

**Verminderung von Reststoffen aus der
kombinierten Entfettung/Phosphatierung
durch Mikro-/Ultrafiltration**

im Auftrag der

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

Projektträger

Alfred Kärcher GmbH & Co.
Werk Obersontheim
Brenzstr. 16
D-74423 Obersontheim

Projektbegleiter

Dipl.-Geol. M. Dahm
Dipl.-Ing. (FH) M. Müller
Dr. rer.nat. M. Rupp
TÜV Energie und Umwelt GmbH
Raiffeisenstr. 30
D-70794 Filderstadt

Juni 1995

Projektbericht

Erarbeitung:

Dr. M. Rupp, M. Dahm, M. Müller; TÜV Energie und Umwelt GmbH, Filderstadt

Die ABAG bedankt sich herzlich für die Unterstützung des Vorhabens bei der Firma Alfred Kärcher GmbH - Werk Obersontheim, insbesondere für das tatkräftige Engagement von:

Herrn Feyl

Herrn Frey

Die Durchführung dieser Studie wurde mit Mitteln der Sonderabfallabgabe des Landes Baden-Württemberg finanziert.

Herausgeber:

ABAG-itm GmbH

vormals ABAG-Abfallberatungsagentur

Staufenerstr. 15

70736 Fellbach

Tel.: 0711 / 95 19 11 - 0

Fax: 0711 / 95 19 11 - 20

E-Mail: info@abag-itm

Projektleitung:

Dipl.-Ing. Bernhard Göpfert

1. Auflage Juni 1995

2. Auflage Mai 1999

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

	Kurzfassung	2
1	Stand der Technik	5
1.1	Grundlagen der Entfettung und Phosphatierung	5
1.2	Folgen der Verunreinigung der Behandlungsbäder	6
1.3	Entstehung und Aufkommen von Sonderabfällen	7
	1.3.1 Reststoffe	7
	1.3.2 Abwasser	7
1.4	Bisheriger Stand der Entsorgung	8
2	Entwicklung durch das Projekt	9
3	Kurzbeschreibung des Betriebes	10
4	Kurzbeschreibung der bestehenden Anlage	12
4.1	Anlagen- und Verfahrenstechnik	12
4.2	Stoffbilanzen	13
4.3	Abfallentsorgung	16
4.4	Personalaufwand	16
5	Beschreibung des Projektes	17
5.1	Anlagen- und Verfahrenstechnik	17
5.2	Stoffbilanzen	20
5.3	Abfallentsorgung	22
5.4	Personalaufwand	22
6	Untersuchungen	23
7	Untersuchungsergebnisse	26
8	Beurteilung des technischen Verfahrens bzw. der sonstigen Maßnahmen (Vergleich: Vorher - Nachher)	30
8.1	Abfallvermeidungspotential	30
8.2	Auswirkung auf die Produktionslinie	30
9	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	31
10	Beurteilung der Übertragbarkeit	33

Kurzfassung

In Baden Württemberg fielen nach Angaben des Statistischen Landesamtes im Jahre 1993 ca. 700 t Phosphatierschlamm (ASN 316 37) an und wurden als Sonderabfall beseitigt. Große Mengen an Rückständen aus Entfettungs- und Phosphatieranlagen gelangen jedoch in nachgeschaltete Abwasserbehandlungsanlagen. Der Mischschlamm aus der Abwasserbehandlung weist daher oftmals einen hohen organischen Anteil auf, wodurch die Ablagerung auf Sonderabfalldeponien erschwert wird. Zur Vermeidung, Verminderung und Verwertung von Reststoffen aus Vorbehandlungs- und Abwasserbehandlungsanlagen der metallbe- und -verarbeitenden Industrie haben sich in den letzten Jahren einige Verfahren etabliert. Eines der eingeführten Verfahren zur Standzeitverlängerung von Entfettungsbädern von Vorbehandlungsanlagen sowie zur Behandlung kohlenwasserstoffhaltiger Abwässer ist die Mikro-/Ultrafiltration. Die Standzeitverlängerung von kombinierten Entfettungs- und Phosphatierbädern mittels Mikro-/Ultrafiltration galt bislang jedoch als nicht praktikabel. Da die kombinierte Entfettung/Phosphatierung gerade in Klein- und Mittelbetrieben eine kostengünstige Vorbehandlungsmethode darstellt, sind die aus der vorliegenden Untersuchung gewonnenen Ergebnisse für diese Firmen interessant und unter Berücksichtigung einiger Grundvoraussetzungen übertragbar.

Die Firma Kärcher ist ein Hersteller von Reinigungssystemen. Im Werk Obersontheim werden Bauteile, die zur Pulverlackierung vorgesehen sind, in einer kombinierten Entfettungs- und Phosphatierungsanlage (Tunnelspritzverfahren) vorbehandelt. Die Entfettungs-/Phosphatierlösung wurde ursprünglich nicht aufbereitet, sondern im wöchentlichen Turnus regelmäßig ausgetauscht. Die Firma Kärcher wollte die bestehende Vorbehandlungsanlage weitgehend und die nachfolgende Lackbeschichtung unverändert beibehalten, andererseits aber die organische Belastung wie auch die Menge des anfallenden Hydroxid- und Phosphatschlammes aus der Vorbehandlungs- und der Abwasserbehandlungsanlage vermeiden bzw. verringern. Aufgrund der Ausgangssituation bot sich das für kombinierte Entfettung/Phosphatierungen bislang unübliche Verfahren der Mikro-/Ultrafiltration an.

Vor der Installation der Mikro-/Ultrafiltrationsanlage zur Standzeitverlängerung und Abwasserbehandlung wurden weitere Optimierungsmaßnahmen, wie z.B. die Umstellung aller der Vorbehandlungsanlage vorgeschalteten mechanischen Bearbeitungsschritte auf ein einziges Mineralölprodukt (auch bei den Zulieferfirmen) durchgeführt. Diese Maßnahme war eine Grundvoraussetzung um die Mikro-/Ultrafiltration zu ermöglichen.

Der hohe Ölgehalt des Fällungsschlammes stammt überwiegend aus den im Laufe des Betriebes im Entfettungs-/Phosphatierbad sedimentierten Rückständen. Diese, durch ruhige

Strömungsbedingungen im Behandlungsbecken begünstigte, Sedimentation stellt eine Art Vorreinigung der Behandlungslösung vor dem Mikro-/Ultrafiltrationsschritt dar. Die sedimentierten Rückstände mit dem ebenfalls zu verwerfenden Spülwasser eventuell aufzuschlämmen und ebenfalls über die Mikrofiltrationsanlage zu entölen, mit dem Ziel, die Abfallmenge hierbei nochmals zu reduzieren und qualitativ zu verbessern, führt erfahrungsgemäß sehr schnell zur Verblockung der Membranen und wäre damit unwirtschaftlich.

Das sich während des Betriebes in der Entfettungs- und Phosphatierlösung anreichernde freie und emulgierte Öl sowie sonstige Verunreinigungen werden über einen Keramikmembranfilter chargenweise abgeschieden. Während das ölreiche Konzentrat der Verwertung zugeführt wird, kann die Permeatlösung mit den darin verbliebenen waschaktiven Substanzen wieder im Prozeßbad eingesetzt werden. Der Einsatz der auf das Verfahren abgestimmten Chemikalien, insbesondere des Phosphatiermittels, konnte dadurch erheblich minimiert werden.

Je nach pH-Wert der Behandlungsbäder gehen mehr oder minder größere Konzentrationen an Schwermetallen in Lösung, so daß beim Verwerfen eine Behandlungsstufe zur Fällung der Schwermetalle erforderlich ist. Die Menge des Fällungsschlammes aus der nachgeschalteten Abwasserbehandlungsanlage, über die sowohl das verworfene Entfettungs-/ Phosphatierbad, als auch das verworfene Spülbad geleitet wird, hat sich im vorliegenden Fall von über 5 t/a auf ca. 180 kg/a verringert. Diese Restmenge erfüllt aufgrund des Ölgehaltes die Grenzwerte zur Deponierung nach der TA Abfall nicht, und muß der Verbrennung zugeführt werden (derzeitige Kosten: 1.550 DM/t inkl. Sonderabfallabgabe und Heizwertzuschlag). Die Möglichkeit einer obertägigen Deponierung als Sonderabfall ist im Einzelfall zu prüfen.

Nach Einführung einer Mikrofiltrationsanlage mit Keramikmodulen erhöhte sich die Standzeit des Vorbehandlungsbades gegenüber der ursprünglichen Situation um das ca. 40-fache, ohne negative Folgen auf die nachfolgenden Behandlungsschritte. Die Menge der mit hohen organischen Anteilen behafteten - und daher problematisch zu entsorgenden - Phosphatierschlämme wurde um 96% verringert. Dadurch konnte das Entsorgungsproblem erfolgreich gelöst werden.

Die erzielte Standzeitverlängerung im Verbund mit einer verbesserten Abwasserbehandlung mittels Mikro-/Ultrafiltration ergibt für den Betreiber der Anlage eine jährliche Kostenersparnis von fast 60.000 DM. Durch den stark reduzierten Verbrauch von Einsatzchemikalien gegenüber dem früheren Verfahren ohne Mikrofiltrationsanlage fallen mit ca. 7.300 DM/a nur

noch 15% der Kosten hierfür an. Der Wasserverbrauch wurde um ca. 68 % auf ca. 1.000 m³/a gesenkt. Der Personalaufwand reduzierte sich von ehemals 50 Manntagen (MT)/a (zur wöchentlichen Reinigung des Behandlungsbeckens) auf insgesamt 5 MT/a. Insgesamt ergab sich für die untersuchte Mikrofiltrationsanlage eine Amortisationszeit von weniger als zwei Jahren.

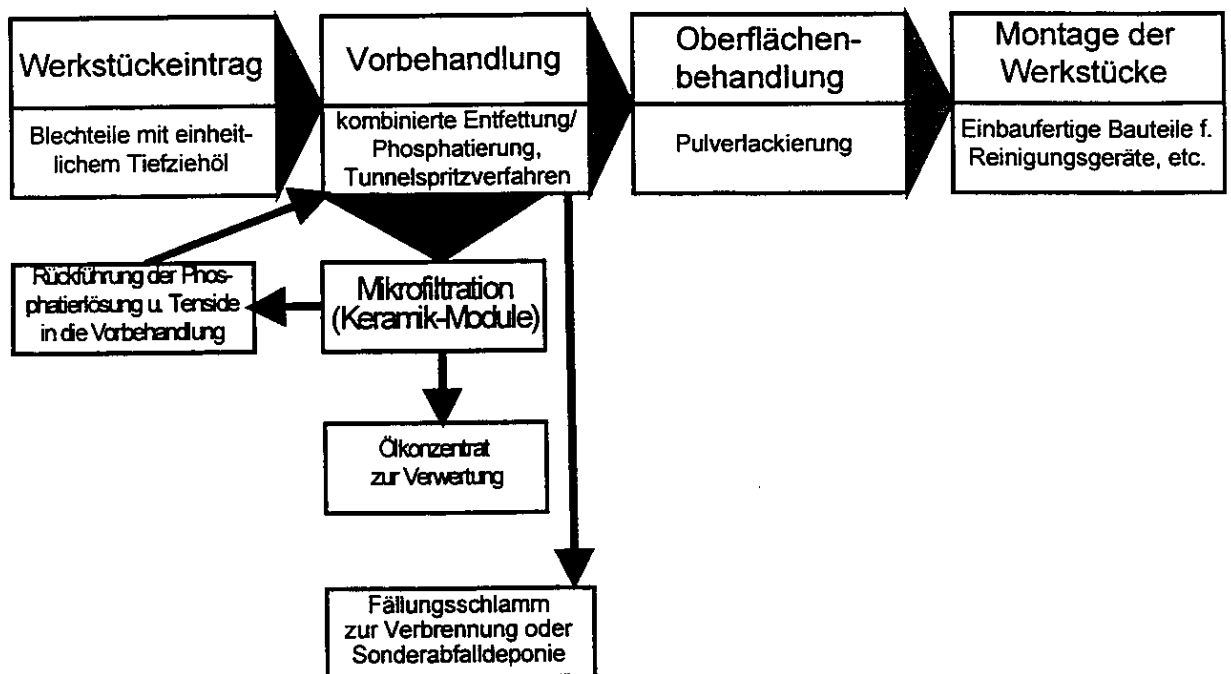


Abbildung 0-1: Schematische Darstellung einer quasikontinuierlichen Aufbereitung von Entfettungs-/Phosphatierlösungen durch Mikro-/Ultrafiltration

1 Stand der Technik

1.1 Grundlagen der Entfettung und Phosphatierung

Metallische Werkstücke werden sehr oft zur Verbesserung des Korrosionsschutzes sowie der optischen Eigenschaften lackiert. Vor der Lackierung erfahren die Werkstücke in der Regel verschiedene Umformprozesse, die sowohl spanend (Bohren, Fräsen, Drehen etc.) als auch spanlos (Ziehen, Walzen etc.) sein können. Bei diesen mechanischen Bearbeitungsprozessen wird die Oberfläche der Werkstücke mit Ölen, Fetten, Emulsionen und Partikeln (Späne, Stäube etc.) behaftet.

Damit eine einwandfreie Lackierung möglich ist, muß die Oberfläche von diesen Verunreinigungen befreit und die Hafteigenschaften als Lackuntergrund verbessert werden. Dies geschieht in einer Vorbehandlungsanlage. Die Vorbehandlung setzt sich zumindest aus folgenden Arbeitsgängen zusammen:

- Entfetten
- Phosphatieren
- Spülen.

Diese Arbeitsgänge können durch Tauchen, Fluten, Spritzen oder deren Kombinationen durchgeführt werden.

Bei der Entfettung werden die Werkstücke von den anhaftenden Verunreinigungen befreit. Zur Entfettung werden heutzutage meistens wäßrig alkalische, aber auch neutrale und saure Reiniger eingesetzt. In besonderen Fällen werden auch organische Reinigungsmittel verwendet.

Die wäßrigen Reinigungsmittel enthalten grenzflächenaktive Substanzen (Tenside), welche die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzen und das Ablösen der Verunreinigungen von den Werkstücken wesentlich verbessern.

Die Phosphatierung erfolgt im sauren Bereich. Unter der Einwirkung von löslichen Alkaliphosphaten und freier Phosphorsäure entstehen bei der Eisen- oder Alkaliphosphatierung schwerlösliche oxidische Eisenphosphatschichten auf der Oberfläche des behandelten Werkstückes. Diese Phosphatschichten dienen dem Korrosionsschutz und bilden einen guten Haftgrund für die spätere Lackierung.

In der Regel wird die Eisenphosphatierung eingesetzt, wenn damit die gestellten Korrosionsschutz- und Haftgrundanforderungen erfüllt werden. Für einen höheren Korrosionsschutzanspruch wird die Zinkphosphatierung durchgeführt, wobei sich eine feinkristalline Deckschicht aus Eisen- und Zinkphosphaten ausbildet.

Das Entfetten und das Phosphatieren kann auch in einem Arbeitsgang durchgeführt werden. Man bezeichnet diesen dann als kombinierte Entfettung und Phosphatierung.

Die Vorteile der kombinierten Entfettung und Phosphatierung sind im wesentlichen:

- * Entfettung und Phosphatierung in einem Arbeitsgang, daraus resultieren:
 - geringerer verfahrenstechnischer Aufwand
 - kompakte Anlage und damit weniger Platzbedarf
- * Wegfall der Spülung zwischen dem Entfetten und dem Phosphatieren, was einen geringeren Abwasseranfall bewirken kann.

Es ergeben sich aber auch Nachteile durch die Überlagerung der beiden Arbeitsgänge:

- * In der Regel Anfall eines organisch (Öle, Fette, Tenside etc.) belasteten Eisenphosphatschlammes
- * Werkstücke erfüllen nur geringere Korrosionsschutzansprüche
- * Erhöhte Gefahr der Membranverblockung von Mikro-/Ultrafiltrationsanlagen zur Standzeitverlängerung durch den Phosphatschlamm.

1.2 Folgen der Verunreinigung der Behandlungsbäder

Die beim Entfettungsvorgang vom Werkstück abgetrennten Öle und Fette emulgieren mehr oder weniger stark in die Reinigungslösung. Durch diesen ständigen Eintrag an Verunreinigungen werden die Entfettungslösungen nach und nach unbrauchbar und müssen schließlich verworfen und behandelt werden.

Stand der Technik ist derzeit, die Standzeit der Entfettungsbäder durch verschiedene Pflegemaßnahmen (z.B. Skimmen, Mikro-/Ultrafiltration) zu verlängern, um einerseits die stofflichen Emissionen (Abwasser/Abfall) und andererseits den Einsatz von Chemikalien zu vermindern.

1.3 Entstehung und Aufkommen von Sonderabfällen

1.3.1 Reststoffe

Freie Fette und Öle des Entfettungsbades lassen sich über Skimmvorrichtungen von der Flüssigkeitsoberfläche oder über Zentrifugalseparatoren im Teilstrom aus der Reinigungslösung entfernen. Emulgierte Anteile können u.a. mittels Mikro-/Ultrafiltration abgetrennt werden.

Oft ist es erforderlich, Feststoffe, wie z.B. Schmutzpartikel oder Späne aus der vorangehenden spanabhebenden Bearbeitung, aus dem Entfettungsbad zu entfernen. Dies kann durch Absetzen und Austragen (z.B. Kratzbandförderer), durch Filtration (z.B. Band-, Kiesfilter) oder auch durch eine Kombination beider Verfahren geschehen. Die aufbereitete Reinigungslösung wird in jedem Falle in das Entfettungsbad zurückgeführt.

Bei der Phosphatierung fällt ein Schlamm an, der überwiegend aus Eisenphosphat besteht (bei Zinkphosphatierungen auch zinkhaltig). Zur Aufbereitung und Standzeitverlängerung des Phosphatierbades wird der Schlamm über Absetzeinheiten (z.B. Schrägklärer) mit anschließender Schlammentwässerung oder über Filteranlagen aus dem System entfernt. Die aufbereitete Phosphatierungslösung wird wieder ins Phosphatierbad zurückgeführt. Die Wasserverluste des Phosphatierbades durch Verdunstung und Verschleppung werden in aller Regel aus der Spüle nach der Phosphatierung ausgeglichen.

1.3.2 Abwasser

Im Anschluß an die Phosphatierung werden die Werkstücke gespült. Im allgemeinen ist eine mindestens 3-stufige Spülkaskade oder 3-stufige kaskadenähnliche Spülung erforderlich, um den Abwasseranfall gering zu halten und trotzdem einen guten Spülerfolg zu erzielen. Das Spülwasser aus Spülstufen mit vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) sollte über eine Ionenaustauscheranlage (IAT) im Kreislauf geführt werden.

Werden die Entfettung und die Phosphatierung in getrennten Schritten durchgeführt, so findet vor der Phosphatierung noch eine Spülung der Werkstücke statt. Bei der kombinierten Entfettung und Phosphatierung werden beide Vorgänge in einem Arbeitsschritt durchgeführt. Damit entfällt die Zwischenspülung.

An die Spülung nach einer kombinierten Entfettung und Phosphatierung sind mit einer Ausnahme die obengenannten Anforderungen zu stellen: Spülwässer nach der kombinierten Entfettung und Phosphatierung sollten wegen noch enthaltener Öle, Fette und Tenside nicht über einen IAT im Kreislauf geführt werden.

Verbrauchte Entfettungsbäder werden derzeit - meist nach vorheriger Abtrennung der organischen Anteile (z.B. durch Mikro-/Ultrafiltration) - einer Neutralisationsfällung unterzogen. Phosphatierbäder werden ebenfalls mittels Neutralisationsfällung behandelt. Sind weitere, separat behandlungsbedürftige Stoffe (z.B. Nitrit) im Phosphatierbad enthalten, so ist eine Behandlung dieser Stoffe vor der Neutralisationsfällung durchzuführen. Abwässer aus Spülen werden zumeist genauso behandelt wie das jeweilige Aktivbad, dem die Spüle nachgeschaltet ist.

1.4 Bisheriger Stand der Entsorgung

Die anfallenden Abfälle aus der kombinierten Entfettung/Phosphatierung fallen unter die Schlüsselnummer 316 37, "Phosphatierschlamm" der Reststoff- (RestBestV) und Abfallbestimmungs-Verordnung (AbfBestV) und sind damit besonders überwachungsbedürftig

Der Katalog der besonders überwachungsbedürftigen Abfälle in Anhang C der TA Abfall sieht als Entsorgungshinweis mit Präferenzklasse 1 für Phosphatierschlamm der Schlüsselnummer 316 37 die Sonderabfalldeponie (SAD) vor. Bei der Zuordnung von Abfällen zur oberirdischen Ablagerung sind die Zuordnungswerte nach Anhang D der TA Abfall einzuhalten. Durch die Kombination von Entfettung und Phosphatierung enthält der anfallende Abfall organische Bestandteile, die die Entsorgung mitunter erschweren.

In Baden-Württemberg fallen Abfälle der Schlüsselnummer 316 37 unter die Abfall-Andienungsverordnung (AbfAndienVO). Darüber hinaus ist für derartige Abfälle eine Sonderabfallabgabe von derzeit 200 DM/t zu zahlen.

2 Entwicklung durch das Projekt

Aufgrund der unter 1.1 genannten Gefahr der Membranverblockung wurde bislang keine Mikro- oder Ultrafiltrationsanlage zur Standzeitverlängerung einer kombinierten Entfettung und Phosphatierung betrieben. Dies würde aber ein hohes Potential zur Vermeidung und Verminderung des Abwasser- und Abfallanfalles zur Folge haben.

Der Abwasseranfall würde sich erheblich verringern, da sowohl der Kohlenwasserstoff- als auch der Feststoffgehalt des Entfettungs-/Phosphatierbades - und dadurch auch der Verschleppungen - auf einem niedrigen Niveau gehalten werden könnten und sich somit die Standzeiten des Bades und der nachfolgenden Spülungen erheblich verlängern ließen.

Das Konzentrat der Mikro-/Ultrafiltrationsanlage könnte eventuell einer externen Wiederverwertung zugeführt werden. Ferner würde sich der Abfallanfall aus der Abwasserbehandlung größenordnungsmäßig um den Faktor vermindern, um den sich die Standzeiten des Entfettungs-/ Phosphatierbades bzw. der Spüle verlängern würden.

Bei dem Vorhaben der Firma Kärcher in Obersontheim wird die kombinierte Entfettung und Phosphatierung vor der Pulverbeschichtung zur Standzeitverlängerung über eine Mikro-/Ultrafiltrationsanlage im Teilstrom aufbereitet. Das aus der kombinierten Entfettung und Phosphatierung anfallende Abwasser aus der Badverwerfung wird ebenfalls über die Mikro-/Ultrafiltrationsanlage behandelt.

Dadurch soll der Abwasseranfall, die Menge des Abfalls zur Entsorgung und der Chemikalieneinsatz verringert sowie eine Verwertbarkeit bzw. bessere Entsorgbarkeit des Abfalls erreicht werden. Ferner soll das Projekt Kriterien für die Übertragbarkeit des Verfahrens auf andere Firmen liefern.

Abschließend sei angemerkt, daß eine exakte Abgrenzung zwischen den Begriffen "Mikro-" und "Ultrafiltration" nicht gegeben ist, und, da die Ermittlung der Porengröße bei einer Membran lediglich mit Wasser (dem sog. "Wasserwert") erfolgt, der Übergang in der Praxis fließend ist. Fest steht aber, daß mit einer Mikrofiltrationsmembran nach Bildung einer filtrationsaktiven Sekundärschicht durchaus eine Ultrafiltration stattfinden kann. In der vorliegenden Untersuchung wurden Mikrofiltrationsmembranen verwendet.

3 Kurzbeschreibung des Betriebes (Projektträger)

Die Firma Kärcher ist bekannt für die Herstellung von Reinigungsgeräten für Gebäude und Transporteinrichtungen. Die Gründung des Unternehmens erfolgte im Jahr 1935.

Im Jahre 1991 überschritt der Umsatz des Kärcher-Konzerns erstmals die Milliardengrenze. Weltweit betreibt die Fa. Kärcher acht Fertigungsstätten, 20 Auslandsniederlassungen und 84 Verkaufshäuser. Insgesamt sind bei der Firma Kärcher derzeit 3842 Mitarbeiter beschäftigt.

Mit der Errichtung des Werkes in Obersontheim wurde im Jahre 1966 begonnen. Das Werk dient der zentralen Blechteilefertigung für alle Kärcher-Werke. Darüber hinaus werden auch komplette Schweißbaugruppen gefertigt. Zur Zeit sind im Werk Obersontheim ca. 180 Mitarbeiter beschäftigt.

Im Werk Obersontheim erfolgt die Bearbeitung der verschiedenen Stahlsorten (VA-Stähle, Stahl blank und verzinkt) sowie die Bearbeitung von Aluminiumteilen in den Produktionseinheiten:

- Stanz- und Umformtechnik
- Pressen
- Blechbearbeitungszentrum
- Rohrformtechnik.

Für die Oberflächenbehandlung steht eine Pulverbeschichtungsanlage mit vorgeschalteter kombinierter Spritzentfettung und Eisenphosphatierung zur Verfügung. Beschichtet werden ca. 320.000 m²/a Fläche, davon 55 % Stahl verzinkt, 25 % Stahl blank, 15 % VA-Stahl und 5 % Aluminiumteile und Sonstige. Die Entfettungs- und Phosphatiereinrichtung wurde im Jahre 1985 von der Fa. Eisenmann, Böblingen errichtet.

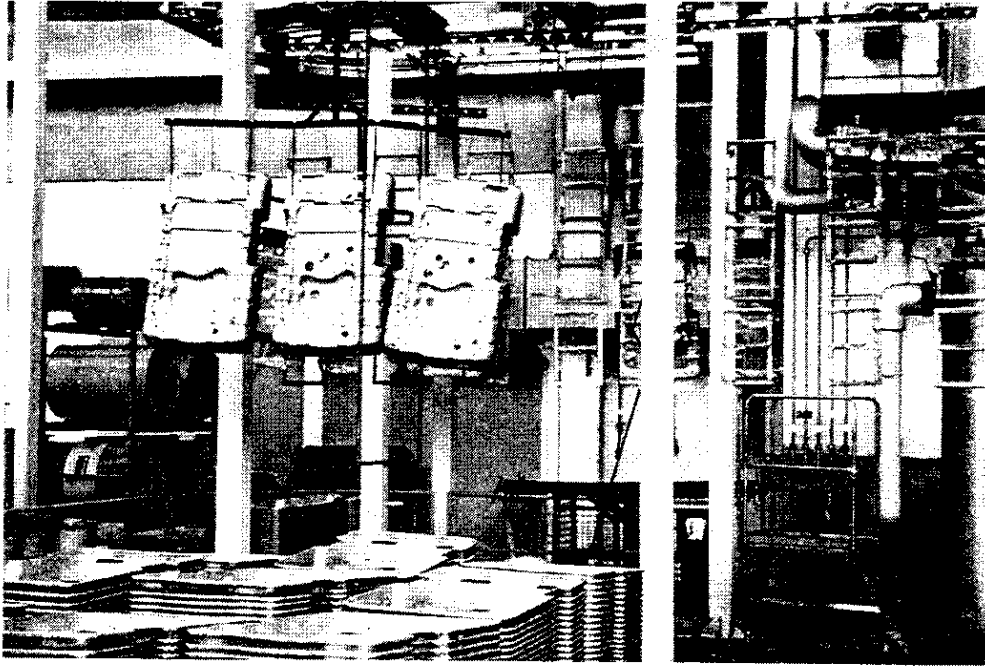


Abbildung 3-1: Werkstückbeschickung der kombinierten Entfettung/Phosphatierung

4 Kurzbeschreibung der bestehenden Anlage

4.1 Anlagen- und Verfahrenstechnik

Die Vorbehandlungsanlage (Abbildung 4-1) besteht aus einer 1-stufigen kombinierten Tunnelspritzentfettung und -phosphatierung (Badinhalt $4,8 \text{ m}^3$) sowie einer anschließenden Spritzspüle (Inhalt $2,4 \text{ m}^3$) mit 3 Spülstufen. In der ersten Spülstufe wird mit Wasser aus einem Vorlagebehälter gespült. Die zweite und dritte Spülstufe bilden je einen Sprühkranz mit Frischwasser bzw. voll entsalztem Wasser (VE-Wasser). Das nach dem Spülvorgang ablaufende Frisch- und VE-Wasser wird dem Vorlagebecken der ersten Spülstufe zugeführt. Der Flüssigkeitsstand des Entfettungs-/Phosphatierbades wird niveaugesteuert über die Spüle ausgeglichen.

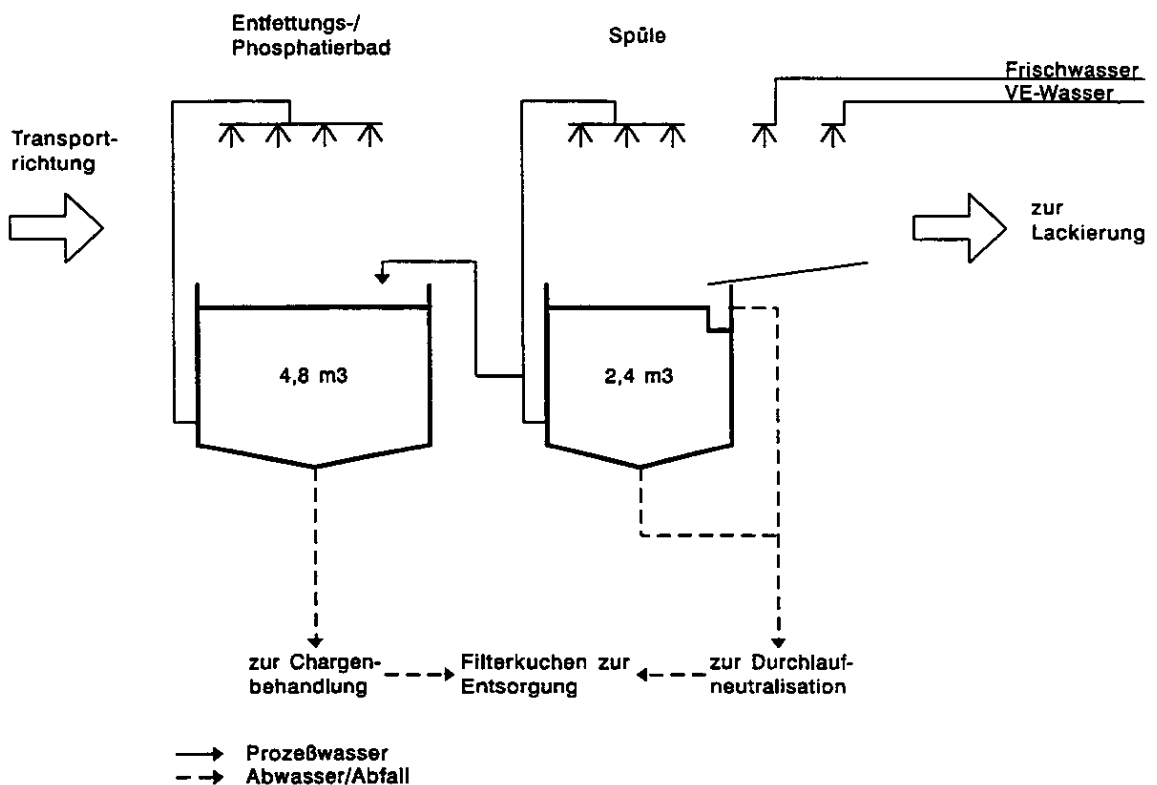


Abbildung 4-1: Verfahrensschema der Vorbehandlungsanlage vor dem Umbau

Die Anlage wird als Gestellanlage betrieben, in der Werkstücke aus Stahl, verzinktem Stahl und VA-Stahl sowie zu geringem Anteil aus Aluminium zur Pulverlackierung vorbereitet

werden. Während der ersten Betriebsjahre wurde zunächst keine Badpflege durchgeführt. Das Entfettungs-/Phosphatierbad wurde jede Woche verworfen und neu angesetzt. Zwischenzeitlich durchgeführte Versuche zur Standzeitverlängerung mittels 2- bzw. 3-Phasen-Separatoren lieferten keine positiven Ergebnisse und brachten weder einen ökologischen noch ökonomischen Vorteil.

Das bei der Verwerfung anfallende emulsionshaltige Abwasser wird einer Chargenbehandlung zugeführt und dort einer Säurespaltung und einer anschließenden Neutralisationsfällung unterzogen. Der anfallende organisch belastete Fällungsschlamm wird in einer Kammerfilterpresse entwässert und auf einer Sonderabfaldeponie abgelagert. In der Vergangenheit ist im vorliegenden Fall für diese Entsorgungsart eine Ausnahmegenehmigung erteilt worden.

Das kontinuierlich und diskontinuierlich anfallende Abwasser aus der Spülzone wird in einer Durchlaufanlage neutralisiert und über einen Schrägklärer von den ausfallenden Feststoffen befreit, die ebenfalls über die Kammerfilterpresse entwässert und schließlich deponiert werden. Durch Verschleppungsvorgänge aus der Entfettung/Phosphatierung in die Spüle ist damit zu rechnen, daß auch im Spülabwasser dieselben Stoffe enthalten sind wie im Entfettungs-/Phosphatierbad und damit entsprechend zu behandeln sind.

4.2 Stoffbilanzen

Chemikalienverbrauch:

Entfettung/Phosphatierung:

- ca. 4.760 l/a Decordal 40/16
(wäßrige, phosphat- und tensidhaltige saure Lösung)
- ca. 100 l/a Entschäumer 131
(Gemisch aus Fettsäuren, Paraffinölen und Alkoholen)
- ca. 100 l/a Natronlauge (33 %)
(wäßrige Natriumhydroxidlösung)

Emulsionsspaltanlage:

- ca. 3.000 l/a Schwefelsäure (37 %)
(Akkumulatorensäure, D: 1,28 g/l)
- ca. 16.000 l/a Eisenchloridsulfatlösung (41 %)
- ca. 18.000 l/a Natronlauge (33 %)
(wäßrige Natriumhydroxidlösung)

Durchlaufneutralisation:

- ca. 290 l/a Schwefelsäure (37 %)
(Akkumulatorensäure, D: 1,28 g/l)
- ca. 420 l/a Natronlauge (33 %)
(wässrige Natriumhydroxidlösung)

Abwasseranfall:**Entfettung/Phosphatierung:**

- ca. 240 m³/a (aus der Verwerfung des Bades)

Spüle:

- kontinuierlich: ca. 0,7 m³/h (VE- bzw. Frischwasser) = ca. 2.800 m³/a
- diskontinuierlich: ca. 30 m³/a

Abfallmenge:

- stichfester Filterkuchen: ca. 5.100 kg/a
- Abfallschlüssel-Nr.: 316 37
- Entsorgungshinweis nach TA Abfall: SAD (Sonderabfalldeponie)

Die Abfallzusammensetzung zeigt Tabelle 4.2-1.

Tabelle 4.2-1: Abfallanalyse Phosphatierschlamm, durchgeführt vom Zentrallabor der SBW, Fellbach

Untersuchung am Abfall		
Konsistenz	stichfest trocken, brockig,	
Aussehen	braun, grau,	
Geruch	dumpf, muffig	
Trockenrückstand	%	43,9
Wasserlöslichkeit nicht flücht. Anteile	%	2,3
Petroletherextrahierbare Anteile	g/kg	93,3
Lösemittel, gesamt	g/kg	< 0,01
Cyanid. gesamt; PRI, HCN; NG=0,01g/kg	g/kg	< 0,01
Blei	g/kg	< 0,10
Cadmium	g/kg	< 0,05
Chrom, gesamt	g/kg	0,22
Kupfer	g/kg	0,32
Nickel	g/kg	0,14
Zink	g/kg	5,7
Kohlenwasserstoffe	g/kg	49,0
Untersuchung am Eluat		
Art der Erstellung: DEV, S4 Ziff. 7.1		
Aussehen	grau, trübe	
Geruch	dumpf, muffig	
pH-Wert, bei 20 °C		8,3
Elektrische Leitfähigkeit, bei 20 °C	µS/cm	3010
Abdampfrückstand	mg/l	2280
Nitrit	mg/l	2,9
Blei	mg/l	< 0,2
Cadmium	mg/l	< 0,1
Chrom, gesamt	mg/l	0,1
Kupfer	mg/l	< 0,1
Nickel	mg/l	0,2
Zink	mg/l	< 0,1

4.3 Abfallentsorgung

Der kombinierte Betrieb von Entfettung und Phosphatierung bedingt nach herkömmlicher Betriebsweise im Phosphatierschlamm einen unvermeidbaren Anteil an Fetten und Ölen und damit einen entsprechend hohen Gehalt an Kohlenwasserstoffen.

Obwohl der Kammerfilterpressenschlamm die Zuordnungskriterien für die obertägige Ablagerung nicht einhalten kann, erfolgte bislang die Entsorgung des Abfalles auf einer obertägigen Sonderabfalldeponie. Dies war nur mit einer Ausnahmegenehmigung möglich. Zukünftig ist der Schlamm der Sonderabfallverbrennung zuzuführen, woraus hohe Entsorgungskosten resultieren.

4.4 Personalaufwand

Der Betrieb der Vorbehandlungsanlage läuft im wesentlichen automatisch. Arbeitszeitintensiv sind jedoch die Behandlung des verworfenen emulsionshaltigen Abwassers sowie die Reinigung des Badbehälters vom dort abgesetzten ölhaltigen Schlamm. Letztgenannte Arbeitsschritte erfordern pro Woche einen Arbeitsaufwand von etwa einem Manntag.

5 Beschreibung des Projektes

5.1 Anlagen- und Verfahrenstechnik

Ende des Jahres 1992 wurde die bestehende Vorbehandlungsanlage vor der Pulverlackierung optimiert. Es wurden folgende Maßnahmen durchgeführt (siehe auch Abbildungen 5-1 und 5-2 auf den nachfolgenden Seiten):

- Umstellung aller der Vorbehandlung vorgeschalteten mechanischen Bearbeitungsschritte (auch bei den Zulieferfirmen) auf ein einziges Mineralölprodukt (Oest Platinol B 705: Mineralölraffinat, dickflüssiges Polymer, Druckzusatz auf Schwefel- und Korrosionsschutzzusatz auf Sulfonatbasis, Metalldeaktivator)
- kontinuierliche Aufbereitung des Entfettungs-/Phosphatierbades mittels Mikro-/Ultrafiltration im Teilstrom
- differenzierteres Nachschärfen des Entfettungs-/Phosphatierbades durch zusätzliches Verwenden von Phosphorsäure
- Ausrüstung der Spülwassersprühkränze mit effektiveren Spritzdüsen
- Abschalten des Frischwassersprühkranzes.

Die entscheidende Verbesserung der Vorbehandlungsanlage, die zur Standzeitverlängerung des Entfettungs-/Phosphatierbades und somit zur Verringerung des Abwasser- und Abfallanfalles führte, liegt in der quasikontinuierlichen Aufbereitung des Entfettungs-/Phosphatierbades mittels Mikro-/Ultrafiltration. Angestrebt war zudem eine verbesserte Deponiefähigkeit des Phosphatierschlammes. Aus dem Arbeitsbehälter werden über eine Vorfiltrationseinheit unter Druck die Mikro-/Ultrafiltrationsmodule beschickt (siehe auch Abbildung 5-1).

Die Rohrmodule der Mikro-/Ultrafiltrationsanlage der Firma BWT-Tepro AG (früher Hydrocleaner) bestehen aus porösem, gesintertem Keramikmaterial. Die Filtratleistung der Anlage beträgt 240 l/h bei einer Filterfläche von 1,74 m² und einer Umwälzpumpenleistung von 12,6 m³/h. Die Trenngrenze der eingesetzten Membranen liegt bei 0,2 µm. Die Funktionsweise der Mikro-/Ultrafiltration beruht auf dem physikalischen Prinzip der Durchlässigkeit der Membran für Stoffe, deren Größe unterhalb der Trenngrenze der Membran liegt. Makromoleküle wie z.B. langkettige Kohlenwasserstoffe (Schmieröle) werden zurückgehalten und bilden das Retentat, während kleinere Moleküle (z.B. Wasser) und Ionen durch die Membran wandern und das Permeat bilden. Ferner bildet sich auf der Oberfläche der Membran eine Sekundärschicht aus, die den Filtrationsvorgang beeinflusst (z.B. Absenkung der Trenngrenze). Das Retentat wird wieder dem Arbeitsbehälter zugeführt. Durch die Reten-

tataufkonzentration und die Bildung der Sekundärschicht sinkt der Permeatfluß langsam ab. Bei einem Mindestpermeatfluß von ca. 70 l/h schaltet die Anlage ab und der Inhalt des Arbeitsbehälters wird abgelassen. Das erhaltene ölhaltige Konzentrat kann einer externen Verwertung zugeführt werden. Das Permeat gelangt über den Permeatsammelbehälter wieder zurück in das Entfettungs-/Phosphatierbad. Somit kann der Mineralöl- und Feststoffgehalt des Entfettungs-/Phosphatierbades auf einem niedrigen Niveau gehalten werden.

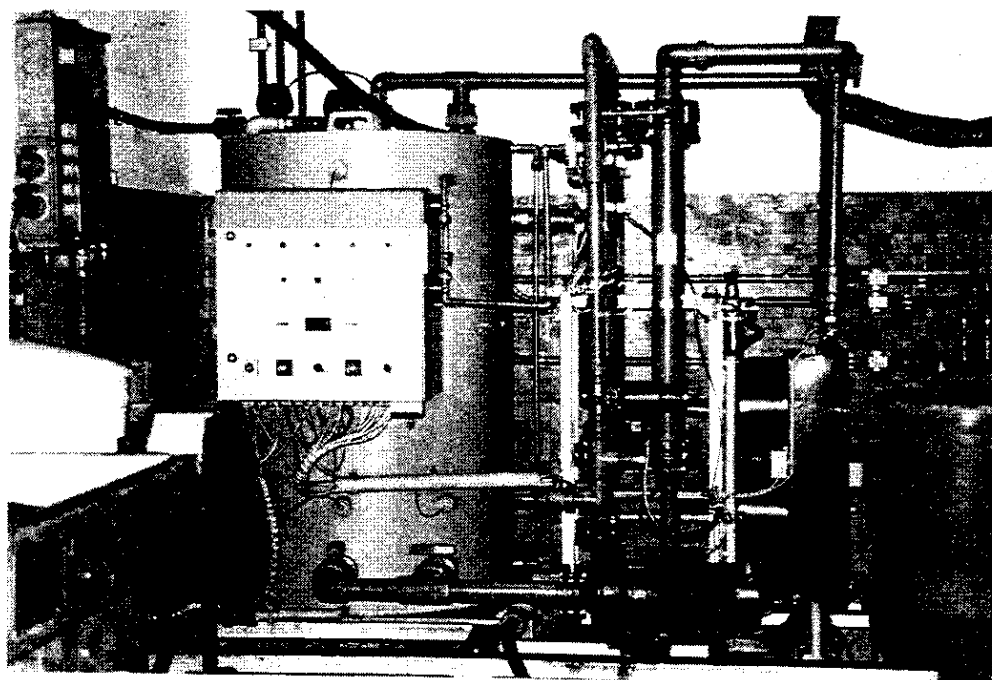


Abbildung 5-1: Mikro-/Ultrafiltrationsanlage

Je nach chemischer Zusammensetzung der Tenside variiert deren Molekülgröße und damit auch ihre Eigenschaft die Membran zu passieren. Aus diesem Grund sind das Entfettungsmittel mit den darin enthaltenen Tensiden und die Membran der Mikro-/Ultrafiltrationsanlage aufeinander abzustimmen. Ziel dieser Abstimmung ist es, einen möglichst vollständigen Durchgang der aktiven Tenside zu erreichen, da diese im Entfettungsbad wieder zum Einsatz gelangen und somit der Chemikalienverbrauch zur Entfettungsbadnachscharfung verringert wird. Ferner werden auch Bakterien von der Membran zurückgehalten und somit einer Biozönose entgegengewirkt, die sich durch die langen Standzeiten des Entfettungs-/Phosphatierbades bilden kann. Die Erfahrungen aus dem bisherigen Betrieb der Mikro-/Ultrafiltrationsanlage bei der Firma Kärcher ergaben, daß durch diese Maßnahme mit einer ca. 40-fachen Standzeitverlängerung des Entfettungs/Phosphatierbades zu rechnen ist.

Durch diese Verlängerung der Standzeit des Entfettungs-/Phosphatierbades kann es aber zu Aufkonzentrationen von solchen Stoffen kommen, die von der Mikro-/Ultrafiltration nicht zurückgehalten werden können. Dies sind vor allem Ionen, die durch den geringen Beizangriff auf die Werkstückoberfläche in Lösung gehen. Dies können u.a. Ionen der Legierungsbestandteile (z.B. Cr, Ni) des Werkstückes sein.

Die niedrigere Konzentration an Ölen und Feststoffen im Entfettungsbad hat auch Auswirkungen auf den Spülvorgang. Aufgrund der geringen Mengen dieser Stoffe im Bad werden diese auch nur in vermindertem Umfang in die nachfolgende Spüle eingeschleppt. Die bisherigen Erfahrungen zeigen, daß mit einer Verdoppelung der Standzeit der Spüle zu rechnen ist.

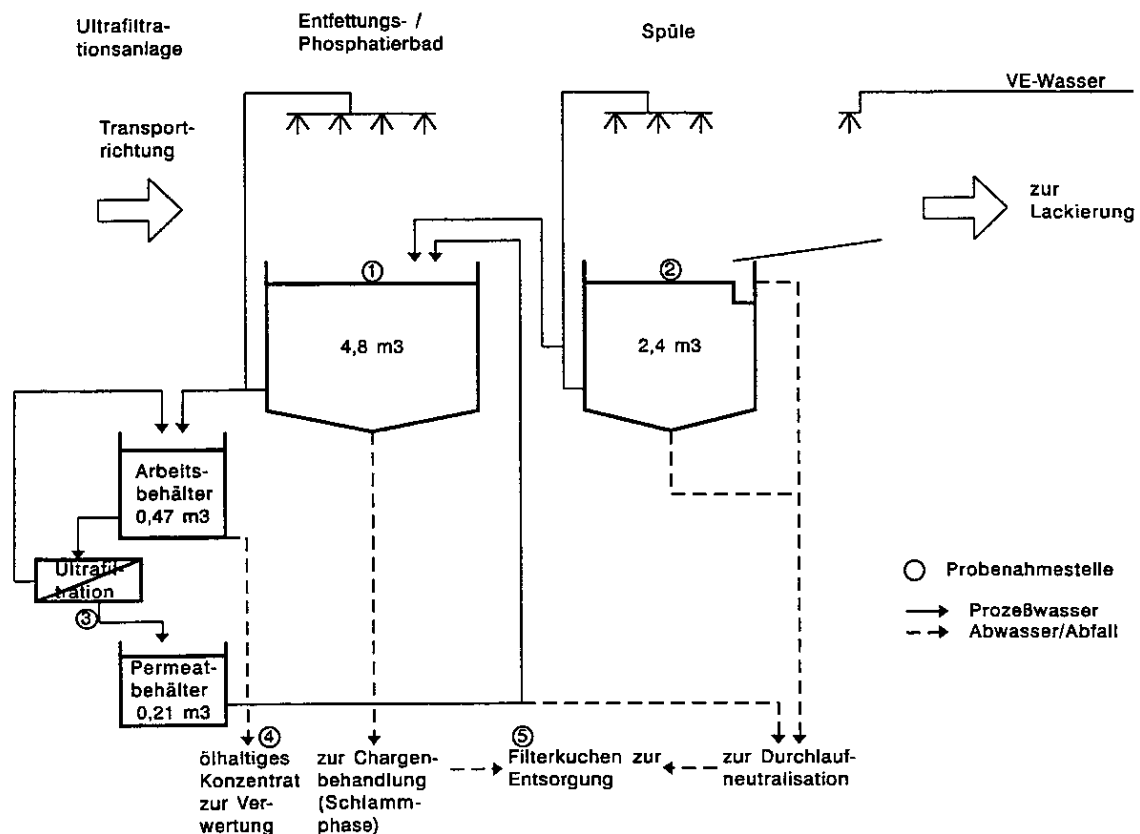


Abbildung 5-2: Verfahrensschema der Vorbehandlungsanlage nach dem Umbau, mit Mikro-/Ultrafiltrationsanlage und Probenahmestellen

Einen entscheidenden Vorteil bietet die Mikro-/Ultrafiltrationsanlage durch deren Nutzung als Abwasserbehandlungsanlage. Sie kann zur Vorbehandlung der Entfettungs-/Phosphatierlösung verwendet werden, die bei der Verwerfung des Bades anfällt. Somit kann die hierfür bislang praktizierte Säurespaltung und Adsorptionsfällung zur Behandlung auf Kohlenwasserstoffe entfallen und der Anfall der großen Menge organisch belasteten Fällungsschlammes vermieden werden.

Prozeßbedingt fällt bei Phosphatierungen ein Schlamm an, der bei Eisenphosphatierungen hauptsächlich aus Eisenphosphat besteht. Bei der vorliegenden kombinierten Entfettung/Phosphatierung ist der hieraus entstandene Schlamm zusätzlich organisch belastet. Die Sedimentation wird durch die ruhigen Strömungsverhältnisse im Entfettungs-/Phosphatierbecken begünstigt und fungiert als Vorklärung vor dem Filtrationsprozeß. Eine nachträgliche Behandlung des Schlammes während der Reinigung des Entfettungs-/Phosphatierbades über die Mikro-/Ultrafiltration ist jedoch nicht sinnvoll, da die Membranen sehr schnell verblocken würden. Der Schlamm wird deshalb in der vorhandenen Chargenanlage einer Fällung/Flockung unterzogen und über eine Kammerfilterpresse entwässert. Durch die Installation der Mikro-/Ultrafiltrationsanlage kann somit der Anfall des Abfalls zur Entsorgung zwar erheblich verringert, jedoch nicht vollständig vermieden werden.

5.2 Stoffbilanzen

Chemikalienverbrauch:

Entfettung/Phosphatierung:

- ca. 1.530 l/a Decorrdal 40/16
(wäßrige, phosphat- und tensidhaltige saure Lösung)
- ca. 3 l/a Entschäumer 131
(Gemisch aus Fettsäuren, Paraffinölen und Alkoholen)
- ca. 10 l/a Natronlauge (33 %)
(wäßrige Natriumhydroxidlösung)
- ca. 125 l/a Phosphorsäure (80%)
(wäßrige Orthophosphorsäurelösung)

Chargenanlage:

- ca. 32 kg/a Spaltnittel T400/81
(Zubereitung aus anorganischen Salzen und organischen Polyelektrolyten)

Durchlaufneutralisation:

- ca. 290 l/a Schwefelsäure (37 %)
(Akkumulatorensäure, D: 1,28 g/l)
- ca. 420 l/a Natronlauge (33 %)
(wäßrige Natriumhydroxidlösung)

Mikro-/Ultrafiltration:

- ca. 10 l/a Decordal 40/16
(wäßrige, phosphat- und tensidhaltige saure Lösung)
- ca. 35 l/a Natronlauge (33 %)
(wäßrige Natriumhydroxidlösung)

Abwasseranfall:**Entfettung/Phosphatierung:**

- ca. 1 m³/a ölhaltiger Phosphatschlamm (sedimentiert, aus Badverwerfung)

Spüle:

- kontinuierlich: 0,24 m³/h (VE-Wasser) = ca. 960 m³/a
- diskontinuierlich: ca. 14 m³/a

Mikro-/Ultrafiltration:

- ca. 5,5 m³/a (aus Badverwerfung Entfettung/Phosphatierung)

Abfallmenge:

- ca. 180 kg/a stichfester Filterkuchen
- ca. 9 m³/a ölhaltiges Konzentrat aus der Mikro-/Ultrafiltration

5.3 Abfallentsorgung

Die Schlammfraktion fällt als stichfester Filterkuchen der Kammerfilterpresse aus der Behandlung des verworfenen Bades an. Verfahrenstechnisch bedingt enthält sie jedoch weiterhin einen unvermeidbaren Anteil an Fetten und Ölen und damit einen entsprechend hohen Glühverlust des Trockenrückstandes. Die Zuordnungskriterien des Anhanges D der TA Abfall hinsichtlich einer obertägigen Ablagerung auf einer Sonderabfalldeponie können von der Schlammfraktion nicht eingehalten werden (siehe Kapitel 7). Ob die Schlammfraktion der Sonderabfallverbrennung zugeführt werden muß oder obertägig auf einer Sonderabfalldeponie abgelagert werden kann, ist im Einzelfall zu prüfen.

Durch die Inbetriebnahme der Mikro-/Ultrafiltrationsanlage erfolgt abfallseitig eine zusätzliche Abtrennung in eine Öl-Konzentratfraktion, die der Verwertung (Fa. Südöl) zugeführt wird.

5.4 Personalaufwand

Der Betrieb der Vorbehandlungsanlage unter Einsatz der Mikro-/Ultrafiltration erfordert keinen nennenswerten Mehraufwand gegenüber der "Alt-Anlage". Da eine Verwertung des Bades jedoch nur etwa alle 9 Monate ansteht, reduziert sich der Aufwand für die Reinigung des Badbehälters um jährlich ca. 50 Manntage.

6 Untersuchungen

Anhand von begleitenden Analysen wurde untersucht, wie sich die prozeß-, abwasser- und abfallrelevanten Parameter verändern. Die hieraus gewonnenen Daten sollen der Auswertung im Hinblick auf Zusammenhänge der relevanten Parameter mit den Badstandzeiten sowie der Entsorgbarkeit der anfallenden Abfälle dienen. Hierzu wurden unter Einhaltung der Randbedingungen Stichproben an verschiedenen Stellen der Produktions-, Aufbereitungs- und Abwasserbehandlungsanlage entnommen (s. Abbildung 5-2). Es wurden folgende Probenahmestellen ausgewählt:

- 1 Entfettungs-/Phosphatierbad
- 2 Spüle
- 3 Permeat Mikro-/Ultrafiltration
- 4 Konzentratsammelbehälter
- 5 Schlammbehälter Kammerfilterpresse.

An den Probenahmestellen 1 bis 3 wurden qualifizierte Stichproben gemäß Rahmen-AbwasserVwV, an den Probenahmestellen 4 und 5 Proben entsprechend Anhang B der TA Abfall entnommen.

Aus den Proben der Probenahmestellen 1 bis 3 wurden nachstehende Parameter bestimmt:

- pH-Wert
- Temperatur
- Leitfähigkeit
- Eisen, gelöst
- Eisen, gesamt
- Aluminium, gesamt
- Zink, gesamt
- Chrom, gesamt
- Nickel, gesamt
- Phosphat
- Mineralölkohlenwasserstoffe
- Tenside, nichtionisch

Aus der Probe des Konzentratsammelbehälters (Nr.4) wurden bestimmt:

- Wassergehalt
- Feststoffgehalt

Die Feststoffprobe aus dem Schlammbehälter der Kammerfilterpresse wurde auf folgende Parameter untersucht:

Untersuchung am Abfall:

- Trockensubstanzgehalt (TS)
- Glühverlust des Trockenrückstandes der Originalsubstanz
- Kohlenwasserstoffe

Untersuchung am Eluat:

- TOC
- pH-Wert
- Kohlenwasserstoffe
- Cyanid, gesamt
- Cyanid, leicht freisetzbar
- Chlorid
- Fluorid
- Chrom (VI)
- Arsen
- Blei
- Cadmium
- Kupfer
- Nickel
- Zink
- Quecksilber

Die Probenahmen wurden unter folgenden Randbedingungen durchgeführt:

Tabelle 6-1: Randbedingungen der Probenahmen

Datum	Standzeit Entfettung/ Phosphatierung	Standzeit Spüle
21.07.1994	20 Wochen	6 Wochen
18.10.1994	33 Wochen	7 Wochen

7 Untersuchungsergebnisse

Die Untersuchung der Proben ergab folgende Ergebnisse:

Tabelle 7-1: Analysenergebnisse der Wasserproben (Probenahmestellen 1 bis 3)

Parameter	Dim.	Entfettungs-/ Phosphatierbad		Spüle		Permeat Mikro-/Ultrafiltration		Analyseverfahren
		21.07.94	18.10.94	21.07.94	18.10.94	21.07.94	18.10.94	
pH		4,5	4,2	7,5	7,5	4,4	4,2	DIN 38404-C5
T	°C	52,0	52,3	43,8	45,5	49,6	50,0	DIN 38404-C4-2
Lf	mS/cm	9,8	10,1	0,2	0,3	9,7	10,2	EN 27888
Fe gelöst	mg/l	0,5	0,07	0,5	0,01	0,1	0,02	AAS
Fe ges.	mg/l	2,3	17,8	1,3	0,05	0,07	0,04	AAS
Al ges.	mg/l	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	AAS
Zn ges.	mg/l	11,3	13,6	0,2	0,05	11,0	10,5	AAS
Cr ges.	mg/l	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	AAS
Ni ges.	mg/l	1,1	1,8	< 0,2	< 0,1	1,1	1,9	DIN 38406-E11-1
o-PO ₄ ³⁻	g/l	28,8	10,8	1,0	0,1	33,7	11,7	DIN 38405-D11-1
KW	mg/l	84,0	98,0	< 0,1	0,4	0,5	2,2	DIN 38409-H18
Tenside niction.	g/l	4,3	4,6	0,7	1,3	4,0	4,1	DIN 38409- H23-2

Der Tabelle 7-1 kann entnommen werden, daß die Vorbehandlungsanlage auch über die sehr lange Standzeit von 33 Wochen unter nahezu unveränderten Bedingungen betrieben wurde. Die Parameter pH-Wert, Temperatur und Leitfähigkeit schwanken an allen drei Meßstellen nur geringfügig.

Die Metalle Aluminium und Chrom liegen in nahezu allen Fällen unterhalb der Nachweisgrenze. Eine Anreicherung hat nicht stattgefunden.

Gelöstes Eisen wurde nur in geringen Mengen nachgewiesen, da dies als schwerlösliches Phosphat und bei den vorliegenden pH-Werten auch als schwerlösliches Hydroxid annähernd quantitativ ausfällt. Feststoffe werden von der Mikro-/Ultrafiltration zurückgehalten. Dies bestätigen auch die Werte, die für Eisen gesamt im Permeat ermittelt wurden.

Zink und Nickel hingegen liegen in gelöster Form vor. Eine gravierende Veränderung der Konzentration dieser beiden Metalle hat im untersuchten Zeitraum jedoch nicht stattgefunden. Die Analysenergebnisse des Entfettungs-/Phosphatierbades sowie des Permeates der

Mikro-/Ultrafiltration liegen alle über den Überwachungswerten des Anhanges 40 zur Rahmen-AbwasserVwV. Aus diesem Grund müssen die Abwässer auf Metalle behandelt werden.

Der Phosphatgehalt ist im Gegensatz zum Tensidgehalt (siehe auch übernächsten Absatz) im untersuchten Zeitraum stark zurückgegangen. Dies deutet darauf hin, daß in der Vorbehandlungsanlage mehr Phosphate verbraucht bzw. ausgeschleust werden als Tenside. Deshalb kann die Badstabilität durch differenzierteres Nachschärfen (Phosphate und Tenside als separate Produkte) noch verbessert werden. Die recht großen Unterschiede (> 10%) zwischen den ermittelten Werten des Entfettungs-/Phosphatierbades und dem Permeat der Mikro-/Ultrafiltration können darauf zurückgeführt werden, daß zur Bestimmung der vorliegenden hohen Phosphatkonzentrationen die Proben sehr stark verdünnt (ca. Faktor 10.000) werden müssen und sich daher zunächst kleinste, kaum vermeidbare Fehler (z.B. Pipettierfehler) entsprechend vervielfacht bemerkbar machen.

Beim Kohlenwasserstoffgehalt kann eine Zunahme an allen drei Probenahmepunkten festgestellt werden. Der Kohlenwasserstoffgehalt des Entfettungs-/Phosphatierbades von ca. 100 mg/l bestätigt den am 18.10.1994 vorgefundenen Zustand der Vorbehandlungsanlage dahingehend, daß bis zu diesem Zeitpunkt keine Zunahme von Ausschußware festzustellen und somit eine Verwerfung des Aktivbades nicht zwingend erforderlich war. Der Kohlenwasserstoffgehalt des Permeates lag an beiden Probenahmetagen weit unter dem in Baden-Württemberg für Indirekteinleiter üblichen Überwachungswert von 20 mg/l. Bei der Behandlung der bei der Verwerfung des Entfettungs-/Phosphatierbades anfallenden Wasserphase über die Mikro-/Ultrafiltrationsanlage kann somit der Überwachungswert zuverlässig eingehalten werden.

Der Tensidgehalt hat sich im untersuchten Zeitraum nur geringfügig verändert. Die bei beiden Probenahmen nahezu gleichen Tensidkonzentrationen im Entfettungs-/Phosphatierbad und dem Permeat der Mikro-/Ultrafiltration zeigen, daß die Tenside nahezu vollständig die Membranen passieren und somit dem Aktivbad wieder zur Verfügung stehen. Es findet also über das Retentat nur eine geringfügige Tensidausschleusung statt, die durch Nachdosierung in das Entfettungs-/Phosphatierbad ausgeglichen werden muß. Es ist deshalb eine differenzierte Nachdosierung sinnvoll (siehe oben).

Tabelle 7-2: Analysenergebnisse Konzentratsammelbehälter (Probenahmestelle 4)

Parameter	Dimension	Probenahme		Analyseverfahren
		21.07.94	18.10.94	
Wassergehalt	%	25,4	28,0	DIN 51777
abfiltrierbare Stoffe	g/l	28,8	35,3	DIN 38409-H2-1

Bei dem Konzentrat aus dem Sammelbehälter handelt es sich um das Retentat der Mikro-/Ultrafiltrationsanlage. Es besteht aus einem Öl-/Wassergemisch mit einem Anteil an festen, die Membran der Anlage nicht passierenden Substanzen (s.o). Bei letzteren handelt es sich im wesentlichen um schwerlösliche Eisenphosphate und -hydroxide. Das Konzentrat aus dem Sammelbehälter wird einer Verwertung zugeführt. Der Öl-Gehalt beträgt im Mittel 70%.

**Tabelle 7-3: Analysenergebnisse Kammerfilterpressenschlamm
- Feststoffanalysen - (Probenahmestelle 5)**

Parameter	Dimension	bezogen auf Originalsubstanz			Analyseverfahren
		Probenahme		Zuordnungskriterien Anhang D TA Abfall	
		21.07.94	10.11.94		
Trockenrückstand	%	43,0	56,7	-	DIN 38414-S 2
Glühverlust des Trockenrückstandes	%	26,3	13,5	< 10	DIN 38414-S 3
Kohlenwasserstoffe	g/kg	12,9	26,2	-	DIN 38409-H 18
		bezogen auf Trockensubstanz			
Kohlenwasserstoffe	g/kg	30,0	46,3	-	DIN 38414-S 2 DIN 38409-H 18
TOC	g/kg	59,4	66,7	-	VDI 3481

Der im Verhältnis zu den Ergebnissen der Wasserprobe (Tabelle 7-1) hohe Gehalt an Kohlenwasserstoffen im Kammerfilterpressenschlamm (26,2 g/kg OS) läßt sich dadurch erklären, daß sich der im Entfettungs-/Phosphatierbad abgesetzte Schlamm in erheblichem Maße mit Kohlenwasserstoffen anreichern konnte, ohne daß diese Gehalte über die Wasseranalytik erfaßt wurden.

**Tabelle 7-4: Analysenergebnisse Kammerfilterpressenschlamm
- Analysen am Eluat - (Probenahmestelle 5)**

Parameter	Dimension	Probenahme		Zuordnungskriterien Anhang D TA Abfall	Analyseverfahren
		21.07.94	10.11.94		
pH-Wert		7,17	8,49	4 - 13	DIN 38404-C 5
DOC	mg/l	39,4	9,9	≤ 200	DIN 38409-H 3
KW	mg/l	0,15	0,36	./.	DIN 38409-H 18
CN ⁻ gesamt	mg/l	< 0,0005	< 0,0005	./.	DIN 38404-H 8
CN ⁻ leicht freisetzbar	mg/l	< 0,0005	< 0,0005	≤ 1	DIN 38404-D 14
Cl ⁻	mg/l	309	98	≤ 10.000	DIN 38405-D 19
F ⁻	mg/l	0,08	0,09	≤ 50	DIN 38405-D 4
Cr-VI	mg/l	< 0,01	0,027	≤ 0,5	ZH 1/120.5 / DIN 38405-D 24
As	mg/l	0,23	0,0003	≤ 1	DIN 38414-S 4
Pb	mg/l	< 0,02	0,0001	≤ 2	DIN 38414-S 4
Cd	mg/l	< 0,01	0,0002	≤ 0,5	DIN 38414-S 4
Cu	mg/l	< 0,01	< 0,01	≤ 10	DIN 38414-S 4
Ni	mg/l	< 0,02	< 0,01	≤ 2	DIN 38414-S 4
Zn	mg/l	0,01	< 0,05	≤ 10	DIN 38414-S 4
Hg	mg/l	0,06	< 0,0005	≤ 0,1	DIN 38414-S 4

Die Analysenwerte des Kammerfilterpressenschlammes unterschreiten die Zuordnungskriterien des Anhanges D der TA Abfall für eine obertägige Ablagerung auf einer Sonderabfalldeponie mit einer Ausnahme. Der Glühverlust des Trockenrückstandes der Originalsubstanz überschreitet den vorgesehenen Zuordnungswert. Von daher ist der Kammerfilterpressenschlamm der Sonderabfallverbrennung zuzuführen. Die Ablagerfähigkeit des Kammerfilterpressenschlammes auf einer obertägigen Sonderabfalldeponie ist im Einzelfall zu prüfen.

8 Beurteilung des technischen Verfahrens bzw. der sonstigen Maßnahmen (Vergleich: Vorher - Nachher)

8.1 Abfallvermeidungspotential

Mit der Inbetriebnahme der Mikro-/Ultrafiltration zur Aufbereitung und Abwasserbehandlung der Entfettung/Phosphatierung sowie der Durchführung weiterer Optimierungsmaßnahmen konnten eine Reihe von Verbesserungen bezüglich der Vermeidung (z.B. Reststoffe aus der Salzsäure), Verminderung (z.B. Abwasser-, Schlammfall) und Verwertung (z.B. Ölkonzentrat der Mikro-/Ultrafiltration) von Reststoffen erreicht werden. So wurde eine Verringerung des Chemikalieneinsatzes um ca. 94 %, des Gesamtabwasseranfalles um ca. 68 % sowie der Filterkuchenmenge um ca. 96 % erzielt.

Aufgrund der Überschreitung des Zuordnungswertes für eine obertägige Ablagerung in einer Sonderabfalldeponie beim Glühverlust des Trockenrückstandes (bezogen auf die Originalsubstanz), wird davon ausgegangen, daß die Abfallmenge von 180 kg/a aus der Kammerfilterpresse (AbfSchl.-Nr 316 37) der Sonderabfallverbrennung zugeführt werden muß. Im Rahmen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (Kapitel 9) sind die Kosten für diesen Entsorgungsweg berücksichtigt.

Aus der Mikro-/Ultrafiltrationsanlage wird ferner ein ölhaltiges Konzentrat gewonnen, das einer Aufbereitung zugeführt wird und somit in den Wirtschaftskreislauf zurückkehrt.

8.2 Auswirkung auf die Produktionslinie

Durch die problemlose Nachrüstung der Mikro-/Ultrafiltrationsanlage und der damit eingeführten Aufbereitung der Entfettungs-/Phosphatierlösung im Teilstrom sowie die Durchführung der Optimierungsmaßnahmen (s. Kap. 5.1), konnte vor allem die Prozeßstabilität im Hinblick auf den Wartungsaufwand erhöht werden. Das Vorbehandlungs- und Lackierergebnis wurde durch die Maßnahmen hinsichtlich einer erhöhten Ausschuß- oder Nacharbeitsquote nicht beeinträchtigt.

9 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Wirtschaftlichkeit der geplanten Maßnahme beruht auf Einsparungen im Bereich der Entsorgungskosten sowie auf vermindertem Chemikalieneinsatz und Wasserverbrauch.

**Tabelle 9-1: Kosten Einsatz-, Reststoffe und Abfälle vor (1991) und nach (1993)
Inbetriebnahme der Mikrofiltrationsanlage**

Stoff	1991 [t/a]	1993 [t/a]	Differenz [t/a]	Preis [DM/t netto]	Kosten [DM/a]
Decorrdal	4.760	1.540	- 3.220	3,85	- 12.397,-
Entschäumer	100	3	- 97	8,00	- 776,-
Natronlauge	18.520	465	-18.055	0,70	- 12.638,-
Schwefelsäure	3.290	290	- 3.000	0,65	- 1.950,-
Eisenchloridsulfat	16.000	0	- 16.000	0,75	- 12.000,-
Spaltmittel	0	40	+ 40	9,95	+ 398,-
Phosphorsäure	0	125	+ 125	3,10	+ 388,-
Σ 1	42.670	2.463	- 40.207		- 38.975,-
Abwasser	3.070.000	980.000	- 2.090.000	0,006	- 12.540,-
Σ 2					- 51.515,-
	[t/a]	[t/a]	[t/a]	[DM/t]	[DM/a]
Filterkuchen ¹⁾	5,1	0,18	- 4,9	1.550,-	- 7.626,-
	[m ³ /a]	[m ³ /a]	[m ³ /a]	[DM/m ³]	[DM/a]
öhalt. Konzentrat	0	9	9	370,-	+ 3.330,-
Σ ges					- 55.811,-

1) Kosten inkl. Sonderabfallabgabe und Heizwertzuschlag bei Sonderabfallverbrennung

Die Wirtschaftlichkeitsberechnung erfolgt unter Einbeziehung der Investitionskosten für den technischen Anlagenteil und unter Berücksichtigung eines kalkulierten Zinssatzes von 10 % pro Jahr.

Tabelle 9-2: Wirtschaftlichkeitsberechnung

Investitionssumme IS:		110.000 DM
Finanzierungskosten FK: (kalkulierter Zinssatz 10 %)	$FK = \frac{1}{2} IS \times 10 \%$	5.500 DM/a
Betriebskosten BK;	FK =	5.500 DM/a
	Wartung und Energiebedarf (5 % der IS lt. Fa. Kärcher) =	5.500 DM/a
		11.000 DM/a
Einsparungen E:	Chemikalienverbrauch =	38.975 DM/a
	Wasserverbrauch =	12.540 DM/a
	Entsorgung d. Filterkuchens =	7.626 DM/a
	Personalkosten (50 MT á 40 DM/h) =	16.000 DM/a
		75.141 DM/a
	- Kosten für Verwertung des ölhaltigen Retentats (370 DM/m ³) =	- 3.330 DM/a
	- Personalkosten UF-Anlage (5 MT á 40 DM/h) =	- 1.600 DM/a
		ca. 70.200 DM/a
Kostensparnis KE:	$KE = E - BK$	ca. 59.200 DM/a
Amortisationszeit A:	$A = IS / KE$	ca. 1,9 a

Durch den Einsatz der Mikro-/Ultrafiltration lassen sich die jährlichen Kosten in einer Größenordnung von ca. 59.200,- DM minimieren. Die Amortisationszeit der Anlage liegt bei ca. 1,9 Jahren.

10 Beurteilung der Übertragbarkeit

Die Standzeitverlängerung von kombinierten Entfettungs-/Phosphatierbädern mittels Mikro-/Ultrafiltration läßt sich auch in anderen Betrieben der metallbe- und -verarbeitenden Industrie mit vergleichbaren Randbedingungen durchführen. Die Durchführbarkeit dieser Maßnahme ist unabhängig von weiteren nachgeschalteten Bearbeitungsprozessen (z.B. Lackieren), wenn die Qualitätsanforderungen hierfür sicher eingehalten werden. Die für die Übertragbarkeit zu erfüllenden Rahmenbedingungen sind in der Tabelle 10-1 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 10-1: Rahmenbedingungen

Einflußfaktor	Rahmenbedingungen
Vorbehandlungsanlage / Anlagentechnik	<ul style="list-style-type: none"> - kombinierte Entfettung/Eisenphosphatierung - Tunnelspritzverfahren - Gestellanlage
Werkstück	<ul style="list-style-type: none"> - Materialeinsatz überwiegend verzinkter und blanker Stahl, Aluminium < 5 % - nur mit einem Mineralölprodukt (Schmieröl) behaftet
Qualitätsanforderungen (Korrosionsschutz/Lackierung)	<ul style="list-style-type: none"> - ausreichender Korrosionsschutz des unlackierten Werkstückes erreichbar - zu erreichender Haftgrund auf Werkstück muß Lackieranforderungen genügen
Entfettungs-/Phosphatiermittel	<ul style="list-style-type: none"> - silikatfrei - polyphosphatfrei - Tenside nur nichtionogen - Einsatztemperatur 50 °C - 60 °C - Einsatz-pH-Wert ca. 4,5 - ultrafiltrierbar, Abstimmung mit Mikro-/Ultrafiltrationsmembran
Mikro-/Ultrafiltration	<ul style="list-style-type: none"> - Keramik-Rohrmodule - automatische Permeat-Rückspüleinheit - geeignete Trenngrenze - Abstimmung mit Entfettungs-/Phosphatiermittel

* Eisenphosphatierung

Bei der Eisen- oder Alkaliphosphatierung werden im Gegensatz zur Zinkphosphatierung über die eingesetzten Phosphatiermittel keine Zinkionen in das Phosphatierbad eingebracht. Durch die niedrigere Zinkkonzentration bei der Eisenphosphatierung ist somit auch der Schlammanfall durch ausfallende Zinkphosphate geringer. Deshalb erfolgt bei der Eisenphosphatierung der Belagaufbau der Membran der Mikro-/Ultrafiltrationsanlage deutlich langsamer und das Zeitintervall zwischen zwei Freispülungen der Membran kann größer gewählt werden.

* Materialeinsatz

Je höher der Aluminiumanteil an der zu behandelnden Oberfläche ist, umso mehr Aluminiumionen gehen in Lösung. Bei pH-Werten oberhalb von 5 kann es zu Ausfällungen von Aluminiumhydroxid kommen, die wiederum zur Membranverblockung führen können.

Eine der Grundvoraussetzungen ist die Verwendung eines einzigen Mineralölproduktes für sämtliche, der Entfettung/Phosphatierung vorgeschalteten Umformprozesse. Bei der Verwendung verschiedener Schmiermittel kann das Emulgierverhalten der Öle sowie die Ultrafiltrierbarkeit der Entfettungs-/Phosphatierlösung negativ beeinflusst werden (z.B. Membranverblockung durch in Schmierstoffen enthaltenes Graphit als Festschmiermittel).

* Silikat

Bei der Verwendung eines silikathaltigen Entfettungsmittels kann es zu Ausfällungen von Kieselsäure kommen, die ebenfalls die Membranen verblocken.

* Abstimmung mit Membran

Den wichtigsten Punkt stellt die erforderliche Abstimmung des Entfettungs-/ Phosphatiermittels auf die Membran der Mikro-/Ultrafiltrationsanlage dar. Die Zusammensetzung des Entfettungs-/Phosphatiermittels muß so gewählt werden, daß sich eine möglichst gute Ultrafiltrierbarkeit ergibt und keine aktiven Substanzen von der Membran zurückgehalten werden, die zum Behandlungserfolg beitragen. Gleichzeitig muß die Membran bei den erforderlichen Badbedingungen (insbesondere pH-Wert und Temperatur) beständig sein. Hier liegen vor allem die Vorteile der Keramikmodule.

Abschließend ist festzustellen, daß sich unter Berücksichtigung der genannten Rahmenbedingungen das Verfahren auch in anderen Betrieben einsetzen läßt. Die Durchführbarkeit ist jedoch immer im Einzelfall anhand von Vorversuchen zu überprüfen.

Die Nachrüstung bestehender Vorbehandlungsanlagen mit einer Mikro-/Ultrafiltrationsanlage ist in der Regel mit hohen Investitionskosten verbunden und verlangt gegebenenfalls auch die Bereitschaft zur Umstellung von Produktionsparametern (z.B. Einsatz eines einzigen Mineralölproduktes bei allen der Vorbehandlungsanlage vorgeschalteten Umformprozessen) und u.U. auch von Produktionsprozessen.

Auf der anderen Seite eröffnet sich damit aber auch ein großes Einsparpotential bei den Betriebs- und Personalkosten. So konnten im vorliegenden Fall der Firma Kärcher in Obersontheim allein durch die Reduzierung des Chemikalienverbrauches sowie des Abwasser- und Abfallanfalles Einsparungen von ca. 55.800 DM erzielt werden. Bei Berücksichtigung der ebenfalls gesunkenen Personalkosten (um ca. 14.400 DM) zusätzlich der laufenden Betriebs- und Kapitalkosten ergab sich bei der Firma Kärcher für die erforderliche Investition von 110.000 DM eine Amortisationszeit von ca. 1,9 Jahren. Somit zeigt sich, daß die Nachrüstung bei der Firma Kärcher sowohl die stofflichen Emissionen erheblich verringerte, als auch aus wirtschaftlicher Sicht rentabel war.