ABAG
Die Abfallberatungsagentur

Abfallverminderung durch Einsatz rotierender Membranfilter bei der Oberflächenbehandlung von Metallen

Projektbericht

im Auftrag der
ABAG-Abfallberatungsagentur
Baden-Württemberg
Stauferstr. 15
70736 Fellbach

ABAG-itm GmbH
Sachsenstraße 12
D - 75177 Pforzheim
Tel.: 07231/ 47252-0
Fax. -20
e-mail: info@abag-itm.de
Internet: www.abag-itm.de

Projektträger
WMF Württembergische
Metallwarenfabrik AG
Postfach 1401
73309 Geislingen

Projektbegleiter
Prof. Dr. Rainer Gräf
WRG Ingenieurbüro für Umweltschutz-
beratungen und technische Übersetzungen
Neuwiesenweg 15
71679 Asperg

September 1997

Erarbeitung:
Prof. Dr. R. Gräf
WRG Ingenieurbüro für Umweltschutzberatungen und technische Übersetzungen, Asperg

Für die kooperative Mitwirkung an diesem Projekt bedankt sich die ABAG bei allen Beteiligten des Hauses WMF AG, insbesondere bei den Herren Dr. Fehse, Schweizer, Uhlig, Fischer und Leicht.

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

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

ABAG-itm
Gesellschaft für innovative Technologie- und Managementberatung mbH
Sachsenstraße 12
D - 75177 Pforzheim
Tel.: 07231/ 47252-0
Fax. –20
e-mail: info@abag-itm.de
Internet: www.abag-itm.de

Projektleitung:
Dipl.-Ing. Rainer Baur

September 1997

Gedruckt auf: weiß mattgestrichen Offset chlorfrei gebleicht (Umschlag)

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

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung 5

2 Stand der Technik der Abwasserbehandlung 8

2.1 Allgemeines Verfahrensprinzip der Abwasserbehandlung 8

2.2 Abwasser mit hohem Gehalt organischer Inhaltsstoffe 10

2.3 Weiterentwicklung des Standes der Technik durch das Projekt 11

3 Beschreibung des Betriebes 12

3.1 Produkte und Produktionsverfahren 12

3.2 Betriebsgröße 12

4 Kurzbeschreibung der bestehenden Anlage 14

4.1 Abwasseranfall 14

4.2 Abwasserbehandlung 14

4.3 Galvanikschlamm 17

4.3.1 Anfallmengen 17

4.3.2 Schlammzusammensetzung und Kosten der Entsorgung 18

5 Beschreibung des Projektes 19

5.1 Projektziele 19

5.2 Aufbau und Funktionsweise des Tubular-Rotorfilters 20

5.3 Optimierung der Abwasserbehandlung 23

6 Untersuchungen 25

6.1 Vorgehensweise 25

6.2 Auswahl eines geeigneten Membranwerkstoffes 26

6.3 Untersuchungen zur Filtratleistung 26

6.4 Untersuchungen an der TRF-Großanlage 26

7 Untersuchungsergebnisse 29

7.1 Membranwerkstoffe 29

7.2 Wartungsarbeiten 29

7.3 Variation der Betriebsparameter 30

7.4 Filtrationsergebnisse der TRF-Großanlagen 32

7.5 Schlammanfallmenge und -zusammensetzung 34

7.5.1 Anfallmenge 34

7.5.2 Schlammzusammensetzung und -entsorgung 35

7.6 Nutzungsmöglichkeit des TRF-Filtrates 36

8 Beurteilung des technischen Verfahrens 37

9 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung 38

9.1 Betrachtungsgrundlage 38

9.2 Zugrundegelegte Daten 39

9.3 Abschätzung der Wirtschaftlichkeit 40

9.3.1 Investitionsausgaben 40

9.3.2 Jährliche Betriebskosten 40

9.3.3 Jährliche Einsparungen und Amortisationszeit 41

9.4 Allgemeine Angaben zur Wirtschaftlichkeit 42

10 Beurteilung der Übertragbarkeit 43

11 Literaturverzeichnis 44

Anhänge I und II 45

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Verfahrensstufen der Abwasserbehandlung 9

Abb. 2: Abwasserbehandlungsschema vor Einführung der TRF-Anlage 15

Abb. 3: Verfahrensprinzip der Tubular-Rotorfiltration 21

Abb. 4: TRF-Versuchsanlage mit geöffnetem Deckel (oberer Filterkranz mit Membranbestückung) 22

Abb. 5: Optimierte Abwasserbehandlung (Schema Verfahrensschritte) 24

Abb. 6: TRF-Großanlage 27

Abb. 7: Mechanische Vorrichtung für die Modulbespannung und -wartung 30

Abb. 8: Membranbespannte Ersatzmodule 31

Abb. 9: Geöffnete, mit neuen Membranen bezogene TRF-Großanlage 32

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Ablaufschritte der Produktionsverfahren (Produktionsgang) 13

Tab. 2: Zusammensetzung des Schlamms der konventionellen Abwasserbehandlung 18

Tab. 3: Zeitlicher Ablauf der TRF-Einführung 25

Tab. 4: Typischer Filtrationsverlauf der TRF-Anlage 35

Tab. 5: Gegenüberstellung der zu vergleichenden Daten ohne und mit TRF-Betrieb 39

Tab. 6: Zusammenstellung der betriebskostenrelevanten Parameter 40

Tab. 7: Jährliche Kosten des TRF-Betriebs 41

Tab. 8: Jährliche Einsparungen durch den TRF-Betrieb 41

Tab. 9: Anlagengröße und Investitionskosten von TRF-Systemen 42

1 Zusammenfassung

Bei Fa.WMF in Geislingen fallen bei der Oberflächenbehandlung der Werkstücke Abwässer an, die in einer zentralen Abwasseraufbereitungsanlage behandelt werden. Der dabei entstehende Hydroxidschlamm wird auf ca. 75 % Trockensubstanzgehalt entwässert und anschließend auf der Sonderabfalldeponie Billigheim abgelagert. Die jährliche Abfallmenge betrug 1995 (Bezugszeitraum für vergleichende Betrachtungen) knapp 502 t; sie setzt sich zusammen aus den Schwermetallhydroxiden, die zur Erzielung einleitfähiger Restkonzentrationen aus dem Abwasser ausgefällt wurden, sowie zu einem nicht unerheblichen Anteil aus den zugegebenen Flockungsmitteln Eisen-(II)-sulfat und Münsterkalk [$Ca(OH)_2$], die zur Bildung eines ausreichend sedimentier- und entwässerungsfähigen Schlammes dienen (Entwässerung über eine Kammerfilterpresse). Der Anteil der durch die Flockungsmittel hervorgerufenen Schlammenge wurde vom Betreiber zu Beginn der Untersuchungen auf ca. 65 % des Gesamtschlammaufkommens geschätzt.

Die Notwendigkeit der Zugabe hoher Mengen an flockungsunterstützenden Chemikalien ergibt sich bei Vorliegen hoher Gehalte organischer Stoffe im Abwasser, wie Tensiden und anderen Kohlenwasserstoff-Verbindungen, die die Filtration des sedimentierten Schlammes erschweren, in Einzelfällen unmöglich machen, da die Filtertücher der Kammerfilterpresse sich mit den organischen Stoffen belegen und eine ausreichende Verdichtung des Schlammes durch weitere Entwässerung nicht mehr stattfinden kann.

Die Erprobung des Einsatzes einer Tubular-Rotorfilteranlage (TRF-Anlage) sollte sich deshalb ursprünglich auf zwei Bereiche erstrecken:

- Einsatz der TRF-Anlage zur Abtrennung organischer Bestandteile aus dem Abwasser der Bereiche Naßentstaubung und Reinigung mit dem Ziel, durch Senkung des Gehaltes organischer Stoffe eine bessere Filtrierfähigkeit und damit eine geringere Menge an notwendigen Flockungsmitteln zu erzielen,

- Einsatz der TRF-Anlage anstelle der Kammerfilterpresse zur Abtrennung eines möglichst unkonditionierten Schlammes, wodurch sich eine wesentliche Abfallmengen-Reduktion ergibt.

Vorversuche dienten der Auswahl geeigneter Membranmaterialien und der Ermittlung der Abhängigkeit zwischen der Behandlungsart des Abwassers und der erzielten Filtrationsleistung. Nach Abschluß der Vorversuche wurde die erste großtechnische TRF-Anlage beschafft und am 7.9.1995 in Betrieb genommen, um einen Teilstrom des behandelten, aber nicht mit Flockungsmitteln versetzten Abwassers der Schlamm-/Wassertrennung zu unterziehen.

Der Übergang von der (kleiner dimensionierten) Versuchsanlage zur Großanlage („scale-up") war mit nicht unerheblichen Problemen verbunden: Bedingt durch die wesentlich größeren Kräfte, die beim Betrieb der Großanlage auftreten, ergaben sich häufig auftretende Betriebsstörungen, die von bislang nicht gekannten Abdichtungsproblemen der Anlage bis hin zur Ablösung der Membranen vom Stützgerüst reichten. Die Betriebszeit in 1995 und im ersten Halbjahr 1996 war deshalb gekennzeichnet von länger anhaltenden Betriebsunterbrechungen sowie von großem Engagement und hohem zeitlichen Aufwand der WMF-Mitarbeiter, um eine Zuordnung auftretender Störungen zu bestimmten Ursachen vorzunehmen und diese abzustellen. Es ist in diesem Zeitraum deutlich geworden, daß ohne den hohen Einsatz des Betreibers ein erfolgreicher Betrieb der TRF-Großanlage nicht zu bewerkstelligen gewesen wäre.

Aufgrund des mit zahlreichen Störungen behafteten Betriebs der Großanlage im ersten Halbjahr 1996 sowie vorgesehener konstruktiver Änderungen durch die Fa.WMF wurde die zweite TRF-Großanlage (zur Filtration des gesamten Abwassers) erst im April 1997 eingerichtet.

Die ermittelten Eckwerte des Betriebs einer TRF-Anlage sind

- Durchschnittliche Filtrationsleistung:	2,5 m^3/h
- Eingesetzte Membranfläche:	20 m^2
- Spezifische Membranleistung:	125 $l/m^2 \cdot h$
- Filtriertes Abwasservolumen:	372,5 m^3/w
- Trockensubstanzgehalt des filtrierten Schlammes:	8 %
- Zugabe an Flockungsmitteln:	Keine
- Zugabe an Flockungshilfsmitteln (Polyelektrolyt)	ca. 15 kg/w
- Störungen durch den organischen Gehalt des Abwassers:	Nicht aufgetreten
- Ermitteltes Abfall-Reduktionspotential:	ca. 91%

Zur Vermeidung von Verblockungen werden die Membranen zweimal wöchentlich mit Säure gespült; hierbei wird die gesamte Anlage entleert, wobei ein Schlamm des TS-Gehalts von ca. 8 % anfällt, der über die Kammerfilterpresse entwässert wird. In einer anschließenden Trocknungsstufe (Warmluft) erfolgt eine weitere Entwässerung auf ca. 75 % Trockensubstanz.

2 Stand der Technik der Abwasserbehandlung

2.1 Allgemeines Verfahrensprinzip der Abwasserbehandlung

Die Behandlung von Industrieabwasser setzt sich grundsätzlich aus einer gleichartigen Abfolge von Verfahrensschritten zusammen (Abb.1). Diese grundsätzliche Verfahrensabfolge im Sinne aufeinanderfolgender Schritte ergibt sich aus den chemischen Gegebenheiten: Die Abtrennung zu hoher Gehalte an Ölen oder anderen Kohlenwasserstoffen stellt stets die notwendige Vorstufe der Abwasserbehandlung dar, da freie Öle zu Behandlungs- und Entsorgungsproblemen führen. Als Beispiele sind zu nennen die Fehlmessung von Elektroden durch Verölung, die Bildung von Schwimmschlamm (Flotation) durch eingelagertes Öl, die schlechte Filtrierbarkeit des bei der Neutralisationsfällung gebildeten Schwermetallhydroxidschlamms und der zu hohe DOC-Wert im Eluat des obertägig zu deponierenden Galvanikschlamms.

Die Behandlung von Nitriten kann oxidativ oder reduktiv erfolgen; beide Reaktionsarten benötigen leicht saures Milieu; sie finden in einem pH-Wertbereich zwischen 3 und 4 statt und stehen deshalb stets zwischen der Cyanidoxidation, die in alkalischer Lösung (pH > 10) durchgeführt werden muß, und der Chromatreduktion, die pH-Werte < 2,5 benötigt. Eine Oxidation nach der Chromatreduktion würde zur Rückbildung von Chromaten (Cr[VI]-Verbindungen) führen und die Umkehrung der Reihenfolge Cyanid- vor Nitritoxidation würde durch das notwendige Ansäuern cyanidischer Lösungen zur Blausäure-Bildung führen.

Die Fällung der Schwermetalle bei der Neutralisation führt zu einem Wasser-/ Feststoffgemisch („Schlamm"), dessen Wasseranteil keine behandlungspflichtigen Anionen (Cyanid, Nitrit, Chromat) mehr enthalten darf, da Oxidations- oder Reduktionsbehandlungen im Zweiphasengemisch Schlamm/Wasser nur sehr schwierig erfolgen können. Um eine ausreichend schnelle Sedimentation des gebildeten Schlammes zu erzielen, werden zum einen vor der Schwermetallfällung Eisensalze wie Eisen(III)chlorid oder Eisenchloridsulfat zugegeben, die durch Bildung von Eisenhydroxid bei der Neutralisation zu guter Flockenbildung beitragen, zum anderen wird die Neutralisation selbst anteilig mit Kalkmilch vorgenommen. Die dadurch gebildete Calciumhydroxidflocke weist hohes Adsorptionsvermögen auf, was zu verringertem Restgehalt gelöster Schwermetalle und besserer Klarwasserphase führt. Allerdings führt die Zugabe dieser Flockungsmittel zu einem nicht unerheblichen Mehranfall an Schlamm.

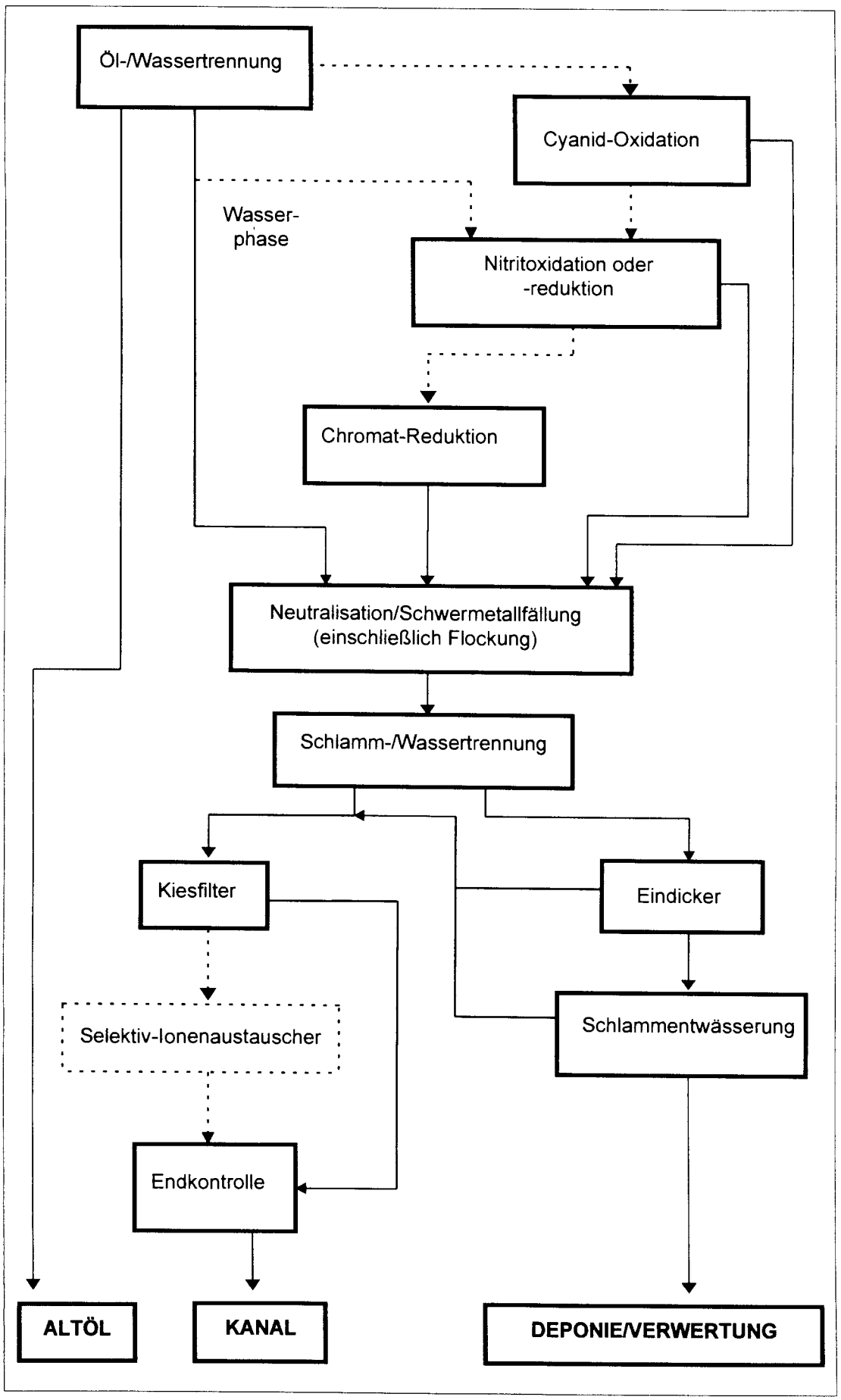


Abb. 1: Verfahrensstufen der Abwasserbehandlung

Den Abschluß der Flockung bildet meist die Zugabe von Flockungshilfsmitteln (Polyelektrolyte), die durch elektrostatische Wechselwirkungen zur Bildung größerer Flockenverbände beitragen und so zu schnellerem Absetzen des gebildeten Schlammes. Der Schlamm wird anschließend entwässert, was üblicherweise durch eine Kammerfilterpresse erfolgt.

In Abhängigkeit der Inhaltsstoffe wird für die Behandlung des betrachteten Abwasserteilstroms eine unterschiedliche Anzahl an Prozeßschritten benötigt, cyanidisches Abwasser wird üblicherweise getrennt von nitrit- oder chromathaltigem Abwasser aufbereitet. Bei Vorliegen cyanid-, nitrit- und chromathaltiger Eluate eines Anionenaustauschers müssen die angegebenen Oxidations- und Reduktionsschritte allerdings nacheinander erfolgen.

2.2 Abwasser mit hohem Gehalt organischer Inhaltsstoffe

Freie Öle und längerkettige Kohlenwasserstoffe werden bei der Behandlung ölhaltiger Abwasserteilströme durch Schwerkraftabscheider abgetrennt; liegen emulgierte Systeme vor, kommen vorwiegend Ultrafiltrationsanlagen zum Einsatz, des weiteren sind noch chemische (wie Spaltung mit Säuren oder organischen Spaltern) und thermische Verfahren (Verdampfer) in der Praxis anzutreffen. Die abgetrennte Wasserphase (bei der Membranfiltration auch Permeat genannt) wird bei erhöhten Schwermetall- oder Nitritgehalten der jeweiligen Verfahrensstufe der Abwasserbehandlung zugeführt; bei Fehlen dieser Stoffe und korrektem pH-Wert kann eine direkte Einleitung in die Sammelkanalisation erfolgen.

Sind hohe Gehalte organischer Stoffe im Abwasser unvermeidbar, muß bei der Flokkungsstufe eine entsprechend hohe Menge an Flockungsmitteln (wie Eisensalze und Kalkmilch) zugegeben werden, um die organische Materie weitgehend in der Schlammphase adsorptiv zu binden und eine ausreichende Absetz- und Entwässerungsfähigkeit des gebildeten Schlamms zu erzielen. Der Grund für die verschlechterte Entwässerungsfähigkeit von Schlamm hohen organischen Gehalts liegt darin, daß organische Komponenten die Filtertuch-Poren der Kammerfilterpresse verstopfen, wodurch eine weitere Wasserabtrennung unterbleibt. Erst durch Steigerung der Flockungsmittelzugabe und damit Erhöhung der Schlammenge bei gleichzeitiger Verringerung der Konzentration freier organischer Bestandteile kann wieder ein befriedigendes Preßverhalten des Schlammes beobachtet werden.

Die zentrale Behandlung organisch belasteten Abwassers (im Gesamtabwasser, nicht im organisch belasteten Teilstrom) durch vermehrte Flockungsmittel-Zugabe ist in vielen Fällen (wenn trotz der eingebundenen Organik ein problemlos zu deponierender Schlamm resultiert) die kostengünstigere Lösung, da die Investitions- und Betriebskosten für eine separate Ölabtrennung entfallen. Dies trifft besonders bei Vorliegen vieler dezentraler Abwasseranfallstellen zu, die den Einsatz mehrerer dezentraler Trenneinrichtungen erfordern würden. Allerdings steht dieser Einsparung grundsätzlich der vermehrte Verbrauch an Flockungsmitteln wie Eisensalzen und Kalkmilch sowie das dadurch erhöhte entsorgungspflichtige Schlammvolumen gegenüber.

2.3 Weiterentwicklung des Standes der Technik durch das Projekt

Das Vorschalten einer Tubular-Rotorfilteranlage (TRF-Anlage) vor die Kammerfilterpresse verspricht, trotz hoher organischer Gehalte im Abwasser keine erhöhten Flokkungsmittelmengen zugeben zu müssen, da die Membranporen durch organische Moleküle wesentlich weniger zum Verstopfen neigen als Filterpressentücher. Können erhöhte Flockungsmittel-Zugaben entfallen, rersultiert eine deutlich geringere Abfallmenge, die bei der Abwasserbehandlung anfällt, mit einem allerdings erhöhten Organikanteil, der bei der Deponierung (TOC-Wert im Eluat, s.TA Abfall, Anhang D, was dem DOC-Gehalt des Abfalls entspricht) zu Problemen führen kann. Um erhöhte Organikkonzentrationen im verbleibenden Restschlamm akzeptieren zu können, ist mit der Einführung der TRF-Anlage die Umstellung der Entsorgung auf die (thermische) Verwertungsschiene erforderlich.

Nun sind herkömmliche Membrantechniken zwar gut geeignet, organische Moleküle aus wässrigen Phasen abzutrennen, jedoch nicht, um wässrige Lösungen zu entschlammen: Feststoffe führen bei nicht bewegten Membranen leicht zur Belagbildung auf der Membranoberfläche, wodurch sie verblocken. Deshalb setzt das TRF-Prinzip rotierende Membranen ein, die der Belagbildung durch ständige Membranbewegung begegnen und so zu einem kontinuierlichen Filtrationsbetrieb führen sollen.

3 Beschreibung des Betriebes

3.1 Produkte und Produktionsverfahren

Die Fa.WMF verarbeitet jährlich ca. 3 000 t Stahl und Nichteisen-Metalle. Die Produktionszweige untergliedern sich in die Bereiche

- Bestecke
- Hohlwaren
- Kochgeschirr und
- Kaffeemaschinen.

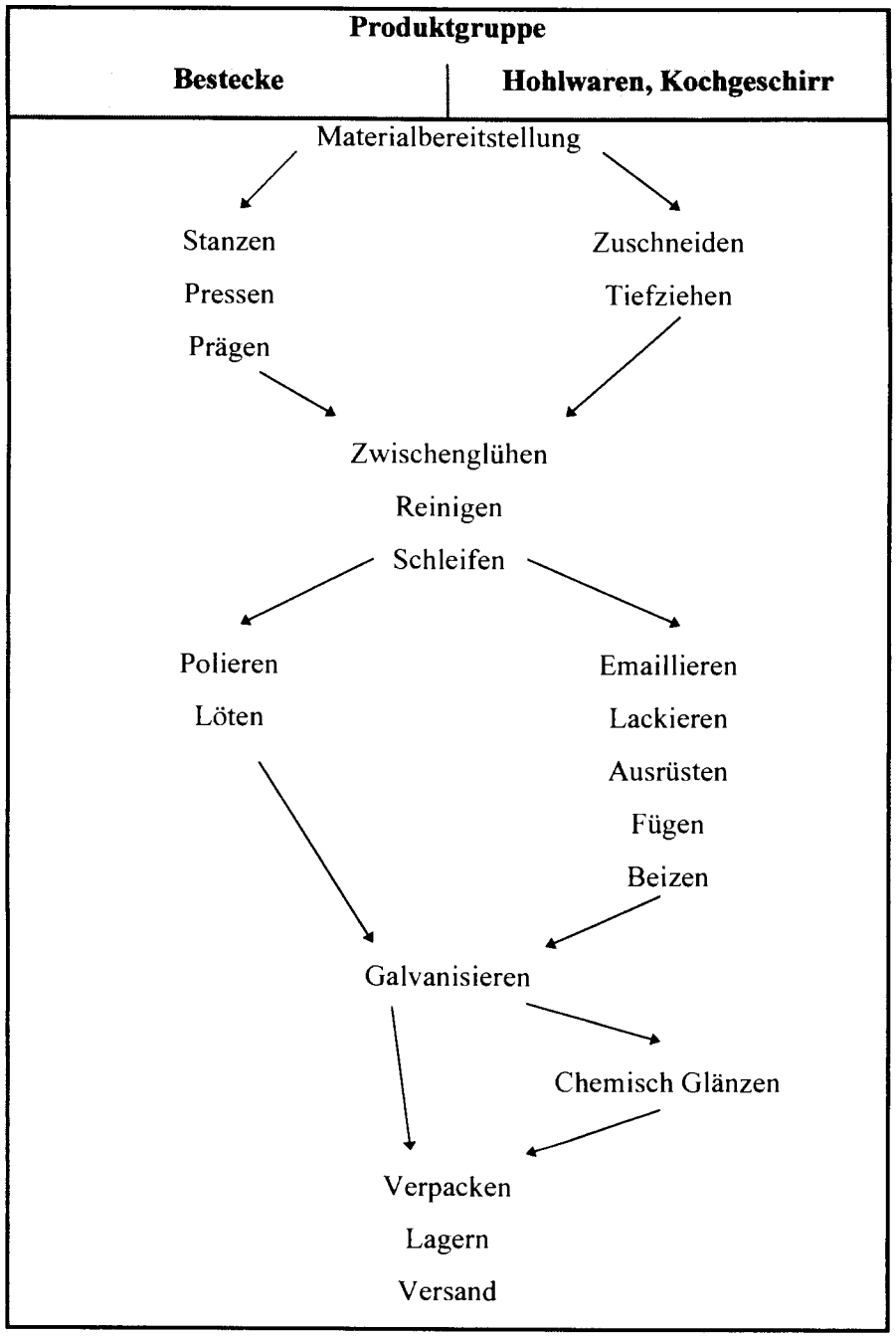
Die angewandten Verfahren reichen von der mechanischen Bearbeitung, wie Umformen, Schleifen oder Polieren der Werkstücke bis hin zur Oberflächenbearbeitung (dekorative und funktionale Beschichtung). Das Grobraster der Ablaufschritte des jeweiligen Produktionsverfahrens ist in Tabelle 1 aufgeführt, wobei folgende Aussagen getroffen werden können:

- Die Metalloberflächen werden zum überwiegenden Teil durch mechanische Verfahren wie Schleifen und Polieren veredelt.
- Bei den galvanischen Verfahren zur Oberflächenveredelung sind verschiedene Metallabscheideverfahren sowie die zugehörigen Vor- und Nachbehandlungsschritte im Einsatz.
- Die Lackierung beschränkt sich auf das Aufbringen farbloser Schutzlacke, da die Produktoberflächen blank oder mit Emaildekoration hergestellt werden. Dadurch entfällt Abwasser mit schwermetallhaltigen Farbpigmenten.

3.2 Betriebsgröße

Der Standort der Fa.WMF in Geislingen nimmt eine Fläche von ca. 45 ha ein, die zu ca. der Hälfte überbaut ist. Beschäftigt sind im Standort Geislingen ca. 3.000 Mitarbeiter; die Gesamtzahl der WMF-Beschäftigten in allen Standorten Deutschlands beträgt 1996 ca. 4.500 Mitarbeiter. Die Produktionszeit beträgt arbeitstäglich in bestimmten Fertigungsbereichen 8 Stunden (Einschichtbetrieb), in anderen 16 Stunden (Zweischichtbetrieb).

Tab. 1: Ablaufschritte der Produktionsverfahren (Produktionsgang)



4 Kurzbeschreibung der bestehenden Anlage

4.1 Abwasseranfall

Bei der Firma WMF fallen bei der Oberflächenbehandlung der Werkstücke Abwässer an, die in der zentralen Aufbereitungsanlage behandelt werden. Die Anfallmengen haben sich durch betriebsinterne Maßnahmen (Standzeitverlängerung der Prozeßbäder, Spültechnikoptimierung und Eliminierung diffuser Abwasserquellen), die in 1994 durchgeführt worden sind, stark verringert und betrugen 1995 (Bezugszeitraum) 30.670 m^3, für 1996 wurden 26.650 m^3 ermittelt und die Hochrechnung der Monate Januar bis Juni ergibt eine Jahresmenge von 25.900 m^3 für 1997. Das Abwasser wird in vier Teilströme aufgeteilt:

1. Saure Konzentrate
2. Alkalisch-cyanidfreie Konzentrate
3. Alkalisch-cyanidhaltige Konzentrate
4. Silbercyanidhaltige Konzentrate

4.2 Abwasserbehandlung

Die Konzentrate werden in Teilströme getrennt gesammelt und gepuffert. Zur Abwasserbehandlung stehen drei Behandlungsbecken (Chargen) mit jeweils 30 m^3 zur Verfügung, in die die Abwasserkonzentrate aus Sammelbecken programmgesteuert gepumpt werden. Der Abwasserbehandlungsablauf vor Einführung der TRF-Anlage ist in Abb.2 schematisch dargestellt.

Die *silberhaltigen, cyanidischen Konzentrate* werden separat einer Silberrückgewinnungsanlage zugeführt, die auf elektrolytischer Basis arbeitet (Silberabscheidung und Cyanidoxidation). Bei Vorliegen *cyanidhaltiger Konzentrate* wird einer der beiden Stand- oder Chargenbehandlungsbehälter zunächst mit diesem Abwasser (teil)befüllt und mittels Kalkmilch ($Ca(OH)_2$) auf pH 12 eingestellt. Die Cyanidoxidation erfolgt durch Zugabe von Natriumhypochlorit (NaOCl). Nach entsprechender Reaktionszeit wird durch Schnelltests der Restcyanidgehalt überprüft. Ist kein Cyanid mehr nachweisbar, wird der Überschuß an Natriumhypochlorit mit Natriumhydrogensulfit ($NaHSO_3$) zurückgenommen. Anschließend wird der Behälter mit cyanid- und chromatfreien Abwässern aufgefüllt. Die *alkalischen, cyanidfreien und die sauren Konzentrate* werden mittels Schnelltests vor der Behandlung auf ihren Chromatgehalt untersucht. Sind Chromate nachweisbar, wird separat bei pH 2 - 2,5 eine Reduktion mit Natriumhydrogensulfit zu Cr(III) durchgeführt, das anschließend bei der Abwasserneutralisation ausfällt.

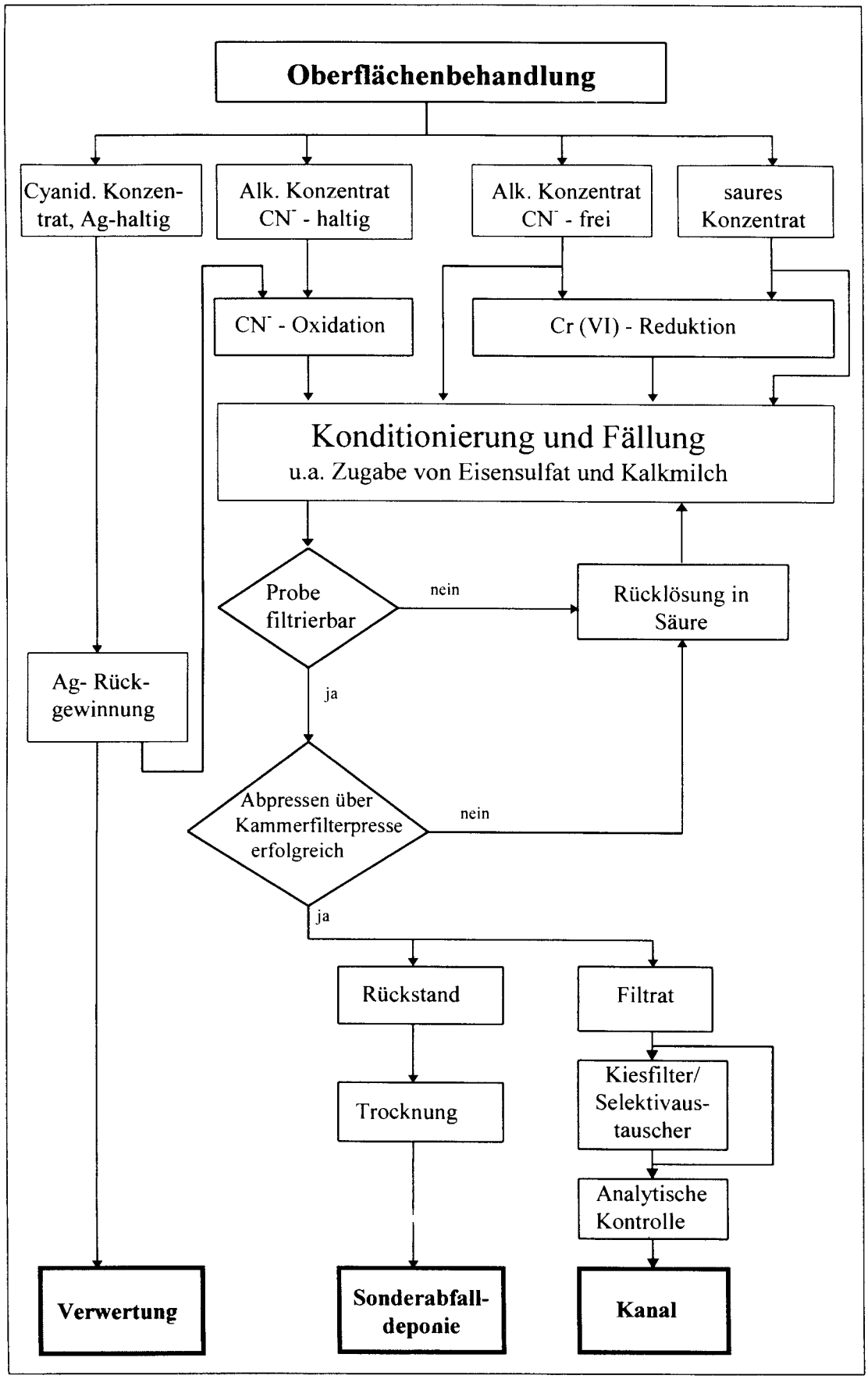


Abb. 2: Abwasserbehandlungsschema vor Einführung der TRF-Anlage

Je nach Anfallmengen wird *saures* bzw. *alkalisches Abwasser* unvermischt behandelt oder eine gemeinsame Behandlung durchgeführt. Das gegebenenfalls auf Cyanid und Chromat behandelte Abwasser wird mit Schwefelsäure auf pH 4 bis 5 eingestellt. Dann erfolgt zur Konditionierung des bei der anschließenden Fällung entstehenden Schlammes die Zugabe von Eisensulfat und die Durchführung einer Filtrationsprobe des Abwassers im Labor. Hierzu wird die Probe auf pH 9 eingestellt und über eine Filternutsche gegeben. Ist das Filtrat klar, so ist die zugegebene Menge an Eisensulfat ausreichend. Ansonsten muß der Schlamm mit Säure zurückgelöst und mit einer größeren Menge Eisensulfat versetzt werden. Nachdem die Probe im Labor die Filtrierbarkeit ergeben hat, wird im Behandlungsbehälter der pH-Wert auf 9 eingestellt (Natronlauge- und Kalkmilchzugabe). Der Schlamm wird in ein Schlammbecken abgepumpt und von dort aus über die Kammerfilterpresse entwässert. Der abgepreßte Schlamm sammelt sich in einem Container, in dem er durch trockene Umluft weiter entwässert wird. Der getrocknete Schlamm wird deponiert.

Das gereinigte Abwasser wird über einen Endkontrollschacht in die öffentliche Kanalisation eingeleitet; werden bei der analytischen Überprüfung des Behandlungserfolges Überschreitungen der Überwachungswerte für Schwermetalle festgestellt, erfolgt die Führung des Klarwassers über Kiesfilter und Selektiv-Ionenaustauscher (Na-konditionierter Kationen- und Cl-konditionierter Anionenaustauscher) vor der Einleitung.

Dabei fallen folgende monatliche Verbrauchsmengen an:

- Kiesfilter (Säurespülung und Rückspülen):	600 l HCl (33%)
	80 m^3 Rückspülwasser
- Kationenaustauscher:	300 l HCl (33%)
	100 l NaOH (50%)
	30 m^3 Abwasser
- Anionenaustauscher	67 l HCl (33%)
	134 l NaOH (50%)
	14 m^3 Abwasser

Aus dem Endkontrollschacht wird täglich eine Tagesdurchschnitts-Abwasserprobe entnommen und gemäß Eigenkontrollverordnung auf Kupfer, Nickel, Chrom, Zink, CSB, Chromat und Cyanid analysiert.

Im Rahmen einer Diplomarbeit [Diplomarbeit D.Stork] sind Untersuchungen über die Abwasserinhaltsstoffe verschiedener Teilströme durchgeführt worden mit dem Ziel, den Zusammenhang zwischen Flockungsmittel-Zugabemenge und organischem Anteil im Abwasser zu ermitteln. Aus den gewonnenen Daten können folgende Aussagen abgeleitet werden:

- Der Verbrauch an Eisensulfat ist bei der Behandlung der alkalischen und der (sauer/alkalisch) gemischten Konzentrate am größten und liegt bei den sauren Konzentraten und den Eluaten (Ionenaustauscher) um etwa ein Drittel niedriger.

- Der Kalkverbrauch liegt bei den (sauer/alkalisch) gemischten Konzentraten am höchsten; es wird vermutet, daß aufgrund schlechter Fällungsergebnisse ein mehrmaliges Ansäuern und Alkalisieren (s.Abb.4) die Ursache für diesen Befund ist.

- Hohe Werte für Oberflächenspannung und chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) liegen (erwartungsgemäß) bei den alkalischen Konzentraten vor; dies korreliert mit der ermittelten schlechteren Filtrierbarkeit des alkalischen Teilstroms.

- Schlammindex [ml/g] und Schlammvolumen [ml/l] weisen dem Schlamm, der bei der Behandlung der sauren Konzentrate/Eluate entsteht, deutlich bessere Sedimentierfähigkeit zu. Die Sedimentierbarkeit des gebildeten Schlammes sinkt in der Reihenfolge saure Konzentrate/Eluate - Abwassergemisch - alkalische Konzentrate/ Eluate.

- Die Vermischung saurer und alkalischer Konzentrate vor der Fällungs-/ Flockungsstufe führt zu keiner signifikanten Verringerung der benötigten Flockungsmittelmenge; der Einfluß des besser sedimentierbaren Schlammes der behandelten sauren Konzentrate macht sich im Mischabwasser nicht bemerkbar.

4.3 Galvanikschlamm

4.3.1 Anfallmengen

Bei der Behandlung der Abwässer entstanden 1995 (Bezugszeitraum) knapp 502 Tonnen Galvanikschlamm, wobei der durchschnittliche TS-Gehalt mit 75% ermittelt worden ist. Der eingeschränkte TRF-Anlagenbetrieb (Versuchsanlage und erste Erprobungen der TRF-Großanlage) hatte in 1995 noch keine wesentliche Auswirkung auf das Schlammaufkommen.

4.3.2 Schlammzusammensetzung und Kosten der Entsorgung

Vor Beginn der TRF-Versuche ist abgeschätzt worden, daß ca. zwei Drittel der angefallenen Schlammenge durch Verbindungen wie Eisen- und Calciumhydroxid sowie Calciumsulfat (Gips) gebildet wird, die von den zugegebenen Flockungsmitteln Eisensulfat und Kalkmilch sowie bestimmten Abwasserbestandteilen (Sulfat, Phosphat) herrühren. Eine 1995 durchgeführte Analyse des Schlammes weist folgende Zusammensetzung nach (Tab. 2):

Tab. 2: Zusammensetzung des Schlamms der konventionellen Abwasserbehandlung

Zusammensetzung des Galvanikschlamms - 501,8 t/a (1995) - 75% TS-Gehalt				
Metall	**Anteil [g/kg]**	**Masse Metall [kg/a]**	**Masse Metall-hydroxid [kg/a]**	**Masse Schlamm [kg/a]**
Nickel, Ni	3,53	1.771	2.797	3.729
Eisen, Fe	41,1	20.624	39.454*	52.605
Kupfer	1,17	587	901	1.201
Chrom, Cr	0,71	356	705	940
Zink, Zn	0,58	291	442	589
Summe				**59.064**
nachgewiesener Anteil				11,8 %

* berechnet als $Fe(OH)_3$

Die vorliegende Schlammanalyse weist somit ca. 59 t der jährlich anfallenden Menge von knapp 502 t nach; dies entspricht einem nachgewiesenen Anteil von 11,8 %. Die restlichen Anteile des Schlammes werden von schwerlöslichen Verbindungen wie Calciumhydroxid, -sulfat oder -phosphat sowie organischen Verbindungen gebildet, deren Gehalt in der Analyse nicht nachgewiesen ist.

Der Schlamm wurde aufgrund seiner Zusammensetzung (Schwermetallgehalt) als besonders überwachungsbedürftiger Abfall (nickelhaltiger Galvanikschlamm) auf der Sonderabfalldeponie Billigheim beseitigt, wobei der Entsorgungspreis einschließlich der Sonderabfallabgabe und der Transportkosten DM 896.--/t betrug. Die angefallene Schlammenge führte in 1995 somit zu Beseitigungskosten von knapp 450.000 DM.

5 Beschreibung des Projektes

5.1 Projektziele

Hauptziel des Projektes ist es, die bei der Abwasserbehandlung entstehende Menge des Metallhydroxidschlammes zu verringern. Dabei soll für die Entwässerung des Schlammes eine Mikrofiltrationsanlage mit rotierenden Membranen (Tubular-Rotorfilter, TRF) anstatt der üblichen Kammerfilterpresse eingesetzt werden. Im Rahmen des Projektes soll ermittelt werden, in welchem Umfang die Menge an Flockungsmitteln verringert werden kann und welche Auswirkungen auf Schlammanfall, Schwermetallfällung und Klarwasserphase resultieren.

Der Grundgedanke besteht darin, durch Verwendung von Membranen als Filtermittel, deren Poren wesentlich kleiner sind als die der Pressenfiltertücher, keine Makroflocken mehr bilden zu müssen, um eine ausreichende Schlamm-/ Wassertrennung zu erzielen. Die Rotation der Membranen während der Filtration soll ein Verblocken der Poren verhindern und den Langzeitbetrieb gewährleisten. Hierzu müssen zwei Grundsätze erfüllt sein:

- Die abzutrennenden Partikel dürfen nicht in die Poren der Membran eindringen, da sie dadurch verstopfen. Sie müssen also größer als die Membran-Porenweite sein.
- Feststoffablagerungen an der Oberfläche der Membranen müssen durch Strömungsturbulenz oder andere Krafteinwirkungen verhindert werden. Es darf also nicht zur Ausbildung einer Sekundärfilterschicht an der Oberfläche der Membran kommen („Kuchenbildung").

Des weiteren soll im Rahmen des Projektes abgeklärt werden, inwieweit die ohne Flokkungsmittel-Zugabe gebildeten Flocken durch die TRF-Membran ausreichend abgetrennt werden und welche Auswirkungen ein mehr oder minder geregelt auftretender Trüblauf des Permeates auf die nachfolgende Schlußreinigung hat (Kiesfilter und Selektiv-Ionenaustauscher). Treten Trüblauf-Probleme auf, ist der Einsatz von Flockungshilfsmitteln (Polyelektrolyte) denkbar zur Erzielung größerer Flockenverbände. Ein weiterer Untersuchungsbereich beschäftigt sich mit der Abklärung, wie vollständig die Schwermetalle durch nicht adsorptiv unterstützte Fällung aus dem Abwasser entfernt werden können. Aus den gewonnenen Daten läßt sich die Belastung des Selektiv-Ionenaustauschers (Schlußreinigung) im Vergleich zur „konventionellen" Fällung mit Flockungsmittel-Zugabe ermitteln.

Die Untersuchung des Schwermetallgehaltes des verbleibenden Schlammes wird seine mögliche Zuordnung zur Verwertung klären. Bedingt durch einen wesentlich geringeren Gehalt an schwerlöslichen Eisen- und Calciumverbindungen durch den Entfall der Flokkungsmittel steht zu erwarten, daß die konzentrierter vorliegenden Schwermetalle eine externe Verwertung (Verhüttung) eher ermöglichen.

Schließlich ist zu erwarten, daß - bedingt durch den reduzierten Chemikalieneinsatz - die abgetrennte Wasserphase einen verringerten Salzgehalt aufweist. Ob die Qualität für eine zumindest teilweise Rückführung des Wassers zu betrieblichen Zwecken ausreicht, wird mit vom Gehalt organischer Stoffe im Filtrat abhängen, die in höherem Maße im Klarwasser zu erwarten sind, da sie nicht mehr adsorptiv durch die Flockungsmittel mitgefällt werden.

5.2 Aufbau und Funktionsweise des Tubular-Rotorfilters

Kernstück des Filters ist ein abgeschlossener, unter Druck stehender Filtrationsraum, in dem zwei mit Membranfilterkerzen bestückte Drehkränze in entgegengesetzter Drehrichtung rotieren, wodurch eine Überströmungsgeschwindigkeit bis zu 20 m/s quer zur Kerzenachse erreicht wird (Abb. 3). Die starke Verwirbelung der Flüssigkeit verringert die Verblockungsgefahr durch Feststoffablagerungen. Der eine Drehkranz ist am Deckel des Kessels, der andere am Boden gelagert. Sie werden von oben bzw. unten über Wellen und einen jeweils separaten Motor angetrieben. Der Deckel kann zusammen mit dem inneren (= oberen) Drehkranz hydraulisch abgehoben werden (Abb. 4).

Die Filtration erfolgt - im Gegensatz zu den sonst im Abwasserbereich eingesetzten Membranverfahren - von außen nach innen, so daß eventuelle Absetzungen von der Außenseite der Membran einfacher abzureinigen sind.

Beim Filtrationsbetrieb wird der Filtrationsraum mit dem zu filtrierenden Abwasser befüllt. Dazu wird eine Druckluft-Membranpumpe verwendet, die druckabhängigen Leistungsverlauf aufweist. Damit entfällt die über ein Hand-Bypassventil gesteuerte Regelung zur Konstanthaltung des Betriebsdrucks im Kessel, die ursprünglich bei Beschikkung mit einer Kreiselpumpe notwendig war. Am Behälterdeckel ist ein weiteres Bypass-Ventil zur Entlüftung bei Kesselbefüllung angebracht.

Nach der Befüllung des Kessels und Erreichen des gewünschten Druckes (ca. 4 bar) werden die Rotoren zugeschaltet. Die Frequenz des unteren Rotors ist mit 50 Hz festgelegt,

während die des oberen Rotors mittels eines Frequenzwandlers variiert werden kann. Der Filtratfluß im Kessel richtet sich durch die Membranen, die auf Metallsiebkerzen aufgespannt sind, ins Innere der Kerze. Von hier gelangt das Filtrat in die Innenwandung der Drehkränze, die ebenfalls aus nichtrostendem Stahl gefertigt sind. Die auf den Wellen sitzenden Drehkränze sind mit Bohrungen für den Filtratabfluß versehen, [illegible] durch Simmer- oder O-Ringe gegenüber dem Behälter und dem Motor abgedichtet sind.

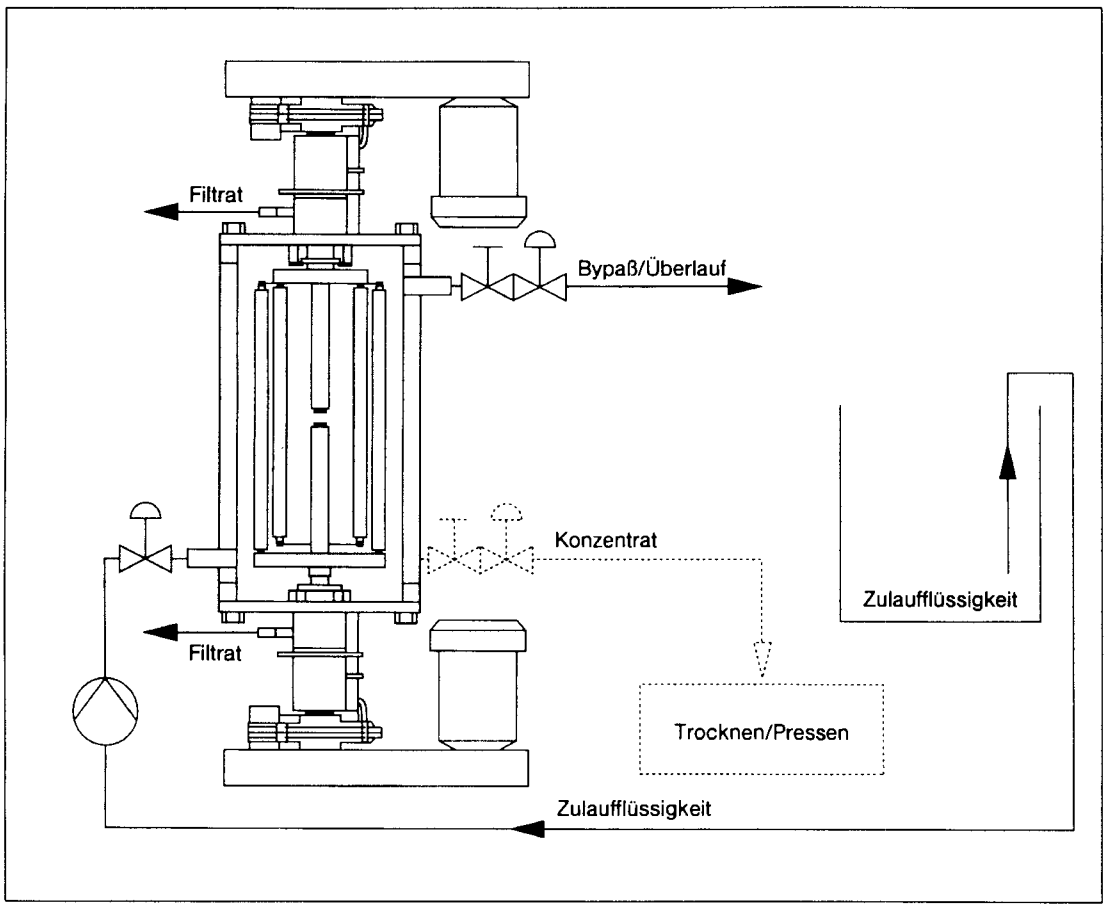


Abb. 3: Verfahrensprinzip der Tubular-Rotorfiltration [TRF GmbH]

Über mit Probenahmehahnen ausgestattete Filtratleitungen werden die beiden Filtratströme weiter transportiert und anschließend über eine Sammelleitung mit Durchflußmesser abgeleitet. Für den „Batch"-Betrieb wird das obere Bypassventil geschlossen: Die Suspension konzentriert sich stetig auf, da das Filtrat kontinuierlich über die Membranen abgeführt und entsprechend dem Druckabfall neue Suspension dem Behälter zugeführt [illegible] Dies kann so lange betrieben werden, bis die Viskosität der Suspension durch Anstieg des Feststoffgehaltes so groß ist, daß eine weitere Filtration nicht mehr sinnvoll durchzuführen ist. Dann muß das Suspensionskonzentrat aus dem Filterbehälter über die Konzentratableitung am Behälterboden entleert werden. Der Ablaßvorgang kann durch Zuschalten von Preßluft unterstützt werden, die von oben durch das Bypaß-/Überlaufventil in den Behälter eingeblasen wird.

Abb. 4: TRF-Versuchsanlage mit geöffnetem Deckel (oberer Filterkranz mit Membranbestückung)

Das abgelassene Konzentrat enthält Feststoffgehalte um 8 % und wird anschließend weiter entwässert. Die elektronische Steuerung des Tubular-Rotorfilters erlaubt sowohl Handbetrieb als auch halb- und vollautomatische Betriebsweise. Die Leitungen für Filtratablauf, Bypass/Überlauf und Konzentratablauf sind mit pneumatisch gesteuerten Ventilen ausgerüstet; am Suspensionszulauf, Konzentratablauf, Bypass/ Überlauf und an den Filtratleitungen sind Handventile angebracht. Als Sicherheitseinrichtungen dienen ein Manometer und ein Thermometer, die im Behälterdeckel eingebaut sind. Der Filterkessel ist als heiz- oder kühlbarer Doppelmantelbehälter aus Edelstahl ausgeführt.

5.3 Optimierung der Abwasserbehandlung

Mit Einführung der Tubular-Rotorfiltration ist ein geändertes Behandlungsverfahren eingesetzt worden (Abb. 5): Im Vergleich zum seitherigen Verfahrensablauf wird nun nach der Cyanid- und Chromatbehandlung auf pH 10 bis 10,5 ausschließlich mit Natronlauge alkalisiert. Auf Kalkmilch wird verzichtet, weil eine adsorptive Einbindung der organischen Abwasserinhaltsstoffe für eine ausreichende Filtrierbarkeit nicht mehr erforderlich ist und der Zusatz von Kalkmilch hohe Schlammengen verursacht. Eine regelmäßige Untersuchung der Abwasserprobe auf Filtrierbarkeit und Schwermetallrestgehalte (Filtrationsversuch über Blaubandfilter und AAS-analytische Untersuchung des Filtrates auf Schwermetallgehalte) hat sich als entbehrlich herausgestellt: Das behandelte Abwasser ist - unbeschadet seiner Herkunft oder Mischung - über die TRF-Anlage filtrierbar, die Schwermetallgehalte werden durch den nachgeschalteten Selektiv-Ionenaustauscher sicher unter den Überwachungswerten gehalten. Die Zugabe von Flokkungsmitteln (wie Eisensalzen und Kalkmilch) ist für den Anlagenbetrieb nicht erforderlich; zur Erzielung gut abtrennbarer Flocken genügt die Zugabe relativ geringer Mengen an Flockungshilfsmitteln (Polyelektrolyt, Verbrauch ca. 15 kg wöchentlich).

Der Rückstand aus dem Tubular-Rotorfilter wird über die vorhandene Kammerfilterpresse weiter entwässert und anschließend getrocknet, das Filtrat über eine Endreinigung, bestehend aus Kiesfilter und Selektivaustauscher, gepumpt und anschließend über den Endkontrollbehälter in die Kanalisation eingeleitet.

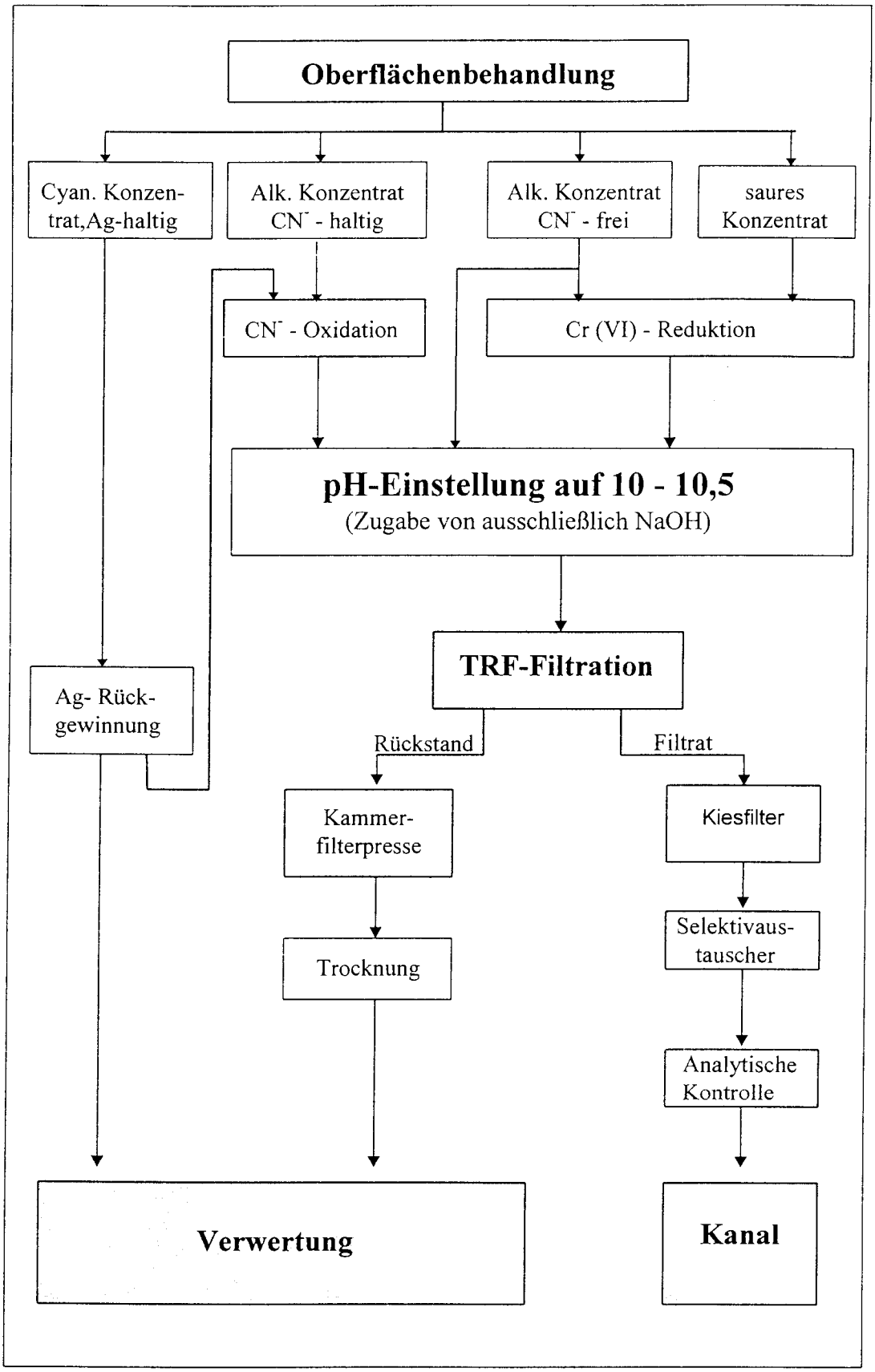


Abb. 5: Optimierte Abwasserbehandlung (Schema Verfahrensschritte)

6 Untersuchungen

6.1 Vorgehensweise

Anhand einer TRF-Versuchsanlage mit 1,8 m^2 Membranfläche sind bis Mitte 1995 Daten des TRF-Betriebes ermittelt worden. Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse erfolgte dann Anfang September 1995 die Einrichtung der ersten TRF-Großanlage mit 20 m^2 Filterfläche. Nach abgeschlossener Einfahrphase, Behebung von Störungen, die sich durch die größere Dimension und die damit verbundenen höheren Kräfte ergeben haben und ausreichenden Dauerbetriebserfahrungen wurde die Erweiterung des TRF-Betriebs um eine zweite Anlage gleicher Dimension bis Juni 1997 durchgeführt (Tabelle 3).

Tab. 3: Zeitlicher Ablauf der TRF-Einführung

Zeitpunkt/- raum	Tätigkeit/Untersuchung
1994 - Mitte 1995	* Abwasserart und notwendige Flockungsmittelzugabe * Versuchsanlage - Auswahl des geeigneten Membranmaterials - Leistungskurven Druck, Temperatur, Rotordrehzahl * Optimierung der Abwasserbehandlung für TR-Filtration
Mitte 1995 bis 9/1995	Aufbau der ersten TRF-Großanlage
9/1995 - Mitte 1996	* Ausräumen der „Scale-up"-Probleme (v.a. mechanische Defekte) * Optimierung des Anlagenbetriebs
Ab Mitte 1996	Dauerbetriebserfahrungen
1/1997 bis Ende 5/1997	Aufbau der zweiten TRF-Großanlage
06/1997	Dauerbetrieb beider TRF-Großanlagen

Das Hauptaugenmerk des Betriebs der Versuchsanlage richtete sich zunächst auf die Auswahl des geeignetsten Membran-Werkstoffes. Des weiteren sind an bestimmten Membrantypen grundsätzliche Untersuchungen durchgeführt worden, um den Einfluß geänderter Betriebsparameter (z.B. Druck, Temperatur, Drehzahl) auf die Filtratleistung zu ermitteln. Die analytische Verfolgung der Inhaltsstoffe im Abwasser vor und nach der Behandlung sowie im abgetrennten Filtrat vor und nach der Schlußreinigung (Kiesfilter, Selektiv-Ionenaustauscher) ergab Daten zur Festlegung der optimierten Abwasserbehandlung bei Einsatz der TRF-Großanlage. Beim Versuchsbetrieb aufgetretene Störungen aufgrund mechanischer oder konstruktiver Mängel der Versuchsanlage haben durch entsprechende Ausführungsänderungen der Großanlage schon Berücksichtigung gefunden. Dabei traten allerdings eine nicht unerhebliche Anzahl neuer Störungen im ersten

Halbjahr 1996 auf, die bei der (kleiner dimensionierten) Versuchsanlage nicht zu beobachten waren. Die teilweise provisorisch behobenen Mängel der Großanlage sollen konstruktiv beim Aufbau der zweiten Großanlage berücksichtigt werden.

6.2 Auswahl eines geeigneten Membranwerkstoffes

Zur Ermittlung der für die Abwasserfiltration geeignetsten Membran wurden beim Betrieb der Versuchsanlage verschiedene Membranen auf die Kenngrößen

- Filtratleistung
- Zeitlicher Verlauf der Filtratleistung und
- Störungsanfälligkeit

hin untersucht.

Um vergleichbare Bedingungen zu erhalten, wurde der Trockensubstanzgehalt des Retentates in etwa konstant gehalten; dies erfolgte durch eine kontinuierliche Betriebsweise, bei der Zuspeisung zu filtrierenden Abwassers, Permeatableitung und Retentatausschleusung parallel zueinander ablaufen. Als Nachspeisekriterium wurde der Druckabfall im Filterreaktor benutzt: Die Zuspeisung erfolgte so lange, bis der ursprüngliche Druck sich wieder aufgebaut hatte.

6.3 Untersuchungen zur Filtratleistung

Zur Untersuchung der Auswirkungen auf die Filtratleistung sind im Rahmen einer Diplomarbeit [Diplomarbeit D. Stork] die Betriebskenngrößen

- Druck
- Temperatur
- Drehzahl des oberen Rotors und
- Feststoffgehalt des Konzentrates zum Zeitpunkt des Filtrationsendes

geändert worden.

Des weiteren wurde untersucht, wie sich die Zugabe von Kalk als Flockungsmittel und Polyelektrolyt als Flockungshilfsmittel auf das Filtrationsergebnis auswirkt.

6.4 Untersuchungen an der TRF-Großanlage

Die TRF- Großanlage (Anlagentyp TRF 3/20) weist eine Filteroberfläche von ca. 20 m^2 auf (Abb. 5). Der obere Rotorkranz ist mit 32 Modulen bestückt, die eine Gesamtfläche von ca. 7,7 m^2 aufweisen. Der untere Kranz ist mit 51 Modulen bestückt, entsprechend

einer Gesamtfläche von 12,3 m². Die Untersuchungen an der TRF-Großanlage dienen zunächst der Prüfung der Übertragbarkeit des Verfahrens auf reale Anlagenbedingungen. Dabei werden die Einflüsse der verschiedenen Abwasserteilströme auf die Filtration untersucht.

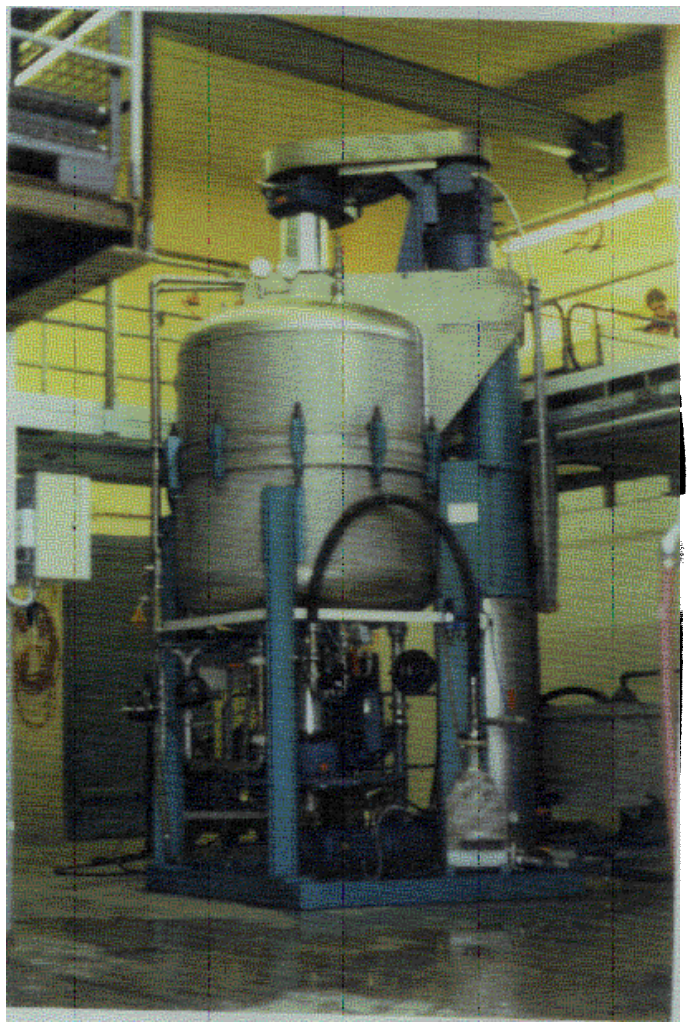


Abb. 6: TRF-Großanlage

Die Schwerpunkte der Untersuchungen sind in der Bestätigung der optimierten Abwasserbehandlung für die Filtrierbarkeit des Abwassers zu sehen, in der gegebenenfalls notwendigen Abänderung des Behandlungsverfahrens (Flockungsmittel- und Flockungshilfsmittel-Zugabe) und in der Ermittlung des Behandlungserfolges (Einhalten der Überwachungswerte) einer Schwermetallfällung ohne adsorptive Mitfällungseffekte durch Flockungsmittel-Zugaben.

Mit den erhaltenen Analysenergebnissen kann dann bewertet werden, ob

- das angestrebte Potential der Abfallverringerung auszuschöpfen ist,
- eine hinreichende Ausfällung der Schwermetalle durch Natronlauge allein gegeben ist, ohne den Selektiv-Ionenaustauscher zu stark zu belasten (und damit eine zu hohe Eluatmenge zu erzeugen)
- der Gehalt an organischen Stoffen und Neutralsalzen gering genug ist, die abgetrennte Wasserphase für bestimmte Betriebszwecke einzusetzen.
- der abgetrennte Schlamm zur metallurgischen Verwertung gebracht werden kann (hier: Nickel-Rückgewinnung).

7 Untersuchungsergebnisse

7.1 Membranwerkstoffe

Die Versuchsergebnisse ermitteln eine Membran der Firma Gore (Goretex, Porengröße 0,2 µm) als am besten für den Einsatzzweck geeignet. Bestimmte Membranen (Keramik) zeigen das typische Verhalten des Aufbaus von Sekundärfilterschichten: Während zu Beginn der Filtration ein hoher Permeatfluß als Trüblauf resultiert, wird mit sinkender Leistung die Qualität des Permeates besser. Andere Membrantypen sind entweder den chemischen und mechanischen Anforderungen der Tubularrotorfiltration nicht gewachsen (Polyamid) und/oder weisen zu geringe Permeatleistungen auf (Polyamid, Polyester). Des weiteren traten Verblockungen von Membranen auf (PVDF), die nur teilweise durch Spülungen mit 10%iger Salpetersäure wieder entfernt werden konnten.

7.2 Wartungsarbeiten

Der mechanische Aufbau eines Membranrohres ist verblüffend einfach: Die Membran wird um die Längsachse des Stütz-Metallrohres gewickelt und mit einem Dichtungsprofil mechanisch in die Vertiefungsrille des Rohres getrieben und dadurch gespannt. Eine einfache Vorrichtung (Abb. 7) genügt, um einen raschen Membranwechsel zu ermöglichen oder eine mechanische Reinigung von Modul und Membran vorzunehmen. Voraussetzung für diese einfache Handhabung ist allerdings eine ausreichende Robustheit des Membrangewebes.

Nach heutigem Erkenntnisstand ist ein vierteljährlicher Membranwechsel erforderlich, da in diesem Zeitraum die Membran durch den herrschenden Inndruck mechanische Defekte erleidet. Sind keine mit Membranen bespannte Ersatzmodule verfügbar (Abb. 8), muß für den Wechsel eine Arbeitszeit von 2,5 Manntagen angesetzt werden; bei vorhandenen Ersatzmodulen (Kosten DM 150,-- pro Modul oder DM 12.450,-- für eine TRF-Großanlage) muß ein Wartungsaufwand von einem Manntag pro Wechsel angesetzt werden. Abb. 9 zeigt eine geöffnete, mit neuen Membranen versehene TRF-Großanlage.

Des weiteren hat sich gezeigt, daß pro Arbeitswoche ein zweimaliges Membransäuern erforderlich ist, um die Filtratleistung konstant zu erhalten. Durch den Säuerungsvorgang werden Schlammbeläge von der Membranoberfläche abgelöst, die sonst zu einer deutlichen Leistungsverringerung führen.

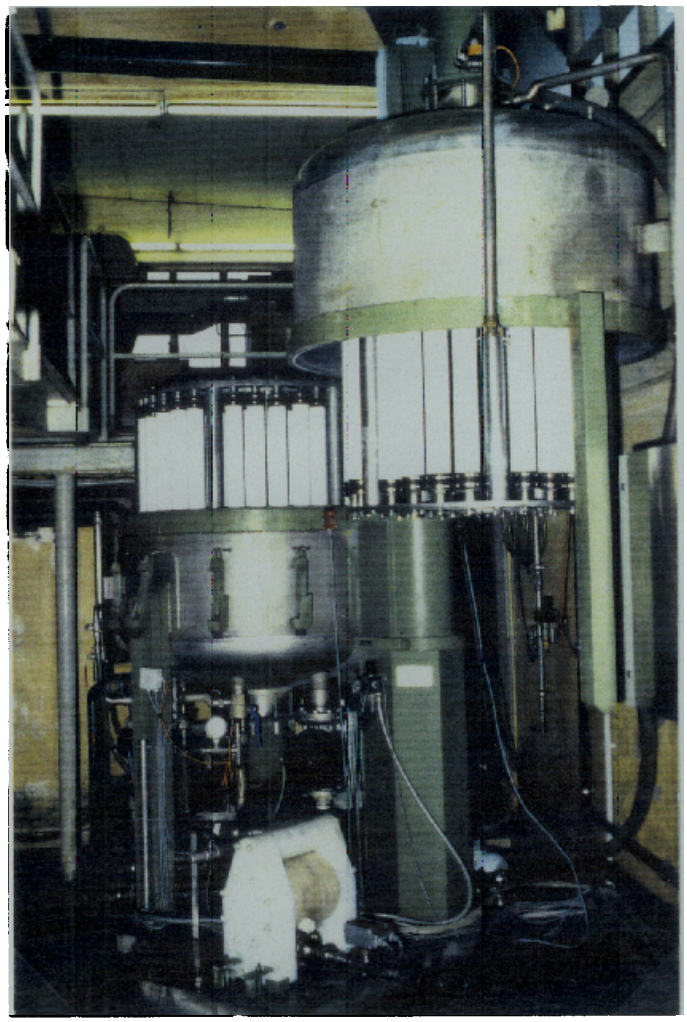


Abb. 9: Geöffnete, mit neuen Membranen bezogene TRF-Großanlage

7.4 Filtrationsergebnisse der TRF-Großanlagen

Die durchschnittlich erzielten Leistungen und die Betriebsdaten der beiden TRF-Großanlagen weisen folgende Werte auf:

- Druckbereich des Anlagenbetriebs: 2,8 - 4,0 bar
  (Konstanthaltung über Druckluft-Membranpumpe)
- Permeatleistung bei 2 x 20 m^2 Filterfläche: 5 m^3/h
  entsprechend einer spezifischen Membranleistung von 125 $l/h \cdot m^2$
- Filtrierte Abwassermenge: 745 m^3/w
  entsprechend einer Jahresleistung (48 w/a) von 35.760 m^3 (Anfallmenge 1995: 30.670 m^3, s.Kap.4.1).

Die Analysenergebnisse der Wasserinhaltsstoffe des TRF-Filtrates sind in den Anhängen I (pH-Wert und Schwermetalle) und II (Leitfähigkeit, CSB, TOC) dargestellt. Es ist anhand der Ergebnisse festzustellen, daß eine gewisse Abreinigung des organischen Gehaltes der Wasserphase durch die Filtration erfolgt, was mit der Anreicherung des TOC-Gehaltes im Schlamm korreliert (s.Kap.7.5.2 und Anhang II).

Des weiteren bleibt festzuhalten, daß durch die vollständige Führung des TRF-Filtrates auf die Schlußreinigung kein vermehrtes Rückspülen des Kiesfilters, jedoch eine häufigere Regeneration der Selektivaustauscher erfolgen muß. Die ermittelten monatlichen Verbrauchsdaten nach Einführung einer TRF-Anlage sind

- Kiesfilter (Säurespülung und Rückspülen):	600 l HCl (33%)
	80 m^3 Rückspülwasser
- Kationenaustauscher:	600 l HCl (33%)
	200 l NaOH (50%)
	60 m^3 Abwasser
- Anionenaustauscher	100 l HCl (33%)
	200 l NaOH (50%)
	20 m^3 Abwasser

Die Interpretation der vorliegenden Ergebnisse führt zu folgenden Aussagen:

- Das Ergebnis der Abwasserbehandlung (d.h. Unterschreiten der Überwachungswerte) ist von der Art des behandelten Abwassers unabhängig; zwischen alkalischen Konzentraten, sauren Konzentraten und Abwassermischungen ist kein signifikanter Unterschied feststellbar.

- Die Tubular-Rotorfiltration verläuft bei allen Abwasserarten unproblematisch. Aufgetretene Störungen sind auf mechanische Anlagendefekte (Abdichtungen, Membranablösung vom Stützgewebe) zurückzuführen, die keinen Bezug zur Abwasserzusammensetzung oder zur Schlammfiltration selbst haben.

- Die Leistung der beiden TRF-Anlagen (5 m^3/h) ergibt eine notwendige jährliche Betriebszeit von 6.134 h/a, um den gesamten Abwasseranfall von 1995 (30.670 m^3) filtrieren zu können. Bei 48 Wochen Betriebsdauer jährlich mit einer wöchentlichen Laufzeit von 149 Stunden (Betriebspause durch Entleerung der Anlage und Säuern der Membranen bereits berücksichtigt) ergibt sich eine mögliche Laufzeit von 7.152

Stunden, von der die Stillstandszeiten der Anlagen aufgrund notwendiger Membranwechsel (64 h/a) noch abzuziehen sind. Es ergibt sich folglich eine mögliche Netto-Betriebszeit von 7.088 Stunden, so daß die Kapazität beider Anlagen auch bei Berücksichtigung zusätzlicher Wartungs- und Reparaturarbeiten ausreichend bemessen ist.

- Das Behandlungsergebnis der Neutralisation/Schwermetallfällung mit Natronlauge allein genügt in der Regel nicht, um für alle Parameter die Anforderungen des Anhangs 40 der Abwasser-Verordnung einzuhalten, da meist für einige Parameter die Überwachungswerte überschritten sind.

- In Kombination mit der Schlußreinigung über Kiesfilter und Selektiv-Ionenaustauscher werden die Überwachungswerte allerdings sicher eingehalten. Die wenigen Ausnahmen, die die Wertereihe im Oktober 1995 aufweist (Anhang I), sind mittlerweile nicht mehr aufgetreten. Die Führung des gesamten Abwassers auf die Schlußreinigung führt allerdings zu einem erhöhten Regenerieraufwand der Selektivaustauscher.

7.5 Schlammanfallmenge und -zusammensetzung

7.5.1 Anfallmenge

Die TRF-Anlage wird in einem halbwöchentlichen Arbeitszyklus betrieben; die Entleerung der Anlage (Volumen 2 m^3) erfolgt zum Zeitpunkt des Säuerns der Membranen (montags und donnerstags). Tabelle 4 zeigt den typischen Verlauf des Schlammgehaltes der TRF-Anlage im Verlauf einer Behandlungswoche.

Der durch die TRF abgetrennte Schlamm wird mit derzeit durchschnittlich 8 % TS angenommen (der reale Wert liegt etwas höher) und für die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit mit diesem Wert angesetzt.

Die Abfallmenge für die TRF-Behandlung des gesamten Abwassers ergibt (Betrieb beider TRF-Anlagen) folgendes Bild:

$$2 \times 4\ m^3/w \times 48\ w/a = 384\ m^3/a.$$

Da die Dichte des Dünnschlammes knapp über 1 g/cm^3 liegen dürfte, wird von einer jährlichen Dünnschlamm-Masse von ca. 400 t ausgegangen. Bei durchschnittlich 8 % TS-Gehalt des Dünnschlamms ergibt sich so eine jährlich anfallende Schlammenge von 32 t (100% TS) bzw. von 42,7 t mit 75% TS, die anstelle der 1995 angefallenen Menge von 501,8 t erzeugt werden. Dies entspricht einer Abfallverringerung um 91%.

Tab. 4: Typischer Filtrationsverlauf der TRF-Anlage

Datum/Uhrzeit	Laufzeit [h]	Durchsatz [m^3]	TS-Gehalt [%]
23.4.96/15:30	0	0	---
24.4.96/09:30	18	32	2,30
24.4.96/14:30	23	40	4,25
25.4.96/08:30	41	72	5,17
25.4.96/13:30	46	81	5,41
26.4.96/07:30	64	111	7,68
26.4.96/12:30	69	121	7,83
29.4.96/09:00	120	210	10,12

Dabei ist es bezüglich der anfallenden Schlammenge unerheblich, ob die relativ verdünnt anfallende TRF-Schlammphase direkt getrocknet wird oder mittels Kammerfilterpresse (vor-)entwässert werden kann. Da der TRF-Schlamm der Fa.WMF deutlich bessere Filtrationseigenschaften aufweist, als der (ohne Flockungsmittel) bei der Neutralisation erzeugte Schlamm, wird er aus Kostengründen zunächst über die Kammerfilterpresse (auf ca. 35% TS) entwässert und anschließend getrocknet. Das bessere Preßverhalten des TRF-Schlammes auf der Kammerfilterpresse dürfte zum einen auf der Abtrennung nicht unerheblicher Mengen an organischen Verbindungen mit dem TRF-Filtrat beruhen, zum anderen auf der besseren Adsorption organischer Verbindungen im vorkonzentrierten Schlamm der TRF-Anlage, was zu einer geringeren Verblockungsneigung der Filtertuch-Poren der Kammerfilterpresse führt.

7.5.2 Schlammzusammensetzung und -entsorgung

Der Schwermetallgehalt des Schlammes entscheidet über seine mögliche Verwertung. Die organischen Gehalte des TRF-Schlamms im Verlauf einer Woche sind am Beispiel von fünf zeitlich aufeinanderfolgenden Proben im Anhang II dargestellt.

Durch den Entfall von Eisenchlorid und Kalkmilch als Flockungsmittel weist der TRF-Schlamm über 5% Nickelgehalt auf. Aufgrund dieses Nickelgehaltes ist seine Verwertung durch die Fa. Nickelhütte Aue möglich; der Verwertungspreis beträgt einschließlich Transport DM 470,--/t.

7.6 Nutzungsmöglichkeit des TRF-Filtrates

Die in Anhang II für das TRF-Filtrat aufgeführten Inhaltsstoffe belegen, daß trotz des Verzichts auf Flockungsmittel durch die Neutralisation eine starke Aufsalzung erfolgt (Leitfähigkeiten zwischen 5.000 und 10.000 µS/cm), weshalb keine betriebsinterne Verwendungsmöglichkeit des Filtrates gesehen wird.

8 Beurteilung des technischen Verfahrens

Die vorliegenden Ergebnisse erfüllen vollständig die in das Verfahren gesetzten Erwartungen. Die erzielten Filtratleistungen sind ausreichend, um das bei Fa.WMF anfallende Abwasser vollständig zu filtrieren.

Als bestätigt kann die unproblematische Filtrierbarkeit der alkalischen Konzentrate und des Mischabwassers gelten. Von der Vorabscheidung organischer Stoffe im Abwasser der Naßentstaubung und der Waschprozesse kann abgesehen werden, da keine Reduktion der entstehenden Abfälle durch diese Vorbehandlung zu erwarten ist. Es entstünden im Gegenteil zusätzliche, extern zu entsorgende, organisch hochbelastete Fraktionen, die allerdings den Austrag organischer Stoffe mit dem abgetrennten Schlamm und dem abgetrennten Abwasser verringern würden.

Der Verzicht auf Flockungsmittel bei der Neutralisation hat keinen signifikanten Einfluß auf die Weiterverwendbarkeit der neutralisierten Klarwasserphase (Filtrat), die wegen ihres hohen Salzgehaltes nicht mehr sinnvoll einsetzbar ist.

9 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

9.1 Betrachtungsgrundlage

Zur Abschätzung der Wirtschaftlichkeit des TRF-Verfahrens wird eine vergleichende Betrachtung mit der konventionellen Abwasseraufbereitung angestellt, in die folgende Faktoren einbezogen werden:

- Investitionsausgaben
- Energiekosten
- Finanzierungskosten (Kapitaldienst)
- Personalaufwand für Wartungsarbeiten
- Kostenaufwendungen für Chemikalien- und Wassermehrverbrauch durch den Betrieb der Schlußaustauscher
- Einsparung von Chemikalien, die als Flockungsmittel zur (Neutralisations-) Fällung benötigt werden
- Einsparung durch verminderten Schlammanfall (verminderte Entsorgungs-/ Verwertungskosten).

Die Finanzierungskosten FK der Investition (Kapitaldienst) berechnen sich aus der Formel

$$FK = \frac{1}{2} \cdot I \cdot \frac{p}{100}$$

wobei I die Investitionsausgaben und p den Zinssatz darstellen (angesetzt mit 8%).

Der Zeitraum, in dem sich die betrachtete Investition amortisiert, wird mit Hilfe folgender Formel berechnet:

$$A = \frac{I}{E-K}$$

wobei die Faktoren wie folgt zugeordnet sind:

A - Amortisationsdauer	I - Investitionsausgaben
E - Summe jährl. Einsparungen	K - Summe jährl. Kosten

9.2 Zugrundegelegte Daten

Die der wirtschaftlichen Betrachtung zugrundegelegten Daten sind in der folgenden Tabelle (Tab.5) gegenübergestellt.

Tab. 5: Gegenüberstellung der zu vergleichenden Daten ohne und mit TRF-Betrieb.

	Betrieb ohne TRF-Anlage (Jahresangaben, Bezug 1995)	**Betrieb mit TRF-Anlage (Jahresangaben; Bezug 1997)**
Abwassermenge	30.670 m^3	26.650 m^3
Flockungsmittel		
Eisen(II)sulfat Kalk	115t 139 t	0 0
Schlammanfallmenge (75 % TS)	501,8 t	42,7 t
Schlammentsorgung	DM 896,--/t bzw. 696,--/t* (Beseitigung)	DM 470,--/t (Verwertung)
Kammerfilterpressenbetrieb	identisch angenommen, trotz geringerer Schlammenge des TRF-Betriebs	
bei der Schlammtrocknung zu entfernende Wassermenge	573,2 m^3	48,8 m^3
Schlußaustauscher		
Kiesfilter-Betrieb	keine Änderung	
Selektiv-Kationaustauscher	3,6 m^3 HCl (33%), 1,2 m^3 NaOH (50%), 360 m^3/m Abwasser	7,2 m^3 HCl (33%), 2,4 m^3 NaOH (50%), 720 m^3/m Abwasser
Selektiv-Anionenaustauscher	0,8 m^3 HCl (33%), 1,6 m^3 NaOH (50%), 168 m^3/m Abwasser	1,2 m^3 HCl (33%), 2,4 m^3 NaOH (50%), 240 m^3/m Abwasser

* Preis mit (DM 896,--/t) und ohne Sonderabfallabgabe (DM 696,--/t), da die Sonderabfallabgabe 1997 in Baden-Württemberg entfiel.

9.3 Abschätzung der Wirtschaftlichkeit

9.3.1 Investitionsausgaben

Die Investiton für die automatisiert arbeitende TRF-Großanlage, die etwa die Hälfte des bei Fa.WMF behandelten Abwassers filtrieren kann, belaufen sich auf DM 350.000,--, wobei für die Installation der Anlage sowie für Nebeneinrichtungen (wie die Modulbespannungseinrichtung) DM 50.000,-- veranschlagt werden, so daß von einer Gesamtinvestition in Höhe von I = 400.000 DM pro Anlage bei der Betrachtung ausgegangen wird. Die Kosten für Wechselmodule (für die anlagenexterne Reinigung belegter Module eingesetzt) sind mit jeweils DM 12.450,-- anzusetzen, so daß die Gesamtinvestition beider Anlagen (zur Filtration des gesamten Abwassers) mit DM 824.900,-- bewertet wird.

9.3.2 Jährliche Betriebskosten

Die Parameter für die jährlichen Betriebskosten sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt (Tab.6). Es wird dabei von einem Energiebedarf des Trockners ausgegangen, der dem Eineinhalbfachen der Wasserverdampfungsenthalpie (0,627 kWh/l) entspricht. Bei der Energiekosten-Berechnung wurde jeweils angesetzt, daß der TRF-Schlamm zunächst mittels der vorhandenen Kammerfilterpresse entwässert und anschließend getrocknet wird.

Tab. 6: Zusammenstellung der betriebskostenrelevanten Parameter

Energiedaten TRF- Anlage	
Arbeitszeit beider TRF-Anlagen	6.134 h/a
Leistungs- Anschlußwert	2 x 36 kW
Reale Leistungsaufnahme	2 x 16 kW
Energieaufwand	196.288 kWh/a
Energiedaten Trockner	
Leistungs-Anschlußwert	2 x 20 kW
Reale Leistungsaufnahme	2 x 16 kW
Zu verdampfende Wassermenge	48,8 m^3/a
Energiemenge (0,9405 kWh/l Wasser)	45.896 kWh/a
Austausch der Membranen	
Arbeitskosten pro Membranaustausch	DM 500,--

Mit den aufgeführten Daten ergibt sich die in Tabelle 7 aufgeführte Kostenstruktur.

Tab. 7: Jährliche Kosten des TRF-Betriebs

Kostenart	Menge*Einheit/a*	Kosten/Einheit	Kosten/a
Finanzierungskosten (FK)	1	32.960,--	DM 32.960,--
Energieaufwand TRF	196.288 kWh	DM 0,16/kWh	DM 31.406,--
Energieaufwand Trocknung	45.896 kWh	DM 0,16/kWh	DM 7.343,--
Austausch Membranen	8	DM 500,--	DM 2.000,--
Verwertung Restschlamm	42,7 t	DM 470,--/t	DM 20.069,--
Flockungshilfsmittel	720 kg	DM 1,20/kg	DM 864,--
Säure-Mehrverbrauch Selektivaustauscher	4.000 l	DM 0,40/l	DM 1.600,--
Lauge-Mehrverbrauch Selektivaustauscher	2.000 l	DM 0,45/l	DM 900,--
Wassermehrverbrauch Selektivaustauscher	432 m^3	DM 8,--/m^3	DM 3.456,--
Gesamtkosten (K)			**DM 100.598,--**

9.3.3 Jährliche Einsparungen und Amortisationszeit

Die jährlichen Einsparungen setzen sich zusammen aus den eingesparten Flockungsmitteln (Eisensulfat und Kalkmilch), der eingesparten Schlammenge von 501,8 t jährlich (1995), sowie dem Energieanteil, der für die Trocknung des nicht über die TRF abgetrennten Schlammes aufgewendet werden muß. Tabelle 8 zeigt die jährlichen Einsparpotentiale.

Tab. 8: Jährliche Einsparungen durch den TRF-Betrieb

Einsparungsart	Menge*Einheit/a*	Kosten/Einheit	Einsparung/a
Eisen(II)sulfat	115 t	DM 330,--/t	DM 37.950,--
Kalk	139 t	DM 155,--/t	DM 21.545,--
Schlammentsorgung*	501,8 t	DM 896,--/t DM 696,--/t	DM 449.613,-- DM 349.253,--
Trocknung KFP-Schlamm	539.095 kWh	DM 0,16/kWh	DM 86.255,--
Gesamte Einsparung (E)*			**DM 595.363,--** **DM 495.003,--**

* Preis mit (DM 896,--/t) und ohne Sonderabfallabgabe (DM 696,--/t), da die Sonderabfallabgabe 1997 in Baden-Württemberg entfiel.

Aus den gegebenen und hochgerechneten Daten ergibt sich eine jährliche Nettoeinsparung (Einsparung minus Kosten) von DM 494.765,-- bzw. DM 394.405,-- bei Entfall der Sonderabgabe, wodurch sich die Investition (von DM 824.000,--) in knapp 1,7 Jahren bzw. 2,1 Jahren amortisiert hat.

9.4 Allgemeine Angaben zur Wirtschaftlichkeit

Der wirtschaftliche Einsatz einer TRF-Anlage als Vorstufe oder anstelle der Kammerfilterpresse wird von der eingesparten Schlammenge getragen, die aufgrund nicht mehr benötigter Flockungsmittel resultiert. Die eingesparten Einsatzkosten der Flockungsmittel wirken sich demgegenüber eher bescheiden aus.

Als weiteres ausschlaggebendes Kriterium der Wirtschaftlichkeit ist die anfallende Abwassermenge zu nennen, die auf die Anlagengröße der Tubular-Rotorfiltration direkt einwirkt, da die Anlagengröße - und damit die benötigten Investitionsmittel - sich nach der benötigten Membranfläche richtet, die die Permeatleistung bestimmt. Deshalb werden die Investitionskosten unterschiedlicher TRF-Anlagengrößen im folgenden angegeben.

Tab. 9: Anlagengröße und Investitionskosten von TRF-Systemen

Leistung [m^2 Membranfläche]	Investitionen [TDM]
20	350
8	240
3,5	135
2	90
1	35
0,5	25

So würde eine Reduktion der Abwassermenge von 26.650 m^3 auf 12.000 m^3 jährlich im betrachteten Projekt, d.h. bei Installation von zwei TRF-Anlagen, eine Investitionsentlastung von 220 TDM (2x350 TDM - 2x240 TDM) erbringen, ohne daß der TRF-Betrieb selbst - z.B. durch zu hohe Schlammgehalte - merklich erschwert würde.

10 Beurteilung der Übertragbarkeit

Das TRF-Verfahren kann als geeignet zur Abtrennung eines nicht durch Flockungsmittel konditionierten Schlammes aus einem organisch stark belasteten Abwasser gelten, wobei folgende Einschränkungen für bestimmte Abwasserarten getroffen werden müssen: Aufgrund mangelnder Werkstoff-Beständigkeiten können höhere Konzentrationen an Fluoriden oder oxidierender Säuren (wie Chromsäure) zu einem Ausfall der Anlage führen. Ansonsten sind keine Begrenzungen der Einsetzbarkeit bekannt.

Bei vorhandener Wirtschaftlichkeit des Verfahrens (s.Kap.9) ist davon auszugehen, daß es für Betriebe, die dem zu behandelnden Abwasser eine hohe Menge an Flockungsmitteln zusetzen (müssen), eine breite Anwendung bei der Abwasserfiltration finden wird.

Erste Untersuchungen zur Prozeßbadpflege an einer Eisenphosphatierung sind erfolgreich verlaufen und eröffnen das Anwendungsfeld für Feststoffabtrennungen aus Prozeßbädern. Weitere Einsatzfelder sind in der Nahrungsmittelindustrie zu sehen und grundsätzlich in allen technischen Bereichen, in denen Feststoffe aufkonzentriert oder abgereinigt werden müssen.

11 Literaturverzeichnis

[1] Abwassertechnische Vereinigung (ATV): Hinweis für Abwasser, das in der metallverarbeitenden Industrie anfällt, H765, Blatt 5, St.Augustin, 1991.

[2] ABAG: Vermeiden von Abfällen durch abfallarme Produktionsverfahren, Galvanotechnik, Fellbach, S.56, 1995.

[3] Anhang 40 der Verordnung über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasser V) BGBl.I, 1586 (1997).

[4] Brdicka: Grundlagen der physikalischen Chemie, VEB, Berlin 1969.

[5] Diplomarbeit D.Stork: Reduzierung des Metallhydroxidschlammaufkommens durch ein neues Membranfilterverfahren, Hochschule Aalen (FH Aalen), 1993/94.

[6] Diplomarbeit T. Klemm: Standzeitverlängerung von Reinigungslösungen zur Behandlung metallischer Werkstoffe, Hochschule Furtwangen (FH), 1993.

[7] Hartinger: Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik, Hanser Verlag, München, 1991.

[8] U.Möller: Zur Frage der Entwässerung gewerblicher und industrieller Schlämme, Industrieabwässer 1963, S.14.

[9] TRF Filtertechnik GmbH: Prospekt über die Tubular-Rotorfiltration, 1994.

[10] Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz - WHG) BGBl. I, 1696 (1996).

[11] E.Zimmer: Zur Theorie und Praxis der Schlammentwässerung, Chemiker-Zeitung 95 (1971), S.224.

[12] Zweite allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall) vom 12.3.1991.

Anhang I: Analysenergebnisse der Wasserinhaltsstoffe
(pH-Wert und Schwermetalle)

Anhang I/Tabelle 1

Datum	Probenahmeort	Abwasser	Inhaltstoffe [mg/l]					
		-art	pH	Cu	Ni	Fe	Zn	Cr
29.09.	Sammelpuffer III	s/a	---	4,8	4,0	6,2	0,4	0
06.10.	Reaktor II	s/a	10,3	1,0	1,3	6,5	0,5	0,8
06.10.	TRF-Filtrat, abger.	s/a	10,3	1,4	0,5	2,3	0,3	0,4
06.10.	Selektiv-AT, abger.	s/a	7,4	0,3	0,1	0,2	0	0,1
10.10.	TRF-Filtrat, filtr.	s/GS	10,5	1,1	0,9	1,4	0,1	0,1
10.10.	TRF-Filtrat, abger.	s/GS	---	1,4	0,9	1,6	0,1	0,1
10.10.	Selektiv-AT, filtr.	s/GS	7,8	0,7	0	0,1	0	0,1
10.10.	Selektiv-AT, abger.	s/GS	---	0,8	0	0,3	0,1	0,1
11.10.	Reaktor II, filtr.	a	10,6	0,3	0,1	1,9	0,3	0,1
12.10.	Reaktor II, filtr.	a	10,3	0,4	0,2	3,4	0,3	0,4
13.10.	TRF-Filtrat, filtr.	s/GS	10,7	0,5	0,3	2,2	0,1	0,6
13.10.	TRF-Filtrat, abger.	s/GS	---	0,6	0,5	2,8	0,2	0,8
13.10.	Selektiv-AT, filtr.	s/GS	7,8	0,3	0,3	0,4	0	0,2
13.10.	Selektiv-AT, abger.	s/GS	---	0,5	0,3	0,8	0,1	0,4
17.10.	Reaktor II, filtr.	n.a.	10,3	0,3	0,6	1,7	0	0,3
18.10.	Reaktor II, filtr.	n.a.	10,4	0,9	1,9	6,8	0,2	0,3
18.10.	Reaktor II, filtr.	a	10,2	0,2	0,5	9,8	0,2	0,9
19.10.	Reaktor II, filtr.	a	10,5	0,1	0,7	2,7	0,1	0,6
20.10.	Reaktor II, filtr.	s/a	10,4	3,4	1,9	12,5	0,9	0,9
20.10.	Reaktor II, abger.	s/a	---	5,1	2,8	31,0	2,7	2,2
23.10	Reaktor II, filtr.	n.a.	10,3	1,3	1,4	13,0	0,5	0,7
23.10.	Reaktor II, filtr.	n.a.	10,9	1,1	1,0	7,1	1,7	0,9
24.10.	Reaktor II, filtr.	n.a.	10,6	1,0	2,8	9,2	0,5	0,3
25.10.	Reaktor II, filtr.	n.a.	10,8	0,9	3,8	8,4	0,7	1,0

Anhang I/Tabelle 2

Datum	Probenahmeort	Abwasser -art	Inhaltstoffe [mg/l]					
			pH	Cu	Ni	Fe	Zn	Cr
24.10.	TRF-Filtrat, filtr.	n.a.	10,9	1,3	0,9	6,4	0,3	0,6
24.10.	TRF-Filtrat, abger.	n.a.	---	1,6	1,0	7,1	0,4	0,6
24.10.	Selektiv-AT, filtr.	n.a	7,9	0,4	0,4	0,4	0	0,2
24.10.	Selektiv-AT, abger.	n.a	---	0,6	0,5	0,7	0,1	0,2
26.10.	Reaktor II, filtr.	n.a.	10,7	0,2	0,8	3,7	0,2	0,5
30.10.	Reaktor II, filtr.	n.a.	10,6	1,2	0,9	3,7	0,1	0,4
10.11.	Reaktor II, filtr.	n.a.	n.a.	1,3	0,7	6,3	0,2	0,5
13.11.	TRF-Filtrat, filtr.	n.a.	n.a.	0,1	0,3	0,4	0	0,1
13.11.	TRF-Filtrat, abger.	n.a.	---	0,2	0,3	1,1	0,1	0,2

Legende:

- ***Probenahmeort:***

  Sammelpuffer = Behälter, aus dem zur Abwasserbehandlung gefördert wird

  Reaktor II = Behandlungsbehälter; Werte beziehen sich auf behandeltes Abwasser

  TRF-Filtrat = Permeat des Tubular-Rotorfilters

  Selektiv-AT = Ablauf aus der Schlußreinigung (Kiesfilter und Selektiv-Ionenaustauscher)

  filtr. = vor Analyse über Blaubandfilter filtriert

  abger. = Analyse der mit HCl/HNO_3 abgerauchten Wasserprobe

- ***Abwasserart***

  s = saures Konzentrat

  a = alkalisches Konzentrat

  s/a = sauer/alkalisches Konzentratgemisch

  GS = Abwasser aus Gleitschleifprozessen

  n.a. = Abwasserzusammensetzung nicht angegeben

Anhang II: Analysenergebnisse der Wasserinhaltsstoffe
(Leitfähigkeit, CSB- und TOC-Werte)

Probe 1	Parameter			
	TOC	CSB	Leitfähigkeit	TS-Gehalt
Unbehandeltes Abwasser	524 mg/l	1483 mg/l	1871 µS/cm	---
TRF-Filtrat	206 mg/l	503 mg/l	7740 µS/cm	---
TRF-Filtrat nach Selektiv-AT	94 mg/l	241 mg/l	11070 µS/cm	---
Schlamm aus TRF-Anlage	1,9 g/kg	---	---	2,05 %
Probe 2				
Unbehandeltes Abwasser	989 mg/l	3.169 mg/l	2.510 µS/cm	---
Behandeltes TRF-Filtrat	195 mg/l	503 mg/l	5.450 µS/cm	---
TRF-Filtrat nach Selektiv-AT	n.a.	n.a	n.a.	---
Schlamm aus TRF-Anlage	6,5 g/kg	---	---	4,62 %
Probe 3				
Unbehandeltes Abwasser	711 mg/l	2.357 mg/l	6.150 µS/cm	---
Behandeltes TRF-Filtrat	309 mg/l	968 mg/l	10.540 µS/cm	---
TRF-Filtrat nach Selektiv-AT	95 mg/l	194 mg/l	5.370 µS/cm	---
Schlamm aus TRF-Anlage	9,8 g/kg	---	---	7,22 %
Probe 4				
Unbehandeltes Abwasser	105 mg/l	537 mg/l	6.250 µS/cm	---
Behandeltes TRF-Filtrat	195 mg/l	652 mg/l	7.480 µS/cm	---
TRF-Filtrat nach Selektiv-AT	n.a.	n.a.	n.a.	---
Schlamm aus TRF-Anlage	10,6 g/kg	---	---	10,04 %
Probe 5				
Unbehandeltes Abwasser	1.316 mg/l	3.942 mg/l	3.750 µS/cm	---
Behandeltes TRF-Filtrat	n.a.	n.a.	n.a.	---
TRF-Filtrat nach Selektiv-AT	n.a.	n.a.	n.a.	---
Schlamm aus TRF-Anlage	21,5 g/kg	---	---	12,38 %