



**Abfallarme Entmetallisierung
galvanisch vernickelter und
verchromter Waren und Gestelle**

**Im Auftrag der
ABAG - Abfallberatungsagentur
Baden - Württemberg**

Projekträger:
Dieter Wildfang GmbH
Klosterrunsstraße 11
79379 Müllheim / Baden

Begleiter:
INTECHNICA GmbH
Virchowstraße 26
90409 Nürnberg

Dr.-Ing. N. Hiller
Dipl.-Phys. R. Mirz

Mai 1997

projektbericht

Erarbeitung:

Dr.-Ing. N. Hiller, Dipl.-Phys. R. Mirz
INTECHNICA GmbH, Nürnberg

Für die kooperative Mitwirkung an diesem Projekt bedankt sich die ABAG bei allen Beteiligten des Hauses Dieter Wildfang GmbH, insbesondere bei den Herren Böhm, Scherrer, Trümper und Propawa.

Die Durchführung dieses Modellprojekts sowie die wissenschaftliche Begleitung wurde mit Mitteln der Sonderabfallabgabe des Landes Baden-Württemberg unterstützt.

Herausgeber:

ABAG-Abfallberatungsagentur
Geschäftsbereich der
SAA-Sonderabfallagentur Baden-Württemberg GmbH
Staufstr. 15
70736 Fellbach
Tel.: 0711 / 95 19 11 - 0
Fax: 0711 / 95 19 11 - 20

Projektleitung:

Dipl.-Ing. Rainer Baur

Mai 1997

Gedruckt auf: weiß mattgestrichen Offset chlorfrei gebleicht (Umschlag)

Alle Rechte der Verbreitung, auch durch Film, Funk und Fernsehen, fotomechanische Wiedergabe, Tonträger jeder Art, auszugsweisen Nachdruck oder Einspeicherung und Rückgewinnung in Datenverarbeitungsanlagen aller Art, sind vorbehalten.

1 Inhaltsverzeichnis

1 Inhaltsverzeichnis	3
2 Zusammenfassung	5
3 Grundlagen	7
3.1 Rechtliche Anforderungen	7
3.2 Wirkungsweise von Entmetallisierungsbädern	7
3.3 Verfahren zur Entmetallisierung von vernickelten und verchromten Oberflächen	7
3.4 Weiterentwicklung des Standes der Technik durch das Projekt	8
4 Beschreibung des Betriebes vor August 1993 (alte Anlage)	9
4.1 Allgemeine Daten	9
4.2 Entmetallisierungsverfahren	9
4.2.1 Zusammensetzung und Pflege der Entmetallisierungsbäder	9
4.2.2 Abwässer aus der Entmetallisierung und deren Behandlung	11
4.2.3 Abfälle aus der Entmetallisierung und deren Entsorgung	12
5 Projektverlauf - ab 1.1.1995 (neue Anlage)	13
5.1 Allgemeine Daten	13
5.2 Entmetallisierungsverfahren	13
5.2.1 Zusammensetzung und Pflege der Entmetallisierungsbäder	13
5.2.2 Abwässer aus der Entmetallisierung und deren Behandlung	16
5.3 Auslegung des Kühlkristallisators	16
5.4 Probetrieb des Kühlkristallisators	18
5.4.1 Phase 1 - Januar bis September 1995	18
5.4.2 Phase 2 - Juli/August 1996	20
5.4.3 Phase 3 - September bis Oktober 1996	21
5.5 Betriebsphase November 1996 - März 1997	21
5.6 Chemikalien und Personaleinsatz	22
5.7 Abfälle aus der Entmetallisierung und deren Entsorgung	22
5.8 Energiebilanz des Kühlkristallisators	24
6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	25
6.1 Gegenüberstellung von alter und neuer Anlage	25
6.2 Gegenüberstellung Betrieb mit und ohne Kristallisor	26
6.3 Amortisationszeit	27
6.4 Fazit	27
7 Übertragbarkeit	28

8 Anhang	29
8.1 Temperatur-Löslichkeitsdiagramm	29
8.2 Tabellenverzeichnis	30
8.3 Abbildungsverzeichnis	30
8.4 Literaturverzeichnis	30

2 Zusammenfassung

Die Firma Dieter Wildfang in Müllheim/Baden ist Hersteller von Sanitärarmaturen, insbesondere Perlatoren. Sie betreibt hierfür Anlagen zur galvanischen Vernickelung und Verchromung. Die für den Prozeß benötigten Gestelle (Warenträger) sowie fehlerhaft beschichtete Waren wurden bisher in verschiedenen Bädern und nach unterschiedlichen Rezepturen entmetallisiert.

Aus der Gestellentmetallisierung fiel dabei ein Mischschlamm aus Cr(VI) und Ni an, der aufgrund seines hohen Gefährdungspotentials in einer Untertagedeponie entsorgt werden mußte. Darüber hinaus resultierte aus der Pflege der Warenentmetallisierung und aus dem Betrieb der zugehörigen Spülstufen ein nickelhaltiger Galvanikschlamm der auf einer Sondermülldeponie abgelagert wurde.

Vor diesem Hintergrund ist das Projekt „Abfallarme Entmetallisierung galvanisch vernickelter und verchromter Waren und Gestelle“ eingerichtet worden, dessen Ziele sind:

- Verringerung des anfallenden Galvanikschlammes
- Reduzierung der Abwassermenge und Schadstofffracht
- Einsparung von Chemikalien zur Abwasseraufbereitung und zum Nachschärfen der Entmetallisierungsbäder
- Verwertung anfallender Metalle oder Metallsalze aus der Entmetallisierung
- Aufbau eines geschlossenen Stoffkreislaufs

Zur Umsetzung dieser Ziele wurden folgende Maßnahmen realisiert:

- (1) Getrennte anodische Entchromung von Waren und Gestellen.
- (2) Einsatz von Titanhaken für die Warenaufnahmen der Gestelle wegen deren Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure.
- (3) Anodische Entnickelung sowohl von Ausschußwaren als auch von Gestellen in Schwefelsäurelösung, wobei die Gestellentmetallisierung bei einer geringeren Säurekonzentration betrieben wird.
- (4) Einsatz des Warenentnickelungsbades zum Nachschärfen der Gestellentnickelung, so daß unter normalen Betriebsbedingungen eine interne Verwertung von überschüssiger Schwefelsäure stattfindet.
- (5) Einsatz eines Kühlkristallisators zur Rückgewinnung von verwertbarem reinem Nickelsulfat (NiSO_4) aus der Gestellentnickelung.

Mit diesen Maßnahmen wurde folgendes erreicht:

- Der größte Teil der nicht umgesetzten Schwefelsäure wird aus dem Kristallisator in das Entmetallisierungsbad zurückgeführt und muß nicht unter erheblichem Schlammanfall neutralisiert werden.
- Eine deutliche Reduktion des direkten Chemikalieneinsatzes für die Entmetallisierungsbäder und des indirekten Chemikalieneinsatzes für die Abwasseraufbereitung, da die Entnickelungsbäder nicht mehr über die Abwasserbehandlung aufbereitet werden müssen.

- Eine erhebliche Verringerung der insgesamt in der Galvanik anfallenden Schlammmenge von ursprünglich 75,5 t/a auf heute 22,5 t/a. An diesem Ergebnis sind allerdings neben den oben genannten Maßnahmen auch andere Einflußfaktoren beteiligt.
- Die anfallenden Galvanikschlämme müssen heute nicht mehr als Sonderabfall beseitigt, d.h. deponiert werden, sondern können einer stofflichen Verwertung zugeführt werden. Für das mit dem Kristallisator erzeugte Nickelsulfat wird ein Erlös erzielt.

Insgesamt konnte mit den im Rahmen des Projekts durchgeführten Maßnahmen also eine deutliche Verringerung der betrieblichen Umweltauswirkungen erzielt werden. Maßgeblich hierfür sind die oben genannten Maßnahmen (1) bis (4).

Eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung führte zu dem Ergebnis, daß die direkte Verwertung der nickelhaltigen Entmetallisierungslösung unter den vorliegenden Randbedingungen insgesamt günstiger ist, als die Anschaffung und der Betrieb eines Kühlkristallisators zur Erzeugung von höherwertigem Nickelsulfat.

3 Grundlagen

3.1 Rechtliche Anforderungen

In Anhang 40 zur „Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer“ heißt es:

„Die Schadstofffracht ist so gering zu halten, wie dies durch folgende Maßnahmen möglich ist:

- Behandlung von Prozeßbädern mittels geeigneter Verfahren ... um eine möglichst lange Standzeit der Prozeßbäder zu erreichen,
- ...
- Rückgewinnen ... von dafür geeigneten Badinhaltsstoffen...“

Auch unter allgemeinen ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten und im Hinblick auf das neue Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz ist eine Rückgewinnung und Verwertung der Inhaltsstoffe von Prozeßbädern anzustreben.

3.2 Wirkungsweise von Entmetallisierungsbädern

Bei der galvanotechnischen Beschichtung von Waren fällt immer ein geringer fehlerhafter Anteil an, der neu beschichtet werden muß. Zuvor muß jedoch die fehlerhafte Beschichtung mit Hilfe geeigneter Entmetallisierungslösungen entfernt werden. Entmetallisierungsbäder sind außerdem erforderlich, um metallische Abscheidungen auf den Kontakten der Gestelle (Warenträger) unmittelbar nach jedem Durchlauf durch die Galvanisieranlage zu entfernen.

Die Wirkungsweise von Entmetallisierungsbädern läßt sich grob in zwei Gruppen unterteilen:

- Chemisch arbeitende Entmetallisierungsbäder. Sie enthalten Oxidationsmitteln (meist Nitroaromate), Komplexbildner (Amine, EDTA) und organische Inhibitoren.
- Elektrolytisch (anodisch) arbeitende Entmetallisierungsbäder, auf saurer oder basischer Grundlage.

Die elektrolytische Entmetallisierung stellt prinzipiell den umgekehrten Vorgang zur galvanischen Oberflächenbehandlung dar. Sie hat den Vorteil, daß bei geschickter Prozeßsteuerung auf Zusatzstoffe wie Inhibitoren und Netzmittel verzichtet werden kann.

3.3 Verfahren zur Entmetallisierung von vernickelten und verchromten Oberflächen

Vernickelte und verchromte Messingwaren werden meist elektrolytisch in alkalischen Bädern (z.B. Natronlauge) entchromt und anschließend in halbkonzentrierter Schwefelsäurelösung entnickelt.

Die Entchromung und Entnickelung der Gestellkontakte (Haken) erfolgt dagegen meist gemeinsam in einer Lösung aus Nitroaromaten, Essigsäure und Amminitrat, die stark komplexierend wirkt. Die Schwermetalle fallen in dieser Lösung als Oxyhydrate aus und bilden einen Bodensatz, der regelmäßig entfernt und als Sonderabfall entsorgt werden muß. Bei Verwendung von Schwefelsäurelösung zur Entnickelung der Gestellkontakte (analog zur Warenentnickelung) würden die üblicherweise eingesetzten Edelstahlkontakte angegriffen und zerstört.

3.4 Weiterentwicklung des Standes der Technik durch das Projekt

Im vorliegenden Projekt wurden folgende Maßnahmen eingeführt und untersucht:

- (1) Getrennte anodische Entchromung von Waren und Gestellen.
- (2) Einsatz von Titanhaken für die Warenaufnahmen der Gestelle wegen deren Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure.
- (3) Anodische Entnickelung sowohl von Ausschußwaren als auch von Gestellen in Schwefelsäurelösung, wobei die Gestellentmetallisierung bei einer geringeren Säurekonzentration betrieben wird.
- (4) Einsatz des Warenentnickelungsbades zum Nachschärfen der Gestellentnickelung, so daß unter normalen Betriebsbedingungen eine interne Verwertung von überschüssiger Schwefelsäure stattfindet.
- (5) Einsatz eines Kühlkristallisators zur Rückgewinnung von verwertbarem reinem Nickelsulfat (NiSO_4) aus der Gestellentnickelung.

Die Maßnahmen (1) bis (4) wurden bislang nur vom Armaturenhersteller Hans Grohe GmbH & Co. KG im Werk Schiltach im Produktionsmaßstab realisiert. Der Einsatz eines Kristallisators zur Ausschleusung des abgelösten Nickels in verwertbarer Form erfolgt im vorliegenden Projekt zum ersten Mal.

4 Beschreibung des Betriebes vor August 1993 (alte Anlage)

Das Projekt „Abfallarme Entmetallisierung galvanisch vernickelter und verchromter Waren und Gestelle“ wurde bei der Firma Dieter Wildfang GmbH in Müllheim/Baden verwirklicht. Sie ist Hersteller von Zubehör für Sanitärarmaturen und betreibt galvanische Anlagen zur Vernickelung und Verchromung von Messingteilen.

Da die gesamte Galvanik im August 1993 abbrannte und auch das meiste Datenmaterial der alten Anlage dabei vernichtet wurde, muß für die Angaben und Werte zur Beschreibung der Altanlage auf Auslegungsdaten, Angaben aus wasserrechtlichen Genehmigungsunterlagen und Erinnerungen von Mitarbeitern zurückgegriffen werden.

4.1 Allgemeine Daten

In Tabelle 4.1 sind die Prozeßbäder der Galvanik vor dem Brand aufgeführt.

Verfahren	Entfettung Dekapierung Glanznickel (2 Gestellautomaten, 1 Trommelautomat) Chrom (in Gestellautomaten eingegliedert) Gestellentmetallisierung (in Gestellautomaten eingegliedert) Warenentmetallisierung (Handbad)
-----------	--

Tabelle 4.1: Prozeßbäder alte Galvanik

In der alten Galvanik wurden im Zweischichtbetrieb 85.000 m² Oberfläche pro Jahr vernickelt (12 µm) und verchromt (0,3 µm).

4.2 Entmetallisierungsverfahren

Der schematische Aufbau der alten Entmetallisierung ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

4.2.1 Zusammensetzung und Pflege der Entmetallisierungsbäder

In der Gestellentmetallisierung wurden elektrolytisch sowohl Chrom als auch Nickel entfernt. Als Elektrolytzusätze dienten die Produkte DICO E1 und SEMOX 10 mit komplexbildenden Inhaltsstoffen und Salpetersäure als pH-Puffer (pH = 5,5 - 6,0).

Die Entchromung und Entnickelung fehlerhafter Teile erfolgte in 70%iger Schwefelsäure mit etwa 5%igem Glycerinzusatz zum Schutz des Warengrundmaterials.

Für die Entmetallisierungsbäder wurden folgende Ansätze gemacht:

Gestellentmetallisierung:

Badvolumen: 1 x 0,8 m³, 1 x 1,5 m³

Ansatz: DICO E1 200 ml /l, SEMOX 10 300ml/l, HNO₃ zur pH-Einstellung

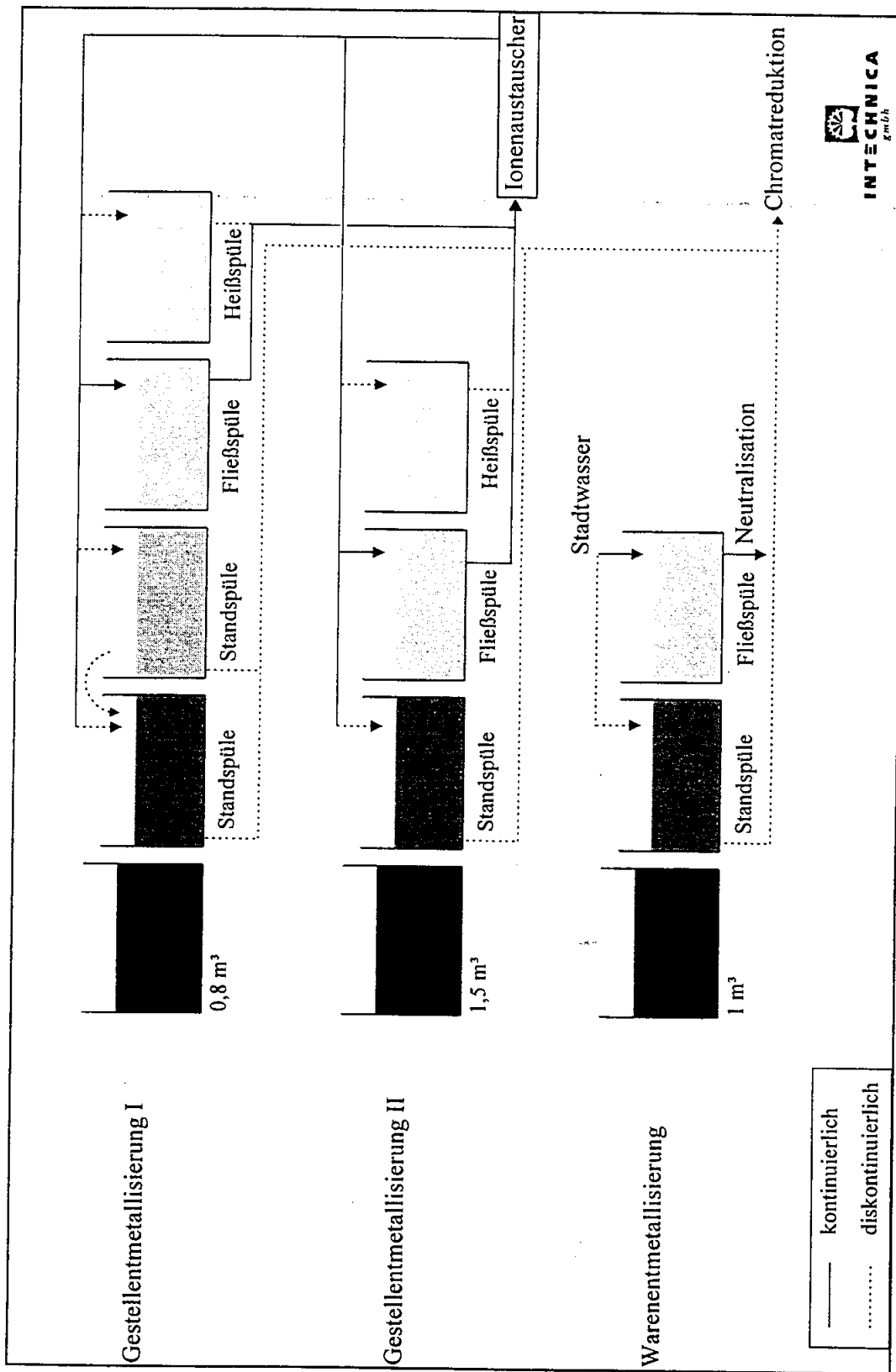


Abbildung 4.1: Schema alte Entmetallisierung

WarenentmetallisierungBadvolumen: 1 m³Ansatz: 70%ige H₂SO₄, ca. 5% Glycerin, etwa 6 mal pro Jahr

Die in der Gestellentmetallisierung anfallenden, schwer löslichen Chrom-/Nickeloxidschlämme wurden regelmäßig, etwa einmal pro Woche, von Hand entfernt, mit Kalk neutralisiert und als Sonderabfall entsorgt.

Die in der Warenentmetallisierung anfallenden Sulfatschlämme, die Chrom-, Kupfer- und vor allem Nickelsulfat enthielten, wurden etwa alle 2 Wochen von Hand ausgetragen. Sie wurden rückgelöst und der Behandlung für chromhaltige Abwässer zugeführt. Desweiteren wurde das Warenentmetallisierungsbad ca. alle 2 Monate komplett verworfen und ebenfalls der oben genannten Behandlung unterzogen.

Menge und Kosten der eingesetzten Chemikalien und der Personaleinsatz zur Pflege der Entmetallisierungsbäder sind der Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Entmetallisierung	Menge/Jahr	Einheit	Kosten/Einheit	Kosten/Jahr
Gestelle				
Salpetersäure 50%ig	1.695 kg		0,65 DM	1.101,75 DM
DICO E1	120 l		19,25 DM	2.310,00 DM
SEMOX 10	500 l		32,94 DM	16.470,00 DM
Personaleinsatz	70 h		50,00 DM	3.500,00 DM
Ware				
Schwefelsäure 70%ig	27.000 kg		0,63 DM	17.010,00 DM
Glycerin	830 l		6,30 DM	5.229,00 DM
Personaleinsatz	50 h		50,00 DM	2.500,00 DM
Badpflegekosten Entmetallisierung				48.120,75 DM

Tabelle 4.2: Jährlicher Chemikalien- und Personaleinsatz alte Entmetallisierung

4.2.2 Abwässer aus der Entmetallisierung und deren Behandlung

Die chromhaltigen Abwässer der den Entmetallisierungsbädern nachfolgenden Standspülen wurden in der Abwasserbehandlungsanlage einer Chromatreduktion, Neutralisation und Sedimentation unterzogen.

Abwässer der Fließ- und Heißspülen wurden über die Ionenaustauscheranlage aufbereitet und dem Kreislaufwasser zugeführt. Die bei der Regenerierung der Ionenaustauscher anfallende Eluate wurden gemeinsam mit den chromhaltigen Abwässern behandelt.

An Behandlungskemikalien wurden eingesetzt:

- Salzsäure (HCl) 31%ig
(Regeneration Kationenaustauscher, Ansäuern Chromatreduktion, Neutralisation)
- Natriumhydrogensulfit (NaHSO₃) 38-40%ig
(Chromatreduktion)

- Natronlauge (NaOH) 50%ig
(Regeneration Anionenaustauscher, Neutralisation)
- Flockungshilfsmittel Sedipur
(Sedimentation)

4.2.3 Abfälle aus der Entmetallisierung und deren Entsorgung

Aus der Gestellentmetallisierung fielen beim Projektträger in der Vergangenheit jährlich durchschnittlich ca. 13,5 t chromhaltige Schlämme mit einer Restfeuchte von ca. 15% an. Sie wurden als chrom-(VI)-haltiger Galvanikschlamm (Abfallschlüsselnummer 51102) deklariert und in der Untertagedeponie (UTD) in Herfa-Neurode entsorgt.

Darüber hinaus entstanden bei der Abwasserbehandlung rund 62 t nickelhaltige Galvanikschlämme (Abfallschlüsselnummer 51107) pro Jahr mit einer Restfeuchte von ca. 60 - 70%. Welcher Anteil hiervon aus der Behandlung der Warenentmetallisierung und der Spülwässer stammt, konnte aufgrund fehlender Daten allerdings nicht mehr rekonstruiert werden. Die Schlämme wurden auf der Sonderabfalldeponie (SAD) in Billigheim abgelagert.

Die Kosten für die Entsorgung der anfallenden Schlämme sind aus Tabelle 4.3 ersichtlich.

Galvanikschlämme	Menge/Jahr	Einheit	Kosten/Einheit	Kosten/Jahr
Cr(VI)-haltig				
Deponiekosten UTD	13,5 t		2.056,00 DM	27.756,00 DM
Abfallabgabe Kat. III	13,5 t		300,00 DM	4.050,00 DM
Transportkosten		enthalten		
Ni-haltig				
Deponiekosten SAD	62,0 t		490,00 DM	30.380,00 DM
Abfallabgabe Kat. II	62,0 t		200,00 DM	12.400,00 DM
Transportkosten	62,0 Faktor		165,00 DM	10.230,00 DM
Entsorgungskosten Gesamt				84.816,00 DM

Tabelle 4.3: Jährliche Entsorgungskosten Galvanikschlämme

5 Projektverlauf - ab 1.1.1995 (neue Anlage)

Seit Januar 1995 ist ein völlig neuer Gestellautomat zum galvanischen Vernickeln und Verchromen bei Fa. Wildfang in Betrieb.

5.1 Allgemeine Daten

In Tabelle 5.1 sind die Prozeßbäder der neuen Galvanik aufgeführt.

Verfahren	Entfettung Dekapierung Hochglanznickel (1 Gestellautomat) Chrom (in Gestellreihe eingliedert) Entchromung Gestelle und Ware Entnickeln Ware Entnickeln Gestelle
-----------	---

Tabelle 5.1: Prozeßbäder neue Galvanik

Mit der neuen Anlage werden im Zweischichtbetrieb ca. 125.000 m² Oberfläche pro Jahr vernickelt (12 µm) und verchromt (0,3 µm).

5.2 Entmetallisierungsverfahren

Der schematische Verfahrensablauf der neuen Entmetallisierung ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

5.2.1 Zusammensetzung und Pflege der Entmetallisierungsbäder

Die neue Entmetallisierung besteht aus einer vorgeschalteten anodischen Entchromung, in der Gestelle und Ausschußware in Natronlauge behandelt werden. Dabei fällt Na₂Cr₂O₇ bzw. Na₂CrO₄ an.

Gestelle und Ausschußware werden anschließend jeweils separat in zwei unterschiedlichen Becken anodisch in Schwefelsäure entnickelt. Die Warenentnickelung wird bei ca. 35 - 50 °C und mit 75%iger H₂SO₄ betrieben. Für die Gestellentnickelung wird 35%ige H₂SO₄ bei ca. 30°C eingesetzt.

Folgende Ansätze der Entmetallisierungsbäder wurden bei Aufnahme des Betriebes zum 1.1.1995 eingestellt:

Entchromung:

Badvolumen:	3,2 m ³
Erster Ansatz:	50%ige NaOH
	keine weiteren Zusätze

Warenentnickelung:

Badvolumen:	3,2 m ³
Erster Ansatz:	75%ige H ₂ SO ₄
	keine weiteren Zusätze

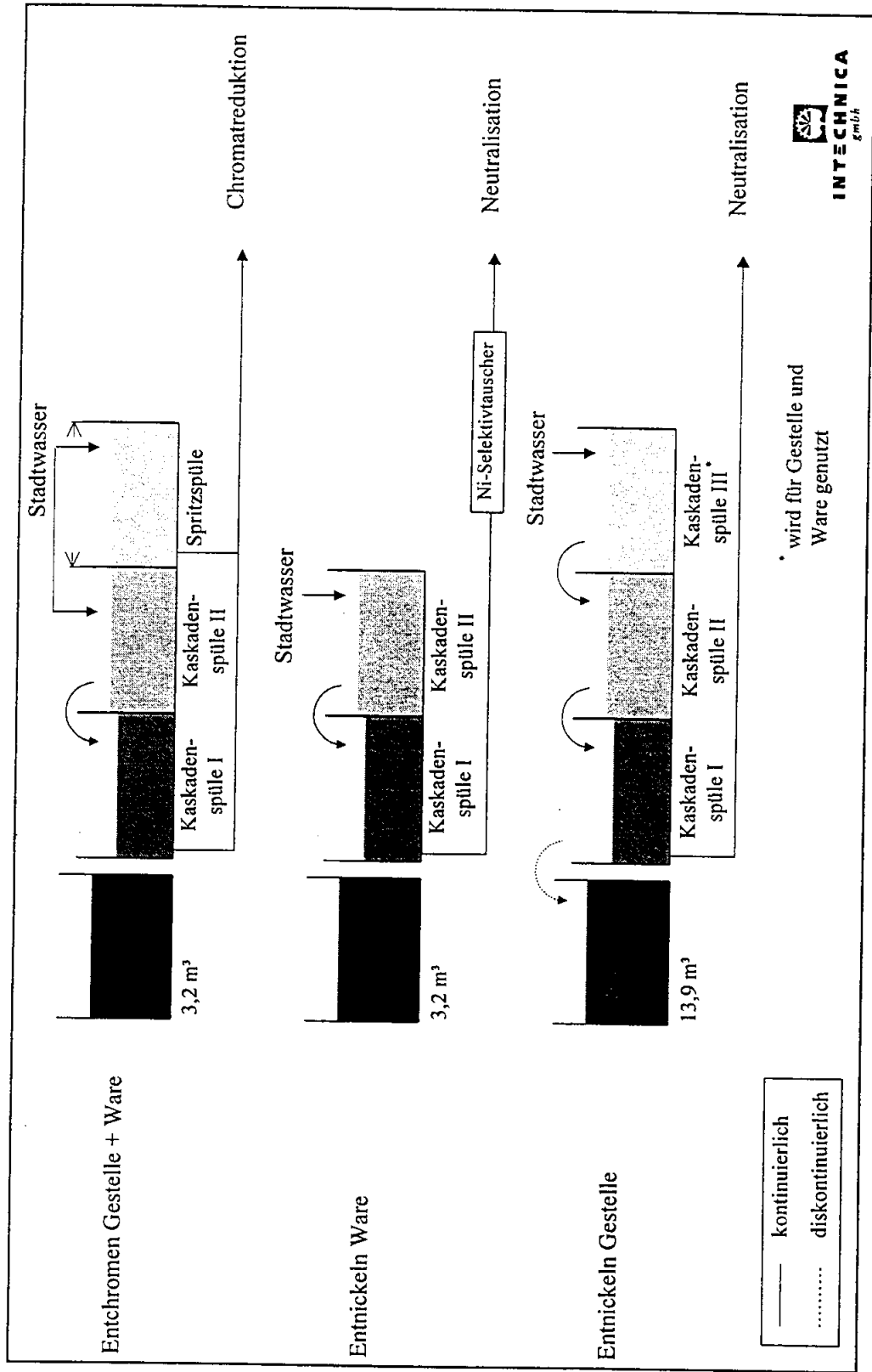


Abbildung 5.1: Schema neue Entmetallisierung

Gestellentnickelung:

Badvolumen:	13,9 m ³
Erster Ansatz:	35%ige H ₂ SO ₄
	keine weiteren Zusätze

Die Nickelkonzentration nimmt in den Entnickelungsbädern durch den Prozeß der Entmetallisierung im Laufe der Betriebszeit zu. Bevor die Sättigungsgrenze im Gestellbad erreicht ist, wird die Lösung kontinuierlich über einen Kühlkristallisator geleitet und Nickelsulfat auskristallisiert. Nicht zu Nickelsulfat umgesetzte Schwefelsäure wird wieder in das Bad zurückgeführt. Die verbrauchte Schwefelsäure wird durch Nachschärfen mit der höher konzentrierten Lösung aus der Warenentnickelung ersetzt und so auf einer Konzentration von ca. 35% gehalten. Gleichzeitig wird damit auch das im Warenbad gelöste NiSO₄ dem Kühlkristallisator zugeführt und mit auskristallisiert. Anschließend muß nur noch das Warenbad mit 96%iger Frischsäure nachgeschärft werden, um dort wieder die gewünschte Konzentration von 75% einzustellen. Durch diese Betriebsweise kann auch einer Volumenzunahme im Warenbad, infolge dessen stark hygroskopischer (wasseranziehender) Eigenschaften, entgegengewirkt werden. Abbildung 5.2 zeigt das Verfahrensprinzip der Badpflege.

Unter normalen Betriebsbedingungen kann die Kristallisation kontinuierlich geführt werden. Stellt sich ein Mißverhältnis zwischen Ausschußanteil und zu entnickelnden Gestellen ein, so kann das Warenbad auch direkt über den Kühlkristallisator aufbereitet werden.

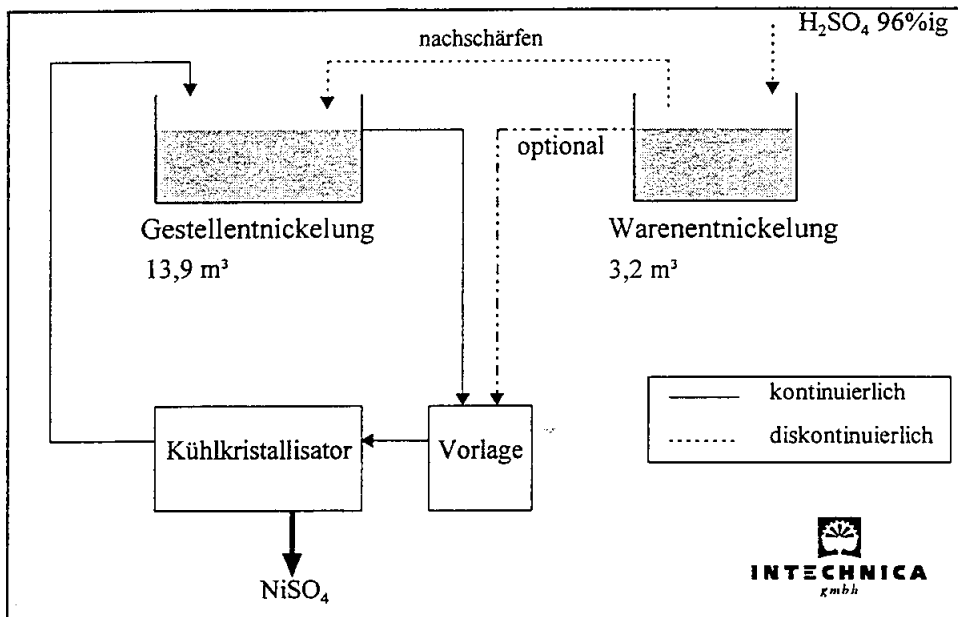


Abbildung 5.2: Verfahrensprinzip Badpflege und Nickelrückgewinnung

Zunächst war geplant, die Warenentmetallisierung völlig ohne organische Zusätze zu betreiben. Es wurde jedoch befürchtet, daß der eingesetzte Werkstoff Messing von der hochkonzentrierten H₂SO₄, besonders bei den sich entwickelnden hohen Temperaturen von bis zu 60 °C, angegriffen wird.

Entsprechende Untersuchungen lieferten aber das Ergebnis, daß Glycerin, das zur Inhibierung der Oberflächen dient, mit einem Anteil von 0,3 - 0,4% zugesetzt werden kann, ohne daß dadurch die geplante Kreislaufführung beeinträchtigt wird.

Zwar wird durch die diskontinuierliche Abgabe von H₂SO₄-Lösung aus der Warenentmetallisierung in die Gestellentmetallisierung Glycerin mittransportiert. Jedoch konnte in Versuchen nachgewiesen werden, daß dort unter den gegebenen Konzentrationsverhältnissen Glycerin zu Propionsäure und

dann zu CO_2 und H_2O abgebaut wird und nicht in den Kristallisator gelangt. Das Kristallisat ist damit glycerinfrei.

5.2.2 Abwässer aus der Entmetallisierung und deren Behandlung

Die Abwässer aus den Spülstufen nach der Entchromung werden der Chromatreduktion zugeführt. Die Spülwässer nach den Entnickelungsbädern werden direkt neutralisiert. Die eingesetzten Behandlungschemikalien sind:

- Salzsäure (HCl) 31%ig
(Regeneration Kationenaustauscher, Ansäuern Chromatreduktion, Neutralisation)
- Natriumhydrogensulfit (NaHSO_3) 38-40%ig
(Chromatreduktion)
- Natronlauge (NaOH) 50%ig
(Regeneration Anionenaustauscher, Neutralisation)
- Kalkmilch $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 18 - 20%
(Neutralisation, Fällung)
- Flockungshilfsmittel Sedipur
(Sedimentation)

5.3 Auslegung des Kühlkristallisators

In Vor- und Laborversuchen des Anlagenherstellers wurden die nötigen Parameter und Randbedingungen für die Auslegung des Kühlkristallisators bestimmt:

- Löslichkeit und Konzentrationsverlauf von NiSO_4 in Abhängigkeit von Temperatur, H_2SO_4 -Konzentration und Glycerinzusätzen (vgl. Abbildung 8.1)
- Kristallisationsraten von NiSO_4 in Abhängigkeit von Anfangskonzentration, Lösungstemperatur und Kühlmitteltemperatur im Labormaßstab (vgl. [4])
- optimale Durchflußrate der Lösung durch Kühlkristallisator für maximale Kristallisationsrate im Labormaßstab (vgl. [4])
- Wärmeübergangskoeffizienten im Kristallisator (vgl. [4])
- Ermittlung der nutzbaren Konzentrationsdifferenz bei gegebenen Badtemperaturen und Vorlauftemperaturen des Kühlmittels und technische Auslegung des Kristallisators. Hierauf wird nachfolgend näher eingegangen.

Bei den üblichen Bedingungen für die Entnickelungsbäder:

- Badtemperatur von ca. 35 - 40°C Grad Celsius
- Konzentration H_2SO_4 im Gestellbad von 200 - 400 g/l
- Konzentration H_2SO_4 im Warenbad von 1.100 - 1.200 g/l

ergeben sich folgende Löslichkeiten für Nickel (vgl. Abbildung 8.1):

- Sättigungskonzentration Ni im Gestellbad ca. 90 g/l
- Sättigungskonzentration Ni im Warenbad ca. 15 g/l

Mit der Abkühlung der Lösung im Kühlkristallisator auf etwa 0°C wird die Löslichkeit von Ni gesenkt, das Ausfrieren von NiSO_4 beginnt bei etwa:

- 15 g/l Ni bei Aufbereitung des Gestellbades
- 8 g/l Ni bei Aufbereitung des Warenbades

Damit beträgt die maximal nutzbare Konzentrationsdifferenz bei Aufbereitung des Gestellbades rund 70 g/l Ni.

Die Auslegungsdaten des Kühlkristallisators (vgl. Abbildung 5.3) sind:

- Doppelmantelkühlbehälter, 600 mm Innendurchmesser, zylindrische Höhe 800 mm, mit konischem Boden, wärmeisoliert und äußerem Schutzmantel aus Edelstahl, mit eingeschweißtem Mischrohr, Mischerbrücke, Welle und Rührer aus PVDF

Die vorgesehenen Betriebsdaten des Kristallisators sind:

- Zulauf 20 l/h mit 35 - 40°C
- Kühlmittelvorlauf -10°C
- Kristallisationsleistung ca. 0,56 kg Ni/h, das entspricht 2,5 kg $\text{NiSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ pro Stunde

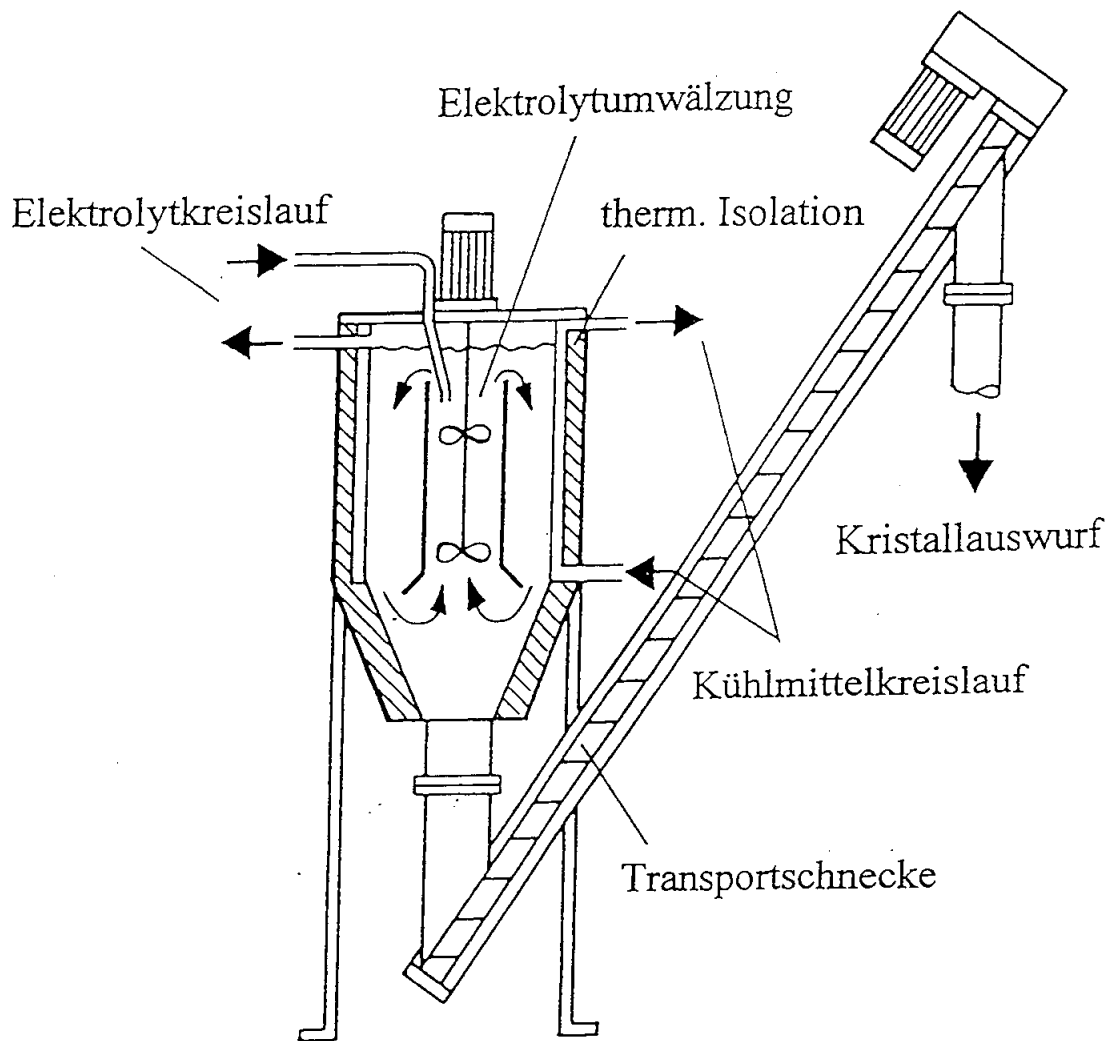


Abbildung 5.3: Aufbau des Kühlkristallisators

5.4 Probetrieb des Kühlkristallisators

Der Kühlkristallisator wurde in drei Intervallen probeweise betrieben. Der zugehörige Verlauf der Nickel-Konzentrationen in den Bädern ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

5.4.1 Phase 1 - Januar bis September 1995

Warenbad:

Bis zum September 1995 sind größere Mengen an NiSO_4 im Warenbad ausgefallen, die sich trotz der theoretischen Löslichkeit nicht mehr zurücklösten. Das Bad mußte komplett verworfen und neu ange-setzt werden, da eine saubere Entnickelung nicht mehr möglich war. Als Ursache wurde der diskontinuierliche Betrieb der Warenentnickelung – ausschließlich am Wochenende – ausgemacht. Während dieser intensiven Entmetallisierung wurde das Bad bei Temperaturen von bis zu 60°C betrieben. Nach dem Wochenende hingegen kühlte das Bad auf Raumtemperatur ab, da keine weitere Entnickelung stattfand. Dies führte zu einem verstärkten Ausfall von Nickelsulfat. Eine Analyse des Bades ergab eine Konzentration von etwa 8 g/l Ni^{2+} , und jeweils 1 g/l Cu^{2+} und Zn^{2+} . Die tatsächliche Löslichkeitsgrenze von NiSO_4 liegt bei 15 g/l . Das Vorliegen von gelöstem Zink ist ein weiterer Grund für den Ausfall, da es als Keimbildner wirkt. Die Anwesenheit von gelöstem Kupfer hingegen hat keinen Einfluß auf die Schlamm-bildung.

Gestellbad:

Im September 1995 war im Gestellbad eine Ni-Konzentration von 20 g/l erreicht, die theoretisch ausreichend ist um eine Kristallisation in Gang zu bringen (Ausfriergrenze bei 0°C etwa 15 g/l).

Daraufhin wurde der Kühlkristallisator erstmals in Betrieb genommen. Bei einer Zulauf-temperatur von 35°C , einem mittleren Zulauf von 50 l/h und einem Kühlmittelvorlauf von -2°C , stellte sich eine Rücklauf-temperatur der Lösung zwischen 6 und 8°C ein. Der Kristallisator wurde in einem Zeitraum von 6 Wochen jeweils etwa eine Woche während der Tagschicht betrieben. Es wurde keine Kristallbildung beobachtet. Der Grund hierfür lag in der zu geringen, nutzbaren Konzentrationsdifferenz von rund 5 g/l und der etwas zu hohen Temperatur, die sich in der Lösung einstellte. Die Übersättigung von 5 g/l Nickel reichte unter den gegebenen Bedingungen vermutlich nicht aus, um eine kontinuierliche Kristallisation in Gang zu bringen.

Aus dem bisherigen Verlauf der Konzentrationserhöhung im Gestellbad ($\sim 12 \text{ g/l}$ in 6 Monaten bei vorgegebenen Produktionsverlauf), ließ sich absehen, daß frühestens im Spätsommer 1996 eine wirk-same Konzentration von etwa 40 g/l Ni^{2+} erreicht sein würde.

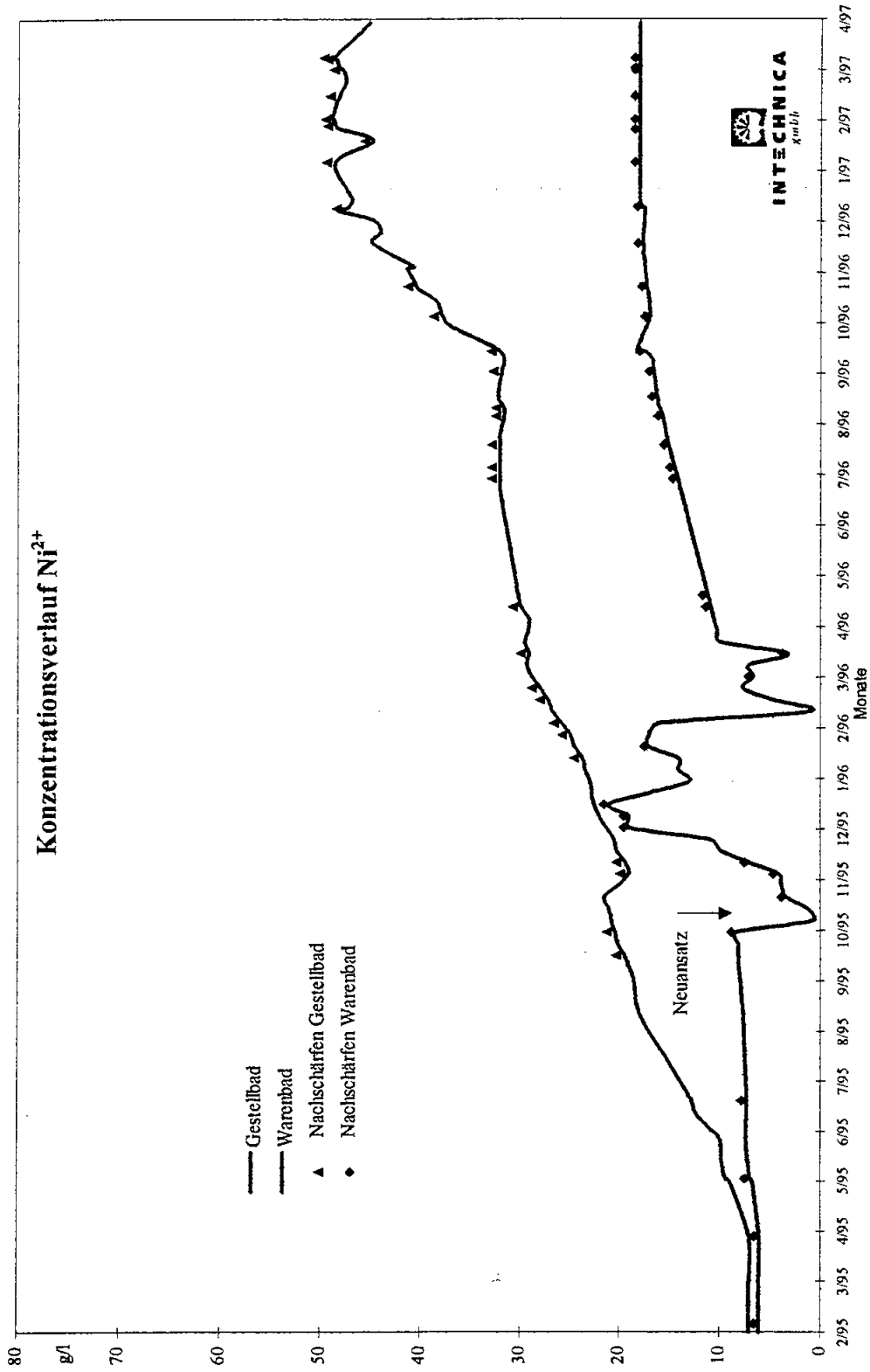


Abbildung 5.4: Konzentrationsverlauf in den Entwicklungsbädern

5.4.2 Phase 2 - Juli/August 1996

Am 30. Juli 1996 wurde der Kristallisator wieder in Betrieb genommen und der Zulauf von der Gestellmetallisierung so eingeregelt, daß der Kristallisator vollständig gefüllt war. Die Konzentration im Gestellbad betrug 32 g/l Ni^{2+} . Die Kühltemperatur des Kälteaggregates wurde auf -12 °C eingestellt. Es stellte sich eine Temperatur von -3 °C in der Lösung ein. Über Nacht wurde der Zulauf und der Rührer abgestellt. Das Kälteaggregat war weiterhin in Betrieb. Dem Kristallisat sollte eine gewisse Verweilzeit zum Absetzen und zum Anwachsen von Kristallen gegeben werden.

Am 31. Juli zu Schichtbeginn wurde der Rührer wieder angestellt und der Zulauf geöffnet. Gegen 11^{00} Uhr wurde erstmals die Transportschnecke angefahren. Mit einer geringen Zeitverzögerung wurden etwa 100 g grüner Nickelsulfatkristalle gefördert.

Da trotz geöffnetem Zulauf kein weiteres Kristallisat von der Schnecke gefördert wurde, wurde ein weiterer Versuch unternommen. Der Kristallisator wurde mit neuer Lösung von der Gestellmetallisierung einmalig befüllt. Der Ablauf war geschlossen. Das Kälteaggregat lief permanent, Rührer und Schnecke waren nicht in Betrieb.

Nach 5 Stunden war eine Lösungstemperatur von -2 °C erreicht. Die Schnecke wurde wieder in Betrieb genommen, jedoch konnte kein Kristallisat aufgefangen werden. Das Kälteaggregat wurde über Nacht wieder in Betrieb gelassen, während Zulauf und Ablauf, Schnecke und Rührer abgestellt wurden.

Da im weiteren Verlauf auch nach Wiederinbetriebnahme von Schnecke und Rührer kein bzw. nur sehr wenig Kristallisat gefördert wurde, wurde zur Überprüfung der Ringspalt der Schnecke und die dort sich sammelnde Menge an Kristallisat berechnet.

Länge der Schnecke:	4 m
Ringspalt:	ca. 3 mm
Durchmesser	20 cm
angenommener Füllgrad des Ringspaltes:	30 %
Volumen:	2,26 l
Dichte von $\text{NiSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$:	$1,95 \text{ kg/dm}^3$
Menge:	$4,4 \text{ kg NiSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$

Es ist ersichtlich, daß mit den durchgeführten Probeläufen eine Mindestmenge von $4,4 \text{ kg NiSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$ nicht erreicht wurde.

In 16 h wurden ca. 350 l Lösung in den Kristallisator transportiert, dies entspricht einer Ausbeute von etwa 9,4 kg Kristallisat. Nach einem kontinuierlichen Betrieb des Kristallisators über eine Schicht von 8 h, wäre der Ringraum mit Kristallisat gerade gefüllt und erst bei einem Betrieb, der über diese Zeit hinausgeht, können erste Kristalle ausgeworfen werden.

Aufgrund der gewonnenen Erfahrungen und der gegebenen Bedingungen, Konzentration $\geq 32 \text{ g/l}$, wurden vom Anlagenhersteller die Betriebsparameter für den weiteren Betrieb des Kühlkristallisators wie folgt festgelegt:

1. Tagbetrieb (16 h)

- Zulauf aus Gestellmetallisierung ca. 30 l/h
- Rührer in Betrieb, Schalterstellung 4, entspr. etwa $200 \text{ U}^{-1} \text{ min}$
- Schnecke in Betrieb, max. Drehzahl $15 \text{ U}^{-1} \text{ min}$
- Kälteaggregat volle Leistung, Kühlmittelvorlauf $-10 \text{ }^\circ\text{C}$
- angestrebte Lösungstemperatur im Kristallisator 0 bis $-5 \text{ }^\circ\text{C}$, einzuregeln über Durchfluß der Lösung

2. Nachtbetrieb (8h)

- kein Zulauf
- Rührer in Betrieb
- Schnecke aus
- sonst wie oben

5.4.3 Phase 3 - September bis Oktober 1996

In den ersten zwei Monaten des Betriebes wurde der Kühlkristallisator intermittierend gefahren, d.h. nachts wurde der Zulauf geschlossen und verschiedene Einstellungen für Rührer und Schnecke getestet. Hier wurden zum ersten mal nennenswerte Kristallisationsmengen, insgesamt ca. 5,5 kg, gefördert. Im September wurde das Steigrohr der Schnecke thermisch zur Umgebung isoliert um ein Rücklösen des Kristallisations durch die Erwärmung des Steigrohrs zu verhindern und den Energieverbrauch für die Kühlung zu reduzieren.

5.5 Betriebsphase November 1996 - März 1997

In diesem Zeitraum wurde der Kristallisator gemäß den oben beschriebenen Betriebsparametern betrieben. Es wurde festgestellt, daß es zu starker Kristallbildung an der Innenwand des Kristallisators und dem Rücklauf in den Pufferbehälter kommt. Im Dezember wurde daraufhin das Rührwerk höher gesetzt und die Überleitung in den Pufferbehälter steiler geführt um ein Zusetzen zu verhindern. Da es weiterhin zu Anbackungen an der Behälterinnenwand kam, wurde ein Schaber installiert.

Ungefähr ab November stellte sich ein stabiles Gleichgewicht zwischen Nickelaustrag über den Kristallisator und Nickeleintrag durch das Entnickeln ein (vgl. Abbildung 5.4). Der quasistationäre Zustand, bei einer Nickelkonzentration um etwa 45 g/l zeigt, daß das System sich eingeregelt hat, und stellt den normalen Betriebsmodus dar. Dies ist die Grundlage zur Bilanzierung von Chemikalien- und Personaleinsatz sowie anfallender Abfälle. Der Zeitraum für die Datenerhebung betrug 5 Monate, von 01. November 1996 bis 31. März 1997.

5.6 Chemikalien und Personaleinsatz

Der Chemikalien- und Personaleinsatz für die Entnickelung im Zeitraum vom 01.11.1996 bis 31.03.1997 wurde auf ein Jahr hochgerechnet und ist in Tabelle 5.2 zusammengefaßt.

Seit Inbetriebnahme der Galvanik am 01.01.95, wurde das Entchromungsbad einmal nachgeschärft (180 kg NaOH) und einmal – nach Ablauf der Standzeit – komplett verworfen (3.450 kg NaOH). Die hierfür nötige Menge an NaOH wurde auf ein Jahr bezogen.

Entmetallisierung	Menge/Jahr	Einheit	Kosten/Einheit	Kosten/Jahr
Entchromung				
NaOH 50%	1.815 kg		0,51 DM	925,65 DM
Personaleinsatz	4 h		58,00 DM	232,00 DM
Entnickelung Gestelle				
	automatisches Nachschärfen mit Warenbad			
Entnickelung Ware				
Schwefelsäure 96%ig	5.040 kg		0,71 DM	3.578,40 DM
Glycerin	38 l		6,30 DM	241,92 DM
Personaleinsatz	30 h		58,00 DM	1.740,00 DM
Badpflegekosten Entmetallisierung				6.717,97 DM

Tabelle 5.2: Jährlicher Chemikalien- und Personaleinsatz neue Entmetallisierung (hochgerechnet)

5.7 Abfälle aus der Entmetallisierung und deren Entsorgung

Entchromung

Seit Inbetriebnahme der Anlage, wurde das Entchromungsbad einmal komplett verworfen. Das Bad wurde über die Abwasserbehandlung aufbereitet. Die entstandenen Schlämme sind in der Gesamtmenge von 22,5 t/a aus der Abwasserbehandlung enthalten.

Warenentnickelung

Aus dem Warenbad direkt fallen keine Abfälle an. Die dem Warenbad zuzuordnenden Abfälle sind in der Gesamtmenge aus der Gestellentnickelung enthalten.

Gestellentnickelung

Im Betrachtungszeitraum (5 Monate) wurden über den Kristallisator 1,05 t Nickelsulfat auskristallisiert. Dies entspricht einer jährlichen Kristallisationsmenge von ca. 2,52 t.

Das von der Schnecke geförderte Kristallisat besteht aus dunkelgrünem $\text{NiSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ mit anhaftender Schwefelsäure, so daß ein Feststoffgehalt von über 85% vorliegt. Die Analyse ergab einen Nickelgehalt von 184 g pro kg Originalsubstanz. Der sehr geringe Anteil von Zink (0,90 g pro kg Trockensubstanz) und Kupfer (0,02 g pro kg Trockensubstanz) rührt vom angegriffenen Grundmaterial Messing her. Chrom konnte nicht nachgewiesen werden, was zeigt, daß die anodische Entchromung und das anschließende Spülen gründlich sind.

Für das anfallende Nickelsulfat wurde eine betriebsinterne Einsatzmöglichkeit in den Nickelbädern der Galvanik geprüft. Wegen der Verunreinigungen durch Kupfer und Zink ist dies jedoch nicht möglich, so daß eine externe Verwertung in einer Nickelhütte durchgeführt wird. Dort wird in einem naß-chemischen Verfahren hochreines Nickelsulfat hergestellt. Das angelieferte Kristallisat wird mit DM 3,50 pro Kilogramm Nickel vergütet.

Schlämme aus der Abwasserbehandlung

Seit Inbetriebnahme der neuen Galvanik und der neuen Entmetallisierung fielen im jährlichen Mittel etwa 22,5 t nickelhaltige Schlämme (Abfallschlüsselnummer 51107) aus der Abwasseraufbereitung an. Diese werden in einer Nickelhütte der Verwertung zugeführt.

Galvanikschlämme	Menge/Jahr	Einheit	Kosten/Einheit	Kosten/Jahr
NiSO₄ - Kristallinat				
Verwertung	2,52 t		-644,00 DM	-1.622,88 DM
Transportkosten	2,52 Faktor		230,00 DM	579,60 DM
Ni-haltige Schlämme				
Verwertung	22,5 t		350,00 DM	7.875,00 DM
Transportkosten	22,5 Faktor		230,00 DM	5.175,00 DM
Verwertungskosten Entmetallisierung				12.006,72 DM

Tabelle 5.3: Jährliche Entsorgungskosten neue Galvanik.

5.8 Energiebilanz des Kühlkristallisators

Die zum Betrieb des Kühlkristallisators nötigen Aggregate und ihre Nennanschlußleistungen sind:

Verbraucher	Anschlußleistung [kW]
Förderschneckenantrieb	1,50
Rührwerk, Kristallisator	1,10
Vorlagenpumpe Ware	0,37
Vorlagenpumpe Gestelle	0,37
Pumpe Pufferbehälter	0,25
Kühlaggregat gesamt	6,50
Summe	10,09

Tabelle 5.4: Elektrische Verbraucher Kühlkristallisation

Da im Normalbetrieb nur eine der Vorlagenpumpen läuft (entweder Gestell- oder Warenbad wird aufbereitet), ist von einer durchschnittlichen Anschlußleistung von 9,7 kW auszugehen.

Bei normaler Betriebsweise und einer zugrundegelegten Teillast von 70% ergibt sich folgender Energieverbrauch in 24 h:

Tagbetrieb	
$9,7 \text{ kW} \times 0,7 \times 16 \text{ h}$	108,6 kWh
Nachtbetrieb:	
$8,5 \text{ kW} \times 0,7 \times 8 \text{ h}$	47,6 kWh
Gesamt:	<u>156,2 kWh</u>

Bei einem Strompreis von 0,20 DM/kWh, bedeutet dies tägliche Stromkosten von rund 31,2 DM, oder etwa 7.810,- DM pro Jahr.

6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

6.1 Gegenüberstellung von alter und neuer Anlage

Durch den Neubau der Galvanik hat sich eine Vielzahl von Betriebsparametern und äußeren Rahmenbedingungen verändert:

- Aufbau und Verfahrenstechnik der neuen Galvanik
- Produktionskapazität
- Gestellkapazität
- Einsatz von Titanhaken
- Aufbau und Verfahrenstechnik der Abwasserbehandlung
- Entsorgungskosten
- neue Abwassergrenzwerte
- Verwertungsmöglichkeit von NiSO_4

Darüber hinaus ist der genaue Anteil der Entmetallisierung an den Behandlungs- und Entsorgungskosten im Gesamtrahmen der Abwasserbehandlung nicht ermittelbar.

Die Auswirkungen der geänderten Entmetallisierungsverfahren auf Abfallaufkommen, Chemikalienverbrauch und Abwasserbehandlungskosten lassen sich also nicht eindeutig zuordnen.

Ein Vergleich der Abfallmengen und der verschiedenen Kosten pro m^2 beschichteter Oberfläche zeigt jedoch die insgesamt erzielten Verbesserungen:

Jahreswerte	alte Anlage	neue Anlage
Abfallmenge	75,5 t	25 t
Entsorgungskosten*	84.816,00 DM	12.006,72 DM
Chemikalien- u. Personalkosten Entmetallisierung.	48.120,75 DM	6.717,97 DM
beschichtete Oberfläche	85.000 m^2	125.000 m^2

Normierte Werte	alte Anlage	neue Anlage
Abfallmenge pro beschichteter Oberfläche	0,89 kg/m^2	0,20 kg/m^2
Entsorgungskosten pro beschichteter Oberfläche*	0,99 DM/m^2	0,10 DM/m^2
Chemikalien- und Personalkosten Entmetallisierung pro beschichteter Oberfläche	0,56 DM/m^2	0,05 DM/m^2

* Entsorgungskosten sind abhängig von der aktuellen Marktsituation

6.2 Gegenüberstellung Betrieb mit und ohne Kristallisator

Die Investitionskosten der Kristallisationsanlage setzen sich zusammen aus Kristallisator, Förderschnecke, Kälteaggregat, Zu- und Rückführung, Auffangbehälter und Kaltwasservorlage.

Investitionskosten $I = 159.320 \text{ DM}$

Kosten für das insgesamt geänderte Entmetallisierungsverfahren werden nicht einbezogen. Ebenso sind nachträgliche technische Korrekturen an Zu- und Ablauf und am Kühlkristallisator nicht berücksichtigt.

Um abzuschätzen, ob der Einsatz eines Kristallisators zur kontinuierlichen Entfernung von Nickelsulfat aus dem Gestellentmetallisierungsbad wirtschaftlich sinnvoll ist, wird als Alternative die externe Verwertung der Schwefelsäure-Nickel-Lösung gegenübergestellt.

Grundlage ist folgende Verfahrensweise:

- Betrieb der Gestellentnickelung ohne Kristallisator bis zu einer Nickelkonzentration von ca. 60 g/l.
- Vollständige Entleerung des Entnickelungsbades (ca. 14 m³) in einen Sammel tank, Reinigung des leeren Behälters und Wiederbefüllung mit 7 m³ Lösung aus dem Sammel tank. Die im Sammel tank verbleibende Entnickelungslösung wird einer metallurgischen Verwertung zugeführt.
- Auffüllen des Entnickelungsbades mit frischer 35 %-igen Schwefelsäure.
- Wiederaufnahme des Entmetallisierungsbetriebs bei einer Nickelkonzentration von ca. 30 g/l.
- Der Betrieb und die Pflege der Warenentnickelung bleibt unverändert.

Der zeitliche Mittelwert der Nickelkonzentration von ca. 45 g/l Ni²⁺ im Gestellentmetallisierungsbad entspräche dabei weitgehend dem derzeitigen Betrieb mit Kristallisator, so daß von einer annähernd gleichen Nickelausschleppung in die nachfolgenden Spülen ausgegangen werden kann.

Die Berechnung basiert auf folgenden Randbedingungen:

Volumen der Gestellentnickelung:	13,9 m ³
Ausgangskonzentration im Gestellbad:	30 g/l Ni
Derzeitiger jährlicher Nickelaustrag über den Kristallisator:	2.520 kg NiSO ₄ -Kristallinat
entspricht mit 0,85 kg TS/kg NiSO ₄ und 0,2 kg Ni/kg TS :	428,4 kg Ni metallisch

Die jährliche Zunahme der Nickelkonzentration in der Gestellentmetallisierung durch einen Nickeleintrag von 428,4 kg Ni in ein Volumen von 13,9 m³ beträgt damit 30,82 g Ni/l.

D.h. innerhalb eines Jahres wäre die Nickelkonzentration von 30 g/l auf 60,82 g/l gestiegen. Um die Ausgangskonzentration von ca. 30 g/l wieder zu erreichen, müßten insgesamt

$$428,4 \text{ kg} / 60,82 \text{ g/l} = \text{ca. } 7.000 \text{ l Nickellösung}$$

mit einer Konzentration von ca. 60 g/l ein Mal jährlich aus dem Bad entfernt werden.

Bei dem hier vorliegenden Organik-, d.h. Glycerolgehalt von < 1% kann die verworfene Nickellösung zu einem Preis von ca. 250,- DM/t metallurgisch verwertet werden.

In nachfolgender Tabelle werden die jährlichen Betriebskosten beider Varianten, mit und ohne Betrieb des Kristallisators, gegenübergestellt.

jährliche Kosten für	ohne Kristallisator	mit Kristallisator
Entsorgung	7 m ³ Nickellösung x 1,26 t/m ³ x 250 DM/t = 2.205 DM	2,52 t Kristallinat (vgl. S. 23) -1.623 DM
Transport	1 Saugwagen (geschätzt) 1.300 DM	vgl. S. 23 580 DM
Chemikalien	7 m ³ 35%ige H ₂ SO ₄ 4.420 DM	ca. 900 kg 96%ige H ₂ SO ₄ (Sulfatersatz) 639 DM
Personal	20 h x 58 DM/h = 1.160 DM	-
Energie	-	vgl. S. 24 7.810 DM
Gesamt	9.085 DM	7.406 DM

6.3 Amortisationszeit

Die jährlichen Einsparungen durch den Betrieb des Kristallisators betragen somit:

$$9.085 \text{ DM} - 7.406 \text{ DM} = 1.679 \text{ DM}$$

Die jährliche Finanzierungskosten F_K für den Kühlkristallisator betragen:

$$F_K = 0,5 \cdot I \cdot p/100 = 7.966 \text{ DM}$$

mit p = Zinssatz, z.B. 10% und I = Investitionskosten (159.320 DM)

Die Einsparungen durch den Betrieb des Kristallisators sind geringer als die laufenden Finanzierungskosten. Eine Amortisation der Investitionskosten ist somit nicht möglich.

6.4 Fazit

Durch den Einsatz von Schwefelsäure zur Gestellentnickelung und die Verschaltung der Waren- und Gestellentnickelung werden Einsparungen im Chemikalienverbrauch realisiert. Die Nickelausschleusung aus dem Entmetallisierungsprozeß ist sowohl mit Kristallisator als auch ohne, durch externe Verwertung der Entnickelungsbades, möglich. Im letztgenannten Fall muß jedoch der zusätzliche Arbeitsaufwand und die Qualität der Arbeit berücksichtigt werden. Bei der Entsorgung von kristallinem Nickelsulfat - als Abfall zur Verwertung - wird ein Erlös erzielt.

Trotz dieser Vergütung amortisiert sich im vorliegenden Fall die Investition für den Kristallisator nicht. Eine wichtige Ursache für dieses Ergebnis ist die Entwicklung der Entsorgungskosten: Bei der Konzeption der vorgestellten Maßnahme existierte einerseits noch kein wirtschaftlicher Verwertungsweg für Nickelsulfat-Entmetallisierungslösungen, andererseits war der Rückgang der Entsorgungskosten nicht abzusehen.

Ein wesentlicher Grund für die unbefriedigende Wirtschaftlichkeit des Kristallisators ist auch dessen zusätzlicher Energieverbrauch.

7 Übertragbarkeit

Material- und verfahrenstechnische Voraussetzungen für den Einsatz des beschriebenen Entmetallisierungsverfahrens für vernickelte und verchromte Waren und Gestelle sind:

- Warengrundmaterial Messing oder Kupfer wegen dessen Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure
- Warenaufnahmehaken aus Titan wegen deren Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure
- Entnickelung und Entchromung in getrennten Bädern

Bei Erfüllung dieser Randbedingungen ist die Verwendung von Schwefelsäure zur Entnickelung sowohl der Ausschußware als auch der Gestelle und die Verschaltung der entsprechenden Bäder in der beschriebenen Weise zu empfehlen.

Beim Bau einer Neuanlage lohnt es sich bereits bei der Planung diese Verfahrensweise zu prüfen. Mehrkosten fallen für die Gestelle mit Titanhaken an. Diese sind abhängig von der Gestellauslegung. Die reinen Metallpreise betragen derzeit ca. 197,- DM/kg Titan und ca. 15,- DM/kg Edelstahl. Im vorliegenden Fall belaufen sich die Mehrkosten auf ca. DM 2.130,- pro Gestell.

Der Einsatz eines Kühlkristallisators zum Austrag des sich in der Entmetallisierung anreichernden Nickelsulfats ist dagegen unter den derzeitigen Entsorgungsbedingungen in der Regel wirtschaftlich nicht empfehlenswert.

Sowohl durch den Einsatz des Kühlkristallisators als auch durch die externe Aufarbeitung der Schwefelsäure-Nickel-Lösung werden Stoffkreisläufe geschlossen.

Die Übertragbarkeit des Verfahrens „Kühlkristallisation“ auf andere Metall-Elektrolytsysteme ist nicht ohne zusätzliche Untersuchungen in Theorie und Praxis möglich. So gilt es beispielsweise die nutzbare Konzentrationsdifferenz und das Kristallisationsverhalten, sowie die Möglichkeit einer Verwertung des entstehenden Metallsalzes zu prüfen. Erst wenn alle benötigten Kenntnisse vorliegen, kann über die Übertragbarkeit des Verfahrens von Nickelsulfat auf andere Metallsalze entschieden werden.

8 Anhang

8.1 Temperatur-Löslichkeitsdiagramm

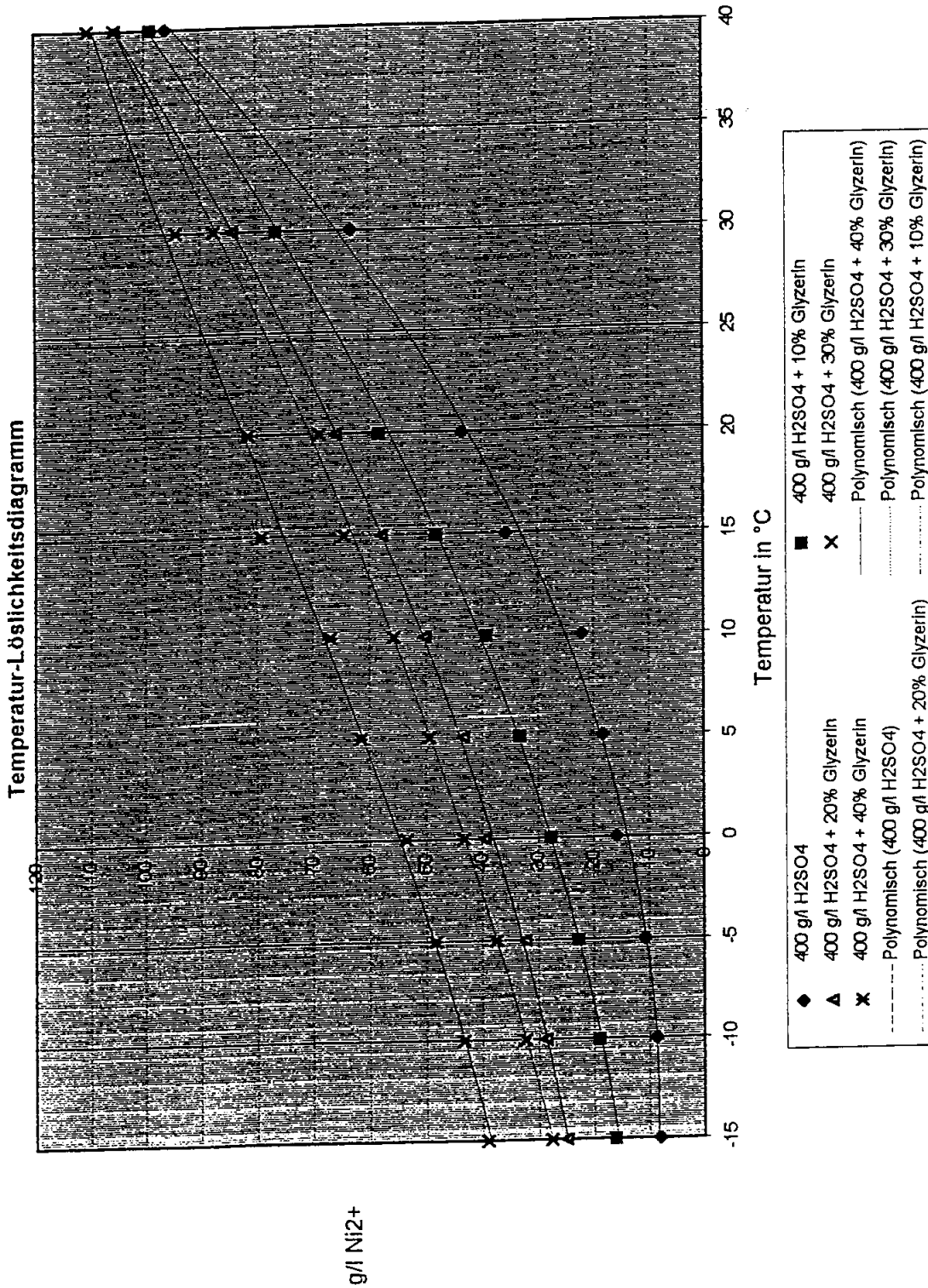


Abbildung 8.1: Temperatur-Löslichkeitsdiagramm Nickel/Schwefelsäure
(Quelle: LPW Anlagenbau Neuss)

8.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Prozeßbäder alte Galvanik	9
Tabelle 4.2: Jährlicher Chemikalien- und Personaleinsatz alte Entmetallisierung	11
Tabelle 4.3: Jährliche Entsorgungskosten Galvanikschlämme	12
Tabelle 5.1: Prozeßbäder neue Galvanik	13
Tabelle 5.2: Jährlicher Chemikalien- und Personaleinsatz neue Entmetallisierung (hochgerechnet)	22
Tabelle 5.3: Jährliche Entsorgungskosten neue Galvanik	23
Tabelle 5.4: Elektrische Verbraucher Kühlkristallisation	24

8.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4.1: Schema alte Entmetallisierung	10
Abbildung 5.1: Schema neue Entmetallisierung	14
Abbildung 5.2: Verfahrensprinzip Badpflege und Nickelrückgewinnung	15
Abbildung 5.3: Aufbau des Kühlkristallisators	17
Abbildung 5.4: Konzentrationsverlauf in den Entnickelungsbädern	19
Abbildung 8.1: Temperatur-Löslichkeitsdiagramm Nickel/Schwefelsäure	29

8.4 Literaturverzeichnis

- [1] Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser und Recyclingtechnik für die Metallverarbeitende Industrie Carl Hanser Verlag, München Wien 1991
- [2] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer –Abwasserverordnung– , vom 21. März 1997
- [3] Hinweise und Erläuterungen zum Anhang 40 -Metallbearbeitung, Metallverarbeitung- der Allgemeinen Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer, Hrsg.: Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bundesanzeiger Köln 1992
- [4] Diplomarbeit, angefertigt bei Fa. LPW, Neuss, betreut von Prof. Möbius