

## OPTIMIERTE KTL-BADFÜHRUNG

# Phosphatkonzentrationen sicher halten

Ein neuartiges Ionenaustausch-Verfahren soll den Phosphatgehalt in KTL-Bädern dauerhaft und kostengünstig in einem tolerierbaren Bereich halten. Ausführliche Versuche im Labor und in der betrieblichen Praxis belegen die Wirksamkeit des Verfahrens.

— In den Bereichen der Automobilindustrie und der allgemeinen Metalloberflächenvorbehandlung und -beschichtung kommen Produktionslinien bestehend aus Reinigung, Phosphatierung und kathodischer Tauchlackierung (KTL) zum Einsatz. Dazwischen befinden sich meist mehrere Spülen und eventuell auch ein Passivierungsbad. Steigende Phosphatgehalte im KTL-Bad können hier zu unterschiedlichen Problemen mit zum Teil großer Tragweite führen.

Im folgenden Beitrag wird eine Technologie beschrieben, die in der Lage ist, die Phosphatgehalte dauerhaft und kostengünstig im tolerierbaren Bereich zu halten. Hierzu liegen inzwischen Labormessungen sowie Ergebnisse aus Pilotversuchen und Praxiseinsätzen vor. Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet.

### Problem Phosphatgehalt

#### Risiken steigender Phosphatgehalte in KTL-Bädern

In den letzten Jahren wurden erhöhte Phosphatgehalte in den KTL-Bädern mit verschiedenen Qualitätsproblemen und Problemen im Betrieb in Verbindung gebracht. Der Korrosionsschutz der KTL-Schicht kann beispielsweise leiden. Des Weiteren werden häufige Membranmodulwechsel aufgrund von verstopften Ultrafiltrationsmodulen in der KTL-Spülwasseraufbereitung beklagt. Inzwischen ist bekannt, dass – je nach ver-

wendetem KTL-Produkt – ab Phosphatgehalten von circa 150 mg/l die geschilderten Probleme auftreten.

#### Einschleppung und Vorkommen von Phosphor in Vorbehandlungsanlagen – Transportmechanismen

Einschleppungen über die letzte Spüle sind bei vielen Anlagen mit 90 %-Anteil der Hauptweg. Ein weiterer Phosphatbeitrag erfolgt über die Gestelle.

Bei Anlagen, deren Gestelle sowohl durch Reinigung und KTL gehen, aber nicht bis in den Ofen, besteht die Möglichkeit, dass das im KTL-Bad auf das Gestell aufgetragene Koagulat im Reiniger verfestigt wird – bei gleichzeitiger Aufnahme von phosphathaltiger Reinigerflüssigkeit in den Poren der Koagulate („Schwammefekt“). Diese Poren bleiben über die folgenden Bäder erhalten, bis sie sich erst im KTL-Bad wieder auflösen. Dabei wird die Reinigerflüssigkeit freigegeben. Dieser Transportweg kann zwar durch Gestelltrennung mit Übergaben behoben werden, aber dies stellt eine sehr teure Lösung dar.

#### Vom Labor in die Praxis

Die Labortests ergaben beispielsweise, dass bei kontinuierlicher Behandlung des Bades und dadurch tendenziell sinkender Phosphatkonzentration die Behandlung nicht ununterbrochen weitergeführt werden sollte, sondern dass bei Unterschreitung von etwa 40 mg/l (photometrisch; entsprechend circa 80

mg/l ICP) die Behandlung unterbrochen und erst bei Überschreitung von Werten um circa 80 mg/l (photometrisch) wieder aufgenommen werden sollte.

Auf die umfangreichen Labortests folgten Versuche in der Praxis.

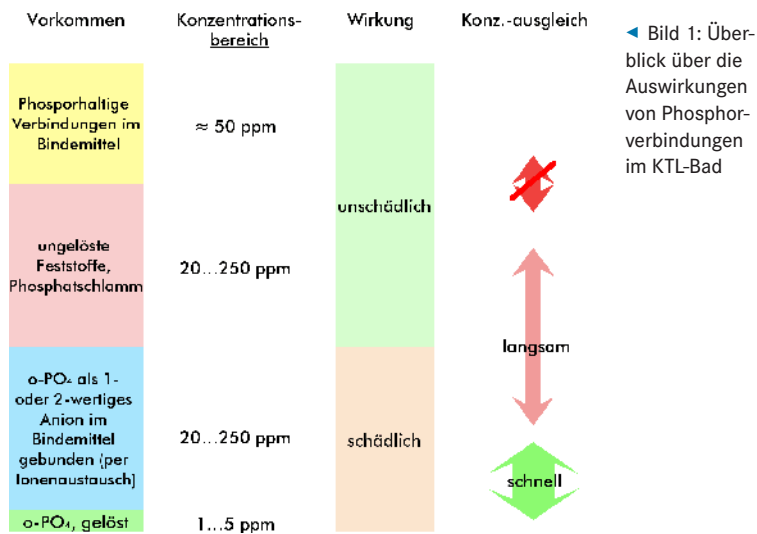
#### Ergebnisse einer Betriebsanlage über drei Jahre

Der Automobilzulieferer Wagon Automotive betreibt in Nagold eine Produktionslinie wie eingangs beschrieben mit einem KTL-Bad mit einer Größe von circa 60 m<sup>3</sup>.

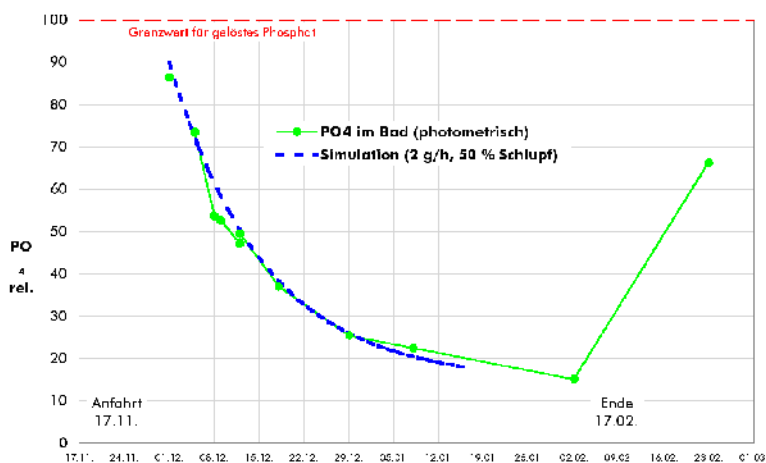
Bis 2004 konnten die Phosphatkonzentrationen nur durch regelmäßige Verwürfe von einigen Kubikmetern des KTL-Bades eingehalten werden. Aufgrund der damit verbundenen hohen Kosten wurde in Zusammenarbeit mit MionTec eine dauerhafte und vor allem deutlich kostengünstigere Lösung gesucht.

Im ersten Schritt konnte sowohl durch theoretische Auswertung von Messdaten- und Analysenaufschreibungen, als auch durch einen praktischen Versuch der Transportmechanismus geklärt werden. Danach wurde vor Ort eine automatisch arbeitende Versuchsanlage installiert.

Die Konzentrationsabnahme bei Beginn des Versuchs, der Wiederanstieg nach dem Versuchsende und der durch eine Rechnersimulation nachvollzogene Verlauf sind in Bild 2 dargestellt.



◀ Bild 1: Überblick über die Auswirkungen von Phosphorverbindungen im KTL-Bad



▲ Bild 2: Ergebnis der Versuche am KTL-Bad bei einem Automobilzulieferer. Die Grafik zeigt die Phosphatkonzentration vor Versuchsbeginn und den Wiederanstieg nach Beendigung der Tests.



◀ Bild 3: Diese Ionenaustauscheranlage ist für die Senkung des Phosphatgehaltes an einem 60 Kubikmeter-KTL-Bad in Betrieb

Aufgrund der Ergebnisse wurde im Sommer 2004 eine 2-straßige Betriebsanlage am KTL-Bad gebaut und in Betrieb genommen.

Seit Inbetriebnahme der Anlage wurden die gesetzten Grenzwerte für Phosphat nicht mehr überschritten und es kam zu keinem weiteren Badverwurf. Die Phosphatgehalte im KTL-Becken werden vom Lieferanten ständig überprüft, zeigen jedoch keine Abweichungen von der Normalität. Qualitätsprobleme der Beschichtung treten nicht auf.

Die Anlage wurde noch in einigen Bereichen optimiert, arbeitet aber ansonsten störungsfrei. Auch die Lebensdauer der Harze konnte durch Optimierungen des Betreibers auf etwa 1,5 Jahre erhöht werden. Da das Säulenvolumen nur 2 x 100 l beträgt, sind die Kosten für Harzwechsel sehr gering.

### Ergebnisse eines Qualitätstests für Beschichtungen über drei Monate

Im Auftrag eines großen Automobilherstellers wurde bei BASF Coatings ein KTL-Versuchsbecken von circa 350 l Volumen CathoGuard 500 (Badprobe des Automobilherstellers) mit einer automatisch arbeitenden Versuchsanlage von MionTec im Kleinmaßstab ausgerüstet. Ziel: Bei langfristigem Betrieb der Ionenaustauscheranlage durch wiederholte Testbeschichtungen den Nachweis zu erbringen, dass die Ionenaustauscheranlage keine schädlichen Veränderungen der Badqualität bewirkt.

Der Versuch lief über drei Monate. Alle Beschichtungen waren fehlerfrei und die Ionenaustauscheranlage zeigte keine Sedimentationen. Geprüft wurden Verlauf, Kraterbildung, Siebrückstand, Phosphatgehalt und die Applikation. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

### Auslegungsentwurf für eine beispielhafte Anlage

Aus den bis hierher beschriebenen Erfahrungen folgt, dass eine impulsweise eingesetzte Anlage die wirtschaftlichste Betriebsweise darstellt. Hierzu

werden sinnvolle Minimum und Maximum-Konzentrationen angenommen, zwischen denen die Anlage abarbeiten kann. Nach Erreichen der Minimalkonzentration wird die Anlage abgeschaltet bis zur Überschreitung des Maximalwertes. So kann die Anlage zum Beispiel circa zwei Wochen arbeiten, und danach steigt der Phosphatwert wieder über zwei bis vier Monate an.

Im folgenden Anwendungsbeispiel soll mit einem Phosphatgehalt zwischen 250 bis 70 mg/l (entsprechend circa 125 und 35 mg/l ortho-Phosphat) gearbeitet werden. Aufgrund der sinkenden Kapazität bei sinkender Phosphatkonzentration ist hier ein entsprechendes Differentialgleichungsmodell verwendet worden.

Das Ergebnis der Rechnung mit einem angenommenen KTL-Badvolumen von 500 Harzvolumina und einer 1-strahigen Anlage ist in Bild 4 dargestellt.

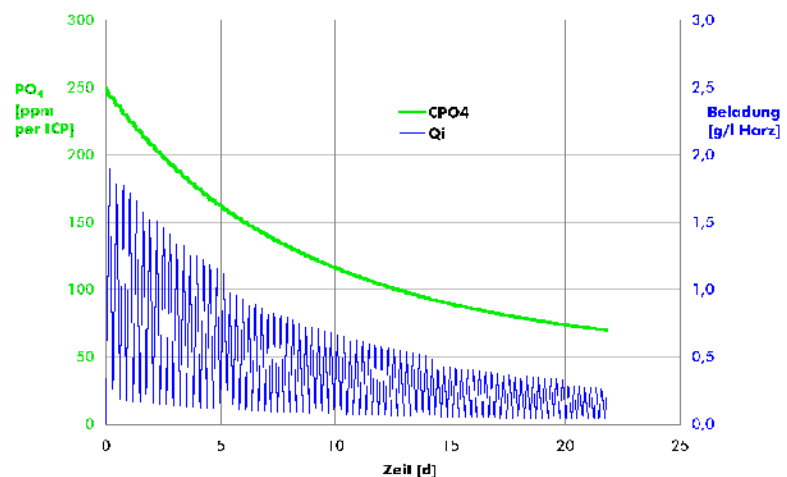
Innerhalb von circa 22 Tagen ist eine Abarbeitung von 250 mg/l auf 70 mg/l möglich. Die sinkenden Beladepkapazitäten sind an den abnehmenden Höhen der blauen Dreiecke erkennbar. Jedes Dreieck repräsentiert einen Beladezyklus. Wie sich die Beladedurchsätze gegenüber der sinkenden Konzentration auf die Beladedurchsätze auswirkt, ist in Bild 5 gezeigt.

Interessant ist nun, dass die Beladedurchsätze über einen ersten größeren Konzentrationsbereich (den eigentlich gut nutzbaren) nur leicht sinken und erst nach Unterschreitung von circa 70 mg/l deutlich abfallen. Die Stufen in der blauen Punktreihe in Bild 5 sind durch die numerische Näherung entstanden und haben keine reale Bedeutung.

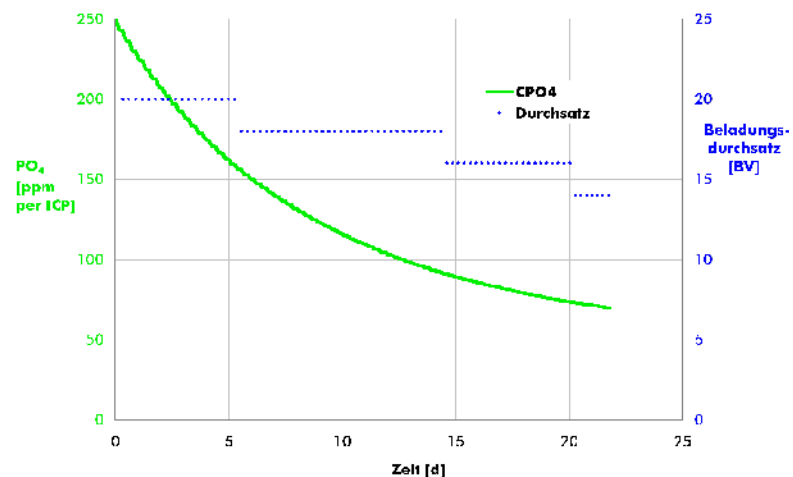
Die hier geschilderte Auslegung würde beispielsweise für ein KTL-Becken von 60 m<sup>3</sup> Volumen eine Ionenaustauscheranlage mit etwa 120 l Harz benötigen. Wichtig ist dabei allerdings, dass der Einsatzbereich nicht bis unter etwa 60 bis 70 mg/l hinunter getrieben wird, da die Anlage dort kaum noch Leistung besitzt. Andererseits kann eine solche vergleichsweise kleine Anlage ein Bad, welches bei circa 250 mg/l Gesamt-

Datum		10.10.06	20.12.06	09.01.07	26.01.07
Verlauf	Note (0-5) Soll < 2,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Krater	/dm <sup>2</sup> Soll < 2	0	0	0	0
Siebrückstand	mg/L Soll < 50	0	1,0	1,2	1,4
Phosphatgehalt	ppm Soll < 100	97	68	69	70
Applikation	Spannung / Temperatur / SD	Die Applikation hat sich bedingt durch die Alterung des Materials verändert (Spannung und Temperatur höher). Die Veränderung entspricht einem normalen TB CG 500			

▲ Tabelle 1: Die Versuchsergebnisse bei BASF Coatings nach drei Monaten. Die Beschichtungen waren fehlerfrei, die Ionenaustauscheranlage zeigte keine Sedimentationen.



▲ Bild 4: Integrierte Beladungen während der Abarbeitung gegenüber dem sinkenden PO4-Konzentrationsverlauf



▲ Bild 5: Veränderung der Beladedurchsätze während der wirtschaftlich gut nutzbaren Betriebsphase

Phosphat steht, innerhalb von zwei bis drei Wochen auf verträgliche Werte herunterbringen.

Bei einem typischen Phosphateintrag von circa 2,5 g/h in ein 60 m<sup>3</sup>-Bad ergibt sich eine Steigerungsrate von etwa +30 mg/l pro Monat. Nach einer Abreicherung wären im Mittel zwei bis drei Monate Zeit, bis die Anlage erneut für circa drei Wochen in Betrieb gehen muss.

### Produktionskosten gesunken

Das beschriebene Ionenaustauschverfahren ist in der Lage, dauerhaft Phosphatkonzentrationen im Bad einzuhalten, die von den Lackherstellern als tolerierbar angesehen werden. Meistens kann die Anlage impulsweise betrieben werden, so dass die Phosphatkonzentration im KTL-Bad beispielsweise zwischen 60 und 150 mg/l pendelt. Damit können die Materialverbräuche der Ionenaustauschanlage minimal gehalten werden.

Praxiserfahrungen zeigen, dass die Betriebskosten der Anlage nur noch einen sehr geringen Anteil der früher anfallenden Verwurfskosten ausmacht, so dass in vielen Fällen nicht nur ein Gewinn an Prozesssicherheit und Produktqualität resultiert, sondern auch die Produktionskosten sinken können. —|

*Detaillierte Untersuchungsergebnisse können beim Autor angefordert werden.*