

# Kontinuierliches Nickelrecycling mit integrierter Elektrolytpflege

Teil 1

## Continuous nickel recycling with integrated electrolyte purifying

Part 1

Von Sascha Dams, Martin Sørensen, Jürgen Weckenmann und Gustav Csik, a.c.k. aqua concept, Karlsruhe

### 1 Einleitung

Die Elektrolytkosten zum Betreiben von galvanischen Nickelelektrolyten in der Oberflächentechnik hatten sich vom Jahr 2006 auf 2007 während ihres Höchststands nahezu verdoppelt. Die *Enviolet*<sup>®</sup>-UV-Oxidationsanlage stellt eine ganzheitliche verfahrenstechnische Lösung zur Kostensenkung, Qualitätssteigerung und zum Umweltschutz beim Betreiben von Nickelelektrolyten dar. In diesem speziellen Prozess werden aus Spülabwässern wieder vollständige und neuwertige Wirkbäder (Grundansätze) hergestellt. Weiterhin wird der Elektrolyt kontinuierlich von störenden Abbauprodukten gereinigt. Als Nebenprodukt fällt Spülwasser wieder mit einer sehr reinen Spezifikation an, welches direkt in die erste Kaskade der Nickelinie fließt und somit den Gesamtverbrauch an VE-Wasser senkt.

### 2 Nickel als Rohstoff

Der Nickelpreis stand bei seinem Rekordhoch (Allzeithoch) am 9. Mai 2007 bei 51.800 \$ pro Tonne. Damit hatte sich der Kurs seit 2006 mehr als verdoppelt [1]. Den größten Nickelverbrauch hat die Stahlindustrie. Ein Grund für die Kursexplosion waren Spekulanten und obwohl mittelfristig, durch eine Erhöhung der weltweiten Minenproduktion, eine leichte Entspannung erwartet wird, arbeiten Produzenten und Verbraucher weltweit, insbesondere die asiatischen Produzenten von Edelstahl, an kostengünstigen Substitutionsmöglichkeiten [2]. Für die Oberflächentechnik bewährt sich seit 1998 das *Enviolet*<sup>®</sup>-System zur Einsparung von Rohstoffen. Entgegen den ersten Befürchtungen von negativen Effekten im Additivsystem des Elektrolyten hat die Praxis eindeutig die einwandfreie Funktion nachgewiesen [3, 4].

### 1 Introduction

The cost of electrolyte used in galvanic nickel baths almost doubled when at its highest during 2006/2007. The *Enviolet*<sup>®</sup>-UV-Oxidation unit offers an holistic nickel bath electrodeposition solution which reduces operating costs, improves quality and is environmentally friendly. The *Enviolet*<sup>®</sup>-System is special in that it converts the used rinse water into a completely revitalised process liquid, additionally the electrolyte is continuously purified from degradation products. And high quality rinse water, which flows directly into the first rinse of the plating line, is produced as a by product. This in turn reduces the consumption of de-ionised water.

### 2 Nickel as a Resource

On the 9th of May 2007 the price of nickel stood at an all time high of \$ 51,800 per ton. This meant the stock market price of nickel had doubled since 2006 [1]. The main user of nickel is the steel industry. Reasons for this drastic price increase could be seen as speculation on the stock market and although in the middle term, due to the increase in worldwide mining a relaxation is to be expected producers and manufacturers worldwide, especially the asian stainless steel companies are continuing to develop possible ways of substituting the nickel [2]. The *Enviolet*<sup>®</sup>-System has been successfully applied in the surface engineering industry since 1998. Contrary to the initial doubts the *Enviolet*<sup>®</sup>-System has proved itself as extremely effective, offering an efficient function in bath recycling with no negative effects on the additive systems [3, 4].

### 3 Problematik

Beim Betrieb von galvanischen Nickelelektrolyten kommt es zu Verdunstungsverlusten und Ausschleppungen der Prozesslösung. Eine Rückführung der Spülwässer ist ohne *Enviolet*<sup>®</sup>-UV-Oxidationsanlage nur sehr begrenzt möglich, da verschiedene Prozessstufen (Matt-, Halbglanz-, Glanz- und Nickelelektrolyte mit seidenmatten Oberflächen) mit verschiedenen Additivsystemen betrieben werden. Diese dürfen nicht willkürlich vermischt werden. Weiterhin unterliegt jeder Nickel-elektrolyt der so genannten Elektrolytalterung (Badalterung). Diese wird ausgelöst durch das Ansammeln von Abbauprodukten des Additivsystems, welche während des Beschichtens entstehen und der Einschleppung von Fremdorganik aus vorigen Prozessstufen [5]. Die Folge der Alterung sind, neben immer schlechter werdenden Schichteigenschaften, vor allem steigende Ausschusszahlen, z.B. durch Poren oder spröde und abplatzende Schichten (Abb. 1).

#### 3.1 Elektrolytalterung eingehender betrachtet

Um definierte Schichteigenschaften (Duktilität, Härte, Glanzgrad) sowie eine definierte Schichtdickenverteilung zu erzeugen, werden dem Elektrolyt Additive zugegeben. Diese Additive, die stark miteinander wechselwirken, werden in mehrere Klassen (Glanzbildner erster und zweiter Klasse, Einebner, Benetzungsmittel und Stressminderer) eingeteilt. Eine Liste mit patentierten Rezepturen für Glanz und Halbglanz Nickelelektrolyte wurde von *Dennis* and *Such* veröffentlicht [8]. Watson untersuchte 60 verschiedene Additive im Watts'schen Nickelbad und zeigt deutlich die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Wirksubstanzen auf [11].

### 3 The Problem

During nickel bath electrodeposition losses to the electrolyte solution through evaporation or drag out are unavoidable. Without the *Enviolet*<sup>®</sup>-System a recirculation of the rinse water becomes very limited, due to the different processes (Dull-; Bright-; Semi Bright- and Satin-Nickel). These processes require different additive systems and they cannot be arbitrarily mixed with one another. Furthermore a phenomenon known as bath aging occurs in every electrolyte. Initiated by the accumulation of degradation products and drag-in components in the additive system [5], the consequences of bath aging are diminishing layer characteristics (e.g. decreasing ductility, decreasing throwing power and increasing residual stress) and rapidly increasing rejection rate (Fig. 1).

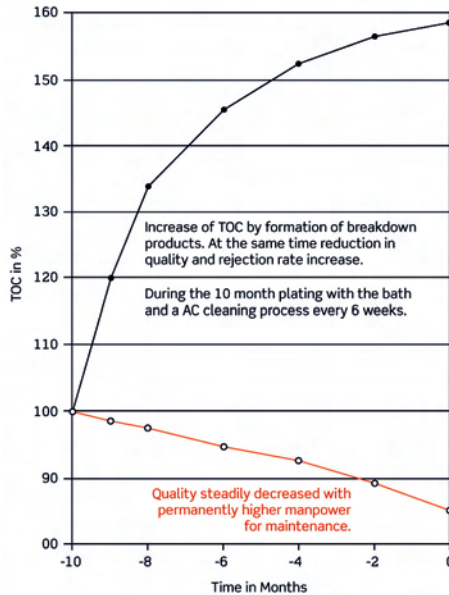


Abb. 1: Kumulation des TOC im Elektrolyten während 10 Monaten Galvanisierung und wöchentlicher Aktivkohlereinigung [4]

Fig. 1: Accumulation of TOC in the bath during 10 month plating process with weekly active carbon treatment [4]

#### 3.1 Bath Aging in Detail

To create defined layer characteristics (ductility, hardness, brightness) and a defined layer distribution additives are added to the electrolyte. These additives are classified in several main categories (brighteners of the first class, brighteners of the second class, stress relievers and wetting agents) and interact strongly amongst one and other [8]. A list with patent registered nickel plating bath solutions for bright and semi bright nickel was published by *Denis* and *Such* [8]. Watson researched 60 different substances in the Watts' nickel bath and showed clearly the strong interactions between these substances [11].

In Nickelelektrolyten wird beispielsweise Saccharin als Glanzbildner erster Klasse eingesetzt. Weiterhin gilt Saccharin auch als Stressminderer, also ein Stoff, der die Eigenspannungen der Schichten reduziert [8].

Die genauen Mechanismen der einzelnen Additive sind noch nicht vollständig verstanden, wobei von verschiedenen Autoren einige Modelle vorgeschlagen wurden [10-18]. Grundsätzlich wird eine starke Unterdrückung der elektrochemischen Reaktion deutlich am Beispiel des Korrosionsschutzes von Metallen durch das Aufbringen eines Ölfilms auf der Oberfläche [7]. Weiterhin sind hohe Abscheidungs-geschwindigkeiten in niedrigen Stromdichtebereichen, wie beispielsweise Vertiefungen einer Oberfläche, das Resultat eines katalytisch auf die Nickelabscheidung wirkenden, auf der Oberfläche adsorbierten, Additives [20]. Im Elektrolyten ist die Wirkung der Additive in den meisten Fällen durch eine chemische Umsetzung zu neuen Produkten (Abbauprodukten) gekennzeichnet (Abb. 2). Diese Abbauprodukte werden teilweise in die entstehende Metallschicht eingebaut [13] und sammeln sich im Elektrolyten an [8, 19]. Im Falle des Einbaus der Abbauprodukte in die entstehende Schicht wird vor allem die Duktilität des Endproduktes beeinflusst, während das Ansammeln der Abbauprodukte im Elektrolyten zu negativen Wechselwirkungen mit den nachdosierten Additiven führt (Abb. 1). In der Praxis entstehen so verschiedene

Arbeitsbereiche, welche der Elektrolyt durchläuft (Abb. 3). Bei Erreichen von kritischen Konzentrationsverhältnissen zwischen Wirksubstanz und Abbauprodukt ist keine gleichmäßige Qualität galvanisierbar (Abb. 3, Arbeitsbereich C). Dies bedeutet dass Streuung, Einebnung, Schichteigenschaften und Expositionszeiten unberechenbar werden.

Ziel einer modernen Galvanik ist es im optimalen Arbeitsbereich des Elektrolyten abzuschneiden (Abb. 3, Arbeitsbereich A). Durch Einsatz der *Enviolet*<sup>®</sup>-UV-Oxidationsanlage ist es möglich, einen quasi

For example Saccharin is used in nickel plating baths as a brightener of the first class. Furthermore Saccharin is used as a stress reliever [8], a substance which reduces the residual stress of a layer.

The mechanism of the additives is not fully understood, some models can be found in the appendix [10-18]. As a basic principle a strong inhibition of the electrochemical reaction can be shown by the example of the protection of metal against corrosion by bringing a thin layer of oil on the surfaces of the metals [7]. Furthermore high deposition rates in low current density areas, such as slots of a surface, are caused by a catalytic effect to the nickel deposition which is triggered by a surface active substance that is adsorbed on the surface [20]. The effect of the additives in the electrolyte is interconnected to a chemical reaction resulting in degradation products (breakdown products) (Fig. 2). These degradation products are partly codeposited in the growing nickel layer [13] and accumulate in the electrolyte [8, 19]. In the case of the codeposition in the growing nickel layer the ductility of the layer is affected. The accumulation of the breakdown products in the electrolyte leads to negative interactions with the replenished additives (Fig. 1). In practice different working areas accrue, which

the electrolyte passes through during its life cycle (Fig. 3). When critical concentrations among the replenished additives and the breakdown products are reached, the consistency of quality is lost (Fig. 3, working area C). This means that the throwing power, levelling, layer characteristics and exposition time become unpredictable.

The goal of modern galvanic is to deposit the nickel in an optimal electrolyte working area (Fig. 3, working area A). The *Enviolet*<sup>®</sup>-UV-System ensures the electrolyte is at a constant state and remains so

The goal of modern galvanic is to deposit the nickel in an optimal electrolyte working area (Fig. 3, working area A). The *Enviolet*<sup>®</sup>-UV-System ensures the electrolyte is at a constant state and remains so

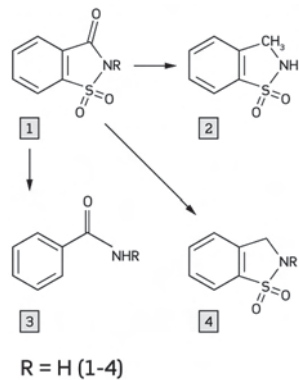


Abb. 2: Abbau des Saccharins zu Nebenprodukten [14]; (1): Saccharin, (2): o-Toluensulfamid, (3): Benzamid, (4): Benzylsultam

Fig. 2: Breakdown Products formed of Saccharin [14]; (1): saccharin, (2): o-toluenesulfamide, (3): benzamide, (4): benzylsultam

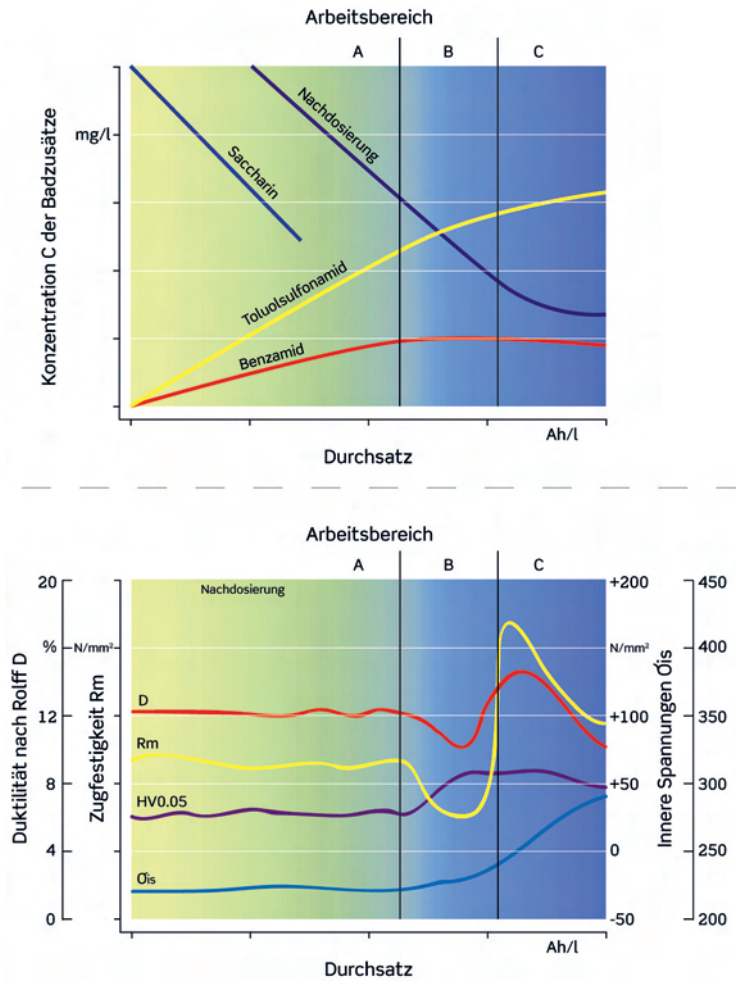


Abb. 3: Darstellung der Elektrolytalterung: Der Elektrolyt durchläuft drei Arbeitsbereiche (A, B, C), in welchen jeweils verschiedene Schichteigenschaften produziert werden. Korrelation zwischen Schichteigenschaften und Abbauprodukten. Vereinfacht dargestellt nach [20]

Fig. 3: Bath aging: The electrolyte passes through three different working areas (A, B, C), which are offering different layer characteristics. Correlation between layer characteristics and breakdown products [20]

stationären Zustand des Elektrolyten herzustellen und beizubehalten (Abb. 4). Dies eröffnet dem Herstellungsprozess ganz neue Möglichkeiten:

- Es kann immer mit der bestmöglichen Leistung an Streuung und Einebnung produziert werden (Abb. 3, Arbeitsbereich A);
- Nahezu alle klassischen Fehlerbilder verschwinden vollständig [3];

(Fig. 4), offering completely new possibilities in the manufacturing process of nickel plating:

- Optimal performance of throwing power and levelling during production (Fig. 3, working area A);
- Rejection rate is reduced to a minimum [3];

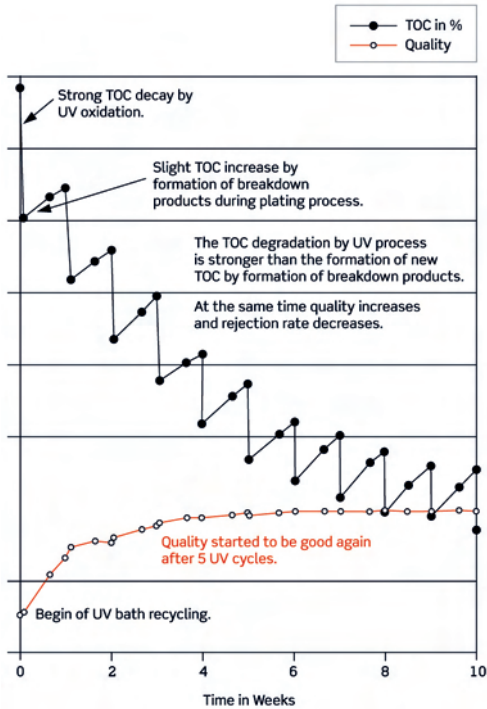


Abb. 4: Erreichen einer quasi stationären TOC Konzentration nach Einführen der *Enviolet*<sup>®</sup>-UV-Oxidation

Fig 4: Steady state production after the implementation of the *Enviolet*<sup>®</sup>-UV-Oxidation unit

- Die wenigen verbliebenen Fehlerbilder sind exakter erkennbar und dadurch berechenbarer;
- Bei bestimmten Anwendungen kann der Analyseaufwand drastisch gesenkt werden;
- Viele qualitätssichernden Maßnahmen können eingespart werden.

#### 4 Lösung

Das *Enviolet*<sup>®</sup>-Verfahren (Abb. 5) trennt die Spülwässer wieder in Wirkbäder und frische Spülwässer. Dabei wird die chemische Energie bei der Oxidation des Abwassers genutzt, um zum einen die organischen Stoffe zu mineralisieren und zum anderen die wertvollen Inhaltsstoffe (Nickelsalze) wieder auf Arbeitskonzentration im Elektrolyten aufzukonzentrieren. Das erhaltene Wirkbad fällt als Watts'scher Grundansatz mit höchster Qualität an und kann für alle Nickelanwendungen verwendet werden [6].

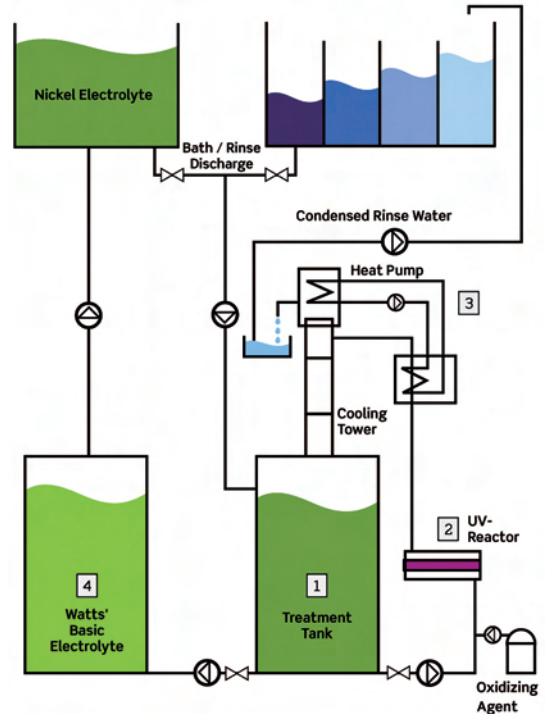


Abb. 5: Schematische Darstellung der Anlage zum Nickelrecycling mit integrierter Elektrolytspflege

Fig. 5: Scheme of *Enviolet*<sup>®</sup>-UV-Oxidationssystem with integrated electrolyte purifying

- Failures can be clearly recognised and therefore easily controlled;
- In certain processes the analysis time is drastically reduced;
- Many quality control measures can be saved.

#### 4 The Solution

The *Enviolet*<sup>®</sup>-Unit (Fig. 5) divides the used rinse water back into plating solution and fresh rinse water. The unit also oxidizes the organic components in an exothermal process. The chemical energy of this process is used to concentrate the nickel up to plating conditions. The replenished plating solution complies with Watts' basic electrolyte of the highest quality and can be used for all nickel applications (Dull-, Bright-, Semi Bright- and Satin-Nickel) [6].



Als Nebenprodukt wird Spülwasser mit einer sehr reinen Spezifikation erhalten und kann direkt in die erste Kaskade der Nickellinie zurückgeführt werden. Zur Optimierung der Energiebilanz sorgt eine Wärmepumpe dafür, dass die entstehende Reaktionswärme gleich mehrfach genutzt wird. Aus der Nickellinie fallen somit keine Abwässer mehr an. Die Spülabwässer werden entweder als Watts'scher Grundansatz dem Nickelbad oder als echtes Destillat der Spüle zugeführt (Abb. 5).

#### 4.1 Verfahren

Die Anlagentechnik der *Enviolet*<sup>®</sup>-UV-Oxidationsanlage ist in *Abbildung 5* schematisch dargestellt. Sie besteht aus folgenden Komponenten:

- Behandlungstank in den die Spülabwässer und der gealterte Elektrolyt eingeleitet werden;
- UV-Reaktor, der den photochemischen Abbau induziert;
- Wärmepumpe, welche die Kondensationswärme des Destillats dem Verdampfungsprozess zurückführt;
- Lagerbehälter, aus dem der erhaltene Watts'sche Grundansatz dem Nickelbad zugeführt wird.

#### 4.2 Verfahrensablauf

Die Spülabwässer enthalten ca. 10 bis 20 % der Konzentrationen des Arbeitselektrolyten und werden dem Behandlungstank zugeführt. Der gealterte Elektrolyt wird entweder Chargenweise (entspricht einem teilweisen Neuansatz) oder komplett in den Behandlungstank (Abb. 5, (1)) gegeben. Das Medium wird nun über den UV-Strahler (2), unter Zugabe von Oxidationsmittel, im Behandlungskreislauf (Behandlungstank, UV-Strahler, Kühlturm) geführt. Hierbei werden alle organischen Verbindungen, welche im Summenparameter TOC (Total Organic Carbon) [5] zusammengefasst sind, mineralisiert. Diese Reaktion ist exotherm, weshalb die Temperatur geregelt werden muss. Über den Kühlturm wird, für den jeweiligen Behandlungsschritt, die optimale Temperatur des Mediums eingestellt. Das zur Kühlung verdampfende Wasser wird kondensiert. Das so erhaltene Kondensat geht in die vorhandenen Spülen.

Über eine Wärmepumpe (Abb. 5, (3)) wird die Kondensationsenergie dem Behandlungskreislauf

As a by-product rinse water of a high quality is also produced, which flows direct into the first rinse of the plating line. A heat recuperation system optimizes the energy balance by multiple use of the reaction heat. Through this the nickel plating line will produce no more waste water and all nickel will be reintroduced to the plating solution. The used rinse water will either be returned to fresh rinse water or will be concentrated up to plating conditions (Fig. 5).

#### 4.1 Process

The installation engineering of the *Enviolet*<sup>®</sup>-UV-Oxidation unit is schematically shown in *Figure 5*. It consists of the following components:

- Treatment tank in which the rinse water and the aged electrolyte is filled;
- UV-reactor, which induces the photochemical process;
- Heatpump, which optimizes the energy balance by multiple use of the reaction heat;
- Storage tank, from where the purified process solution electrolyte is pumped to the nickel plating bath.

#### 4.2 Procedure

The rinse water, which contains about 10 to 20 % of the process solution, is pumped to the treatment tank (Fig. 5, (1)). The aged nickel electrolyte is either recharged gradually (fractional replenishment) or directly as a whole pumped into the treatment tank (renewed). The medium is then circulated to the UV-reactor (2), with the addition of the oxidant, in the treatment circuit (treatment tank, UV-reactor, cooling tower). In this connection all organic components, combined in the parameter TOC (total organic carbon) [5] are mineralized. This reaction is exothermal, wherefore the temperature must be regulated. The cooling tower assures the optimal temperatures for every treatment step. The water, which is needed for cooling is condensed, the condensation is piped to the rinse water.

A heat pump (Fig. 5, (3)) brings the condensation energy back to the treatment circuit. The gained

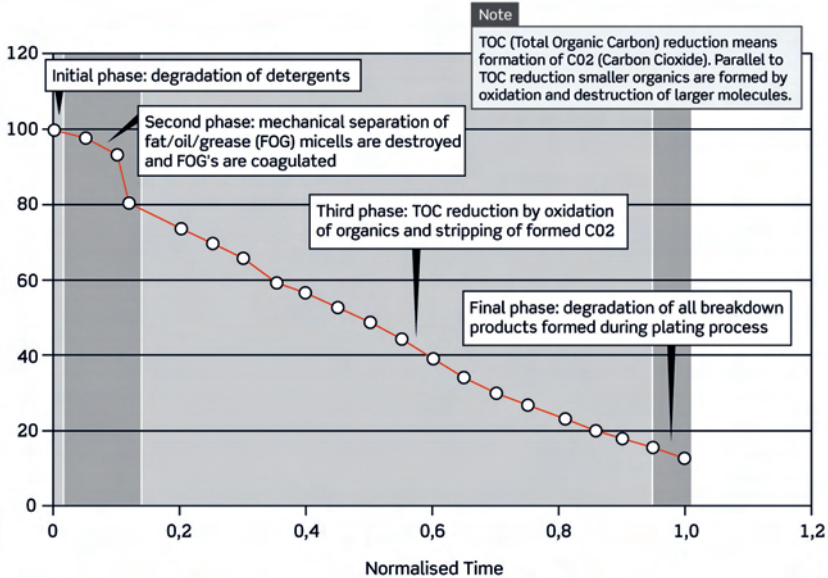


Abb. 6: Typischer Verlauf des TOC-Abbaus im Watts'schen Nickelelektrolyten mit der Enviolet®-UV-Oxidation

Fig. 6: Typical TOC degradation chart of a Watts' nickel plating bath by Enviolet®-UV-Oxidation

wieder zurückgegeben. Die so gewonnene Nickelsalzlösung entspricht den höchsten Qualitätsanforderungen und kann für alle Nickelelektrolyte als Watts'scher Grundansatz verwendet werden [6].

#### 4.3 UV-Oxidationsprozess

In *Abbildung 6* ist die TOC-Abbaukurve eines standardmäßigen Nickelelektrolyten dargestellt [4]. Es wird in mehreren Oxidationsschritten ein Zielwert des TOC erreicht, welcher in der Regel bei einem TOC Abbau von >90 % liegt. Dieser Zielwert wird aber der jeweiligen Anwendung angepasst und variiert je nach Anforderung an die abgeschiedene Schicht. Weiterhin können je nach Prozess Schleif- und Poliermittel mechanisch in der UV-Anlage abgetrennt werden. In einer letzten Oxidationsstufe wird sicher gestellt, dass vor Rückführung in den galvanischen Prozess das Oxidationsmittel vollständig entfernt ist [4].

#### 4.4 Enviolet®-Technologie näher betrachtet

Grundlegende Startreaktion ist die Bildung von sehr reaktionsfähigen Radikalen [21]. Danach folgt eine Wasserstoffabstraktion am organischen Molekül welche zu einem organischen Radikal

nickel solution is of the highest standard, and complies with Watts' basic electrolyte which can be used for all nickel applications [6].

#### 4.3 UV-Oxidation Process

*Figure 6* illustrates a typical TOC degradation chart of a Watts' nickel plating bath [4]. In several oxidation steps a target value of the TOC is achieved. Normally the target value is the decreasing of >90 % TOC. This target value is strongly adapted to the respective application and varies to the demand of the layer characteristics. Furthermore it is possible to separate the buffing compounds with a mechanical separation process which is an integral part of the UV-system. In the final oxidation step it is checked that the remaining oxidizer reagent concentration is completely removed before feedback in the plating process [4].

#### 4.4 Enviolet®-Technology in Detail

Basic reaction is the formation of very reactive radicals [21]. Followed by a hydrogenous abstraction at the organic molecule which leads to an organic radical. To this, under proper conditions, is oxygen

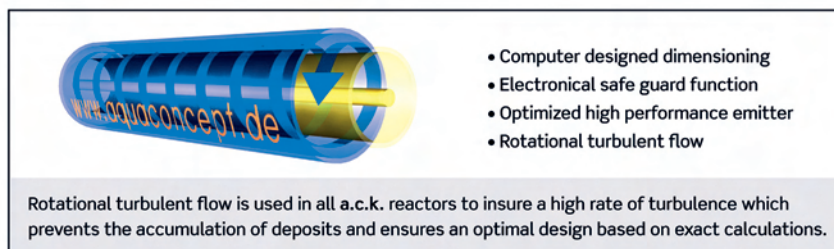


Abb. 7: Strömungsprofil des patentierten Ring-Spalt-UV-Reaktors im Detail

Fig. 7: Flow profil of the patented annular-gap-UV-reactor in detail

führt. An dieses addiert unter geeigneten Bedingungen Sauerstoff [9]. Als Endprodukte entstehen Kohlensäure, Sulfat und Wasser. Die optimalen Bedingungen für den TOC-Abbau werden über den UV-Reaktor gesteuert. Die eigens dafür entwickelte Reaktorsteuerung stellt unter allen Bedingungen eine optimale Effizienz des eingesetzten Strahlers sicher. Weiterhin stellt die Rotationsströmung (Abb. 7) eine ausreichende Eindringtiefe des UV-Lichtes in das Medium sicher [9].

#### 4.5 Allgemeine wirtschaftliche Betrachtung

Die wesentlichen Kosten beim Betreiben eines Nickelelektrolyten (ohne Strom) entstehen durch:

- Neuansätze;
- Anhebung der Nickelkonzentrationen während der Produktion;
- Abwasserbehandlung von Spülabwässern, gealterten Elektrolyten und Verwerfungen.

In einem Betrieb mit einem Gesamtvolumen von 100 m<sup>3</sup> Nickelelektrolyt ergeben sich in der Summe Kosten von weit über 100.000 €/Jahr. Hier sind keine Personalkosten, Wartungskosten für Anlagentechnik in der Abwasserbehandlung und Platzkosten für Lagerung der Chemikalien berücksichtigt.

Weiterhin ist der eigentliche Vorteil des mit der *Enviolet*<sup>®</sup>-UV-Oxidationsanlage (Abb. 8) behandelten Elektrolyten nicht berücksichtigt:

- Konstant beste Duktilität;
- Konstant beste Streuung und Einebnung;
- Konstant minimaler Ausschuss.

Bedingt durch die hohen Preise von Nickel und Nickelsulfat liegt die Amortisation, je nach Anlagengröße und Durchsatz, zwischen 9 und 18 Monaten. Eine Investition, die sich schnell lohnt.

added [9]. As end product carbonic acid, sulfate and water arise. The optimal conditions for the TOC degradation are controlled by the UV-reactor. The specially developed reactor controller ensures optimal efficiency of the emitter under all conditions. Furthermore the penetration depth of the energy in the medium is assured through the rotation flow (Fig. 7) [9].

#### 4.5 Economic potential

The main costs (excl. electricity) while running nickel plating lines are:

- Renewal of plating solution;
- Upgrading nickel concentration during production;
- Waste water treatment of rinse water and aged plating solution.

The resulting costs for running a 100 m<sup>3</sup> nickel plating line are in excess of € 100.000 per annum. This is not including the extra cost of personal, maintenance and storage space for the chemicals.

In addition the greater benefits of the *Enviolet*<sup>®</sup>-UV-Oxidation unit (Fig. 8) treated electrolyte are:

- Optimal ductility remains constant;
- Uniform effective throwing power and levelling;
- Continuous production with minimum rejection rate.

Relative to the high cost of nickel and nickel sulphates the return on investment depends on plant size and output, but generally ROI will take place between 9 and 18 months. The *Enviolet*<sup>®</sup>-UV-Oxidation unit is an investment of the highest value for every nickel plater.



## Literatur

- [1] BörseGo GmbH; Tumbingerstraße 23; 80337 München; <http://www.boerse-go.de>
- [2] Dow Jones News GmbH; Bereich Business Newsletter; Baseler Arkade, Wilhelm-Leuschner-Straße 58; D-60329 Frankfurt; <http://www.djnewsletters.de>
- [3] Andreas Möbius, Christoph Werner, Enthone GmbH, Langenfeld, und Axel König Universität Erlangen: Möglichkeiten der Prozessbadregenerierung – vertieft am Beispiel von Nিকেlelektrolyten; *Galvanotechnik* (2005)9, S. 2056
- [4] Andreas Fath, Lothar Jehle, Jürgen Weckenmann, Rudy Mathis und Martin Sörensen: Sechs Jahre Erfahrungen mit Nickelbadpflege mittels Enviolet®UV-Oxidation bei Hansgrohe AG; *Galvanotechnik* (2005)2, S. 350
- [5] R. Blittersdorf: Nikotect - Betriebserfahrungen und neue Entwicklungen; *Galvanotechnik* (2000)3, S. 651
- [6] O. P. Watts; *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 29 (1916), S. 295-403
- [7] B. E. Conway, J. O'M. Bockris, Ralph E. White: *Modern Aspects Of Electrochemistry* No. 23; S.1-100
- [8] J. K. Dennis, T. E. Such: *Nickel and Chromium Plating*; London Newnes-Butterworths
- [9] Werner Wiedmann, Karsten Bartz, Reiner Freund, Peter Meeh, Jürgen Weckenmann und Martin Sörensen: Badregeneration von Puls Kupferbädern in der Leiterplattenfertigung mittels UV-Recycling; *PLUS* 8(2006)7, S. 1163
- [10] A. T. Vagramyan, N. K. Baraboshikina: Investigation of Reflectivity and Structure of Electrodeposited Nickel during Electrolysis; *Journal of the American Electroplaters' Society*; 54/1967
- [11] S. A. Watson: Levelling Action During Electrodeposition in Nickel and Acid-Copper Solutions; *Institut of Metal Finishing*; 144/1960
- [12] G. T. Rogers, K. J. Taylor: The Reduction of Coumarin in the electro-deposition of Nickel; *Institute of Metal Finishing*; 1965
- [13] J. Edwards: Aspects of Addition Agent Behaviour; *Institute of Metal Finishing*, 1964
- [14] D. Motzkute, G. Bernotene, R. Butkiene: The Behaviour of Saccharin and its N-Derivates during Electrodeposition of the Iron Metals from Acidic Electrolytes; *Russian Journal of Electrochemistry*; 32/1996
- [15] D. Motzkute, R. Butkiene, O. Nivinskiene: Effect of Chlorine Ions on the Behavior of Saccharin, N-Methylsaccharin and 2-Butyne-1,4-diol during Electrodeposition of Nickel from Acid Electrolytes; *Russian Journal of Electrochemistry*; 37/2001
- [16] C. Madore, M. Matlosz, D. Landolt: Blocking Inhibitors in Cathodic Levelling 1. Theoretic Analysis and 2. Experimental Investigation; *J. of the Electrochemical Soc.*, Vol. 143 (1996)12
- [17] John P. Healy, Derek Pletcher: The chemistry of of the additives in an acid copper electroplating bath; Part 1: Polyethylene glycol and chlorid ion; Part 2: The instability of 4,5-dithiaoctane-1,8-disulphonic acid in the bath on open circuit; Part 3: The mechanism of brightening by 4,5-dithiaoctane-1,8-disulphonic acid; *J. Electroanal. Chem.*, 338 (1992), 155-187



Abb. 8: Enviolet®-UV-Oxidationsanlage  
Fig. 8: Enviolet®-UV-oxidation unit

- [18] P. M. Vereecken; R. A. Binstead; H. Deligianni; P. C. Andricacos: The chemistry of additives in damascene copper plating; *IBM J. Res. & Dev.* Vol. 49 No. 1; Januar 2005
- [19] Milan Paunovic, Mordechai Schlesinger: *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, S.167-187
- [20] Jürgen Schulz-Hader: Ein neuer Mechanismus des Einflusses von Badzusätzen auf die Stromdichteverteilung bei der Metallabscheidung auf rauen Kathoden und seine experimentelle Begründung; *Dissertation TU Berlin* 1971
- [21] Martin Sörensen: Photochemischer Abbau hydrophiler Syntheseprodukte im Hinblick auf die Wasseraufbereitung; *Dissertation Fridericiana Universität Karlsruhe* 1996
- [22] Jürgen Wilhelm Böckeler: *Prozessüberwachung beim Galvanoförmigen*; IPA Forschung und Praxis 69

-wird fortgesetzt / will be continued-