



Elektrolyt vor und nach der Reinigung

## GESCHLOSSENE KREISLÄUFE AM BEISPIEL VON 3- UND 6-WERTIGEM VERCHROMEN

### Einführung

Die verschärften Einschränkungen für den Einsatz von Chromsäure und perfluorierten Netzmitteln durch Europäische Verordnungen und Richtlinien zwingen zu einem Umdenken in der Galvanik. Ein möglicher Lösungsweg ist das prozessintegrierte Recycling der Chromelektrolyte durch die Reinigung und Standzeitverlängerung sowie Verdunstung der Spülwässer und somit Rückführung der Elektrolytverschleppungen.

Gegenüber einer chemischen und physikalischen Behandlung von chromhaltigen Abwässern oder einer externen Entsorgung führen geschlossene Stoffkreisläufe zu Betriebskosteneinsparungen und werden dem Anspruch in Sachen Umweltschutz gerecht.

Durch konstant niedrige Fremdmittelgehalte - wie Eisen oder dreiwertiges Chrom - in den Verchromungselektrolyten wird eine deutliche Steigerung der Qualität der abgeschiedenen Chromschichten erzielt.

Geschlossene Stoffkreisläufe kommen seit Jahrzehnten zum Einsatz. Jede Verchromungsanlage muss neu betrachtet werden, um eine optimale Verzahnung mit dem Recyclingverfahren zu gewährleisten. Entscheidend sind dabei unter an-

derem Prozesswasserversorgung, Verschleppungsmenge, Chromsäurebedarf, Art und Menge der Verunreinigung und die Energiezuführung zur Verdunstung.

Der Einsatz von qualitativ hochwertigem Spülwasser und hohen Quantitäten zur Erzielung höchster Beschichtungsqualitäten steht konträr zum steigenden Kostendruck. Dazu kommen gesetzliche Anforderungen an umweltschonende und somit abwasserarme Prozesse. Hohe Spülwassermengen müssen bei einem Recyclingverfahren mittels Verdunster oder Verdampfer kostenintensiv aufkonzentriert werden. Die Reinigung der Elektrolyte erfolgt indirekt, indem verschleppter Elektrolyt durch den Spülprozess auf mindestens 100 g/l CrO<sub>3</sub> verdünnt wird, bevor mittels Kationenaustauscher die Fremdmetalle effizient entfernt werden können. Wie die Spülwassermenge berechnet, der Spüleffekt verstärkt und das Spülwasser unterteilt wird, soll dieser Bericht beantworten.

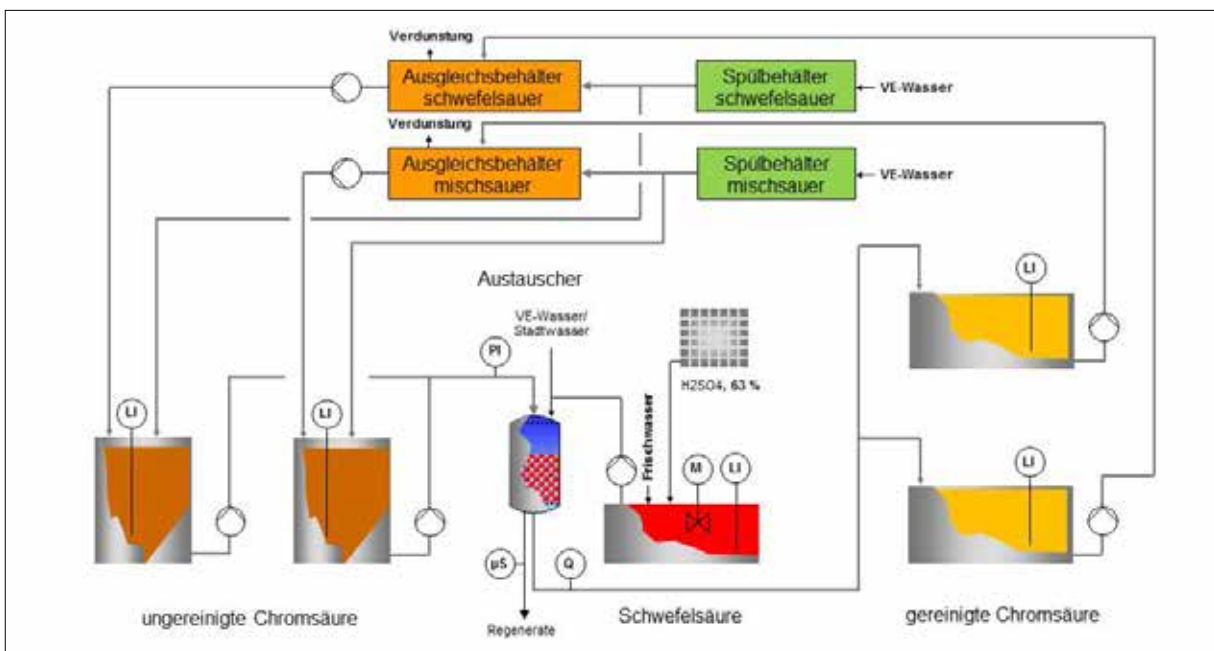
### Praxisbeispiele für geschlossene Kreisläufe

Ein prozessintegriertes Recycling besteht im Wesentlichen aus einer Kombination von Entfernung von Fremdstoffen aus der Prozesslösung (Reinigung) und Rückgewinnung der Verschleppungen (Konzentration).

## Eisenentfernung, Beispiel 1

Das erste Praxisbeispiel besteht aus einer Eisenentfernung ohne Konzentration der Spülwässer, da diese Hartverchromung lange Expositionszeiten hat und über dem Verchromungsbad die Ware (Zylinder) absprüht wird. Es ist so viel Freivolumen vorhanden, dass trotz Verdünnung vor der Reinigung, sämtliche gereinigte Lösung zur Ergänzung der natürlichen Badverdunstung zurückgeführt werden kann. In Abwägung von Kosten und Nutzen entschied man sich für eine chargenweise Reinigung der jeweiligen Elektrolyttypen mittels eines Ionenaustauschers. Da eine Vermischung der Elektrolyten strikt zu vermeiden ist, erfolgt nach der Behandlung einer Charge jeweils ein Spülen und Regenerieren des Ionenaustauschers. Um die Betriebskosten möglichst gering zu halten, entschied man sich für eine vollautomatisierte Anlage, welche ein Minimum an Personalaufwand voraussetzt.

Der Betrieb verfügt unter anderem über zwei Chrombäder (schwefelsauer und mischsauer) mit je ca. 50'000 Liter Cr-Elektrolyt. Von diesen werden jeweils 1000 Liter Elektrolyt entnommen, aufbereitet und wieder zugeführt. Nachfolgend das Verfahrensschema zur Eisenentfernung.



Verfahrensschema der Eisenentfernung, Beispiel Nr. 1

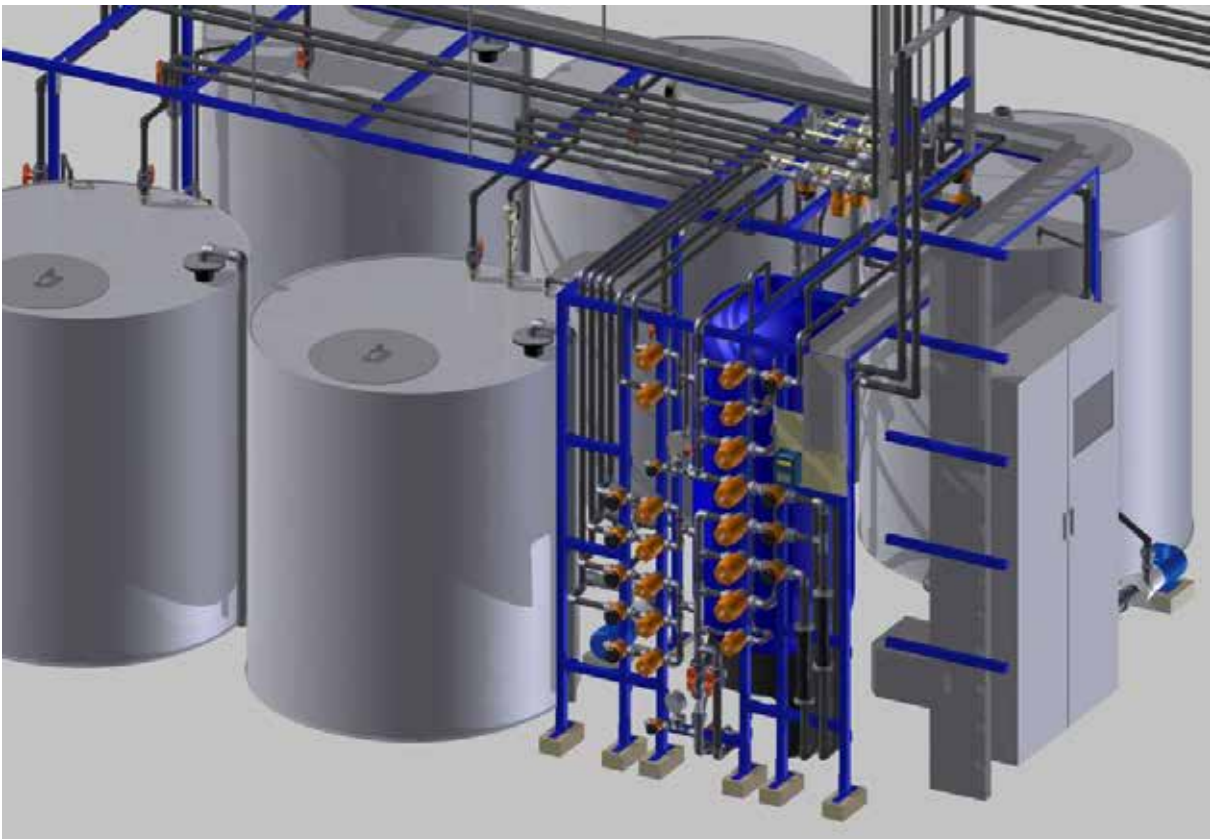
Wie zuvor erwähnt, werden 1000 Liter Cr-Elektrolyt aus dem jeweiligen Bad entnommen und in einem 3000 Liter Rundtank verdünnt, um die Konzentration der Chromsäure von 300 g CrO<sub>3</sub> pro Liter auf 100 g/Liter zu senken. Die Verdünnung erfolgt mit chromhaltigem Spülwasser, welches ebenfalls der Produktionsanlage entnommen wird. Anschließend wird die verdünnte Chromsäure durch den Ionenaustauscher gepumpt, wobei Fremdmetalle und Abbauprodukte, welche kationisch vorliegen (u.a. Eisen, Kupfer, Zink, Cr<sup>3+</sup>), zuverlässig entfernt werden. Die anionisch vorliegende Chromsäure hingegen passiert ungehindert den Ionenaustauscher. Der gereinigte Elektrolyt gelangt dann in einen weiteren Speicherbehälter, aus welchem er wieder dem Produktionsbad zugegeben werden kann.

Es wurde eine elektronische Überwachung des Beladungszustandes des Austauschers implementiert. Die Messung gibt Hinweise darauf, ob der Ionenaustauscher noch Aufnahmekapazität hat oder bereits beladen ist.

Ist der Austauscher beladen oder wird ein Wechsel der Mediumsart vorgenommen, erfolgt eine automatische Regeneration des Ionenaustauscherharzes mittels verdünnter Schwefelsäure. Eine komplexe Programmsequenz mit mehreren Spül- und Abpressschritten ermöglicht eine vollständige

Regeneration des Ionenaustauscherharzes bei gleichzeitiger Prozesssicherheit und einem Minimum an Chemikalienbedarf und Abwasseranfall gegenüber konventioneller Technik. Die bei der Regeneration verwendete Schwefelsäure wird im Anschluss zum Ansäuern des Abwassers in der betriebseigenen Abwasserreinigungsanlage verwendet. Dadurch werden sowohl Betriebskosten gesenkt, als auch die entstehenden Abfallprodukte auf ein Minimum reduziert.

Die laufenden Analysen mittels ICP zeigen, dass bei der Aufbereitung die Fremdmetalle effektiv und zuverlässig auf unter 7 g/l Eisen entfernt werden. Eine bisher kostenintensive externe Entsorgung der Hartchromelektrolyte alle zwei Jahre erübrigt sich somit.



3-D Darstellung der Chromsäure-Reinigungsanlage, Beispiel 1

Die Aufbereitungskosten der Reinigungsanlage in der Schweiz betragen insgesamt CHF 0.24/l Elektrolyt für sämtliche Medien, Verschleiß, Wartung und Personal. Für den Neukauf von Hartchromelektrolyten (Chromsäure und Katalysator) rechnen wir aktuell mit ca. CHF 2.30/l sowie ca. CHF 0.70/l für die externe Entsorgung, gleich rund Kosten in Höhe von CHF 3.00/l (ca. CHF 2.50/kg) verbrauchter Elektrolyt. Der Neuansatz Cr-Elektrolyt mit 300 g/l CrO<sub>3</sub> inkl. der externen Entsorgung ist ungefähr fünfmal teurer als eine Reinigung mittels Ionenaustauscher. Eine rasche Amortisation der Gesamtinvestitionen in Höhe von rund CHF 200'000.00 wird dadurch gewährleistet.

Nebst der Kosteneinsparung sind die Steigerung der Qualität (konstant niedrige Fremdmetalgehalte, kleiner 7 g/l Fe) sowie die „abfallfreie“ Produktion weitere Faktoren, die eine Investition in eine Chromsäureaufbereitung attraktiv machen.

## Eisen- und Sulfatentfernung, Beispiel 2

Im zweiten Beispiel betreibt die Hartverchromung seit 30 Jahren ein Recyclingsystem zur Entfernung von Fremdmetallen, insbesondere Eisen. Die Anlage wurde im Jahre 2011 ersetzt und modernisiert. Es wird eine Vielzahl von Chrombädern sequenziell gereinigt und steht dann als gereinigte und verdünnte Lösung (100 g/l CrO<sub>3</sub>) wieder zur Verfügung. Durch die zeitliche Entkoppelung besteht die Gefahr der Anreicherung von Sulfaten im Elektrolyt, die als Katalysatoren dienen und nicht abgeschieden resp. verbraucht werden. Daher erfolgt vor der Eisenentfernung ein Abstumpfen des Sulfates. 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 Sulfats. Das Barium bildet mit dem im Elektrolyt vorliegenden Sulfat das unlösliche Bariumsulfat, das als Schlamm am Boden des konischen Behälters sedimentiert. Mittels Druckluft-Membranpumpe 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 lässt sich zu einem späteren Zeitpunkt in den Recyclingprozess zurückführen. 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 rund 300 kg als Sonderabfall entsorgt.

Der abgestumpfte Chromelektrolyt wird mittels Mengenerfassung sowie über einen Feinfilter in den jeweiligen Vorlagebehälter für CR- 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 CrO<sub>3</sub> verdünnt. Die jeweils automatisch berechnete Menge Verdünnungswasser wird außerdem genutzt, um den Abstumpfbehälter sowie die Rohrleitungen und Pumpen zu spülen. Damit erfolgt eine höchstmögliche Materialschonung; eine Vermischung durch verdünnte Lösungen wird so weitestgehend vermieden.

Die Anreicherung an kationisch vorliegenden Fremdmetallen im Chromelektrolyt, wie Eisen, Kupfer und Zink, und der Überschuss an Chrom(III)-Ionen, der durch den Verchromungsprozess entsteht, werden durch einen stationären und vollautomatischen Kationenaustauscher entfernt. Dieser ist sehr ähnlich wie in Beispiel 1 beschreiben.

Die Amortisation der Investitionen ist für diese Reinigungsanlage deutlich höher als die im ersten Fall beschriebene. In diesem Falle hat die Einhaltung der höchsten qualitativen Anforderungen seitens der Kunden die höchste Priorität. Die automatische Chromsäure-Reinigungsanlage ermöglicht es, anhand der analytischen Überwachung der Elektrolyte bereits frühzeitig eine Badreinigung durchzuführen. Fehlstellen der Beschichtung durch eine allfällig unzureichende Chromelektrolytqualität sind in diesem Fall kein Thema. Ohne das Reinigungsverfahren müssten prozessbedingte Anreicherungen an Fremdmetallen und Chrom(III) bis zu einem gesetzten Grenzwert in Kauf genommen werden.

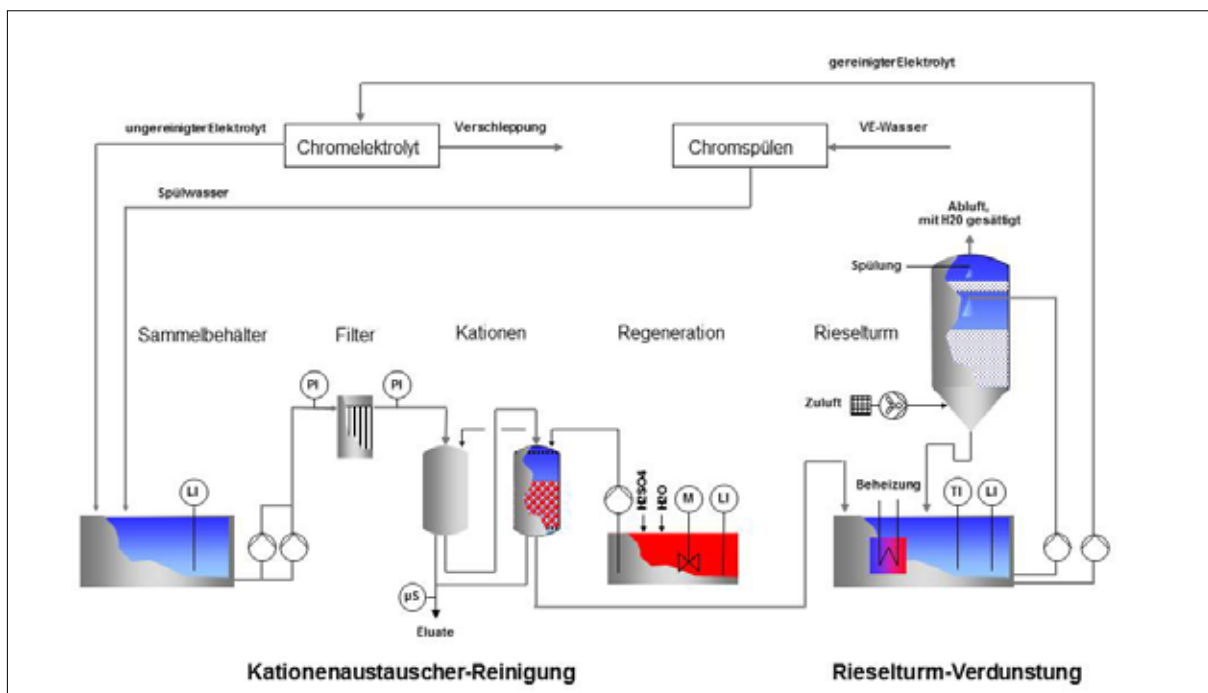
|           | vor Reinigung | nach Reinigung | nach Reinigung und Konzentration | Einheit |
|-----------|---------------|----------------|----------------------------------|---------|
| Aluminium | < 33          | < 14           | 0                                | mg/l    |
| Antimon   | 3.7           | < 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    |

Analysen zur Fremdmetallentfernung, Beispiel 2

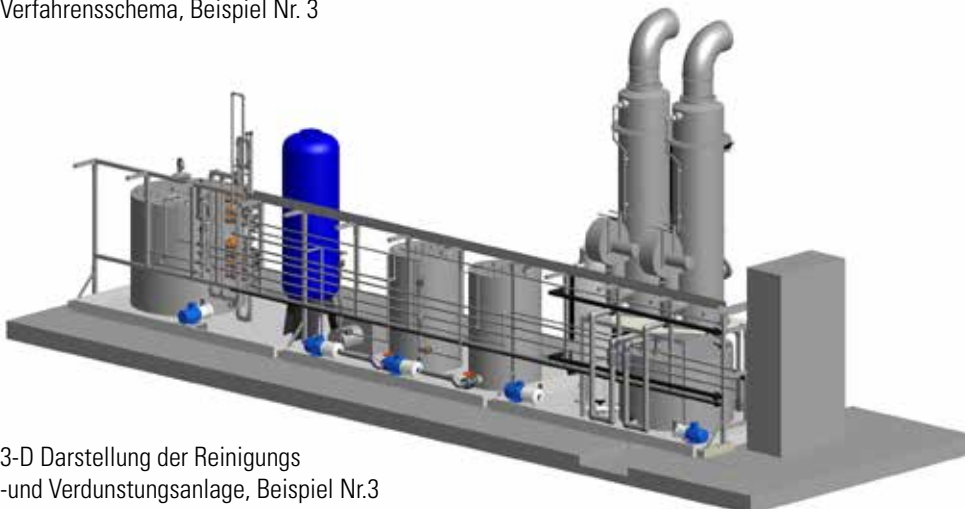
## Eisenentfernung und Spülwasserverdunstung, Beispiel 3

In diesem Beispiel handelt es sich um einen Verchromungsautomaten mit entsprechend hohen Warendurchsätzen und Spülwasserbedarf. Die natürliche Badverdunstung wird durch Einsatz zweier atmosphärischer Verdunster ergänzt, so dass sämtliches Spülwasser aufkonzentriert und in die Chrombäder zurückgeführt wird.

Nach der Fremdmetallentfernung mittels Kationenaustauscher wird das gereinigte Spülwasser in den Vorlagebehälter des Verdunsters gepumpt. Das Wasser wird auf 65 °C erwärmt und zum Kopf der beiden Rieseltürme gepumpt. Das Spülwasser rieselt über Füllkörper zurück in den Vorlagebehälter. Im Gegenstrom wird Umluft mittels Gebläse durch die Rieseltürme geblasen. Die Luft reichert sich mit Wasser an, wird über einen Demister sowie Abluftwäscher 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 von Chromsäure vermeidet Unterbrüche durch Verkrustungen. Sämtliche Vorgänge werden vollautomatisch mittels frei programmierbarer Steuerung geregelt und mittels Visualisierung bedient. Die beiden Rieselturmanlagen haben insgesamt eine Verdunstungsleistung von 84 l/h oder 2'000 l/Tag Wasser. Atmosphärische Verdunster haben den Nachteil des hohen Energiebedarfes (ca. 0,8 kWh/l), aber den Vorteil der völligen chemischen Beständigkeit (Material PVDF, PTFE, FPM) sowie niedrigerer Investitionen gegenüber ebenfalls chemisch beständigen Vakuumverdampfern in Titan.

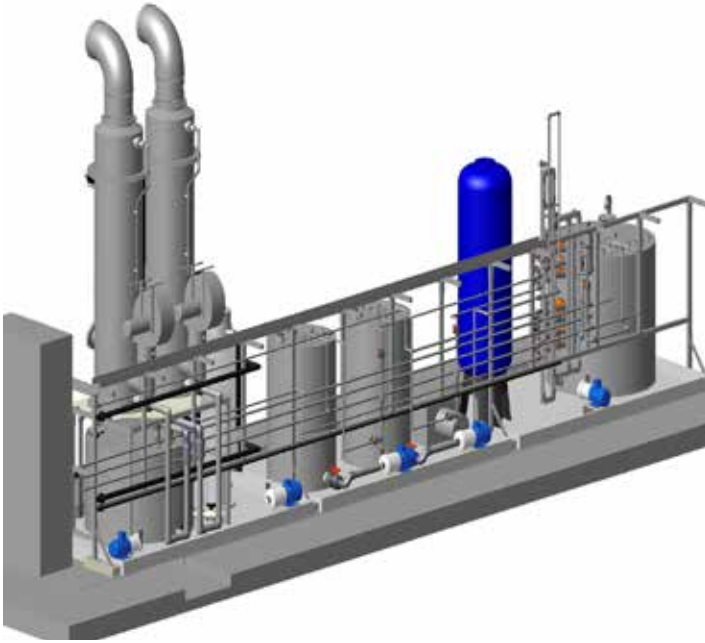


Verfahrensschema, Beispiel Nr. 3



3-D Darstellung der Reinigungs- und Verdunstungsanlage, Beispiel Nr.3

## Recycling: Wertstoffe bleiben in-house!



- Geschlossene Stoffkreisläufe  
...dadurch abwasser- und schadstofffrei
- Badreinigung und -regeneration  
...für eine höhere Qualität in der Produktion
- Metall- und Chemierückgewinnung  
...sorgen für massive Einsparungen und Erlöse
- Ausgereifte Anlagentechnik  
...für einen langlebigen, wartungsarmen Betrieb

## Automation: Putzen war gestern!



- Verknüpfung mit IT-Technologien  
...bedeutet für Sie Industrie 4.0 in der Praxis
- Intuitive Bedienkonzepte  
...um komplexe Anlagen einfacher zu bedienen
- Parametrierung statt Programmierung  
...um Kosten für Software-Erstellung zu vermeiden
- Mannlos betriebene Abwasseranlagen  
...damit mehr Zeit für Ihre Kernkompetenzen bleibt

**Hauser + Walz**  
*Beratende Ingenieure*

Tel.: +41 52 224 06 58  
E-Mail: [info@hauserwalz.ch](mailto:info@hauserwalz.ch)  
Web: [www.hauserwalz.ch](http://www.hauserwalz.ch)

**ProWaTech**  
*Prozesswasser-, Recycling-  
und Abwassertechnik*

Tel.: +41 52 224 06 50  
E-Mail: [info@prowatech.ch](mailto:info@prowatech.ch)  
Web: [www.prowatech.ch](http://www.prowatech.ch)

## Einsatzgrenzen

Nicht beschrieben ist eine weitere Variante der Kombination der Verdunstung mit der Abluftreinigung der abgesaugten Verchromungsbäder. Die Kombination aus hoher, erforderlichen Abluftmenge und atmosphärischer Verdunstung (ohne alkalisches Auswaschen) ist nur bei kleinen Produktionsstätten sinnvoll.

Die beschriebenen Recyclingverfahren haben sich in der Praxis bewährt. Die frühere Problematik der fehlenden Spülwannen bei Hartverchromungen als Basis für das Verdünnungswasser des Kationenaustauschers wird in Mitteleuropa nicht mehr angetroffen. Ein abfallfreies System ist nicht möglich, da die eingetragenen Fremdmetalle sowie die Reduktion von sechswertigem zu dreiwertigem Chrom aus dem Kreislauf ausgeschleust werden muss.

Die erforderlichen Materialien für die Beständigkeit der Anlagen sowie der Automatisierungs- und Überwachungsgrad für eine hohe Prozesssicherheit treiben die Investitionen in die Höhe. Diese sind erst ab bestimmten Chromsäureverbräuchen (ohne Recycling betrachtet) wirtschaftlich, ca. 500 kg/Jahr CrO<sub>3</sub> für den Bereich Glanzverchromen und ca. 1.500 kg/Jahr CrO<sub>3</sub> für Hartverchromen.

## Schweizer Weg

Die Schweizer Bundesbehörden haben am 13. Dezember 2016 mitgeteilt, dass die wichtigsten sechswertigen Chrom-Verbindungen per 1. Februar 2017 in den Anhang 1.17 der Chemikalien-Risiko-Reduktions-Verordnung (ChemRRV) aufgenommen werden. In der Schweizerischen Verordnung ist aber eine Ausnahmebestimmung aufgenommen worden für Verwendungen in Prozessen, in deren Endprodukten Chrom nicht in sechswertiger Form verbleibt. Die Bundesbehörden können auf diese Ausnahme zurückkommen, wenn echte Alternativen zu den betroffenen Verchromungsprozessen verfügbar sind. Ansonsten ist die Ausnahme zeitlich nicht begrenzt. Damit sind Betriebe, welche Hart- oder Glanzchromelektrolyte auf Basis von Chrom(VI) betreiben, vom Chrom(VI)-Verbot ausgenommen und müssen in der Schweiz kein Gesuch für eine Ausnahmegewilligung stellen. Diese Ausnahme gilt logischerweise nicht für Chromatierungen.

Im Gegenzug dazu müssen die verchromenden Betriebe bereit sein, einen neuen Grenzwert in Bezug auf die Chrom(VI)-Exposition der Mitarbeitenden am Arbeitsplatz umzusetzen und regelmäßig überprüfen zu lassen. Wir rechnen damit, dass der aktuelle Wert in Höhe von 5 µg/m<sup>3</sup> durchschnittliche Exposition auf 1 µg/m<sup>3</sup> gesenkt wird, was für bisher offene Systemen zusätzliche Maßnahmen bedeuten.

## Ausblick: Chrom(III)-Abscheideelektrolyte

Da Chrom(III)elektrolyte besonders empfindlich auf Fremdmetalle reagieren, kommen generell Spezialharze zur kontinuierlichen Reinigung der Elektrolyte zum Einsatz. Während die Reinigung der Chrom(VI)-Elektrolyte nur durch vorherige Verdünnung möglich ist, erfolgt die Entfernung von Fremdmetallen wie Eisen (kleiner 10 mg/l Fe) direkt aus den Elektrolyten. Die Harze werden ebenfalls mit Schwefelsäure regeneriert. Die Lebensdauer und Effizienz der Harze in dieser Anwendung sind vergleichsweise geringer. Wichtig ist eine hohe Umwälzung für eine schnelle Fremdmetallentfernung. Das Auswaschen der Schwefelsäure erfolgt ebenfalls Leitwert überwacht. Eine online-Überwachung der Beladung der Harze ist dagegen noch in Entwicklung.

**ProWaTech AG**  
Botzen 12c  
8416 Flaach ZH  
Tel. +41 (0)52 224 06 50  
info@prowatech.ch  
www.prowatech.ch

**Hauser + Walz GmbH**  
Botzen 12c  
8416 Flaach ZH  
Tel. +41 (0)52 224 06 58  
info@hauserwalz.ch  
www.hauserwalz.ch