Reststoffvermeidung durch ein biologisches Entfettungsspülbad in einer Feuerverzinkerei

Projektbericht

im Auftrag der
ABAG-itm GmbH
vormals ABAG-Abfallberatungsagentur
Baden-Württemberg
Stauferstr. 15
D-70736 Fellbach

Projektträger
Henssler GmbH & Co. KG
Feuerverzinkereien
Forstbergweg 15
D-71717 Beilstein

Projektbegleiter
Prof. Dr. Peter M. Kunz
Institut für Biologische Verfahrenstechnik
Fachhochschule Mannheim
- Hochschule für Technik und Gestaltung -
über das
Steinbeis-Transfer-Zentrum
Technischer Beratungsdienst
an der FH Mannheim
Windeckstr. 110
D-68163 Mannheim

Juni 1996

Dieser Bericht entstand in der Zeit vom 15.02. bis 15.11.1995. Das in diesem Bericht vorgestellte und untersuchte Verfahren wird derzeit nur in einem Feuerverzinkungsbetrieb in Baden-Württemberg angewandt. Die wesentlichen Daten und Fakten hat Herr Dipl.-Ing. (FH) Bernd Maier, der bis zum 15.08.1995 am Institut beschäftigt war, zusammengetragen, die notwendigen Analysen und Versuche durchgeführt und darüber auch Bericht erstellt. Ohne seine engagierte Mitwirkung wäre dieser Bericht nicht möglich gewesen.

Besonderer Dank gilt auch Werkleiter Dumont, der mit seinen Erfahrungen und Branchen-Kenntnissen für den entsprechenden Hintergrund gesorgt hat.

Mit besonderer Freude erfüllt mich, daß die gute Zusammenarbeit im Projekt dazu geführt hat, daß Herr Maier in die Firma gewechselt ist und dort die begonnenen Arbeiten zur „biologischen Entfettung" fortsetzen und ausbauen kann.

P.M. Kunz

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

Herausgeber:
ABAG-itm GmbH
vormals ABAG-Abfallberatungsagentur
Stauferstr. 15
70736 Fellbach
Tel.: 0711 / 95 19 11 - 0
Fax: 0711 / 95 19 11 - 20
E-Mail: info@abag-itm.de

Projektleitung:
Dipl.-Ing. Bernhard Göpfert

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.

Inhaltsverzeichnis

1 Kurzfassung **5**

2 Allgemeine Betriebspraxis **7**

3 Übersicht über den Stand der Technik der Entfettung **9**

3.1 Entfettungspraxis in Feuerverzinkereien 11

3.1.1 Chemische Entfettung im Überblick 11
3.1.2 Wesentliche Faktoren für die Entfettung 14
3.1.3 Beurteilungsmöglichkeiten der Entfettungswirkung 15
3.1.4 Auswirkungen mangelhafter Entfettung 15

3.2 Spültechnik zur Trennung von Werkstücken und Entfettungsbadlösung 16

3.3 Entsorgungspraxis verbrauchter Entfettungs- und Entfettungsspülbäder 17

3.4 Erwartete Weiterentwicklung des Standes der Technik durch das Projekt 18

4 Übersicht über den Stand des Wissens zum biologischen Abbau von Fetten **19**

5 Kurzbeschreibung der Verzinkerei **23**

5.1 Ausgangszustand vor Einführung des biologischen Entfettungsspülbades 23

5.2 Stoffströme im untersuchten Betrieb 23

5.3 Bilanzierung der bisherigen Situation 28

5.3.1 Einsatzstoffe 28
5.3.2 Entsorgung 28
5.3.3 Kostenbilanz 29

6 Verfahrensbeschreibung des biol. Entfettungsspülbades **30**

7 Untersuchungen im Rahmen des Projekts **33**

7.1 Methoden 33

7.2 Angewandte Analysenverfahren zur Charakterisierung des Verfahrens 33

7.2.1 Chemischer Sauerstoffbedarf CSB 33
7.2.2 Kohlenwasserstoffanalytik 34
7.2.3 Feststoffgehalt und organischer Feststoffanteil 35
7.2.4 Biomasse 35
7.2.5 Nährstoffe für Mikroorganismen 35
7.2.6 Konzentration an Natronlauge 35
7.2.7 Abbauleistung 36

7.3 Stoffströme nach Einführung des biologischen Entfettungsspülbades 36

7.4 Untersuchungsergebnisse 40

7.4.1 Input-Output-Bilanz 40
7.4.2 Ergebnisse aus der Untersuchung des alkalischen Entfettungsbades 40
7.4.3 Ergebnisse aus der Untersuchung des biologischen Entfettungsspülbades 44

8 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung 58

8.1 Abschätzung der Investitionsaufwendungen 58

8.2 Auswirkungen auf die Beizwirtschaft 58

8.3 Wirtschaftliche Auswirkungen auf den Verzinkungsprozess 59

8.4 Kostenvergleich im Überblick 60

8.5 Abschätzung der Wirtschaftlichkeit 63

9 Übertragbarkeit des Verfahrens auf andere Feuerverzinkungsbetriebe bzw. verwandte Industriezweige 65

10 Resümee 67

11 Zitierte und berücksichtigte Literatur 68

1 Kurzfassung

Die Entfettung ist eine wichtige Voraussetzung für die Oberflächenbehandlung im Rahmen der Feuerverzinkung und ist Grundlage für die Abscheidung haftfester, gleichmäßiger und korrosionsbeständiger, metallischer und nichtmetallischer Überzüge. Die unterschiedlichsten Fette, Öle, Wachse, Silikone und graphitisierten Öle, die zum temporären Schutz vor Korrosion aufgetragen werden, müssen sicher entfernt werden. Dabei gelangen auch unvermeidbare Verunreinigungen (Bearbeitungsrückstände, Rost, Zunder, Fette u. a.) mit der Metalloberfläche in das Entfettungssystem.

Im allgemeinen wird heute in der Feuerverzinkungsbranche sauer, teilweise auch alkalisch entfettet. Im Anschluß an das Entfettungsbad werden die Werkstücke i.a. in einer Spüle von Fett- und Entfettungsbadbestandteilen gereinigt.

Im vorliegenden Bericht wird über ein biologisches Entfettungsspülbad im Anschuß an eine alkalische Entfettung berichtet. Bei diesem biologischen Entfettungsspülbad handelt es sich um einen Bioreaktor, in dem die Spülwasserqualität durch die Aktivität von Mikroorganismen erhalten wird, so daß weder ein Entfettungsspülbad noch ein ölhaltiger Entfettungsbadschlamm zu entsorgen ist.

Die in das biologische Entfettungsspülbad eingetragenen organischen Verunreinigungen (Fette, Öle, Tenside) werden von Mikroorganismen weitgehend verstoffwechselt. Feststoffe (Eisenoxide, Kieselsäure, Biomasse) werden aus dem Bad über eine kontinuierliche, parallel geschaltete Abscheideanlage (Lamellenklärer) ausgetragen und von Zeit zu Zeit in einer Kammerfilterpresse aufkonzentriert.

Voraussetzung für den Betrieb des biologischen Entfettungsspülbades sind konstante Badparameter, wie Temperatur, Wasserstoffionen-Konzentration (pH-Wert), ausreichende Sauerstoffversorgung und ein ausreichendes Nährstoffangebot.

Die Temperaturregelung kann über Thermostate (Wärmetauscher, direkt oder indirekt) erfolgen, der pH-Wert mittels saurer und alkalischer "BIO-Lösung" eingestellt werden. Diese "BIO-Lösungen" enthalten auch die für die Mikroorganismen notwendigen Nährstoffe. Die Versorgung mit Sauerstoff erfolgt durch Eindüsen von Luft, im vorliegenden Fall mittels eines Seitenkanalverdichters.

Die wesentlichen Vorteile des neuen Verfahrens sind:

- Verbesserung der Entfettungsergebnisse.
- Verkürzung der Beizzeiten und Verbesserung der Beizqualität.
- Reduzierung der Verschleppung von Fetten in die nachfolgenden Vorbehandlungsstufen (Beizen, Fluxen) und somit keine Rückbefettung beim Ausheben der Werkstücke.

- Verlängerung der Standzeit der Enfettungs-, Beiz- und Fluxbäder.
- Verlängerung der Standzeiten der Filteranlage.
- Verringerung der Verzinkungsfehler.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß die alkalische Vor-Entfettung und die biologische Spülbadbehandlung zusammen eine Entfettungskaskade ergeben: Neben dem Abbau der aus der alkalischen Vorentfettung abgelösten und emulgierten Fette findet im biologischen Spülentfettungsbad eine weitere Oberflächenreinigung statt.

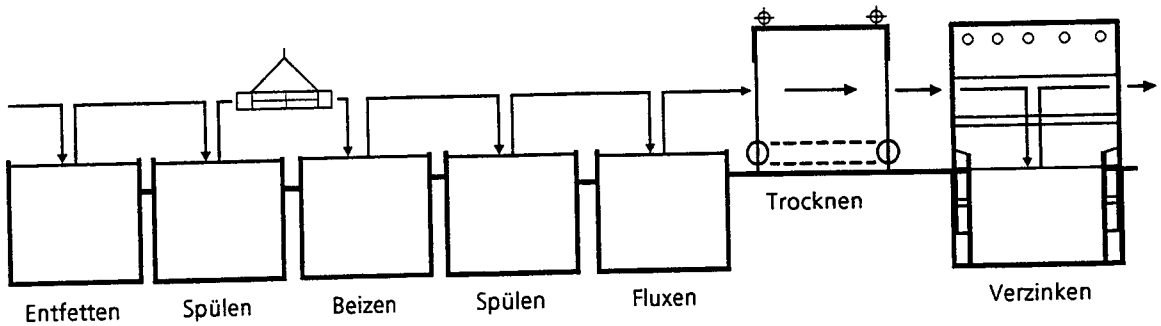
Die Oberflächenbeschaffenheit der Werkstücke wird durch die realisierte biologische Spülbadbehandlung so verändert, daß die Beizwirkung erheblich verbessert und die Anzahl der Beizbäder (Beizkapazität) vermindert wird.

Die Vorteile der Biologie im neuen Verfahren können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Vermeidung von ölhaltigen Schlämmen und
- Erhaltung des Spülkriteriums des Entfettungsspülbades (konstante, minimale Verschleppung an organischen Verunreinigungen).

2 Allgemeine Betriebspraxis

In Abb. 2.1 wird der Verzinkungsprozeß einer modernen Feuerverzinkerei dargestellt. In der integrierten Tabelle sind die wesentlichen Entsorgungsstoffströme, wie sie in der heutigen Praxis zu verzeichnen sind, im Überblick angegeben.



externe Verwertung/ Beseitigung	verworf. Entfettungs-bad		Zn- und Fe-Beize		verworf. Fluxbad		Hartzink, Zinkasche, Filterstäube
interner Einsatz		verworf. Spülbad		verworf. Spülbad			verspritztes Zink
energetische Verwertung[1]	Öl, Fette, Tenside						

[1] in die Altölverwertung

Abb. 2.1: Allgemeines Fließbild einer Feuerverzinkerei

Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Ausführungen wird die Produktionslinie des Feuerverzinkens kurz beschrieben (ausführlich nachzulesen bei [MAASS/PEISSKER, 1993]):

Nach dem Aufhängen der Werkstücke mit Draht an Traversen werden die Werkstücke etwa 15 Minuten in ein wässriges, mit Tensiden versetztes Entfettungs-Tauchbad (sauer oder alkalisch) eingetaucht. Die Werkstücke werden anschließend etwa 15 Minuten in einem Tauchbad gespült. In der Regel handelt es sich um ein Wasserbad, in dem sich mit zunehmender Spüldauer o.g. Fette, Verunreinigungen aus der Vorbehandlung und Lagerung und Tenside anreichern.

Zum Beizen verwendet man in Deutschland in Feuerverzinkereien ausschließlich verdünnte Salzsäure, während in anderen Ländern auch Schwefelsäure zum Einsatz kommt. Andere Beizlösungen, z.B. Flußsäure oder Salzsäure-Flußsäure-Gemische, werden nur in Sonderfällen eingesetzt. Da die Badtemperatur (insbesondere im Sommer) über 25°C steigen kann, wird die Salzsäure aus Gründen des Umweltschutzes (Emissionen, MAK-Wert) max. 13,5%ig angesetzt. Abb. 2.2 zeigt die Grenzkurve für den Betriebspunkt von Salzsäurebeizen nach VDI-Richtlinie 2579.

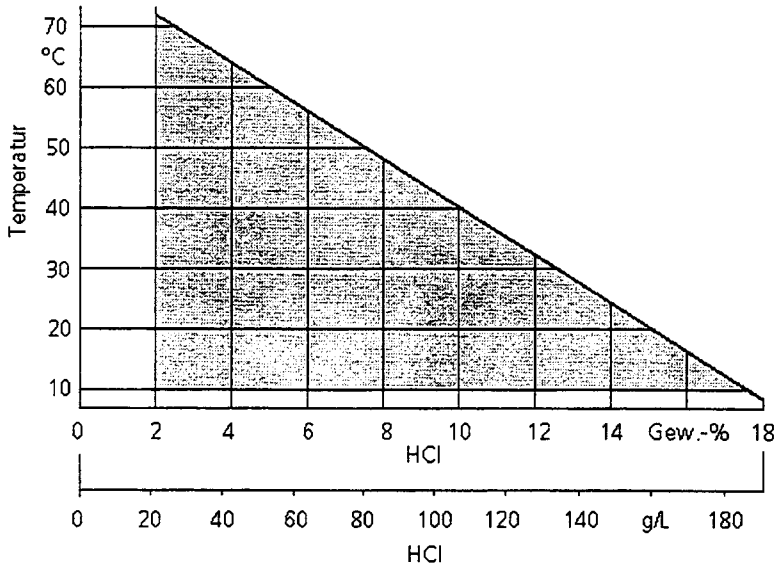


Abb. 2.2: Grenzkurve für den Betriebspunkt einer Salzsäurebeize nach VDI-Richtlinie 2579

Nach einem erneuten Spülen gelangen die Werkstücke in das Flußmittelbad. Als Flußmittel werden Zinkchlorid-Ammoniumchlorid-Mischungen eingesetzt. Die Flußmittel haben die Aufgabe, das gebeizte und gespülte Verzinkungsgut so zu aktivieren, daß dieses schnell und auf die Oberfläche bezogen homogen mit der Zinkschmelze reagieren kann. Flußmittel stellen also eine Art abschließende Feinbeize dar.

Vor dem eigentlichen Verzinken durch Tauchen der vorbereiteten Werkstücke in geschmolzenes Zink werden die Werkstücke getrocknet (Warmluft). Die verzinkten und an der Luft (oder in einem Wasserbad) erkalteten Werkstücke werden auf Verzinkungsfehler kontrolliert und zum Abholen vorbereitet.

3 Übersicht über den Stand der Technik der Entfettung

Die unterschiedlichsten Fette, Öle, Wachse, Silikone und graphitisierten Öle, die zum Schutz vor Korrosion aufgetragen werden, müssen vor einer Metalloberflächenbeschichtung restlos entfernt werden. Im folgenden sollen alle gezielt zum temporären Korrosionsschutz aufgetragenen Kohlenwasserstoffe in Analogie zum Begriff der Entfettung als "**Fett**" bezeichnet werden.

Neben Fetten werden Bearbeitungsrückstände, Rost, Zunder u. a. aus der Vorbehandlung und Lagerung mit den Werkstücken und Traversen in den Prozeß eingetragen.

Aufgabe eines Entfettungsbades ist es, die Fette abzulösen und zu solubilisieren, d.h. in Lösung zu bringen. Dabei entsteht eine Emulsion aus Fetten, Wasser und Tensiden. Bei den Fetten muß man zwischen verseifbaren und nicht verseifbaren Kohlenwasserstoffen unterscheiden (synthetische Fette, Wachse u.a., die auch zur Befettung eingesetzt werden, sollen hier nicht weiter betrachtet werden):

Verseifbare Kohlenwasserstoffe

Verseifbare Fette besitzen alle denselben chemischen Aufbau: Es handelt sich um Glycerinester verschiedener Fettsäuren, die sich im einzelnen durch die verschiedene Kombination der einzelnen Fettsäuren unterscheiden. Man bezeichnet diese Verbindungen auch als Triglyceride. Ist das Glycerin mit drei gleichen Fettsäuren verestert, spricht man von gleichartigen Triglyceriden. Diese sind in der Natur jedoch sehr selten. Öle sind meist pflanzlichen, Fette meist tierischen Ursprungs. Im allgemeinen sind Fette und Öle komplexe Mischungen von Triglyceriden. Die in den Triglyceriden vorkommenden Fettsäuren unterscheiden sich zum einen in ihrer Länge (C-Zahl) und zum anderen in ihrem Sättigungszustand. Gesättigte Fettsäuren besitzen in ihrer chemischen Struktur keine Doppelbindung, ungesättigte Fettsäuren besitzen eine oder mehrere Doppelbindungen. Alle in den natürlichen Fetten vorkommende Fettsäuren besitzen eine unverzweigte Kohlenstoffkette und eine gerade Anzahl an Kohlenstoffatomen.

Nicht verseifbare Kohlenwasserstoffe

Hierbei handelt es sich um aliphatische, cyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe. Auch die aliphatischen Kohlenwasserstoffe unterscheidet man in ihrem Sättigungszustand in Alkane, Alkene und Alkine. Die Kohlenwasserstoffkette kann verzweigt oder geradkettig sein. Außerdem können einige H-Atome substituiert sein. Geschieht dies durch Halogene (Fluor, Chlor, Brom), so spricht man von den Halogenkohlenwasserstoffen, wie z.B. die Fluorchlorkohlenwasserstoffe, kurz FCKW.

Aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten in der Regel einen oder mehrere Benzolringe, die ebenfalls mit Halogenen oder auch aliphatischen Kohlenwasserstoffketten substituiert sein können. Typische Vertreter sind Benzol, Toluol, Xylol, Styrol® und Naphthalin.

Die Entfettung kann -und dies ist interessant für die anschließende Beizwirkung- als ein Vorgang definiert werden, bei dem die wasserunlösliche Phase (Befettung) durch Wasser verdrängt wird; das Werkstück wird dabei benetzt. Die Begriffe "Benetzung" und "Entfettung" dürfen aber nicht gleichgesetzt werden, sie können sich sogar ausschließen. Eine entfettete Oberfläche ist wohl benetztbar, aber nicht jede benetzte Oberfläche ist ausreichend entfettet und somit feuerverzinkungsfähig. Der verdrängte, respektive oder auf der Metalloberfläche zurückbleibende Wasserfilm besteht aus einer mehr oder weniger verdünnten, tensidhaltigen Salzlösung, die auf jeden Fall in den nachfolgenden Spülbädern verdünnbar oder in biologischen Entfettungsspülbädern abbaubar sein muß. Ist dies nicht der Fall, so kann der in die Beizen eingetragene Tensid- und Fettfilm die Beizwirkung verschlechtern und Störungen beim Verzinken verursachen [LUTTER, 1990].

Die Metalloberfläche stellt im physikalischen und chemischen Sinn keine gleichmäßige Fläche dar. Oft lassen sich schon mit bloßem Auge Fehlstellen, wie z.B. Risse oder Poren feststellen, welche durch Kapillarwirkung Verunreinigungen (Salze, Fette, Wachse) binden können, die sich auch durch sorgfältiges Spülen häufig nicht restlos entfernen lassen. Auch durch aufwendige Vorbehandlungsverfahren (Polierverfahren) lassen sich kaum Einebnungen unter 0,1 µm erreichen. Dies hat zur Folge, daß die tatsächliche Oberfläche die abmeßbare um etwa 200 - 300% übersteigt. In dem selben Maß steigen natürlich auch die Adhäsions- und Adsorptionskräfte zwischen dem Werkstück und anhaftender Moleküle. Tab. 3.1 zeigt die Entfettungswirkung unterschiedlich bearbeiteter Oberflächen.

Die Oberflächenreinigung ist bekanntlich eine Funktion der eingesetzten **Reinigerkonzentrationen**, der **Temperatur** der Reinigerlösung, der **Einwirkungsdauer** und einer möglichen **mechanischen Unterstützung**. Später beobachtete Effekte einer besseren Entfettungswirkung müssen unter diesem Gesichtspunkt betrachtet werden. Im folgenden soll das Augenmerk zunächst auf die chemische Seite gelegt werden.

Tab. 3.1: Ablösung von Mineralöl im alkalischen Entfettungsbad in Abhängigkeit von der Rauhigkeit des Grundmaterials [LUTTER, 1990]

	Reinigungsgrad in % [1]
gewalzt, je nach Oberflächengüte	97 - 86
fein geschliffen	83
mittel geschliffen	62
grob geschliffen	56
gesandstrahlt	14

[1] Der Reinigungsgrad gibt die entfernte Fettmenge in Bezug auf die ursprünglich auf dem Werkstück vorhandene Fettmenge in % wider

3.1 Entfettungspraxis in Feuerverzinkereien

In der Mehrzahl der Feuerverzinkereien wird in separaten Bädern entfettet. Es gibt aber auch noch Beizentfettungen. Manchmal werden auch in der betrieblichen Praxis extrem befettete Teile sogar ein paar Minuten in die Beize eingetaucht, bevor sie ins Entfettungsbad gelangen, was sich negativ auf die Badqualitäten, deren Standzeiten und auch auf die Verzinkung auswirkt.

Für die Entfettung werden heute Säuren oder Alkalien und Tenside verwendet. Die ehemals verbreitete Anwendung von halogenierten Kohlenwasserstoffen (HKW) ist nach näherer Kenntnis ihres Umweltgefährdungspotentials durch gesetzliche Vorschriften eingeschränkt worden [2. Bundes-Immisionsschutz-Verordnung, 1990].

Unabhängig von der Wahl des Entfettungssystems (sauer, alkalisch) ist der Betrieb einer Zwischenspüle nach der Entfettung verfahrenstechnisch und unter abfallwirtschaftlichen Gesichtspunkten von Vorteil [MASS/PEISSKER, 1993]: Mit dem Warengut ausgeschleppte Entfettungsbadlösungen verkürzen die Standzeit der Beizbäder und erschweren die Entsorgung. Da die Fettreste auch verschiedene Aufbereitungs- bzw. Verwertungsmöglichkeiten von Altbeizen verhindern, wird in Zukunft immer weniger auf eine Spülung nach der Entfettung verzichtet werden können.

3.1.1 Chemische Entfettung im Überblick

Zum Entfetten kommen organische und anorganische Reinigerlösungen auf alkalischer, saurer und neutraler Basis zum Einsatz. Alkalische Reinigungslösungen werden vor allem wegen ihrer besseren Regenerierbarkeit und längeren Standzeiten eingesetzt.

Konventionell findet in der Feuerverzinkungsindustrie überwiegend die *saure Entfettung* Anwendung, im Glauben, damit die Spüle einsparen zu können (keine Neutralisation der Beizlösung). Zunehmend wird jedoch die *alkalische Entfettung* eingesetzt, die allerdings nur mit einer Spüle betrieben werden kann, wofür Platz geschaffen werden respektive vorhanden sein muß.

Jede chemische Entfettung wird unterstützt durch Temperatur, Einwirkungsdauer und der Relativbewegung zwischen Badflüssigkeit und Werkstück.

Reinigerlösungen

Das Entfettungsmittel besteht aus einem abgestimmten, synergistisch wirkenden Gemisch anorganischer Salze (Builder) und organischer Verbindungen. Die organischen Substanzen haben oberflächen- und grenzflächenaktive Eigenschaften (Tenside, Netzmittel) und/oder sie sind Komplexbilder.

Saure Entfettung

Saure Entfettungsbäder bestehen in der Regel aus verdünnten, starken, anorganischen Säuren, wie Salz- und/oder Phosphorsäure, sowie aus organischen Lösungsvermittlern und Korrosionsschutzinhibitoren. Saure Entfettungsbäder werden in der Regel mit einer Konzentration zwischen 5 und 13% betrieben.

Alkalische Entfettung

Alkalische Entfettungslösungen sind wirkungsvoller als saure Entfettungsbäder, erfordern aber eine Spüle, um die Neutralisation der Beizbäder durch Verschleppung der alkalischen Badlösung zu vermeiden. Bei der alkalischen Entfettung unterscheidet man zwischen der Heiß-Entfettung und der Niedertemperatur-Entfettung. Bei der alkalischen Heiß-Entfettung liegen die Arbeitstemperaturen bei etwa 85°C, was zusätzliche Maßnahmen zum Arbeitsschutz (Einhausung, Absaugung) erfordert. Alkalische Niedertemperatur-Entfettungsmittel können bereits bei Temperaturen ab 40°C eingesetzt werden.

Alkalische Niedertemperatur-Entfettungsmittel bestehen meist aus einer Natriumhydroxidlösung, die in einer Konzentration von 1 bis 10% angesetzt werden. Zugegeben werden auch andere alkalisch wirkende Stoffe (z.B. Soda, Natriumsilikate, kondensierte Alkaliphosphate, Borax), spezifische Tenside, Emulgatoren und Dispergiermittel.

Ein wesentlicher Effekt der alkalischen Entfettung resultiert aus der freien Alkalität. Freie Alkalität wird durch Hydroxidionen gebildet, die durch Dissoziation und/oder Hydrolyse des eingesetzten Natriumhydroxides ("Natron") entstehen. Sie bewirkten die Verseifung der Fette und die Neutralisation der Fettsäuren.

Tenside

Tenside sind bipolare Substanzen, die aus einem wasserlöslichen (hydrophilen) "Kopf" und einem öllöslichen (lipophilen) "Schwanz" bestehen. Der lipophile Ligand, also der "Schwanz" des Tensids, besteht aus dem Kohlenwasserstoffrest oder einem mehr oder weniger langkettigen Fettrest. Der hydrophile Kopf ist entweder eine ionische (anionische, kationische, amphotere) oder nicht-ionische Gruppe. Dieser stukturelle Aufbau aller grenzflächenaktiven Substanzen bewirkt eine Orientierung und Anreicherung der Tensidmoleküle an der Phasengrenzfläche. Diese Anreicherung ist um so größer, je kleiner der Tropfendurchmesser ist. Auf diese Weise reichern sich auf der gesamten Grenzfläche Öltropfen/Wasser Tensidmoleküle an, es bilden sich sogenannte *Micellen*.

Weitere Inhaltsstoffe in Entfettungsbädern

Phosphate erfüllen in Metallreinigungsmitteln wichtige Aufgaben, denn sie besitzen ein ausgezeichnetes Dispergierungs- und Schmutztragevermögen für Feststoffe und ausgefällte Kalkseifen. Besonders ausgeprägt ist die Komplexierungskraft für die Härtebildner des Wassers und gewisse Schwermetallionen. Obwohl die Phosphate selbst nicht oberflächenaktiv sind, verstärken sie doch die Wirkung von Tensiden. Die Verwendung primärer Phosphate (Dihydrogenphosphate, z.B. NaH_2PO_4) und sekundärer Phosphate (Monohydrogenphosphate, z.B. Na_2HPO_4) ermöglicht die Einstellung niedrigerer pH-Werte für die Entfettung alkaliempfindlicher Metalle. Phosphate können, wenn sie als o-Phosphat vorliegen, von Mikroorganismen als Nährstoffe verwertet werden.

Carbonate besitzen eine geringe "freie Alkalität" an Hydroxidionen und sind damit auch zur Entfettung alkaliempfindlicher Metalle geeignet. Sie verfügen über eine hohe Gesamtalkalität an Carbonat- und Hydrogencarbonationen und besitzen damit eine beträchtliche Alkalireserve, aus der durch Hydrolyse laufend freies Alkali entstehen kann. Carbonate können, wie auch die o-Phosphate, von Mikroorganismen verstoffwechselt werden.

Silikate verstärken in Entfettungsbädern die Dispergierungskraft und das Schmutztragevermögen.

3.1.2 Wesentliche Faktoren für die Entfettung

In der Praxis sind die abzulösenden Fette fast immer unbekannt; meist handelt es sich um heterogene Substanzen mit wechselnder Zusammensetzung. Die Solubilisierung kann oft nur synergetisch, d.h. durch einander ergänzende Wirkungen unterschiedlicher Wirkstoffkombinationen zwischen Tensiden, Lösungsmitteln und hydrophoben Substanzen erreicht werden [LUTTER, 1990].

Durch Flutung, Rührung oder Ultraschall wird das Öl im Entfettungsbad dispergiert, es entstehen unbeständige Öl-in-Wasser-Emulsionen mit Öltröpfchen unterschiedlicher Größe. Die Stabilität der gebildeten Emulsion hängt von der Gleichmäßigkeit der Tropfendurchmesser ab. Größere Tropfen wirken als Koagulationskern. Nach einiger Zeit rahmt das Öl auf und schwimmt auf der Badoberfläche auf, d.h. die ist Emulsion gebrochen.

Eine hohe Temperatur bewirkt eine starke Erniedrigung der Viskosität der Fette, bei Vertretern natürlicher Herkunft eine schnellere Verseifung und insgesamt eine Intensivierung des Prozesses. Die damit steigenden Verdunstungsverluste des Wassers sind u. a. ein Ausdruck für den gleichzeitig einsetzenden hohen Energiebedarf zum Heizen. Dem gegenüber steht die sogenannte Niedrigtemperaturentfettung, die zwar einen geringeren Energiebedarf aufweist, bei der jedoch mit längeren Expositionszeiten zu rechnen ist. Bis zu einer Temperatur von 50°C kann auf eine Abluftabsaugung am Entfettungsbad verzichtet werden.

Für die Effektivität des Reinigers ist die Relativbewegung Werkstück-Lösung von bestimmender Bedeutung. Bei niedrigen Temperaturen muß durch Umpumpen der bzw. durch Lufteinblasen in die Entfettungslösung ein Flüssigkeitsaustausch an der Metalloberfläche herbeigeführt werden. Die Intensität der Bewegung führt fallweise zum Schäumen, was die Wahl des einzusetzenden Reinigers hinsichtlich seines Schaumverhaltens determiniert .

Der Abschluß einer Entfettung wird durch die vollständige Benetzung der Metalloberfläche mit Wasser angezeigt (Bruchtest). Die dazu erforderliche Zeit ergibt sich aus der Art und Menge der Befettung, der Form der Bauteile, durch die verwendeten Chemikalien und deren Konzentrationen sowie durch die Temperatur, die Bewegung und den Fremdstoffgehalt der Lösung.

3.1.3 Beurteilungsmöglichkeiten der Entfettungswirkung

Die Schwierigkeit bei der Quantifizierung von Entfettungsergebnissen liegt in der Methode, die Entfettungswirkung zu untersuchen bzw. den Restfettgehalt nachzuweisen. Hierfür sind in der Literatur [LUTTER, 1990] verschiedene Methoden beschrieben, wovon zwei in der Praxis häufig angewendet werden:

- **Wasserbenetzungstest (Bruchtest)**
  Bei dieser Testmethode wird die Benetzbarkeit der entfetteten Werkstücke untersucht. Bei unzureichend entfetteten Werkstücken tritt eine sogenannte Inselbildung auf. Dies sind "entnetzte" Oberflächenpartitionen, die das Wasser abstoßen.

- **Sprühnebeltest**
  Hierbei wird ebenfalls die Wasserbenetzbarkeit zu Grunde gelegt, jedoch erfolgt der Wasserauftrag durch Aufsprühen von Wasser aus einer bestimmten Entfernung und über eine bestimmte Zeit.

In der Praxis wird jedoch auch meist so vorgegangen, daß die Werkstückoberfläche einer optischen Begutachtung unterzogen wird. Dabei wird in erster Linie auf die Benetzung der Werkstückoberfläche geachtet.

3.1.4 Auswirkungen mangelhafter Entfettung

Wenn auf den zu verzinkenden Oberflächen Fette verbleiben (haftend oder im Benetzungsfilm), muß mit folgenden Auswirkungen gerechnet werden:

- Nicht ausreichend entfettete Werkstücke bilden - infolge der Störung der Diffusionsvorgänge Zink in Eisen und Eisen in Zink - keine deckende Schutzschicht aus Eisen-Zink-Legierungsschichten aus. Es treten Verzinkungsfehler auf, die nur in arbeitsaufwendigen Verfahren (Entzinken, Fluxen und Verzinken) ausgebessert werden können. Fehlverzinkungen erkennt man mit dem bloßen Auge als dunkle Stellen auf der Zinkoberfläche oder man kann sie durch blanke Stahlstellen erkennen.
- Beim Eintrag von o.g. Verunreinigungen in die Beizbäder verkürzen sich deren Standzeiten, und es erhöht sich die anfallende Menge an Altbeize. Häufig werden die Altbeizen von den Entsorgungsunternehmen zurückgewiesen [MAASS/PEISSKER, 1993], weil für die meisten Verwertungsverfahren die Altbeizen arm an organischen Verunreingungen sein müssen. Der Eintrag von alkalischer Entfettungslösung in das Beizbad erhöht den Säurebedarf und führt zu höheren Chemikalienkosten.

- Eine zu hohe Verschleppung an nicht fettfreier Beizbadflüssigkeit in das Flußmittelbad reichert dieses mit organischen Verunreinigungen (Fetten) an. Diese beeinflussen die Standzeit der Flußmittelbäder, die Qualität der Verzinkung und erschweren wiederum deren Aufbereitung.
- Gelangen organische Verunreinigungen in die Zinkschmelze, können diese oder ihre Verbrennungsprodukte auf der Oberfläche der Abluftfilter kondensieren und deren Lebensdauer verkürzen, was die Verwertung bzw. die Entsorgung erschwert.

Im Hinblick auf die voraussichtlich im Oktober 1996 in Kraft tretende neue DIN ISO EN 1461 ist eine sehr gute Entfettung Voraussetzung für die Wirtschaftlichkeit einer Verzinkerei. In dieser DIN sind Ausbesserungen an verzinkten Werkstücken nur noch bis zu einer maximalen Fläche von 0,5% der Gesamtfläche, jedoch max. 10 cm^2 (statt bisher 100 cm^2) erlaubt. Werkstücke mit größeren Fehlverzinkungsstellen müssen entzinkt und anschließend erneut verzinkt werden.

3.2 Spültechnik zur Trennung von Werkstücken und Entfettungsbadlösung

Das Spülen ist mit den gestiegenen Aufbereitungs- und Entsorgungskosten zu einem Prozeß geworden, dem immer größere Aufmerksamkeit geschenkt wird, zumal er für eine abwasser- und abfallarme Technik entscheidend ist (s.u. Qualität der Beiz- und Folgebäder).

In der Feuerverzinkerei wird in den meisten Fällen einstufig gespült, ein zweistufiges Spülen ist aus Platzgründen die Ausnahme, obwohl der Spülwasserbedarf gesenkt oder das Spülkriterium verbessert werden kann. Im allgemeinen verbleiben die Werkstücke 10 bis 20 Minuten im Spülbad, sofern es umgewälzt wird.

Die Aushebegeschwindigkeit der bestückten Traversen aus der Verfahrenslösung wirkt sich merklich auf die Verschleppungsmenge aus. Sie soll daher unter 15 cm/s liegen. Eine Verringerung der Verschleppungsmenge kann durch eine längere Abtropfzeit (10 - 20s) sowie durch Schräghängen der Werkstücke erreicht werden. Wie bei allen anderen warm arbeitenden Bädern verdunstet ein Teil der Badflüssigkeit und ein nicht unerheblicher Teil wird über die Werkstücke in die nachfolgenden Bäder verschleppt.

Ein weiterer Parameter der Verschleppung ist die Geometrie der Werkstücke; sie ist jedoch als gegeben hinzunehmen. Bei Rohr- und Hohlteilen ist auf genügend große Löcher zum verzögerungsfreien Ein- und Austritt der Luft und der Flüssigkeit zu achten.

3.3 Entsorgungspraxis verbrauchter Entfettungs- und Entfettungsspülbäder

Die Entfettungswirkung von Entfettungs- und Entfettungsspülbädern erschöpft sich im Laufe der Zeit durch

- Alterungsprozesse (Verbrauch von Alkalien, Tensiden und anderen Badinhaltsstoffen und Anreicherung an Verseifungsprodukten),
- begrenztes Tragevermögen von Tensiden (ab einem gewissen Fettgehalt in einer Tensid-Fett-Emulsion kann das Fett nicht mehr emulgiert werden; die Emulsion bricht),
- Eintrag von ausgeschleppter Entfettungslösung in das Spülbad und
- Eintrag von Verunreinigungen, auch durch die Auffüllung des Entfettungsbades mit Teilmengen aus dem Spülbad.

Die Standzeit der Entfettungsbäder ist deshalb begrenzt. Die Menge der anfallenden verbrauchten Entfettungs- und Spülbäder hängt aber natürlich auch wesentlich vom Durchsatz und vom Befettungs- bzw. Verschmutzungsgrad des Verzinkungsgutes ab und ist daher von Verzinkerei zu Verzinkerei unterschiedlich. In der Regel werden Standzeiten zwischen wenigen Monaten und ca. zwei Jahren erreicht. Reinigungseinheiten, wie z.B. Dekanter, Separatoren oder Ölskimmer, können zur Verlängerung der Standzeit beitragen, weil dadurch ein kontinuierlicher Austrag von Fetten bzw. Verunreinigungen erreicht wird.

Aufgrund der aufgeführten Badzusammensetzung und eingetragenen Verunreinigungen sind verbrauchte saure sowie alkalische Entfettungsbäder nach §1 der AbfBestV (03.04.1990) besonders überwachungsbedürftig [Abfallschlüssel 52102; Anorganische Säuren, Säuregemische, Beizen (sauer) oder Abfallschlüssel 52402; Laugen, Laugengemische, Beizen (alkalisch)] und in chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen (CPB) zu entsorgen, sofern eine Verwertung nicht möglich ist.

Die Entsorgung verbrauchter Entfettungsbäder erfolgt durch zugelassene Entsorgungsfirmen. Dort werden in chemisch-physikalischen Behandlungsanlagen die Emulsionen gespalten und in eine ölarme und eine ölreiche Phase überführt, die nach abfallrechtlichen Bestimmungen gesondert entsorgt werden (Altöl-Verordnung, 1987).

Entfettungsspülbäder werden heute zu einem hohen Prozentsatz in die Entfettungsbäder zum Ausgleich von Verschleppungs- und Verdunstungsverlusten gegeben (s. Abb. 3.1). Bei Betriebseinstellungen oder -unterbrechungen müssen allerdings auch diese Halbkonzentrate entsorgt werden. Dies erfolgt in der Regel analog zu den Entfettungsbädern.

3.4 Erwartete Weiterentwicklung des Standes der Technik durch das Projekt

Durch den Umbau der Vorbehandlungsstufe einer vorhandenen sauren Entfettung mit Spüle auf eine alkalische Entfettung mit biologischer Spülbadbehandlung wurden seitens des Betriebes folgende Vorteile erwartet:

1. Effizientere Entfettung.
2. Reduzierung der Verschleppung von Fetten und Reinigerlösung in die nachfolgenden Vorbehandlungsstufen (Beizen, Fluxen) sowie in das eigentliche Verzinkungsbad, dadurch
   - 2.1 Verlängerung der Standzeiten.
   - 2.2 Verbesserung der Wirkung dieser Produktionsstufen (fettfreie Beizen zeigen eine wesentlich bessere Beizwirkung; "porentiefes" Beizen).
   - 2.3 Vermeidung der erneuten Befettung beim Aushub der Werkstücke.
   - 2.4 Vereinfachung der Entsorgung der Bäder.
3. Verringerung der Verzinkungsfehler.
4. Verbesserung der Entsorgung des Entfettungsbades über das Spülbad, da die eingetragenen Fette und Tenside zu Wasser, Kohlendioxid und Biomasse verstoffwechselt werden.

4 Übersicht über den Stand des Wissens zum biologischen Abbau von Fetten

Kohlenwasserstoffe kommen nicht nur im Erdöl, in Kohle und im Erdgas vor, sondern werden verbreitet in der Natur gebildet. Alkane kommen in der pflanzlichen Cuticula (Zellwand), in verschiedenen Fetten und Ölen, im Bienenwachs und in einigen Tieren in z. T. geringen Mengen vor. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden in vielen pflanzlichen Produkten, jedoch auch von vielen Mikroorganismen gebildet. Wenn solche Substanzen im Pflanzen- und Tierreich aufgebaut werden, dann ist auch zu erwarten, daß sich im Verlauf der Evolution Mechanismen zum Abbau dieser Substanzen entwickelt haben. Der mikrobielle Abbau von Kohlenwasserstoffen ist bereits seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt und wurde seitdem intensiv untersucht [SCHLEGEL, 1985].

Fette (natürliche, synthetische und Mineralöle) sind für Mikroorganismen im allgemeinen nicht so einfach verwertbar wie Glucose oder viele andere Zucker. Einem mikrobiellen Abbau stehen sehr häufig u. a. die folgenden, für Mikroorganismen ungünstigen Eigenschaften entgegen:

- Manche Kohlenwasserstoffe sind für Mikroorganismen in höheren Konzentrationen toxisch. Ganz besonders gilt dies für die Derivate von aromatischen Kohlenwasserstoffen, die beim Abbau entstehen. So wird z.B. Phenol, ein Oxidationsprodukt des Benzols, als Desinfektionsmittel verwendet. Manche Alkane sind ebenfalls antimikrobiell wirksam, bei manchen sind die Abbauprodukte toxisch.
- Viele Kohlenwasserstoffe sind in Wasser schlecht löslich, so weisen z.B. längerkettige Alkane eine sehr geringe Löslichkeit auf. Mikroorganismen besiedeln die Öltröpfchen von außen; die Aufnahme ist für die Mikroorganismen schwierig. Man spricht von 20 µm (0,02 mm) als Grenzdurchmesser eines Öltröpfchens, das noch gut verwertet werden kann. Mit Hilfe von Emulgatoren und Enzymen sind manche Mikroorganismen in der Lage, die Aufnahme zu ermöglichen.
- Der Abbau von reinen Kohlenwasserstoffen erfordert ein aerobes Milieu und demzufolge einen intensiven Sauerstoffeintrag.

Tab. 4.1 zeigt eine Auswahl von Organismen, die in der Lage sind, Kohlenwasserstoffe abzubauen [REHM, 1988]. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß der mikrobielle Abbau von Kohlenwasserstoffen verhältnismäßig weit verbreitet ist.

Tab. 4.1: Kohlenwasserstoffabbauende Mikroorganismen [REHM, 1988]

Mikroorganismen	Oxidation von Aliphaten	Oxidation von Aromaten	
		Benzol oder Benzolderivate	mehrkernige A. oder Derivate
Bakterien			
Pseudomomas aeruginosa	+	+	+
P. putida	+	+	+
Acetobacter suboxidans *Corynebacterium*	+		
Nocardia	+	+	+
Bacillus coagulans	+/-		
B. lentus	+/-		
B. stearothermophilus	+/-		
Flavobacterium sp.	(+)	+	+
Hefen			
Candida lipolytica	+/-	+	+
C. parapsilosis	+	+	+
Mucorales			
Absidia spinoas	+		
Cunninghamella echinulata	+		
Mortirella isabellina	+		
Rhizopus nigricans	+/-		
Moniliales			
Fusarium monoliforme	(+)	+	
F. lini	(+)		
Aspergillus flavus	(+)		
Grünalgen			
Chrorella vulgaris (C_{13})	+/-		

+/- bedeutet, daß die genannten Mikroorganismen die Kohlenwasserstoffe nur nach einem bestimmten Mechanismus und unter bestimmten Reaktionsbedingungen abbauen können.

(+) eingeschränkt bzw. nur unter bestimmten Bedingungen abbaubar

Man differenziert zwei große Gruppen unter den kohlenwasserstoffabbauenden Bakterien:

- Methylotrophe Bakterien.
  Diese Bakteriengruppe ist auf den Abbau von C_1 - Verbindungen (Methan) spezialisiert und wächst nicht auf anderen Kohlenwasserstoffen (z.B. *Methylomonas*, *Methylococcus*)
- Bakterien, die auf Kohlenwasserstoffen außer Methan wachsen.
  Das Wachstum auf n - Alkanen mit 10 bis 20 C - Atomen ist dabei am weitesten verbreitet.

Aliphate werden auf verschiedenen Wegen abgebaut, wobei bis heute noch nicht sämtliche Abbaumechanismen restlos aufgeklärt sind. Der erste Schritt des Abbaus ist die Oxidation, entweder an einer der endständigen (monoterminal) oder an beiden endständigen (diterminal) Methylgruppen oder an einer oder mehreren Methylengruppen des Alkanmoleküls (subterminal). Bei der monoterminalen Oxidation wird eine endständige Methylgruppe bis zur Fettsäure durchoxidiert. Bei der diterminalen Oxidation werden beide endständigen Methylgruppen entweder hintereinander oder gleichzeitig zu Mono- bzw. Dicarbonsäuren oxidiert. Verschiedene Mikroorganismen sind in der Lage, Alkane in der Mitte des Moleküls zu spalten (subterminale Oxidation) und in den Stoffwechsel einzuschleusen. Durch diese Oxidation entstehen kurze Kohlenwasserstoffketten.

Der Aromatenabbau erfolgt über den Angriff auf den Ring, der an verschiedenen Stellen (meist meta- oder orto) gespalten wird, so daß die gebildeten, ungesättigten Kohlenwasserstoffketten nach dem Prinzip des Aliphatenabbaus weiter gespalten werden können.

Der Abbau der freien Fettsäuren erfolgt stufenweise über die sogenannte β-Oxidation. Der oxidative Abbau einer langen Fettsäure ist ein komplizierter Prozeß, an dem viele Enzyme, Coenzyme und prosthetische Gruppen beteiligt sind. Da nicht alle Coenzyme von allen Organismen synthetisiert werden können, müssen sie zudosiert oder von vergesellschafteten Mikroorganismen bereitgestellt werden [SCHLEGEL, 1985]. Den Nutzen, den die Mikroorganismen aus der Verwertung der Fette ziehen, liegt zum einen im Energiegewinn, zum anderen in der Bereitstellung von Kohlenstoff für den (im Falle des industriellen Nutzens unerwünschten) Biomasseaufbau. Dahinter steckt die natürliche Botschaft der Arterhaltung.

Je nach Milieubedingungen müssen die Mikroorganismen mehr oder weniger Kohlenwasserstoffe für die Bereitstellung der Energie zur Erhaltung der Grund- und der Abbau-/Aufbaufunktionen (Synthese von speziellen Enzymen für den Abbau spezieller Verbindungen) aufwenden und somit in den Energiestoffwechsel einschleusen. Eine erste Freisetzung von Energie erfolgt beim Abbau der Makromoleküle zu Monomeren schon außerhalb der Zelle. Diese Energie ist aber für die Organismenzelle nicht direkt verfügbar. Der Großteil der Energie wird in Verbindung mit dem enzymatischen Entzug von Wasserstoff frei, der in der Atmungskette zu Wasser oxidiert wird (Potentialdifferenz zwischen reinem Wasserstoff und Sauerstoff von 1200 mV wird über Redoxreaktionen stufenweise genutzt). Mit dem Grad der schwierigeren/längeren Abbaubarkeit der ins Entfettungsspülbad eingetragenen organischen Verbindungen wird somit spezifisch weniger Biomasse aus den Kohlenwasserstoffen produziert.

Überschüssige Biomasse muß in der Regel kontinuierlich aus dem System entfernt und anschließend entsorgt werden. Ziel einer optimalen biologischen Abfallbehandlung ist es daher, den Energiestoffwechsel zu maximieren und dadurch den Biomasseanfall zu vermindern.

Der Abbau von Kohlenwasserstoffen kann zusammenfassend folgendermaßen eingestuft werden [nach DECHEMA, 1994]:

1) Aliphatische Kohlenwasserstoffe sind leichter zu verwerten als aromatische.
2) Kurzkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe werden nur von wenigen Spezialisten (Stämme der Gattungen *Mycobacterium*, *Flavobacterium*, *Nocardia*) verwertet, der Abbau von längerkettigen Kohlenwasserstoffen (mehr als 10 C - Atome) ist hingegen weit verbreitet. Höhermolekulare Alkane, die in Form fester Wachse vorliegen, werden kaum angegriffen.
3) Unverzweigte Alkane werden besser angegriffen als verzweigte, durch Methylgruppen kann der Abbau verhindert werden.
4) Gesättigte Aliphaten werden besser als ungesättigte Verbindungen mineralisiert. Zudem können beim Abbau von Alkenen für die Mikroorganismen toxische Epoxide entstehen.
5) Niedermolekulare aromatische Verbindungen können von zahlreichen Organismen verwertet werden. Die Abbaubarkeit sinkt mit steigenden Kondensierungsgrad.
6) Cyclische Alkane sind besonders widerstandsfähig gegen einen mikrobiellen Angriff. Cycloalkane mit fünf bis sieben C-Atomen wirken giftig, komplexere Mehrringsysteme gelten als persistent.
7) Die Abbaubarkeit sinkt mit steigendem Substitutiongrad (z.B. Austausch von H-Atomen durch Halogenatome)

5 Kurzbeschreibung der Verzinkerei

Bei der untersuchten Verzinkerei handelte es sich um einen mittelgroßen Verzinkungsbetrieb. Dieser Betrieb verfügt über eine moderne und optimierte Vorbehandlungslinie. Der Verzinkungskessel (6,5 x 1,4 x 2,4 m) mit einer nachgeschalteten Abluftreinigung zur Entstaubung (Schlauchfilter) ist voll eingehaust.

Die Verzinkerei verfügt neben der Hauptlinie zusätzlich über ein Verzinkungsbad für Kleinteile (2,6 m^3). Eine Besonderheit ist, daß der Betrieb die Genehmigung zur Verzinkung von Trinkwasserleitungen aus Stahl besitzt.

Die Leistungen des Betriebes umfassen:

* Feuerverzinkung nach DIN 50 976 für alle Arten von Stahlkonstruktionen.
* Feuerverzinkung von Kleinteilen mit anschließendem Schleudern.
* Feuerverzinkung von Hohlkörpern (wie Radiatoren, Konvektoren u. ä.) mittels Druckvorrichtung.
* Feuerverzinkung von Stahlrohren für Installationszwecke nach DIN 2444.
* Verkauf von Zinkausbesserungsfarben und Duplex-Beschichtungsstoffen in allen RAL-Farbtönen.

5.1 Ausgangszustand vor Einführung des biologischen Entfettungsspülbades

In der Verzinkerei war ein saures Entfettungsbad mit anschließender Spüle vorhanden. Es bestand aus verdünnter Phosphor- und Salzsäure, aus organischen Lösungsvermittlern (Tensiden) sowie Zusätzen von Korrosionsschutzinhibitoren. Eine Badpflege erfolgte einerseits durch Abschöpfen der aufschwimmenden Fette an der Oberfläche (im Entfettungsbad, im Spülbad und in den Beizbädern) sowie andererseits durch Nachschärfen mit einem speziellen Entfettungsprodukt, welches die o.g. Substanzen (einschließlich der Säure) enthielt. In Abb. 5.1 ist der schematische Aufbau der sauren Entfettungsanlage dargestellt.

5.2 Stoffströme im untersuchten Betrieb

In der folgenden Abb. 5.2 und in Tab. 5.1 werden die Stoffmengen der Einsatz- und Reststoffe des Betriebes gemäß der ABAG-Broschüre "Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren (Feuerverzinkereien)" dargestellt [M. SORDO, D. TOUSSAINT, 1993]. Darin wird auf den Verbleib der Einsatzstoffe und auf die Entsorgungswege eingegangen.

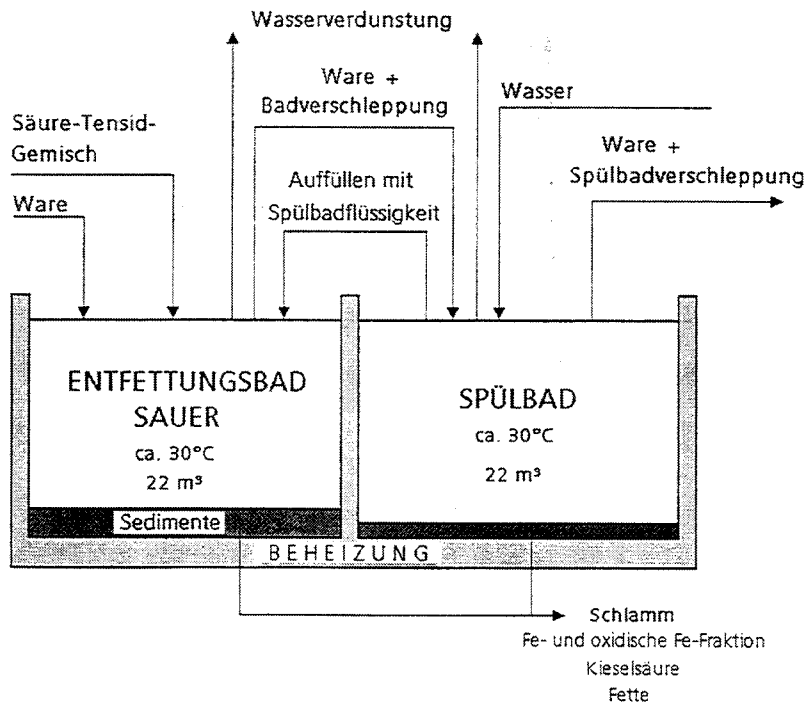


Abb. 5.1: Schematischer Aufbau der bisherigen Entfettungsanlage

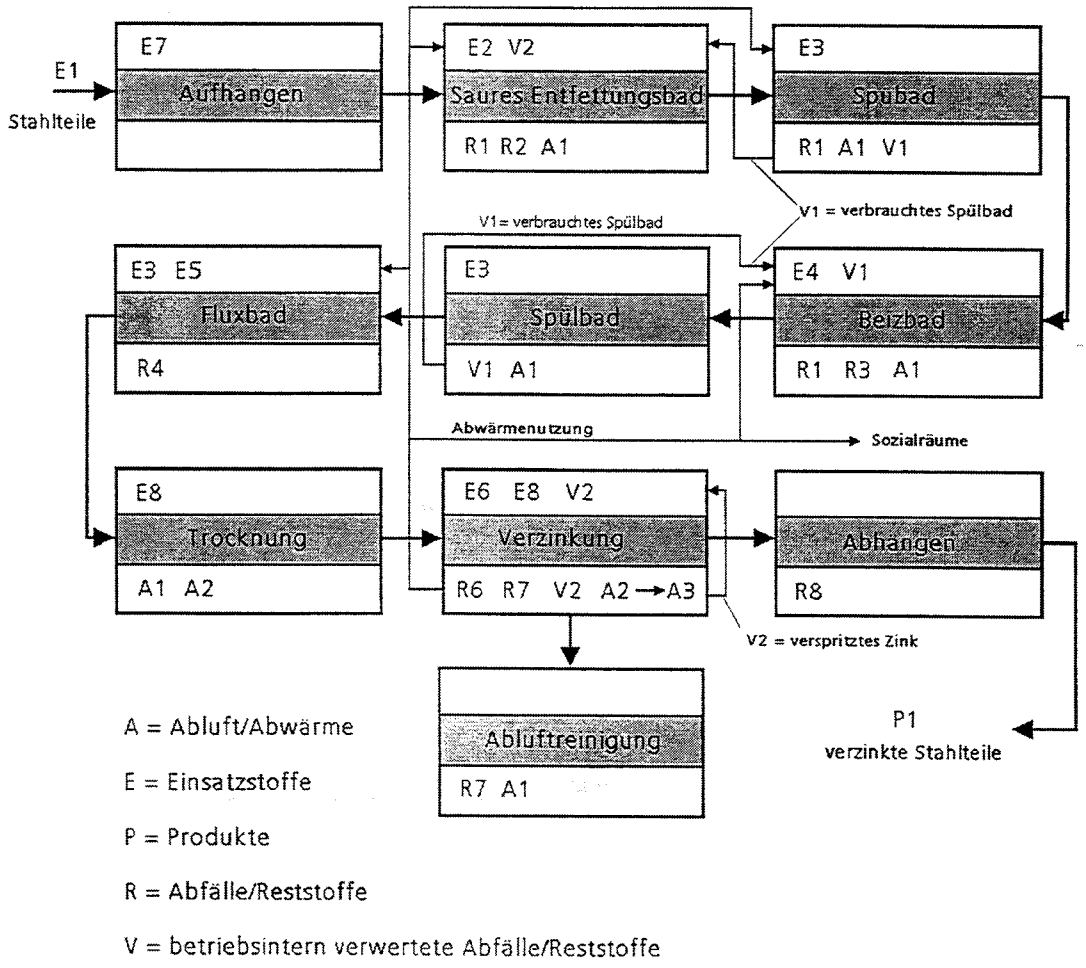


Abb. 5.2: Schematischer Überblick über die Stoffströme in der untersuchten Stückverzinkerei vor der Einführung der alkalischen Entfettung mit biologischer Spülbadbehandlung

Tab. 5.1: Stoffströme und Verbleib der Einsatzstoffe vor Einführung des neuen Verfahrens

Einsatz-stoffgruppe	Bezeichnung	Menge	entstehende Produkte und Reststoffe	Menge	Produkt-/Reststoffgruppe
E1*	Korrodierte Stahlteile, mit Fett verunreinigt, fallweise bereits verzinkt	10.000 t/a	Verzinkte Stahlteile Eisenanteil im Entfettungsbad Eisenanteil im Beizbad Eisenanteil im Fluxbad Eisenanteil im Hartzink Eisenanteil in der Zinkasche fetthaltiger Schlamm Fettemulsion im verbr. Entfettungsbad Fettreste im Filterstaub	10.000 t/a	P1* R2* R3* R4* R5* R6* R1* R2* R7*
E2*	Entfettungsmittel sauer	10 t/a	fetthaltiger Schlamm verbrauchtes Entfettungsbad	0,9 t/a 27,5 m³/a	R1* R2*
E3	Frischwasser für - Entfettungsspülbad - Spülbad - Beizspülbad - Fluxbad - Verdunstungsverluste	ca. 110 m³/a	verbrauchtes Entfettungsbad verbrauchtes Spülbad verbrauchtes Spülbad verbrauchtes Fluxbad Wasserdampf	27,5 m³/a 27,5 m³/a	R2* V1 → R2* V1 → R3* R4* A1*
E4*	Salzsäure 31%ig	200t/a	Altbeize HCl-Emissionen	290 t/a	R3* A1*
E5*	Flußmittel raucharm		verbrauchtes Fluxbad Staub aus Abluftreinigung Staubemission Zinkasche		R4* R7* A1* R6*
E6*	Zink	710 t/a	verzinkte Stahlteile Zinkanteil Eisendraht Zinkanteil Hartzink Zinkanteil Zinkasche verspritztes Zink Zinkanteil Altbeize	537 t/a 77,2 t/a 82,3 t/a	P1 R8 R5* R6* V2 → E6* R3*
E7	Eisendraht		verzinkter Eisendraht		R8
E8*	Heizöl für Kesselheizung		Rauchgase		A2* → A3*

* Material mit umweltrelevanten Inhaltsstoffen

Einsatzstoffe/Abfälle/Reststoffe - Erläuterungen zur Tab. 5.1

E1*: **Stahlteile**: Im untersuchten Betrieb werden neben Konstruktionsteilen, Gitterrosten, Blechteilen u. ä. auch Wärmetauscher (Radiatoren) mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche verzinkt, die in unterschiedlichem Umfang korrodiert sind. Da die Teile von unterschiedlichen Herstellern angeliefert werden, sind sie mit Fetten unterschiedlicher Zusammensetzung verunreinigt.

E2*: **Entfettungsmittel**: Beim Entfettungsmittel handelt es sich um eine sauer-wässrige Lösung mit Anionen- und Kationentensiden, Phosphor-, Salzsäure und Silikaten. Dem Entfettungsbad wurde nach Bedarf (Badanalyse) Entfettungsmittel (5 - 13%) zugesetzt.

E3: **Frischwasser**: Frischwasser wird zum Ansetzen von Entfettungsbad, Spülbädern, Beiz- und Fluxbad und zum Ausgleich von Verdunstungs- und Verschleppungsverlusten verwendet. Das Spülwasser wird zum Ansetzen neuer Entfettungs- bzw. Beizbäder verwendet (V1).

E4*: **Salzsäure**: Als Beizmittel wird technisch reine Salzsäure (31%) eingesetzt. Sie wird mit Wasser aus dem folgenden Spülbad bzw. Frischwasser auf eine Konzentration von max. 13,5% verdünnt.

E5*: **Flußmittel**: In der untersuchten Verzinerei wird ein raucharmes Flußmittel auf der Basis von Zink-, Ammonium- und Kalium-Chloriden verwendet.

E6*: **Zink**: Zum Verzinken wird vorzugsweise E-Zink 99,995 (DIN 1706) in Blöcken eingesetzt. Das Zink wird im Verzinkungskessel bei 445 bis 450°C geschmolzen. Die Zinkzugabe erfolgt täglich. Verspritztes Zink wird aufgesammelt und wieder in den Kessel gegeben.

E7: **Eisendraht**: Ein Teil der Werkstücke wird mit Eisendraht an Anhängevorrichtungen (Traversen) befestigt. Da die Werkstücke vollständig in das Zinkbad eingetaucht werden, wird der Draht teilweise mitverzinkt.

E8*: **Heizöl**: Zur Beheizung der Zinkkessel, zur Raumheizung und zur Brauchwarmwasserbereitung wird leichtes Heizöl eingesetzt. Die Abwärme der Verbrennungsabgase wird zur Beheizung der Bäder und zur Heizung in Betriebsräumen eingesetzt.

R1*: **Fettschlamm/Sedimente**: Aufschwimmende Fette wurden täglich von der Badoberfläche des Entfettungsbades, des Spülbades und der Beizbäder abgeschöpft und gesammelt. Die genaue Zusammensetzung dieses Fettschlammes ist nicht bekannt. Im allgemeinen besteht er aus Altöl und -fett, Salzen, Entfettungsmittel und festen Verunreinigungen. Die Sedimente fallen bei der Erneuerung der Bäder an und müssen teilweise vom Boden abgekratzt werden.

R2*: **Entfettungsbad**: Das saure Entfettungsbad des Betriebes wurde nach einer Standzeit von 4 Jahren von einem zugelassenen Entsorgungsunternehmen chemisch-physikalisch behandelt und entsorgt. Nach eigenen Erfahrungen sind Standzeiten von ein bis zwei Jahren die Regel.

R3*: **Altbeize**: Im untersuchten Betrieb wurden zwei verschiedene Beizen unterschieden: die Eisenbeize (bis zu 200 g Fe/L und max. 3 g Zn/L) und die Mischbeize (> 3 g Zn/L). Aufgrund der Entsorgungsproblematik von Altsäuren darf die Zinkkonzentration der Eisenbeize den Grenzwert von 3 g/L nicht überschreiten.

R4*: **Flußmittelbad**: Der untersuchte Betrieb setzt nach Standzeiten von etwa 2 Jahren das Flußmittelbad neu an. Das verbrauchte Flußmittelbad wird vom Hesteller zur Rückgewinnung der Salze zurückgenommen.

R5*: **Hartzink**: Hartzink besteht durchschnittlich aus ca. 96,5% Zink und 3,5% Eisen. Es wird alle 14 Tage aus dem Zinkbad entfernt. Wegen des hohen Wertstoffgehaltes wird das Hartzink zur Verhüttung gegeben.

R6*: **Zinkasche**: Zinkasche setzt sich aus ca. 88,5% Zink und schwankenden Mengen an Eisen, Chloriden, Oxiden und Staub zusammen. Wegen des hohen Zinkgehaltes wird die Zinkasche zur Verhüttung gegeben.

R7*: **Staub aus der Abluftreinigung**: Der mit der Filteranlage zurückgehaltene Staub enthält die Bestandteile des eingesetzten Flußmittels sowie sonstige Verunreinigungen, die bei der chemischen Umsetzung zwischen Flußmittelbestandteilen und dem Zink entstehen (z.B. Zinkchlorid, Ammoniumchlorid, Zinkoxid). Da der Staub arm an verschleppten Fetten ist, wird er zur Aufbereitung an einen Flußmittelhersteller gegeben.

R8: **Verzinkter Eisendraht**: Ein Teil der Werkstücke wird mit Eisendraht an den Gehängen befestigt. Beim Verzinken wird dieser Eisendraht teilweise mitverzinkt. Nach Gebrauch fällt verzinkter Eisendraht an, der verschrottet wird.

A1*: **Gereinigte Abluft, Hallenluft**: Die am Verzinkungskessel abgesaugte Abluft wird mit einer Filteranlage gereinigt. Ein sehr geringer Anteil der beim Eintauchen in den Zinkkessel emitierten Staubpartikel wird von der Filteranlage nicht zurückgehalten und gelangt in die Umgebungsluft. Die Abluft der Beizbäder wird nicht erfaßt. Über die Verdunstung gelangt eine nicht bekannte Menge Salzsäure über die Hallenluft in die Umgebung.

A2*: **Rauchgase aus der Zinkkesselheizung**: Die Rauchgase aus der ölbefeuerten Heizungsanlage enthalten im wesentlichen CO_2, CO, SO_2, NO_x und Wasser.

A3*: **Rauchgase aus der Zinkkesselheizung nach Abwärmenutzung**: Inhaltsstoffe siehe A2.

---

* Material mit umweltrelevanten Inhaltsstoffen

5.3 Bilanzierung der bisherigen Situation

5.3.1 Einsatzstoffe

Das Entfettungs- und das Spülbad wurden nach einer Standzeit von ein bis anderthalb Jahren entsorgt, nachdem die Entfettungswirkung nachgelassen hatte und auch durch eine Nachschärfung keine wesentliche Verbesserung der Entfettungswirkung mehr erreicht werden konnte (Standzeiten von ein bis zwei Jahren sind in der Praxis üblich). Nachgeschärft wurde mit einem Entfettungsprodukt aus Phosphorsäure, Salzsäure, Tensiden und Korrosionsinhibitoren, welches nach einer Badanalyse auf die jeweiligen Bedürfnisse eingestellt und geliefert wurde. Der Verbrauch an Entfettungsprodukt hatte im Jahr 1994 bei 1000 kg pro 1000 t (1 kg/t) verzinktem Material betragen. Die Kosten des Entfettungsproduktes lagen bei rund 2,30 DM/kg. Das saure Entfettungsbad wurde regelmäßig mit Teilen des Spülbades aufgefüllt; lediglich im Spülbad erfolgte eine Zugabe von Frischwasser.

Der Personalaufwand für die saure Entfettung kann mit etwa einer Stunde pro Woche angesetzt werden (exemplarisch bei 10.000 jato Durchsatz und einer Badgröße von 25 m^3) und umfaßte das Nachschärfen, das Um- bzw. Auffüllen der Bäder und das Abschöpfen der auf den Bädern aufschwimmenden Fette.

Die Beheizung der Bäder erfolgte durch Abwärmenutzung der beim Verzinkungskessel anfallenden heißen Abgase sowie durch zusätzliche, kleine Verbrennungsöfen an den Bädern. Auf diese Weise wurden bei Bedarf auch die Beizbäder und das Flußmittelbad beheizt.

5.3.2 Entsorgung

Nach den ein bis anderthalb Betriebsjahren wurde das saure Entfettungsbad und das Spülbad geleert und von der Firma CHEMIE WOCKLUM, Balve, entsorgt. Die Bäder wurden anschließend mit einem Hochdruckreiniger von Schlamm und Verkrustungen gereinigt. Die Kosten für die Entsorgung der Badinhalte und Reinigungswässer lagen bei einem Badvolumen von je 25 m^3 bei 21.000 DM (2 x 27,5 m^3 x 380 DM/m^3).

Die im Laufe des Zeitraums angehäuften Sedimente (ca. 750 kg/a) wurden von den Badwandungen und vom Boden entfernt und entsorgt. Die auf den Entfettungs- und Beizbädern aufschwimmenden Fette (ca. 150 kg/a) wurden regelmäßig abgeschöpft, gesammelt und ebenfalls entsorgt. Die Kosten für die energetische Verwertung dieser Sedimente und Fette lagen, bezogen auf 10.000 Tonnen verzinkte Ware, bei etwa 1.000 DM.

5.3.3 Kostenbilanz

Die saure Entfettung mit anschließender Spüle verursachte insgesamt Kosten von rund 57 TDM pro 10.000 Tonnen verzinkter Stahl (Details in Tab. 5.2).

Tab. 5.2: Stoff- und Kostenbilanzierung der sauren Entfettung bezogen auf eine 10.000 jato Verzinkerei (Kosten in TDM)

	salzsaure Entfettung mit Spülbad	
	MENGE	KOSTEN
ENTFETTUNGSKOSTEN		TDM
Entfettungsmittel	10 t	23
Natriumhydroxid	-	-
BIO-Lösungen	-	-
Energie	160 MWh	5,5
Arbeitsaufwand [1]	80 h	4
ENTSORGUNGSKOSTEN		TDM
Sedimente/Fette/Öle [2]	0,9 t	1
verbr. Entfettungsbad	27,5 m³	11
verbr. Spülbad	27,5 m³	11
GESAMMTSUMME in TDM		55,5

1) Der Arbeitsaufwand wurde mit 50 DM/h angesetzt.
2) Die Fette/Öle können bei einer guten Abtrennung der Beizsäure der energetischen Verwertung zugeführt werden.

6 Verfahrensbeschreibung des biologischen Entfettungsspülbades

Zwischen Dezember 1994 und April 1995 war die Vorbehandlungsstufe saure Entfettung in eine alkalische Entfettung mit anschließender biologischer Spülbadbehandlung umgebaut worden, um gleichzeitig mit der Spülung der Oberflächen die eingetragenen organischen Verunreinigungen (Fette, Tenside) abzubauen. Das Verfahrensprinzip basierte auf einer Entwicklung, die auf die Firma CAMEX, Schweden zurückgeht (diese Firma gibt es jedoch nicht mehr). Ziel des Verfahrens ist es, die Entstehung eines ölhaltigen Schlammes zu vermeiden und die Sonderabfallmenge deutlich zu reduzieren.

Abb. 6.1 zeigt das Verfahrensfließbild der neuen Vorbehandlungsanlage mit allen Details. Neben den Bädern, die vorhanden waren, mußten folgende Einrichtungen neu geschaffen werden:

- Aufstellungsort für die Zusatzaggregate (zum Schutz vor unbefugter Bedienung und zum Schutz gegen Beschädigung eingehaust).
- Beheizung beider Bäder über einen externen Warmwasserkreislauf.

Beschreibung des neuen Prozesses im Detail:

Das alkalische Entfettungsbad wird wöchentlich mit Entfettungsprodukt (BIO NA 40) und NaOH (Perlen) nachgeschärft und mit Frischwasser aufgefüllt. Das Bad wird in mäßiger Bewegung gehalten. Die Badbewegung im alkalischen Entfettungsbad wird durch Einblasen von Luft erreicht, alternativ kann sie auch über einen externen Kreislauf mit der Pumpe P 2 erreicht werden (Eindüsen der umgewälzten Badflüssigkeit). Der Eintrag von Luft hat keinen negativen Einfluß auf die Wirkungsweise des alkalischen Entfettungsbades (Carbonatbildung), der Unterschied liegt im etwas höheren Energiebedarf für die Umwälzung. Im untersuchten Fall wurde die Umwälzleistung insgesamt herabgesetzt, so daß der Energiebedarf insgesamt nicht gestiegen ist.

Die Pumpe P 1 hält einen permanenten Flüssigkeitskreislauf im biologischen Entfettungsspülbad aufrecht. In diesem Kreislauf wird ein Teil der Badflüssigkeit zur Feststoffabscheidung über einen Lamellenabscheider geführt ($V = 0{,}8\ m^3/h$), der andere Teil wird zurück in das Spülbad geleitet.

Die pH-Messung erfolgt im Lamellenabscheider. Durch die pH-Regelung mittels saurer und alkalischer "BIO-Lösung" (BIO NA 01 und BIO NA 10, Fa. AAMOT GALVACHEM, Schwieberdingen) werden den Mikroorganismen Nährstoffe und Mineralien zugeführt. Der Überlauf des Lamellenabscheiders wird über das Ventil 13 in die Saugleitung der Pumpe P1 zurückgeführt.

Der im Abscheider sedimentierte Feststoff wird diskontinuierlich mittels einer Doppelmembranpumpe (P 3) über die Ventile 4 und 9 in einer Kammerfilterpresse entwässert, wobei die anfallende Flüssigkeit über die Ventile 3 und 7 wieder in den Lamellenabscheider zurückgeführt wird. Der entwässerte Schlamm wird zur Zeit zweimal wöchentlich aus der Filterpresse entfernt.

Bei der Inbetriebnahme des neuen Entfettungsverfahrens kam es zum einen durch fehlendes Know-How sowie durch eine noch nicht optimierte Anlagentechnik zu permanenten Störungen und Verzögerungen. Eine mangelhafte pH-Meßeinrichtung, falsche Kalibrierchemikalien, eine nicht ausreichend dimensionierte Sauerstoffversorgung und v.a.m. sind nur Beispiele für Probleme, die erkannt, umgebaut und zügig behoben werden mußten, um die Mikroorganismen im Entfettungsspülbad zu etablieren. Eine wiederholte Animpfung mit fettabbauenden Mikroorganismen war notwendig, um überhaupt eine biologische Aktivität aufzubauen.

Die Beheizung beider Bäder erfolgt über einen externen Warmwasserkreislauf (gasbefeuerter Wärmetauscher). Die Luftzufuhr (Sauerstoffversorgung) in das biologische Entfettungsspülbad, wie auch die Luftzufuhr für die Umwälzung der Reinigerlösung im alkalischen Entfettungsbad (Badkonvektion), wurde umgebaut (die ursprünglichen Lösungen durch Eindüsen von Kompressorenluft und Selbstansaugung nach dem Wasserstrahlpumpenprinzip im Kreislauf hatten versagt) und wird nun durch einen Seitenkanalverdichter sichergestellt; die Lufteintragsmenge kann für beide Bäder getrennt reguliert werden.

Ein- bis zweimal jährlich soll das alkalische Entfettungbad zur Feststoffabscheidung über den Lamellenabscheider geführt werden, im Bad sedimentierter Schlamm wird zweimal im Monat mit Hilfe einer Absaugvorrichtung vom Badboden abgesaugt ("Beckenreinigung") und direkt auf die Filterpresse geführt (P 3 und Ventil 9).

Durch einen hohen Automatisierungsgrad (Steuerung der Ventile, pH-Messung und -Regelung) konnte der Personalaufwand minimiert werden. Die Arbeiten beschränken sich auf das Nachschärfen und Auffüllen der Bäder, das Reinigen der Filterpresse sowie die Kontrolle der wichtigsten Badparameter.

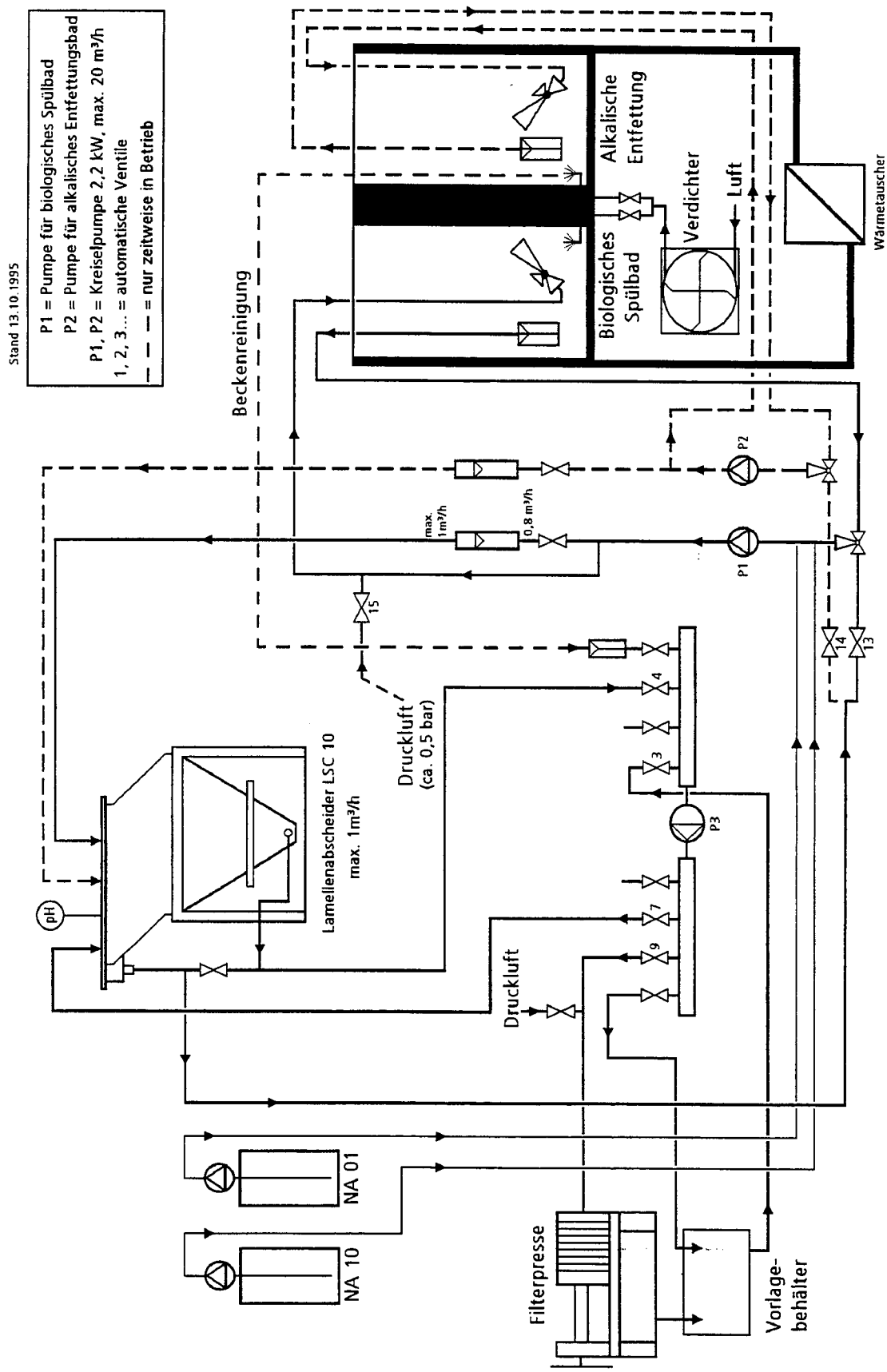


Abb. 6.1: Fließbild der Entfettungsanlage nach Einrichtung der biologischen Spülbadbehandlung

7 Untersuchungen im Rahmen des Projekts

Gegenstand des Projektes war die wissenschaftliche Begleitung, um die Übertragbarkeit des neuen Verfahrens zu dokumentieren; dazu waren folgende Aufgaben zu erfüllen:

1. Bilanzierung des alkalischen Entfettungsbades.
2. Bilanzierung des biologischen Spülbades.
3. Erfassung der Leistungsfähigkeit des Systems.
4. Identifikation der häufigsten Mikroorganismen.
5. Bestimmung der Einflußfaktoren auf die Leistungsfähigkeit des Systems.
6. Abschätzung der Kosten und Darstellung der Perspektiven für eine Übertragung des Verfahrens in andere Feuerverzinkereien bzw. verwandter Industriezweige.

7.1 Methoden

Durch Auswertung der Betriebsunterlagen (Jahresberichte, Analysendaten der Entsorger und Betriebsbefragungen) und Untersuchungen direkt vor Ort sollten die o.g. Aufgaben bearbeitet werden. Für die Bilanzierung der beiden Bäder (Punkt 1 und 2) wurden vor Ort Proben gezogen, die jeweils an der Fachhochschule in Mannheim untersucht wurden; für die Florenanalysen (Punkt 4) wurden Unteraufträge vergeben. Lediglich die Gruppe um Prof. Dr. Dott (Hygieneinstitut in Aachen) war jedoch in der Lage, die im Bad enthaltenen Mikroorganismen zu isolieren und unterschiedliche Kolonietypen zu erfassen. Die Leistungsfähigkeit des biologischen Entfettungsspülbades (Punkt 5) wurde vor Ort in einer Simulationsanlage ermittelt. In dieser Simulationsanlage wurden ebenfalls Versuche durchgeführt, die klären sollten, ob das biologische Entfettungsspülbad die komplette Entfettung übernehmen und somit künftig etwa auf die alkalische Entfettung verzichtet werden kann.

7.2 Angewandte Analysenverfahren zur Charakterisierung des Verfahrens

7.2.1 Chemischer Sauerstoffbedarf CSB

Unter dem **chemischen Sauerstoffbedarf CSB** eines Wassers versteht man die volumenbezogene Masse an Sauerstoff, die der Masse an Kaliumdichromat äquivalent ist, die mit den im Wasser enthaltenen oxidierbaren Stoffen reagiert [DIN, 1987].

Der CSB ist somit ein direktes Maß für die Verschmutzung bzw. die Belastung an oxidierbaren Stoffen eines Wassers.

$$1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7 \equiv 1{,}5 \text{ mol } O_2$$

Um den **CSB der Fette** im alkalischen Entfettungsbad zu bestimmen, muß berücksichtigt werden, daß sowohl die Fette als auch die Tenside (neben anderen organischen Badinhaltsstoffen) zum CSB beitragen. Aus diesem Grund wurde der CSB der Entfettungsbadlösung und der einer fettfreien Tensidlösung bestimmt. Die Differenz der beiden Werte ergibt näherungsweise den CSB der im Entfettungsbad vorhandenen Fette. Von einer alkalisierten Tensidlösung (Tensidlösung mit NaOH-Plätzchen), wie sie wöchentlich in das Entfettungsbad zugegeben wird, wurde der CSB bestimmt und jeweils vom CSB der homogenisierten (Ultraturax) Entfettungsbadprobe abgezogen.

Die im biologischen Entfettungsspülbad enthaltenen Mikroorganismen weisen ebenfalls einen CSB auf, da auch sie sich durch Kaliumdichromat oxidieren lassen. Der CSB wurde deshalb aus den zentrifugierten Proben bestimmt, um die Anreicherung oxidierbarer Substanzen in der Lösung zu verfolgen.

In geklärten (sedimentierten) und auf Zimmertemperatur abgekühlten Proben des alkalischen Entfettungsbades und des biologischen Entfettungsspülbades kann über das **UV/VIS-Spektrum** (300-900 nm) mit Hilfe des CADAS 100 Spektralphotometers das Stoffverteilungsspektrum beider Bäder erhalten und insbesondere Unterschiede in der stofflichen Zusammensetzung und der Belastung zwischen Entfettungs- und Entfettungsspülbad quantifiziert werden (Abb. 7.12).

7.2.2 Kohlenwasserstoffanalytik

Will man die **Fettkonzentration in den Bädern** ermitteln, so kann dies nur nach vorheriger Kenntnis über die Tensidkonzentration bzw. nach Abtrennung aller polarer Substanzen geschehen, da die DIN H18/H17 - Methode alle Kohlenwasserstoffe - also auch die Tenside - erfaßt. Mit Hilfe einer modifizierten H18-Methode (Abtrennen der polaren Substanzen mittels Al_2O_3) kann zwar die Konzentration an unpolaren Kohlenwasserstoffen ermittelt werden, diese gibt jedoch nicht die gesamte Belastung der hier relevanten Fette wieder.

Die H18/H17 - Methode erfaßt die Kohlenwasserstoffe nach ihrer Abtrennung aus der Lösung (Extraktion mit 1.1.2-Trichlortrifluorethan, "Freon") durch Infrarot-Spektroskopie (IR), indem die CH_2- und CH_3-Gruppen in charakteristische Schwingungen versetzt werden. Die Intensität der Schwingung gibt direkt Aufschluß über die Konzentration der Kohlenwasserstoffe. Aufgrund der Umweltproblematik des Freons (FCKW) wurde diese Untersuchung nur einmalig durchgeführt (vgl. Absch. 7.4.3).

7.2.7 Abbauleistung

Die **Leistungsfähigkeit der Mikroorganismen im biologischen Entfettungsspülbad** wurde in einer Simulationsanlage ermittelt. Ziel dieses Untersuchungsteils war es herauszufinden, wieviel Fett (in mg CSB) in einer Stunde durch die vorhandene Biomasse (ausgedrückt durch eine bestimmte Menge an organischer Trockensubstanz oTS) abgebaut werden kann. Hierzu wurde ein Modul der Modulkläranlage vor Ort aufgebaut (Voraussetzung hierfür war eine vorhandene Druckluftleitung vor Ort) und mit Spülbadflüssigkeit befüllt. Nach einer Belastung von 200 mL Entfettungsbadflüssigkeit (≡ CSB von 2600 mg O_2/L, dies entspricht der tatsächlichen, täglichen Belastung des biologischen Entfettungsspülbades) wurde der Abbauverlauf und die Abbauleistung anhand der Sauerstoffkonzentrationsganglinie ermittelt, die kontinuierlich gemessen wurde. Mit Zugabe des Fett-Tensidgemisches sinkt der Sauerstoffgehalt durch den verstärkten Sauerstoffbedarf beim biologischen Abbau (Sauerstoffzehrung > Sauerstoffeintrag) ab, nach Beendigung des Abbaus steigt er wieder auf sein Ausgangsniveau an (Sauerstoffzehrung < Sauerstoffeintrag).

7.3 Stoffströme nach Einführung des biologischen Entfettungsspülbades

Analog Kapitel 5 werden in Abb. 7.1 und Tab. 7.1 die Einsatzstoffe und deren Verbleib dargestellt.

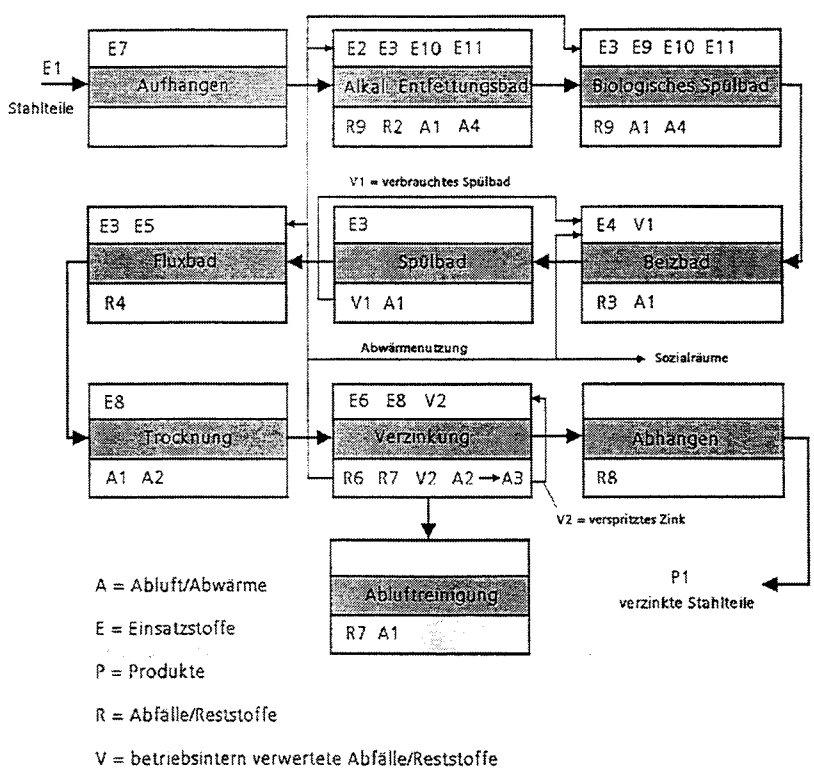


Abb. 7.1: Schematischer Überblick über die Stoffströme in der untersuchten Stückverzinkerei nach der Einführung der alkalischen Entfettung mit biologischer Spülbadbehandlung

7.2.3 Feststoffgehalt und organischer Feststoffanteil

Die Bestimmung der **Trockensubstanz** erfolgte mit Hilfe einer Thermo-Analysenwaage. Dabei wird die Probe bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und die Rückstandsmasse angezeigt.

Die im biologischen Entfettungsspülbad suspendierten Feststoffe sind einerseits organischer (Biomasse), andererseits anorganischer (Salze, Eisenoxide, Silikate) Natur. Um feststellen zu können, ob sich die Biomasse tatsächlich vermehrt, wurde die Trockenmasse auf ihren **organischen Anteil (oTS)** untersucht. Hierzu wurden die getrockneten Feststoffe bei 600 °C bis zur Gewichtskonstanz geglüht und die Gewichtsdifferenz (≡ oTS) ermittelt.

7.2.4 Biomasse

Grundsätzlich können Bakterien auf zwei Arten gezählt werden. Einerseits kann die **Bakterienanzahl** bzw. -masse bestimmt werden und andererseits können Funktionen der lebenden Zellen, im einfachsten Fall die Vermehrungsfähigkeit, dazu herangezogen werden. Da die oben ermittelte Zellzahl sowohl die toten, als auch die lebenden Zellen erfaßt, wurde zusätzlich die **Lebendzellzahl** ermittelt. Die Lebendzellzahlbestimmung geht davon aus, daß jede lebende Bakterienzelle zu einer Bakterienkolonie heranwachsen kann. Dies stimmt jedoch nicht ganz, da z.B. Diplokokken, Sarcinen, Staphylokokken, Streptokokken oder Filamente Gram-negativer Stäbchenbakterien in Aggregaten aus mehreren Zellen vorliegen, die jeweils nur eine Kolonie bilden. Die Koloniebildende Einheit KBE ist folglich maximal gleich oder kleiner als die Lebendzellzahl.

Die Bestimmung der **Keimzahl in der Luft über dem Bad** dient der Beurteilung der Emission aus dem Bad. Zur Überprüfung der Umgebungsluft wurden zwei Agarplatten (Universal-Nährboden für fettabbauende Mikroorganismen) am Beckenrand aufgestellt und für 5 bzw. 15 Sekunden geöffnet. Anschließend wurden die Agarplatten 48 Stunden bei 40°C im Brutschrank inkubiert.

7.2.5 Nährstoffe für Mikroorganismen

Zur Kontrolle einer ausreichenden Nährstoffversorgung wurde der Stickstoff- und der Phosphorgehalt mit Hilfe des Spektralphotometer CADAS 100 der Fa. DR. LANGE ermittelt **Stickstoff** wird in Form von Nitrat (NO_3-N) und Ammonium (NH_4-N), **Phosphor** in Form von Phosphat (PO_4-P) im Rahmen der pH-Regelung zugegeben.

7.2.6 Konzentration an Natronlauge

Die **Konzentration an Natronlauge** bzw. die Konzentration an freiem Alkali OH^- wurde titrimetrisch mit Schwefelsäure bestimmt.

Tab. 7.1: Stoffströme und Verbleib der Einsatzstoffe nach Einführung des neuen Verfahrens

Einsatz-stoffgruppe	Bezeichnung	Menge	entstehende Produkte und Reststoffe	Menge	Produkt-/Reststoffgruppe
E1*	Korrodierte Stahlteile, mit Fett verunreinigt, fallweise bereits verzinkt	10.000 t/a	Verzinkte Stahlteile Eisenanteil im Entfettungsbad Eisenanteil im Beizbad Eisenanteil im Fluxbad Eisenanteil im Hartzink Eisenanteil in der Zinkasche Fettemulsion im verbr. Entfettungsbad Fettreste im Filterstaub	10.000 t/a	P1* R2* R3* R4* R5* R6* R2* R7*
E2*	Entfettungsmittel Natriumhydroxid, fest	1,6 t/a 0,8 t/a	verbrauchtes Entfettungsbad Biomasse/Schlamm	0 0,6 t/a	R2* R9*
E3	Frischwasser für - Alk. Entfettungsbad - biol. Entfettungsspülbad - Beizspülbad - Fluxbad - Verdunstungsverluste	 90 m³/a 80 m³/a	 verbrauchtes Entfettungsbad verbrauchtes Spülbad verbrauchtes Spülbad verbrauchtes Fluxbad Wasserdampf	 0 0	 R2* V1 → R3* R4* A1*
E4*	Salzsäure 31%ig	150 t/a	Altbeize HCl-Emissionen	220 t/a	R3* A1*
E5*	Flußmittel raucharm		verbrauchtes Fluxbad Staub aus Abluftreinigung Staubemission Zinkasche		R4* R7* A1* R6*
E6*	Zink	660 kg/a	verzinkte Stahlteile Zinkanteil Eisendraht Zinkanteil Hartzink Zinkanteil Zinkasche verspritztes Zink Zinkanteil Altbeize	518 t/a 61,8 t/a 67,3 t/a	P1 R8 R5* R6* V2 → E6* R3*
E7	Eisendraht		verzinkter Eisendraht		R8
E8*	Heizöl für Kesselheizung		Rauchgase		A2* → A3*
E9*	BIO-Lösung sauer BIO-Lösung alkalisch	0,4 t/a → 0 t/a	Biomasse	0,6 t/a	R9
E10	Luft		Hallenluft		A1
E11*	Erdgas		Rauchgase		A4*

* Material mit umweltrelevanten Inhaltsstoffen

Einsatzstoffe/Abfälle/Reststoffe - Erläuterungen zur Tab. 7.1

E1*: **Stahlteile**: Im untersuchten Betrieb werden neben Konstruktionsteilen, Gitterrosten, Blechteilen u. ä. auch Wärmetauscher (Radiatoren) mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche verzinkt, die in unterschiedlichem Umfang korrodiert sind. Da die Teile von unterschiedlichen Herstellern angeliefert werden, sind sie mit Fetten unterschiedlicher Zusammensetzung verunreinigt.

E2*: **Entfettungsmittel, Natriumhydroxid**: Bei dem Entfettungsmittel BIO NA 40 handelt es sich um eine alkalisch-wässrige Lösung mit Anionen- und Kationentensiden, Phosphaten und Silikaten. Dem Entfettungsbad werden wöchentlich 20 kg Entfettungsmittel (10-20 g/L) und 8 kg Natriumhydroxid (Perlen, 5-10 g/L) zugegeben.

E3: **Frischwasser**: Frischwasser wird zum Ansetzen von Entfettungsbad, Spülbadern, Beiz- und Fluxbad und zum Ausgleich von Verdunstungs- und Verschleppungsverlusten verwendet. Das Spülwasser wird zum Ansetzen neuer Beizbäder verwendet (V1).

E4*: **Salzsäure**: Als Beizmittel wird technisch reine Salzsäure (31%) eingesetzt. Sie wird mit Wasser aus dem folgenden Spülbad bzw. Frischwasser auf eine Konzentration von max. 13,5% verdünnt.

E5*: **Flußmittel**: In der untersuchten Verzinerei wird ein raucharmes Flußmittel auf der Basis von Zink-, Ammonium- und Kalium- Chloriden verwendet.

E6*: **Zink**: Zum Verzinken wird vorzugsweise E-Zink 99,995 (DIN 1706) in Blöcken eingesetzt. Das Zink wird im Verzinkungskessel bei 445 bis 450°C geschmolzen. Die Zinkzugabe erfolgt täglich. Verspritztes Zink wird aufgesammelt und wieder in den Kessel gegeben.

E7: **Eisendraht**: Ein Teil der Werkstücke wird mit Eisendraht an Anhängevorrichtungen (Traversen) befestigt. Da die Werkstücke vollständig in das Zinkbad eingetaucht werden, wird der Draht teilweise mitverzinkt.

E8*: **Heizöl**: Zur Beheizung der Zinkkessel, zur Raumheizung und zur Brauchwarmwasserbereitung wird leichtes Heizöl eingesetzt. Die Abwärme der Verbrennungsabgase wird zur Beheizung der Bäder und zur Heizung in Betriebsräumen eingesetzt.

E9*: **BIO-Lösungen**: Zur Regelung des pH-Wertes werden sog. BIO-Lösungen der Fa. AAMOT GALVACHEM eingesetzt (BIO NA 01 sauer und BIO NA 10 alkalisch). Sie enthalten außer Phosphorsäure bzw. Natronlauge die für die Mikroorganismen notwendigen Nährstoffe.

E10: **Luft**: Sowohl im alkalischen Entfettungsbad als auch im biologischen Entfettungsspülbad wird mit einem Seitenkanalverdichter Luft eingeblasen. Im Entfettungsspülbad dient sie der Sauerstoffversorgung der Mikroorganismen und der Badkonvektion, im alkalischen Entfettungsbad lediglich der Badbewegung.

E11*: **Erdgas**: Die Beheizung des alkalischen Entfettungsbades und des biologischen Entfettungsspülbades erfolgt durch einen gasbefeuerten Wärmetauscher.

R1*: **Fettschlamm**: Seit Inbetriebnahme des biologischen Entfettungspülbades wurden keine aufschwimmenden Fette mehr beobachtet.

R2*: **Entfettungsbad**: Ob bzw. wie oft das alkalische Entfettungsbad erneuert werden muß, ist noch nicht bekannt. Die Entsorgung wird von zugelassenen Entsorgungsunternehmen in CPB-Anlagen durchgeführt oder kann alternativ im biol. Enfettungsspülbad erfolgen.

R3*: **Altbeize**: Im untersuchten Betrieb wurden 2 verschiedene Beizen unterschieden: die Eisenbeize (bis zu 200 g Fe/L und max. 3 g Zn/L) und die Mischbeize (> 3 g Zn/L). Aufgrund der Entsorgungsproblematik von Altsäuren darf die Zinkkonzentration der Eisenbeize den Grenzwert von 3 g/L nicht überschreiten.

R4*: **Flußmittelbad**: Der untersuchte Betrieb setzt nach Standzeiten von etwa 2 Jahren das Flußmittelbad neu an. Das verbrauchte Flußmittelbad wird vom Hesteller zur Rückgewinnung der Salze zurückgenommen.

R5*: **Hartzink**: Hartzink besteht durchschnittlich aus ca. 96,5% Zink und 3,5% Eisen. Es wird alle 14 Tage aus dem Zinkbad entfernt. Wegen des hohen Wertstoffgehaltes wird das Hartzink zur Verhüttung gegeben.

R6*: **Zinkasche**: Zinkasche setzt sich aus ca. 88,5% Zink und schwankenden Mengen an Eisen, Chloriden, Oxiden und Staub zusammen. Wegen des hohen Zinkgehaltes wird die Zinkasche zur Verhüttung gegeben.

R7*: **Staub aus der Abluftreinigung**: Der mit der Filteranlage zurückgehaltene Staub enthält die Bestandteile des eingesetzten Flußmittels sowie sonstige Verunreinigungen, die bei der chemischen Umsetzung zwischen Flußmittelbestandteilen und dem Zink entstehen (z.B. Zinkchlorid, Ammoniumchlorid, Zinkoxid). Da der Staub arm an verschleppten Fetten ist, wird er zur Aufbereitung an einen Flußmittelhersteller gegeben.

R8: **Verzinkter Eisendraht**: Ein Teil der Werkstücke wird mit Eisendraht an den Gehängen befestigt. Beim Verzinken wird dieser Eisendraht teilweise mitverzinkt. Nach Gebrauch fällt verzinkter Eisendraht an, der verschrottet wird.

R9*: **Schlamm/Biomasse**: Zur Abtrennung von Feststoffen wird das biologische Entfettungsspülbad im Teilstrom kontinuierlich über einen Lamellenabscheider geführt und die anfallenden Sedimente in einer Kammerfilterpresse entwässert. Die im alkalischen Entfettungsbad sedimentierten Feststoffe werden mit einer Sauglanze zweimal im Monat abgezogen und ebenfalls in der Filterpresse bis auf eine. Restfeuchte von 40 bis 70% entwässert. Der getrocknete

Schlamm besteht aus ca. 20-30% Glühverlust (überwiegend Biomasse) und 70-80% anorganischem Rückstand (Oxide, Silikate etc.)

A1*: **Gereinigte Abluft, Hallenluft**: Die am Verzinkungskessel abgesaugte Abluft wird mit einer Filteranlage gereinigt. Ein sehr geringer Anteil der beim Eintauchen in den Zinkkessel emitierten Staubpartikel wird von der Filteranlage nicht zurückgehalten und gelangt in die Umgebungsluft. Die Abluft der Beizbäder wird nicht erfaßt. Über die Verdunstung gelangt eine nicht bekannte Menge Salzsäure über die Hallenluft in die Umgebung.

A2*: **Rauchgase aus der Zinkkesselheizung**: Die Rauchgase aus der ölbefeuerten Heizungsanlage enthalten im wesentlichen CO_2, CO, SO_2, NO_x und Wasser.

A3*: **Rauchgase aus der Zinkkesselheizung nach Abwärmenutzung**: Inhaltsstoffe siehe A2.

A4*: **Rauchgase aus der Entfettungs- /Entfettungsspülbadheizung**: Inhaltsstoffe siehe A2.

---

* Material mit umeltrelevanten Inhaltsstoffen

7.4 Untersuchungsergebnisse

Im folgenden wird zunächst eine Übersicht gegeben, um danach die Ergebnisse der Untersuchungen um das alkalische Entfettungsbad und um das biologische Entfettungsspülbad im einzelnen zu diskutieren.

7.4.1 Input-Output-Bilanz

Ziel der Input-Output-Analyse war es, sämtliche Massen- und Volumenströme zu erfassen. Abb. 7.2 zeigt die Stoffströme der Entfettungskaskade, Tab. 7.2 gibt die Mengen detailliert wieder.

7.4.2 Ergebnisse aus der Untersuchung des alkalischen Entfettungsbades

Die nachstehend wiedergegebenen Untersuchungsergebnisse sind exemplarisch für den gesamten Untersuchungszeitraum, wobei Zeiten ausgewählt wurden, in denen eine intensive Beprobung möglich war. Teilweise kann jedoch nur über die zweite Phase des Projektes berichtet werden, weil die ursprünglich angetroffene Anlage funktionstechnische Mängel aufwies.

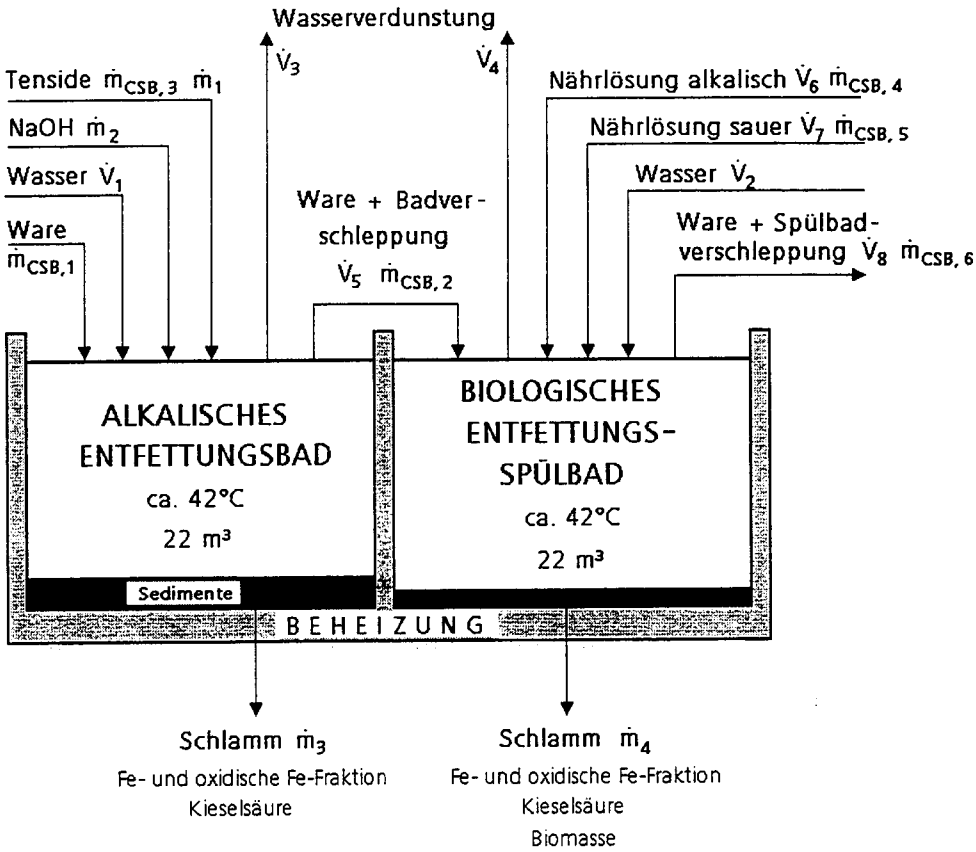


Abb. 7.2: Fließbild der Massen- und Volumenströme

Tab. 7.2: Bilanzierung der Massen und Volumenströme

			Mengenangabe bezogen auf 10.000 t Verzinkungsgut
Zugabe Frischwasser alkalisches Entfettungsbad	$\dot{V}_1$	1700 L/Woche	90 m³/a
Zugabe Frischwasser biol. Entfettungsspülbad	$\dot{V}_2$	1500 L/Woche	80 m³/a
Wasserverdunstung alkalisches Entfettungsbad	$\dot{V}_3$	600 L/Woche	30 m³/a
Wasserverdunstung biol. Entfettungsspülbad	$\dot{V}_4$	800 L/Woche	42 m³/a
Verschleppung in das biol. Entfettungsspülbad	$\dot{V}_5$	1100 L/Woche	57 m³/a
Dosierung Nährlösung alkalisch	$\dot{V}_6$	→ 0 L/Woche	→ 0 m³/a
Dosierung Nährlösung sauer	$\dot{V}_7$	7,5 L/Woche	0,4 m³/a
Austrag aus dem biol. Entfettungsspülbad	$\dot{V}_8$	1800 L/Woche	91 m³/a
Zugabe Entfettungsprodukt	$\dot{m}_1$	30 kg/Woche	1,6 t/a
Zugabe NaOH-Perlen	$\dot{m}_2$	15 kg/Woche	0,8 t/a
Austrag Schlamm aus dem alk.Entfettungsbad und aus dem biol.Entfettungsspülbad über Filterpresse	$\dot{m}_3$/ $\dot{m}_4$	12 kg/Woche	0,6 t/a
Eintrag CSB in das alkalische Entfettungsbad	$\dot{m}_{CSB,1}$	6,5 kg CSB/Woche	340 kg/a
Verschleppung CSB in das biol. Entfettungsspülbad	$\dot{m}_{CSB,2}$	14 kg CSB/Woche	730 kg/a
Eintrag CSB in das alk. Entfettungsbad durch Tenside	$\dot{m}_{CSB,3}$	8 kg CSB/Woche	410 kg/a
Eintrag CSB in das Spülbad durch alk. Nährlösung	$\dot{m}_{CSB,4}$	→ 0 g CSB/Woche	→ 0 kg/a
Eintrag CSB in das Spülbad durch die saure Nährlösung	$\dot{m}_{CSB,5}$	75 g CSB/Woche	3,9 kg/a
Austrag CSB aus dem biologischen Entfettungsspülbad	$\dot{m}_{CSB,6}$	3,6 kg CSB/Woche	190 kg/a

NaOH-Konzentration

Für 25 mL Probe wurden bei der Titration (vgl. Abschnitt 7.2.6) 5,9 mL 1 N Schwefelsäure verbraucht. Die Konzentration der Natronlauge lag in der Untersuchungskampagne bei durchschnittlich 9,4 g/L.

pH-Wert und Temperatur

Wie in Abb. 7.3 und 7.4 dargestellt, wurde das alkalische Entfettungsbad (AE) im Untersuchungszeitraum bei einer Temperatur von 42°C± 2°C und bei einem pH-Wert von ca. 12,0± 0,3 betrieben. Für eine sichere Verseifung der natürlichen Fette sollte der pH-Wert nicht unter pH 11,5 liegen. Der pH-Wert schwankt bei der gewählten Betriebsweise der Anlage nur gering.

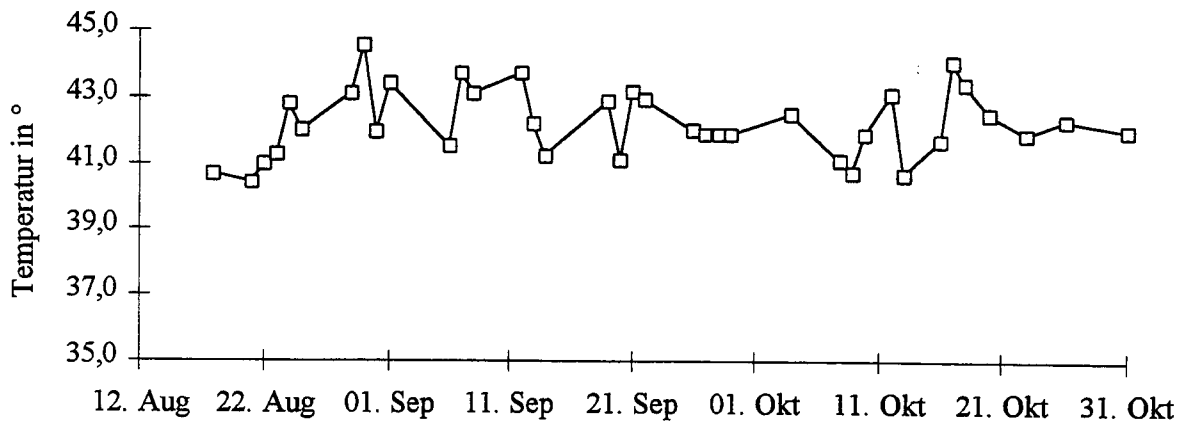


Abb. 7.3: Temperaturverlauf im alkalischen Entfettungsbad

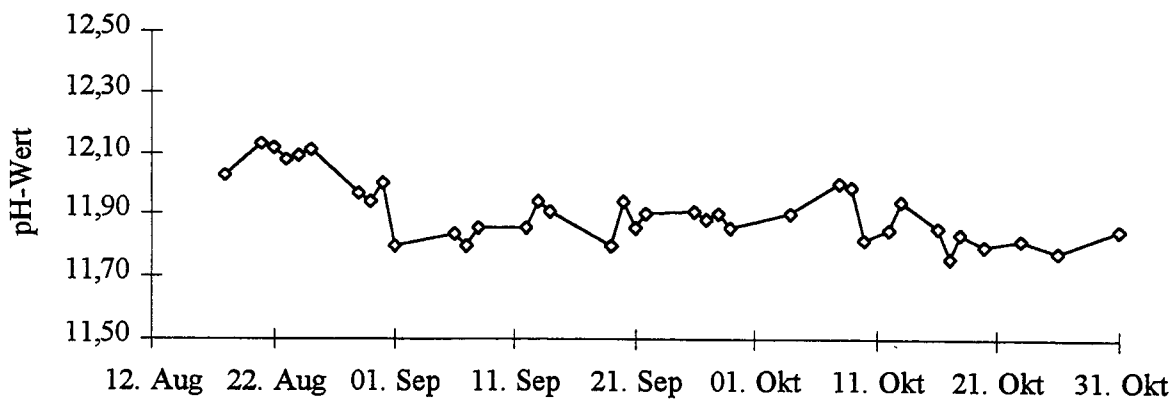


Abb. 7.4: pH-Verlauf im alkalischen Entfettungsbad

Chemischer Sauerstoffbedarf

Abb. 7.5 zeigt die steigende Belastung des Entfettungsbades, gemessen als CSB (CSB-Analytik s. Abschnitt 7.2.1). Die Ursachen für den kontinuierlichen Anstieg des CSB-Wertes sind in Abschnitt 3 ausführlich erläutert. Es wird erwartet, daß zu einem späteren Zeitpunkt ein nahezu konstanter CSB-Wert erreicht wird (wenn der Input gleich dem Output ist).

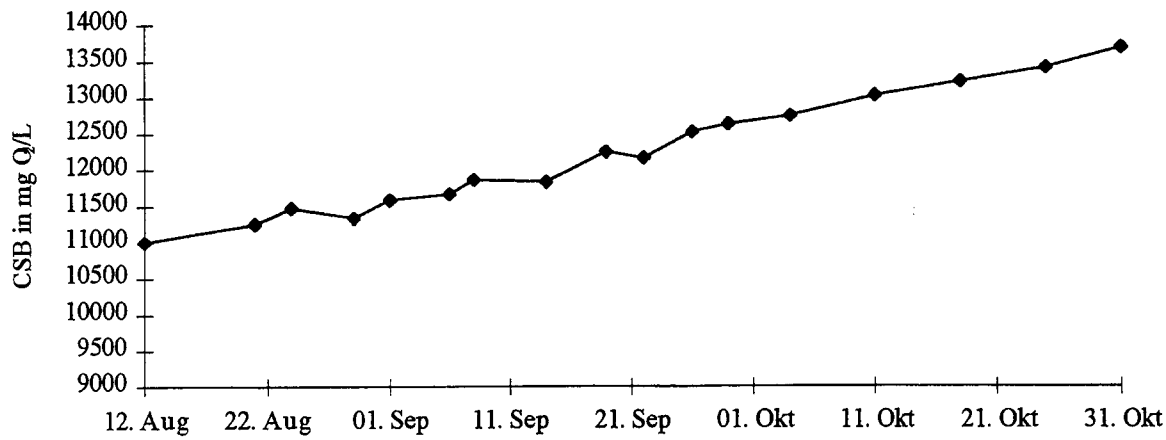


Abb. 7.5: CSB-Entwicklung im alkalischen Entfettungsbad

Der CSB-Wert einer fettfreien Tensidlösung in ähnlicher Konzentration wie die, die im alkalischen Entfettungsbad eingesetzt wird, weist einen CSB von 4400 mg O_2/L auf. Der CSB der Fette errechnet sich demnach zum Ende des Untersuchungszeitraumes zu 9000 mg O_2/L.

$$CSB_{Fette} = CSB_{Entfettungsbadlösung} - CSB_{Tenside}$$
$$CSB_{Fette} = 13400 \text{ mg } O_2/L - 4400 \text{ mg } O_2/L$$
$$CSB_{Fette} = 9000 \text{ mg } O_2/L$$

Resümee

Die Schwankungen in der Temperatur und die daraus folgenden Schwankungen des pH-Wertes (der pH-Wert ist temperaturabhängig) sind durch das Eintauchen der kalten Werkstücke zu erklären. Sie liegen jedoch in einem Bereich, in dem sie den Entfettungsprozess nicht stören sollten. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß das alkalische Entfettungsbad bis zum Ende des Untersuchungszeitraumes sich in noch keinem stationären Zustand befand, d.h. es werden zur Zeit noch mehr Fette über

die Werkstücke und Tenside eingetragen als (ebenfalls über die Werkstücke) in das biologische Entfettungsspülbad verschleppt werden.

Der CSB des alkalischen Entfettungsbades steigt noch solange an, bis der Fett-Input gleich dem Fett-Output ist (bei konstanter Tensidkonzentration). Dann wird sich ein nahezu konstanter CSB einstellen. Dies bedeutet jedoch nicht, daß das alkalische Entfettungsbad mit einer unendlichen Standzeit betrieben werden kann. Die in Abschnitt 3.3 beschriebenen Alterungsprozesse begrenzen auch hier die Standzeit des Entfettungsbades. Durch die im Vergleich zur konventionellen (sauren) Entfettung erhöhten Temperaturen und das damit verstärkte Lösungs- und Schmutztragevermögen der Emulsion kann jedoch eine Verlängerung der Standzeit des alkalischen Entfettungsbades erreicht werden.

7.4.3 Ergebnisse aus der Untersuchung des biologischen Entfettungsspülbades

Die nachstehend widergegebenen Untersuchungsergebnisse wurden im Rahmen einer zweiten Untersuchungskampagne erzielt, die notwendig wurde, weil die biologische Aktivität infolge der eingangs geschilderten Probleme der Anlagentechnik des Lizenzgebers nur schleppend in Gang gekommen war (siehe Kapitel 6).

Biologische Zusammensetzung des Entfettungsspülbades

Ziel war die Bestimmung der häufigsten Mikroorganismen gewesen. Abb. 7.6 zeigt die Ergebnisse einer Verdünnungsreihe in steriler 0,9%-iger NaCl. Aus den jeweiligen Verdünnungsstufen wurden je 0,1

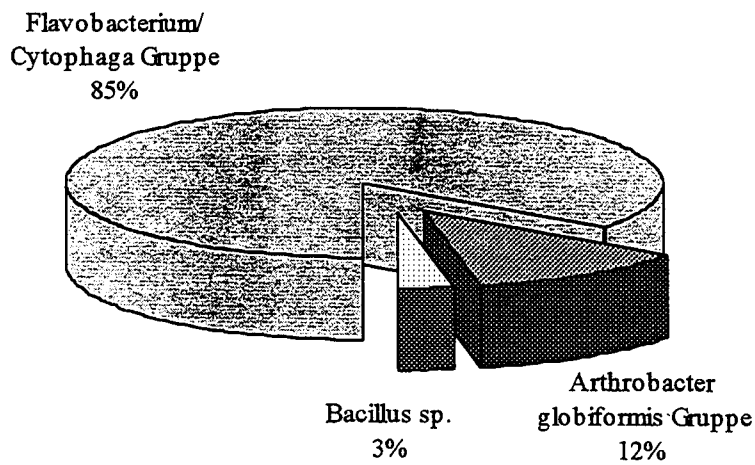


Abb. 7.6: Kuchendiagramm zur Veranschaulichung der Verteilung der isolierten Kolonien aus dem Entfettungsspülbad

mL auf einen Nährboden (TS Agar) gegeben, dessen pH-Wert auf 8,3 eingestellt worden war. Die Inkubation war aerob bei 42°C für drei Tage erfolgt. Die Anzahl koloniebildender Einheiten KBE war hier mit $5{,}2*10^8$/mL ermittelt worden (vgl. Abschnitt 7.4.3).

Die Ergebnisse zeigen, daß im biologischen Entfettungsspülbad die bekannten Organismen vorhanden sind, die auch in der Literatur als fettabbauende Organismen beschrieben sind. Die Probe enthielt eine relativ große Anzahl von aeroben heterotrophen Organismen. In ersten Untersuchungen konnte die Mehrzahl der auf TS-Agar isolierten Organismen sowohl bei pH 7,0, als auch bei pH 8,5 wachsen. Zu beobachten war auch, daß fast alle Organismen sowohl bei 42°C als auch bei 30°C wachsen können. Aus biologischer Sicht könnte das Bad also auch mit geringeren Badtemperaturen betrieben werden, was jedoch zu Lasten der Abbaugeschwindigkeit gehen würde.

Die isolierbare mikrobielle Lebensgemeinschaft war nicht vielgestaltig, was auf den starken Selektionsdruck (hohe Temperatur, eingeschränktes Substratspektrum, hoher pH-Wert) zurückzuführen ist. Auf TS-Agar (bei pH 8,3) fanden sich quantitativ hauptsächlich Gram-negative Organismen, deren physiologische Charakterisierung zu nur wenigen positiven Ergebnissen führte (inaktive Bakterien und Organismen aus der *Flavobacterium/Cytophaga* Gruppe). Dies bedeutet jedoch nicht, daß die Organismen in-situ ebenfalls inaktiv sind, jedoch war eine eindeutige Zuordnung wegen der Inaktivität in-vitro nicht, oder nur eingeschränkt möglich.

Weiterhin wurden zusätzliche Gram-positive Bakterien der Gattung *Bacillus* isoliert. Die *Bacillus* Stämme gehören mit großer Wahrscheinlichkeit der thermotoleranten *Bacillus coagulans* Gruppe an. Eine exakte Identifizierung des anderen sporenbildenden Organismus ist aufgrund der derzeit unbefriedigenden Taxonomie der Gattung, insbesondere bei den thermophilen bzw. thermotoleranten Arten, nur mit erweiterten methodischem Aufwand möglich, der hier jedoch keinen zusätzlichen Informationsgewinn gebracht hätte.

Einige der isolierten Bakterien bildeten fädige Strukturen aus. Auffällig war, daß bei der physiologischen Charakterisierung nur wenige Isolate in der Lage waren, Adipat oder Suberat (langkettige Fettsäuren) zu verwerten oder pNP-Phosphocholin (Esterase) zu spalten. Dies deutet darauf hin, daß möglicherweise die isolierten Organismen die Lipide spalten, jedoch die Spaltprodukte selbst nur eingeschränkt verwerten können.

Die KBE-Zahlen der Biocoenose entsprechen denjenigen aus kommunalen Abwässern, was auf eine ausgeprägte mikrobielle Aktivität im Entfettungsspülbad hindeutet. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sprechen weiterhin dafür, daß neben den Organismen der thermotoleranten *Bacillus*-Arten die Organismen der *Flavobacterium/ Cytophaga* Gruppe und der Gram-positiven *Arthrobacter-globiformis*-Gruppe den aktiven Anteil am Abbau der Fette im Spülentfettungsbad stellen. Eine präzisere

taxonomische Einordnung der Isolate ist mit chemotaxonomischen bzw. molekularbiologischen Untersuchungen möglich - hier wurde aus den o.g. Gründen darauf verzichtet.

Pathogene Mikroorganismen wurden im Verlauf der durchgeführten Experimente nicht nachgewiesen. Obwohl einige Species der Gattungsgruppe *Flavobacterium /Cytophaga* in die Risikogruppe 2 (gemäß den Richtlinien der BG Chemie) eingruppiert sind, ist es jedoch äußerst unwahrscheinlich, daß die in dieser Untersuchung isolierten Organismen ein Risikopotential für den Menschen darstellen. Vielmehr wird bei den Eingruppierungskriterien der BG Chemie ausdrücklich darauf hingewiesen, daß thermophile Organismen keine Bedeutung als Krankheitserreger aufweisen. Die höheren Badtemperaturen sind also auch aus pathogenen Gründen sinnvoll.

Quantitative Zusammensetzung der Mikroorganismen im Entfettungsspülbad

Durch Auszählen der Zellen in einer Zählkammer konnte eine Zellzahl von $8 * 10^8$ Keimen/mL bestimmt werden. Diese Zellzahl ist natürlich im Vergleich zu biologischen Abwasserreinigungsanlagen als gering einzustufen (um oder über 10^{10} Keime/mL). Da es sich aber hier um eine einseitige Kohlenwasserstoffversorgung handelt, ist der Wert durchaus als gut anzusehen.

Aus der Stammsuspension wurde eine Verdünnungsreihe angesetzt (Verdünnungsfaktor 10) und jeweils 0,1 mL auf eine Agarplatte pipettiert. Die Inkubationszeit wurde auf 65 h, die Inkubationstemperatur auf 42°C festgelegt. Die Auszählung bei einer Verdünnung von $1:10^5$ ergab eine Lebendzellzahl von $5{,}2*10^8$ Keimen pro mL.

Es handelt sich also um eine Lebensgemeinschaft mit hoher Vitalität. Sobald Wachstum möglich ist, ist mit einer starken Vermehrung der Mikroorganismen zu rechnen.

Bei der Bestimmung der Keimzahl in der Abluft über dem Bad war auf einer Platte (5 Sekunden Öffnungszeit) eine Kolonie am Rand der Agarplatte gewachsen (∅ 3-4 mm, weißlich-braun). Das Ergebnis zeigt, daß unter diesen Versuchsbedingungen kaum Keime in der Luft über dem biologischen Entfettungsspülbad nachweisbar sind. Trotz der intensiven Belüftung ist mit keiner nennenswerten Erhöhung der Keimzahl über dem biologischen Entfettungsspülbad zu rechnen.

Feststoffkonzentration im biologischen Entfettungsspülbad

Die Feststoffkonzentration ist im biologischen Entfettungsspülbad innerhalb der Untersuchungskampagne von anfänglich etwa 10 auf über 14 g/L bis zum Ende des Untersuchungszeitraumes angestiegen (Abb. 7.7). Im Juni des Jahres hatte die Feststoffkonzentration noch 5,5 g/L betragen.

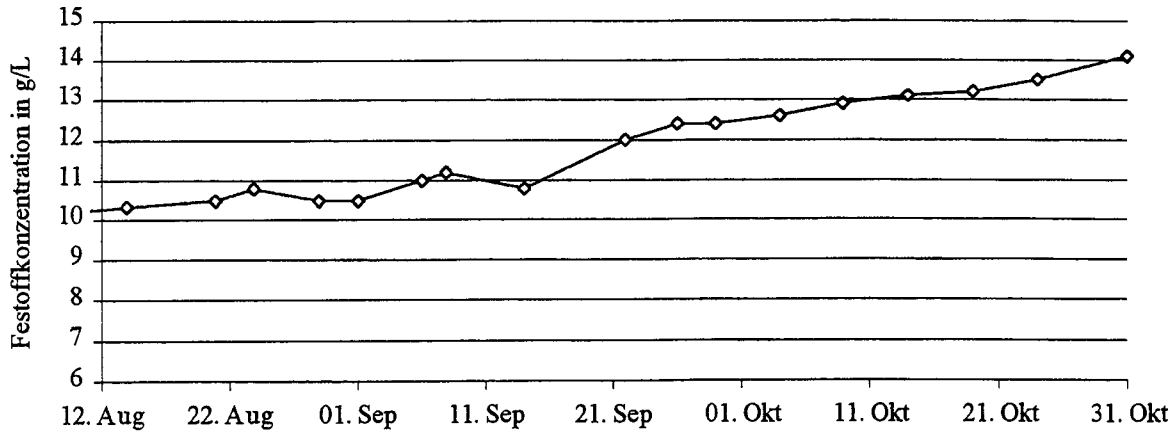


Abb. 7.7: Entwicklung der Feststoff-Konzentration im biologischen Entfettungsspülbad

Die Feststoffkonzentration repräsentiert aber nur zu einem Teil die Biomasseentwicklung. Im Grunde gibt nur der organische Anteil einen Hinweis, der über die Bestimmung der organischen Trockensubstanz-Konzentration ermittelt wird (s. Abschnitt 7.2.3). Diese oTS-Konzentration ist allerdings in diesem Fall auch nur eine Hilfsgröße, weil auch andere organische und anorganische Substanzen (Proteine, Tenside, Carbonate etc.) bei 600°C verglühen. In Abb. 7.8wird der gemessene Glühverlust und der Rückstand der Feststoffe im biologischen Entfettungsspülbad wiedergegeben.

Der Anstieg der Gesamt-Trockenmasse ist - wie Abb. 7.8 zeigt - überwiegend auf die Aufkonzentrierung der anorganischen Substanzen zurückzuführen, welche mit den Werkstücken in das biologische Entfettungsspülbad eingetragen werden.

Zur Einordnung des organischen Trockensubstanz-Konzentration wurde deshalb über die Keimzahl eine theoretische Biomasse errechnet. Bei einem durchschnittlichen Organismen-Volumen von $1*1*3$ µm = 3 µm³ und einer Dichte von 1,2 kg/dm³ errechnet sich bei einer Keimzahl von $5*10^8$ Keimen/mL eine Biomasse-Konzentration von ca. 1,8 g/L.

Die oTS-Konzentration hatte zum Ende des Untersuchungszeitraumes rund 2 g/L betragen; die Messungen stimmen also im Rahmen der Meßgenauigkeit. Der Versuch, die Biomassenkonzentration über den CSB vor und nach Zentrifugation zu ermitteln, scheiterte, vermutlich an der schleißenden Wirkung der anorganischen Festkörper (Schmirgel-Effekt), so daß eine Zerstörung der Organismenzelle auftrat (Immobilisierung), die Zellteile in Lösung gingen und somit durch Zentrifugation nicht abtrennbar waren.

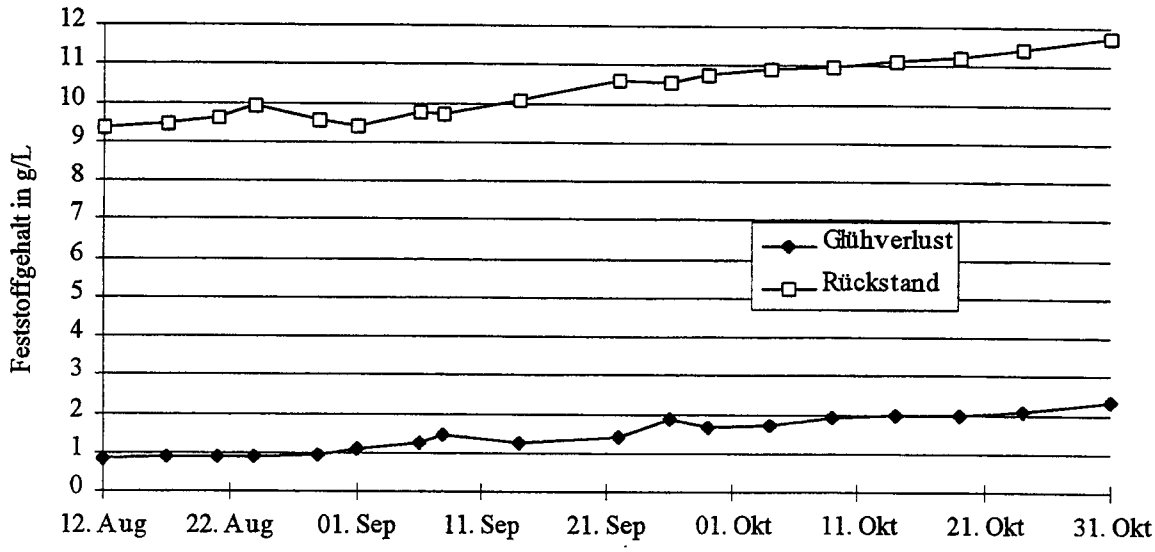


Abb. 7.8: Entwicklung des Glühverlustes und anorganischen Anteils der Trockensubstanz

Mikroorganismen im ausgetragenem Schlamm

Auch die ausgetragenen Sedimente wurden auf Feststoffkonzentration und deren organischen Anteil untersucht (vgl. Absch.7.2.3). Dazu wurde eine Schlammprobe auf der Thermowaage bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Trocken-Rückstand betrug zwischen 30 und 60% (Restfeuchte 40 bis 70%).

Dieser getrocknete Rückstand wurde anschließend bei 600°C bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Der getrocknete Schlamm bestand aus ca. 22% Glühverlust (≡ Biomasse und verdampfende Anorganik) und 78% mineralischen Substanzen (≡ Trocken-Rückstand).

Temperatur und pH-Wert

Die Abb. 7.9 und 7.10 zeigen den Temperatur- und pH-Verlauf im biologischen Entfettungsspülbad.

Die durchschnittliche Temperatur im biologischen Entfettungsspülbad betrug 41,6°C. Am Ende der Untersuchungskampagne wurde bei einer fehlerfreien pH-Regelung im Spülbad ein pH-Wert von 8,3 (± 0,1) gehalten. In den Anfangsmonaten waren häufig Differenzen zwischen Bad und Anzeige in der Schaltwarte festzustellen gewesen. Hierfür gab es mehrere Ursachen:

* Fehlerhafte pH-Eichung
  Die seitens des Lizenzgebers mitgelieferte Pufferlösung war mit 9,3 deklariert, obwohl es sich dabei um eine Pufferlösung pH 9,0 handelte. Desweiteren wurde am pH-Regelgerät die Eichung mit einer

Pufferlösung pH 7,5 eingegeben, kalibriert wurde jedoch mit Pufferlösung pH 7,0. Ebenfalls wurde bei der Kalibrierung am Regelgerät eine Eichtemperatur von 42°C eingegeben, obwohl die Eichung bei Raumtemperatur stattgefunden hatte.

* Die pH-Elektrode war nur unzureichend von Ablagerungen gereinigt worden. Selbst eine sanfte Reinigung mit einem weichen Tuch konnte die Glasmembran nicht ausreichend säubern. Hier half nur ein kurzes Eintauchen in die saure Beizlösung, die alle Beläge von der Elektrode entfernte.
* Die pH-Messung erfolgte bis Mitte September in einer Bypass-Leitung. Da diese ständigen Ablagerungen unterworfen war und die Elektrode zum Teil trocken hing, wurde der Bypass entfernt und die pH-Messung im kontinuierlich durchflossenen Lamellenabscheider (siehe Verfahrensfließbild) vorgenommen.

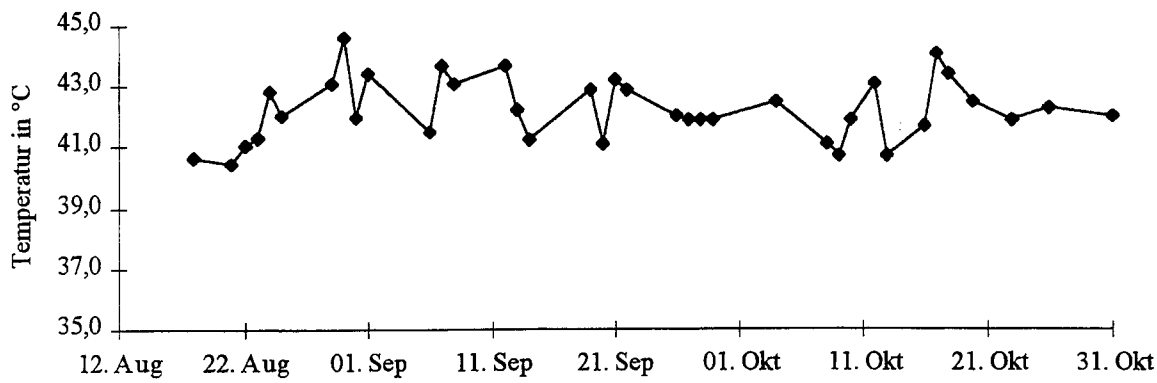


Abb. 7.9: Temperatur-Verlauf im biologischen Entfettungsspülbad

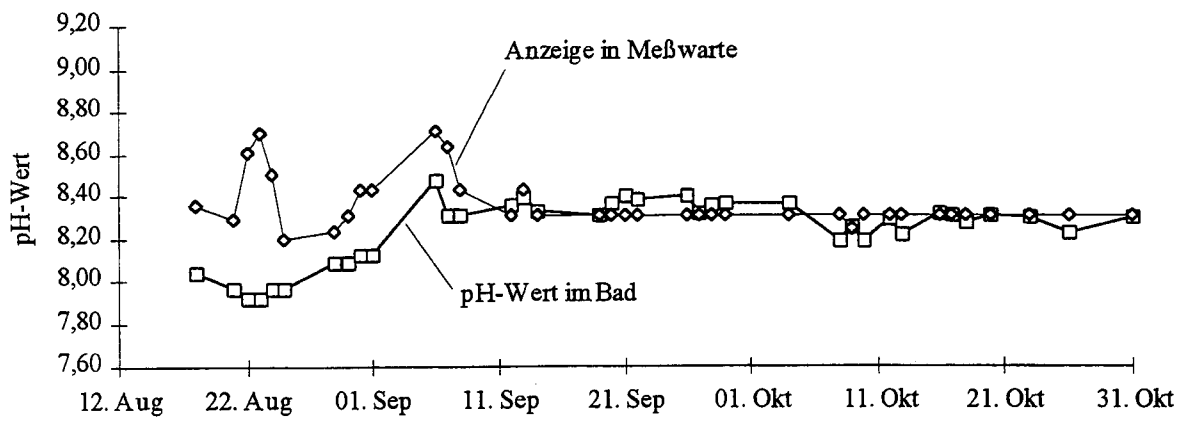


Abb. 7.10: pH-Verlauf im biologischen Entfettungsspülbad

Sauerstoffgehalt

Die Sauerstoffversorgung des biologischen Entfettungsspülbades erfolgte bis Mitte Oktober 1995 durch Eindüsen von Druckluft aus dem Betriebsdrucknetz. Da die Kompressorenluft immer ölhaltig ist (dies zeigte sich auch durch einen Ölfilm auf dem Lamellenabscheider) und da der Kompressor (insbesondere nachts) häufig abschaltete, wurde in der 2. Oktoberwoche ein Seitenkanalverdichter zur Spülbadbelüftung installiert. Die dargestellte Sauerstoffgehaltskurve (Abb. 7.11) wurde über eine einmal täglich durchgeführte Kontroll-Messung erhalten.

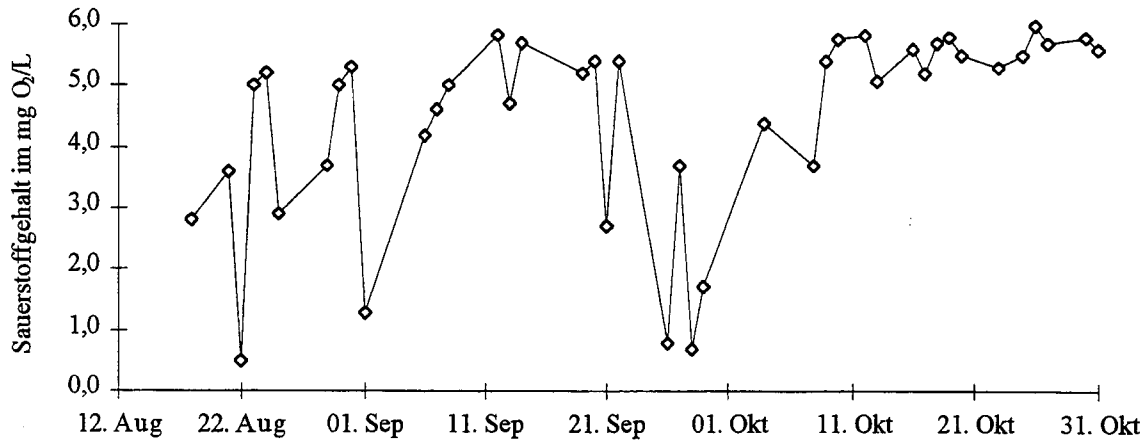


Abb 7.11: Sauerstoff-Konzentrationsverlauf im biologischen Entfettungsspülbad

Das Diagramm verdeutlicht den stark schwankenden Sauerstoffgehalt im Entfettungsspülbad bis zur Installation des Seitenkanalverdichters. Seither konnte der Sauerstoffgehalt annähernd konstant bei 5 bis 5,5 mg O_2/L gehalten werden, was etwa der Sättigungskonzentration bei Betriebstemperatur entspricht.

UV-Spektrum

Die Spektren der Flüsigkeiten des biologischen Entfettungsspülbades und des alkalischen Entfettungsbades wurden unter gleichen Bedingungen (1 cm-Küvette, Raumtemperatur) aufgenommen (Abb. 7.12).

Aus dem Vergleich der beiden Spektren erkennt man, daß die Lage der Banden nahezu identisch sind, sie unterscheiden sich nur in der Intensität. Im Spektrum des alkalischen Entfettungsbades sind alle Banden wesentlich intensiver zu erkennen, was auf eine höhere Konzentration der einzelnen Inhaltsstoffe hinweist.

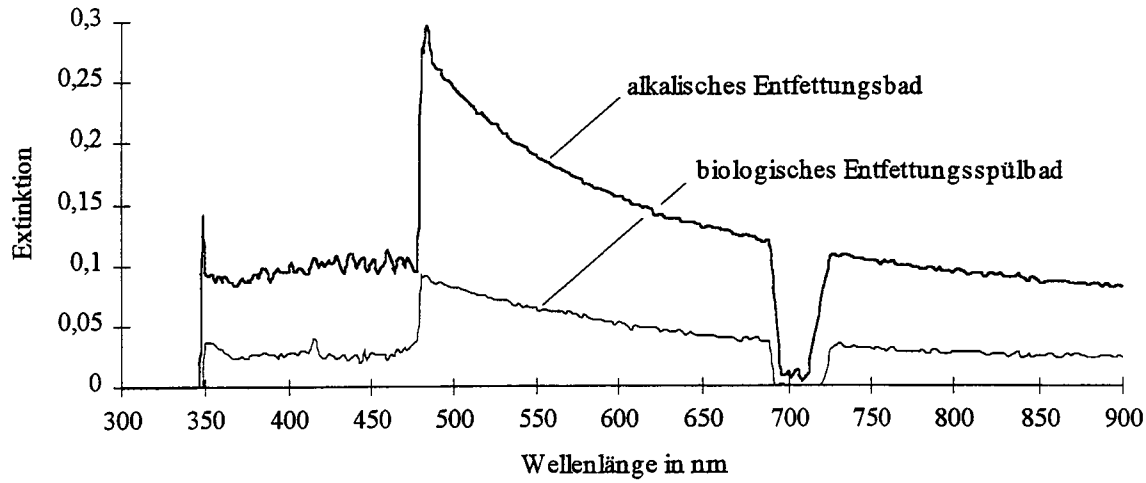


Abb. 7.12: Vergleich der beiden Spektren des alkalischen Entfettungsbades und des biologischen Entfettungsspülbades

CSB-Verlauf im biologischen Entfettungsspülbad

Die CSB-Belastung des biologischen Entfettungsspülbades wurde aus den homogenisierten Badproben ermittelt. In Abb. 7.13 wird die Entwicklung der CSB-Konzentrationen (s. Absch. 7.2.1) dargestellt. Man erkennt eine Anreicherung an oxidierbaren Substanzen (incl. Biomasse) in den ersten Monaten. Seit Ende September liegt der CSB um etwa 2500 mg O_2/L.

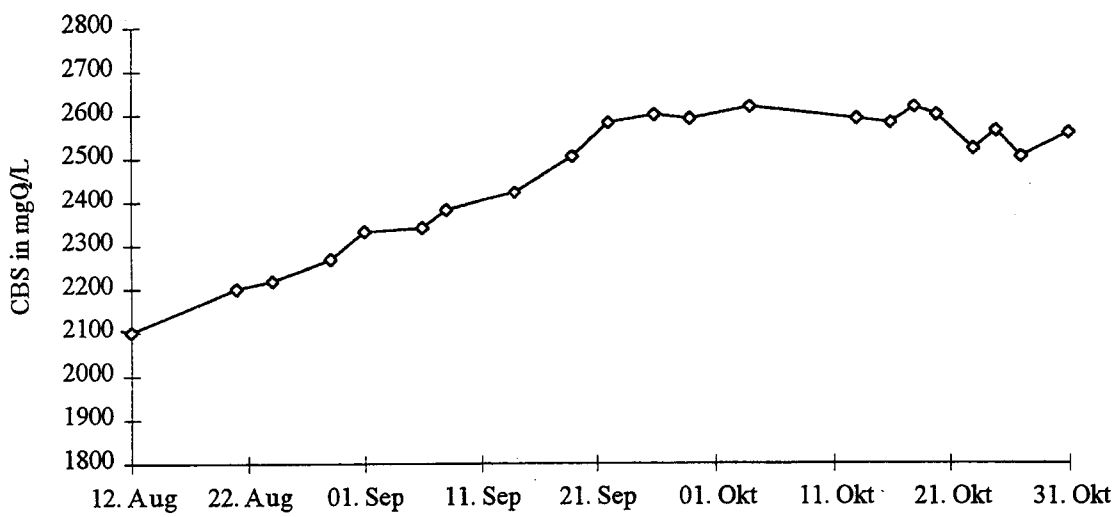


Abb. 7.13: Entwicklung des CSB-Wertes im biologischen Entfettungsspülbad

Der nahezu konstante CSB seit September weist auf einen sehr guten Abbau der eingetragenen, organischen Substanzen hin. Die Spülwasserqualität bleibt durch die Aktivität der Mikroorganismen also erhalten.

KW-Konzentration über H18-Analytik

Eine, aus den in Abschnitt 7.2.2 genannten Gründen, einmalig durchgeführte Untersuchung ergab nach Abtrennung der Feststoffe durch Zentrifugation einen Gesamt-Kohlenwasserstoffgehalt von 24,5 mg/L (≡ 24,5 ppm) und einen Kohlenwasserstoffgehalt nach Abtrennung polarer Substanzen (Tenside) von 2 mg/L (≡ 2 ppm). Daraus ist zu schließen, daß die unpolaren Kohlenwasserstoffe (Fette) nahezu vollständig verstoffwechselt wurden.

Nährstoffversorgung, N- und P-Konzentration

Badanalysen ergaben Nitrat-N-Werte von 2,1 mg/L, Ammonium-N-Werte um 21 mg/L und o-PO_4-Werte um 15 mg/L (vgl. Absch. 7.2.5). Die Nährstoff-Versorgung der Mikroorganismen ist als absolut ausreichend anzusehen. Sie liegt um ein Vielfaches höher als beispielsweise in kommunalen Kläranlagen.

Leistungsfähigkeit des Systems - Testung im Modulsystem

Die Leistungsfähigkeit von Mikroorganismen im Rahmen einer biologischen Behandlung wird durch die Abbaurate wiedergegeben (vgl. Absch. 7.2.7). Unter der Abbaurate wird hier die Menge an CSB verstanden, die innerhalb einer Stunde pro g oTS und pro Liter Badvolumen abgebaut wird:

$$\text{Abbaurate} = \frac{\text{abgebaute Belastung in CSB}}{c_{oTS} * \text{Badvolumen} * \text{Abbauzeit}} \quad \text{in} \quad \frac{\Delta\,\text{mg CSB}}{\text{g oTS} * \text{h}}$$

Eine Bandbreite kann hier jedoch nicht ermittelt werden, weil die Schwankungen durch den Konzentrationsausgleich in den großvolumigen Bädern abgefangen werden (Meßgenauigkeit).

Es wurden mehrere Untersuchungsreihen in einem Modul durchgeführt (s. Abschnitt 7.1). Exemplarisch wird hier eine Versuchsreihe vorgestellt, die den Zustand des biologischen Entfettungsspülbades charakterisiert.

Abb. 7.14 zeigt die Sauerstoffzehrungskurve in einem Versuch zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit des Systems. Die Zehrungsgeschwindigkeit läßt sich über die Steigung der Geraden aus Abb. 7.14 ermitteln, sie betrug

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{0{,}85 \text{ mg } O_2 / L}{32{,}67 \text{ min}} = 1{,}6 \text{ mg } O_2 / h * L \text{ bzw. } 0{,}78 \text{ mg } O_2 / h * g \text{ oTS}.$$

In das Modulsystem wurden 200 mL Entfettungsbadflüssigkeit (≡ 2600 mg CSB) gegeben. Das Badvolumen betrug 200 L, die Badtemperatur sank im Modul während der Versuchsdauer von anfangs 42° auf 38°C ab, da keine Beheizungsmöglichkeit vorhanden war. Der Glühverlust hatte 2 g/L und die Abbauzeit 123 Minuten ($t_1 - t_0 = 2{,}05$ h) betragen.

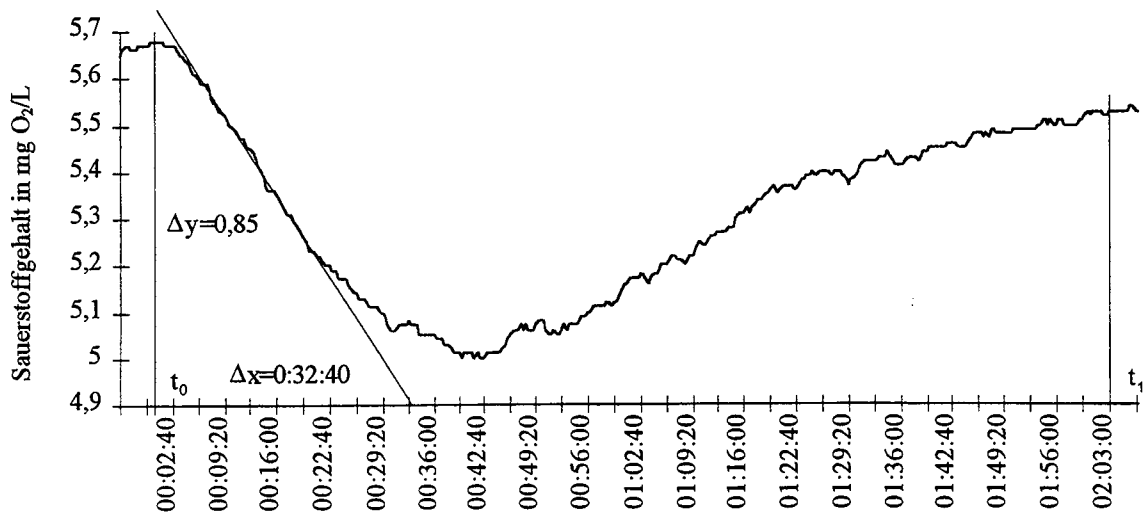


Abb. 7.14: Sauerstoffverlaufskurve zur Erfassung der Leistungsfähigkeit

Als Ergebnis wurde eine Abbaurate von 3,2 mg CSB/g oTS ∗ h ermittelt.

$$\boxed{\text{Abbaurate} = \frac{2600 \text{ mg CSB}}{2{,}05 \text{ h} * 2{,}0 \ {}^{g}/_{L} \text{ oTS} * 200 \text{ L}} = 3{,}2 \text{ mg CSB/ g oTS} * \text{h}}$$

Die Leistungsfähigkeit des biologischen Entfettungsspülbades (22 m³) ließ sich zum Ende des Untersuchungszeitraumes folglich zu

$$3{,}2 \text{ mg CSB/g oTS}*\text{h} \ * \ 2 \text{ g/L oTS} \ * \ 22000 \text{ L} = \mathbf{140 \text{ g CSB/h}}.$$

angeben. Die tatsächliche Belastung des Entfettunsspülbades liegt jedoch deutlich tiefer.

Sie läßt sich - wie folgt - überschlägig berechnen:

Belastung = Verschleppungsvolumen (Tab.7.2) ∗ CSB
= 650 L/Woche ∗ 13 g CSB/L
= **50 g CSB/h**

Tensidabbau

Da sich der in das biologische Entfettungsspülbad eingetragene CSB überwiegend aus Fetten und Tensiden zusammensetzt, wurde überprüft, ob die verwendeten Tenside den Abbau negativ beeinflussen.

Anhand der Verlaufskurve der Sauerstoffkonzentration in Abb. 7.15 zeigt sich, daß die verwendeten Tenside als einigermaßen gut abbaubar für die etablierten Mikroorganismen bezeichnet werden können. In diesen Versuchen wurden 200 L Spülbadflüssigkeit mit 4 mL Tensidlösung BIO NA 40 (≡ ca. 1000 mg CSB bzw. die Tensidmenge, die in 200 mL alk. Entfettungsbadflüssigkeit enthalten sind) versetzt und der Tensidabbau anhand der Sauerstoffverlaufskurve verfolgt.

Die Abbauzeit betrug ca. 1 Stunde, die Zehrungsgeschwindigkeit errechnet sich zu

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{0{,}37 \text{ mg } O_2 / L}{17{,}67 \text{ min}} = 1{,}26 \text{ mg } O_2 / h * L \text{ bzw. } 0{,}63 \text{ mg } O_2 / h * g \text{ oTS}.$$

Im Vergleich zu Abb. 7.14 erkennt man unter Berücksichtigung der Skalierung der Achsen, daß die Tenside wesenlich schneller abgebaut werden als die Lösung aus dem Entfettungsbad. Die Abbaurate und -geschwindigkeit des Gesamtsystems ist demnach überwiegend von der Abbaubarkeit der Fette abhängig.

Weitere Einflußfaktoren

Desweiteren gibt es verschiedene Einflußfaktoren, die die Leistungsfähigkeit des biologischen Entfettungsspülbades beeinflussen können. Dies sind u. a.

* Badtemperatur,
* pH-Wert,
* Sauerstoffgehalt,
* Nährstoffangebot und
* Bewegung der Badflüssigkeit

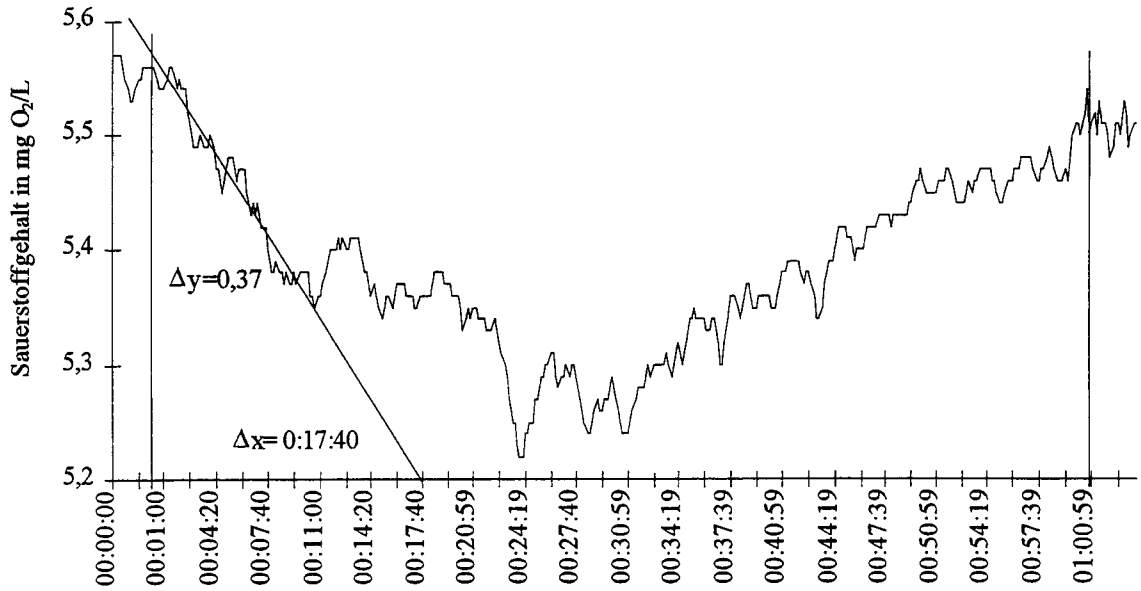


Abb. 7.15: Sauerstoffverlaufskurve beim Tensidabbau im Versuch

Um im biologischen Entfettungsspülbad einen für die Mikroorganismen guten Zustand zu erreichen und einzuhalten, sollten alle o.g. Parameter aus heutiger Sicht möglichst konstant gehalten werden. Dies ist bei der Badtemperatur, dem pH-Wert und der Bewegung der Badflüssigkeit mit relativ einfachem technischen Aufwand möglich. Das Nährstoffangebot richtet sich nach dem Durchsatz an zu verzinkender Ware, da der Durchsatz direkt proportional zur verschleppten Menge an Entfettungsbadflüssigkeit steht, welche über die pH-Regelung automatisch neutralisiert wird.

Über die aktuelle Verfahrensführung hinausgehend wurde noch untersucht, ob das biologische Entfettungsspülbad insgesamt auch in der Lage sein könnte, die gesamte Entfettung zu übernehmen. Beim Verzicht auf das alkalische Entfettungsbad müssen die Mikroorganismen nicht nur die Fette verstoffwechseln, sondern diese auch von der Oberfläche der Werkstücke ablösen. In Vorversuchen konnte nämlich festgestellt werden, daß die Mikroorganismen durchaus in der Lage sind, Fette von der Oberfläche abzulösen und zu verstoffwechseln [MAIER, 1995].

Bei den angewandten Untersuchungen wurde eine Testmethode benötigt, die zum einen einfach im Betrieb durchführbar war und zum anderen auch quantitative Ergebnisse der Restbefettung ergab. Aus diesem Grund wurde die Bestimmung der Be- und Entfettung auf gravimetrischem Weg durchgeführt, die Wägung erfolgte auf einer Analysenwaage mit einem Meßbereich bis 0,0001g (0,1 mg).

Die Ablöseversuche wurden direkt im biologischen Entfettungsspülbad durchgeführt. Dazu wurden Modellbleche (A=220 cm²) verwendet, die vor den Versuchen gründlich entfettet und exakt tariert wurden (die ursprüngliche Befettung lag zwischen 0,5 und 1,0 g Fett/m²). Die erneute Befettung er-

folgte mittels Schmieröl aus der firmeneigenen Schlosserei. Die Bleche wurden nach verschiedenen Methoden entfettet (Tab. 7.3).

Bei der Beurteilung der Ergebnisse muß berücksichtigt werden, daß im Zehntel-Milligramm-Bereich (0,0001g) tariert werden muß. Schon durch ein Fingerabdruck auf einem Blech kann das Ergebnis um bis zu 5% variieren. Unter Berücksichtigung dessen kann man aus den Ergebnissen folgern, daß die Entfettungswirkung beim Verzicht auf das alkalische Entfetten bei den gewählten Versuchsbedingungen in etwa erst nach rund 20 Stunden in den Bereich der Entfettung mit alkalischer Vorentfettung kommt.

Tab. 7.3: Ablöseversuche mit gleichmäßiger Befettung

Blech-Nr.	Entfettungsmethode	aufgetragene Fettmenge auf Blech in mg	Befettung in g/m^2	Restmenge auf Blech in %
1	10 min alk. Entf. + 10 min biol. Spülen	18,7	0,9	5,9
2	20 min alk. Entf. + 10 min biol. Spülen	19,7	0,9	5,1
3	30 min biol. Spülen	18,5	0,9	16,8
4	45 min biol. Spülen	21,2	1,0	15,1
5	90 min biol. Spülen	22,2	1,0	19,4
6	120 min biol. Spülen	20,8	0,9	13,5
7	10 h biol. Spülen	41,3	1,9	9,25
8	20 h biol. Spülen	46,5	2,1	5,38

Um den relativen Fehler beim Wiegen der Bleche zu verkleinern, wurden in einem weiteren Versuch weitere Modellbleche mit der dreifachen Oberfläche angefertigt und befettet (A=700 cm^2). Nach gleichmäßigen Zeitabständen (15 min) wurden die Bleche aus dem biologischen Entfettungsspülbad herausgenommen, mit klarem Wasser abgespült, an der Luft getrocknet und zurückgewogen. Mit zunehmender Tauchzeit nahm dann auch die Restfettmenge auf dem Werkstück ständig ab (Abb. 7.16): Nach einer Tauchzeit von zwei Stunden waren immerhin über 90% abgelöst worden.

Ein wesentliches Problem beim Verzicht auf das alkalische Entfettungsbad ergibt sich in der Verfügbarmachung der Fette für die Mikroorganismen. Im alkalischen Entfettungsbad sorgen die Tenside in Verbindung mit der Natronlauge für die Ablösung und die Verseifung der Fette und somit für einen leichteren Angriff der Mikroorganismen auf die emulgierten Fetttropfen. Ob auf die Verwendung von Tensiden ganz verzichtet werden kann, muß aus diesem Grund aus heutiger Sicht bezweifelt werden, wenn die Entfettung in der geforderten kurzen Zeit zu erfolgen hat.

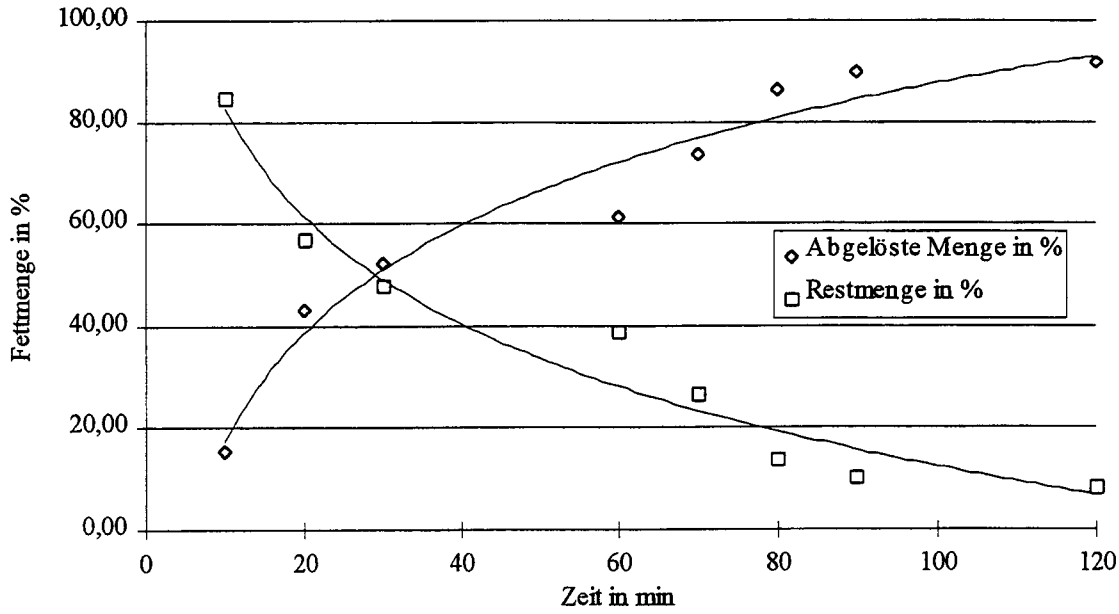


Abb. 7.16: Abgelöste Fettmenge und Restfettmenge der Modellbleche

Resümee

Die Untersuchungsergebnisse am biologischen Entfettungsspülbad zeigen, daß am Ende des Untersuchungszeitraumes sich dieses - wie auch schon das alkalische Entfettungsbad - in keinem stationären Zustand befunden hat. Dies zeigt sich vor allen in der noch steigenden Feststoffkonzentration (anorganischer Teil und oTS-Konzentration), die zum einen auf die nicht optimale Feststoffabscheidung und zum anderen auf die sich noch entwickelnde biologische Lebensgemeinschaft (Biozönose) zurückzuführen ist. Nach anfänglichen Schwierigkeiten bei der pH-Messung und bei der Sauerstoffversorgung liegen inzwischen nahezu konstante Bedingungen für die Mikroorganismen vor. Der Anstieg des CSB im biologischen Entfettungsspülbad in der Anfangsphase des Projektes resultierte überwiegend aus der Erhöhung der Biomasse-Konzentration. Die ermittelte Abbaurate von 3,2 mg CSB/h*g oTS (entsprechend ca. 140 g CSB/h*Bad) liegt über der tatsächlichen Belastung des Entfettungsspülbades (ca. 50 g CSB/h*Bad), d.h. das biologische Entfettungsspülbad läßt (zum Ende des Untersuchungszeitraumes) eine wesentlich höhere Belastung zu, wie durch die Verschleppung tatsächlich erreicht wurde.

8 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

8.1 Abschätzung der Investitionsaufwendungen

Bei der nachfolgenden Kostenbetrachtung sind die Kosten des Betriebes für die Installation des Verfahrens durch Umrüstung der bestehenden Entfettungsbäder sowie die Eigenleistungen in entsprechender Höhe berücksichtigt (jedoch keine Anschaffungsausgaben für Wannen u. ä.).

Tab. 8.1: Investitionen für die "alkalische Entfettung mit biologischem Entfettungsspülbad"

Investitionsaufwand für eine 10.000 jato Verzinkerei

	10.000 jato Anlage
Machinenaggregate (gem. Fließbild) Feststoffabscheider, Umwälzpumpen, Verdichtungsgebläse, Schlammpumpe, Schaltschrank, pH-Regelung, Meßaggregate, Kammerfilterpresse, Wärmetauscher (gasbefeuert), Ventile, Kontrolleinrichtungen	90.000 ,- DM
Elektro- und Maschinenmontage, Verrohrung	53.000,- DM
Baumaßnahmen und Sonstiges	15.000,- DM
Inbetriebnahme	6.000,- DM
Lizenzgebühr, Know How	17.000,- DM
Summe	181.000,- DM

In Tab. 8.4 sind die Mengenströme und jährlichen Kosten für den Betrieb vor und nach Einführung des biologischen Entfettungsspülbades mit vorgeschalteter alkalischer Entfettung wiedergegeben.

8.2 Auswirkungen auf die Beizwirtschaft

Die Auswirkungen des neuen Entfettungsverfahrens umfassen die Reduzierung der Beizkapazität, die Erhöhung der Standzeiten der Beizbäder sowie die Verkürzung der Beizzeiten. All diese Vorteile

werden durch die "Fettfreiheit" der Beizen erreicht. Tab. 8.2 stellt die wirtschaftlich relevanten Daten kurz dar.

Tab. 8.2: Auswirkungen auf die Beizwirtschaft

	Frischsäureeinsatz HCl 31%	Altsäureaufkommen
saure Entfettung	200 t	290 t
biologische Entfettung	150 t	220 t

Bei der Betrachtung der Beizzeiten konnte empirisch festgestellt werden, daß diese um 20-25% vermindert werden können. Dieses schnellere und intensivere Beizen dürfte (neben der erwähnten Fettfreiheit) zum einen auf die bessere Entfettungswirkung der "Biologischen Entfettung" (bessere, porentiefe Benetzbarkeit der Oberfläche der Werkstücke) zurückzuführen sein, zum anderen auf der Tatsache beruhen, daß die Werkstücke in vorgewärmten Zustand in die Beizbäder eingetaucht werden.

8.3 Wirtschaftliche Auswirkungen auf den Verzinkungsprozess

Zur Bilanzierung des Zinkverbrauches wurde der Zeitraum von Januar 1994 bis April 1995 und der Zeitraum zwischen Mai und Oktober 1995 herangezogen. In Tab. 8.3 wird der Zinkeinsatz, der Hartzinkanfall und der Zinkascheanfall bilanziert. Es zeigt sich eine Reduzierung des Hartzink- und Zinkascheanfalls trotz erhöhten Zinkeinsatzes.

Diese Bilanzierung, bezogen auf Zink (100%), weist aus, wie sich der Zinkeinsatz auf die Komponenten Zinkschicht auf dem Werkstück, Hartzink und Zinkache verteilt, wobei Hartzink (ca. 96,5%) und Zinkasche (ca. 88,5%) Produkte sind, die durch Rückgabe an die Zinkhütten Erlöse für den Betrieb erbringen.

Durch die verbesserte Entfettung und deren Folgen auf die Beizqualität wurde neben einer Reduktion des Zinkeinsatzes um ca. 9% eine günstigere Verteilung des Zinks auf obige Komponenten erreicht. Die Menge des Zinks im Hartzinks und in der Zinkasche sank von 22,7 auf unter 20% (bezogen auf Reinzink).

Tab. 8.3: Reinzink-Bilanz (für 10.000 jato Verzinkerei)

Jan. 1994 - Apr. 1995	t/a	**Reinheit** %	**Reinzink** t/a	**Reinzink** %	**Zinkanteile in Zinkasche und Hartzink** %
Zinkeinsatz [1]	710	99,0	*703*	*100*	
Hartzink	80	96,5	77,2	11,0	
Zinkasche	93	88,5	82,3	11,7	22,7
Sonstige Verluste [2], ca. 1%			7	1	
Zink auf Werkstück			**536,5**	**76,3**	
Mai - Okt. 1995					
Zinkeinsatz [1]	660	99,0	*653,4*	*100*	
Hartzink	64	96,5	61,8	9,5	
Zinkasche	76	88,5	67,3	10,3	19,8
Sonstige Verluste [2], ca. 1%			6,5	1	
Zink auf Werkstück			**517,8**	**79,2**	

[1] Feinzink und Hüttenzink
[2] überwiegend Filterstaub und verspritztes Zink

8.4 Kostenvergleich im Überblick

Der nachfolgende Kostenvergleich zwischen einer konventionellen salzsauren Entfettung mit Zwischenspüle und der alkalischen Entfettung mit biologischer Spülbadbehandlung wurde für eine mittelgroße Verzinkerei mit einem Jahresdurchsatz von ca. 10.000 Tonnen, einem Badvolumen von 27,5 m³ und einer typischen Materialstruktur (Schlosserware, Gitterroste, Bleche, Profile u.ä. mit unterschiedlicher Befettung und Berostung) durchgeführt. Die Umrechnung auf Betriebe mit höherem oder geringerem Durchsatz kann hier relativ einfach erfolgen.

Die in Tab. 8.4 aufgeführten Entsorgungskosten reduzieren sich bei Betrieben, bei denen nach der Entfettung kein Spülbad folgt, um etwa die Hälfte (die Entsorgung des Spülbades als Halbkonzentrat wurde hier mit eingerechnet), jedoch erhöhen sich die Kosten in den Folgestufen durch verkürzte Standzeiten. Die Standzeit einer salzsauren Entfettung beträgt, je nach Öl- bzw. Fetteintrag, zwischen wenigen Monaten und mehreren Jahren und wurde hier mit einem Jahr angesetzt. Ein aufgrund der höheren Temperaturen im Entfettungs- und Entfettungsspülbad erhöhter Wasserbedarf bei der Entfettung (höhere Verdunstung) ist nicht zu vermeiden. Da sich dieser bei der Wirtschaftlichkeitsberechnung nur gering auswirkt, wurde er im folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Wie in Tab. 8.3 ausgewiesen, reduziert sich durch das neue Entfettungsverfahren der Zinkverbrauch um rund 9% (710 t/a auf 660 t/a). Bei der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung kann man jedoch nun nicht diese Mengeneinsparung ansetzen, da aus einem Teil des eingesetzten Zinks "Nebenprodukte" - Hartzink und Zinkasche sind unvermeidliche Reststoffe - anfallen, die erlöst werden können. Durch die Senkung des Hartzinkanfalls um 20% und des Zinkascheanfalls um 18 % entstehen dem Betrieb rechnerisch somit verminderte Einnahmen. Diese sind mit entsprechendem Vorzeichen in die Kalkulation eingegangen (Hartzink und Zinkasche wurden mit ca. 1,15 DM für Hartzink und ca. 0,65 DM für Zinkasche angesetzt).

Nach der Umstellung auf die alkalische Entfettung mit biologischer Spülbadbehandlung konnten im Rahmen des Projektes Fehlverzinkungen (vgl. Absch. 3.1.4), die auf eine ungenügende Entfettung zurückzuführen waren, nahezu vollständig vermieden werden (Reduzierung aller Fehlverzinkungen von ca.1,5 auf 0,75%).

Bei der Entsorgung des Schlammes aus dem biologischen Entfettungsspülbad wurden die Entsorgungskosten in gleicher Höhe wie die Entsorgungskosten des Schlammes aus der sauren Entfettung unterstellt. Untersucht werden zur Zeit jedoch vom Betrieb Möglichkeiten der Verhüttung (auf Grund des hohen Eisenanteils) oder bei steigendem organischem Anteil die energetische Verwertung.

Beim Beizen mit HCl entstehen Kosten für die Säure, für Inhibitoren gegen Grundmetallabtrag und für die Entsorgung der Mischbeizen. Pro 10.000 Tonnen verzinktem Material entstehen bei saurer Entfettung ca. 144 TDM Beizkosten (Stoff- und Entsorgungskosten eingerechnet). Bei einer Einsparung von etwa 50 t Frischsäure aufgrund kürzerer Beizzeiten und folglich 70 t Altsäure pro 10.000 t verzinktem Material können pro Jahr also rund 35 TDM an Beizkosten eingespart werden.

Nach der Einführung des neuen Entfettungsverfahrens können in einem Betrieb mit einem Durchsatz von 10.000 jato zu verzinkender Ware rund 250 TDM pro Jahr eingespart werden, wie Tab. 8.4 ausweist. Der Mengenreduktion von Einsatz- und Reststoffen steht allerdings ein höherer Energiebedarf gegenüber, der zum einen aus den höheren Badtemperaturen (Entfettungsbad und Spülbad mit 42°C) und zum anderen aus dem Strombedarf der Aufbereitungsanlage resultiert.

Aus der Gegenüberstellung der Entfettungskosten (Tab. 8.5) bei konventionell saurer respektive alkalischer Entfettung mit biologischen Spülbadbehandlung ergibt sich ein höherer Aufwand für die neue Anlagenvariante (43,8 TDM gegenüber 32,5 TDM), der durch die Entsorgungskosten wieder kompensiert wird (0,7 TDM gegenüber 23 TDM) und auch durch den Reparaturaufwand für den etwas größeren Anlagenpark noch insgesamt eine Kostenreduktion von rund 3 TDM/a erbringt.

Der wesentliche Kostenvorteil resultiert somit aus den Einsparungen im gesamten Prozeßablauf.

Tab. 8.4: Mengen- und Kosten-Vergleich bezogen auf eine 10.000 jato Verzinkerei (Kosten in TDM)

	salzsaure Entfettung mit Spülbad		alkalische Entfettung mit biologischer Spülbadbehandlung	
	MENGE	KOSTEN	MENGE	KOSTEN
ENTFETTUNGSKOSTEN				
Entfettungsmittel	10 t	23	1,6 t	9
Natriumhydroxid	-	-	0,8 t	0,8
BIO-Lösungen	-	-	0,4 t	2,2
Heizöl/ Erdgas	160 MWh	5,5	460 MWh	15,5
Strom	-	-	34 MWh	8,3
Arbeitsaufwand [1]	80 h	4	160 h	8
ENTSORGUNGSKOSTEN				
Fette/Öle [2]			-	-
Schlamm [3]	0,9 t	1	0,6 t	0,7
verbr. Entfettungsbad	27,5 m³	11	-	-
verbr. Spülbad	27,5 m³	11	-	-
BEIZKOSTEN				
Frischsäure-Aufwand [4]	200 t	34	150 t	25,5
Altsäure-Entsorgung [5]	290 t	110	220 t	84
VERZINKUNGSKOSTEN				
Zinkeinsatz [6]	710 t	1.170	660 t	1.090
Hartzinkanfall [7]	80 t	-9,2	64 t	-7,4
Zinkascheanfall [8]	93 t	-61	76 t	-50
Fehlverzinkungen [9] wegen mangelhafter Entfettung	150 t	285	75 t	143
REPARATURAUFWAND [10]				7,9
SUMME in TDM		**1584,3**		**1337,5**

[1] Der Arbeitsaufwand wurde mit 50 DM/h angesetzt.

[2] Die Entsorgungskosten lagen bei ca. 1,1 TDM/t.

[3] Die Entsorgungskosten des im biologischen Entfetungsspülbad anfallenden Schlammes wurden in gleicher Höhe wie die Entsorgungskosten des Schlammes der sauren Entfettung angenommen, da zur Zeit noch eine optimale Entsorgungsmöglichkeit gesucht wird.

[4] mittlerer Salzsäurepreis 1995: ca. 0,17 DM/kg.

[5] mittlerer Entsorgungspreis für Altsäure ca. 0,38 DM/kg.

[6] mittlerer Zinkpreis 1995: ca. 1,65 DM/kg.

[7] mittlere Vergütung für Hartzink 1995: ca. 1,15 DM/kg.

[8] mittlere Vergütung für Zinkasche 1995: ca. 0,65 DM/kg.

[9] Die Kosten für das (erste) Verzinken und das Entzinken betragen ca.1,90 DM/kg.

[10] Der Reparaturaufwand wurde mit 5% der Investitionen von 158 TDM (s. Tab. 8.1) angesetzt.

Tab. 8.5: Vergleich der Entfettungs-, Entsorgungs- und Reparaturkosten (Angaben in TDM; die angemerkten Ziffern sind in Tab. 8.4 erläutert)

	salzsaure Entfettung mit Spülbad		alkalische Entfettung mit biologischer Spülbadbehandlung	
	MENGE	KOSTEN	MENGE	KOSTEN
ENTFETTUNGSKOSTEN				
Entfettungsmittel	10 t	23	1,6 t	9
Natriumhydroxid	-	-	0,8 t	0,8
BIO-Lösungen	-	-	0,4 t	2,2
Heizöl/ Erdgas	160 MWh	5,5	460 MWh	15,5
Strom	-	-	34 MWh	8,3
Arbeitsaufwand [1)]	80 h	4	160 h	8
ENTSORGUNGSKOSTEN				
Fette/Öle [2)]			-	-
Schlamm [3)]	0,9 t	1	0,6 t	0,7
verbr. Entfettungsbad	27,5 m³	11	-	-
verbr. Spülbad	27,5 m³	11	-	-
REPARATURAUFWAND [10)]				7,9
SUMME		55,5		52,4

Die verfahrenstechnischen Vorteile (s. Abschnitt 3.4) des gesamten Prozesses amortisieren die Anlagenkosten; im wesentlichen resultieren die Einsparungen aus dem verminderten Frischsäureeinsatz bzw. der Verminderung des Sonderabfalls (Entfettungsbad, Spülbad-Halbkonzentrat bzw. Altsäureentsorgung), weiterhin aus dem verminderten Zinkeinsatz und aus der Reduzierung der Verzinkungsfehler.

Nach Einführung des neuen Entfettungsverfahrens konnte ebenfalls eine Verlängerung der Standzeit der Filteranlage (Filterschläuche) bei der Abluftreinigung am Verzinkungskessel beobachtet werden. Da diese jedoch nur schwer zu quantifizieren läßt, wurde sie bei der Kostenbetrachtung nicht berücksichtigt.

8.5 Abschätzung der Wirtschaftlichkeit

Eine dynamische Wirtschaftlichkeitsbetrachtung kann angesichts der offensichtlich kurzen Amortisationszeiten (Risiken) entfallen; eine statische Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ist hier berechtigt und vollkommen ausreichend.

Grundlage der Berechnung ist das Mengen- und Zahlengerüst, das in Tab. 8.4 zusammengestellt wurde. Nach rund 0,8 Jahren sind die Investitionen durch Einsparungen refinanziert. Wenn bei der Verzinkung nur die Hälfte an Einsparungen realsierbar sein sollte, verlängert sich die Amortisationszeit nur auf 1,4 Jahre, so daß auch ein solches Ergebnis noch voll zufriedenstellen ist.

Tab. 8.6: Statische Wirtschaftlichkeitsberechnung (Daten aus Tabellen 8.2, 8.4 und 8.5)

Investitionssumme IS		181.000 DM
Finanzierungskosten FK	(kalkulierter Zinssatz 6%) FK = ½ IS * 6%	 5.430 DM/a
Einsparungen E	Entfettung Beizen Verzinkung	3.100 DM/a 34.500 DM/a 209.200 DM/a
	E =	246.800 DM/a
Kostenersparnis KE	KE = E - FK	241.370 DM/a
Amortisationszeit A	A = IS / KE	ca. 0,8 a

9 Übertragbarkeit des Verfahrens auf andere Feuerverzinkungsbetriebe bzw. verwandte Industriezweige

Das Prinzip der alkalischen und biologischen Entfettung (zusätzliche Entfettungswirkung im biologischen Entfettungsspülbad) ist abhängig von den geforderten Spülkriterien und von der Wirkung der potentiell auf der Oberfläche verbleibenden Mikroorganismen auf die nachfolgenden Prozesse.

In Prozeßketten, in denen sich an die Entfettung eine Beize anschließt, zeigen die auf den Werkstücken verbleibenden Mikroorganismen keine nachteilige Wirkung auf das Verzinkungsergebnis.

Die Übertragbarkeit des Verfahrens hängt davon ab, ob der Betrieb bereits über eine Entfettung mit mindestens zwei Bädern verfügt. Ist das nicht der Fall, müssen entweder Aufstellungsmöglichkeiten für einen Bioreaktor gefunden werden, in dem die abgelösten Fette und eingesetzten Tenside verstoffwechselt werden können. Die Amortisationszeit wird sich in diesem Falle natürlich um die zusätzlichen Investitionsaufwendungen verlängern. Da nach Installation des biologischen Verfahrens im Betrieb die Beizdauer erheblich reduziert werden kann, läßt sich auch ein freigewordenes Beizbad, das lediglich für den entsprechenden Verwendungszweck gereinigt und umgebaut werden muß, als Bioreaktor verwenden.

Die Schwierigkeiten mit der Implementation eines mikrobiellen Abbaus zu Beginn des Projekts haben deutlich gemacht, daß es allerdings nicht allein genügt, ein Spülbad mit Mikroorganismen anzureichern und zu belüften, um eine "Biologische Entfettung" einzurichten. Der gesamte Prozeßablauf ist darauf abzustellen, daß

- die Mikroorganismen wachsen können (pH-Wert-Schwankungen, eingesetzte Tenside, mögliche toxische Effekte durch Schwermetalle, ausreichende Sauerstoffversorgung, usw.) und
- die anorganischen Verunreinigungen sicher und schnell aus dem System ausgetragen werden.

Das anfänglich vorgefundene Verfahrens- und insbesondere Anlagenkonzept war mangelhaft gewesen und wurde im Rahmen der Untersuchung aufgedeckt und seitens des Betriebes soweit verändert, so daß - nach einer Verlängerung des Projektes - ein vorzeigbares Projektergebnis erreicht werden konnte. Die Entsorgung des Schlammes war bisher noch nicht notwendig. Ökologische wie ökonomisch günstigere Entsorgungswege und -möglichkeiten als bislang werden zur Zeit untersucht.

Die Wirtschaftlichkeit des neuen Verfahrens kann über das Erreichte hinaus noch verbessert werden, wenn die eingesetzten Chemikalien minimiert bzw. auf die wesentlichen Substanzen reduziert werden. Weitere Ansätze bestehen darin, die Mikroorganismenpopulation in einem Stadium des Energiestoffwechsels zu halten, damit keine überschüssige organische Masse entsteht. Ein Lösungsansatz liegt auch in der Desintegration des organischen Materials. Eine Stabilisierung des biologischen Abbaus ist eventuell auch durch Immobilisierung der Mikroorganismen möglich.

Durch diese Maßnahmen kann voraussichtlich der anorganische Schlamm (Oxide, Silikate, Metallspäne), die im Bereich der Entfettung aus dem Verfahren ausgetragen werden, unkritisch verwertet und daraus ggf. noch ein Erlös erzielt werden.

Die Untersuchungen zeigen, daß künftig auch eine alleinige biologische Entfettung durchaus für wenig weitergehende Anforderungen möglich ist. Hierzu sind jedoch einige Optimierungen vorzunehmen und Bedingungen in Langzeituntersuchungen zu definieren, da es hierbei u.a. darum gehen wird, Mikroorganismen zu etablieren, die in hohem Maße und in kurzer Zeit selbst Tenside produzieren können, um die Emulgierung der Kohlenwasserstoffe zu ermöglichen.

10 Resümee

Das Verfahren der biologischen Entfettung (Entfettungskaskade aus einer biologischen Entfettungsspüle im Anschluß an eine alkalische Entfettung) hat in der bisherigen Betriebsphase nach verschiedenen Änderungen sehr gute Ergebnisse geliefert.

Es sind bis dato keine Anzeichen einer Anreicherung von Fremdstoffen in der Entfettungskaskade zu erkennen, die einen Neuansatz des Entfettungsbades oder des Spülbades notwendig machen würden, so daß man zum derzeitigen Zeitpunkt davon ausgehen kann, daß die Entfettungsbäder über mehrere Jahre betrieben werden können. Die Entsorgung des Entfettungsbades kann im Falle eines Falles sogar über das biologische Entfettungsspülbad erfolgen. Insgesamt konnte die Reststoffmenge drastisch vermindert werden, was in den Entsorgungskosten, die von 23 TDM auf 0,7 TDM gesenkt werden konnten, deutlich zum Ausdruck kommt.

Die Verbesserung des Entfettungsergebnisses ist sicherlich zum einen auf die höheren Badtemperaturen zurückzuführen. zum anderen aber auch auf den vollständigen Umsatz der Fette, weil eine Rückbefettung der Werkstücke durch aufschwimmendes Fett auf der Badoberfläche ausbleibt.

Diese Vorteile der Verfahrensumstellung resultieren somit überwiegend aus der Verringerung der Verschleppung von Fetten aus der Entfettung in die folgenden Prozeßstufen, dadurch wurden Standzeiten der einzelnen Prozeßstufen verlängert und deren Entsorgung bzw. Verwertung günstiger.

Weiter verbesserte sich die Wirkungsweise dieser Prozeßstufen (fettfreie Beizen zeigen eine wesentlich bessere Beizwirkung; "porentiefes Beizen"). Der Einsatz an Frischsäure zum Beizen konnte durch die eingeleitete Maßnahme um rund 25% reduziert werden, was ein entsprechend vermindertes Aufkommen an Altsäure in der gleichen Größenordnung zu Folge hatte.

Auch zeigte sich als Folge der Verfahrensumstellung ein deutlicher Rückgang der Verzinkungsfehler um etwa 50%, was angesichts der künftig geltenden Qualitätskriterien gravierende wirtschaftliche Auswirkungen haben wird.

Das biologische Entfettungsspülbad kann somit einen deutlichen Beitrag zur Vermeidung von Abfällen in Feuerverzinkereien und anderen metallverarbeitenden Branchen leisten. Allerdings werden die Verbesserungen durch einen deutlich höheren Energiebdarf und einen etwas größeren Arbeitsaufwand erkauft. Die Einsparungen insgesamt rechtfertigen aber von der Kostenseite die Verfahrensumstellung.

11 Zitierte und berücksichtigte Literatur

Aamot, H.: Rinsing and cleaning method for industrial goods. Europ. Patentanmeldung EP 0588 282, 19.03.1993

Abwasser - Analyseverfahren: Normen, Wasserhaushaltsgesetz, Abwasserverwaltungsvorschriften, DIN Deutsches Institut für Normung eV, 1. Auflage, Beuth- und Bau-Verlag, 1987

Atlas, R. M.: Microbial Degradation of Hydrocarbons: an Environmental Perspective. Microbiol. Rev. 45, S. 180 - 209 (1981)

Boulton, A., Ratledge, C.: Biosynthesis of Lipid Precursor to Surfactant Production. In Kosaric, N.: Biosurfactants and Biotechnology 25. Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong (1987)

Büttner, K.: Untersuchung zum biologischen Abbau von Fetten im Rahmen von Fallbeispielen in der Modulkläranlage und in einem Pilotversuch (DA/ Oktober 1993)

Clanvill, J.: Philosiphical Transactions I (1665/72), S. 364

Crössman, G., Pallauf, J., Hoffmann, E., Kemper, F.H.:Ohne Zink kein Leben - Folge 2. Institut für angewandtes Feuerverzinken, 1993

Dechema-Arbeitsausschuss mikrobielle Bodensanierung: Bewertung und Sanierung mineralölkontaminierter Böden. DECHEMA, Frankfurt am Main (1993)

Dechema: PAK-Abbau in kontaminierten Böden. DECHEMA, FFM (1994)

Deutsche Einheitsverfahren: Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H 18), DIN 38 409 Teil 18 (1981)

Dreja, M.: Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau von Ölen in Sandfangrückständen (DA/ November 1993)

Erdmann, H.; K. Fritsche, M. Kordel et al.: Ausgewählte Beispiele für die Anwendung von Lipasen in der organisch präparativen Chemie. JB Biotechnologie Bd 3, Hanser-Verlag (1990), 353-378

Gesundheits-Brockhaus, 4. Auflage, Mannheim 1990

Hakansson, L.A.H.: A cleaning method and apparatus therefor. Europ. Patent Application 0 309 432 A2 v. 19.09.1988

Hapke, H.-P., Pallauf J, Kampe, W.: Ohne Zink kein Leben. Broschüre mit wissenschaftlichen Beiträgen, 1993

Hartmann, L.: Biologische Abwasserreinigung, 3. Auflage, Springer-Verlag, Karlsruhe 1992

Hommel, R., Ratlege C.: Biosynthetic Mechanisms of Low Molecular Weight Surfactants and Their Precursor Molecules. Biosurfactants and Biotechnology 25, S. 3 - 63 (1987)

Hütter, Leonhard A.: Wasser und Abwaseruntersuchung, 5. Auflage, Salle und Sauerländer-Verlag, Frankfurt 1992

Kämpfer, P., Feidieker, P., Strechel, S., Steiof, M.: Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau von Kohlenwasserstoffen. Band 2, Veröffentlichungen aus dem Fachgebiet Hygiene der TU Berlin und dem Institut fürHygiene der FU Berlin (1988)

Kretschma, H. J., Neyen, V.: Analyse von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasser und Boden. BA für Materialforschung + Prüfung (1993)

Kunz, P.; B. Theunert: Untersuchungen zur Desintergation von Klärschlamm in einer kleinen Kläranlage nach dem SBR-Verfahren. unveröffentlichter Forschungsbericht, Mannheim/Thräna 1994

Kunz, P., S. Büttner, A. Weller, M. Jung: Verfahren und Vorrichtung zur biologischen Behandlung von Mehrphasengemischen. P 43 37 228.7-41 - AT 28.10.1993

Kunz, P.: Anlage und Verfahren zur mikrobiellen Entfettung von Oberflächen. P 42 09 052 C 2, AT 20.03.1992, OT 25.02.1993,EB 26.02.1993, Veröffentlichung 09.09.1993

Kunz, P.: Behandlung von Abwasser. 3. überarbeitete Auflage. Vogel Buchverlag, Würzburg (1992)

Kunz, P.: Umweltbioverfahrenstechnik. Vieweg Verlag, Wiesbaden (1992)

Kunz, P.M.; S. Wagner: Ergebnisse und Perspektiven aus Untersuchungen zur Klärschlamm-Desintegration. Abw.technik 45(1994)1, 50-58

Lang, S., Wagner F.: Bioconversion of oils and sugars to glycolipids. In Kosaric, N.: Biosurfactants 48. Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong (1993)

Leithe, W.: Die Analyse der organischen Verunreinigungen in Trink- Brauch- und Abwässern, Stuttgart 1972

Lippert, R.:Untersuchung zur biologischen Entrostung. Fachhochschule Mannheim, SA 1995

Lutter, E.: Die Entfettung - Grundlagen, Theorie und Praxis. 2. Auflage. Eugen Leuze Verlag, Saulgau (1990)

Maaß, P.; Peißker P. (Hrsg.): Handbuch Feuerverzinken. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig-Stuttgart, 2. Aufl. (1993)

Maier, B.: Semesterarbeit des praktischen Studiensemesters, Januar 1994

Maier, B.: Untersuchungen zur Biologischen Entfettung von Oberflächen (DA/1995)

Mang, T.: Die Schmierung in der Metallverarbeitung. Vogel-Buchverlag, Würzburg 1983

Minich, S.: Literaturanalyse zur Biologischen Entfettung und orientierende Vorversuche an befetteten Werkstücken (SA/ November 1992)

Mortimer, Charles E.: Chemie: Das Basiswissen der Chemie, 5. Auflage, Thieme-Verlag 1987

Oberbremer, A., Müller-Hurtig, R., Wagner, F.: Effect of the addition of microbial surfactants on hydrocarbon degradation in a soil population in a stirred reactor. Appl. Microb. Biot. 32, S.485 (1990)

Ratledge, C.: Degradation of Aliphatic Hydrocarbons. In Watkinson, R. J.: Developments in Biodegradation of Hydrocarbons. Appl. Science Publishers LTD, London (1978)

Rehm, H. J.: Mikrobiologie und Biochemie der Kohlenwasserstoffe. In Schweinsfurth, R.: Angewandte Mikrobiologie der Kohlenwasserstoffe in Industrie und Umwelt. Expert Verlag, Ehningen (1988)

Römpp Chemielexikon, Band 5, 1992

Rose, H.: Untersuchungen zum Einsatz von Tensiden zur Aktivierung der mikrobiellen Nachreinigung des mit Kohlenwasserstoffen kontaminierten Bodens eines ehemaligen Gaswerkgeländes. Dissertation, Technische Universität Braunschweig (1992)

Schlegel, H.G.: Allgemeine Mikrobiologie. Thieme-Verlag (1985)

Schweisfurth, R. et al.: Angewandte Mikrobiologie der Kohlenwasserstoffe in Industrie und Umwelt, Kontakt und Studium, Band 164, Expert Verlag, Ehningen 1988

Slydakt, C., Matulovic, U., Wagner, F.: Biotenside - Neue Verfahren zur mikrobiellen Herstellung grenzflächenaktiver, anionischer Glykolipide. Biotech Forum 3/4 (1984)

Sordo, M.; Toussaint, D.: Vermeidung von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren: Feuerverzinkereien. ABAG, Fellbach 1993

Steiof, M., Heins, H., Tautorat, G., Dott, W.: Untersuchungen zur Abbaubarkeit von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen verschiedener Siedefraktionen. Berwertung und Sanierung mineralölkontaminierter Böden. 10. DECHEMA-FG Umweltschutz S. 389 - 403 (1992)

Steiof, M.: Voruntersuchungen zur mikrobiologischen Sanierung eines mit Kohlenwasserstoffen verunreinigten Grundwassereinleiters. In: Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau von Kohlenwasserstoffen, Veröffentlichungen aus dem Fachgebiet Hygiene der TU Berlin und dem Institut für Hygiene der Freien Universität Berlin (1988)

Stevens, F., Fischer G.: Abwasser-Analysen für Betriebe der Metallindustrie, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau 1978

Süßmuth, R. und Mitautoren: Biochemisch-mikrobiologisches Praktikum, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1987

Van Oeteren, K. A.: Oberflächenfechnik: Feuerverzinkung. Kontakt und Studium, Band 265, Expert-Verlag, Ehningen 1988

Van Oeteren, K. A.: Feuerverzinkung + Beschichtung = Duplex-System. Wiesbaden/Berlin: Bauer-Verlag 1983

Weller, J.: Untersuchungen zum biologischen Abbau von Fetten (DA11/92)

Witt, D.: Mikrobieller Abbau von Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffverbindungen. DGMK - Forschungsbericht 461-01, Hamburg (1991)