt |     |      |     |     |                       |     |     |     |     |     |     |     |     |

Pforzheim/Sonnefeld/Mitwitz,

21. März 2007