

um nach einiger Zeit einen ausreichenden Nährboden zu bilden. Nach längerer Betriebsdauer sind die Kulturen dann genügend groß, um durch ihren Stoffwechsel Gas zu erzeugen, das ausreicht, um sich an Schlammflocken anzulagern und sie aufzuschwimmen zu lassen. Selbst ganze Schrägländer können auf diese Weise besonders nach längerem Betrieb zu einem Nährboden für Bakterien werden.

Zur Abhilfe sind zwei Maßnahmen möglich. Zum ersten sollte man darauf achten, dass das in die Abwasseraufbereitungsanlage fließende Spülwasser möglichst wenig „Nahrung“ für Bakterien enthält. Bevor Spülwasser eingeleitet wird, sollten Glanzzusätze und Netzmittel in den zugehörigen Prozessbädern möglichst heruntergefahren werden. Es gibt auch Fälle, in denen man mit organischen Stoffen besonders belastete Teilströme, über eine Adsorptionsanlage laufen lässt. Zum zweiten sollte man die Platten des Schrägländers von Zeit zu Zeit untersuchen. Wenn sich auf der Oberfläche und den Seitenflächen der Platten ein dunkler Film befindet, der sich schleimig anfühlt, ist es notwendig, den Schrägländer davon zu befreien. Wenn dieser – was oft der Fall ist – nicht demontiert werden kann, leert man ihn möglichst und füllt ihn mit einer 2-%igen Salzsäurelösung. Nach wenigstens 12 Stunden (nicht viel länger, damit das Plattenmaterial nicht korrodiert) leert man ihn und reinigt mit dem Schlauch bei möglichst hohem Druck nach.

-ne-

Empfohlene Literatur

Czeska: Der wirtschaftliche galvanische Betrieb. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. 2001

Jelinek: Branchenführer Galvanotechnik, 15. Auflage. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau. 2017

Erhöhte Leitwerte im Kreislaufwasser

Frage: *Wir führen unsere Fließspülwässer mittels Ionenaustauscher im Kreislauf. Wir sind eine Inhouse-Galvanik mit diversen Verfahren, wie Vernickeln, Versilbern und Verzinnen von elektrischen Kontakten sowie ein wenig Gleitschleifen. Wir betreiben die Ionenaustauscheranlage seit vielen Jahren erfolgreich. Die Prozesse haben sich bis auf den Wechsel von Zinn-Bleiauf Zinnabscheidung nicht geändert. Die Ionenaustauscherharze sind ca. 6 Jahre alt. Der Ionenaustau-*

scher wird in Reihenwechselschaltung betrieben sowie im Aufstrombetrieb mit Gegenstromregeneration. Wir haben festgestellt, dass die Leitwerte im Betrieb mit ca. 15 Mikro-S/cm im Auslauf der Ionenaustauscheranlage nicht mehr erreicht werden. Wir erzielen nur noch ca. 30 Mikro-S/cm im Normalbetrieb. Diese Spülwasserqualität ist ungenügend für uns. Das Auswaschen der Anionenaustauscher bis Erreichen von kleiner 10 Mikro-S/cm während der Regeneration hat sich vom ca. 20 Minuten auf 2 Stunden erhöht. Unser Lieferant meinte, dass das Harz verblockt und ein Harzwechsel erforderlich sei.

Was versteht man unter Verblocken? Ist ein Harzwechsel wirklich erforderlich, da die Investitionen bei ca. 700 l Harz pro Austauscher erheblich sind? Wie können wir zukünftig solch ein Verblocken der Harze vermeiden oder zumindest hinauszögern?

Antwort: Der Begriff Verblocken der Harze sagt zunächst nichts aus. Das Verhalten der Ionenaustauscherharze während des Betriebes und der Regeneration verschlechtert sich über Jahre, gerade in der beschriebenen Anwendung.

In Bezug auf die eingeschleppten Inhaltsstoffe aus den genannten Prozessbädern ergeben sich typische Probleme. Man muss jedoch noch die herausgelösten Metalle des Grundmaterials berücksichtigen, die nicht erwähnt wurden, sowie die Vorbehandlungs- und Nachbehandlungsprozesse, wie Entfetten, Beizen, Passivieren und Metallstrippen, soweit diese in das Spülwasser zur Kreislaufführung eingeschleppt werden können. Auch diese können die Lebensdauer der Harze herabsenken.

Die Ursachen für die beschriebenen Verhalten der Harze können grob unterteilt werden in:

Einschleppung von harzschädigenden Stoffen

Wir gehen nicht davon aus, dass nach dem Gleitschleifen Spülwässer mittels Ionenaustauscher im Kreislauf betrieben werden. Der hohe Feststoffanteil mit Metall- und Schleifkörperabrieb würden die Harze binnen kurzer Zeit schädigen, auch wenn ein ausreichend dimensionierter Mehrschichtfilter (Kiesfilter) im Einsatz wäre.

Der Ionenaustauscher wird auch durch nichtionogene Stoffe (Tenside) belastet. Diese können sich im Spülwasserkreislauf wie auch auf den Harzen anreichern und ihre Funktion beeinträchtigen. Ein Schäumen des Spülwassers ist ein erster visueller Hinweis auf

zu hohe Gehalte. Organische Stoffe können als TOC, total organic carbon gemessen werden. Im Auslauf des Anionenaustauschers sollte in Ihrer Anwendung der Wert kleiner 2,0 mg/l C betragen.

Stark oxidative Stoffe, wie Chromsäure, Salpetersäure oder Peroxyde können die Matrix der Kunststoff-Harze schädigen. Dies ist unter einem Mikroskop erkennbar. Die Perlen brechen und es entsteht ein Unterkorn. Dies wiederum führt bei Aufstromanlagen ohne externe Rückspülung vor allem im Kationenaustauscher zu hohen Druckdifferenzen bis zum Abfall des Durchflusses, was Sie aber nicht beschrieben haben.

Der Eintrag dieser harzschädigenden Stoffe in die Fließspüle muss entweder durch eine ausreichende Vorspülung verringert werden oder gänzlich unterbleiben. Das heißt, häufigerer Wechsel dieser Sparspülen oder höherer Durchfluss der entsprechenden Vorspüle.

Metallausfällungen

Wenn der pH-Wert im Rohwasser-Sammelbehälter neutral oder leicht alkalisch ist, kommt es zu Ausfällungen von Metallhydroxid. In diesem Falle muss der Mehrschichtfilter häufig rückgespült werden und es entsteht viel Abwasser. Ein Teil des Schlamms gelangt trotz Filtration in den Kationenaustauscher, so dass seine Funktion der Teilentalsalzung vermindert wird. Der pH-Wert sollte daher leicht sauer sein.

Zinn, das im Aktivbad als zweiwertiges Zinn vorliegt, oxidiert in der Spüle, im Rohwasserbehälter oder spätestens im Kationenaustauscher zu vierwertigem Zinn (SnO_2 , Zinnstein). Dieser Zinnstein ist unlöslich und blockiert die funktionellen Ankergruppen der Harze. Ein weiterer Effekt ist, dass das unlösliche Zinn durch die gesamte Ionenaustauscheranlage gelangt und es dann im Auslauf zu erhöhten Leitwerten kommt. Wenn Sie hohe Einträge an Zinn haben, z. B. durch Trommelverfahren und Sie Zinn im Auslauf der Ionenaustauscheranlage messen, sollten Sie die Vorspülen häufiger wechseln.

Werden Silberionen am Kationenaustauscher gebunden und diese mit Salzsäure regeneriert, so fällt teilweise Silberchlorid aus, das die Harze allmählich belegt. Silberchlorid ist besonders unlöslich. Abhilfe schafft hier der Einsatz von Schwefelsäure oder ggf. verdünnte Salpetersäure, was aber andere Nachteile gegenüber HCl zur Folge hat. Daher wird in der Praxis nur ca. alle 10 Regenerationen eine Spezialregeneration durchgeführt.

Bindung der freien Cyanide

Falls das Silberbad auf Basis Natronlauge und Cyanide im Einsatz ist, muss das Binden der freien Cyanide beachtet werden. Anionen schwacher Säuren, wie z. B. Blausäure, Kohlensäure, Kieselsäure und teilweise Borsäure werden am schwach basischen Anionenaustauscher nicht gebunden, sondern nur am nachgeschalteten, stark basischen Anionenaustauscher. Man benötigt in der Regel also zwei Typen von Anionenflaschen. Da Spülwässer verschiedener Herkunft miteinander gemischt werden, werden häufig die freien Cyanide im Rohwasserbehälter durch Überschuss an Metallen zu Metallcyanidkomplexen gebunden werden. In diesem Falle reicht ein schwach basischer Austauscher aus. Ein Risiko des Durchbruches an freien Cyaniden (mit geringer Erhöhung des Leitwertes), die sich in den Fließspülen verteilen, bleibt jedoch bei dieser Variante. Sie sollten also den Cyanidgehalt bei den aktuell 30 Mikro-S/cm messen. Eine separate Kreislaufführung der silberhaltigen Spülwässer wäre wünschenswert, so dass der zentrale Kreislauf weniger belastet würde (geringere Betriebskosten) und simultan Silber zurückgewonnen werden könnte.

Fehlerhafte Regeneration

Eine ausreichende Menge Regenerierchemikalien und Waschwasser ist erforderlich. Die Waschwasserqualität hat ebenfalls einen Einfluss auf die Kapazität der Harze und die Reinwasserqualität (Leitfähigkeit).

Wird ein Kationenaustauscher mit zu wenig Salzsäure regeneriert – was in der Praxis häufig vorkommt – so verhungert allmählich das Harz, da ein Teil der Säure zum Ablösen unlöslicher Stoffe verbraucht wird und das Kationenharz bei jeder Regeneration mit zu wenig Säure regeneriert wird. In Ihrer Anlage sollte ca. 0,21 HCl (30%) pro Liter Kationenaustauscherharz und ca. 0,081 NaOH (50%) pro Liter Anionenharz zur Regeneration eingesetzt werden.

Harzabrieb und Feststoffe

Wegen den zuvor genannten Gründen verschmutzen die Ionenaustauscher mit der Zeit. Zudem kommt es zu Harzabrieb durch Bewegung der Harzkörper. Diese Feststoffe müssen turnusmäßig entfernt werden durch Rückspülung mit Rohwasser. Bei sog. Aufstromanlagen kann die Rückspülung nur in einem separaten Rückspülbehälter erfolgen. Leider wird oft aus Kostengründen auf den Rückspülbehälter verzichtet. Dies

führt zu einer Reduktion der Lebensdauer der Harze, eine schnelle Kapazitätsminderung (mehr Chemikalien und Abwasser) und ggf. Bildung von Biologie im Austauscherharz, das nicht mehr vom Spülwasser durchströmt wird.

Allgemeine Anmerkungen

Der allmäßliche Anstieg der Restleitfähigkeit im Auslauf des Ionenaustauschers wie auch der zunehmende Bedarf an Spülwasser zum Auswaschen der Natronlauge aus dem Anionenaustauscher weist auf das Altern des Harzes hin. Da es sich um große Harzmengen handelt und das Harz noch keine 15 Jahre alt ist, würden wir auf jeden Fall eine professionelle Harzuntersuchung empfehlen, bevor das Harz gewechselt wird. Eine typische Untersuchung beinhaltet die nutzbare oder totale Kapazität in Relation zum neuen Harz sowie eine visuelle Beurteilung unter dem Mikroskop.

Ermittlung der Korngrößenverteilung, Untersuchung des Rückstandes bis zu Vorschläge zur Spezialreinigung sind weitere Optionen.

Wenn Sie das Harz nicht turnusmäßig untersuchen, ist die Interpretation der Ergebnisse schwierig. Wir empfehlen alle 2 Jahre die Harze einer Kreislaufführung zu untersuchen, wobei nur ein Kationen und Anionen geprüft werden müssen, total 1 Untersuchung pro Jahr. In der Reihenwechselschaltung ist eine unterschiedliche Alterung des gleichnamigen Harzes selten.

Empfohlen wird zudem, das Spülwasser im Auslauf des letzten Anionenaustauschers regelmäßig auf TOC, aber auch auf Bakterien, wie z. B. kolonienbildende Einheiten (KBE/ml) zu untersuchen. Dadurch erkennen Sie frühzeitig Abweichungen und können Analysenergebnisse bei Störungen besser beurteilen.

-Herbert Hauser-

Verbandsnachrichten

Institut Feuerverzinken

Bewährt als Bewehrung – Wo feuerverzinkter Betonstahl Sinn macht

Wer mit offenen Augen durch die Welt geht, der sieht, dass Korrosion von Bewehrungsstahl ein weit verbreitetes Problem ist. Das hierdurch verursachte Schadensspektrum reicht von optischen Beeinträchtigungen durch Rostflecken über Betonabplatzer bis zum völligen statischen Versagen der Konstruktion. Schätzungen zufolge, werden in Deutschland jährlich zwischen 5 und 10 Milliarden Euro für die Instandhaltung von Korrosionsschäden an der Bewehrung ausgegeben. Durch Feuerverzinken des Betonstahls können derartige Schäden sicher verhindert werden.

Unter normalen Bedingungen ist Betonstahl durch die Alkalität des Betons vor Korrosion geschützt. Dieser Schutz ist bei einem pH-Wert zwischen 10 und 13,8 als „Selbstpassivierung“ gegeben. Durch Feuchtigkeit und Kohlendioxideinflüsse verliert er jedoch langfris-

tig seine Alkalität und wird depassiviert. Diesen Vorgang nennt man Carbonatisierung. Als Folge kommt es zu Bewehrungskorrosion und zu schwerwiegenden Schäden am Bauteil, deren Sanierung nicht immer oder nur mit hohem Aufwand möglich ist. Bewehrungskorrosion durch Carbonatisierung kann durch Feuerverzinken dauerhaft verhindert werden, da eine Feuerverzinkung auch unter einem pH-Wert von 10 schützt. In den Expositionsklassen XC1 bis XC4 ist der Einsatz von feuerverzinkter Bewehrung zur Verhinderung von carbonatisierungs-induzierter Bewehrungskorrosion sinnvoll (*Tab. 1*).

Weitere Ursachen für Bewehrungskorrosion sind Risse und Fugen im Beton, eine zu geringe Betonüberdeckung oder Kiesnester sowie aggressive Belastungen durch Tausalzangriffe und Salzbelastung in maritimen Bereichen. Auch wenn für die Mehrheit der Betonkonstruktionen die Verwendung von korrosionsgeschütztem Bewehrungsstahl nicht notwendig ist, macht der Einsatz von feuerverzinktem Betonstahl in bestimm-