

## ***Eine Antwort auf zukünftige Restriktionen für Chromsäure:***

### **Wandlung vom Problem- zum Wertstoff**

Die Blaser Malters AG ist ein führendes Unternehmen in der Technischen Hartverchromung und dem Vertrieb von chemischen Produkten für die Galvanotechnik. Die Firma wurde vor 75 Jahren gegründet und etabliert sich stark im schweizerischen Markt. Schon seit über 25 Jahren werden die verbrauchten Chrombäder gereinigt und zur Wiederverwendung zurückgeführt. Ende 2011 durfte eine neue vollautomatische Chromsäure-Reinigungsanlage im Werk in Malters bei Luzern in Betrieb genommen werden. Die Anlage basiert auf der jahrelangen Erfahrung mit der handgesteuerten Anlage und wurde vom Projektteam auf zukünftige Herausforderungen ausgelegt, mit dem Augenmerk auf einfache Bedienbarkeit und optimaler Ausnutzung der einzusetzenden Chemikalien. Das Ziel ist, die im Betrieb vorhandenen Elektrolyten mit optimalen Parametern zu fahren, um die bestmögliche Qualität der Hartchromschichten jederzeit zu gewährleisten. Zur Nachspeisung der Chromelektrolyte und der Spülprozesse im Betrieb wurde parallel dazu eine Umkehrosmose-Reinwasseranlage realisiert.

#### **Einleitung**

Die geplanten Einschränkungen für den Einsatz von Chromsäure durch Europäische Verordnungen und Schweizer Recht zwingen zu einem Umdenken in der Galvanik. Ein möglicher Lösungsweg ist das prozessintegrierte Recycling der Chromelektrolyte durch die Reinigung und somit Standzeitverlängerung. Gegenüber einer chemischen und physikalischen Behandlung von chromathaltigen Abwässern oder einer externen Entsorgung führt das Recycling zu massiven Betriebskosteneinsparungen und gleichzeitig kann den zukünftigen Restriktionen durch geschlossene Kreisläufe entgegengetreten werden.

Die gut 25-jährige Erfahrung mit der Chromsäure-Reinigung führte bei Herrn Hansueli Blaser, Geschäftsführer der Blaser AG Malters klar zur Entscheidung, eine neue Anlage, die auf dem bisherigen, erfolgreichen Konzept aufbaut, zu realisieren. Die hohen und gleichbleibenden Qualitätsansprüche an die abgeschiedenen Chromschichten werden nur realisierbar durch gleichbleibende, niedrige Fremdmetallgehalte in den Elektrolyten. Das Recyclingsystem führt zu einem deutlich geringeren Anfall von Abfallprodukten.

Die Automatisierung der neuen Anlage erleichtert das Handling und senkt den personellen Aufwand wesentlich, wobei auch die Prozesssicherheit durch modernste Steuerungstechnik zusätzlich gestiegen ist. Die begrenzten Platzverhältnisse wurden durch eine massgeschneiderte Anlage optimal ausgeschöpft. Ein erweitertes Speichervolumen dient als Puffer für die Produktion.

In der Blaser AG Malters werden rund 54'000 Liter Hartchromelektrolyte in verschiedenen grossen Bädern eingesetzt. Die zwei Bad-Typen schwefelsauer = CR und Durachrom = D36 werden jeweils optimal zur Veredelung der anspruchsvollen Teile eingesetzt. Eine Vermischung zwischen den unterschiedlichen Badtypen ist strikte zu vermeiden, was den planerischen und apparativen Aufwand

erschwerte und vergrößerte. Eine batchweise Reinigung der Elektrolyte stellte sich aus organisatorischen und wirtschaftlichen Gründen als die geeignetste dar.

Bei der Planung der Anlage vereinten sich die Praxis-Erfahrung der BLASER AG mit der alten Anlage und die Spezial-Kenntnisse des Anlagenherstellers ProWaTech AG zur Gestaltung moderner Anlagen- und Steuerungstechnik und führten zur idealen Ausgestaltung der Chromsäure-Reinigungsanlage und der Prozessintegration.

## Entfernung von überschüssigem Sulfat

Auf Verlangen des Kunden, wurde eine sogenannte Abstumpfung der Elektrolyten realisiert. Dabei wird das gesamte Sulfat durch Fällungsreaktion abgetrennt. Bei batchweiser Reinigung würde es sonst - gegenüber kontinuierlichen Chromsäure-Reinigungsanlagen für Galvanoautomaten - allmählich zu einer Aufkonzentration von Sulfat in den Aktivbädern kommen.

*Bild 1: Abstumpfung und Verdünnung aus hochwertigem PVDF-Material*

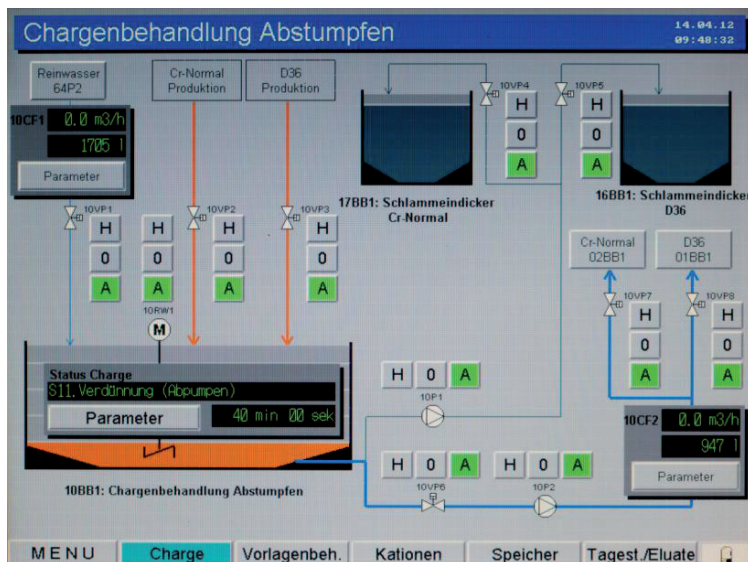


Der warme Chromelektrolyt wird aus der Produktion in den Behandlungsbehälter für die Abstumpfung gepumpt. Dort erfolgt die im Vorfeld berechnete Zugabe von Bariumcarbonat zur Ausfällung des Sulfates. Das Barium bildet mit dem im Bad vorliegenden Sulfat das unlösliche Bariumsulfat, das als Schlamm am Boden des konischen Behälters sedimentiert. Mittels Druckluftmembranpumpe wird der Schlamm in den für die jeweilige Chromlösung konzipierten Schlammeindicker gepumpt. Ein weiterer Sedimentationsprozess kann dort in aller Ruhe stattfinden. Der Überstand an Chromelektrolyt kann zu einem späteren Zeitpunkt in den Recyclingprozess zurückgeführt werden. Der eingedickte Bariumsulfat-Schlamm wird in mobile Container gepumpt und zur externen Entsorgung gegeben. Die Abfallmenge ist in diesem Fall sehr klein, es werden pro Jahr nur ca. 300 kg als Sonderabfall entsorgt.

Der abgestumpfte Chromelektrolyt wird mittels Mengenerfassung sowie über einen Feinfilter, in den jeweiligen Vorlagebehälter für schwefelsauren oder D36-Elektrolyten zugeführt. Da der Chromelektrolyt wegen seiner hohen Konzentration nicht direkt mit dem organischen Kationenaustauscherharz gereinigt werden kann, wird der Elektrolyt mit Reinwasser auf 100 g/l  $\text{CrO}_3$  verdünnt. Die jeweils automatisch berechnete Menge Verdünnungswasser wird ausserdem genutzt,

um den Abstumpfbehälter sowie die Rohrleitungen und Pumpen zu spülen. Damit erfolgt höchstmögliche Materialschonung und eine Vermischung durch verdünnte Lösungen wird so weitestgehend vermieden.

Bild 2: Anlagenbild der Abstumpfung am Touch Panel



## Entfernung von Fremdmetallen

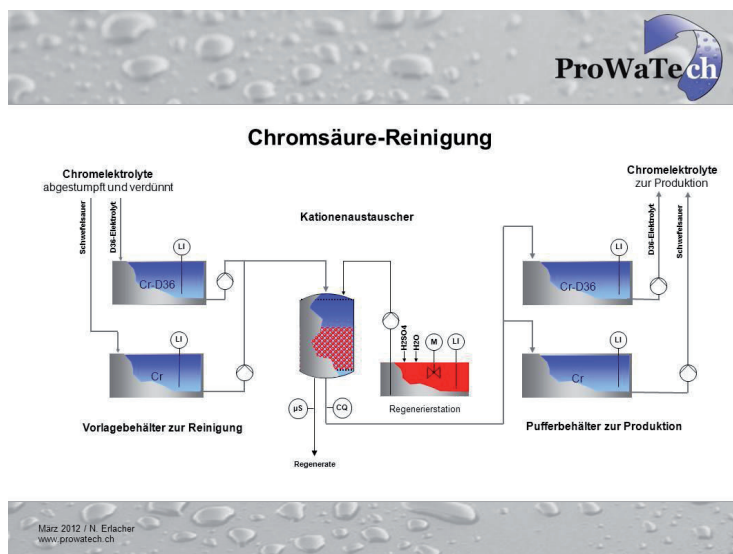
Die Anreicherung an Fremdmetallen im Chromelektrolyten, die kationisch vorliegen, wie Eisen, Kupfer und Zink und ebenso der Überschuss an Chrom(III)-Ionen, der durch den Verchromungsprozess entsteht, werden durch einen stationären und vollautomatischen Kationenaustauscher entfernt. Da Chromsäure als anionischer Komplex vorliegt, passiert dieser ungehindert den Austauscher. Der realisierte Austauscher nimmt mindestens 800 Äquivalente Fremdmetalle auf, bis er regeneriert werden muss. Dies entspricht zum Beispiel 14.9 kg Eisen(III) oder 13.9 kg Chrom(III). Die Fremdmallentfernung wurde durch RFA Screening für beide Elektrolyttypen vor und nach der Reinigung analytisch überwacht. Dabei wurde festgestellt, dass nicht nur - wie erwartet - Schwermetalle entfernt werden, sondern auch Erdalkalitionen, Chlor und Schwefel. Dies bedeutet eine weitere Steigerung des Reinigungseffektes und somit weniger Störstoffe in der Prozesslösung.

Als neueste Technik aus dem Hause der ProWaTech AG wird der Kationenaustauscher mittels eines Lichtsensors im Auslauf qualitativ überwacht und so automatisch der Beladungszustand des Austauschers ermittelt. Anhand der Prozentangabe des Sensors können - je nach Chromelektrolyttyp - die Restgehalte an Fremdmetallen vorausgesagt und die Einleitung der Regeneration des Austauscherharzes bestimmt werden. Die Regeneration erfolgt vollautomatisch mit verdünnter Schwefelsäure, das nachgeschaltete Auswaschen der Regenerierchemikalie qualitätsüberwacht. Die Säule des Kationenaustauschers ist in hartgummiertem Stahl ausgeführt, so dass eine visuelle Überwachung der Harze und Regenerierschritte via Schaugläser jederzeit möglich ist. Gegenüber Austauschern aus GfK mit Inliner kann Druckluft zum Auspressen von Spülwasser eingesetzt werden und so die Eluatmenge massiv reduziert werden. Die mit Fremdmetallen angereicherte

Regeneriersäure wird zwischengelagert und zum Ansäuern der alkalischen, verbrauchten Entchromung verwendet.

Der gesamte Regenerierprozess wurde in Hinblick auf die Regeneriermittel- und Spülwassermenge über mehrere Wochen durch den Betreiber optimiert. So konnte als Beispiel die eingestellte Schwefelsäuremenge um 20 % gesenkt werden, ohne die Effizienz der Reinigung zu vermindern.

*Bild 3: Schematische Darstellung der Chromsäure-Reinigung*



*Bild 4: Kationenaustauscher zur Chromsäure-Reinigung*



Sind die verdünnten Chromelektrolyte über den Kationenaustauscher gereinigt, werden sie in Pufferbehältern gespeichert und stehen der Produktion zur Nachspeisung der Verdunstungsverluste in den jeweiligen Chrombädern zur Verfügung. Die bisherigen Erfahrungen zeigen, dass es nie zu einer (Teil-)Vermischung der beiden Chromelektrolyten kam.

*Bild 5: Chromelektrolyt vor und nach der Reinigung*



## **Hohe Anforderungen an die Beschichtungsqualität**

Neben dem Umweltgedanken zur Reduktion der Entsorgung von verbrauchten Chromelektrolyten, will die Blaser AG Maltes vor allem die höchsten qualitativen Anforderungen seitens der Kunden erfüllen. Die automatische Chromsäure-Reinigungsanlage ermöglicht es, anhand der analytischen Überwachung der Elektrolyte, bereits frühzeitig eine Badreinigung durchzuführen. Ohne das Reinigungsverfahren müssten prozessbedingte Anreicherungen an Fremdmetallen und Chrom(III) bis zu einem gesetzten Grenzwert in Kauf genommen werden. Fehlstellen der Beschichtung durch allfällig unzureichende Chromelektrolytqualität sind bei der Blaser Malter AG kein Thema.

*Bild 6: Verchromtes Werkstück bei der Blaser AG Malters*

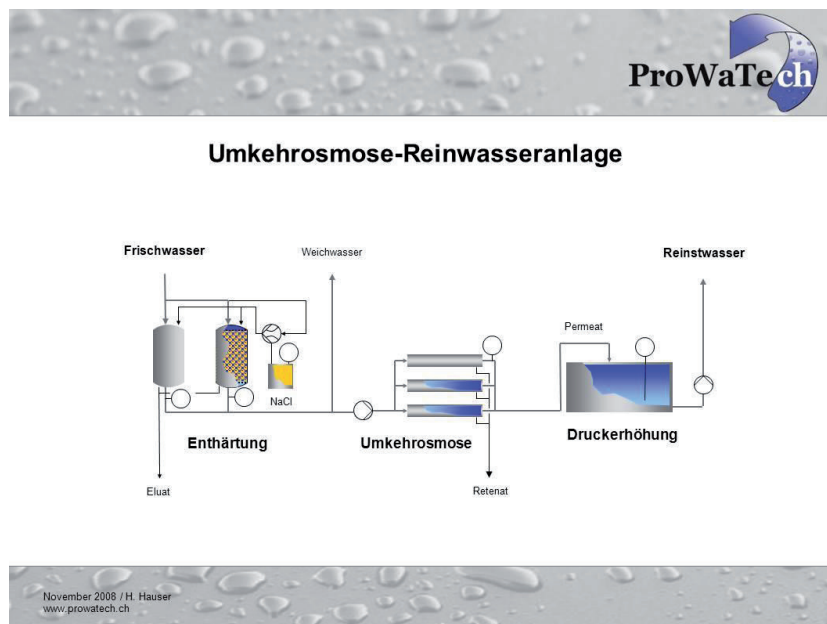




## Reinwasser für die Produktion

Das häufigste Verfahren zur Herstellung von vollentsalztem Prozesswasser aus Brauchwasser in der nasschemischen Oberflächenbehandlung ist die Umkehrosmose mit vorgeschalteter Enthärtung. Zur Nachspeisung von Verdunstungsverlusten der Elektrolyte, für eine fleckenfreie Trocknung und zur erforderlichen Verdünnung der zu reinigenden Elektrolyte wurde eine Reinwasseranlage mit einer hydraulischen Leistung von 480 l/h erstellt. Die redundante Enthärtung mit integrierter Qualitätsüberwachung sowie die hohe Instrumentalisierung und somit Protokollierung aller relevanten Prozessdaten, wie Leitwerte, Drücke und Durchflüsse sorgt für hohe Prozesssicherheit und schützt die Anlage vor plötzlichen Betriebsausfällen, da die Tendenz für einen Harz- oder Membranwechsel rechtzeitig erkannt würde. Gegenüber dem Einsatz von Trinkwasser in der Hartverchromung wird die allmähliche Anreicherung von Neutralsalzen, wie Alkali-, Erdalkali- oder Chloridionen sicher vermieden.

Bild 7: Verfahrensschema der Umkehrosmose-Reinwasseranlage



## Wirtschaftlichkeitsbetrachtung und Amortisation

Ohne die Chromsäure-Reinigungsanlage müssten jährlich ca. 20 Tonnen Chromelektrolyt entsorgt werden, um die gleichen Qualitätsansprüche zu erzielen. Die Entsorgungskosten sowie die Kosten für den Neuansatz des Chromelektrolyten würden sich jährlich auf über 110'000.- SFr. belaufen. Die Folgeschäden bei Qualitätsschwankungen sind dabei nicht berücksichtigt. Bei Investitionskosten von rund 250 000.- SFr. für die Chromsäure-Reinigung inkl. Abstumpfung und Reinwasseranlage plus laufende Betriebskosten ergibt sich eine Amortisation der Investitionen von unter 3 Jahren. Somit erweist sich das Recycling der Chromsäure als ein wirtschaftliches Verfahren. Durch die Automation der Regeneration der Anlage, konnte der personelle Aufwand im Vergleich zur früheren Reinigungsanlage, von 2 Manntage pro Woche auf ca. 0,5 Manntage reduziert werden.

## **Zusammenfassung**

Durch die Realisierung bedienungsarmer Rückgewinnungsanlagen steht den Betrieben von nasschemischen Oberflächenbehandlungen ein Instrumentarium zur Verfügung, welches die Ökologie und Ökonomie in Einklang bringt. Einschränkungen im Einsatz von chemischen Stoffen durch zukünftige Verordnungen können durch ein prozessintegriertes Recycling - wie hier am Beispiel Chromsäure - vermieden resp. umgangen werden.

Für die Blaser AG Maltes war es bei der Entscheidung über eine Neuinvestition matchentscheidend, die hohen Erwartungen Ihrer Kunden an die konstanten Qualitätsanforderungen jederzeit sicher zu erfüllen.

ProWaTech AG  
Botzen 12  
CH-8416 Flaach ZH  
Tel. + 41 (0)52 224 06 50  
Fax + 41 (0)52 224 06 51  
info@prowatech.ch  
www.prowatech.ch

Blaser AG Maltes  
Werkstrasse 5  
CH-6102 Maltes LU  
Tel. + 41 (0)41 499 92 00  
Fax + 41 (0)41 499 92 90  
info@blasermalters.ch  
www.blasermalters.ch