

# Möglichkeiten und Grenzen geschlossener Stoffkreisläufe bei der Verchromung

Referent: Herbert Hauser

**Hauser + Walz**  
*Beratende Ingenieure*



 **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](mailto:info@hauserwalz.ch)  
Internet: [www.hauserwalz.ch](http://www.hauserwalz.ch)

## Inhaltsangabe:

Betriebsdatenerfassung

Spüleffekt

Spülwasserquantitäten

Prozesswasseraufbereitung

Recyclingverfahren

Kennzahlen



## Betriebsdatenerfassung

### Formblätter:

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

Arbeitszeit: ..... h/Tag ..... h/Woche  
Warendurchsatz: ..... m<sup>2</sup>/h galvanisierte oder benetzte Oberfläche  
Warentyp: ..... (z.B. Zylinder)  
Grundmaterial: ..... (z.B. Stahl)  
Chrombad:  
- Produktnname .....  
- Typ ..... (z.B. schwefelsauer)  
- Volumen ..... Liter  
- Temperatur ..... °C  
- Konzentration ..... g/l CrO<sub>3</sub>  
..... g/l (Fremdmetallart)  
Fremdmetalleintrag ..... g/Tag oder g/Jahr  
- Badoberfläche ..... m<sup>2</sup>  
- Install. Heizung ..... kW (elektrisch)  
..... l/h Heisswasser ..... °C Vorlauf  
- Kühlung ..... l/Tag Kühlwasser ..... °C Vorlauf ..... °C Rücklauf  
- Gleichrichterleist. ..... A ..... V

# *Betriebsdatenerfassung*

## **Formblätter:**

- Arbeitsfolge
  - Spültechnik
  - Spülkriterium



## Betriebsdatenerfassung

### Formblätter:

- Stoffbilanzen
- Betriebskosten

Chromsäureverbrauch:	..... kg/Jahr CrO <sub>3</sub> inkl. Katalysator	<input type="checkbox"/>
Badzusatz:	..... Liter oder kg / Jahr Katalysator	
Produktnname des Katalysators	.....	
Externe Entsorgung	..... m <sup>3</sup> pro Jahr Chromelektrolyt ..... m <sup>3</sup> pro Jahr Spülwasser	
Chromsäure:	..... EUR / kg CrO <sub>3</sub> inkl. Katalysator	<input type="checkbox"/>
Badzusatz:	..... EUR / l oder kg Katalysator	
Schlamm entsorgung:	..... EUR / Tonne Schlamm (inkl. Transport)	
Frischwassergebühren:	..... EUR / m <sup>3</sup> Wasser	
Abwassergebühren:	..... EUR / m <sup>3</sup> Wasser	
Natriumhydrogensulfit:	..... EUR / 100 kg NaHSO <sub>3</sub> (40 Gew.% oder (.....))	
Natriumdithionit:	..... EUR / 100 kg Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (95 Gew.% oder (.....))	
Schwefelsäure:	..... EUR / 100 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (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 <sup>3</sup> Spülwasser	<input type="checkbox"/> Chrombad

## Betriebsdatenerfassung

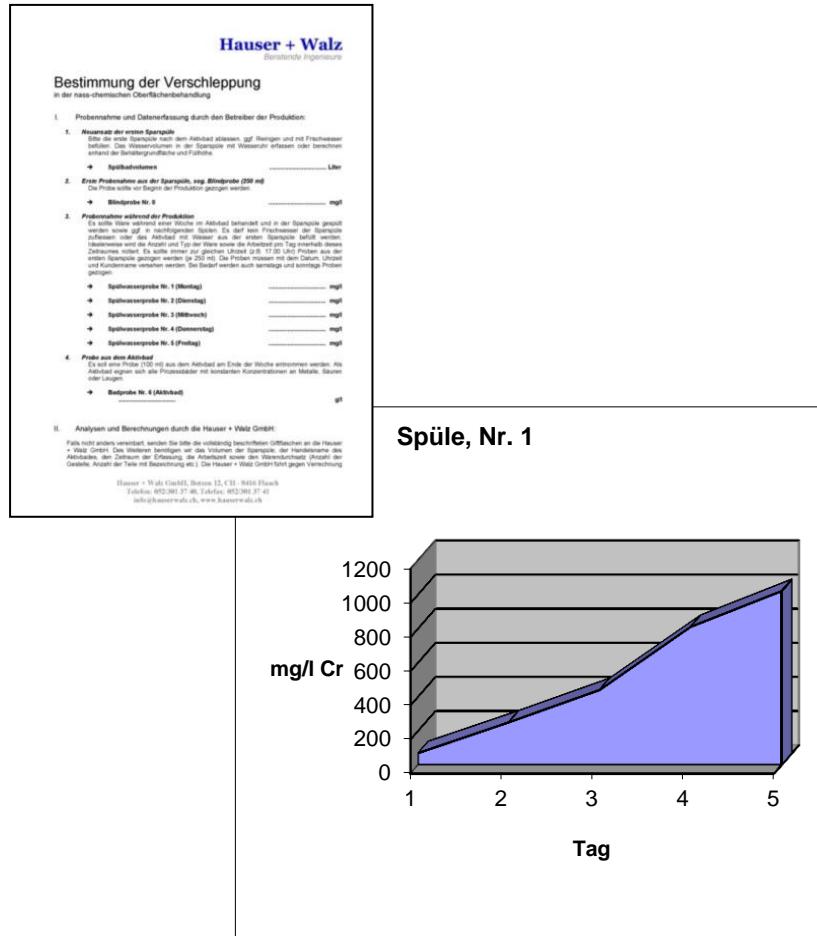
### Welche Aufgaben und Zielsetzungen stehen an?

- 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)

Cr<sup>6+</sup>        =        kanzerogen  
                            0,2 µg/m<sup>3</sup> (Raumluft), geplant (D)  
                            50 µg/m<sup>3</sup> resp. 0,15 g/h (Abluft)  
PFOS        =        persistent (schlecht abbaubar)

## Betriebsdatenerfassung

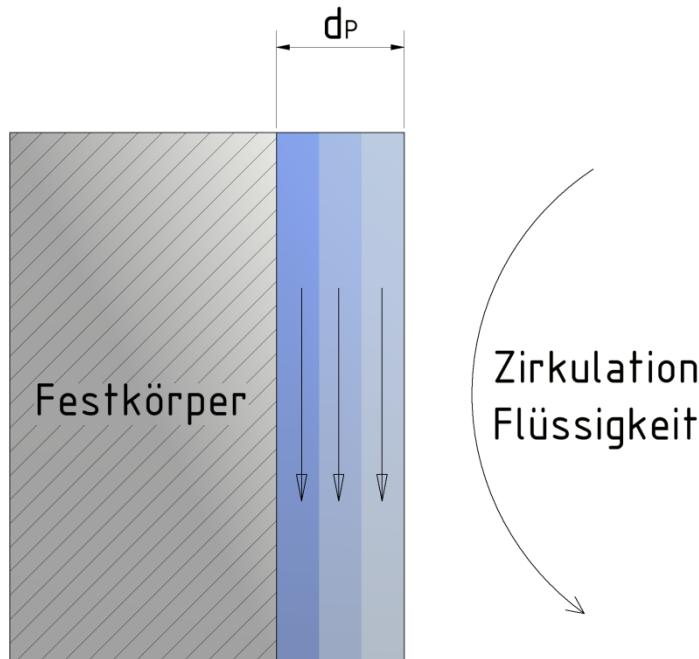
# Erfassung der Verschleppung



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
<b>Total (2014)</b>			<b>64,3</b>

## Spüleffekt

### *Die Widrigkeiten im Alltag, Grenzschicht 1*



Prandtl'sche Grenzschicht :

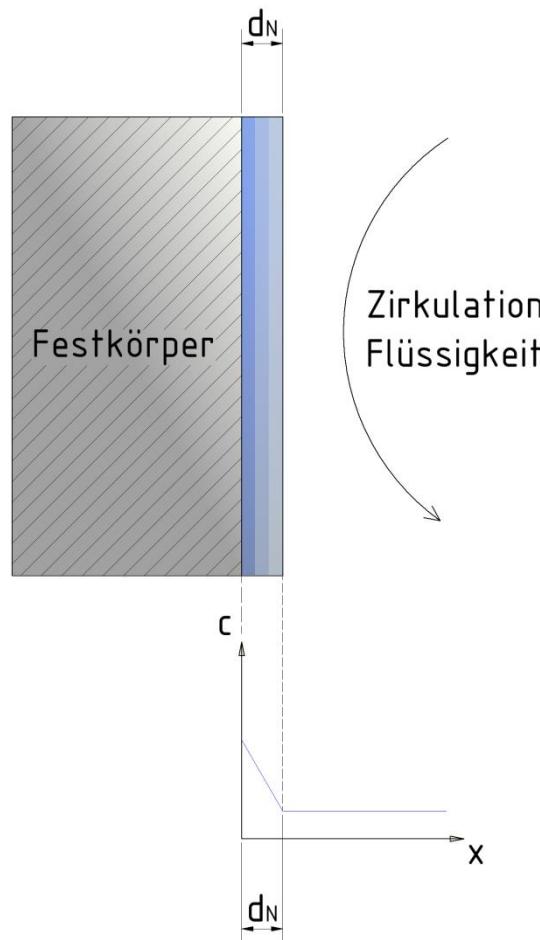
Formel:

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

Abtransport durch Konvektion  
Grenzschicht  $d_p$  = laminare Strömung  
Feststoffoberfläche = 0 m/sec.

## Spüleffekt

### Die Widrigkeiten im Alltag, Grenzschicht 2



Nernst'sche Grenzschicht :

Formel:

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

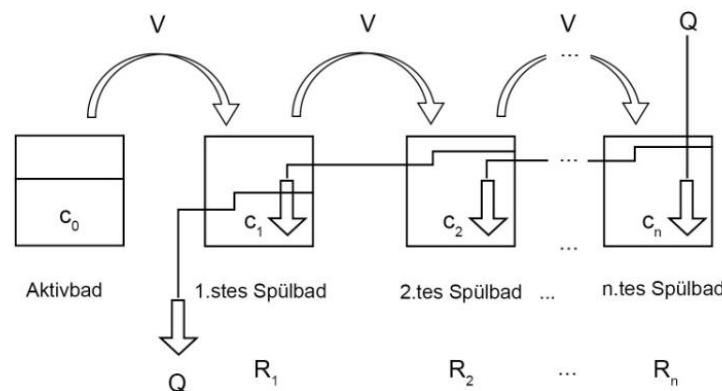
$$d_N \sim d_P / 10$$

Abtransport durch Diffusion(-sgradient)  
keine Feststoffe

## Spülwasserquantitäten

### Spülen ist...?

Stoffbilanz für n-fache Spülkaskaden



$$R_{\Sigma} = R_1 \times R_2 \times \dots \times R_n$$

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



*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:

Durchsatz:

Verschleppung:

Spülkriterium:

Hartchrom, mischsauer (1,0 Equ./l Kationen, 6,0 Equ./l Anionen)

500 dm<sup>2</sup>/h

1 l/h (0,20 l/m<sup>2</sup>)

5'000 (0,16 g/l Säuren)

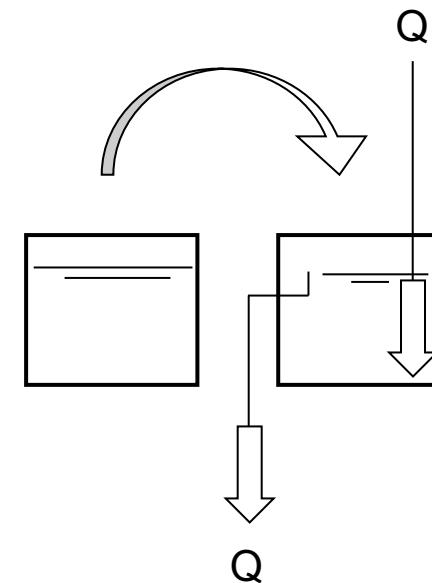
#### **Variante 1, eine Fliessspüle**

Spülwasserbedarf:

Abwasseranfall:

5'000 l/h

5'000 l/h



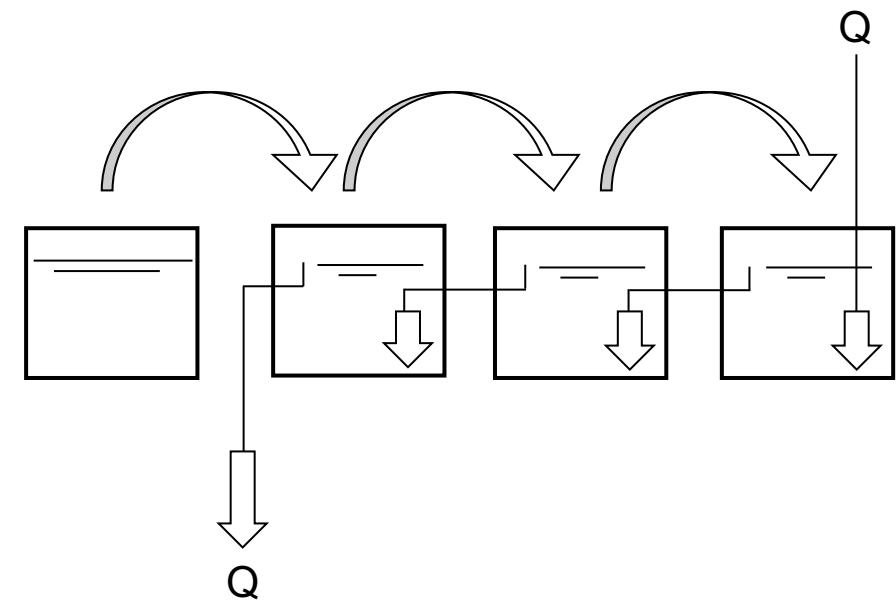
## Spülwasserquantitäten

### Rechenbeispiele



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

**Variante 2, dreifach Spülkaskade**  
 Spülwasserbedarf: 17,1 l/h  
 Abwasseranfall: 17,1 l/h



## Spülwasserquantitäten

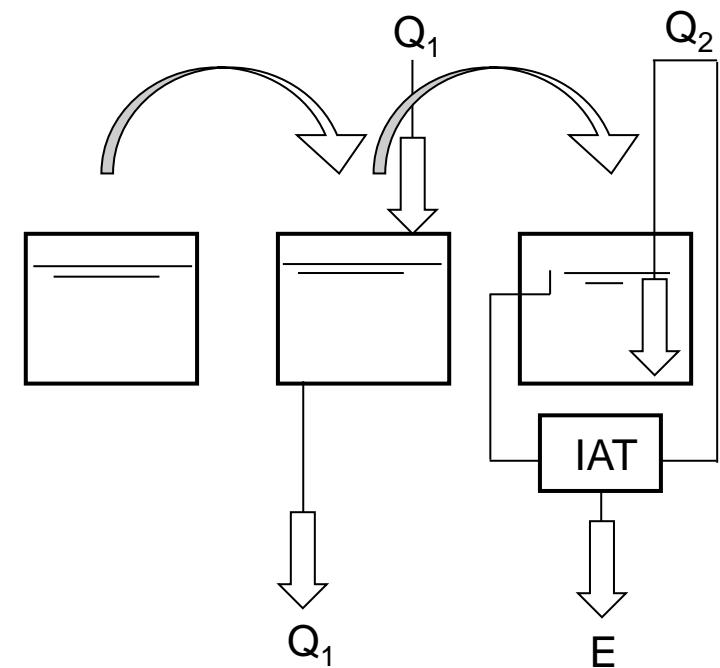
### Rechenbeispiele



Prozess:	Hartchrom
Durchsatz:	500 dm <sup>2</sup> /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)



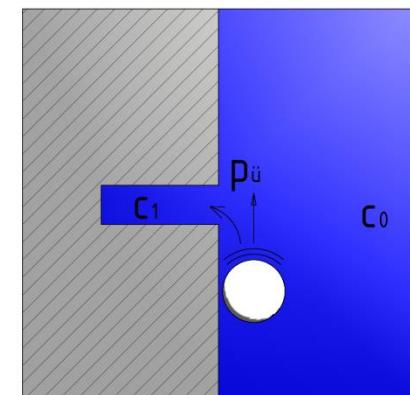
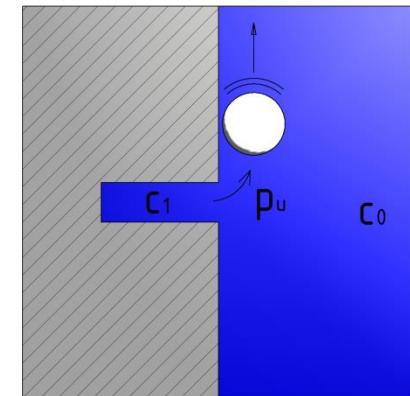
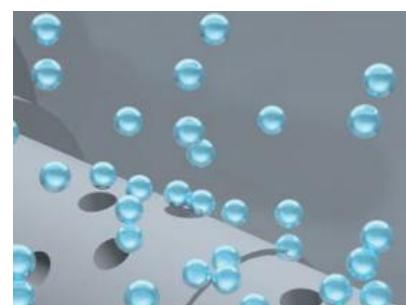
## Spülwasserquantitäten

### 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

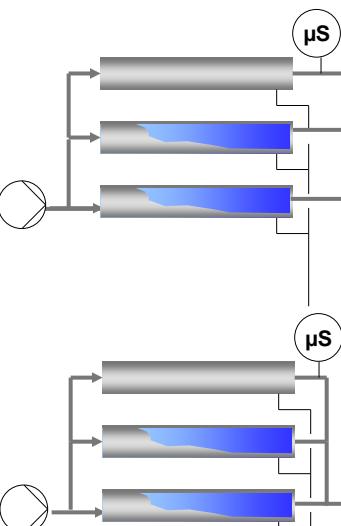
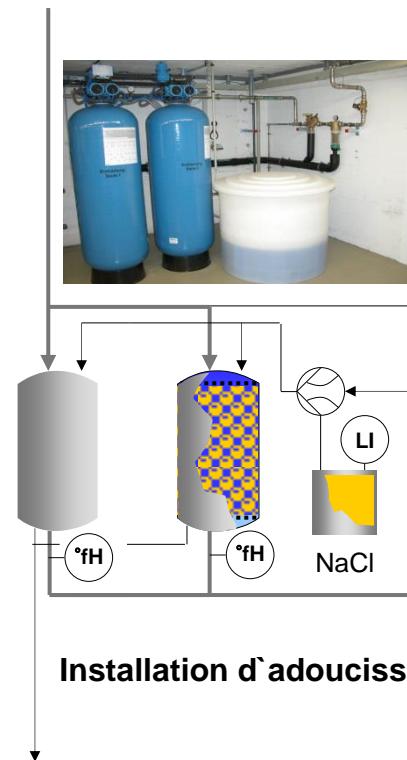
Bereich	Leitwert (µS/cm)	Ionen (mg/l)	Keimzahl (KBE/ml)	Organika (TOC, mg/l)	Endotoxine (LAL-Test, EU/ml)
Kreislaufwasser	< 15,0	< 10,0	< 3'000	0,1 - 3,0	-
Reinwasser	< 15,0	< 10,0	< 300	0,1 - 2,0	-
Reinstwasser	< 2,00	< 1,00	< 100	< 0,5	-
Highly Purified Water gemäss Ph. Eur.	< 1,10 (20°C)	(< 5 ppt)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




## Prozesswasseraufbereitung

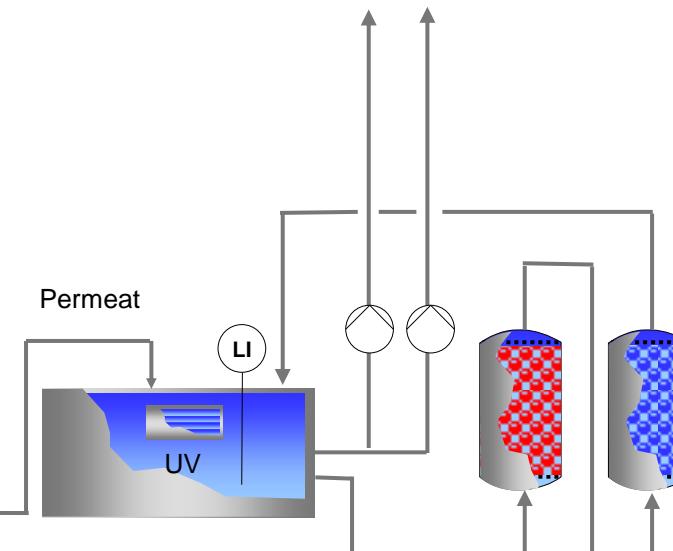
# Enthärtung / Umkehrosmose / Ionenaustausch

Eau de ville



station de pompage pour rétentat

Eau démi.



Régénération externe

Prozesswasseraufbereitung

## *Enthärtung / Umkehrosmose - state of the art*



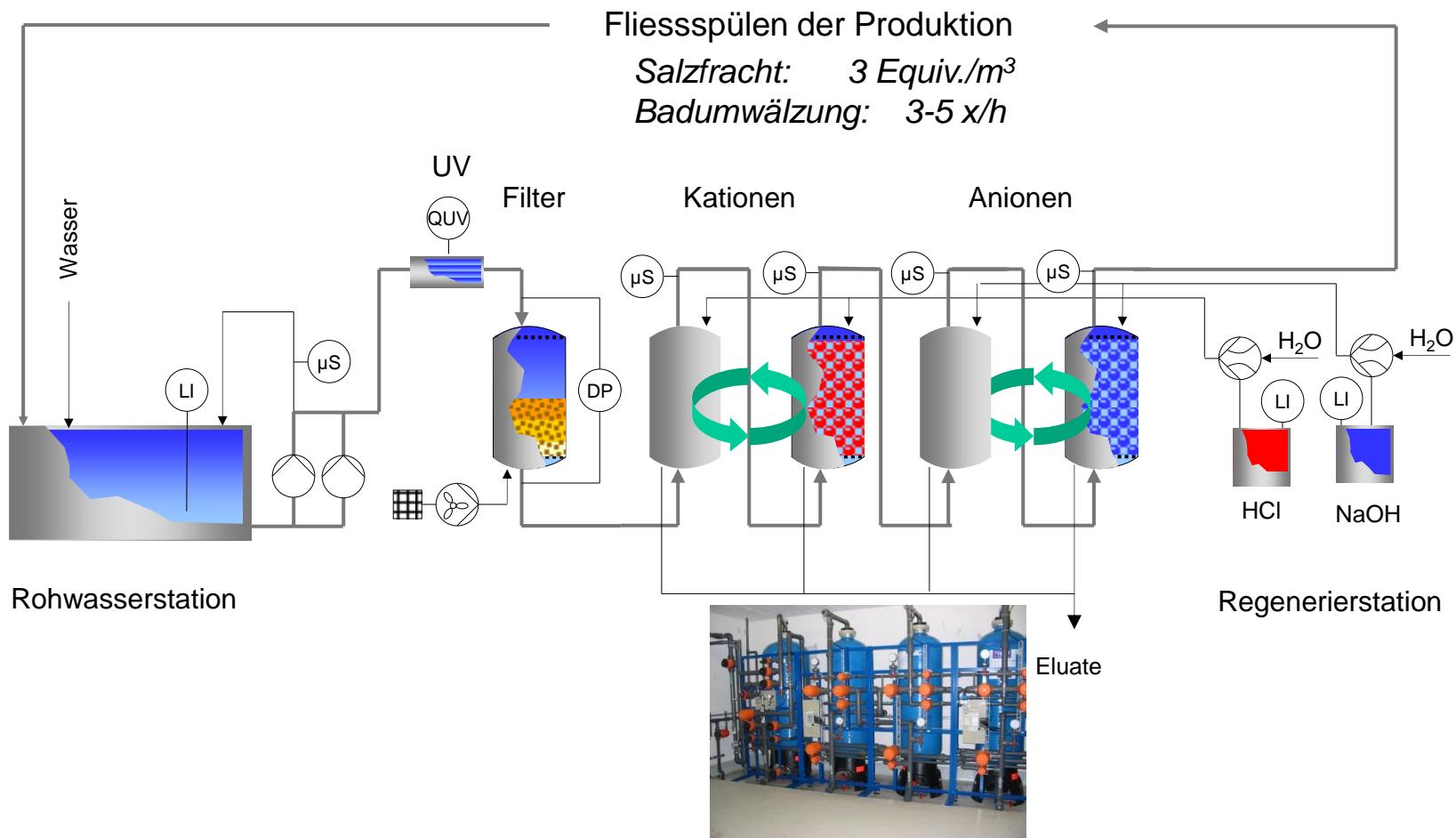
*qualitätsgesteuerte Enthärtungsanlage  
in Reihenschaltung sowie  
Gegenstromregeneration*



*permeat- und konzentratgestufte  
Umkehrosmoseanlage  
mit Online-Überwachung*

## *Prozesswasseraufbereitung*

# **Ionen austauscher-Kreislaufanlagen (RT)**



## Prozesswasseraufbereitung

### Spezifische Kosten durch Prozesswassererzeugung

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

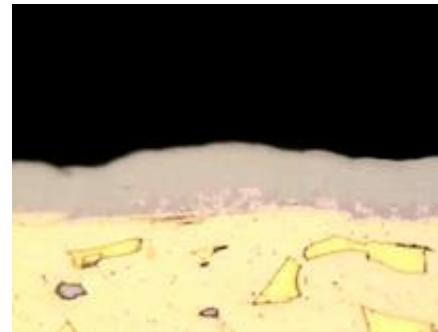
\* ohne Frisch-/Abwassergebühren (EUR 2.50 - 6.00/m<sup>3</sup>)

## Prozesswasseraufbereitung

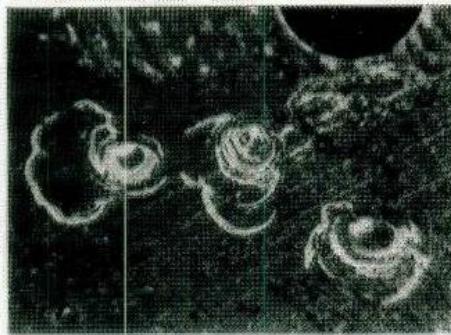
### Ausschuss durch ineffiziente Spülung



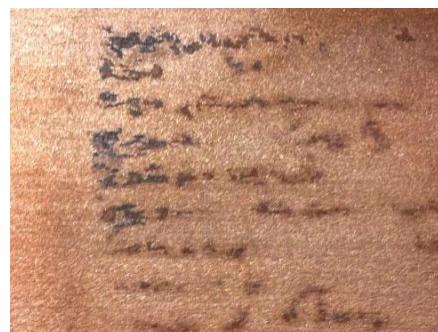
Hoher Leitwert/  
Salzgehalt in  
letzter Spüle  
(Wasserflecken)



Inadäquate Spülung  
zwischen zwei  
Prozessen  
(Verunreinigungen)



Algen im  
Spülwasser  
(Passivierung)



Geringe Spülung  
nach Ätzen  
(Anätzen der OF)

*Vermeidung, Verminderung und Verwertung, durch...*

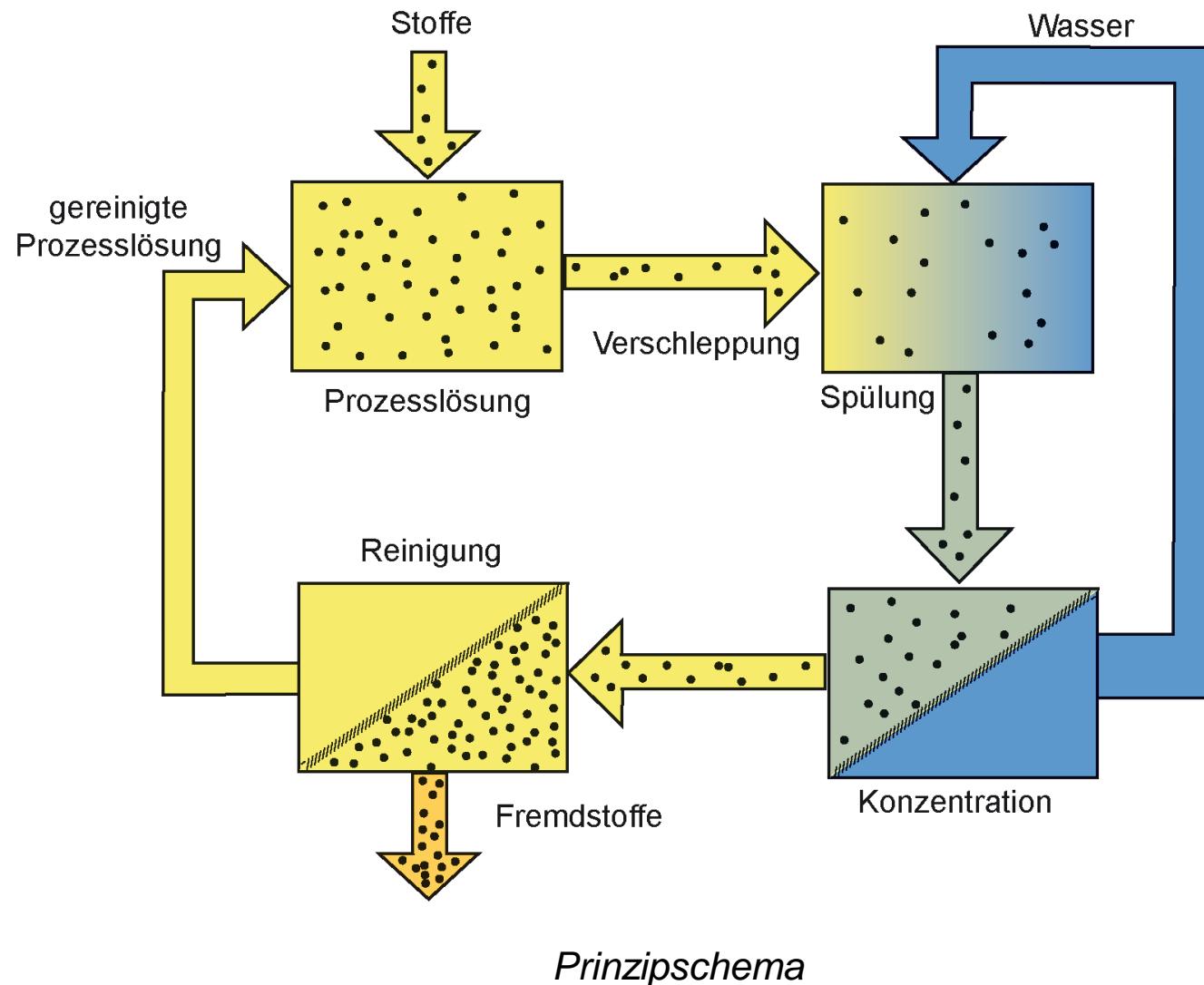
- ✓ Good Housekeeping
- ✓ Substitution von Stoffen
- ✓ **Prozessintegriertes Recycling** durch Kombination aus:

Standzeitverlängerung von Prozesslösungen

+

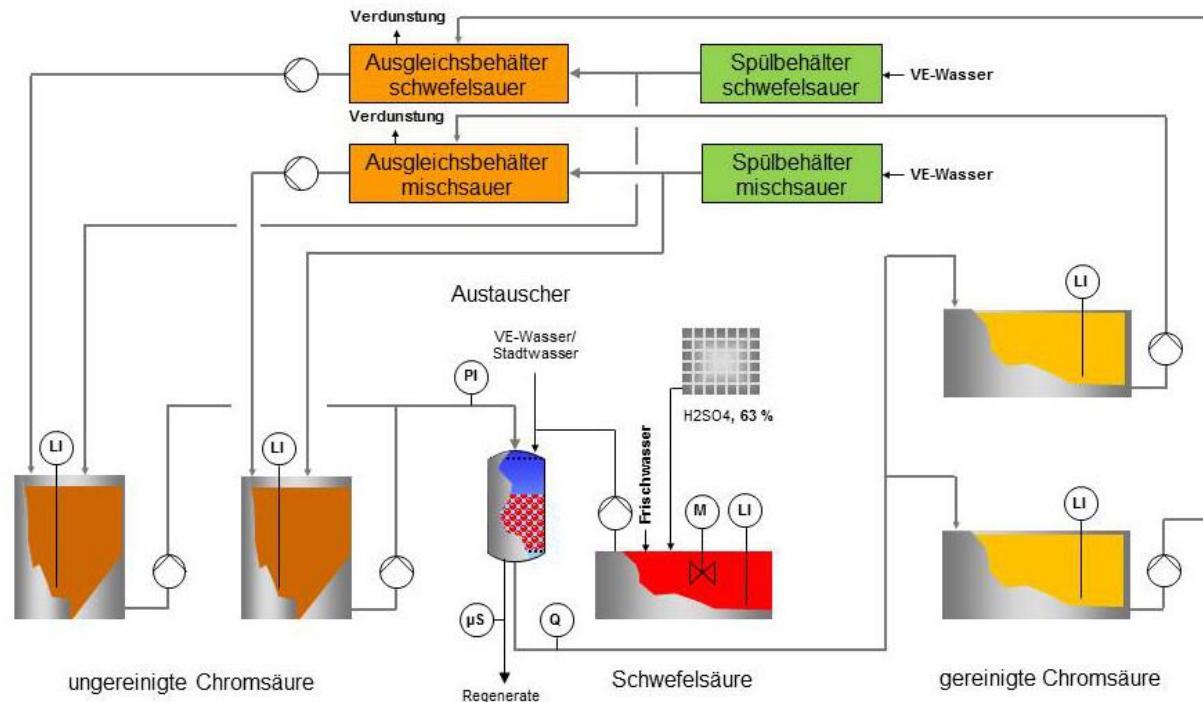
Rückgewinnung der Verschleppungen

## Recyclingverfahren



## Recyclingverfahren

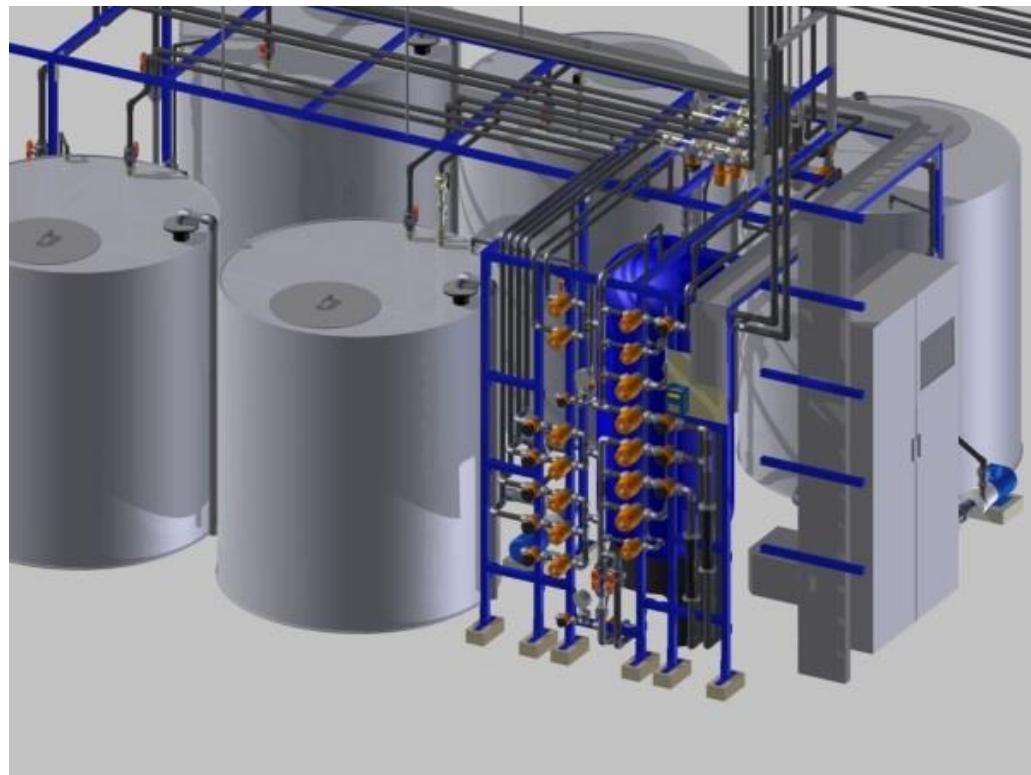
### Praxisbeispiel 1: Eisen-Entfernung



**Kationenaustauscher-Reinigung**

## Recyclingverfahren

### Praxisbeispiel 1: Eisen-Entfernung

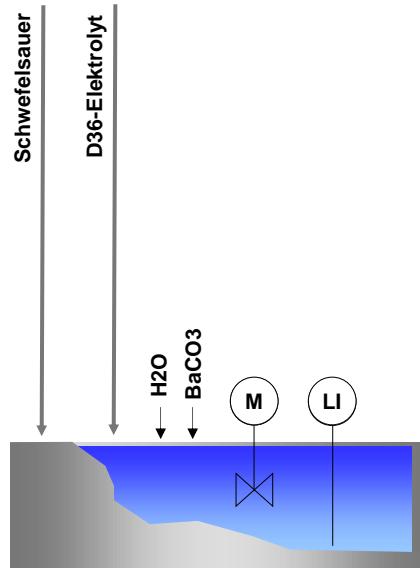


Kationenaustauscher-Reinigung

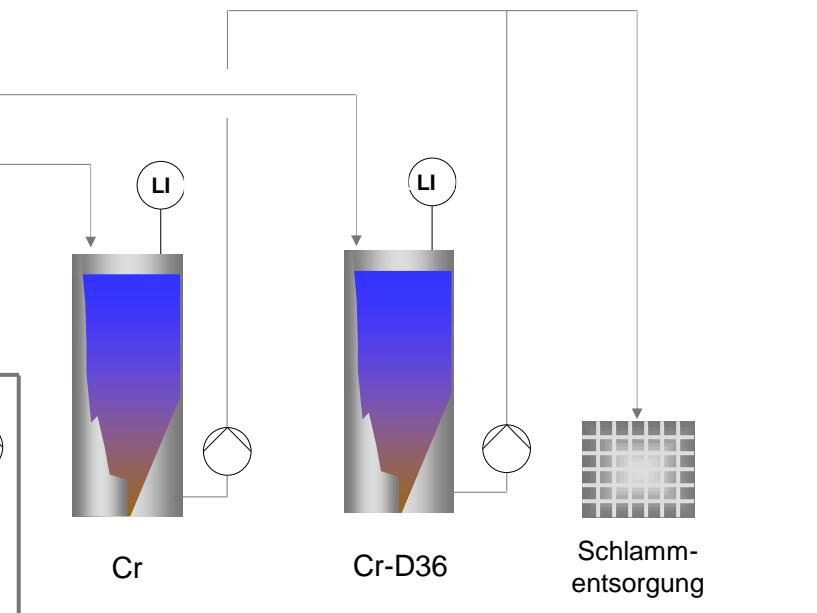
## Recyclingverfahren

### Praxisbeispiel 2: Sulfat- und Eisen-Entfernung

**Chromelektrolyte**  
aus Produktion

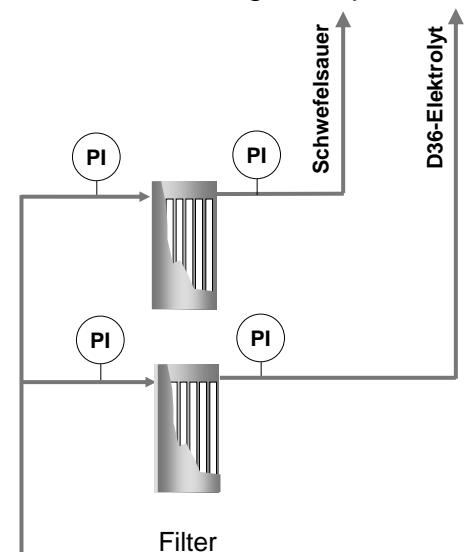


Abstumpfung/  
Verdünnung



Sulfatabstumpfung

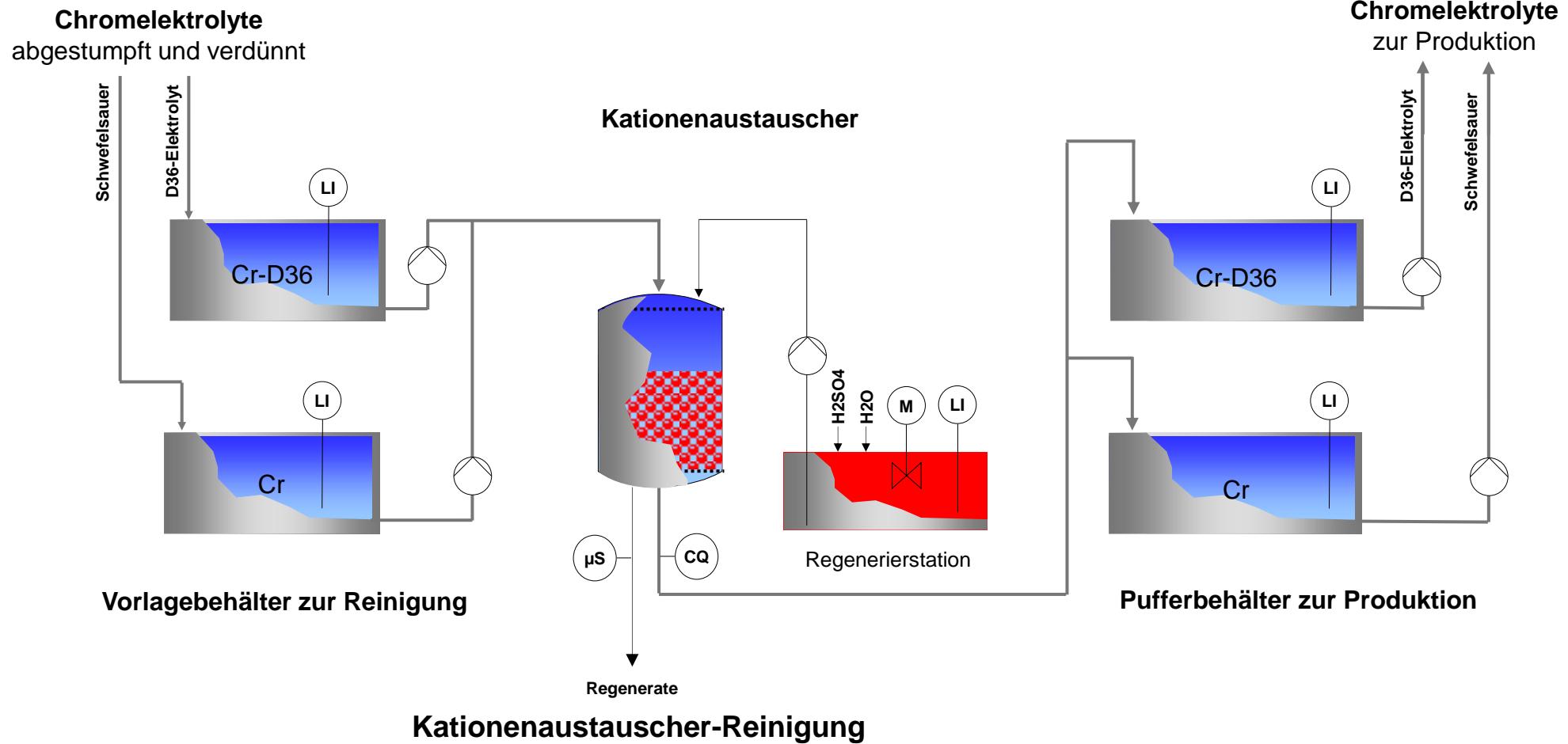
**Chromelektrolyte**  
abgestumpft und verdünnt



Filtration

## Recyclingverfahren

### Praxisbeispiel 2: Sulfat- und Eisen-Entfernung



## Recyclingverfahren

### Praxisbeispiel 2: Sulfat- und Eisen-Entfernung



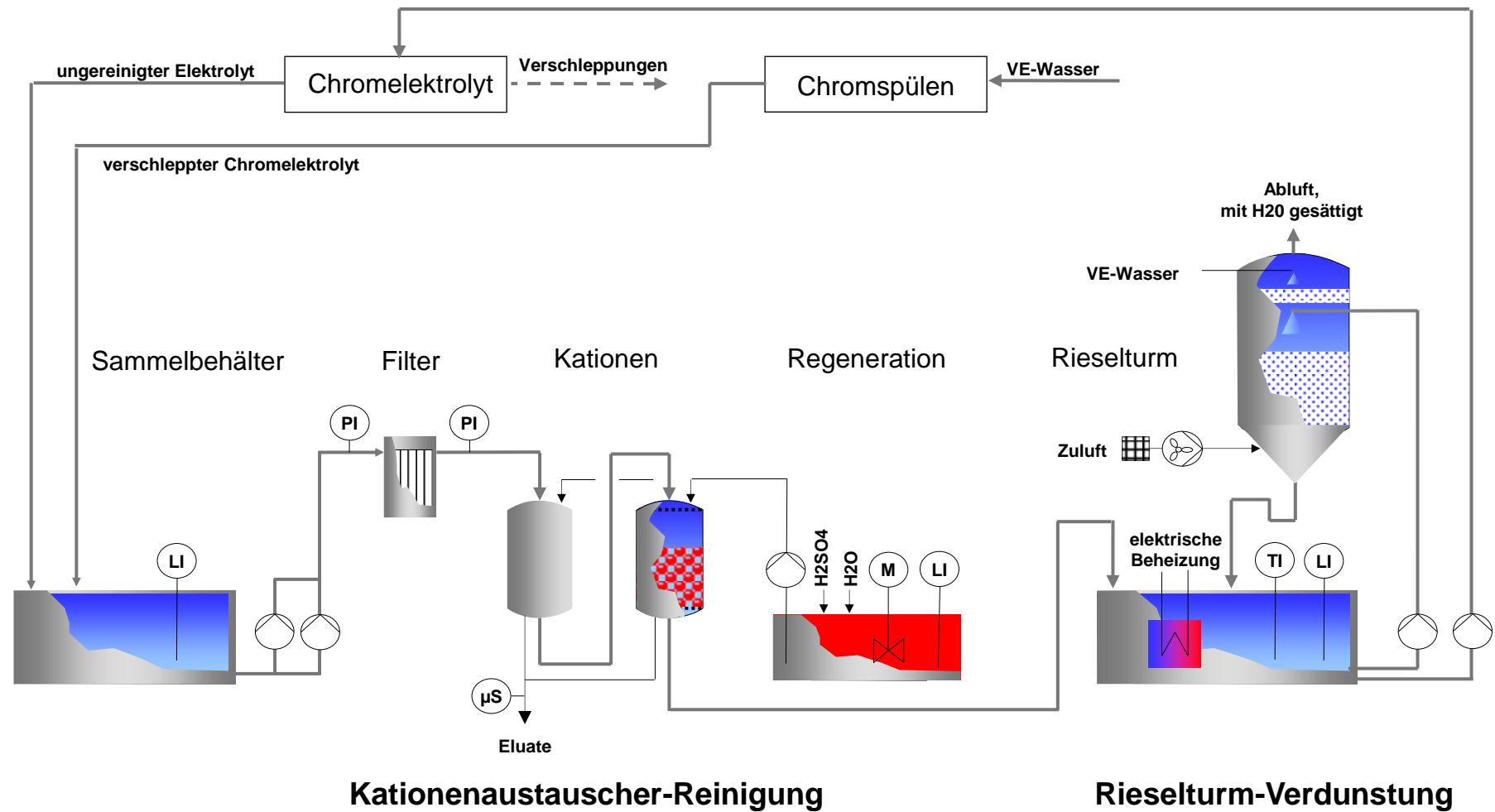
Sulfatabstumpfung



Kationenaustauscher-Reinigung

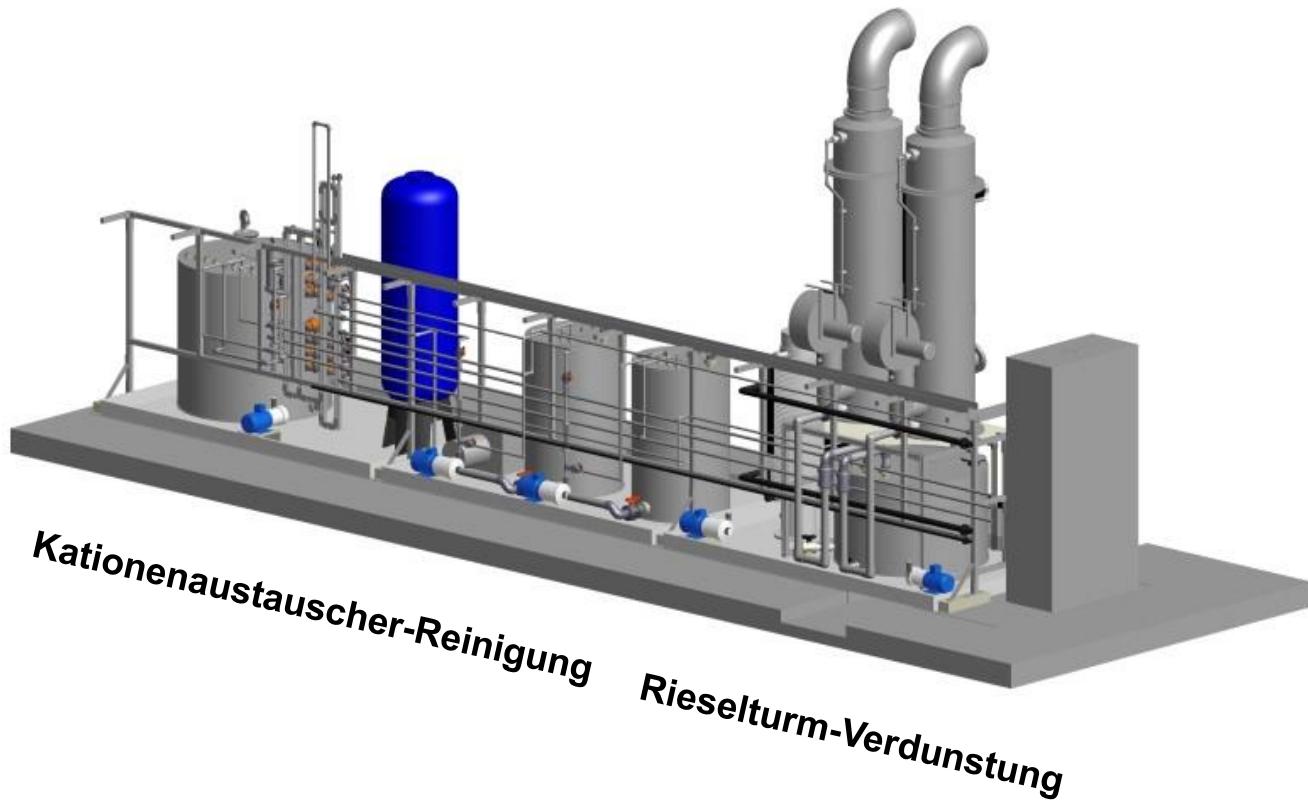
## Recyclingverfahren

### 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	<b>3.7</b>	< 1.9	0	mg/l
Blei	<b>11</b>	6.3	16	mg/l
Calcium	<b>1'716</b>	< 25	0	mg/l
Chrom	<b>114'550</b>	44'400	<b>114'550</b>	mg/l
Eisen	<b>5'050</b>	< 5.1	0	mg/l
Kalium	< 23	< 12	0	mg/l
Kupfer	<b>1'740</b>	< 1.9	0	mg/l
Mangan	< 120	< 66	0	mg/l
Nickel	<b>86</b>	< 2.5	0	mg/l
Phosphor	< 5	< 2.8	0	mg/l
Schwefel	<b>165</b>	22.0	57	mg/l
Silizium	<b>150</b>	< 6.1	0	mg/l
Zink	<b>381</b>	3.2	8	mg/l



vor und nach Reinigung

## Recyclingverfahren

### Verdunstung versus Verdampfung für Cr<sup>6+</sup>



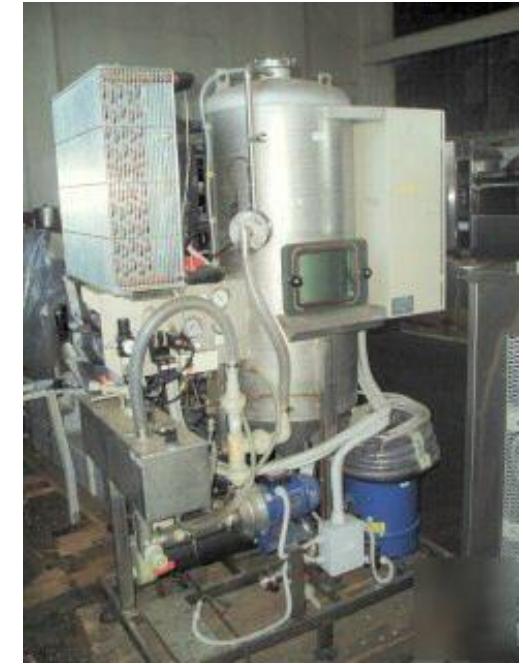
#### Atmosphärischer Verdunster:

- ✓ 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<sub>3</sub> im Zulauf nicht überschreiten
  - ✓ Austauscherharz auf ca. 2-5 Jahre begrenzt



## Rieselturm-Verdunster:

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



## Kennzahlen

### *Spezifische Kosten durch Prozesslösung*

<b>Beispiel: mischsaurer Hartchromelektrolyt</b>	
Typ	spezifische Kosten (Beispiel)
Chromsäure ( $\text{CrO}_3$ )	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	Spülwässer zur Abwasser- behandlung	Abwässer inkl. Ergänzung	Entsorgung verbrauchter Elektrolyt	Entsorgung inkl. Ergänzung	Rückgewinnung verbrauchter Elektrolyt
EUR 1,90 / l			EUR 0,70 / l	<b>EUR 2.60 / l</b>	<b>EUR 0.22 / l</b>
EUR 1,90 / l	<i>EUR 2,00 / l</i> <i>(50 l Abwasser)</i>	<b>EUR 3,90 / l</b>			<b>EUR 1.10 / l</b> (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 )	<u>EUR 0,055</u>
<b>Kosten, total</b>	<b>EUR 0,217</b>



## Kennzahlen

# Spezifische Kosten durch Recycling (Dekorativchrom)

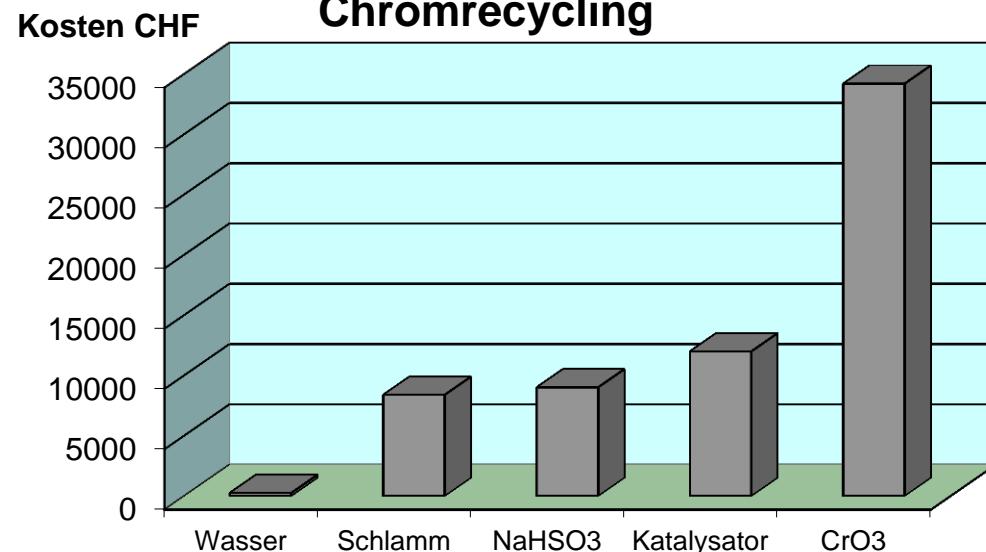
### Betriebsdaten

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

### Situation ohne Recycling

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

Jährliche Einsparungen mit Chromrecycling



## Kennzahlen

# Spezifische Betriebskosten (Entsorger)

### Kosten durch Reinigung und Verdunstung pro m<sup>3</sup> Elektrolyt (15 g/l Fe, 300 g/l CrO<sub>3</sub>)

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
<b>Total, Betriebskosten durch Recycling</b>	<b>EUR 1'020.00/m<sup>3</sup> (1.02/l)</b>
	<b>EUR 840.00/t</b>

### Alternativ:

### Kosten durch Entsorgung pro t

Einkauf von CrO <sub>3</sub> (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	EUR 0'700.00
<b>Total, Betriebskosten durch Entsorgung</b>	<b>EUR 2'500.00/t</b>

# Automation und IT-Technologien

Smart Solutions:



Konfigurieren  
Parametrieren  
Bedienen

**Leitebene**

**Steuerungsebene**



Fernbedienung über  
WEB-Interface

Extranet

Fernbedienung und Support über  
VPN, Internet und UMTS



Prozesssicherheit

# Parametrieren statt Programmieren

**Parameter 70KA1** S1/1

**Appliance** S2: Wait 70KA1,drain 70BB1

M 0 A Step

**Step parameter**

Step numbre: 5

Step name: Back-flush

Steptime: 999 Min 99 Sec

70GV1  
31P1  
31P2  
deionized water  
70P1

70VP200.1  
70VP31.1  
70VP31.2  
70VP64.2  
70VP1

70Q1: 95.0 %  
70Q2: 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

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

Step numbre: 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 Schritztziel für Option auf Parameterseite: 0

<< >>

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

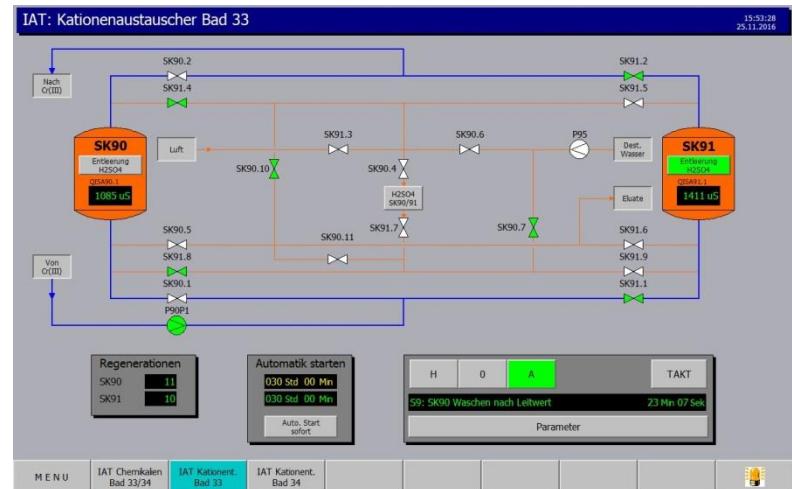
## Ausblick

# 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<sup>6+</sup> 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<sup>6+</sup> verbleibt!
- 1,0 µg/m<sup>3</sup> durchschnittliche Exposition (aktuell in CH: 5,0 µg/m<sup>3</sup>)

# Möglichkeiten und Grenzen geschlossener Stoffkreisläufe bei der Verchromung

Referent: Herbert Hauser

**Hauser + Walz**  
*Beratende Ingenieure*



 **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](mailto:info@hauserwalz.ch)  
Internet: [www.hauserwalz.ch](http://www.hauserwalz.ch)