

Möglichkeiten und Grenzen geschlossener Stoffkreisläufe bei der Verchromung

Referent: Herbert Hauser

Hauser + Walz
Beratende Ingenieure


ProWaTech
Prozesswasser-, Recycling-
und Abwassertechnik

 **ROME**
MESS- UND REGELTECHNIK

Hauser + Walz GmbH
Botzen 12
CH-8416 Flaach ZH
Telefon: 0041 52 224 06 58
Telefax: 0041 52 224 06 51
Email: info@hauserwalz.ch
Internet: www.hauserwalz.ch

Inhaltsangabe:

Betriebsdatenerfassung

Spüleffekt

Spülwasserquantitäten

Prozesswasseraufbereitung

Recyclingverfahren

Kennzahlen



- Produktionsrate
- Arbeitszeiten
- Elektrolyten
- Grundmaterial
- Fremdmetalle
- Heizung und Kühlung

Arbeitszeit: h/Tag h/Woche

Warendurchsatz: m²/h galvanisierte oder benetzte Oberfläche

Warentyp: (z.B. Zylinder)

Grundmaterial: (z.B. Stahl)

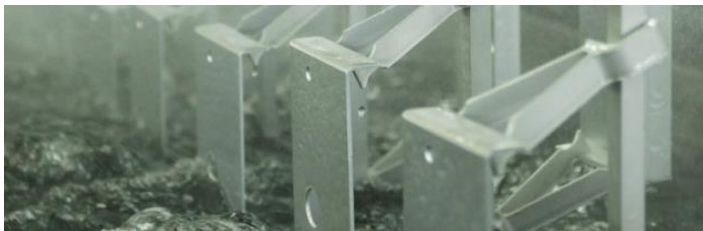
Chrombad:

- Produktname
- Typ (z.B. schwefelsauer)
- Volumen Liter
- Temperatur °C
- Konzentration g/l CrO₃
..... g/l
..... g/l (Fremdmetallart)

Fremdmetalleintrag g/Tag oder g/Jahr

- Badoberfläche m²
- Install. Heizung kW (elektrisch)
..... l/h Heisswasser °C Vorlauf
- Kühlung l/Tag Kühlwasser °C Vorlauf °C Rücklauf
- Gleichrichterleist. A V

- Arbeitsfolge
- Spültechnik
- Spülkriterium

4

Betriebsdatenerfassung

Formblätter:

➤ Stoffbilanzen

Chromsäureverbrauch: kg/Jahr CrO_3 inkl. Katalysator ☐
 Badzusatz: Liter oder kg / Jahr Katalysator
 Produktname des Katalysators
 Externe Entsorgung m^3 pro Jahr Chromelektrolyt
 m^3 pro Jahr Spülwasser

➤ Betriebskosten

Chromsäure: EUR / kg CrO_3 inkl. Katalysator ☐
 Badzusatz: EUR / l oder kg Katalysator
 Schlamm Entsorgung: EUR / Tonne Schlamm (inkl. Transport)
 Frischwassergebühren: EUR / m^3 Wasser
 Abwassergebühren: EUR / m^3 Wasser
 Natriumhydrogensulfit: EUR / 100 kg NaHSO_3 (40 Gew.% oder)
 Natriumdithionit: EUR / 100 kg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (95 Gew.% oder)
 Schwefelsäure: EUR / 100 kg H_2SO_4 (38 Gew. % oder)
 Natronlauge: EUR / 100 kg NaOH (50 Gew.% oder)
 Kalk: EUR / 100 kg CaO (100 Gew.% oder)
 Strom: EUR / kWh (Tagstrom)
 EUR / kWh (Nachtstrom)
 Arbeitsstunde: EUR / h
 Externe Entsorgung: EUR / m^3 Spülwasser ☐ Chrombad ☐

Betriebsdatenerfassung

Welche Aufgaben und Zielsetzungen stehen an?

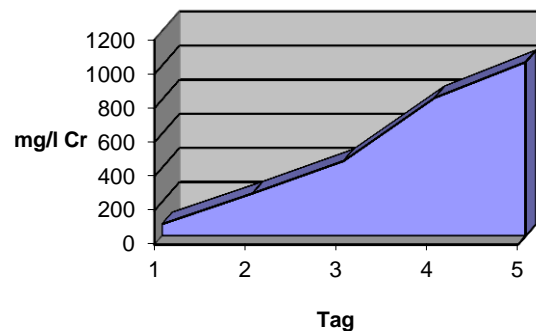
- Reinigung des Chromelektrolyten (Qualitätssteigerung, Kostensenkung)
- Spülwasser-Rückgewinnung (abwasserarm und -frei)
- Rückgewinnung der Verschleppung (Entlastung Abwasseranlage, Kostensenkung)
- Einhaltung gesetzlicher Auflagen (Richtlinie 2006/122/EG (PFOS), REACH, BIschG/TA Luft, GefStoffV, TRGS, AbwV, ...)
- Senkung der Betriebskosten (Entsorgung, Chemie, Personal)

Cr⁶⁺ = kanzerogen
0,2 µg/m³ (Raumluft), geplant (D)
50 µg/m³ resp. 0,15 g/h (Abluft)

PFOS = persistent (schlecht abbaubar)

[illegible]

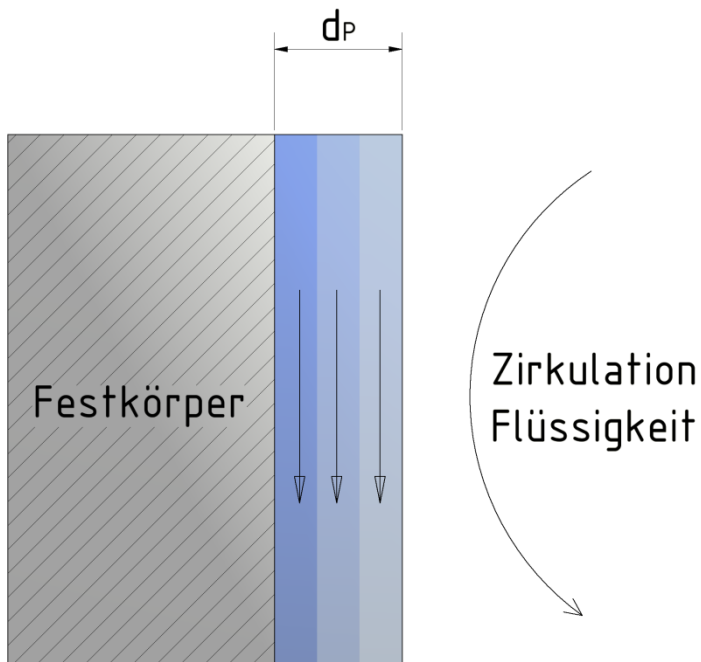
Spüle, Nr. 1



Anlage	Spüle (l)	Konzentration (g/l Cr)	Verschleppung (l/Woche)
Kleinteile	3500	1,02	14,3
Grossteile	3500	0,56	7,8
Handanlage	5000	2,11	42,2
Total (2013)			59,1
Total (2014)			64,3

Spüleffekt

Die Widrigkeiten im Alltag, Grenzschicht 1



Prandtl'sche Grenzschicht :

Formel:

$$d_p \sim \sqrt{\frac{\eta \times l}{\rho \times v_K}}$$

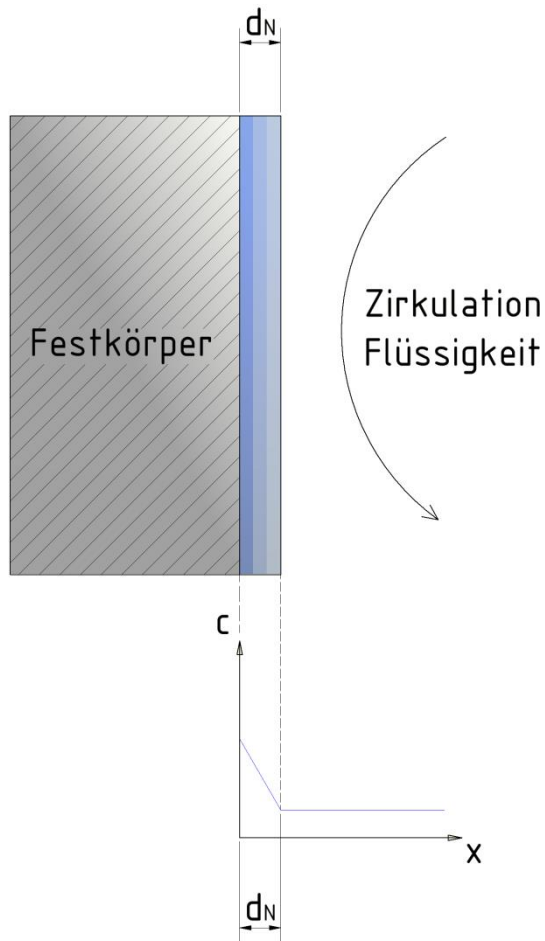
Abtransport durch Konvektion

Grenzschicht d_p = laminare Strömung

Feststoffoberfläche = 0 m/sec.

Spüleffekt

Die Widrigkeiten im Alltag, Grenzschicht 2



Nernst'sche Grenzschicht :

Formel:

$$J_D \sim - D \times \frac{c_0 - c_{OF}}{\chi_i}$$

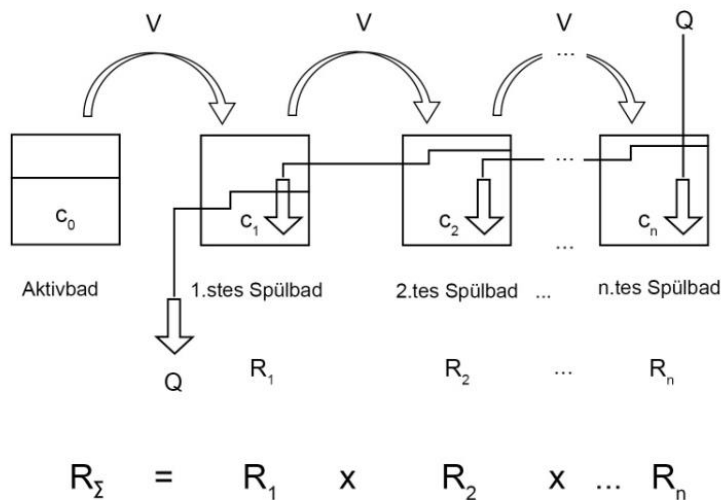
$$d_N \sim d_P / 10$$

Abtransport durch Diffusion(-sgradient)
keine Feststoffe

Spülwasserquantitäten

Spülen ist...?

Stoffbilanz für n-fache Spülkaskaden



$$R_n = \frac{c_0}{c_n} = \frac{\left(\frac{Q}{V}\right)^{n+1} - 1}{\left(\frac{Q}{V}\right) - 1} \sim \frac{Q}{V}$$



Definition:

V	Verschleppung (Menge pro Zeiteinheit)
Q	Spülwassermenge pro Zeiteinheit
c ₀	Konzentration im Prozessbad
c _n	Konzentration in der n-ten Spüle
R	Spülkriterium in der n-ten Spüle

Spülwasserquantitäten

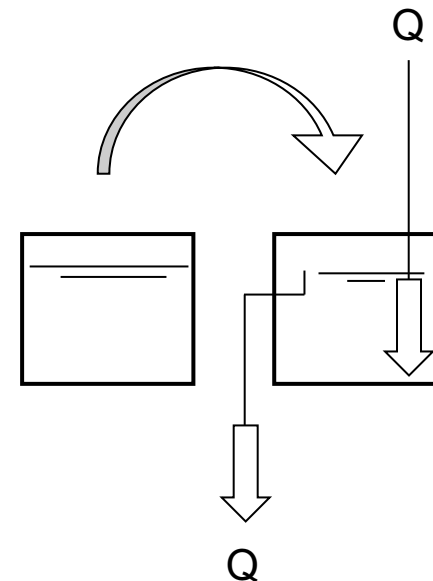
Rechenbeispiele



Prozess:	Hartchrom, mischsauer (1,0 Equ./l Kationen, 6,0 Equ./l Anionen)		
Durchsatz:	500	dm ² /h	
Verschleppung:	1	l/h	(0,20 l/m ²)
Spülkriterium:	5'000		(0,16 g/l Säuren)

Variante 1, eine Fliessspüle

Spülwasserbedarf:	5'000	l/h
Abwasseranfall:	5'000	l/h



Spülwasserquantitäten

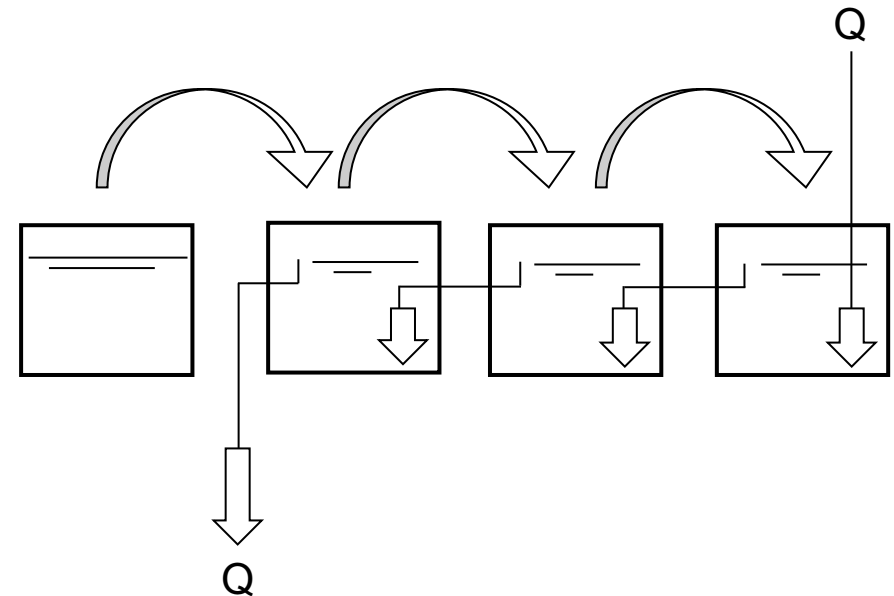
Rechenbeispiele



Prozess:	Hartchrom
Durchsatz:	500 dm ² /h
Verschleppung:	1 l/h
Spülkriterium:	5'000

Variante 2, dreifach Spülkaskade

Spülwasserbedarf:	17,1 l/h
Abwasseranfall:	17,1 l/h



Spülwasserquantitäten

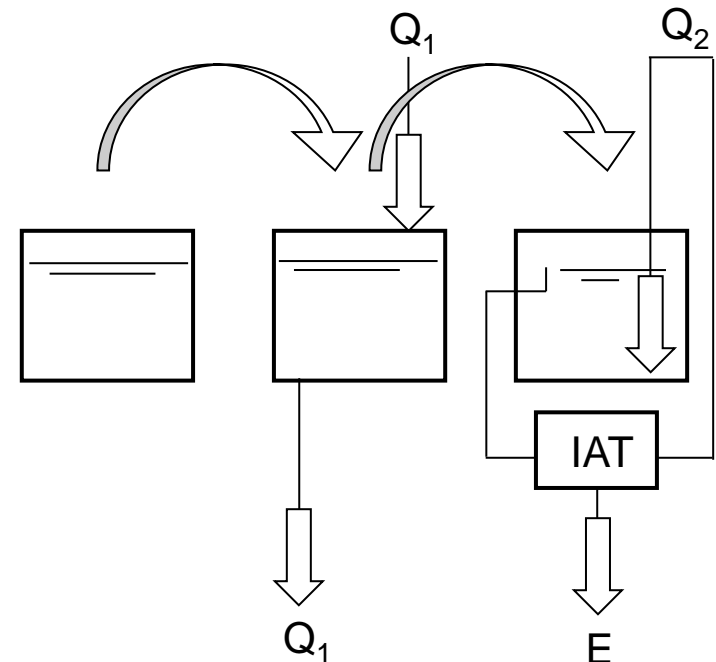
Rechenbeispiele



Prozess: Hartchrom
 Durchsatz: 500 dm^2/h
 Verschleppung: 1 l/h
 Spülkriterium: 5'000

Variante 3, Sparspüle/Fliessspüle

Spülwasserbedarf (Sparspüle):	5,5	l/(h)
Spülwasserbedarf (Kreislauf):	500	l/h
Abwasseranfall (Sparspüle):	5,5	l/(h)
Abwasseranfall (Eluate):	3,1	l/(h)



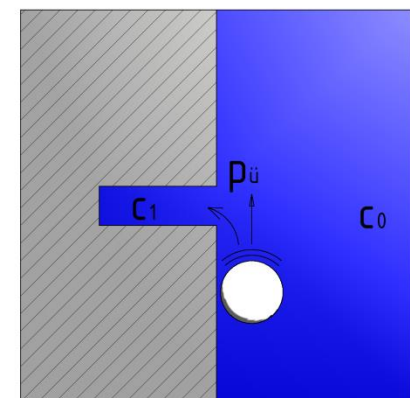
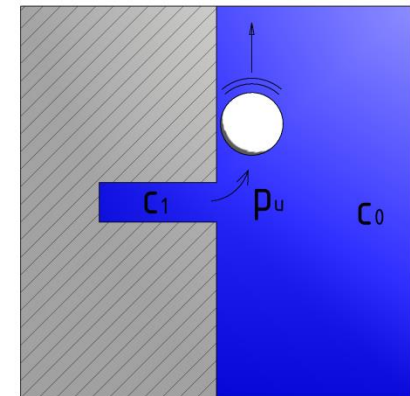
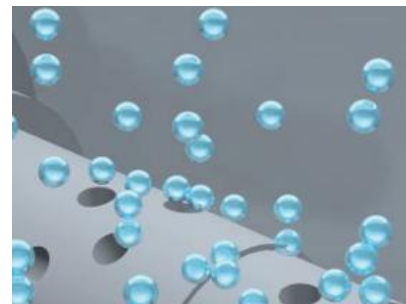
Spülwasserquantitäten

Präventive Massnahmen

zur Erhöhung des Spüleffektes

Agitation:

- Lufteinblasung
- Badumwälzung, Warenbewegung, Schwalldüsen
- mehrfaches Ein-und Ausfahren der Ware
- getaktetes Spritzen, Hochdruckspritzen, Vernebeln...
- 10 sec. Abtropfen über dem Elektrolyten
- Ultraschall (27 kHz, Implosionen)



Spülwasserquantitäten

Hohe Verschleppungen vermeiden

Gestelltechnik:

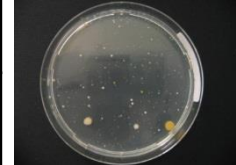
Gestellpflege
Anordnung der Teile
Gestellgeometrie
Kapillarwirkung



Prozesswasseraufbereitung

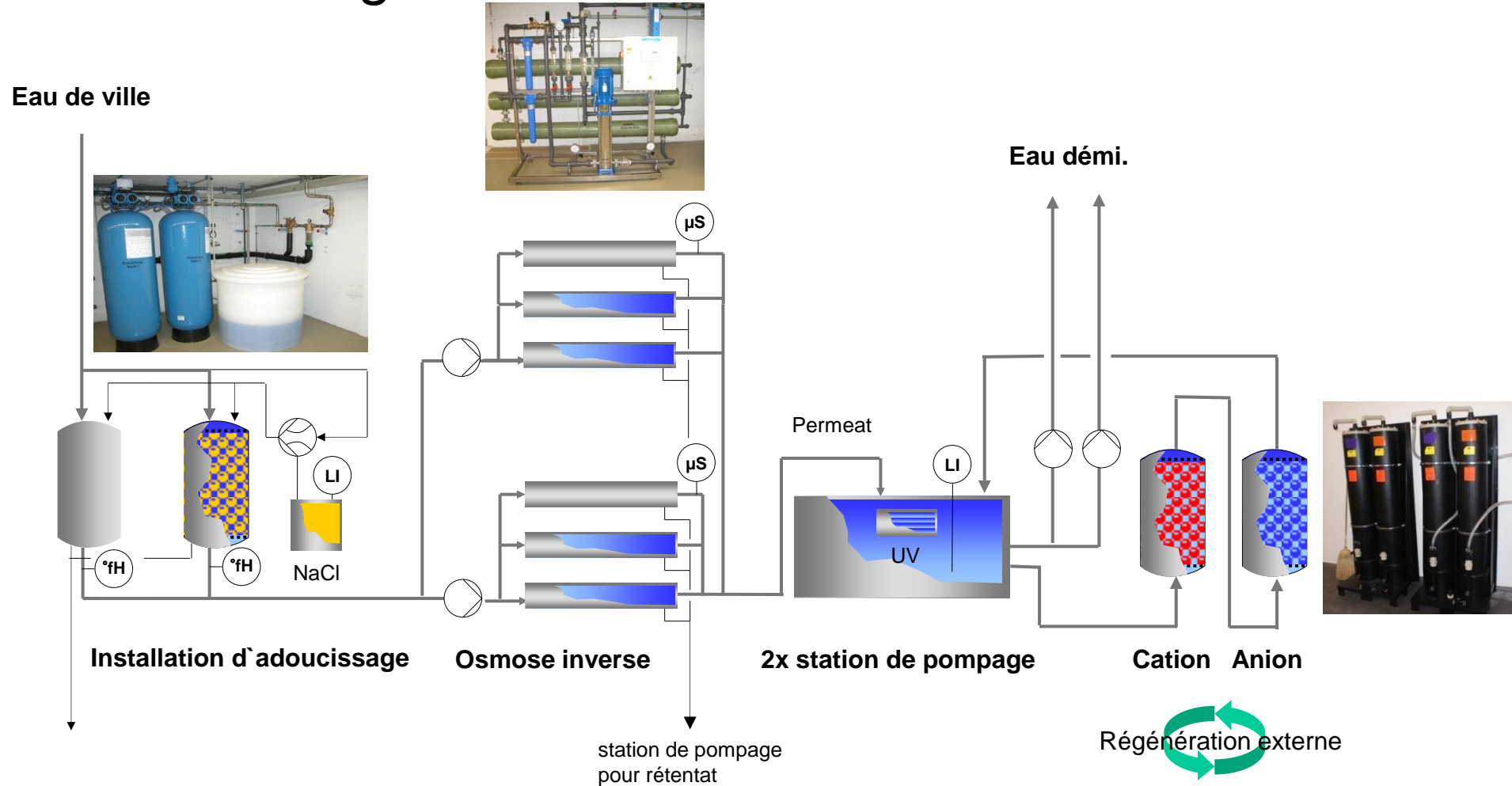
Qualitätsanforderungen an das Prozesswasser

Bereich	Leitwert ($\mu\text{S/cm}$)	Ionen (mg/l)	Keimzahl (KBE/ml)	Organika (TOC, mg/l)	Endotoxine (LAL-Test, EU/ml)
Kreislaufwasser	< 15,0	< 10,0	< 3'000	0,1 - 3,0	-
Reinwasser	< 15,0	< 10,0	< 300	0,1 - 2,0	-
Reinstwasser	< 2,00	< 1,00	< 100	< 0,5	-
Highly Purified Water gemäss Ph. Eur.	< 1,10 (20°C)	(< 5 ppt)	< 10 (100 ml)	< 0,5	< 0,25



Prozesswasseraufbereitung

Enthärtung / Umkehrosmose / Ionenaustausch



Prozesswasseraufbereitung

Enthärtung / Umkehrosmose - state of the art



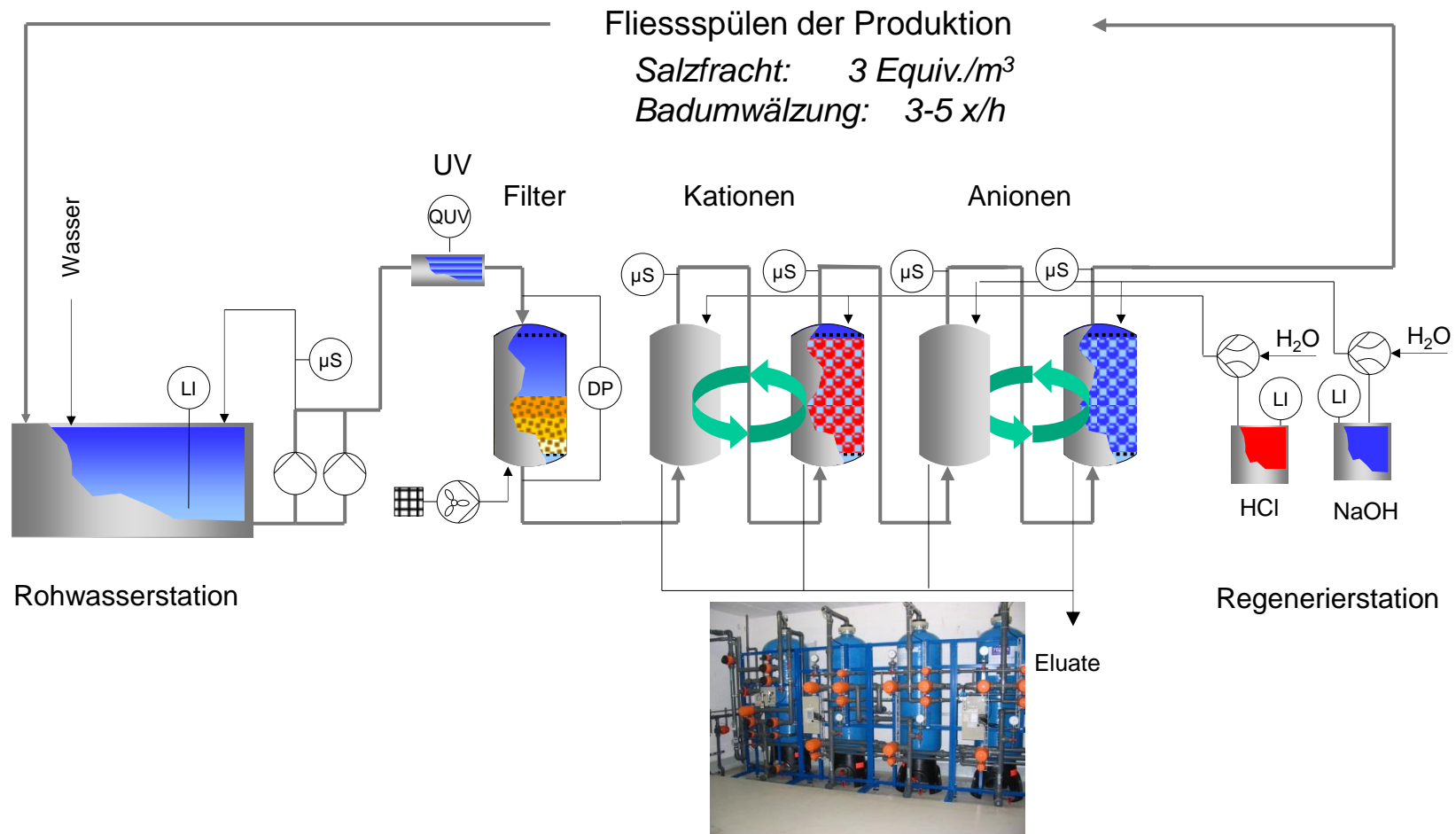
*qualitätsgesteuerte Enthärtungsanlage
in Reihenschaltung sowie
Gegenstromregeneration*



*permeat- und konzentratgestufte
Umkehrosmoseanlage
mit Online-Überwachung*

Prozesswasseraufbereitung

Ionenaustauscher-Kreislaufanlagen (RT)



Prozesswasseraufbereitung

Spezifische Kosten durch Prozesswassererzeugung

Verfahren	Technologie	Kosten pro m ³
enthärtetes Wasser (0 °dH)	Ionenaustauscher	+ EUR 00.90*
vollentsalztes Wasser (15 µS/cm)	Umkehrosmose	+ EUR 02.40*
Spülwasser-Kreislauf (3 Equivalente/m ³)	Ionenaustauscher	EUR 00.30
Spülwasser-Kreislauf / Abwasser-Reinigung	Ionenaustauscher / Abwasseranlage	EUR 50.00
Spülwasser-Kreislauf / Abwasser-Reinigung	Ionenaustauscher / Brüdenverdichter	EUR 80.00

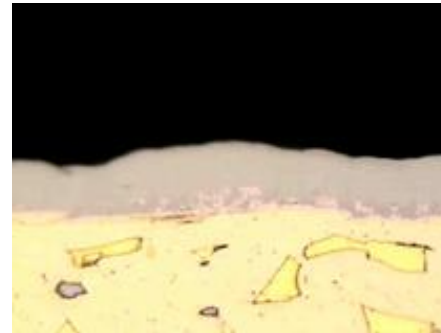
* ohne Frisch-/Abwassergebühren (EUR 2.50 - 6.00/m³)

Prozesswasseraufbereitung

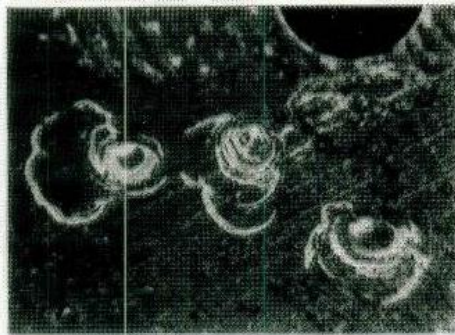
Ausschuss durch ineffiziente Spülung



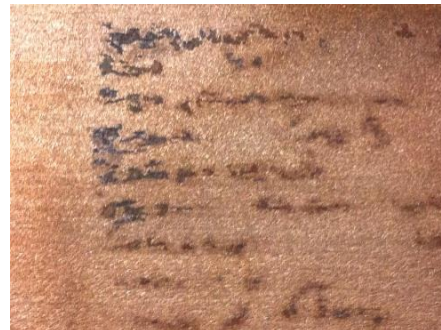
Hoher Leitwert/
Salzgehalt in
letzter Spüle
(Wasserflecken)



Inadäquate Spülung
zwischen zwei
Prozessen
(Verunreinigungen)



Algen im
Spülwasser
(Passivierung)



Geringe Spülung
nach Ätzen
(Anätzen der OF)

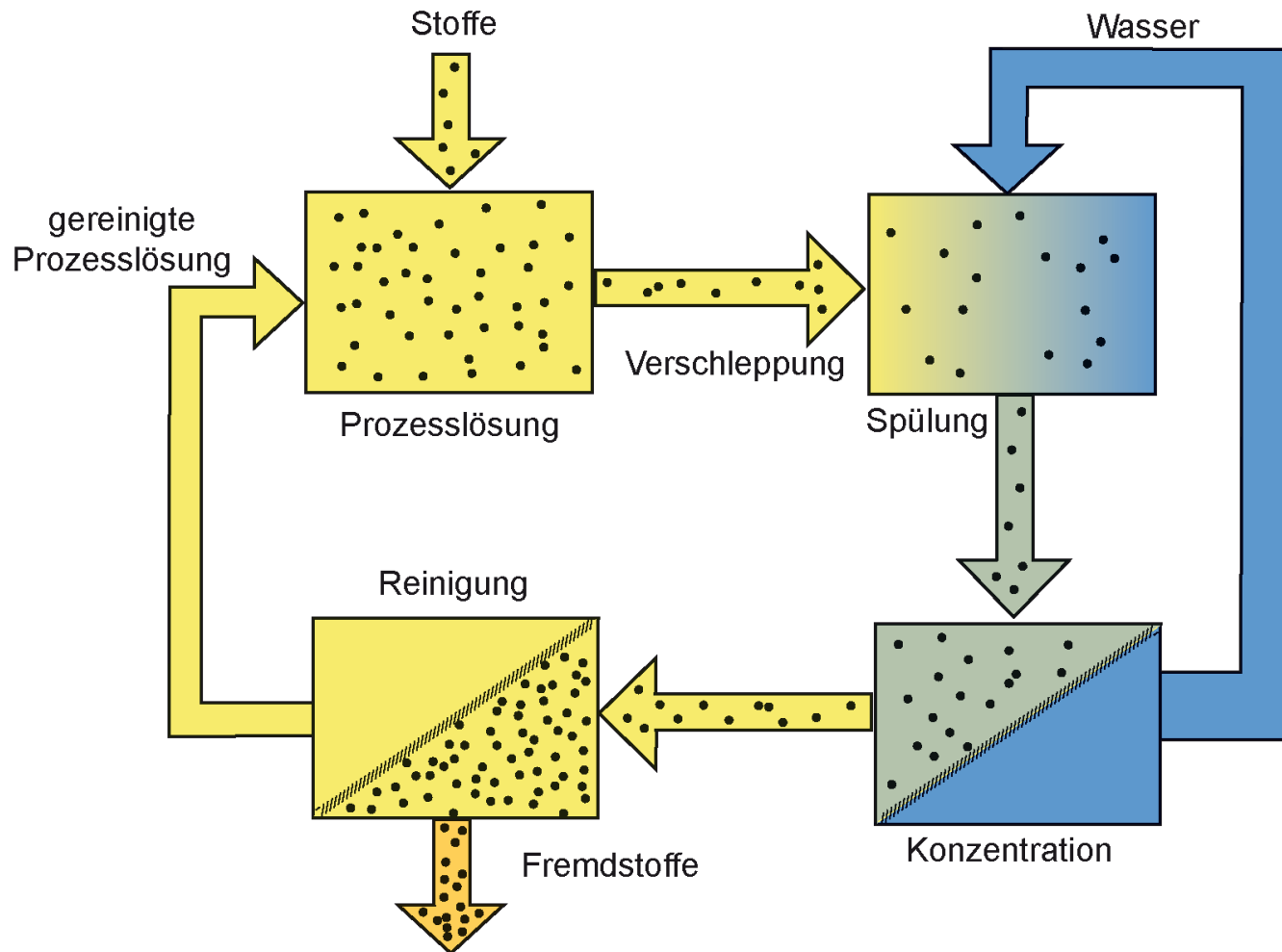
Recyclingverfahren

Vermeidung, Verminderung und Verwertung, durch...

- ✓ Good Housekeeping
- ✓ Substitution von Stoffen
- ✓ **Prozessintegriertes Recycling** durch Kombination aus:

Standzeitverlängerung von Prozesslösungen
+
Rückgewinnung der Verschleppungen

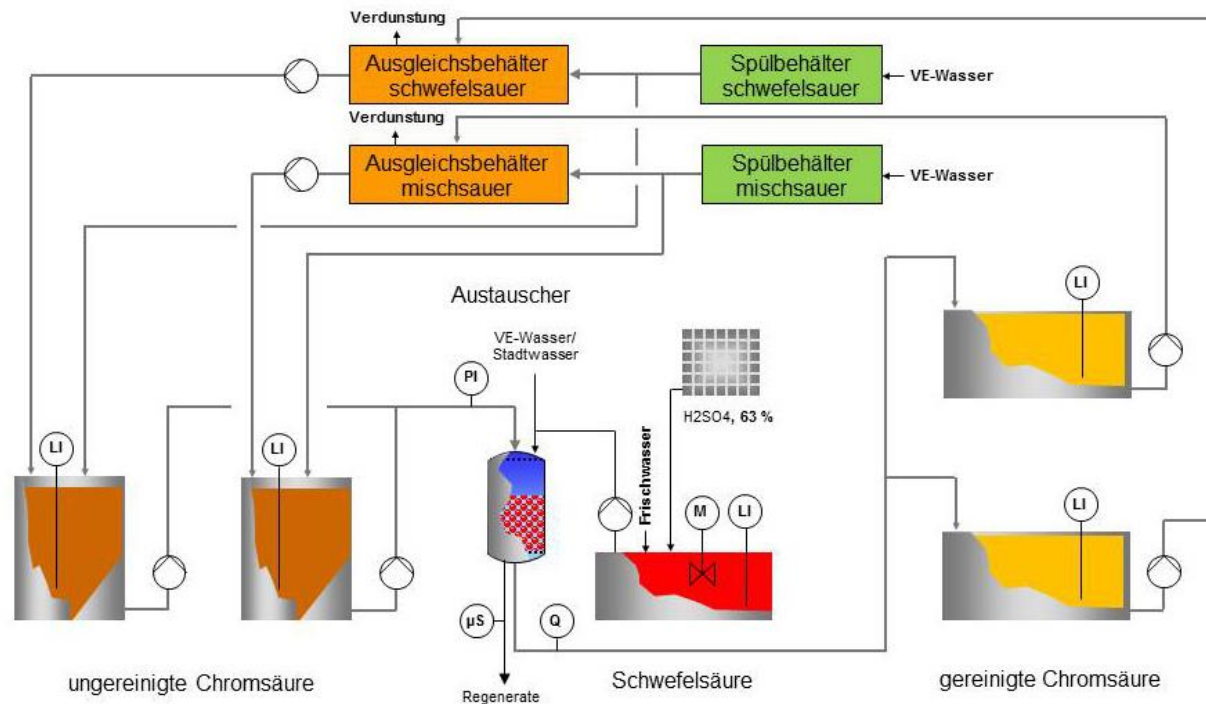
Recyclingverfahren



Prinzipschema

Recyclingverfahren

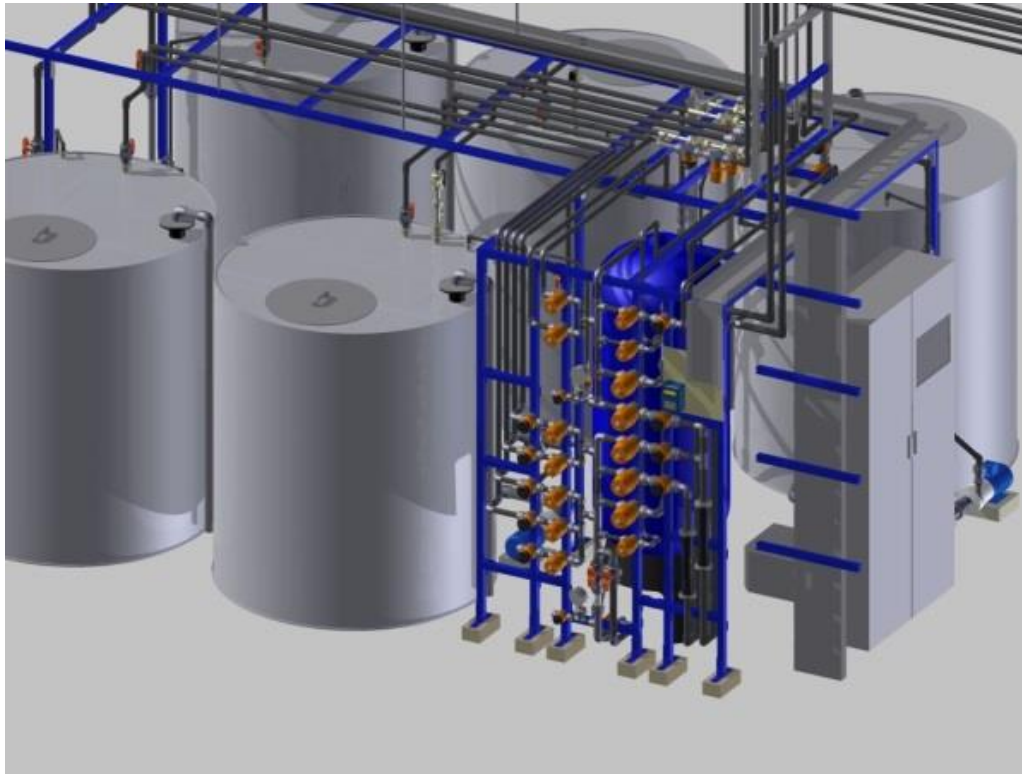
Praxisbeispiel 1: Eisen-Entfernung



Kationenaustauscher-Reinigung

Recyclingverfahren

Praxisbeispiel 1: Eisen-Entfernung

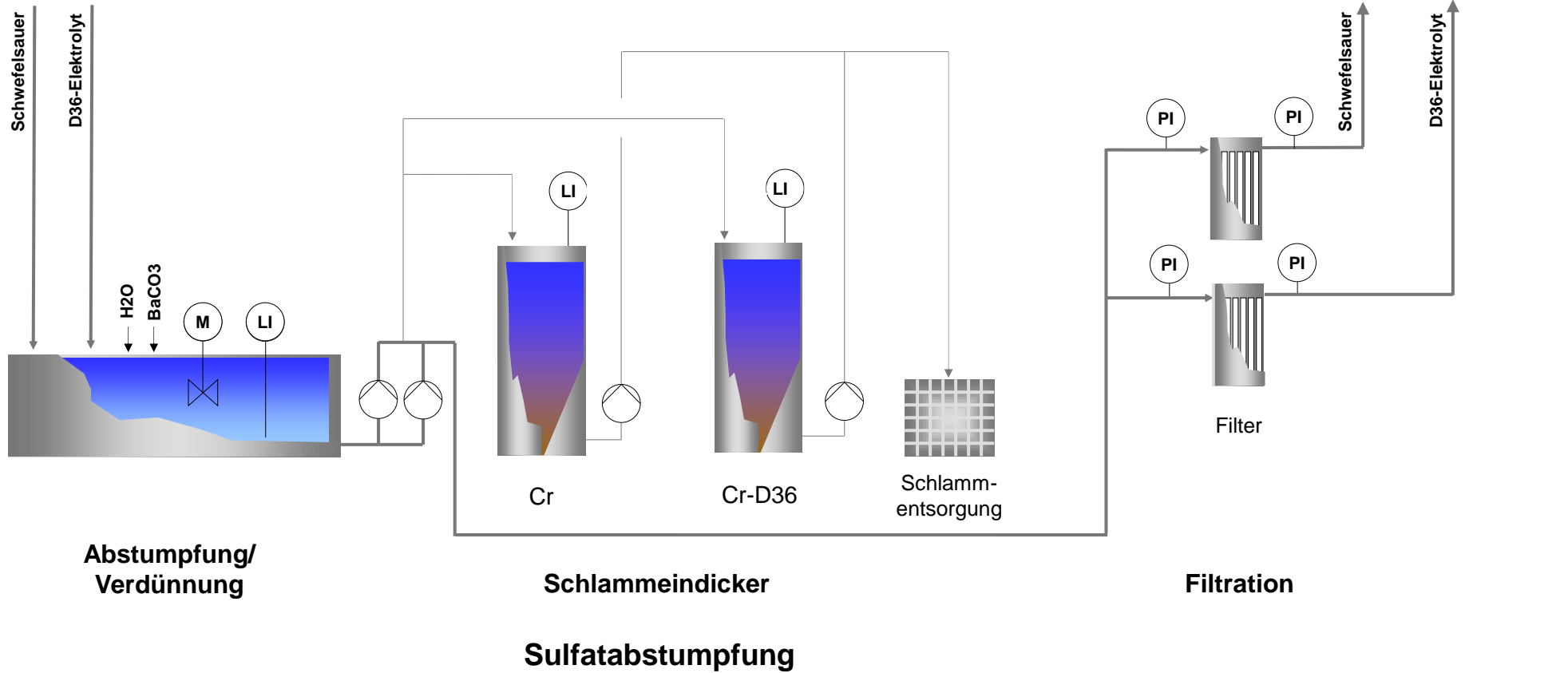


Kationenaustauscher-Reinigung

Recyclingverfahren

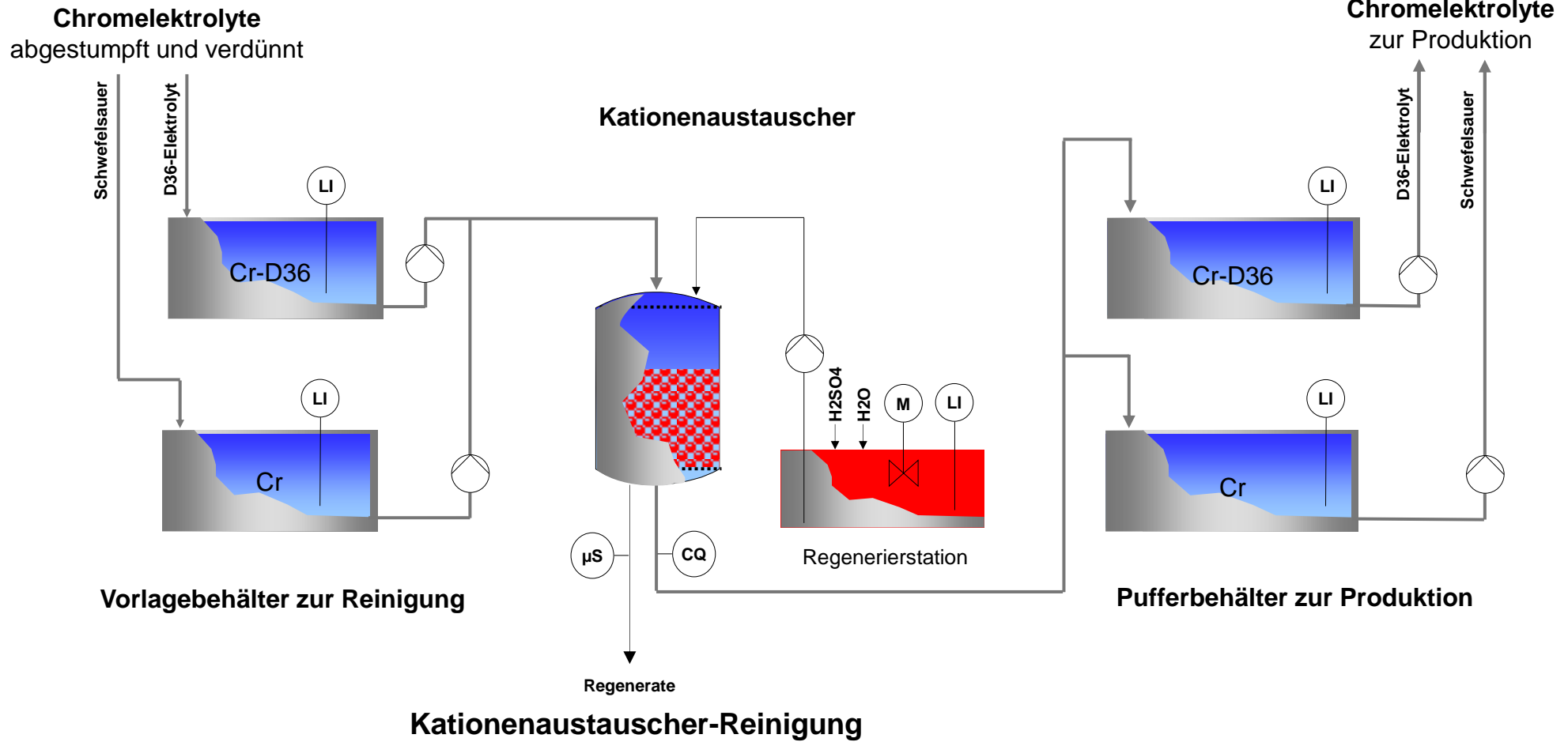
Praxisbeispiel 2: Sulfat- und Eisen-Entfernung

Chromelektrolyte
aus Produktion



Recyclingverfahren

Praxisbeispiel 2: Sulfat- und Eisen-Entfernung



Recyclingverfahren

Praxisbeispiel 2: Sulfat- und Eisen-Entfernung



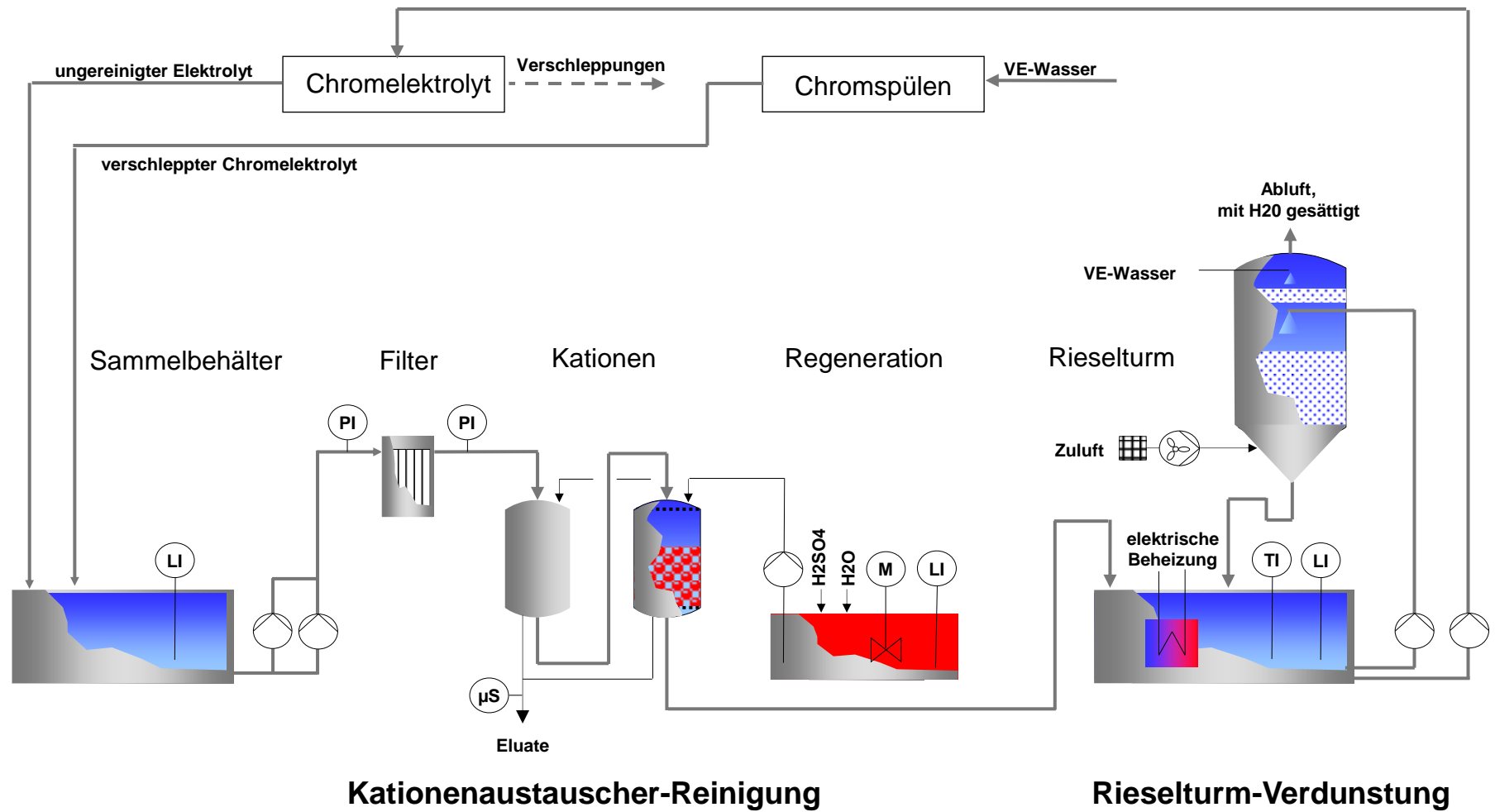
Sulfatabstumpfung



Kationenaustauscher-Reinigung

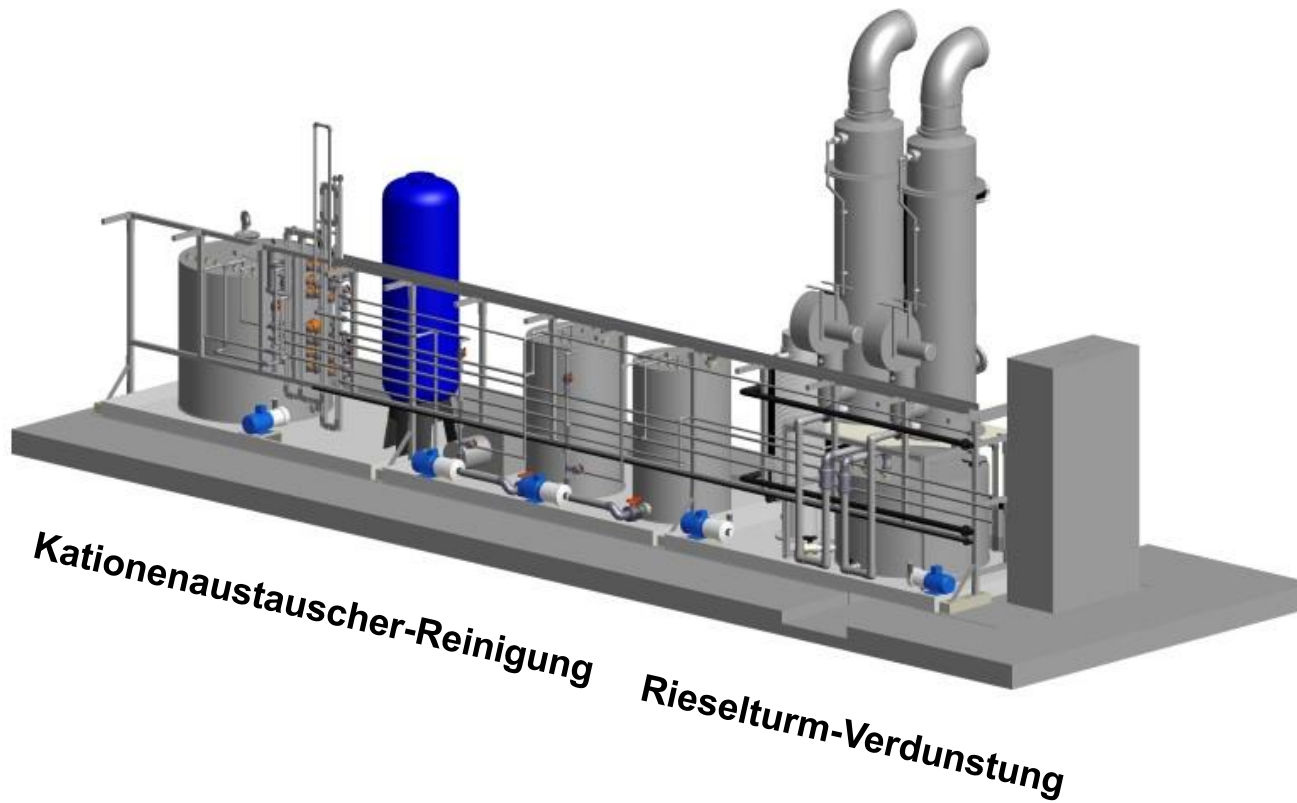
Recyclingverfahren

Praxisbeispiel 3: Eisen-Entfernung und Spülwasser-Verdunstung



Recyclingverfahren

Praxisbeispiel 3: Eisen-Entfernung und Spülwasser-Verdunstung



Recyclingverfahren

Fremdmetallentfernung

	vor Reinigung	nach Reinigung	nach Reinigung und Konzentration	Einheit
Aluminium	< 33	< 14	0	mg/l
Antimon	3.7	< 1.9	0	mg/l
Blei	11	6.3	16	mg/l
Calcium	1'716	< 25	0	mg/l
Chrom	114'550	44'400	114'550	mg/l
Eisen	5'050	< 5.1	0	mg/l
Kalium	< 23	< 12	0	mg/l
Kupfer	1'740	< 1.9	0	mg/l
Mangan	< 120	< 66	0	mg/l
Nickel	86	< 2.5	0	mg/l
Phosphor	< 5	< 2.8	0	mg/l
Schwefel	165	22.0	57	mg/l
Silizium	150	< 6.1	0	mg/l
Zink	381	3.2	8	mg/l



vor und nach Reinigung

Recyclingverfahren

Verdunstung versus Verdampfung für Cr^{6+}



Atmosphärischer Verdunster:

- ✓ PVDF/PTFE
- ✓ 0,9 kWh/l
- ✓ Zuluftventilator



Brüdenverdichter:

- ✓ INOX (beschichtet)/Hastelloy
- ✓ 0,1 kWh/l
- ✓ Vakuumpumpe



Wärmepumpen-Verdampfer:

- ✓ INOX (beschichtet) oder Titan
- ✓ 0,25 kWh/l
- ✓ Injektor

Recyclingverfahren

Praxiserfahrungen

Kationenaustauscher-Reinigung:

- ✓ Fremdmetalle sehr effektiv und zuverlässig entfernt
- ✓ automatische Absicherung des Verfahrens erforderlich
- ✓ 100 g/l CrO_3 im Zulauf nicht überschreiten
- ✓ Austauschharz auf ca. 2-5 Jahre begrenzt



Rieselturm-Verdunster:

- ✓ vollständig chemisch beständig in PVDF
- ✓ Spülwasser auf max. 150 l/h begrenzt
- ✓ Anforderungen gemäss B1SchG beachten
- ✓ Keine Schaumprobleme



Spezifische Kosten durch Prozesslösung

Beispiel: mischsaurer Hartchromelektrolyt	
Typ	spezifische Kosten (Beispiel)
Chromsäure (CrO_3)	EUR 7.50/kg
Katalysator	EUR 1.80/kg
Schwefelsäure	EUR 0.40/kg



Kennzahlen

Spezifische Betriebskosten (Betreiber)

Hartchromelektrolyt (1 l)					
Verschleppung Elektrolyt			Elektrolyt		
Ergänzung des Elektrolyten	Spülwasser zur Abwasserbehandlung	Abwässer inkl. Ergänzung	Entsorgung verbrauchter Elektrolyt	Entsorgung inkl. Ergänzung	Rückgewinnung verbrauchter Elektrolyt
EUR 1,90 / l			EUR 0,70 / l	EUR 2.60 / l	EUR 0.22 / l
EUR 1,90 / l	<i>EUR 2,00 / l (50 l Abwasser)</i>	EUR 3,90 / l			EUR 1.10 / l (inkl. Spülwasser)

Kennzahlen

Spezifische Kosten durch Reinigung

Reinigung von 1 Liter Hartchromelektrolyt

0,7 Liter Schwefelsäure (Regeneration)	EUR 0,110
1,3 Liter VE Wasser (Spülen Regeneration)	EUR 0,013
1,1 Liter Stadtwasser (Spülen Regeneration)	EUR 0,004
Elektrischer Strom	EUR 0,009
Amortisation Ionenaustauscherharz	EUR 0,004
Wartung & Instandhaltung	EUR 0,009
Unvorhergesehenes	EUR 0,013
Arbeitszeit (ca. 30 min für 1000 l)	EUR 0,055
Kosten, total	EUR 0,217



Kennzahlen

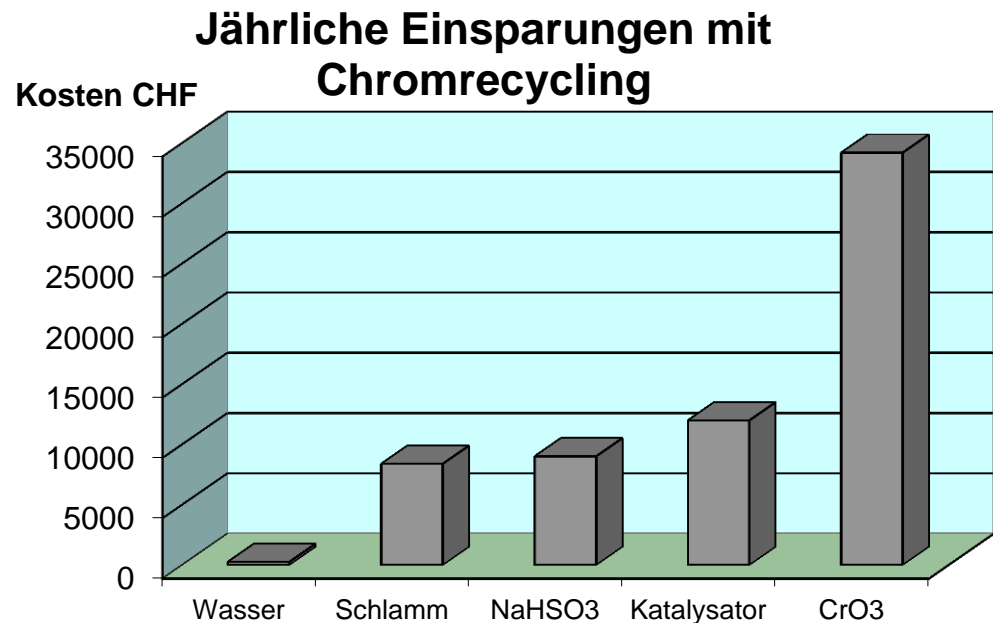
Spezifische Kosten durch Recycling (Dekorativchrom)

Betriebsdaten

Warendurchsatz	40 m ² pro Stunde
Arbeitszeit	10 Std. pro Tag
Chromsäure	190 - 220 g/l CrO ₃
Katalysator	50 ml/l
Verschleppung	0,25 l/m ²

Situation ohne Recycling

Abwasser	75 m ³ /Jahr
Badergänzung	3'800 kg CrO ₃ /Jahr
NaHSO ₃	16,4 t/Jahr
Sonderabfall	17,5 t/Jahr



Kennzahlen

Spezifische Betriebskosten (Entsorger)

Kosten durch Reinigung und Verdunstung pro m³ Elektrolyt (15 g/l Fe, 300 g/l CrO₃)

700 Liter Schwefelsäure (Regeneration)	EUR 110.00
1'250 Liter VE-Wasser (Spülen Regeneration)	EUR 015.00
1'100 Liter Frischwasser (Spülen Regeneration)	EUR 005.00
Elektrischer Strom	EUR 010.00
Amortisation Ionenaustauscherharz	EUR 005.00
Wartung & Instandhaltung	EUR 010.00
Unvorhergesehenes	EUR 015.00
1'500 Liter Wasserverdunstung x 0,9 kWh/l x EUR 0.15/kWh	EUR 180.00
Arbeitszeit (ca. 2 h)	EUR 220.00
Gewinn des Betreibers der Recyclinganlage	EUR 450.00
Total, Betriebskosten durch Recycling	EUR 1'020.00/m³ (1.02/l)
	EUR 840.00/t

Alternativ:

Kosten durch Entsorgung pro t

Einkauf von CrO ₃ (EUR 7.20/kg x 0,3 kg/l x 1000 / 1,2 kg/l)	EUR 1'800.00
Einkauf von Katalysator (EUR 1.80/kg x ?)	EUR 0'000.00
Entsorgung inkl. Transport	<u>EUR 0'700.00</u>
Total, Betriebskosten durch Entsorgung	EUR 2'500.00/t

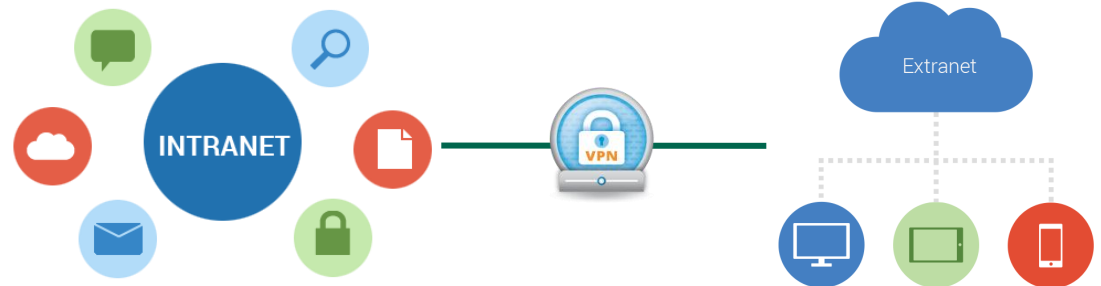
Prozesssicherheit

Automation und IT-Technologien

Smart Solutions:



Konfigurieren
Parametrieren
Bedienen



Fernbedienung über
WEB-Interface

Fernbedienung und Support über
VPN, Internet und UMTS

Leitebene

Steuerungsebene



Parametrieren statt Programmieren

Ion exchanger 70KA1

70CQ1: 95.0 %
70CQ2: 1 uS

Parameter

S2: Wait 70KA1,drain 70BB1 0 Min 00 Sec

M 0 A Step Parameter

MENU Storage tanks Feed tank Ion exchan. 70KA1 Recycle tank

Parameter 70KA1 S1/1

Appliance S2: Wait 70KA1,drain 70BB1 0

M 0 A Step

Step parameter

Step nombre: - 5 +

Step name: Back-flush

Step time: 999 Min 99 Sec

MENU Storage tanks Feed tank Ion exchan. 70KA1 Recycle tank

Configuration 70KA1 S1/1 09:51:19 13/01/2014

Step nombre: - 2 +

Step name: Wait 70KA1,drain 70BB1

Funktion: 7:Ansteuern bis verz. Ereignis

Eingang 1: Vorlage leer Auf 1 abfragen Auf 0 abfragen

Überachungszeit aktivieren Betriebsschritt

Alternatives Schrittziel für Option auf Parameterseite: 0

<< >>

MENU Storage tanks Feed tank Ion exchan. 70KA1 Recycle tank

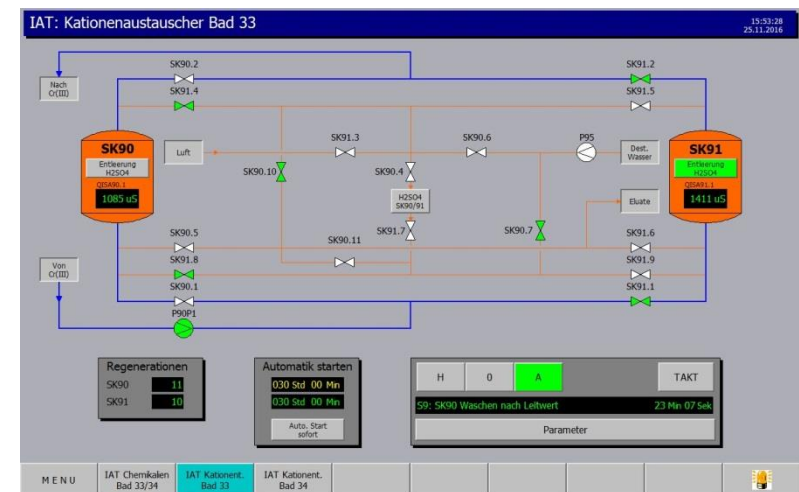
Ausblick

Reinigung von Chrom(III)-Elektrolyten

bisherige Erfahrungen:

hohe Umwälzleistung für schnelle Fe-Entfernung
reduzierte Lebensdauer der Harze
Lf- Überwachung des Auswaschens

...wir stehen am Anfang!



Ausblick

Schweizer Weg

erwartet:

- Cr^{6+} neu im Anhang 1.17 der ChemRRV
= Stoffe nach Anhang XIV der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH)
aber: Ausnahme von Produkten, auf denen kein Cr^{6+} verbleibt!
- $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durchschnittliche Exposition (aktuell in CH: $5,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

Möglichkeiten und Grenzen geschlossener Stoffkreisläufe bei der Verchromung

Referent: Herbert Hauser

Hauser + Walz
Beratende Ingenieure


ProWaTech
Prozesswasser-, Recycling-
und Abwassertechnik

 **ROME**
MESS- UND REGELTECHNIK

Hauser + Walz GmbH
Botzen 12
CH-8416 Flaach ZH
Telefon: 0041 52 224 06 58
Telefax: 0041 52 224 06 51
Email: info@hauserwalz.ch
Internet: www.hauserwalz.ch