

# Wasserrecycling und Werstoffrückgewinnung in der Metallverarbeitung mittels Ionenaustauschern



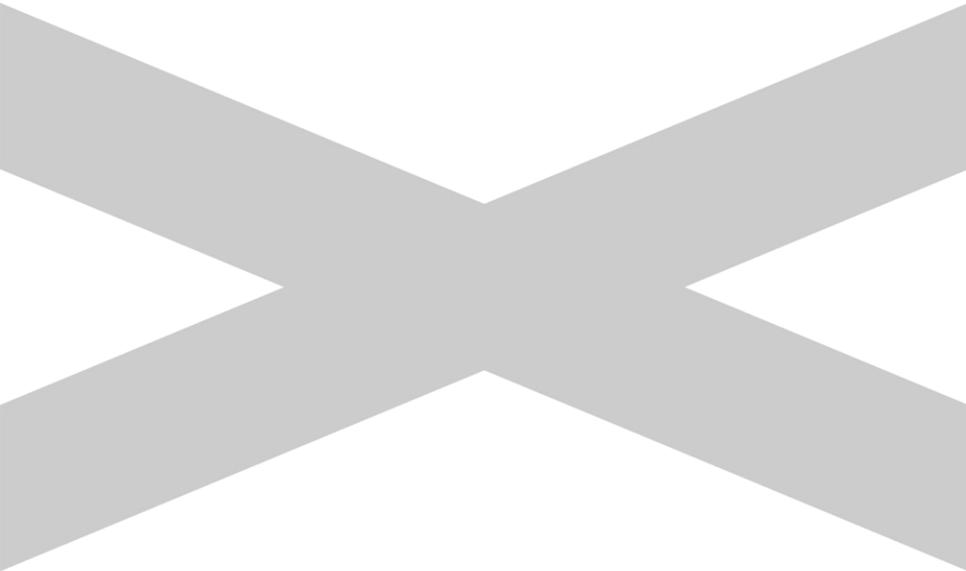
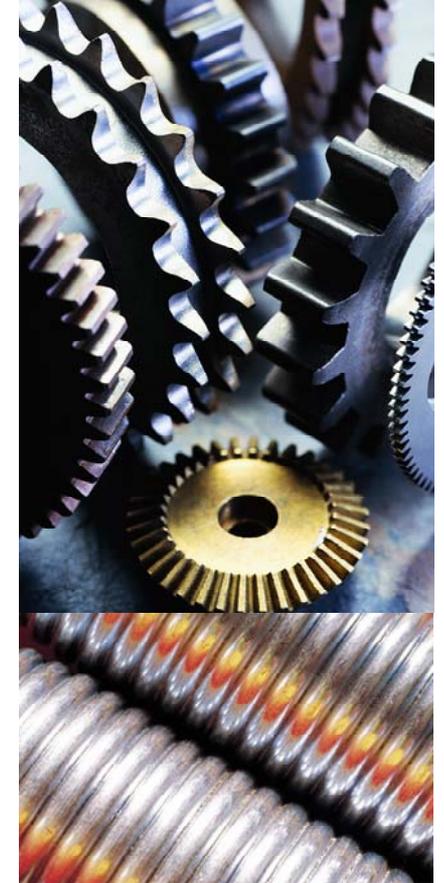
Osnabrücker Umweltgespräch,  
24. Juni 2010

**Dr. Stefan Neumann**

Manager Technical Marketing Ion Exchange Applications

**LANXESS**

# Relevante Branchen und Arbeitsschritte in der metallverarbeitenden Industrie



# Metal Finishing: Welche Branchen ?



**Auftrags-Galvanik**  
unterschiedliche Einzelteile



**Fahrzeugbau**  
Vehikel zu Land, Wasser, Luft, Weltraum



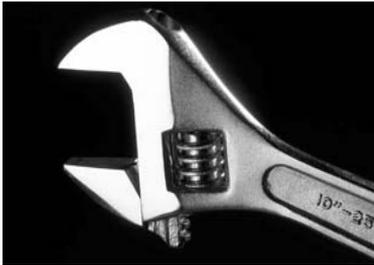
**Konstruktions-  
elemente**  
Profile, Bleche, Winkel...



**Halbzeuge:**  
Rohre, Kabel, Schrauben, Nägel, Nieten, ...



**Armaturen,**  
Hähne, Ventile, Griffe, ..



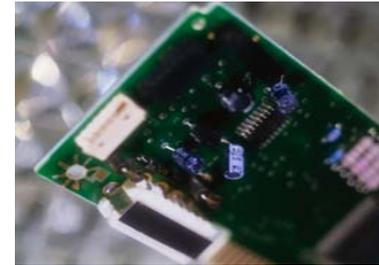
**Maschinen,**  
Werkzeuge, Haushaltsgeräte, ...



**Feinmechanik,**  
Uhren, Meßgeräte, Musikinstrumente, Modellbau ...



**Schmuck,**  
Bestecke,



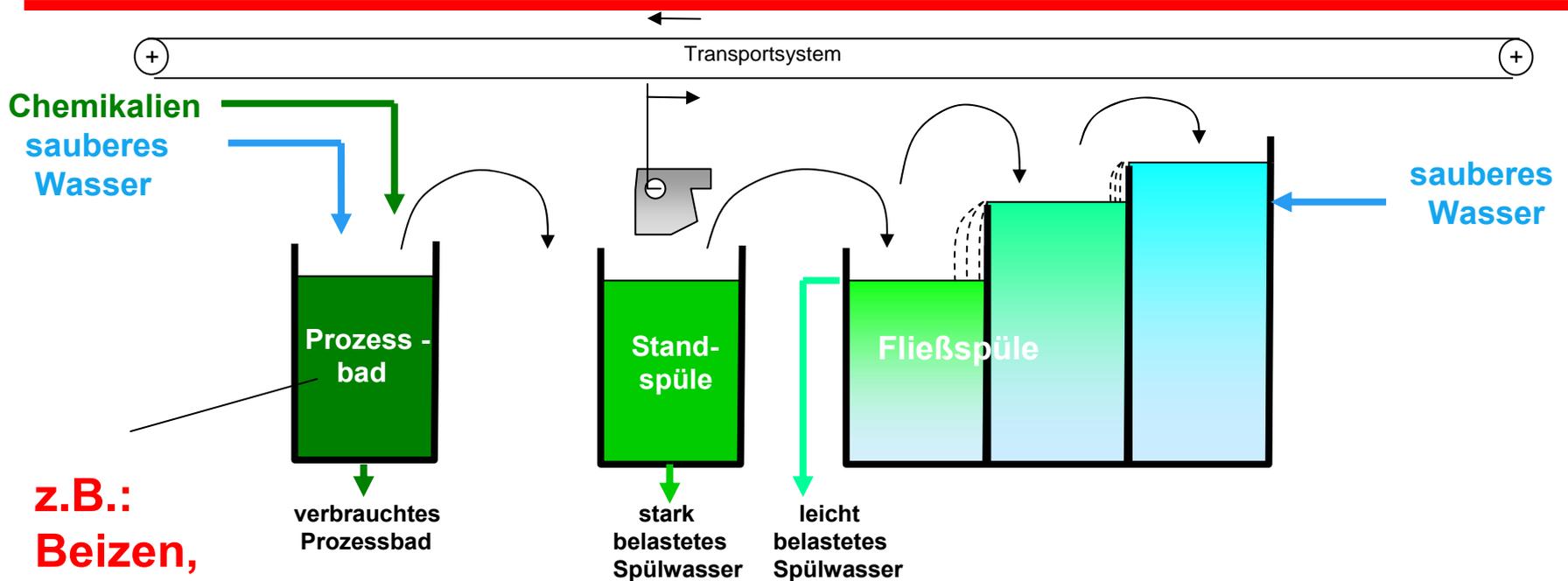
**Elektrotechnik,**  
**Computerindustrie,**  
Halbleiterindustrie, Solarindustrie,



**Viele Branchen und Industriebetriebe relevant**

**LANXESS**

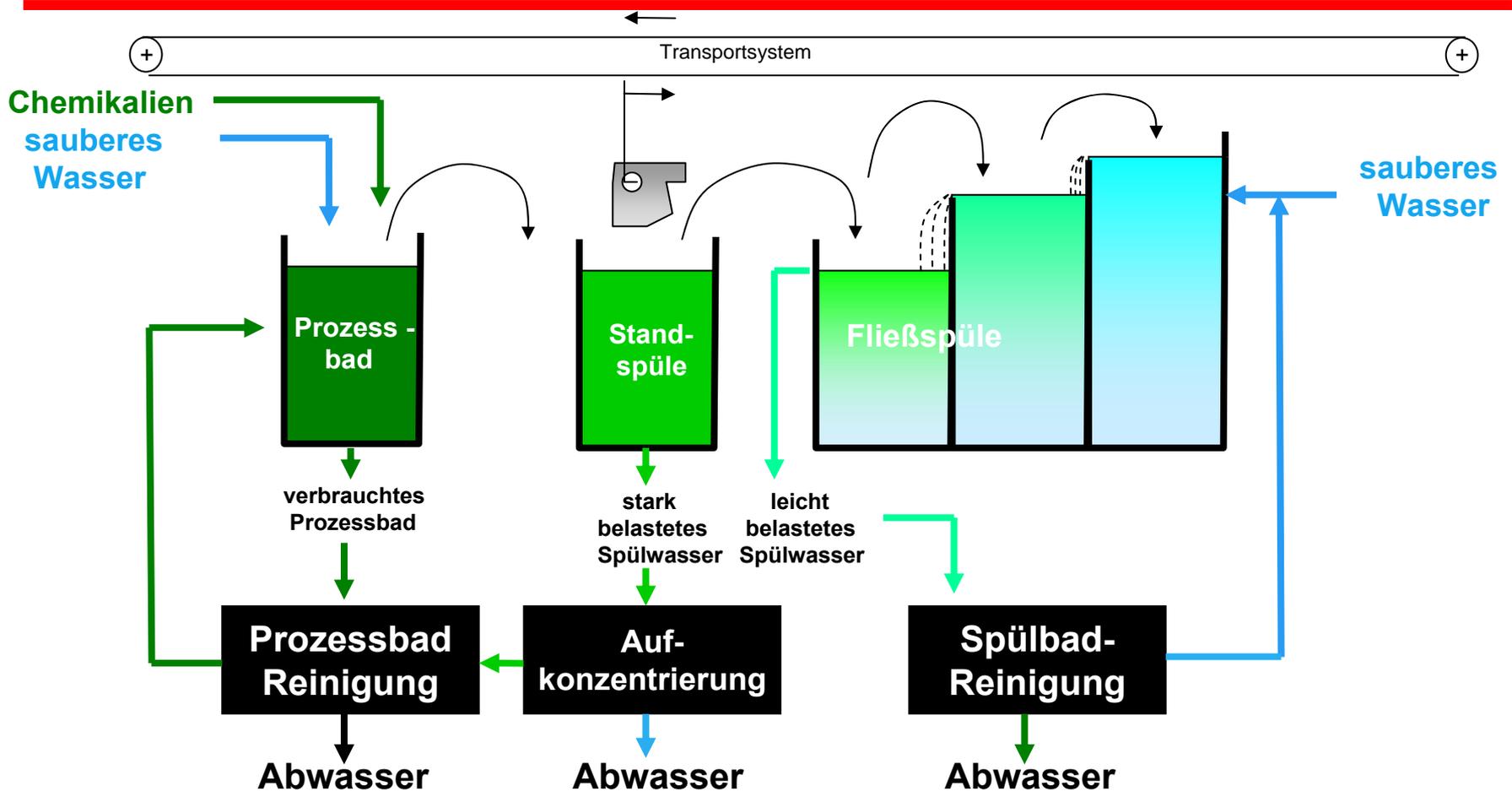
# Typischer Arbeitsschritt: Prozessbad + Spüle



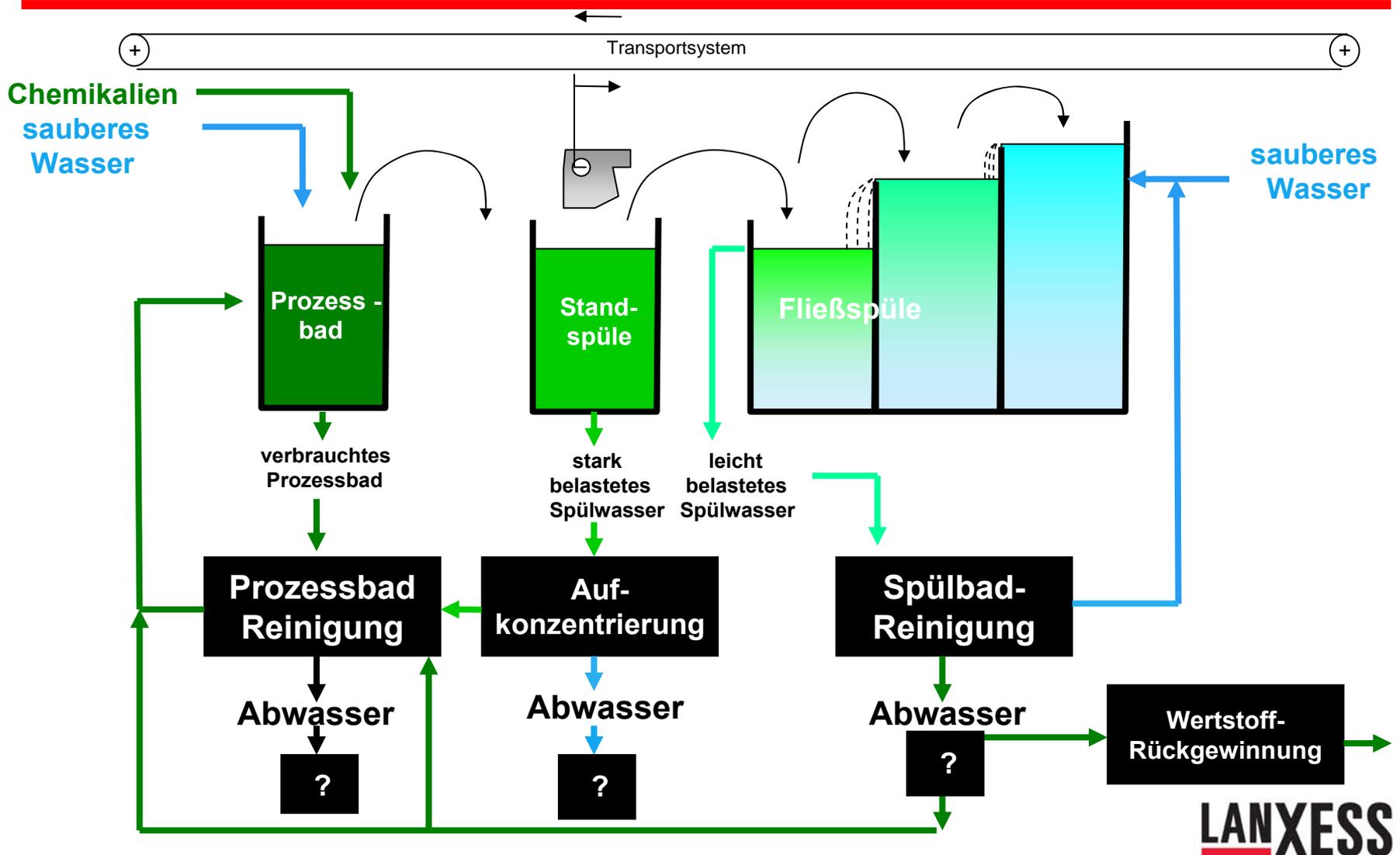
**z.B.:**  
**Beizen,**  
**Ätzen,**  
**Schneiden, Bohren, ...**  
**Passivieren,**  
**Phosphatieren,**  
**Metallbeschichten,**  
**Polieren,**

.....

# Möglichkeit der Kreislaufschließung



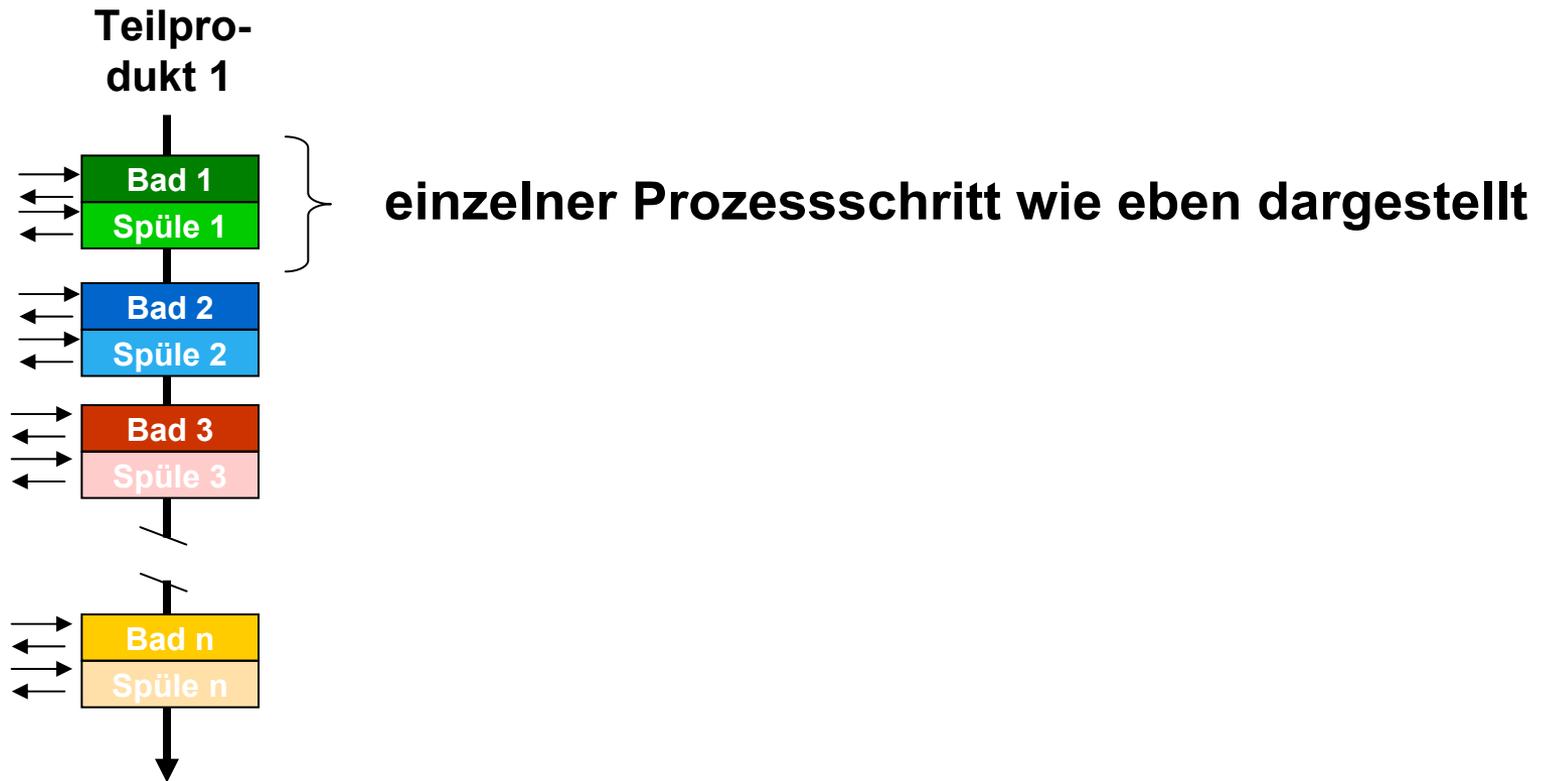
# Weitere Optionen and Kreislaufschliessung



**LANXESS**

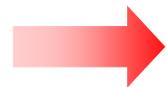
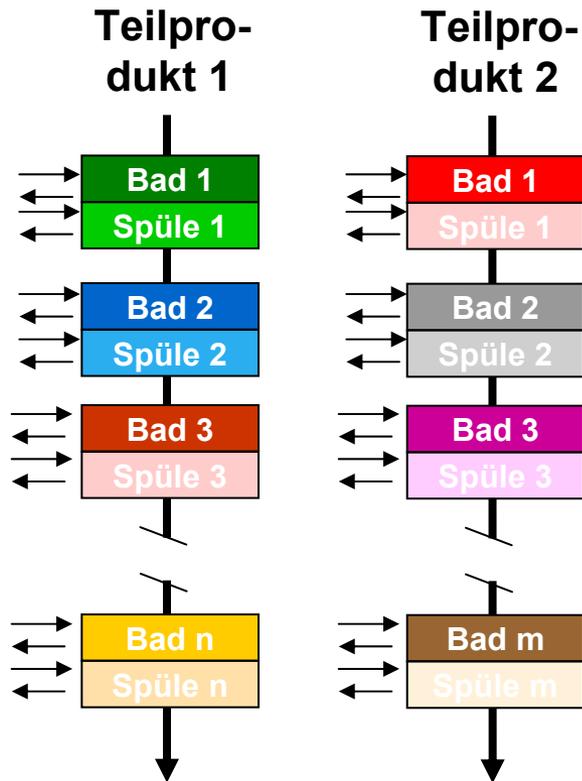
# Produktionslinien in der Metallverarbeitung

---



**Ein Teilprodukt durchläuft mehrere  
Unterschiedliche Prozessschritte**

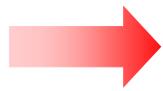
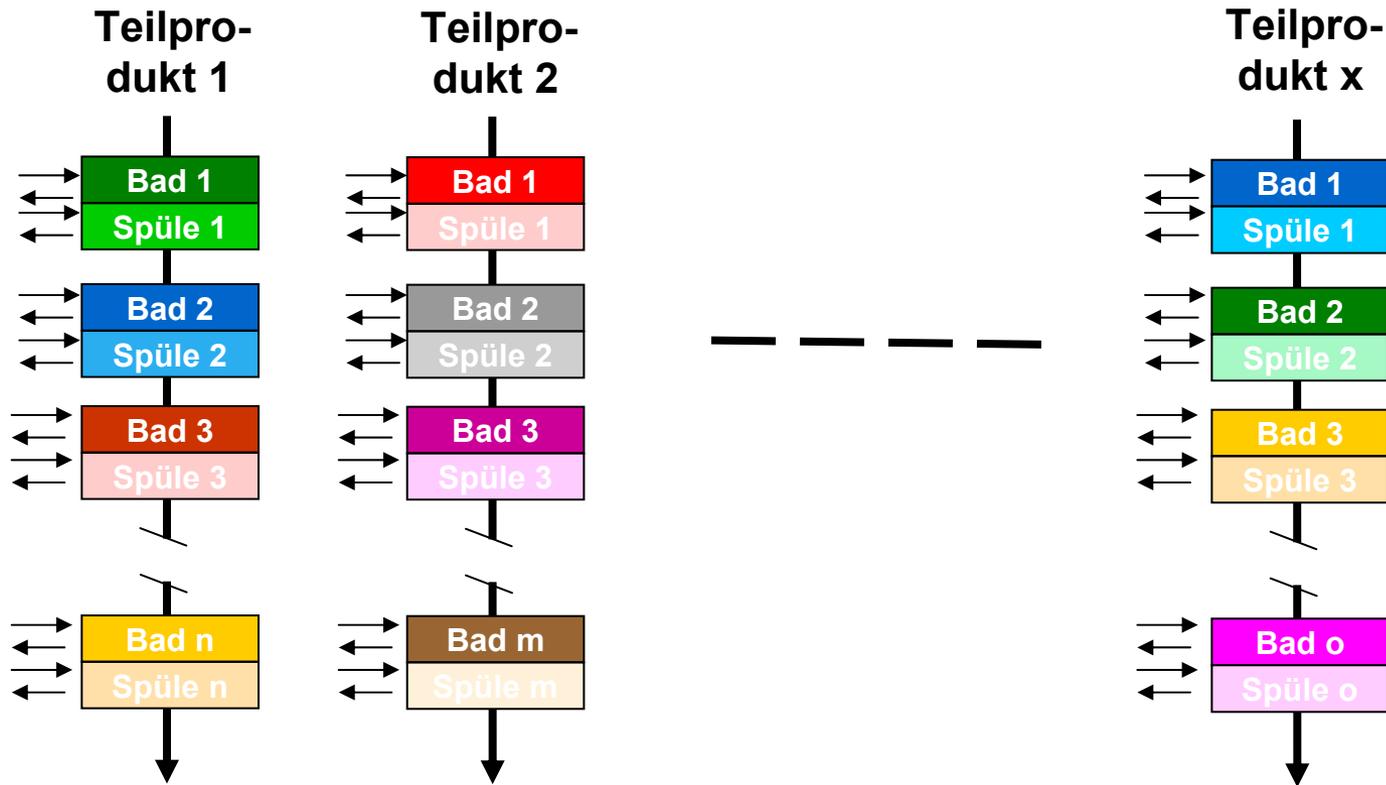
# Produktionslinien in der Metallverarbeitung



**Weitere Teilprodukte durchlaufen ggf.  
andere Folgen von Prozessschritten parallel**

**LANXESS**

# Produktionslinien in der Metallverarbeitung



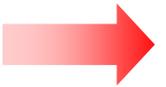
**In einer Produktionsanlage existiert ein komplexes Netzwerk aus Produktionslinien und assoziierten Wasserströmen**

# Möglichkeit des Recycling abhängig von:

---



**Wassermanagement / Gesamtkonzept:  
Intelligentes Sortieren und Teilbehandeln  
von Stoffströmen in komplexen Netzwerken unter  
Berücksichtigung diverser Rahmenbedingungen**



**Technische Machbarkeit im Einzelschritt:**

- z.B. selektive Entfernung einer Verunreinigung aus einem Prozessbad
- z.B. Entsalzung eines Spülwassers ohne Verblockung einer Membran od. eines Ionenaustauschers



**Qualitätsanforderungen an die recycelten Stoffströme  
(Wasserqualität oder Qualität eines Elektrolyten oder  
eines wieder gewonnenen Metalls)**

# Perspektive:

---

**Ein nützliches Werkzeug für innovative Lösungen bei der Behandlung von:**

- **Spülwasser (Recycling)**
- **Prozessbädern (Recycling)**
- **Abwässern (Reinigung)**

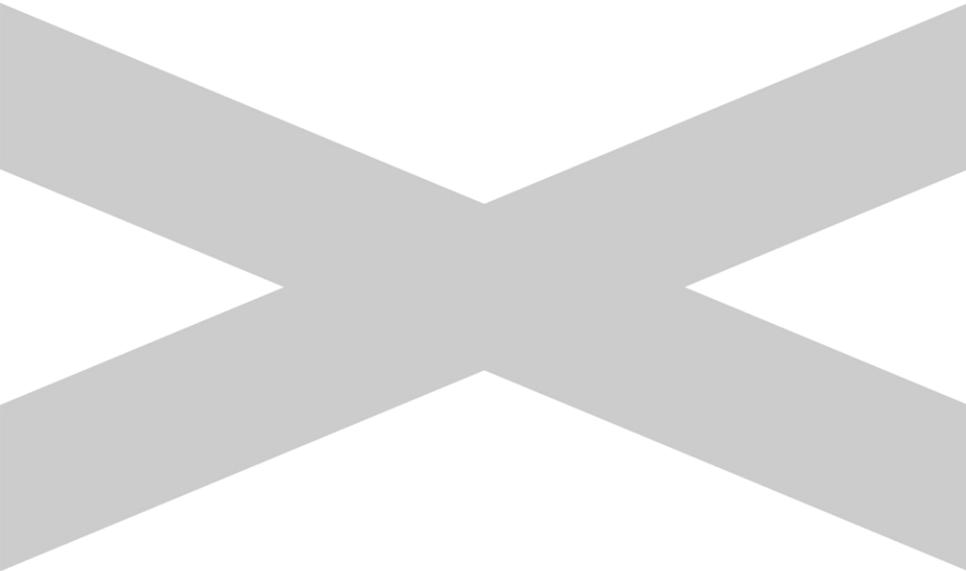
**.... sind Ionenaustauscher**



**Beispiele folgen**

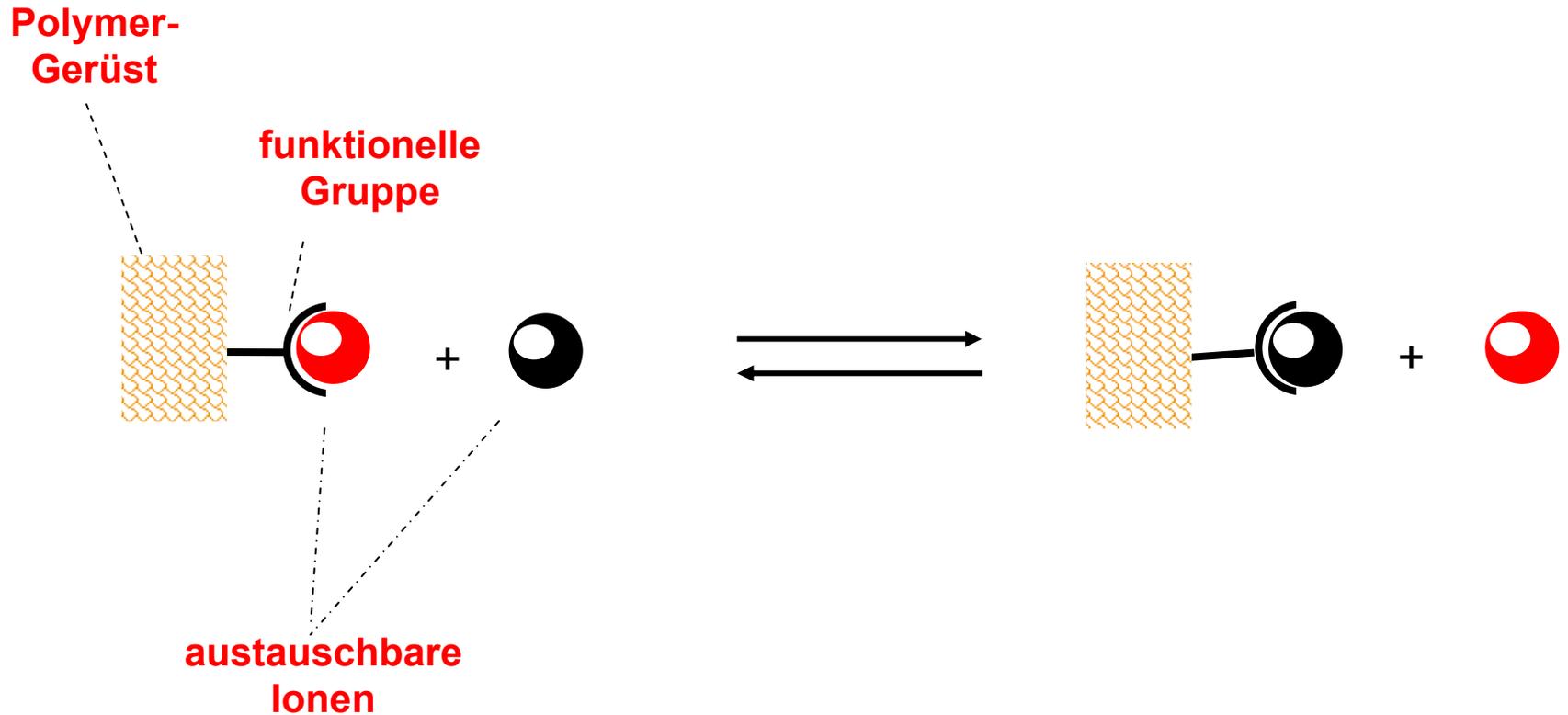


Was ist ein  
Ionenaustauscher ?



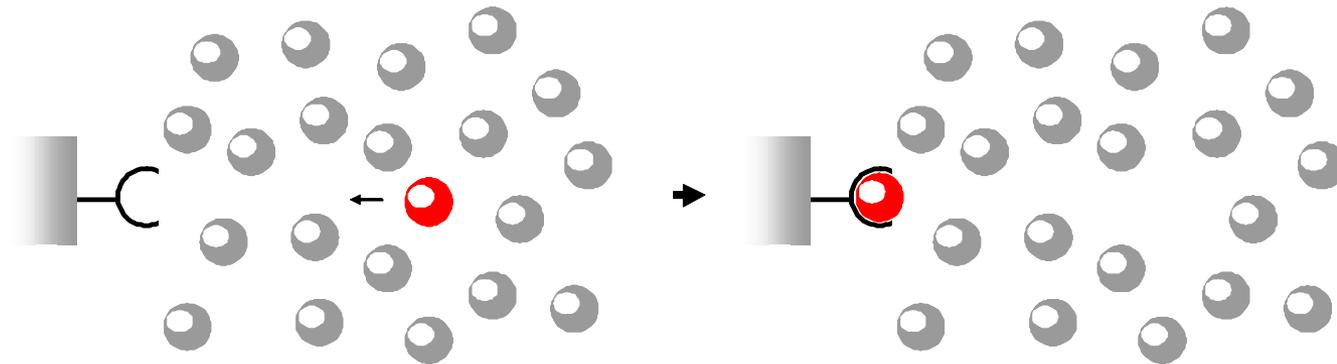
# Chemische Basis: „Ionenaustauschreaktion“

---

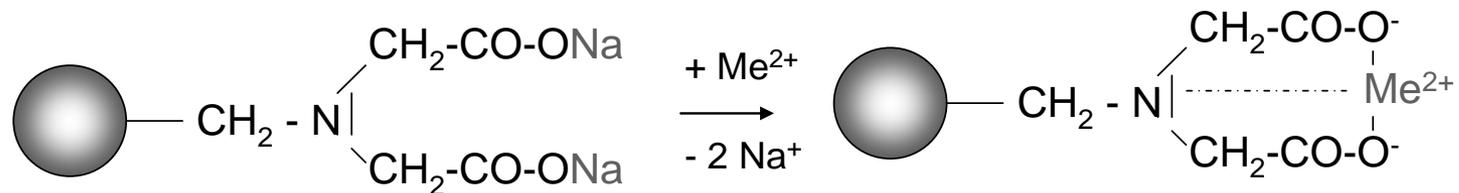




# Selektivität von Ionenaustauschern (IAT)



## Beispiel: Selektivität eines IDA-Chelat-Harz



$\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} >> \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} >>> \text{„Alkalis“}$

Schwermetalle > Erdalkali-Metalle >>> Alkali Metalle

**LANXESS**

# Selektivität von Ionenaustauschern

## Abwasserinhaltsstoff

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ...

$\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ , ....

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{AgCN}_2]^-$ ,  $\text{CN}^-$ ...

$[\text{FeCl}_4]^-$ ,  $[\text{ZnCl}_3]^-$ ,  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{RdCl}_4]^{2-}$

$\text{Br}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,

$\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^-$ ,  $\text{WO}_3^-$ ,

$\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$

$\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{As}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$

$\text{B}(\text{OH})_3$ ,  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSbO}_4^{2-}$

.....



## Funktionelle Gruppe hoher Selektivität

IDA – Chelat oder AMPA-Chelat

Thioharnstoff, Thiol

WBA oder SBA Typ II

WBA oder SBA Typ II

SBA Typ III

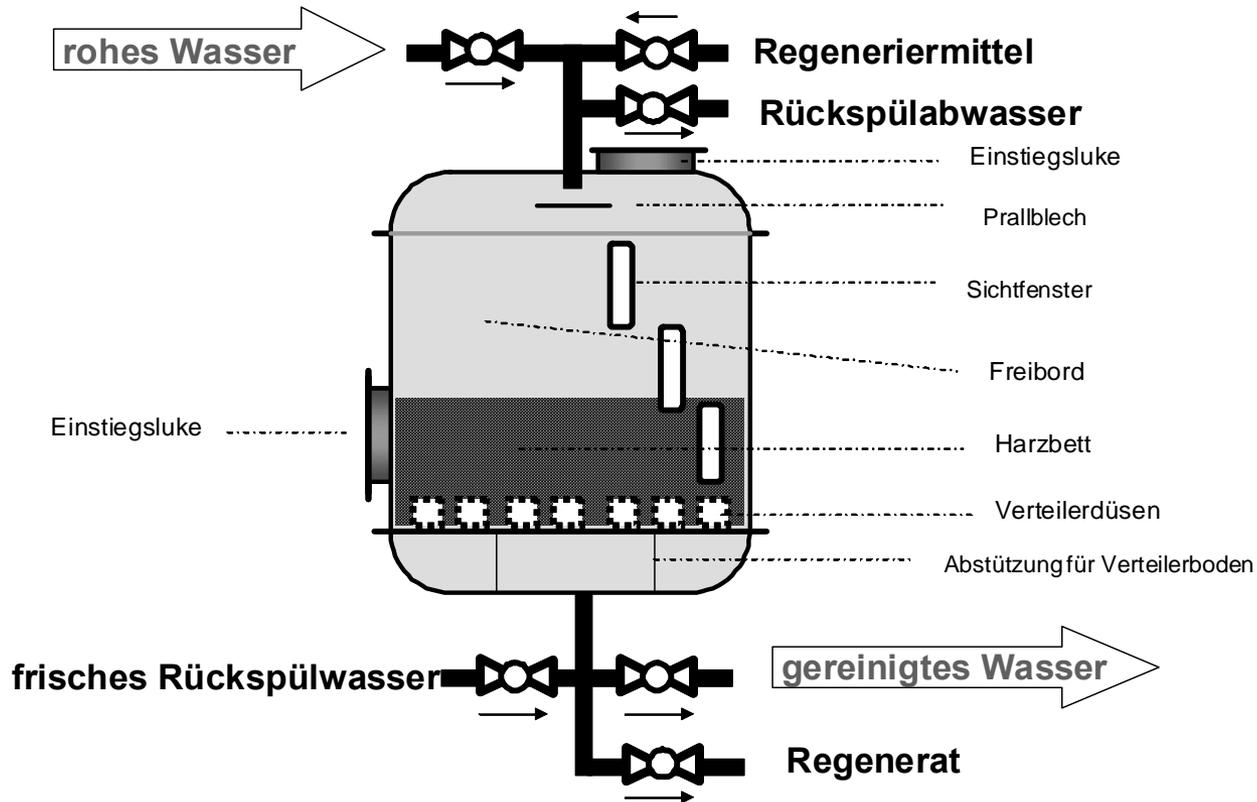
WBA oder SBA Typ II

WBA Typ III

Hybrid (WBA od. SBA /  $\text{FeOOH}$ )

N-Methyl-Glucamin

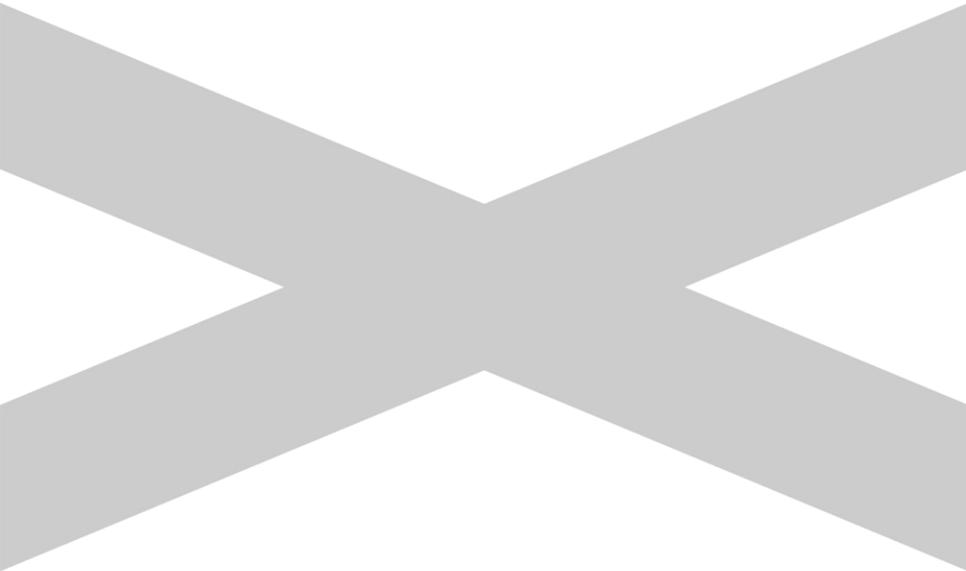
# Aufbau eines Ionenaustauscherapparates



**LANXESS**



# Generelle Möglichkeiten zum Einsatz von Ionenaustauschern (IAT) zum Recycling von Wertstoffen



# Einsatzweisen von IAT zum Recycling von Wertstoffen

---

a) Recycling von Wasser  
(z.B. durch Vollentsalzung von Spülwasser)



b) Rückgewinnung von Wertstoffen  
(z.B. Kupfer, Gold, Silber, Nickel,...)



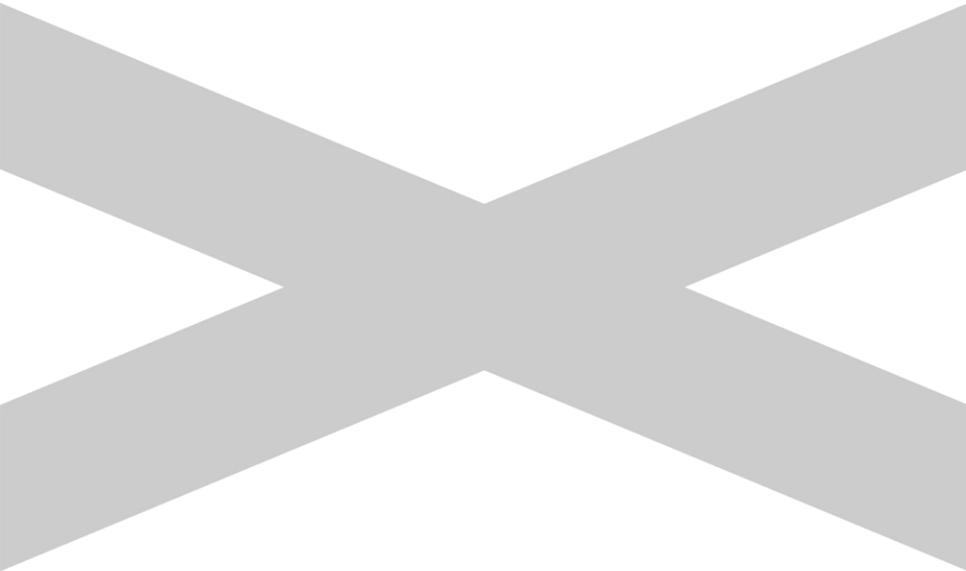
c) Wiedergewinnung eines Prozess-Elektrolyten durch  
Entfernung von Verunreinigungen  
(z.B. Säurebeizbad, od. Verzinkungsbad)



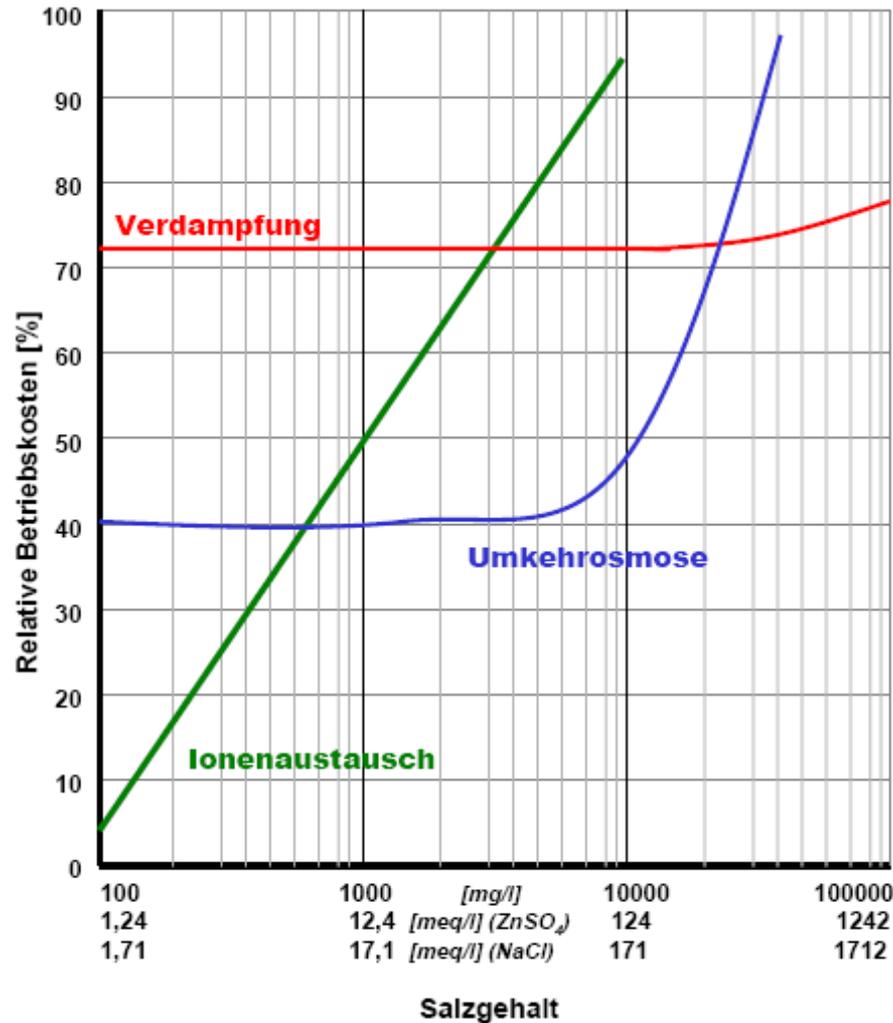
**LANXESS**



# Vollentsalzung von Spülwässern mittels Ionenaustauschern



# Kostenvergleich Eindampfung, Umkehrosmose, Ionenaustausch



**Ionenaustausch  
im Bereich niedriger  
Salzbelastung am  
günstigsten !**



**Kombination interessant:  
z.B.  
1. Stufe Verdampfung  
2. Stufe Ionenaustauscher**

# Prinzip Ionenaustauscher Kreislaufanlage

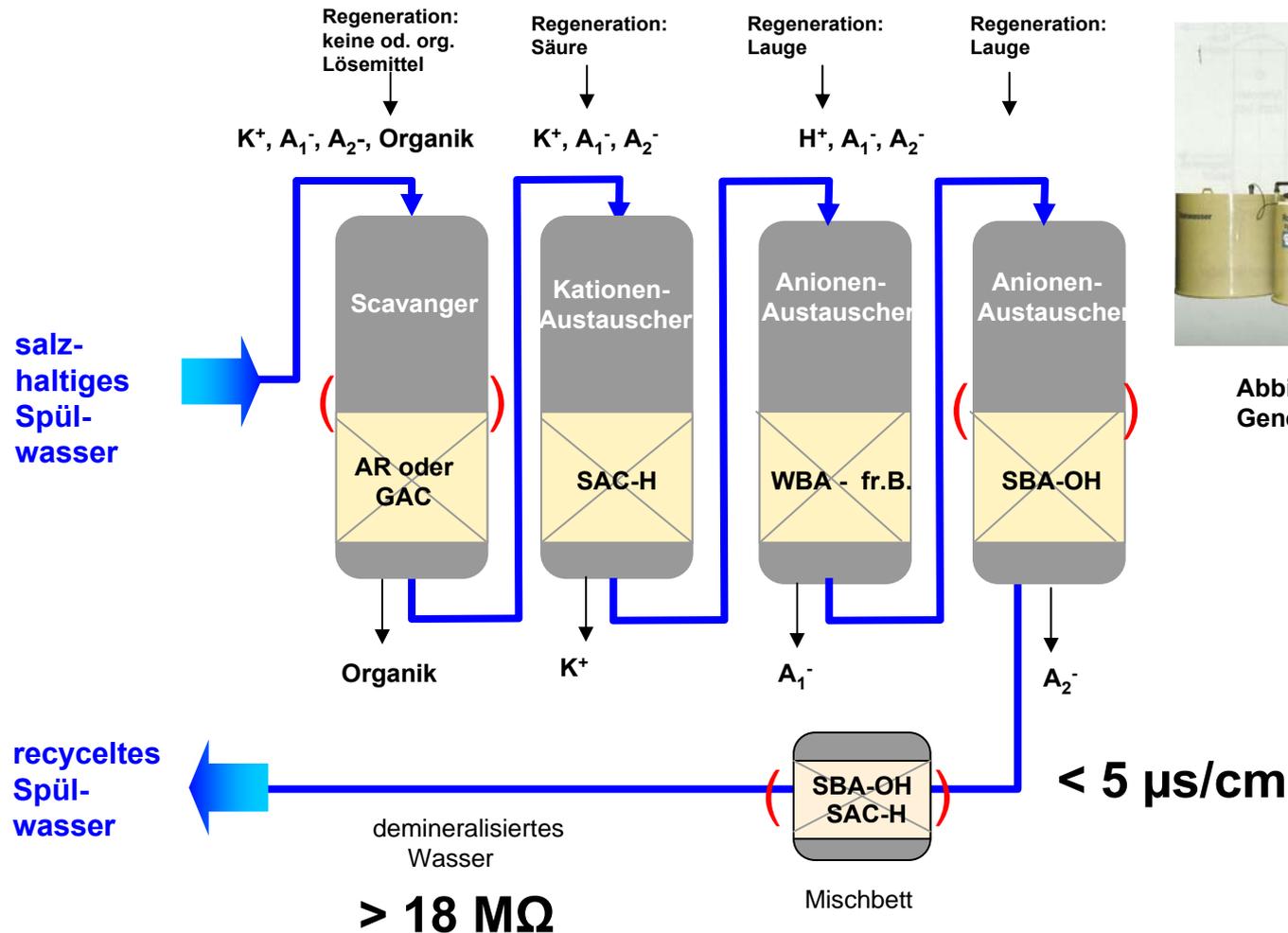


Abbildung: Mit freundlicher Genehmigung der Firma Decker VT

( ... ) = optional

# Beispiel 1: Kombination Verdampfung / Ionenaustausch bei der Verchromung

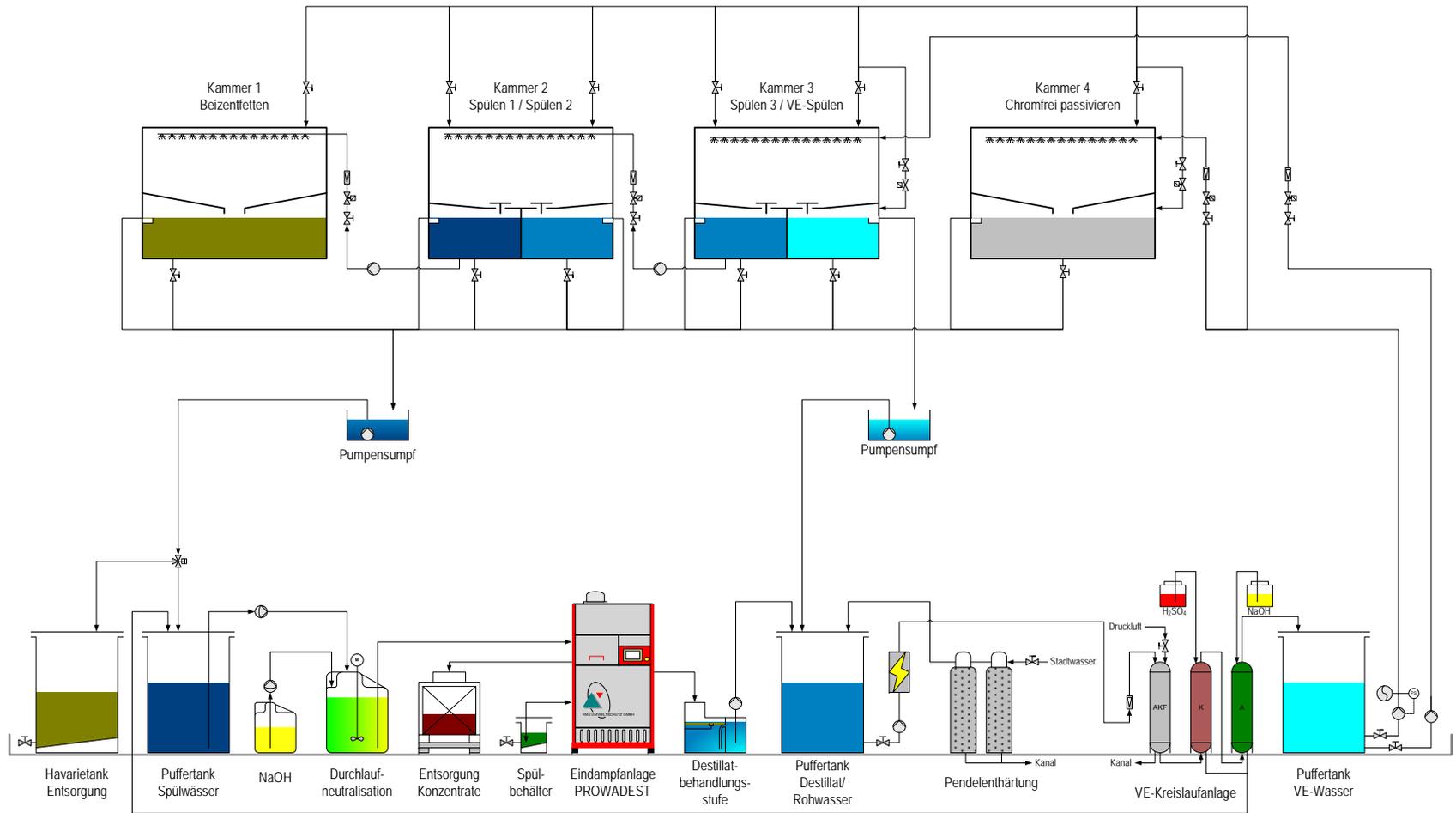


Abbildung: Mit freundlicher Genehmigung der Fa. KMU Umweltschutz GmbH

# Beispiel 1: Kombination Verdampfung / Ionenaustausch bei der Verchromung



Abbildung : Mit freundlicher Genehmigung der Fa. KMU Umweltschutz GmbH



# Individuelle Aufgabenstellungen

---

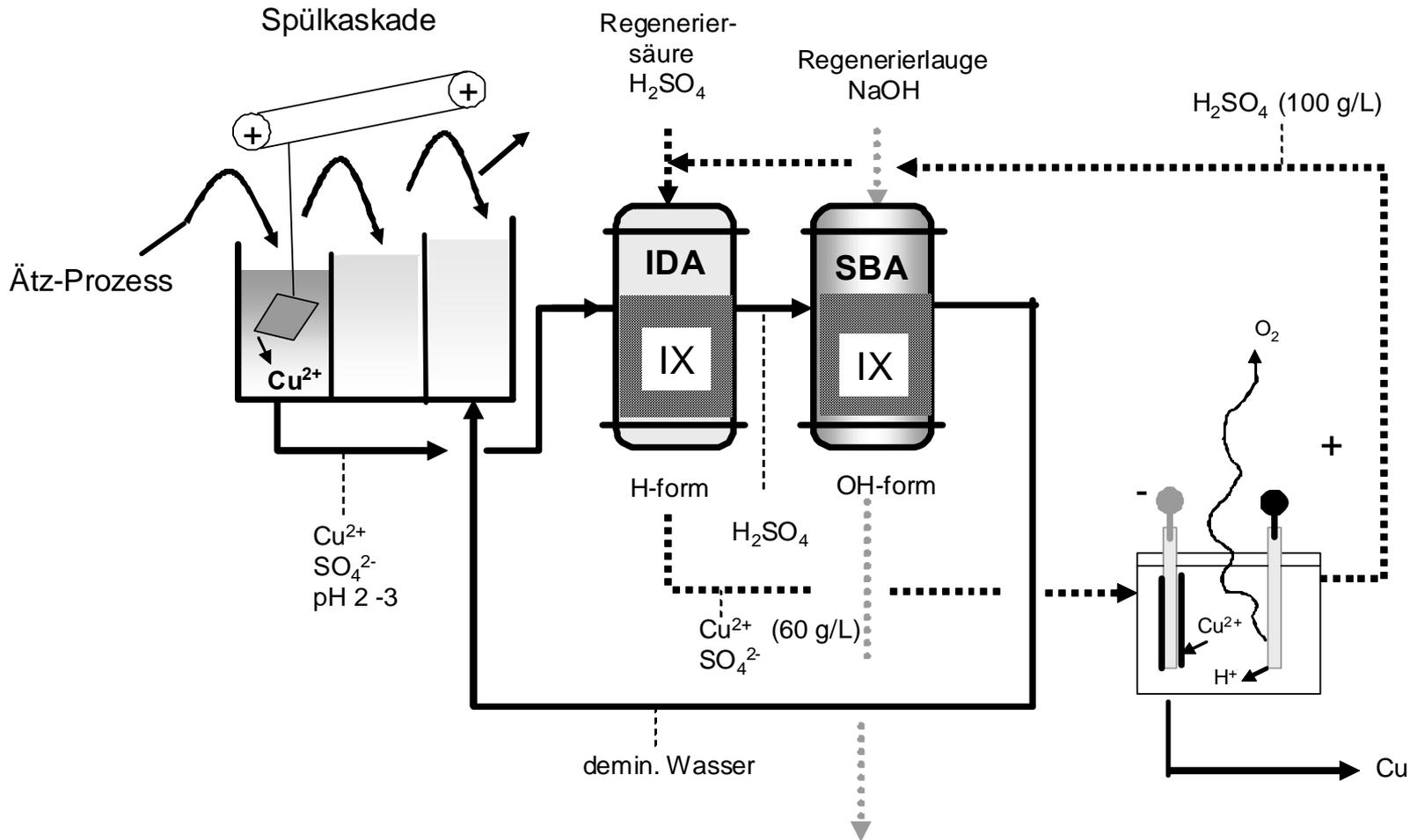
- **Jedes Spülwasser ist chemisch individuell aufgebaut und das geeignete Behandlungskonzept muss über Theorie u. Versuche erarbeitet werden**
- **Sicherheitsrelevante Aspekte: z.B. Cyanide**
- **Berücksichtigung von Störstoffen wie Öle, Tenside, Schleimstoffe, Sn- u. Zr- Verbindungen, Oxidationsmittel, welche zu Beeinträchtigungen führen können.**
- **Verkeimung von Kreislaufanlagen**
- **Anreicherung von Stoffen im Kreislauf oder Verschleppung in andere Bereiche (z.B. PFT)**



# Rückgewinnung von Wertstoffen



# Rückgewinnung von Cu aus der Leiterplattenproduktion



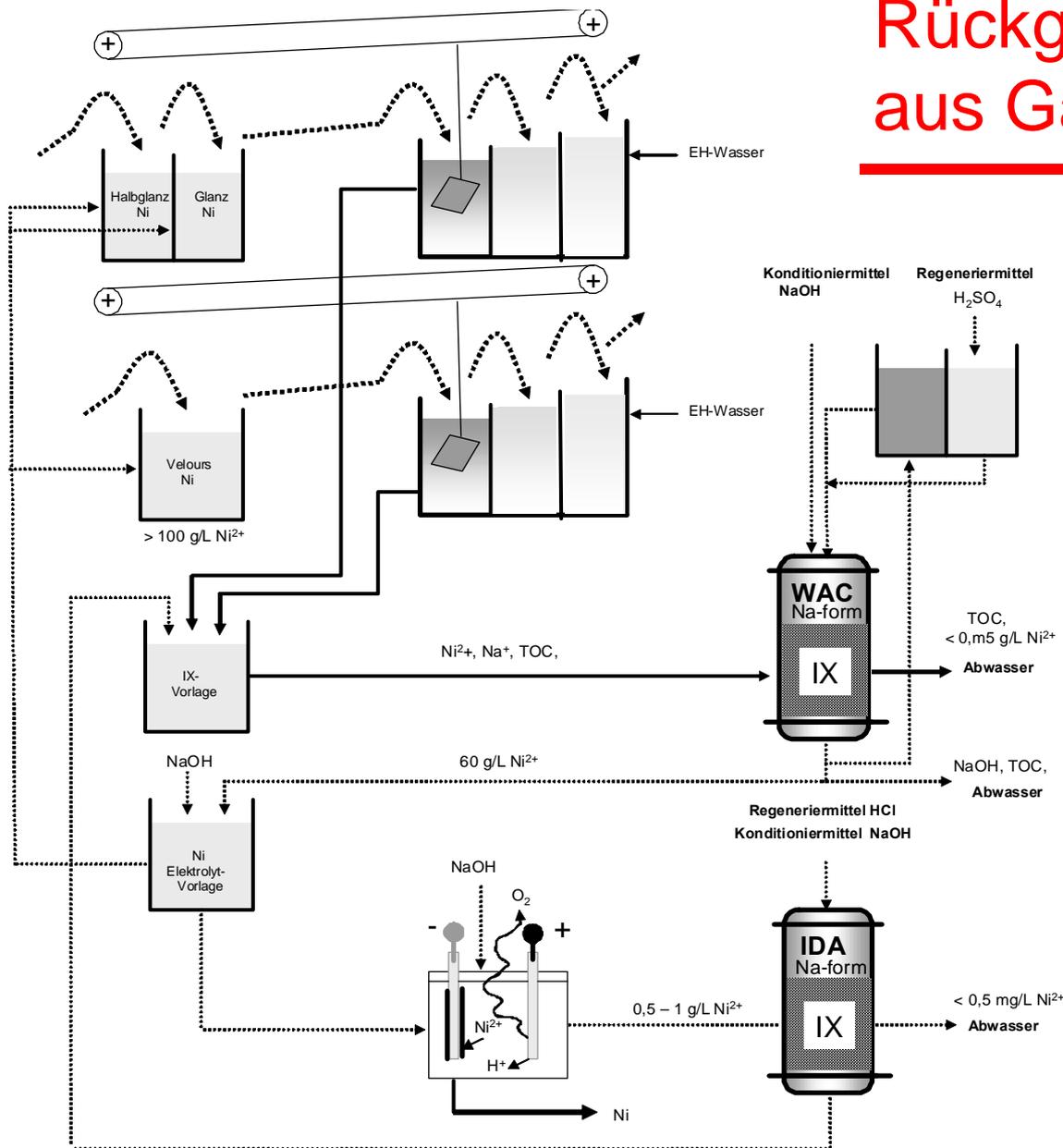
# Rückgewinnung von Cu aus der Leiterplattenproduktion

Fotos: Abwasserbehandlung einer Leiterplatten-Firma in Taiwan



**LANXESS**

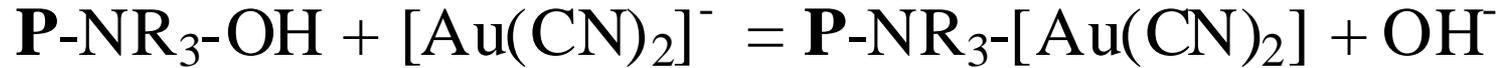
# Rückgewinnung von Ni aus Galvanik-Spülwässern



Verfahrensfließbild zu einem Projekt der BLASBERG WERRA CHEMIE bei der GALVANO und RECYCLINGTECHNIK RIENHOFF

Rinhoff, H.; Schiffer, A.; Schwarz, R.: „Kostensenkung durch Umweltschutz – optimierte Nickelrückgewinnung in der Praxis“ Galvanotechn. **104** (2006) 1258 - 1262

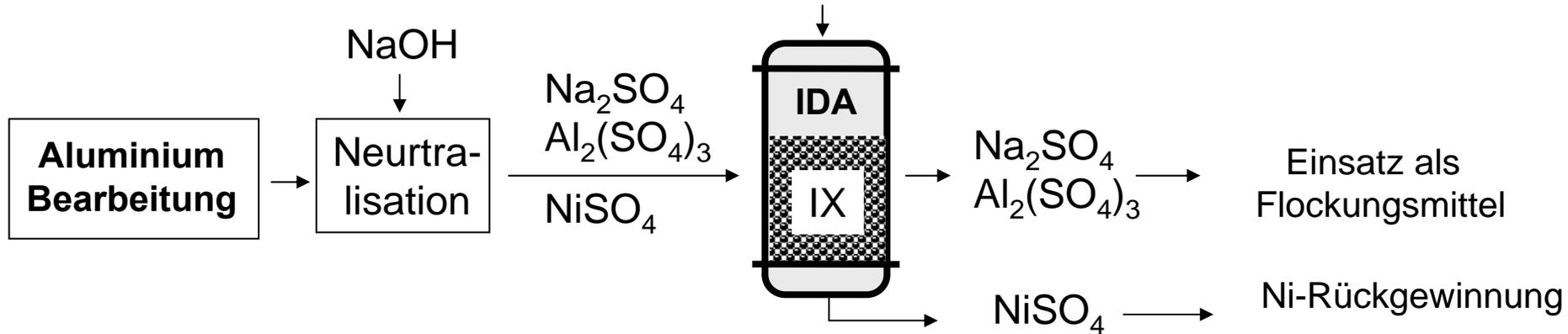
# Rückgewinnung von Au und Ag aus der Herstellung von Elektronikbauteilen



Abwasserbehandlung der  
IMO Oberflächentechnik GmbH,  
Königsbach-Stein

**LANXESS**

# Rückgewinnung von Ni und Al aus Abwasser des Eloxalprozesses

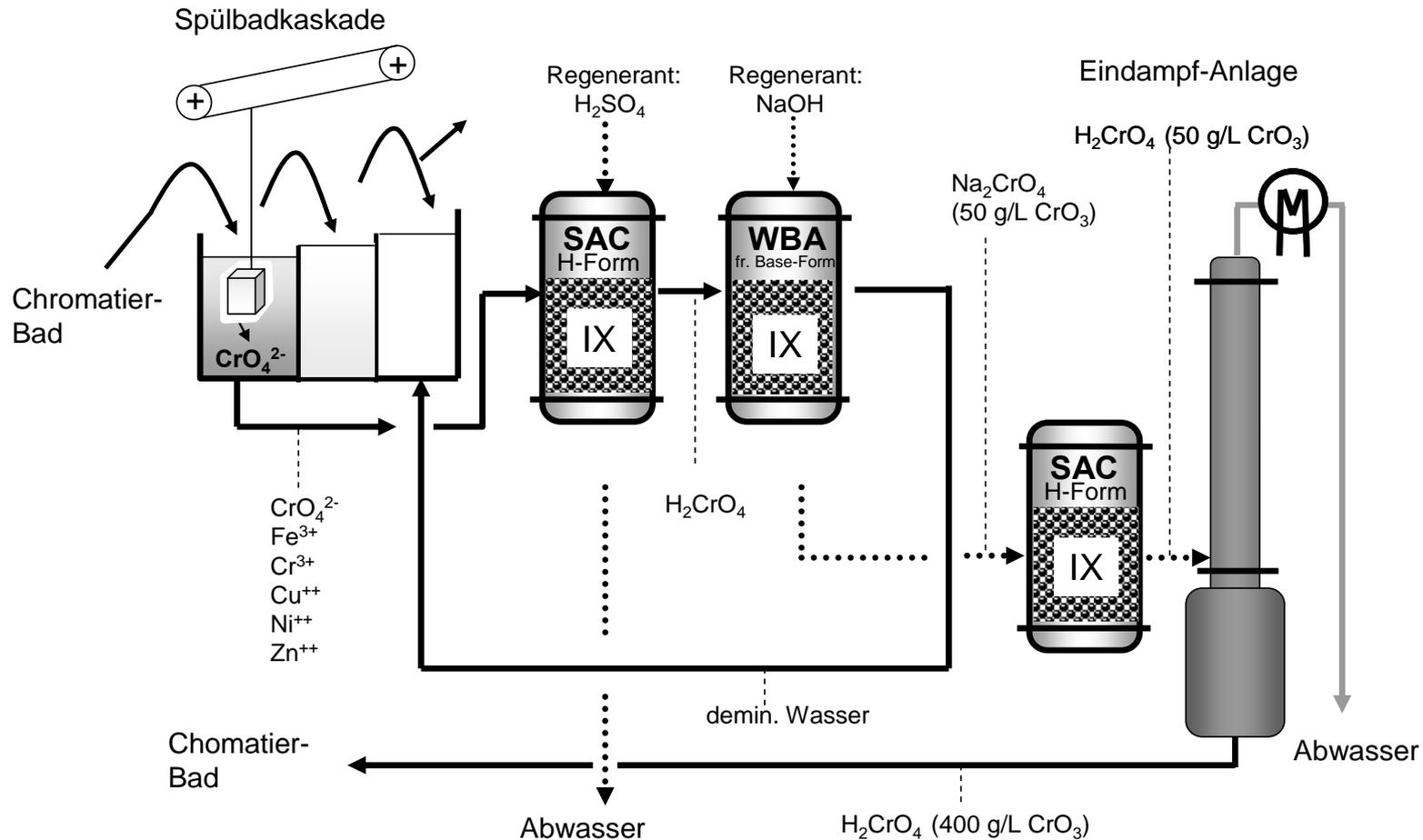


aus: Galvanotechnik 106 (2008) 467-470

Foto mit freundlicher Genehmigung durch DECKER-VT

**LANXESS**

# Rückgewinnung von Chromsäure ( $H_2CrO_4$ ) aus Spülwässer der galvanischen Verchromung



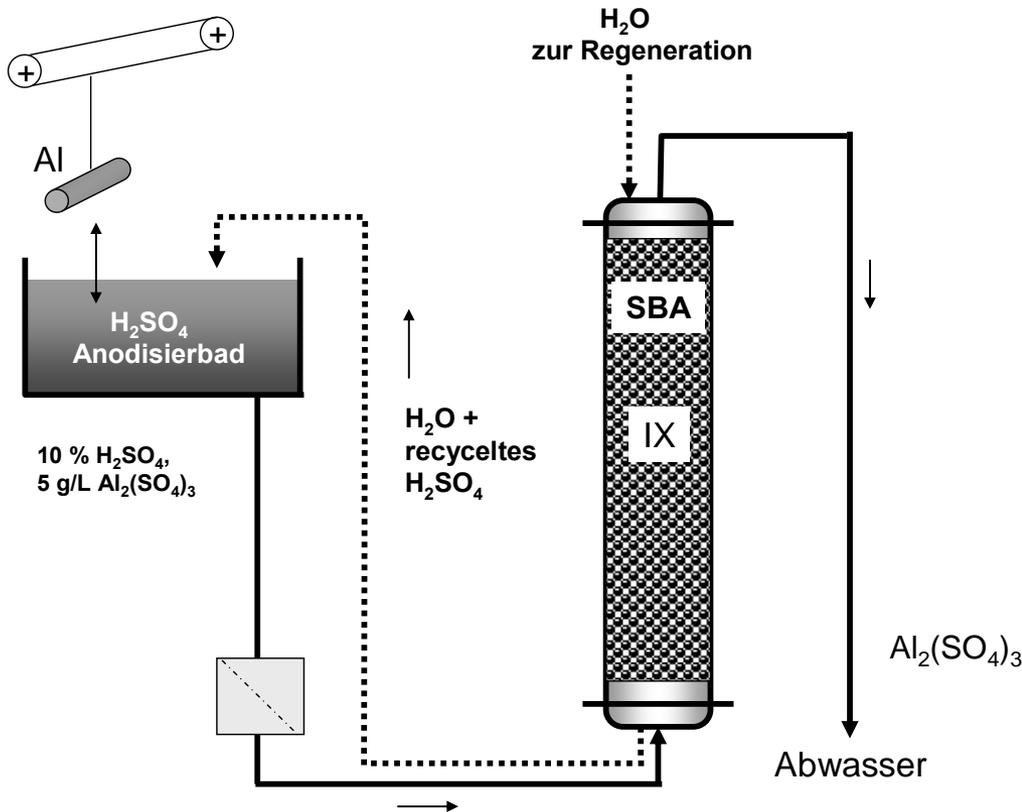
# Rückgewinnung von Chromsäure ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) aus Spülwässer der Galvanischen Verchromung



... eine der ersten Anlagen  
in Indien für  
Chromsäure-Rückgewinnung  
aus Spülwasser  
gebaut durch  
**M/s RONUK METAFIN Pvt. Ltd, Mumbai**

**LANXESS**

# Rückgewinnung von Schwefelsäure aus Anodisierbädern mittels Säure-Retardation

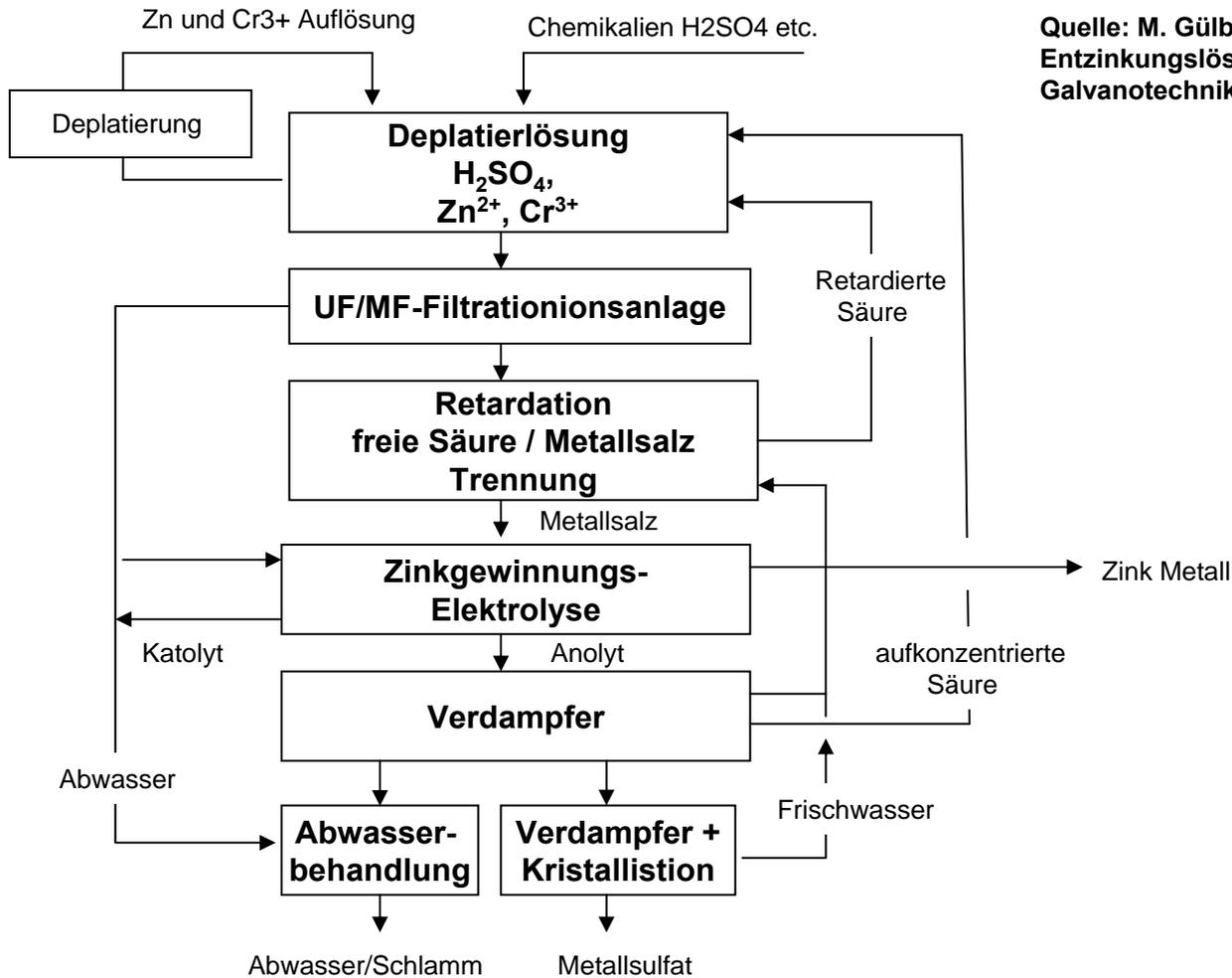


Säure-Retardationsanlage gebaut durch AW ELECTRONIC

**LANXESS**

# Beispiel: Recycling von Entzinkungslösungen

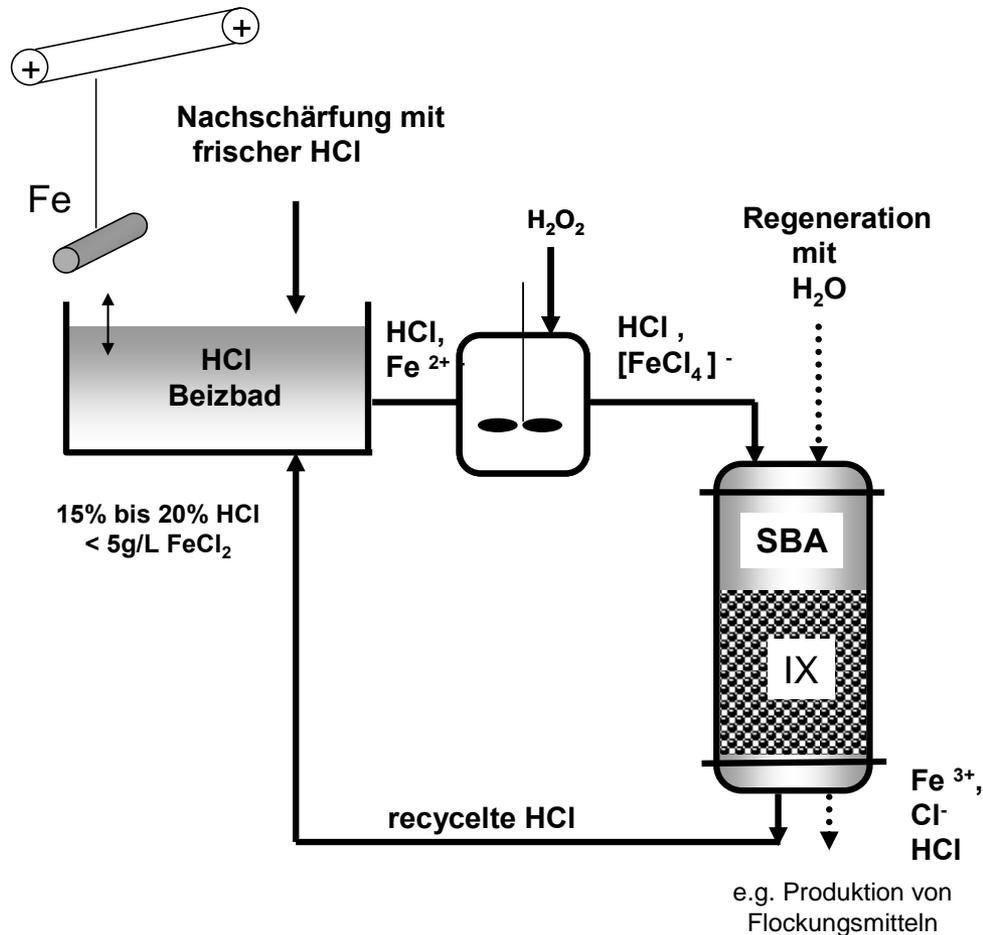
(Projekt der Detwyler AG, Schweiz / AW Elektronik, Deutschland)



Quelle: M. Gülbas: „Recycling verbrauchter schwefelsaurer Entzinkungslösung aus der Druckzylinderfertigung Galvanotechnik 5/2009, 1214 - 1218

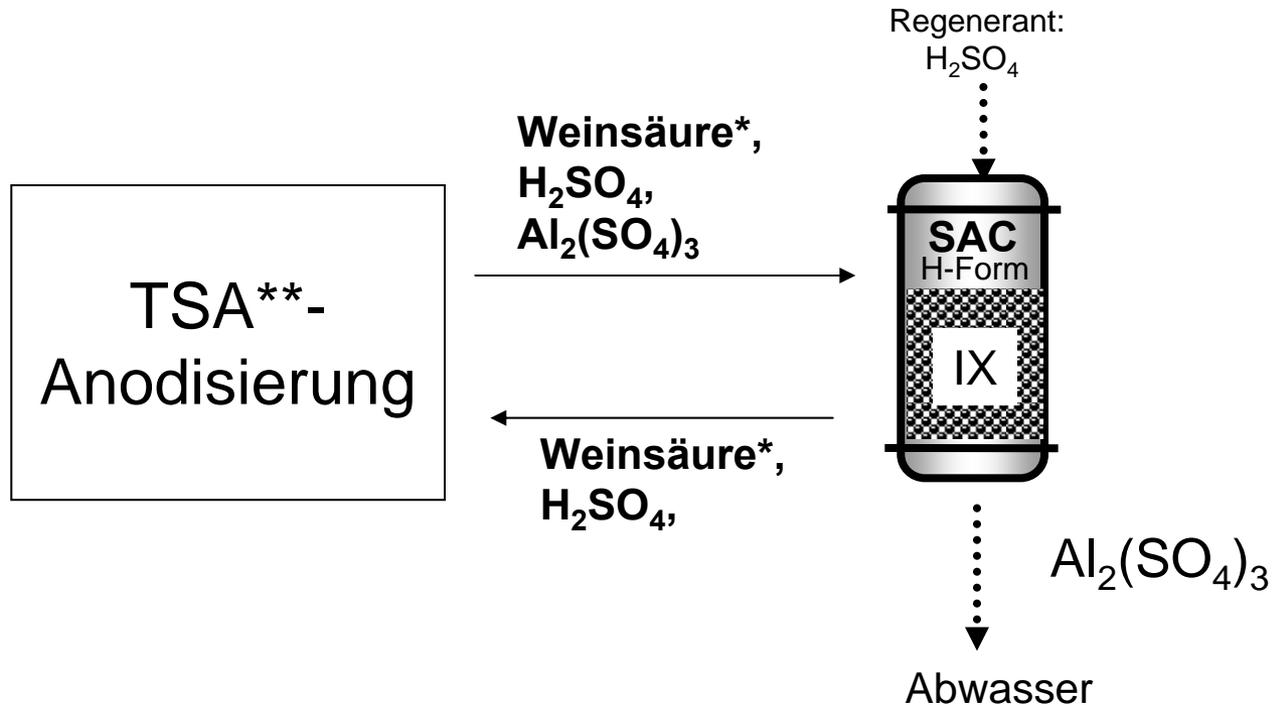


# Rückgewinnung von Salzsäure aus Beizbädern mittels selektiver $[\text{FeCl}_4]^-$ Adsorption



# Rückgewinnung von Weinsäure/Schwefelsäure-Gemischen aus der TSA-Anodisierung

Projekt der WACO Wassertechnik mit AIRBUS, Bremen



\* Weinsäure = Tartaric Acid = HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COOH

\*\* TSA = Tartaric-Sulfuric-Acid

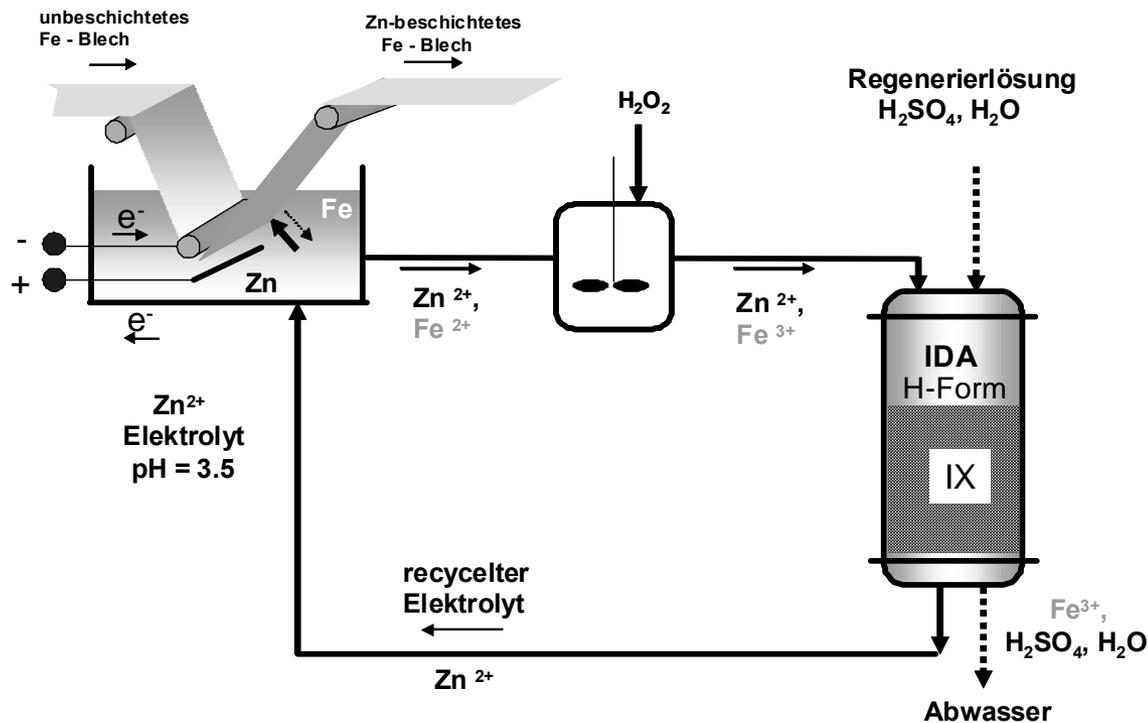
**LANXESS**



# Recycling von Galvanischen Prozeßbädern



# Recycling von Zink-Bädern durch Entfernung von Eisen



..realisiert z.B. bei einem großen Stahlwerk in Belgien, Anlagenbau durch ECO-VISION, Genk, Belgien

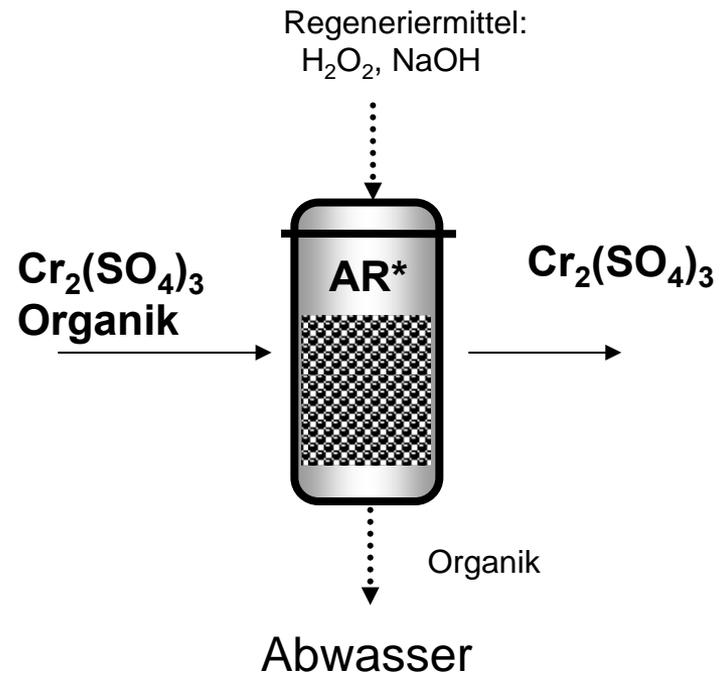
# Recycling von Cr(III)-Bädern durch Entfernung von organischen Zersetzungsprodukten



Nikotect – Anlage der Fa. ATOTECH



EnPure – Anlage der Fa. ENTHONE



\* AR = Adsorberharz

**LANXESS**

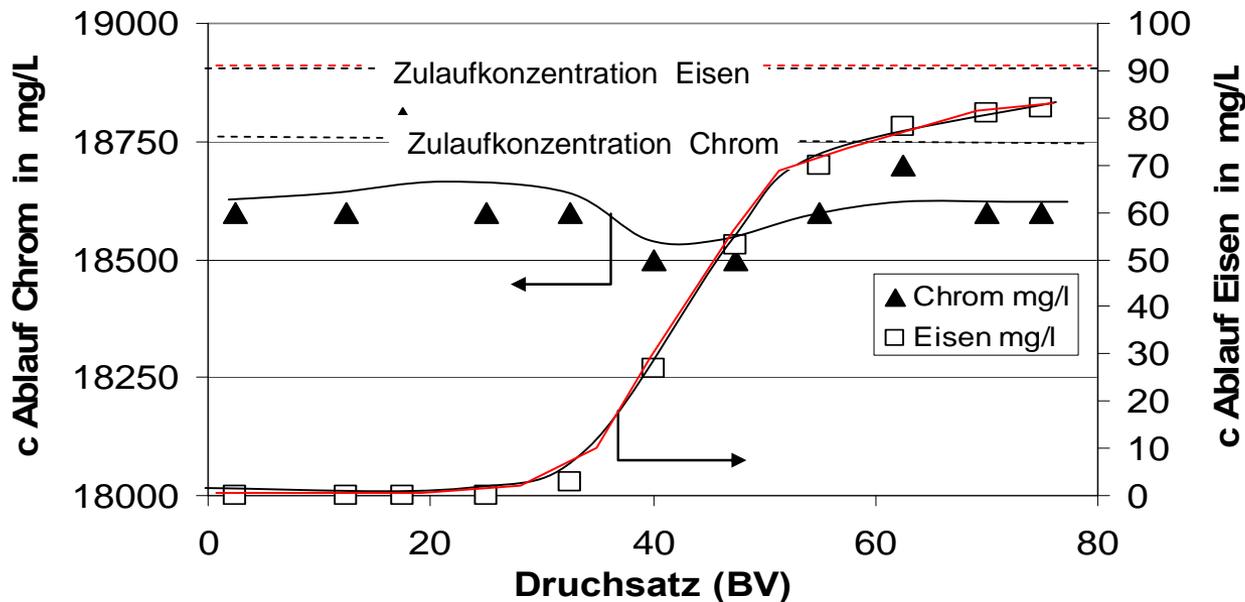
# Recycling von Cr(III)-Bädern durch Entfernung von $\text{Fe}^{3+}$ und $\text{Zn}^{2+}$



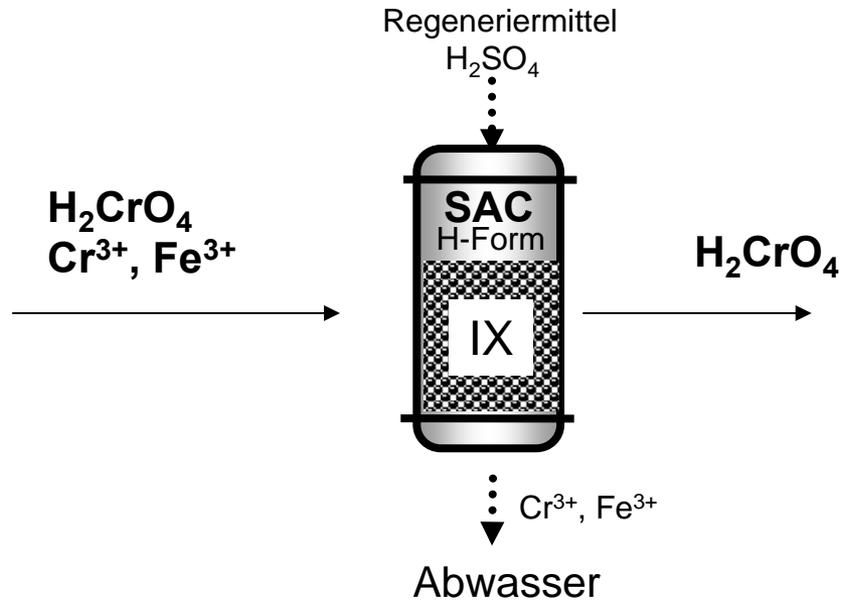
Anlage der Fa. ANTECH



Anlage der Fa. AQUA PLUS



# Recycling von Cr(VI)-Bädern durch Entfernung von Fe<sup>3+</sup> und Cr<sup>3+</sup>



Anlage der Fa. DECKER-VT bei einem großen Autobauer

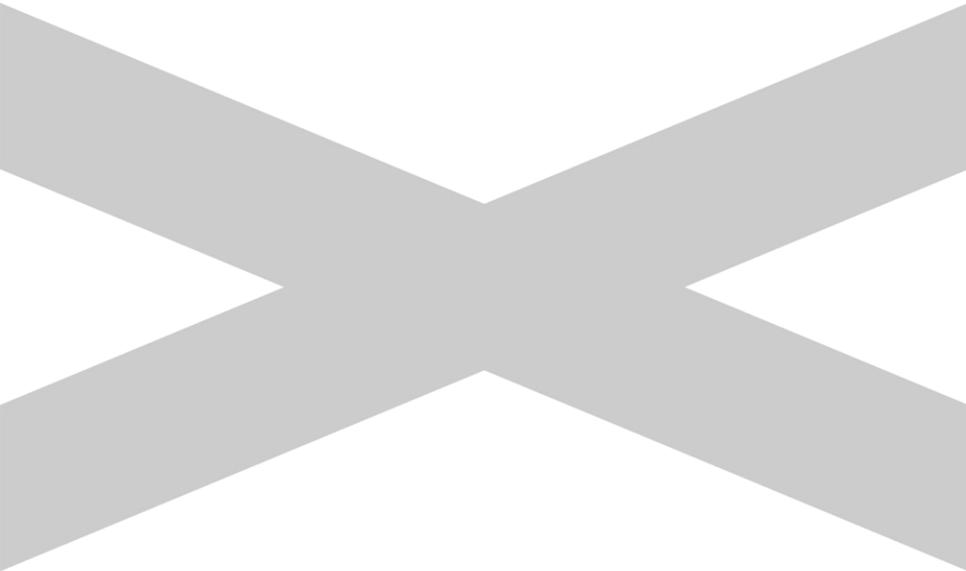


Anlage der Fa. AW-ELEKTRONIC bei der ZEA Iserlohn

**LANXESS**



# Zusammenfassung / Schlussfolgerungen



# Zusammenfassung

---

- ▶ Ionenaustauscher können selektiv Inhaltsstoffe aus Stoffströmen Entfernen (nicht nur Wasser sondern auch Säuren u. Elektrolyte)
- ▶ Eine Vielzahl von Produkten eröffnet eine Vielzahl von Anwendungen
- ▶ Technische Möglichkeiten:
  - a) Wasser recyceln
  - b) wertvolle Stoffe aus Abwasser abfiltrieren und isolieren
  - c) wertvolle Flüssigkeiten reinigen und wiederverwerten
- ▶ Verschiedene, überwiegend technisch realisierte Systeme wurden vorgestellt

# Schlussfolgerungen

---

- ▶ Ionenaustauscher sind ein vielseitiges und wertvolles Werkzeug im Bereich der Recycling Technologie
- ▶ Ionenaustauscher ermöglichen im Produktionsbetrieb an vielen Stellen intelligente Lösungen, welche die Rückgewinnung von Wasser und Chemikalien ermöglichen
- ▶ Aufgrund der individuellen Struktur von Produktionseinheiten und den Unterschieden in der Zusammensetzung der Prozess- und Abwasserströme müssen komplexe und sowie maßgeschneiderte Lösungen erarbeitet werden
- ▶ Daraus ergibt sich ein weites Feld für Forschungsaktivitäten ....

**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !**

**LANXESS**

---

# LANXESS

Energizing Chemistry



**LANXESS**

# Disclaimer

---

This information and our technical advice – whether verbal, in writing or by way of trials – are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. Our advice does not release you from the obligation to check its validity and to test our products as to their suitability for the intended processes and uses. The application, use and processing of our products and the products manufactured by you on the basis of our technical advice are beyond our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold in accordance with the current version of our General Conditions of Sale and Delivery.

LEWATIT® and IONAC® are registered trademarks of LANXESS AG

**LANXESS**