

Sonderdruck aus Heft Nummer 2, Band 85 (1994)
der Fachzeitschrift „GALVANOTECHNIK“
EUGEN G. LEUZE VERLAG, D-88348 SAULGAU

Galvanotechnik
Leiterplatten-Technik

Wirtschaftliche Lösungswege zur Wertstoffrückgewinnung mit Ionenaustauschern, Verdunster und Elektrolysezellen in Kombination

Von Dr. P. Kimmerl, Leipzig und Dr. W. Blatt, Rodenbach

Wirtschaftliche Lösungswege zur Wertstoffrückgewinnung mit Ionenaustauschern, Verdunster und Elektrolysezellen in Kombination

Von Dr. P. Kimmerl, Leipzig und Dr. W. Blatt, Rodenbach

1 Zielstellungen

Aus den Erfahrungen der letzten Jahre in Literatur und Praxis ist abzuleiten, daß bei der Planung neuer Abwasserbehandlungsanlagen oder bei der Nachrüstung bestehender Abwasseranlagen für die galvanische Oberflächentechnik prinzipiell drei Zielstellungen existieren, wobei Recycling-Maßnahmen zur Standzeitverlängerung der Elektrolyte vorausgesetzt werden:

I. Konventionelle chemische Behandlung in Chargenbehandlungsanlagen

Spültechnik:

- Konventionell mit Stand- plus Fließ- oder Kaskadenspülen, evtl. eine größere Ionenaustauscher-Kreislaufanlage für alle Verfahrensstufen

Abwasserbehandlung:

- Chargenbehandlung mit Cyanidentgiftung (NaOCl, H₂O₂ oder Carcoat), Chromatentgiftung (NaHSO₃) und Neutralisation (NaOH, Ca(OH)₂ und HCl),
- Große Filterpresse und Nachreinigung mit Kies-Kohlefilter und Selektivaustauscher

Schlammbehandlung:

- Mischschlammbehandlung extern auf Sondermülldeponie (Kosten ca. 500...600 DM/t)

Investitionskosten:

- Auf Mindestsumme begrenzt (ca. 250 bis 500 TDM für Anlagengrößen entsprechend der Beispiele in Tab. 1.1 und 1.2)

II. Abwasserbehandlung nach gezielter Werkstoffrückgewinnung durch Aufkonzentrieren und Elektrolyse:

Spültechnik:

- Spülen nach dem Stand der Technik mit langsam durchflossener Vorspülkaskade und Rückführung plus Fließspülen im Kreislauf [7], (geringer Frischwasserbedarf) oder 3-4fach Kaskadenspülen mit 100%iger Rückführung

Abwasserbehandlung:

- Teilstrombehandlung für einzelne Verfahrensstufen, insbesondere sauer Ni, Cu, Zn, cyanidisch Cu, Zn, Messing mit Ionenaustauscher, Elektrolyse und Chrom mit Verdunster;

- kleinere Chargenbehandlung für alle anderen Verfahren und die ausgearbeiteten Eluate;
- kleine Filterpresse und Nachreinigung wie unter I. Schlammbehandlung:
- Metall- oder Konzentratrückführung im eigenen Betrieb oder extern;
- geringe Mengen Mischschlamm extern entsorgen wie unter I.;
- Mischschlamm auf keramischem Weg extern verwerten (als Zuschlagstoff in Ziegeleien mit Nachverbrennungsofen);
- externe Mischschlammverfestigung (Zugabe von Kalk, Zement, Flugasche, hydraulische und organische Bindemittel) Lagerung auf Hausmülldeponie oder Bauschuttdeponie (Kosten ca. 200 DM/t)

Investitionskosten:

- mittlere Höhe (Neuplanung 500 bis 750 TDM, nur Nachrüstung 150...300 TDM)

III. Abwasserbehandlung mit Wertstoffrückgewinnung durch gezielte Erzeugung von Monoschlämmen

Spültechnik:

- Spülen nach dem Stand der Technik wie unter II.

Abwasserbehandlung:

- Teilstrombehandlung für alle Verfahrensstufen mit mehreren getrennten kleinen Ionenaustauscher-Kreislaufanlagen;
 - mehrere getrennte Chargenbehandlungsanlagen mit konventioneller chemischer Behandlung;
 - mehrere Filterpressen und Nachreinigung
- Schlammbehandlung:
- Monoschlammengen extern entsorgen, Abgabe und Verwertung mit geringen Kosten, evtl. Erlöse, Schlammengen hoch, wie unter I.

Investitionskosten:

- beträchtliche Höhe > 1000 TDM

Diese Darstellung trifft insbesondere auf Erfahrungen in den neuen Bundesländern zu. Die Entscheidung, welcher Weg der richtige ist, sollte immer projektbezogen getroffen werden. Sie richtet sich im wesentlichen nach:

- dem Anlagendurchsatz in [m²/h] und der Höhe der Ausschleppung in [ml/m²] sowie der sich

Tab. 1.1: Beispiel für Gestellanlage (Taktzeit 6 min, Behälter mit 3780 l z.B. 3,0 × 0,9 × 1,5 m)

Kapazität: 4 m²/Charge, 10 Ch/h / 40 m²/h / 3 Schichten (23 h), 240 d/a, 5500 h/a, Gesamtkapazität: 220 000 m²/a
 Ausschleppverluste: 100 ml/m² / 4 l/h / (150 ml/m² / 6 l/h bei Verchromung)

Elektrolyttyp	Hauptbestandteile	Konzentration g/l	Ausschleppung g/h 1)	mögliche Rückgewinnung kg/a	Spülkriterium R	Spülwassermengen		Konzentration		
						n × FS l/h 2)	m × VS + n × FS l/h 3)	FS mg/l	VS g/l	VS %
Saurer Glanz- Nickelelektrolyt	Ni ⁺⁺ Cl ⁻	60 ... 80 15 ... 25	280 80	1540 (440)	3000	2 × FS 215	1 × VS + 1 × FS 50 + 860	23,3 6,7	5,1 1,5	92,7
Saurer Glanz- Kupferelektrolyt	Cu ⁺⁺ SO ₄ ⁻⁻	52 ... 58 50 ... 55	220 210	1220 (1155)	3000	3 × FS 50	2 × VS + 1 × FS 50 + 65	18,3 17,5	4,3 4,1	99,4
Saurer Glanz- Zinkelektrolyt	Zn ⁺⁺ Cl ⁻	20 ... 45 110 ... 140	130 500	715 (2750)	1000 vor Chromat.	2 × FS 125	1 × VS + 1 × FS 50 + 290	32,5 125,0	2,4 9,0	92,7
Glanzchrom- elektrolyt nk und Hartchrom- elektrolyt	CrO ₃ CrO ₃	150 300	900 1800	4950 9900	15 000 15 000	3 × FS 150 3 × FS 150	2 × VS + 1 × FS 50 + 1090 2 × VS + 1 × FS 100 + 290	10,0 20,0	17,5 35,0	98,8 99,7
Cyanidischer Kupferelektrolyt	Cu ⁺ CN ⁻ ges.	50 ... 60 70 ... 80	220 300	1210 (1650)	2000	2 × FS 180	1 × VS + 1 × FS 50 + 580	27,5 37,5	4,0 5,4	92,7
Mittel-cyanid. Zinkelektrolyt	Zn ⁺⁺ CN ⁻ ges.	15 ... 20 28 ... 38	70 132	385 (726)	2000	2 × FS 180	1 × VS + 1 × FS 50 + 580	8,8 16,5	1,3 2,4	92,7
Cyanidischer Messingelektrolyt	Cu ⁺⁺ Zn ⁺⁺ Cn ⁻ ges.	20 ... 24 10 ... 14 16 ... 20	88 48 72	484 264 (396)	2000	2 × FS 180	2 × VS + 1 × FS 180 + 40	11,0 6,0 9,0	1,8 1,0 1,4	99,4

- 1) Mittelwerte
 2) Konventionelle Fließspülkaskade
 3) Spülsystem nach [7] mit Ionenaustauscher-Kreislananlage
- FS = Fließspülen, 1 × FS als Kreislaufspüle mit Spritzrohren/Brause
 VS = Vorspüle, möglichst mit Rückführung

Tab. 1.2: Beispiel für Trommelanlage (Taktzeit 6 min, Behälter mit 3240 l z.B. 3,0 × 1,2 × 1,0 m)

Kapazität: 12 m²/Charge, 10 Ch/h / 120 m²/h / 3 Schichten (23 h), 240 d/a, 5500 h/a, Gesamtkapazität: 660 000 m²/a = 6600 t/a
 2 × 60 kg/Charge, Doppeltrommel/1200 kg/h (23 h)
 Ausschleppverluste: 250 ml/m² (3 l/Ch, 1,5 l/Tr) / 30 l/h

Elektrolyttyp	Hauptbestandteile	Konzentration g/l	Ausschleppung g/h 1)	mögliche Rückgewinnung kg/a	Spülkriterium l/h	Spülwassermengen			Konzentration		
						n × FS l/h 2)	m × VS l/h	+ n × FS l/h 3)	FS mg/l	VS g/l	VS %
Saurer Glanz- Nickelelektrolyt	Ni ⁺⁺ Cl ⁻	60 ... 80 15 ... 25	2100 600	11 550 (3300)	3000	4 × FS 215	2 × VS 200	+ 1 × FS + 1600	23,3 6,7	10,2 2,9	98,1
Sauer Glanz- Kupferelektrolyt	Cu ⁺⁺ SO ₄ ⁻⁻	52 ... 58 50 ... 55	1650 1575	9075 (8663)	3000	4 × FS 215	3 × VS 100	+ 1 × FS + 1600	18,3 17,5	16,0 15,2	98,2
Sauer Glanz- Zinkelektrolyt	Zn ⁺⁺ Cl ⁻	20 ... 45 110 ... 140	975 3750	5363 (20 625)	1000 vor Chromat.	4 × FS 160	2 × VS 100	+ 1 × FS + 1800	32,5 125,0	9,0 34,6	93,7
Cyanidischer Kupferelektrolyt	Cu ⁺ CN ⁻ ges.	50 ... 60 70 ... 80	1650 2250	9075 (12 375)	2000	4 × FS 190	2 × VS 200	+ 1 × FS + 1070	27,5 37,5	8,0 10,8	98,1
Mittel-cyanid. Zinkelektrolyt	Zn ⁺⁺ CN ⁻ ges.	15 ... 20 28 ... 38	525 990	2890 (5445)	2000	4 × FS 190	2 × VS 200	+ 1 × FS + 1070	8,8 16,5	2,5 4,8	98,1
Cyanidischer Messingelektrolyt	Cu ⁺⁺ Zn ⁺⁺ Cr ⁻ ges.	20 ... 24 10 ... 14 16 ... 20	660 360 540	3630 1980 (2970)	2000	4 × FS 190	3 × VS 100	+ 1 × FS + 1060	11,0 6,0 9,0	6,4 3,5 5,3	98,2

1) Mittelwerte

2) Konventionelle Fließspülkaskade

3) Ionenaustauscher Kreislaufanlagen,
Spülsystem nach [7]

FS = Fließspülen, 1 × FS als Kreislaufspüle mit Spritzrohren/Brause

VS = Vorspüle, möglichst mit Rückführung

daraus zu berechnenden Menge an Schadstoffen in [g/h]

- den insgesamt vorhandenen technologischen Linien
- einer Wirtschaftlichkeitsberechnung für die Recycling-Maßnahmen, die nur anhand konkreter Beispiele möglich ist

Im Rahmen dieser Arbeit wird anhand von zwei typischen Beispielen (Tab. 1.1 und 1.2) der Weg II ausführlich dargestellt. Für die beiden anderen Wege sowie mögliche andere Recycling-Maßnahmen sind analog konkrete Vergleiche und Berechnungen notwendig. Um wirtschaftlich zu arbeiten, wurde bereits von vielen Autoren darauf hingewiesen, daß vielmehr auf kombinierte Verfahren zurückgegriffen werden sollte. Man beginnt z. B. deshalb die Abwasserbehandlung mit einem Ionenaustauschersystem, konzentriert dort auf und elektrolysiert das Regenerat. Daß dies sinnvoller ist, als verdünnte Spülwässer zu elektrolysieren, soll Tab. 1.3 zeigen, welche ein Energieäquivalent für 1 kg Schadstoff-/Wertstoff ausweist.

Die Tab. 1.1 und 1.2 zeigen jedoch auch den Einfluß der Spültechnik. Konventionelle Fließspülkaskaden werden im Vergleich zu dem System „Vorspülen plus Fließspülen über Kreislaufanlage“ dargestellt. Bei gleichem Spülkriterium werden geringere

Frischwassermengen benötigt, und die Konzentrationen sind besser für Rückgewinnungsmaßnahmen geeignet.

Die einfachste Maßnahme ist die direkte Rückführung aus der Vorspüle. Die über ein Computerprogramm berechneten Werte zeigen, daß 30 bis 100 l/h Spülwasser in den Vorspülen ausreichen (je nach Anzahl 1, 2 oder 3 Vorspülen). Die Anwendbarkeit dieser Maßnahme hängt ab von:

- der Rückführbarkeit der Spülwässer in den Elektrolyten
- der Menge des verdunsteten Wassers im Behandlungsbad

Ist der erste Punkt erfüllt, z. B. bei der Verchromung, so kann man Punkt 2, durch Verdunster oder Verdampfer absichern, wobei 50 bis 100 l/h nur einen begrenzten Anlagenaufwand erfordern. Für alle Elektrolyte, die gekühlt werden müssen, sollte man diesen Weg beschreiten. Diese allgemeinen Hinweise sind durch eine Wirtschaftlichkeitsberechnung zu belegen (siehe Tab. 4.3).

Bei vielen Verfahren ist zur Zeit Punkt 1 noch nicht gesichert. Hier bietet sich die Anwendung der Elektrolyse an, da die Kosten für eine konventionelle chemische Entgiftung höher sind als die Elektrolysekosten (siehe Tab. 4.1 und 4.2).

Tab. 1.3: Energieaufwand für elektrolytische Abscheidung/Oxidation bei 4 ... 6 V Arbeitsspannung

Metall Elektrolyttyp	Konzentration Spülwasser Eluate [g/l]	Abscheidungs- äquivalent [Ah/g]	Stromausbeute [%]	Energieäquivalent [kWh/kg]
Nickel (Ni ⁺⁺) aus saurem Elektrolyt	> 8,0	0,913	100	4,57
	1 ... 8	1,136	80	5,68
	1,0	1,55	60	7,75
	0,8	1,90	48	9,50
	0,5	2,13	43	10,78
Kupfer (Cu ²⁺) aus saurem Elektrolyt	> 1,0	0,843	100	4,22
	0,5	1,06	80	5,30
Zink (Zn ⁺⁺) aus saurem Elektrolyt	> 5,0	0,82	100	4,10
	> 1,0	1,02	80	5,10
	ca. 0,5	1,71	48	8,55
Kupfer (Cu ⁺) aus cyanid. Elektrolyt	> 2,0	0,442 ¹⁾	100	2,21
	0,5	0,64	73	3,20
	< 0,5	2,5	18	12,50
	bis 0,2	2,7 ... 2,9	16	14,30
Zink (Zn ⁺⁺) aus cyanid. Elektrolyt	> 2,0	0,82 ¹⁾	100	4,10
	ca. 0,5	2,53	34	12,65
Cyanid (CN ⁻) Oxidation zum Cyanat	> 5,0	2,0 ¹⁾	100	10,00
	4,5 ... 1,0	2,5	80	12,50
	0,5 ... 0,2	3,3	60	16,50
	< 0,2	5,0	40	25,00
	in Praxis	4,8 ... 5,6	38	26,00

¹⁾ theoretisch

Die Anwendung der Elektrolyse auch in der Abwasserbehandlung sollte für die Galvanotechnik als Teil der Elektrochemie keine besonderen Schwierigkeiten bereiten. Um die Probleme zu differenzieren, wird folgende Einteilung getroffen:

- Elektrolyse von chlorid- und organikhaltigen Konzentraten/Spülwässern
- Elektrolyse von sulfathaltigen Konzentraten/Spülwässern
- Elektrolyse von cyanidhaltigen Konzentraten/Spülwässern

2 Verfahrenstechnische Lösungswege

2.1 Saure Metallabscheidungselektrolyte

Es wird nochmals darauf hingewiesen, daß bei der Rückgewinnung von Metallen aus Spülwässern und Konzentraten durch Elektrolyse mit einfachen Kompaktelektrolysezellen die Konzentration eine wesentliche Rolle spielt. Aus *Tab. 1.3* ist erkennbar, daß der Energieaufwand für 1 kg Metall von 4,1 kWh bis 10,8 kWh ansteigt, wenn man in Bereichen < 0,5 g/l arbeitet. Dies bedeutet, reine Kosten für die Elektrolyse von 1,03 bis 2,70 DM/kg Metall (ohne Pumpen für Kreisläufe, Absaugung, Steuerung). Man kann die Stromausbeute zwar durch eine Reihe von Maßnahmen, wie Vergrößerung der Elektrodenoberfläche, Erhöhung der Elektrolytbewegung, Erhöhung der Temperatur verbessern, sie erhöhen jedoch auch den Investitionsaufwand und die Betriebskosten pro 1 kg Metall. Ein weiterer Gesichtspunkt ist, daß aus chlorid- und organikhaltigen Elektrolyten (z. B. Ni, Zn) das Metall nicht in einfachen Kompaktelektrolysezellen abgeschieden werden kann (Chlorgasentwicklung, AOX-Bildung). Beide Nachteile führten zur Entwicklung und zum Einsatz von Membranelektrolysezellen, die wiederum den Investitionsaufwand und die Betriebskosten pro kg Metall erhöhen.

Deshalb wird ein verfahrenstechnischer Weg vorgeschlagen, bei dem das Spülwasser über Ionenaustauscher aufkonzentriert und die Eluate mit nahezu 100 % Stromausbeute elektrolytisch behandelt werden (*Abb. 2.1*). Spezifische Besonderheiten dieses Lösungsweges sind:

- Durch die Vorspülen und die anschließende Kreislaufspüle können die Spülkriterien mit geringem Frischwasseraufwand erreicht werden
- Der Kationenaustauscher KA 2 und der Anionenaustauscher AA werden nur noch mit 1 bis 2 %

der Gesamtausschleppung belastet und haben lange Standzeiten (geringer spezifischer Regenerieraufwand)

- Im Kationenaustauscher KA 1 wird 98 % des Metalls zurückgehalten, und es erfolgt eine fraktionierte Regenerierung nach dem *IFP*-Prozeß [1]; das bedeutet, daß auf Elektrolytkonzentration aufkonzentriert wird (z. B. 60 bis 70 g/l Ni) und das dafür nur das gleiche Volumen Wasser zugeführt, wie Elektrolytkonzentrat in den Sammelbehälter geleitet wird (je nach Anlagengröße 100 bis 350 l/Charge); zusätzliche größere Eluat- oder Spülwassermengen fallen nicht an.
- Die Regenerierung erfolgt mit reiner Schwefelsäure, so daß ein Sulfatelektrolyt entsteht, der in einfachen Kompaktelektrolysezellen behandelt werden kann
- Das ausgearbeitete Eluat wird der Chargenbehandlung zugeleitet, die Menge ist sehr gering, wobei eine der Metallmenge stöchiometrisch äquivalente Menge Natriumsulfat abgeleitet wird (Mittelwert über die Betriebszeit 4 bis 14 l/h)
- Alle anderen ausgeschleppten Bestandteile des Elektrolyten (Chloride, Organika usw.) werden direkt der Chargenbehandlung zugeleitet, nur das reine Metall wird zurückgewonnen und kann als Anode eingesetzt oder verkauft werden

Das Verfahren ist bei Anfall einer Metallmenge über 500 g/h auch wirtschaftlich (*Tab. 4.1*). Bei reinen Sulfatelektrolyten, z. B. nach der sauren Glanzverkupferung kann auch eine direkte Elektrolyse des Wassers aus den Vorspülen erfolgen, oder es wird das Konzentrat aus einem *IFP*-Prozeß als reine Kupfersulfatlösung extern entsorgt.

2.2 Alkalische cyanidhaltige Metallabscheidungselektrolyte

Ein offensichtlicher verfahrenstechnischer Vorteil bei diesen Elektrolyten ist, daß bei der Elektrolyse an der Kathode Metall abgeschieden und gleichzeitig an der Anode Cyanid zu Cyanat oxidiert wird. Allerdings sind die Abscheidungsäquivalente unterschiedlich. Wird für die Metallabscheidung bei 100 % Stromausbeute nur 0,44 bis 0,82 Ah/g benötigt, so erfordert die Cyanidoxidation ca. 2,0 Ah/g. Bei höheren Cyanidgehalten wird deshalb eine spezielle Oxidationselektrolysezelle eingesetzt und vorher das Metall in einer einfachen Kompaktelektrolysezelle abgeschieden. Dies ist in *Abb. 2.2* dargestellt und wird für die Beispiele angewendet.

Es besteht die Möglichkeit, bei der Metall-Cyanid-Entgiftung die Metalle sowie die Cyanide bis auf die gewünschten Endwerte abzureichern. Dies setzt jedoch aus o. g. Gründen

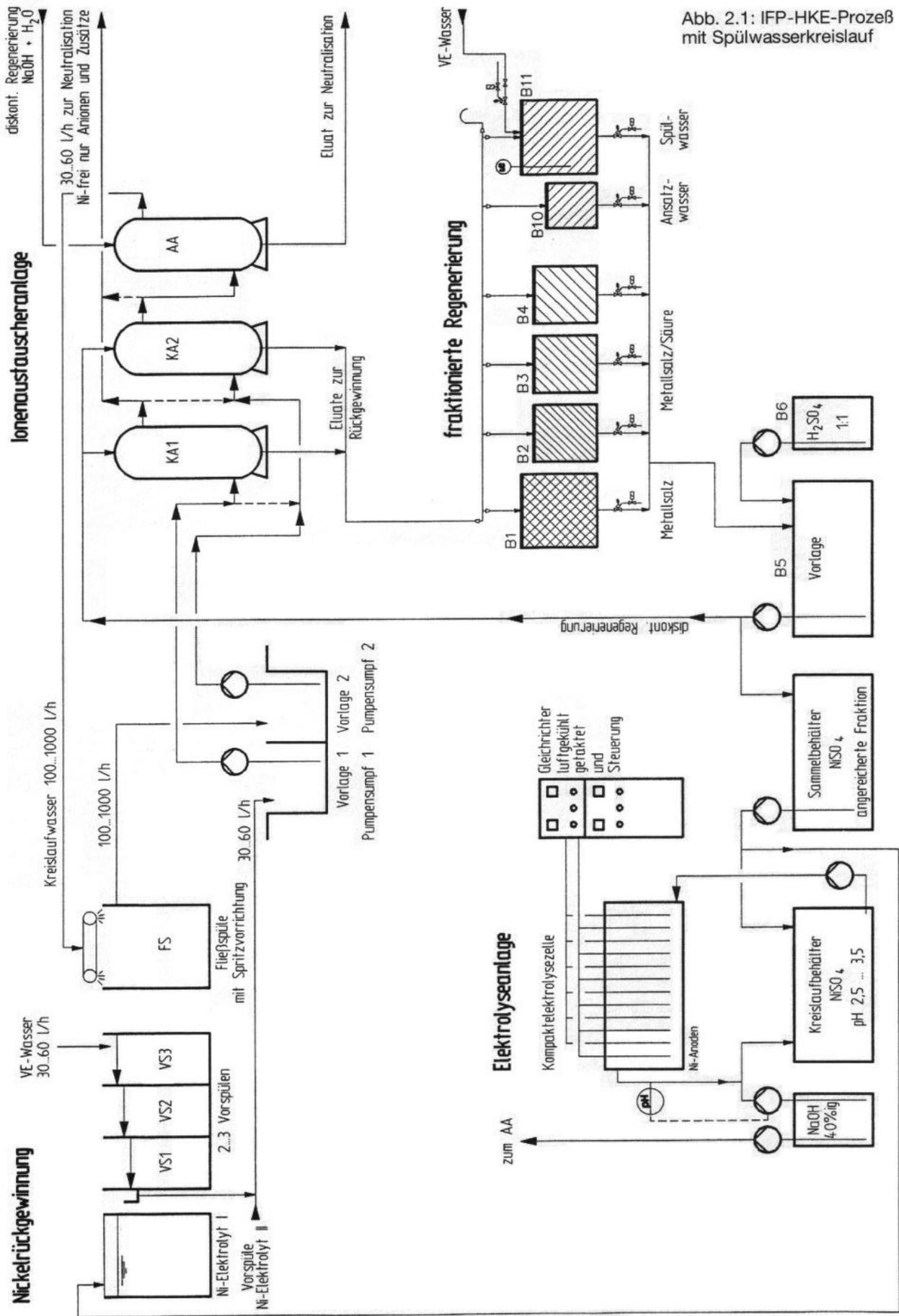
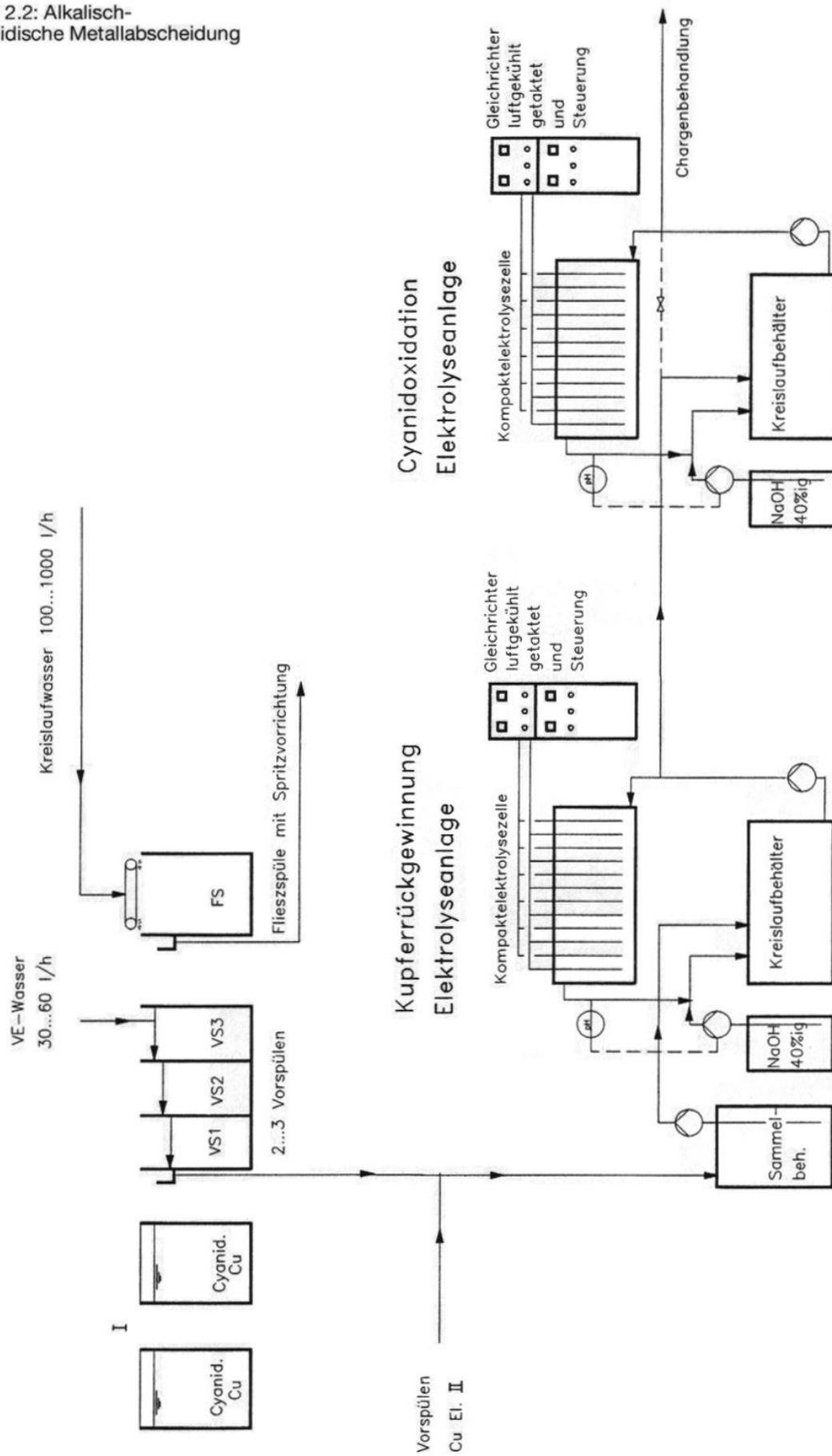


Abb. 2.1: IFP-HKE-Prozeß mit Spülwasserkreislauf

Abb. 2.2: Alkalisch-cyanidische Metallabscheidung



bei entsprechenden Metall-Cyanid-Verhältnissen lange Laufzeiten bzw. größere Elektrolysezellen voraus. Bei vielen Anwendungsfällen ist es sinnvoller, in der ersten Elektrolysezelle die Metallkonzentration auf Werte von ca. 50 bis 200 mg/l abzusenken. Mit einer zweiten Elektrolysezelle wird dann hauptsächlich der Cyanidwert reduziert. Es handelt sich zwar jeweils um ungeteilte Zellen, jedoch ist die eine Zelle für die Metallrückgewinnung und die andere für die elektrochemische Oxidation optimiert. Mit dieser Aufbauvariante gelingt es, das „Mißverhältnis“ zwischen der geforderten Anoden- und Kathodenreaktion bei der Metallcyanidentgiftung wieder in Einklang zu bringen.

Ein vorheriges Aufkonzentrieren des Spülwassers über Ionenaustauscheranlagen ist hier in der Praxis noch nicht üblich. Es werden jedoch durchaus für die Fließspüle getrennte Ionenaustauscher-Kreislaufanlagen für alle cyanidhaltigen Spülwässer vorgesehen, wenn hohe Flächendurchsätze und damit verbunden hohe Ausschleppungen auftreten. Die Spülwässer der Vorspüle werden zentral gesammelt und elektrolytisch behandelt. Ein Restcyanidgehalt < 0,2 g/l kann dann in der Chargenbehandlungsanlage, z. B. mit Caroot entgiftet werden. Der Cyanidkomplex wird in der chemischen Abwasserbehandlung seit vielen Jahren durch den Einsatz von Natriumhypochlorit gut beherrscht. Durch die neuen Forderungen des Gesetzgebers hinsichtlich eines Grenzwertes von 1 mg/l AOX ist jedoch dieser Weg nicht mehr in jedem Fall anwendbar (Organikgehalt im Abwasser).

2.3 Dekorative und technische Verchromung

Die vollständige Chromsäurerückgewinnung entsprechend Abb. 2.3 ist in anderen Veröffentlichungen [1, 8] schon beschrieben worden. Unterschiede bestehen darin, daß zur Entfernung der Fremdmetalle Fe, Cu, Zn und/oder zur Cr³⁺-Oxidation entweder Kationenaustauscher oder Membranelektrolysezellen eingesetzt werden. Während sich Kationenaustauscher seit Jahren bewährt haben, ist bei der Membrantechnologie zu beachten, daß ein zusätzlicher Anolytkreislauf benötigt wird. Bereits bei der Auswahl des Anolyten bestehen in der Praxis große Meinungsverschiedenheiten. Während z. B. der eine Anolyt Probleme durch „Vergiften“ der

Chromsäure bringt, verändert der andere die Diffusionseigenschaften der Fremdmetalle durch die Membran. Die Oxidation vom 3- zum 6wertigen Chrom stellt elektrochemisch kein Problem dar. Es gelingt sogar, dimensionsstabile Elektroden mit der entsprechenden Beschichtung für die Anwendung aufzubauen; auch wenn der Elektrolyt fluoridhaltig ist.

Eine Entfernung der Fremdmetalle ist ebenfalls möglich, wenn geteilte Elektrolysezellen verwendet werden. Dabei verwendet man die „verbrauchte“ Chromsäure als Anolyt, wobei hier durch die Anode die Oxidation erfolgt. Der Katolytraum wird z. B. mit einer Kationenaustauschermembran abgetrennt. Der Stromfluß während der Elektrolyse erfolgt dann u. a. durch die Kationen (Fremdmetalle), so daß diese aus dem Anolyt entfernt werden. Die Fremdmetalle bleiben je nach verwendeten Katolyt in Lösung bzw. scheiden sich als „schlammartige“ Masse an der Kathode ab. Die Leistungsdaten einer derartigen Membranelektrolyseanlage sind von vielen Parametern abhängig, so daß für jeden Anwendungsfall Vorversuche und eine genaue Abstimmung mit dem Betreiber notwendig sind. Die Investitions- und Betriebskosten liegen höher als beim Einsatz eines Kationenaustauschers.

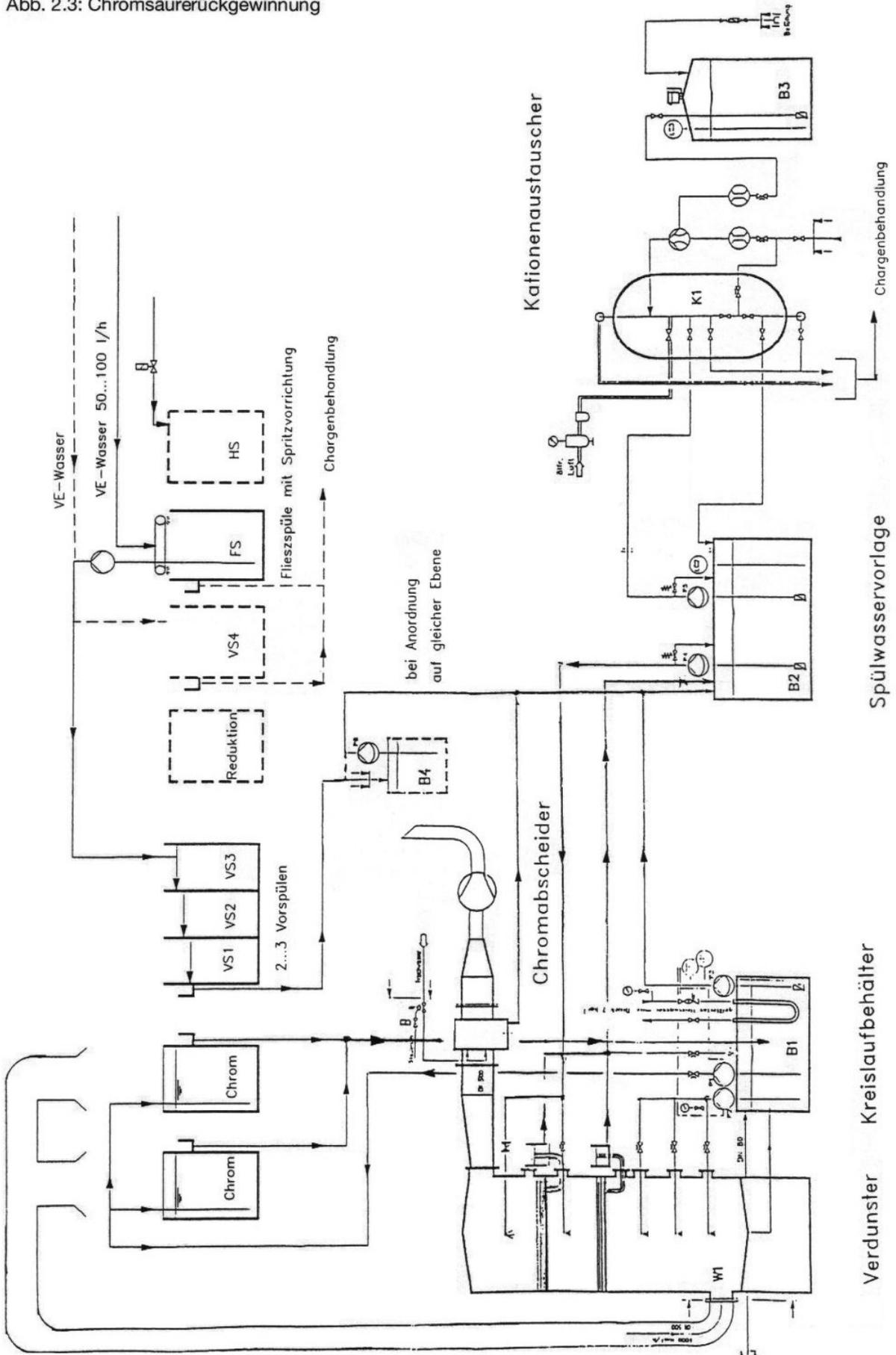
Die spezifischen Besonderheiten der Chromsäurerückgewinnung entsprechend Abb. 2.3 sind:

- Kein Anfall von Spülwasser durch vollständige Rückführung unter Einbeziehung der technologischen Absaugung
- Benützung der Stromwärme des Prozesses zur Verdunstung und damit gleichzeitige Kühlung
- Schließen des Kreislaufes im Rückgewinnungssystem durch kontinuierliche Entfernung der Verunreinigungen, Umwandlung vom 3wertigen zum 6wertigen Chrom bei Elektrolyse

3 Ausrüstungen für die beschriebene Verfahrenstechnik

Die beschriebenen verfahrenstechnischen Lösungswege sind bereits in der Praxis im Einsatz. Will man Wirtschaftlichkeitsberechnungen durchführen, muß man von einer konkreten Ausrüstung ausgehen, um die Investitions- und Betriebskosten zu kennen. Die hier zugrunde gelegten Ausrüstungen werden anhand einiger Bilder vorgestellt.

Abb. 2.3: Chromsäurerückgewinnung



3.1 Kationenaustauscher mit fraktionierter Regenerierung

Abb. 3.1 zeigt die Anordnung der Fraktionsbehälter auf einem Stahlbaugerüst. Unter dem Gerüst stehen die Vorlagebehälter B 5, die Pumpen, der Gleichrichter für die Elektrolysezelle und die Steuerungen. Auf diese Weise ist ein sehr geringer Platzbedarf erforderlich. Die zwei Kationenaustauscher mit Verrohrung sind davor angeordnet und können wechselweise betrieben werden. Die Elektrolysezellen werden analog auf einem Stahlgerüst angeordnet, unter welchem der Kreislaufbehälter und die Pumpe stehen, so daß ein freier Überlauf gewährleistet ist.

Kennzeichen dieser Metallrückgewinnungsanlage ist eine mehrstufige Regeneration, um eine dem Prozeßbad entsprechende hochkonzentrierte, gereinigte Metallsalzlösung im Eluat zu erzielen. Durch die Anreicherung im Eluat ist im Gegensatz zu einer direkten Behandlung von Spülwässern eine wirtschaftliche Rückgewinnung erst möglich. Das mit geringem Volumen anfallende Eluat kann anschließend dem Prozeßbad oder der Weiterbehandlung zugeführt werden. Es wird ausschließlich mit chloridfreien Medien regeneriert, so daß als nachfolgende Elektrolyse bewährte Plattenzellen ausreichen, ohne eine

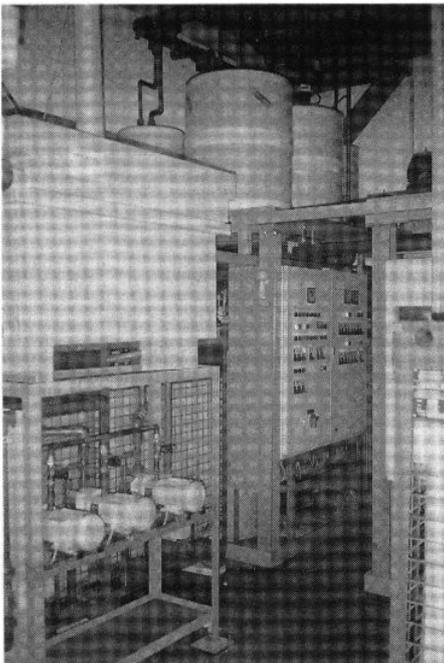


Abb. 3.1: IFP-Prozeß mit Fraktionsbehälter auf Stahlgerüst, Kompaktelektrolysezelle und Steuerung

Chlorentwicklung oder AOX-Bildung befürchten zu müssen.

Entsprechend Abb. 2.1 sind die Fraktionsbehälter B 3 und B 4 mit Regenerierlösung gefüllt, wobei B 3 die geringste freie Säurekonzentration und die höchste Metallsalzkonzentration beinhaltet. B 6 ist mit frischer Säure handelsüblicher Konzentration gefüllt. Der Fraktionsbehälter B 2 und der Vorlagebehälter B 5 sind leer. Die Behälter B 10 und B 11 enthalten VE-Wasser. Der Behälter B 1 enthält eine ca. 10%ige Metallsalzlösung zur Vorbereitung der Regeneration. Die Harzmenge eines Austauschers ist so ausgelegt, daß die gesamte Metallfracht der Tagesproduktion aufgenommen wird, ehe dieser regeneriert werden muß. In diesem Fall übernimmt der zweite Austauscher für den Zeitraum der Regeneration die Entmetallisierung. Danach wird der regenerierte Austauscher hinter dem im Betrieb befindlichen Austauscher geschaltet bzw. für die in Kombination eingesetzte kleine Kreislaufanlage genutzt. Der gesamte Ablauf wird vollautomatisch über SPS gesteuert.

3.2 Elektrolysezellen

Prinzipiell ist der Aufbau von Elektrolysezellen sehr einfach. In der Praxis ist man bestrebt, standardisierte Elektrolysezellen anzubieten, wobei das Zellendesign für möglichst viele Anwendungsfälle zugeschnitten sein sollte. Bei der Metallrückgewinnung ist dabei nicht nur die erreichbare Endkonzentration von Bedeutung. In vielen Fällen ist es durchaus sinnvoll, Elektrolysezellen als einen Baustein der Abwasserbehandlungsanlage anzusehen und Abwassergrenzwerte mit anderen Me-

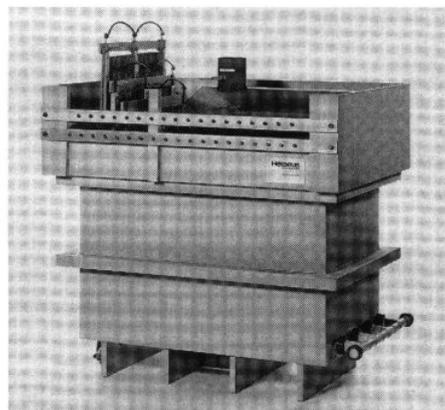


Abb. 3.2: Kompaktelektrolyse-Anlage mit beladenen Kathoden aus Cu (Sulfat-Elektrolyt)

thoden anzustreben. Es stellt dabei kein Problem dar, in der entsprechenden Vorstufe 95 bis 98 % der Metalle elektrochemisch zu entfernen. Bei Metallabscheidezellen ist es wichtig, daß das abgeschiedene Metall leicht aus der Elektrolysezelle zu entnehmen ist. Wenn beladene Kathoden aus der Zelle herausgenommen werden, sollten die Kathodenersatzkosten möglichst gering und die Kathodenstandzeiten möglichst lang sein. Ein einfaches Handling der Anlage ist anzustreben. Diese Vorteile sind in der Kompaktelektrolysezelle Typ HKE verwirklicht. *Abb. 3.2* zeigt eine Metallrückgewinnungszelle mit einem Zellstrom von 1000 A. Mit dieser Elektrolysezelle ist es möglich, bei der Metallrückgewinnung aus kupfer- und cyanidhaltigen Spülwässern ca. 350 g/h Metall abzuscheiden und ca. 250 g/h Cyanid zu oxidieren. Bei dieser Zelle werden Beladungen von ca. 350 kg Metall und somit Standzeiten von 1000 h bei maximalem Zellstrom erreicht. Die maximale Beladung der Kathode hängt im wesentlichen vom Anwendungsfall ab. So ist bei Abschei-

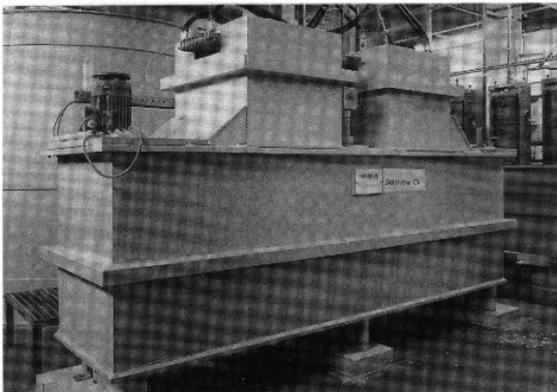


Abb. 3.3: Kompaktelektrolyse-Oxidationssystem mit zwei Zellen zu je 1000 A

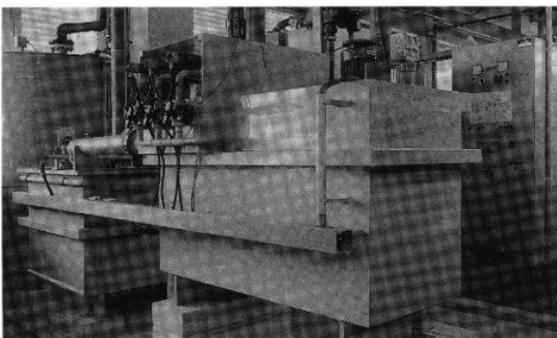


Abb. 3.4: Kompaktelektrolyse-Membransystem

dung aus kupfersulfathaltigen Lösungen die doppelte Menge möglich (700 kg).

Alle ungeteilten Elektrolysezellen oxidieren als „Nebeneffekt“ bei der Metallrückgewinnung an der Anode Cyanid. Um möglichst kleine Endkonzentrationen bzw. sogar die Grenzwerte zu erreichen und gleichzeitig hohe Massendurchsätze zu verwirklichen, werden spezielle Oxidationselektrolysezellen angeboten. Diese Zellen sind im wesentlichen für die Oxidation optimiert und für hohe Elektrolyseströme ausgelegt. *Abb. 3.3* zeigt die kleinste Einheit mit 1000 A Zellenstrom. Einzelsysteme werden bis zu 2000 A angeboten, noch größere Leistungen durch Verschalten von mehreren Zellen erreicht (*Beispiel 2 in Tab. 4.2*).

Metallrückgewinnung aus chloridischen Lösungen erfordert die Verwendung von geteilten Elektrolysezellen, damit eine Chlorproduktion an der Anode verhindert wird. Verwendet man für die geteilte Zelle Kationenaustauschermembranen und als Anolyt z. B. eine verdünnte Schwefelsäure, so wird an der Anode nur Sauerstoff produziert. Mit einer Selektivität von ca. 99,8 % bieten die Ionenaustauschermembranen die beste Möglichkeit, geteilte Zellen aufzubauen. Membranstandzeiten von mehreren Jahren werden bereits erreicht. Membranzellen sollten ebenfalls die Vorteile der o. g. Metallrückgewinnungszellen bieten. Zusätzlich sollte auch das Handling der Membran sehr einfach sein. Sinnvollerweise sollte der komplette „Anolytbereich“ aus der Zelle herausgenommen werden können. Diese Forderung erfüllt das Kompaktelektrolysezelle-Membransystem für 120 A in *Abb. 3.4* Bis 600 A Zellstrom je Einheit sind serienmäßig möglich; größere Leistungen werden durch Zusammenfügen mehrerer Einheiten erreicht.

3.3 Chromsäurerückgewinnung mit Verdunster und Kationenaustauscher

Abb. 3.5 zeigt einen Verdunsterturm mit Kreislaufbehälter und Kationenaustauscher. Durch Tauchpumpen wird sowohl der Elektrolytkreislauf als auch das Versprühen im Verdunster realisiert. Gleichzeitig ist eine automatische Temperaturregelung enthalten. Sowohl die Heizung als auch die Kühlung des Elektrolyten erfolgt über den Vorlagebehälter B 1. Im Regelfall kann mit einem Wirkungsgrad von 70 % die gesamte Stromwärmelei-

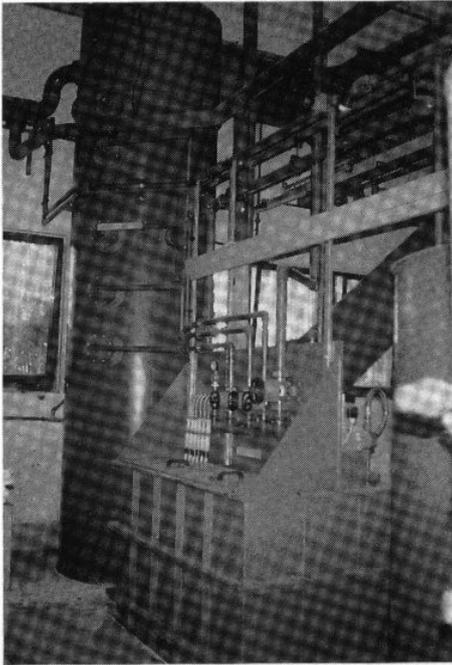


Abb. 3.5: Chromsäure-Rückgewinnungs-Anlage mit Verdunster und Kreislaufbehälter (100 l/h)

stung bei gleichzeitiger Kühlung des Stromelektrolyten gewonnen werden. Wenn es erforderlich ist, wird der Rest über PTFE/PVDF-ummantelte Heizelemente mit automatischer Temperaturregelung eingetragen.

Entsprechend Abb. 2.3 arbeitet der Chromsäure-Verdunster/Wäscher als zweistufige Anlage. In der ersten Stufe wird die Chromsäure umgewälzt und versprüht sowie aus der Chromsäure im Gegenstrom mit der Luft Wasser verdunstet. In der zweiten Stufe wird das Spülwasser versprüht und damit nachgewaschen. Dieses Wasser wird der Chromsäure zugesetzt. Das chromathaltige Spülwasser fließt im freien Gefälle (oder über die Pumpenvorlage B 4) in die Spülwasservorlage B 2. Bei der dargestellten Ausführung wird von dort aus das Spülwasser zusammen mit einem Teilstrom des Elektrolyten dem Kationenaustauscher zur Entfernung der Fremdionen zugeführt. Der Kationenaustauscher entzieht dem Spülwasser die Metalle und wird mit Schwefelsäure regeneriert. Die gereinigten Spülwässer werden in der Spülwasservorlage aufgefangen und von dort aus der zweiten Waschstufe zugeleitet. Aus der Pumpenvorlage B 1 wird im Kreislauf Chromsäure in die Prozeßbäder gefördert, um einen Wärmeausgleich zu ermöglichen. Von den Prozeßbädern fließt Chromsäure im freien Fall zurück zur Pumpenvorlage B 1. Sämtliche Teile sind

aus PVC/GFK bzw. PVDF. Die Verdunsteranlagen zur Chromsäurerückgewinnung werden in der Regel für Spülwassermengen von 50 bis 300 l/h ausgelegt. Entsprechend ist der Ventilator z. B. für 4000 bis 24000 Nm³/h dimensioniert.

4 Ermittlung von Investitions- und Betriebskosten

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wird für alle behandelten Recycling-Maßnahmen entsprechend der Verfahrensschemata und der Beispiele in Tab. 1.1 und 1.2 die Rückfluß- bzw. Amortisationsdauer berechnet. Es werden folgende einfache Beziehungen nach [4] angewendet

$$a = \frac{IS}{E - KZ}$$

$$E = BK_{Ist} - BK_{Soll}$$

$$KZ = \frac{IS}{2} \times \frac{p}{100}$$

a	[a]	Amortisationsdauer
IS	[DM/a]	Investitionssumme für die neue Anlage
E	[DM/a]	jährliche Ersparnis durch die Investition
BK _{Ist}	[DM/a]	jährliche Betriebskosten im Istzustand (z.B. konventionelle Entgiftung und Schlemmdeponie)
BK _{Soll}	[DM/a]	jährliche Betriebskosten mit der neuen Anlage (z.B. Ionenaustauscher, Elektrolyse, Verdunster)
KZ	[DM/a]	Kalkulierte Zinsen, jährlich
p	[%]	Kalkulierter Zinssatz, z.B. 8 %

Die in den Tab. 4.1, 4.2 und 4.3 verwendeten Betriebskosten entsprechen Erfahrungen aus der Praxis und Angaben aus der Fachliteratur [2, 3 4,5 6].

Sie berücksichtigen:

- Chemikalien der Abwasserbehandlung
- Schlamm Entsorgung
- Wasserbezugs- und Entsorgungskosten
- Mindereinkauf von Anoden oder Erlös aus Cu-Schrott
- Mindereinkauf von Chromsäure
- Energiekosten der Elektrolyse und Kreisläufe
- Externe Entsorgung von Eluaten
- Spülstufen nach dem Stand der Technik [7]

(Die Einzelgrößen wurden in einem Computerprogramm nach „Excel“ erfaßt, so daß die Betriebsdaten variiert werden können).

4.1 IFP-Prozeß mit Elektrolyse

Tab. 4.1 zeigt am Beispiel der Vernickelung die Höhe der Investitions- und Betriebsko-

Tab. 4.1: Vernickelung

Kostenermittlung Nickelrückgewinnung mit IFP-Prozeß	Beispiel 1				Beispiel 2			
	Mengen		Kosten		Mengen		Kosten	
	pro [h]	pro [a]	DM pro [Einheit]	TDM pro [a]	pro [h]	pro [a]	DM pro [Einheit]	TDM pro [a]
Ausgangswerte nach Tabelle 1 u. 2								
Spülwasser (2 FS + 4 FS) [l/h] + [m ³ /a]	215 l	1183 m ³	7 ... 10	11,8	425 l	2338 m ³	7 ... 10	23,4
Nickelgehalt [g/h] + [kg/a]	280 g	1540 kg	8 ... 12,5	18,5	2100 g	11 550 kg	8 ... 12	138,6
Investitionssumme: IS								
1 × IFP-HKE-Anlage Typ 250 Ni	250 g	1540 kg		196,8	2000 g	(5775 h)		269,1
2 × IFP-HKE-Anlage Typ 1000 Ni		(6160 h)				11 550 kg		+ 128,1
IFP ohne Elektrolyse				127,1				397,2
Istbetriebskosten [Einsparung] BK_{ist} Summe				43,7				261,8
Sollbetriebskosten (neue Anlage) BK_{soll} Summe				6,8				34,5
Einsparung E (BK_{ist}-BK_{soll})				36,9 TDM				227,3 TDM
Kalkulierter Jahreszins KZ (Annahme 8 %)				7,9 TDM				15,9 TDM
Amortisationsdauer (IFP + HKE-Anlage)			196,8 : 29,0 =	6,8 a		397,2 : 211,4 =		1,9 a

Tab. 4.2: Cyanidische Kupferabscheidung

Kostenermittlung Nickelrückgewinnung mit Cyanidoxidation	Beispiel 1			Beispiel 2				
	Mengen			Kosten				
	pro [h]	pro [a]	DM pro [Einheit]	TDM pro [a]	pro [h]	pro [a]	DM pro [Einheit]	TDM pro [a]
Ausgangswerte nach Tabelle 1 u. 2								
Spülwasser [l/h] + [m ³ /a]	180 l	990 m ³	7 ... 10	9,9	370 l	2035 m ³	7 ... 10	20,35
Kupfergehalt [g/l] + [kg/a]	220 g	1210 kg	3,50	4,24	1650 kg	9900 kg	3,50	31,76
Cyanidgehalt [g/h] + [kg/a]	300 g	1650 kg			12375 kg			
Investitionssumme: IS				115,0		(2 x 2000) + 1000)		490
Elektrozeanlage für Cu-Abscheide Typ HKE-Z für CN ⁻ Oxidation Typ HKE-O	600 Ah 1000 Ah				5000 Ah 6000 Ah			
Istbetriebskosten [Einsparung] BK_{ist} Summe				74,10				501,77
Sollbetriebskosten (neue Anlage) BK_{soll} Summe				17,69				103,48
Einsparung E (BK_{ist}-BK_{soll})				56,41 TDM				388,29 TDM
Kalkulierter Jahreszins KZ (Annahme 8 %)				4,60 TDM				19,60 TDM
Amortisationsdauer: a			115,0 : 51,81 =	2,22 a		490,0 : 378,69 =		1,29 a

Tab. 4.3: Verchromung

Kostenermittlung Chromsäurerückgewinnung mit Verdunster RG 2000	Beispiel 1 – Glanzchrom			Beispiel 1 – Hartchrom				
	Mengen			Kosten				
	pro [h]	pro [a]	DM pro [Einheit]	TDM pro [a]	pro [h]	pro [a]	DM pro [Einheit]	TDM pro [a]
Ausgangswerte nach Tabelle 1								
Spülwasser (3 FS) [l/h] + [m ³ /a]	150 l	825 m ³	7 ... 10	8,25	150	825 m ³	7 ... 10	8,25
Chromsäuregehalt [g/h] + [kg/a]	900 g	5000 kg	6,70	33,50	1800	9900 kg	6,70	66,33
Investitionssumme: IS				110,00		550 m ³		150,00
Verdunster mit Kationenaustauscher (ohne technolog. Absaugung, auch ohne Chromsäurerückgewinnung erforderlich)	50 l Typ 50	275 m ³	-		100 l Typ 100		-	
Istbetriebskosten [Einsparung] BK_{ist} Summe				100,55				191,50
Sollbetriebskosten (neue Anlage) BK_{soll} Summe				11,46				18,35
Einsparung E (BK_{ist}-BK_{soll})				89,09 TDM				173,15 TDM
Kalkulierter Jahreszins KZ (Annahme 8 %)				4,40 TDM				6,00 TDM
Amortisationsdauer: a			110,00 : 84,69 =	1,3 a		150,00 : 167,15 =		0,9 a

sten. Für jeden konkreten Anwendungsfall können auch eigene spezifische Werte eingesetzt werden. Die Tabelle zeigt, daß bei einer Ausschleppung von nur 250 g/h Ni die Amortisationsdauer noch nicht zufriedenstellend ist. In diesem Bereich könnte eine Membranelektrolysezelle eingesetzt werden. Bei höheren Ausschleppungen, z. B. aus mehreren technologischen Linien oder bei Beispiel 2 – Trommelanlage, werden sehr gute Werte erreicht. Diese machen auch ohne gesetzliche Auflagen im Umweltschutz zur Abwasserentlastung (Schwermetalle) und Schlammvermeidung das Verfahren sehr interessant. Es ist darauf hinzuweisen, daß die Personalkosten außer Betracht bleiben, da sie mit den Aufwendungen für die konventionelle chemische Behandlung vergleichbar sind. Dies bedeutet, daß die Recyclingausrüstungen vollautomatisch gebaut werden und keinen höheren Bedienungsaufwand als vorher die konventionelle chemische Behandlung erfordern dürfen.

4.2 Metallrückgewinnung und Cyanidoxidation mit Elektrolyse

Tab. 4.2 zeigt am Beispiel der cyanidischen Kupferabscheidung, daß bei Verschleppungen von 200 bis 300 g/h durch die Elektrolyse bereits eine gute Amortisationsdauer erzielt wird. Bei diesen Verschleppungsmengen wird auch deutlich, daß eine Anlagenkombination für den Betreiber sinnvoller ist. Während mit der ersten Elektrolyseeinheit das Spülwasser bereits nahezu metallfrei wird, ist nochmals fast die gleiche Anlagengröße für die Oxidation notwendig, um die gewünschten Endkonzentrationen für die Cyanide zu erreichen. Für den Betreiber wäre es teurer, beide Schritte in einer Elektrolyseanlage durchzuführen.

4.3 Chromsäuregewinnung

Aus Tab. 4.3 ist erkennbar, daß sowohl bei der Glanzverchromung als auch bei der Hartverchromung die erzielte Amortisationsdauer für sich spricht. Die Ausrüstungen sind bei einer Anlagengröße entsprechend der gewählten Beispiele unbedingt zu empfehlen. Alle Beispielwerte können auch durch eigene Werte ersetzt werden, um für den konkreten eigenen

Anwendungsfall die Amortisationsdauer zu errechnen. Die Investitionssumme liefert das Angebot des jeweiligen Ausrüstungsherstellers, die Spültechnik ist jedoch unbedingt anzupassen.

5 Zusammenfassung

Entsprechend unterschiedlicher Zielstellungen bei der Abwasserbehandlung und Schlamm Entsorgung wurden wirtschaftliche Lösungswege für saure und alkalisch-cyanidhaltige Metallabscheidungselektrolyte sowie für die Verchromung aufgezeigt. Die Kombination von Ionenaustauschern, Verdunsten und Elektrolysezellen verdeutlicht, daß bekannte Nachteile eines einzelnen Recycling-Verfahrens beseitigt werden können. Die Zusammenarbeit spezialisierter Hersteller ermöglicht dabei die besten Ergebnisse. Für jeden konkreten Anwendungsfall ist eine Wirtschaftlichkeitsberechnung analog der gezeigten Beispiele zu empfehlen. Die dargestellten Verfahren und Ausrüstungen erfüllen bei einer bestimmten Größenordnung der ausgeschleppten Schadstoffe/Wertstoffe die Forderung nach Wirtschaftlichkeit, indem eine Amortisationsdauer von 1-2 Jahren im Vergleich zur konventionellen chemischen Entgiftung erreicht wird. Dieses positive Ergebnis entsteht auch dadurch, daß weniger Frischwasser verbraucht wird und damit weniger Abwasser entsteht und gleichzeitig die Metallhydroxidschlammmenge deutlich sinkt.

Literatur:

- [1] Kimmerl, P.; Schade, H.: „Die Entsorgung von Galvanikbetrieben“, Galvanotechnik 83 (1992) 12, S. 4230-4239
- [2] Blatt, W.; Heinke, H.; et al.: „Elektrolyse als Verfahren zur Reinigung von Industrie-Abwässern“, Jahrestagung der GDCH-Fachgruppe „Ausgewählte Elektrochemie“, 1991, Ludwigshafen, Poslar
- [3] Mayr, M.; Blatt, W.; et al.: „Kompaktelektrolyse zur Aufarbeitung schwermetallhaltiger galvanotechnischer Abwässer“, Galvanotechnik 82 (1991) 6, S. 2068-2073
- [4] Winkler, L.: „Ausgewählte Beispiele zur Wirtschaftlichkeitsberechnung bei der Rückführung der Wertstoffe Nickel und Chrom“, DGO-Seminar, Dresden 1993
- [5] Langefeld, E.: „Abwasserbehandlung mittels Elektrolyse bis auf die geforderte Einleitwerte“, Galvanotechnik 83 (1992) 11, S. 3859-3865
- [6] Meyer, W.: „Galvanotechnik und Metallchemie heute ohne Abwasser und Schlamm“, Galvanotechnik 84 (1993) 2, S. 534-545
- [7] Hartinger, L.: „Verminderung von Abwasser und Schlamm aus der Sicht eines Herstellers von Entsorgungsanlagen“, Galvanotechnik 84 (1993) 4, S. 1292-1300
- [8] Kuban, R.: „Metalle rückgewinnen – wirtschaftlich und abwasserarm“, Metalloberfläche 47 (1993) 6, S. 269-272