

Projekt INKOM-NRW

Entwicklung eines teilstromgelenkten
Wasserkreislaufsystems
für die Tankinnenreinigung von Tanklastwagen

gefördert durch das

Ministerium für Umwelt und Naturschutz,
Landwirtschaft und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen

Aktenzeichen-Nr.: MUNLV IV-9-042530

01. Juli 2002 – 31. Dezember 2004

Wuppertal, den 31. Dezember 2004

BERGISCHE UNIVERSITÄT WUPPERTAL
Fachbereich D – Maschinenbau, Bauingenieurwesen, Sicherheitstechnik
Abteilung: Sicherheitstechnik
Fachgebiet: Sicherheitstechnik/Umweltchemie
Gaußstraße 20
42097 Wuppertal

Projektleitung: Univ.-Prof. Dr. Joachim M. Marzinkowski

Inhaltsverzeichnis	Seite
Kurzfassung	3
1. Einleitung und Zielsetzung	5
1.1. Problemdarstellung, ausgehend vom Stand der Technik	5
1.2. Hemmnisse und Defizite der bestehenden Abwasserreinigungstechnik	6
1.3. Abwasserwirtschaft im untersuchten Betrieb und im Zusammenhang mit dem Anhang 27	8
1.4. Zur Qualität des Recyclingwassers – Verwendung von Trinkwasser zur Tankinnenreinigung	10
1.5. Lösungsweg – Stand der Technik der Abwasserreinigung	14
1.6. Vorstellung des untersuchten Betriebes WTR Willicher Tankreinigungs GmbH	17
1.7. Beschaffenheit des Abwassers im Teilstrom B2	26
1.8. Beschaffenheit des Abwassers im Teilstrom B1	31
1.9. Zur Analytik der Kohlenwasserstoffe im Abwasser	42
1.10. Beschaffenheit des Abwassers im Teilstrom B3	46
1.11. Beschaffenheit des Mischabwassers aus allen drei Teilströmen	47
2. Untersuchungen zur Produktzuordnung ausgewählter Stoffe im Abwasser	49
3. Zum Einsatz der Membranfiltration bei der Abwasserreinigung	57
3.1. Versuchsanordnung im Labor- und Pilotversuch	57
3.2. Laborversuche zur Membranfiltration von Abwasserproben	62
3.3. Pilotversuche zur Membranfiltration des vorgereinigten Abwassers	64
3.3.1. Ultrafiltration des Klarlaufs (B2)	65
3.3.2. Mikrofiltration des physikalisch gereinigten Abwassers (B1)	69
3.4. Zweistufige Membranfiltration durch Mikrofiltration und Umkehrosmose	72
3.5. Diskussion der Ergebnisse der Abwasserreinigung mittels Membranfiltration	78
4. Untersuchung der Wirtschaftlichkeit der Abwasserreinigung mittels Membranfiltration	80
5. Bilanzierung zur Tankinnenreinigung und Abwasserreinigung nach dem Teilstromverfahren	82
6. Abschlussdiskussion	86
7. Literaturverzeichnis	90
Anhang	92

Kurzfassung

Bei der Innenreinigung von Tank- und Silofahrzeugen sowie bei deren Außenwäsche entsteht ein Abwasser mit einer spezifischen Belastung. Die Innenreinigung der Tanks und Silos erfolgt in mehreren Spülschritten mit Warm- oder Kaltwasser. Üblicherweise wird das gesamte Abwasser aus der Tankinnenreinigung vor einer Einleitung in die Kanalisation zunächst über eine Fett- und Ölabscheidung und dann über eine Fällung/Flockung vorgereinigt.

Das F&E-Vorhaben wurde in einer neu errichteten Tankinnenreinigungsanlage durchgeführt, die eine getrennte Erfassung und Behandlung der Abwässer aus der Tankinnenreinigung unter dem Gesichtspunkt einer möglichst geringen Abwasserbelastung sowie Schlammproduktion bei der Abwasserbehandlung vorsieht. Hierzu sind drei Abwasserteilströme und eine Trennung des Abwassers nach Stoffgruppen eingerichtet. Abwasser mit Mineralölen, Fetten, Ölen und deren Zubereitungen wird nur noch über ein Koaleszenzabscheidesystem gereinigt (B1). Abwasser, das giftige und biologisch nicht abbaubare Stoffe enthält, wird durch Flockung/Flotation gereinigt (B2). Das biologisch eliminierbare bzw. abbaubare Stoffe enthaltende Abwasser wird ohne Behandlung in die Kanalisation eingeleitet (B3). Im Rahmen des Vorhabens sollten die Möglichkeiten und Grenzen der Einrichtung eines möglichst weitgehenden Wasserkreislaufsystems über Membranverfahren untersucht werden.

Wegen der ständig wechselnden Vielfalt und Konzentration der im Abwasser aus der Tankinnenreinigung enthaltenen Stoffe wurden die Untersuchungen im Praxisbetrieb durchgeführt. Der Betrieb lieferte genaue Aufzeichnungen zu allen Tankinnenreinigungen. Für Vergleichszeiträume wurden die Betriebsaufzeichnungen statistisch ausgewertet und den in regelmäßigen zeitlichen Abständen ermittelten Analyseergebnissen gegenübergestellt, um daraus Verbesserungsmaßnahmen abzuleiten und in die Entwicklung des Recyclingkonzeptes einfließen zu lassen. Für die Praxisversuche standen eine Mikro- (PP, 0,2 µm) und Ultrafiltration (Keramik, 0,01 µm) mit jeweils 4 m²-Filterfläche zur Verfügung sowie eine Umkehrosmoseanlage (PA-Wickelmodul, max. 250 L/h Permeat), die parallel im Labormaßstab überprüft und systematisiert wurden.

Zubereitungen von Mineralölen und insbesondere tierische Öle führen zu stabilen Dispersionen, die sich im Koaleszenzabscheidesystem nicht vollständig trennen lassen. Die nachgeschaltete Mikro- oder Ultrafiltration kann einen Gehalt an Kohlenwasserstoffen im Filtrat kleiner 1 mg/L sicher stellen. Die Reinigung der Membranen erwies sich als sehr schwierig. Der Aufwand beeinträchtigt die Wirtschaftlichkeit des Filtrationsverfahrens.

Kunststoffdispersionen machen mehr als 80% der Abwassermenge des Teilstromes B2 aus. Die chemische Reinigung von Abwässern mit stabilen kolloidalen Systemen erfolgt mit einem

Überschuss an Flockungshilfsmitteln. Die Ultrafiltration erwies sich als besser geeignet, um das chemisch gereinigte Abwasser weitergehend zu reinigen. Die Reduktion von CSB und Leitfähigkeit betrug durchschnittlich 90% (CSB) bzw. 75% (Leitfähigkeit). Die Leistung der Membranfiltration lag im Dauerbetrieb jedoch nur bei durchschnittlich 25 L/m²h.

Für eine verbesserte Reinigung des Teilstromes B1 wurde der Klarlauf aus der Teilstrombehandlung B2 mit dem Teilstrom B1 im Koaleszenzabscheidesystem zusammengeführt. Eine sich daran anschließende zweistufige Membranfiltration führt zu einem Recyclingwasser, das eine CSB-Konzentration von max. 80 mg/L aufweist, dessen Qualität jedoch noch nicht der für das Recyclingwasser geforderten Trinkwasserqualität entspricht.

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1. Problemdarstellung, ausgehend vom Stand der Technik

Der Transport größerer Mengen an Flüssigkeiten und Schüttgütern erfolgt in Tank- bzw. Silofahrzeugen. Silofahrzeuge werden vornehmlich für Granulate, Pulver und andere Feststoffe eingesetzt. Zu den flüssigen Stoffen zählen Schmieröle, Fette und Öle, Paraffindispersionen und andere Mineralölerzeugnisse und chemische Erzeugnisse, wie wässrige Lösungen von Tensiden, chemische Grundstoffe, Kunstharze und andere, meist in Wasser gelöste oder dispergierte Stoffe. Vor einer erneuten Befüllung muss der Tank gereinigt werden. Hierbei gelangen Reste des letzten Ladegutes in das Spülwasser, das vor einer Indirekteinleitung eine Vorbehandlung erfordert, um den Anforderungen nach Kapitel D des Anhangs 27 zur Abwasserverordnung (AbwV) [Anhang 27] zu entsprechen. Neben der allgemein üblichen Schlamm- und Ölabscheidung werden auch Fällungs-/Flockungsverfahren und in speziellen Fällen auch Membranfiltrationsverfahren eingesetzt. Neben dem Problem, das mit einer Verlagerung von Emissionen aus einem Umweltmedium in ein anderes verbunden ist, ist häufig auch der Wirkungsgrad dieser Verfahrenstechniken wegen der sich ergebenden, unübersichtlichen Stoffmischung stark eingeschränkt, da keine Trennung der Abwässer nach Art der Verschmutzung vorgenommen wird.

Allgemein unterliegt die Reinigung der Tanks und Silos folgenden Anforderungen:

- Die Behälter sollten weitestgehend entleert sein, damit so wenig Reststoffe wie möglich anfallen.
- Vor der eigentlichen Reinigung ist eine Entrestung der noch im Behälter vorhandenen Reste vorzunehmen, die als Abfall zu entsorgen sind. Damit soll sicher gestellt werden, dass möglichst wenig von diesen Stoffen in das Abwasser gelangt.
- Das Reinigungsmittel sollte in der geringstmöglichen Menge eingesetzt werden. In der Regel wird Wasser als Reinigungsmittel verwendet, das bestimmte chemische Stoffe zur Unterstützung der Reinigungswirkung enthalten kann.
- Aspekte der Arbeitssicherheit sind zu berücksichtigen.

Die Außenreinigung unterliegt dem Anhang 49 zur AbwV [Anhang 49].

Die Anforderungen an eine Abwasserreinigung und auch die Möglichkeiten zu einer Minimierung des Gebrauchs an Reinigungsmittel und der Wiederverwendung des gereinigten Abwassers hängen im Wesentlichen von dem zuletzt beförderten Ladegut ab. Eine Unterscheidung der Ladegüter erfolgt üblicherweise nach dem Aggregatzustand, nach der Löslichkeit in bzw. Mischbarkeit mit Wasser, nach Lebensmittel und Gefahrgut und zu letzterem nach Kriterien der Gefahr für Mensch und Umwelt. Weitere, entscheidende Faktoren sind die Wirt-

schaftlichkeit und die Qualität. Die Oberfläche des Tankinneren, Domkasten/-kragen, Ausläufe und Ventile sowie die Schläuche müssen nach beendeter Reinigung frei von Reststoffen sowie Anhaftungen und trocken vorliegen, damit die nächstfolgende Befüllung ohne Qualitätseinbußen und Gefahren erfolgen kann.

In der gängigen Reinigungspraxis wird parallel zur Innenreinigung das Fahrzeug auch von außen mit Wasser gereinigt. Das entstehende Mischabwasser wird einer gemeinsamen Vorbehandlung unterzogen, ehe eine Einleitung in die öffentliche Kanalisation erfolgt. Dies ist nach § 3 Abs. 3 AbwV dann zulässig, wenn „insgesamt mindestens die gleiche Verminderung der Schadstofffracht je Parameter erfolgt wie bei getrennter Einleitung“. Der Stand der Technik der Abwasserreinigung ist im ATV-Merkblatt M 707 beschrieben [ATV 94]. Danach wird der Hauptwasserstrom, der überwiegend Fette und Öle enthält, zunächst über eine Leichtstoffabscheidung geführt, es folgt die Neutralisation und eine Fällungs-/Flockungsstufe mit Flotation und abschließend eine Überprüfung des vorbehandelten Abwassers nach festgelegten Parametern und Prüfschärferegelungen vor Einleitung in die Kanalisation. Abwasserströme, die AOX-, BTX-Stoffe, Säuren oder Laugen enthalten, sollen vorher als Teilstrom abgezweigt und in einer Chargenbehandlung durch adsorptive oder oxidative Verfahren vorgereinigt werden, ehe sie vor oder nach der Leichtstoffabscheidung dem Hauptwasserstrom zugeleitet werden. Bei einer Direkteinleitung der gereinigten Abwässer folgt auf die Flotation eine biologische Stufe mit Nährstoffzudosierung und Mengenausgleich. Zur Einhaltung dieser Bedingungen entspricht es der bisherigen Praxis, die Reinigungsanlage in voneinander getrennte Waschstraßen einzuteilen und die Abwässer getrennten Vorbehandlungen zuzuführen, ehe eine Einleitung in die Kanalisation erfolgt. In kleineren Innenreinigungsanlagen erfolgt keine Teilstromtrennung, sondern eine gemeinsame Behandlung der zusammengeführten Abwässer als ein Hauptwasserstrom [ATV 94].

1.2. Hemmnisse und Defizite der bestehenden Abwasserreinigungstechnik

Die entscheidende Abwasserbehandlungsstufe in diesem Konzept ist die Fällung/ Flockung mit nachgeschalteter Flotation. In dieser Verfahrenskombination wird der Hauptanteil der organischen Fracht (als CSB bestimmt) dem Abwasser entnommen. Neben einer hohen Schlammmenge, die hierbei entsteht, gelangen Verunreinigungen auch durch eingesetzte Behandlungskemikalien in das behandelte Abwasser und damit letztlich auch in die Gewässer. Da eine stöchiometrische Dosierung der notwendigen Chemikalien entsprechend der sehr stark schwankenden Eingangsfrachten und -konzentrationen aus messtechnischen Gründen kaum zu realisieren ist, werden alle bekannten Anlagen mit manuell gesteuerten Dosieranlagen betrieben. Dies stellt hohe Ansprüche an das Bedienungspersonal. Über-

oder Unterdosierung der Chemikalien sind möglich. Hierdurch können bei Überdosierung Fällungs-/Flockungsmittel oder bei Unterdosierung auch die nicht geflockten Schadstoffe in die Kanalisation gelangen. Kationische oder anionische, organische polymere Flockungshilfsmittel, die neben Eisen- und Aluminiumsalzen zur Fällung und Flockung eingesetzt werden, gelten darüber hinaus wegen ihrer im Allgemeinen hohen Ökotoxizität und/oder geringen biologischen Abbaubarkeit als besonders problematisch [Schumann 97].

In den letzten Jahren werden vermehrt Membranverfahren zur Reinigung des Abwassers aus der Innenreinigung von Transportbehältern eingesetzt. Ende 1994 wurde eine Mikrofiltrationsanlage bei einer Silofachspedition in Wesseling in Betrieb genommen. Das Abwasser aus der Innenreinigung von Silofahrzeugen wird getrennt geführt nach sogenannten Inertstoffen (beispielsweise in Wasser unlösliche Kunststoffgranulate und -pulver) und nach in Wasser löslichen Stoffen. Das Inertstoffe enthaltende Abwasser darf keine Tenside und andere Reinigungszusätze enthalten und auch nicht mit Abwasser von der Außenreinigung vermischt werden, damit das Wasser nach der Mikrofiltration eine Qualität aufweist, die eine direkte Wiederverwendung zur Siloinnenreinigung ermöglicht. Getrennt hiervon wird das Abwasser, das lösliche Stoffe und die zum Reinigen verwendeten Chemikalien enthält, mit dem Abwasser der Außenreinigung vermischt, mikrofiltriert und in die Kanalisation eingeleitet. Es können jedoch nur solche Stoffe akzeptiert werden, die durch Mikrofiltration zurückgehalten werden können. Mit der Behandlung des Inertstoffe enthaltenden Abwassers vergleichbar ist die Reinigung von Abwasser aus der Tankinnenreinigung, das ausschließlich Kunststoffdispersionen enthält. Mittels Ultrafiltration werden die Kunststoffdispersionen, die nach chemischem Grundstoff voneinander getrennt und chargenweise filtriert werden, zurückgewonnen und wiederverwertet, worauf sich die Wirtschaftlichkeit gründet [Rebl 94]. Bei einer anderen Silo-Fachspedition wurde in einer mehrstufigen Membrananlage das gesammelte Abwasser aus der Siloinnenreinigung und Fahrzeugaußenreinigung nach der Vergleichmäßigung gereinigt. Das Konzept der Anlage beruhte auf einer Vorfiltration zur Abscheidung von Grobstoffen, Ultrafiltration und Nanofiltration mit nach- bzw. zwischengeschalteter AktivkohleadSORPTION. Das gereinigte Abwasser sollte ebenfalls eine Qualität aufweisen, die eine Wiederverwendung ermöglicht, so dass nur das Wasser ersetzt werden muss, das aus dem Kreislauf mit den Konzentraten ausgetragen wird [Glasow 96]. Die Vielfalt der Stoffe (Kunststoffgranulate, anorganische Salze und Oxide wie Soda, Titandioxid, Natriumsulfat, Calcium- und Bariumcarbonat, Kieselsäure, Natriumchlorid u. a.) führte zu starken Schwankungen in Menge und Zusammensetzung des Abwassers, die sich als problematisch in Bezug auf die angestrebte Wasserkreislaufführung auswirkte und letztlich zur Stilllegung führte.

Bis zum Beginn des Vorhabens war ein Wasser- und auch Produktrecycling nur in wenigen Fällen mit begrenztem Erfolg in die Praxis eingeführt worden. Die allgemein übliche, vorher-

gehende Vermischung des Abwassers steht grundsätzlich einer Wiederverwendung des gereinigten Abwassers entgegen.

1.3. Abwasserwirtschaft im untersuchten Betrieb und im Zusammenhang mit dem Anhang 27 [Anhang 27]

Der Anhang 27 zur Abwasserverordnung gilt nach Teil A Absatz 4 auch für Abwasser, das bei der Innenreinigung von Behältern und Behältnissen nach Lagerung und Transport anfällt.

In den „allgemeinen Anforderungen“ (Teil B) wird vorgeschrieben, dass die Schadstofffracht so gering zu halten ist, wie dies durch Verringerung des Anfalls von Abwasser aus der Behälterreinigung nach Lagerung und Transport durch Mehrfachnutzung und weitgehende Kreislaufführung des Reinigungswassers sowie Rückhaltung und Rückgewinnung von Produkten möglich ist.

Das Konzept der Tankinnenreinigungsanlage, das in dem untersuchten Betrieb verfolgt wird, soll auf diese Anforderungen hin ausgerichtet werden. Eine konsequente Entrestung ist vor dem Spülen der Tanks mit Wasser vorgesehen. Ein Teil der Reste kann einer Wiederverwendung zugeführt werden, so beispielsweise anorganische Säuren und Basen (Verwendung bei der Neutralisation der Abwässer), Flockungsmittel (Polyaluminiumsulfat) und Harzlösungen, soweit die Weiterverwendung bei der Herstellung neuer Harze durch den Hersteller gesichert ist. Um darüber hinaus eine Wasserkreislaufführung zu ermöglichen, werden die Abwässer aus der Tankinnenreinigung getrennt geführt und getrennt behandelt. In der sich an dem Koaleszenzabscheidesystem anschließenden biologischen Stufe sollen schließlich solche Stoffe des Abwassers behandelt werden, die entweder biologisch abbaubar sind oder den biologischen Abbauprozess nicht stören. Im Rahmen des Forschungsprojektes war zu untersuchen, ob das biologisch gereinigte Abwasser durch Mikrofiltration von den partikulären Stoffen so weit befreit und anschließend über eine Umkehrosmose nachgereinigt und entsalzt werden kann, dass es eine dem Trinkwasser vergleichbare Qualität aufweist und demzufolge ohne Einschränkung für die Tankinnenreinigung wiederverwendet werden kann.

Teil C „Anforderungen an das Abwasser für die Einleitungsstelle“ gilt für Direkteinleiter und hat für Anlagen zur Tankinnenreinigung im Allgemeinen keine Gültigkeit, da deren Abwasser nach einer Vorbehandlung entweder wiederverwendet wird oder in die öffentliche Kanalisation eingeleitet wird, über die es einer biologischen Reinigungsanlage zugeleitet wird.

Teil D legt „Anforderungen an das Abwasser vor Vermischung“ mit anderem Abwasser fest. Dies betrifft die Indirekteinleitung des gleichmäßigten Abwassers aus der Tankinnenreinigung und Außenwäsche nach vorhergehender Vorbehandlung des Abwassers. Für AOX,

Schwermetalle, Cyanid (leicht freisetzbar), Sulfid (leicht freisetzbar), Chlor (freies), Benzol und Derivate (BTX) sowie Kohlenwasserstoffe (gesamt) sind Anforderungen gestellt, die in der untersuchten Anlage auf die drei Teilströme fixiert sind. Anhand von (qualifizierten) Stichproben wurden während der Projektphase die einschlägigen Abwasserparameter überprüft. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens monatlich durchgeführt. Grundsätzlich wird davon ausgegangen, dass die Prozesse bei der Tankinnenreinigung und die hierbei in das Abwasser gelangenden Stoffe bekannt und damit kontrollierbar sind und somit eine gezielte Behandlung des Abwassers mit dem Ziel der Wiederverwendung unter Einhaltung der notwendigen Randbedingungen auch möglich ist. In der Regel wird Wasser als Reinigungsmittel verwendet, das bestimmte chemische Stoffe zur Unterstützung der Reinigungswirkung enthalten kann. Das zur Innenreinigung eingesetzte Reinigungsmittel wurde daher auch in der geringstmöglichen Menge eingesetzt.

In einem Entwurf zu einem Hintergrundpapier werden Abwasservermeidungs- und Abwasserbehandlungsverfahren näher erläutert [Entwurf]. Zur Reduzierung der Abwasserfrachten wird eine Überdachung der Anlage zum Fernhalten von Regenwasser, das Getrennhalten von Abfällen durch eine konsequente Entrestung und werden Betriebsvorschriften zu Ordnung und Sauberkeit sowie gezielte bautechnische Maßnahmen wie z.B. getrennte Entwässerungssysteme vorgeschlagen. Außerdem wird eine Mehrfachnutzung der Reinigungswässer und Wasserkreislaufführung empfohlen. Während die Mehrfachnutzung von Reinigungswässern in einem auch für Fremdnutzer zugänglichen Betrieb der Tankinnenreinigung wegen der unterschiedlichen Chemikalien und einer nicht regelbaren Reihenfolge technisch und organisatorisch nicht möglich ist, ist in dem vorgesehenen Projekt die Wasserkreislaufführung das Ziel des Vorhabens. Damit dies ohne Störung und zu wirtschaftlichen Bedingungen möglich ist, werden genau diese Empfehlungen der Expertengruppe beim Bau und Betrieb der Anlage berücksichtigt. Die Tankinnenreinigungsanlage wird entsprechend den Vorgaben einer getrennten Abwasserführung und Teilstrombehandlung neu gebaut, und es wird eine auf KMU ausgelegte Organisation als integriertes Managementsystem entwickelt, so dass beste Voraussetzungen zum Erreichen des Forschungszieles gegeben sind.

Im Hintergrundpapier sind Vorschläge der Expertenkommission zur Behandlung des Abwassers enthalten, die eine Kombination folgender Maßnahmen vorsieht: Membrantechnik, Fällung/Flockung, biologischer Reinigungstechnik und Aktivkohle. Die Hinweise auf die Grenzen der Anwendung der jeweiligen Verfahren, wie beispielsweise schädigende und verblockende Faktoren bei der Membrantechnik, die Fällung beeinflussende Stoffe (z.B. emulgierte Mineralöle) und den biologischen Abbau hemmende Stoffe wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens berücksichtigt.

1.4. Zur Qualität des Recyclingwassers – Verwendung von Trinkwasser zur Tankinnenreinigung

Die Tankreinigung wird im Allgemeinen mit Wasser durchgeführt, das in der Regel aus der Trinkwasserleitung entnommen wird. Bei hohen Härtegraden des Wassers wird zusätzlich eine (Teil-)Enthärtung über Ionenaustauscherharze durchgeführt. Damit soll vermieden werden, dass sich an den Tankinnenwänden nach der Reinigung (sichtbare) Niederschläge bilden. Eine nicht einwandfrei saubere Tankinnenwand steht einer Neubefüllung des Tanks im Wege. Aus diesen Qualitätsgründen wird daher für die Tankinnenreinigung ein Wasser hoher Reinheit gefordert. Dieselben Anforderungen sind an das Recyclingwasser zu stellen. Darüber hinaus muss sichergestellt sein, dass das Recyclingwasser nach einer biologischen Abwasserreinigung insbesondere die Anforderungen an die mikrobiologischen Parameter erfüllt, um einen gefahrlosen Umgang bei der Anwendung des Recyclingwassers mit Hochdruckdüsen bei der Tankinnenreinigung und einer damit möglicherweise verbundenen Aerosolbildung zu gewährleisten. Daher ist auch für das Recyclingwasser Trinkwasserqualität gefordert.

Die qualitativen Anforderungen an das Wasser zur Reinigung der Lebensmittel-Tankfahrzeuge finden sich in der „Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch“ (TrinkwV 2001) wieder: Nach § 3 1) ist als „Wasser für den menschlichen Gebrauch“ „Trinkwasser“ sowie „Wasser für Lebensmittelbetriebe“ anzusehen [TrinkwV]. Unter „Wasser für Lebensmittelbetriebe“ fällt nach § 1b) „alles Wasser, ungeachtet seiner Herkunft und seines Aggregatzustandes, das in einem Lebensmittelbetrieb für die Herstellung, Behandlung, Konservierung oder zum Inverkehrbringen von Erzeugnissen oder Substanzen, die für den menschlichen Gebrauch bestimmt sind, sowie zur Reinigung von Gegenständen und Anlagen, die bestimmungsgemäß mit Lebensmitteln in Berührung kommen können, verwendet wird, soweit die Qualität des verwendeten Wassers die Genussstauglichkeit des Enderzeugnisses beeinträchtigen kann“.

Für Tankfahrzeuge mit anderen Chemikalien oder Zubereitungen gibt es keine ausdrücklichen gesetzlichen Vorgaben zur geforderten Qualität des in der Reinigung eingesetzten Wassers. Da aber bereits viele Betriebe der chemischen Industrie Qualitätsanforderungen an die Tankinnenreinigung stellen, werden hier beispielhaft einige Anforderungskataloge vorgestellt [Degussa]. Die Firma Degussa fordert in Ihrem Anforderungsprofil „für Transporte im Straßengüter- und kombinierten Verkehr (Stand: Juni 2004)“ in Anlage A 1.1 (Degussa-Spezifische Zusatzanforderungen) unter anderem:

A.1.2.1: Der Auftragnehmer ist für die Auswahl einer geeigneten und zuverlässigen Reinigungsanlage verantwortlich.

A.1.2.4: Die Reinigung eines Tanks richtet sich grundsätzlich nach dem letzten Ladegut und – soweit bekannt – nach dem vorgesehenen Ladegut bzw. nach den Absprachen mit dem Reinigungsbetrieb.

A.1.2.7: Bei Tank-/Silofahrzeugen und Tank-/Silocontainern, die langfristig für den Transport eines einzelnen Produktes eingesetzt sind (dedicated/ Einwegverkehr), sind hinsichtlich Reinigung und Entsorgung die Anweisungen des Auftraggebers zu beachten.

A.1.2.8. In Ergänzung zu Punkt A.1.2.1. hat der Auftragnehmer spätestens ab 01.07.2004 Tankreinigungen bei Tankreinigungsanlagen durchführen zulassen, die nach CEFIC SQAS Tank Cleaning (...) bewertet sind. Von diesem Grundprinzip darf in Ausnahmefällen nur abgewichen werden, wenn die Anforderung in bestimmten Fällen wirtschaftlich unzumutbar ist, was dem Auftraggeber auf Verlangen in geeigneter Weise zu belegen ist.

Wie aus den Degussa-spezifischen Anforderungen hervorgeht, wird hier auf das Sicherheits- und Qualitäts-Beurteilungssystem (SQAS) des Verbandes der europäischen chemischen Industrie (CEFIC) verwiesen [CEFIC]. 1991 haben der Verband der europäischen chemischen Industrie und der Verband der Europäischen Petrochemie (EPCA) gemeinsam diskutiert, wie die Problematik der Beurteilung von Logistikdienstleistern am besten voranzubringen sei. Als Ergebnis wurden unter Beteiligung von Vertretern nationaler Chemieverbände und Chemieunternehmen sowie Logistikdienstleistern Arbeitsgruppen eingerichtet und damit beauftragt, ein Sicherheits- und Qualitäts-Beurteilungssystem (SQAS) für Logistikdienstleistungen zu entwickeln. SQAS versetzt die Chemieunternehmen in die Lage, die Qualitäts- und Sicherheits-Managementsysteme ihrer Lieferanten von Logistikdienstleistungen auf einheitliche Weise beurteilen zu können und so Mehrfach-Beurteilungen durch jedes einzelne Chemieunternehmen zu vermeiden. Beurteilungsergebnisse, die von einer unabhängigen Stelle ermittelt worden sind, können von dem einzelnen Chemieunternehmen ausgewertet und – zusammen mit anderen Kriterien – bei der Auswahl von Lieferanten und auch im Einzelnen zur Abstimmung der verbesserungsfähigen Bereiche mit dem Logistikdienstleister verwendet werden. SQAS-Unterlagen für den Straßentransport (ein Fragebogen und eine entsprechende Richtlinie) wurden im September 1994 erstmals herausgegeben und bezogen sich ausschließlich und umfassend auf Straßentransportdienstleistungen. Das „spezielle“ Tankreinigungsanlagen-SQAS-Paket besteht aus zwei Unterlagen, die gemeinsam verwendet werden müssen:

- den „speziellen“ Tankreinigungsanlagen-Richtlinien zur SQAS-Beurteilung. Hierin sind allgemeine Informationen zur SQAS-Beurteilung enthalten und detaillierte Informationen sowohl für den Auditor als auch das beurteilte Unternehmen hinsichtlich der

Interpretation der im „speziellen“ Fragebogen zu Tankreinigungsanlagen enthaltenen Fragen.

- der „spezielle“ SQAS-Tankreinigungsanlagen-Fragebogen. Diese Unterlage ist wie folgt aufgebaut:
 - Angaben zur Beurteilung (Angaben über das beurteilte Unternehmen und den Auditor sowie das Datum der Beurteilung).
 - Porträt des beurteilten Unternehmens
 - detaillierter Fragebogen zu „speziellen“ Fragen hinsichtlich der Tankreinigungsanlage
 - Anmerkungen des beurteilten Unternehmens
 - Anmerkungen des Auditors (ohne jede Bewertung der Ergebnisse)

Die SQAS-Beurteilung „Tankreinigungsanlagen“ (spezieller Teil) macht jedoch keine Vorgaben oder Anforderungen an die Qualität oder die Beschaffenheit des in der Reinigung eingesetzten Wassers.

Im Fragenkatalog wird nach Vereinbarungen mit dem Kunden über Reinigungsverfahren (3.3.1.1b) gefragt. Des Weiteren wird gefragt, ob die Reinigungsanlage die Aspekte der „modernen Technologie“ und „Zuverlässigkeit“ (4.1.1.2a und 4.1.1.2c) berücksichtigt [CE-FIC].

Wie aus den oben genannten Ausführungen hervorgeht, werden keine Anforderungen an bestimmte Parameter, Grenzwerte, Stoffeigenschaften, Nachweisverfahren o.ä. gestellt. Es wird jedoch verlangt, dass das Reinigungsverfahren zuverlässig, modern und auf das zu reinigende Produkt abgestimmt sein soll.

In den Anlagen I, II und III der Trinkwasserverordnung [TrinkwV] sind Parameter definiert, die in der Tab. 1 zusammengestellt sind und deren Einhaltung gefordert ist.

Von einigen großen Chemieunternehmen wird verlangt, dass bei der Vorfahrt der Tankfahrzeuge für die Neubefüllung mit Kunststoffdispersionen die gereinigten Tanks an den Innenwänden mit Wasserstoffperoxidlösung benetzt sind. Damit soll sichergestellt sein, dass die empfindlichen Kunststoffdispersionen vor einer mikrobiologischen Kontamination geschützt sind. Die Verwendung von Trinkwasser zur Tankinnenreinigung reicht für diese Fälle alleine nicht mehr aus.

Das Filtrat aus der chemischen Vorbehandlung bzw. aus der Ultrafiltration der mineralöhlhaltigen Abwässer soll darüber hinaus dahingehend untersucht werden, ob die Qualität dieses Recyclingwassers schon ausreicht für Vorspülprozesse bei der Tankinnenreinigung bzw. für

die Außenwäsche der Tankfahrzeuge, was jedoch von den Tankinnenreinigungsbetrieben als technisch zu aufwändig angesehen wird.

Mikrobiologische Parameter

Teil 1: *Allgemeine Anforderungen an Wasser für den menschlichen Gebrauch*

Lfd. Nr.	Parameter	Grenzwert (Anzahl)
1	Escherichia coli (E. coli)	0/100 mL
2	Enterokokken	0/100 mL
3	Coliforme Bakterien	0/100 mL

Teil 2: *Anforderungen an Wasser für den menschlichen Gebrauch, das zur Abfüllung in Flaschen oder sonstige Behälter zum Zwecke der Abgabe bestimmt ist*

Lfd. Nr.	Parameter	Grenzwert (Anzahl)
1	Escherichia coli (E. coli)	0/250 mL
2	Enterokokken	0/250 mL
3	Coliforme Bakterien	0/250 mL
4	Koloniezahl bei 22°C	100/mL
5	Koloniezahl bei 36°C	20/mL
6	Coliforme Bakterien	0/250 mL

Chemische Parameter

Teil 1: *Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation i.d.R. nicht mehr erhöht*

Lfd. Nr.	Parameter	Grenzwert (mg/L)
1	Acrylamid	0,0001
2	Benzol	0,001
3	Bor	1
4	Bromat	0,01
5	Chrom	0,05
6	Cyanid	0,05
7	1,2-Dichlorethan	0,003
8	Fluorid	1,5
9	Nitrat	50
10	Pflanzenschutzmittel und Biozide	0,0001
11	Pflanzenschutzmittel und Biozide gesamt	0,0005
12	Quecksilber	0,001
13	Selen	0,01
14	Tetrachlorethen und Trichlorethen	0,01

Teil 2: Chemische Parameter, deren Konzentration im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation ansteigen kann

Lfd. Nr.	Parameter	Grenzwert (mg/L)
1	Antimon	0,005
2	Arsen	0,01
3	Benzo-(a)-pyren	0,00001
4	Blei	0,01
5	Cadmium	0,005
6	Epichlorhydrin	0,0001
7	Kupfer	2
8	Nickel	0,02
9	Nitrit	0,5
10	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	0,0001
11	Trihalogenmethan	0,05
12	Vinylchlorid	0,0005

Teil 3: Indikatorparameter, TrinkwV 2001 Anlage 3 (zu § 7)

Lfd. Nr.	Parameter	Grenzwert/Anforderung
1	Aluminium	0,2 mg/L
2	Ammonium	0,5 mg/L
3	Chlorid	250 mg/L
4	Clostridium perfringens	0/100 mL
5	Eisen	0,2 mg/L
6	Färbung	0,5 m ⁻¹
7	Geruchsschwellenwert	2 bei 12°C 3 bei 25°C
8	Geschmack	neutral
9	Koloniezahl bei 22°C	100/mL
10	Koloniezahl bei 36°C	20/mL
11	Elektrische Leitfähigkeit	2.500 µS/cm bei 20°C
12	Mangan	0,05 mg/L
13	Natrium	200 mg/L
14	TOC	0 mg/L
15	Oxidierbarkeit	0 mg/L O ₂
16	Sulfat	240 mg/L
17	Trübung	1
18	Wasserstoffionen-Konzentration pH	≥ 6,5 und ≤ 9,5
19	Tritium	100 Bq/L
20	Gesamtrichtdosis	0,1 mSv/Jahr

Tabelle 1: Grenzwerte nach TrinkwV

1.5. Lösungsweg – Stand der Technik der Abwasserreinigung

Durch die technischen Weiterentwicklungen der letzten Jahre bietet sich heute die Einrichtung eines auf Abwasserteilströmen aufgebauten Wasserkreislaufsystems an, das eng an den das Abwasser erzeugenden Betrieb der Tank- und Siloinnenreinigung angelegt ist. Voraussetzung ist jedoch, dass die Prozesse bei der Innenreinigung und die hierbei in das Abwasser gelangenden Stoffe bekannt und damit kontrollierbar sind. Dann ist eine gezielte Behandlung des Abwassers mit dem Ziel der Wiederverwendung unter Einhaltung der notwen-

digen Randbedingungen auch möglich. Wichtig ist daher eine sehr genaue Eingangskontrolle und eine EDV-Erfassung der zu reinigenden Ladegüter.

Folgende Arbeitsschritte sind für jedes einzelne Transportprodukt zu ermitteln und zu definieren:

1. Zuordnung der Reststoffe bei der Entrestung
2. Festlegung der Reinigungsvorschrift und der ggf. einzusetzenden Reinigungskemikalien
3. Festlegung der Vorschriften zur Arbeitssicherheit im Umgang des Betriebspersonals mit dem Transportprodukt bei der Reinigung
4. Risikoabschätzung für die Umwelt sowohl von Seiten des Immissionsschutzes als auch des Wasserschutzes
5. Risikoabschätzung für Arbeitssicherheit
6. Kriterien für die Eignung der Reinigungsflüssigkeit im Hinblick auf die Wiederverwendung des gereinigten Abwassers
7. Zuordnung der Reinigungsflüssigkeit zu bestimmten Abwasserbehandlungsstufen

Als Informationsquellen stehen hierfür das DIN-Sicherheitsdatenblatt des Transportgutes, Anwendungsinformationen der Hersteller und Vertreiber, in einigen Tankinnenreinigungsanlagen, so auch beim untersuchten Betrieb, die „C-Bank“ (Datenbank der erfahrungsgemäß in Tankinnenreinigungsanlagen erfassten chemischen Stoffen) sowie Erfahrungsberichte der Anwender zur Verfügung. Diese wurden im untersuchten Betrieb vollständig erfasst, gesichtet und ausgewertet.

Um das Ziel technisch erreichen zu können, hat der untersuchte Betrieb eine Teilstrom-Behandlungsanlage für die Abwässer aus der Tankinnenreinigung eingerichtet. Diese sieht eine Trennung der Abwässer vor (B1) mit ölhaltigen und in Wasser unlöslichen Stoffen, in Abwasser (B2) mit Stoffen, die giftig, biologisch nicht oder nur schwer abbaubar sind, und in Abwässer (B3), die unbedenkliche Stoffe und Lebensmittelstoffe enthalten. Das Untersuchungsprogramm sah für die beiden Teilströme B1 und B2 nach einer geeigneten Vorbehandlung eine getrennte oder nach einer Zusammenführung auch gemeinsame Weiterbehandlung durch Mikro- oder Ultrafiltration vor. Auch war zu untersuchen, ob durch den vorhandenen Biofilter und eine nachfolgende zusätzliche Entsalzung eine Qualität des gereinigten Abwassers erzielt werden kann, die eine Eignung des gereinigten Wassers für die Tank- und Siloreinigung ermöglicht.

Das Umweltbundesamt hat im Rahmen des Forschungsprojektes „Stand der Abwassertechnik in verschiedenen Branchen“ auch den Bereich „Abwasseranfall bei der Straßentankwageninnenreinigung“ untersuchen lassen. Der Stand der Technik in der Abwasserbehandlung stellt sich wie folgt dar: die Abwasserbehandlung besteht aus den Komponenten Absetzbecken, Puffer, Belebungsbecken, Entgasung, Eindicker und Schlammbehandlung. Im Zulauf

werden Natronlauge oder Salzsäure zur pH-Regulierung für den Flockungsprozess zudosiert. Als Flockungsmittel dient Kalkhydrat. Polyelektrolyte werden zur Verbesserung der Flockungseigenschaften verwendet. Bei Schaumbildung durch entsprechende Transportgüter wird Entschäumer zugegeben. Das Absetzbecken dient der Flockenbildung und deren Sedimentation. Der Schlamm wird eingedickt und der kommunalen Kläranlage zugeführt. Die anschließenden Pufferbehälter ermöglichen eine gleichmäßige Beschickung der Biologie. Da in der Regel aufgrund der Kalkfällung der pH-Wert für die Biologie zu hoch liegt, wird Salzsäure zudosiert. Dem Belebungsbecken wird zur Abstimmung des Nahrungsangebotes für die Bakterien Ammoniaklösung und Phosphorsäure zugegeben. Der abgesetzte Schlamm im Eindicker wird der Schlammbehandlung zugeführt.

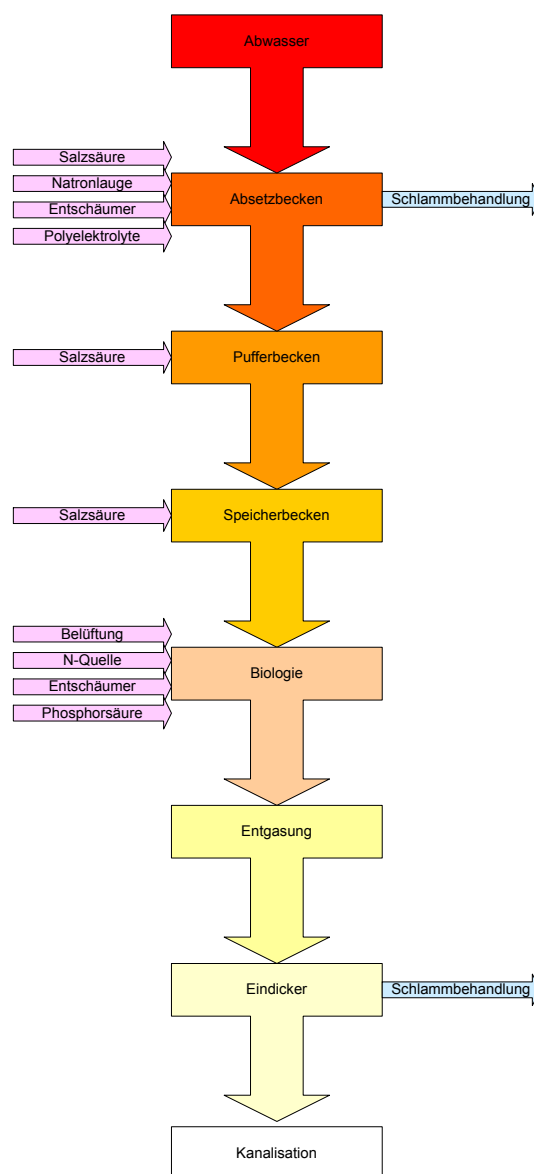


Abbildung 1: Stand der Technik in der Behandlung von Abwässern aus der Tankinnenreinigung von Transportfahrzeugen

1.6. Vorstellung des untersuchten Betriebes WTR Willicher Tankreinigungs GmbH

110 Anlagen stehen in Deutschland für die Tankinnenreinigung zur Verfügung. Überwiegend sind sie in industriellen Ballungsgebieten angesiedelt. Viele der Unternehmen sind in erster Linie Spediteure und betreiben die Tankreinigung als einen Teilbereich ihres Geschäftes. Insbesondere die kleinen und mittelständischen Unternehmen (KMU) der Tank- und Siloinnenreinigung sind als Dienstleister unter den heutigen Marktbedingungen scharfen Wettbewerbsbedingungen ausgesetzt. Ausdruck hierfür sind z.B. die Forderungen Ihrer Kunden, in erster Linie der Transportunternehmen, nach

- einer schnellen Auftragsrealisierung zu Niedrigpreisen und
- einer hohen Qualität durch eine rückstandsfreie Reinigung, die mit dem Reinigungszertifikat bestätigt wird [GELAW].

Die Vielfalt der zu berücksichtigenden Faktoren wird beispielhaft durch die folgenden Probleme deutlich:

1. Variantenreichtum des Reinigungsprozesses

Den Reinigungsprozess (als Einheit von Entrestung und Entsorgung, Tankinnenreinigung und Abwasserbehandlung) kennzeichnen eine große Anzahl unterschiedlicher Varianten (unterschiedliche, zu transportierende Stoffe, eine Vielzahl von Fahrzeugtypen sowie unterschiedliche Kundenanforderungen hinsichtlich Reinigungsqualität und Nachweisführung).

2. Kenntnisse über effiziente Reinigungsverfahren

Es werden grundlegende Kenntnisse über das Reinigungsverfahren, die Abwasserbehandlung sowie die Arbeitssicherheitsanforderungen benötigt. Gegenwärtige Informationsquellen hierfür stellen dar:

- das DIN-Sicherheitsdatenblatt des Transportgutes,
- die Anwendungsinformationen der Hersteller und Vertreiber der transportierten Stoffe,
- die Vielzahl von Gesetzen, Verordnungen und Vorschriften im Bereich Gefahrgut, dessen Kennzeichnung und Beförderung sowie
- die Chemikalien-Datenbank (C-Bank)¹, die auch dem untersuchten Betrieb WTR zur Verfügung steht.

¹ Die Chemikaliendatenbank III[®] ist eine Stoffdatensammlung mit Informationen zu Handelsprodukten und chemischen Rohstoffen, speziell aufgearbeitet für den Umgang mit den Produkten in Tankwagenreinigungsanlagen. Die Software steht nur einer geschlossenen Benutzergruppe zur Verfügung. Die Software enthält Programmmodule zur Ausgabe von Reinigungs- und Arbeitssicherheitshinweisen, zur Abwicklung von Arbeitsaufträgen und dem Bearbeiten von Lieferscheinen, Einstiegsprotokollen sowie eines Reinigungsattestes. Der Datenbestand ist zurzeit: 32.370 Produkte mit ca. 50.800 Synonymen und ca. 31.000 Einträgen in der chemisch/technischen Bezeichnung [Heins].

Bei Nutzung der Informationsquellen haben sich die Tankinnenreinigungsunternehmen mit Folgendem auseinander zu setzen:

Das Reinigungsverfahren, die Entsorgung der bei der Entrestung anfallenden Abfälle und die Verfahren zur Reinigung der Spülwässer sind von Betrieb zu Betrieb unterschiedlich (z.B.: örtliche Gegebenheiten, Organisation im Unternehmen, spezifische Kundenanforderungen, Reinigungsaufkommen schwieriger Stoffe) und stark erfahrungsabhängig (z.B. Angaben zu Reinigungszeiten und Wassermengen, Zuordnung der Abfälle, Vorgehensweisen bei hartnäckigen Anhaftungen). Diese individuellen Erfahrungen stellen das Know-How der Tankinnenreinigungsfirmen dar und entscheiden wesentlich über ihre Wettbewerbsfähigkeit.

3. genaue Kenntnisse über die Tankbefüllung

Die genaue Kenntnis über die frühere Befüllung des Tanks stellt eine zwingende Voraussetzung für einen sicheren Betrieb dar, ebenso die Qualitätsüberprüfung des Reinigungsergebnisses. Eine hier hilfreiche Analytik, die insbesondere bei Unsicherheiten zu den Laderesten, zur Beurteilung der Fertigstellung der Tankinnenreinigung oder auch nicht vorhersehbaren Anhaftungen an den Tankinnenwänden schnell und sicher angewendet werden kann, steht jedoch nicht zur Verfügung.

Für die Praxisuntersuchungen im Rahmen des F&E-Vorhabens stellte die Fa. Willicher Tankreinigungs GmbH (WTR) ihre Anlagen zur Verfügung. Sie betreibt eine Tankinnenreinigungsanlage mit zwei Reinigungsstraßen für Tank-LKW und Silofahrzeuge sowie eine Reinigungsstraße für die Außenreinigung. Auf den beiden Reinigungsstraßen für die Tankinnenreinigung werden sowohl Lebensmittel als auch Chemikalien zugelassen. Für die Zulassung zur Tankinnenreinigung muss der Fahrer die Frachtpapiere zu seiner letzten Fahrt vor der Reinigung des Tanks oder Silos vorlegen. Anhand der auf den bestehenden Erfahrungen aufgebauten Produktliste (nachfolgend Tabelle als Ausschnitt) und mit Hilfe der C-Bank erfolgt eine Entscheidung gemäß dem nachfolgenden Schema zum organisatorischen Ablauf zur Tankinnenreinigung unter Beachtung verschiedener Zulassungskriterien. Hierbei erfolgt eine Einteilung in die WTR-Stoffgruppe 1 bis 24, in die WTR-Abfallgruppe 1 bis 9, die nachfolgend tabellarisch zusammengestellt sind, und die Zuordnung der Abwässer in einen der drei Teilströme B1 bis B3, die aus dem nachfolgenden Schema ersichtlich sind. Nachfolgend werden dann die einzelnen Teilströme beschrieben und es werden typische Stoffbeispiele genannt, wie sie häufig zur Reinigung als Restanhaftungen in den Tanks und Silos angegeben sind.

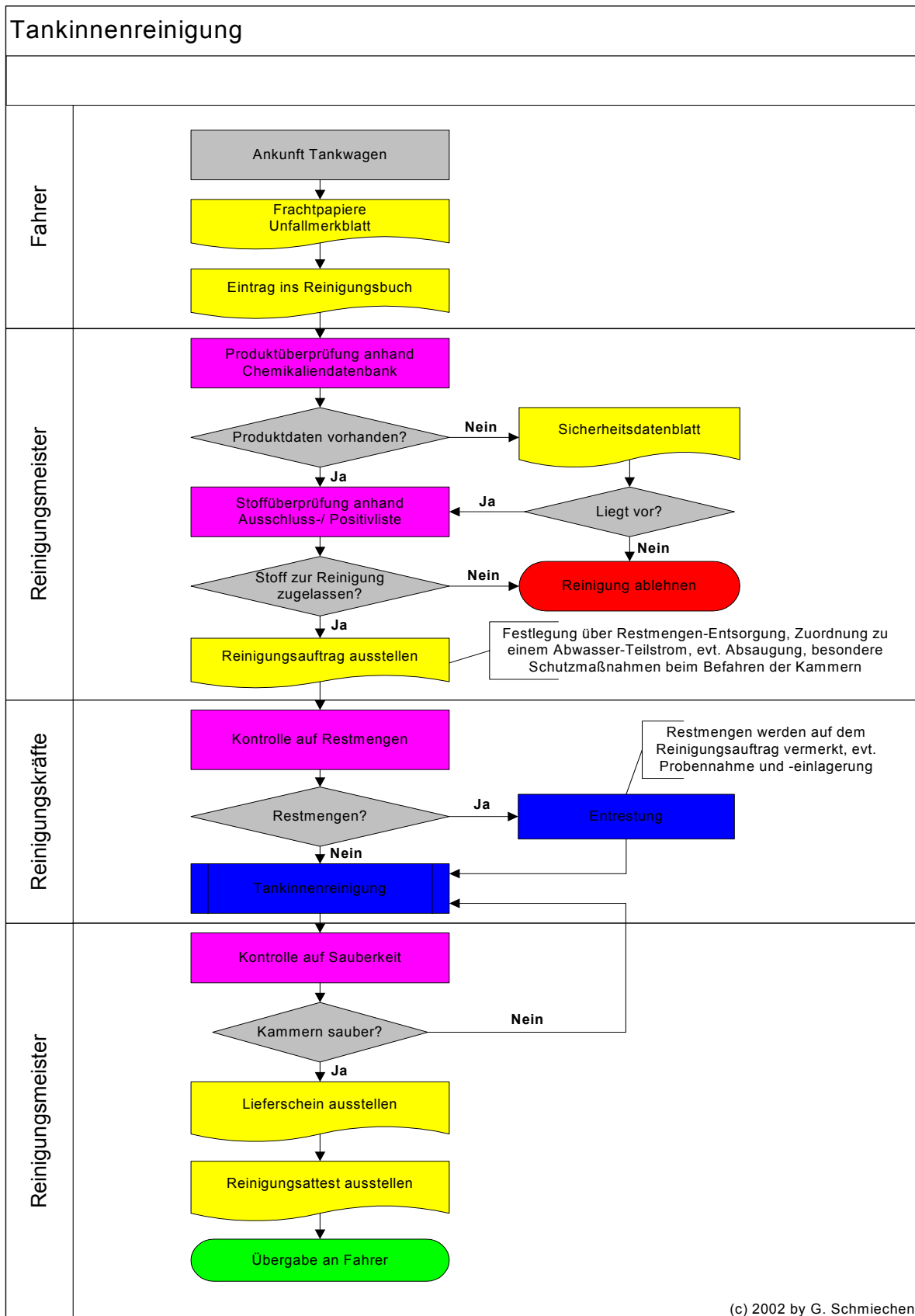
Von der Reinigung ausgeschlossen sind u. a. („Zulassungskriterien“):

- niedrig siedende Kohlenwasserstoffe, aliphatische und aromatische Lösemittel

- Phenol, Kresol, MMA, Acrylat, stark toxische Stoffe, Amine, Herbizide, Pestizide, Pyridin, Anilin, Naphthalin, Epichlorhydrin, schwermetallhaltige Stoffe, organische Chlorverbindungen (z.B. Chlor-Nitro-Benzol), Stoffe des Anhanges zur Störfallverordnung, PCB, PAK
- Chloressigsäure, toxische ätzende Stoffe
- organische Chlorverbindungen, lösemittelhaltigen Lacke und Farben

WTR-Gruppe	Transportklasse	allg. Produktbezeichnung
1	3 (brennbare Stoffe)	Kunstharze in brennbaren Lösemitteln
2	3 (brennbare Stoffe)	andere brennbare Stoffe
3	6.1 (giftige Stoffe)	Furanharze in Furfurylalkohol
4	6.1 (giftige Stoffe)	andere giftige Stoffe (z.B. Phenol, Formaldehyd)
5	8 (ätzende Stoffe)	sauer reagierende überwiegend organische Stoffe
6	8 (ätzende Stoffe)	sauer reagierende überwiegend anorganische Stoffe
7	8 (ätzende Stoffe)	alkalisch reagierende Stoffe
8	8 (ätzende Stoffe)	oxidierend oder reduzierend reagierende Stoffe
9	9 (versch. gefährl. Stoffe)	Epoxidharze (Bisphenol A, Epoxidharz)
10	9 (versch. gefährl. Stoffe)	Phenolharze, Formaldehydharze
11	keine	nicht brennbare Lösungen: Alkohole, Ketone, Aldehyde
12	keine	Silikate, Phosphate, anorganische (Neutral-)Salze
13	keine	Organische Phosphor- und Stickstoffverbindungen
14	keine	allgemein organische Stoffe mit Ausnahme 11, 13
15	keine	anionische Tenside und Waschröhstoffe
16	keine	nichtionogene, amphothere, kationische Tenside
17	keine	Kunststoffdispersionen, Latex und wässrige Polymere
18	keine	Lebensmittelstoffe und umweltverträgliche Stoffe
19	Mineralöl	Fettschmierstoffe, Pumpenöle, Druckfarbenöle
20	Mineralöl	Mineralöle, Esteröle (Zubereitungen, mit Additiven)
21	Mineralöl	Natürliche Öle und Fette, Alkyldiälate
22	Mineralöl	langkettige, in Wasser unlösliche Alkohole
23	Mineralöl	aliphatische, dispergierbare KW, Kaltreiniger
24	Mineralöl	hochraffinierte, entaromatisierte KW, Paraffinöl
25	Mineralöl	spezielle, in Wasser dispergierbare KW, Entschäumer
26	Mineralöl	synthetische Öle, Silikonöle, Bitumen

Tabelle 2: WTR-Stoffgruppen und ihre stoffliche Einteilung



(c) 2002 by G. Schmiechen

Abbildung 2: Schema zum organisatorischen Ablauf der Tankinnenreinigung [Schmiechen]

Die Einteilung der bei der Entrestung aufgefangenen Stoffe erfolgt nach den in der folgenden Tabelle zusammengestellten WTR-Abfallgruppen. Diese dienen der einfachen, sicheren und schnellen Zuordnung im Betrieb. Die beiden Gruppen „organische Lösemittel“ sind wegen des Ausschlusses nicht für den Betrieb vorgesehen.

Nr.	EWC-Code	Bezeichnung
Abfälle zur Entrestung		
0	02 03 04	für Verzehr und Verarbeitung ungeeignete Stoffe
	07 01 04	organische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen
	07 06 04	organische Lösemittel, Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen
1	08 04 09	Klebstoff- und Dichtmasseabfälle, die organische Lösemittel enthalten
2	08 04 14	wässrige Schlämme, die Klebstoff- und Dichtmasseabfälle enthalten, mit Ausnahme derjenigen, die unter 08 04 09 fallen
3	11 01 06	Säuren, saure Salze und ihre wässrige Lösungen
4	11 01 07	alkalische Beizlösungen
5	13 02 05	nichtchlorierte Maschinen-, Getriebe-, und Schmieröle auf Mineralölbasis
6	13 02 08	ölhaltige Abfälle
7	14 06 03	andere Lösemittel und Lösemittelgemische
8	16 05 07	gebrauchte anorganische Chemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder diese enthalten
9	16 05 08	gebrauchte organische Chemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder diese enthalten

Tabelle 3: Abfallgruppen nach WTR-Nr. und EWC-Code

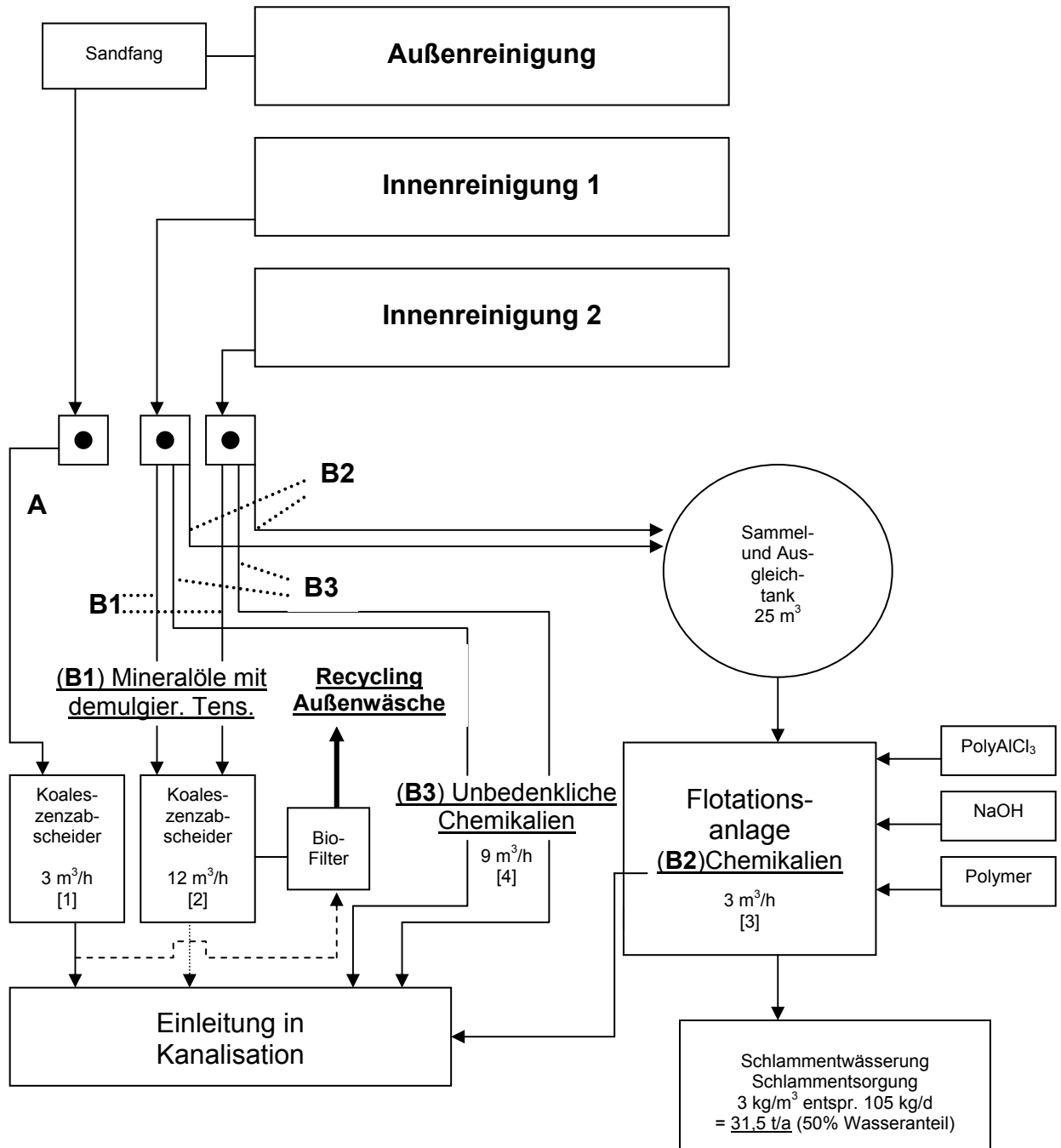


Abbildung 3: Schema zur teilstromgelenkten Behandlung des Abwassers aus der Tankinnenreinigung, bestehende Anlage bei Fa. WTR Willich

- [1] (A) Abwasser aus der Außenreinigung, wird über Sandfang und Koaleszenzabscheider gereinigt.
 [2] (B1) Abwasser enthält Kohlenwasserstoffe und Mineralöle mit demulgierenden Tensiden, Reinigung mit Koaleszenzabscheider, wenn möglich zusätzliche Reinigung im Biofilter und Wiederverwendung des gereinigten Abwassers zur Außenwäsche.
 [3] (B2) Abwasser enthält giftige Chemikalien, Reinigung mittels Flotation
 [4] (B3) Abwasser enthält biologisch gut abbaubare Chemikalien, keine Behandlung.
- | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------|
| [1] = Split-O-Mat HAB 2 | ca. 40 m ³ /d bzw. | 12.000 m ³ /a |
| [2] = Split-O-Mat HAB 4 und Split-O-Mat BIO | ca. 150 m ³ /d bzw. | 45.000 m ³ /a |
| [3] = Split-O-Mat Flo 3000 | ca. 35 m ³ /d bzw. | 11.000 m ³ /a |
| [4] = keine Vorbehandlung | ca. 108 m ³ /d bzw. | 33.000 m ³ /a |
- (Split-O-Mat: Anlagenbezeichnung des Herstellers Enviro-Chemie, Rossdorf)

Datenblatt vorhanden / C-Bank	Produkt	Stoff	WTR-Stoffgruppe	Abfallart	GefStoff	pH-Wert	Wasserlöslichkeit	Teilstrom
x	500 N	mineralisches Selektivraffinat	24	5				B1
x	Abfälle anorganischer Säuren	anorganische Säuren	6	3	C, Xi			B2
x	ABS-Säure	n-Alkylbenzolsulfonsäure	15	9		> 7		B2
x	Acclaim Polyol - 4200 N	Polyetherpolyol	11	9				B3
	Acetessigsäureethylester	Ethylacetoacetat	14	9				B2
x	Aceton	Aceton	14	7				B3
x	Acramin ALW	wässrige Dispersion eines Butylacrylat-Mischpolymerisates	17	2				B2
x	Acramin BA-N	wässrige Dispersion eines Butadien-Acrylnitril-Copolymerisates	17	2				B2
x	Acramin CLW	wässrige Dispersion eines Acrylat-Acrylnitril-Copolymerisates	17	2		7,8-8,8	m	B2
x	Acrodur 950 L	wässrige Polyacrylsäureesterzubereitung	17	2				B2

Tabelle 4: Auszug aus der Produktliste

Zu Beginn der Reinigung wird die Entrestung vorgenommen. Für bestimmte Produkte ist die Zuschaltung der Luft-Absaugung vorgeschrieben. Nach der Entrestung beginnt die Reinigung mit kaltem oder heißem Wasser, das gegebenenfalls Reinigerzusätze (alkalisch oder sauer) enthält.

Jede Reinigung wird in einer Excel-Tabelle dokumentiert. In dem nachfolgenden Ausschnitt dieser Tabelle sind die Spalten „Datum“, „Beleg-Nummer“, „Kunde“, „Preis“, „Schichtführer“, „Dampfbehandlung“ und „besondere Arbeiten“ (z.B. Meter Schlauchreinigung) aus Platz- bzw. Datenschutzgründen weggelassen. Über diese Dokumentation ist jederzeit nachvollziehbar, wann welcher Stoff in das Abwasser gelangt ist und ob dies Ursache eines nachfolgenden Problems sein kann.

Kammern #	Produkt	Stoff	Stoffklasse (1-10)		GefStoff	pH-Wert	WGK	wasserlöslich	Teilstrom	Reinigungsmittel	Entrestung (L/kg)	KZ+Rein. (min)	KZ (min)	HZ+Rein. (min)	HZ (min)	Wassermenge (L)
			Stoffklasse (1-10)	Abfallart (1-10)												
2	Metakorin SC 3	Korrosionsschutzmittel für Trinkwassersysteme, enthält Natriumsilikat, Soda in wässriger Lösung	12	8	Xi	10,5		j	B3	a					18	1200
2	Airflex EP 8331 DEV	Weichmacherfreies Vinylacetatpolymerisat in Wasser	17	2			1		B2				12		18	2000
3	Metakorin TWH 8	Natriumsilikat, Soda, Phosphat, wässrige Lösung	12	8	Xi	10,3	1	j	B3						18	1200
2	Metakorin SC 3	Korrosionsschutzmittel für Trinkwassersysteme, enthält Natriumsilikat, Soda in wässriger Lösung	12	8	Xi	10,5		j	B3						18	1200
3	Condorant 711 MH	Hochausraffiniertes Mineralöl mit Additiven	20	5		8,8	1	n	B1	a				9	18	1800
2	Butylglykol	Ethylenglykolmonobutylether	14	9	Xn	7,0	1	j	B2	a				6	12	1200
2	Plastomoll DOA	Di-octyl-adipat (Adipat-Weichmacher)	21	6		7,0		n	B1	a				6	12	1200
1	Zucker (-lösung)	Zucker	18	0					B3						18	1200
2	Amicoll 41114-41133	Klebstoffzubereitung auf der Basis von Polyvinylacetat, weichmacherhaltig	17	2			1		B2				18		12	2000
2	Metakorin TWH 6	Zubereitung aus 20% Trinatriumphosphat und 10% Natriumcarbonat	12	8					B3	a					18	1200
2	Protectol GA 50	Glutaraldehyd 50%ig Wasser	14	9					B2						18	1200
3	Wintershall 62/64	Paraffin	24	5					B1	a				18	18	2400
1	Equilibrium Catalyst FCC	Gleichgewichtskatalysator auf Basis von kristallinem Aluminiumsilikat, enthält < 0,1% Ni, ca 1% V, ca. 0,3% Sb	12	8				n	B2	a	9				18	1800

Tabelle 5: Auszug aus der Reinigungsliste, in der die durchgeführten Reinigungen chronologisch dokumentiert werden.

Zur Reinigung werden Hochdruckspülköpfe durch die Domdeckel in die Tanks eingelassen, die je nach Reinigungsverfahren mit heißem oder kaltem Wasser und mit verschiedenen Reinigungszusätzen den Tank von innen reinigen. Anschließend können die Tanks getrocknet und mit Dampf pasteurisiert werden.

Die Reinigung des Abwassers der einzelnen Teilströme erfolgt spezifisch entsprechend der chemischen Zusammensetzung und einer Einteilung in drei Teilströme, wie sie in der Abb. 3 erläutert sind. Nachfolgend werden die drei Abwasserteilströme und wird die Beschaffenheit des Abwassers für die verschiedenen Teilströme nach ihrer Behandlung beschrieben. Es

handelt sich um monatlich durchgeführte Stichproben, die über einen Zeitraum von ca. zwei Jahren aus dem Ablauf der jeweiligen Teilstromreinigung entnommen und analysiert wurden.



Abbildung 4: Waschstraßen für die Tankinnenreinigung bei der Firma WTR

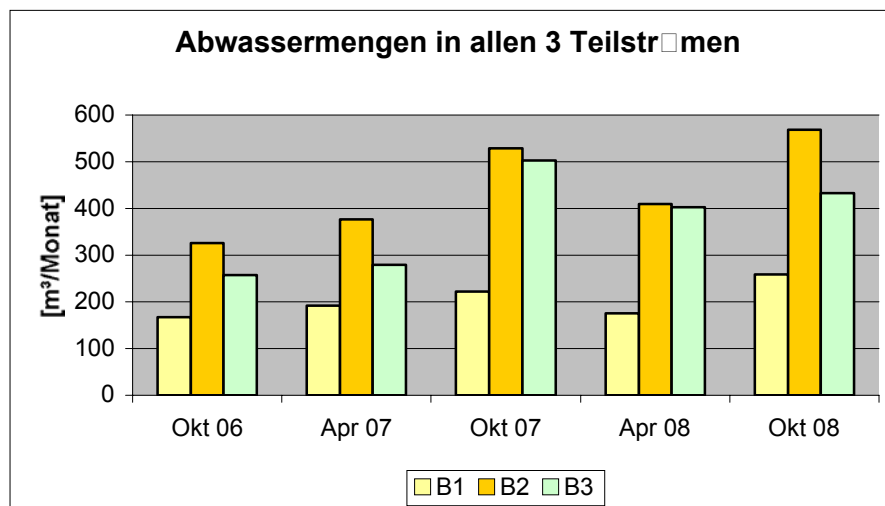


Abbildung 5: Gegenüberstellung der Abwassermengen der drei Teilströme aus der Tankinnenreinigung für vergleichbare Zeiträume

Zum Vergleich der drei Abwasserteilströme sind für vergleichbare Zeiträume die jeweils pro Monat ermittelten Abwassermengen in der vorhergehenden Abb. 5 gegenübergestellt. Entgegen der ursprünglichen Erwartung entfällt auf den Teilstrom B2 der höchste Abwasseranteil.

1.7 Beschaffenheit des Abwassers im Teilstrom B2

Der Teilstrom **B2** enthält alle Stoffe, die giftig sind, biologisch nicht oder nur schwer abbaubar sind, in Wasser nicht löslich sondern nur dispergierbar sind und keine Öle oder Fette enthalten, die in den Teilstrom **B1** eingeteilt sind. Es handelt sich im Wesentlichen um folgende Stoffe:

Alkydharze, in Lösemitteln (Butanol, Butylacetat, Testbenzin, Toluol, Xylol) gelöst

Alkydharze, als wässrige Dispersion

Epoxydharze, in Lösemitteln gelöst

Furanharze, in Lösemittel (Furfurylalkohol) gelöst

Harnstoff-/Melamin-/Phenol-Formaldehydharze

Polyamide, in Lösemittelgemischen (z.B. Butanol/Xylol) gelöst

Polyesterharze, in Lösemittel (Testbenzin, Styrol) gelöst

Organische Säuren (außer Essigsäure, Ameisensäure, Zitronensäure = **B3**) und Derivate

Anorganische Säuren, Basen und deren Salze (außer Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und deren Salze, Natronlauge, Kalilauge, Ammoniakwasser = **B3**)

Reduzierend wirkende Schwefeloxidverbindungen

Ester der niedrig molekularen Carbonsäuren

Sulfonate aromatischer Verbindungen

Phosphonate

Ketone, Aldehyde, Alkylamine/amide

Aliphatische (kurzkettige) und aromatische Alkohole

Tenside (aromatische Sulfonsäuren, biol. schwer abbaubare nichtionogene Tenside)

Kunstharzdispersionen (Polyacrylate, Polyvinylacetat, allgem. Polymerisate [nicht PVC], Styrol-/Acrylnitril-Butadien-Elastomere, Polyurethane, Polyamid, Polyester, Polysiloxan und Copolymerisate).

Polymerlösungen und -dispersionen enthalten die Monomeren (Ausgangsstoffe) in geringer Konzentration (laut Angaben der Hersteller in den Sicherheitsdatenblättern ist der Monomergehalt im Produkt < 0,1%).

In der nachfolgenden Abbildung sind die in dem Teilstrom B2 angefallenen Abwässer mengenmäßig für vergleichbare Zeiträume unterteilt nach WTR-Stoffgruppen dargestellt. Das Abwasser des Balkens „x“ enthält Stoffe, die bei der Annahme zur Tankinnenreinigung vorsichtshalber dem Teilstrom B2 zugeordnet wurden, da eine Zuordnung auf Grund der Angaben aus dem Sicherheitsdatenblatt oder der C-Bank zunächst nicht eindeutig war.

Es fällt auf, dass Kunststoffdispersionen (WTR 17) und – weniger – Kunstharze (in Toluol oder Xylol gelöst = WTR 1) auffallend häufig gereinigt werden und mit entsprechend hohen Abwassermengen verbunden sind.

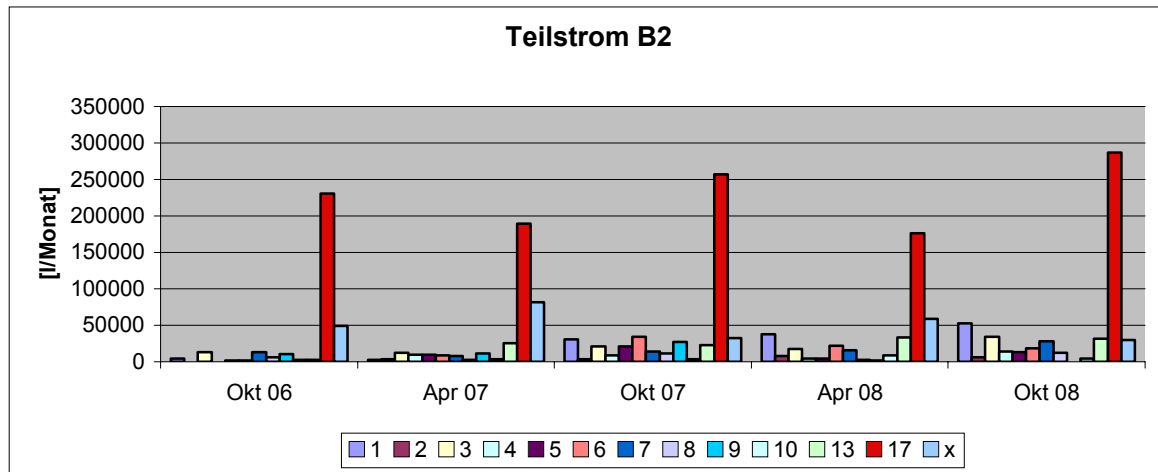


Abbildung 6: Verteilung der Reinigungen als Abwassermengen für den Teilstrom B2 und vergleichbare Zeiträume der ersten drei Betriebsjahre

Das Abwasser des Teilstroms B2 wird mit Hilfe einer Flockungs-/Flotationsanlage chemisch behandelt (Durchsatzleistung max. 3 m³/h). Das Abwasser wird hierfür zunächst in einem Stapelbehälter (max. Füllvolumen 25 m³) gesammelt, wodurch eine Vergleichmäßigung des Abwassers sowie eine Abtrennung der Fette ermöglicht wird. Wasserunlösliche Stoffe geringerer Dichte (z.B. Fette) sammeln sich im oberen Bereich des Sammel tanks an und werden von dort regelmäßig abgesaugt. Partikuläre Stoffe größerer Dichte können sich am Boden des Behälters absetzen, von wo sie ebenfalls in regelmäßigen Abständen entfernt werden.

Die chemische Behandlung sieht zunächst eine Fällung/Flockung vor, deren Ziel es ist, durch Zusatz von Fällungsmitteln gelöste oder dispergierte Stoffe in eine ungelöste chemische Form zu bringen. Gegebenenfalls werden die entstandenen fein- oder grobdispersen Partikel (Mikroflocken) und möglicherweise bereits ebenfalls vorhandenen kolloidal gelösten Stoffe durch Zusatz weiterer, meist polymerer Flockungshilfsmittel in Makroflocken überführt.

Die Fällung/Flockung läuft in drei Schritten ab. Zuerst wird Aluminiumchlorid (AlCl₃) als Fällungsmittel in eine turbulente Einmischung zugefügt. Durch diese Zugabe von (Al³⁺)-Ionen in das Abwasser stellt sich ein stark saurer pH ein. Durch Zugabe von Natronlauge und eine langsame Erhöhung des pH-Wertes kommt es zur Ausbildung von Mikroflocken. Der optimale pH-Bereich dieser Fällungsreaktion liegt bei pH 7, bei dem die Aluminium-Flocken immer noch schwach kationisch sind. Anschließend wird ein anionisches polymeres Flockungshilfsmittel hinzugefügt, das durch „Andocken“ der kationischen Mikroflocken die Vergröße-

rung der Flocken bewirkt, indem die Stabilität von Suspensionen durch Erniedrigung oder Aufhebung der Teilchenladung gebrochen und damit eine Flockenbildung bzw. Koagulation ermöglicht wird.

Zur Abtrennung der großen gebildeten Flocken schließt sich ein Flotationsverfahren an. Hierbei wird Druckluft in den Klärraum eingeleitet. Die Luftbläschen heften sich an die Flocken und nehmen diese aufgrund ihrer im Vergleich zum umgebenden Medium geringeren Dichte mit an die Oberfläche. Der so entstehende Schaum (Flotat) wird abgetrennt und in einen Schlammcontainer abgeleitet.



Abbildung 7: Flotationsanlage des Teilstroms B2

Der Klarlauf enthält die Stoffe, die durch die Flockung/Flotation nicht oder nicht vollständig erfasst wurden. Insbesondere Kunstharze und Kunststoffdispersionen sowie sehr gut in Wasser lösliche, nichtionogene Stoffe lassen sich nur schwer abtrennen. Bei einem hohen Anteil von Abwässern aus der Tankinnenreinigung, die Kunststoffdispersionen enthalten, weist der Klarlauf noch eine geringe Trübung auf. Der Klarlauf weist die in der nachfolgenden Tab. 6 zusammengefasste Beschaffenheit auf.

Wie aus der Abb. 6 ersichtlich, stellen Dispersionen einen bedeutenden Anteil der zu reinigenden Produkte dar. Immerhin 33% aller Reinigungsvorgänge betreffen Dispersionen. Die anfallenden Abwässer machen durchschnittlich ca. 80% der Abwassermenge des Teilstromes B2 aus. Die chemische Reinigung von Abwässern, die Dispersionen enthalten, gestaltet sich schwierig. Dies liegt in erster Linie daran, dass es sich bei Dispersionen im Allgemeinen

um stabile kolloidale Systeme handelt, die sich als heterogene wässrige Systeme nur sehr langsam an die sich bildenden Flocken der Polyaluminiumsalze anlagern. Auch die Wirkung des polymeren, meist anionischen Flockungshilfsmittels hinsichtlich der Veränderung der Dispersionen ist beschränkt. Die Beschaffenheit des Klarlaufes im Ablauf der Flotationsanlage ist daher unbefriedigend. Um sicher zu stellen, dass keine technischen Mängel zu diesen (allgemein bekannten) Problemen führen, wurden verschiedene Kontrollmöglichkeiten zusätzlich zu der bestehenden pH-Messung und -Steuerung eingeführt. Diese betreffen die Messung der Polymerkonzentration (0,1%ige wässrige Lösung des anionischen Polymers) über die Viskosität mindestens einmal pro Monat, die Bestimmung der Zudosiermenge durch Auslitern der Lösung kurz hinter der Zudosierstelle und eine verbesserte Information zur Funktion der Flockung und Flotation durch Anbringen eines farbigen R+I-Fließ-schemas sowie durch Beschriftung der Dosierleitungen und Rohrleitungen (u.a. mit Richtungspfeilen).

<i>Parameter</i>	<i>Einheit</i>	<i>Grenzwert</i>	<i>Ablauf B2</i>	<i>Mittelwert</i>
Sn	mg/L	1	0,0014 – 0,076	0,0068 (11)
As	mg/L	0,1	< 0,001 – 0,0045	0,0017 (10)
Sb	mg/L		0,0014 – 0,0081	0,0040 (13)
Zn	mg/L	2	0,014 – 0,840	0,289 (15)
Pb	mg/L	0,5	0,0025 – 0,026	0,008 (14)
Cd	mg/L	0,2	< 0,0002 – 0,002	0,0008 (14)
Cr	mg/L	0,5	0,002 – 0,352	0,060 (16)
Cu	mg/L	0,5	0,004 – 0,139	0,048 (14)
Ni	mg/L	1	0,007 – 0,173	0,048 (14)
Hg	mg/L	0,05	< 0,0001 – 0,0004	0,0001 (15)
AOX	mg/L	1	< 0,1 – 2,3	0,5 (17)
LHKW	mg/L	1	< 0,001 – 0,009	0,003 (11)
BTX	mg/L	0,5	0,0001 – 2,71	0,425 (17)
KW	mg/L	20	0,4 – 24,4	9,0 (13)
CN ⁻	mg/L	0,10	< 0,01 – 0,12	0,02 (11)
S ²⁻	mg/L	1	< 0,01 – 3,43	0,37 (14)
BSB ₅	mg/L		< 20 – 2350	
CSB	mg/L		584 – 4750	
TOC	mg/L		106 – 610	
pH-Wert	-	6 - 9	6,2 – 8,0	7,1 (16)
Leitfähigkeit	µS/cm		1110 – 3650	

**Tabelle 6: Analysenwerte im Ablauf des Teilstroms B2 (Klarlauf aus der Flotation)
Mittelwert aus (n) Proben (ohne Werte aus der einwöchigen Beobachtung)**

Einzelne Überschreitungen der Grenzwerte wurden für die Parameter AOX, Sulfid, Kohlenwasserstoffe und BTX festgestellt. Im Mittel liegen jedoch alle Werte unterhalb des Grenzwertes. Grenzwertüberschreitungen stehen immer im Zusammenhang mit bestimmten Produkten, die als Restanhaftungen in den Tanks mit dem Spülwasser in das Abwassersystem der Flockung/Flotation gelangen. Die Verweildauer im System des Teilstroms B2 beträgt je nach der Menge des zur Reinigung der Tanks benötigten Wassers und der Anzahl der für diesen Teilstrom vorgesehenen Reinigungen im Durchschnitt zwischen wenigen Stunden bis max. einen Tag. So wurde ein hoher BTX-Analysenwert immer dann im Klarlauf der Flotation

festgestellt, wenn vorher bei der Tankreinigung Alkydharzreste mit darin enthaltenen Lösemittelresten von Toluol oder Xylol ausgespült wurden (3 Tankkammern wurden mit insgesamt 4.000 L Wasser gereinigt. Das Abwasser wurde im Sammeltank mit dem dort noch vorhandenen Abwasser vermischt und zu einem Gesamtvolumen von ca. 15.000 L vereinigt, entsprechend einem Vermischungsfaktor 3,75). Nach der Flotation war im Klarlauf ein BTX-Wert von 1,7 mg/L ermittelt worden. Bei einer Reinigungsleistung von 95% müsste im Abwasser vor der Flotation eine BTX-Konzentration von 34 mg/L vorgelegen haben. Das Abwasser, das aus den Tanks in das System gespült wurde, hat bei einem Vermischungsfaktor von 3,75 demnach eine Konzentration an BTX von 127,5 mg/L gehabt, was einer Fracht von 170 g pro Reinigung entspricht bzw. von 170 g Toluol/Xylol als Restlösemittel pro zu reinigendem Tank. Diese Mengenverhältnisse zeigen die Problematik auf: Das an den Tankinnenflächen anhaftende Harz enthält die Lösemittelreste. Erst mit dem heißen, alkalisch eingestellten Spülwasser unter Anwendung eines hohen Wasserdruckes erfolgt eine „Ablösung“ von Harz und Lösemittelresten, die dann von den Wänden abgespült werden können.

Hierbei ist jedoch folgender Zusammenhang mit einer Brand- und Explosionsgefährdung zu beachten: Wenn sofort nach dem Entladen die Kammern mit Butylacetat eingeschwenkt werden, führt dies während der Fahrt zur Tankinnenreinigungsanlage zu einer wesentlichen Verbesserung der späteren Tankreinigung. Da Butylacetat jedoch brennbar ist und sich im Gasraum des Tanks ausbreitet und dort mit Luft vermischt, muss sichergestellt sein, dass die in den Tank eingeschwenkte Menge nicht zu einem explosiven Gemisch führen kann. Auslöser kann ein Funke beim Öffnen des Domdeckels oder der Ablassventile sein!

Explosionsgrenzen sind (untere und obere) Grenzkonzentrationen eines brennbaren Dampfes in Mischung mit Luft (Vol% der g/m^3 für den Anfangszustand $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ und 20°C , also Raumbedingungen). Zu Butylacetat gibt es keine Literaturwerte. Daher werden die Explosionsgrenzen für Ethyl- und Methylacetat herangezogen:

Ethylacetat:	uE =	75 g/m^3	oE =	420 g/m^3	und
	=	2,1 Vol%	oE =	11,5 Vol%	
Methylacetat:	uE =	95 g/m^3	oE =	500 g/m^3	
	=	3,1 Vol%	oE =	16 Vol%.	

Der Siedepunkt des Essigsäurebutylester ist höher als bei den kurzkettigen Verbindungen (n-Butylacetat Sdp = 126°C , tert.-Butylacetat Sdp = 118°C , Ethylacetat Sdp = 77°C , Methylacetat Sdp = 58°C). Die sich einstellende Stoffkonzentration im Dampfraum im Tank ist dann auch geringer. Ethylacetat liegt von der chemischen Struktur näher bei Butylacetat und ist daher besser als worst-case-Vergleich geeignet. Für die worst-case-Betrachtung wird auch angenommen, dass aufgrund der Oberfläche des Tankinneren sich etwa 50% des Esters ständig im Gasraum befinden!

Bei einem 5-m³-Tank und 15 L Butylacetat-Zugabe würde sich demnach eine Konzentration von 3 L · 50% Butylacetat/1.000 L Gasvolumen einstellen, entsprechend 1.500 mL/1.000 L bzw. 150 mL/100 L = 0,15 Vol%. Dies entspricht etwa 1/10 der unteren Grenzkonzentration für Ethylacetat. Eine Explosionsgefahr kann daher als sehr gering eingeschätzt werden.

In einem anderen Beispiel wurde nach der Reinigung eines Silos, das Eisenstaub und -späne als Abfallprodukt aus der Stahlverarbeitung enthielt, im Klarlauf eine erhöhte Chromkonzentration ermittelt. Bei der Zulassung des Stoffes „Eisenstaub und -späne“ zur Tankinnenreinigung war für das Personal die Gefahr nicht zu erkennen, dass beim Kontakt mit den für die Reinigung verwendeten sauren Reinigern ein Lösevorgang stattfindet, bei dem unter Umständen auch Chromsalze freigesetzt werden. Durch die genauen Aufzeichnungen aller Reinigungen, die während des Untersuchungszeitraumes durch das Personal des Betriebes vorgenommen wurden, konnte eine Rückverfolgung zu bestimmten Problemen und Fragen vorgenommen werden.

1.8 Beschaffenheit des Abwassers im Teilstrom B1

In den Teilstrom B1 gelangen Stoffe, die unter die Transportklasse „Mineralöle“ fallen. Dazu gehören auch Zubereitungen von Mineralölen, die Additive enthalten und die möglicherweise stabile Dispersionen (Emulsionen) bilden. Es handelt sich im Wesentlichen um folgende Stoffe:

Dieselpumpenprüföl, Druckfarbenöl, Pumpenöl, Erdöldestillat (auf Mineralölbasis und Selektivraffinat, Gemischen aus paraffinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen).

Aromatische Mineralöle und Esteröle mit Emulgatoren (z.B. Alkylethoxylate), **Additiven und Wirkstoffen** (Naphthene, Terpentine, Terpentinersatz, Vaseline).

Natürliche Öle, Fette, (Triglyceride, Fettsäuren, Alkylfettsäureester).

Ester aromatischer Mono- und Dicarbonsäuren (in Wasser nicht löslich, mischbar).

Fettalkohole, Alkandiole (in Wasser nicht löslich, eventuell dispergierbar).

Aliphatische Kohlenwasserstoffe mit Netzmitteleigenschaften, Kohlenwasserstofflösmittel, Kaltreiniger (mit Wasser mischbar, enthalten eventuell Tenside, Mischung von Paraffinen und Naphthenen, KW mit Netzmitteleigenschaften).

Entaromatisierte und hochraffinierte Kohlenwasserstoffe (Isoparaffine, vollraffiniertes Paraffinöl und -wachs, Weißöl).

Entschäumer (in Wasser dispergierte Fettsäuren, Fettalkohole, Ester und Alkylenoxidaddukte, Kohlenwasserstoffe).

Bituminöse Stoffe (und Zubereitungen), **Silikonöle** (und Zubereitungen), **synthetische Öle** (Mischung aus Silikonöl, Alkylphosphorsäureester und hochmolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffen).

Öl-Tensid-Emulsionen sind schwierig zu trennen. Da Tenside unter bestimmten Umständen eine emulgierende Wirkung auf Öle und Fette haben, muss bei der Tankinnenreinigung mit öl- und wachshaltigen Verunreinigungen ein Reinigungsmittel eingesetzt werden, das ein schnelles Demulgieren des Öl-Tensid-Gemisches spätestens im Abscheidesystem ermöglicht. Die demulgierende Wirkung führt insbesondere bei reinen Mineralölen zu einer Trennung schon im Kanal, also vor dem Pumpensumpf und damit weit vor dem Koaleszenzabscheider. Es kann dadurch zu einer ungewollten (weil nur schwer zu erkennenden) Verschleppung dieser öligen Stoffe mit anderen, zum Teil gut wasserlöslichen Stoffen aus dem Abwasser des nächsten Tankinnenreinigungsauftrages kommen. Um zu verhindern, dass dieses ölige Abwasser dann in einen falschen Behandlungsstrang gerät, ist das Personal angewiesen, nach Abschluss einer jeden Tankinnenreinigung die Kanäle nachzureinigen. Erst danach darf die nächste Tankinnenreinigung in Arbeit genommen werden.

Das Abwasser wird zuerst in einen Schlammfang geführt und dann in einem Abscheidesystem gereinigt, welches eine maximale Durchsatzleistung von 12 m³/h aufweist. Überwiegend setzen sich die Abwässer des Teilstromes B2 bedingt durch die Reinigung der Tanks mit hohem Wasserdruck aus mikrofeinen Öltröpfchen und Fetten unterschiedlicher Dichte zusammen. Eine natürliche Trennung würde mehrere Stunden benötigen. Durch den Einsatz von Koaleszenzabscheidern kann die Dauer der Trennung weitgehend verkürzt werden. Die als Dispersion vorliegenden Öltröpfchen lagern sich an den großen, meist schräg gestellten Flächen des Koaleszenzabscheiders an und bilden einen Ölfilm. Sobald dieser eine ausreichend Schichtdicke angenommen hat, lösen sich dicke Öltropfen ab, die aufgrund der gegenüber Wasser geringeren Dichte aufsteigen. Die sich an der Oberfläche bildende ölige Schicht wird durch ein einfaches mechanisches Hilfsmittel (Absaugen) beseitigt.

Parameter	Einheit	Grenzwert	Ablauf B1	Mittelwert
BTX	mg/L	0,5	0,1496 – 1,43	0,412 (11)
KW	mg/L	20	0,7 – 253	51,8 (29)
S ²⁻	mg/L	1	< 0,01 – 4,51	0,79 (12)
Mo	mg/L		0,0025 – 0,108	0,0233 (11)

**Tabelle 7: Analysenwerte im Ablauf des Teilstroms B2 (Klarlauf aus der Flotation)
Mittelwert aus (n) Proben**

Auffällig ist die deutliche Überschreitung des Grenzwertes des Parameters Kohlenwasserstoffe (KW), verursacht durch Messwerte, die phasenweise (so im letzten Quartal des Untersuchungszeitraumes) deutlich über dem Grenzwert 20 mg/L lagen. Über die Ursachenermittlung wird im Nachfolgenden berichtet.



Abbildung 8: Schlammfang und Ölabscheider für das Abwasser aus Teilstrom B1

In der nachfolgenden Abbildung sind die in dem Teilstrom B1 angefallenen Abwässer mengenmäßig für vergleichbare Zeiträume unterteilt nach WTR-Stoffgruppen dargestellt.

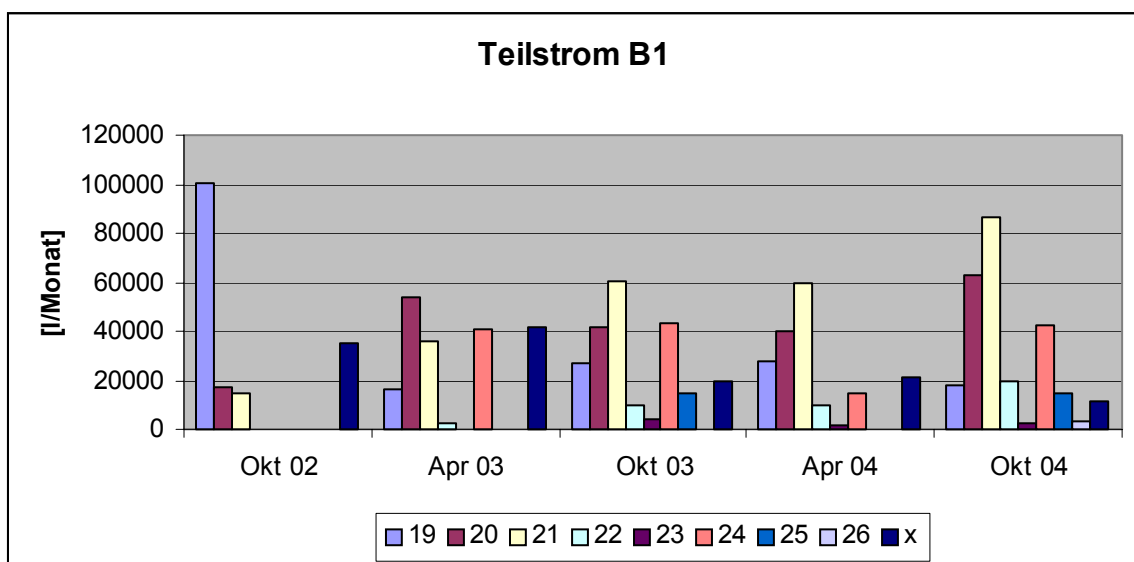


Abbildung 9: Verteilung der Reinigungen als Abwassermengen für den Teilstrom B1 und vergleichbare Zeiträume der ersten drei Betriebsjahre

Während der Anteil der Stoffe, die zur WTR-Gruppe 19 (Fettschmierstoffe, Pumpenöle, Druckfarbenöle) in dem beobachteten Zeitraum deutlich abnahm, ist im selben Zeitraum eine stetige Zunahme des Anteils der Stoffe der WTR-Gruppe 21 (Natürliche Öle und Fette, Alkyladiplate) festzustellen. Außerdem ist der Anteil der Mineralölprodukte, die einen bestimmten

Anteil an Emulgatoren haben, etwa gleich hoch geblieben (WTR-Gruppe 20). Beim Zusammentreffen mit Wasser unter hohem Druck neigen diese Stoffe zur Bildung stabiler Dispersionen. In Laborversuchen kann dieser Zusammenhang nachgestellt werden. Um die bei der Tankinnenreinigung durch das Spülen mit Wasser unter hohem Druck auftretenden hohen Dispersionskräfte zu simulieren, wird eine kleine Menge (45 g) des Mineralölproduktes mit 1.500 mL Wasser durch einen Ultra-Turrax-Rührer während 10 Minuten hohen Scherkräften ausgesetzt. Die sich bildende Emulsion wird in einen Scheidetrichter überführt und dort 1 Stunde ruhen gelassen. Danach wird die (obere) ölige Phase von der wässrigen (unteren) abgetrennt. Aus der wässrigen Phase wird der Kohlenwasserstoffgehalt bestimmt. In der Wasserphase werden hohe Kohlenwasserstoffgehalte festgestellt, die bei den drei Produkten aus hochraffinierten Mineralölen mit Additiven darauf hindeuten, dass etwa die Hälfte des im Versuch eingesetzten Mineralölproduktes in eine stabile Dispersion übergegangen ist.

Produkt- Bezeichnung	Chemische Stoffbezeichnung	Konzentration KW mg/L
T. OT	wässrige Zubereitung von Terpenen und Emulgatoren	110
C. 711 MH	hochraffiniertes Mineralöl mit Additiven	8.600
C. DFC 14	hochraffiniertes Mineralöl mit Additiven	12.990
C. DFI	hochraffiniertes Mineralöl mit Additiven	10.190

Tabelle 8: *Kohlenwasserstoffkonzentration in der wässrigen Phase von Dispersionen nach dem Behandeln einer Mischung aus 45 g Mineralölprodukt und 1.500 mL Wasser mit dem Ultraturax im Laborversuch*

Derart hohe Kohlenwasserstoffgehalte werden in der Wirklichkeit hinter dem Koaleszenzabscheider nicht gefunden. Jedoch kann mit einiger Sicherheit angenommen werden, dass tendenziell die Produkte, die im Laborversuch hohe Kohlenwasserstoffkonzentrationen im „gereinigten“ Wasser hervorrufen, auch im Praxisfall keine vollständige Trennung im Koaleszenzabscheidesystem in der zur Verfügung stehenden Zeit zeigen. Es ist allgemein bekannt, dass sehr feine Tröpfchen dispergierter Öle (Durchmesser kleiner 20 µm) mehr als 5 Stunden zur Trennung benötigen oder sogar über sehr viel längere Zeit als stabile Dispersion weiter bestehen. Eine Trennung in einem herkömmlichen Koaleszenzflächen-Abscheidesystem ist daher nur begrenzt möglich.

In einer weiteren Laboruntersuchung wurden neben vier Mineralölprodukten zwei weitere ausgesucht, auf die es im Sicherheitsdatenblatt des Herstellers keinen Hinweis auf Mineralölanteile gibt, die jedoch bei der Suche nach den Ursachen für die Überschreitung der Parameters Kohlenwasserstoff im Abwasser nach dem Koaleszenzabscheider aufgrund ihrer Produkteigenschaften plausibel erschienen. Es handelt sich bei beiden Produkten um

Schleifmittel. Den chemischen Analysen zufolge müsste zumindest eines der beiden Produkte einen geringen Anteil an Kohlenwasserstoffen enthalten (vermutlich als Entschäumer). Jeweils 10 g Produkt wurden in 1.500 mL Wasser mit dem Ultra-Turrax-Rührer stabil dispergiert. Nach einer Stunde Verweilen wurde die ölige Phase abgetrennt und der wässrige Extrakt auf seinen Gehalt an Kohlenwasserstoffen untersucht. Gleichzeitig wurde aus dem wässrigen Extrakt der CSB-Wert als Konzentration bestimmt. Aus dem Produkt wurde der Gehalt an Kohlenwasserstoffen nach EN ISO 9377-2 ermittelt.

chemische Stoffbezeichnung (laut Sicherheitsdatenblatt)	Kohlenwasserstoffgehalt im Produkt Gew.%	Kohlenwasserstoffkonzentration aus wässrigem Extrakt mg/L	CSB aus wässrigem Extrakt mg/L
hochraffiniertes Mineralöl mit Additiven	38	1.424	> 2.000
höhere Kohlenwasserstoffe mit Wirkstoffzusätzen	59	2.754	> 2.000
Gemisch naphthenischer und paraffinischer KW	81	796	510
mineralische Selektivraffinate mit Wirkstoffen	74	905	480
Alkanolamin, Glykolderivat, Konservierungsmittel und Wasser	< 0,01	9,7	110
Alkanolamin, Glykolderivat, Konservierungsmittel und Wasser	0,4	40	5.900

Tabelle 9: Kohlenwasserstoffgehalt im Produkt und als Konzentration in der wässrigen Phase von Dispersionen nach dem Behandeln einer Mischung aus 10 g Mineralölprodukt und 1.500 mL Wasser mit dem Ultra Turrax im Laborversuch

Für eine Untersuchung ähnlicher Verhältnisse im Praxisbetrieb wurden zu verschiedenen Zeiten gezielt Proben aus dem Behälter B 03 genommen, in dem das im Koaleszenzabscheidesystem gereinigte Wasser gesammelt wird, ehe es in die Kanalisation abgeleitet wird oder über den Biofilter zur Außenwäsche wieder eingesetzt wird. Das Koaleszenzabscheidesystems wurde am Tag der Probenahme vollständig gereinigt, um den Einfluss des aktuell bei der Tankinnenreinigung gereinigten Mineralöl enthaltenden Produktes auf den Kohlenwasserstoffgehalt im gereinigten Abwasser genauer beobachten zu können. Die Beprobung erfolgte durch Schöpfen aus dem Behälter 03 oder durch gezielte Entnahme einer Probe im Ablauf des Abscheidesystems in den Behälter 03.

Probenahme- datum	Probenahmestelle	Bemerkung	KW-Wert mg/L
12.09.2002	aus B 03	keine gezielte Probenahme	121
30.10.2002	aus B 03	keine gezielte Probenahme	28,9
28.11.2002	aus B 03	keine gezielte Probenahme	238
08.12.2002	aus B 03	nach intensiver Reinigung des Systems	14,5
22.01.2003	aus B 03	nach intensiver Reinigung des Systems	26,7
27.02.2003	aus B 03	keine gezielte Probenahme	53,3
20.03.2003	aus B 03	nach intensiver Reinigung des Systems, Mineralölprodukt mit Additiven	61,4
09.04.2003	Ablauf Abscheidesystem in B 03	Esteröldispersion lief durch den Abscheider	8,1
16.04.2003	aus B 03	nach Stilllegung Biofilter und Systemreinigung	49
05.05.2003	aus B 03	gezielte Probenahme von 20/21er Produkt = beständige Dispersion von KW aus der Tankreinigung	453

Tabelle 10: Kohlenwasserstoff-Gehalte im Abwasser des Teilstromes B1 nach der Reinigung im Koaleszenzabscheidesystem

Verschiedene Wege wurden im Rahmen des Forschungsprojektes untersucht:

- a) Zuordnung der Mineralölprodukte, die stabile Dispersionen bilden, zum Teilstrom B2/ Chemische Fällung/Flockung/Flotation.

Im Labor wurde dieser Zusammenhang untersucht. Es ist danach prinzipiell möglich, ölhaltige Dispersionen durch Flockung/Flotation zu trennen. Jedoch bilden sich z.T. 3 Phasen: Klarphase (gering getrübt), Flotat und eine ölige Phase. Flotat und ölige Phase sind möglicherweise nicht trennbar. Die ölige Phase wird die Gefäßwände zusätzlich verkleben. Wegen der zusätzlichen Schlammengen und wegen der ohnehin hohen Belastung der Flotationsanlage wurde dieser Weg jedoch nicht weiter beschrritten.

- b) Mikro- oder Ultrafiltration des im Koaleszenzabscheider gereinigten Abwassers B1

Vorversuche im Labor und mit der Pilotanlage im Praxisversuch zeigen die Möglichkeit der weitergehenden Reinigung. Es wurde zunächst die Ultrafiltration bevorzugt, da hierfür Keramikfilter zur Verfügung standen. Das Filtrat der Ultrafiltration ist klar durchsichtig und weist eine schwache gelbe Färbung auf (Hinweis auf Tenside). Die Ultrafiltration führt zu einer vollständigen Reduktion des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen. Die CSB-Konzentration nahm im nachfolgenden Beispiel eines Praxisversuches um ca. 65% ab. Es handelte sich allerdings hierbei um ein 1:1-Mischabwasser aus dem noch sichtlich trüben, im Koaleszenzabscheider gereinigten Abwasser des Teilstroms B1 mit dem Klarlauf des Teilstroms B2.

Praxisvorversuch:

1:1-Feed-Mischung aus B1 (nach Koaleszenzabscheider) und B2 (Klarlauf):	4.500 mg O ₂ /L CSB
Filtrat nach Ultrafiltration:	1.600 mg O ₂ /L CSB
Kohlenwasserstoffgehalt im Filtrat:	< 0,1 mg/L KW

c) In das Abscheidesystem wurde an geeigneter Stelle ein zusätzlicher Plattenabscheider eingerichtet und damit die Abscheidefläche erheblich vergrößert. Die anfangs damit einhergehende, verbesserte Trennleistung (bei gleich bleibender Trennzeit) verschlechterte sich später zunehmend.

Insbesondere im letzten Quartal des Untersuchungszeitraumes wurden bei der monatlichen Beprobung mehrfach überraschend hohe Werte des Parameters „Kohlenwasserstoffe“ im Ablauf des Koaleszenzabscheidesystems (B 03) festgestellt. Die Rückverfolgung über die Dokumentation der Tankinnenreinigungen ergab den folgenden Zusammenhang: Wenn bei der Tankinnenreinigung Mineralölprodukte mit Emulgatoren und Additiven (WTR-Gruppe 20) und insbesondere Stoffe der WTR-Gruppe 21 (natürliche Fette und Öle sowie Fettsäuren und deren Zubereitungen) in das Abwasser des Teilstroms B1 eingeleitet wurden, dann wurden bei den monatlichen Beprobungen und Analysen sehr hohe Kohlenwasserstoffkonzentrationen festgestellt. Es zeigt sich damit die im Labor festgestellte Erkenntnis, dass Zubereitungen von Mineralölen durch ihren Gehalt an Emulgatoren während der Tankinnenreinigung stabile Dispersionen bilden und dass diese nicht vollständig am Koaleszenzabscheider abgetrennt werden können. Handelt es sich überwiegend um Stoffe der Gruppe 20, wird eine bis zu 2,5-fache Überschreitung des Grenzwertes „Kohlenwasserstoffe“ im gereinigten Abwasser (bis 30 bis 50 mg/L) festgestellt. Hohe Werte des Kohlenwasserstoffgehaltes gehen mit einer starken Verschmutzung der Wände des Sammel tanks B 03 für das gereinigte Abwasser einher. Der daran haftende ölige Film wies geruchlich und in der hochviskosen Konsistenz auf tierische Öle hin, die kurz zuvor nachweislich aus den Tanks der Tankwagen gespült worden waren. Über den gesamten Untersuchungszeitraum ergibt sich der in der Tab. 11 zusammengefasste Zusammenhang. Für das letzte halbe Jahr der Untersuchungen ist die Entwicklung der Kohlenwasserstoff-Werte (Abb. 10) zu der über die Aufzeichnungen nachzuvollziehenden Verteilung der WTR-Stoffgruppen (Abb. 11) gegenübergestellt.

Untersuchungszeitraum	Grenzen mg/L	Mittelwert mg/L
vor Erweiterung des Koaleszenzabscheidesystems	0,7 - 197	30,9 (16)
nach Erweiterung des Koaleszenzabscheidesystems vor letztem Quartal des Untersuchungszeitraumes	11,1 - 71,5	32,9 (9)
im letzten Quartal des Untersuchungszeitraumes (erhöhter Anteil an tierischen Fetten und Ölen)	60 - 253	178 (4)
über den gesamten Untersuchungszeitraum	0,7 - 253	51,8 (29)

Tabelle 11: Gegenüberstellung der Kohlenwasserstoffgehalte im Abwasser nach dem Koaleszenzabscheidesystem für die Zeiträume vor und nach der Erweiterung des Abscheidesystems

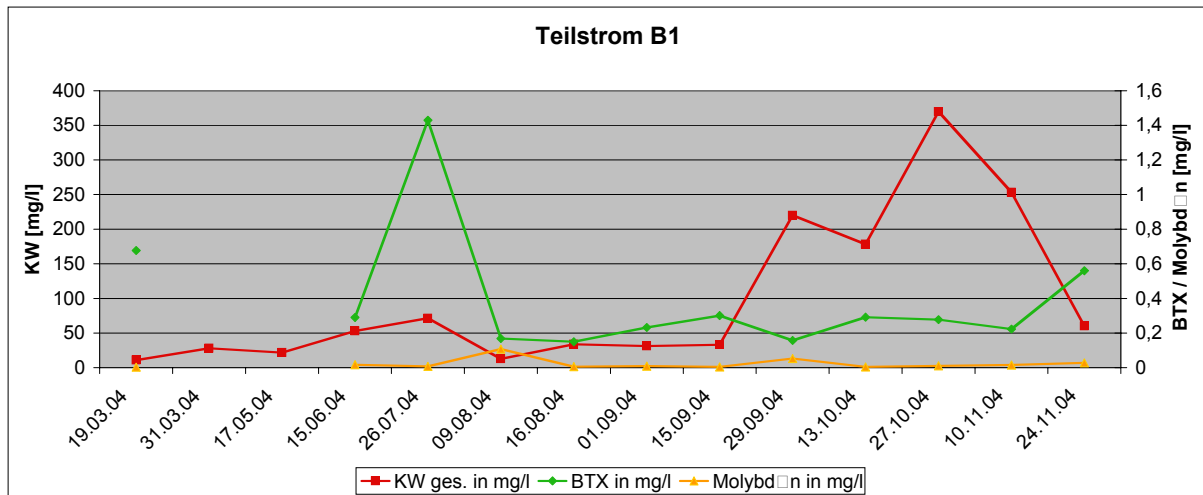


Abbildung 10: Graphische Darstellung der Entwicklung der Messwerte zu den Parametern KW, BTX und Mo während neun Monaten im letzten Abschnitt des Untersuchungszeitraumes

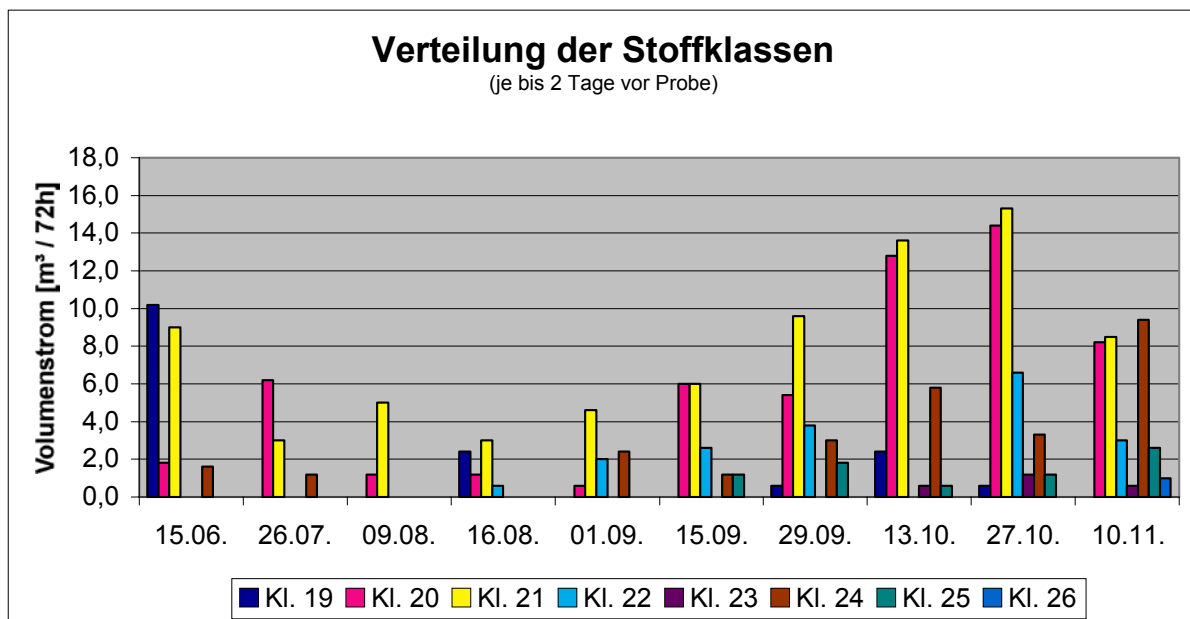


Abbildung 11: Graphische Darstellung zur Verteilung der WTR-Stoffgruppen entsprechend ihrer Mengenverhältnisse im Zeitraum 15.06.04 bis 10.11.04

In dem für die Untersuchung ausgewählten Zeitraum von ca. sechs Monaten kann eine gute Übereinstimmung zwischen der in der vorhergehenden Abbildung gezeigten Entwicklung der Messwerte zu dem Parameter Kohlenwasserstoffe und dem Anteil an Stoffen der WTR-Gruppen 20 (Mineralöle mit Additiven) und insbesondere 21 (Fette, pflanzliche und tierische Öle) festgestellt werden.

Bei einer gezielten Beprobung einer Tankwagen-Reinigung in der WTR-Stoffgruppe 21 (natürliche Öle, Fette, Alkyladipate) wurde Mischölfettsäure mit insgesamt 1.200 L Wasser und alkalischem Reinigungsmittel aus einer Kammer in das Abwasser von B1 gespült.

Probenahmestelle:	Behälter B 03 (hinter Koaleszenzabscheider)	
Untersuchte Parameter:	KW, CSB sowie TOC	
Ablauf der Probenahme	vor der Tankreinigung	(Probe 1)
	30 min nach Beginn der Reinigung	(Probe 2)
	60 min nach Beginn der Reinigung	(Probe 3)

Es wurde hierbei davon ausgegangen, dass mit der Probe 2 eine (verdünnte) Probe des Durchlaufes des vom Öl gereinigten Abwassers erhalten wurde. Die Analyse der Proben führte zu dem in der nachfolgenden Tabelle dargestellten Zusammenhang.

	<i>KW [mg/L]</i>	<i>CSB [mg/L]</i>	<i>TOC [mg/L]</i>
Probe 1, t = 0 min	40	5.173	1.680
Probe 2, t = 30 min	67	7.042	2.470
Probe 3, t = 60 min	23	6.781	2.440

Tabelle 12: Analysenwerte der Proben vor, während und nach dem Zulauf des im Koaleszenzabscheidesystem gereinigten Abwassers in den Behälter B 03. Das Abwasser stammt aus Tanks, die vor der Tankinnenreinigung pflanzliche und tierische Öle und Fette enthielten.

Die Berechnung des Durchlaufwertes von Abwasser durch das Koaleszenzabscheidesystem ergibt folgenden Zusammenhang:

Pumpenleistung:	max. 10 m ³ /h
Durchfluss Koaleszenzabscheidesystem:	max. 54 m ³ /h
Gesamtvolumen Koaleszenzabscheidesystem:	~ 18 m ³
Anteil Abscheider:	~ 8 m ³
Anteil Pufferbecken B 03:	~ 10 m ³

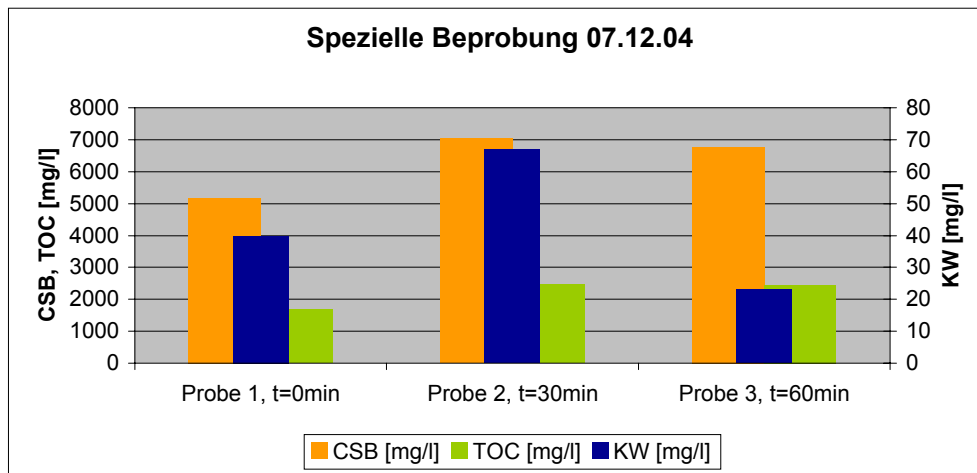


Abbildung 12: Graphische Darstellung zur Änderung der Konzentrationen an CSB, TOC und KW von Abwasserproben, die aus Tank B 03 nach dem Koaleszenzabscheidesystem zu verschiedenen Zeiten entnommen wurden (siehe auch Tab. 12).

Die graphische Darstellung verdeutlicht den Zusammenhang. Zu erkennen ist ein Anstieg des KW-Wertes ca. 30 min nach Beginn der Reinigung der Mischöfetsäure. Bereits 60 min nach Beginn der Reinigung fällt dieser Wert jedoch wieder und unterschreitet in dem vorliegenden Fall sogar den Ausgangswert. Während der Kohlenwasserstoffwert während des Durchflusses des dispergierten Tieröles durch das Koaleszenzabscheidersystem schnell ansteigt und anschließend wieder abfällt, bleibt der CSB-Wert als unspezifischer Parameter für die Schadstoffkonzentration nahezu konstant.

Dieser Abschätzung zufolge werden 1.200 L Spülwasser, die das tierische Öl als stabile Dispersion enthalten, zunächst durch den Koaleszenzabscheider geführt, wo nur eine unzureichende Trennung erfolgt. Anschließend durchwandert die Dispersion nun sehr viel langsamer das gesamte Abscheidesystem bei einer entsprechenden Vermischung mit dem im System vorhandenen Schmutzwasser, bis sie in den Sammelbehälter B 03 für das gereinigte Abwasser gelangt, wo sie dann mit dort befindlichem gereinigten Abwasser weiter verdünnt werden. Rein rechnerisch ergibt sich insgesamt eine Verdünnung um den Faktor $1,2 \text{ m}^3$ zu $18 \text{ m}^3 = 1 : 15$. Vermutlich lag die tatsächliche Konzentration im Abwasser vor dem Koaleszenzabscheider bei mindestens 1.050 mg/L KW (als Durchschnittswert), d.h. dass die aus den Tanks ausgespülte Fracht größenordnungsmäßig 1,5 kg beträgt.

In der Zeit, die unmittelbar vor der Probenahme (alle Reinigungen im Teilstrom B1) lag, passierten unterschiedliche Stoffe den Koaleszenzabscheider, der für diesen Versuch vorher nicht gereinigt wurde. Diese Stoffe waren vermutlich noch im Abscheidesystem enthalten. Sie sind in der nachfolgenden Tabelle in der Reihenfolge, in der sie entsprechend den Aufzeichnungen als Abwasser in das System eingeleitet wurden, zusammen mit den für die Reinigung jeweils benötigten Abwasservolumina aufgeführt.

Datum	Uhrzeit	Kammern #	Stoff	Wassermenge (L)	Pumpen-Durchlaufzeit (sek)
06.12.2004	16:15	2	Kakaobutter	1.800	666
06.12.2004	18:55	1	Mineralöl	600	222
06.12.2004	19:30	1	Mineralöl	2.400	888
07.12.2004	06:15	2	Pflanzliche Fette	1.800	666
07.12.2004	06:20	5	Mineralöl	3.000	1110
07.12.2004	09:20	1	Tallöl	800	296
07.12.2004	09:45	1	Mineralöl	2.100	788
07.12.2004	10:30	1	Mineralöl	1.200	444
07.12.2004	10:40	3	Kakaobutter	1.800	666
07.12.2004	11:25		Probenahme 1	x	
07.12.2004	11:25	2	Mischöfetsäure	1.200	444
07.12.2004	11:55		Probenahme 2	x	
07.12.2004	12:25		Probenahme 3	x	

Tabelle 13: Abwasserart und -menge im Teilstrom B1 vor der Probenahme

Das Abwasser dieser zehn Reinigungen wurde vor der Probenahme in den Koaleszenzabscheider eingeleitet, entsprechend einer Menge von 15.500 Liter. 6.200 L hiervon enthielten pflanzliche und tierische Öle und Fette, entsprechend einem Anteil von 40%. Vermutlich liegt hierin die Ursache für den schon vor der Probenahme hohen Kohlenwasserstoffgehalt des im Koaleszenzabscheider gereinigten Abwassers. Die schematische Darstellung des Koaleszenzabscheidesystems in Abb. 13 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

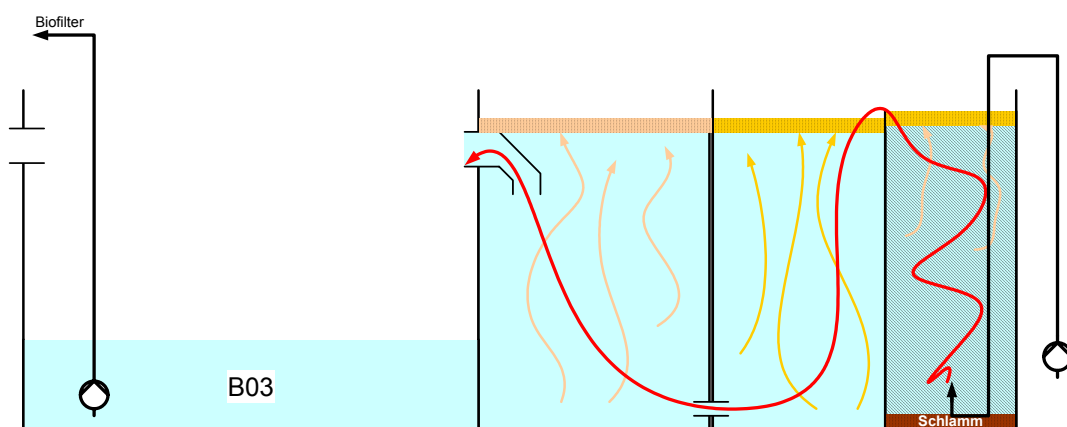


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Trennvorganges im Koaleszenzabscheidesystem

Das Abwasser gelangt zunächst in den (schwarz) dargestellten Kasten, in den es so eingeführt wird, dass es den sich im oberen Drittel befindenden Schrägplatten-Koaleszenzer von unten nach oben durchströmt. Über einen Überlauf (unterhalb der Oberfläche) gelangt das Abwasser in zwei größere Abteile, in denen eine Beruhigung und nochmalige Trennung in Öl, Schlamm und gereinigtes Abwasser erfolgt. Von dort aus fließt es in den Behälter B 03, der als Sammelbehälter und Pumpvorlage für den Biofilter dient. Wenn das Abwasser nicht zum Biofilter (Kreislauf Außenwäsche) geleitet wird, kann es über den Überlauf in das Hebewerk geleitet werden, wo es mit dem Abwasser der beiden anderen Teilströme vermischt und dann in die Kanalisation geleitet wird.

1.9. Zur Analytik der Kohlenwasserstoffe im Abwasser

Kohlenwasserstoffe werden nach EN ISO 9377-2 bestimmt. Die DIN EN ISO 9377-2 beschreibt die Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index mit dem Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie. Diese Norm ist Bestandteil der Reihe Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), hier H 53.

Hierbei wird eine Abwasserprobe in eine geeignete 1.000-mL-Klarglasflasche mit NS 29 und NS 29 Schliffstopfen Flasche überführt. Ein definierter Teil der Probe wird mit 50 mL Petroläther intensiv 30 Minuten mit einem Magnetrührstab und Magnetrührer gerührt. Die Entnahme der Extraktionsmittelpphase wird mit Hilfe eines Mikroseparators durchgeführt; die organische Phase wird in eine clean-up-Säule überführt. Der Extrakt wird vorsichtig unter leichtem Stickstoffstrom auf 1 mL eingengt und gaschromatographisch untersucht (GC-FID). Der Kohlenwasserstoff-Index nach GC-FID ist die Summe der Konzentrationen der mit Petroläther extrahierbaren Stoffe, die mit Retentionszeiten zwischen n-Decan ($C_{10}H_{24}$) und n-Tetradecan ($C_{14}H_{30}$) bestimmt werden können.

Das Chromatogramm zeigt im Wesentlichen drei Peakbereiche. Zwischen C_{10} und C_{40} wird quantifiziert. Petrolether wird zum einen alleine als Blindprobe und zum anderen mit den beiden Standards C_{10} und C_{40} (lineare Kohlenwasserstoffe) bestimmt. Die Flächen unter den Peaks im Originalchromatogramm werden ausgemessen. Hiervon werden die Flächen der Peaks der Blindprobe abgezogen.

Der Kohlenwasserstoff-Index wird in Milligramm je Liter angegeben. Zusätzlich kann folgende qualitative Information mit dem Analysenbericht geliefert werden:

- der Siedebereich des untersuchten Mineralöls auf der Basis der relativen Retentionszeit im Vergleich mit dem Siedepunkt der Kalibriermischung der n-Alkane;
- jede Anwesenheit niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe
- jede Anwesenheit hochsiedender Kohlenwasserstoffe

Die gaschromatographische Methode entspricht im Prinzip dem Verfahren einer simulierten Destillation. Qualitativ kann daher folgende Mustererkennung erfolgen:

Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe:	< C ₁₀ (Hinweise auf BTX)
Kraftstoffe:	C ₁₀ und C ₂₅
Schmieröle:	> C ₂₅

Siedepunkte von Alkanen

n-C ₁₀	174°C
n-C ₂₀	344°C
n-C ₃₀	450°C
n-C ₄₀	525°C

Die quantitative Bestimmung erfolgt über eine externe Kalibrierung in Petrolether gegen die Standards.

Die hydrophoben Ester, die aus langkettigen Fettsäuren und langkettigen Fettalkoholen bestehen und homolog mit vergleichbaren Dieselmotorkraftstoffen aufgebaut sind, zeigen ein anderes chromatographisches Muster als die Schmieröle, die als Kohlenwasserstoffe (Mineralöle) im gleichen Siedebereich vorkommen.

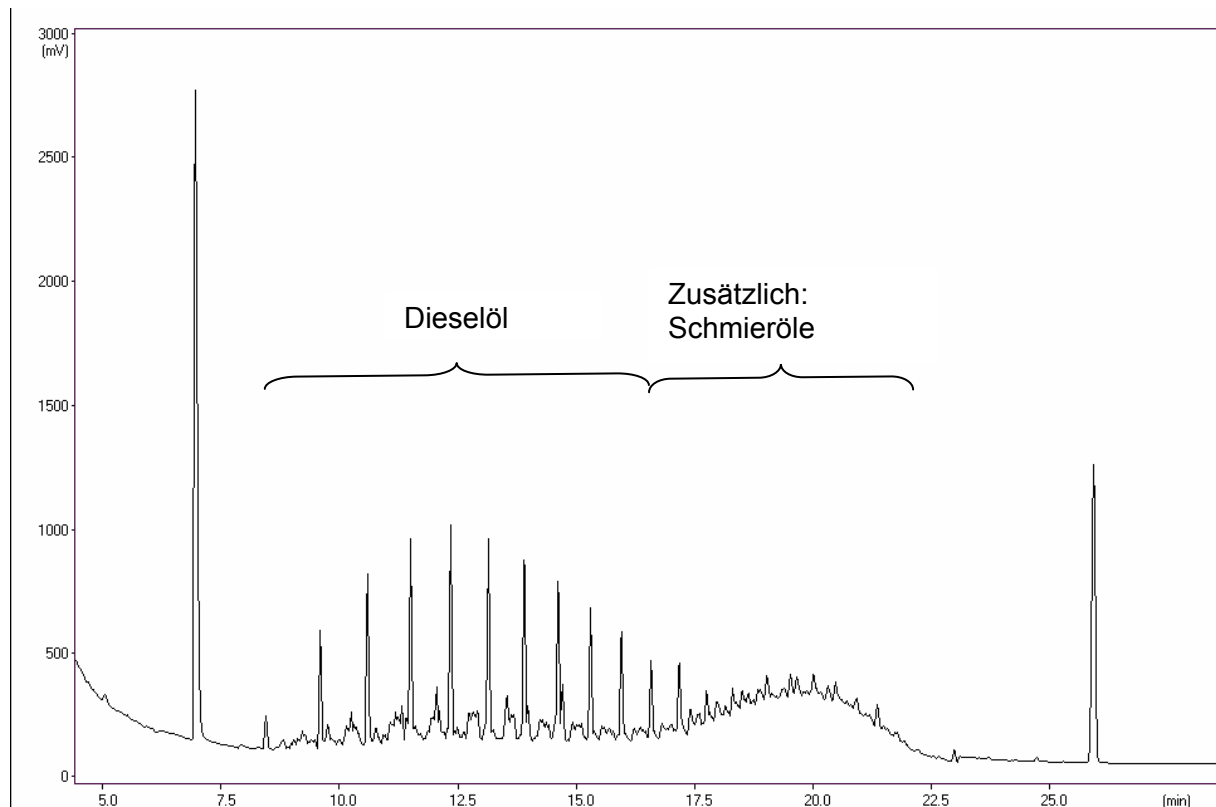


Abbildung 14: Chromatogramm eines Standards

(Kontrollstandard 1 mg/mL; Kuwait Gasoil without volatile compounds, Agip Basis Oil HVI 60.

Retentionszeit $n\text{-C}_{10}$ 6,5 min

Retentionszeit $n\text{-C}_{40}$ 25,5 min

Es wird durch die chromatographische Analyse auf diese Weise nicht nur eine quantitative Ermittlung des Parameters „Kohlenwasserstoffe“ durchgeführt, sondern auch eine qualitative Analyse zur Unterscheidung von Kohlenwasserstoffen nach Mineralölen und Fetten/Ölen (Ethern) ermöglicht.

Anders als die Mineralölkohlenwasserstoffe sind pflanzliche und tierische Fette und Öle (Ester) im alkalisch eingestellten Wasser sehr gut und stabil dispergierbar und stellen damit eine Erschwernis sowohl für die technische Abscheidung in Koaleszenzabscheidesystemen, wie auch an Membranoberflächen (wegen der Klebeigung) als auch bei der Probenvorbereitung zur Analyse dar, da sie hartnäckig an den Glaswänden der Flasche anhaften, in der sie als Abwasserprobe transportiert und gelagert werden.

Die sich in der Anlage befindenden Chromatogramme dienen zur Erläuterung dieses Zusammenhanges. Tierische Öle und Fette, wie sie im Abwasser nach dem Koaleszenzabscheider nunmehr nachgewiesen sind, weisen zusätzlich zu den reinen Kohlenwasserstoffen im Bereich 17,5 bis 22,5 min ein ähnliches chromatographisches Muster auf (Abb. 16) wie das als Standard herangezogene Kuwait Gasoil (Abb. 14). Jedoch sind die bei höheren Retentionszeiten auftretenden Peaks intensiver (höher). Im Bereich unter 20 min weisen Die-

selöl (Abb. 15) und Schmierstoff (Abb. 14) ein sehr ähnliches Chromatogramm auf, das von dem tierischer Öle abweicht. Der Kohlenwasserstoffgehalt im gereinigten Abwasser nach dem Koaleszenzabscheidesystem kann somit auf einen höheren Anteil an nicht vollständig und gut dispergierten natürlichen (tierischen) Ölen und Fetten zurückgeführt werden. Tierische (und auch pflanzliche) Öle und Fette werden dennoch unter dem Summenparameter Kohlenwasserstoffe erfasst, obwohl sie als Esteröle langkettiger Fettsäuren und Fettalkohole hinsichtlich einer Umweltgefährdung nicht mit den Kohlenwasserstoffen niedriger Kettenlänge (Dieselöl) zu vergleichen sind.

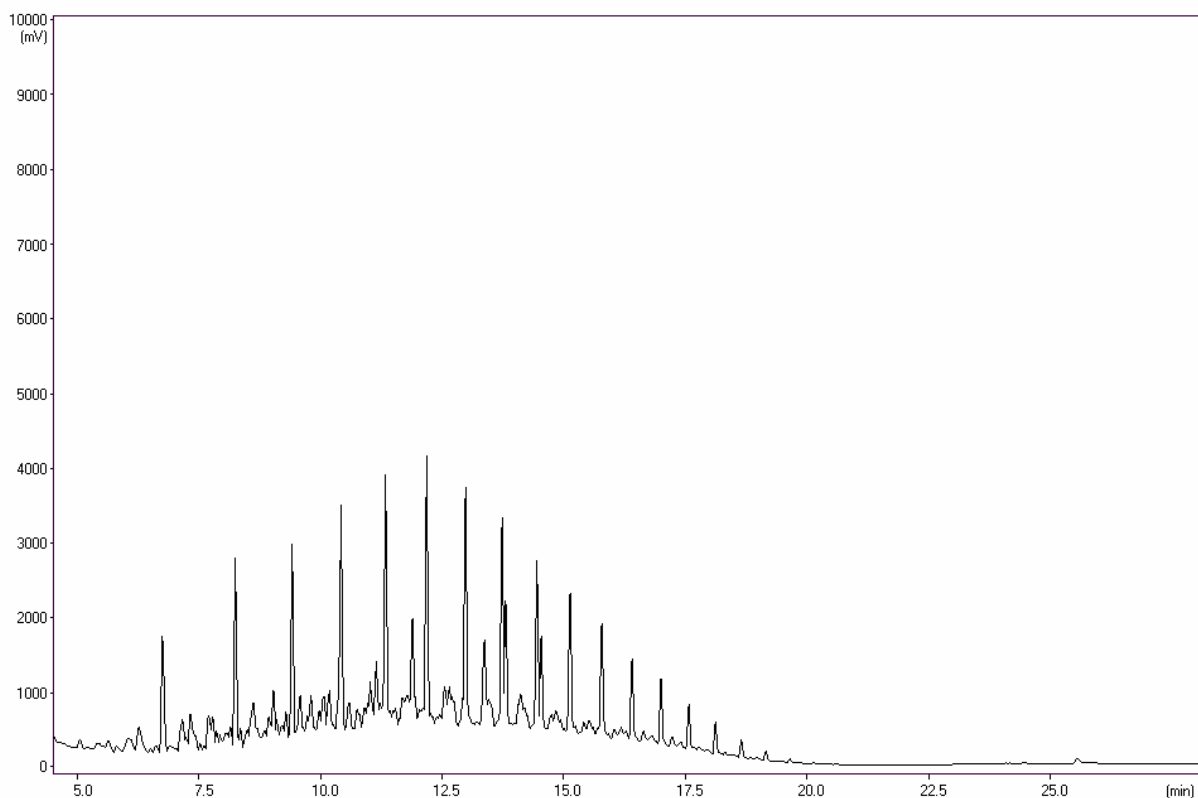


Abbildung 15: Chromatogramm eines Kraftstoffes (Dieselöl 2 mg/mL)

Um die Schwerölannteile sicher erfassen zu können, erfolgt immer eine Summierung der Peaks bei 25,0 min. Während die Schweröle jedoch nur zu sehr kleinen Peaks zwischen 17,5 und 22,5 min führen (Abb. 14), zeigen in diesem Bereich des Chromatogramms die tierischen Öle und Fette durchweg hohe Peaks (Abb. 16). Eine eindeutige Unterscheidung ist nicht möglich.

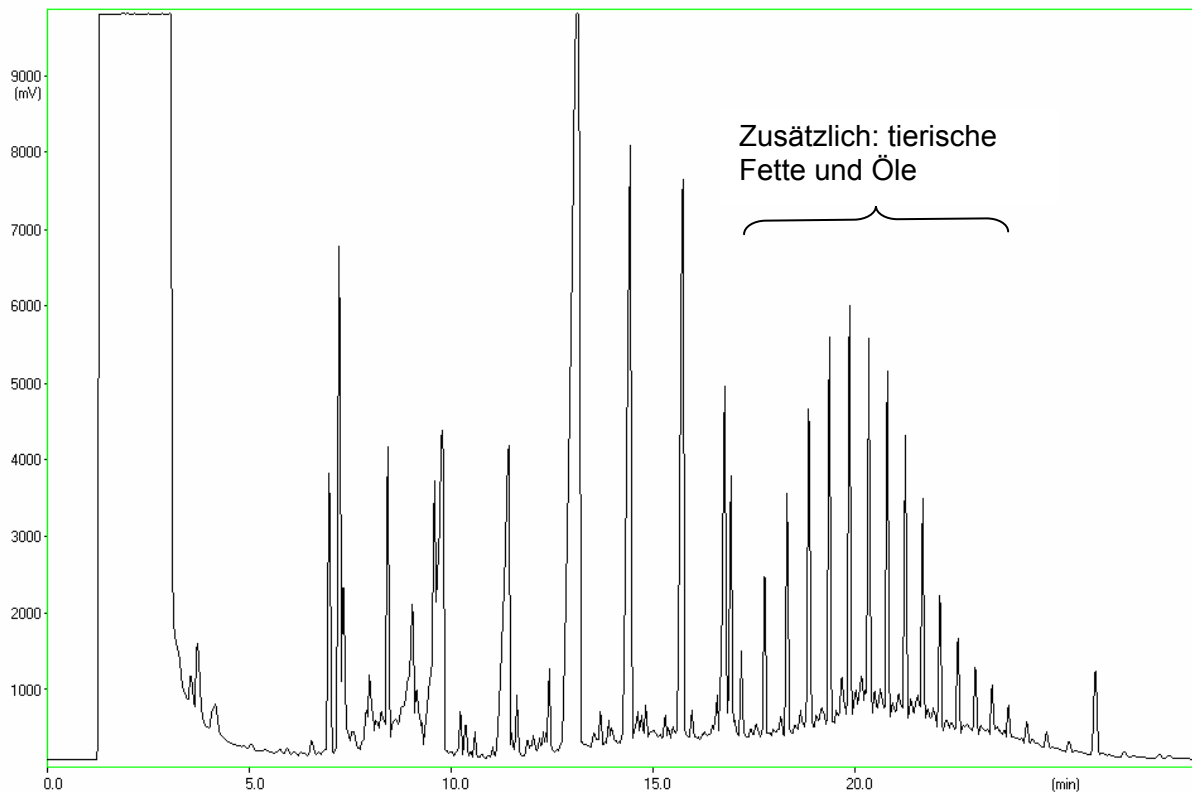


Abbildung 16: Chromatogramm einer Abwasserprobe mit Tierfettanteilen (Probennummer bwl-2004-01950-5)

1.10. Beschaffenheit des Abwassers im Teilstrom B3

In den Teilstrom B3 gelangen Stoffe, die als Lebensmittel oder als umweltverträgliche, biologisch gut abbaubare Stoffe oder neutrale Stoffe ohne weitere Behandlung in die Kanalisation eingeleitet werden können. Es handelt sich im Wesentlichen um folgende Stoffe:

Lebensmittel und Lebensmittelzusatzstoffe (Fruchtsaftkonzentrat, Ammonsulfat, Eiweißproteine, Zucker, Futtermittelstoffe, Gelatine, Mehl- und Stärkepulver, Kaffee- und Kakaopulver, Milchprodukte und dergleichen).

Anorganische Neutralsalze (Natriumchlorid, Natriumsulfat, Nitrate, Phosphate, Ammoniumsulfate, Salze des Magnesiums und Calciums, Düngesalze, Zusatzstoffe zum Trinkwasser).

Säuren und Laugen (nach ihrer Neutralisation; Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Zitronensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Natronlauge und andere).

Biologisch abbaubare organische Stoffe (Glycerin, Polyglykole, wasserlösliche Alkohole und Ether, Fettalkoholether, amphotere Tenside/Betaine, Fettsäurepolyglykolester, Bernstein säureester, Fettalkoholsulfate und andere z.B. für Hygieneartikel geeignete Tenside und Rohstoffe).

Das Abwasser, das dem Teilstrom B3 zugeordnet wird, wird in einen Sammeltank geleitet, in dem es mit dem Klarlauf des Teilstroms B2 zusammengeführt und vergleichmäßig wird.

Nach der Messung von pH und Temperatur läuft das Abwasser über in den Sammelbehälter der Hebepumpe, wo es mit dem gereinigten Abwasser des Teilstroms B1 vereinigt und in die Kanalisation eingeleitet wird.

Parameter	Einheit	Grenzwert	Ablauf B2	Mittelwert
AOX	mg/L	1	< 0,1 - 1,6	0,25 (27)
KW	mg/L	20	0,4 - (330)	< 20 (7)
S ²⁻	mg/L	1	< 0,01 - 0,02	< 0,02 (10)
BSB ₅	mg/L		110 - 18.300	2.260 (13)
CSB	mg/L		323 - 45.400	7.455 (13)
TOC	mg/L		31 - 14.700	2.460 (13)
pH-Wert	-	6 - 9	4,1 - 9,7	7,4 (26)
Temperatur	°C	max. 35	14,1 - 40,4	26,6

Tabelle 14: Analysenwerte im Ablauf des Teilstroms B3 (während der Probenahme fand keine Vermischung mit dem Klarlauf aus der Flotation statt)

Die Temperatur des Abwassers liegt (bis auf eine Ausnahme) unter 35°C. Auch der pH-Wert wird eingehalten (zwei Ausnahmen zu Beginn der Untersuchungen). Überschreitungen bei den Kohlenwasserstoffwerten sind in der Anfangszeit aufgetreten und stehen im Zusammenhang mit Verunreinigungen in den Kanälen der Tankreinigungshalle, die mit der nächsten Reinigung erfasst wurden. Seitdem das Personal angewiesen ist, die Kanäle nach jeder Tankreinigung gründlich nachzuspülen, ehe die Umstellung auf die nächste Tankreinigung erfolgt, ist dieser Parameter unverdächtig geblieben. Zum Parameter AOX wurde in der Anfangszeit eine Grenzwertüberschreitung festgestellt. Die Parameter BSB₅, CSB und TOC wurden erst im letzten Jahr der Untersuchungen mit erfasst.

Die Verhältnisse sind (durchschnittlich):

CSB : BSB₅ = 3,2 : 1 sowie CSB : TOC = 2,9 : 1.

1.11. Beschaffenheit des Mischabwassers aus allen drei Teilströmen

Vor der Vermischung des vorbehandelten und zusammengeführten Abwassers aus der Tankreinigung mit dem Abwasser in der öffentlichen Kanalisation werden folgende Messwerte aus fünf Stichproben ermittelt (Grenzwerte nach Teil C des Anhanges 27 gelten für die Einleitungsstelle in das Gewässer). Da nach der Zusammenführung aller drei Teilströme kein Ausgleich erfolgt, ist die Beschaffenheit des Abwassers an der Messstelle abhängig von dem sich zufällig ergebenden Zulauf aus einem der Teilströme oder allen drei Teilströmen.

Parameter	Einheit	Grenzwert	Messwerte
Temperatur	°C	max. 35	23
pH		6 bis 9	4,1; 7,3; 7,4; 10,3
Leitfähigkeit	µS/cm		1271, 1287, 2510, 4070
Fischgiftigkeit G _F		2	6
Bakterienleuchthemmung G _L		4	8, 25, 50
Daphniengiftigkeit G _D		4	1, 1, 2, 3, 6

Table 15: Analysenwerte des Abwassers vor der Übergabestelle (5 Stichproben)

2. Untersuchungen zur Produktzuordnung ausgewählter Stoffe im Abwasser

Bei Störungen während der Reinigung der Abwässer aus der Tankinnenreinigung fehlt bisher ein analytisches Verfahren, mit dessen Hilfe eine Rückverfolgung ausgehend von den Stoffen im Abwasser zu den in einem begrenzten Zeitraum vorher bei der Tankinnenreinigung in das Abwasser gespülten Stoffen möglich ist. Das Verfahren muss eine schnelle und sichere Erkennung und Beurteilung der Stoffe im Abwasser und deren Zuordnung zu den über Rückstellmuster aufbewahrten Chemikalien ermöglichen. Gleichzeitig kann diese Methode als Eingangskontrolle bei bekannten Stoffen, die in einer Stoffbibliothek gespeichert sind, eingesetzt werden, wenn Unsicherheiten bei der Zuordnung vor Inangriffnahme der Tankinnenreinigung bestehen.

Als Methode wurde die IR-Spektroskopie als eine „vergleichende Analytik“ gewählt, die auf gespeicherter Erfahrung beruht und mit einfach zu handhabenden Methoden durchzuführen und zum Aufbau einer Stoffdatenbank geeignet ist. Zur Verfügung steht ein portables FTIR-Gerät [HAZMATIC].

Von mehreren Rückstellproben, die der Betrieb von allen Stoffen der WTR-Stoffgruppen 1 bis 17 und 19 bis 26 bei der Entrestung entnimmt, werden IR-Spektren aufgenommen. Da ein Teil der Proben sowie die Abwasserproben einen bestimmten Wasseranteil aufwiesen, wurden die Proben im Originalzustand und nach einer Trocknung bei 50°C im Trockenschrank (Trockenzeit ca. 17 h) eingemessen. Die untersuchten Proben sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Die Belegnummer dient zur Rückverfolgung zu der Tankinnenreinigung, aus der das Muster stammt.

Probenbezeichnung:	Belegnummer:	Stoffbeschreibung:
A1	17141	Tallöl
A2	17722	Testbenzin D 80, Kohlenwasserstofflösungsmittel
A3	17877	Lufttrocknendes, kurzöliges Alkydharz, gelöst in Xylol oder Kristallöl/Solvenon
A4	17898	Pallmoll 656, 858, Polyester von Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen
A5	17968	Xylol, Isomerengemisch
A6 = A8	18086	Wässrige Styrol-Acrylatdispersion (40%)
A7	18132	Kaltreiniger und Entfettungsmittel
A9	20021	Mischöfetsäuren

Tabelle 16: Beispiele zur Untersuchung der Rückverfolgung von Stoffen aus dem Abwasser

Mit Hilfe dieser Proben wurde für jede Probe getrennt ein synthetisches Abwasser hergestellt. Hierzu wurden 10 g der Rückstellprobe in 1 L VE-Wasser gegeben, mit Hilfe eines Ultra-Turrax 10 Minuten gemischt und in einen Imhofftrichter überführt. Um Verdunstungsver-

luste zu vermeiden, wurde die Oberfläche des Trichters mit Parafilm verschlossen. Nach einer Stunde Standzeit wurde aus der wässrigen Phase der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) bestimmt. Für die FTIR-Analyse wurden die Abwasserproben zunächst am Rotationsverdampfer eingengt. Während der Durchführung waren folgende Beobachtungen erkennbar:

Probe A1: Chemische Bezeichnung: Tallöl

Beim Dispergieren bildete sich eine milchige Emulsion. Nach ca. 20 Minuten Standzeit im Imhofftrichter war eine Phasentrennung erkennbar. Nach einer Stunde Standzeit konnte eine organische Phase von ca. 5 ml mit Hilfe einer Pipette abgenommen werden.

Probe A2: Chemische Bezeichnung: Kohlenwasserstofflösemittel

Beim Dispergieren Ausbildung einer milchig trüben Emulsion mit leichter Schaumbildung. Im Imhofftrichter fand nach ca. 20 Minuten eine Entmischung statt. Dabei bildete sich eine klare wässrige Phase von ca. 5 mL im unteren Bereich des Trichters, eine trübe wässrige Phase sowie eine organische Phase. Nach 1 h Standzeit betrug das Volumen der klaren Phase ca. 10 mL und das der organischen Phase ca. 7 mL. Durch eine Verlängerung der Standzeit über Nacht erhöhte sich das Volumen der klaren Phase auf ca. 30 mL.

Probe A3: Chemische Bezeichnung: Lufttrockendes, kurzöliges Alkydharz

Nach einer Stunde Standzeit konnte bei seitlicher Betrachtung des Imhofftrichters keine Phasentrennung beobachtet werden. Die Draufsicht ergab einzelne Inselbildungen von organischen Bestandteilen. Bei dem Versuch, diese Phase mit Hilfe einer Pipette abzunehmen, wurde gleichzeitig ein Teil der wässrigen Phase aufgenommen. Das Gemisch wurde in einen Messzylinder überführt und eine weitere Stunde stehen gelassen. In dieser Zeit erfolgte keine Trennung der Komponenten.

Probe A4: Chemische Bezeichnung: Polyester von Dicarbonsäuren

Die beim Dispergieren gebildete, milchige Emulsion entmischte sich innerhalb der Standzeit von einer Stunde. Dabei bildete sich eine klare wässrige Phase von ca. 12 mL, eine trübe wässrige Phase sowie eine organische Phase von ca. 5,5 mL. Eine Verlängerung der Standzeit über Nacht ergab keine deutliche Vergrößerung der klaren wässrigen Phase.

Probe A5: Chemische Bezeichnung: Xylol, Isomerengemisch

Durch das Dispergieren entstand eine leichte Trübung. Eine Phasentrennung konnte nicht erreicht werden.

Probe A6: Chemische Bezeichnung: 40%ige wässrige Styrol-Acrylatdispersion

Durch die Vermischung der Rückstellprobe mit dem Wasser entstand ein Gemisch mit leichter Schaumbildung. Eine Phasentrennung konnte nach einer Stunde Standzeit nicht erreicht werden.

Probe A7: Chemische Bezeichnung: Kaltreiniger und Entfettungsmittel

Beim Dispergieren entstand eine milchige Emulsion, wobei ein Teil der Probensubstanz sich an die Wandung des Glasgefäßes haftete. Das Überführen des Gemisches in den Imhofftrichter konnte hierdurch nicht vollständig durchgeführt werden. Der stark haftende Rückstand im Becherglas betrug nach einer Trocknung ca. 1,7 g. Die Reinigung der verwendeten Laborgeräte war nur mit Hilfe eines organischen Lösemittels (Aceton) möglich. Während der Standzeit erfolgte keine Phasentrennung. Die an den Wandungen haftenden Bestandteile wurden als organische Phase behandelt und im IR vermessen.

Probe A9: Chemische Bezeichnung: Mischölfettsäure

Beim Dispergieren bildete sich eine hell-braune, milchige Emulsion mit leichter Schaumbildung. Im Imhofftrichter war nach ca. 10 Minuten Standzeit eine Phasentrennung erkennbar. Gleichzeitig klärte sich die wässrige Phase im unteren Bereich auf (ca. 4 mL).

Probenbezeichnung	IR-Banden Rückstellproben		IR-Banden Abwassersimulation		Abwasser- simulation CSB mg/L
	Original	nach Trocknung	organische Phase	wässrige Phase	
A1 Tallöl	3007 2922 2853 1707 1458 1412 1282 1244 936 721	3007 2922 2853 1707 1458 1412 1282 1244 937 721	3007 2922 2853 1707 1458 1412 1282 1244 934 723	3007 2922 2853 1707 1458 1412 1282 1244 936 721	9730
A2 Kohlenwasserstoff- lösemittel	2955 2921 2853 1458 1377	n.b.	2955 2921 2853 1456 1377	- 2926 2853 1458 1387 1319 1238 1078 1022	2930
A3 lufttrockenes, kurzöliges Alkydharz	3027 2923 2850 1723 1635 1456 1118 1070 736	- 2923 2851 1724 - 1466 1117 1070 739	- - - 1635 - - - - -	- 2923 2850 1720 - 1466 - 1069 741	14730
A4 Polyester	3025 2955 2922 2853 1491 1458 1375 1070 758 698	3025 2955 2922 2853 1491 1453 1377 1070 760 698	3025 2955 2922 2853 1491 1456 1375 1070 758 698	3025 - 2922 2853 - 1456 1375 1072 758 698	2300
A5 Xylol	kaum Übereinstimmung		n.b.	n.b.	59
A6 Styrol-Acrylat- Dispersion	3736 - 1506 1456 1153 1068 1028 696	- 2922 1493 1452 1153 1068 1028 696	n.b.	3734 2922 1493 1452 1153 1068 1028 696	7380

Tabelle 17: (Teil 1) Vergleichende Gegenüberstellung der identischen und intensiven Peaks der IR-Diagramme der Produkte bzw. der aus dem synthetischen Abwasser extrahierten Stoffe sowie der CSB-Werte aus den wässrigen Extrakten

Probenbezeichnung	IR-Banden Rückstellproben		IR-Banden Abwassersimulation		CSB mg/L
	Original	nach Trocknung	organische Phase	wässrige Phase	
A7 Kaltreiniger Entfettungsmittel	3026	2980	2982	2978	5990
	1721	1721	1719	1713	
	1448	1448	1448	1448	
	1246	1252	1254	1256	
	1118	1115	1115	1117	
	1064	1064	1064	1066	
	991	980	978	978	
	908	912	912	922	
	775	777	777	776	
	740	740	740	740	
698	700	700	704		
A9 Mischölfettsäure	2922	2919	2922	2922	1308
	2853	2851	2851	2884	
	1741	1741	-	-	
	1707	1709	-	1717	
	1653	-	1636	1653	
	1458	1460	1456	1458	
	937	937	-	926	
	723	722	-	770	

Tabelle 17: (Teil 2) Vergleichende Gegenüberstellung der identischen und intensiven Peaks der IR-Diagramme der Produkte bzw. der aus dem synthetischen Abwasser extrahierten Stoffe sowie der CSB-Werte aus den wässrigen Extrakten

Beim Trocknen der Proben bei 50°C ging offensichtlich ein Teil der Probe verloren. Zukünftige Untersuchungen müssen diese Technik weiter entwickeln. Die für eine FTIR-Analyse notwendige Probenmenge ist sehr klein (< 1 mL). Insbesondere bei heterogenen Stoffgemischen und Dispersionen muss die Homogenität der Probe verbessert werden.

Vor und nach der Trocknung zeigten folgende Proben eine sehr gute Übereinstimmung der Spektren:

A1 Tallöl, (A2 Kohlenwasserstofflösemittel: keine Trocknung), A3 Alkydharz, A4 Polyester, A7 Kaltreiniger, A9 Mischölfettsäuren.

Deutliche Abweichungen waren bei A5 Xylol und bei A6/A8 wässrige Acrylatdispersion zu beobachten.

Eine gute Übereinstimmung der IR-Spektren zwischen dem (getrockneten) Produkt und dem wässrigen Extrakt besteht bei:

A1 Tallöl, A4 Polyester, A7 Kaltreiniger.

Die Spektren der Acrylatdispersionen A6 und A8 stimmen untereinander gut überein. Die eingeeengte wässrige Phase deckt sich jeweils nur wenig mit dem Spektrum des dazugehörigen Produktes.

Die Untersuchungen sind in noch zu geringem Umfang erfolgt, so dass eine Wertung und Voraussage zur Eignung des Analyseverfahrens noch nicht möglich ist. Der Aufbau der Stoffbibliothek muss durch Laborfachkräfte erfolgen. Die Durchführung der Schnellanalyse kann ein qualifizierter Mitarbeiter der Tankreinigung vornehmen. Eine analytische Kontrolle und Verfolgung der Stoffe, die ein zu reinigendes Fahrzeug „mitbringt“, und die im Tankreinigungsbetrieb als Produktrest zu entsorgen ist bzw. in das Abwasser gelangt, ist aus verschiedenen Gründen sinnvoll.

Die Entsorgung der bei der Entrestung anfallenden Abfälle und die Verfahren zur Reinigung der Spülwässer sind von Betrieb zu Betrieb sehr unterschiedlich und sehr stark von der individuellen Erfahrung beeinflusst. Bei der häufig wiederkehrenden Reinigung bekannter Stoffe variieren insbesondere die Reinigungszeiten und Wassermengen, bei bestimmten Anlagen auch die Zuordnung der Abfälle, was mit erheblichen Kostenunterschieden verbunden ist. Spezielle Erfahrungen beispielsweise zur Entfernung hartnäckiger Anhaftungen an Tankinnenwänden und in Rohrleitungen, Ventilen und Schläuchen, die bei einer längeren Standzeit entstehen können, fließen nur in wenigen Reinigungsbetrieben in die meist dann individuellen Datensammlungen ein (Ähnliches gilt für kundenspezifische Anforderungen an die Tankinnenreinigung, die bei der Auftragsannahme automatisch in Erinnerung gerufen werden muss, wie beispielsweise die Zugabe eines Oxidationsmittels zum letzten Spülwasser oder besondere Qualitätskriterien). Die Identifikation dieser besonderen Stoffe schon vor Inangriffnahme der Entrestung bzw. Reinigung könnte sich als Vorteil erweisen, wenn dadurch ganz bestimmte, auf Erfahrung basierende Maßnahmen angeordnet und durchgeführt sowie wieder vom Ergebnis her dokumentiert werden. Zumindest kann ein Nachbearbeitungsaufwand und ein möglicher Ärger mit dem Auftraggeber vermieden werden.

Aus Gründen der Gewährleistung und Haftung gehen die Unternehmen der Tankinnenreinigung dazu über, Rückstellproben von den in den Tanks enthaltenen Resten zu nehmen, wenn diese als „gefährliche Stoffe“ zu späteren Problemen bei der Abwasserreinigung führen können. Die Proben werden mindestens drei Monate aufbewahrt. Diese Proben eignen sich im Besonderen dazu, Vergleichsanalysen durchzuführen. Dies ist auch immer dann notwendig, wenn der Ursache von Anbackungen in den Tanks nachgegangen werden muss, um die erheblichen Mehrkosten für die Beseitigung der Anbackungen dem möglichen Verursacher zuordnen zu können. Auch dann, wenn Probleme bei der betrieblichen Abwasserreinigung, beispielsweise bei der Flockung/Flotation entstehen, könnte anhand der Rückstellproben der zuletzt gereinigten Stoffe eine Ursachenermittlung erfolgen. Außerdem könnte ein direkter Vergleich eines Rückstellmusters mit einer frischen Probe desselben Produktes für eine schnelle qualitative Überprüfung dienen, wenn ein Verdacht für eine Verwechslung besteht.

Hartnäckige Anhaftungen von Produkten an den Tankinnenwänden entstehen beispielsweise bei Stoffen, die in organischen Lösemitteln gelöst waren und beim Verdampfen des Lösemittels antrocknen. Als Beispiel sind Phenolharze zu nennen, die in Xylol gelöst sind. Da in der Tankinnenreinigung nur mit Wasser als Lösemittel gereinigt werden darf, und da dem Wasser nur spezielle, in Wasser lösliche Reinigungsmittel in geringer Konzentration zugesetzt werden dürfen, müssen Harzablagerungen unter Umständen mechanisch (Abkratzen) beseitigt werden. Ein anderes Beispiel sind hydrophobe Stoffe, wie langkettige Fettsäuren mit hohem Schmelzpunkt, die nur durch eine Heißwasser- und Dampfbehandlung rückstandsfrei zu entfernen sind. Und Stoffe, die in wässriger Lösung unterschiedlicher Konzentration unterschiedliches Verhalten zur Viskosität (thixotrope Flüssigkeiten) zeigen und während des Spülprozesses mit Wasser gelartige Übergangszustände eingehen (z.B. Polyacrylsäuren), lassen sich nur mit großem Aufwand entfernen und bleiben hartnäckig an den Systeminnenwänden (Tank, Rohre, Ventile, Schläuche) haften. Letztere Stoffe können durch eine Anfärbereaktion mit einem kationischen Farbstoff leicht als Restanhaftung z.B. an der gereinigten Tankinnenwand nachgewiesen werden. Phenolharz, Xylol, Fettsäuren und vergleichbare chemische Stoffe sind jedoch nur über IR-spektroskopische Analysenverfahren nachzuweisen, wenn die Proben vorher weitgehend getrocknet werden. Nur sehr begrenzt einsetzbar sind die in der Anwendung schnell, einfach und sicher zu handhabenden Stäbchentests, die jedoch überwiegend für meist anorganische Stoffe bekannt sind. Auch die Bestimmung des pH-Wertes ist begrenzt auf den Nachweis sauer und alkalisch reagierender Stoffe. Ähnliches gilt für die Leitfähigkeitsmessung, die als Summenparameter nur einen Hinweis auf einen vom dem Wasser, das zur Tankinnenreinigung eingesetzt wird, abweichenden Salzgehalt geben kann.

Der Küvettentest, der mit erschwinglichen Mitteln zur Anschaffung (ca. 5.000 €) und auch vom Personal der Reinigung nach guter Anleitung zur Analyse verschiedener Parameter (CSB, TOC, AOX, N_{ges} , einschlägige Schwermetalle) angewendet werden kann, eignet sich für eine Eigenkontrolle und nur für regelmäßig wiederkehrende Analysen, jedoch nicht zur Rückverfolgung von Problemen oder Problemstoffen.

Tankinnenreinigungsunternehmen sind bis auf wenige Ausnahmen mittelständische Betriebe und haben daher weder die finanziellen Möglichkeiten zur Anschaffung aufwändiger Analyseverfahren (FTIR, schnelle GC u. a.), noch verfügen sie über ein hierfür qualifiziertes Personal. So wird es beim erstmaligen Auftreten eines solchen Problem es erforderlich sein, die Unterstützung durch einen qualifizierten Dienstleister in Anspruch zu nehmen. Für eine sichere Beweiskette sind dann alle Informationen zum vermuteten Stoff notwendig, die aus der „Vorgeschichte“ bekannt sind. Hierfür ist nicht nur wichtig, durch Vergleichstests der abgekratzten Probe mit dem Rückstellmuster, durch Tüpfel- oder Farbtests und andere noch zu

entwickelnde Vortests vor Ort erste Hinweise zu erarbeiten, die im Wiederholungsfall eine schnelle Orientierung ermöglichen, sondern auch individuelle Erfahrungsdaten einfließen zu lassen.

Als Informationsquelle und neuerdings auch als Datenbank zur Speicherung individueller Erfahrungen steht einigen Unternehmen die C-Bank zur Verfügung (siehe auch Kap. 1.6., Seite 15), die als elektronische Datei Informationen zu ca. 30.000 chemischen Stoffen (ca. 50.000 Handelsprodukte) enthält. Diese basieren auf Angaben aus den Sicherheitsdatenblättern der Stoffe und Handelsprodukte und den Erfahrungen der Nutzer. Sie ist zur unverzichtbaren Informationsquelle für die Tankinnenreinigungsbetriebe geworden und wird heute bei Neugenehmigungen von Tankinnenreinigungsanlagen (4. BImSchV) von den Genehmigungsbehörden als Bestandteil des Anlagenbetriebes verlangt. Die C-Bank ist immer dann von Vorteil, wenn ein neuer Stoff zur Reinigung angemeldet wird, da dann eine erste, sichere Vorgehensweise festgelegt werden kann. Wenn ein Stoff noch nicht in der C-Bank enthalten ist, ist der Nutzer vertraglich verpflichtet, dem die C-Bank verwaltenden und pflegenden Ingenieurbüro alle bekannten Daten (Sicherheitsdatenblatt, das für dieses Produkt gewählte Reinigungsverfahren) mitzuteilen. Alle Nutzer der C-Bank erhalten auf diesem Weg aktualisierte Datenstämme.

3. Zum Einsatz der Membranfiltration bei der Abwasserreinigung

Insgesamt kann über das Teilstromkonzept der bestehenden Anlage unter günstigen Bedingungen nur ein Anteil von 25% des Abwassers aus der Tankinnenreinigung wieder verwendet werden. Das Recycling ist hierbei beschränkt auf das Abwasser des Teilstroms B1 mit der Voraussetzung, dass eine weitestgehende Abscheidung der Fette, Öle sowie in Wasser unlöslichen, partikulären Stoffe im Koaleszenzabscheidesystem erfolgt. Die anschließende Weiterreinigung im Biofilter ist wegen der geringen Kapazität des auf Bewuchskörpern aufgebauten Verfahrens jedoch nur gering. Die Qualität des so gereinigten Abwassers reicht für eine Verwendung zur Außenreinigung aus. Die ungenügende Trennwirkung im Koaleszenzabscheidesystem führt schon nach kurzer Zeit zur Überlastung des Biofilters und damit zu einem nicht brauchbaren Recyclingwasser.

Ziel des Forschungsvorhabens war es nun, mit Hilfe der Membranfiltration das physikalisch und chemisch gereinigte Wasser weiter zu reinigen. Es könnte ein Recyclingwasser in einer Größenordnung von über 50% des gesamten Abwassers gewonnen werden, das dann jedoch eine für die Tankinnenreinigung geeignete Qualität aufweisen muss. Neben einer erheblichen Entlastung der kommunalen Kläranlage wird eine Verringerung des Trinkwasserbedarfes als Brauchwasser für die Tankinnenreinigung erwartet. Das Abwasser nach der chemischen Reinigung soll zusätzlich einer Ultrafiltration unterworfen werden, das Abwasser nach dem Koaleszenzabscheider einer Mikrofiltration. Das so gereinigte und zusammengeführte Abwasser soll dann durch den vorhandenen Biofilter geleitet werden und schließlich durch eine Teilentsalzung eine Qualität erhalten, die für einen Einsatz zur Tankinnenreinigung ausreichend ist.

3.1. Versuchsanordnung im Labor- und Pilotversuch

Mikrofiltration im Labor

Für die Mikrofiltration wurde ein Microdyn-Filtermodul verwendet. Die Mikrofiltrationsmembran besteht aus Polypropylen.

Membran- und Moduldaten:

Membranlänge:	ca. 1.500 mm
Anzahl der Rohre:	1
Innendurchmesser:	5,5 mm
Porengröße:	0,2 µm
Filterfläche innen:	0,025 m ²
Anströmfläche:	0,24 cm ²

Betriebsdaten:

max. Temperatur:	60°C
max. transmembraner Druck von innen nach außen:	bei 25°C: 3,0 bar bei 40°C: 2,0 bar
max. transmembraner Rückspüldruck über Ausgangsdruck:	bei 25°C: 2,0 bar bei 40°C: 1,5 bar
max. Überströmung:	34 m/s

Ablauf der Mikrofiltration im Laborversuch:

Vor der ersten Inbetriebnahme müssen die PP-Membranen mit Ethanol benetzt (aktiviert) werden. Nach Installation des Membranmoduls der PP-Membranen wird vor der ersten Abwasserfiltration der sogenannte Wasserwert mit Leitungswasser bestimmt. Hierbei wird bei konstanter Druckdifferenz (0,6 oder 0,8 bar) in der Regel eine Filtratleistung von 30 bis 35 L/h ermittelt (entsprechend einer flächenabhängigen Filtratleistung von 1.200 bis 1.400 L/h·m²). Anschließend kann die Abwasserprobe filtriert und analysiert werden. Es muss hierbei die Änderung der Filtratleistung mit der Zeit beobachtet werden. Am Ende einer Filtration wird die PP-Membran verworfen und für den nächsten Versuch durch eine neue ersetzt.

Ultrafiltration im Labor:

Für die Ultrafiltration wurde ein Microdyn-Filtermodul verwendet. Die Membran besteht aus Polyethersulfon und die Vergussmasse aus Polyurethan.

Membran- und Moduldaten:

Membranlänge:	500 mm
Anzahl der Kapillaren:	46
Innendurchmesser:	1,5 mm
Porengröße:	0,03 µm
Filterfläche innen:	0,1 m ²
Anströmfläche:	0,8 cm ²

Betriebsdaten:

max. Temperatur:	40°C
max. transmembraner Druck von innen nach außen:	bei 25°C: 2,0 bar bei 40°C: 1,5 bar
max. Überströmung:	10,4 m/s

Ablauf der Ultrafiltration im Laborversuch:

Das Ultrafiltrationsmodul kann unmittelbar nach der Montage verwendet werden, da es sich bereits im aktivierten Zustand befindet. Ebenso wie bei der Mikrofiltration wird zunächst der Wasserwert bestimmt. Die Druckdifferenz wird bei 0,2 bar, 0,4 bar oder 0,6 bar festgelegt. Die Filtratleistung einer einwandfrei gereinigten Membran sollte bei 20 L/h, entsprechend 200 L/h·m² Wasserwert liegen. Die UF-Membran wird vor jedem Versuch mit Hilfe von 5%iger

Natronlauge gereinigt und nach einem Spülen mit Leitungswasser 10 Minuten in 5%ige Zitronensäure getaucht. Sofort im Anschluss an jede Filtration (UF oder MF) muss die Anlage mit Leitungswasser gereinigt werden.

Angaben zur Pilotanlage und zum Pilotbetrieb:

Membran- und Moduldaten der Ultrafiltration:

Modultyp:	Pall Schumacher, Keramik	
Anzahl Modul:	10 Rohre	
Länge eines Rohres:	1 m	
Anzahl Kapillaren/Modul:	37	
Kanaldurchmesser:	3,6 mm	
Anströmfläche/Stück : $F = \pi \cdot r^2 \rightarrow F = \pi \cdot 1,8^2 \text{ mm}^2 = 10,17 \text{ mm}^2$	=	0,102 cm ²
Gesamt Anströmfläche: $10,17 \text{ cm}^2 \cdot 370$	=	37,6 cm ²
X (m ³ /h) Umwälzrate : 1 m ³ /h	=	278 cm ³ /s
Faktor: X (cm ³ /h)/Anströmfläche = $278/37,6 = 7,4 \text{ cm/s}$	=	0,074 m/s
Überströmungsgeschwindigkeit v (m/s): $v_{\text{Überströmung}}$	=	X · 0,074
Filterfläche: $(2 \cdot \pi \cdot r \cdot L = 2 \cdot 3,14 \cdot 0,18 \cdot 100 \text{ cm}^2 \text{ pro Kapillare})$	=	4,18 m ²

Betriebsdaten:

max. Betriebsdruck:	6 bar
max. Betriebstemperatur:	60°C
optimale Temperatur:	30°C
zulässiger pH-Bereich:	1 bis 14
günstige Überströmungsgeschwindigkeit:	von 3 bis 6 m/s

Membran- und Moduldaten zur Mikrofiltration:

Modultyp:	Microdyn-Nadir MD 150 TP 2L	
Anzahl Membran:	174 Stück	
Kanaldurchmesser:	5,5 mm	
Anströmfläche /Membran: $F = \pi \cdot r^2 \rightarrow F = \pi \cdot 2,75 = 24 \text{ mm}^2$	=	24 mm ²
Gesamt Anströmfläche: $24 \cdot 174 =$	=	41 cm ²
X (m ³ /h) Umwälzrate : 1 m ³ /h =	=	278 cm ³ /s
Faktor: X (cm ³ /h) /Anströmfläche = $278/41 = 6,78 \text{ cm/s}$	=	0,068 m/s
Überströmungsgeschwindigkeit v (m/s): $v_{\text{Überströmung}}$	=	X · 0,068
Filterfläche:	=	3,9 m ²

Betriebsdaten:

max. Betriebsdruck:	3 bar
max. Betriebstemperatur:	60°C
optimale Temperatur:	30°C
zulässiger pH-Bereich:	1 bis 14
günstige Überströmungsgeschwindigkeit:	von 3 bis 4 m/s

Mit der im Betrieb WTR eingerichteten UF/MF-Pilotanlage sind Versuche im teilautomatischen Betrieb möglich. Die UF- und die MF-Membran können wechselseitig zum Einsatz kommen. Sie sind parallel zueinander angeordnet. Vor und nach jedem der beiden Module befinden sich Absperr-/Regelventile. Die Module sind zusätzlich mit Ventilen so ausgerüstet, dass sie im abgeschalteten Zustand entleert und mit Reinigungslösung beschickt werden können. Die horizontale Anordnung der Module steht jedoch einer vollständigen Entleerung

und luftfreien Befüllung entgegen. Dieser konstruktive Nachteil führte leider während des gesamten Untersuchungszeitraumes zu Problemen mit nicht vollständig entfernten Membranbelägen, die die Leistung erheblich einschränkten.

Bevor die Anlage mit Abwasser betrieben wurde, wurde immer ein Vorversuch mit Leitungswasser durchgeführt (Filtratleistung = Wasserwert).

Die Versuchsbedingungen wurden so eingestellt, dass der Betriebsdruck bei max. 2 bar (Mikrofiltration) und max. 3 bar (Ultrafiltration) liegt. Die Umwälzrate wurde zwischen 60 und 50 m³/h eingestellt, dies entspricht einer Überströmungsgeschwindigkeit von 4,5 bis 3,6 m/s. Am Ende eines jeden Versuches wurde die Membran mit Frischwasser gespült und dann mit 5%iger Natronlauge oder 2%iger Schwefelsäure befüllt und über längere Zeit in Ruhelage gehalten.



Abbildung 17: Ultra- und Mikrofiltrationsmodul der Pilotanlage, darüber befinden sich die Messgeräte für die Untersuchung des Filtrates. In der Mitte befindet sich das Bypassventil zur Regelung der Umwälzrate

Die Anlage ist mit einem Vorratstank (CIP-Behälter: 500 L), einem Arbeitsbehälter (800 L), einer Druckerhöhungspumpe, einer Kreislaufpumpe sowie einer Rückspülpumpe speziell für die Mikrofiltration und einem Reinigungsmittelbehälter (100 L) mit Pumpe ausgestattet. Über Ventile ist der Kreislauf zwischen Arbeitsbehälter und System zu regeln. Ablassventile sind für eine vollständige Entleerung der Anlage vorhanden. In der Filtratleitung, die in einen 1-m³-Filtrattank führt, befinden sich als online-Messinstrumente: Trübungsphotometer, Leitfähigkeits- und pH-Messzelle, ein Photometer zur TOC-Bestimmung und eine Wasseruhr. Die Daten werden digital erfasst und können auf Disketten abgelesen werden.

Im Ablauf des Filtrattanks befindet sich ein UV-Strahler zur Desinfektion des Filtrates.

Die Membranpilotanlage war während der ganzen Projektzeit an alle Anlagen der Abwasserreinigungsanlage des Betriebes angeschlossen, so dass wahlweise eine Beschickung mit

Klarlauf sowie dem im Koaleszenzabscheidesystem und dem zusätzlich im Biofilter gereinigten Abwasser möglich war. Ein Dauerbetrieb war zum einen wegen der notwendigen chemischen Zwischenreinigung der Membranen, die über mehrere Stunden durchzuführen war, und zum anderen wegen der fehlenden automatischen Steuerung über die Abwasserreinigungsanlage des Betriebs nicht möglich. Auf jeden Fall musste die Befüllung des Vorrats-tanks der Membranfiltrationsanlage händisch erfolgen. Ein Überlaufschutz ist nicht vorhanden.

Sowohl das Mikrofiltrationsmodul als auch das Ultrafiltrationsmodul mussten im total verblockten Zustand ausgebaut und zur chemischen Reinigung an den Hersteller gegeben werden. Dies war jeweils mit einer mehrwöchigen Unterbrechung verbunden. Für eine sorgfältige chemische Reinigung empfiehlt sich eine zumindest schräge (Winkel: 40°) Anordnung der Module, die eine vollständige Entleerung und luftfreie Wiederbefüllung ermöglicht sowie der Einsatz schärferer Reinigungschemikalien (20%ige Schwefelsäure, 10%ige Natronlauge). Eine Reinigung im Cross-Flow-Verfahren hat sich als unwirksam erwiesen.

Zur Anzeige wird der QuickTime™
Dekompressor „TIFF (LZW)“
benötigt.

Abbildung 18: Schematische Darstellung der Pilotanlage zur Ultra- und Mikrofiltration

Umkehrosmose

Im Anschluss an die Mikro- oder Ultrafiltration bestand die Möglichkeit zu einem weiteren Schritt der Reinigung des Abwassers mit Hilfe einer Umkehrosmoseanlage. Die Anlagen waren mengenmäßig nicht aufeinander abgestimmt, es konnte daher nur eine Teilmenge des Filtrates in dem 100 L fassenden Arbeitstank der Umkehrosmoseanlage vorgelegt werden. In der verwendeten Anlage, die für die Entsalzung von Trinkwasser ausgelegt ist, werden für die Membranfiltration Drücke bis 14 bar angewendet. Sie verfügt über eine Permeatleistung von max. 280 L/h (ausgehend von Trinkwasser).

Technische Daten der Umkehrosmose-Anlage:

Permeatleistung:	durchschnittlich: 120 L/h
Betriebsdruck:	max: 14,0 bar
Ausbeute:	50 bis 75%
Salzrückhaltequote:	> 95%
pH-Bereich:	2 bis 11
Temperaturbereich:	5 bis 40°C
Zulaufdruck:	2 bis 6 bar
Membranelement:	TFC 4021 ULP

3.2 Laborversuche zur Membranfiltration von Abwasserproben

Membranfiltrationsversuche wurden im Labor mit gereinigtem Abwasser aus dem Teilstrom B1 und mit gereinigtem Abwasser aus dem Teilstrom B2 durchgeführt. Das Abwasser wurde an verschiedenen Tagen dem jeweiligen Ablauf der Reinigungsanlagen der beiden Teilstrome entnommen. Bei drei Filtrationsversuchen lag die CSB-Konzentration des Filtrats über der des Abwassers (Feed). Dieses Phänomen trat einmal mit Abwasser aus B1 und zweimal mit Abwasser aus B2 auf. Da in diesen Fällen die Proben nicht miteinander korrespondierten, wurden die Ergebnisse bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Der Filtratstrom der Mikrofiltration lag im Allgemeinen bei 30 bis 35 L/h zu Beginn der Filtration, das entspricht $1.200 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$. Die Bildung der Sekundärmembran bewirkte eine rasche Senkung der Filtrateleistung auf 5 L/h ($200 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$). Eine periodische Rückspülung der Membran mit Filtrat, wie sie bei der Mikrofiltration mit Rohr- oder Kapillarmembranen üblich ist, bewirkte keine Verbesserung der Filtrateleistung.

Der pH-Wert der Abwässer lag bei pH 6,5 bis 7. Die Änderungen der Leitfähigkeit und des CSB sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Versuchs-Nr: Parameter	Teilstrom B2							Teilstrom B1		
	1	2	3	4	5	6	Ø 1-6	7	8	Ø 7,8
Leitfähigkeit vorher mS/cm	2,5	0,9	2,1	2,1	0,7	1	1,5	0,3	0,4	0,4
Leitfähigkeit nachher mS/cm	1,3	0,7	1	0,6	0,5	1	0,8	0,2	0,4	0,3
Leitfähigkeit Reduktion %	48	23	52	72	29	-	46	34	0	25
CSB vorher mg/L	6500	2300	1800	1300	3400	3200	3080	2000	2900	2500
CSB nachher mg/L	1900	900	1500	800	1000	1800	1300	300	1300	800
CSB Reduktion %	71	61	17	39	71	44	57	85	55	68

Tabelle 18: Zusammenfassung der Ergebnisse der Mikrofiltration von Abwasserproben, entnommen im Ablauf der Reinigungsanlagen der beiden Teilströme B1 und B2 des Betriebes WTR

Durch eine Mikrofiltration mit PP-Membranen kann eine zusätzliche Reinigung des Klarlaufes des chemisch gereinigten Abwassers aus der Tankinnenreinigung vorgenommen werden. Durchschnittlich gelingt eine CSB-Reduktion um fast 60%. Die Salzreduktion ist mit nahezu 50% unerwartet hoch und könnte durch die sich bildende Sekundärmembran hervorgerufen werden.

Mit der Ultrafiltrationsmembran wurde nur Abwasser aus dem Teilstrom B2 weiter gereinigt. Hierzu wurden an mehreren Tagen Proben des Klarlaufes entnommen und im Laborversuch eingesetzt.

Der Filtratstrom lag zu Beginn bei 20 L/h (200 L/h·m²). In der Folge setzte sich die Membran zu, so dass die Filtratleistung bis auf 5 L/h (50 L/h·m²) sank. Eine Reinigung der Membran wurde erforderlich und durchgeführt. Die Membran wurde mit Natronlauge gefüllt und über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag wurde die Membran 10 Minuten in Zitronensäure getaucht, bevor mit einer erneuten Filtration begonnen werden konnte. Durch diese Reinigung wurde eine Erhöhung der Filtratleistung auf 15 bis 20 L/h (150 bis 200 L/h·m²) erreicht. Im Laufe der Filtration sank der Filtratstrom jedoch erneut bis auf 10 bis 5 L/h (100 bis 50 L/h·m²) ab. Die Membran wurde daher nach jedem Filtrationsvorgang mit Natronlauge gereinigt, um die Filtratleistung für die weiteren Untersuchungen immer auf einem hohen Niveau zu halten.

Der pH-Wert der Proben lag zwischen 6,8 und 7,7 und veränderte sich durch die Filtration gar nicht oder nur wenig. Lediglich bei einer einzigen Filtration konnte ein Anstieg des pH-Wertes auf 11 beobachtet werden, was durch Reste von Natronlauge in der schlecht gespülten Membran erklärt werden kann.

Versuch-Nr.: Parameter	1	2	3	4	5	6	7	8	Ø 1-8
Leitfähigkeit <u>vorher</u> mS/cm	1	0,8	1,9	1,5	1,9	1,7	2,1	1,8	1,5
Leitfähigkeit <u>nachher</u> mS/cm	0,3	0,3	0,6	0,3	0,4	0,3	1,5	1,1	0,6
Leitfähigkeit Reduktion %	70	63	69	80	79	83	29	39	63
<u>CSB vorher</u> mg/L	5300	2000	3100	1300	1800	2000	1300	2000	2400
<u>CSB nachher</u> mg/L	100	110	900	40	20	200	500	500	300
CSB Reduktion %	98	94	81	97	99	90	72	75	87

Tabelle 19: Zusammenfassung der Ergebnisse der Ultrafiltration von Abwasserproben, entnommen im Ablauf der Reinigungsanlagen des Teilstromes B2 des Betriebes WTR

Bei der Untersuchung der Proben aus der Klarphase fiel auf, dass diese milchig-weiß trüb waren und nachflockten. Es bilden sich nach einiger Zeit zwei Phasen mit einer fast klaren oberen und einer milchigen unteren Schichte aus. Ursache ist die möglicherweise nicht vollständig verlaufene Flockung und Flotation des Abwassers aus dem Teilstrom B2, das zu diesem Zeitpunkt hohe Anteile an Kunststoffdispersionen enthielt. Nach der Ultra- und auch der Mikrofiltration sind die vorher chemisch gereinigten Abwässer aus dem Teilstrom B2 (ebenfalls wie die aus B1) klar.

Die durchschnittlich hohe Reduktion des CSB als dem Leitparameter für den Schadstoffgehalt von nahezu 90% entspricht der Erwartung.

3.3 Pilotversuche zur Membranfiltration des vorgereinigten Abwassers

Über einen Zeitraum von 18 Monaten wurde eine große Zahl von Versuchen zur Membranfiltration des physikalisch bzw. chemisch gereinigten Abwassers aus der Tankinnenreinigung durchgeführt. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen bestand darin, die Leistung der Membranen auf einem möglichst hohen Niveau zu halten, die im engen Zusammenhang mit der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens steht. Es wurden daher verschiedene Konzepte zur Membraneinigung modelliert und untersucht.

3.3.1. Ultrafiltration des Klarlaufs (B2)

Die Ultrafiltrationsmembran wies zu Beginn der Filtrationsversuche, die zu Testzwecken zunächst nur mit Leitungswasser durchgeführt wurden, eine hohe Wasserdurchflussdichte („Permeatleistung“) auf. Sie betrug mindestens $400 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ bei 1,2 bar Differenzdruck.

Beim anfänglichen Probebetrieb der Anlage nur mit Leitungswasser stellt sich eine durchschnittliche Wasserdurchflussrate ein von:

300 bis $400 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ bei 1,2 bar bzw.

245 bis $260 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ bei 1 bar.

Die Überströmgeschwindigkeit war auf 3,7 m/s eingestellt, die Temperatur betrug jeweils 18 bis 22°C .

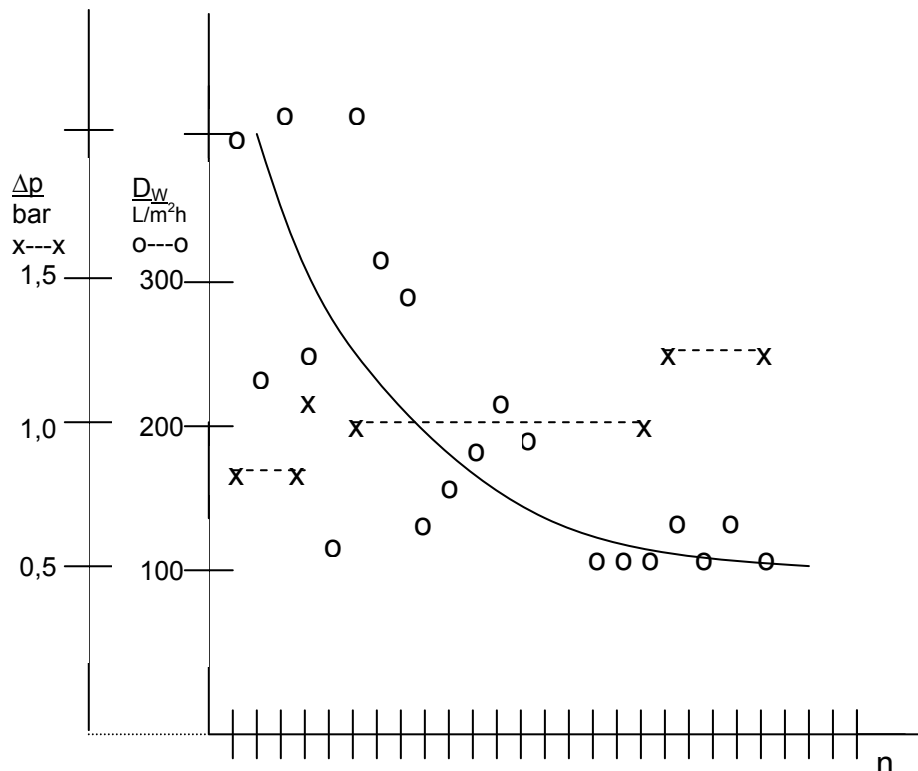


Abbildung 19: Veränderung der Wasserdurchflussdichte [L/m²h] für den „Wasserwert“ vor Beginn der Versuche zur Ultrafiltration des Klarlaufs aus der Flotation des Teilstroms B2 mit fortschreitender Anzahl n der Versuche (T = 20°C, Überströmgeschwindigkeit: 3,7 m/s)

Nachdem das erste Mal Abwasser aus B2 filtriert wurde, nahm mit jedem weiteren Versuch die Wasserdurchflussdichte ab (Abb. 19). Diese wurde zu Beginn eines jeden Versuchs und an dessen Ende nach Reinigung des Systems mit Wasser bestimmt. Nach jedem Versuch wurde die Anlage mit verdünnter Natronlauge gefüllt und mindestens über Nacht stehen gelassen. Diese, das gesamte Filtrationssystem betreffende Reinigungsart war aufwändig und wenig wirksam. Nach ca. 30 Versuchen war die Membran verblockt, die Wasserdurchflussdichte betrug nur noch 10 L/m²·h. Das Modul musste für eine externe Reinigung ausgebaut werden. Diese Reinigung erfolgte mit konzentrierter Säure. Sie führte zu einer Wasserdurchflussdichte größer 250 L/m²·h.

Mit dem Ultrafiltrationsmodul konnten (batchweise) Abwassermengen von 1 bis 2 m³ pro Versuch und in einer Versuchszeit von 2 bis 5 Stunden gereinigt werden. Die Abnahme der Filtrationsrate mit der Filtrationszeit ist in der folgenden Abb. 20 beispielhaft dargestellt.

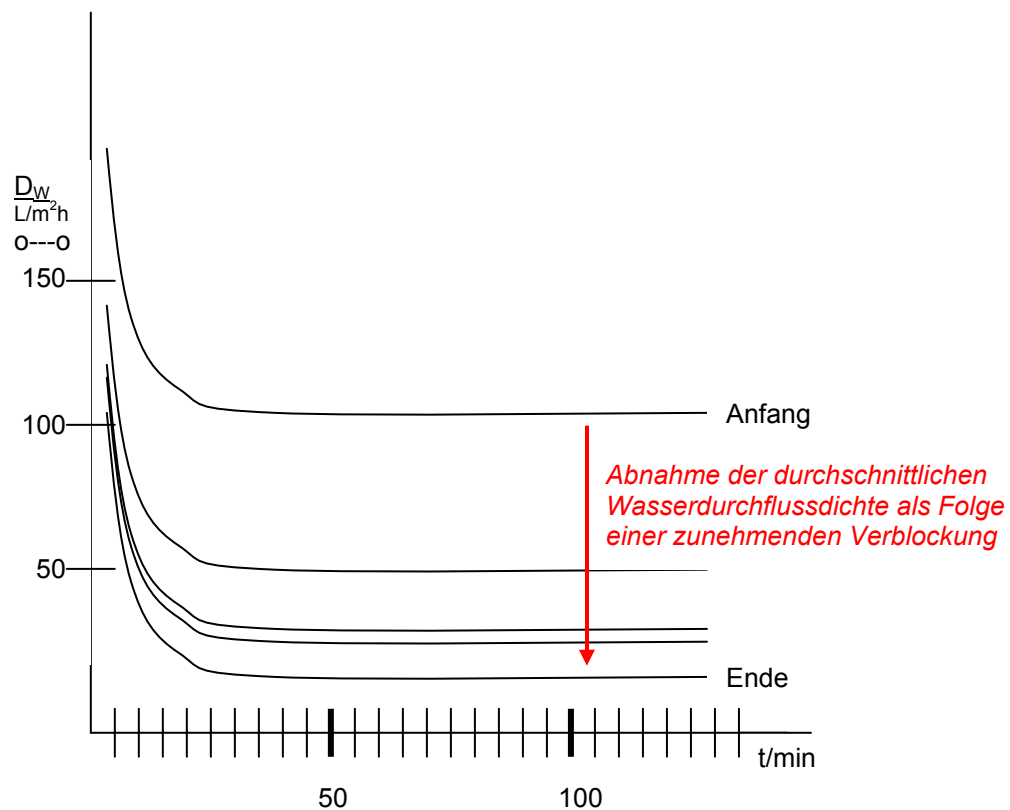


Abbildung 20: Veränderung der Wasserdurchflussdichte [$L/m^2 \cdot h$] bei der Ultrafiltration des Klarlaufs aus der Flotation des Teilstroms B2 in Abhängigkeit von der Filtrationszeit
 (Batchumfang: mind. 1.000 L, $T = 20$ bis $40^\circ C$, $\Delta p = 1$ bar, Überströmgeschwindigkeit: 3,7 m/s)

Anfänglich nahm die Wasserdurchflussdichte ausgehend von ca. $400 L/m^2 \cdot h$ (Wasserwert vor Start mit Klarlauf) auf einen Wert von durchschnittlich $100 L/m^2 \cdot h$ für das aufkonzentrierte Feed ab. Mit zunehmender Anzahl der Filtrationsversuche wurde nicht nur der hohe Wasserwert nicht mehr erreicht. Auch die Wasserdurchflussdichte bei der Filtration von Klarlauf nahm mit jedem Versuch niedrigere Durchschnittswerte bei vergleichbarer Konzentration des Feed an und erreichte schließlich nur noch $10 L/m^2 \cdot h$.

Obwohl zwischen jedem der Filtrationsversuche eine gründliche Reinigung nach dem üblichen Reinigungsverfahren mit verdünnter Natronlauge oder auch mit einem in der Praxis bekannten Enzymsystem durchgeführt wurde, konnte offensichtlich ein Verblocken der Membranen nicht verhindert werden. Es wird vermutet, dass überschüssige Flockungsmittel mit den an der Membran zurück gehaltenen Stoffen ein Nachflocken verursacht und damit feedseitig auf der Membranoberfläche eine nicht mehr entfernbare Schicht gebildet haben. Die Versuche wurden an dieser Stelle abgebrochen. Die Keramikmembranen wurden aus-

gebaut und beim Hersteller chemisch gereinigt. Danach konnte wieder der ursprüngliche Wasserwert erreicht werden.

In der Zwischenzeit wurde die Membrananlage umgerüstet und es wurden zusätzliche Ventile zur separaten Reinigung der vom System abgekoppelten Membranmodule eingebaut. Für dieses chemische Stand-Reinigungsverfahren wird das Membranmodul auf der Zu- und Abflusseite der Zirkulation verschlossen. Über die zusätzlichen Ventile kann jetzt eine Entleerung des Feedraumes des Moduls erfolgen. In das entleerte Modul wird sodann die Reinigungslösung eingespeist. Nach einer meist mehrstündigen Verweildauer wurde die Reinigungslösung in den Vorratsbehälter abgelassen und die Membran zweimal mit Wasser gespült. Im am Ende der Reinigung mit Wasser gefüllten Zustand des Moduls wurden dann wieder die Zu- und Abflusseite für die Zirkulation geöffnet und der Cross-Flow-Betrieb fortgeführt. Für diese gezielte Reinigung der Membranen mit konzentrierten Säuren und Laugen (je 5%ige Lösungen von Schwefelsäure oder Natronlauge) waren für jeden Reinigungsschritt nur 18 L Flüssigkeit erforderlich. Auch wurde auf diese Weise verhindert, dass es zu einer Verdünnung des Reinigungsmittels mit dem im Gesamtsystem der Filtrationsanlage noch vorhandenen Abwasser-Konzentrat kommen musste. Nachteilig blieb jedoch die beim Umbau unverändert horizontal gebliebene Anordnung der beiden Module, die ein Befüllen der Membranen nicht vollständig luftfrei gestaltete. Die Luft wurde mit Beginn der Filtration filtratseitig weitgehend verdrängt, bemerkbar durch eine Zu- und wieder Abnahme der Trübung des Filtrates und durch eine nicht befriedigende Einstellung der Wasserdurchflussdichte.

Eine optimale Reinigung der Membranmodule der Ultrafiltration wird zu einer durchschnittlichen Wasserdurchflussdichte von mindestens 50 L/m²·h führen. Für die Ultrafiltration von durchschnittlich 1 m³/h Klarlauf ist dann eine Filterfläche von 25 m² notwendig (Wirkungsgrad 80%). Wenn sich immer ein Modul über 24 Stunden im Stand-Reinigungszustand befindet und einmal pro Woche gereinigt werden muss, sind 30 m² Filterfläche notwendig, entsprechend 7,5 Module à 4 m² Filterfläche. Es ergeben sich folgende Auslegungsdaten:

Feedmenge:	1 m ³ /h Klarlauf
Wirkungsgrad:	80% (16 Stunden Betrieb/Tag, 5 Tage/Woche)
Wasserdurchflussdichte:	50 L/m ² ·h
Gesamt-Filterfläche:	8 Module x 4 m ²
Aktive Filterfläche:	6 bis 7 Module à 4 m ²
Filtratmenge:	6,5 Module x 4 m ² x 50 L/m ² h x 16 h x 5 d x 0,8 = 83.200 L/Woche (Maximum)
Reinigungslösung:	30 L 5%ige Natronlauge/Woche 15 L 5%ige Schwefelsäure/Woche
Wasser zum Spülen (Filtrat):	7 Module/Woche x 40 L/Modul = 280 L/Woche (0,3%)

Es wird von einer mindestens 97,5%igen Aufkonzentrierung des Feed ausgegangen. Das Konzentrat kann entweder zusammen mit dem Schlamm aus der Flotation (Flotat) entsorgt oder bei einer Aufkonzentrierung von max. 95% in den Vorratstank/Sammeltank der Flotation zurückgeführt werden.

a) Feedmenge (1 m ³ /h Klarlauf, 16 h/d, 5 d/w, 80% Wirkungsgrad):	64,0 m ³ /w
Konzentratmenge bei 95%iger Aufkonzentrierung:	3,2 m ³ /w
Filtratmenge bei 95%iger Aufkonzentrierung:	60,8 m ³ /w
b) Feedmenge (1 m ³ /h Klarlauf, 16 h/d, 5 d/w, 80% Wirkungsgrad):	64,0 m ³ /w
Konzentratmenge bei 97,5%iger Aufkonzentrierung:	1,6 m ³ /w
Filtratmenge bei 97,5%iger Aufkonzentrierung:	63,4 m ³ /w

Durch die Filtration erfolgt durchschnittlich eine Reduktion der

CSB-Konzentration 80%

Elektr. Leitfähigkeit 60%

Das Filtrat ist nicht für eine direkte Weiterverwendung zur Tankinnenreinigung geeignet, da der durchschnittliche Gehalt an organischen Stoffen (summarisch erfasst als CSB-Konzentration) mit ca. 300 mg/L noch deutlich über 100 mg/L als angenommenem oberen Grenzwert liegt.

Die Ultrafiltration des im Koaleszenzabscheidesystems gereinigten Abwassers aus dem Teilstrom B1 zeigte dieselben Effekte und vergleichbare Leistungsdaten.

3.3.2. Mikrofiltration des physikalisch gereinigten Abwassers (B1)

Für das im Koaleszenzabscheidesystem gereinigte Abwasser des Teilstroms B1 („Mineralöle“), das im Sammelbehälter B 03 nach dem Koaleszenzabscheider zwischengespeichert wird, kann bei den Laborversuchen mit der Mikrofiltration eine genügend gute CSB-Rückhaltequote und günstige Filtratrate sowie eine vollständige Rückhaltung der Kohlenwasserstoffe erreicht werden. Insbesondere wegen der höheren Wasserdurchflussdichte der Mikrofiltration gegenüber der Ultrafiltration wird eine wirtschaftliche Reinigung des Abwassers erwartet. Allerdings muss eine nachfolgende, zusätzliche (mindestens Teil-)Entsalzung des Filtrates mittels Umkehrosmose durchgeführt werden, damit die Kreislaufführung des gereinigten Waschwassers zur Tankinnenreinigung möglich wird. Dieser Zusammenhang wurde in einer längeren Versuchsphase unter Praxisbedingungen untersucht.

Zu Beginn der Praxisversuche mit der Mikrofiltration betrug die mit Leitungswasser ermittelte Wasserdurchflussdichte mindestens 1.800 L/m²·h bei 1,0 bar Differenzdruck (1,9 bar/0,9 bar, Zirkulation 70 m³/h). Durch die Filtration des dem Behälter B 03 entnommenen Abwassers

nimmt die Wasserdurchflussdichte von Versuch zu Versuch und innerhalb der Versuche wie erwartet deutlich ab. Die Batchmenge betrug jeweils 700 L (Tab. 20 und Abb. 21).

Versuch Nr.	Permeatleistung [L/h]					
	Startwert	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min
1	1800	1800	720	800	480	480
2	1200	720	480	480	480	480
3	360	360	420	410	410	410
4	480	600	420	420	420	420
5	480	360	300	240	300	300
6	360	300	260	240	240	240
7	600	240	180	180	180	180
8	360	240	180	210	180	200
9	660	500	430	380	220	120
10	240	180	120	90	60	60
11	360	340	200	150	150	140
12	500	480	270	240	180	180
13	300	180	90	60	60	60
14	420	240	120	60	60	60

Tabelle 20: Zusammenfassung der Ergebnisse der Mikrofiltration von Abwasserbatches, entnommen dem Sammelbehälter B 03 der Reinigungsanlage des Teilstromes B1 (Startwert = Wasserwert, Wasserdurchflussdichte ermittelt mit Leitungswasser)

Man erkennt deutlich ein langsames aber stetiges Absinken der Wasserdurchflussdichte (Permeatleistung) mit steigender Anzahl von Versuchen, was vermutlich durch Foulingeffekte verursacht wird.

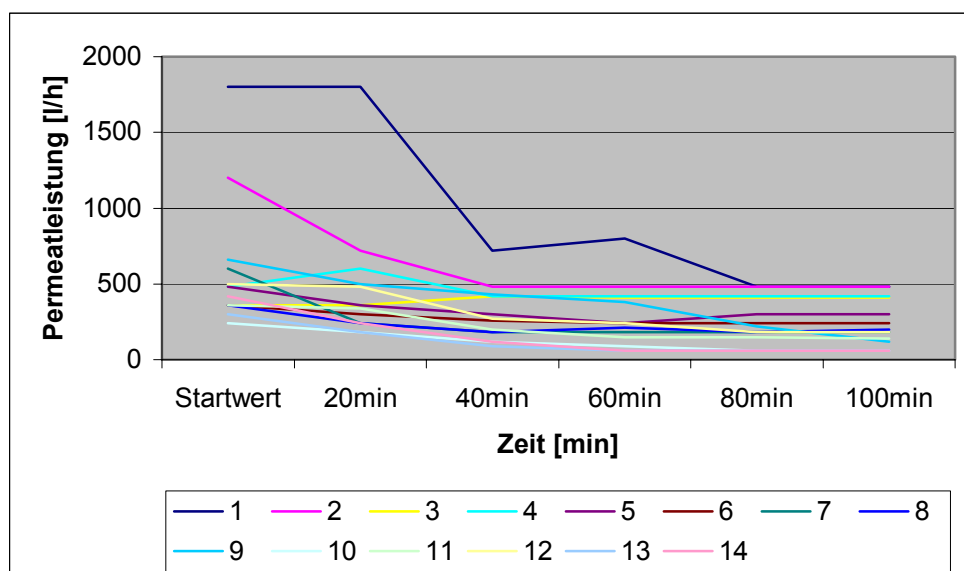


Abbildung 21: Veränderung der Wasserdurchflussdichte [L/m²·h] bei der Mikrofiltration des im Koaleszenzabscheidesystems gereinigten Abwassers des Teilstroms B1 in Abhängigkeit von der Filtrationszeit (Batchumfang: mind. 1.000 L, T = 20 bis 40°C, Δp = 1 bar, Überströmgeschwindigkeit: 3,7 m/s)

Eine chemische Reinigung der Membranen mit verdünnter Natronlauge, Zitronensäure oder Schwefelsäure (jeweils 5%ig) mit Zusatz an Isopropanol erbrachte eine nur geringe Verbesserung des Wasserwertes zu Beginn eines jeden Versuches. Versuche mit höher konzentrierten Säuren oder Laugen waren wegen der Zuflussleitungen (Schlauchmaterial) von den Reinigungsmittelbehältern zur Membran nicht möglich. Es wird jedoch eine wesentlicher Verbesserung der Reinigungswirkung erwartet, da die chemische Reinigung der Membranen beim Hersteller mit derartigen Reinigungsmitteln erfolgreich durchgeführt wird. Die Möglichkeit zur periodischen Rückspülung der Membran über die Filtratseite wurde nicht genutzt, da keine Verbesserung der Wasserdurchflussdichte zu beobachten war.

Regelmäßig wurden zu den Filtrationsversuchen gleichzeitig Proben für eine chemische Analyse aus dem Behälter B 03 und dem Filtrat entnommen und zu den Parametern CSB, TOC und BSB₅ sowie zu den Kohlenwasserstoffen und zum Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen (BTX) untersucht.

	CSB / mgL ⁻¹		TOC / mgL ⁻¹		BSB ₅ / mgL ⁻¹	
	Einzelwerte	Mittelwert	Einzelwerte	Mittelwert	Einzelwerte	Mittelwert
Feed	10.000, 1250, 856, 1690, 4308, 3550, 434, 6620	3590	609, 627, 379, 513, 924, 994, 98, 2160	790	660, 600, 320, 320, 1400, 1450, 120, 480	670
Permeat	508, 741, 528, 252, 2223, 525, 692, 4190,	1210	200, 315, 336, 327, 642, 166, 192, 777	370	200, 440, 280, 89, 890, 130, 180, 2140	540
Änderung		- 2380		- 420		- 130
relative Abnahme		65%		55%		20%

Tabelle 21: Zusammenfassung der Analysenergebnisse zur Mikrofiltration von Abwasser, entnommen dem Sammelbehälter B 03 der Reinigungsanlage des Teilstromes B1 (Koaleszenzabscheidesystem) und aus dem Filtratbehälter der Mikrofiltration. Die Proben wurden jeweils zur zeitlichen Mitte der Versuche entnommen.

Verhältnis CSB : BSB₅ Feed = 5,4; Permeat = 2,2

Verhältnis SCB : TOC Feed = 4,5; Permeat = 3,3

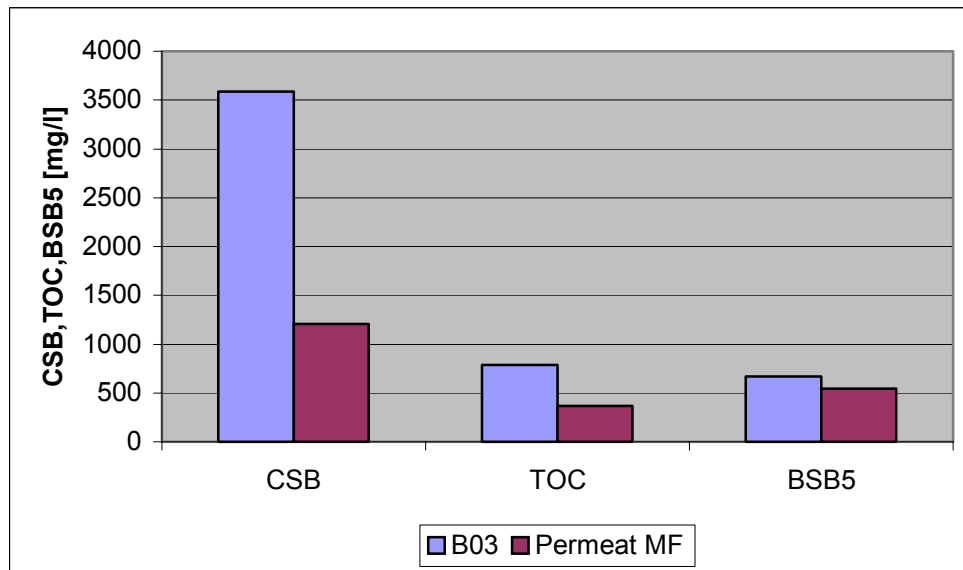


Abbildung 22: Graphische Darstellung der Mittelwerte der Konzentration für die Summenparameter CSB, TOC und BSB₅ von Proben aus dem Behälter B 03 des Teilstroms B1 nach dem Koaleszenzabscheidesystem und aus dem Filtratbehälter der Mikrofiltration

Wie erwartet beträgt die durchschnittliche Abnahme der CSB-Konzentration > 60%. Die Abnahme der BSB₅-Konzentration fällt geringer aus, gleichzeitig nimmt jedoch das Verhältnis CSB zu BSB₅ von 5,4 zu 2,2 ab. Während im gereinigten Abwasser nach dem Koaleszenzabscheidesystem noch Kohlenwasserstoff-Konzentrationen von 11 mg/L bis 38 mg/L festgestellt wurden, betrug deren Konzentration im Permeat der Mikrofiltration durchschnittlich weniger als 0,2 mg/L. Ähnliches gilt für die aromatischen Kohlenwasserstoffe, deren Konzentration im Permeat der Mikrofiltration kleiner 700 µg/L war.

3.4. Zweistufige Membranfiltration durch Mikrofiltration und Umkehrosiose

Das Permeat der Mikrofiltration ist noch nicht geeignet zum Einsatz als Brauchwasser für die Tankinnenreinigung. Es ist jedoch frei von Schwebstoffen und Partikeln, die sich störend auf eine Umkehrosiose auswirken würden. Zur weitergehenden Reinigung wurde das Permeat der Mikrofiltration daher einer Labor-Umkehrosiose-Anlage vorgelegt. Die Filtration erfolgte ebenfalls im Batchverfahren. Sowohl das Feed der Umkehrosiose (Permeat der Mikrofiltration) wie auch das Permeat aus der Umkehrosiose wurden zu den Parametern pH-Wert, Leitfähigkeit, CSB, TOC, BSB₅ sowie BTX untersucht.

Rohdaten	Parameter	Einheit	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Mittelwert
nach MF	pH-Wert		10,0	11,0	7,5	8,0	9,3
	LF (20°C)	µS/cm	1.060	4.190	1.250	939	1.860
	CSB	mg/L	2.223	525	692	4.190	1.907
	BSB ₅	mg/L	890	130	180	2.140	835
	TOC	mg/L	640	166	192	777	444
	BTX	µg/L	45	31	14	10	25
nach UO	pH-Wert		10,0	10,4	8,2	9,7	10,0
	LF (20°C)	µS/cm	153	426	57	112	187
	CSB	mg/L	59	126	23	541	187
	BSB ₅	mg/L	32	44	13	350	110
	TOC	mg/L	19	26	18	50	29
	BTX	µg/L	27	48	20	29	31

Tabelle 22: Zusammenfassung der Analyseergebnisse zur zweistufigen Membranfiltration: 1. Schritt: Mikrofiltration von Abwasser, entnommen dem Sammelbehälter B 03 der Reinigungsanlage des Teilstromes B1 (Koaleszenzabscheidesystem), 2. Schritt: Umkehrosmose des Permeates aus der Mikrofiltration. Die Proben wurden jeweils zur zeitlichen Mitte der Versuche entnommen.

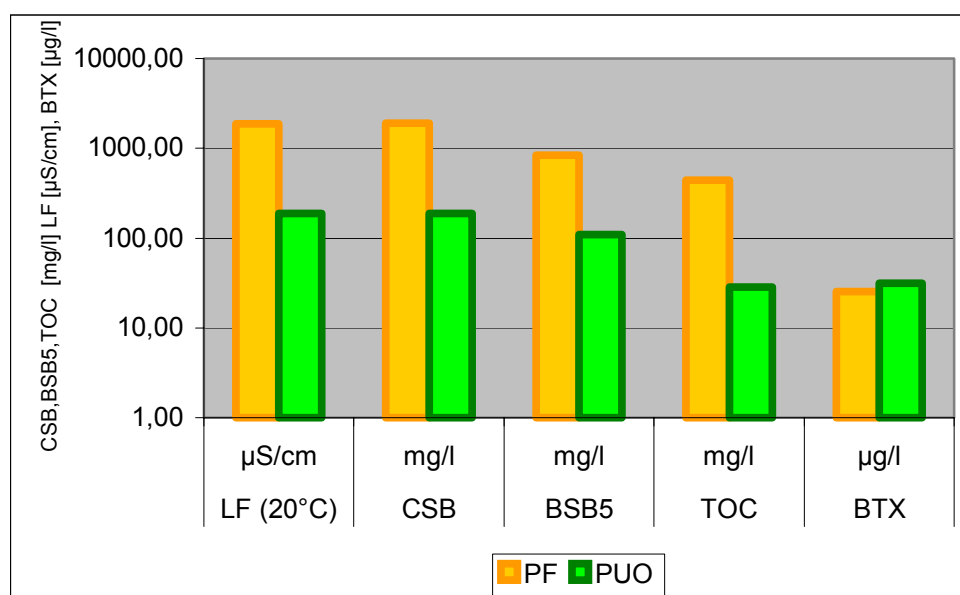


Abbildung 23: Graphische Darstellung der Mittelwerte der Konzentration für die Summenparameter Leitfähigkeit, CSB, TOC und BSB₅ und BTX des Permeates der Mikrofiltration (PF) und der Umkehrosmose (PUO)

Die deutliche Reduzierung der Konzentration der Summenparameter Leitfähigkeit (LF), CSB, BSB₅ und TOC durch die Umkehrosmose entspricht der Erwartung. Dass die BTX-Konzentration (Benzol, Toluol, Xylol) über beide Membranschritte gleich bleibend ist, überrascht zunächst. Der spezifische Rückhalt der Umkehrosmose-Membran ist abhängig von Molmasse und der chemischen Struktur der Stoffe. Die Membranen des Modulelementes der Umkehrosmose bestehen aus dem Polymeren Polyamid. Man kann daher annehmen, dass polare Stoffe mit Molmassen oberhalb der Trenngrenzen sicher zurückgehalten werden,

während unpolare Stoffe durch die Membran diffundieren, wenn es ihre Teilchengröße zulässt. Die Trenngrenze liegt im Bereich der Molmassen 100 g/mol [Toray] bis 150 g/mol [Rautenbach]. Die Molmassen und die Strukturen der zum Parameter BTX zählenden Stoffe Benzol, Toluol und Xylol sind in der Tab. 23 zusammengestellt. Sie liegen im Bereich der unteren Trenngrenze und darunter. Dies ist jedoch nur ein Aspekt der stofflichen Trennung durch Membranverfahren. Bisher wurden physikalisch-chemische Wechselwirkungen zwischen den in der Nähe der Membran sich auf der Feedseite aufkonzentrierenden Teilchen mit unterschiedlicher Polarität aber ähnlicher chemischer Struktur nicht näher betrachtet [Staudé]. Beispielsweise könnten als Möglichkeit Alkylbenzol-Sulfonsäuren, die als Tenside bekannt sind, in Wechselwirkung mit Benzol, Toluol und Xylol treten. Die gleichzeitige Anwesenheit dieser Stoffe im Abwasser und damit auch deren gemeinsame Aufkonzentrierung an der Membranoberfläche führt über Kohäsionskräfte zu entsprechenden Kolloiden, die eine Diffusion durch die Membran verhindern und demzufolge einen höheren Rückhalt der reinen aromatischen Stoffe bewirken könnte. Überwiegt die Adhäsion dieser Stoffe an der Membranoberfläche, so bildet sich eine fest an der Membran anhaftende („klebrige“) Sekundärmembran, die nur chemisch, etwa durch Aufheben der Adhäsion wieder zu entfernen ist, wie dies beispielsweise durch Änderung des pH-Wertes mit einer chemischen Reinigung einhergeht.


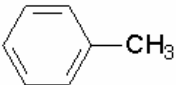
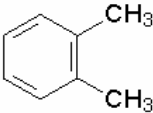
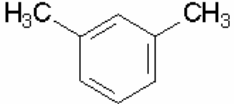

Stoff	Summenformel	Molare Masse	Struktur [11]
Benzol	C_6H_6	78,11 g/mol	
Toluol	C_7H_8	92,14 g/mol	
o-Xylol	C_8H_{10}	106,17 g/mol	
m-Xylol	C_8H_{10}	106,17 g/mol	
p-Xylol	C_8H_{10}	106,17 g/mol	

Tabelle 23: Übersicht über chemische Struktur und Molmasse der den Summenparameter BTX bestimmenden Stoffe Benzol, Toluol und Xylol.

Rohdaten	Parameter	Einheit	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4
nach MF	BTX gesamt	µg/L	45,50	31,50	14,20	10,30
	Benzol	µg/L	0,10	0,10	0,40	0,10
	Toluol	µg/L	0,90	0,90	0,30	1,20
	o-Xylol	µg/L	10,00	6,90	4,10	2,30
	m-, p-Xylol	µg/L	25,00	18,00	5,40	4,70
nach UO	BTX gesamt	µg/L	27,00	48,20	20,90	29,00
	Benzol	µg/L	0,10	0,20	0,10	0,10
	Toluol	µg/L	23,00	42,00	18,00	23,00
	o-Xylol	µg/L	0,40	0,50	0,30	0,80
	m-, p-Xylol	µg/L	1,50	2,00	1,00	2,30

Tabelle 24: Einzelwerte der BTX-Analyse für das Permeat der Mikrofiltration (MF) und der Umkehrosrose (UO)

Aus den in der Tab. 24 dargelegten Ergebnissen der einzelnen Stoffe der BTX-Bestimmung könnte gefolgert werden, dass Xylol, dessen molare Masse oberhalb der Trenngrenze 100 g/mol liegt, tatsächlich auch von der Membran zurückgehalten wird. Nicht zu erklären ist jedoch die deutlich höhere Konzentration an Toluol im Permeat der Umkehrosrose gegenüber dem der Mikrofiltration.

Im Gesamtzusammenhang ergibt sich für die Reinigung des Abwassers des Teilstroms B1 die in der Tab. 25 und in der Abb. 24 dargestellte Änderung des pH-Wertes, der Leitfähigkeit und der Summenparameter CSB, BSB₅, TOC, BTX und KW. Durch die Mikrofiltration werden die Leitfähigkeit um 30% und die CSB- und TOC-Konzentration um ca. 50% gesenkt. Der BSB₅ ändert sich wenig. Die Konzentration an aromatischen (BTX) und aliphatischen Kohlenwasserstoffen nimmt jedoch erheblich ab (> 95%). Durch die Umkehrosrose als weiteren Schritt in der Membranfiltration dieses Abwassers wird der CSB sowie TOC um ca. 90%, der BSB₅ um 85% und die Leitfähigkeit als charakteristischer Parameter für den Salzgehalt um ebenfalls 90% erniedrigt. Wie schon erwähnt ändert sich die BTX-Konzentration durch die Umkehrosrose nicht.

	<i>Einheit</i>	<i>nach Koaleszenzabscheider</i>	<i>nach MF</i>	<i>nach UO</i>
pH-Wert		7,4	9,3	9,6
LF (20°C)	µS/cm	2762	1860	187
CSB	mg/l	3728	1908	187
BSB₅	mg/l	862	835	110
TOC	mg/l	1044	443	29
BTX	µg/l	339	25	31
KW	mg/L	< 50	< 0,2	n.b.

Tabelle 25: Beschaffenheit des gereinigten Abwassers des Teilstroms B1 nach dem Koaleszenzabscheidesystem, nach der Mikrofiltration (MF) und nach der Umkehrosiose (UO)

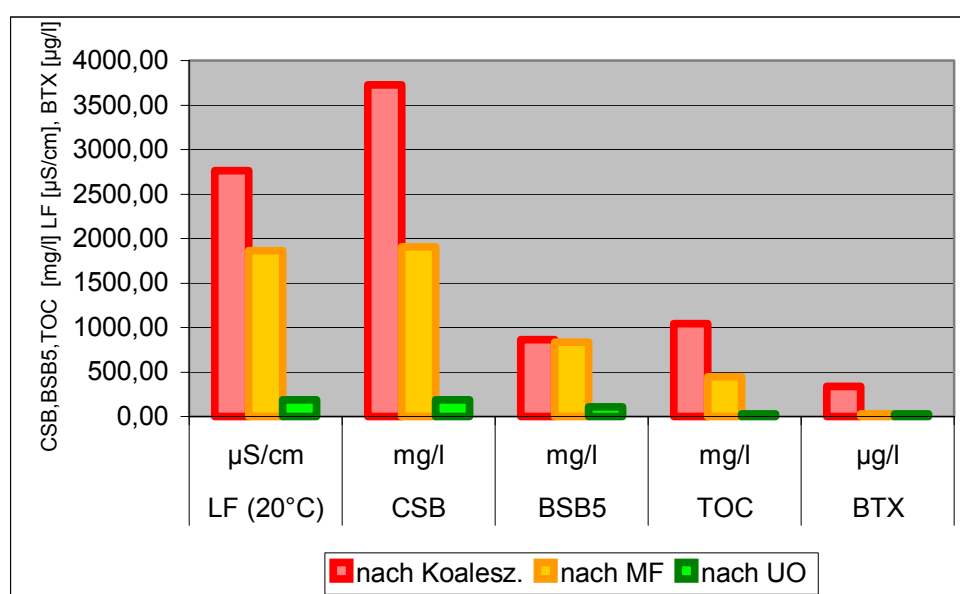


Abbildung 24: Darstellung der Änderung der Parameter pH-Wert, Leitfähigkeit, CSB, TOC und BSB₅ und BTX des gereinigten Abwassers aus dem Teilstrom B1 nach dem Koaleszenzabscheider, nach der Mikrofiltration (PF) und der Umkehrosiose (PUO)

Im Balkendiagramm der Abb. 24 sind die Änderungen in der Beschaffenheit des Abwassers durch die sich an das Koaleszenzabscheidesystem anschließenden zwei Stufen der Membranfiltration zur Verdeutlichung der Notwendigkeit eines zweistufigen Membranverfahrens noch einmal dargestellt. Erst das Permeat der Umkehrosiose weist nun eine Qualität auf, die eine Verwendung als Brauchwasser für die Tankinnenreinigung ermöglicht. Hierzu wurden aus dem Permeat der Umkehrosiose zusätzlich die mikrobiologischen und chemischen Parameter nach der Trinkwasserverordnung untersucht und mit den Grenzwerten verglichen.

Lfd. Nr.	Parameter	Grenzwert/ Anforderung	Gemessen UO
1	Aluminium	0,2 mg/L	0,021 mg/L
2	Ammonium	0,5 mg/L	5,0 mg/L
3	Chlorid	250 mg/L	
4	Clostridium perfringens	0/100 mL	
5	Eisen	0,2 mg/L	
6	Färbung	0,5 m ⁻¹	< 0,1 m ⁻¹
7	Geruchsschwellenwert	2 bei 12°C 3 bei 25°C	ohne ohne
8	Geschmack	neutral	
11	Elektrische Leitfähigkeit	2.500 bei 20°C µS/cm	426 bei 25°C µS/cm
12	Mangan	0,05 mg/L	
13	Natrium	200 mg/L	
14	TOC		26,2
15	Oxidierbarkeit (CSB)	5 mg/L O ₂	126 mg/L
16	Sulfat	240 mg/l	
17	Trübung	1	FNU 0,18
18	Wasserstoffionen-Konzentration pH	≥ 6,5 und ≤ 9,5	10,4
19	Tritium	100 Bq/L	
20	Gesamtrichtdosis	0,1 mSv/Jahr	

Tabelle 26: Grenzwerte nach TrinkwV für die chemischen Parameter im Vergleich zu den aus dem Permeat der Umkehrosrose gemessenen Werten

Lfd. Nr.	Parameter	Grenzwert Anzahl	Gemessen UO Anzahl
1	Escherichia coli (E. coli)	0/250 mL	0/250 mL
2	Enterokokken	0/250 mL	0/250 mL
3	Pseudomonas aeruginosa	0/250 mL	
4	Koloniezahl bei 22°C	100/mL	57 /mL
5	Koloniezahl bei 36°C	20/mL	1/mL
6	Coliforme Bakterien	0/250 mL	0/250 mL
1	Escherichia coli (E. coli)	0	0
2	Enterokokken	0	0
3	Coliforme Bakterien	0	0

Tabelle 27: Grenzwerte nach TrinkwV für die mikrobiologischen Parameter im Vergleich zu den aus dem Permeat der Umkehrosrose gemessenen Werten

Bei einem Vergleich der aus dem Permeat der Umkehrosrose ermittelten Werte mit den in der Trinkwasserverordnung festgelegten Grenzwerten ist für die Parameter CSB (25-fach) und Ammonium-Stickstoff (10-fach) eine Überschreitung festzustellen. Insgesamt gesehen weist das über ein zweistufiges Membranverfahren gereinigte Abwasser aus dem Teilstrom B1 eine Qualität auf, die einen Einsatz bei der Tankinnenreinigung zulässt.

3.5. Diskussion der Ergebnisse der Abwasserreinigung mittels Membranfiltration

Die Ergebnisse der zweistufigen Membranfiltration verdeutlichen, dass es technisch möglich ist, die geforderte Trinkwasserqualität zu erreichen. Bedenklich bleibt der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen (BTX) im Permeat der Umkehrosmose, der sich mit Membranverfahren so nicht weiter reduzieren lässt. Auch enthält das gereinigte Abwasser am Ende noch organische Stoffe (CSB) in einer Konzentration, die im Permeat der Umkehrosmose abhängig ist von der Konzentration im Permeat der vorhergehenden Membranstufe. Ist der Wert dort hoch (z.B. größer 2.000 mg/L), dann wird bei einer 95%-igen Reduktion durch die Umkehrosmose im Permeat der Umkehrosmose ein CSB-Wert größer 100 mg/L anzutreffen sein. Bei den zu erwartenden starken Schwankungen in der Beschaffenheit des im Koaleszenzabscheidesystem gereinigten Abwassers aus dem Teilstrom B1, die ihre Ursache in der ständig wechselnden Zusammensetzung des Abwassers aus der Tankinnenreinigung haben, wird es ohne größeren Zwischenspeicher zur Vergleichmäßigung des gereinigten Abwassers nicht möglich sein, eine gleich bleibende Qualität sicher zu stellen.

Die Praxisversuche zum zweistufigen Membranverfahren sind ausschließlich am Abwasser aus dem Teilstrom B1 durchgeführt worden. Bei einer Zusammenführung der beiden Teilstrome nach deren physikalischer (B1) bzw. chemischer (B2) Vorreinigung kann von einer verbesserten Reinigungsleistung bei der Mikrofiltration ausgegangen werden. Jedoch ist mit einem steigenden Salzgehalt zu rechnen. Daher wird die Umkehrosmose dann zur Reinigung und Entsalzung des gesamten Abwassers erforderlich sein.

Das Konzentrat aus der Mikrofiltration kann wieder dem Koaleszenzabscheidesystem zugeleitet werden, um dort mit der Öl- bzw. der Schlammphase zusammen entsorgt zu werden. Das Konzentrat aus der Umkehrosmose kann dem Sammel tank für die Flotation zugeführt werden.

Eine ständige analytische Kontrolle bestimmter Parameter ist erforderlich, um einen sicheren Anlagenbetrieb und eine ausreichende Recyclingwasserqualität sicherzustellen. Es handelt sich um mindestens folgende Parameter:

Kontinuierliche Messung:	pH, Leitfähigkeit, Temperatur, Trübung
Tägliche Messung:	CSB (Küvettest)
Monatliche Messung:	AOX (Küvettest), best. Schwermetalle (Küvettest)
Jährliche Messung:	mikrobiologische Parameter.

Wichtig erscheint, dass Unregelmäßigkeiten bei der Tankinnenreinigung sofort gemeldet und ihre Auswirkungen bei der Abwasserreinigung beobachtet werden. Nur dann wird es möglich

sein, durch gezielte Messungen und durch eine vollständige Dokumentation der Messwerte und der Beobachtungen Fehler und Schäden zu vermeiden.

Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist die Qualität des Recyclingwassers von ausschlaggebender Bedeutung. Die Qualität muss mit der des Trinkwassers vergleichbar sein, damit eine ansonsten notwendige zusätzliche Anlagentechnik (doppelte Rohre, Ventile, Filterspeicher, Pumpen, etc.) vermieden werden kann. Auch im Hinblick auf das Wassermanagement bei der Tankinnenreinigung wäre dies ein unüberwindbares Hemmnis für die Einführung der Membranverfahren zur Abwasserreinigung.

4. Untersuchung der Wirtschaftlichkeit der Abwasserreinigung mittels Membranfiltration

Die Ultrafiltrationsanlage ist auszulegen auf eine Leistung von ca. 50 m³/d (B1 und B2) und eine Wasserdurchflussdichte von durchschnittlich 60 L/m²·h, 24 Stunden Betrieb, Nutzeffekt 0,7; 0,2 µm PP-Rohrmembranen, Permeatleistung: 97,5%, Filterfläche: 48 m², zuzüglich 8 m² Filterfläche, die sich ständig (im Wechsel) im chemischen Reinigungsverfahren befinden. Die Umkehrosmoseanlage ist auf eine identische Leistung auszulegen. Die Wasserdurchflussdichte soll mindestens 40 L/m²·h betragen. Wickelmodul, max. 20 bar Druck, 100 kD. Filterfläche: 75 m².

Investitionsvolumen Mikrofiltration: ca. 200.000 €

Investitionsvolumen Umkehrosmose: ca. 300.000 €

(Inklusive Verrohrung, Steuerung der Gesamtanlage, online-Messtechnik)

Amortisationsrechnung:

Nutzungsdauer: 10 Jahre

Anschaffungskosten: 500.000 €

Restwert nach 10 Jahren: 0 €

Kalkulatorischer Zins: 5%

Kalkulatorische Abschreibung: 50.000 €/a

Betriebskosten (elektr. Strom, Reinigungsmittel, Druckluft): 12.500 €

Saldo Instandhaltung: 5.000 €

Saldo Personal (1/4 Stelle gewerbl. Personal x 220 d/a): 9.600 €

Saldo Material (Reinigungsmittel, Standzeit Membranen größer 4 Jahre): 12.000 €

Kapitalkosten: 64.250 €/a

Saldo sonstige Kosten: 0 €

Jährliche Kosten: 103.350 €/a

Kosteneinsparung:

Frischwassereinsparung (50 m³/d x 225 d/a x 1,40 €/m³): 15.750 €/a

Einsparung Abwassergebühren (50 m³/d x 225 d/a x 1,74 €/m³): 19.575 €/a

Kosteneinsparpotenzial: 35.325 €/a

Jährliche Zusatzkosten durch zweistufige Membranfiltration: 68.025 €/a

jährliche Kosteneinsparung

(eingesparte Kosten – jährliche Zusatzkosten): 0 €/a

Amortisationszeit: 0 a*
(Kapitaleinsatz/[jährliche Kosteneinsparung + Abschreibung])

*Amortisationszeit nicht gegeben!

Die jährlichen Zusatzkosten sind erheblich. Sie beruhen auf einer zweistufigen Membranfiltration und dem für die Erreichung der Trinkwasserqualität notwendigerweise vollständigen Einsatz der Umkehrosmose.

5. Bilanzierung zur Tankinnenreinigung und Abwasserreinigung nach dem Teilstromverfahren

Zur Bilanzierung der mit der Tankinnenreinigung und der Abwasserreinigung verbundenen Verbräuche von Wasser, Energie und Chemikalien sowie der anfallenden Abfälle und Abwässer wurden drei Monate herangezogen, die charakteristisch für den Jahresbetrieb sind. Durchschnittlich ergeben sich folgende Werte pro Monat (m):

Anzahl gereinigte Kammern:	1.225/m		
		<i>pro Kammer</i>	
Stromverbrauch:	10.600 kWh/m	8,7 kWh	1.320 €/m
Gasverbrauch:	133.000 kWh/m	109 kWh	4.510 €/m
Wasserverbrauch:	980 m ³ /m	800 L	1.850 €/m
Abwassermenge:	950 m ³ /m	775 L	1.950 €/m
Kosten Abwasserreinigung: Flotation (nur B2):			
Natronlauge:	500 L/m	—	60 €/m
Polyaluminiumchlorid:	920 L/m	—	270 €/m
Entsorgung Schlamm aus Ölabscheiderinhalten (vorwiegend B1)	2,2 t/m	—	345 €/m
Entsorgung Schlämme aus der Abwasserbehandlung (vorwiegend B2):	8,9 t/m	—	1.335 €/m
wesentliche Abfälle aus der Entrestung:			
(080414) Kunststoffdispersionen (B2)	2,5 t/m	—	1.090 €/m
(130205) Öle auf Mineralölbasis (B1)	0,2 t/m	—	50 €/m
(150708) ölhaltige Abfälle (B1)	1,1 t/m	—	400 €/m
alle Abfälle zusammen	15 t/m	—	3.360 €/m
durchschnittliche Reste/Tankkammer (Erfassung bei Entrestung vorausgesetzt)	—	3,2 L	—

Tabelle 28: Bilanz zu den Energie-, Wasser- und Umweltdaten

In dem beobachteten Zeitraum von drei Monaten erfolgte die folgende Aufteilung der Tankinnenreinigungen nach Teilströmen pro Monat (Tab. 29):

<i>Teilstrom</i>	<i>Anzahl Kammern</i>	<i>rel. Anteil</i>	<i>Wasserverbrauch L/Kammer</i>	<i>Wasserverbrauch m³/m</i>	<i>relativer Anteil am Wasserverbrauch</i>
B1	255	21%	720 L	185	19%
B2	455	37%	890 L	405	41%
B3	515	42%	760 L	390	40%
Summe	1.225			980	

Tabelle 29: Gegenüberstellung der Anzahl der Reinigungen und des damit verbundenen Wasserverbrauchs als Monatsdurchschnitt

Die Reinigung der Tanks und Silos, die Stoffe nach der Teilstromeinteilung B2 enthielten, erfordert durchschnittlich mehr Wasser (und Energie) und führt demzufolge auch zu einem höheren Abwasseranfall.

Die Abwasserreinigungskosten müssen den Teilströmen zugerechnet werden.

Für den Teilstrom B1 fallen durchschnittlich folgende Kosten an (255 Kammern/Monat):

Stromverbrauch	2.220 kWh/m	275 €/m	10%
Gasverbrauch	27.800 kWh/m	945 €/m	34%
Wasserverbrauch	185 m ³ /m	345 €/m	13%
Abwassermenge	180 m ³ /m	370 €/m	14%
Entrestung	1,3 t/m	450 €/m	16%
Entsorgung Ölabscheider	2,2 t/m	345 €/m	13%
Summe Kosten		2.730 €/m	100%
Kosten pro Tankkammer/Silo		11 €	

Für den Teilstrom B2 fallen durchschnittlich folgende Kosten an (455 Kammern/Monat):

Stromverbrauch	3.960 kWh/m	495 €/m	7%
Gasverbrauch	49.595 kWh/m	1.690 €/m	26%
Wasserverbrauch	405 m ³ /m	765 €/m	12%
Abwassermenge	400 m ³ /m	820 €/m	13%
Entrestung	2,5 t/m	1.090 €/m	17%
Chemikalien Flotation	1,5 m ³ /m	330 €/m	5%
Entsorgung Schlämme	8,9 t/m	1.335 €/m	20%
Summe Kosten		6.525 €/m	100%
Kosten pro Tankkammer		14 €	

Für den Teilstrom B3 fallen durchschnittlich folgende Kosten an (515 Kammern/Monat):

Stromverbrauch	4.480 kWh/m	560 €/m	14%
Gasverbrauch	56.135 kWh/m	1.910 €/m	48%
Wasserverbrauch	390 m ³ /m	740 €/m	18%
Abwassermenge	385 m ³ /m	790 €/m	20%
Summe Kosten		4.000 €/m	100%
Kosten pro Tankkammer		8 €	

Durch die chemische Behandlung der Abwässer des Teilstroms B2 und die damit verbundene Entstehung und Entsorgung von Schlämmen steigt der relative Anteil der Umweltschutzkosten (Abwasser, Entrestung, Chemikalien für Flotation und Entsorgung der Schlämme) auf 55% an. Bei den beiden anderen Teilströmen liegt dieser Kostenanteil bei 40%.

Würde das gesamte Abwasser einer chemischen Behandlung unterzogen, so wäre mit folgendem Aufwand und Kosten zu rechnen (1.225 Kammern/Monat):

Stromverbrauch	10.660 kWh/m	1.330 €/m	8%
Gasverbrauch	133.530 kWh/m	4.540 €/m	29%
Wasserverbrauch	980 m ³ /m	1.850 €/m	12%
Abwassermenge	965 m ³ /m	1.980 €/m	12%
Entrestung	3,8 t/m	1.540 €/m	10%
Chemikalien Flotation	3,5 m ³ /m	645 €/m	4%
Entsorgung Schlämme von Flotation	2,4 t/m	3.600 €/m	23%
Entsorgung Ölabscheider	2,2 t/m	345 €/m	2%
Summe Kosten		15.830 €/m	100%
Kosten pro Tankkammer		13 €	
Anteil der Entsorgungskosten			51%

Veränderung gegenüber Teilstrombehandlung:

1.210 L NaOH/m statt 500 L/m	+ 140%
2.220 L Polyaluminiumchlorid statt 920 L/m	+ 140%
Chemikalienkosten (645 €/m statt 330 €/m)	+ 100%
Entsorgungskosten (Schlämme aus Flotation) 24 t statt 8,9 t	+ 170%
Entsorgungskosten (3.600 €/m statt 1.335 €/m)	+ 170%
gesamte zusätzliche Kosten:	2.580 €/m

Der Vergleich der Teilstrombehandlung mit einer Abwasserbehandlung, die alle Tankreinigungen erfasst, zeigt das Einsparpotenzial auf:

- 710 L/m Natronlauge
- 1.300 L/m Polyaluminiumchlorid
- 15,1 t/m Schlämme aus der Flotation, die überwiegend biologisch abbaubare Stoffe enthalten
- 2.580 €/m

6. Abschlussdiskussion

In Deutschland stehen 110 Anlagen für die Tankinnenreinigung von Transportfahrzeugen zur Verfügung. Überwiegend sind sie in industriellen Ballungsgebieten und meist in der Nähe von großen chemischen Fabriken angesiedelt. Viele der Unternehmen sind in erster Linie Spediteure und betreiben die Tankreinigung als einen Teilbereich ihres Geschäftes. Insbesondere die kleinen und mittelständischen Unternehmen (KMU) der Tank- und Siloinnenreinigungsdienstleistungen sind unter den heutigen Marktbedingungen scharfen Wettbewerbsbedingungen ausgesetzt. Ausdruck hierfür sind z.B. die Forderungen Ihrer Kunden, in erster Linie der Transportunternehmen, nach einer schnellen Auftragsrealisierung zu Niedrigpreisen und einer hohen Qualität durch eine rückstandsfreie Reinigung, die mit dem Reinigungszertifikat bestätigt wird. Insbesondere mittelständische Unternehmen der Tankinnenreinigung sehen sich daher gezwungen, alle ihnen möglichen Reinigungsaufträge anzunehmen. Um unter diesen Bedingungen wirtschaftlich, gleichzeitig ökologisch und unter Berücksichtigung sicherheitsrelevanter Fragen zu arbeiten, stehen insbesondere diese Unternehmen vor der Aufgabe, ihre Prozesse nachhaltig effizient und rechtssicher zu gestalten und hierbei alle umweltrelevanten, qualitätsrelevanten, organisatorischen, verfahrenstechnischen, arbeitssicherheitsrelevanten und ökonomischen Faktoren zu berücksichtigen.

Den Reinigungsprozess, der als Einheit von Entrestung und Entsorgung, Tankinnenreinigung und Abwasserbehandlung aufzufassen ist, kennzeichnen eine große Anzahl unterschiedlicher Varianten: eine große Zahl unterschiedlicher zu transportierender Stoffe, eine Vielzahl von Fahrzeugtypen sowie unterschiedliche Kundenanforderungen hinsichtlich Reinigungsqualität und Nachweisführung. Vom Reinigungspersonal werden grundlegende Kenntnisse über das Reinigungsverfahren, die Abwasserbehandlung sowie die Arbeitssicherheitsanforderungen benötigt. Gegenwärtige Informationsquellen hierfür sind das DIN-Sicherheitsdatenblatt des Transportgutes, die Anwendungsinformationen der Hersteller und Vertreiber der transportierten Stoffe, die Vielzahl von Gesetzen, Verordnungen und Vorschriften im Bereich Gefahrgut, dessen Kennzeichnung und Beförderung und insbesondere zur Abwasserbehandlung sowie eine in einigen, meist größeren Betrieben verfügbare Chemikalien-Datenbank (C-Bank). Die genaue Kenntnis über die frühere Befüllung des Tanks ist eine zwingende Voraussetzung für einen sicheren Betrieb und auch für eine den gesetzlichen Bestimmungen folgende ausreichende Behandlung des Abwassers vor der Einleitung in die Kanalisation. Denn nur dadurch kann die innerbetriebliche Abwasservorbehandlung, die oftmals nur am Gesamtabwasser ohne Differenzierung durchgeführt wird, zielgerichtet auf die Zurückhaltung der Stoffe konzentriert werden, die wegen ihrer Giftwirkung oder weil sie schwer biologisch eliminierbar sind oder andere gefährliche Eigenschaften für die biologische Abwasserreinigung aufweisen, zurückgehalten werden müssen. Für den Nachweis von

organischen Stoffen durch vergleichende Analyse von Proben aus der Entrestung oder auch aus dem Abwasser mit Rückstellmustern wurde unter anderem das FTIR-Analysenverfahren untersucht. Die Untersuchungen lassen jedoch noch keine Wertung und auch keine Voraussage zur Eignung des Analyseverfahrens zu, da im Rahmen des Forschungsvorhabens nur eine begrenzte Auswahl von Stoffen zur IR-Analyse vorgenommen und daher der Aufbau der Stoffbibliothek nur begonnen werden konnte. Eine analytische Kontrolle und Verfolgung der Stoffe, die ein zu reinigendes Fahrzeug „mitbringt“, und die im Tankreinigungsbetrieb als Produktrest zu entsorgen ist bzw. in das Abwasser gelangt, ist jedoch sinnvoll. Nur sehr begrenzt einsetzbar sind die in der Anwendung schnell, einfach und sicher zu handhabenden Stäbchentests, die jedoch überwiegend für meist anorganische Stoffe bekannt sind. Auch die Bestimmung des pH-Wertes ist begrenzt auf den Nachweis sauer und alkalisch reagierender Stoffe. Ähnliches gilt für die Leitfähigkeitsmessung, die als Summenparameter nur einen Hinweis auf einen vom dem Wasser, das zur Tankinnenreinigung eingesetzt wird, abweichenden Salzgehalt geben kann. Der Küvettentest, der mit erschwinglichen Mitteln zur Anschaffung und auch vom Personal der Reinigung nach guter Anleitung zur Analyse verschiedener Parameter (CSB, TOC, AOX, N_{Ges} , einschlägige Schwermetalle) angewendet werden kann, eignet sich eher für eine Eigenkontrolle und nur für regelmäßig wiederkehrende Analysen, jedoch nicht zur Rückverfolgung von Problemen oder Problemstoffen.

Untersuchungen zur Verbesserung der Abwasserreinigungsverfahren wurden gezielt am Beispiel eines mittelständischen Unternehmens durchgeführt, das eine Tankinnenreinigung mit zwei Reinigungsstraßen für Tank-LKW und Silofahrzeuge sowie eine Reinigungsstraße für die Außenreinigung betreibt, das sowohl für die Reinigung von Lebensmittel tanks als auch für solche, die Chemikalien zuletzt transportiert hatten, zugelassen ist und das für die Reinigung des Abwassers drei Teilströme eingerichtet hat, in denen eine spezifische Abwasserreinigung entsprechend der chemischen Zusammensetzung der im Abwasser aus der Tankinnenreinigung enthaltenen Stoffe erfolgt.

In den Teilstrom B1 gelangen Stoffe, die unter die Transportklasse „Mineralöle“ fallen. Dazu gehören auch Zubereitungen von Mineralölen, die Additive enthalten und die möglicherweise stabile Dispersionen (Emulsionen) bilden. Insbesondere derartige Dispersionen und insbesondere natürliche Öle lassen sich im Koaleszenzabscheidesystem nur unzureichend trennen. Aus dem gereinigten Abwasser, dessen Wert für Kohlenwasserstoffe über dem Grenzwert (20 mg/L) liegt, kann über chromatographische Methoden ein erhöhter Anteil natürlicher Öle (Esteröle) festgestellt werden. Mit Hilfe der Membranverfahren (Ultra- und Mikrofiltration) kann eine fast vollständige Reduktion des Kohlenwasserstoffgehaltes (< 0,2 mg/L) erreicht werden.

Der Teilstrom B2 enthält alle Stoffe, die giftig sind, biologisch nicht oder nur schwer biologisch abbaubar sind, in Wasser nicht löslich, sondern nur dispergierbar sind und keine Öle oder Fette enthalten, und nicht Stoffe, die in den Teilstrom B1 eingeteilt sind. Insbesondere Kunststoffdispersionen, die bei der Tankinnenreinigung häufig vorkommen, erschweren die Reinigung dieses Abwassers durch Flockung/Flotation. Durch Ultra- und Mikrofiltration kann eine weitergehende Reinigung erfolgen. Effektiver ist jedoch eine vorhergehende Vermischung des Klarlaufes aus der Flotation mit dem im Koaleszenzabscheidesystem gereinigten Abwasser aus Teilstrom B1.

In den Teilstrom B3 gelangen Stoffe, die als Lebensmittel oder als umweltverträgliche, biologisch gut abbaubare Stoffe oder neutrale Stoffe ohne weitere Behandlung in die Kanalisation eingeleitet werden können. Diese Abwässer werden neutralisiert und dann direkt in die Kanalisation eingeleitet.

Es liegt nahe, dass versucht wird, die Qualität des vorgereinigten Abwassers mit einem begrenzten zusätzlichen Reinigungsaufwand zu steigern, damit ein Einsatz des gereinigten Abwassers wieder zu Zwecken der Tankinnenreinigung möglich ist. Mit einem derartigen Wasserrecycling würde eine erhebliche Schonung der Ressource Trinkwasser und auch eine Entlastung der nachgeschalteten kommunalen Abwasserreinigungsanlage, mithin des Gewässers, einhergehen. Die übliche Vermischung des gesamten Abwassers aus der Tankinnenreinigung, bevor das vermischte Abwasser der betrieblichen Abwasserreinigung übergeben wird, steht grundsätzlich einer Wiederverwendung des gereinigten Abwassers entgegen. Außerdem ist der Reinigungsaufwand beträchtlich, weil er das gesamte Abwasser betrifft.

Eine im Anschluss an die betriebliche Abwasserreinigung der Teilströme B1 und B2 vorgenommene Membranfiltration reicht nicht aus, die Forderung „Trinkwasserqualität“ zu erfüllen. Die Konzentration an Schadstoffen, gemessen als CSB, liegt um ein Mehrfaches über einer zu akzeptierenden Grenze von ca. 100 mg/L. Das in zwei Membranstufen gereinigte Wasser weist erst nach der Umkehrosiose eine Stoffkonzentration von ca. 50 mg/L CSB auf. Ein Teil dieser Stoffe besteht aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, gemessen als BTX. Trotz einer sehr geringen Konzentration von ca. 50 µg/L bestehen große Bedenken gegen einen Einsatz dieses Recyclingwassers bei der Tankinnenreinigung, da hierbei keine Trennung des Brauchwassers erfolgen kann für die Reinigung von Tanks, die Lebensmittel enthielten oder für solche, die giftige Stoffe zuletzt enthielten. Auch zeigt sich, dass eine zweistufige Membranfiltration mit Kosten verbunden ist, die die durch das eingesparte Trinkwasser und die verringerten Abwassergebühren erzielten Erlöse deutlich überschreiten.

Das Filtrat der ersten Membranstufe (Mikrofiltration) konnte durch eine biologische Behandlung verbessert werden. Jedoch reicht die vorhandene Technik des Biofilters nicht aus, ins-

besondere wenn Belastungsstöße wegen der nicht konstanten Betriebsbedingungen auftreten. Eine Optimierung durch den Einsatz einer effizienten Membranbelegung mit nachgeschalteten Maßnahmen könnte eher Erfolg versprechend sein, sodass beispielsweise mit einer abschließenden Ozonung (oder Nanofiltration/Umkehrosmose (NF/RO) oder Aktivkohleadsorption) zur Entkeimung und Restbehandlung das Ziel unter wirtschaftlichen Bedingungen erreichbar ist.

Die Teilstrombehandlung des Abwassers aus der Tankinnenreinigung erweist sich insgesamt gesehen als vorteilhaft, da die biologisch abbaubaren Stoffe mit dem Abwasser abgeleitet und der kommunalen biologischen Abwasserreinigung zugeführt werden, wo zudem eine kostengünstigere Entsorgung stattfindet. Es ergibt sich ein Einsparpotenzial gegenüber einer Gesamtabwasserbehandlung von 2 m³ Chemikalien pro Monat, 15 t Flotatschlamm pro Monat und ca. 2.600 €/Monat Kosten (auf der Basis von 1.200 Reinigungen pro Monat).

Insbesondere aus einer ganzheitlichen, ökologischen und ökonomischen Betrachtung heraus ist es notwendig, das Verfahren so weiter zu entwickeln, dass günstige Betriebskosten, ein weiter reduzierter Schlammanfall und die Einsparung des Trinkwassers durch ein möglichst weitgehendes Wasserrecycling resultieren.

7. Literaturverzeichnis

- [Anhang 27] Anhang 27 zur Abwasserverordnung (AbwV)
- [Anhang 49] Anhang 49 zur Abwasserverordnung (AbwV)
- [ATV 95] ATV-Merkblatt M 707 Abwässer aus der Transportbehälterinnenreinigung. Regelwerk Abwasser – Abfall. Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V. (GFA), Hennef (1994)
- [CEFIC] Sicherheits- und Qualitäts-Beurteilungssystem (SQAS) des Verbandes der europäischen chemischen Industrie, Richtlinien zur SQAS-Beurteilung von Tankinnenreinigungsanlagen (1998)
- [Degussa] Degussa Information: Anforderungsprofil für Transporte im Straßengüter- und kombinierten Verkehr (Juni 2004)
- [Entwurf] Entwurf zu einem Hintergrundpapier zum Anhang 27, Stand 20.11.2000
- [GELAW] Fachzeitschrift „Gefährliche Ladung“, Tankinnenreinigung in Europa 2004, K. O. Storck & Co. Verlag und Druckerei GmbH, Hamburg (2004)
- [Glasow 96] Glasow, T.: Tankwagenwaschwasserreinigung mittels Nanofiltration, Ultrafiltration und Aktivkohleadsorption. Diplomarbeit RWTH Aachen, Fakultät für Maschinenwesen (1996)
- [HAZMATIC] HAZMATIC Analyser SensIR Technologies. Firmeninformation zur FTIR-Analysentechnik (2003)
- [Heins] Heins, U.: Spülen ist Vertrauenssache. Zeitschrift Gefährliche Ladung 9 (2002) 8-9
- [Rautenbach] Rautenbach, R.: Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. Springer Verlag (2004)
- [Rebl 94] Rebl, S.: Auslegung einer Anlage zur Ultrafiltration von Kunststoff-Dispersionen. Diplomarbeit FH Niederrhein, Fachbereich Maschinenbau, Krefeld (1994)

-
- [Schmiechen] Diplom-Arbeit Gerald Schmiechen, Bergische Universität Wuppertal, Fachbereich D – Sicherheitstechnik (2002)
- [Schumann 97] Schumann, H., Friedrich, C.: Anforderungen an den Einsatz von organischen und anorganischen Hilfsstoffen bei der Abwasserbehandlung. AWT abwassertechnik (1997) 52-56
- [Staude] Staude, E.: Membranen und Membranprozesse. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1992 31-47, 51-63.
- [Toray] Toray Report Section 900 TSP 911 (1982)
- [TrinkwV] Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (TrinkwV 2001)

Anhang

Vorstellung der Industriepartner

- *Praxisbetrieb zur Tankinnenreinigung mit Abwasserteilstrombehandlung:*

WTR Willicher Tankreinigungs GmbH
Hanns-Martin-Schleyer-Str. 11 a
47877 Willich

Das mittelständische Unternehmen WTR, Willich, reinigt die Tanks und Silos von Fahrzeugen, die flüssige Chemikalien der Transportklassen 3 (entzündbare, flüssige Stoffe), 6.1 (giftige Stoffe), 8 (ätzende Stoffe) und 9 (verschiedene gefährliche Stoffe) als letztes Ladegut befördert haben. Das Unternehmen besitzt eine neu konzipierte, in 2002 in Betrieb genommene Tankinnenreinigungsanlage mit einer getrennten Erfassung der Abwässer aus der Tankinnenreinigung. Die teilstromgelenkte Abwasserreinigung besteht aus zwei getrennten Waschstraßen mit getrennter Kanalisation. Jede Straße ist so ausgerüstet, dass ein Tankzug in einem Durchgang gereinigt werden kann. Die Abwasserreinigung erfolgt entweder über einen Koaleszenzabscheider oder über Flockung/Flotation.

www.wtr-willich.de

- *Ausführung der analytischen Untersuchungen zum Abwasser und Recyclingwasser:*

bwl Bergisches Wasser- und Umweltlabor BTV-GmbH
Schützenstraße 34
42281 Wuppertal

Das Bergische Wasser- und Umweltlabor (bwl) der BTV-GmbH ist aus dem Zentrallabor der Wuppertaler Stadtwerke AG (WSW), eines großen, kommunalen Querverbandsunternehmens mit den Sparten Strom, Gas, Wasser, Abwasser, Entsorgung, Fernwärme und Verkehr hervorgegangen und wurde als neuer, operativer Geschäftsbereich 1994 in die Bergische Trinkwasser-Verbund-GmbH (BTV) eingegliedert. Die BTV-GmbH ist ein 1973 gegründetes Gemeinschaftsunternehmen der Wuppertaler Stadtwerke AG, der EWR GmbH, der Stadtwerke Solingen GmbH sowie der Energieversorgung Leverkusen GmbH ohne Mehrheitsgesellschafter.

Neben umfassenden Dienstleistungen in den Teilbereichen Abwasser und Altlasten beinhaltet das Leistungsspektrum im Bereich Umwelt auch die Beurteilung, Beprobung, Untersuchung und Bewertung von schadstoffbelasteten Baumaterialien, die Identifizierung von Schimmelpilzen, die Messung der Luftkeimzahl sowie die Erstellung von Schadstoffkatastern in Gebäuden unterschiedlichster Größen und Nutzungen.

Zur Lösung individueller Aufgabenstellungen, z.B. bei der Aufbereitung von Abwässern der Textilveredlungsindustrie zu wiederverwendungsfähigem Prozesswasser oder bei der Konzipierung und Erprobung eines teilstromgelenkten Wasserkreislaufsystems für die Tankinnenreinigung von Tanklastwagen und Silofahrzeugen im integrierten Umweltschutz in einem mittelständischen Unternehmen sowie bei Forschungsprojekten, kooperiert das bwl mit Partnerfirmen, Universitäten, Instituten und Ingenieurbüros.

Kompetenzen:

- unabhängig
- Akkreditierung nach DIN ISO 17025
- Zertifizierung nach DVGW VP 800
- Notifizierungen in NRW
- Liste Trinkwasseruntersuchungsstellen NRW gemäß § 15 (4) TrinkwV 2001
 - als "Bestellte Stelle" nach § 19 (2) TrinkwV 2001 durch MUNLV
 - 25 LAbfG NW, Teilbereiche 1, 2, 3, 4 und 5
 - 50 (1) Satz 1 LWG-NW
 - 60a LWG-NW
 - Untersuchungsstelle nach Nr. 2.1 d. VV AbfKlärV NW
 - Untersuchungsstelle nach § 5a, 5b, 30 AbfallG u. AltöIV NW
 - ...öffentliche Bestellung als Sachverständiger nach § 36 GewO (personen-geb.)
 - Sachkundennachweis nach § 31a (2) LAbfG NW

www.bwllabor.de

• *Hersteller der MF-/UF-Membran-Pilotanlage:*

ENVIRO-Chemie Wasser- und Abwassertechnik GmbH
 In den Leppsteinswiesen 9
 64380 Roßdorf

ENVIRO-CHEMIE ist seit mehr als 25 Jahren Spezialist für Wasserrecycling und Abwassertechnik in der Industrie und führend in verschiedenen Branchen. Die Realisierung von mehr als 8.000 Anlagen in mehr als 30 Ländern zeichnen ENVIRO-CHEMIE aus, höchsten Ansprüchen zu genügen und ökologisch sinnvolle Lösungen mit wirtschaftlicher Effizienz zu verbinden. Rückgewinnung von Wasser sowie Wertstoff- und Energiegewinnung aus Abwasser werden unter Einbindung bewährter standardisierter Verfahren und Module sowie fundierter Ingenieurkompetenz in individuell angepasste Konzepte umgesetzt.

Produkt- und Leistungsspektrum:

Anlagenbau: Standard-Kompaktanlagen bis zu Turn-Key-Systemlösungen

ENVOCHEM	chemisch/physikalische Behandlungsanlage
BIOMAR	biologische Behandlungsanlagen
ENVOPUR	membrantechnische Behandlungsanlagen
SPLIT-O-MAT	standardisierte Kleinanlagen
DTS-Produkte	Wassertechnik für Krankenhäuser und Biotechnologie
SPEZIALVERFAHREN	z.B. Oxidation (ULTRA-SYSTEMS), Ionentausch und Entgiftung höchstbelasteter Abwässer
Dienstleistungen	Anlagenbetriebsführung, Betreiberprojekte, Fernüberwachung und Fernwartung, 24 h-Service, Wartungsservice, Original-Ersatzteilservice, Chemikalienservice
ENVI-FLOC	Original-Behandlungskemikalien, Spezialchemikalien

Anwendungsschwerpunkte:

Chemische Industrie, Lebensmittelindustrie, Biotechnologie, Fahrzeugbau, Oberflächentechnik, Textilindustrie, Lack- und Farbenindustrie, Recycling- bzw. Reinigung von Abwässern aus dem Verkehrsbereich, der Druckindustrie, aus der Sonderabfallentsorgung und von Deponien.

www.enviro-chemie.com