

# Prozessintegriertes Recycling am Beispiel von Dekorativverchromen

Herbert Hauser

Hauser + Walz GmbH  
 Im Botzen 12  
 8416 Flaach  
 Tel. 052 301 37 40  
 Fax 052 301 37 41  
 info@hauserwalz.ch  
 www.hauserwalz.ch

An einem Beispiel aus der Praxis wird dargelegt, wie Unternehmen durch Rückgewinnungsmassnahmen Betriebskosten einsparen und somit preiswerter produzieren können. Dabei wird aufgezeigt, welche praktischen Erfahrungen in einem Zeitraum von fast 20 Jahren mit dem dazu eingesetzten Verfahren gesammelt wurden.

Par un exemple tiré de la pratique, on explique comment des entreprises peuvent réduire leurs coûts d'exploitation par la récupération, et ainsi produire de manière plus économique. Ce faisant, on montre les expériences pratiques qui ont pu être récoltées par l'application de ce procédé sur une durée de presque 20 ans.

Mit der Schweizer Ratifizierung der Konvention über persistente organische Schadstoffe (POP) fällt seit Mai 2009 auch das übliche Netzmittel zur Schaumbildung in Chrombädern (Perfluorooctansulfonat, PFOS) in ihren Geltungsbereich. Somit lassen sich diese Netzmittel nur noch zeitlich begrenzt einsetzen. Geschlossene Kreisläufe in der Verchromung stellen sicher, dass keine persistente Stoffe in die Umwelt gelangen und somit die Mitarbeiter auch weiterhin mittels PFOS vor giftigen Aerosolen am Arbeitsplatz geschützt werden.

## Recyclingverfahren

Am Beispiel Verchromen sollen exemplarisch die Möglichkeiten aufgezeigt werden, wie man Prozesslösungen und Spülwasser zurück gewinnen kann. Je nach Applikation kommen verschiedene physikalische Verfahren zum Einsatz wie Verdunstung, Verdampfung, Ionenaustausch, Leichtstoffabscheidung, Separation, Elektrodeionisation, UV-Oxidation, Mikrofiltration usw. Ein wesentliches Merkmal des prozessintegrierten Recyclings sind die Rückgewinnung des Originalen Elektrolyten aus den Spülwässern durch

Aufkonzentration und die kontinuierliche Reinigung der Prozesslösungen. Dadurch werden - gegenüber der chemisch/physikalischen Entgiftung von Abwässern - massiv Betriebskosten eingespart, wie eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zeigt. Die in diesem Beitrag beschriebene Rückgewinnungsanlage ist seit über 19 Jahren erfolgreich im Einsatz.

Der vorgestellte Betrieb stellt Sanitärarmaturen her. Im Jahre 1991 wurde ein neuer Dekorativ-Verchromungsautomat mit einer integrierten Chromsäure-Rückgewinnungsanlage in Betrieb genommen. Dessen Zielsetzung war es, die Betriebskosten für die Verchromung zu senken.

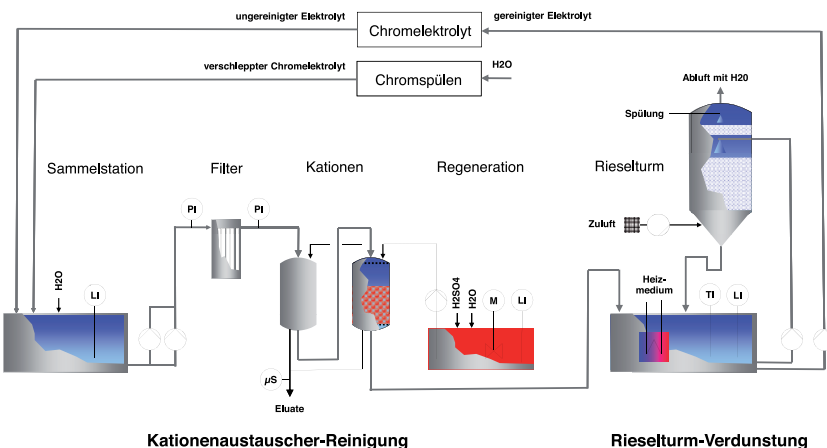
### Betriebsdaten

Fertigung:	Gestellautomat für Sanitärarmaturen und Zubehör
Spültechnik:	Dekorativchrom mit 5 Vorspülen, 1 Fliessspüle und 1 Warmspüle; Aktivierung mit rekuperativem Spülen
Warendurchsatz:	40 m <sup>2</sup> galvanisierte Oberfläche pro Stunde
Arbeitszeit:	10 h/Tag
Chromsäuregehalt:	190 bis 220 g/l CrO <sub>3</sub>
Katalysatorgehalt:	50 ml/l
Verschleppung:	0,25 l/m <sup>2</sup> (spezifisch)

Auf eine Spüle mit Natriumhydrogensulfid (Reduktionsspüle) nach der Verchromung hat man im neuen Automaten verzichtet. Dafür wurde der Spülwasserdurchsatz erhöht.

### Situation ohne Recycling (bis Februar 1991)

Frisch- und Abwasser:	Jährlich 75 m <sup>3</sup> /Jahr (Vorspülkaskade)
Badergänzung:	Jährlich 3800 kg CrO <sub>3</sub> durch Abscheidung/Verschleppung
Entgiftungschemikalie:	Jährlich 16400 kg NaHSO <sub>3</sub> (40%)



Schematische Darstellung des Recyclingverfahrens.

Sonderabfall: Jährlich 17500 kg stichfester Schlamm (aus 3,5 t CrO<sub>3</sub>-Verschleppung in Spülwasser)

### Badpflege zur Entfernung von Fremdstoffen

Zum Einsatz kommen zwei stationäre Kationenaustauscher mit interner Regeneration. Das Spülwasser sowie der Chromelektrolyt fließen dem Vorlagebehälter der Reinigungsanlage zu. Vor dort aus wird das Gemisch durch zwei in Reihe geschaltete Kationenaustauscherflaschen gepumpt. Da alle Verunreinigungen wie Kupfer, Zink, Eisen und Chrom(III) kationisch vorliegen, entfernt der Kationenaustauscher alle Fremdstoffe und gibt dafür Wasserstoffprotonen ab. Zwei Austauscher in Reihe sorgen für eine vollständige Ausnutzung der Kapazität der Harze. Die beladenen Austauscher werden mit verdünnter Schwefelsäure regeneriert. Der Einsatz von verdünnter Salzsäure zur Regeneration würde ein Risiko der Einschleppung von Chloriden in das Chrombad bedeuten.

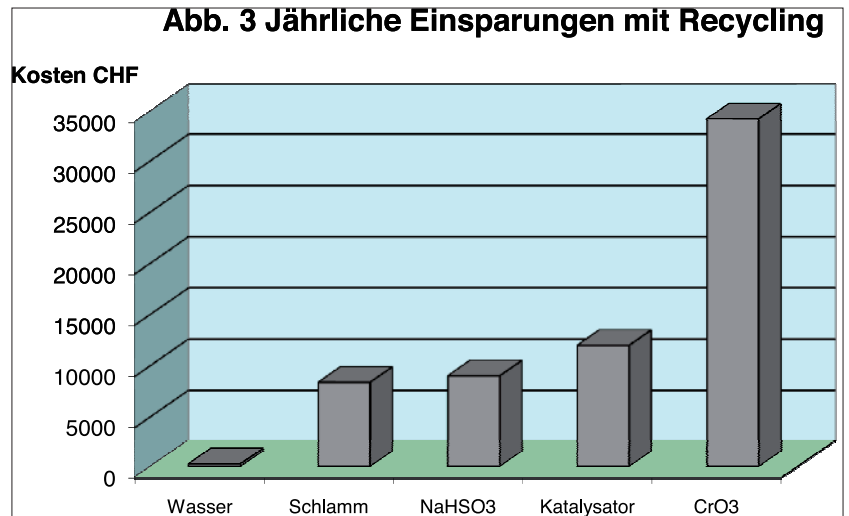
Der Austauscher nimmt 90 äquivalente Kationen auf bis zur Regeneration. Dies entspricht zum Beispiel 2,86 kg Kupfer (II) oder 1,68 kg Eisen (III). Da sich der Chromelektrolyt wegen seiner Konzentration nicht direkt mit einem Kationenaustauscher reinigen lässt, wird er mit Spülwasser auf maximal 100 g/l CrO<sub>3</sub> verdünnt und anschliessend mit einem Verdunster aufkonzentriert.

### Rückgewinnung der Elektrolytverschleppungen

Zur Konzentration der Spülpulwässer entschied man sich für einen atmosphärischen, vertikalen Riesel-



Diese Recyclinganlage wurde 1991 in Betrieb genommen.



Graphische Darstellung der jährlichen Einsparungen.

turmverdunster. Das von Fremdmetallen befreite Spülwasser wird in den Vorlagebehälter der Verdunsteranlage gepumpt. Das Wasser wird auf 65 °C erwärmt und zum Kopf des Rieselturms gepumpt. Das Spülwasser rieselt über Füllkörper zurück in den Vorlagebehälter. Im Gegenstrom wird Umluft mittels Gebläse durch den Rieselsturm geblasen. Die Luft reichert sich mit Wasser an, wird über einen Demister geführt und gelangt ins Freie. Die Lösung konzentriert sich auf und wird automatisch in das Aktivbad gepumpt. Dadurch wird der Originalelektrolyt zurück gewonnen. Die gute Löslichkeit der Chromsäure vermeidet Unterbrüche durch Verkrustungen.

Sämtliche Vorgänge werden vollautomatisch mittels einer freiprogrammierbaren Steuerung geregelt. Die Anlage hat eine Wasser-Verdunstungsleistung von 25 l/h oder 600 l/Tag.

### Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

#### Kostengrundlage

Die Erhebung der Kosten basiert auf aktuellen Preisen auf dem Schweizer Markt. Im Falle von Sanitärarmaturen wird in diesem Beispiel von 1000 kg Chromsäure nur 86 kg als Chromschicht abgeschieden, während 914 kg als Elektrolyt verschleppt wird.

Frisch- und Abwassergebühren:	3.50 CHF/m <sup>3</sup>
Chromsäure:	9.00 CHF/kg
Katalysator:	40.00 CHF/l
Entgiftungschemikalien:	0.55 CHF/kg NaHSO <sub>3</sub> (40%) 2.10 CHF/kg Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Feststoff) 0.49 CHF/kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (40%)
Schlamm Entsorgung inkl. Transport:	480.00 CHF/t
Elektrischer Strom:	0.12 CHF/kWh

#### Verbrauch mit Recycling

Einkauf Chromsäure:	300 kg/Jahr
Einkauf Katalysator:	25 l/Jahr
Entgiftungschemikalien:	20 kg Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Jahr

Elektrischer Strom:	55600 kWh/Jahr
Regeneration:	200 l Schwefelsäure (20%) alle 6 Wochen
Entsorgung (Filterkuchen der Presse):	150 kg Sonderabfall/Jahr durch Regeneration

### Jährliche Einsparungen durch Recycling

Frisch- und Abwasser (75 m <sup>3</sup> ):	262 CHF
Badzusätze (3800 kg CrO <sub>3</sub> ):	34200 CHF
Badzusätze (300 l Katalysator):	12000 CHF
Entgiftung (16400 kg NaHSO <sub>3</sub> ):	9020 CHF
Entsorgung (17500 kg Schlamm):	8400 CHF
Total:	63882 CHF

### Jährliche Betriebskosten mit Recycling

Badzusätze (CrO <sub>3</sub> ):	2700 CHF
Badzusätze (Katalysator):	1000 CHF
Entgiftung:	42 CHF
Regenerierchemikalien:	447 CHF
Energiekosten:	6672 CHF
Entsorgung:	72 CHF
Ersatzteile/Wartung (pauschal):	1500 CHF
Verzinsung des notwendigen Kapitals (6% auf 1/2-Anlagenpreis):	4200 CHF
Total:	16633 CHF



Die Galvanova AG ist ein innovatives und erfolgreiches Unternehmen auf dem Gebiet der Oberflächentechnik mit 20 Mitarbeitern.

Haben Sie Interesse an einer vielseitigen und verantwortungsvollen Tätigkeit.

Wir suchen nach Vereinbarung einen motivierten, teamfähigen und selbständig arbeitenden

### **GALVNIKER/ Vorarbeiter Stv. Produktionsleitung**

Besitzen Sie eine abgeschlossene Ausbildung und Berufserfahrung ev. im Hartchrombereich, dann senden Sie uns bitte Ihre vollständige Bewerbungsunterlagen.

Für Fragen stehen Ihnen Herr Pecoraro, Tel. 041 260 35 35, gerne zur Verfügung oder [info@galvanova.ch](mailto:info@galvanova.ch)

### Amortisationszeit

Bei einer heutigen Investitionssumme für die realisierte Anlage von total rund 140000 CHF einschliesslich Montage und bauliche Massnahmen ergibt sich eine Amortisationszeit von etwa drei Jahren. Die Rückgewinnungsanlage spart (heute) jährlich 47250 CHF an Betriebskosten ein. Der Betrieb der Rückgewinnungsanlage hat rechnerisch seit Februar 1991 bisher heute rund 900000 CHF eingespart (Basis: aktuelle Preise).

### Erfahrungen der vergangenen 19 Jahre

Man entschied sich bereits von allem Anfang an (also 1991) für besonders beständige Werkstoffe wie PVDF und PTFE für die Verdunsteranlage statt PVC, das zu Spannungsrissskorrosion neigt. Die Anlage ist trotz unmittlbarer Aufstellung neben dem Chrombad absolut korrosionsbeständig.

Der PP-Demister im Abluftstrom wurde wegen Korrosion gegen einen beständigen PVDF-Demister ausgetauscht.

Der allmähliche Chloridanstieg durch Einschleppung aus dem Nickelbad (stark schöpfende Teile) wird durch Silberzugabe reduziert (etwa alle fünf Jahre erforderlich).

Durch die Änderung des Teilespektrums (verstärkt Messingrohrteile) nahmen die Fremdmetallfrachten zu, so dass aus heutiger Sicht eine vollautomatische statt eine halbautomatische Regeneration der Kationenaustauscher wünschenswert wären (Personaleinsparung).

Bei fehlerhafter Regeneration (zum Beispiel unzureichende Spülung nach dem Einfördern der Regenerierchemikalie) besteht die Gefahr, dass erhöhte Mengen an Schwefelsäure (Sulfate) in das Aktivbad gelangen. Dies wird bei heutigen Kationenaustauschern durch die Überwachung des Spülprozesses mittels Leitwertmessung sicher vermieden.

Statt elektrischer Energie wird heute alternativ auch ein Heizmedium (zum Beispiel aus Fernwärme) zur Beheizung des Verdunsters verwendet.

### Schlussfolgerungen

Kostenreduzierte und simultan umweltverträgliche Produktionsweisen stossen immer mehr auf grosses Interesse. In diesem Beitrag wurde bewusst ein Projekt vorgestellt, das seit fast zwanzig Jahren erfolgreich im Einsatz ist. Bei der Realisierung hochwertiger und bedienungsarmer Rückgewinnungsanlagen werden massiv Betriebskosten eingespart.

Die Voraussetzung für ein erfolgreiches Recyclingverfahren ist das Zusammenspiel von Prozesschemikalien, Produktionsanlagen (Spültechnik) und Recyclinganlagen. Durch das prozessintegrierte Recycling steht den Betrieben von nasschemischen Oberflächenbehandlungen ein Instrumentarium zur Verfügung, bei dem sie Ökologie und Ökonomie in Einklang bringen können. Das Verfahren hat deutlich an Brisanz zugenommen, da durch dieses Verfahren das Verbot der Einleitung von PFOS (Netzmittel) in die Kanalisation umgangen werden kann. ■