

Ressourcen schonen mit Metallrückgewinnung

Schon lange ist bekannt, dass Metalle in Abwässern verlorene Wertstoffe sind, welche sich direkt auf die Produktionskosten auswirken. Die Kosten sinken jedoch durch Optimierung der galvanischen Produktionskosten, d. h. Automatisierung, Prozessbadpflege und verbesserte Ausbeute.



Fotos: AGW Antech Götting

Mittels Ionenaustauschertechnik entsteht ein Regenerat, aus dem per Elektrolyse Metall abgeschieden wird

Weitere Produktionskostenoptimierungen sind jedoch noch möglich. Das eingesetzte Beschichtungsmetall soll auf den Bauteilen sein und nicht als Abfall im Abwasser landen.

Im Speziellen spielt hierbei die Preisentwicklung der Beschichtungsmetalle eine sehr große Rolle. Dies ist aus der Preisentwicklung für Kupfer und Nickel in den vergange-

nen fünf Jahren leicht erkennbar (siehe Abb. 1 und Abb. 2).

Diese Metallrückgewinnung aus Spülwässern wird in verschiedenen Verfahren ausgeführt, wobei hierbei zwischen echtem Recycling und „Downcycling“ unterschieden werden muss. Hierbei ist eine Trennung der Abwasserströme zu gewährleisten – z.B. nickelhaltige Abwässer, kupferhaltige Abwässer.



Abb. 1: Nickelpreisentwicklung der letzten 5 Jahre



Abb. 2: Kupferpreisentwicklung der letzten 5 Jahre

Methoden des Recyclings Als Metall-Monoschlamm

Dies ist sicherlich die am weitesten verbreitete Methode des Recyclings. Bei der konventionellen hydroxidischen Fällung entsteht ein sogenannter Monoschlamm, der sich bis auf einen Trockensubstanzgehalt von bis zu 35 % entwässern lässt.

Der Metallanteil liegt bei lediglich 5–8 % bezogen auf den gepressten Schlamm. Entsprechend gering ist die Wertstoff-Rückvergütung, da auch die Aufbereitung des Schlammes mit hohen Kosten verbunden ist. Dies ist ein typisches „Downcycling“.

Als Metall

Hierbei wird das Metall mittels Ionenaustauschertechnik aufkonzentriert und gereinigt. Das entstehende Regenerat mit 40–60 g/l Metallgehalt, wird anschließend einer Elektrolyse zugeführt, in welcher das Metall abgeschieden wird. Der Payback richtet sich im Wesentlichen nach dem an der Börse notierten Metallschrott-Tagespreis.

Bei der direkten Verwendung des recycelten Metalls in der Elektrolyse, handelt es sich um ein direktes Recycling. Jedoch wird meistens der „Schrott“ an die Metallhütten zurückgegeben, was einem „Downcycling“ entspricht.

Als Elektrolyt

Bei verschiedenen Elektrolyten ist es möglich, Spülwasser mittels Verdampfer (Abb. 3) so hoch aufzukonzentrieren, dass das Konzentrat nach einer nachfolgenden Reinigung wieder zur Ergänzung des Elektrolyten verwendet werden kann. Dies wurde bereits in cyanidischen Kupferbädern erfolgreich angewandt. Hierbei spielen jedoch die entsprechenden Badzusätze wie Glanzbilder, Einebner etc., so wie deren Zersetzungsprodukte, eine limitierende Rolle, da diese mit aufkonzentriert werden.



Abb. 3: Verdampfer erzeugen ein Konzentrat, das gereinigt wieder dem Elektrolyt zugefügt werden kann

Als Metallsalzlösung

Hierbei wird das Metall mittels Ionenaustauschertechnik aufkonzentriert und gereinigt. Durch die AGW Antech Gütling-Regeneriertechnik wird das entstehende Regenerat mit ca. 60 g/l Metallgehalt so gereinigt, dass die enthaltenen Verunreinigungen auf ein Minimum reduziert werden.

Mittels Verdampfertechnik kann dieses Regenerat noch höher aufkonzentriert werden, sodass eine direkte Metallsalzurückführung in den Elektrolyten erfolgen kann.

Dieses direkte Recycling erzielt den höchsten Payback der angeführten Verfahren.

Anwendungsfall in der Galvanotechnik

Nach intensiven Vorgesprächen mit AGW Antech Gütling entschied sich ein renommiertes, mittelständisches Galvanikunternehmen für eine vollständige Nickelrecyclinganlage zur Rückführung des ausgeschleppten Nickels in den Beschichtungsprozess. Die Zielvorgabe lag hier bei einer Nickelkonzentration von 210 g/l. Ein solcher Wert kann nur durch ein Kombinationsverfahren erreicht werden, da der Aufkonzentrierung durch Ionenaustausch Grenzen gesetzt sind. Die Regeneratkonzentration liegt bei über 60 g/l Nickel. Folglich muss das Regenerat durch Verdampfertechnik bis zur Zielkonzentration um den Faktor 1 : 3,5 weiter aufkonzentriert werden. Im Rahmen von Vorversuchen wurde der Verfahrensschritt Ionenaustausch hinsichtlich folgender Ziele untersucht:

- Auswahl eines geeigneten Ionenaustauscherharzes mit einer möglichst hohen, nutzbaren Volumenkapazität.
- Optimierte, vollständige Beladung des Ionenaustauschers, bis zum Durchbruch der Arbeitssäule. Bei 100%igem Durchbruch der ersten Säule stehen weiterhin 2 bis 3 Säulen für die praktisch vollständige Entwicklung des Spülwassers zur Verfügung. Der Betrieb der Austauscher erfolgt über automatisch gesteuerte Ventile in einer Reihenschaltung. Nachdem das Nickel weitgehend entfernt ist, kann das Abwasser ohne chemisch-physikalische Abwasserbehandlung der Schlussneutralisation mit Kiesfilter und Selektivaustauscher durchgeführt werden.
- Optimierte Säure-Regeneration mit Regenerationsverschnitt. Bei diesem Regenerierverfahren kommt eine, gegenüber der Frischwasseraufbereitung, deutlich abweichende HCl-Frischsäurekonzentration zum Einsatz. Jedes anteilige Frischsäurevolumen wird innerhalb eines Regenerierzyklus mehrfach genutzt, wobei das Volumen des jeweils vorausgegangenen Regenerierschrittes aufgefangen und im Folgeschritt wieder über die Säule



Abb. 4 und 5: Verdampfer K7000 sowie Ionenaustauscher für die Aufkonzentrierung von Nickel

geleitet wird. So erfolgt eine sukzessive Anreicherung an Nickel in den Regeneriersäure-Teilmenen und letztlich im Regenerat, bis hin zur maximal erreichbaren Endkonzentration. Der letzte Regenerierschritt erfolgt jeweils mit Frischsäure, um ein vollständiges Durchregenerieren des Harzbettes zu gewährleisten.

- Konditionierung des Harzes. Zur Optimierung der nutzbaren Volumenkapazität des Harzes muss dieses konditioniert werden.
- Anfallendes Spülwasser der Regeneration: Das anfallende Spülwasser, welches bei der Regeneration anfällt, wird im Rahmen der Rückgewinnung in den Recyclingprozess zurückgeführt, um das enthaltene Nickel im Kreislauf zu behalten.

Durch diesen und andere verfahrenstechnische Schritte wird die Nickelrückgewinnungsrate optimiert. Auf Basis der Vorversuche, wie auch durch Optimierungsmaßnahmen während der Inbetriebnahme, konnte die Nickelkonzentration in diesem Praxisbeispiel auf über 60 g/l optimiert werden.

Aufkonzentrierung auf Soll-Nickelkonzentration von 210 g/l

Wie im Anforderungsprofil beschrieben, sollte eine Nickelkonzentration im Produkt von 210 g/l, erreicht werden. Hierdurch wurde der Einsatz eines Verdampfers erforderlich. Bei dieser Aufkonzentrierung im Verdampfer müssen folgende Anforderungen erfüllt werden:

- Das Regenerat beinhaltet neben Nickel auch einen hohen Chloridanteil, d. h. Korrosionspotential auf Edelstahl. Aus diesem Grunde ist eine Neutralisation des Regenerates unausweichlich. Allerdings fällt das Regenerat durch die optimierte Regeneration lediglich leicht sauer an. Zudem liegt fast keine freie Salzsäure vor.
- Verdampfertyp: Für die Aufkonzentrierung wurde ein Wärmepumpenverdampfer (Abb. 4) mit Schabersystem und Siedetemperatur von ca. 35 °C ausgewählt, was ein geringeres Korrosionspotential bedeutet als höhere Temperaturen. Das installierte Schabersystem vermeidet zudem die Kristallisation von Nickelchlorid am Kessel und verhindert somit einen Einbruch des Wärmeübergangs bei Lösungsdichten von bis zu 1,4 g/cm³.
- Verdampfermaterial: Als Verdampfermaterial wurde beständiger Edelstahl verwendet. Alternativ ist Titan denkbar, d. h. deutlich reduziertes Korrosionsrisiko.



Fazit:

Die Vorteile des Metall- bzw. Elektrolytrecyclings (i.d.R. Cu und Ni) in der Galvanotechnik liegen gegenüber der konventionellen chemisch-physikalischen Abwasserbehandlung klar auf der Hand: Jeder Liter an ausgeschlepptem, metallhaltigem Elektrolyt erzeugt für den Betreiber

Kosten durch den Verbrauch von Fällungsmitteln (Natronlauge und/oder Kalkmilch), Schlamm Entsorgung (Sondermüll), Nachschärfung des Badelektrolyts mittels Metallsalzen, Personalaufwand zur Anlagenbedienung (z.B. Leeren der Filterpresse, Probenuntersuchung) sowie analytische behördliche und Eigenkontroll-Überwachung.

Insbesondere bei Anlagenneuplanungen zeigt sich der Vorzug der frühzeitigen Zusammenarbeit zwischen Anwender, Anlagenbauer Galvanotechnik, Chemikalienlieferant und Anlagenbauer Abwasser- und Recycling. Diese Zusammenarbeit umfasst die Feinabstimmung der Spültechnik und des verschleppungsarmen Warentransports, der Badchemie und der möglichen Rückgewinnungstechniken.

www.agw.de



DER AUTOR

Michael Maier

AGW Antech Gütting GmbH, Fellbach



Themengebiete

Für welches Themengebiet interessieren Sie sich?

- Galvanotechnik allgemein
- Galvanotechnik Lehrbücher
- Konkrete Beschichtungsverfahren
- Elektronikfertigung
- Vor-, Nachbehandlung, Konversionsschichten
- Sonstiges

Weiter

Fachbuch-Finder NEU

Unser kleiner Assistent lässt Sie in wenigen Sekunden das richtige Fachbuch finden – für all Ihre Probleme...

naja, fast alle Ihre Probleme.

Bei mehr als 180 Fachbuch-Titeln eine große Hilfe!

Eugen G. Leuze Verlag KG

Karlstraße 4 | D-88348 Bad Saulgau
Tel. 07581/4801-0 | info@leuze-verlag.de
www.leuze-verlag.de

