

Carl Bechem GmbH

„Entwicklung eines regenerierbaren  
wasserbasierten Kühlschmierstoffs und eines darauf  
abgestimmten Regenerationsverfahrens für die  
Hartmetallbearbeitung“

## **Abschlussbericht**

des im Rahmen der Förderleitlinien der DBU zur Förderung von  
umwelt- und gesundheitsfreundlichen Verfahren und Produkten  
geförderten Projektes

### **RegFlu**

DBU AZ 30948/01-21/0

Dr. Heinz Dwuletzki, Dr. Holger Evers, Carl Bechem GmbH  
Dr. Gunda Lakaschus Lohrenz, Dipl. Ing. Thomas Kiechle, MionTec GmbH

Hagen, 19. Mai 2016

Ansprechpartner MionTec GmbH:

Dr. Gunda Lakaschus Lohrenz

email: gunda.lakaschus@miontec.de

Dipl. Ing. Thomas Kiechle

email: thomas.kiechle@miontec.de

MionTec GmbH  
Altenberger Str. 147  
D-51381 Leverkusen

Tel +49 (0) 2171-39563-0

Fax +49 (0) 2171-39563-28

Ansprechpartner Carl Bechem GmbH:

Dr. Heinz Dwuletzki

email: dwuletzki@bechem.de

Dr. Holger Evers

email: evers@bechem.de

Carl Bechem GmbH  
Weststraße 120  
D-58089 Hagen

Tel +49 (0) 2331-935-0

Fax +49 (0) 2331-935-1199

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>AZ30948</b>	Referat	<b>21</b>	Fördersumme	<b>250.000€</b>
----	----------------	---------	-----------	-------------	-----------------

**Antragstitel:** Entwicklung eines regenerierbaren wasserbasierten Kühlschmierstoffs und eines darauf abgestimmten Regenerationsverfahrens für die Hartmetallverarbeitung - RegFlu

**Stichworte**

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>24 Monate</b>	<b>2013-08-19</b>	<b>2016-05-19</b>	

Zwischenberichte	Zwischenberichte	12.3.2014 und 12.8.2014
	Meilensteinbericht	29.1.2015

**Bewilligungsempfänger**

Carl Bechem GmbH  
Weststraße 120  
58089 Hagen

Tel	02331 935-0
Fax	02331 935-1199

Projektleitung Dr. Dwuletzki
---------------------------------

Bearbeiter Dr.Evers
------------------------

**Kooperationspartner**

MionTec GmbH  
Altenberger Str. 147  
51381 Leverkusen

***Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens***

Ein Ziel des vorliegenden Projekts ist die Entwicklung eines mineralölfreien regenerierbaren Kühlschmierstoffs für die Hartmetallbearbeitung auf Basis von Polymeren. Ein weiteres Ziel ist die Entwicklung eines Ionenaustauschverfahrens zur Badpflege und Rückgewinnung des Wertstoffs Wolfram. Die Herausforderung in der Erarbeitung beider Ziele besteht darin, dass das Fluid die Anforderungen für das Hartmetallschleifen sowie für die Regenerierbarkeit mittels Ionenaustauscher erfüllt.

***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

AP 1:

Entwicklung eines mineralölfreien, vollsynthetischen KSS

AP 2:

Entwicklung eines auf den KSS abgestimmten Ionenaustauschersystems

AP 3:

Aufbau und Test einer Laboranlage zum Ionenaustausch

AP4:

Entwicklung eines Regenerationsverfahrens für das Ionenaustauscherharz

AP5:

Praxistests des neu entwickelten KSS beim Anwender

AP6:

Praxistest der Laboranlage

AP7:

Entwicklung einer Pilotanlage im großtechnischen Maßstab

## **Ergebnisse und Diskussion**

Zusammenfassung:

Im vorliegenden Projekt wurde erfolgreich ein wassermischbarer Kühlschmierstoff zur Hartmetallbearbeitung entwickelt, welcher in einem ebenfalls neuen Ionenaustauscherverfahren regeneriert werden kann.

Der Kühlschmierstoff wurde bezüglich der Aspekte tribologische Leistung, Auslösung von Co-Salzen, Schaumverhalten und Mitarbeiter-Verträglichkeit für die Hartmetall-Bearbeitung optimiert und mit dem Ionenaustauschverfahren abgestimmt.

Basierend auf diesem Ionenaustauscherverfahren wurde ein wirksames Regenerierverfahren für die Wiederverwendung des Ionentauschers und für die Rückgewinnung von Wolfram entwickelt.

Der wasserbasierte Kühlschmierstoff wurde im Verlauf des Entwicklungsprojektes sukzessive an die Ionenaustauscheranwendung angepasst. Neben der Optimierung der Basisformulierung zum Zweck der Hartmetallbearbeitung konnte die unerwünschte Aufnahme von wirksamen Bestandteilen des Kühlschmierstoffes auf dem Ionenaustauscher deutlich reduziert werden.

Der entwickelte Kühlschmierstoff wurde in einem Kundenprojekt durch die Carl Bechem GmbH über einen Zeitraum von über zwei Monaten in der Hartmetallbearbeitung eingesetzt. Die Eignung des Kühlschmierstoffes konnte im direkten Kundenfeedback bewiesen werden. Der getestete Kühlschmierstoff auf neu entwickeltem Korrosionsschutzpaket zeichnet sich trotz des Amin-basierten Aufbaus durch geringe Ausschleppung von Cobalt aus. In der Anwendung wurden spezifikationskonforme Werkstücke erzeugt, das Amin-basierte Puffersystem und die geringe Schaumneigung versprechen eine deutliche Verbesserung der Performance und der Langzeit-Stabilität.

Die Erweiterung des erfolgreichen Betriebsversuchs mit einer Ionenaustauscherversuchsanlage erfolgte mangels Kapazität des Zielkunden noch nicht. Aufgrund der gegebenen Übertragbarkeit von Erkenntnissen aus der Laboranlage der Firma MionTec war jedoch die Simulation einer praxisrelevanten Fahrweise des Ionentauschers im Labor möglich.

Mit der Betriebslösung konnten auf einer Ionenaustauscher-Laborversuchsanlage Verfahrensparameter wie Aufnahmekapazität und Regeneriermitteleinsatz bestimmt werden. Die Aufnahmekapazität für Wolfram auf dem Ionenaustauscher ist positiv abhängig von der Ausgangskonzentration in der Kühlschmierstoff-Badlösung aus der Hartmetallbearbeitung: Ausgehend von einer Betriebslösung am Ende der Standzeit konnte eine Wolframaufnahmekapazität nahe der maximal erreichbaren Harzkapazität ermittelt werden: Aufnahme von 70 g/L Harz, entsprechend einer nutzbaren Harzkapazität von 0,76 eq/L Harz. Das entspricht einer nutzbaren Kapazität von 76 % gegenüber der maximal erreichbaren Harzkapazität und ist damit ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis. Die KSS-Badlösung aus dem Betriebsversuch enthielt nach 2 Monaten Betriebszeit beim Kunden nur eine Wolframkonzentration von 1,5 g/L Bad. Mit dieser Lösung wurde eine nutzbare Kapazität von ca. 20 g/L Harz erreicht.

Die ermittelte Fahrweise stellt die Verlängerung der Standzeit durch Reduktion der Wolframkonzentration in Aussicht. Zudem bildet sie die Grundlage für eine mögliche Wolfram-Rückgewinnung sowohl als kontinuierliche als auch diskontinuierliche Bad-Pflege.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Die Ergebnisse wurden noch nicht publiziert

## **Fazit**

Das Ziel des Projektes, einen wassermischbaren Kühlschmierstoff zur Hartmetallbearbeitung zu entwickeln, welcher über ein abgestimmtes Ionenaustauscherverfahren regeneriert werden kann, wurde voll erreicht.

Die abgestimmte Entwicklung zwischen KSS Hersteller und IEX Spezialist ermöglichte eine Erweiterung des bisherigen Standes der Technik. Aus der fruchtbaren Kooperation leiten sich verschiedene weitere Ansätze für weitergehende Entwicklungen ab. Neben der Wolfram – reduzierenden Bad-Pflege seien Wolfram-Recycling im Zuge der KSS Entsorgung sowie Co-Reduktion während des Schleifprozesses bevorzugt erwähnt.

## Inhaltsverzeichnis

---

1	Zusammenfassung	9
<hr/>		
2	Einleitung	11
<hr/>		
3	AP 1 Entwicklung eines mineralölfreien, vollsynthetischen KSS - Carl Bechem GmbH	13
<hr/>		
3.1	Entwicklung einer geeigneten Korrosionsschutz-Basis	13
3.1.1	Screening geeigneter Amine	13
3.1.2	Entwicklung eines Korrosionsschutz-Paketes.	14
3.2	Formulierung eines geeigneten Kühlschmierstoffes	15
<hr/>		
4	AP 2 Entwicklung eines Ionenaustauschsystems für KSS - MionTec GmbH	16
<hr/>		
4.1	Aufgabenstellung	16
4.2	Analysenmethoden	16
4.2.1	ICP-OES	16
4.2.2	Chemischer Sauerstoffbedarf CSB	16
4.2.3	Korrosionsschutzbestimmung	16
4.3	Versuchsaufbau und Durchführung AP2: Harzscreening	17
4.3.1	Auswertung des Harzscreenings	18
<hr/>		
5	AP 3.1 Entwicklung und Aufbau einer Laboranlage - MionTec GmbH	20
<hr/>		
6	AP 3.2 Durchführung und Tests an der Laboranlage - MionTec GmbH	21
<hr/>		
6.1.1	Versuchsdurchführung und Aufbau	21
6.1.2	Ergebnisse	22
<hr/>		
7	AP 4.1 Entwicklung eines Aufarbeitsverfahrens inklusive Regenerationsphase - MionTec GmbH	23
<hr/>		
7.1	Auswahl der Regenerierstrategie	23
7.1.1	Versuchsdurchführung und Aufbau	23
7.1.2	Regeneration mit Natriumsulfat	24
7.1.3	Regeneration mit Natriumhydroxid	24
7.1.4	Temperatureinfluss auf die Regeneriereffektivität	24
7.2	Konditionierung mit Korrosionsschutzkonzentrat: Replenisher Konzept	24
7.2.1	Versuchsaufbau und Durchführung: Replenisher Versuche mit Korrosionsschutzsäuren	25
7.2.2	Auswertung	26

---

7.3	Entwicklung eines Aufarbeitungsverfahrens: Versuche zur Wolfram- Rückgewinnung	26
7.3.1	Fällungsversuche	27
7.3.2	Aufkonzentration durch Verdampfung	27
8	AP 4.2 Anpassungsentwicklung des KSS an das Regenerationsverfahrens - Carl Bechem GmbH	29
<hr/>		
9	AP 5 Praxistest mit neuen KSS beim Anwender - Carl Bechem GmbH	30
<hr/>		
10	AP 6 Praxistest der Laboranlage - MionTec GmbH	31
<hr/>		
10.1	Ergebnisse des Praxisversuchs	32
10.2	Ermittelte nutzbare Kapazitäten	33
11	AP 7: Entwicklung und Test einer Pilotanlage im großtechnischen Maßstab - MionTec GmbH	34
<hr/>		
12	Fazit	35
<hr/>		
13	Literaturverzeichnis	37
<hr/>		

## Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

---

Abb. 1	Cobalt Auslösung durch Amin-Komplexe	14
Abb. 2	Bewertung Korrosionsschutzpakete	14
Abb. 3	Versuchsaufbau AP2: Harzscreening	17
Abb. 4	Harzscreening: Durchbruchkurven der starkbasischen Harze	18
Abb. 5	Harzscreening: Regenerierte Wolframmenge in g/L Harz	19
Abb. 6	Versuchsaufbau Kreislaufversuch	20
Abb. 7	Entwicklung der CSB- und Wolframkonzentration (originale Messwerte)	21
Abb. 8	Korrelation des Korrosionsschutzes mit der CSB-Konzentration	22
Abb. 9	Versuchsaufbau zur Auswahl einer Regenerationsstrategie	23
Abb. 10	Wolframkonzentration im Regenerat	24
Abb. 11	Versuchsaufbau der Konditionierung mit Korrosionsschutzkonzentrat	25
Abb. 12	Sulfat-Elutionskurve bei der Konditionierung mit Korrosionsschutzkonzentrat	26
Abb. 13	Ergebnisse der Wolframkonzentrierung: Molare Verteilung	27
Abb. 14	Pilotanlage zur Wolframatenfernung und Badpflege	32
Abb. 15	Nutzbare Kapazität in Abhängigkeit der Zulaufkonzentration	33
Abb. 16	Pilotanlage zur Wolframatenfernung und Badpflege	34

## Abkürzungen

AN	Anionenaustauscher
BV	Bettvolumen = Volumen Ionentauscher (Unit: Liter Flüssigkeit pro Liter Ionentauscher)
IEX	Ionenaustausch
KAT	Kationenaustauscher
SAC	Kationenaustauscher mit stark saurer funktioneller Gruppe
WAC	Kationenaustauscher mit schwach saurer funktioneller Gruppe
SBA	Anionenaustauscher mit stark basischer funktioneller Gruppe
WBA	Anionenaustauscher mit schwach basischer funktioneller Gruppe
TK	Totalkapazität; (eq/L); Anzahl funkt. Gruppen pro Liter Harz
NK	Nutzbare Harzkapazität; (eq/L) oder (g/L)
KSS	Kühlschmierstoff
ICP-OES	Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry oder optische Emissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
AAS	Atom Absorptionspektrometrie
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf als Summenparameter für org. Bestandteile
LF	Leitfähigkeit ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )
VE	Entionisiertes Wasser

---

## 1 Zusammenfassung

---

Im vorliegenden Projekt wurde erfolgreich ein wassermischbarer Kühlschmierstoff zur Hartmetallbearbeitung entwickelt, welcher in einem ebenfalls neuen Ionenaustauscherverfahren regeneriert werden kann. Der optimierte Kühlschmierstoff ermöglicht einerseits eine Verlängerung der Badstandzeit, das Ionenaustauschverfahren [Dorfner 1964], [Helfferich 1959], [Mauer 2013] ermöglicht–andererseits zeigt eine Möglichkeit zur Wiedergewinnung des Wertstoffes Wolfram auf.

Der Kühlschmierstoff wurde bezüglich der Aspekte tribologische Leistung, Auslösung von Co-Salzen, Schaumverhalten und Mitarbeiter-Verträglichkeit für die Hartmetall-Bearbeitung optimiert und mit dem Ionenaustauschverfahren abgestimmt.

Hierzu wurden verschiedene Ionenaustauscherverfahren untersucht und ein finales Ionenaustauscherverfahren entwickelt. Mit Hilfe des Ionenaustauscherverfahrens kann angereichertes gelöstes Wolfram, als  $WO_4$ -Salz, aus der Kühlschmierstofflösung wiedergewonnen und vom Ionentauscher regeneriert werden.

Basierend auf diesem Ionenaustauscherverfahren wurde ein wirksames Regenerierverfahren für die Wiederverwendung des Ionentauschers und für die Rückgewinnung des hoch interessanten und vielseitigen Wertstoffes [Gevestopedia 2013] Wolfram entwickelt.

Der wasserbasierte Kühlschmierstoff [Dwuletzki 2012] wurde im Verlauf des Entwicklungsprojektes sukzessive an die Ionenaustauscheranwendung angepasst. Neben der Optimierung der Basisformulierung zum Zweck der Hartmetallbearbeitung konnte die unerwünschte Aufnahme von wirksamen Bestandteilen des Kühlschmierstoffes auf dem Ionenaustauscher so deutlich reduziert werden.

Der angepasste Kühlschmierstoff wurde in einem Kundenprojekt durch die Carl Bechem GmbH über einen Zeitraum von über zwei Monaten in der Hartmetallbearbeitung eingesetzt. Der Kühlschmierstoff auf neu entwickeltem Korrosionsschutzpaket zeichnet sich trotz des Amin-basierten Aufbaus durch geringe Ausschleppung von Cobalt aus. In der Anwendung wurden spezifikationskonforme Werkstücke erzeugt, das Amin-basierte Puffersystem und die geringe Schaumneigung versprechen eine deutliche Verbesserung der Performance und der Langzeit-Stabilität. Für eine abschließende Betrachtung ist der Zeitraum des Projektes naturgemäß nicht ausreichend.

Die Erweiterung des erfolgreichen Betriebsversuchs mit einer Ionenaustauscher Versuchsanlage erfolgte mangels Kapazität des Zielkunden noch nicht. Aufgrund der gegebenen Übertragbarkeit von Erkenntnissen aus der Laboranlage der Firma MionTec war jedoch die Simulation einer praxisrelevanten Fahrweise des Ionentauschers im Labor möglich. Aus diesem Grund wurde der IEX-Praxisversuch mit echten Gebrauchslösungen bei der MionTec GmbH durchgeführt.

Mit der Betriebslösung konnten auf einer Ionenaustauscher-Laborversuchsanlage Verfahrensparameter wie Aufnahmekapazität und Regeneriermitteleinsatz bestimmt

werden. Die Aufnahmekapazität für Wolfram auf dem Ionentauscher ist positiv abhängig von der Ausgangskonzentration in der Kühlschmierstoff-Badlösung aus der Hartmetallbearbeitung: Ausgehend von einer Betriebslösung am Ende der Standzeit konnte eine Wolframaufnahmekapazität nahe der maximal erreichbaren Harzkapazität ermittelt werden: Aufnahme von 70 g/L Harz, entsprechend einer nutzbaren Harzkapazität von 0,76 eq/L Harz. Das entspricht einer nutzbaren Kapazität von 76 % gegenüber der maximal erreichbaren Harzkapazität und ist damit ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis. Die KSS-Badlösung aus dem Betriebsversuch enthielt nach 2 Monaten Betriebszeit beim Kunden nur eine Wolframkonzentration von 1,2 g/L Bad. Mit dieser Lösung wurde eine nutzbare Kapazität von ca. 20 g/L Harz erreicht.

Die ermittelte Fahrweise stellt eine weitere Verlängerung der Standzeit durch Reduktion der Wolfram-Konzentration in Aussicht. Zudem bildet sie die Grundlage für eine mögliche Wolfram-Rückgewinnung sowohl als kontinuierliche als auch diskontinuierliche Bad-Pflege.

Die Regeneratlösung des Ionentauschers enthält im Wesentlichen ein Gemisch aus Natriumwolframat und Natriumsulfat. Diese Lösung konnte im Laborversuch aufkonzentriert und damit in eine direkt verwertbare Form gebracht werden. Die Zielkonzentration für einen Metallverwerter liegt bei 50...100 g/L Wolfram. Erreicht wurden im Laborformat 80 g/L; der Sulfatanteil konnte durch Kristallisation deutlich verringert werden. Eine wirtschaftliche Verwendung ist auf Grund der geringen Mengen noch nicht absehbar. Hierzu sind fortführende Entwicklungsversuche mit Betriebslösungen zwingend erforderlich.

Der erreichte Wissenstand zum Wolfram-Recycling ist als sehr positiv zu bewerten. Die Kooperation von Bechem als innovativer KSS-Hersteller mit der MionTec als Spezialist für Ionenaustauscheranwendungen und IEX-Verfahrensentwicklung hat sich als sehr erfolgreich dargestellt.

## 2 Einleitung

---

In Deutschland werden jährlich 15 000 bis 20 000 Tonnen Hartmetall von der Industrie für die Herstellung von Präzisionswerkzeugen verwendet, wobei es sich hauptsächlich um Schneidwerkzeuge für die zerspanende Metallbearbeitung handelt. Um die bei der Bearbeitung dieser harten Metalle durch Reibung entstehende Wärmeentwicklung einzudämmen und eine optimale Spülung und Schmierleistung zu erreichen, verwendet man Kühlschmierstoffe (KSS). Zur Zeit werden für die Hartmetallbearbeitung bevorzugt nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe, die sogenannten KSS-Öle, verwendet. Diese bestehen zu 90 % aus Mineralölen und zu 10 % aus Additiven. Zurzeit befinden sich mineralölfreien, wässrige Kühlschmierstoffe auf der Basis von vernetzten, synthetischen Polymeren oder modifizierten Naturpolymeren mit einer wesentlich besseren Öko-Bilanz in der Entwicklung.

Die KSS-Öle haben besonders gute Schmiereigenschaften, sowie eine nahezu unbegrenzte Lebensdauer (Standzeit) und sind maschinenschonend. Aufgrund des hohen Mineralölgehalts und der schlechteren Kühleigenschaften gegenüber Wasser sind diese jedoch vergleichsweise wenig ökologisch [TUB 2011].

Ein großer Nachteil der wässrigen KSS ist, dass sich während des Schleifprozesses des Werkstücks (Hartmetallrohling) etwa 1 % des Abtrags als Wolframat-Ionen ( $WO_4^{2-}$ ) im Kühlschmierstoff lösen. Im Laufe der Schleifprozesse reichern sich innerhalb eines Jahres mehr als 10 g Wolfram pro Kilogramm Lösung an. Durch diese Anreicherung verkürzt sich die Standzeit eines KSS-Bades auf nur etwa 1 Jahr.

Ein Recycling von Wolfram aus Kühlschmierstoffen erfolgt bislang nicht. Einen Weg hierzu will dieses Projekt aufzeigen.

Wolfram wird als Wolframtrioxid ( $WO_3$ ) aus Erz gewonnen. Der Gehalt an  $WO_3$  im Gestein beträgt zwischen 0,603 % [DRAG 2012] und 0,89 % [Hochwimmer 2006], je nach Erzmine. Gehandelt wird Wolfram i. d. R. in Form des Vorprodukts Ammoniumparawolframat (APT), das durch Flotation und verschiedene Umfällungs- und Separationsprozesse aus dem Erz gewonnen wird. Durch thermische Zersetzung kann das Ammoniumparawolframat dann in den Rohstoff Wolframtrioxid umgewandelt werden. Der Preis für eine Tonne Ammoniumparawolframat betrug im Oktober 2012 ca. 450 \$ [Malaga 2012]. Auch wenn der Rohstoffpreis marktüblichen Schwankungen unterliegt, ist seine Verfügbarkeit naturgemäß endlich und das Recycling ein lohnenswertes Ziel. Der Einsatz von Wolframcarbid erfolgt vorwiegend in Hartmetallen und in Schneidwerkzeugen sowie verschleißfesten Werkzeugen.

Wolfram zählt nach der Liste der Europäischen Kommission, Pressemitteilung (MEMO 14/377) vom 26. Mai 2014, zu den 20 kritischen Rohstoffen [EU 2014].

Das Recycling von Wolfram aus wolframhaltigem Schrott erfolgt aufgrund des hohen Schmelzpunkts nicht durch Verhüttung, sondern durch chemische Aufbereitung. Die Recyclingrate aus wolframhaltigem Schrott beträgt ca. 35 %.

Ziel dieser Arbeit war es, zu prüfen, ob Wolfram als Wolframat-Ionen ( $WO_4^{2-}$ ) mittels eines Anionenaustauschers aus der wassermischbaren KSS-Lösungen entfernt bzw. reduziert werden kann. Dieses soll die Standzeit des Kühlschmierstoffs von derzeit einem Jahr auf etwa zwei Jahre verlängern. Des Weiteren sollte ein Regenerationsverfahren für die mit Wolframat-Ionen beladenen Ionenaustauscherharze entwickelt werden, um eine mit Wolframat-Ionen angereicherte Lösung zu erhalten und diese dann als Sekundärstoff in der Metallverwertung zu recyceln.

Wichtiger Bestandteil des vorliegenden Entwicklungsprojektes waren aufeinander abgestimmte Arbeitspakete, die teils von der Carl Bechem GmbH und teils von der MionTec GmbH verantwortet und durchgeführt wurden. (Dies ist an den Berichten aus den Arbeitspaketen kenntlich gemacht.) Ein ebenso wichtiger Bestandteil war die Erprobung des erreichten Konzeptes in einem Praxisprojekt direkt beim anwendenden Kunden aus der Hartmetallbearbeitung, bzw., in einer übertragbaren Laboranlage.

---

## Hauptteil: Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete

---

### **3 AP 1 Entwicklung eines mineralölfreien, vollsynthetischen KSS – Carl Bechem GmbH**

---

Die Bearbeitung von Hartmetall mit wasserlöslichen Kühlschmierstoffen ist bekannt, jedoch durch einige Gründe limitiert.

Neben dem Verlust am Wertstoff Wolfram ist die Auslösung von toxischem Cobalt zu minimieren. Hierzu werden in klassischen Anwendungen beachtliche Mengen an Co-Inhibitor zugesetzt, um den Co-Spiegel unter der Nachweisgrenze zu halten.

Da Cobalt vorzugsweise über Amin-Komplexe ausgelöst wird, sind herkömmliche KSS in der Regel Amin-frei. Dies jedoch verkürzt die Standzeit durch biologischen Zerfall aufgrund des schlechteren Puffersystems, i.e. nicht gegebener pH-Stabilität auf Basis von KOH als Rezeptbestandteil

Der permanente Nachsatz von Co-Inhibitor erschwert die Verfolgung der Konzentration – zwingend vorgeschrieben durch die TRGS 611 – und verschlechtert fortschreitend durch Formulierungs-Zusätze das Schaumverhalten.

Gerade das Schaumverhalten ist bei Hoch-Energie-Schleifprozessen wie der Hartmetall-Bearbeitung von kritischer Bedeutung. Erzwungener Einsatz von Entschäumer verringert wiederum die Oberflächenspannung, welches paradoxerweise die Grundtendenz zum Schaum im Fluid unterstützt.

Zusammen mit dem permanenten Salzeintrag – Wolfram-Auslösung sowie über nicht entsalztes Nachsatzwasser – limitieren die genannten Faktoren die Standzeit der Kühlschmierstoffe. Dies hat dazu geführt, dass die Anwender notgedrungen die geforderten Standzeiten von drei auf ein Jahr reduziert haben. Eine Verlängerung der Standzeit gerade großer Zentralanlagen bedeutet daher eine enorme Ersparnis an Zeit und Material.

#### **3.1 Entwicklung einer geeigneten Korrosionsschutz-Basis**

Ziel war es demnach, einen Amin-basierten KSS mit reduzierter Co-Affinität zu entwickeln, welcher sich zusätzlich für ein Ionenaustauschverfahren eignet. Aus parallelen Versuchen mit der Gebrauchslösung am Ionenaustauscher war ermittelt worden, dass bevorzugt Korrosionsschutzsäuren über den Austauscher abgefangen werden. Ein weiteres Ziel war es demnach, ein wenig schäumendes und Ionenaustauscher-verträgliches Korrosionsschutz-Paket auf Aminbasis zu entwickeln.

##### **3.1.1 Screening geeigneter Amine**

Co-Pulver wurde in wässrigen Aminlösungen unter Rückfluss erhitzt und der Anteil ausgelöster Co-Salze ermittelt.

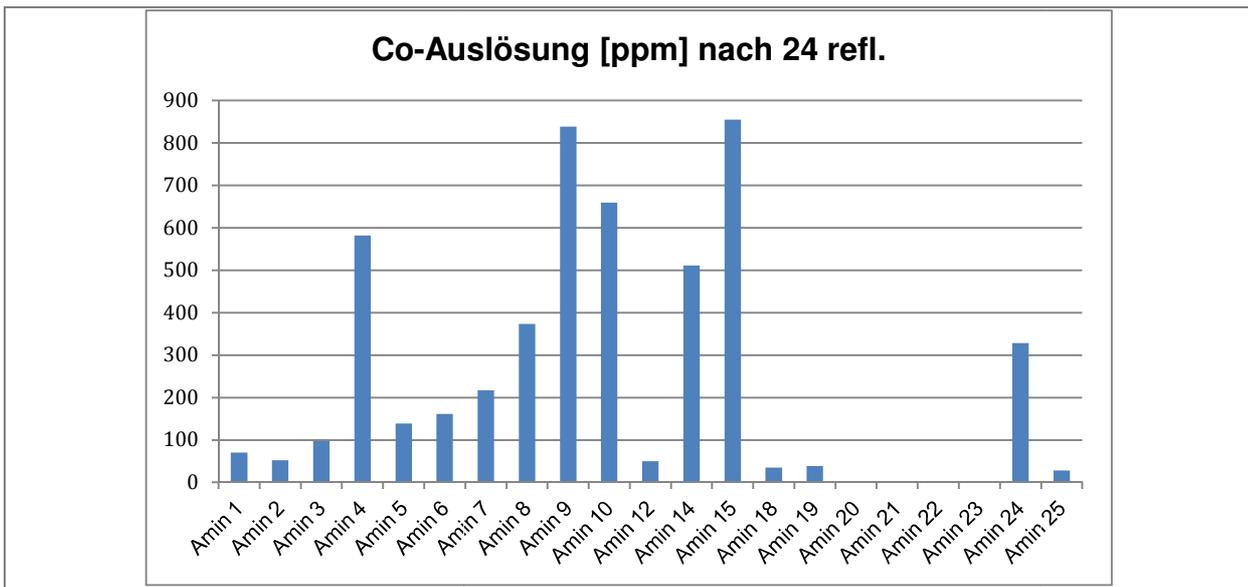


Abb. 1 Cobalt Auslösung durch Amin-Komplexe

Es zeigte sich, dass gerade herkömmliche Ethanol-Amine mit freier Hydroxy-Funktion zur Co-Auslösung neigen. Sterisch anspruchsvollere Amine weisen dagegen eine deutlich reduzierte Auslöserate auf.

Die erfolgreichsten Amine aus diesem Screening wurden für die Optimierung des Korrosionsschutzpaketes auf Aminbasis herangezogen.

### 3.1.2 Entwicklung eines Korrosionsschutz-Paketes.

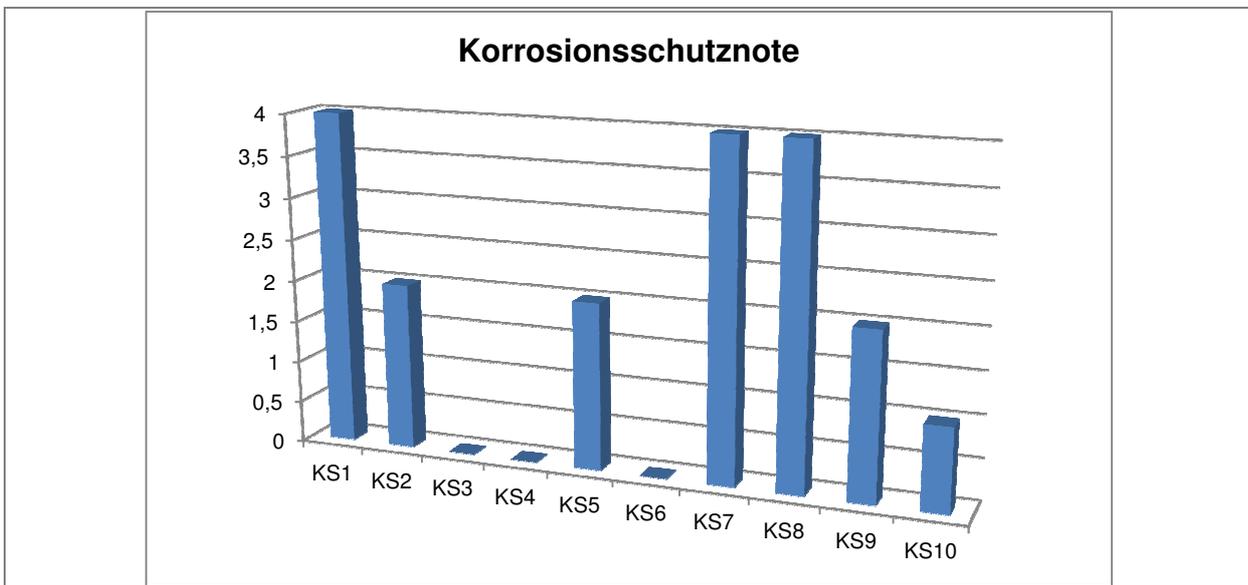


Abb. 2 Bewertung Korrosionsschutzpakete

Im Screening wurden verschiedene Säure-Amin Kombinationen verseift und anschließend ihr Verhalten als wässrige Lösung untersucht. Limitiert wurde die Kombinierbarkeit durch den Ziel-pH-Wert der wässrigen Verdünnung von 9.0 – 9.3. Ferner waren die Rohstoffkosten und die Einstufung nach GHS Faktoren der Auswahl.

---

Getestet wurde der erhaltene Korrosionsschutz (Späne-Filter-Test), das Schaumverhalten neben den Kosten.

### **3.2 Formulierung eines geeigneten Kühlschmierstoffes**

Basierend auf dem Korrosionsschutz-Paket erfolgte die Formulierung des finalen Kühlschmierstoffes. Voraussetzung bei der HM-Bearbeitung ist neben den genannten Kriterien eine ausreichende tribologische Leistungsfähigkeit. Diese wird über die Auswahl geeigneter Additive erreicht. Als Referenz wurde die Schmierfähigkeit des herkömmlichen KSS anhand der Werte der Reichert-Verschleiß-Waage ermittelt.

Nach Bestimmung der ausreichenden tribologischen Leistungsfähigkeit wurde der KSS mittels bekannter Additive – Co-Inhibitor, Biozide, Entschäumer, Lösungsvermittler – fertig formuliert.

---

## 4 AP 2 Entwicklung eines Ionenaustauschsystems für KSS – MionTec GmbH

---

### 4.1 Aufgabenstellung

Für die Entwicklung eines Ionenaustauschsystems stand als Versuchslösung eine Badlösung aus der Hartmetallbearbeitung nach Ende der Betriebszeit (1 Jahr) zur Verfügung. Die Analyse der Wolframkonzentration wurde anfänglich mit 11,9 g/L bestimmt; die über den gesamten Projektzeitraum analysierten Proben ergaben einen Mittelwert von 11,3 g/L KSS, dieser Wert ist Grundlage der angestellten Kalkulationen. Eine stufenweise Filtration bis auf eine Porengröße von 0,22 µm ergab keine Absenkung der W-Konzentration. Somit liegt das Wolfram sehr wahrscheinlich komplett ionisch als Wolframat und nicht partikulär vor.

Da das Wolfram anionisch vorliegt, sollte es mit einem Anionenaustauscher (AN) entfernbar sein. Daher wurde zunächst ein IAT-Harzscreening mit dem Ziel durchgeführt, das am besten geeignete Harz für die weitere Verfahrensentwicklung zu finden. Es wurden dazu 5 starkbasische Anionenaustauscher des Typs I und II (SBA Typ I und SBA Typ II) sowie ein schwachbasischer Anionenaustauscher eingesetzt.

### 4.2 Analysemethoden

Die Analysen zur Bestimmung des Wolframgehaltes und der ionischen Zusammensetzung, v.a. Sulfat wurden zum Teil von der Carl Bechem GmbH, zum Teil von einem Auftragslabor (IUL Vorpommern GmbH) durchgeführt. Es wurden folgende Methoden angewandt:

#### 4.2.1 ICP-OES

(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry oder Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma). Mit der optischen Emissionsspektrometrie ist es möglich, nahezu alle Elemente des gesamten Periodensystems in einer Flüssigkeit zu analysieren.

#### 4.2.2 Chemischer Sauerstoffbedarf CSB

Mit dieser Methode kann der Anteil der organischen Parameter in der Versuchslösung als Summenparameter „chemischer Sauerstoffbedarf“ ermittelt werden. Dabei wird die Probe in konzentrierter Schwefelsäure mit Kaliumdichromat als Oxidationsmittel und Silberionen als Katalysator in der Siedehitze oxidiert. Die Auswertung erfolgt photometrisch.

#### 4.2.3 Korrosionsschutzbestimmung

Die Korrosionsschutzmessung erfolgt nach DIN 51360 „Bestimmung der Korrosionsschutzeigenschaften von wassergemischten Kühlschmierstoffen“.

### 4.3 Versuchsaufbau und Durchführung AP2: Harzscreening

In Abb. 3 ist der für das Harzscreening verwendete Versuchsaufbau dargestellt.

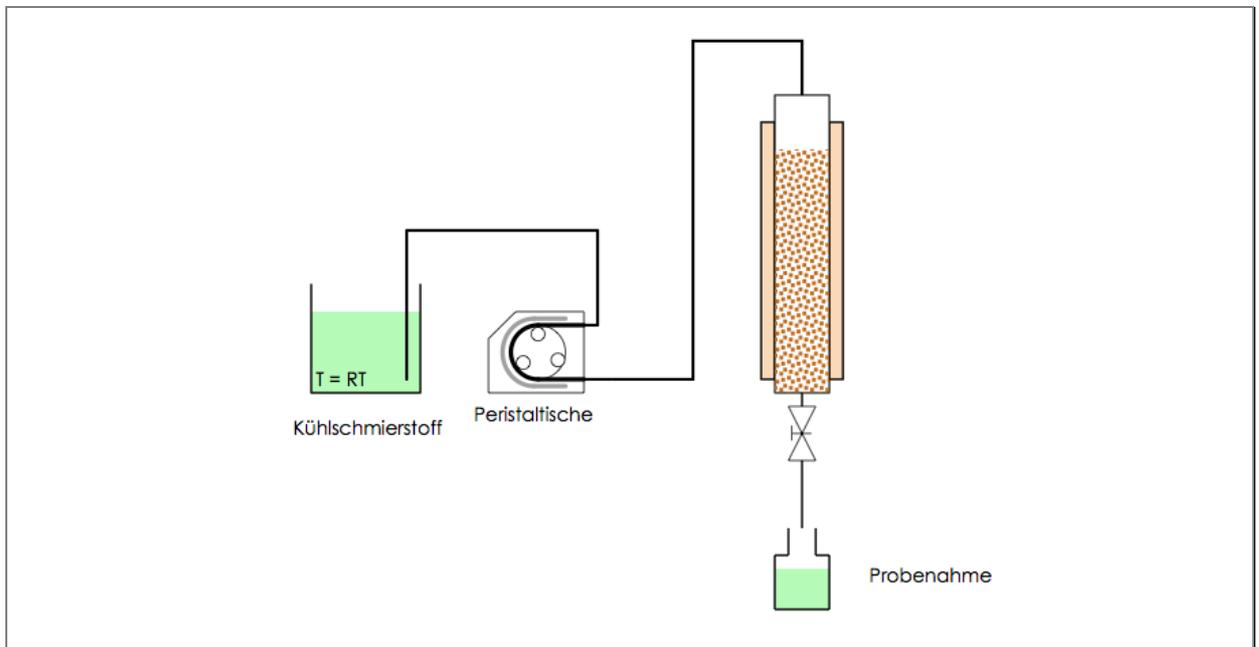


Abb. 3 Versuchsaufbau AP2: Harzscreening

Das Ionenaustauscherharz wird zur Versuchsvorbereitung in die Sulfat-Form überführt. Dies ist nötig, da in der Praxis keine Chlorid-Ionen, aufgrund der stark korrosiven Wirkung (unter anderem Lochkorrosion), in das KSS-Bad eingetragen werden dürfen. Anschließend wird der Ionenaustauscher mit wolframhaltigem KSS beladen und in regelmäßigen Abständen Proben am Ablauf entnommen. Regeneriert wurde mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Es wurden regelmäßig Proben am Ablauf entnommen.

#### 4.3.1 Auswertung des Harzscreensings

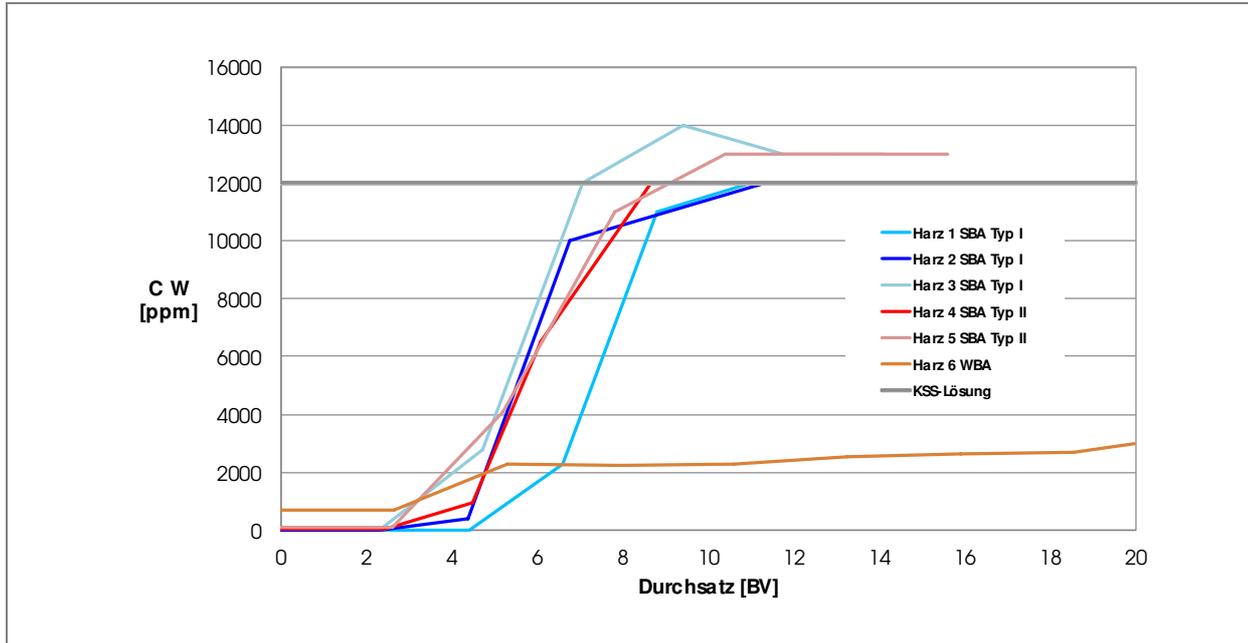


Abb. 4 Harzscreening: Durchbruchkurven der starkbasischen Harze

Die Grafik (Abb. 4) vergleicht die Durchbruchkurven der verschiedenen starkbasischen Harze.

Die Grafik verdeutlicht, dass alle Harze Wolframat aufnehmen und nach ca. 3 bis 5 BV Beladung der Durchbruch beginnt und spätestens mit 12 BV voll beladen sind. Es lässt sich erkennen, dass das Ionenaustauscherharz „1“ die besten Beladungseigenschaften aufweist. Einige Ionenaustauscher scheinen sogar bei Vollbeladung wieder eine gewisse Menge Wolfram abzugeben und sind so für die Anwendung nicht geeignet.

Zusätzlich wurde ein schwach basischer Ionenaustauscher im Harzscreening untersucht. Für einen schwach basischen Ionenaustauscher (WBA) muss die Zulaufösung schwach sauer sein, d.h. die KSS muss vor der Beladung angesäuert werden. Dies bringt einige Probleme mit sich, da es beim Ansäuern zu Fällungen von Bestandteilen der KSS-Lösung kommt. Die Aufnahmekapazität für Wolfram war dagegen sehr gut, ein Durchbruch wurde auch nach 15 BV nicht erreicht.

Die erreichten Beladepkapazitäten der starkbasischen Harze liegen erwartungsgemäß kleiner/gleich 1, wobei Harz „1“ mit einer nutzbaren Kapazität = 1 am besten abschneidet. Die nutzbare Kapazität des Schwachbasischen wurde noch nicht erschöpft, und liegt deutlich über 1, was bei der höheren Totalkapazität auch zu erwarten war.

Ein weiterer entscheidender Faktor für die Auswahl eines Harzes ist dessen Regenerierbarkeit. Im zweiten Teil des Harzscreensings wurden unterschiedliche Regeneriermittel mit den beladenen Harzen getestet. Als Regeneriermittel wurden Lösungen von  $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  und  $NaOH$  verglichen. Zusätzlich wurden beim WBA und einem SBA Ammoniak als Regeneriermittel getestet. Die Zusammenfassung der Ergebnisse sind in der nachfolgenden Abb. 5 zu finden. Es wurden die einzelnen Harze

mit dem jeweiligen Regeneriermittel abgebildet. Dabei wurden die regenerierten Wolframmengen bezogen auf das Harzvolumen dargestellt.

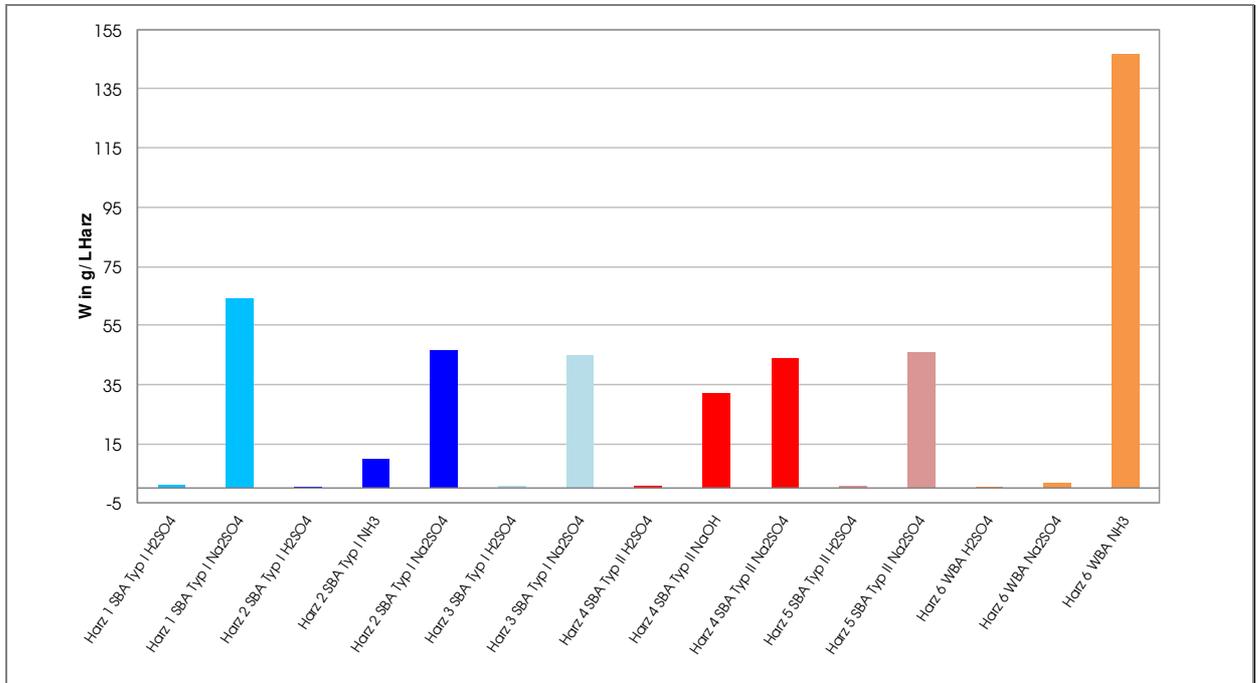


Abb. 5 Harzscreening: Regenerierte Wolframmenge in g/L Harz

Das Regeneriermittel Natriumsulfat lieferte bei den starkbasischen Typen das beste Ergebnis. Andere Untersuchungen zeigten, dass auch die Wolfram Konzentration im Eluat am höchsten ist. Der schwachbasische Austausch zeigt in Verbindung mit Ammoniak als Regeneriermittel auch sehr gute Werte. Aufgrund der sehr hohen nutzbaren Kapazität des schwachbasischen Ionenaustauschers, ist auch die regenerierte Menge Wolfram sehr hoch.

Es erfolgte ein regelmäßiger Austausch in Form von Arbeitsbesprechungen zwischen MionTec und Bechem. Darauf hin wurden die nachfolgenden Schritte jeweils angepasst.

Gleichzeitige Untersuchungen der Carl Bechem GmbH ergaben, dass durch das ansäuern der KSS-Lösung für den WBA sowohl Korrosionsschutzeigenschaften als auch tribologische Eigenschaften negativ beeinflusst wurden. Aus diesem Grund wurde der schwachbasische Ionenaustauscher, trotz sehr guter nutzbarer Kapazitäten und Regenerierbarkeit nicht weiter berücksichtigt.

## 5 AP 3.1 Entwicklung und Aufbau einer Laboranlage – MionTec GmbH

Basierend auf den Erkenntnissen aus dem Harzscreening und den ersten Ergebnissen zur generellen Machbarkeit wurde eine Laboranlage entworfen, die Anforderungen für eine Anwendung an einer KSS-Badlösung erfüllen soll. Im Unterschied zum einfachen Säulenaufbau aus der Machbarkeitsstudie wird hier eine Kreislauf-Versuchsordnung gewählt, um ein KSS-Bad zu simulieren. In der Hartmetallbearbeitung hat man ein festes Inventar einer KSS Lösung, in die durch die Metallbearbeitung kontinuierlich Wolfram eingetragen wird. Im Laboraufbau wird die in AP2 beschriebene Lösung aus dem Betrieb eingesetzt und zunächst über mehrere Beladungs-/Regenerierzyklen das W im Bad systematisch ausgeschleust, da die Betriebslösung am Ende der Standzeit bereits einen hohen Wolframgehalt hat. Ziel einer Badpflege mit IEX ist die Einstellung einer konstanten Konzentration im Bad, d.h. durch IEX wird die Wolframmenge kontinuierlich ausgeschleust, die durch den Arbeitsprozess eingetragen wird.

Nachfolgend ist der schematische Aufbau des Kreislaufversuchs dargestellt.

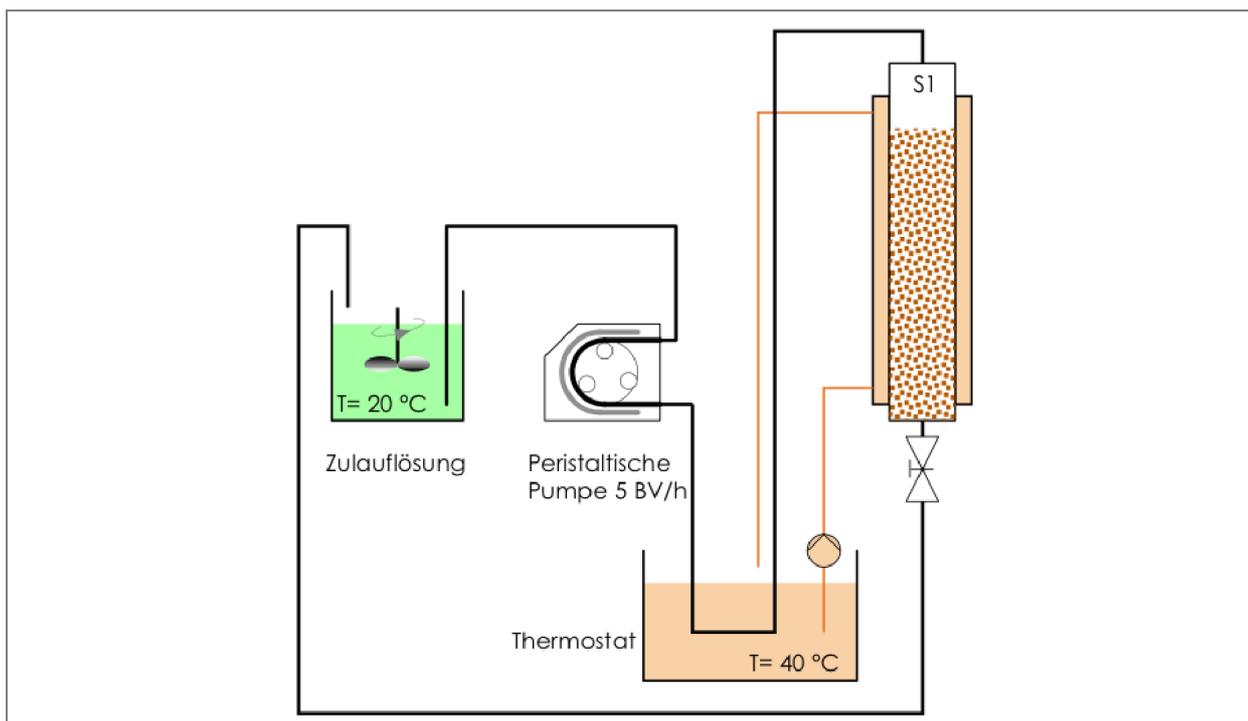


Abb. 6 Versuchsaufbau Kreislaufversuch

## 6 AP 3.2 Durchführung und Tests an der Laboranlage – MionTec GmbH

### 6.1.1 Versuchsdurchführung und Aufbau

Der Versuch wurde als Bad-Kreislaufversuch angelegt. Ein vordefiniertes Inventar wurde zyklweise (Beladung + Regeneration) im Kreis gefahren. Dabei wurde mit jedem Beladungszyklus das Wolframat aus dem Bad ausgeschleust, welches dann in der Regenerationsphase wieder von der IEX Säule verdrängt und mit dem Regenerat aufgefangen wurde. Im darauffolgenden Zyklus konnte dann dasselbe Harz wiederbeladen werden. Dabei wird auch zwangsläufig immer ein Anteil organischer Säuren, die den Korrosionsschutz im KSS bilden, mitentfernt. Insgesamt wurden 10 Beladungszyklen gefahren, um die W-Entfernung und den Korrosionsschutz zu beurteilen.

In der nachfolgenden Grafik sind die Werte der Messungen des CSB (stellvertretend für Organik) und der Wolframkonzentrationen in der KSS Lösung im Bad nach dem jeweiligen Zyklusdurchlauf dargestellt.

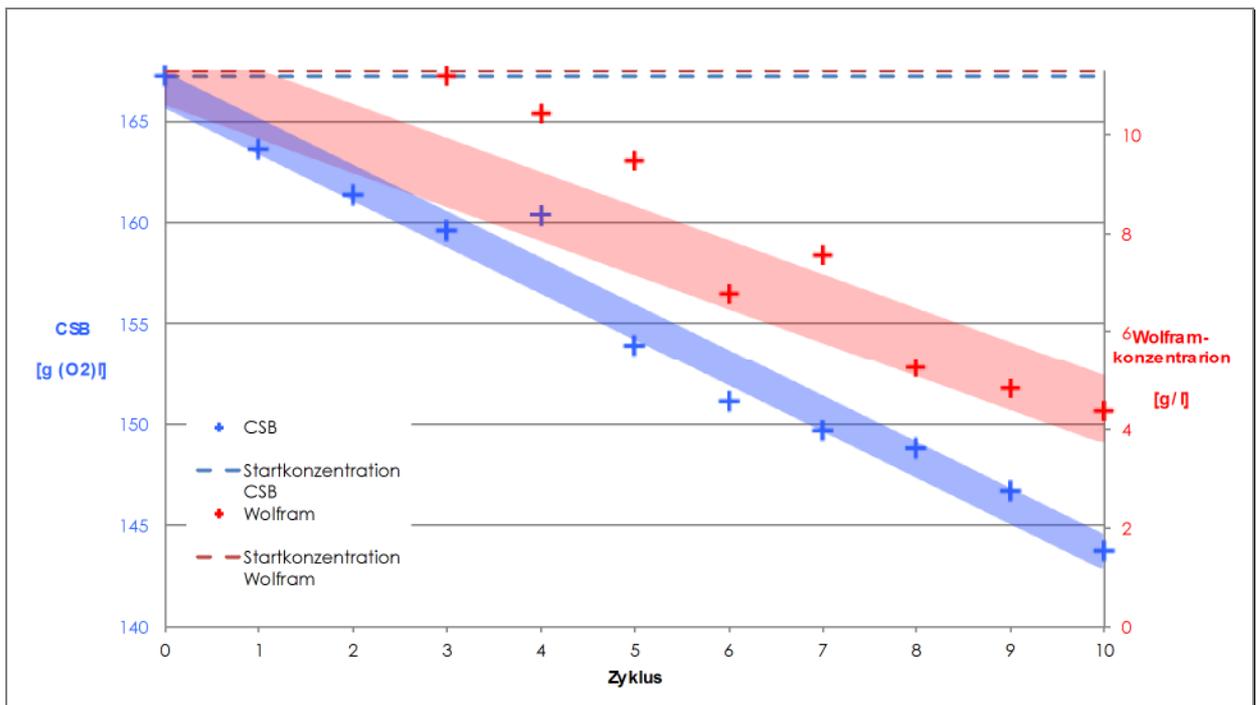


Abb. 7 Entwicklung der CSB- und Wolframkonzentration (originale Messwerte)

Durch diese Darstellung werden die Schwankungen der Messergebnisse deutlich. Der Ansatz, die Werte über eine Bilanzierung von Beladung und Regeneration zu verifizieren, ergab keine plausiblen Werte. Deswegen wurden in der obigen Grafik die farbigen Verlaufsbalken statt Kurven dargestellt, welche eine realistischere Streuung der Ergebnisse wiedergeben.

Mit Sicherheit kann eine erfolgreiche W-Reduktion über 10 Beladungszyklen im Bad nachgewiesen werden. Ebenfalls konnte ein allmähliches Absinken der CSB-Konzentration festgestellt werden. Deshalb wurde nach jedem Zyklus der Korrosions-

schutz des Inventars neu bewertet. Die Notenskala des Korrosionsschutzes reicht von 0 (sehr gut/keine Korrosion) bis 4 (sehr schlecht/ intensive Rostbildung). Ausschließlich die Note 0 ist für den Betrieb des Bades akzeptabel. In der folgenden Abb. 8 ist erkennbar, dass der Korrosionsschutz nach 7 Zyklen ungenügend wird.

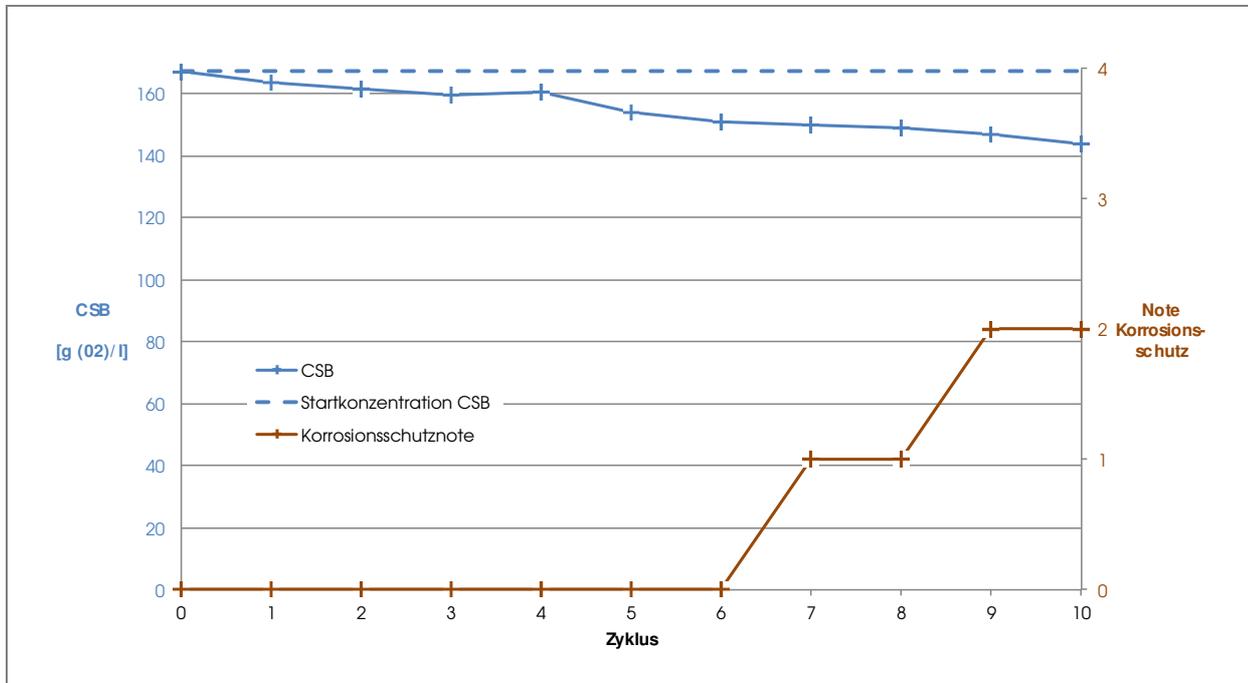


Abb. 8 Korrelation des Korrosionsschutzes mit der CSB-Konzentration

### 6.1.2 Ergebnisse

Trotz der problematischen Wolfram-Analysen kann mit einer gewissen Ungenauigkeit Aussagen über eine kontinuierliche Badpflege getroffen werden:

- Während der CSB nur um etwa 15 % abnimmt, kann die Wolframkonzentration von 11,3 g/l auf etwa 4 g/l gesenkt werden. Dies entspricht einer Abnahme um ca. 65 %
- Grundsätzlich ist es möglich in einer Badpflege die Wolframkonzentration im Bad effektiv zu entfernen.
- Während der Badpflege nimmt der CSB ab, korrelierend dazu ist ein ausreichender Korrosionsschutz ab Zyklus 7 nicht mehr gewährleistet. Dieser müsste bei einer dauerhaften Badpflege durch Korrosionsschutzzugabe in das Bad ergänzt werden.
- Aufgrund von Bilanzierungsrechnungen wird eine Restbeladung an Wolframationen auf dem Harz vermutet, die mit dem normalen Regenerierverfahren nicht vom Ionentauscher regenerierbar ist. Um dies genauer zu beurteilen, wurden Versuche zur Sonderregeneration durchgeführt. (Unter AP 4.1 beschrieben).

## 7 AP 4.1 Entwicklung eines Aufbereitungsverfahrens inklusive Regenerationsphase – MionTec GmbH

### 7.1 Auswahl der Regenerierstrategie

In dieser Versuchsgruppe soll ein optimales Regenerationsmittel gefunden werden. Bei der Regeneration sind in diesem Verfahren besondere Anforderungen zu beachten:

- Eine pH-Änderung bei Badpflege ist auszuschließen → Neutralaustausch gefordert.
- Eintrag von Chlorid-Ionen ist auszuschließen

Grundsätzlich sind Natriumsulfat oder eine Kombination aus Natriumhydroxid und Natriumsulfat als Regenerationsmittel zur Wolframrückgewinnung denkbar. Eine Regeneration nur mit Natriumhydroxid hat den großen Nachteil, dass bei der anschließenden Beladung Hydroxidionen in das Eluat abgegeben werden und so der pH-Wert beeinflusst wird. Aus diesem Grund wäre eine Konditionierung des Ionenaustauschers mit Natriumsulfat nach einer Regeneration mit Natronlauge trotzdem durchzuführen (um einen Neutralaustausch zu gewährleisten). Die Regeneration mit Natronlauge und anschließender Konditionierung wird trotzdem im Folgenden weiter untersucht, da es sich um ein vielfach bewährtes Regenerationsmittel handelt.

#### 7.1.1 Versuchsdurchführung und Aufbau

Das Ionenaustauscherharz wird zur Versuchsvorbereitung in die Sulfat-Form überführt. Anschließend wird wolframhaltige KSS-Lösung über den Ionenaustauscher gepumpt. Nach 15 BV Durchsatz wird die Beladung gestoppt und nach der Verdrängung die Regeneration durchgeführt. Der Ablauf wird während der Regeneration mehrfach beprobt, um eine Elutionskurve zu erstellen.

In Abb. 9 ist der Versuchsaufbau dargestellt. Zur Bestimmung der optimalen Regenerationstemperatur wird die Säule zusätzlich beheizt und das Regenerationsmittel im Wasserbad vorgewärmt.

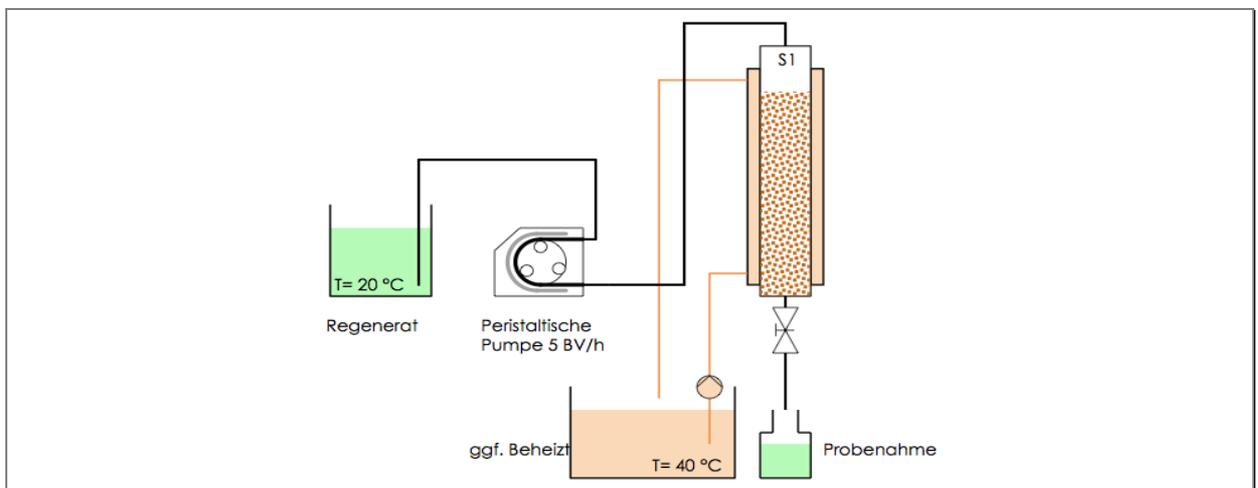


Abb. 9 Versuchsaufbau zur Auswahl einer Regenerationsstrategie

### 7.1.2 Regeneration mit Natriumsulfat

In Abb. 10 ist die Wolframkonzentration im Regenerationsablauf über sechs Belade- und Regenerationsvorgänge dargestellt. Es werden Konzentrationen von etwa 30 g Wolfram pro Liter Harz erreicht. Nach sechs Bettvolumen Regenerationsmittel befindet sich nur noch sehr wenig Wolfram im Eluat, die Regeneration scheint annähernd vollständig abgelaufen zu sein. Die folgenden drei Bettvolumen sind eine Wäsche mit Wasser und enthalten erwartungsgemäß nur noch äußerst wenig Wolfram.

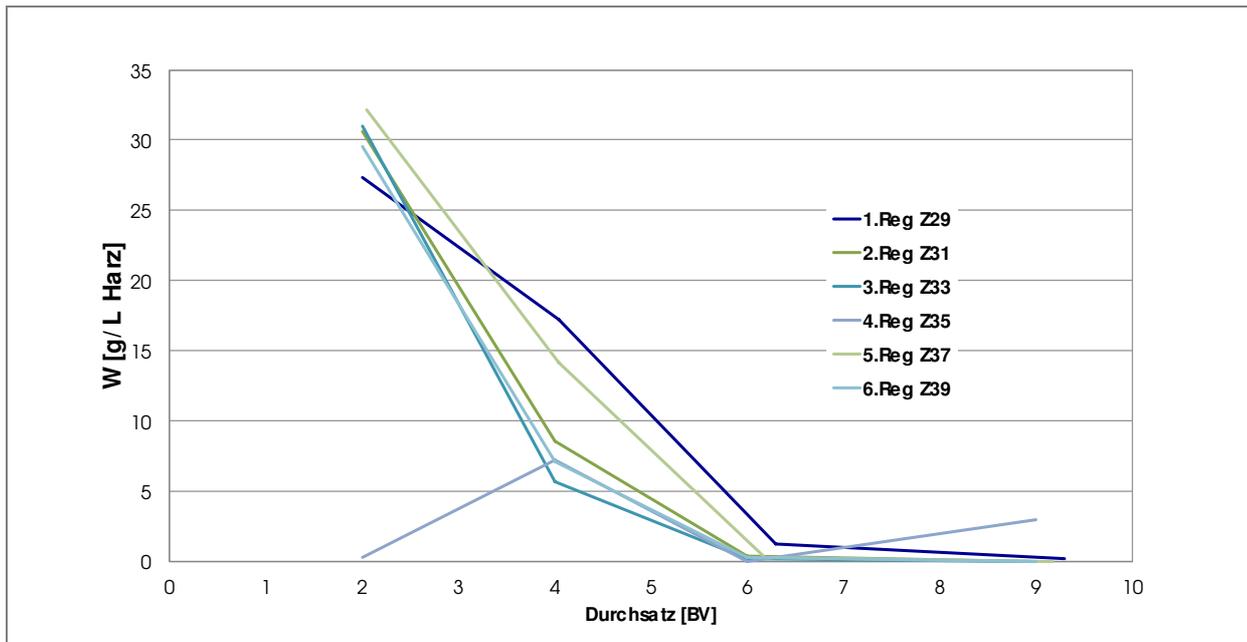


Abb. 10 Wolframkonzentration im Regenerat

### 7.1.3 Regeneration mit Natriumhydroxid

Es werden sechs Belade- und Regenerationsvorgänge durchgeführt. Im Ablauf des NaOH – Regenerates werden nur Konzentrationen von etwa 10 g Wolfram pro Liter Harz erreicht. Somit ist die Regeneration noch nicht vollständig abgelaufen.

Es zeigt sich, dass in der darauf folgenden Konditionierung mit Sulfatlösung weitere Wolfram-Ionen regeneriert werden. Vergleichend kann festgestellt werden, dass die Wolframkonzentration im Eluat bei einer Regeneration mit Natriumsulfat wesentlich höher ist auch unter Berücksichtigung der Ladungsäquivalentkonzentration von 2 Moläquivalenten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gegenüber 1 eq/l für NaOH.

### 7.1.4 Temperatureinfluss auf die Regeneriereffektivität

In mehreren Laborversuchen wurde untersucht, welchen Einfluss die Temperatur auf die Regeneriereffektivität hat. Gleichzeitig werden nochmals die Regeneriermittel Natronlauge und Natriumsulfat verglichen. Eine Regeneration bei 40 °C scheint etwas besser zu verlaufen als bei 20 °C. Dies ist auf die dann schnellere Austauschkinetik zurückzuführen.

## 7.2 Konditionierung mit Korrosionsschutzkonzentrat: Replenisher Konzept

Da mit der Wolframfernung gleichzeitig ein nicht vermeidbarer Austrag von organischen Korrosionsschutzbestandteilen stattfindet, müssen diese durch

Nachdosieren von Korrosionsschutzlösung wieder ausgeglichen werden. Andernfalls würde der Korrosionsschutz im KSS-Bad langsam sinken. Zusätzlich wird bei der Beladung eines mit Natriumsulfat regenerierten Harzes eine nicht unerhebliche Menge Sulfat-Ionen in das Bad abgegeben. Diese beeinflussen den Korrosionsschutz zwar bei weitem nicht so stark wie Chloridionen, aber durch die Aufsalzung des Bades werden die Korrosionsschutzeigenschaften dennoch verschlechtert.

Eine Möglichkeit zur Verringerung des Salzeintrages ist, eine auf die Regeneration folgende Konditionierung mit Korrosionsschutzkonzentrat. Dadurch würden während der Beladung Korrosionsschutzmoleküle nachdosiert und der Eintrag an Sulfat (oder anderen Salzen) deutlich reduziert. Hierzu soll im folgenden Versuch ein Anhaltspunkt über die benötigte Menge an Korrosionsschutzkonzentrat gewonnen werden, um einen Regeneriergrad von mindestens 50 % zu erreichen. Eine Regeneration mit Korrosionsschutzkonzentrat ist nicht möglich, da langkettige organische Säuren eine sehr schlechte Selektivität besitzen und so das (hochselektive) Wolframation nicht ausreichend effektiv verdrängen können.

#### 7.2.1 Versuchsaufbau und Durchführung: Replenisher Versuche mit Korrosionsschutzsäuren

Zur Versuchsvorbereitung wird das Ionenaustauscherharz zuerst vollständig in die Sulfat-Form überführt. Anschließend wird die Konditionierung in gepulster und fraktionierter Fahrweise mit dem Korrosionsschutzkonzentrat durchgeführt. In den jeweiligen Fraktionen wird der Sulfatgehalt ermittelt. Abschließend wird mit NaOH im großem Überschuss regeneriert, um den Ionenaustauscher möglichst vollständig in die OH-Form zu überführen und so auch die Sulfatrestbeladung zu entfernen. Auch dieser Regenerationsschritt wird gepulst durchgeführt. Der Sammelablauf wird beprobt und der Sulfatgehalt ermittelt

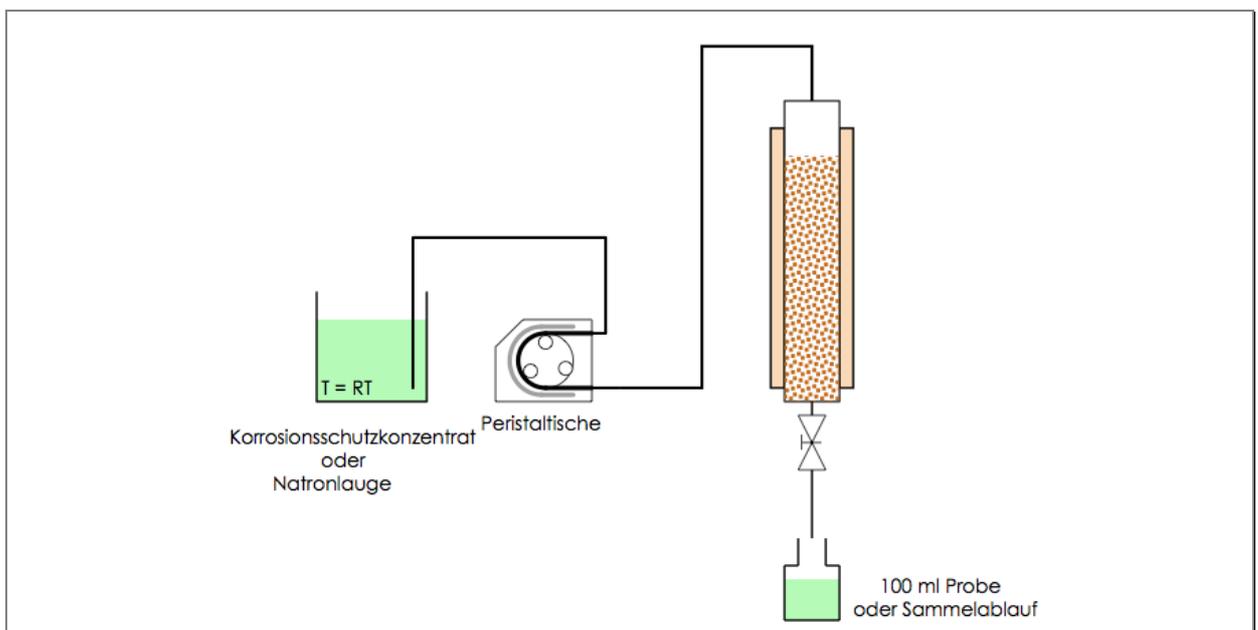


Abb. 11 Versuchsaufbau der Konditionierung mit Korrosionsschutzkonzentrat

## 7.2.2 Auswertung

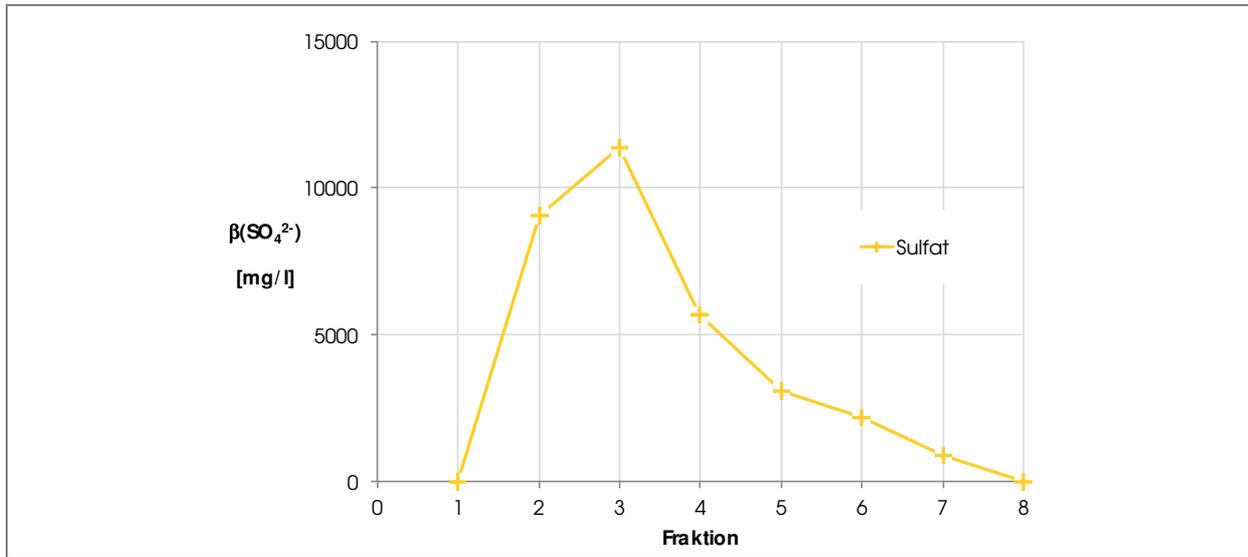


Abb. 12 Sulfat-Elutionskurve bei der Konditionierung mit Korrosionsschutzkonzentrat

In Abb.12 ist der Sulfatgehalt der 7 Fraktionen der Konditionierung dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass in der 2. und 3. Fraktion die Sulfatkonzentration am höchsten ist. Die 8. Fraktion ist bereits eine Waschfraktion wird aber dennoch weiter aufgeführt, da in dieser das Verdrängungsvolumen aus der Säule enthalten ist. In dieser Waschprobe scheint schon kein Sulfat mehr enthalten zu sein. Berechnet man die in den Fraktionen enthaltene absolute Menge Sulfationen und bezieht diese auf 200 ml Harz vollständig in die Sulfat-Form umgeladenes Harz, wurde mit der Konditionierung nur 34 %...50 % der Sulfationen ausgetauscht.

Insgesamt zeigte sich, dass eine Verdrängung von Sulfat mit den organischen Säuren aus dem Korrosionsschutzkonzentrat nicht effektiv und wirtschaftlich kaum möglich ist.

## 7.3 Entwicklung eines Aufarbeitungsverfahrens: Versuche zur Wolfram-Rückgewinnung

Wichtiges Ziel des Projektes ist die Aufarbeitung der Regeneratlösungen des Ionenaustauschers und die Entwicklung eines Aufarbeitungskonzeptes für Verfahren zum Wolfram-Recycling. Da die Regeneratlösungen eine für Recyclingzwecke zu niedrige Wolframkonzentration enthalten, musste zunächst eine Konzentrierung der W-Lösung erreicht werden. Eine Rückgewinnung des Wolframs wurde daher zuerst über Fällungen versucht: Nach Aussagen eines Metallverwerters, kann eine direkte Verwertung als  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösung in Betracht kommen. Die Konzentration sollte allerdings schon 50-100 g/L betragen. Aufkonzentrierungen sind technisch natürlich auf vielen Wegen machbar, ob sie wirtschaftlich sind, muss untersucht werden. Als klassisches Fällprodukt kommt  $\text{CaWO}_4$  in Frage, das kann als synthetischer Scheelit in der Regel von jedem W-Produzenten verwendet werden oder in die Anwendung im Stahl als FeW-Rohstoff einfließen.

### 7.3.1 Fällungsversuche

Zur Wiederverwertung der Wolframlösung wurden folgende Fällungsmethoden für Wolframat angewendet:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Sowohl mit Calciumchlorid als auch mit Magnesiumchlorid konnte keine Fällung beobachtet werden. Beim sauer-Stellen der Lösung auf pH 1 bildete sich ein trüber Niederschlag. Nach mehreren Stunden bildete sich ein grobkristalliner Niederschlag. Nach Filtration wurde der Wolframingehalt des Filtrates bestimmt. Die Konzentration konnte von 12,6 g/l auf 8,6 g/l reduziert werden. Da die Ausfällung nur äußerst unvollständig abläuft, ist diese Fällungsmethode als nicht wirtschaftlich zu betrachten.

### 7.3.2 Aufkonzentration durch Verdampfung

Da die Konzentrierung durch Fällung nicht erfolgversprechend war, wurde von den Regeneratlösungen aus dem Praxisversuch (Kap. 10, AP 6) Anteile des Regenerates aus dem Badversuch bei niedriger W-Konzentration über einen Rotationsverdampfer konzentriert: Bei gleichzeitiger Kristallisation von Sulfat konnte eine Wolframkonzentration von 84 g/L in Lösung erreicht werden und liegt damit im *wirtschaftlich interessanten Bereich*. In Abb. 13 sind die Ergebnisse aus dem Aufkonzentrierungsversuch gegenübergestellt, die molaren Verhältnisse von Sulfat (Regeneriermittel) und  $\text{WO}_4^{2-}$ , als konkurrierende Anionen sind in den einzelnen Proben aufgezeigt.

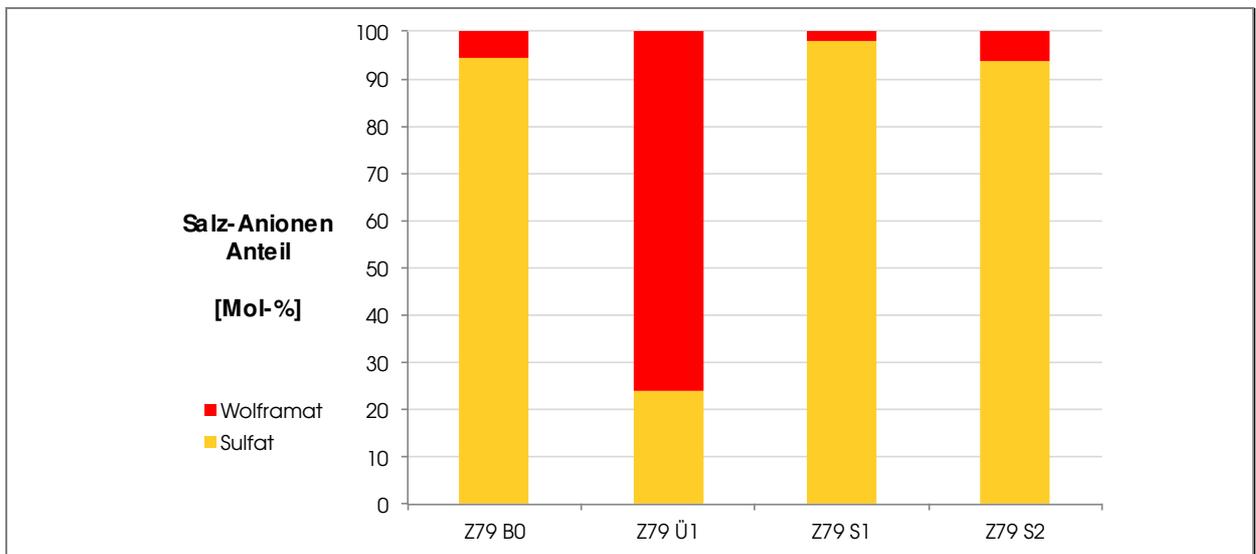


Abb. 13 Ergebnisse der Wolframkonzentrierung: Molare Verteilung

Legende:

Z79 B0: Ausgangslösung vor Rotationsverdampfer

Z79 Ü1: Konzentratlösung

Z79 S1: Salz, das während der Konzentrierung ausgefallen ist.

Z79 S2: entspricht dem Salz, welches nach Abkühlung des Konzentrates nachgefällt wurde.

Das molare Verhältnis in der Ausgangslösung von Wolframat zu Sulfat (6 % zu 94 %) führte bei den Fällungsversuchen zu keiner klaren Trennung der beiden Konkurrenzionen, aber nach Konzentrierung der Lösung schon: Wie aus der Abb. 13

---

gut zu erkennen ist, findet eine deutliche Trennung der beiden anionischen Salze statt, das Sulfat kristallisiert durch die höhere Konzentration und dem damit verbundenen früher erreichten Löslichkeitsgrenze direkt bei der Verdampfung aus. Beim Abkühlen des Überstandes kam es zu Nachfällungen von Sulfat. Beim Überstand konnte eine W-Konzentrationen von 84 g/l erreicht werden. Der Verlust der W-Anteile im Salz sollte durch Verbesserungen im Verfahren sicher minimiert werden.

---

## 8 AP 4.2 Anpassungsentwicklung des KSS an das Regenerationsverfahren – Carl Bechem GmbH

---

Wie in AP 1 beschrieben, wurden verschiedene Test-Formulierungen auf Verträglichkeit mit dem Ionenaustauschverfahren überprüft.

Generelle Unverträglichkeiten wurden nach Fokussierung auf stark basische Ionen-Austauscher nicht festgestellt. Entscheidend für einen störungsfreien und wartungsarmen Betrieb der Anlage zeigte sich die Ausschleppungsrate der verwendeten Korrosionsschutzsäuren.

Hier zeigte sich, dass die neu entwickelte Formulierung im Vergleich zum herkömmlichen KSS eine deutlich reduzierte Ausschleppung erlitt, der Einsatz von Replenisher-Konzentrat deutlich reduziert werden kann.

Die neu entwickelte Formulierung zeigte neben in AP 1 gezeigten Vorzügen eine deutlich reduzierte Ausschleppung an Korrosionsschutz-Komponenten: In IEX Badversuchen wurde eine deutliche Reduktion des CSB-Austrages über den Ionenaustauscher festgestellt: Rund **3,8 %** im Vergleich zu vorher **10 %** über 6 Beladungszyklen. Somit bleibt der Korrosionsschutz im Bad mit der neu formulierten KSS vorrausichtlich deutlich länger existent. Neutrale und kationische Komponenten wurden erwartungsgemäß nicht ausgetragen.

Zum Vergleich siehe Abb. 7, 8 alte Rezeptur vs. Abb. 14 neue Rezeptur.

Während mit klassischer Formulierung nach 6 Zyklen der geforderte Korrosionsschutz nicht mehr gegeben war, blieb diese wesentliche Eigenschaft des KSS mit der neuen Formulierung über den gesamten Versuchsverlauf erhalten. Auf den ursprünglich angedachten Korrosionsschutz-Zusatz (zusätzliches Nachsatz-Konzentrat) kann nach neuer Rezeptur verzichtet werden. Der erforderliche Ausgleich kann über den gewöhnlich notwendigen Konzentrat-Nachsatz erfolgen.

Das Ziel des Projektes, einen auf das Ionenaustauschverfahren abgestimmten KSS zu entwickeln, welcher sich über multiple Zyklen kontinuierlich wie diskontinuierlich regenerieren lässt, wurde anhand der Ergebnisse voll erreicht.

---

## 9 AP 5 Praxistest mit neuen KSS beim Anwender – Carl Bechem GmbH

---

Der neu entwickelte KSS wurde in der Zeit von Juli bis September 2015 in einer Testanlage der Firma Kennametal in Vohenstrauß zum Einsatz gebracht.

Der Vergleich erfolgte in einer Werkzeugmaschine mit separatem Tank und Filtration. Die Eignung und Verträglichkeit wurde anhand des herkömmlichen Standards vom Marktbegleiter in der Zentralanlage ermittelt.

### Maschine

- Reinecker WZS 500 mit verschiedenen Diamant Schleifscheiben
- Volumen ~800 Liter, Zentrifuge + Sandfilter, Rückspülbecken 400 Liter

### Werkstücke

- Unibohrer VHM (2 Schneider) 8.5 und 12.5 mm
- Dreischneider TF K10, anderes VHM, vergleichbare Bearbeitung
- Nutenschleifen auf 3mm Kerndurchmesser in VHM
- Aufnahme der Kräfte über SPIKE (in der Testphase)
- Bearbeitungszeit bis 9 min (12.5mm)
- Abrichtung nach Zustellweg, Ziel: mindestens 120 Stück

Ergebnis: die hergestellten Werkstücke wurden mit den geforderten Oberflächengüten innerhalb der Spezifikation erhalten. Der Verbrauch an Entschäumer war deutlich reduziert im Vergleich zum Referenz-Schmierstoff.

Biologischer Befall wurde während der Versuchsdauer nicht festgestellt.

Ebenso wurde während des Versuches keine Auslösung von Cobalt festgestellt. Co-Inhibitor musste nicht nachgesetzt werden.

Die optimierten Parameter der Formulierung – hervorragende Schmierung, geringe Co Auslösung, biologische Stabilität durch Amin-basiertes Puffersystem – wurden im Pilotversuch bestätigt. Für eine abschließende Bewertung reicht der Praxisversuch von drei Monaten jedoch nicht aus. Für einen längeren Einsatz war der Kunde aufgrund betrieblicher Belange noch nicht zu gewinnen.

Die Verträglichkeit des Kühlschmierstoffes mit Mensch und Maschine war gegeben. Die Bearbeiter äußerten sich erfreut über die positive Unauffälligkeit des Fluides.

Der Versuch wurde gefahren bis eine ausreichende Beladung mit Wolfram im Fluid erreicht wurde. 100l der Lösung wurden MionTec für Praxistests in der Laboranlage AP6 zur Verfügung gestellt.

---

## 10 AP 6 Praxistest der Laboranlage – MionTec GmbH

---

Der angepasste Kühlschmierstoff wurde in einem Kundenprojekt durch die Carl Bechem GmbH über einen Zeitraum von 2 Monaten in der Hartmetallbearbeitung eingesetzt. Kapitel 9 (AP 5). Ein parallel geplanter Betriebsversuch, mit einer Ionentauscherversuchsanlage, war leider aufgrund von Kundenprioritäten nicht realisierbar. Aus diesem Grund wurde der IEX Praxisversuch mit echten Gebrauchslösungen im Labor der MionTec GmbH durchgeführt. Die entworfene Pilotanlage war für diese Badgröße zu über-dimensioniert. Somit wurde eine Anlage mit ähnlichem Aufbau wie Abb. 6 eingesetzt.

Die Badlösung war 2 Monate im Einsatz und reicherte sich dabei mit Wolfram auf eine Konzentration von 1,2 g/l an.

Der Praxistest im kleinen Laborformat ist noch keine verfahrenstechnisch skalierbare Dimensionierung. Dazu ist weiterhin ein Praxisversuch im Pilotmaßstab mit skalierbaren Säulendimensionen notwendig: Der Durchmesser der Säule sollte mindestens 100 mm, besser 150 mm betragen; Schichthöhe und lineare Geschwindigkeit sollten Originalmaß besitzen.

Die Erfahrung von MionTec zeigt, dass Ionenaustauschprozesse im größeren Maßstab effektiver ablaufen. Säulen mit geringem Durchmesser zeigen Randeffekte, die den Ionentauschprozess verzerren. Mit Ionentauscherversuchen im kleinen Maßstab kann man dennoch das grundsätzliche Verfahren bestimmen unter der Annahme, dass der Ionentausch immer etwas schlechter ausfällt als später im Großformat. Damit ist eine abgeleitete Verfahrensauslegung auf der sicheren Seite in Bezug auf Erreichung der Zielwerte.

Ziel des Praxisversuchs ist es, anhand sechs aufeinander folgender Beladungszyklen den Austrag des Wolframates und der Korrosionsschutzsäuren durch den IEX-Betrieb zu beobachten. Dies entspricht etwa einem Monat Badpflege in der Praxis.

## 10.1 Ergebnisse des Praxisversuchs

Im nachfolgenden Diagramm sind die Ergebnisse des Praxisversuchs zusammengefasst. Neben den gemessenen Badkonzentrationen für W, S und CSB, gemessen nach dem jeweiligen Beladungszyklus, wurde als gestrichelte Linie rechnerisch der W- und der CSB-Wert über die Regeneration bilanziert. Die rot gepunktete waagerechte Linie stellt wieder die Anfangskonzentration im Bad für CSB und W dar.

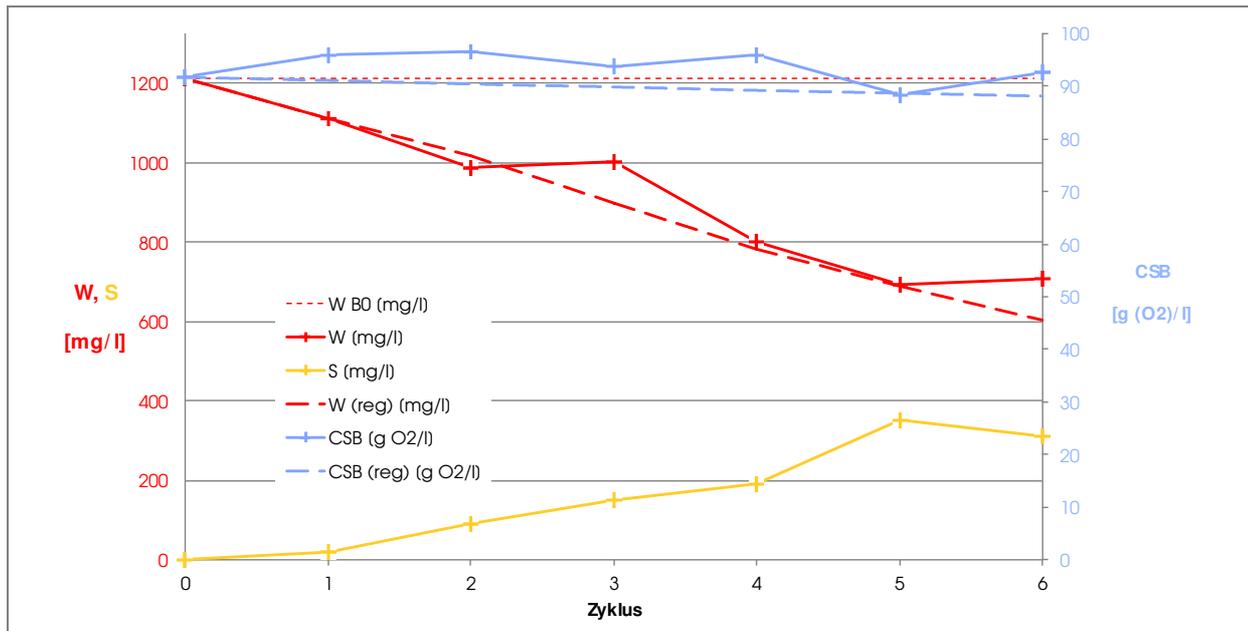


Abb. 14 Pilotanlage zur Wolframatentfernung und Badpflege

- Es findet eine effektive W-Entfernung statt. Die Konzentration im Bad wird über 6 Zyklen halbiert.
- Die theoretische Vorhersage der Badkonzentration durch Bilanzierung von Beladung und Regeneration stimmt mit den gemessenen Konzentrationen sehr gut überein.
- Die Reduzierung des CSB im Bad ist gering. Sie ist nur über die Bilanzierung der Regeneration nachzuweisen.
- Der Sulfateintrag durch die Regeneration ist erkennbar, aber stellt in 6 Zyklen keine Beeinträchtigung der Badeigenschaften dar.
- Der Korrosionsschutz war im Bad konstant gegeben.

Eine Badpflege mit dem Ziel der Wolframatentfernung bei niedriger W-Konzentration scheint somit machbar. Eine Standzeitverlängerung des KSS Bades durch den Austausch von Wolframat- zu Sulfationen lässt die Leitfähigkeit trotzdem proportional zur Badstandzeit ansteigen und diese somit wahrscheinlich nicht wesentlich verlängern. Für eine wirkliche Standzeitverlängerung müsste eine IEX-Strategie des Austausches mit Hydroxidionen und einem Nachschärfen von (KSS-) Säuren im Bad stattfinden. Die Effizienz und die dafür anfallenden sehr hohen Regeneriermittelkosten sind im Vergleich zu einem Badverwurf in keiner Weise wirtschaftlich.

## 10.2 Ermittelte nutzbare Kapazitäten

Aus den durchgeführten Kreislaufversuchen konnte ein Verlauf der nutzbaren Kapazitäten ermittelt werden, dieser ist als rötliche Kurve in Abb. 15 dargestellt. Die Kurve entspricht einer zu erwartenden Langmuir-Isothermen.

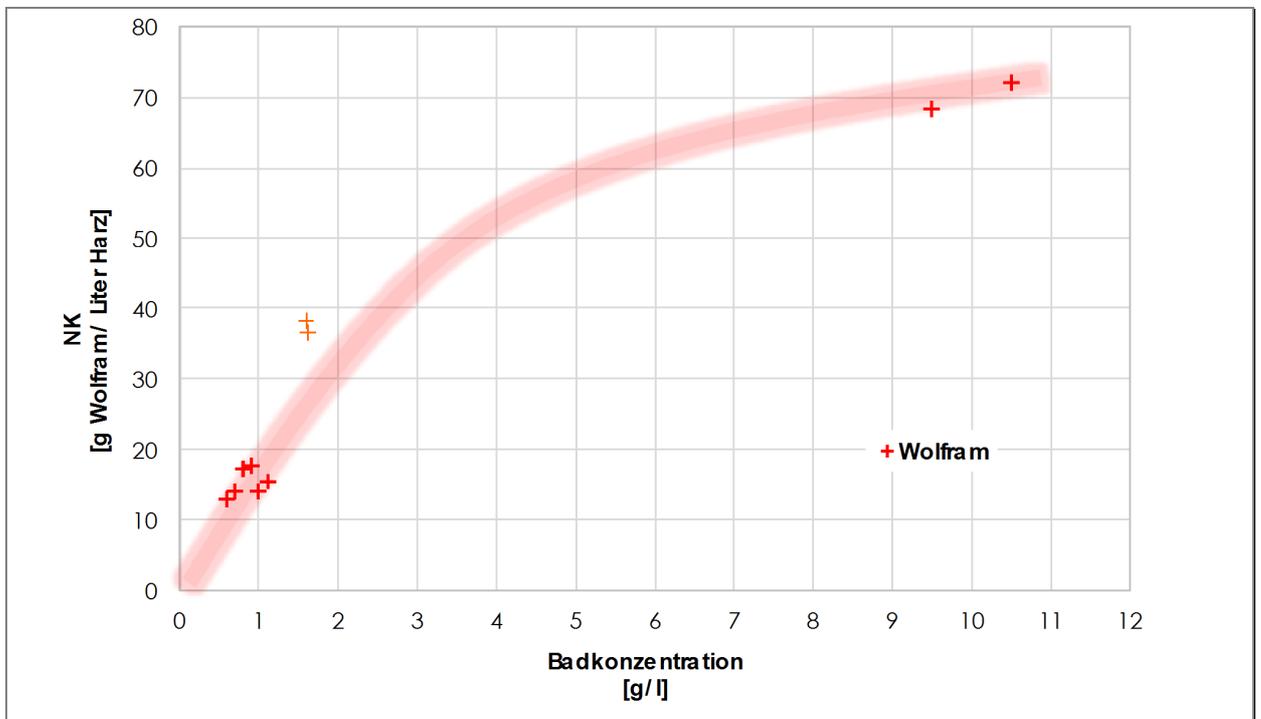


Abb. 15 Nutzbare Kapazität in Abhängigkeit der Zulaufkonzentration

Mit sinkender Zulaufkonzentration ist ein deutliches Abfallen der nutzbaren Kapazität zu erkennen. Daher sollte der Arbeitspunkt für eine kontinuierliche Badpflege nicht beliebig tief gewählt werden.

Ein Ansatz zur möglichen Badpflege ist die diskontinuierliche, zeitlich kurze, dafür intensive W- Entfernung von  $>10$  g/L auf einen Zielwert um 3 g/L, anstelle einer kontinuierlichen Badpflege bei einem ungünstigeren Betriebspunkt um ca. 1 g/L. Eine höhere Badkonzentration und damit höhere NK würde auch in einer höheren W-Konzentration im Regenerat und somit einem günstigeren ersten Wolframat-Verwertungsschritt resultieren.

## 11 AP 7: Entwicklung und Test einer Pilotanlage im großtechnischen Maßstab – MionTec GmbH

Basierend auf den in AP 3.2 (Kapitel 6) und AP 4.1 (Kapitel 7) erworbenen Erkenntnissen, wurde im Dialog mit Bechem ein Anforderungskatalog für eine Anlage im Pilotmaßstab für den Einsatz in der Praxis erstellt.

Dabei wurden auch die zusätzlichen Anforderungen eines potentiellen Kunden, welcher wolframhaltige Hartmetalle bearbeitet, berücksichtigt:

- max. Platzbedarf der Anlage + Chemikaliertanks: 4 m<sup>2</sup>
- mögliche Badgröße: Versuchstank von 1 m<sup>3</sup> bis zu einem 90 m<sup>3</sup> Bad

Somit wurde eine Pilotanlage entwickelt und gebaut, welche ein breites Spektrum an Anforderungen und Fahrweisen in der Beladungs- und Regenerationsphase erfüllt. In der nach-folgenden Abb. 16 ist die fertiggestellte Anlage zu sehen:



Abb. 16 *Pilotanlage zur Wolfram-entfernung und Badpflege*

Die Pilotanlage war seit Mai 2015 einsatzbereit, leider war der Einsatz vor Ort auf Grund von Kundenprioritäten nicht realisierbar. Stellvertretend wurde der Praxisversuch im Technikumsmaßstab durchgeführt. (Kap.9; AP 5).

---

## 12 Fazit

---

Das Ziel des Projektes, einen wassermischbaren Kühlschmierstoff zur Hartmetallbearbeitung zu entwickeln, welcher über ein abgestimmtes Ionenaustauscherverfahren regeneriert werden kann, wurde voll erreicht.

Es wurde erfolgreich ein neu formulierter Kühlschmierstoff beim Anwender getestet. Die hierbei erzeugte wolframbelastete Badlösung wurde in einem erarbeiteten Labormodell erkennbar im Wolframgehalt reduziert, ohne den Kühlschmierstoff zu schädigen. Eine kontinuierliche wie auch diskontinuierliche Badpflege und Regeneration von Wolfram ist somit vorbereitet.

Der getestete Kühlschmierstoff auf neu entwickeltem Korrosionsschutzpaket zeichnet sich trotz des Amin-basierten Aufbaus durch geringe Ausschleppung von Cobalt aus. In der Anwendung wurden spezifikationskonforme Werkstücke erzeugt, das Amin-basierte Puffersystem und die geringe Schaumneigung versprechen eine deutliche Verbesserung der Performance und der Langzeit-Stabilität. Für eine abschließende Betrachtung ist der Zeitraum des Projektes naturgemäß nicht ausreichend.

Die Wolfram-Rückgewinnung konnte in ersten Aufarbeitungs-versuchen im Labormaßstab erfolgreich durchgeführt werden: Eine Konzentrierung von Wolframat bis auf 80 g/L ist durch reine Verdampfung und Kristallisation relativ einfach möglich. In dieser Form kann es, nach Rücksprache mit Metallverwertern, direkt einer weiteren Verwendung im Recycling zugeführt werden. Die technische Realisierung mit alternativen Konzentrierungsansätzen, sowie die Ermittlung von Kosten soll Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Versuche, durch geeignete Ionenaustausch-Sequenzen die Salzfracht im Bad weiter zu reduzieren, erwiesen sich als nicht wirtschaftlich. Die hierfür notwendigen Konditionierungs-Lösungen übersteigen die Kosten für eine Wasserenthärtung des Nachsatzwassers. Eine wesentliche Verbesserung in Bezug auf Leitfähigkeitseintrag wurde erreicht, indem der Kunde die Verdampfungsverluste im Bad durch entsalztes Wasser anstelle durch Stadtwasser ausgleicht.

Für die Wolframrückgewinnung per Ionentausch sind zwei Strategien untersucht worden: Kontinuierliche Wolframentnahme während des Betriebes in der Hartmetallbearbeitung und diskontinuierliche Entnahme am Ende der Standzeit parallel zur Entsorgung. Dies könnte als mobile Serviceleistung durchgeführt werden. Auf diese Weise kann der Wertstoff Wolfram bei einer für den Ionentausch günstigeren Startkonzentration wirtschaftlicher betrieben und aus einem hochkonzentrierten Regenerat kostengünstiger wiedergewonnen werden.

Grundsätzlich wird die Wolframrückgewinnung von Metallverwertern positiv bewertet. Allerdings werden die in der jetzigen Projektphase anfallenden vergleichsweise kleinen Mengen an Wolframat von der Recyclingindustrie als noch nicht wirtschaftlich interessant angesehen. Aus diesem Grund würden wir gerne ein anschließendes Projekt vorschlagen und auf diesen Ergebnissen aufbauen. Mit dem Ziel

---

die Nutzungskette für die Wolframrückgewinnung Anwender – Recycling wirtschaftlich interessant zu machen.

Als weiterer positiver Ausblick wird die Erweiterung des Verfahrens auf z.B. die Entfernung und Rückgewinnung von Molybdän gesehen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt in der Hartmetallbearbeitung befasst sich mit der Entfernung von Kobalt, das arbeitsmedizinisch als sehr kritisch bewertet wird. Zurzeit wird dies über Kobaltinhibitoren (Komplexbildner) geleistet. Alternativ sollen dazu in einer Weiterführung des Projektes selektive Ionentauscher, mit dem Ziel der Kobalt Entfernung und Rückgewinnung, zum Einsatz kommen.

---

## 13 Literaturverzeichnis

---

[Dorfner 1964]: Dr. Phil. Konrad Dorfner: IONENAUSTAUSCHER Eigenschaften und Anwendungen, 2. Auflage, Walter De Gruyter&Co, Berlin 1964

[Helfferich 1959]: von F.Helfferich: Ionenaustauscher Band 1 Grundlagen, Verlag Chemie, GmbH, 1959

[Mauer 2013]: MionTec Consulting Dieter Mauer: Die VE-Anlage, Vollentsalzung mit Ionenaustauschern, ISBN 978-3-00-041572-2, 2013

[Gevestopedia 2013]: Rohstoff-Exotik: Wolfram aus Südkorea, Kolumnen und Kommentare des online-Finanzinformationsdienstes Gevestopedia, abgerufen am 09.03.2013 unter <http://www.gevestor.de/news/rohstoff-exotik-wolfram-aus-suedkorea-505965.html>

[Dwuletzki 2012]: Dwuletzki, H.: Kühlschmierstoffe der neuen Generation, DIHW Magazin 2/2012, Seite 54-61, 2012

[TUB 2011]: Institut für Werkzeugmaschinen und Fertigungstechnik (IWF) der Technischen Universität Braunschweig: Abschlussbericht zum Verbundvorhaben Schmierstoff auf Polymerbasis zum Einsatz von Mineralöl in der spanenden Fertigung – Integration in die industrielle Produktion – Phase 2: Technologische, ökonomische und ökologische Bewertung, 2011

[DRAG 2012]: Deutsche Rohstoff AG: Wolfram Camp Mine liefert erstes Konzentrat, Pressemitteilung vom März 2012, abgerufen unter [www.rohstoff.de/2012/03/06/deutsche-rohstoff-ag-wolfram-camp-mine-liefert-erstes-konzentrat/](http://www.rohstoff.de/2012/03/06/deutsche-rohstoff-ag-wolfram-camp-mine-liefert-erstes-konzentrat/)

[Hochwimmer 2006]: Hochwimmer G.: Wolfram – ein Metall mit außergewöhnliche Eigenschaften, Report der General Research GmbH, 2006

[Malaga 2012]: Malaga Inc.: Tungsten APT – European free market \$ per MTU, Darstellung der Preisentwicklung für Ammoniumparawolframat für 2012, abgerufen unter [www.malaga.ca/malaga/en/apt-price.php](http://www.malaga.ca/malaga/en/apt-price.php)

[EU 2014]: “The European Critical Raw Materials review”, Brüssel, 26.5.2014, abgerufen am 10.5.2016 unter [http://europa.eu/rapid/press-release\\_MEMO-14-377\\_en.htm](http://europa.eu/rapid/press-release_MEMO-14-377_en.htm)