

Abschlussbericht für das Ministerium für Umwelt und
Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des
Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV)

**Untersuchung von Membranverfahren zur
Schließung von Wasserkreisläufen in der
metallverarbeitenden Industrie am Beispiel des
Ford-Standortes Köln-Niehl**

Dezember 2008



Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik

(Prof. Dr.-Ing. Thomas Melin)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Heutiger Zustand des Wassermanagements am Ford-Standort Köln-Niehl	7
2.1	Wasserverbrauch am Standort	7
2.2	Abwassersituation am Standort	8
2.3	Wassermanagement in der Lackiererei (Halle Y)	20
3	Struktur der Untersuchung	25
3.1	Laborversuche	25
3.2	Pilotuntersuchungen	26
4	Membranversuche im Labor- und Pilotmaßstab	27
4.1	Screening von Membranen, Fällungs- und Spaltmitteln	27
4.1.1	Membranscreening	27
4.1.2	Fällungs-/Spaltmittelscreening	39
4.2	Untersuchung von prozessintegrierten Maßnahmen in der Lackiererei	49
4.2.1	Ultrafiltration des Entfettungsbadmediums zur Rückführung von Reinigungs- chemikalien	50
	Versuchsaufbau und -durchführung	50
	Versuchsergebnisse	51
	Zusammenfassung	53
4.2.2	Ultrafiltration und Umkehrosmose des Entfettungsspülbadmediums zur Gewinnung von Entfettungs- und Spülbadmedium	54
	Versuchsaufbau und -durchführung	54
	Versuchsergebnisse	56
	Zusammenfassung	59
4.2.3	Nanofiltration des Spülbadwassers aus der Phosphatierung zur Rückführung von Wertstoffen	60
	Versuchsaufbau und -durchführung	61
	Versuchsergebnisse	63
	Zusammenfassung	77
4.2.4	Weitergehende Aufbereitung des NF-Permeats des Spülbadwassers zur Gewinnung von Spülwasser	78
	Versuchsaufbau und -durchführung	78
	Versuchsergebnisse	79
	Zusammenfassung	87

4.2.5	Aufbereitung von Spülwasser zu VE-Wasser mit Fällung und Ionenaustauscher	88
	Versuchsaufbau und -durchführung	88
	Versuchsergebnisse	89
	Zusammenfassung	91
4.2.6	Zusammenfassung der prozessintegrierten Maßnahmen in der Lackiererei	91
4.3	Untersuchung von End-of-pipe-Behandlungsmaßnahmen.....	92
4.3.1	End-of-pipe-Behandlung des Lackierereiabwassers	92
	Versuchsaufbau und -durchführung	92
	Versuchsergebnisse	95
	Zusammenfassung	103
4.3.2	End-of-pipe-Behandlung des Abwassers der mechanischen Fertigung	104
	Versuchsaufbau und -durchführung	104
	Versuchsergebnisse	107
	Zusammenfassung	114
4.3.3	Zusammenfassung der End-of-pipe-Behandlungsmaßnahmen.....	114
4.4	Biologische Behandlung des Gesamtabwasserstroms bei einem alternativen Abwasserkonzept.....	115
4.4.1	Alternatives Abwasserkonzept.....	115
4.4.2	Biologische Behandlung mit MBR-Technik	116
	Versuchsaufbau und -durchführung	117
	Versuchsergebnisse	121
	Zusammenfassung	125
5	Vergleichende Bewertung der Behandlungskonzepte	126
6	Wirtschaftlichkeitsanalyse	128
6.1	Prozessintegrierte Maßnahmen in der Lackiererei	128
6.2	End-of-pipe-Behandlung des Abwassers der mechanischen Fertigungsbereiche	130
7	Zusammenfassung	133
	Literatur.....	135
	Abkürzungen	136
	Anhang 1: Parameter zur Charakterisierung der Abwasserzusammensetzung	138
	Anhang 2: Fließbild der Lackiererei.....	140
	Anhang 3: Spezifikation: Prozessintegrierte Maßnahmen im Bereich der Lackiererei	142

Allgemeine Angaben

Autoren des Abschlussberichtes

Dipl.-Ing. Jochen Herr, Dipl.-Ing. Christian Kazner, Dipl.-Ing. Sven Lyko, Dipl.-Ing. Karl Manderscheid

Projektkoordination

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (RWTH)

Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (CVT)

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Melin, Lehrstuhlinhaber und Institutsdirektor

Dipl.-Ing. Jochen Herr und Dipl.-Ing. Sven Lyko, Projektleitung

Turmstr. 46

52056 Aachen

Telefon: 0241 / 80 – 95470

Fax: 0241 / 80 – 92252

E-Mail: jochen.herr@avt.rwth-aachen.de, sven.lyko@avt.rwth-aachen.de

Unterauftragnehmer

i+f process GmbH

Chemiepark Knapsack (Geb. 0110)

Industriestraße

50354 Hürth

Telefon: 02233 / 48 11 77

Fax: 02233 / 48 11 85

E-Mail: K.Manderscheid@ifprocess.de

Projektbeteiligte

Ford-Werke GmbH

Betrieblicher Umweltschutz

Henry-Ford-Straße 1

50725 Köln-Niehl

Telefon: 0221 / 90 – 1 36 95

Fax: 0221 / 90 – 1 29 19

E-Mail: cherse@ford.com

1 EINLEITUNG

Am Standort Köln-Niehl betreiben die Ford-Werke GmbH einen Produktionsstandort für die Herstellung von Fahrzeugen, Motoren, Druckgussteilen, Getrieben (i.V.m. dem Jointventure (JV) GFT) und die Komponentenfertigung von Schmiedeteilen (i.V.m. dem JV Tekfor). Die Fertigung der Fahrzeugenreihen Fiesta und Fusion und diverser Motorvarianten ist eingebunden in den europäischen Produktionsverbund mit weiteren Standorten in Deutschland, Belgien, England, Frankreich, Spanien, der Türkei und Russland.

Im Jahr 2005 wurden am Standort Köln mit ca. 8.000 Mitarbeitern über 400.000 Fahrzeuge, mehr als 365.000 Motoren und über 3 Mio. Druckgussteile hergestellt. GFT produzierte ca. 680.000 Getriebe und bei der Fa. Tekfor wurden mehr als 30 Mio. Schmiedeteile gefertigt.

Diese Produktion hat Umweltauswirkungen, die sich durch den Einsatz von Materialien wie Stahl, Aluminium und Kunststoffen, durch den Einsatz von Ressourcen wie elektrischer Energie und Wärmeenergie (Heißwasser), durch die Nutzung von Gas und Wasser, aber auch den Anfall von Abfällen, Luftemissionen und Abwasser beschreiben lassen. Im Rahmen des bestehenden Umweltmanagementsystems werden diese Auswirkungen in allen Prozessen bewertet und bei entsprechender Signifikanz durch die Umsetzung der unterschiedlichsten Programme reduziert (Umweltklärung der Ford-Werke, www.ford.de).

So wurde auch die Nutzung von Wasser durch die unterschiedlichsten Lösungen teilweise erheblich reduziert. Hiermit verbunden ist auch eine deutliche Verminderung des Abwasseranfalls. Trotz dieser umfangreichen und erfolgreichen Bemühungen, den Wasserverbrauch des Werkes Niehl zu reduzieren, wurden im Jahr 2004 8,75 Mio. m³ Wasser verbraucht. Hiervon fielen 7,664 Mio. m³ als Abwasser an. Mit ca. 15-20% des Wasserverbrauches und Abwasseranfalls der gesamten deutschen Automobilindustrie kann der ausgewählte Standort als relevant und repräsentativ eingeschätzt werden (VDA, 2007).

Die deutsche Automobilindustrie als wichtigster Beschäftigungssektor sieht sich dem Klimaschutz verpflichtet, wobei sie von innovativen Technologien zum einen als Anwender profitiert und zum anderen an deren Entwicklung aktiv beteiligt ist. In Bezug auf weitgehende Kreislaufführung von Wasser, Minimierung der spezifischen Abwasserproduktion pro gefertigtem Fahrzeug und Verringerung der Emission von Lösungsmitteln je Quadratmeter lackierter Fläche stellt die deutsche Automobilindustrie den Maßstab im weltweiten Vergleich dar. In den letzten 10 Jahren sank der Wasserverbrauch der deutschen Automobilindustrie um ca. 12% und der Abwasseranfall konnte um ca. 25% gesenkt werden (Stand 2005, VDA, 2007). Diese Rückgänge und deren Fortführung sind nur durch den Einsatz innovativer Technologien in Produktion und Abwasserbehandlung und durch eine umfangreiche Kreislaufführung zu erzielen, wobei die Membrantechnik mit ihren Potentialen zur Prozesswasseraufbereitung die Schlüsseltechnologie darstellt, was sie auch in anderen Bereichen der industriellen Abwasseraufbereitung bewiesen hat (Marzinkowski, 2008).

Die Folge dieser Strategie sind hoch belastete Abwasserströme mit entsprechender ökologischer Relevanz (Wahaab, 2001). Die Aufbereitung dieser Ströme mit dem Ziel der weiteren Aufkonzentrierung sowie der zusätzlichen Gewinnung von wiederverwendbaren Wasserressourcen ist eine anspruchsvolle Aufgabe, wobei Membranprozesse auch hierbei eine vielversprechende Verfahrensoption zur Erfüllung dieser Herausforderung darstellen (Vandevivere et al., 1998; Cassano et al., 2001; Cartwright, 1991; Krzesowski et al., 2000).

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden daher die Möglichkeiten von Membranverfahren zur Schließung von Wasserkreisläufen in der Automobilindustrie am Beispiel des Ford-Standortes Köln-

Niehl im halbtechnischen Maßstab untersucht. Ziel des Forschungsvorhabens war es, ein neues Verfahrenskonzept für ein maßgeschneidertes, angepasstes Prozesswassermanagement für den Produktionsstandort Köln-Niehl zu erarbeiten und durch Pilotversuche zu erproben. Hierzu werden die folgenden vier Konzepte untersucht und miteinander verglichen:

- Dezentrale, prozessintegrierte Aufbereitung und Kreislaufführung von Prozesswasser-Teilströmen in der standorteigenen Lackiererei (Konzept 1a)
- Zentrale Aufbereitung mit dem Ziel der Wiederverwendung des gesamten Prozessabwassers der Lackiererei (Konzept 1b) (End-of-pipe)
- Zentrale Aufbereitung mit dem Ziel der Wiederverwendung des Gesamtabwasserstroms ölhaltiger Abwässer der mechanischen Fertigungsbereiche (Konzept 2) (End-of-pipe)
- Biologische Behandlung des Abwasserstroms aus den Konzepten 1 a und 2 (Konzept 3)

Die vier Konzepte des Forschungsvorhabens können in die zwei Teilbereiche "Produktionsintegrierte Maßnahmen" und "Zentrale End-of-pipe-Behandlung" unterteilt und im Rahmen einer vergleichenden Bewertung analysiert werden.

Zur Vorbereitung der Pilotversuche erfolgte eine umfassende Analyse der Wasser- und Abwassersituation am Produktionsstandort Köln-Niehl (s. nachfolgendes Kapitel).

2 HEUTIGER ZUSTAND DES WASSERMANAGEMENTS AM FORD-STANDORT KÖLN-NIEHL

Im Jahr 2005 wurden am Ford-Standort Köln-Niehl insgesamt 8,75 Mio. m³ Frischwasser genutzt. Die Herkunft des Frischwassers sowie die Behandlung des entstehenden Abwassers unterschieden sich je nach Verwendungszweck des Wassers. Beides wird im Folgenden näher erläutert.

2.1 WASSERVERBRAUCH AM STANDORT

Die Wasserversorgung des Standortes wird durch drei unterschiedliche Wasserqualitäten gewährleistet. Die *Brauch- und Industrierwasserversorgung* wird über die Förderung aus 12 Betriebsbrunnen durch Rheinuferfiltrat und Grundwasser sichergestellt. Es wird in allen Produktionsbereichen für unterschiedliche Prozesse (Reinigung, Spülen, Kühlen, etc.) verwendet.

Stadt-/Trinkwasser wird durch externe kommunale Versorger dem Werk zur Verfügung gestellt. Es wird im Wesentlichen in den Küchen und Sanitärbereichen des Werkes verwendet.

Vollentsalztes (VE) Wasser wird zum überwiegenden Teil durch einen neben dem Kölner Werk liegenden Energieversorger hergestellt und geliefert. Der größte Anteil dieses VE-Wassers wird für Prozesse der Lackiererei (Vorbehandlung und Luftbefeuchtung) verwendet. In einer kleinen separaten Anlage des Motorenwerkes (Halle W) werden ca. 19.000 m³/a zur Unterstützung der Prozesse hergestellt (Reinigungsbäder, Kühlschmierstoffsysteme). In Tabelle 2-1 sind die Wasserverbräuche, die spezifischen Kosten und die Jahreskosten für diese drei Frischwasserarten dargestellt.

Tabelle 2-1: Übersicht über die eingesetzten Mengen und Kosten des Frischwassers der Jahre 2004 und 2005 am Standort Köln-Niehl der Ford-Werke GmbH

Frischwasserart	Kosten [EUR/m ³]	Jahresverbrauch [m ³ /a]		Jahreskosten [EUR/a]	
		2004	2005	2004	2005
Industriewasser	0,2167	7.494.680	7.825.950	1.624.097	1.695.883
Stadtwasser	1,3913	328.521	675.484	457.071	939.881
VE-Wasser	1,1946	280.600	249.150	335.205	297.635
Summe		8.105.805	8.752.589	2.418.377	2.935.404

Am Standort Köln-Niehl wurden im Jahr 2004 demnach insgesamt 8,1 Mio m³ Frischwasser unterschiedlicher Qualitäten verbraucht. Im Jahr 2005 gab es geringe Veränderungen. So war der Verbrauch an VE-Wasser (249.150 m³/a) leicht verringert, während der Verbrauch an Stadtwasser (675.484 m³/a) und Industrierwasser (7.825.950 m³/a) anstieg. Der Gesamtfrischwasserverbrauch erhöhte sich konjunkturbedingt auf 8,75 Mio m³, entsprechend einer Zunahme von 8%.

2.2 ABWASSERSITUATION AM STANDORT

Vor dem Hintergrund der experimentellen Untersuchungsschwerpunkte wurde in einer umfassenden Prozessanalyse durch Ermittlung und Auswertung vorhandenen Datenmaterials der Ist-Zustand bestehender Vorbehandlungsprozesse innerhalb der standorteigenen Lackiererei und des gesamten Produktionsstandortes inklusive zentraler Abwasserbehandlungsanlage (ABA) erfasst. Der Wasserverbrauch und das Abwasseraufkommen wurden sowohl quantitativ als auch qualitativ charakterisiert. Zur umfassenden Analyse und Charakterisierung der beiden Abwasserströme Lack- und Emulsionsabwasser wurden zwei automatische Probenehmer installiert. Basierend auf der Bestandsaufnahme der Vorbehandlungsprozesse in der Lackiererei wurde ein aktualisiertes Fließbild inklusive aller relevanten Prozessströme erstellt (s. S.140).

Volumenströme

Die Produktion am Standort Köln-Niehl gliedert sich in verschiedene Fertigungsstellen, die im standortspezifischen Sprachgebrauch als Hallen (Hallen A, B, E, F, G, K, P, R, W, X, Y und Z, vgl. a. Tabelle 2-3) bezeichnet werden. Jede Halle ist durch einen spezifischen Wasserverbrauch und Abwasseranfall gekennzeichnet, die sich in Zusammensetzung und Mengen unterscheiden. Außerdem gibt es starke produktionsbedingte Schwankungen der Abwasserteilströme.

Anfallende Abwässer werden für jede Halle gesammelt und am Ausgang der Halle in das standort-eigene Kanalnetz abgegeben. Regen-, Schmutz- und Betriebsabwasser wird in getrennten Kanalsystemen geführt. Für jede Halle erfolgt vor der Kanaleinleitung eine mengenmäßige Erfassung. Prozessbedingt anfallendes Abwasser wird der standorteigenen Abwasserbehandlungsanlage (ABA) zugeleitet, behandelt und indirekt eingeleitet.

Im Versorgungsbereich des Werkes anfallendes kommunales Abwasser wird ohne weitere Behandlung als Schmutzwasser indirekt eingeleitet.

Kühl- und Regenwasser werden getrennt von den Schmutzwasserströmen gesammelt und in den Rhein direkt eingeleitet.

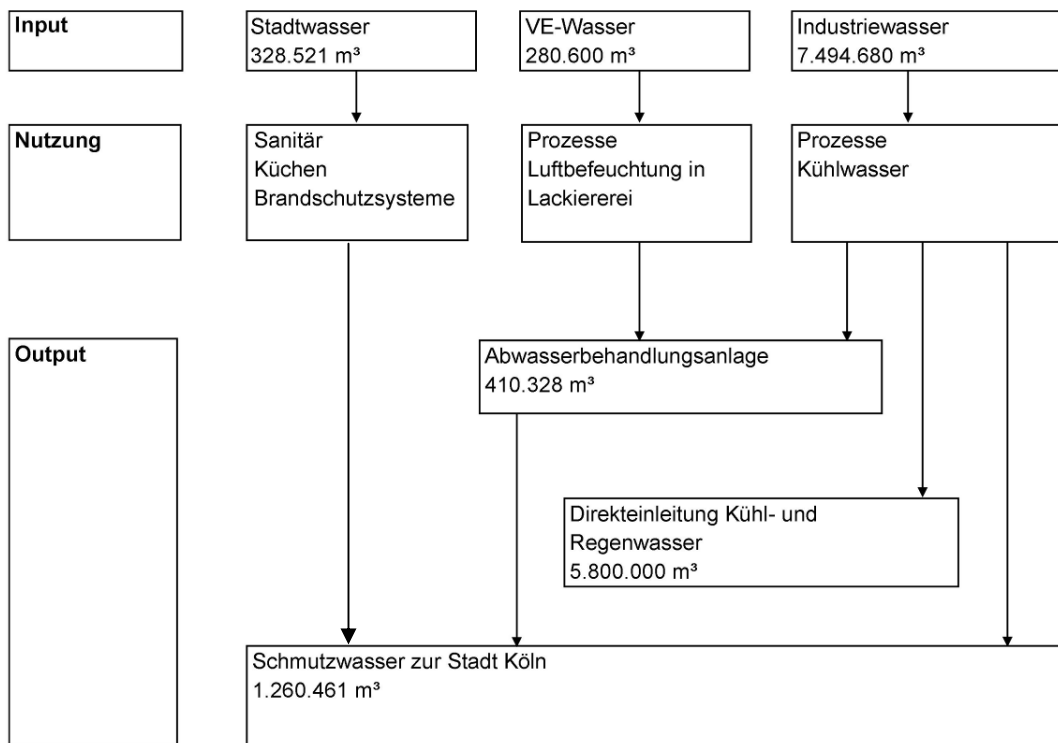


Abbildung 2-1: Wasserbilanz Ford-Werk Köln-Niehl (Stand 2004)

Abbildung 2-2 zeigt, dass drei Abwasserteilströme den Hauptteil des zu behandelnden Abwassers ausmachen, nämlich die der Hallen Y (Lackiererei), R (Schmiede- und Druckguss) und G (Achsen- und Getriebewerk).

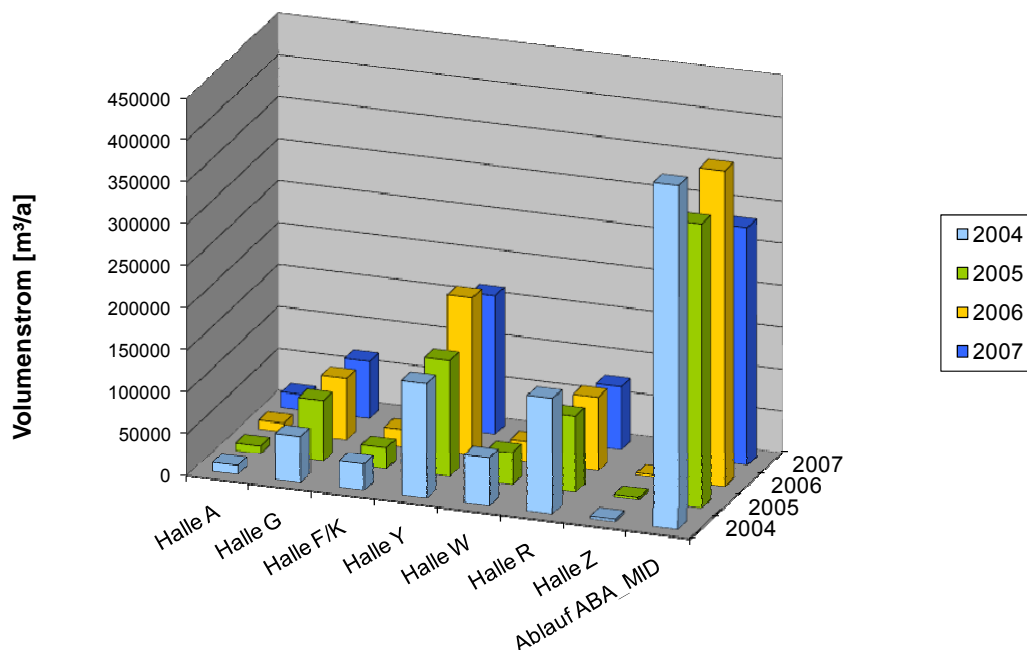


Abbildung 2-2: Entwicklung der anfallenden Abwassermengen am Standort Köln-Niehl

In Tabelle 2-2 sind diese drei Abwasserhauptströme aufgeführt. In Summe betragen sie über 80% des Abwasseranfalles. In den letzten Jahren konnte die spezifische Abwasserproduktion je Fahrzeug durch verschiedene Maßnahmen in mehreren Stufen verringert werden und ist nun seit 2003 nahezu konstant (Abbildung 2-3). Der prozentuale Anteil der drei Hauptabwasserströme stieg während dieser Zeit aber von 81% auf 93% an, was belegt, dass das Vermeidungspotential in diesen Fertigungsbereichen basierend auf den bisherigen Maßnahmen ausgeschöpft wurde.

Tabelle 2-2: Hauptabwasserströme des Ford-Werkes Köln-Niehl in den Jahren 2004 bis 2007

Hallenbezeichnung	Bemerkung	Prozentualer Anteil am gesamten behandelten Abwasser [%]
Y	Lackiererei	33 – 50
R	Schmiede/Druckguss	23 – 34
G	Achsen- und Getriebewerk	13 – 21

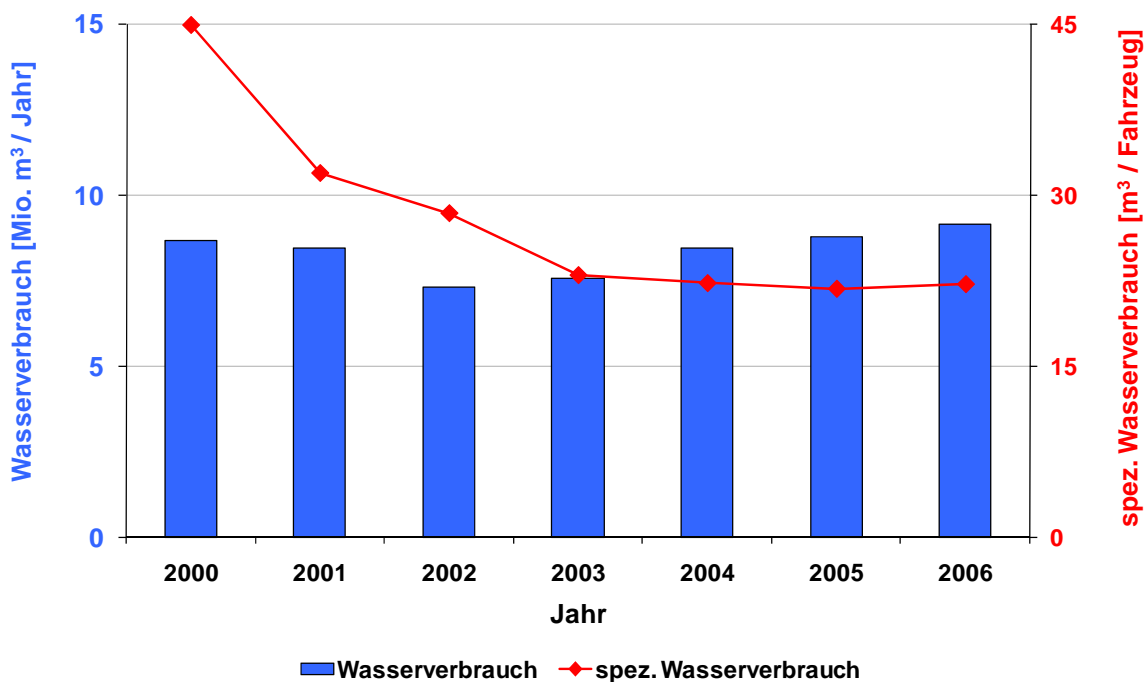


Abbildung 2-3: spezifischer und absoluter Wasserverbrauch der Jahre 2000 bis 2006

Da sich zeitgleich der in der ABA zu behandelnde Abwasserstrom (339.178 m³/a) verringerte, konnte ein größerer Anteil des eingesetzten Wasser unbehandelt und direkt eingeleitet werden. Insgesamt muss nur ein geringer Teil (4 – 5%) des eingesetzten Frischwassers in der ABA des Standortes Köln-Niehl behandelt werden.

Abwasserinhaltsstoffe

Monatlich erfolgt die Messung der Parameter CSB, pH und AOX abwechselnd für je eine der zehn Hallen. D.h. es liegt aus betriebsinternen Untersuchungen pro Jahr für jede Halle etwa eine Messung dieser drei Parameter vor. Demnach erlaubten die vorhandenen Daten keine ausreichend zuverlässige Beurteilung der Zusammensetzung der Abwässer, um weitergehende Maßnahmen zu planen. Das Betriebspersonal der ABA besitzt Erfahrungswerte, worüber die Eigenschaften der Abwässer und deren Schwankungen zumindest qualitativ eingeschätzt werden können (auf Grundlage der zyklisch durchgeführten Absetzversuche im Betriebslabor). Außerdem wurde über die Erfassung der eingesetzten Betriebsmittel in den einzelnen Fertigungshallen die Zusammensetzung der Abwasserteilströme vorab geschätzt.

Eine qualitative Einschätzung der Inhaltsstoffe der Abwasserteilströme ist in Tabelle 2-3 dargestellt. Die Behandlung des Abwassers in der ABA erfolgt getrennt für die beiden Abwasserströme Lackierereiabwasser und Emulsionsabwasser. Das Emulsionsabwasser bezeichnet die gesammelten öl-haltigen Abwässer aus den mechanischen Fertigungsbereichen.

Tabelle 2-3: Übersicht über die Hauptinhaltsstoffe der Abwasserteilströme im Ford-Werk Köln-Niehl (Stand 2004)

Halle	Bemerkung	Wasserinhaltsstoffe	Menge [m ³ /a]	ABA 1/2
A	Fahrwerk	Kühlschmiermittel, Entfettungslauge	11.183	1
B	Achsen- und Getriebewerk	Kühlschmiermittel, Entfettungslauge	über Halle G	1
E	Mechanische Fertigung	-	außer Betrieb	-
F	Karosserrohbau	Wasser von Bodenreinigung	31.647	1
G	Achsen- und Getriebewerk	Kühlschmiermittel, Entfettungslauge	55.296	1
K	Presswerk	Öle, Tenside	über Halle F	1
P _z	Kesselhaus	-	außer Betrieb	-
R	Schmiede/ Druckguss	Öle, Fette, Schwermetalle, Alu, Silikon	138.548	1
W	Motorenwerk	Metalle, Kühlschmierstoffe, Entfettungslauge	57.936	1
Y	Lackiererei	Lackpartikel, Mangan, Nickel, Zink, Tensidlösungen	137.434	2
Z	Werkzeug- und Gesenkebau	Kühlschmiermittel, Entfettungslauge	3.120	1

Abwasser- bzw. Prozesswassercharakterisierung

Die Schadstoffkonzentrationen der beiden an der ABA eintreffenden Abwasserströme (Lackiererei- und Emulsionsabwasser) konnten durch die vorhandenen Daten nicht vollständig erfasst werden. Um diese Datenlücke zu schließen, wurden automatische Probenehmer (Typ Bühler) installiert. Die Probe-

nehmer arbeiten nach dem Druck-Vakuumpinzipp und können zeit-, mengen-, durchfluss- oder ereignisproportional betrieben werden. Es wurden zeitproportionale 24 Stunden-Mischproben entnommen, wozu in Abständen von 20 Minuten einzelne Probenahmen mit konstantem Probevolumen erfolgten. Um Änderungen der Probenzusammensetzung durch biologische Prozesse zu minimieren wurden die Proben durch das eingebaute Kühlsystem bei einer Temperatur von 3 °C gehalten. Die entnommenen Proben wurden für eine Woche gesammelt und anschließend ihre Schadstoffkonzentrationen bestimmt.

In Abbildung 2-4 sind der automatische Probenehmer und drei entnommene 8 h-Mischproben des Emulsionsabwassers dargestellt.



Abbildung 2-4: Probenehmer und 8 h-Mischproben des Emulsionsabwassers von 3 verschiedenen Tagen

In der rechten Abbildung sind die Unterschiede der an verschiedenen Tagen entnommenen Proben schon anhand der Abwasserfärbung deutlich zu erkennen. Dies weist auf eine Heterogenität des zu behandelnden Emulsionsabwasserstroms hin.

Die Analysen bestätigten deutliche Unterschiede in den Schadstoffkonzentrationen der beiden Abwasserströme. Das Emulsionsabwasser weist gegenüber dem Lackierereiabwasser eine signifikant höhere organische Belastung auf. Das CSB/BSB₅-Verhältnis als Maß für die biologische Abbaubarkeit liegt im Lackierereiabwasser bei 12, was eine geringe biologische Abbaubarkeit erwarten lässt. Im Emulsionsabwasser hingegen liegt dieses Verhältnis bei 6. Bei guter biologischen Abbaubarkeit vergleichbar typischem kommunalem Abwasser liegt das Verhältnis bei 2. Die meisten Schwermetalle liegen im Lackierereiabwasser in wesentlich höheren Konzentrationen als im Emulsionsabwasser vor. Besonders hohe Konzentrationen weisen Nickel und Zink auf. Der Salzgehalt unterscheidet sich in beiden Abwasserströmen nur geringfügig. Die Sulfatkonzentration liegt im Mittel für beide Ströme deutlich unter dem geforderten Grenzwert von 600 mg/L. In Tabelle 2-4 sind die Mittelwerte und Mediane der Analysenergebnisse der untersuchten Schadstoffparameter dargestellt. Die angegebenen Grenzwerte beziehen sich mit Ausnahme des Grenzwerts für CSB auf die Indirekteinleitung des behandelten Abwassers. Die Bedeutung der einzelnen Parameter kann dem Anhang auf Seite 138 entnommen werden.

Tabelle 2-4: Schadstoffbelastung der zu behandelnden Abwasserströme

Parameter	Einheit	Emulsionsabwasser ⁽¹⁾				Lackierereiabwasser ⁽²⁾				GW ⁽³⁾
		Mittelw.	Median	Min	Max	Mittelw.	Median	Min	Max	
pH-Wert	-	6,9	6,9	5,8	8,8	7,3	7,2	6,0	9,4	-
CSB	mg/L	11400	11200	4190	27200	11400	4990	1200	72000	300 ⁽⁴⁾
BSB ₅	mg/L	2040	1900	700	4500	460	180	83	3200	-
CSB/BSB ₅	mg/L	6,0	5,9	3,0	9,2	12,4	11,7	7,7	22,6	-
ELS	mg/L	3180	2950	231	9400	2900	290	141	29100	-
KW	mg/L	885	637	38	3650	504	120	0,5	8840	10
AOX	mg/L	0,9	0,5	0,3	7,2	11,3	0,8	0,3	118	1
Blei	mg/L	0,223	0,215	0,001	0,650	285,4	0,04	0,03	3720	0,5
Cadmium	mg/L	0,002	0,003	0,0002	0,007	0,028	0,005	0,001	0,17	0,1
Chrom	mg/L	0,255	0,154	0,032	2,2	5,6	1,10	0,005	53	0,5
Kupfer	mg/L	0,339	0,305	0,104	0,99	2,19	0,228	0,05	22	0,5
Nickel	mg/L	0,595	0,345	0,09	6	39	12	0,6	543	0,5
Zink	mg/L	6,7	4,7	1,0	45	229,3	57,5	3,7	3040	2
LF	mS/cm	258	253	175	471	149	116	91	385	-
Chlorid	mg/L	214	195	118	461	75	35	2,4	1000	-
Sulfat	mg/L	110	110	6,5	366	151	62	11	2090	600

⁽¹⁾ 80 Proben, ⁽²⁾ 26 Proben

⁽³⁾ GW = Grenzwert für Indirekteinleitung laut persönlicher Mitteilung von Ford

⁽⁴⁾ "Grenzwert für Direkteinleitung", Anforderungen an die Einleitung von Abwasser aus Lackierbetrieben in das Gewässer (Anhang 40, Teil C), dient nur als Orientierungswert und gilt nicht für den Standort!

Schwermetalle

In Abbildung 2-5 sind die für das Lackierereiabwasser relevanten Schwermetallkonzentrationen dargestellt. Blei und Cadmium weisen im Mittel eine unter dem zugelassenen Grenzwert¹ liegende Konzentrationen auf, wobei die Bleikonzentrationen durch hohe Schwankungen geprägt sind. Die Chrom- und Kupferkonzentrationen liegen im Mittel geringfügig über ihren Grenzwerten und weisen ebenfalls relativ hohe Schwankungen auf. Die größten Grenzwertüberschreitungen wurden für Nickel und Zink festgestellt. Somit sind diese beiden Parameter in der Behandlung des Lackierereiabwassers von großer Bedeutung.

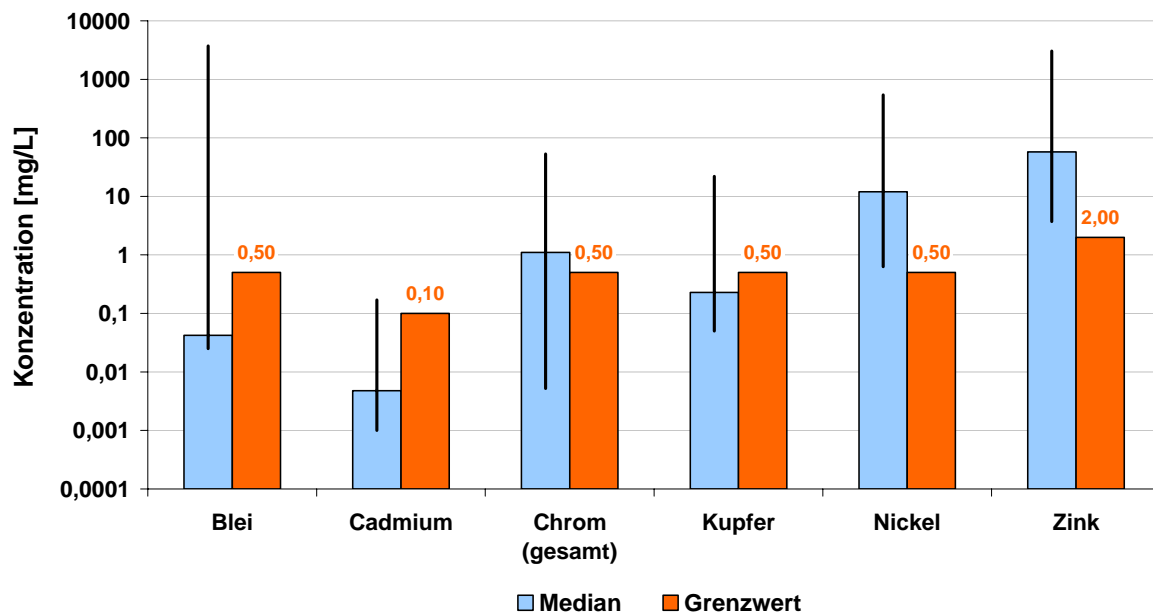


Abbildung 2-5: Schwermetallbelastung des zu behandelnden Lackierereiabwassers (Median, n=26)

¹ Im nachfolgenden werden die Analyseergebnisse für CSB mit dem Grenzwert entsprechend Anhang 40 der AbwV Teil C (Direkteinleitung) verglichen. Obwohl dieser Grenzwert an dieser Stelle nicht auf das Abwasser angewendet werden darf und muss, lässt sich daraus die immisionseitig akzeptable Konzentration ableiten. Die gesamten Abwasserteilströme werden in der betriebsinternen Abwasserbehandlungsanlage behandelt und danach als Indirekteinleitung dem Klärwerk Köln-Stammheim über das öffentliche Kanalnetz zugeführt. Die sonstigen anzuwendenden Grenzwerte für die Indirekteinleitung wurden persönlich von Ford mitgeteilt.

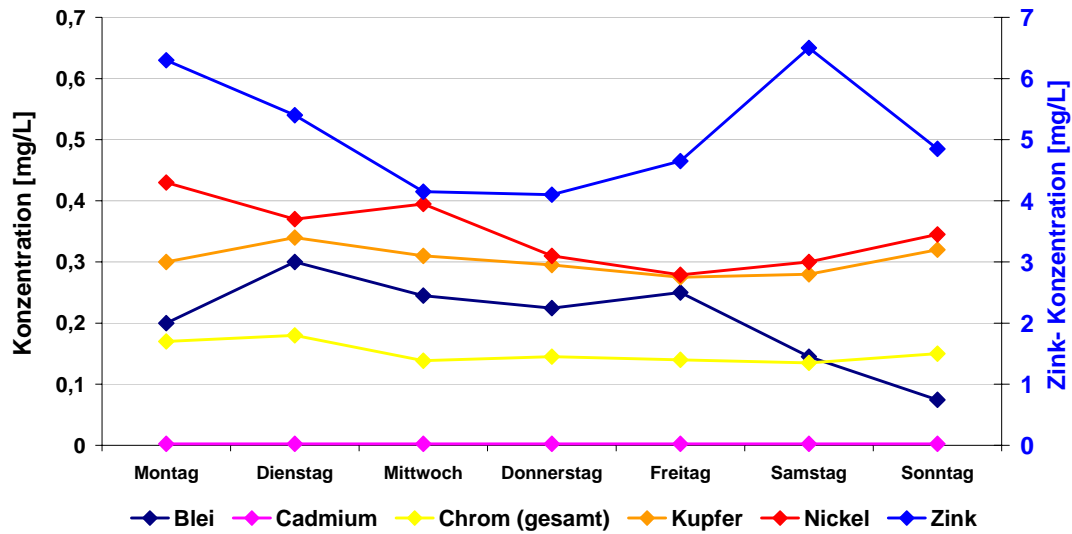


Abbildung 2-6: Verlauf der Schwermetallbelastung im Emulsionswasser (Median, n=11) für eine Woche

Der Verlauf der im Emulsionsabwasser enthaltenen Schwermetalle zeigt eine Korrelation zwischen den Verläufen von Nickel, Kupfer und Chrom, was einen gemeinsamen Ursprung vermuten lässt. Die Zinkkonzentration ist am Montag und am Samstag maximal, die Bleikonzentration hingegen ist am Montag und Sonntag minimal.

Organik

Die organische Belastung ist das wesentliche Charakterisierungsmerkmal des Emulsionsabwassers. In Abbildung 2-7 sind die Analyseergebnisse der organischen Belastung für das Emulsionsabwasser dargestellt.

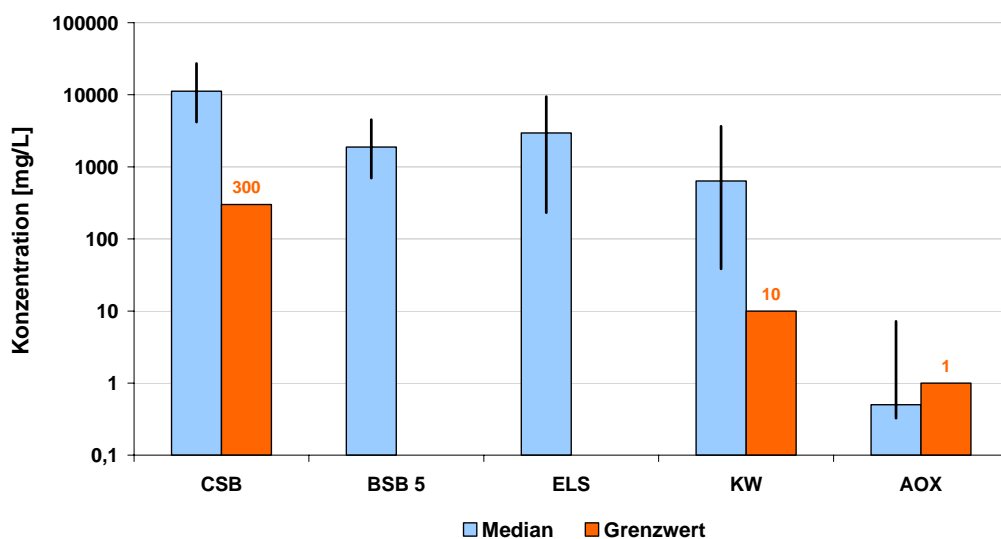


Abbildung 2-7: Organische Belastung des zu behandelnden Emulsionsabwassers (Median, n=80, Grenzwerte vgl. Fußnote S. 14)

Die CSB-Konzentration liegt in allen analysierten Proben über dem im Anhang 40 der Abwasserverordnung für die Einleitungsstelle in das Gewässer festgelegten Grenzwert von 300 mg/L. Die Konzentration an extrahierbaren lipophilen Substanzen (ELS) liegt im Mittel bei 3.000 mg/L und entspricht in etwa einem Öl-Gehalt von 0,3 %. Die AOX-Konzentration liegt im Mittel unter dem Grenzwert. Es sind aber Schwankungen bis zu einem Vielfachen des Grenzwerts zu erkennen. Abbildung 2-8 zeigt den repräsentativen Verlauf der organischen Belastung im Emulsionsabwasser für eine Woche.

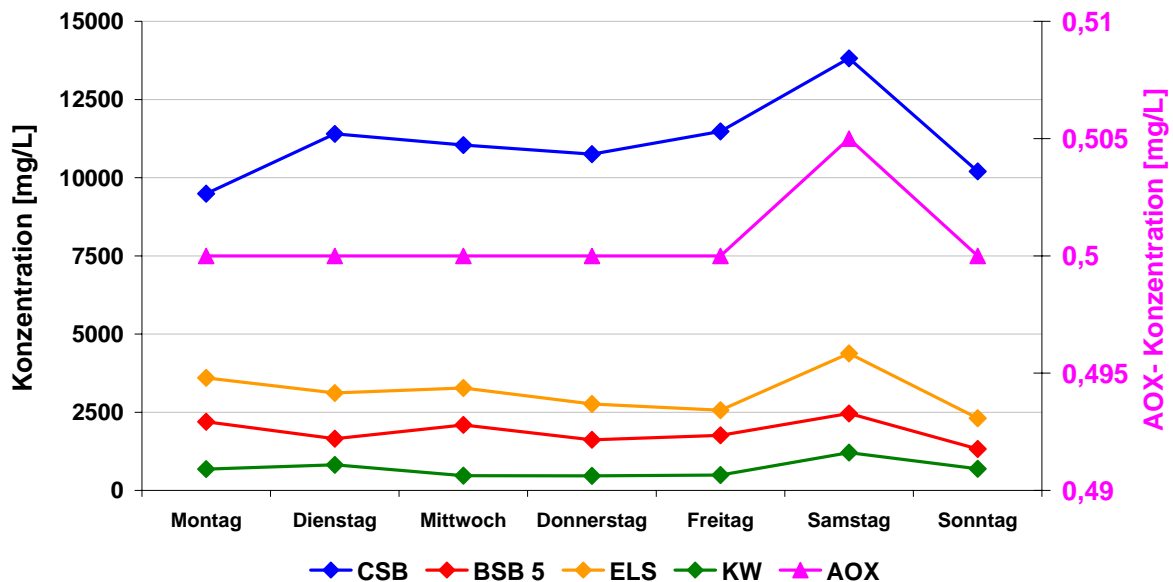


Abbildung 2-8: Repräsentativer Verlauf der organischen Belastung im Emulsionswasser (Median, n=11) für eine Woche

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Konzentrationen von Montag bis Freitag für alle Parameter relativ konstant sind. Am Samstag steigen die Konzentrationen auf einen maximalen Wert, welcher am Sonntag wieder auf den Durchschnittswert sinkt.

Wesentlich geringere Schwankungen sind für Salze zu beobachten. Abbildung 2-9 zeigt einen typischen wöchentlichen Verlauf des Salzgehaltes im Emulsionsabwasser.

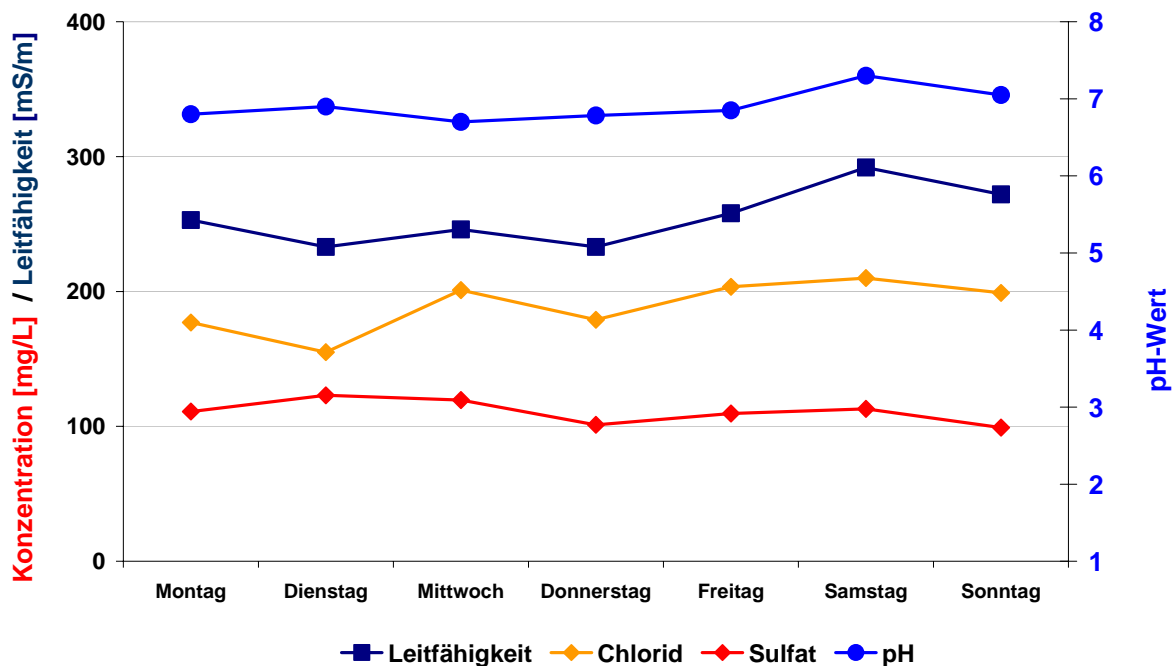


Abbildung 2-9: Verlauf des Salzgehaltes im Emulsionswasser (Median, n=11) für eine Woche

Der pH-Wert des Emulsionsabwassers liegt konstant bei 7. Auch der Salzgehalt gemessen als elektrische Leitfähigkeit und in Form der Einzelkonzentrationen von Chlorid oder Sulfat weist keine wesentlichen Schwankungen auf.

Existierende Abwasserbehandlungsanlage (ABA)

In der werkseigenen Abwasserbehandlungsanlage am Ford-Standort Köln-Niehl werden die beiden Abwasserströme Lackierereiabwasser und Emulsionsabwasser mit zwei verschiedenen Verfahrenskombinationen behandelt und anschließend zur Kläranlage Köln-Stammheim geleitet. In Abbildung 2-10 ist die ABA der Ford-Werke am Standort Köln-Niehl schematisch dargestellt.

Das Emulsionsabwasser aus der mechanischen Fertigung wird diskontinuierlich zur ABA geleitet. Dort gelangt es in einen Sumpfsumpf und wird anschließend in Speichertanks gepumpt. Ein zweiter Sumpfsumpf nach den Speichertanks dient als Vorlage für die Behandlungsanlage. Im ersten Behandlungsschritt wird durch Emulsionsspaltung mit organischen Spaltmitteln (Aquatop) ein Teil der im Abwasser enthaltenden Öle abgetrennt. Die Spaltöle werden im nachfolgenden Reaktionsbecken abgeschieden und entsprechend entsorgt. Das schadstoffbeladene Spaltwasser gelangt danach in das Neutralisationsbecken. Dort werden die Schwermetalle durch Zugabe von Kalkmilch gefällt und anschließend durch Flockungshilfsmittel in Flocken überführt. Das Flotat (Schlamm) wird in der Flotation durch einen Skimmer abgetrennt und anschließend zusammen mit dem Sedimentierschlamm der Lackierereiabwasserbehandlung in einer Kammerfilterpresse entwässert und entsorgt. Das Presswasser wird in den Emulsionswassersumpf geleitet.

Das Lackierereiabwasser wird als Sammelabwasserstrom in einen Speichertank gepumpt. Die chemische Behandlung geschieht in drei Schritten. Zuerst wird im Koagulationsbecken ein Koagulationsmittel (Aquatop) zugegeben um die suspendierten Abwasserinhaltsstoffe in Flocken zu überführen. Danach werden die gelösten Schwermetalle im Neutralisationsbecken mit Kalkmilch gefällt und im Flockungsbecken durch Flockungshilfsmittel in Makroflocken überführt. Die Fest-

Flüssigtrennung erfolgt zusammen mit dem Spaltwasser aus der Emulsionsabwasserbehandlung im Sedimentationsbecken. Durch die Neutralisationsfällung ist das gereinigte Wasser relativ stark alkalisch (pH = 9 – 11) und wird daher vor der Einleitung in die öffentliche Kanalisation mit Schwefelsäure nachneutralisiert.

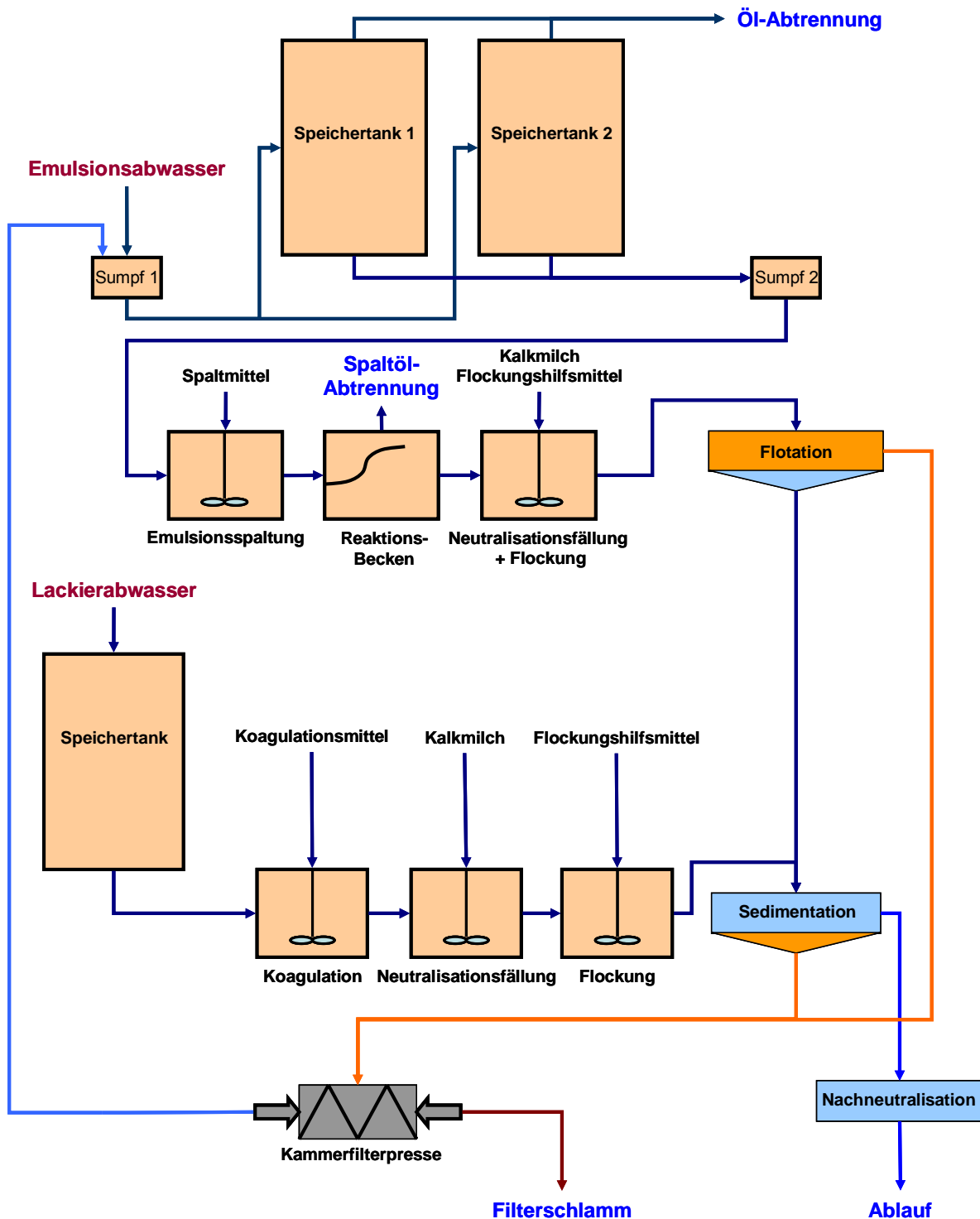


Abbildung 2-10: Derzeitige Abwasserbehandlungsanlage (ABA) der Ford-Werke am Standort Köln-Niehl

Abbildung 2-11 zeigt die Schwermetallkonzentrationen des ABA-Ablaufs. Die für den Standort relevanten Grenzwerte für die Einleitung in das Kanalsystem werden mit Ausnahme von Nickel und Zink durch die oben genannten Verfahren im Allgemeinen eingehalten.

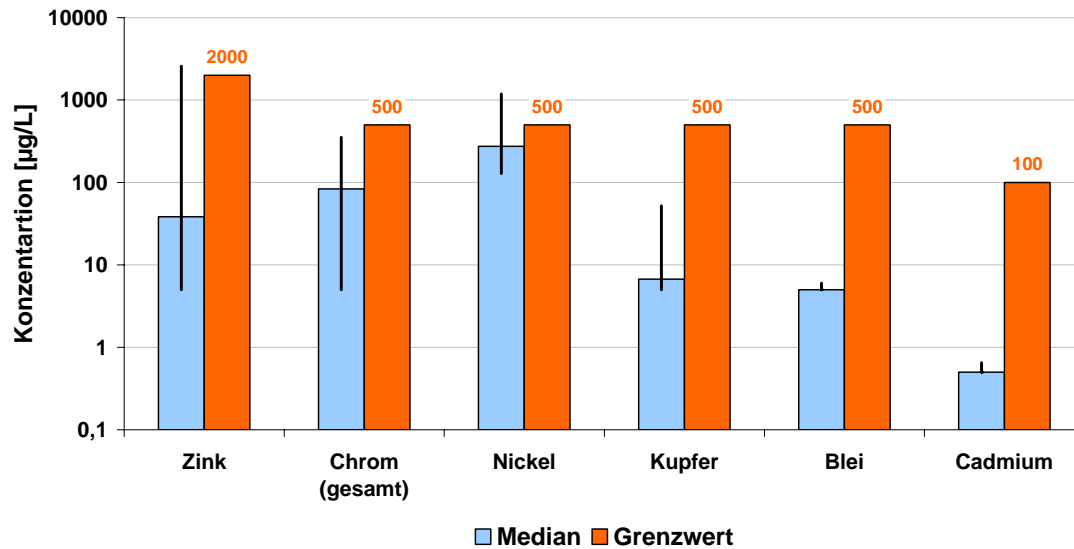


Abbildung 2-11: Schwermetallkonzentrationen des ABA-Ablaufs

Eine Betrachtung der organischen Belastung im Ablauf der ABA zeigt dass, die CSB-Konzentration auch hier deutlich über den in Anhang 40 für das Einleiten in das Gewässer geforderten Grenzwert liegt. Die Konzentrationen der Parameter KW und AOX liegen im Mittel unter dem Grenzwert weisen aber in ihren Maximalwerten Überschreitungen auf. Der Chlorgehalt und der Salzgehalt (Beispiel Sulfat) liegen im Mittel unter dem Grenzwert. In Abbildung 37 sind die Ablauf- und Grenzwerte der relevanten organischen Parameter sowie die des Salz- und Chlorgehaltes dargestellt.

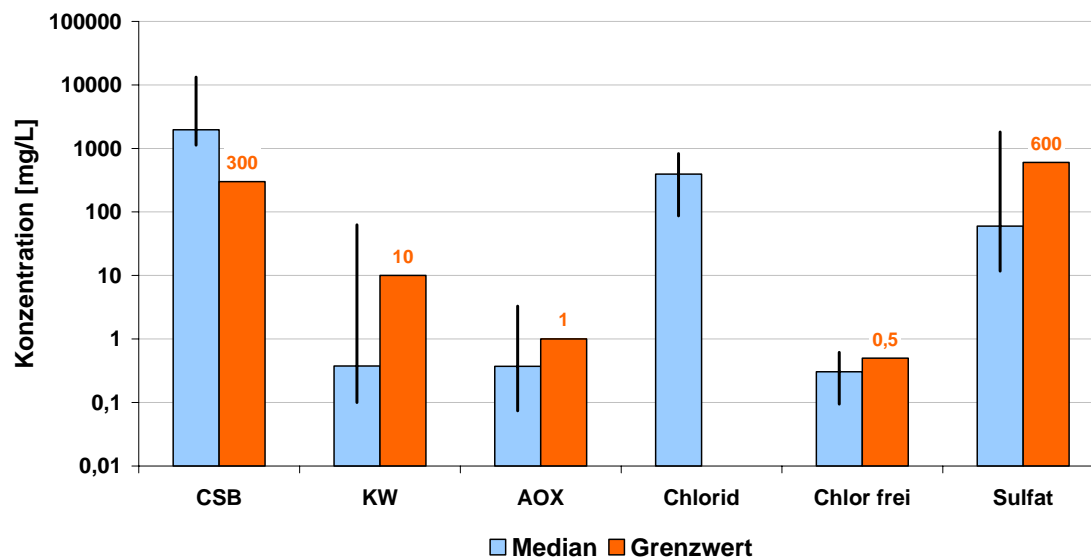


Abbildung 2-12: Organische Belastung und Salzgehalt des ABA-Ablaufs

Um die Grenzwerte für die Indirekteinleitung einzuhalten, werden in der ABA hohe Mengen an Chemikalien eingesetzt, was zu entsprechend hohen Kosten führt. Die höchsten Kosten fallen für Aquatop mit einem jährlichen Verbrauch von etwa 530 Tonnen an. In Tabelle 2-5 sind die verwendeten Chemikalien und ihre Verwendung sowie die spezifischen und gesamten Verbrauchsmengen und Kosten exemplarisch für das Jahr 2007 dargestellt.

Tabelle 2-5: Chemikalienverbrauch und -kosten der ABA im Jahr 2007 bei einer Abwassermenge von 392.314 m³ (Ford, 2008)

Chemikalie	Verwendung	spez. Menge [kg/m ³]	Menge [kg/a]	spez. Kosten [€/kg]	Kosten [€a]
Aquatop	Emulsionsspaltmittel	1,36	533.547	1,1	586.902
Kalk	Fällungsmittel	1,15	451.161	0,1	45.116
Schwefelsäure	Neutralisationsmittel	0,037	14.516	0,1	1.452
Syntoflock	Flockungshilfsmittel	0,0053	2.079	4	8.316

Weitere Kosten entstehen durch die Entsorgung des anfallenden Skimmöls und Filterschlammes. Die spezifischen sowie die gesamten Mengen und Kosten sind in Tabelle 12 exemplarisch für das Jahr 2007 (Abwassermenge = 392.314 m³) dargestellt.

Tabelle 2-6: Abfallanfall und Entsorgungskosten der ABA im Jahr 2007 (Ford, 2008)

Abfallart	Spez. Menge [kg/m ³]	Menge [t/Jahr]	Spez. Kosten [€/t]	Kosten [€Jahr]
Skimmöl	5,29	2.075	84,35	175.026
Filterschlamm	8,30	3.256	139,43	453.984

2.3 WASSERMANAGEMENT IN DER LACKIEREREI (HALLE Y)

Der Lackierprozess am Ford-Standort Köln-Niehl beginnt mit dem Korrosionsschutz. Hierzu werden die aus dem Presswerk und Karosseriebau kommenden Rohkarossen entfettet, tauchphosphatiert und durch kathodische Tauchlackierung (KTL) grundiert. Anschließend werden die Schweissnähte und Stosskanten abgedichtet und versiegelt. Zum Zweck der Geräuschminderung im Fahrzeug werden spritzbare Dämmaterialien eingebracht. Vor dem Auftragen eines Füllerlacks („Primer“) werden Unterboden und Schwellerbereich mit einem Steinschlagschutz versehen. In zwei Decklackstraßen erhalten die Fahrzeuge ihre Uni- oder Metallic-Lackierung. Bei den Serienfarben beträgt der Anteil an Wasserbasislacken 100%. Abschließend erhalten die Karossen einen Auftrag aus Lösemittelklarlack. In der Endkontrolle wird die Lackierung überprüft, bevor die Karosserie eine Hohlraum-

konservierung mit lösemittelfreiem Wachs erhält und dann an die Endmontage weitergeleitet wird (Umwelterklärung 2002). In der Phosphatieranlage wurde für das nickelhaltige Abwasser eine Ionentauschanlage installiert. Schwermetalle werden aus dem Abwasser fast vollständig entfernt. Das dabei entstehende Regenerat wird durch einen Lieferanten zu frischem Einsatzmaterial der Phosphatieranlage aufbereitet und wird in der Phosphatierung wiederverwendet (Umwelterklärung 2002).

Der Wasserverbrauch in der Lackiererei ist im Wesentlichen auf die Spülprozesse zurückzuführen. Die Belastung dieser Spülbäder wird durch die Verschleppung von Prozesschemikalien und den Eintrag von Verunreinigungen mit dem Lackiergut verursacht. Demnach ist die Kenntnis und Charakterisierung der einzelnen Prozessbäder von entscheidender Bedeutung, um die Standzeit der Spülbäder in Abhängigkeit der Grenzwerte bestimmter Leitparameter zu bestimmen. Diese Leitparameter stellen zugleich die Zielgrößen für die prozessintegrierten Maßnahmen dar. Mit ca. 5% des gesamten Frischwasserbedarfs der Lackiererei ist der Wasserverbrauch für Spülprozesse innerhalb der eigentlichen Tauchlackierung eher nachgeordnet im Vergleich zum Wasserverbrauch für die Vorbehandlungsprozesse, der 95% des Gesamtbedarfs beträgt. Die im Rahmen des Forschungsprojektes untersuchten prozessintegrierten Maßnahmen wurden daher konsequenter Weise auf die unterschiedlichen Prozessschritte der Vorbehandlung fokussiert. Die dadurch beeinflussten Volumenströme sind in Abbildung 2-13 als rote Pfeile markiert.

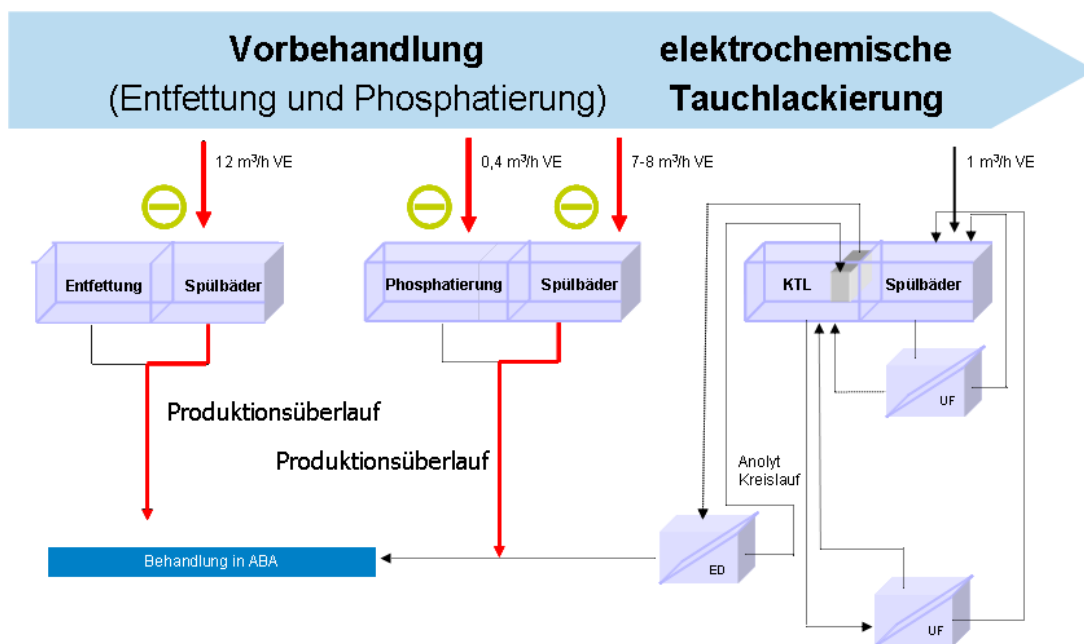


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung des Lackierprozesses (Halle Y am Ford-Standort Köln-Niehl)

Prozessbedingt unterscheiden sich diese drei Verfahrensbereiche durch die verwendeten Prozesschemikalien und die in den Tauch- oder Sprühbädern herrschenden Milieubedingungen. Das Prozessabwasser aus dem Bereich der basischen Entfettung ist vornehmlich mit Fetten und Ölen sowie abgespülten Schmutzanhaftungen von den zu behandelnden Werkstücken belastet, während das Prozessabwasser aus dem Bereich der sauren Phosphatierung durch die darin enthaltenen Schwermetalle gekennzeichnet ist. Der Abwasserstrom aus dem Bereich der ebenfalls sauren Tauch-

lackierung ist mit Pigmenten, Farb- und Lackpartikeln beladen. Derzeit werden diese chemisch und physikalisch unterschiedlichen Teilströme zusammengefasst, zur zentralen ABA geleitet und dort behandelt. Dies gilt ebenfalls für die Abwässer aus dem Ablassen von Prozessbädern, die im Bereich der Lackiererei anfallen.

In Abbildung 2-13 ist die Richtung des Materialdurchsatzes als Pfeil angedeutet. Der Verfahrensablauf der Vorbehandlung und KTL kann in detaillierter Form als Verfahrensfliessbild dem Anhang auf Seite 140 entnommen werden und sieht in der Reihenfolge des Materialdurchsatzes im Einzelnen wie folgt aus:

1) Body Wash

Die Body-Wash-Anlage besteht aus einem Dreikammersystem, welches ein Volumen von rund 20 m³ aufweist. Die in den Kammern installierten Sprühringe spülen die grob anhaftenden Schmutzpartikeln von den Karossen herunter. Das hierfür verwendete Spülwasser wird über einen Beutelfilter (1.000 µm) und eine nachgeschaltete Ultrafiltrationsanlage im Bypass gereinigt und in die einzelnen Kammern zurückgeführt. Die Temperatur des Sprühwassers beträgt 40 – 50 °C. Die Reinigung der Body-Wash-Anlage erfolgt einmal wöchentlich in der Regel am Wochenende. Für den Neuansatz der Body-Wash-Anlage wird VE-Wasser verwendet.

2) Deluge

Die Deluge-Anlage besteht aus einem Becken, welches ein Volumen von 15 m³ aufweist, und einer darauffolgenden Sprühanlage über einem schräg ansteigenden Abtropfblech. Das für das Deluge-Becken verwendete Wasser kann über einen Ölseparator (zurzeit nicht in Betrieb) und einen anschließenden Druckbandfilter gereinigt und wieder in das Becken zurückgeführt werden. Die Temperatur des Wassers beträgt 40 – 50 °C. Das an den Sprühringen eingesetzte Wasser wird aus dem Deluge-Becken über einen Beutelfilter und einen anschließenden Magnetfilter wieder den Sprühringen zugeführt. Die Reinigung der Deluge-Anlage erfolgt einmal wöchentlich jeweils samstags. Für den Neuansatz der Deluge-Zone wird Wasser aus der Tauchentfettung (TE) verwendet.

3) Reinigungszone Entfettung

Die Reinigungszone Entfettung besteht aus den Spritzentfettungen SE 1.1 und SE 1.2 mit einem Volumen von jeweils 30 m³ und der anschließenden Tauchentfettung TE mit einem Volumen von 275 m³. Zur Badpflege der Spritzentfettungen wird aus beiden Becken das jeweilige Prozessmedium über einen Beutelfilter (Trenngrenze 150 µm) in die Becken zurückgeführt. Die Temperatur in den Spritzentfettungsbecken liegt bei ca. 55 °C. Die Reinigung der Spritzentfettung erfolgt einmal wöchentlich, wiederum in der Regel am Wochenende. Für den Neuansatz der Spritzentfettung wird Wasser aus der Tauchentfettung verwendet.

Zur Badpflege der Tauchentfettung bzw. der Erhaltung des eingesetzten Mediums wird das Wasser über Beutelfilter (Trenngrenze 75 µm) jeweils am Beckenanfang und -ende der Tauchentfettung in das Becken zurückgeführt. Es erfolgt eine Umwälzung des Beckeninhaltes. Die Temperatur im Becken liegt bei ca. 60 °C. Für den Niveaueausgleich der Tauchentfettung und zum Ausgleich der Verdunstungsverluste werden kontinuierlich etwa 4 m³/h durch Kaskadierung aus der Tauchspüle TS1.1 der TE zugeführt. Für 75 m³ Wasser, welche für den Neuansatz Deluge und die Spritzentfettungen aus der TE entnommen werden, werden samstags 75 m³ VE-Wasser neu hinzugefügt. Eine Reinigung

der Tauchentfettung erfolgt zweimal im Jahr. Für den Neuansatz der Tauchentfettung wird VE-Wasser verwendet.

4) Tauchspüle TS 1.1 und Aktivierungsspüle TS 1.2

Das Volumen der Tauchspüle sowie der Aktivierungsspüle beträgt jeweils 100 m^3 . Zum Ausgleich der Verdunstungsverluste werden rund $2 \text{ m}^3/\text{h}$ VE-Wasser der Aktivierungsspüle und $10 \text{ m}^3/\text{h}$ VE-Wasser der Tauchspüle zugeführt. An den Prozessbecken sind eine Kaskadenführung von der Aktivierungsspüle zur Tauchspüle (ca. $2 \text{ m}^3/\text{h}$) sowie eine Kaskadenführung von der Tauchspüle zur Tauchentfettung (ca. $4 \text{ m}^3/\text{h}$) vorhanden. Ein Überlauf von der Tauchspüle mit einem Volumenstrom von ca. $8 \text{ m}^3/\text{h}$ zur Phosphatgrube ermöglicht die Einhaltung von stabilen Prozessbedingungen. Es erfolgt eine Umwälzung der Beckeninhalte von TS 1.1 und TS 1.2. Die Temperatur der Beckeninhalte liegt bei Raumtemperatur. Die Reinigung der Tauchspüle 1.1 erfolgt einmal wöchentlich jeweils samstags, die der Aktivierungsspüle 1.2 erfolgt alle 4 Wochen in der Regel ebenfalls samstags. Für den Neuansatz beider Spülen wird VE-Wasser verwendet.

5) Phosphatierungszone

Die Phosphatierungsstufe besteht aus der Tauchphosphatierung mit einem Beckenvolumen von 330 m^3 und den Tauchspülen TS 2.1 und TS 2.2 mit einem Volumen von jeweils 100 m^3 . Zum Ausgleich der Verdunstungsverluste wird etwa 400 L/h VE-Wasser in die Tauchphosphatierung hinzugefügt. Für die Badpflege bzw. die Erhaltung des eingesetzten Mediums werden als Reinigungsmaßnahme im Bypass rund $53 \text{ m}^3/\text{h}$ Wasser aus dem Phosphatierbad einem Schrägklärer zugeführt. Das geklärte Wasser wird wieder in das Phosphatierbad zurückgeführt und der Schlamm wird mit einer Kammerfilterpresse (KFP) abgepresst. Das Filtrat der KFP wird ebenfalls in das Phosphatierbad zurückgeführt und der gepresste Schlamm wird in einem Schlammbehälter gesammelt. Der Schlamm wird einmal im Monat abgefahren und über eine Deponie entsorgt. Für die Reinigung des Phosphatierbeckens wird einmal im Jahr das Medium in Gegenbehälter ausgelagert und anschließend das Becken gereinigt. Die Temperatur im Phosphatierbecken beträgt rund $52 \text{ }^\circ\text{C}$.

Von der Tauchspüle 2.2 zur Tauchspüle 2.1 liegt eine Kaskadenführung vor. Die Reinigung beider Becken erfolgt einmal wöchentlich jeweils samstags. Für den Neuansatz der Tauchspüle 2.1 wird VE-Wasser verwendet. Für den Neuansatz der Tauchspüle 2.2 wird das Wasser aus der VE-Wasser-Tauchspüle nach der Passivierung eingesetzt. Ein Überlauf von der Tauchspüle 2.1 mit ca. $7 - 8 \text{ m}^3/\text{h}$ zur Phosphatgrube ermöglicht die Einhaltung von konstanten Prozessbedingungen.

6) Nachbehandlung

Die Nachbehandlung besteht aus der Passivierung und der VE-Wasser-Tauchspüle, mit einem Volumen von jeweils 100 m^3 . Zum Niveaueausgleich wird der VEW-Tauchspüle $12 \text{ m}^3/\text{h}$ VEW zugefügt. Es ist eine Kaskadenführung von der VEW-Tauchspüle zur Passivierung (ca. $1 \text{ m}^3/\text{h}$) sowie eine Kaskadenführung von der VEW-Tauchspüle zur Tauchspüle 2.2 ($7 - 8 \text{ m}^3/\text{h}$) vorhanden. Von der Passivierung führt ein Überlauf mit ca. $1 \text{ m}^3/\text{h}$ zur Passivierungsgrube. Die Reinigung der Passivierung erfolgt monatlich in der Regel samstags. Für den Neuansatz wird VE-Wasser verwendet.

Zur Badpflege der VEW-Tauchspüle bzw. der Erhaltung des eingesetzten Mediums wird ein Teilstrom des Wassers im Bypass über einen Beutelfilter ($75 \mu\text{m}$) gereinigt und in das Becken zurückgeführt.

Vom Becken führt ein Überlauf mit ca. 3 – 4 m³/h zur Passivierungsgrube. Die Reinigung der VEW-Tauchspüle erfolgt wöchentlich jeweils samstags. Für den Neuansatz wird VEW eingesetzt.

7) Kathodische Tauchlackierungszone (KTL-Zone)

Die KTL- oder auch EC-Zone (EC = Electrocoating) besteht aus dem EC-Becken (355 m³), einem Rezirkulatbecken (20 m³), der 1. UF-Tauchspüle (100 m³) und der 2. UF-Tauchspüle (20 m³). Mit einer Anolyt-Kreislaufführung mittels Elektrodialyse (ED) und der Aufbereitung der Badflüssigkeit mit einer Ultrafiltrationsanlage (UF) werden bereits eine Standzeitverlängerung und die Erhaltung des eingesetzten Mediums erreicht. Das Retentat der Elektrodialyse wird in die EC-Grube eingeleitet. Das Permeat der Ultrafiltrationsanlage wird in eine 2. UF-Tauchspüle eingeleitet und das Retentat wird wieder in das EC-Becken zurückgeführt. Zusätzlich wird zum Niveaueausgleich des EC-Systems ca. 1,1 m³/h VE-Wasser in die 2. UF-Tauchspüle zugegeben. Die Kaskadenführung von der 2. UF-Tauchspüle erfolgt durchgehend bis zum EC-Becken. Die Reinigung der EC-Zone erfolgt einmal im Jahr vor den Werksferien im Sommer. Der Inhalt des EC-Beckens wird ausgelagert und die Inhalte der anderen Becken werden in die EC-Grube entsorgt. Die komplette EC-Zone wird zweimal gereinigt, bevor das Rezirkulatbecken und beide UF-Tauchspülen mit VE-Wasser neu befüllt werden. Das ausgelagerte EC-Medium wird wieder in das EC-Becken zurückgeführt. Die UF-Anlage wird alle zwei Monate gereinigt. Das bei der Reinigung anfallende Abwasser wird in die EC-Grube eingeleitet.

Die verworfenen Beckeninhalte sowie die anfallenden Reinigungsabwässer werden in einer Pumpenvorlage gesammelt und zur ABA gepumpt (standortspezifische Bezeichnung als Lackabwasser). Dort findet die chemisch-physikalische Behandlung statt. Es werden Festkörper und Schlämme abgetrennt, ölhaltige Rückstände von der Wasseroberfläche abgeschöpft und verwertet. Nach Spaltung der ölhaltigen Emulsionen und Ausfällung der Metalle wird das Wasser in der städtischen Kläranlage biologisch gereinigt.

3 STRUKTUR DER UNTERSUCHUNG

Das Forschungsvorhaben wurde mit einer Unterteilung in acht Arbeitspaketen bearbeitet. Eine schematische Darstellung des experimentellen Teils des Forschungsprojektes mit den implementierten Zielgrößen der einzelnen Konzepte stellt Abbildung 3-1 dar.

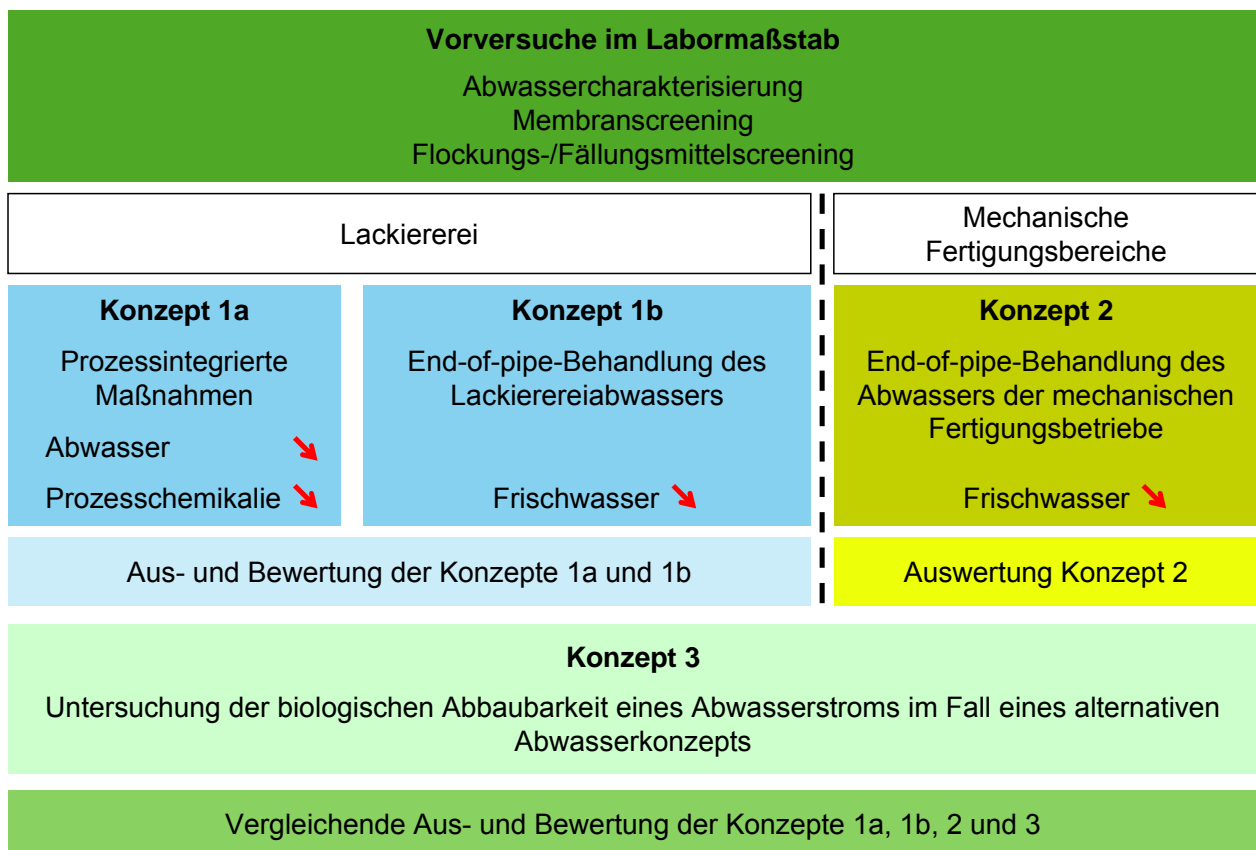


Abbildung 3-1: Methodik des experimentellen Projektteils

Der experimentelle Teil wurde durch eine umfassende Analyse der Wasser- und Abwassersituation am Produktionsstandort Köln-Niehl vorbereitet. Die Ergebnisse sind in Kapitel 2 dargestellt. Im Anschluss an die experimentellen Untersuchungen wurden vier unterschiedliche Konzepte hinsichtlich ihrer technischen Leistungsfähigkeit miteinander verglichen. Den Abschluss bildete eine Wirtschaftlichkeitsanalyse für die einzelnen Konzepte als Grundlage für die Einschätzung der ökonomischen Leistungsfähigkeit. In der Zusammenfassung der Projektergebnisse wird zudem auf die Übertragbarkeit auf vergleichbare Anwendungsfelder eingegangen.

3.1 LABORVERSUCHE

Ziel der Laboruntersuchungen ist die Definition geeigneter Membranen und optimaler Prozessbedingungen, die anschließend im Pilotmaßstab untersucht wurden. Dazu wurden reale Proben der relevanten Prozess- und Abwasserteilströme in Testzellenversuchen untersucht. Um Aussagen zur Übertragbarkeit der Versuche mit Abwasserstichproben auf einen kontinuierlichen Anlagenbetrieb

machen zu können, wurden außerdem Analysen repräsentativer Abwasserproben durchgeführt, die mittels automatischer Probenehmer generiert wurden.

Die Vorversuche unterteilten sich somit in:

- Abwassercharakterisierung
- Membranscreening
- Fällungs-/Flockungsmittelscreening

3.2 PILOTUNTERSUCHUNGEN

Insgesamt wurden vier Pilotierungsschwerpunkte gewählt, wobei die zwei End-of-pipe-Konzepte 1b und 2 an der Abwasserbehandlungsanlage (ABA) der Firma Ford durch die Aachener Verfahrenstechnik und die prozessintegrierten Untersuchungen von Konzept 1a in der Lackiererei durch die i+f process GmbH bearbeitet wurden. Die Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit des Ablaufs der Ford-eigenen Abwasserbehandlungsanlage mit MBR-Technologie wurde wiederum durch die Aachener Verfahrenstechnik durchgeführt.

Die prozessintegrierten Maßnahmen in der Lackiererei umfassten die folgenden Pilotuntersuchungen:

- Ultrafiltration des Entfettungsbadmediums zur Rückführung von Reinigungschemikalien
- Ultrafiltration und Umkehrosmose des Entfettungsspülbadmediums zur Gewinnung von Entfettungs- und Spülbadmedium
- Nanofiltration des Wassers aus dem Spülbad nach der Phosphatierung zur Rückführung von Wertstoffen
- Weitergehende Aufbereitung des NF-Permeats des Spülbadwassers nach der Phosphatierung mittels Umkehrosmose und Ionenaustauscher zur Gewinnung von Spülwasser
- Aufbereitung von Spülwasser nach der Passivierung durch Kalkmilchfällung, Sedimentation, und Ionenaustauscher zu VE-Wasser für die Spüle nach der Passivierung.

Die weiteren Pilotuntersuchungen für End-of-Pipe-Lösungen bestanden aus:

- Ultrafiltration des gesammelten schwermetallhaltigen Abwasserstroms aus der Lackiererei
- Ultrafiltration des gesammelten öl- und fetthaltigen Abwasserstroms aus den mechanischen Fertigungsbereichen
- Behandlung des Ablaufs der derzeitigen Abwasserbehandlungsanlage am Ford-Standort Köln-Niehl mittels MBR-Technologie.

4 MEMBRANVERSUCHE IM LABOR- UND PILOTMAßSTAB

4.1 SCREENING VON MEMBRANEN, FÄLLUNGS- UND SPALTMITTELN

Die zur Vorbereitung der Pilotversuche zur Untersuchung der Konzepte 1b und 2 durchgeführten Laborversuche umfassten neben der Abwasser- bzw. Prozesswassercharakterisierung (Kapitel 2) folgende Arbeiten:

1. Membranscreening zur Auswahl der Membrantrenngrenze sowie des Membranmaterials
2. Fällungs-/Flockungsmittelscreening

4.1.1 Membranscreening

Im ersten Schritt sollten die zwei zu untersuchenden Teilströme, Emulsions- und Lackierereiabwasser, bezüglich ihrer Filtrierbarkeit mit Membranen untersucht werden. Hierdurch konnte auch die Auswahl der eingesetzten Membranen mit geeigneter Trenngrenze erfolgen.

Auswahl der geeigneten Membrantrenngrenze

Für die Filtrationsversuche wurde eine Niederdruckzelle vom Typ GN 400 der Fa. Berghof verwendet. In Abbildung 4-1 sind die verwendete Niederdruckzelle und ihr Funktionsprinzip dargestellt.

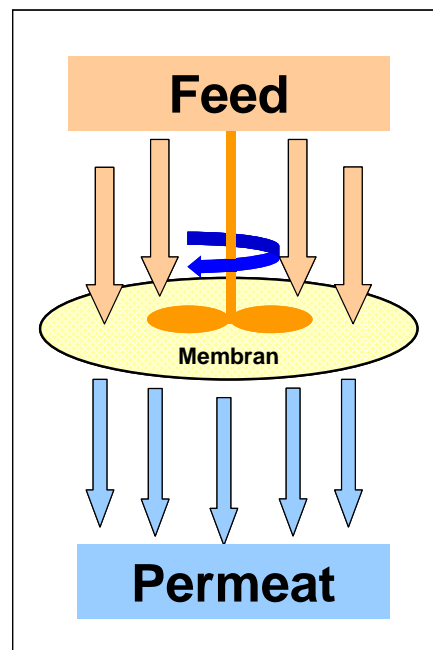


Abbildung 4-1: Niederdruckzelle GN-400 und Funktionsprinzip der Niederdruckzelle

Die zu untersuchende Flachmembran wurde manuell zugeschnitten und in die Filtrationszelle eingelegt. Der für die Filtration benötigte Überdruck wurde durch Druckluft aufgebracht. In der Filtrationszelle ist nur eine statische Filtration (Dead-End) möglich. Durch den in der Zelle befindlichen Magnetrührer wird die partikuläre Phase in der Schwebe gehalten und somit ein Absetzen dieser Phase ver-

hindert. In den Untersuchungen wurden Ultrafiltrationsflachmembranen mit unterschiedlichen Trenngrenzen eingesetzt. Die Membranen und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst

Tabelle 4-1: Ultrafiltrationsmembranen zur Bestimmung der Filtrierbarkeit der zu behandelnden Teilströme

Bezeichnung	Material	Trenngrenze (MWCO) [kDa]*	Hersteller
PES 150	PES	150	Nadir
PES 20	PES	20	Nadir

* 1 kDa = 1000 g/mol

Um die Membranporen von den in der Herstellung eingesetzten Konservierungschemikalien (z.B. Glycerin) zu befreien und um eine vollständige Benetzung der Membranporen zu gewährleisten, wurden die Membranen 24 Stunden vor Versuchsbeginn in deionisiertem Wasser eingelegt und anschließend durch die Filtration von Reinwasser bei einem Druck von 5 bar verdichtet. Die Kompaktierung sorgte zusätzlich dafür, dass alle verwendeten Membranen unter vergleichbaren Filtrationsbedingungen untersucht wurden.

Zuerst wurde unter konstanten Bedingungen die Reinwasserpermeabilität und anschließend die Abwasserpermeabilität des zu untersuchenden Teilstroms bestimmt. Das Verhältnis der beiden Permeabilitäten beschreibt die Filtrierbarkeit F des untersuchten Abwasserstroms mit einer bestimmten Membran.

$$F = \frac{L_{AW}}{L_{RW}} \cdot 100 \quad (1)$$

Anhand der Abwasserpermeabilitäten und der entsprechenden Filtrierbarkeiten wurde für das nachfolgende Membranmaterialscreening die geeignete Trenngrenze bestimmt. Die Betriebsparameter der Filtrationsversuche sind in Tabelle 4-2 dargestellt.

Tabelle 4-2: Betriebsparameter der Versuche zur Ermittlung der erforderlichen Trenngrenze

Versuchsparameter	
Filtrationseinheit	Berghof GN 400
Betriebsart	statisch (Dead-End)
Feedvolumen [ml]	400
Permeatvolumen [ml]	50
Rührerdrehzahl [U/min.]	400
Membranfläche [cm ²]	38,48
p _{TM} [bar]	3
T [°C]	20

Wie oben beschrieben wurden die in der Niederdruckzelle eingesetzten Flachmembranen einer Vorbehandlung unterzogen. Die Ergebnisse der Membrankompaktierung zeigen, dass die Reinwasserpermeabilität mit zunehmender transmembraner Druckdifferenz (TMP) abnimmt. Dies ist auf eine Verdichtung der Membran bei höherem Druck zurückzuführen. Bei einer anschließenden Verminderung des Druckes auf den Wert vor der Verdichtung ist die Reinwasserpermeabilität geringer. Der Einfluss der transmembranen Druckdifferenz auf die Reinwasserpermeabilität ist in Abbildung 4-2 am Beispiel einer Polymerflachmembran (PES 150) dargestellt.

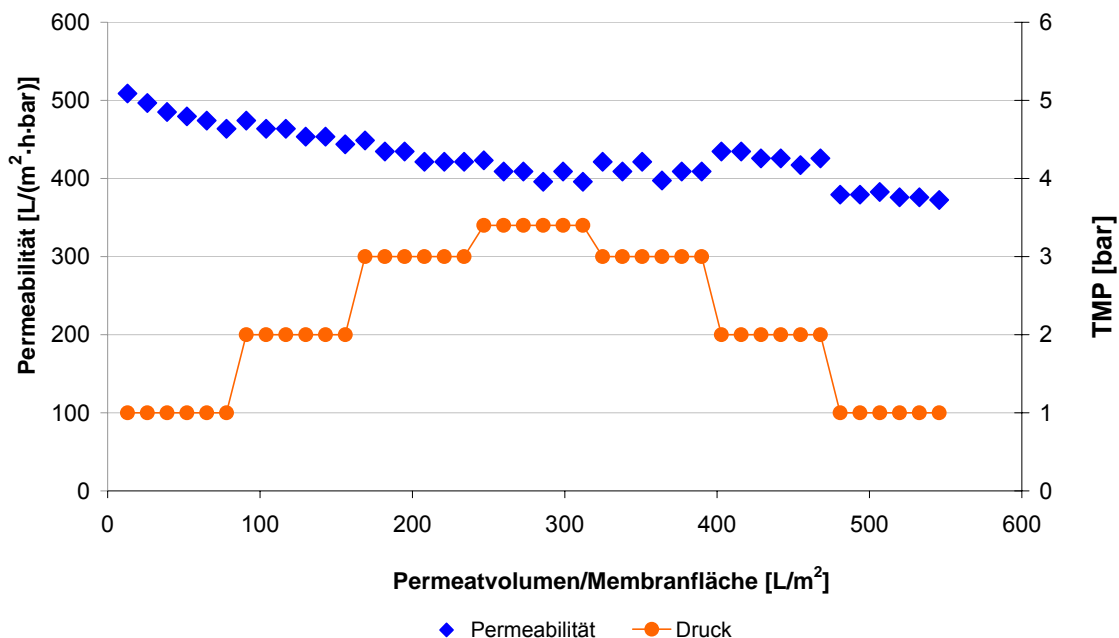


Abbildung 4-2: Einfluss der transmembranen Druckdifferenz (TMP) bei der Membranverdichtung auf die Reinwasserpermeabilität am Beispiel der Membran PES 150

Zur Bestimmung der Membrantrenngrenze werden die spezifischen Filtrationsleistungen unterschiedlicher Membranen miteinander verglichen. Für die Beurteilung dieser Leistung wird hier das membranflächenspezifische abgezogene Permeatvolumen (L/m^2), und nicht das zeitspezifische (L/h), gewählt. Grund hierfür ist, dass z.B. bei einer offenporigen Membran, bei gleicher Zeit, ein Vielfaches an Permeatvolumen im Vergleich zu einer engporigen Membran abgezogen wird. Somit sind diese Membranen bezogen auf die Zeit nur schwer miteinander vergleichbar.

Der Permeabilitätsverlauf bei der Reinwasserfiltration zeigt einen nahezu linearen und konstanten Verlauf. Bei der Abwasserfiltration hingegen ist ein schneller Abfall zu Beginn zu beobachten. Nach dem Abzug eines bestimmten Permeatvolumens stellt sich ein Gleichgewicht ein. Dieses Gleichgewicht hat sich in allen durchgeführten Versuchen bereits bei einem membranspezifischen Permeatvolumen von kleiner als $100 L/m^2$ eingestellt. Abbildung 4-3 zeigt die Verläufe der Reinwasserpermeabilität und der Abwasserpermeabilität am Beispiel von Lackierereiabwasser bei der Filtration mit einer PES-150 Flachmembran.

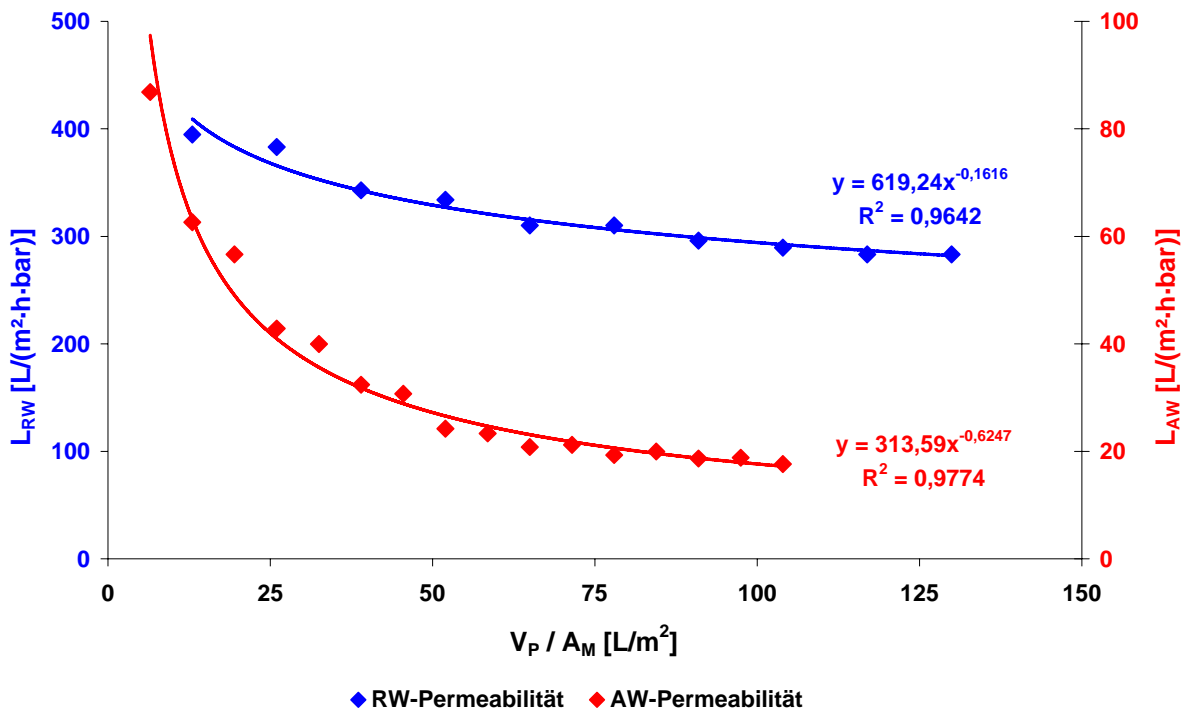


Abbildung 4-3: Bestimmung der Filtrierbarkeit des Lackierereiabwassers mit der Membran PES 150

Bei der Filtration des Lackierereiabwassers liegt die Filtrierbarkeit mit einer PES 150-Membran über der mit einer PES 20-Membran. Beim Emulsionsabwasser hingegen ist die Filtrierbarkeit mit der PES 20-Membran höher. Dabei sind die Abwasserpermeabilitäten sowohl vom Lackierereiabwasser als auch vom Emulsionsabwasser bei der Filtration mit PES 150 um ein Mehrfaches höher als bei der Filtration mit PES 20. Die zwei nachfolgenden Abbildungen Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5 zeigen die Filtrierbarkeiten und die Abwasserpermeabilitäten von Lackierereiabwasser und Emulsionsabwasser.

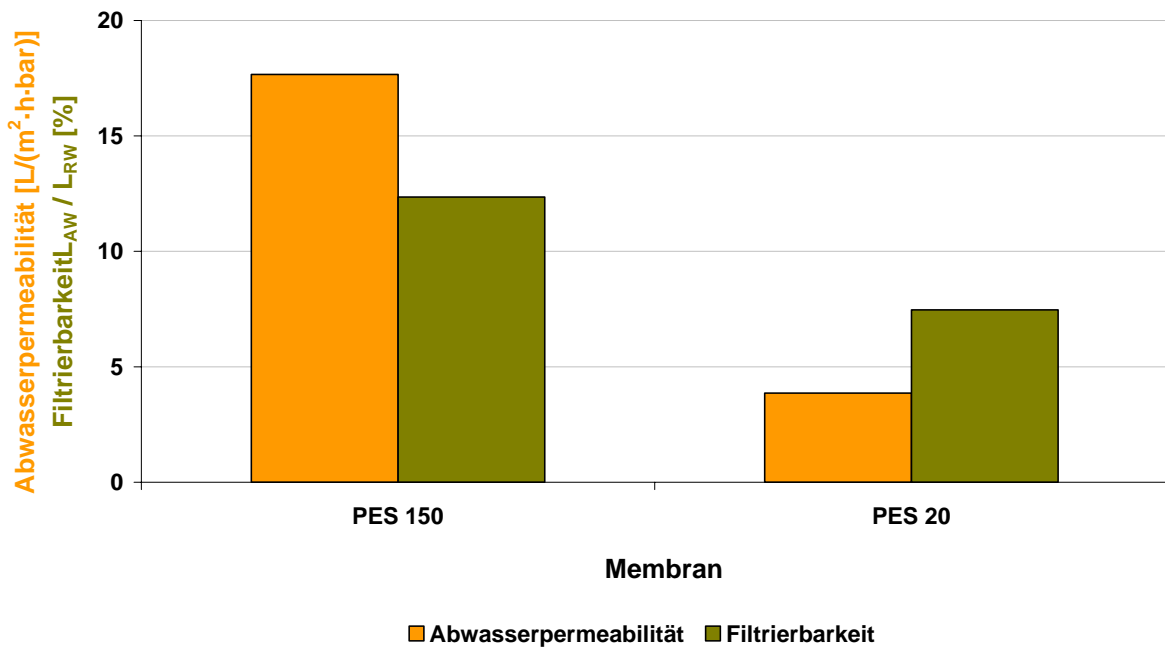


Abbildung 4-4: Abwasserpermeabilität und Filtrierbarkeit des Lackierereiabwassers ($V_P/A_M = 100 \text{ L/m}^2$)

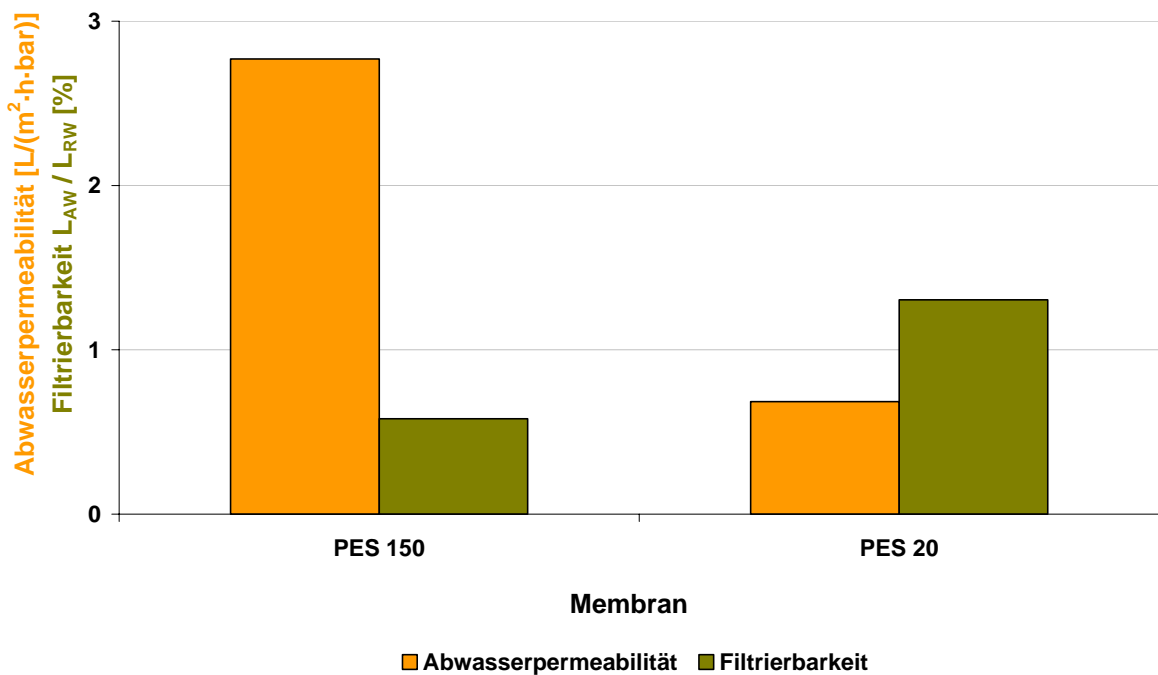


Abbildung 4-5: Abwasserpermeabilität und Filtrierbarkeit des Emulsionsabwassers ($V_P/A_M = 100 \text{ L/m}^2$)

Ein weiterer Parameter für die Auswahl der geeigneten Trenngrenze der zu verwendenden Membran ist der Rückhalt von organischen Schadstoffen. Der Vergleich deutet auf einen ähnlichen Rückhalt der beiden Membranen für beide Abwasserströme hin. Dies bedeutet, dass beide Abwässer einen hohen Anteil gelöster organischer Substanzen aufweisen. In den nachfolgenden Abbildungen sind die CSB- und TOC-Konzentrationen im Rohwasser vor und nach einer Filtration mit PES 150- und PES 20-Membranen für Lackierereiabwasser und Emulsionsabwasser dargestellt.

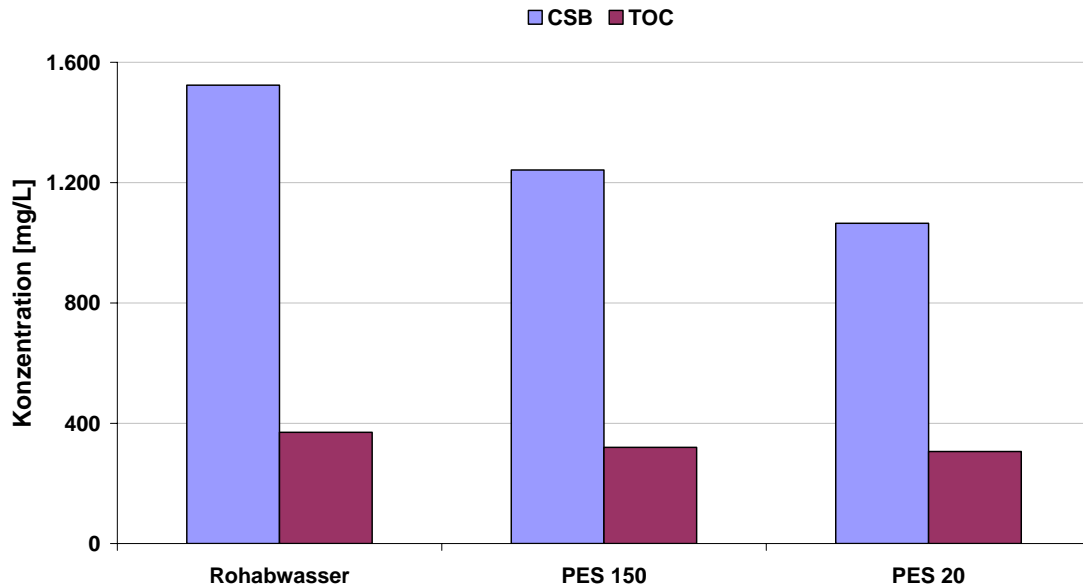


Abbildung 4-6: Organische Belastung vor und nach der Filtration des Lackierereiabwassers

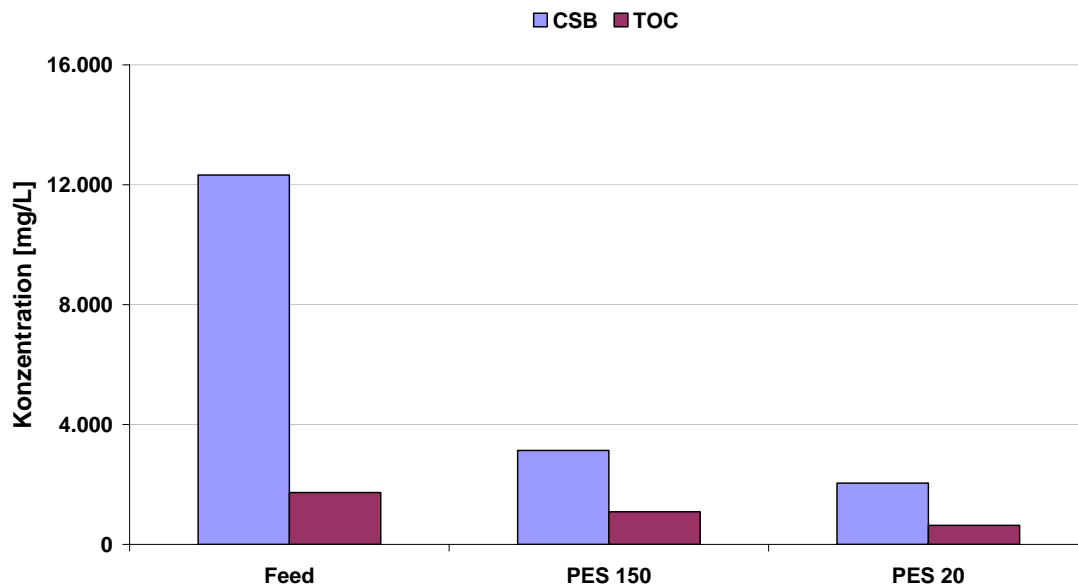


Abbildung 4-7: Organische Belastung vor und nach der Filtration des Emulsionsabwassers

Aufbauend auf dem Vergleich der Filtrierbarkeiten und Abwasserpermeabilitäten sowie des Rückhaltes der organischen Belastung wurde die in den nachfolgenden Untersuchungen einzusetzenden Membranen ausgewählt. Hierbei fiel die Wahl auf die UF-Membran mit der Trenngrenze im Bereich

von 150 kDa, da die für einen wirtschaftlichen Einsatz relevanten Abwasserpermeabilitäten in allen betrachteten Fällen deutlich über der dichteren 20 kDa-Membran lagen.

Auswahl des Membranmaterials

Um ein geeignetes Membranmaterial für die Pilotversuche auszuwählen, wurden die zu untersuchenden Abwasserströme, Emulsionsabwasser und Lackierereiabwasser, bezüglich ihrer Filtrationseigenschaften mit unterschiedlichen Membranmaterialien untersucht. Die durchgeführten Untersuchungen unterteilten sich wie folgt:

- Bestimmung der Reinwasserpermeabilität
- Bestimmung der Abwasserpermeabilitäten der zu behandelnden Teilströme
- Vergleich der erreichten Permeatqualitäten
- Einfluss der chemischen Vorbehandlung auf die Abwasserpermeabilitäten der zu behandelnden Teilströme

Für das Lackierereiabwasser wurden unterschiedliche Polymermembranen untersucht. Für das Emulsionsabwasser hingegen kam zusätzlich zu den Polymermembranen eine Keramikmembran zum Einsatz. Die verwendeten Membranen und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 4-3 dargestellt.

Tabelle 4-3: Für das Membranscreening verwendete UF-Flachmembranen

Filtrationsart	Bezeichnung	Material	Trenngrenze / Porengröße [nm]	Hersteller
UF	PES 150	Polyethersulfon (PES)	150	Nadir
UF	PS 100	Polysulfon (PS)	150	Nadir
UF	RC 100	Cellulose	100	Nadir
UF	PVDF 200	Polyvinylidenfluorid (PVDF)	200	Nadir
UF	UF 60	Zirkondioxid (ZrO ₂)	350 ⁽¹⁾	Kerafol

⁽¹⁾ berechnet nach Catarino et al., entspricht einem nominalen Porendurchmesser von 60 nm

Das Membranmaterialscreening wurde mit einer vierstraßigen Mehrzellenfiltrationsanlage und der bereits beschriebenen Niederdruckzelle durchgeführt. In Abbildung 4-8 ist die verwendete Mehrzellenfiltrationsanlage schematisch dargestellt.

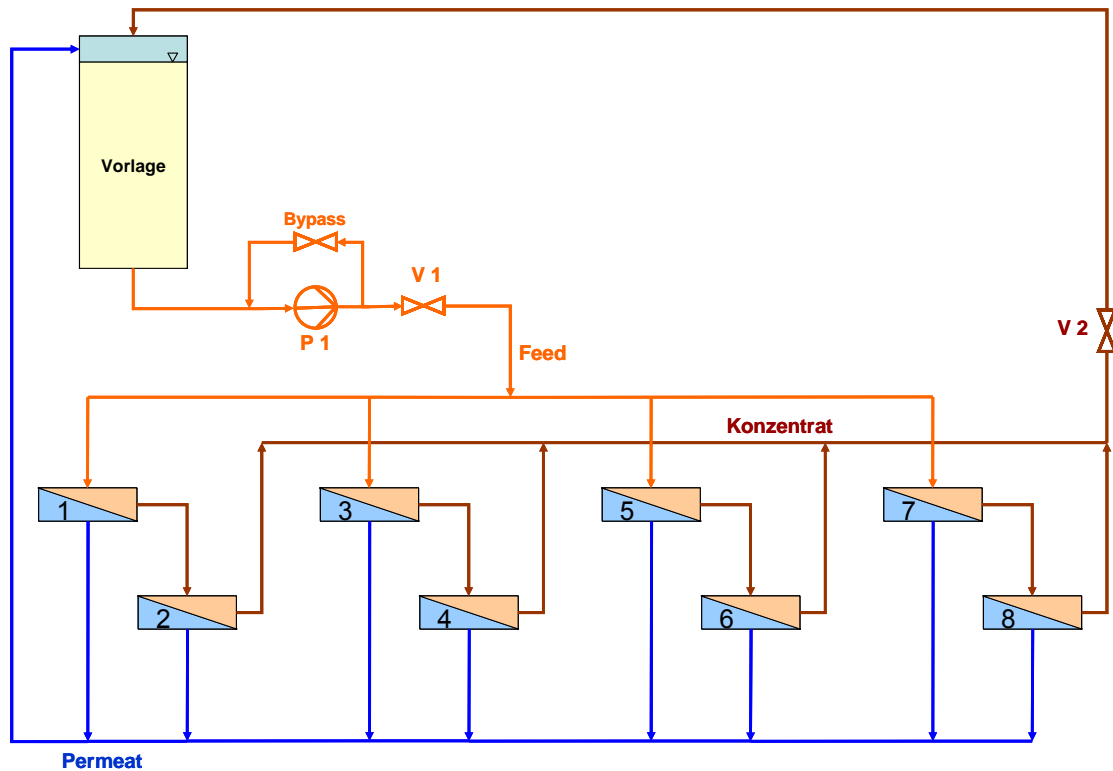


Abbildung 4-8: Schema der Mehrzellenfiltrationsanlage

In diesem Versuch wurden parallel vier unterschiedliche Membranmaterialien untersucht. Die beiden in Reihe geschalteten Testzellen wurden jeweils mit gleichem Membranmaterial bestückt.

Der Vorlagebehälter wurde mit Feed gefüllt und mittels einer Pumpe auf die vier Filtrationsstraßen gegeben. Das Retentat der ersten Zelle diente der zweiten in Reihe geschalteten Zelle als Feed und wurde danach aufgefangen und zusammen mit dem Retentat der anderen drei Filtrationsstraßen gesammelt in den Vorlagebehälter zurückgeführt. Das Permeat der einzelnen Zellen konnte separat entnommen werden, so dass die Permeabilitäten der einzelnen Membranen bestimmt werden konnten. Das Permeat wurde ebenfalls gesammelt in den Vorlagebehälter zurückgeführt. Durch das Einstellen des Ventils (V2) wurde der Feeddruck (p_F) und somit die transmembrane Druckdifferenz (p_{TM}) eingestellt. Die Einstellung der Überströmungsgeschwindigkeit (Cross-Flow) wurde über das Bypassventil geregelt.

Tabelle 4-4 zeigt eine Zusammenstellung der Betriebsparameter der Versuche zum Membranmaterialscreening.

Tabelle 4-4: Betriebsparameter der Versuche zum Membranmaterialscreening in der Mehrzellenfiltrationsanlage

Versuchsparameter	
Filtrationseinheit	Mehrzellenfiltrationsanlage
Betriebsart	dynamisch (Cross-Flow)
Feedvolumen [L]	15
mittlere Überströmung [m/s]	0,015 – 0,02
Membranfläche [cm ²]	50,24
p _{TM} [bar]	2 - 5
T [°C]	20
Filtrationszeit [h]	2 – 3

Lackierereiabwasser

In Abbildung 4-9 ist der Permeabilitätsverlauf der im Membranscreening eingesetzten Membranmaterialien bei der Filtration mit Lackierereiabwasser ohne chemische Vorbehandlung dargestellt. Die RC-Membranen zeigten bei der Filtration des Lackierereiabwassers deutlich niedrigere Permeabilitäten als die Membranen aus PS, PES und PVDF, welche vergleichbare Permeabilitäten hatten.

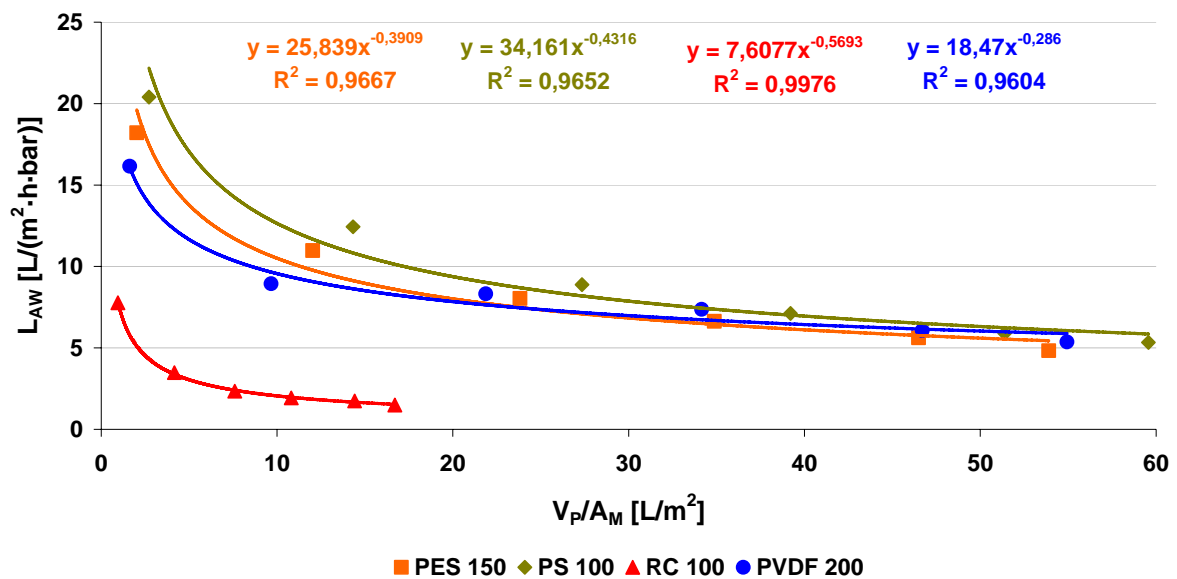


Abbildung 4-9: Permeabilitäten der für das Lackierereiabwasser eingesetzten Membranen ohne Schwermetallfällung bei pH = 7

Da die Membranfiltration einer Schwermetallfällung als Stufe zur Fest-Flüssig-Trennung nachgeschaltet werden soll, werden hier auch die Ergebnisse der Filtration nach einer Schwermetallfällung mit Kalkmilch und Natronlauge vorgestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Filtrationseigenschaften von Membranmaterial und Fällmittel abhängen. Tabelle 4-5 zeigt die Reinwasserpermeabilitäten der untersuchten Membranen sowie ihre Abwasserpermeabilitäten vor und nach einer Fällung mit Kalkmilch und Natronlauge.

Tabelle 4-5: Vergleich der Permeabilität des zu behandelnden Lackierereiabwassers ($T = 20\text{ °C}$, $p_{TM} = 4\text{ bar}$, $V_P/A_M = 100\text{ L/m}^2$, $n = 2$)

Membran	L_{RW} [L/(m ² h bar)]	L_{AW} [L/(m ² h bar)]		
		<i>Ohne Fällung</i> <i>pH = 7</i>	<i>Fällung (Kalk)</i> <i>pH = 9</i>	<i>Fällung (NaOH)</i> <i>pH = 9</i>
PES 150	147,68	4,67	6,71	2,48
PS 100	125,34	5,44	10,60	3,26
RC 100	107,40	0,52	2,10	1,50
PVDF 200	82,37	5,10	6,02	1,76

Mit Ausnahme der Membran RC 100 wird die niedrigste Filtrationsleistung beim Einsatz von Natronlauge erreicht. Die Verwendung von Kalkmilch führt zu einer deutlichen Erhöhung der Permeabilität. Die Membranen aus PES, PS und RC weisen Permeabilitäten in ähnlichen Größenordnungen auf. Eine Begründung hierfür ist eine mögliche Abhängigkeit der Permeabilität von der Oberflächenladung der Membran, welche durch das gemessene Zeta-Potential charakterisiert wird. In Abbildung 4-10 ist der Einfluss der Oberflächenladung der Membran auf die Permeabilität dargestellt.

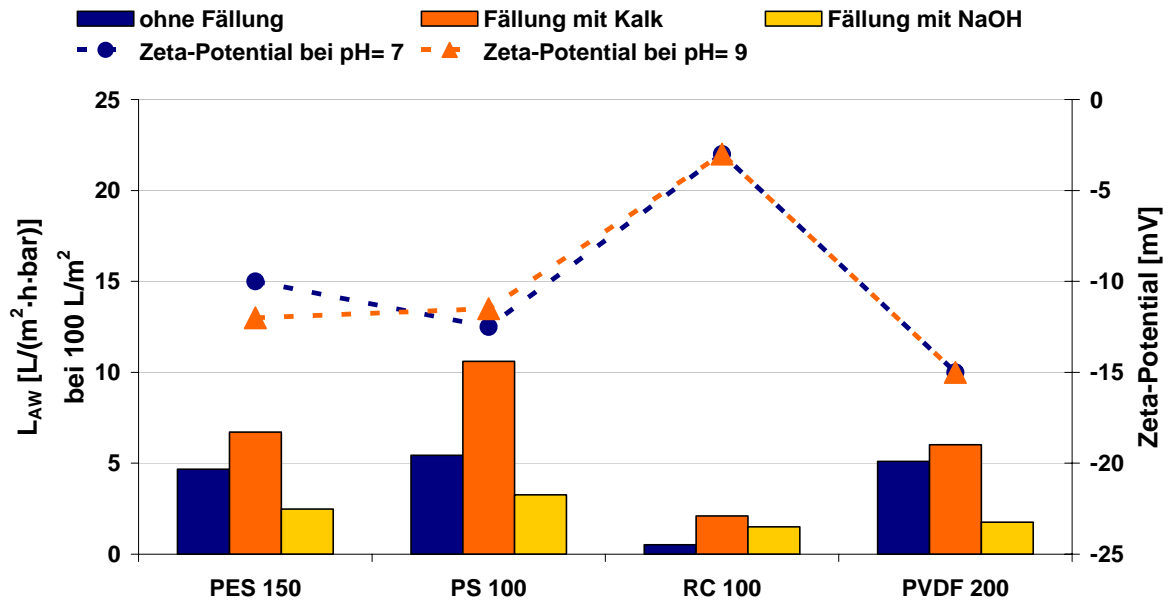


Abbildung 4-10: Zusammenhang zwischen Zeta-Potential und Permeabilität bei Filtration des Lackierereiabwassers

Bei den PES-, PS- und PVDF-Membranen, die ein ähnlich stark ausgeprägtes, negatives Zeta-Potential aufweisen, sind die Permeabilitäten bei allen drei Abwässern wesentlich höher als bei der RC-Membran, die ein höheres Zeta-Potential aufweist. Die bei der Filtration des bereits mit Kalkmilch gefällten Lackierereiabwassers erreichten hohen Permeabilitäten sind auf die Tatsache zurückzuführen, dass Kalkmilch als Filterhilfsmittel wirkt. Der Vergleich der Permeatqualitäten zeigt nahezu identische Rückhalte der für das Lackierereiabwasser relevanten Schwermetallkonzentrationen. Abbildung 4-11 stellt die Permeatqualitäten der untersuchten Membranen hinsichtlich ihres Rückhaltes von Schwermetallen dar.

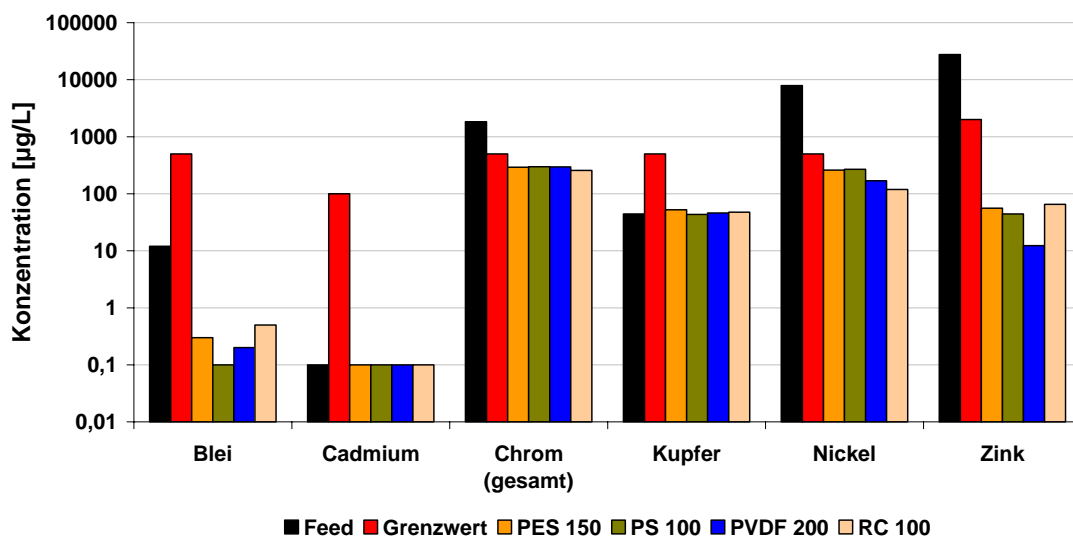


Abbildung 4-11: Schwermetallkonzentrationen in Feed und Permeat verschiedener Membranen bei Filtration des Lackierereiabwassers ohne Vorfällung

Emulsionsabwasser

In Abbildung 4-12 sind die Permeabilitäten der hier eingesetzten Membranen dargestellt. Der Vergleich der für eine Behandlung des Emulsionsabwassers ausgewählten Membranen deutet auf einen geringen Vorteil der eingesetzten keramischen Membran bezüglich der Filtrationsleitung gegenüber der Polymermembran hin.

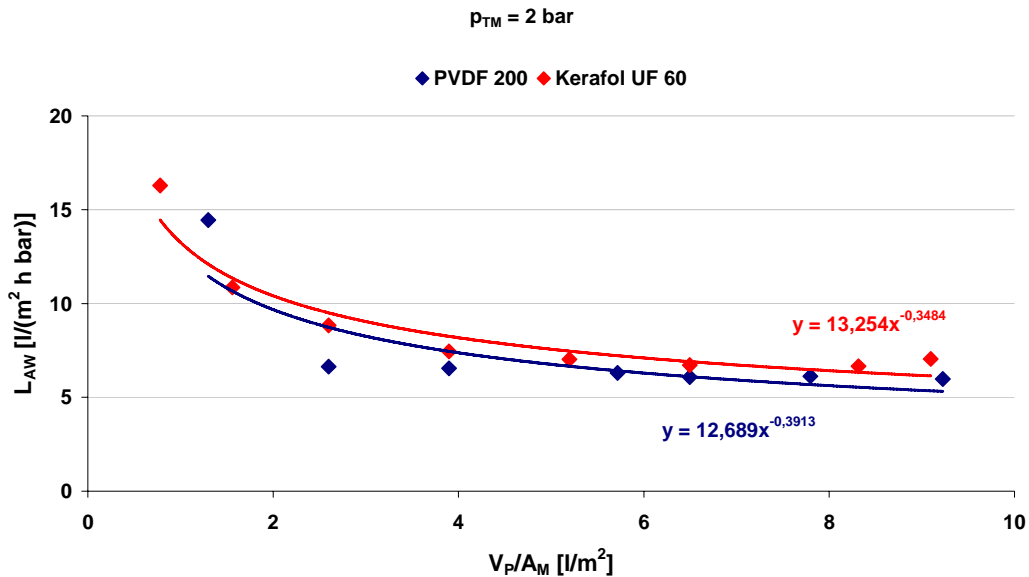


Abbildung 4-12: Permeabilitäten der für das Emulsionsabwasser eingesetzten Membranen

Die Betrachtung der für das Emulsionsabwasser relevanten organischen Belastung weist auf eine ähnliche Elimination durch beide Membranen hin. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse des Membranscreenings für das Emulsionsabwasser ist in Tabelle 4-6 dargestellt.

Tabelle 4-6: Zusammenfassung des Membranmaterialscreening für Emulsionsabwasser ($T = 20 \text{ °C}$, $p_{TM} = 2 \text{ bar}$, $V_P/A_M = 100 \text{ l/m}^2$, $n = 2$)

Membran	L_{RW} [L/(m ² h bar)]	L_{AW} [L/(m ² h bar)]	CSB [mg/L]
Feed	-	-	16.910
PVDF 200	360,71	1,63	4.490
Kerafol UF 60	235,65	2,25	5.120

4.1.2 Fällungs-/Spaltmittelscreening

Ziel dieser Untersuchungen war einerseits die Bestimmung des für die Elimination der im Lackierereiabwasser gelösten Schwermetalle geeigneten Fällmittels sowie eine geeignete Fällmittelkonzentration, bei der die Grenzwerte der einzelnen Schwermetalle sicher eingehalten werden können.

Andererseits wurden unterschiedliche chemische Spaltmittel für die Spaltung des anfallenden Emulsionsabwassers untersucht.

Fällmittelscreening

Wie in Kapitel 2 ausgeführt weist das Lackierereiabwasser einen mittleren pH-Wert von 7,2 auf wobei dieser zwischen 6 und 9,5. schwankt. Die Konzentrationen von Zink und Nickel liegen deutlich über dem Grenzwert für die Indirekteinleitung². Die Konzentrationen von Kupfer und Chrom hingegen liegen geringfügig über dem Grenzwert. Im Allgemeinen liegen die Konzentrationen von Cadmium und Blei unterhalb des Grenzwertes.

In den Versuchen wurden Originalproben mit unterschiedlichen pH-Werten bezüglich der Schwermetallfällung untersucht. Für Abwässer mit $\text{pH} < 7$ war von relativ hohen Konzentrationen an gelösten Schwermetallen auszugehen. Hier wurde eine Neutralisationsfällung mit basischen Fällmitteln durchgeführt. Als Fällmittel wurden die in Tabelle 4-7 aufgeführten Chemikalien untersucht und miteinander verglichen.

Tabelle 4-7: Untersuchte Fällmittel

Fällungsmittel	Summenformel	Wirk-Anion	Hersteller
Kalkmilch (Calciumhydroxid)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	OH^-	Kruse
Natronlauge (Natriumhydroxid)	NaOH	OH^-	Merck
Soda (Natriumcarbonat)	Na_2CO_3	CO_3^{2-}	Merck
Natriumsulfid	Na_2S	S^{2-}	Acros

Andererseits lag nahe, dass alkalische Abwässer niedrigere Konzentrationen an gelösten Schwermetallen aufweisen als neutrale bzw. saure Abwässer. Diese Abwässer wurden bezüglich der Schwermetallkonzentration und deren Änderung in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Die hier verwendeten sauer wirkenden Chemikalien sind in der nachfolgenden Tabelle 4-8 dargestellt.

² Vgl. hierzu Fußnote auf Seite 14.

Tabelle 4-8: Zur Ansäuerung von alkalischen Abwässern eingesetzte Chemikalien

Chemikalie	Zusammensetzung	Hersteller
Eisen III-Chlorid	FeCl_3	Kruse
Aluminiumchlorid	AlCl_3	Kruse
Aquatop	Aluminiumsalze, Eisensalze, kation. Polymere	Inwatec

Die zu behandelnde Abwasserprobe wurde in ein Becherglas (1 L) gegeben und mittels eines Magnet-rührers gerührt. Das Fällungsmittel wurde mit einer Pipette bis zum Erreichen des Ziel-pH-Wertes dosiert. Nach einer bestimmten Rührzeit wurde der Rührer abgeschaltet und es bildete sich ein Niederschlag der ausgefällten Produkte. Anschließend wurde der Rührer erneut eingeschaltet, um den Niederschlag zu resuspendieren. Zur Fest-Flüssig-Trennung wurde anschließend eine Membranfiltration eingesetzt. Hierfür wurde eine Niederdruckzelle vom Typ GN 400 der Fa. Berghof verwendet. Diese wird in Kapitel 4.1.1 ausführlich beschrieben. In Abbildung 4-13 ist der Versuchsablauf der Schwermetallfällung mit basischen Fällungsmitteln dargestellt.

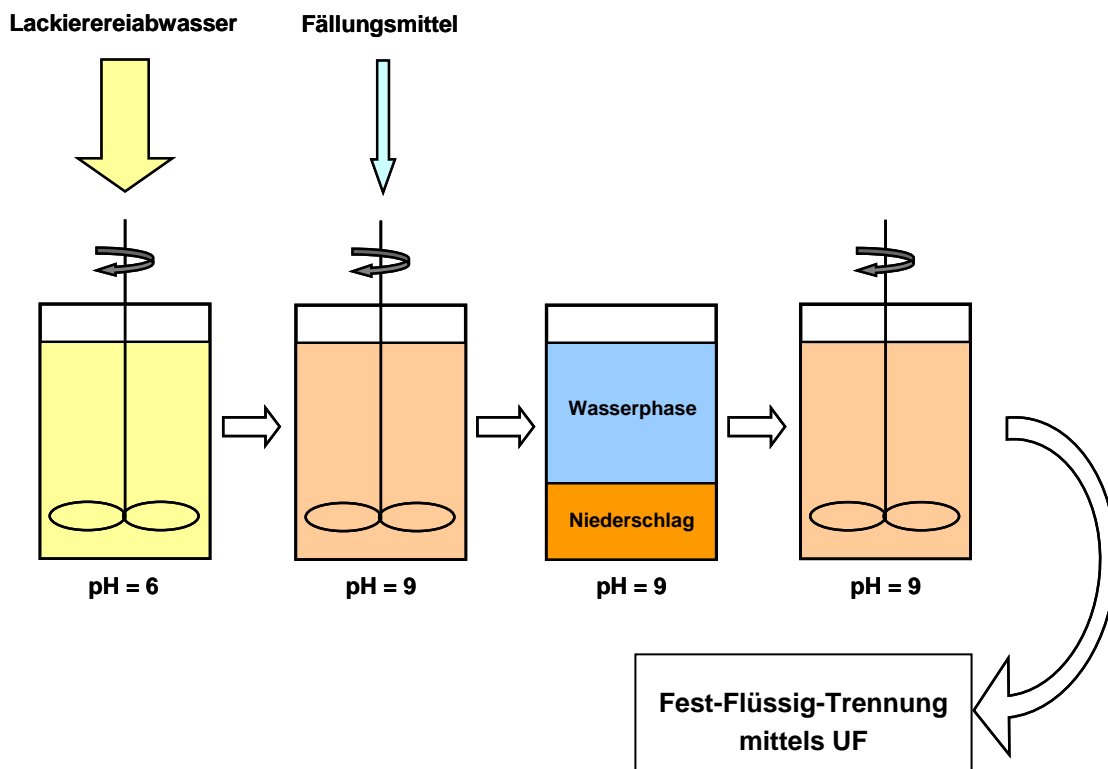


Abbildung 4-13: Versuchsprinzip der Schwermetallfällung mit basischen Fällungsmitteln

Die Fällungsversuche wurden unter konstanten Bedingungen durchgeführt. Die ausgewählten Parameter sind in Tabelle 4-9 aufgelistet.

Tabelle 4-9: Versuchsparameter des Fällmittelscreening

Versuchsparameter	
Abwasservolumen [ml]	800
Rührerdrehzahl [U/min]	500
Rührzeit [min]	15
Ruhezeit [min]	10
Fällungs-pH-Wert	9 - 11
Temperatur [°C]	20
Fest-Flüssig-Trennung	Membran (PES)
Membrantrenngrenze [kDa]	150
p _{TM} [bar]	3

In Abbildung 4-14 sind die Ergebnisse der Schwermetallfällung bei einem Fällungs-pH-Wert von 9 dargestellt. Die Ergebnisse des Fällmittelscreenings verdeutlichen, dass der Fällungserfolg abhängig vom Fällmittel ist und somit die verschiedenen Fällmittel unterschiedliche Eliminationsraten für die zu eliminierenden Schwermetalle aufweisen.

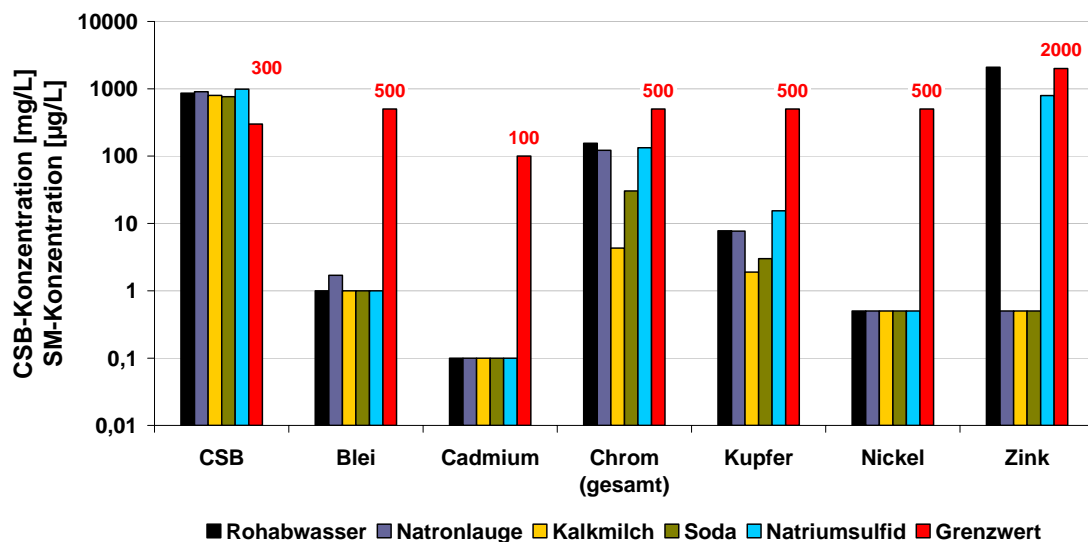


Abbildung 4-14: Neutralisationsfällung mit Lackierereiabwasser bei pH = 9 und T = 20°C

Die Betrachtung der Parameter Chrom und Kupfer zeigt, dass die Restkonzentrationen dieser Schwermetalle beim Einsatz von Kalkmilch wesentlich geringer sind als bei den anderen verwendeten Fällmitteln. Bei Verwendung von Natronlauge und Natriumsulfid sind die höchsten Rest-

konzentrationen festzustellen. In einigen Fällen ist diese höher als die Konzentration im Rohwasser. Eine Erklärung hierfür ist eine mögliche Lösung des im Rohwasser gebundenen Schwermetalls bei diesem pH-Wert. Bei den Schwermetallen Cadmium und Nickel sind die Konzentrationen im Rohwasser und nach der Behandlung bei allen eingesetzten Fällmitteln unterhalb der Nachweisgrenze. Ähnliches Verhalten weisen auch Blei und Zink auf - mit der Ausnahme, dass beim Einsatz von Natronlauge die Restkonzentration von Blei und beim Einsatz von Natriumsulfid die Restkonzentration von Zink einen deutlichen Anstieg aufzeigt. Die organische Belastung lässt sich durch den Einsatz von Fällchemikalien nicht wesentlich beeinflussen. Dies ist am Parameter CSB deutlich zu beobachten. Die CSB-Konzentration nach der chemischen Fällung entspricht der im Rohwasser.

Die Änderung der Fällmittelkonzentration verdeutlicht, dass diese und somit auch der Fällungs-pH-Wert einen bedeutenden Einfluss auf den Fällungserfolg haben. In Abbildung 4-15 sind die Ergebnisse der Schwermetallfällung mit Kalkmilch bei zwei unterschiedlichen pH-Werten dargestellt.

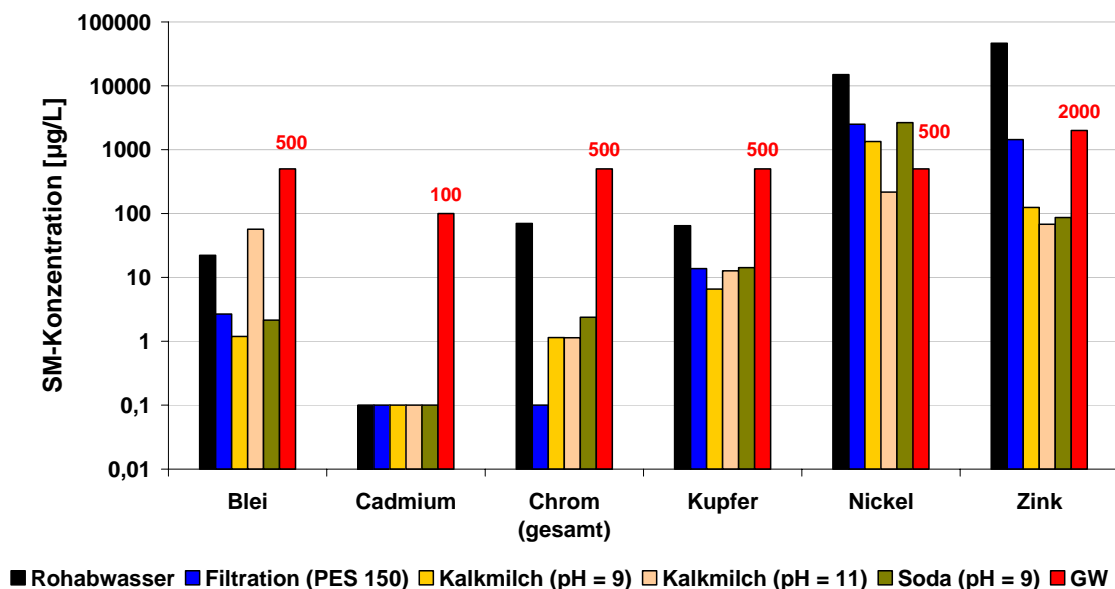


Abbildung 4-15: Neutralisationsfällung mit Lackierereiabwasser bei Änderung des pH-Werts (T = 20°C)

Die Ergebnisse zeigen, dass bei allen gemessenen Schwermetallkonzentrationen, mit Ausnahme von Cadmium (unterhalb der Nachweisgrenze), bereits nach einer Fest-Flüssig-Trennung mittels einer UF-Membran (PES 150) eine deutliche Reduzierung zu sehen ist. Das Fällungsverhalten der Schwermetalle variiert bei unterschiedlichen pH-Werten. Die Schwermetalle lassen sich dabei in drei Gruppen unterteilen:

- Metalle, die bei einem höheren pH-Wert von 11 besser ausfallen (Nickel und Zink).
- Metalle, die bei einem niedrigeren pH-Wert von 9 besser ausfallen (Blei und Kupfer).
- Metalle, bei denen in diesem Bereich kein Einfluss des pH-Werts feststellbar ist (Chrom).

Insgesamt liegen in dem untersuchten pH-Wert-Bereich alle Schwermetallkonzentrationen mit Ausnahme von Nickel unter den jeweils angestrebten Zielwerten ("Grenzwert"). Eine sichere Barriere

gegen Nickel stellt die Fällung mit Kalkmilch bei einem pH-Wert von 11 dar, wobei die ansteigende Bleikonzentration bei diesem pH-Wert je nach Rohwasserkonzentration problematisch sein könnte.

Die Reaktionszeiten der eingesetzten Fällchemikalien sind unterschiedlich. Mit Natronlauge, Natriumsulfid und Soda ist beim Erreichen des Zielwertes (pH 9 bzw. 11) keine zeitliche Änderung des pH-Wertes zu beobachten. Bei der Fällung mit Kalkmilch hingegen wird der Ziel-pH-Wert erst nach einer Reaktionszeit von sieben Minuten erreicht, da sich das in Wasser schlecht lösliche Calciumhydroxid zunächst lösen muss. Demzufolge ist bei der Verwendung von Kalk eine längere Aufenthaltszeit zu berücksichtigen. In der nachfolgenden

Abbildung 4-16 ist die Reaktionskinetik für die Fällung mit zwei unterschiedlichen Kalkmilchkonzentrationen dargestellt.

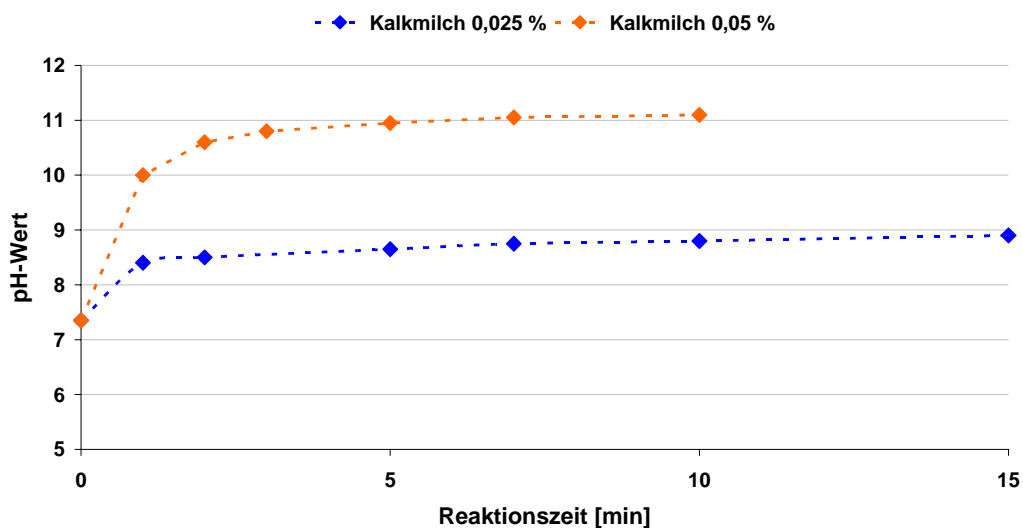


Abbildung 4-16: Reaktionskinetik der Schwermetallfällung im Lackierereiabwasser mit Kalkmilch

Die Analytik des Rohwassers, welches bereits einen hohen pH-Wert aufweist, zeigt, dass die Konzentrationen der meisten Schwermetalle mit Ausnahme von Kupfer und Zink unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Die Rohwasserkonzentration von Zink lag im Mittel unter dem geforderten Grenzwert. Eine Ansäuerung mit Metallsalzen und somit eine Verschiebung des pH-Wertes führt zu unterschiedlichen Restkonzentrationen des gelösten Zinks. Bei Kupfer und Zinn war eine wesentliche Veränderung nicht zu beobachten. In Abbildung 4-17 sind die Ergebnisse dieses Versuches dargestellt.

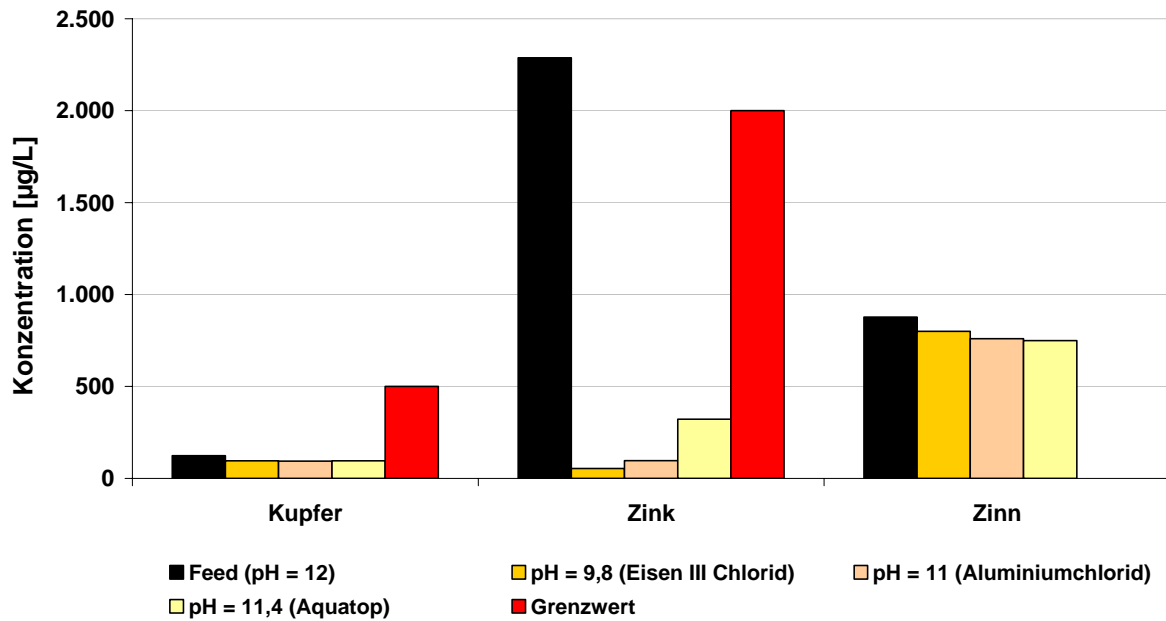


Abbildung 4-17: Konzentration der gelösten Schwermetalle im Lackierereiabwasser mit hohem pH-Wert

Der Vergleich der Ergebnisse des Fällmittelscreenings führt zu dem Fazit, dass Kalkmilch in den höheren pH-Wert-Bereichen (10-11) eine sichere Barriere zur Einhaltung der geforderten Grenzwerte darstellt.

Spaltmittelscreening

Als Spaltmittel wurden Säuren, Salze sowie org. Spaltmittel getestet. Diese sind in der nachfolgenden Tabelle 4-10 aufgelistet.

Tabelle 4-10: Untersuchte Spaltmittel

Spaltmittel	Spaltmittelart	Chemische Formel	Hersteller
Salzsäure	Säure	HCl	-
Schwefelsäure	Säure	H ₂ SO ₄	-
Eisen III-Chlorid	Metallsalz	FeCl ₃	Kruse
Aquatop LC-2100	Metallsalz / org. Spalter	-	Inwa-Tec
P3-Ferolin 8682	org. Spalter	-	Henkel

Die zu behandelnde Abwasserprobe wurde in ein Becherglas (1 L) gegeben und mittels Rührer gemischt. Das Spaltmittel wurde mit einer Pipette bis zum Erreichen des Ziel-pH-Wertes bei der Spaltung mit Säuren oder Salzen zudosiert. Bei der organischen Spaltung (keine pH-Änderung) wurde das Spaltmittel bis zum Erreichen der optimalen Spaltmittelkonzentration in kleinen Mengen zudosiert. Der Rührer wurde nach einer bestimmten Zeit abgeschaltet. Die Öl-Wasseremulsion trennte sich in eine Öl-Phase und eine Wasserphase. Bei der Spaltung mit Säure setzte sich die Ölphase oben ab, bei der organischen Spaltung hingegen unten ab. Die Phasenseparation wurde mittels eines Scheidetrichters durchgeführt. Der Versuchsverlauf ist in Abbildung 4-18 am Beispiel der sauren Emulsionspaltung dargestellt.

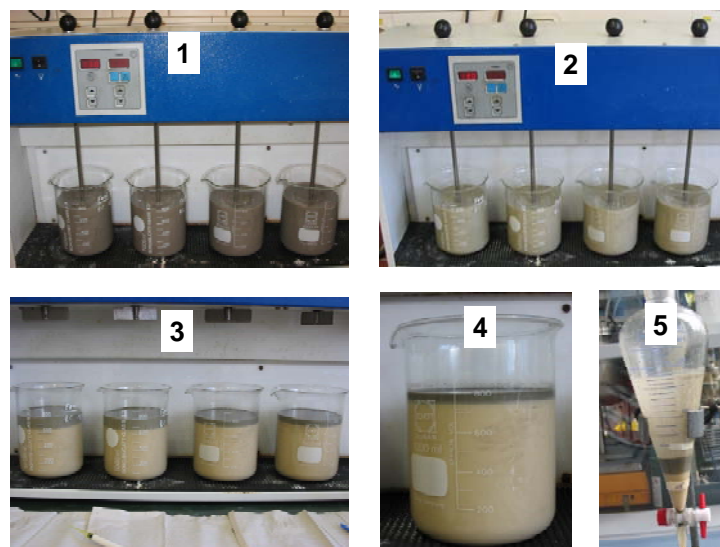


Abbildung 4-18: Chemische Emulsionspaltung mit Säure

Zusätzlich wurde ein Versuch zur thermischen Emulsionsspaltung durchgeführt. Hierzu wurde die Abwasserprobe in einem Becherglas auf einer Heizplatte bis ca. 65 °C erhitzt. Die Ölphase setzte sich oben ab und wurde ebenfalls mittels Scheidetrichter abgetrennt.

Die in den Untersuchungen zur Emulsionsspaltung eingesetzten Versuchsparameter sind in Tabelle 4-11 aufgelistet.

Tabelle 4-11: Versuchsparameter des Spaltmittelscreening

Versuchsparameter		
	chemisch	thermisch
Abwasservolumen [ml]	800	800
Rührerdrehzahl [U/min]	100	100
Rührzeit [min]	20	50
Ruhezeit [min]	15	0
Spalt-pH-Wert (saure Spaltung)	2	-
Spalt-pH-Wert (Salz-Spaltung)	2 - 4	-
Spalt-pH-Wert (org. Spaltung)	-	-
Temperatur [°C]	20	65
Phasentrennung	Scheidetrichter	Scheidetrichter

Die Ergebnisse des Spaltmittelscreenings zeigen, dass große Unterschiede in der Qualität des Spaltöles vorliegen. Die Bestimmung des Wassergehaltes kann nur bei den Spaltprodukten der sauren Spaltung durchgeführt werden. In den übrigen Proben ist dies aufgrund der geringen Ölanteile nicht möglich. Hier werden die extrahierbaren lipophilen Stoffe bestimmt und daraus der Ölgehalt berechnet. In Tabelle 4-12 sind die Ergebnisse der chemischen und thermischen Emulsionsspaltung dargestellt.

Tabelle 4-12: Chemische und thermische Emulsionsspaltung (als Feed wurde das Retentat der UF-Filtration bei 90 % Ausbeute eingesetzt, s. Kapitel 4.3.2)

Art	Bemerkung	Spaltmittelkonz. [ml/l]	Spaltöl (30 min) [%]	Spaltöl (10 h) [%]	Öl- Gehalt [%]
	Rohabwasser	-	-	-	0,15
	90% Ausbeute	-	-	-	1,35
sauer	HCl (18,5 %)	12,5	12,5	4,3	48,5
	H ₂ SO ₄ (20 %)	9,4	6,25	1,87	51,4
org.	P3-Ferrolin	8,44	-	-	2,45
Kombi.	P3-Ferrolin + H ₂ SO ₄	7,5 + 10	-	-	7,45
Salz	Aquatop	10	-	-	27,4
	FeCl ₃	8,75	-	-	2,5
thermisch	(63 °C)	-	12,5	-	10,2

Der Grund für die Wahl des bereits aufkonzentrierten Emulsionsabwassers (eine Ausbeute von 90 % entspricht einer 10-fachen Aufkonzentrierung) ist, dass hier die Trenneffekte leichter zu beobachten sind. Deutlich sichtbar sind die hohen Öl-Gehalte bei der sauren Spaltung. Diese liegen bei ca. 50 % nach einer Aufenthaltszeit von 10 Stunden. Die jährliche Spaltölmenge (nach 10 Stunden) entspricht bei einer Spaltung mit Schwefelsäure 393 m³ und bei einer Spaltung mit Salzsäure 903 m³. In der nachfolgenden Abbildung 4-19 ist der Öl-Gehalt für die eingesetzten Spaltmittel nach einer Aufenthaltszeit von 10 Stunden dargestellt.

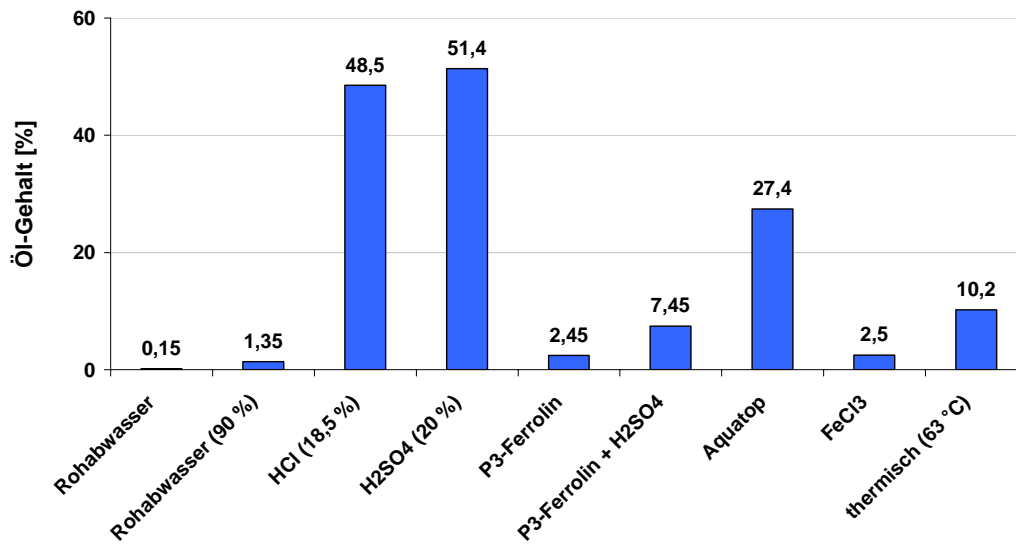


Abbildung 4-19: Öl-Gehalt des Spaltöls bei der chemischen und thermischen Emulsionsspaltung

Der Vergleich der verschiedenen Spaltmittel zeigt, dass mit der sauren Spaltung mit Schwefelsäure - eventuell auch in Kombination mit Membranverfahren - hohe Ölgehalte erreicht werden können.

4.2 UNTERSUCHUNG VON PROZESSINTEGRIERTEN MAßNAHMEN IN DER LACKIEREREI

Insgesamt fallen am Ford-Standort Köln-Niehl stündlich ca. 20,5 m³ Abwasser aus dem Bereich der Entfettung, Phosphatierung und der kathodischen Tauchlackierung (KTL) an. Ziel der Pilotversuche war es, eine prozessintegrierte Aufarbeitung von Prozesswasserteilströmen im Bereich der Reinigung und Vorbehandlung in der Lackiererei durchzuführen. Die durchgeführten Untersuchungen lassen sich in die 2 Teilbereiche Entfettung (I), und Phosphatierung (II) unterteilen. Dabei wurden zum Teil Membranen verschiedener Hersteller verglichen und es erfolgten Versuche mit zwei unterschiedlichen Chemikalienlieferanten für die eingesetzten Prozesschemikalien. Zur Wahrung von Lieferantenrechten werden die Versuchsergebnisse hier anonymisiert wiedergegeben.

Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen:

Ia. Ultrafiltration des Tauchentfettungsbadmediums (1 Membranhersteller: Microdyn-Nadir; ein Chemikalienhersteller: B).

Ib. Ultrafiltration und Umkehrosiose des Entfettungsspülbadmediums (jeweils ein Membranhersteller UF: Microdyn-Nadir, UO: Koch und ein Chemikalienhersteller: B).

Ila. Nanofiltration des Wassers aus dem Spülbad der Phosphatierung (Vergleich von 3 Membranherstellern: Koch, Saehan, Osmonics; 2 Lieferanten der Phosphatierbadlösung: A und B).

Ilb. Weitergehende Aufbereitung des NF-Permeats aus IIIa mittels Umkehrosiose und Ionenaustauscher (Vergleich von 2 Membranherstellern: Koch, Filmtec; 2 Chemikalienlieferanten: A und B).

Ilc. Aufbereitung von Spülwasser nach der Passivierung durch Kalkmilchfällung, Sedimentation, und Ionenaustauscher zu VEW für die Spüle nach der Passivierung.

Alle verwendeten Versuchsanlagen wurden vor Inbetriebnahme mittels VE-Wasser getestet. Dabei wurde begutachtet, ob Undichtigkeiten an Leitungen, Ventilen und Reglern entstehen und ob Druckschwankungen oder Druckabfälle auftreten.

4.2.1 Ultrafiltration des Entfettungsbadmediums zur Rückführung von Reinigungschemikalien

Ein Teilstrom aus der Tauchentfettung wurde mit einer Ultrafiltrationsanlage behandelt. Ziel der Aufbereitung war es, bei einer späteren Großanlage aufbereitete Teilströme im Kreislauf zu führen. Dazu soll das Filtrat mit darin enthaltenen Tensiden in die Entfettung zurückgeführt und das Retentat mit zurückgehaltenen Schwermetallen und Ölen/Fetten entweder in die werkseigene ABA geleitet oder entsorgt werden. Der Prozess ist in Abbildung 4-20 dargestellt.

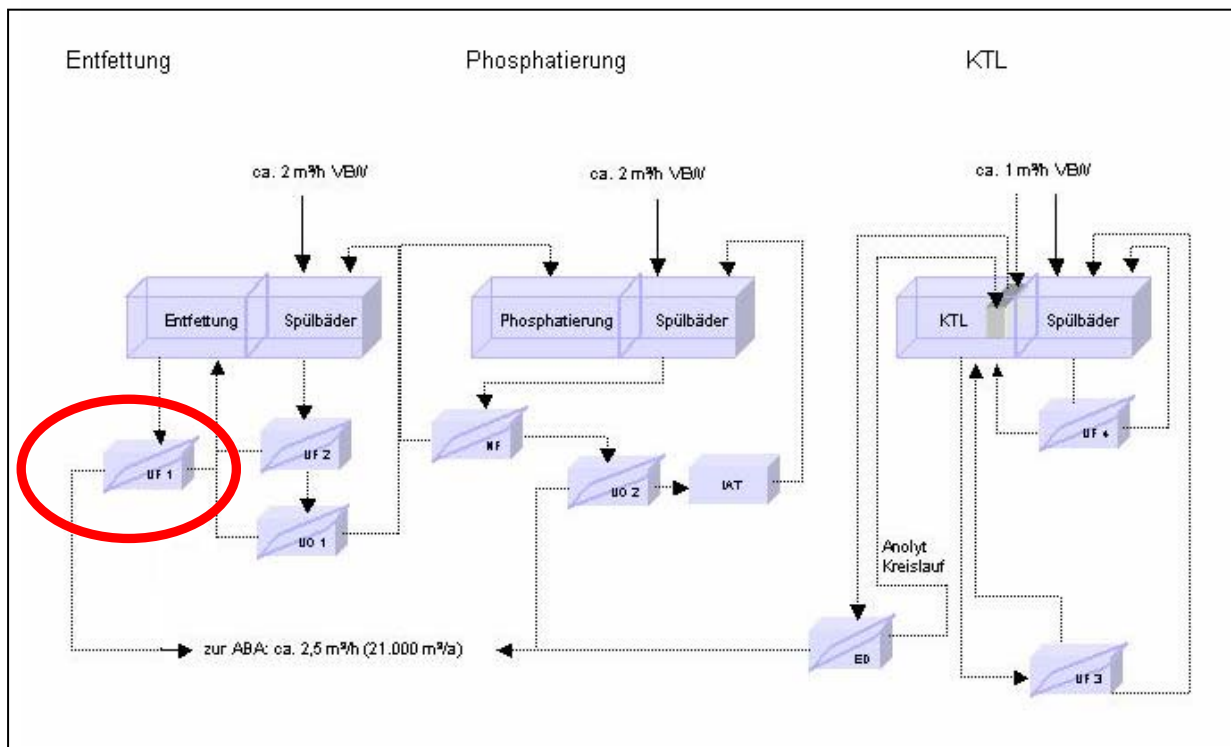


Abbildung 4-20: Fließbild Aufbereitung des Mediums aus dem Tauchentfettungsbad

Versuchsaufbau und -durchführung

Im Bereich der Entfettungsanlage wurde eine halbautomatische, kontinuierlich betriebene UF-Anlage (Abbildung 4-21) installiert. Es wurde ein UF-Modul der Firma Microdyn-Nadir vom Typ FS10-FS/FUS 1582 verwendet. Die Membran aus Polyethersulfon hatte eine Fläche von 5 m² und einer Trenngrenze (MWCO) von 150 kDa. Die Versuchsanlage wurde im Bypass zum Entfettungsbad installiert, wobei keine Retentat- und Filtratrückführung erfolgte. Zur Vermeidung von Membranverblockungen war ein 1 µm Kerzenfilter vorgeschaltet. Eine frequenzgesteuerte Kreiselpumpe sorgte für den Transport des Feedstroms durch das Membranmodul. Für Filtrat, Retentat und Feed bestanden Probenahmelmöglichkeiten. Filtrat- und Retentatflüsse wurden mit Durchflussmengenmessern erfasst und pH sowie Leitfähigkeit gemessen.

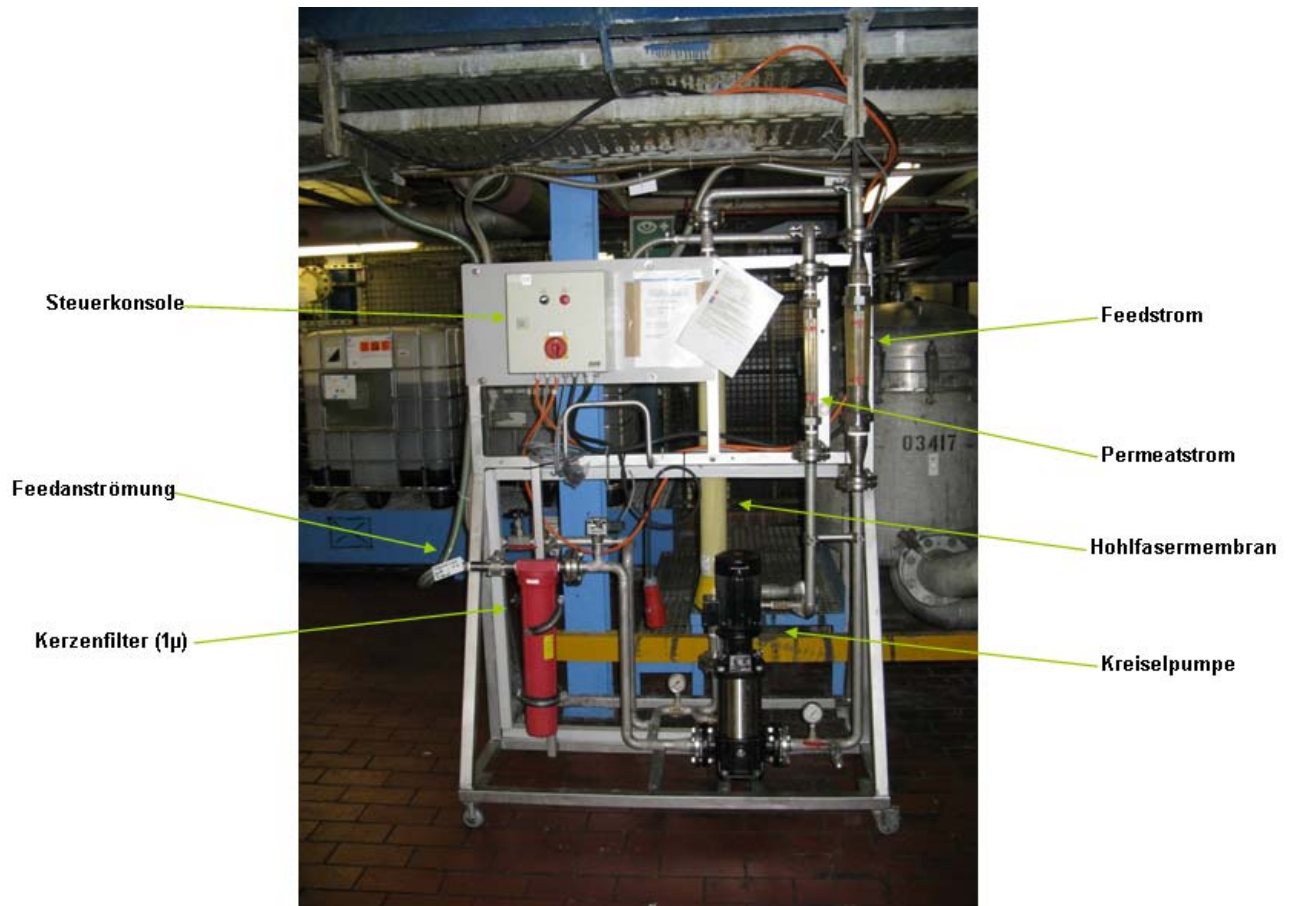


Abbildung 4-21: Ultrafiltrationspilotanlage

Am 13.02.2008 wurde die UF-Anlage in Betrieb genommen. Aufgrund des fehlerfreien Verlaufs der Testphase begann der 24h-Betrieb am 18.02.08. Die Anlage wurde jedoch am Morgen des 23.02.08 gestoppt, da sich die Permeabilität drastisch verschlechtert hatte. Aus diesem Grund erfolgte eine Reinigung der Membran um die Ausbeute wieder zu erhöhen und einen weiteren 24h-Lauf zu ermöglichen. Nach der Membranreinigung erfolgte ein erneuter Testlauf vom 28.02.08 bis zum 06.03.08. Der Versuch wurde abgebrochen, da sich die Permeabilität abermals drastisch verschlechterte und sich keine Verbesserung bezüglich der Ausbeute einstellte.

Versuchsergebnisse

Flussraten und Permeabilitäten

Bei einer Filtratausbeute von 35 % wurde zu Versuchsbeginn bei einem flächenspezifischen Filtratfluss von 32 L/(m²·h) und einem TMP von 0,9 bar eine auf 20 °C korrigierte Permeabilität von 20 L/(m²·h·bar) erreicht. Der flächenspezifische Filtratfluss nahm bei sinkender Filtratausbeute innerhalb einer Betriebsdauer von 120 h bis auf 16 L/(m²·h) ab. Dies stellt ein Filtratleistungsabfall von 50 % innerhalb von sechs Tage dar. Mit Hilfe einer Membranreinigung sollte die Filtratleistung erhöht und wenn möglich, auf ihren Anfangswert gesteigert werden. Nach dieser Reinigung erfolgte ein kurzfristiger Anstieg des Filtratflusses auf 20 L/(m²·h), der jedoch innerhalb von sieben Tagen auf 10 L/(m²·h) abfiel. Wie in Abbildung 4-22 zu sehen ist, ergibt sich unter Berücksichtigung des TMP eine

konstant abnehmende Permeabilität, wobei die Zunahme des Filtratflusses nach der Membranreinigung einzig durch einen erhöhten TMP zu erklären ist. Die Membranreinigung hatte also keine Auswirkung auf die Permeabilität der Membran. Bei den tatsächlichen Filtrattemperaturen während des Versuchs von etwa 40°C betragen die Permeabilitäten zwischen 35 und 4 L/(m²·h·bar).

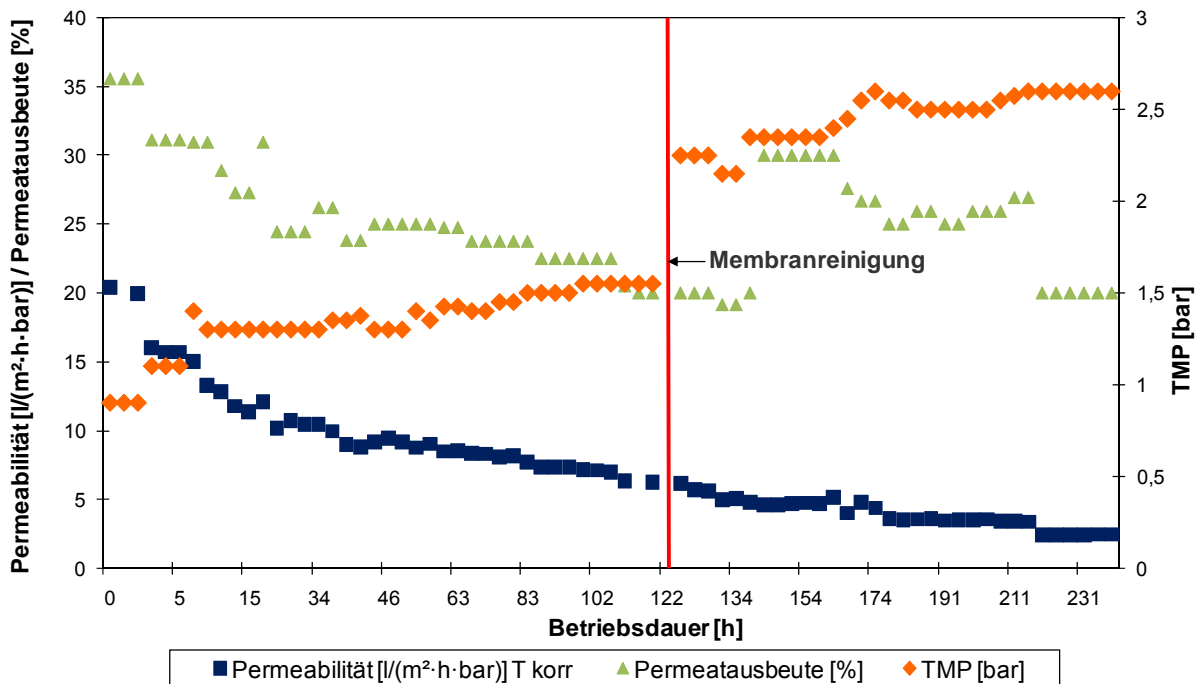


Abbildung 4-22: Auf 20 °C temperaturkorrigierte Permeabilität, Permeatausbeute und TMP über die Betriebsdauer

Rückhalte

Nach 50 und 239 Stunden Betriebsdauer wurden Stichproben von Filtrat und Retentat genommen und auf ihre Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen, Tensiden und Zink untersucht. Aus Tabelle 4-13 ist zu erkennen, dass für alle drei Parameter Rückhalte von 80 bis 99 % zu verzeichnen waren. Somit konnte das Versuchsziel nicht erreicht werden, Tenside größtenteils mit dem Filtrat in das Entfettungsbad zurückzuführen. Es ist allerdings möglich die Zusammensetzung des Entfettungsbad auf hohe oder niedrige Tensidrückhalte hin zu optimieren. Dies könnte jedoch dazu führen, dass die freie Wahlmöglichkeit unter verschiedenen Lieferanten für die Entfettungsbadchemikalien eingeschränkt wäre, um die Leistungsfähigkeit des Filtrationsprozesses nicht zu gefährden. Die pH-Werte des Filtrats lagen mit durchschnittlich 11,3 in der Regel geringfügig über denen des Retentats mit durchschnittlich 11,2. Die Leitfähigkeit wurde durch die Ultrafiltration leicht von 10,1 mS/cm im Retentat auf 8,9 mS/cm im Filtrat verringert.

Tabelle 4-13: Konzentrationen von Kohlenwasserstoffen, Tensiden und Zink in Filtrat und Retentat der UF

	20.02.2008 (Ausbeute 25%)			06.03.2008 (Ausbeute 20%)		
	Retentat	Filtrat	Rückhalt	Retentat	Filtrat	Rückhalt
Kohlenwasserstoffe [mg/L]	1.205	< 10	99,2 %	330	8	97,6 %
Nichtionische Tenside [mg/L]	1.198	234	80,5 %	2.835	519	81,7 %
Zink [mg/L]	150	19	87,3 %	210	10	95,2 %
pH-Wert	11,9	11,9	-	11,8	11,9	-

Prognose der Standzeit der Membran

Die während des Versuchs ermittelte Standzeit der Membran betrug nur etwa 1 bis 2 Wochen. Erfahrungsgemäß ist jedoch unter normalen Bedingungen, d.h. wenn das zu reinigende Medium keine groben Verschmutzungen enthält, von einer Standzeit von etwa 1 Jahr auszugehen. Die Lebensdauer eines Membranmoduls kann dagegen mit etwa 6 Jahren veranschlagt werden.

Reinigungs- und Spülprozeduren

Da die Permeabilität sehr schnell abnahm, erfolgte eine alkalische Reinigung der Membran. Von anfangs 50 L/h konnte der Filtratfluss nach der Reinigung auf 100 L/h verbessert werden, was wie bereits erwähnt, auf den erhöhten TMP zurückzuführen ist. Allerdings nahm der Fluss innerhalb von 130 h erneut um die Hälfte ab. Dieser starke Abfall kann durch Membranbelegung der Module, verursacht durch ein stark verschmutztes Medium, entstanden sein. Möglicherweise war die Vorfiltration nicht ausreichend. Die Wirkungslosigkeit der alkalischen Reinigung könnte damit zusammenhängen, dass der pH-Wert während der Reinigung nicht höher war, als im normalen Betrieb.

Zusammenfassung

Die eingesetzte Membran lieferte gute Rückhalte für die drei untersuchten Parameter Kohlenwasserstoffe, nichtionische Tenside und Zink (Tabelle 4-13). Durch die Ausschleusung der Tenside mit dem Retentat, würde es bei Anwendung dieses Verfahrens jedoch zu einem erhöhten Chemikalienverbrauch kommen. Aus diesem Grund und da es nicht möglich war einen stabilen Betrieb der Versuchsanlage zu erreichen, erscheint der Einsatz dieses Verfahrens in der untersuchten Form nicht sinnvoll.

4.2.2 Ultrafiltration und Umkehrosmose des Entfettungsspülbadmediums zur Gewinnung von Entfettungs- und Spülbadmedium

Ein Teilstrom des Spülwassers aus der Entfettung wurde einer Ultrafiltrationsanlage zugeführt mit dem Ziel Öle und Fette zurückzuhalten. Das entstandene Filtrat wurde mit einer Umkehrosmose weiter entsalzt, um die Wiederverwendung als Spülwasser zu ermöglichen. Die Retentate beider Filtrationen sollen mit den enthaltenen Reinigungskomponenten in der Tauchentfettung wiederverwendet werden. Dieses Verfahren unterliegt einer Patentanmeldung der Firmen Henkel und i+f process.

Durch Analyse der entsprechenden Retentat- und Filtratproben kann eine Aussage über die Prozessstabilität für eine spätere Retentat- und Filtratrückführung getroffen werden.

In Abbildung 4-23 dargestellt ist der Entfettungsbadabschnitt mit eingezeichneter Ultrafiltration (UF2) sowie Umkehrosmose (UO1). Das Filtrat der Ultrafiltration wird der Umkehrosmose zugeführt.

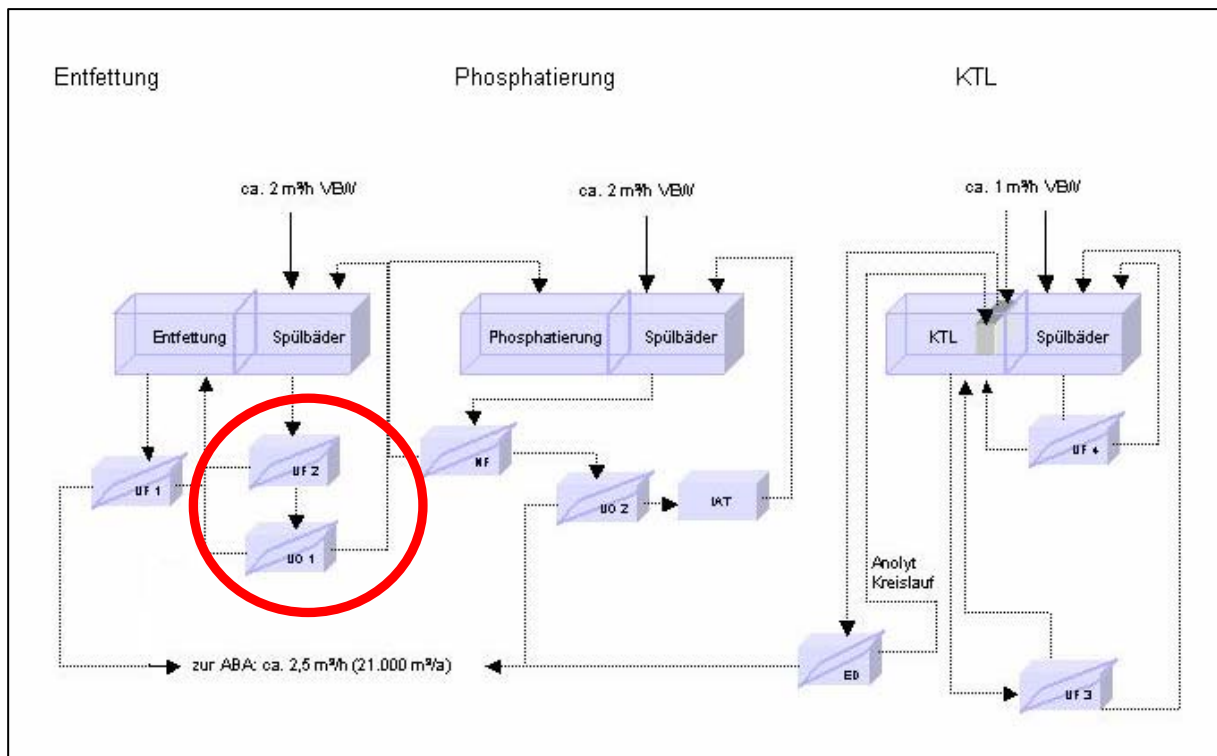


Abbildung 4-23: Fließbild Entfettungsspülbadaufbereitung

Versuchsaufbau und -durchführung

Es wurde die oben beschriebene UF-Pilotanlage verwendet (Kapitel 4.2.1) wobei ein UF-Modul mit einer Polyethersulfon-Membran mit einem geringeren MWCO von 30 kDa und ebenfalls 5 m² Membranfläche verwendet wurde (Microdyn-Nadir FS10-FS/FUS 0382). Die Versuchsanlage wurde über einen Anschluss an der Tauchspüle 1.1 gespeist. Das Retentat wurde in den Ablauf geleitet und das Permeat über einen kubischen Transportcontainer (KTC) mit 1000 l Fassungsvermögen der nachgeschalteten Umkehrosmoseanlage (Abbildung 4-24) zugeführt.

Schaltschrank der RO-Anlage

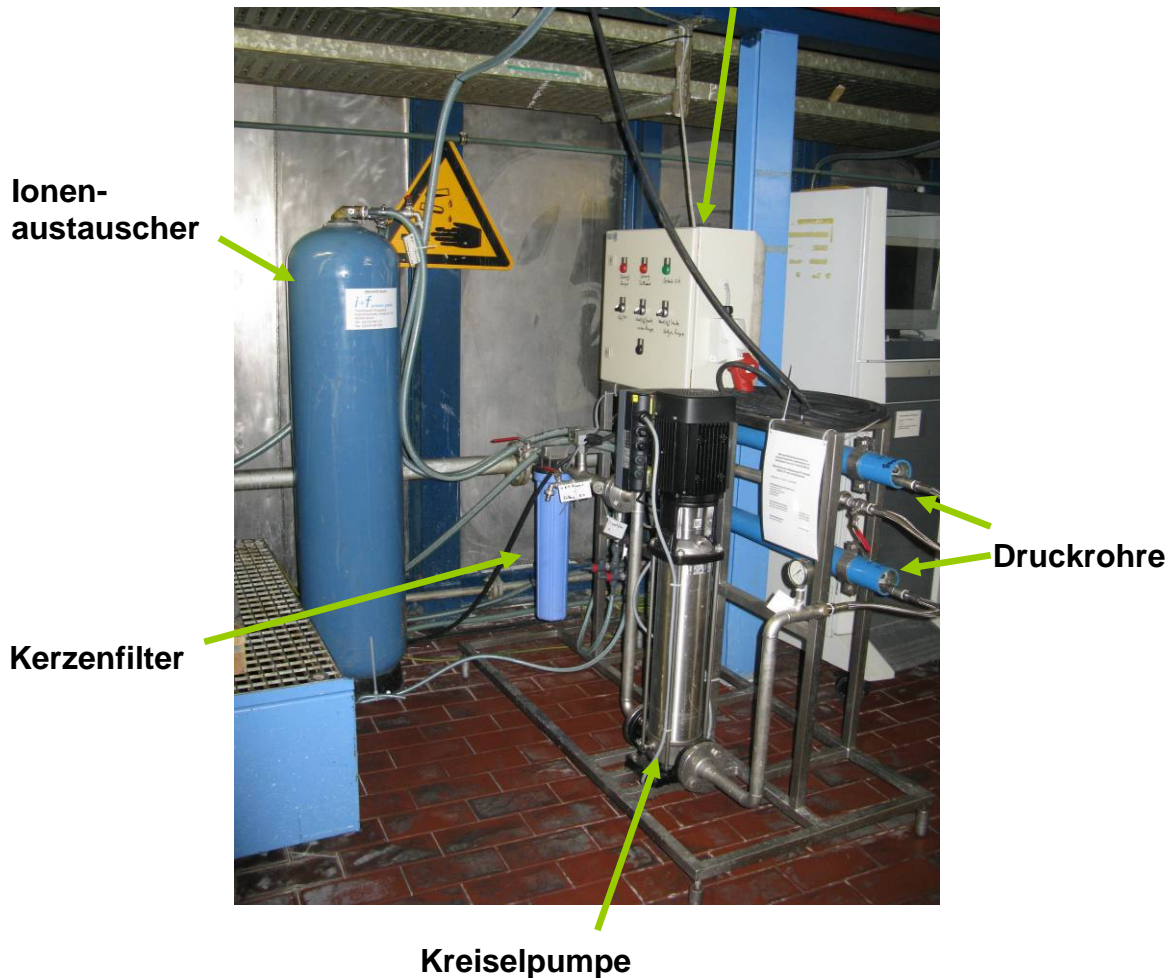


Abbildung 4-24: Umkehrosmoseanlage

Auch bei der UO-Pilotanlage durchlief der Feedstrom einen Vorfilter um die Membran vor Verblockungen zu schützen. Eine frequenzgesteuerte Kreiselpumpe sorgte für den Transport des Feedstroms durch die in einem Druckrohr eingebaute Membran. Desweiteren bestand die Möglichkeit der Probenentnahme von Permeat, Retentat und Feedlösung (Spülwasser). Die Permeatdurchflussanzeiger gewährleistete eine ständige Überwachung des Permeatstroms. Das verwendete Membranmodul der Firma Koch mit einer Membran vom Typ TFC-XR (aktive Membranschicht aus Polyamid) hatte eine Membranfläche von 2,5 m².

Versuchsdurchführung

Am 21.05.2008 wurden beide Anlagen in Betrieb genommen. Über einen Zeitraum von 5 Wochen wurden die Anlagen 458 h (UF) bzw. 402 h (UO) größtenteils im Dauerbetrieb betrieben. Im Versuchszeitraum erfolgten drei Membranreinigungen der Ultrafiltrationsmembran, während die Umkehrosmosemembran nicht gereinigt wurde. Während der Versuche gelangten alle entstandenen Ströme in die werkseigene ABA.

Versuchsergebnisse

Permeabilitäten

Die Filtratausbeute bei der Ultrafiltration betrug durchschnittlich 30%. In Abbildung 4-25 dargestellt ist der Verlauf der auf 20°C korrigierten Permeabilität sowie des TMP während der gesamten Betriebsdauer. Deutlich erkennbar ist der Permeabilitätsabfall über die gesamte Versuchsdauer von zu Beginn 7 L/(m²·h·bar) auf minimal 1,1 L/(m²·h·bar). Die Permeabilität bei den tatsächlichen Temperaturen von durchschnittlich 34 °C betrug anfangs 8,7 L/(m²·h·bar) und erreichte im Minimum vor der dritten Membranreinigung 1,7 L/(m²·h·bar).

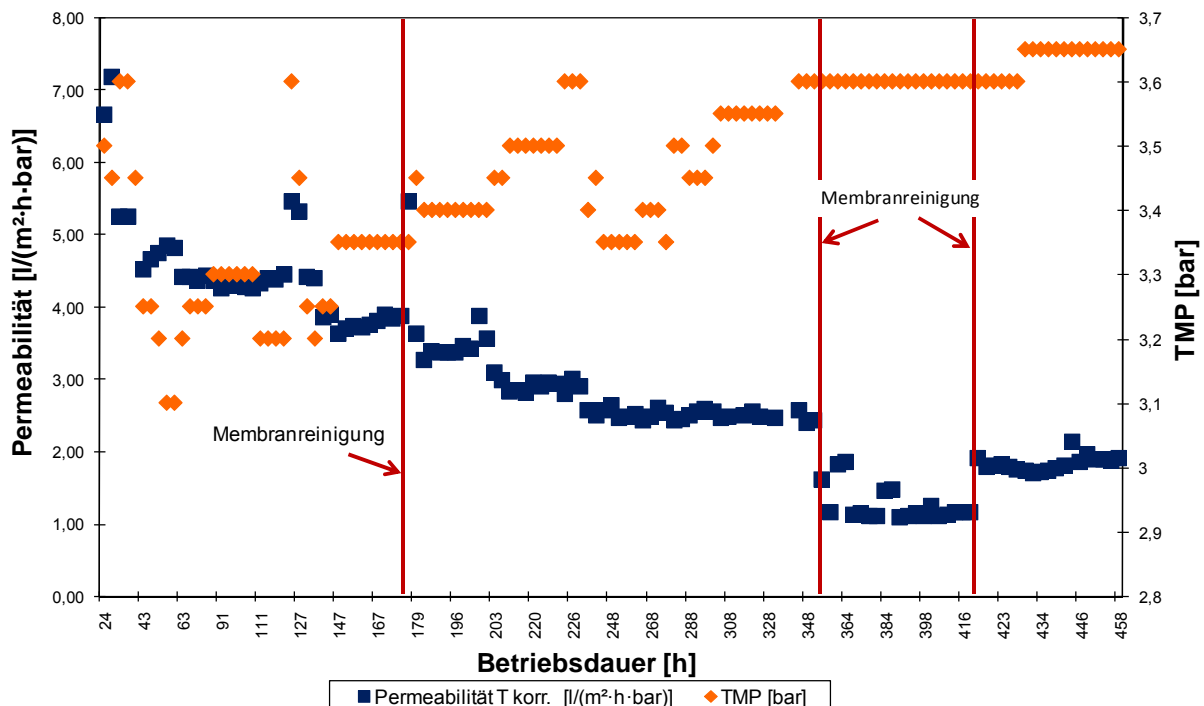


Abbildung 4-25: Auf 20 °C korrigierte Permeabilität und TMP der Ultrafiltration über die Betriebsdauer

In Abbildung 4-26 ist der Permeabilitätsverlauf der Umkehrosmose zusammen mit dem TMP über die gesamte Betriebsdauer dargestellt. Die Temperaturen betragen etwa 33°C. Da die UF-Anlage anfangs nicht in ausreichender Menge Permeat für die UO-Anlage produzierte, kam es zu schwankenden Feeddrücken und insgesamt wenig konstanten Messergebnissen. Die Anfangspermeabilität betrug etwa 1,1 L/(m²·h·bar) und nahm im Versuchsverlauf bis auf 0,4 L/(m²·h·bar) ab. Der Permeabilitätsanstieg gegen Ende der Versuchsdauer ist möglicherweise auf die Zugabe des Produktes Sokalan der Firma BASF zurückzuführen. Sokalan wird in Meerwasserentsalzungsanlagen als Belagsverhinderer eingesetzt (BASF).

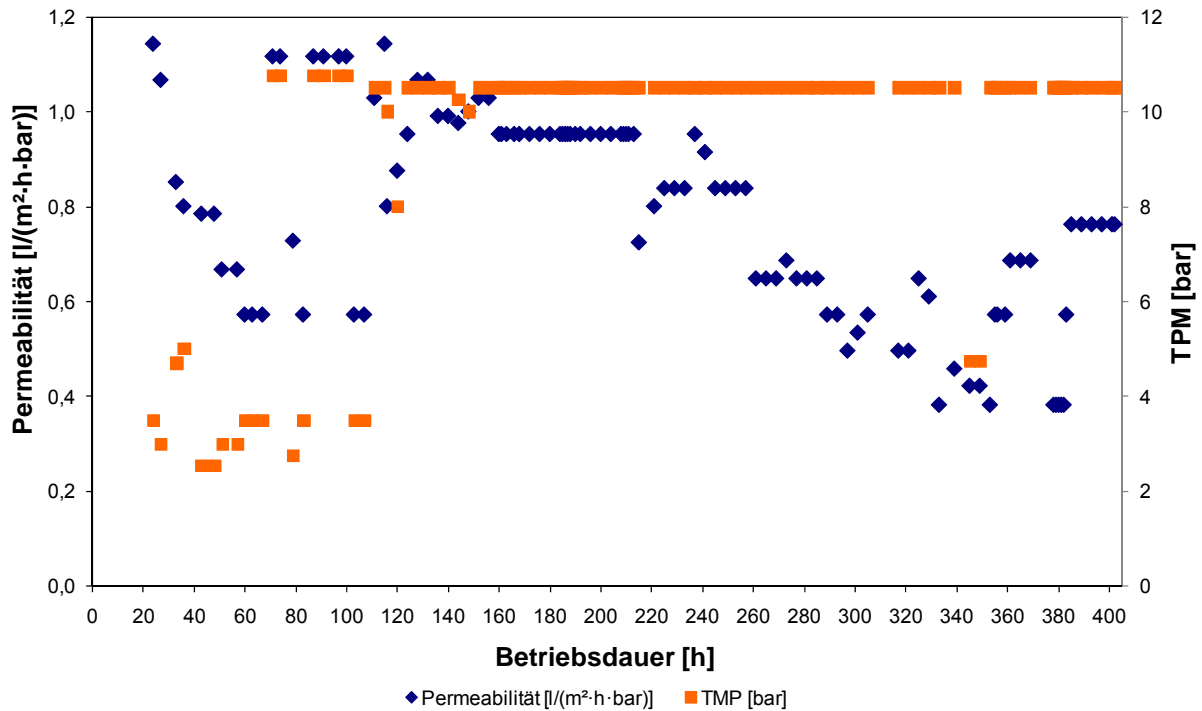


Abbildung 4-26: Permeabilität (T = ca. 33°C) und TMP der Umkehrosmose über die Betriebsdauer

In Tabelle 4-14 sind die Mittelwerte der über die Versuchsdauer erzielten Permeatflüsse und Permeabilitäten für beide Pilotanlagen dargestellt.

Tabelle 4-14: Vergleich von Flüssen und Permeabilitäten der UF und der UO

Membran	Membranfläche [m ²]	Permeatfluss [L/h]	Flächenspezifischer Permeatfluss [L/(m ² ·h)]	Permeabilität [L/(m ² ·h·bar)]
UF	5	76	15	4,5
UO	2,5	18,5	7,4	0,8

Leitfähigkeiten

Wie Abbildung 4-27 zu entnehmen ist wird die Leitfähigkeit des Zulaufs aus der Entfettungstauchspüle bereits durch die Ultrafiltration von durchschnittlich 770 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf 360 $\mu\text{S}/\text{cm}$ reduziert. Durch die Umkehrosmose kann eine Leitfähigkeit von etwa 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht werden. Das Permeat erreicht also die Anforderungen für vollentsalztes Wasser von < 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und kann als Spülwasser verwendet werden. Im Diagramm sind nur solche Werte dargestellt, die während eines stabilen Versuchsbetriebs gemessen wurden.

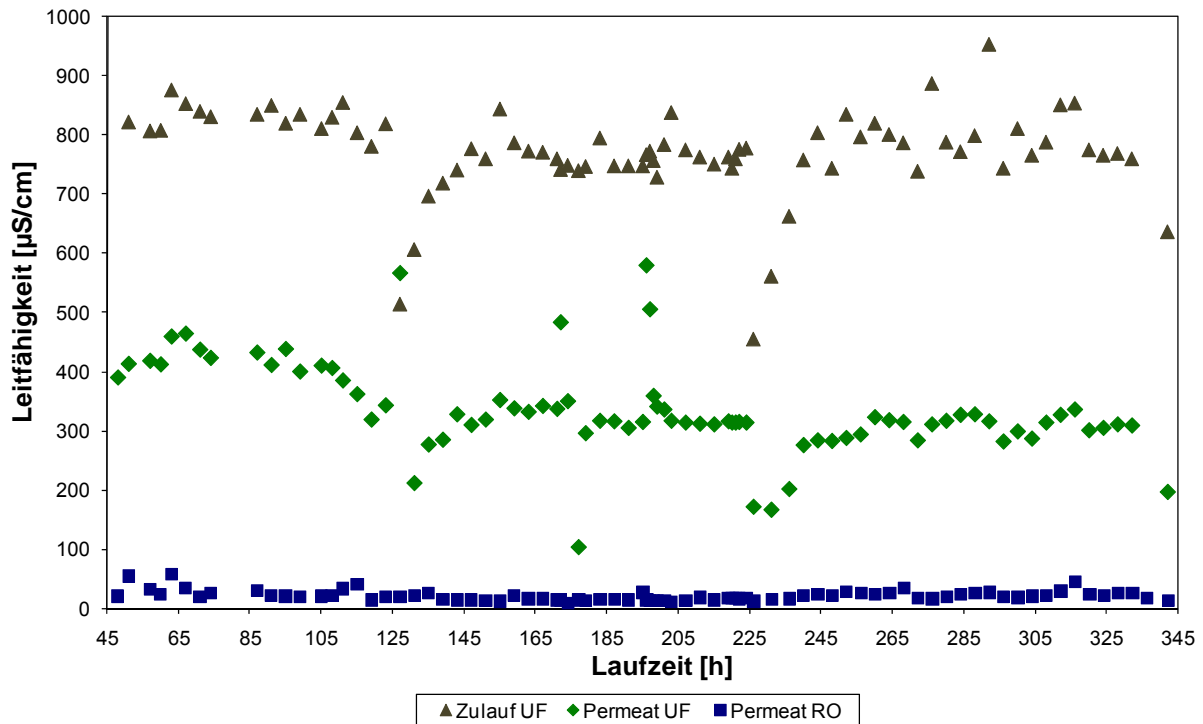


Abbildung 4-27: Leitfähigkeiten von UF-Zulauf und UF-Permeat sowie UO-Permeat

Prognose der Standzeit der Membran

Ähnlich wie bei der Ultrafiltration des Entfettungsbadmediums musste die Ultrafiltrationsmembran in diesem Versuch alle ein bis zwei Wochen gereinigt werden. Mit einer erweiterten Vorfiltration des Spülwassermediums könnten diese Reinigungsintervalle verlängert werden. Die Lebensdauer der Membran ist mit 6 Jahren anzusetzen

Für die Umkehrosiose ist erfahrungsgemäß ebenfalls mit einer Lebensdauer von 6 Jahren zu rechnen, wobei eine Standzeit von einem Jahr zu erwarten ist.

Reinigungs- und Spülprozeduren

Da bei der Ultrafiltration des Entfettungsspülbadmediums ein rascher Permeabilitätsabfall zu verzeichnen war, wurden während der Versuchsdauer 3 Membranreinigungen durchgeführt. Während die erste Reinigung nur sehr kurz für eine Permeabilitätssteigerung sorgte und die zweite Reinigung sogar niedrigere Permeabilitäten zur Folge hatte, konnte mit der dritten Reinigung eine deutliche Steigerung der Permeabilität erreicht werden. Der Unterschied zu den vorhergehenden Reinigungen war, dass nach dem alkalischen Reinigungsschritt kein saurer Reinigungsschritt durchgeführt wurde. In Tabelle 4-15 sind die Reinigungsparameter der einzelnen Membranreinigungen dargestellt. Vor und nach jedem Reinigungsschritt wurde die Membran mit VEW gespült.

Tabelle 4-15: Parameter der Membranreinigungen der Ultrafiltrationsmembran

Reinigung	Alkalischer Reinigungsschritt			Saurer Reinigungsschritt		
	pH	Temperatur	Dauer	pH	Temperatur	Dauer
1	10	Raumtemp.	30 min	2,5	Raumtemp.	30 min
2	11,5	30 °C	60 min	2,5	30 °C	60 min
3	12,2	30°C	180 min	-	-	-

Bei einer genaueren Betrachtung der eingesetzten Membran im Labor der i+f process GmbH konnten metallähnliche Verblockungen auf der Membran festgestellt werden. Diese konnten durch einen nicht mehr funktionstüchtigen Beutelfilter auf die Membran gelangen, die somit Verschmutzungen aus dem Tauchbad 1.1 ausgesetzt war und verblockte. Die so entstandene mechanische Verblockung konnte nicht mit einer Membranreinigung gelöst werden, was ursächlich für die kurze Dauer der Permeabilitätserhöhung war.

Zusammenfassung

Das Permeat der Umkehrosmose kann mit Leitfähigkeiten von im Mittel 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dem Spülbad wieder zugeführt werden. Die eingesetzte Membran der Firma Koch lieferte gute Ergebnisse um einen dauerhaften Einsatz zu gewährleisten.

Bei der Ultrafiltration kann die im Versuch rasch abnehmende Permeabilität voraussichtlich durch weitere Vorfiltration des Spülwassers dauerhaft auf hohem Niveau gehalten werden.

4.2.3 Nanofiltration des Spülbadwassers aus der Phosphatierung zur Rückführung von Wertstoffen

Mit Hilfe einer Nanofiltrationsanlage wurde ein Teilstrom aus dem Spülwasserbecken nach der Phosphatierung aufbereitet. Ziel der Aufbereitung ist es, bei einer späteren Großanlage Schwermetalle durch Retentatrückführung in die Phosphatierung zu recyceln. Das Permeat kann nach Aufbereitung mittels Umkehrosmose und Ionenaustauscher als Spülwasser verwendet werden.

Ziele des Verfahrens sind somit:

- Rückführung von Wertstoffen (wie Zn, Ni, Mn) in das Phosphatierbad
- Ausschleusen unerwünschter Stoffe wie NO_3^- , NH_4^+ und das prozessbedingt zugeführte SO_4^{2-} über das Permeat.

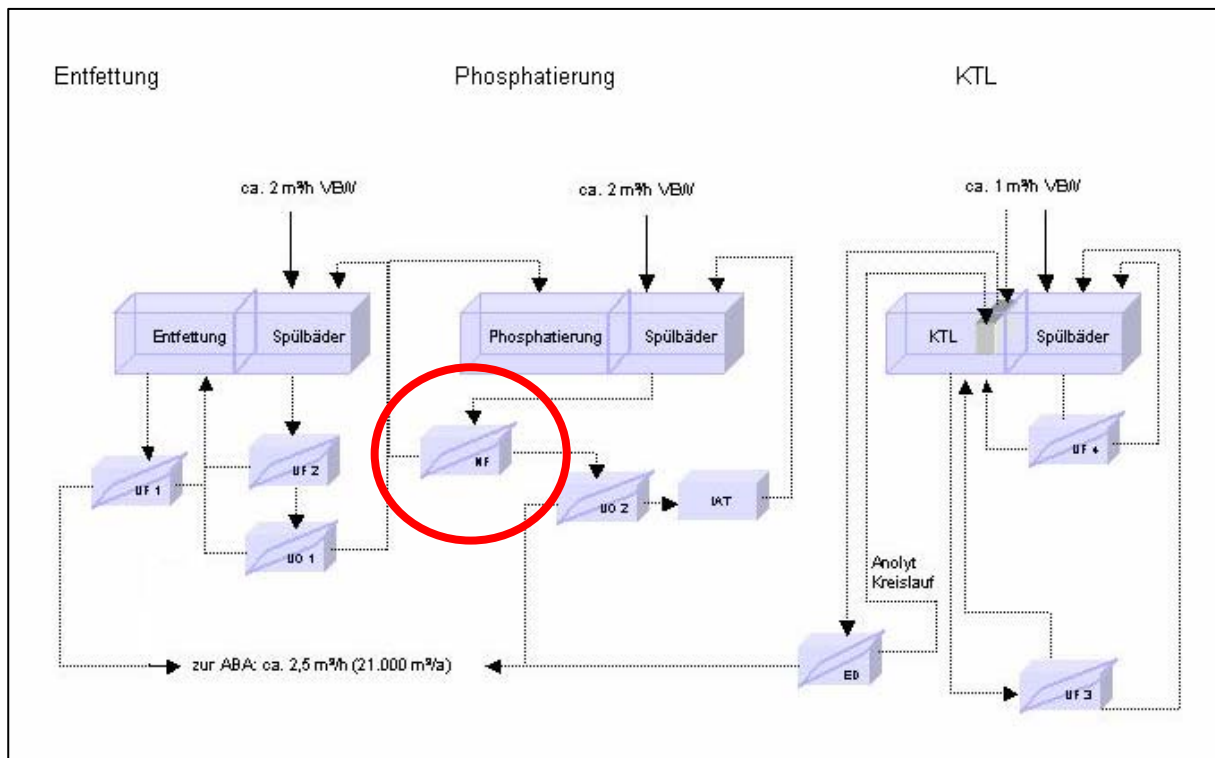


Abbildung 4-28: Fließbild Spülwasseraufbereitung nach Phosphatierung (NF)

Das im Spülwasser enthaltene Kation Ammonium soll mit dem Permeat aus dem System entfernt werden, um bei der Rückführung des Retentats eine Aufsatzung des Prozessbades zu vermeiden. Desweiteren wird ein niedriger Eisengehalt im Retentat angestrebt, um bei hohen Ausbeuten nicht die Löslichkeitsgrenze von Eisenphosphatsalzen zu überschreiten, und somit um Scaling zu verhindern.

Die im Spülwasser enthaltenen Anionen Nitrat, Sulfat und Phosphat sollen ebenfalls mit dem Permeat ausgeschleust werden, um die Aufsatzung des Prozessbades zu vermeiden. Im Phosphatbecken ist außerdem ein Nitrat-Grenzwert von 10 ppm einzuhalten, da es bei höheren Nitratgehalten zu Lochkorrosion kommen kann. Noch kritischer ist der Grenzwert von 5 ppm für Sulfat.

Versuchsaufbau und -durchführung

Im Bereich der Phosphatierungsanlage wurde eine halbautomatische, diskontinuierlich betriebene NF-Anlage installiert und mit zwei Membranmodulen bestückt, die in die in Abbildung 4-29 genannten Druckrohre eingebaut wurden. Die NF Versuchsanlage wurde im Bypass zum Phosphatierspülbad installiert.

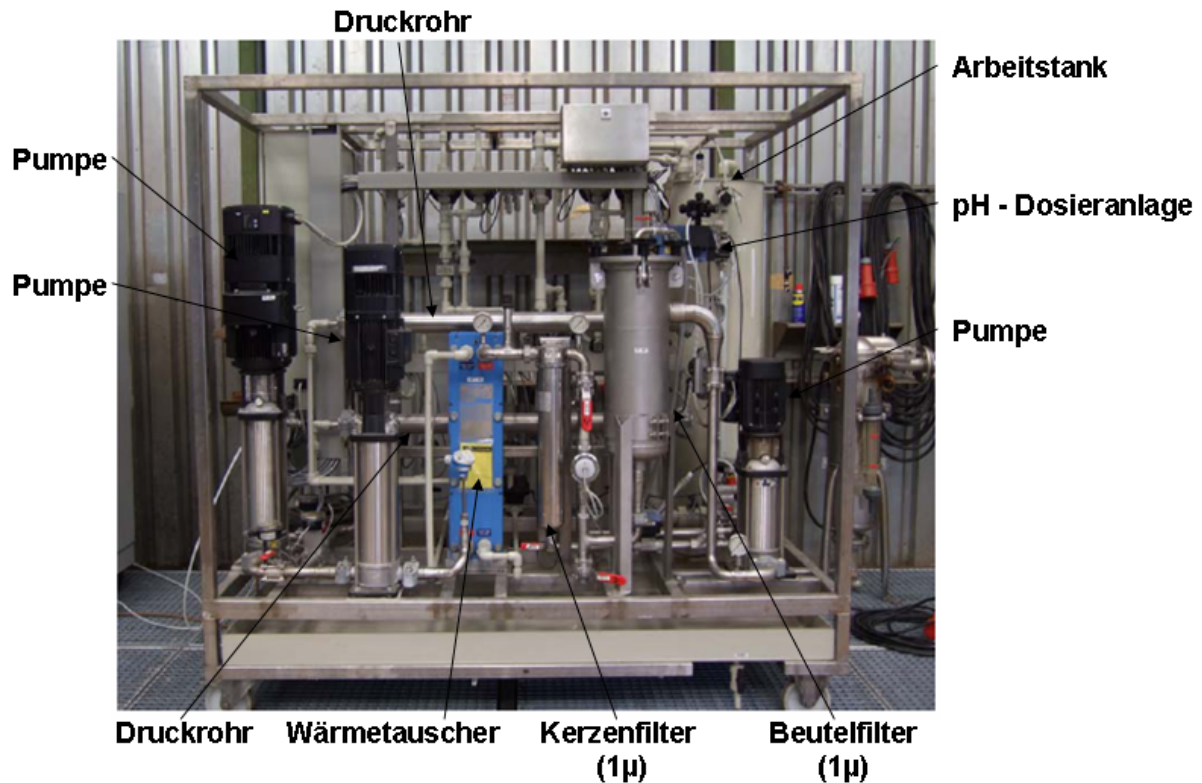


Abbildung 4-29: Nanofiltrationsanlage

Gespeist wurde die NF-Anlage aus einem 150 l großen Arbeitsbehälter. Zur Vermeidung von Membranverblockungen durchlief der Feedstrom einen Beutelfilter und anschließend einen Kerzenfilter. Drei frequenzgesteuerte Kreiselpumpen sorgten für den benötigten Druck und den Transport des Feedstroms durch die in den Druckrohren eingesetzten Membranen. Zur Kühlung der Anlage wurde ein Wärmetauscher eingesetzt, der über einen externen Kühlkreislauf und Temperaturregelung für eine konstante Betriebstemperatur sorgte.

Es bestand die Möglichkeit der Probenahme von Permeat, Retentat und Feedlösung (Spülwasser). Die Permeatdurchflussanzeiger gewährleisteten eine ständige Überwachung des Permeatstroms jedes einzelnen Moduls.

Insgesamt wurden drei Membranmodule miteinander verglichen, wobei jeweils zwei Module gleichzeitig eingebaut und parallel betrieben werden konnten. Bei den Membranmodulen handelte es sich um die in Tabelle 4-16 aufgeführten Nanofiltrations-Spiralwickелеlemente.

Tabelle 4-16: Verwendete Nanofiltrationsmodule

Hersteller	Modul	Material	Fläche [m ²]	MgSO ₄ -Rückhalt
Saehan	NE 2540	Polyamid	2,5	99,5 %
Koch	SR 3	Polyamid	2,5	99,4%
GE/Osmonics	DK 2540	Polyamid	2,6	nicht bekannt

Da der Anlagenbetrieb weitestgehend automatisiert war, konnten Betriebsparameter wie Permeatfluss, Feeddruck, Retentatdruck, Kühlwassertemperatur sowie der Füllstand des NF-Arbeitstanks über die Bedienoberfläche der Anlagensteuerung eingegeben und verändert werden. Die anschließende Datenerfassung erfolgte über einen Prozessrechner.

Die Nanofiltrationsversuche des Phosphatierungsspülbadmediums teilten sich in zwei Abschnitte, in denen zwei verschiedene Lieferanten der Phosphatierungsbadchemikalien untersucht wurden (Chemikalienlieferant A und B). Da nicht alle drei Membranmodule gleichzeitig getestet werden konnten, wurden zunächst die Module von Osmonics und Saehan und anschließend die Module von Osmonics und Koch für die Versuche verwendet. Am 24.10.2007 wurde die NF-Anlage in Betrieb genommen (Chemikalienlieferant A). Wegen der Kaskadenführung von der VEW-Spüle über Spüle 2.2 zur Spüle 2.1, enthielt Spüle 2.1 durch Verschleppung hohe Konzentrationen an Chrom aus der Passivierung. Da befürchtet wurde, dass es dadurch zu Membranverblockung kommen könnte bestand das Feed bei den Versuchen mit Chemikalienlieferant A anfangs aus einer Mischung von 100 L Phosphatierlösung und 900 L VE-Wasser, die aus einem KTC der NF-Anlage zugeführt wurde. Diese Mischung sollte die Konzentration und Zusammensetzung der Inhaltsstoffe des Spülwassers aus Spüle 2.1 insbesondere des Nickels widerspiegeln. Wie Tabelle 4-17 zeigt, war dies größtenteils der Fall. Im späteren Verlauf der Versuche wurde die Lösung direkt aus der Spüle 2.1 entnommen. Hierbei traten dann Probleme durch Membranfouling auf, die in den Ergebnissen zu Reinigungs- und Spülprozeduren besprochen werden. Während der Versuche mit Chemikalienlieferant B wurde ausschließlich das Wasser aus Tauchspüle 2.1 verwendet, wobei der Zulauf über zwei kaskadierende KTC erfolgte. In dem KTC, der mit Spülwasser aus der Tauchspüle 2.1 befüllt wurde, war ein Füllstandsanzeiger installiert, der den Arbeitstank nach abnehmenden Füllstand, erneut auf den eingestellten Füllstandswert befüllte. Somit war eine kontinuierliche Befüllung des NF-Arbeitstanks möglich und der Tagesbetrieb gewährleistet.

In beiden Versuchsphasen wurden Retentat und Permeat nicht in das Phosphatierungsbad zurückgeführt.

Tabelle 4-17: Vergleich der Zusammensetzung von 10 %iger Phosphatierlösung und Wasser aus der Tauchspüle 2.1

	Zn [mg/L]	Ni [mg/L]	Mn [mg/L]	Fe [mg/L]	SO ₄ ²⁻ [mg/L]	NH ₄ ⁺ [mg/L]	NO ₃ ⁻ [mg/L]	PO ₄ ³⁻ [mg/L]
Phosphatierlösung 10%ig	71,8	32,4	45,1	0,97	< 40	46,5	236,4	866,5
Wasser aus Tauchspüle 2.1	47,3	24,7	21,5	< 0,4	< 40	43,2	239,7	560,9

Um eine Membranverblockung durch Phosphatschlamm, bestehend aus Eisenphosphaten, zu verhindern, erfolgte eine pH-Wert-Einstellung des Feed auf Werte unter 2,5 (Dieses Verfahren unterliegt dem rechtskräftig erteilten europäischen Patent EP 1392887 der Firma Henkel vom 03.01.2007). Eisen und Phosphat sind im Spülwasser enthalten und können in der Vorfiltration nicht sicher entfernt werden.

Es wurden insgesamt 9 verschiedene Betriebszustände untersucht. Zum Einen wurde die Aufkonzentrierung der Feedlösung im NF-Arbeitstank zwischen 5, 10 und 15-fach variiert. Dies entspricht einer Permeatausbeute von 80 %, 90 % und 93,3%. Für jede Ausbeute wurden außerdem pH-Werte von 2,0, 2,2 und 2,4 eingestellt.

Leitfähigkeit (mS/cm), Temperatur (°C) und pH-Wert wurden mit einem pH-/Lf-Meter stündlich gemessen. Die Messungen erfolgten für die Permeate, das Retentat, das Feed (NF-Arbeitstank) sowie das Spülwasser(KTC Inhalt).

Um die Membranrückhalte beurteilen zu können wurden zum Ende eines Versuchstages Permeat-, Retentat- sowie Feedproben genommen und mit Küvettentests der Firma Dr. Lange auf Zink, Nickel, Mangan, Eisen (III), Ammonium, Nitrat, ortho-Phosphat und Sulfat untersucht

V Versuchsergebnisse

Permeabilitäten Chemikalienlieferant A

Der Verlauf der Permeabilitäten sowie die Einflüsse von TMP, pH-Wert und Aufkonzentrierung können Abbildung 4-30 entnommen werden. Die Permeabilitäten der Membran von Osmonics lagen über die gesamte Versuchsdauer über denen der Membran von Saehan und unter denen der Membran von Koch. Bei zunehmendem TMP nahm die Differenz der Permeabilitäten von Osmonics und Koch ab. Während bei einem TMP von 5 bar die Membran von Osmonics noch eine 14% niedriger Permeabilität hatte, als die von Koch (3,5 bzw 4,0 L/(m²·h·bar)) waren es bei einem TMP von 7,5 bar nur noch 9% (2,61 bzw. 2,87 L/(m²·h·bar)). Die Permeabilität der Membran von Saehan war dagegen durchschnittlich 17,5% niedriger als die der Membran von Osmonics (2,14 bzw. 2,59 L/(m²·h·bar)).

Wie zu erwarten war, wurden die höchsten Permeabilitäten bei der niedrigsten Aufkonzentrierungsstufe beobachtet. Ein signifikanter Unterschied zwischen 10-facher und 15-facher Aufkonzentrierung ist nicht festzustellen.

Weiterhin kann Abbildung 4-30 entnommen werden, dass bei höheren pH-Werten tendenziell höhere Permeabilitäten zu beobachten waren. Somit kann die Nanofiltration auch mit dem höheren pH-Wert von 2,4 betrieben werden, was den positiven Effekt hat, dass weniger Säure zum Einstellen des pH-Werts benötigt wird.

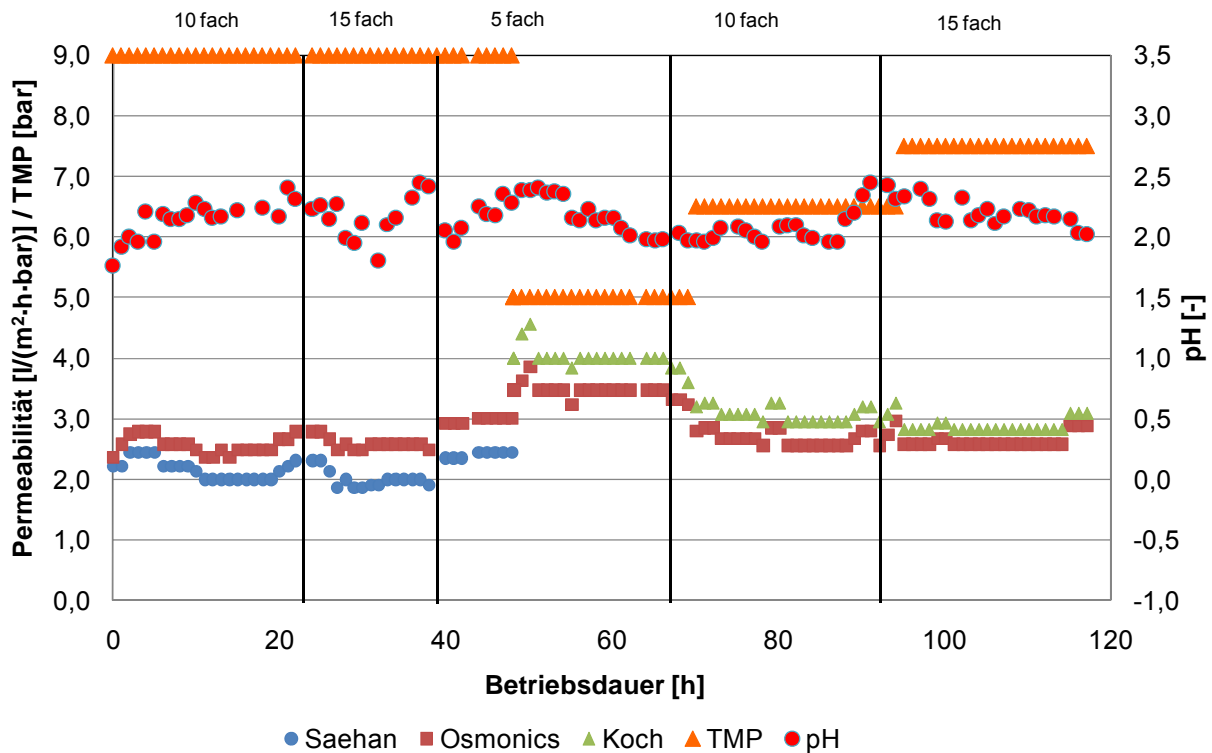


Abbildung 4-30: Permeabilitäten der NF-Membranen sowie TMP, pH-Werte und Aufkonzentrierungsstufen bei Chemikalienlieferant A über die Betriebsdauer (T = 28 °C)

Permeabilitäten Chemikalienlieferant B

Tabelle 4-30 zeigt die Permeabilitätsverläufe der drei Membranen sowie pH und TMP über die Betriebsdauer. Wie bei den Versuchen mit Chemikalienlieferant A waren die Permeabilitäten der Membran von Osmonics deutlich höher als die der Membran von Saehan (nach anfänglichem Abfall im Mittel 3,2 bzw. 1,5 L/(m²·h·bar)). Die Differenz ist jedoch höher als in den vorangegangenen Versuchen, wohingegen die Permeabilitätsdifferenz zwischen der Membran von Osmonics und der von Koch geringer ausfällt (3,1 bzw. 3,4 L/(m²·h·bar)).

Der Einfluss der Aufkonzentrierungsstufen auf die Permeabilität ist weniger stark ausgeprägt als bei den vorherigen Versuchen. Dennoch ist ein Abfall der Permeabilität beim Übergang zu einer höheren Aufkonzentrierung zu beobachten.

Ein Zusammenhang zwischen pH-Wert und Permeabilität ist nicht klar zu erkennen.

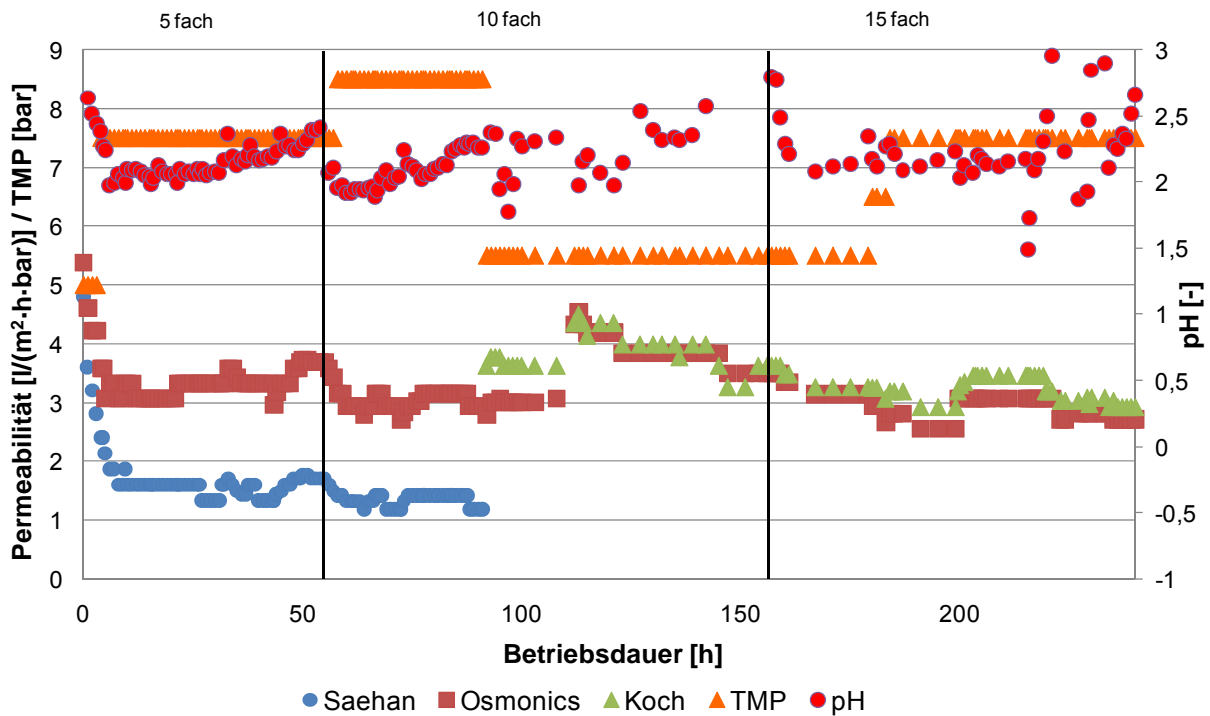


Abbildung 4-31: Permeabilitäten der NF-Membranen sowie TMP, pH-Werte und Aufkonzentrationsstufen bei Chemikalienlieferant B über die Betriebsdauer (T = 28 °C)

Membranrückhalte Chemikalienlieferant A

Die in Tabelle 4-18 bis Tabelle 4-20 aufgeführten Schwermetallkonzentrationen sowie die Membranrückhalte in Tabelle 4-21 zeigen, dass alle Membranen in allen Versuchseinstellungen mindestens 99% der im Retentat enthaltenen Schwermetalle zurückgehalten haben. Die niedrigsten Permeatkonzentrationen konnten mit der Membran von Osmonics erreicht werden. Die Permeatkonzentrationen der Membran von Koch lagen minimal 6% (Mn, 5-fache Aufkonz., pH = 2,0) und maximal 127% (Zn, 10-fache Aufkonz., pH = 2,0) über denen von Osmonics. Bei der Membran von Saehan waren es minimal 100% (Zn, 5-fache Aufkonz, pH = 2,0) und maximal 544% (Zn, 10-fache Aufkonz, pH = 2,4). Aufgrund dieser Ergebnisse sind die Membranen von Osmonics und Kochmembran am besten geeignet, Schwermetalle zurückzuhalten.

Die niedrigsten Sulfatrückhalte hatte die Membran von Koch gefolgt von Osmonics und Saehan. Also lässt sich mit der Membran von Koch am leichtesten der Sulfat-Grenzwert von 5 ppm in der Phosphatierung einhalten. Die umgekehrte Reihenfolge ergibt sich für den Rückhalt von Nitrat. Hier wurden mit der Membran von Saehan die niedrigsten und mit der Membran von Koch die höchsten Rückhalte erzielt. Bei Ammonium und Phosphat wiederum wurden die niedrigsten Membranrückhalte mit der Membran von Osmonics erreicht und die höchsten mit der Membran von Saehan, wobei Osmonics und Koch annähernd identische Phosphatrückhalte aufwiesen.

Somit sind die Membranen von Koch und Osmonics am besten geeignet, die Ziele des hohen Schwermetallrückhalts bei gleichzeitig möglichst hoher Durchlässigkeit für Salzionen zu erfüllen.

Tabelle 4-18: Retentat- und Permeatkonzentrationen (in mg/L) der NF für Chemikalienlieferant A (5-fache Aufkonzentrierung)

Aufkonz. / pH	Zn	Ni	Mn	Fe	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
5 / 2,0								
Retentat	466	204	290	1	3100	110	315	3004
Saehan	2,4	0,9	1,2	<0,2	167	8	285	271
Osmonics	1,2	0,3	0,4	<0,2	350	36	201	850
Retentat	263	114	162	4	2300	72	352	1717
Koch	0,460	0,238	0,264	<0,2	849	11	165	857
Osmonics	0,307	0,220	0,249	<0,2	482	17	170	952
5 / 2,2								
Retentat	374	178	260	1	1800	114	282	2774
Saehan	1,9	0,8	1,1	<0,2	125	7	270	212
Osmonics	0,9	0,3	0,4	<0,2	211	34	196	830
Retentat	204	85	119	4	2100	53	366	1344
Koch	0,828	0,264	0,320	<0,2	612	13	178	782
Osmonics	0,440	0,245	0,300	<0,2	289	21	154	856
5 / 2,4								
Retentat	329	154	228	1	1800	107	243	2422
Saehan	2,5	0,9	1,6	<0,2	68	11	229	202
Osmonics	1,1	0,4	0,4	<0,2	112	36	164	825
Retentat	247	104	151	5	1300	83	357	1692
Koch	0,745	0,426	0,523	<0,2	347	34	133	781
Osmonics	0,474	0,356	0,447	<0,2	187	39	90	801

Tabelle 4-19: Retentat- und Permeatkonzentrationen (in mg/L) der NF für Chemikalienlieferant A (10-fache Aufkonzentrierung)

Aufkonz. / pH	Zn	Ni	Mn	Fe	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
10 / 2,0								
Retentat	480	228	352	1	4500	120	214	2501
Saehan	4,0	1,5	2,3	<0,2	380	8	198	239
Osmonics	1,6	0,5	0,7	<0,2	506	34	104	775
Retentat	699	311	440	1	4100	101	416	1979
Koch	0,879	0,501	0,684	<0,2	1264	13	216	832
Osmonics	0,387	0,273	0,373	<0,2	723	32	214	1007
10 / 2,2								
Retentat	547	242	345	1	4300	111	288	2592
Saehan	4,0	1,5	2,1	<0,2	315	10	197	243
Osmonics	1,6	0,5	0,7	<0,2	478	44	156	730
Retentat	506	221	315	1	3100	94	456	1695
Koch	0,489	0,323	0,375	<0,2	600	16	170	824
Osmonics	0,334	0,251	0,280	<0,2	359	27	204	897
10 / 2,4								
Retentat	563	245	337	1	3500	124	336	2739
Saehan	11,6	3,1	5,0	<0,2	337	33	248	260
Osmonics	1,8	0,6	0,9	<0,2	304	50	176	860
Retentat	468	209	303	1	2000	99	491	1824
Koch	0,455	0,364	0,448	<0,2	298	14	162	854
Osmonics	0,387	0,243	0,284	<0,2	104	39	198	924

Tabelle 4-20: Retentat- und Permeatkonzentrationen (in mg/L) der NF für Chemikalienlieferant A (15-fache Aufkonzentrierung)

Aufkonz. / pH	Zn	Ni	Mn	Fe	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
15 / 2,0								
Retentat	763	343	502	0	6600	104	345	3336
Saehan	4,6	1,8	2,6	<0,2	383	12	300	322
Osmonics	1,8	0,7	0,8	<0,2	725	54	218	806
Retentat	561	251	335	1	3100	106	534	2570
Koch	0,622	0,419	0,512	<0,2	712	20	252	998
Osmonics	0,375	0,204	0,237	<0,2	342	44	250	1034
15 / 2,2								
Retentat	846	397	540	0	6000	117	315	3456
Saehan	4,6	1,9	2,8	<0,2	195	13	210	220
Osmonics	1,8	0,6	0,7	<0,2	471	55	183	756
Retentat	621	297	411	1	3100	108	490	2258
Koch	0,843	0,539	0,727	<0,2	538	19	195	970
Osmonics	0,465	0,322	0,338	<0,2	209	44	214	768
15 / 2,4								
Retentat	855	380	558	0	2900	132	384	3857
Saehan	4,6	1,9	2,6	<0,2	102	14	190	209
Osmonics	1,8	0,6	0,8	<0,2	245	49	147	770
Retentat	595	274	367	1	3100	112	576	2365
Koch	0,791	0,514	0,700	<0,2	519	21	202	991
Osmonics	0,419	0,283	0,318	<0,2	212	49	242	1023

Tabelle 4-21: Rückhalte der NF-Membranen in Prozent bezogen auf Retentatkonzentrationen (5-fache und 10-fache Aufkonzentrierung)

Aufkonz. / pH	Zn	Ni	Mn	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
5 / 2,0							
Saehan	99,5	99,6	99,6	94,6	92,7	9,5	91,0
Osmonics	99,7	99,9	99,9	88,7	67,3	36,2	71,7
Koch	99,8	99,8	99,8	63,1	84,7	53,1	50,1
Osmonics	99,9	99,8	99,8	79,0	76,4	51,7	44,6
5 / 2,2							
Saehan	99,5	99,6	99,6	93,1	93,9	4,3	92,4
Osmonics	99,8	99,8	99,8	88,3	70,2	30,5	70,1
Koch	99,6	99,7	99,7	70,9	75,5	51,4	41,8
Osmonics	99,8	99,7	99,7	86,2	60,4	57,9	36,3
5 / 2,4							
Saehan	99,2	99,4	99,3	96,2	89,7	5,8	91,7
Osmonics	99,7	99,7	99,8	93,8	66,4	32,5	65,9
Koch	99,7	99,6	99,7	73,3	59,0	62,7	53,8
Osmonics	99,8	99,7	99,7	85,6	53,0	74,8	52,7
10 / 2,0							
Saehan	99,2	99,3	99,3	91,6	93,3	7,5	90,4
Osmonics	99,7	99,8	99,8	88,8	71,7	51,4	69,0
Koch	99,9	99,8	99,8	69,2	87,1	48,1	58,0
Osmonics	99,9	99,9	99,9	82,4	68,3	48,6	49,1
10 / 2,2							
Saehan	99,3	99,4	99,4	92,7	91,0	31,6	90,6
Osmonics	99,7	99,8	99,8	88,9	60,4	45,8	71,8
Koch	99,9	99,9	99,9	80,6	83,0	62,7	51,4
Osmonics	99,9	99,9	99,9	88,4	71,3	55,3	47,1
10 / 2,4							
Saehan	97,9	98,7	98,5	90,4	73,4	26,2	90,5
Osmonics	99,7	99,8	99,7	91,3	59,7	47,6	68,6
Koch	99,9	99,8	99,9	85,1	85,9	67,0	53,2
Osmonics	99,9	99,9	99,9	94,8	60,6	59,7	49,3

Tabelle 4-22: Rückhalte der NF-Membranen in Prozent bezogen auf Retentatkonzentrationen (15-fache Aufkonzentrierung)

Aufkonz. / pH	Zn	Ni	Mn	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
15 / 2,0							
Saehan	99,4	99,5	99,5	94,2	88,5	13,0	90,3
Osmonics	99,8	99,8	99,8	89,0	48,1	36,8	75,8
Koch	99,9	99,8	99,8	77,0	81,1	52,8	61,2
Osmonics	99,9	99,9	99,9	89,0	58,5	53,2	59,8
15 / 2,2							
Saehan	99,5	99,5	99,5	96,8	88,9	33,3	93,6
Osmonics	99,8	99,8	99,9	92,2	53,0	41,9	78,1
Koch	99,9	99,8	99,8	82,6	82,4	60,2	57,0
Osmonics	99,9	99,9	99,9	93,3	59,3	56,3	66,0
15 / 2,4							
Saehan	99,5	99,5	99,5	96,5	89,4	50,5	94,6
Osmonics	99,8	99,8	99,9	91,6	62,9	61,7	80,0
Koch	99,9	99,8	99,8	83,3	81,3	64,9	58,1
Osmonics	99,9	99,9	99,9	93,2	56,3	58,0	56,7

Membranrückhalte Chemikalienlieferant B

Tabelle 4-23 bis Tabelle 4-25 sind die Konzentrationen von Schwermetallen und Ionen, die zur Aufsalzung des Phosphatierungsbadetes beitragen, aufgelistet. Zu den verschiedenen Betriebseinstellungen hinsichtlich Aufkonzentrierung des Retentats und pH-Wert sind jeweils die zusammengehörenden Werte für das Retentat und die entsprechenden Permeate verzeichnet. Für die Membranrückhalte in Tabelle 4-26 wurden Mittelwerte gebildet, wenn mehrere Messungen für einen Betriebspunkt vorlagen.

Tabelle 4-23: Retentat- und Permeatkonzentrationen der NF in mg/L bei Chemikalienlieferant B (5-fache Aufkonzentrierung)

Aufkonzentrierung / pH	Zn	Ni	Mn	Fe	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁺
5 / 2,0								
Retentat	336	162	147	0,6	2080	164	440	1511
Saehan	6,1	2,8	4,6	< 0,2	236	12	393	211
Osmonics	2,1	0,4	1,1	< 0,2	312	44	287	762
Retentat	333	165	148	0,5	2160	139	380	1459
Saehan	5,6	2,9	4,7	< 0,2	257	8	331	197
Osmonics	1,1	0,2	0,8	< 0,2	382	36	265	604
Retentat	267	137	126	0,5	2210	134	397	1395
Saehan	5,8	2,6	4,7	< 0,2	209	4	355	141
Osmonics	0,7	0,2	0,5	< 0,2	279	13	282	583
5 / 2,2								
Retentat	242	125	111	0,4	2300	156	456	1602
Saehan	3,4	1,8	2,6	< 0,2	112	14	336	138
Osmonics	0,4	0,1	0,3	< 0,2	152	44	292	506
5 / 2,4								
Retentat	152	78	69	0,4	860	60	217	693
Saehan	2,0	1,0	1,6	< 0,2	< 40	11	144	38
Osmonics	0,3	0,1	0,2	< 0,2	< 40	41	104	83

Tabelle 4-24: Retentat- und Permeatkonzentrationen der NF in mg/L bei Chemikalienlieferant B (10-fache Aufkonzentrierung)

Aufkonzentrierung / pH	Zn	Ni	Mn	Fe	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁺
10 / 2,0								
Retentat	329	179	159	0,5	3110	161	445	1529
Saehan	5,0	2,4	3,1	< 0,2	221	11	381	155
Osmonics	0,4	0,2	0,2	< 0,2	365	40	238	746
Retentat	258	135	120	0,4	2640	103	204	909
Saehan	1,9	1,7	1,8	< 0,2	160	6	167	90
Osmonics	0,3	0,2	0,2	< 0,2	231	21	138	370
10 / 2,2								
Retentat	329	170	153	0,5	2470	145	295	1560
Saehan	5,3	2,5	2,9	< 0,2	150	11	253	141
Osmonics	0,5	0,2	0,4	< 0,2	182	36	229	653
Retentat	303	152	138	0,4	1910	102	332	1022
Koch	1,5	0,7	0,8	< 0,2	467	29	163	281
Osmonics	0,6	0,3	0,4	< 0,2	185	33	214	459
10 / 2,4								
Retentat	153	78	68	1,2	547	89	508	1348
Koch	0,5	0,2	0,2	< 0,2	< 40	14	187	330
Osmonics	0,3	0,1	0,1	< 0,2	< 40	25	219	551

Tabelle 4-25: Retentat- und Permeatkonzentrationen der NF in mg/L bei Chemikalienlieferant B (15-fache Aufkonzentrierung)

Aufkonzentrierung / pH	Zn	Ni	Mn	Fe	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁺
15 / 2,0								
Retentat	168	92	79	0,7	1870	117	305	949
Koch	0,3	0,2	0,2	< 0,2	763	8	218	517
Osmonics	0,7	0,4	0,4	< 0,2	187	9	278	437
Retentat	143	82	70	0,2	150	102	420	1670
Koch	0,2	0,2	0,2	< 0,2	< 40	7	222	126
Osmonics	0,9	0,5	0,5	< 0,2	< 40	10	304	156
15 / 2,2								
Retentat	414	210	181	0,3	3170	141	402	1409
Koch	1,2	0,6	0,5	< 0,2	702	39	255	739
Osmonics	0,7	0,5	0,5	< 0,2	217	40	326	570
Retentat	226	119	103	0,8	2110	42	26	272
Koch	0,7	0,4	0,4	< 0,2	780	7	19	165
Osmonics	0,2	0,2	0,2	< 0,2	259	9	25	130
15 / 2,4								
Retentat	155	84	72	1,3	1108	93	279	949
Koch	2,1	1,1	1,2	< 0,2	199	26	164	677
Osmonics	0,2	0,2	0,2	< 0,2	< 40	36	187	39
Retentat	74	40	35	0,3	918	51	20	163
Koch	0,2	0,2	0,2	< 0,2	321	10	16	91
Osmonics	0,4	0,3	0,2	< 0,2	< 40	9	19	71

Tabelle 4-26: Gemittelte Membranrückhalte in Prozent bei Chemikalienlieferant B

Aufkonzentrierung / pH	Zn	Ni	Mn	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
5 / 2,0							
Saehan	98,1	98,2	96,7	89,1	94,6	11,4	87,5
Osmonics	99,6	99,8	99,4	84,9	79,2	31,3	55,5
5 / 2,2							
Saehan	98,6	98,6	97,7	95,1	91,0	26,3	91,4
Osmonics	99,8	99,9	99,7	93,4	71,8	36,0	68,4
5 / 2,4							
Saehan	98,7	98,7	97,7	95,3	81,7	33,6	94,5
Osmonics	99,8	99,9	99,7	95,3	31,7	52,1	88,0
10 / 2,0							
Saehan	98,9	98,7	98,3	93,4	93,7	16,3	90,0
Osmonics	99,9	99,9	99,9	89,8	77,4	39,4	55,3
10 / 2,2							
Saehan	98,4	98,5	98,1	93,9	92,4	14,2	91,0
Osmonics	99,8	99,9	99,7	92,6	75,2	22,4	58,1
Koch	99,5	99,5	99,4	75,5	71,6	50,9	72,5
Osmonics	99,8	99,8	99,7	90,3	67,6	35,5	55,1
10 / 2,4							
Koch	99,7	99,7	99,7	92,7	84,3	63,2	75,5
Osmonics	99,8	99,9	99,9	92,7	71,9	56,9	59,1
15 / 2,0							
Koch	99,8	99,8	99,7	66,3	93,1	37,8	69,0
Osmonics	99,5	99,5	99,4	81,7	91,3	18,2	72,3
15 / 2,2							
Koch	99,7	99,7	99,7	70,4	77,8	31,7	43,4
Osmonics	99,9	99,8	99,8	90,4	75,1	11,4	55,9
15 / 2,4							
Koch	99,2	99,1	98,9	73,5	76,2	30,6	36,4
Osmonics	99,7	99,5	99,6	96,0	71,8	19,0	76,2

Wie Tabelle 4-23 bis Tabelle 4-26 zu entnehmen, liegen die Schwermetallrückhalte aller drei Membranen bei 98 bis fast 100% (Ausnahme Mn bei 5-facher Aufkonzentrierung für die Membran von Saehan). Insgesamt die höchsten Rückhalte und damit die niedrigsten Permeatkonzentrationen werden mit der Membran von Osmonics erreicht. Die Membran von Koch hat nur geringfügig

niedrigere und teilweise sogar höhere Rückhalte während die Membran von Saehan durchgehend schlechtere Membranrückhalte für Schwermetalle aufweist. Für möglichst hohen Schwermetallrückhalt empfiehlt sich daher die Verwendung der Membran von Osmonics dicht gefolgt von der Membran von Koch. Die Membran von Saehan ist dagegen weniger empfehlenswert. Ein Zusammenhang zwischen pH-Wert und Rückhalt lässt sich nicht erkennen. Ebenso wenig lassen sich Rückschlüsse von dem Aufkonzentrierungsfaktor auf die Permeatkonzentrationen ziehen, da die Retentatkonzentrationen innerhalb einer Aufkonzentrierungsstufe stark schwanken und beispielsweise bei 15-facher Aufkonzentrierung teilweise niedrigere Retentatkonzentrationen vorlagen als bei 5-facher Aufkonzentrierung.

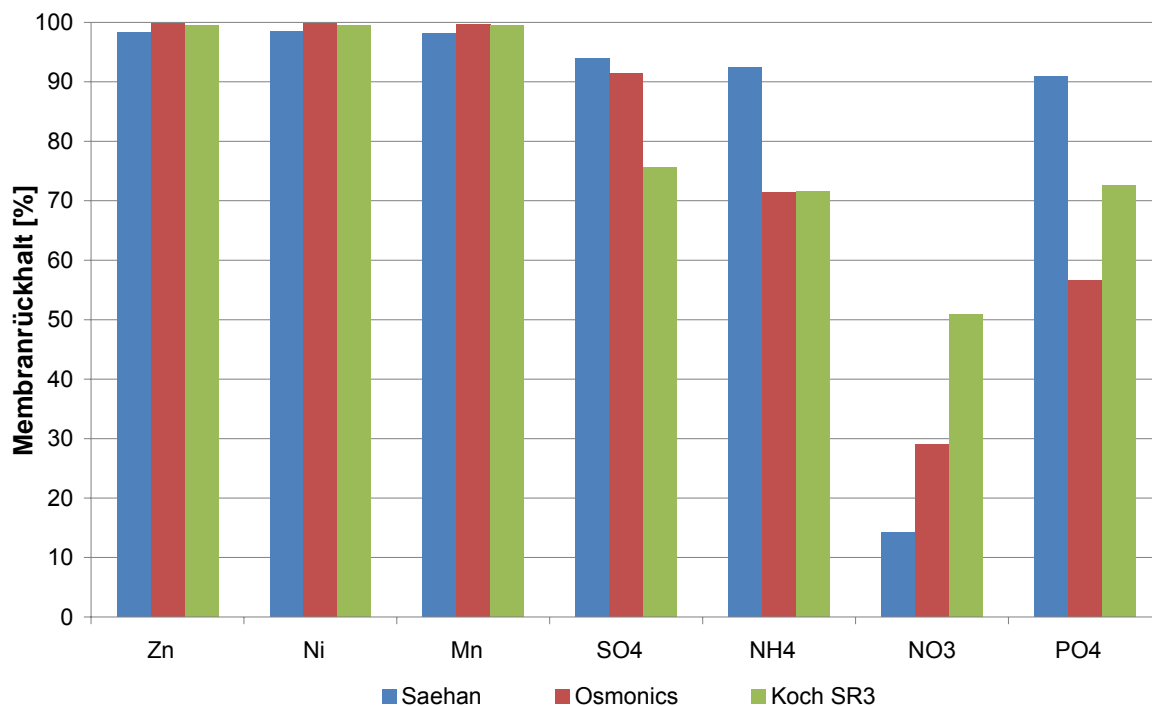


Abbildung 4-32: Membranrückhalte der Nanofiltration für Chemikalienlieferant B bei 10-facher Aufkonzentrierung und pH = 2,2

Um eine Aufsalzung des Prozessbades zu verhindern wird für die übrigen Parameter ein möglichst geringer Membranrückhalt benötigt. Wie in Abbildung 4-32 zu sehen, zeigen die Membranen je nach Parameter unterschiedliches Verhalten. Sulfat und Phosphat werden von der Membran von Koch am besten durchgelassen, gefolgt von Osmonics und Saehan. Den besten Ammoniumdurchlass hat dagegen die Membran von Osmonics. Koch zeigt etwas höhere Ammonium-Rückhalte, und Saehan die höchsten. Nitrat wird dagegen von der Membran von Saehan am schlechtesten zurückgehalten, während Koch den höchsten Rückhalt aufweist. Mit Ausnahme des Nitrats können die Ionen, welche zur Aufsalzung des Prozessbades beitragen, am besten mit den Membranen von Koch und Osmonics über das Permeat aus dem Prozesswasserkreislauf ausgeschleust werden.

Der Einfluss des pH-Werts auf den Ionenrückhalt ist nicht eindeutig. Mal findet mit steigendem pH-Wert eine Rückhaltzunahme statt (Phosphat, 5-fache Aufkonzentrierung, Saehan und Osmonics) mal eine Abnahme (Phosphat, 15-fache Aufkonzentrierung, Koch).

Reinigungs- und Spülprozeduren

Eine Membranreinigung war während des Versuchsbetriebs nicht nötig, da nicht an die Leistungsgrenze der Membranen gefahren werden konnte. Als bei den Versuchen mit Chemikalienlieferant A statt der verdünnten Phosphatierlösung Spülwassermedium aus der Tauchspüle 2.1 verwendet wurde, kam es jedoch bei beiden Membranen (Osmonics und Saehan) zu einem drastischen Permeabilitätsabfall von 50% innerhalb von 4 Tagen, der eine Membranreinigung erforderlich machte (siehe Abbildung 4-33). Dieser Permeabilitätsabfall ist in Abbildung 4-30 nicht dargestellt, da dort nur die Versuche mit der verdünnten Phosphatierlösung aufgetragen sind.

Tauchspüle 2.2 ist mit Mikroorganismen belastet, die durch die pH-Absenkung von 4,5 auf 3,8 in Spüle 2.1 abgetötet werden. Dort bilden sie eine schleimige Substanz, die nicht von einem Standard-Beutelfilter zurückgehalten wird. Diese wiederum verursachte ein starkes Membranfouling. In einer späteren Versuchsphase mit Chemikalienhersteller B wurde das Spülwassermedium in einer Kaskadenführung über zwei KTC der Nanofiltrationsanlage zugeführt. Mit dieser vorgeschalteten Sedimentation wurde der rasche Flussabfall aufgrund des starken Foulings nicht beobachtet.

Für die Reinigung wurden die Membranen zu Beginn mit VE-Wasser durchgespült, um ein neutrales Milieu zu erreichen. Im nächsten Schritt wurde VE-Wasser mittels Schwefelsäure angesäuert (pH = 1,9) und eine Stunde lang im Kreislauf umgewälzt. Anschließend wurde Zitronensäure mit VE-Wasser versetzt (pH = 1,1) und eine Stunde im Kreislauf umgewälzt. Das Ergebnis führte nicht zur erhofften Steigerung der Permeabilität, sondern zu einem leichten Absinken. Daher wurde im letzten Reinigungsschritt VE-Wasser mit Natronlauge versetzt (pH = 11,0) und für 1 Stunde im Kreislauf gefahren. Abschließend bleibt festzuhalten, dass sich die Permeabilität beider Membranen durch die Reinigung steigern ließ. Die Membran von Koch erzielte eine Permeabilitätssteigerung von 57 %, die Membran von Saehan sogar von 80 %. Die Ausgangspermeabilitäten konnten jedoch nicht wieder erreicht werden.

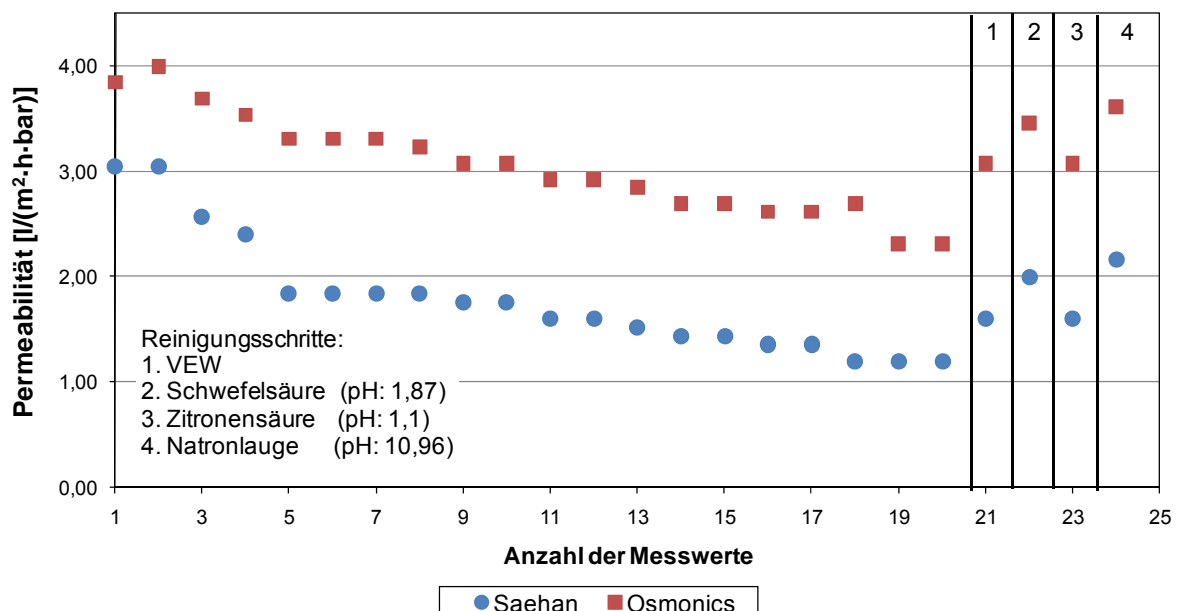


Abbildung 4-33: Permeabilitätsverlauf bei Filtration von Wasser aus Spüle 2.1 und Wirkung verschiedener Reinigungsschritte

Die Permeabilitäten beziehen sich auf die während der Filtration herrschende Temperatur von 28 °C.

Tabelle 4-27: Permeabilitäten der NF-Membranen in L/(m²·h·bar) vor und nach der Membranreinigung

	Vor Filtration mit Spülwasser 2.1	Vor Reinigung	Nach VE	Nach Schwefelsäure	Nach Zitronensäure	Nach Natronlauge
Osmonics	4,0	2,3	3,1	3,5	3,1	3,6
Saehan	3,0	1,2	1,6	2,0	1,6	2,2

Standzeiten der Membranen

Bei den durchgeführten Versuchen gab es keine Probleme, die auf ein Versagen der Membranen infolge von zu hohem Druck oder zu großem Feedstrom hinwiesen. Jede der eingesetzten Membranen funktionierte einwandfrei.

Zusammenfassung

Die Membran von Osmonics erzielte gegenüber der Saehanmembran deutlich höhere Fluss- und Permeabilitätswerte. Dieses Ergebnis zeichnet sich bei beiden Chemikalienlieferanten ab. Die Werte beim Einsatz der Membranen von Koch und Osmonics gleichen sich dagegen. Die Membran von Koch hat hier leichte Vorteile gegenüber der Membran von Osmonics. Zwar sind die Unterschiede nicht so deutlich wie im direkten Vergleich mit der Saehanmembran, jedoch liefert die Kochmembran bessere Permeabilitätswerte.

Anhand der durchgeführten Versuche kann der Einsatz der Membranen von Osmonics und Koch empfohlen werden. Die Kochmembran erzielte die geringfügig besseren Permeabilitätswerte. Bei den Schwermetallrückhalten und der Durchlässigkeit für Salze waren die Module vergleichbar. Ein weiterer Vorteil der Membran von Koch ist ihr geringer Sulfatrückhalt. In der Phosphatierung ist eine Sulfatkonzentration von weniger als 5 ppm zwingend einzuhalten. Dies lässt sich mit der Membran von Koch leichter erreichen als mit der Membran von Osmonics, da im Mittel mehr als die doppelte Menge an Sulfat mit dem Permeat ausgeschleust werden kann.

Die Membran von Saehan liegt in allen Punkten hinter den beiden Membranen und kann daher nicht für eine Verwendung zur Badpflege empfohlen werden.

Der Einfluss von pH und Aufkonzentrierungsfaktor auf die Permeatqualität bzw. die Stoffrückhalte war nicht signifikant. Daher kann das Verfahren auch mit hohen Permeatausbeuten und bei verhältnismäßig hohen pH-Werten (2,5 statt 2,0) betrieben werden. Beide Faktoren beeinflussen die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens positiv.

4.2.4 Weitergehende Aufbereitung des NF-Permeats des Spülbadwassers zur Gewinnung von Spülwasser

Als weiterer Behandlungsschritt kann das Nanofiltrationspermeat des Spülbadwassers aus der Phosphatierung wurde durch Umkehrosmose weiter aufbereitet werden. Auch in dieser Versuchsreihe erfolgten Untersuchungen mit beiden vorherigen Chemikalienlieferanten. Bei den Versuchen mit Chemikalienlieferant B wurde das UO-Permeat zusätzlich mittels Ionenaustauscher entsalzt, um VE-Wasser für die Wiederverwendung als Spülwasser zu gewinnen. Ziel der weitergehenden Aufbereitung ist es, bei einer späteren Großanlage das gesamte Spülwasser aufzubereiten, um einen geschlossenen Kreislauf für das Spülwasser und Schwermetallrecycling zu erzielen. Daher sind für die Umkehrosmose hohe Membranrückhalte für alle gelösten Stoffe erwünscht.

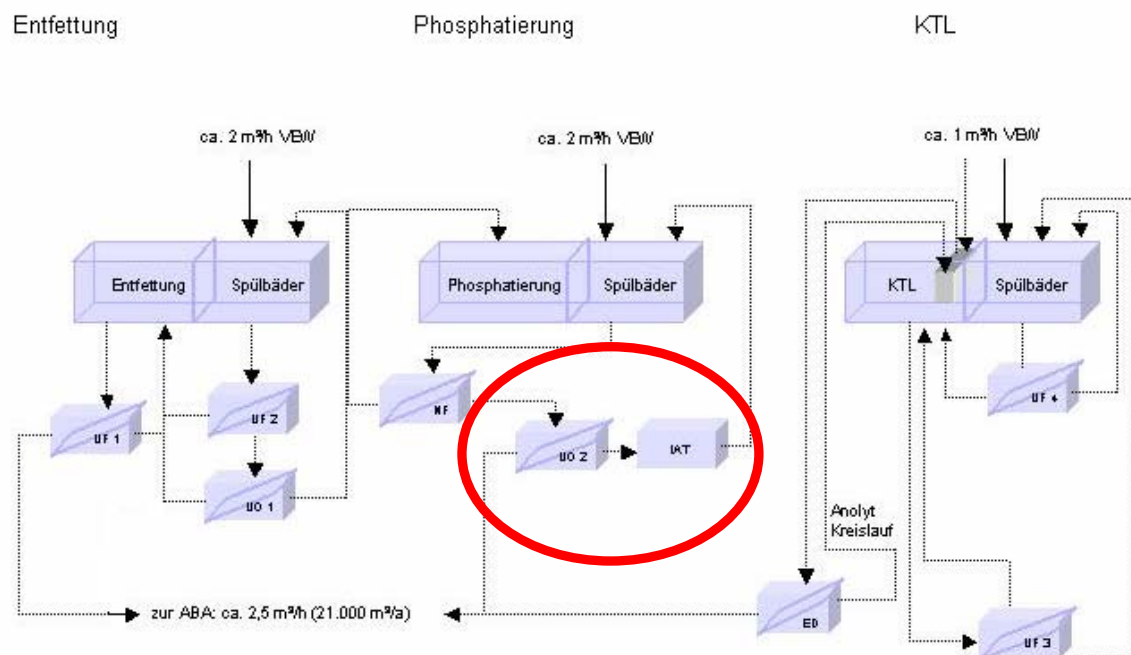


Abbildung 4-34: Spülwasseraufbereitung nach Phosphatierung (Umkehrosmose UO und Ionenaustausch IAT)

Versuchsaufbau und -durchführung

Bei den Versuchen mit Chemikalienlieferant A wurde die in Kapitel 4.2.3 beschriebene NF-Versuchsanlage durch Wechsel der Membranmodule zu einer Umkehrosmoseanlage umgebaut. Somit konnte kein paralleler Betrieb von Nanofiltration und Umkehrosmose verwirklicht werden. Stattdessen wurde zunächst eine ausreichende Menge an NF-Permeat produziert und in einem KTC gesammelt. Nach dem Wechsel der Membranmodule wurde für die Umkehrosmose der Arbeitsbehälter aus diesem KTC mit NF-Permeat (pH 3,0 - 3,8) gespeist.

Für die Versuche mit Chemikalienhersteller B wurde dagegen neben der NF-Anlage die in Kapitel 4.2.2 beschriebene UO-Anlage verwendet, so dass ein Parallelbetrieb von NF- und UO-Filtration möglich war.

Die Membranmodule wurden direkt in die Druckrohre eingesetzt. Dabei handelte es sich um folgende Umkehrosmose-Spiralwickelmodule:

- Dow FilmTec BW 30 (2,6 m², Polyamid TFC, 99,5% Chlorid-Rückhalt)
- Koch XR (2,5 m², Polyamid TFC, 99,75% Chlorid-Rückhalt)

Der bei Chemikalienlieferant B verwendete Ionenaustauscher (IAT) beinhaltete 200 L Mischbettharz, das zur Hälfte aus Kationenaustauscher- und Anionenaustauscherharzen bestand. Das gewonnene Permeat der Umkehrosmose wurde durch eine Leitung direkt dem IAT zugeführt.

Chemikalienlieferant A

Am 14.01.2008 wurde die Versuchsanlage in Betrieb genommen. Dabei wurden beide UO-Module parallel verwendet. Der UO-Arbeitstank wurde aus einem zwischengeschalteten KTC mittels Pumpe gespeist. In dem KTC, der mit NF-Permeat befüllt war, befand sich ein Füllstandsanzeiger, der den Arbeitstank aufgrund abnehmender Füllstandsmenge erneut auf den eingestellten Füllstand befüllte. Daher war eine kontinuierliche Befüllung des UO-Arbeitstanks möglich und der Tagesbetrieb gewährleistet.

Wie bei den NF-Versuchen wurden 3 verschiedene Ausbeuten untersucht (5-, 10- und 15-fache Aufkonzentrierung). Zu jeder Aufkonzentrierungsphase wurde der pH-Wert im UO-Arbeitstank mit NaOH eingestellt, wobei pH-Werte von 3,0 und 3,8 untersucht wurden.

Bei den Tagesversuchen mit Chemikalienhersteller A wurden Permeatmengen von 300 – 400 L erzeugt. Diese erzeugten Permeatmengen stellten eine ausreichende Menge für qualitative und analytische Untersuchungen dar.

Chemikalienlieferant B

Am 20.03.2008 wurde die Versuchsanlage in Betrieb genommen. Hier erfolgte die Untersuchung der beiden Membranmodule nacheinander. Die Versuchsanlage wurde ebenfalls aus einem zwischengeschalteten KTC mittels Pumpe gespeist. Die Befüllung dieses Tanks erfolgte durch den gleichzeitigen Betrieb der Nanofiltrationsanlage kontinuierlich, so dass ein paralleler Betrieb gewährleistet war.

Da es sich bei den Versuchen mit Chemikalienhersteller B um einen 24-h-Betrieb handelte, wurden Permeatmengen von 1,2 – 1,5 m³ pro Tag produziert.

Versuchsergebnisse

Permeabilitäten Chemikalienlieferant A

Wie in Abbildung 4-35 zu sehen, waren die Permeabilitäten der beiden Umkehrosmosemembranen nahezu identisch, wobei die Membran von Koch minimal höhere Permeabilitäten erreichte. Über die Betriebsdauer von ca. 30 Stunden nahm die Permeabilität von 2,2 auf 0,9 L/(m²·h·bar) ab. Bis zur Betriebsdauer von 17 h wurde die Anlage mit zunehmenden Aufkonzentrierungsstufen gefahren. Entsprechend erfolgte in diesem Zeitraum eine Permeabilitätsabnahme, die bei der Umstellung auf eine niedrigere Aufkonzentrierungsstufe teilweise rückgängig gemacht wurde.

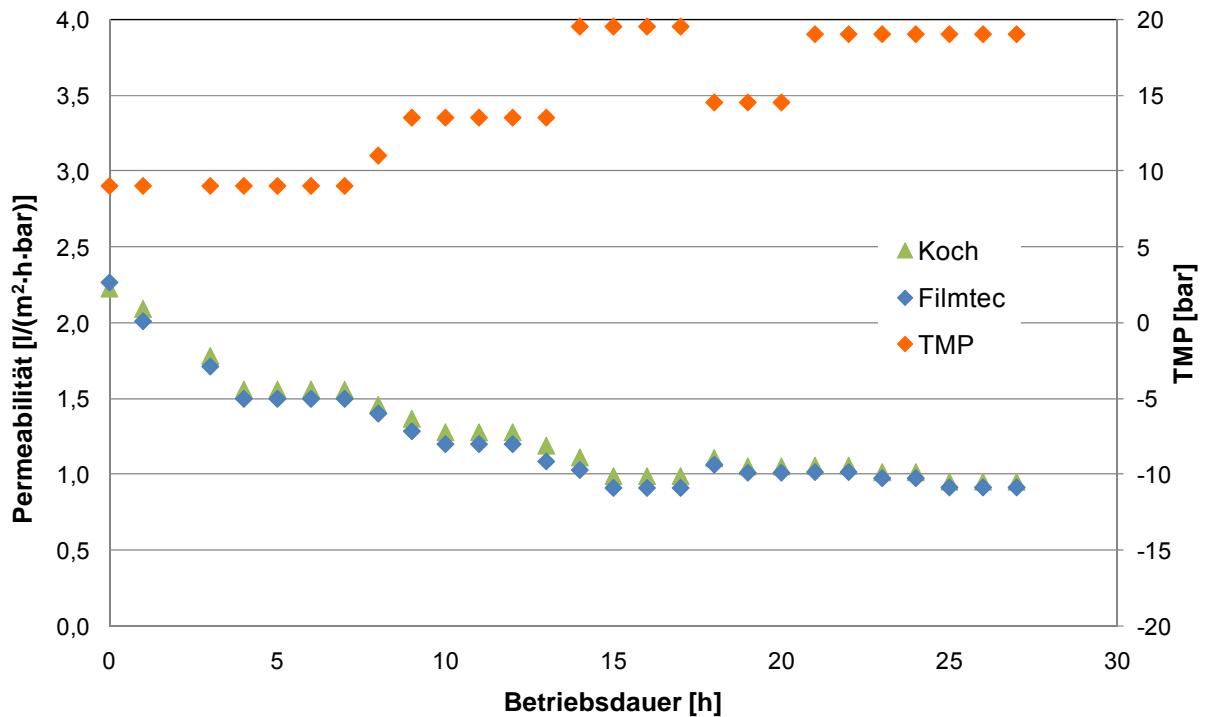


Abbildung 4-35: Permeabilitäten und Transmembrandruck (TMP) für Chemikalienlieferant A

Permeabilitäten Chemikalienlieferant B

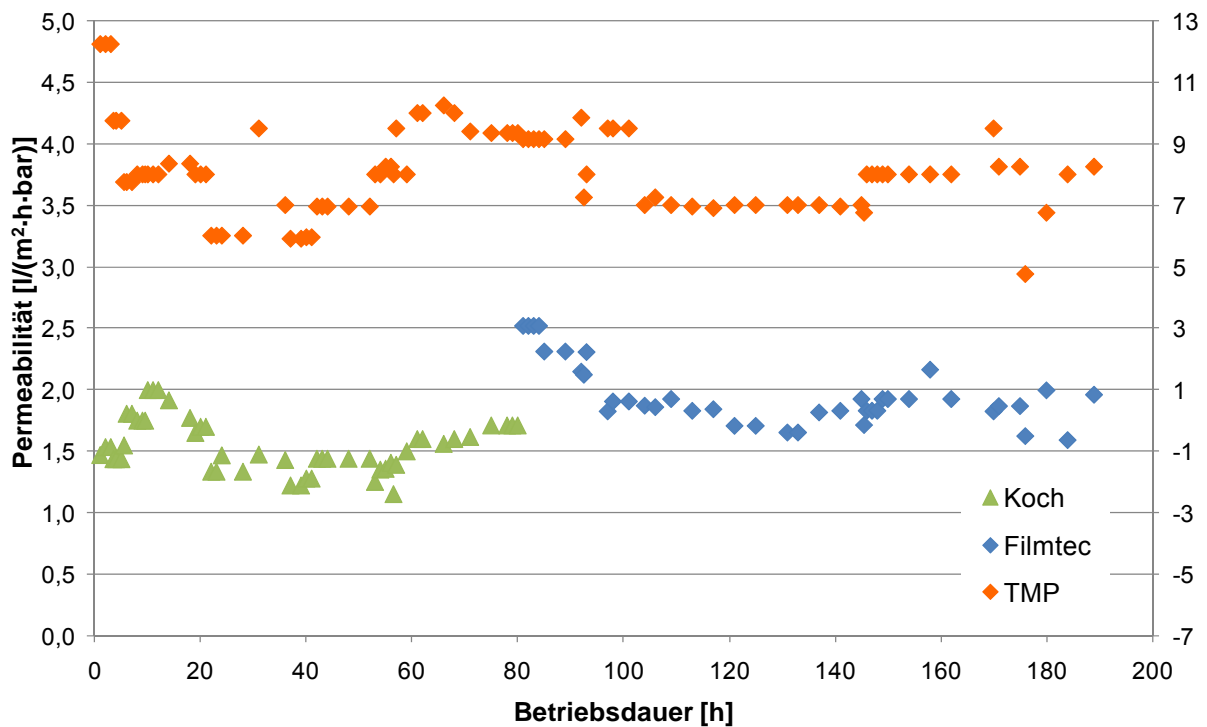


Abbildung 4-36: Permeabilitäten und Transmembrandruck (TMP) für Chemikalienlieferant B

Der Vergleich der Permeabilitäten (Abbildung 4-36) ergibt für die Membran von DOW-Filmtec höhere Werte als für die Membran von Koch (2,0 gegenüber 1,5 L/(m²·h·bar) im Mittel der jeweiligen Versuchsdauer). Für beide Membranen ist ein stabiler Betrieb ohne signifikante Permeabilitätsverschlechterung zu beobachten.

Membranrückhalte Chemikalienlieferant A

Die im NF-Permeat enthaltenen Schwermetalle und sonstige Inhaltsstoffe sollen von der Membran möglichst vollständig zurückgehalten und mit dem Retentat ausgeschleust werden. Das Permeat soll möglichst geringe Konzentrationen an Inhaltsstoffen aufweisen.

Mit Ausnahme des Nitrats wurden mit der Membran von Filmtec für alle untersuchten Parameter die höchsten Rückhalte und dementsprechend die niedrigsten Permeatkonzentrationen erzielt. Dies kann Tabelle 4-28 und Tabelle 4-29 entnommen werden.

Mit steigendem pH nimmt auch der Rückhalt an Schwermetallen zu. Gleiches gilt für Nitrat und Phosphat. Bei Ammonium konnte dieser Effekt nur für die 5-fache Aufkonzentrierung beobachtet werden. Auffallend ist, dass bei der Membran von Filmtec der Nitratrückhalt mit steigendem pH stärker zunimmt als bei der Membran von Koch. So sind die Rückhalte bei einem pH von 3,8 annähernd gleich hoch.

Tabelle 4-28: Retentat- und Permeatkonzentrationen (mg/L) der Umkehrosmose für Chemikalienlieferant A

Aufkonzentrierung / pH	Zn	Ni	Mn	SO ₄	NH ₄	NO ₃	PO ₄
5 / 3,0							
Retentat	37,4	14	14	820	77	416	3062
Koch	0,9	0,5	0,5	< 40	4	74	37,6
Filmtec	0,5	0,2	0,3	< 40	2	103	12,4
5 / 3,8							
Retentat	39,5	18	15	2460	225	1060	5991
Koch	0,4	0,2	0,3	< 40	6	41	58,2
Filmtec	0,2	0,1	0,2	< 40	2	57	14,2
10 / 3,0							
Retentat	75,9	31	33	1740	228	840	5018
Koch	1,2	0,3	0,4	< 40	4	69	50,6
Filmtec	0,7	0,1	0,2	< 40	2	119	14,2
10 / 3,8							
Retentat	41,9	20	19	2920	292	1310	6926
Koch	0,4	0,2	0,3	< 40	7	42	47,1
Filmtec	0,2	0,1	0,1	< 40	2,4	57	13,8
15 / 3,0							
Retentat	77,8	32	28	2670	334	1290	7253
Koch	1,3	0,7	0,8	< 40	7	75	73,5
Filmtec	0,6	0,1	0,2	< 40	3	130	22,1
15 / 3,8							
Retentat	43,7	21	21	3370	317	1460	7631
Koch	0,4	0,2	0,3	< 40	8	53	52,4
Filmtec	0,1	0,1	0,1	< 40	3	57	10,7

Tabelle 4-29: Membranrückhalte der Umkehrosmose (%) für Chemikalienlieferant A

Aufkonzentrierung / pH	Zn	Ni	Mn	SO ₄	NH ₄	NO ₃	PO ₄
5 / 3,0							
Koch	97,6	96,4	96,5	95,1	94,8	82,2	98,8
Filmtec	98,7	98,5	97,9	95,1	97,4	75,2	99,6
5 / 3,8							
Koch	99,0	98,9	98,0	98,4	97,3	96,1	99,0
Filmtec	99,5	99,5	98,6	98,4	99,1	94,6	99,8
10 / 3,0							
Koch	98,4	99,0	98,8	97,7	98,2	91,8	99,0
Filmtec	99,1	99,7	99,4	97,7	99,1	85,8	99,7
10 / 3,8							
Koch	99,0	99,0	98,4	98,6	97,6	96,8	99,3
Filmtec	99,5	99,5	99,5	98,6	99,2	95,6	99,8
15 / 3,0							
Koch	98,3	97,8	97,2	98,5	97,9	94,2	99,0
Filmtec	99,2	99,7	99,3	98,5	99,1	89,9	99,7
15 / 3,8							
Koch	99,1	99,1	98,6	98,8	97,5	96,4	99,3
Filmtec	99,8	99,5	99,5	98,8	99,1	96,1	99,9

Membranrückhalte Chemikalienlieferant B

In Tabelle 4-30 und Tabelle 4-31 sind die mittleren Retentat- und Permeatkonzentrationen sowie die Membranrückhalte der während der Versuchsdauer genommenen Proben aufgelistet.

Tabelle 4-30: Retentat- und Permeatkonzentrationen (mg/L) der Umkehrosmose für Chemikalienlieferant B

Aufkonzentrierung / pH	Zn	Ni	Mn	SO ₄	NH ₄	NO ₃	PO ₄	Fe
5 / 3,0								
Retentat	6,6	4,0	2,4	309	141	361	1933	0,4
Koch	0,2	0,1	0,2	< 40	13	52	3	< 0,2
Filmtec	0,1	< 0,1	< 0,1	< 40	42	105	3	< 0,2
10 / 3,0								
Retentat	2,2	1,2	1,3	181	43	241	440	< 0,2
Koch	0,2	0,2	0,1	< 40	< 2	17	2,1	< 0,2
Filmtec	0,1	0,1	0,1	< 40	12	98	4	0,2
Retentat	2,7	1,4	1,8	235	50	342	1438	0,2
Koch	0,1	< 0,1	< 0,1	< 40	< 2	21	4,1	< 0,2
Retentat	0,8	0,4	0,4	598	51	283	1517	< 0,2
Koch	0,1	0,1	< 0,1	< 40	< 2	120	6,1	< 0,2
15 / 3,0								
Retentat	0,9	0,4	0,4	718	21	136	367	< 0,2
Koch	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 40	< 2	7	< 6	< 0,2
Retentat	0,6	0,5	0,5	2048	19	134	373	< 0,2
Koch	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 40	< 2	63	< 6	< 0,2
Retentat	0,8	0,5	0,6	742	20	111	191	< 0,2
Koch	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 40	< 2	25	< 6	< 0,2
Retentat	0,6	0,4	0,4	411	6	192	708	< 0,2
Filmtec	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 40	7	120	< 6	< 0,2
Retentat	0,8	0,6	0,5	763	10	298	835	< 0,2
Filmtec	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 40	7	337	< 6	< 0,2
Retentat	0,6	0,5	0,6	600	29	263	619	< 0,2
Filmtec	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 40	7	133	< 6	< 0,2
Retentat	0,9	0,6	0,7	309	9	361	662	< 0,2
Filmtec	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 40	7	40	< 6	< 0,2

Tabelle 4-31: Membranrückhalte der Umkehrosmose (%) für Chemikalienlieferant B

Aufkonzentrierung / pH	Zn	Ni	Mn	SO ₄	NH ₄	NO ₃	PO ₄
5 / 3,0							
Koch	97,0	97,5	91,7	> 87,1	90,8	85,6	99,8
Filmtec	98,5	> 97,5	> 95,8	> 87,1	70,2	70,9	99,8
10 / 3,0							
Koch	91,6	> 83,7	> 87,3	> 84,7	> 95,8	81,5	99,6
Filmtec	95,5	91,7	92,3	> 77,9	72,1	59,3	99,1
15 / 3,0							
Koch	> 73,1	> 56,7	> 58,9	> 95,7	> 90,0	75,1	> 97,9
Filmtec	> 71,5	> 60,8	> 62,0	> 91,4	27,9	40,7	> 99,1

Wie bei den Versuchen mit Chemikalienlieferant A wurden mit der Membran von Filmtec in der Regel die niedrigsten Permeatkonzentrationen erreicht. Auch der im Vergleich zur Membran von Koch geringere Nitratrückhalt wurde wieder beobachtet. Auffällig ist, dass in dieser Versuchsreihe auch der Ammoniumrückhalt unter dem der Membran von Koch lag.

Da die Schwermetall- und Ionenkonzentrationen wider Erwarten in den Proben mit der höchsten Aufkonzentrierung am niedrigsten waren und umgekehrt, kann keine Aussage über die Auswirkung der Aufkonzentrierungsrate auf die Permeatqualität getroffen werden. Der einzige Parameter, der in höheren Konzentrationen bis > 50 mg/L im Permeat vorliegt ist Nitrat.

Erzeugung von Prozesswasserqualität

Die bestehende Versuchsanlage von Chemikalienlieferant B wurde um einen Ionenaustauscher mit Mischbettharz erweitert, der das entstandene Permeat der Umkehrosmoseanlage weiter entsalzte.

In Abbildung 4-37 ist der Verlauf der Leitfähigkeiten des Zulaufs zur UO-Anlage, der einzelnen Permeate sowie des Ionenaustauscherablaufs dargestellt. Klar erkennbar sind die schwankenden Leitfähigkeiten in Zulauf und Permeaten, die durch unterschiedliche Prozesswasserqualität zu erklären sind. Mit der Membran von Koch können deutlich geringere Leitfähigkeiten als mit der Membran von Filmtec erreicht werden. Dies sorgt in der Regel für eine bessere Entsalzung und geringere Beladung des Ionenaustauscherharzes. Die Leitfähigkeitsmittelwerte in Tabelle 4–32 zeigen jedoch, dass sich in diesem Versuch die deutlich geringere Leitfähigkeit des Permeats der Membran von Koch nicht auf die Wasserqualität im Ablauf des Ionenaustauschers auswirkte.

Vermutlich waren die höheren Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen im Permeat der Membran von Filmtec verantwortlich für die höheren Leitfähigkeiten. Diese Ionen konnten offensichtlich gut mit dem verwendeten Ionenaustauscher zurückgehalten werden.

Tabelle 4-32: Mittelwerte der Leitfähigkeiten bei Behandlung des UO-Permeates mit IAT

	Zulauf	Permeat	Ablauf IAT
Koch	2951	390	14
Filmtec	2843	1022	12

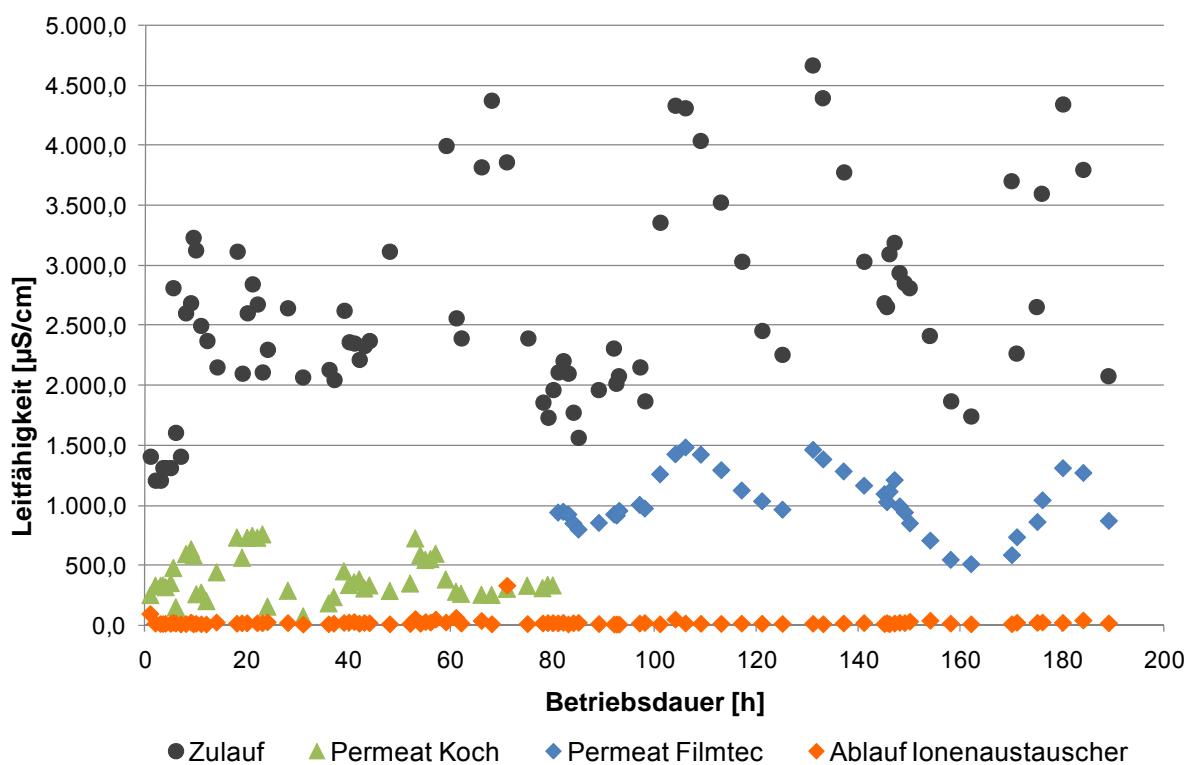


Abbildung 4-37: Leitfähigkeiten des UO-Zulaufs, der Permeate sowie des Ionenaustauscherablaufs

Reinigungs- und Spülprozeduren

Da es sich beim Feed der Umkehrosmose um das Permeat der Nanofiltration handelte, waren keine Membranverblockungen zu erwarten. Dementsprechend war aufgrund der guten Performance während der gesamten Versuchsdauer keine Reinigung der Membranen erforderlich. Die Permeabilitäten blieben auf gleichmäßig hohem Niveau und zeigten keinerlei verblockungstypische Symptome. Somit konnte auf Spülzyklen und weitere Reinigungsschritte verzichtet werden.

Standzeiten der Membranen

Da das Feed der Umkehrosmose wegen der vorhergehenden Nanofiltration keine suspendierten Stoffe enthält ist von einer Membranstandzeit von bis zu einem Jahr auszugehen. Die Lebensdauer dürfte erfahrungsgemäß etwa 6 Jahre betragen.

Zusammenfassung

Die Permeabilitäten der beiden UO-Membranen unterschieden sich bei Chemikalienlieferant A nur minimal, wobei die Membran von Koch leicht im Vorteil war. Bei Chemikalienlieferant B dagegen hatte die Membran von Filmtec eine um etwa 33% höhere Permeabilitäten aufzuweisen.

Der Leitfähigkeitsvergleich bei den Versuchen mit Chemikalienlieferant B zeigt deutlich höhere Leitfähigkeiten für das Permeat der Membran von Filmtec. Diese wurden vermutlich durch die im Vergleich zum Permeat der Membran von Koch höheren Nitratkonzentrationen verursacht.

Die besten Schwermetallrückhalte erzielte die Membran von Filmtec. Ammonium wurde bei Chemikalienlieferant A besser von der Membran von Filmtec zurückgehalten. Bei Chemikalienlieferant B war dagegen die Membran von Koch die mit dem höheren Rückhalt.

Es wird empfohlen die Membran von Koch zu verwenden, da sie den höheren Salzurückhalt aufweist. Dies führt zu einer geringeren Belastung des nachfolgenden Ionenaustauschers, der dadurch weniger oft regeneriert werden muss.

4.2.5 Aufbereitung von Spülwasser zu VE-Wasser mit Fällung und Ionenaustauscher

Ein Teilstrom aus der Spülwasseraufbereitung wurde einem Sedimenter mit integrierter Kalkmilchfällung zugeführt. In diesem erfolgte die Fällung und Sedimentation des aus der Passivierung eingeschleppten Zirkons als Zirkonhydroxid ($Zr(OH)_4$). Nach Filtration mit einem 1 μ m Beutelfilter erfolgte eine abschließende Entsalzung in einem Ionenaustauscher, um vollentsalztes Wasser zu gewinnen. Ziel der Aufbereitung ist es, das gewonnene VE Wasser der VE-Wasser-Tauchspüle wieder zuzuführen. Diese Verfahren unterliegt einer Patentanmeldung der Firma Henkel.

Versuchsaufbau und -durchführung

Im Bereich der Spülwasseraufbereitung wurde eine halbautomatische, kontinuierlich betriebene Anlage (Abbildung 4-38) installiert. Sie bestand aus einem Sedimenter mit Kalkmilchvorlagebehälter und integrierter Pumpe, sowie einem nachgeschalteten Ionenaustauscher (IAT). Die Versuchsanlage wurde im Bypass zum Spülbad installiert und das entstandene VE-Wasser der werkseigenen ABA zugeleitet.

Die Anlage bestand aus folgenden Bauteilen:

- Vorlagebehälter (100 L)
- Dosierpumpe (Prominent DH 4A)
- Statischer Mischer (S-Typ)
- Sedimenter (640 L)
- Speisepumpe Grundfos (Chi2/20)
- Beutelfilter (1 μ m)
- Ionenaustauscher (Mischbettharz Ionac NM60)

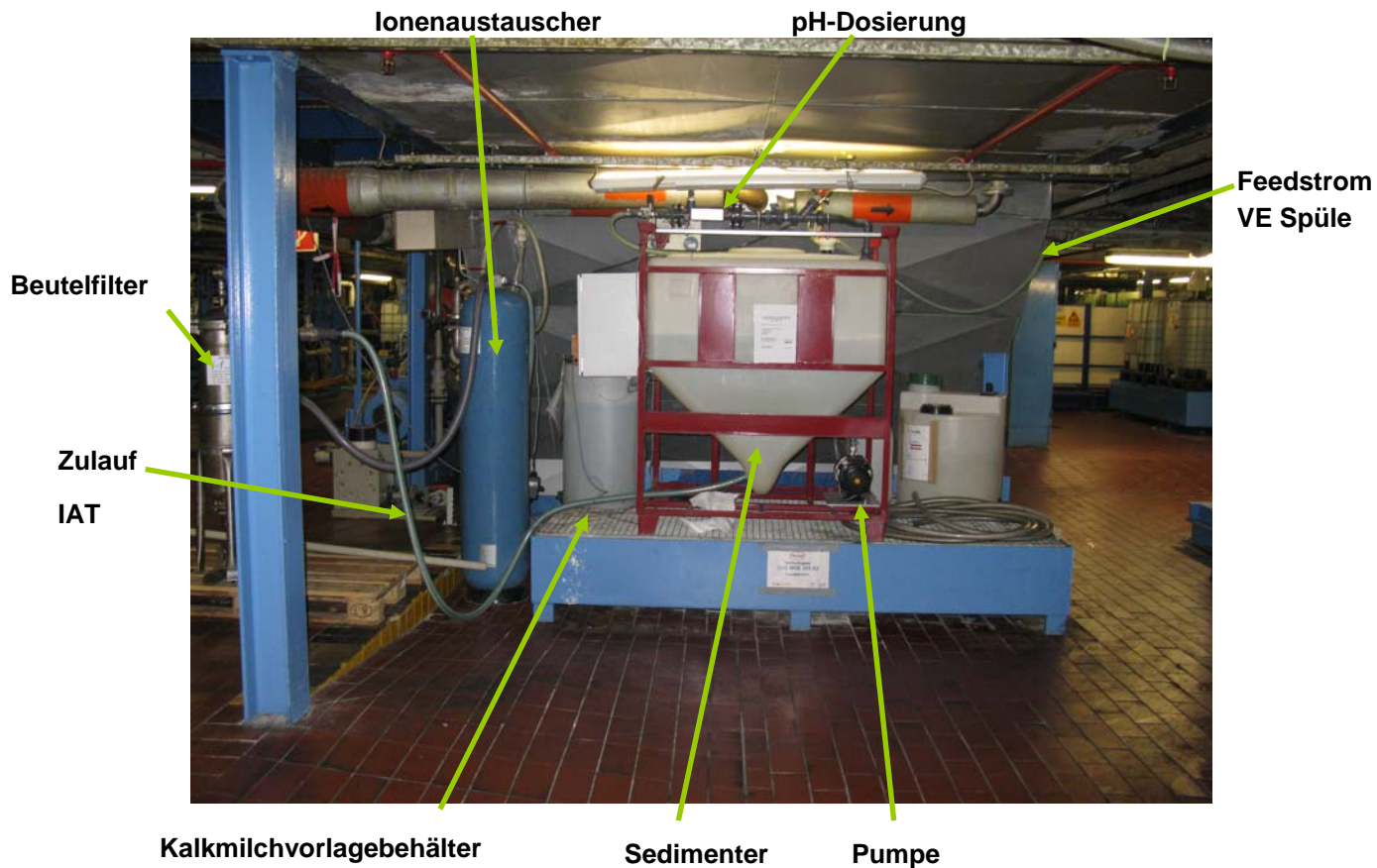


Abbildung 4-38: Anlage zur Kalkmilchfällung mit Ionenaustauscher (IAT)

Am 21.05.2008 wurde die Anlage in Betrieb genommen. Der Zulauf aus der VE-Spüle wurde in einem Pufferbehälter zwischengespeichert. Dort befand sich eine Dosierstelle für Kalkmilch. Die Dosiereinheit bestand aus einem 100 L Dosierbehälter mit einer aufgesetzten Dosierpumpe, über die die zudosierte Kalkmilchmenge geregelt wurde. Das nicht sedimentierte $Zr(OH)_4$ wurde mit einem Beutelfilter abgetrennt. Das so vorbehandelte Prozesswasser wies nur noch eine geringe Restleitfähigkeit auf und wurde anschließend in einem Ionenaustauscher zur Produktion von VE-Wasser nachbehandelt.

Versuchsergebnisse

Leitfähigkeiten

Abbildung 4-39 zeigt die Leitfähigkeiten vor der Kalkmilchfällung sowie vor und nach dem Ionenaustauscher. Deutlich zu erkennen ist der rapide Anstieg der Leitfähigkeit nach dem Ionenaustauscher. Auch ein Austausch der Harze führte nur zu einer kurzzeitigen Verbesserung. Die Leitfähigkeit sank auf 0 - 2 $\mu S/cm$, stieg jedoch nach vier Tagen erneut auf 40 - 60 $\mu S/cm$ an. Das bei den Versuchen eingesetzte Mischbettharz war scheinbar für die Entsalzung nicht geeignet bzw. die Kapazität zu schnell erschöpft und eine Regeneration vor Ort nicht möglich. In einem Laborversuch war mit einer 2-Säulen-Anlage (getrennte Anionen- und Kationenaustauschersäule) eine vollständige

Entsalzung möglich. Ein weiterer Vorteil dieser Anlagentechnik besteht in der Regenerierbarkeit vor Ort mittels NaOH und HCl.

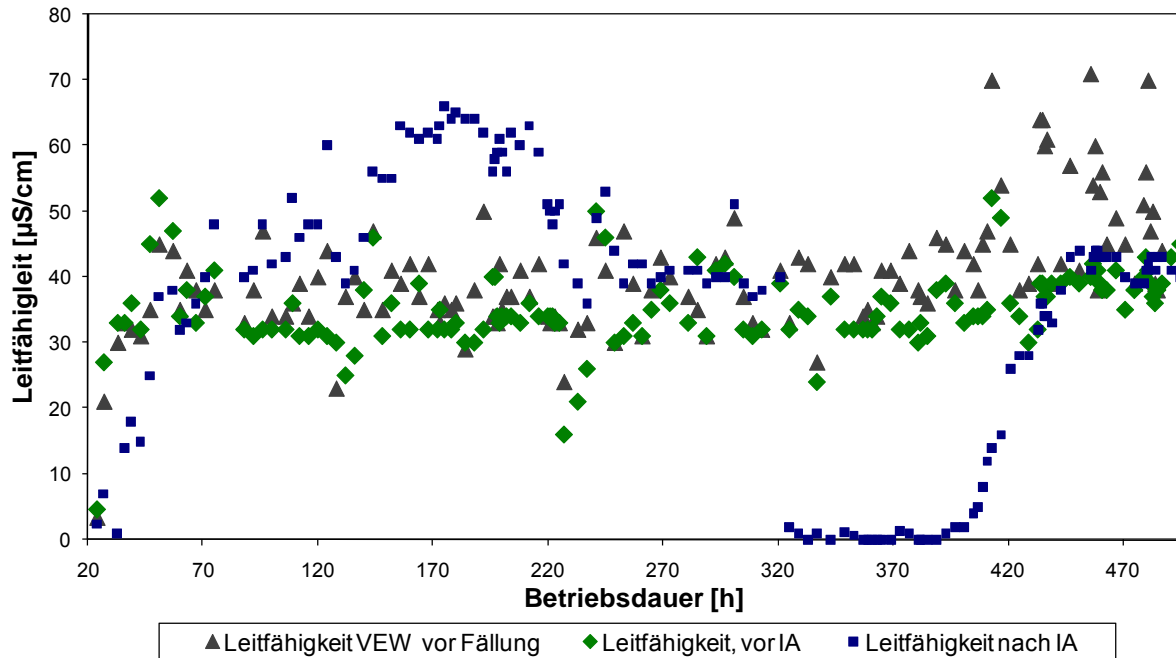


Abbildung 4-39: Leitfähigkeiten über die Betriebsdauer

Wie Tabelle 4-33 entnommen werden kann, erfolgte über die gesamte Versuchsdauer durch den Ionenaustauscher eine minimale Zunahme der Leitfähigkeiten statt einer Reduzierung. Der pH-Wert des Ionenaustauscherzulaufs lag im Mittel bei 6,7, was dem des Wassers aus der VE-Spüle entspricht. Der pH-Wert des Ablaufs des Ionenaustauschers lag im Mittel bei 5,5. In der Phase in der der Ionenaustauscher bestimmungsgemäß funktionierte (bei 325 bis 405 h Betriebsdauer) erfolgte dagegen eine pH-Wert-Erhöhung von 6,5 auf 7,4.

Tabelle 4-33: pH-Werte und Leitfähigkeiten des VE-Spülwassers sowie vor und nach dem Ionenaustauscher (IAT)

	VEW-Spüle	vor IAT	nach IAT
pH-Wert	6,6	6,7	5,5
Leitfähigkeit [µS/cm]	41,1	34,8	35,4

Regenerierungs- und Spülprozeduren

Der Beutelfilter wurde alle 2 Wochen vom gefällten $Zr(OH)_4$ gereinigt bzw. ausgetauscht. Zusätzlich wurde der Sedimenter alle zwei Wochen komplett entleert und ausgespült, da dort Rückstände aus dem Spülwasser zurückblieben. Der Vorlagebehälter der Kalkmilch wurde jeden Morgen neu mit 2 %iger Kalkmilch befüllt.

Standzeiten

Bei dem eingesetzten Harz handelte es sich um ein Mischbettharz. Dieses war für eine Entsalzung nicht geeignet. Außerdem war die Kapazität schnell erschöpft und eine Regeneration vor Ort nicht möglich. Mit einer separaten Kationen- und Anionenaustauschersäule kann dauerhaft die Entsalzung der VE-Spülwasseraufbereitung gewährleistet werden. Eine 2-stufige Anlage erlaubt eine automatische Regeneration.

Chemikalienverbräuche

Bei Kalkmilch-Dosieraten zwischen 0,5 und 3 L/h wurden während einer Betriebszeit von 495 Stunden (20.5.05 - 26.6.08) insgesamt 203 Liter 20 %ige Kalkmilch verbraucht.

Zusammenfassung

Der während des Versuchs verwendete Mischbettionenaustauscher war nicht geeignet über einen längeren Zeitraum das Spülwasser zu entsalzen. Mit separaten Kationen- und Anionenaustauschersäulen kann dieses Problem vermieden werden. Eine 2-stufige Anlage bietet zudem die Möglichkeit einer automatischen Regeneration. In diesem Fall schaltet sich eine derartige Anlage ab, regeneriert mittels Säure und Lauge die Ionenaustauscherharze und schaltet im Anschluss wieder auf Normalbetrieb um. Dieses System wurde mittels Laborversuch ausführlich untersucht.

4.2.6 Zusammenfassung der prozessintegrierten Maßnahmen in der Lackiererei

Es wurden 5 Pilotversuche an zwei verschiedenen Stellen innerhalb der Vorbehandlungsprozesse in der Lackiererei untersucht.

1. Eine Ultrafiltration des Mediums der Tauchentfettung ist nicht praktikabel wegen starkem Fouling und zu hohem Tensidrückhalt.
2. Die Kombination UF mit nachgeschalteter UO zur Aufbereitung des Entfettungsspülbadmediums ist wegen der Schwierigkeiten mit der UF problematisch, sofern die Standzeiten der Membran nicht verlängert werden können. Die Leitfähigkeit des UO-Permeats ist mit $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ für einen Einsatz als VE-Wasser geeignet.
3. + 4. Die Kombination NF+UO+IAT liefert Wasser in VE-Qualität, das wiederverwendet werden kann. Dabei spielt der Chemikalienlieferant eine untergeordnete Rolle. Das Verfahren ist bei verschiedenen Zusammensetzungen der Badchemikalien anwendbar.
5. Die Aufbereitung des Spülwassers nach der Passivierung ist nur mit geeignetem Ionenaustauscher sinnvoll.

4.3 UNTERSUCHUNG VON END-OF-PIPE-BEHANDLUNGSMAßNAHMEN

Grundlage für die Wiederverwendung aufbereiteter Abwasserströme ist die Definition von Zielqualitäten der zu substituierenden Prozess- oder Betriebswasserströme. Basierend auf einer Ford-internen Befragung konnten drei wesentliche Leitparameter definiert werden, die für eine Verwendung als Kühlwasser mindestens sicherzustellen sind:

- Mikrobiologische Unbedenklichkeit (weitgehende Keimfreiheit)
- Organische Belastung gering (CSB < 30 mg/L)
- Temperatur (T < 30 °C)

Für die Substitution als vollentsalztes Wasser (VE) wäre der Salzgehalt als weiterer Parameter zu berücksichtigen. Die Leitfähigkeit als Summenparameter für den Salzgehalt sollte unter 25 µS/cm betragen.

Da die End-of-pipe-Behandlungsmaßnahmen die Ultrafiltration der beiden Abwasserströme Lackierereiabwasser und Emulsionsabwasser vorsahen, kann nicht erwartet werden, dass es möglich ist die geforderten Leitfähigkeiten von unter 25 µS/cm zu erreichen.

4.3.1 End-of-pipe-Behandlung des Lackierereiabwassers

Versuchsaufbau und -durchführung

Das Lackierereiabwasser wurde direkt aus dem Zulauf der ABA entnommen und in den Arbeitsbehälter geleitet. Grobstoffe wurden mittels eines im Zulauf installierten Schmutzfängers (Porendurchmesser 2 mm) aus dem Abwasserstrom entfernt. Durch die Arbeitspumpe (P 1 in Abbildung 4-42) wurde das Feed auf die drei Membranmodule verteilt. Es wurden UF-Polymermembranen mit einem nominalen Porendurchmesser von 0,03 µm verwendet. Die eingesetzten Membranmodule bestehen jeweils aus 104 Filtrationskanälen. Als Membranwerkstoff wurde PVDF eingesetzt. Das eingesetzte Modul ist in Abbildung 4-40 dargestellt.



Abbildung 4-40: PVDF-Modul zur Behandlung des Lackierereiabwassers (Fa. Norit)

Die Eigenschaften des verwendeten Polymermembranmoduls und des Membranmaterials sind in Tabelle 4-34 aufgelistet.

Tabelle 4-34: Eigenschaften des eingesetzten Polymermembranmoduls

	Modul	Membran
Hersteller	Norit	Norit
Typ	33GE	F4385
Material	Glasfaserverstärkter Epoxydharz	PVDF
Durchmesser [mm]	90	5,2
Länge [mm]	3000	3000
Fläche [m²]	5,1	-
Nominaler Porendurchmesser [µm]	-	0,03
max. Temperatur [°C]	70	70
Max. Druck	-	5
pH-Bereich	-	2 - 10
Reinwasserfluss ⁽¹⁾ [l / (m² h)]	-	1.200

⁽¹⁾ T = 20 °C, p_{TM} = 1,2 bar

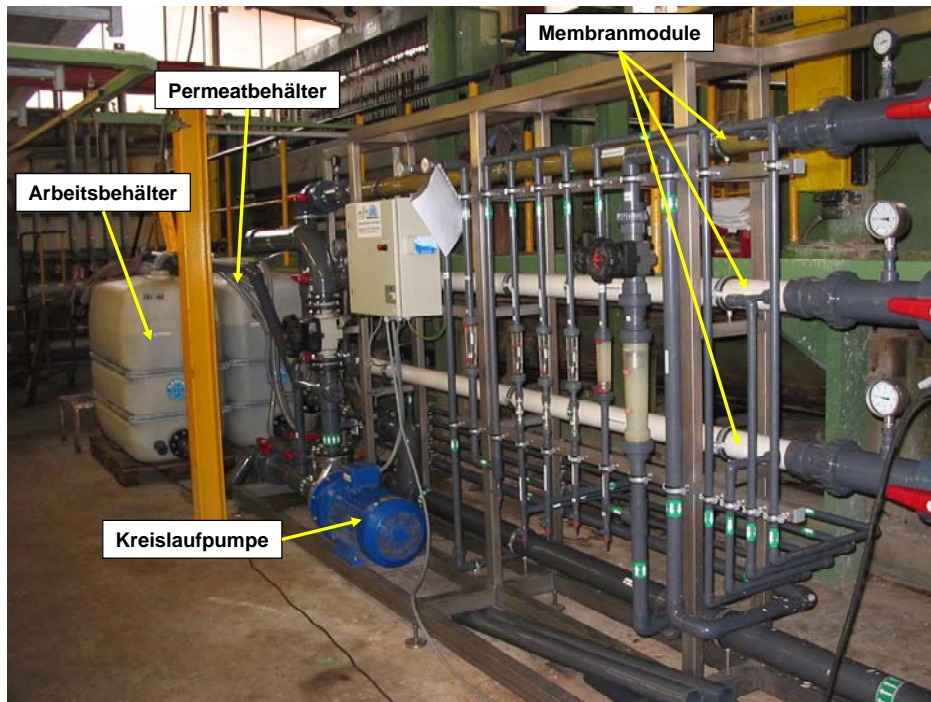


Abbildung 4-41: UF-Anlage zur Behandlung des Lackierereiabwassers

Ziel des Pilotanlagenbetriebs war, den ankommenden Lackierereiabwasserstrom in zwei Teilströme aufzuteilen:

- einen partikelfreien Permeatstrom (Wasserphase)
- und einen Retentatstrom (Schlammphase).

Ein Teil des Permeats wurde im Permeatbehälter für eine mögliche Reinigung bzw. Verdrängung des Retentats aus den Modulen gespeichert. Der Cross-Flow-Strom wurde hier zurück in den Arbeitstank geleitet. Ein Teilstrom des Cross-Flow-Stroms konnte über das Ventil (V 2) als Retentat abgezogen werden. Über das Ventil (V3) wurde bei Bedarf ein Teilstrom über einen Luftkühler geleitet, so dass die maximal zulässige Temperatur nicht überschritten wurde. Die verwendete Anlage ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

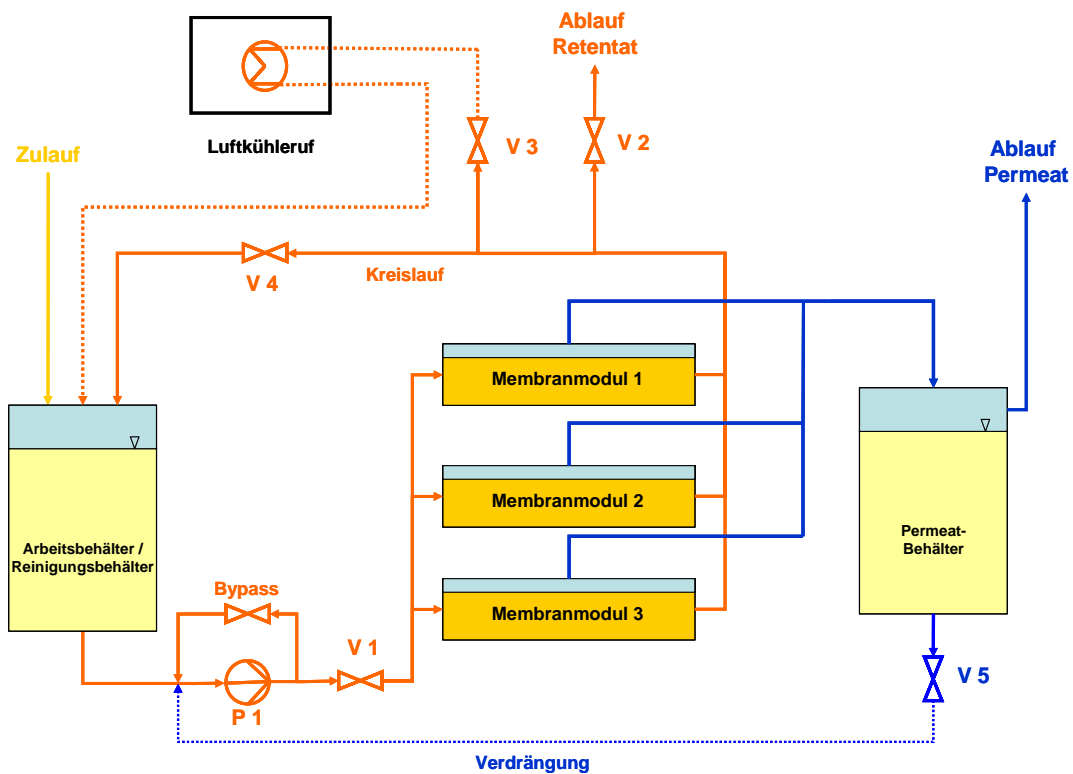


Abbildung 4-42: Fließbild der UF-Anlage zur Behandlung des Lackierereiabwassers

Versuchsergebnisse

Der Vergleich der Filtrationseigenschaften des Lackierereiabwassers zeigt bei konstanten Versuchsparametern (TMP, Ausbeute und Temperatur) eine Abnahme der Permeabilität bezogen auf das abgezogene membranflächenspezifische Permeatvolumen. Das Permeabilitätsniveau weist auf eine Änderung der Abwasserbeschaffenheit hin. Bei einer TMP-Erhöhung war keine wesentliche Änderung der Permeabilität über das membranflächenspezifische Permeatvolumen zu beobachten. Daher kann von einem konstanten Foulingpotential der PVDF-Membran bei der Behandlung des Lackierereiabwassers ausgegangen werden. Abbildung 4-43 zeigt den Verlauf der Permeabilitätskurven des behandelten Lackierereiabwassers bezogen auf das membranflächenspezifische Permeatvolumen.

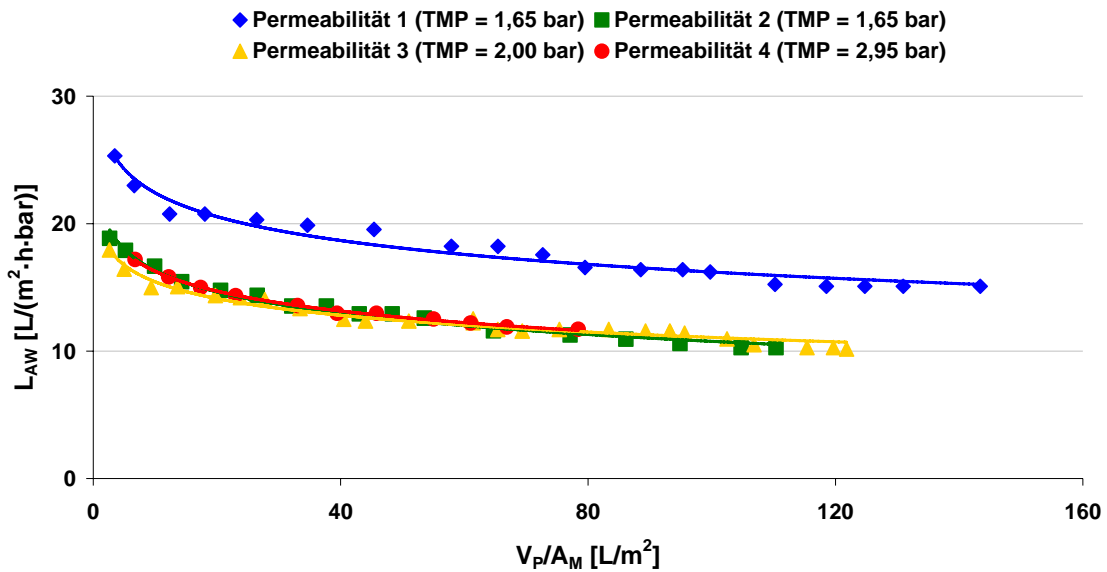


Abbildung 4-43: Foulingpotential der PVDF-Membran bei der Lackierereiabwasserfiltration (Wasserausbeute = 90 %)

Abbildung 4-44 zeigt die Verläufe für einen Versuch unter realen Bedingungen mit Filtrationspausen und einem möglichen errechneten Verlauf ohne Filtrationspausen. Die Werte wurden durch die Extrapolation des realen Verlaufs bis zum Erreichen des im ersten Versuch verwendeten Permeatolumens bestimmt.

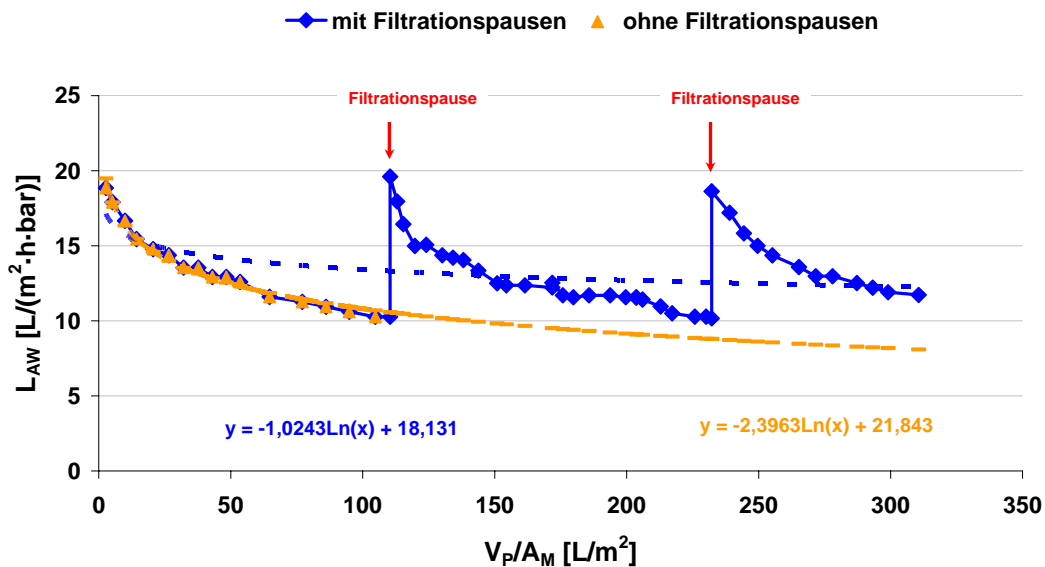


Abbildung 4-44: Pilotanlagenbetrieb zur Behandlung des Lackierereiabwassers mit Filtrationspausen (Wasserausbeute = 90 %)

Abbildung 4-44 zeigt, dass bei dem Lackierereiabwasser eine deutliche Verbesserung des Permeabilitätsniveaus durch die Einführung von Filtrationspausen möglich ist.

In Abbildung 4-45 ist das Ergebnis für einen kontinuierlichen Betrieb und ein theoretisch bestimmter Verlauf der Lackierereiabwasserbehandlung dargestellt.

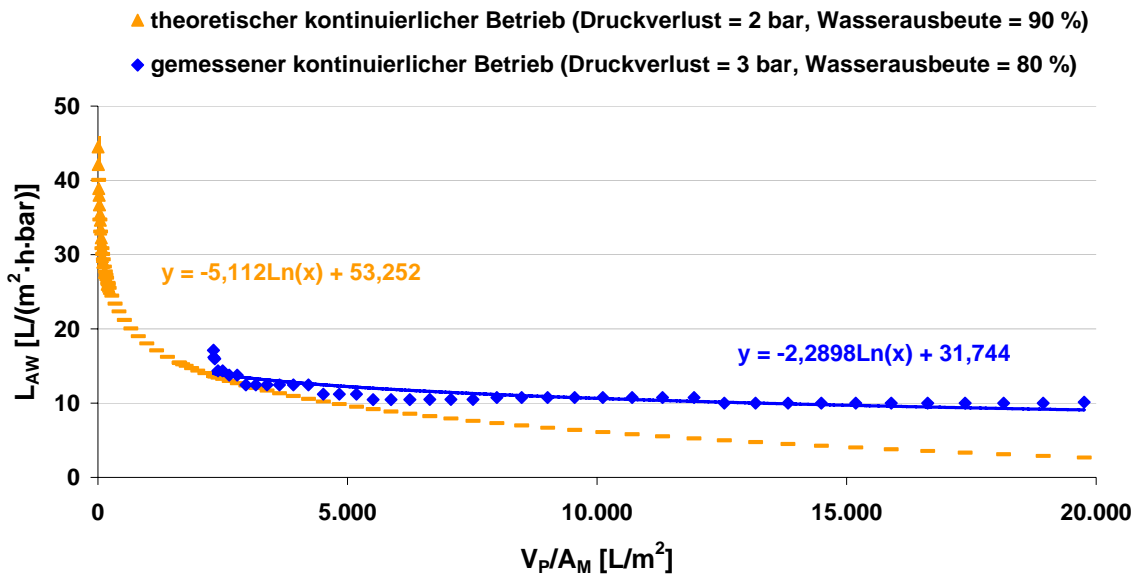


Abbildung 4-45: Pilotanlagenbetrieb zur Behandlung des Lackierereiabwassers ohne Filtrationspausen

Abbildung 4-45 zeigt, dass der reale gemessene Verlauf nahezu keinen Abfall in der Permeabilität aufweist. Grund hierfür ist, dass die Membran zum Zeitpunkt des Versuches bereits ihr Minimum bezüglich der Filtrationsleistung, gekennzeichnet durch den hohen Druckverlust, erreicht hatte.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Einführung von Filtrationspausen eine sinnvolle Betriebsweise zur Behandlung des Lackierereiabwassers zu sein scheint.

Nach dem Erreichen eines Permeatflusses von weniger als 15 L/(m²·h) bei einer transmembranen Druckdifferenz von 2 bar und einem Druckverlust von mehr als 3 bar war eine chemische Reinigung notwendig. In der folgenden Abbildung 4-46 sind der Verlauf der Permeabilität und des Druckverlustes über die gesamte Pilotierungszeit bis zur ersten chemischen Intensivreinigung dargestellt.

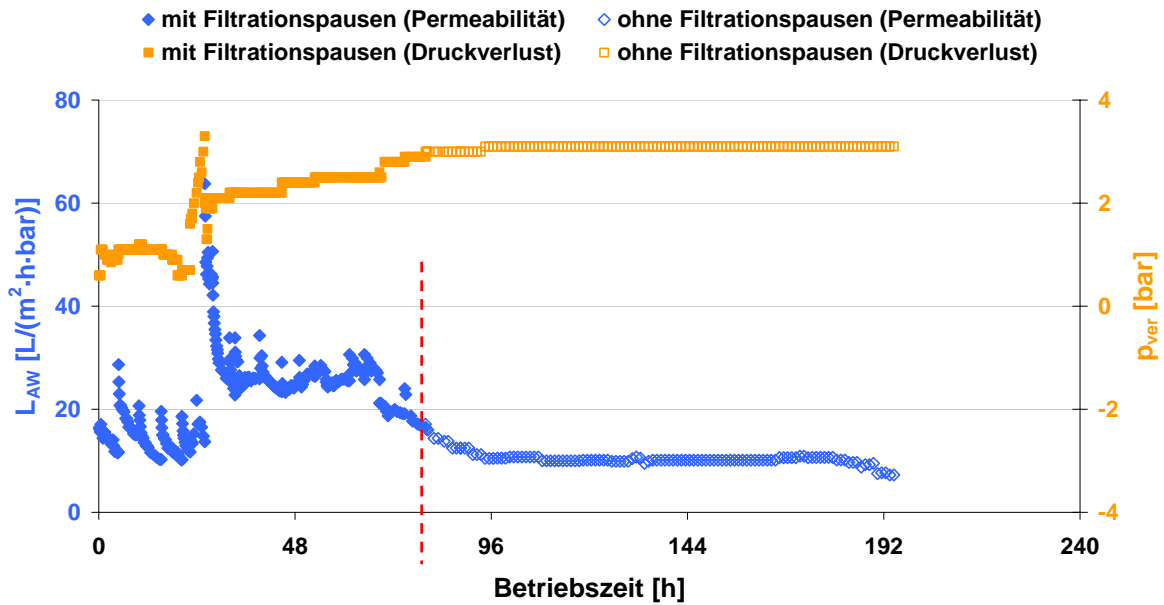


Abbildung 4-46: Gesamtbetrieb der Anlage zur Behandlung des Lackierereiabwassers

Reinigungsprozeduren

Die Durchführung der Reinigung und ihre Ergebnisse sind in Tabelle 4-35 für den Reinigungsvorgang der Anlage zur Lackierereiabwasserbehandlung dargestellt.

Tabelle 4-35: Chemische Reinigung der UF-Anlage zur Behandlung des Lackierereiabwassers

	Art der Reinigung				
	<i>davor</i>	<i>1. sauer</i>	<i>1. alkalisch</i>	<i>2. sauer</i>	<i>2. alkalisch</i>
Dauer [h]	-	1	1	1,75	2,5
Konzentration [%]	-	2	0,15	2	0,15
pH-Wert	6,5	1,3	10,9	1,2	10,9
Temperatur [°C]	-	31	28	38	38
p_{ver} [bar]	> 3	2,8	2,8	2,8	2,8
J_{RW} [L/m²·h]⁽¹⁾	13	< 7	< 7	< 7	< 7

⁽¹⁾p_{TM} = 2 bar

Durch den Reinwasserfluss nach dem jeweiligen Reinigungsschritt wurde gezeigt, dass dieser nach der ersten sauren Reinigung sogar weiter abfiel als vor der Reinigung. Auch eine anschließende

alkalische Reinigung brachte keinen zusätzlichen Erfolg. Die Membranmodule wurden danach in der sauren Reinigungslösung für 24 Stunden eingelegt und anschließend für ca. 2 Stunden filtriert, was ohne Erfolg blieb. Auch eine zweite alkalische Reinigung brachte nicht den gewünschten Reinigungseffekt.

Der Grund für die erfolglose chemische Reinigung der Membran und somit für ihre irreversible Verblockung muss aus einem der Teilströme des Lackierereiabwassers stammen. Der Verdacht lag nahe, dass die Ursache in dem KTL-Becken lag. Das KTL-Becken enthält Pigmentpaste und Bindemittel mit Epoxydharz. Diese Substanzen werden durch spezielle Milieubedingungen (sauer) in Schwebe gehalten. Werden diese Bedingungen verändert, fallen diese Stoffe aus und agglomerieren zu einem klebenden Knetmasseartigen Feststoff. Die nachfolgende Abbildung zeigt auf dem linken Bild die Membran nach der chemischen Reinigung und auf dem rechten Bild die mögliche Ursache der Verblockung.

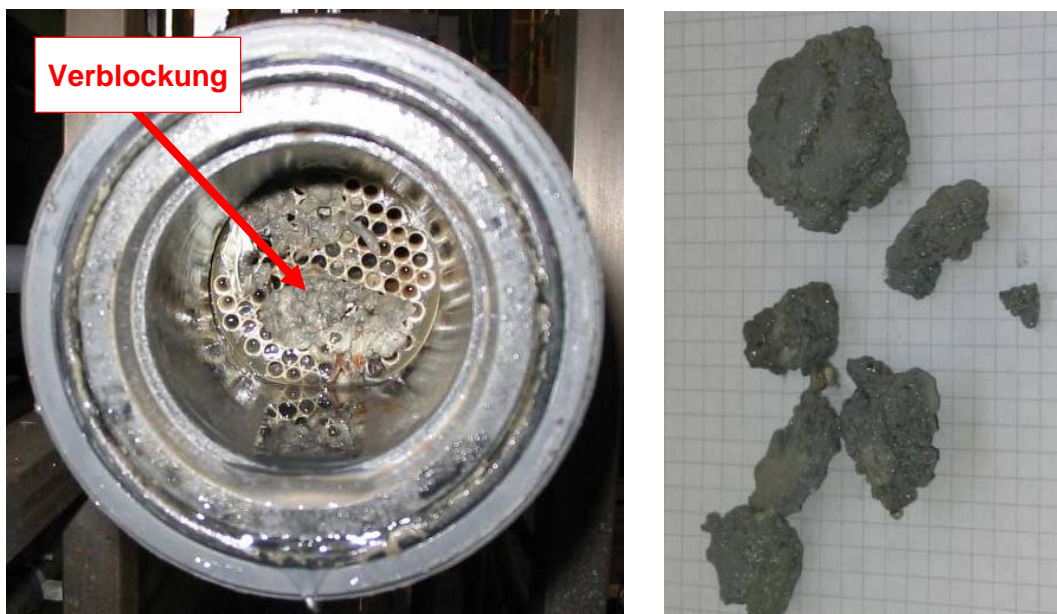


Abbildung 4-47: Verblockung der Membran und ausgehärtetes Epoxidharz aus dem ABA-Zulauf

Eine Bestätigung des Verdachtes lieferte ein Versuch, in dem die suspendierte KTL-Badlösung einer pH-Wert-Änderung unterzogen wurde. Die Ergebnisse zeigten, dass sowohl bei einer Alkalisierung durch Natronlauge als auch bei einer Ansäuerung durch Salzsäure die suspendierten Stoffe ausfallen und agglomerieren. Das Ergebnis dieses Tests ist in der nachfolgenden Abbildung 4-48 dargestellt.

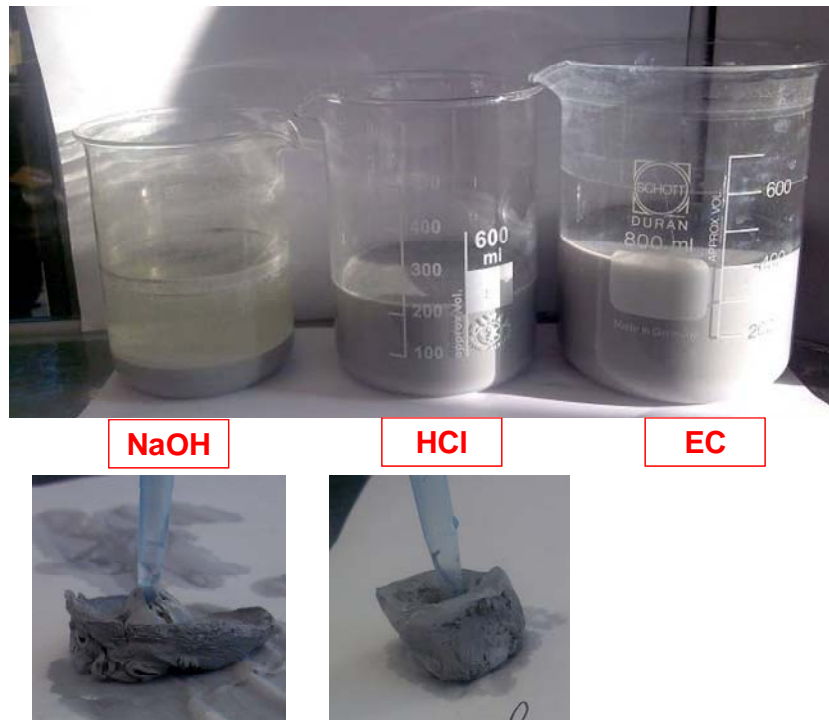


Abbildung 4-48: Versuch zur Aushärtung des Epoxidhazes aus dem EC-Becken

Permeatqualität und Schlammproblematik

Die Ergebnisse der Analytik zeigen, dass bei einer Betriebsweise mit 90% Wasserausbeute für beide behandelten Abwasserströme im Durchschnitt fast alle relevanten Grenzwerte eingehalten werden können. Ausnahmen stellen, wie auch bereits in den Labor-Voruntersuchungen festzustellen war, Nickel und Zink dar. Deren Permeatkonzentrationen sind im Mittel wesentlich höher als die jeweiligen Grenzwerte für die Indirekteinleitung. In Tabelle 4–36 sind die durchschnittlichen Schadstoffkonzentrationen im Feed und im Permeat der UF für Emulsionsabwasser und Lackierereiabwasser dargestellt.

Tabelle 4-36: Durchschnittliche Permeatqualitäten des mit UF behandelten Lackierereiabwassers (Wasserausbeute = 90 %)

Belastung	Parameter	Grenzwert	Lackierereiabwasser ⁽¹⁾	
			Feed	Permeat
	pH-Wert [-]	-	6,85	6,85
Organik	CSB [mg/L]	300 ⁽²⁾	1.665	1.071
	BSB ₅ [mg/L]	-	178,5	114,5
	CSB/BSB ₅ [-]	-	11,8	10,7
	ELS [mg/L]	-	286,9	125,5
	KW [mg/L]	10	49,9	1,0
	AOX [mg/L]	1	0,58	< 0,5
Schwermetalle	Blei [mg/L]	0,5	0,031	<0,025
	Cadmium [mg/L]	0,1	0,0034	< 0,0025
	Chrom [mg/L]	0,5	0,3032	<0,025
	Kupfer [mg/L]	0,5	0,124	<0,050
	Nickel [mg/L]	0,5	13,64	5,95
	Zink [mg/L]	2,0	34,21	5,15
Salze	LF [mS/cm]	-	128	128
	Chlorid [mg/L]	-	40,0	39,4
	Sulfat [mg/L]	600	16,6	16,5

⁽¹⁾ Medianwert: n = 12

⁽²⁾ Anforderungen an die Einleitung von Abwasser aus Lackierbetrieben in das Gewässer (C), dient nur als Orientierungswert und gilt nicht für den Standort

Die Permeatkonzentrationen von Nickel bei der Behandlung des Lackierereiabwassers lagen über den geforderten Grenzwert von 500 µg/l und schwankten zwischen 1.000 und 10.000 µg/l. Der Verlauf der Permeatkonzentration von Nickel und die dazugehörige Feedkonzentration sind in Abbildung 4-49 graphisch dargestellt.

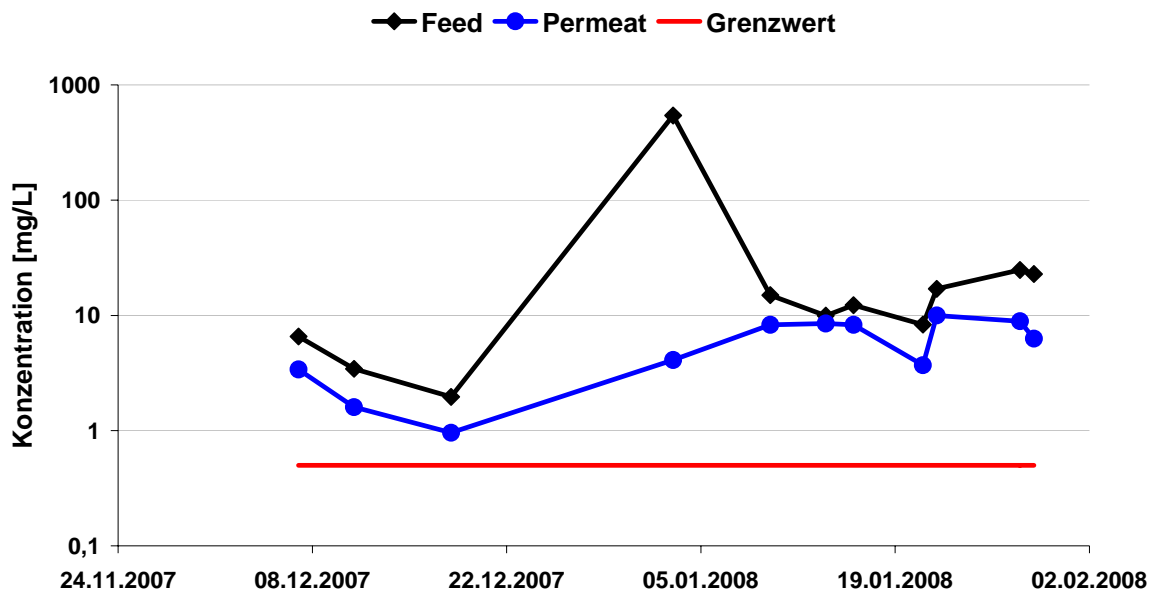


Abbildung 4-49: Nickel-Konzentrationen im Feed und im Permeat der UF-Anlage für das Lackierereiabwasser

Der Verlauf der Permeatkonzentration von Zink zeigt, dass hier der Grenzwert von 1010 $\mu\text{g/l}$ in manchen Fällen eingehalten werden konnte. Im Durchschnitt wurde dieser auch hier überschritten. In der nachfolgenden Abbildung 4-50 sind die Permeat- und Feedkonzentrationen von Zink dargestellt.

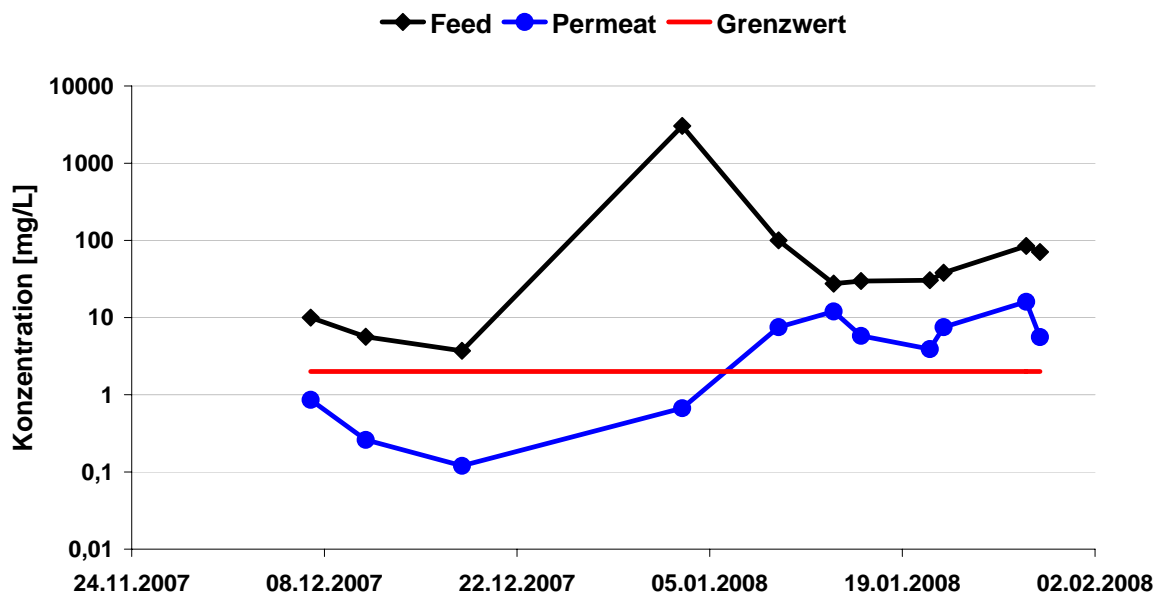


Abbildung 4-50: Zink-Konzentrationen im Feed und im Permeat der UF-Anlage für das Lackierereiabwasser

Die schwankenden Schwermetallkonzentrationen im Permeat deuten darauf hin, dass die Ultrafiltration allein keine sichere Barriere für Schwermetalle darstellt. Die Schwermetallkonzentration im Permeat ist von der Konzentration gelöster Schwermetalle im Feed abhängig. Somit konnte durch die Filtration nur der Anteil bereits ausgefallter bzw. adsorbierter Schwermetalle eliminiert werden.

Zusammenfassung

Ein Betrieb der Ultrafiltrationsanlage mit Filtrationspausen hat sich wegen des daraus resultierenden geringeren durchschnittlichen Foulingpotentials als sinnvoll erwiesen. Die Membranreinigung hatte keinen Erfolg. Eine mögliche Ursache für die dauerhafte Verblockung der Membran liegt in dem aus der Tauchlackierung stammenden durch die veränderten Milieubedingungen ausgehärteten Epoxydharz. Die Permeatqualitäten zeigten eine allgemeine Einhaltung der Grenzwerte für die Indirekteinleitung mit Ausnahme von Nickel und Zink. Das Filtrat ist mit einem CSB von etwa 1.000 mg/L für eine Wiederverwendung ungeeignet.

4.3.2 End-of-pipe-Behandlung des Abwassers der mechanischen Fertigung

Versuchsaufbau und -durchführung

Der Emulsionsabwasserstrom wurde mittels einer Tauchpumpe (P1 in Abbildung 4-53) aus dem Emulsionsabwassersumpf der zentralen ABA zur Pilotanlage geführt. Dort gelangte das Abwasser zuerst auf ein Rüttelsieb (Vorfiltrationsstufe mit einem Porendurchmesser von 170 µm). In dieser Stufe wurden grobe Feststoffe (z.B. Metallspäne) aus dem Zulauf der Anlage entfernt. Dies war notwendig, um einer Beschädigung oder Verblockung der nachfolgenden Membranfiltrationsstufe vorzubeugen. Das feststofffreie Abwasser wurde anschließend zum Ausgleich hydraulischer Schwankungen in der Pumpenvorlage aufgefangen. Der Füllstand in der Pumpenvorlage wurde kontinuierlich gemessen und kontrolliert, so dass ein Leer- bzw. Überlaufen der Vorlage verhindert wurde. Aus der Pumpenvorlage wurde das Abwasser mittels der Zuführpumpe (P 2) in den Arbeitsbehälter geleitet. Anschließend wurde das Abwasser durch die Vordruckpumpe (P 3) dem Membranloop zugeführt. Im Membranloop wurde ein keramisches Membranmodul mit einem nominalen Porendurchmesser von 0,05 µm eingebaut. Das eingesetzte Membranmodul besteht aus 31 Filtrationselementen. Jedes dieser Elemente besitzt 19 Filtrationskanäle. Als Trägerwerkstoff dient $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und als Membranwerkstoff TiO_2 . Die Überströmung erfolgt durch die Kreislaufpumpe (P 4) tangential zu den Filtrationskanälen. Abbildung 4-51 zeigt das eingesetzte keramische UF-Modul.



Abbildung 4-51: Keramisches UF-Modul zur Behandlung des Emulsionsabwassers (Fa. Atech)

Die Eigenschaften des verwendeten Keramikmembranmoduls und Membranmaterials sind in Tabelle 4-37 aufgeführt.

Tabelle 4-37: Eigenschaften des eingesetzten Keramikmembranmoduls

	Modul	Membran
Hersteller	atech	atech
Typ	M 31	19 / 3,3
Material	Edelstahl	TiO ₂
Durchmesser [mm]	219,1	3,3
Länge [mm]	1058	1000
Fläche [m²]	7,3	-
Nominaler Porendurchmesser [µm]	-	0,05
max. Temperatur [°C]	-	-
Max. Druck	-	-
pH-Bereich	-	0 - 14
Reinwasserfluss ⁽¹⁾ [L/ (m²·h)]	-	345

⁽¹⁾ T = 20 °C, p_{TM} = 0,9 bar

Ziel des Pilotanlagenbetriebs war den ankommenden Emulsionsabwasserstrom in zwei Teilströme zu trennen:

- einen partikelfreien Permeatstrom (Wasserphase)
- und einen Retentatstrom (Ölphase).



Abbildung 4-52: UF-Anlage zur Behandlung des Emulsionsabwassers

Ein Teil des Permeats wurde im Permeatbehälter für eine mögliche Rückspülung des Moduls gespeichert. Ein Teilstrom des Retentats konnte aus dem Membranloop entnommen und entweder als Retentat abgezogen oder in dem Arbeitsbehälter zurückgeführt werden. Ein Fließbild der eingesetzten Anlage ist in Abbildung 4-53 dargestellt.

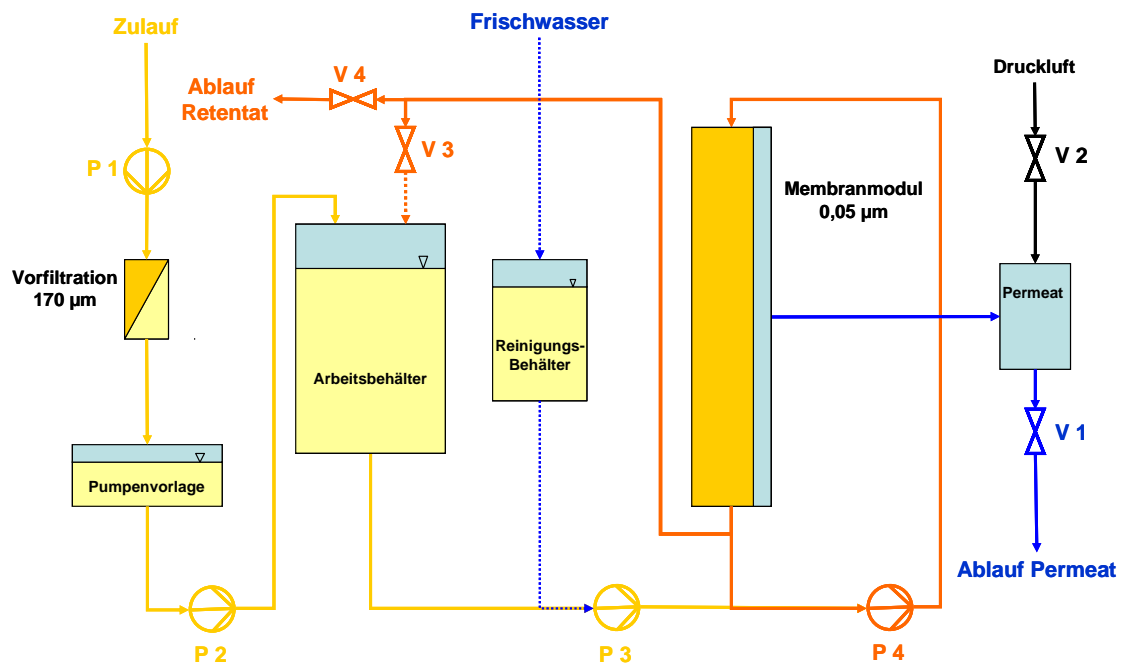


Abbildung 4-53: Fließbild der UF-Anlage zur Behandlung des Emulsionsabwassers

Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind tabellarisch nachfolgend zusammengefasst.

Tabelle 4-38: Durchschnittliche Permeatqualitäten des mit UF behandelten Emulsionsabwassers (Wasserausbeute = 90 %)

Belastung	Parameter	Grenzwert	Emulsionsabwasser ⁽¹⁾	
			Feed	Permeat
	pH-Wert [-]	-	8,2	8,3
Organik	CSB [mg/L]	300 ⁽²⁾	6.576	2.890
	BSB ₅ [mg/L]	-	1.619	1.360
	CSB/BSB ₅ [-]	-	3,5	2,7
	ELS	-	1.544	154
	KW [mg/L]	10	254,9	1,0
	AOX [mg/L]	1	0,5	< 0,5
Schwermetalle	Blei [mg/L]	0,5	0,079	< 0,025
	Cadmium [mg/L]	0,1	0,0028	< 0,0025
	Chrom [mg/L]	0,5	0,061	<0,025
	Kupfer [mg/L]	0,5	0,155	<0,050
	Nickel [mg/L]	0,5	0,304	0,12
	Zink [mg/L]	2,0	2	< 0,1
Salze	LF [mS/cm]	-	272,2	269
	Chlorid [mg/L]	-	300,6	301,0
	Sulfat [mg/L]	600	98,8	101,0

⁽¹⁾ Medianwert: n = 9,

⁽²⁾ Anforderungen an die Direkteinleitung von Abwasser aus Lackierbetrieben in ein Gewässer (C), dient nur als Orientierungswert und gilt nicht für den Standort (s.a. Fußnote S. 14).

Für den Realbetrieb käme eine Betriebsweise mit einer Wasserausbeute von 90% nicht in Frage, da hierbei enorme Mengen des zu entsorgenden Schlammes als Retentat anfallen würden. Bei einer jährlichen Emulsionsabwassermenge von 207.000 m³/a entspricht dies 20.700 m³/a Schlamm. Aus 184.300 m³/a Lackierereiabwasser ergäben sich 18.430 m³/a Schlamm. Die Pilotversuche zeigten, dass für die Behandlung des Emulsionsabwassers eine Betriebsweise mit einer Aufkonzentrierung von 99 % möglich wäre. Der dabei entstehende Schlamm würde jährlich "nur" noch 2.070 m³ betragen. Die bei der Aufkonzentrierungsbetriebsweise erreichten Qualitäten sind in der nachfolgenden Tabelle 4-39 für eine Ausbeute von 90,0% und 97,5% dargestellt.

Tabelle 4-39: Durchschnittliche Feed-, Permeat- und Retentatqualitäten in mg/L bzw. mS/cm des mit UF behandelten Emulsionsabwassers (Wasserausbeute bei 0 h = 90%, Wasserausbeute bei 4 h = 97,5%)

Belastung	Parameter	GW	Feed		Permeat		Retentat	
			0 h	4 h	0 h	4 h	0 h	4 h
Organik	pH-Wert	-	6,6	6,7	8	7,8	7,2	7,3
	CSB	300 ⁽³⁾	7.500	6.900	2.920	3.300	35.300	229.000
	BSB ₅	-	2.100	2.190	1.370	1.530	5.300	24.600
	CSB/BSB ₅	-	3,57	3,15	2,13	2,16	6,66	9,3
	ELS	-	1.813	1.470	31	106	14.094	76.444
	KW	10	-	-	-	-	-	-
	AOX	1	2	< 0,5	2,8	0,9	< 0,5	< 0,5
Schwermetalle	Blei	0,5	0,098	0,093	< 0,025	< 0,025	0,64	2,6
	Cadmium	0,1	<0,0025	<0,0025	<0,0025	<0,0025	0,0042	0,036
	Chrom	0,5	0,057	0,043	<0,025	<0,025	0,23	1,4
	Kupfer	0,5	0,21	0,16	<0,050	<0,050	1,1	0,24
	Nickel	0,5	0,21	0,17	0,034	0,044	1,4	7,3
	Zink	2,0	2,4	1,7	< 0,1	0,12	14	90
Salze	LF	-	264	263	225	237	319	405
	Chlorid	-	184	195	192	178	202	89,4
	Sulfat	600	11,1	18,5	115	117	16,4	32,3

Der erreichte Ölgehalt hängt von der Wasserausbeute und somit von der Aufkonzentrierung ab. In Abbildung 4-54 ist der Ölgehalt bezogen auf die Wasserausbeute dargestellt.

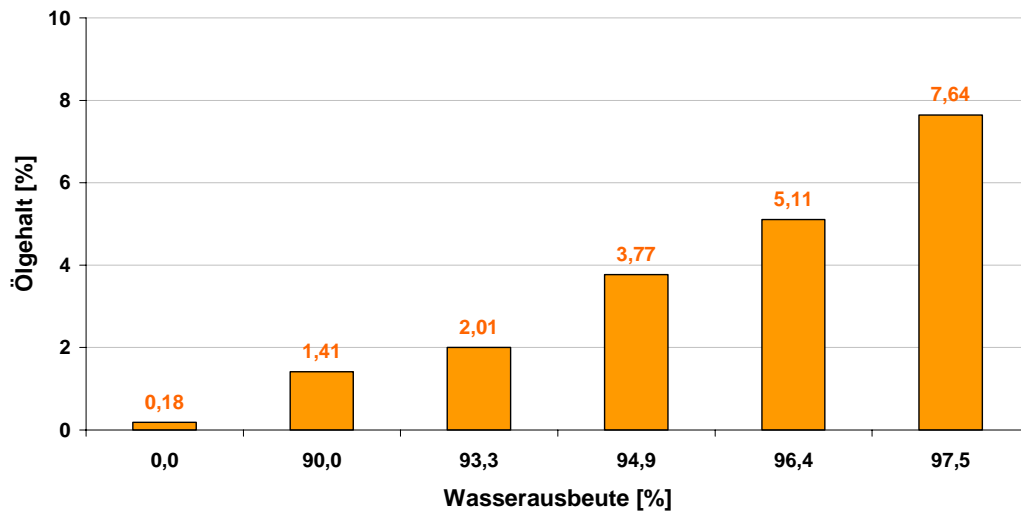


Abbildung 4-54: Bei unterschiedlichen Aufkonzentrierungen erreichter Ölgehalt des Emulsionsabwassers

Die Ergebnisse zeigen, dass der mit 97,5 % Wasserausbeute erreichte Ölgehalt noch weit unter dem der sauren Spaltung liegt. Hier wäre eine Kombination von Membranverfahren zur Aufkonzentrierung und einer sauren Emulsionsspaltung mit Schwefelsäure ein mögliches Verfahren zur Reduzierung des zu entsorgenden Retentats.

Die Filtrationseigenschaften des Emulsionsabwassers ändern sich mit der Variation der Betriebsparameter. Im ersten Versuch mit einer niedrigen transmembranen Druckdifferenz von 2,2 bar zeigte sich eine relativ geringe Abnahme der Permeabilität bei einer konstanten Wasserausbeute von 84%. Im zweiten Versuch wurde bei ähnlicher Wasserausbeute der TMP auf 3,8 bar erhöht. Hier lag das gesamte Permeabilitätsniveau unter dem aus dem ersten Versuch. Aufgrund der großen Unterschiede der Anfangspermeabilitätswerte der beiden Versuche und da zudem beide Kurvenverläufe eine ähnliche Abnahme der Permeabilität aufweisen, liegt die Vermutung nahe, dass die Abwasserbeschaffenheit der zwei Untersuchungen unterschiedlich war. Die nachfolgenden Versuche drei und vier bestätigten den Verdacht aus den ersten beiden Versuchen. Hier war zu beobachten, dass unter den gleichen Bedingungen (TMP, Wasserausbeute und Temperatur) der Permeabilitätsverlauf unterschiedlich war. Im dritten Versuch verlief diese im Vergleich zum vierten Versuch flacher und wies damit eine geringere Permeabilitätsabnahme auf. In Abbildung 4-55 sind die Ergebnisse zur Beurteilung des Foulingpotentials der eingesetzten keramischen Membranen bei der Emulsionsabwasserfiltration dargestellt.

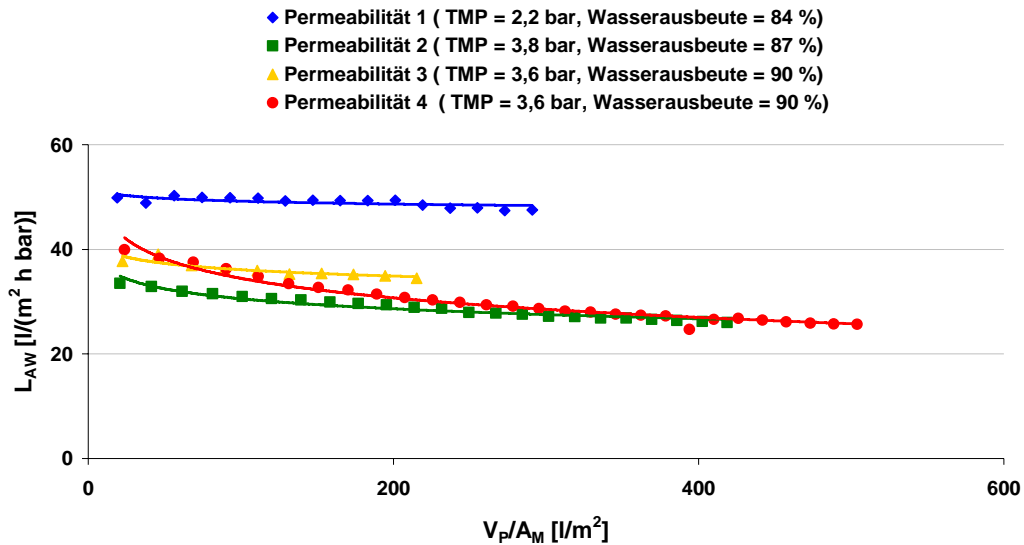


Abbildung 4-55: Foulingpotential der keramischen Membran bei der Emulsionsabwasserfiltration

Vergleich der intermittierenden Betriebsweise mit Filtrationspausen und der kontinuierlichen Betriebsweise

Im nächsten Schritt wurden zwei mögliche Betriebsweisen miteinander verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass Filtrationspausen in bestimmten Zeitintervallen bei der Behandlung des Emulsionsabwassers zu einer Erhöhung der Permeabilität führen. Der intermittierende Langzeit-Betrieb bestätigte, dass eine vernachlässigbare mittlere Permeabilitätsabnahme realisierbar ist. Der kontinuierliche Betrieb der Anlage hingegen führte zu einer durchschnittlich deutlich höheren Abnahme der Permeabilität bezogen auf das abgezogene membranflächenspezifische Permeatvolumen, da durch den konstanten TMP-abhängigen Antransport die Deckschichtporosität mit zunehmendem Permeatabzug abnimmt. Dies führt zur einer Erhöhung des Gesamtwiderstandes und somit zwangsläufig zu einer Abnahme des Permeatflusses und der Permeabilität. In Abbildung 4-56 und Abbildung 4-57 sind die Permeabilitätsverläufe der zwei untersuchten Betriebsweisen dargestellt.

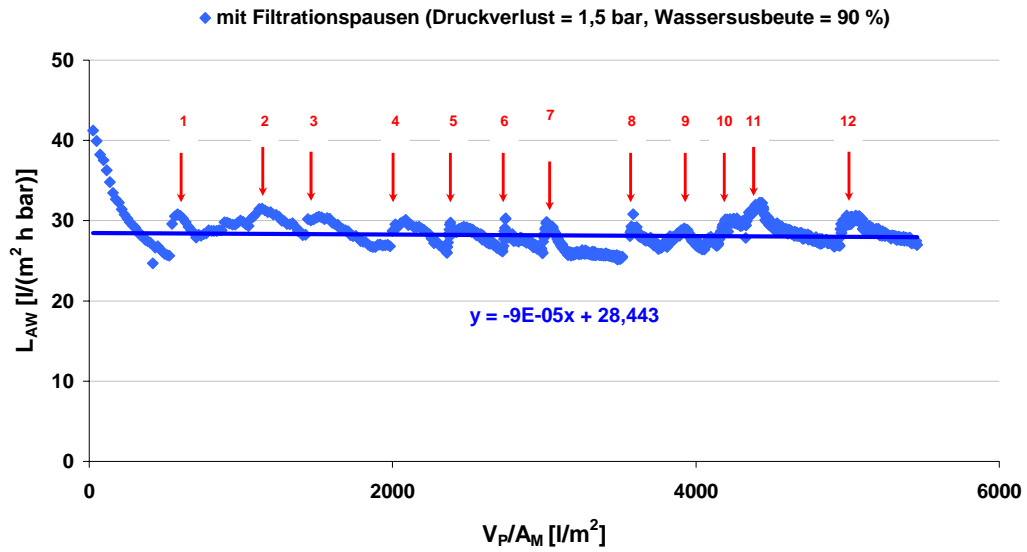


Abbildung 4-56: Pilotanlagenbetrieb zur Behandlung des Emulsionsabwassers mit Filtrationspausen

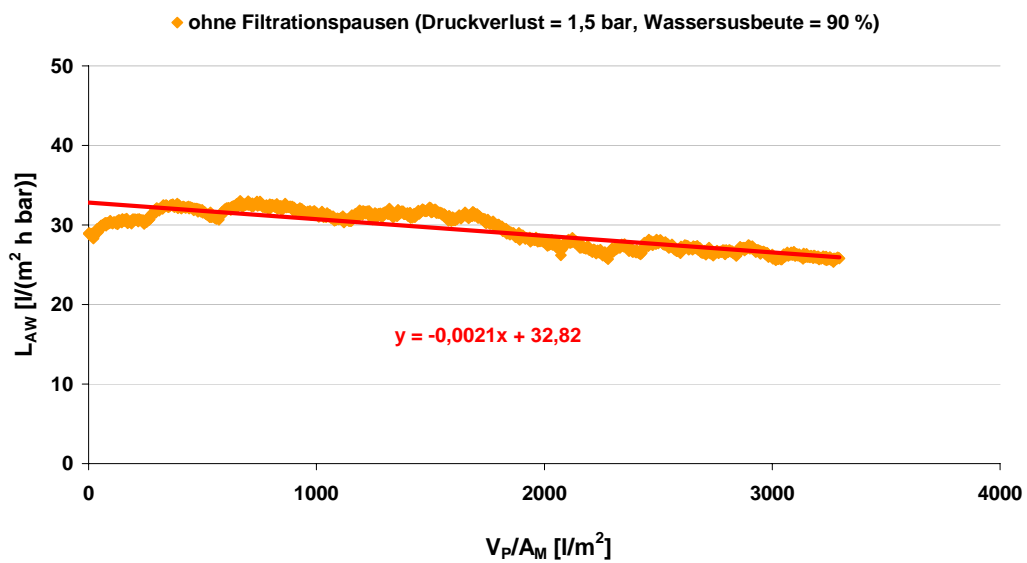


Abbildung 4-57: Pilotanlagenbetrieb zur Behandlung des Emulsionsabwassers ohne Filtrationspausen

Deckschichtkontrollierter Stoffaustausch

Eine Erhöhung der transmembranen Druckdifferenz bei konstanter Überströmungsgeschwindigkeit führt zu einem Anstieg des Antransports und somit zeitweise zu einem Anstieg des Permeatflusses. Dieser Anstieg des Permeatflusses wird jedoch durch ein Anwachsen der Deckschicht bei gleichbleibender Überströmung der Membran kompensiert. Nach dem Erreichen eines neuen Gleichgewichtszustandes stellt sich erneut der Permeatfluss ein, welcher bereits vor der Erhöhung der transmembranen Druckdifferenz anlag (Melin und Rautenbach, 2007). Dieser Effekt wurde bei der Filtration des Emulsionsabwassers getestet. In Abbildung 4-58 ist der Verlauf des Permeatflusses in Abhängigkeit der TMP-Änderung über die Zeit dargestellt.

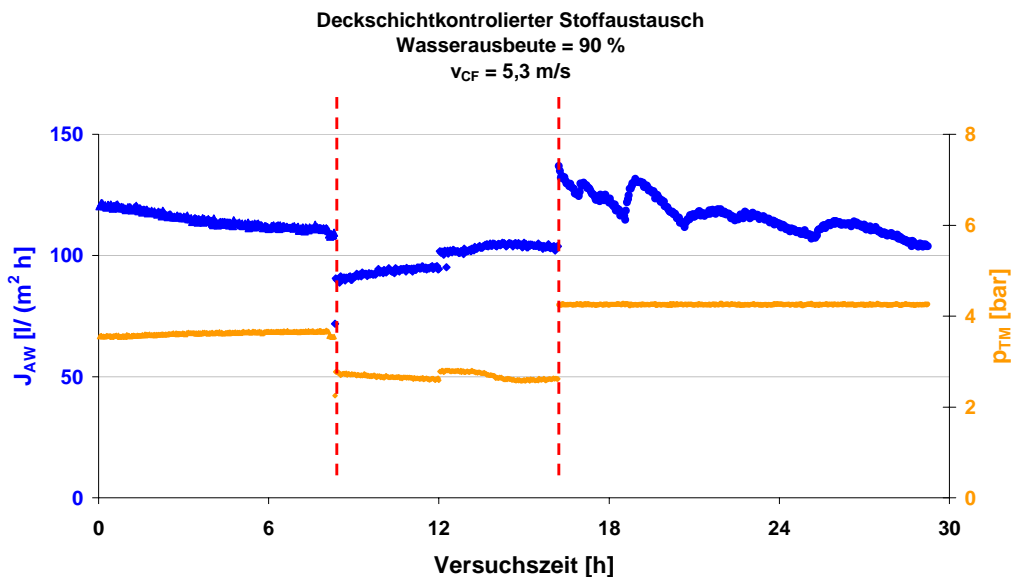


Abbildung 4-58: Deckschichtkontrollierter Stoffaustausch bei der Filtration des Emulsionsabwassers

Die Verminderung der transmembranen Druckdifferenz eines sich im Gleichgewicht befindenden laufenden Betriebs führte zu einer direkten Abnahme des Permeatflusses. Nach einer bestimmten Zeit kam es zur Einstellung des Permeatflusses, der vor der TMP-Verringerung herrschte. Eine Erhöhung der transmembranen Druckdifferenz hingegen führte zu einer plötzlichen Zunahme des Permeatflusses. Auch hier stellte sich jedoch nach einer bestimmten Zeit der Gleichgewichtszustand ein, der vor der TMP-Erhöhung herrschte.

Praktische Betriebsweise

Die Ergebnisse der Batchbetriebsweise zeigen, dass der permanente Permeatabzug zu einer schnellen Permeabilitätsabnahme zu Beginn des Versuchs führt. Danach flacht der Permeabilitätsverlauf ab, bis er nach einer gewissen Zeit ein Minimum von weniger als $5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ erreicht wird. Der Druckverlust weist mit fortlaufender Aufkonzentrierung einen linearen Anstieg auf. Die Überströmungsgeschwindigkeit nimmt im Gegensatz zur Permeabilität zu Beginn langsam ab und steigt dann leicht an. Anschließend verläuft die Geschwindigkeitskurve steiler. Die Abnahme der Geschwindigkeit und die Zunahme des Druckverlustes deuten auf die durch die Aufkonzentrierung steigende Viskosität des filtrierte Mediums hin. Die Verdünnung durch Retentatabzug bis zur einer

Ausbeute von 50 % hat gezeigt, dass sich ein Permeabilitätsrückgewinn auf einen Wert zwischen 20 und 35 L/(m²·h·bar) eingestellt hat. Die Überströmungsgeschwindigkeit und der Druckverlust kehren nach der Verdünnung zu den Ursprungswerten zurück. In Abbildung 4-59 sind die Ergebnisse des Aufkonzentrierungsversuchs dargestellt.

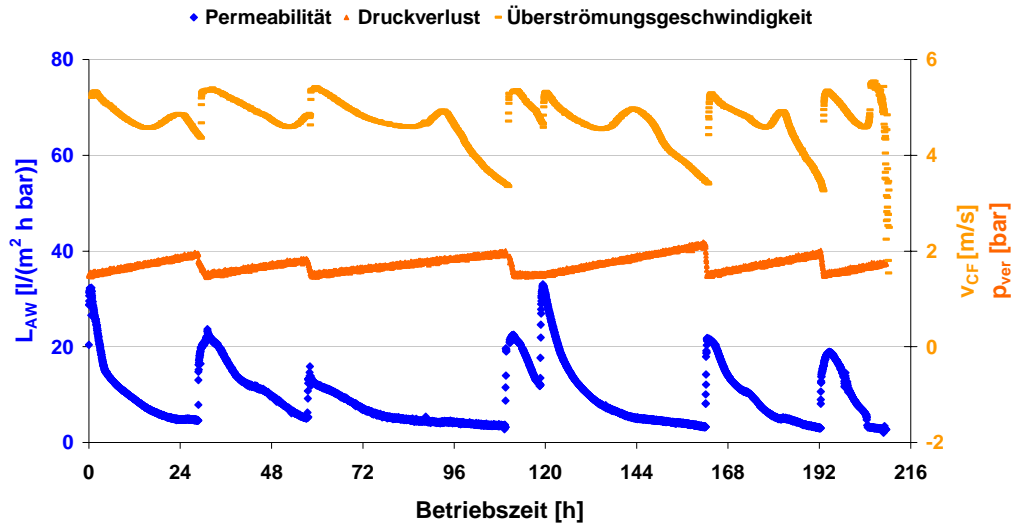


Abbildung 4-59: Realbetrieb der Anlage zur Behandlung des Emulsionsabwassers

In der nachfolgenden Tabelle 4-40 ist eine Zusammenfassung der durchgeführten Versuche zur Aufkonzentrierung des Emulsionsabwassers dargestellt.

Tabelle 4-40: Zusammenfassung der Aufkonzentrierungsversuche (Emulsionsabwasser, V_R = 100 l, T = 20 °C)

Aufkonzentrierung	V _P [L]	t [h]	V _P /A _M [L/m ²]	J _{AW} [L/(m ² ·h)]	Ausbeute [%]
1	9.705	29	1.330	44,7	98,98
2	9.741	26	1.334	50,6	98,98
3	9.327	51	1.278	25,0	98,94
4	11.700	42	1.603	37,4	99,15
5	8.208	29	1.124	37,6	98,80
6	5.052	16	692	41,3	98,06

Reinigungsprozeduren

Bei der Anlage zur Behandlung des Emulsionsabwassers konnten auch unter extremen Bedingungen (z.B. einer maximalen Aufkonzentrierung) die Ausgangswerte des Druckverlustes und des

Permeatflusses durch eine Verdünnung des Feeds erreicht werden. Somit war über die gesamte Betriebszeit keine chemische Reinigung notwendig. Dennoch wurde am Ende der Pilotierungszeit eine Spülung mit alkalischem Reiniger vorgenommen. Die Konzentration des Reinigers betrug 0,5 %. Der Reinigungserfolg konnte durch den gemessenen Wasserpermeatfluss nachgewiesen werden, welcher in etwa dem Wert vor Beginn der Pilotierung entsprach,

Zusammenfassung

Ein Betrieb mit Filtrationspausen hat sich wegen des daraus resultierenden geringeren durchschnittlichen Foulingpotentials als sinnvoll erwiesen. Die Effekte der Variation der transmembranen Druckdifferenz (TMP) bei gegebener Überströmung haben gezeigt, dass bei TMP-Erhöhung ein durch steigenden Antransport verursachter kurzanhaltender höherer Permeatfluss entsteht. Dieser fällt durch den ansteigenden Strömungswiderstand auf seinen Gleichgewichtswert zurück. Die Batchbetriebsweise zur maximalen Aufkonzentrierung der Ölemulsion hat gezeigt, dass eine Verdünnung nach der Aufkonzentrierungsphase zur Erholung des Permeatflusses geführt hat. Eine chemische Reinigung war hier nicht notwendig. Der Ölgehalt der abgetrennten Ölphase war etwa 7,5 % bei maximal möglicher Aufkonzentrierung.

4.3.3 Zusammenfassung der End-of-pipe-Behandlungsmaßnahmen

Die Versuche zur End-of-pipe-Behandlung des Lackierereiabwassers und des Emulsionswassers können wie folgt zusammengefasst werden:

- Das UF-Permeat der Lackierereiabwasserbehandlung eignet sich nicht für Wiederverwendung. Weitere Aufbereitungsschritte wären ggf. nötig. Der Betrieb der Anlage ist äußerst problematisch, da Lackreste die Membran verblocken. Für einen stabilen Betrieb sind weitere Maßnahmen notwendig.
- Das Emulsionsabwasser kann mit der untersuchten UF nicht zu Prozesswasser aufbereitet werden. Weitere Behandlungsschritte wären hier ggf. erforderlich. Der Betrieb der UF-Anlage war problemlos.

4.4 BIOLOGISCHE BEHANDLUNG DES GESAMTABWASSERSTROMS BEI EINEM ALTERNATIVEN ABWASSERKONZEPT

4.4.1 Alternatives Abwasserkonzept

Wie die Pilotversuche zeigten, ist es unrealistisch, das gesammelte Abwasser mit einer chemisch-physikalischen Aufbereitungsstufe zu Prozesswasser aufzubereiten. Stattdessen könnte ein alternatives Abwassermanagement zur Einsparung von Frisch- und Abwasser dienen. In Laborversuchen wurde der CSB des Filtrats der Ultrafiltration des Emulsionsabwassers durch eine Nanofiltration von 3.600 auf 900 mg/L reduziert. Durch Umkehrosmose konnte mit dem selben Rohwasser ein CSB von 200 mg/L erreicht werden (Jabbour, 2008). Um den geforderten CSB-Grenzwert von weniger als 30 mg/L zu erreichen ist demnach ein mehrstufiger Filtrationsprozess mit dichten Membranen notwendig. Im Sinne einer Minimierung der anfallenden Konzentrate kann vor der dichten Membranfiltration eine Reduzierung des CSB durch Membranbioreaktor (MBR)-Technologie erfolgen.

Ein alternatives Abwasserkonzept wie in Abbildung 4-60 sieht daher folgende Maßnahmen vor:

- Aufbereitung des gesammelten öl- und fetthaltigen Abwassers mit einer keramischen Ultrafiltration.
- Umsetzung der prozessintegrierten Maßnahmen in der Lackiererei soweit sinnvoll.
- Behandlung des minimierten Abwassers aus der Lackiererei mit den bisherigen Verfahren Fällung/Flockung und Sedimentation.
- Biologische Behandlung des Ablaufs der Lackwasserbehandlung und der Emulsionswasserfiltration mit MBR-Technologie, um den CSB zu reduzieren.
- Nanofiltration des MBR-Ablaufs zur Gewinnung von Prozesswasser.

Mit dieser Verfahrenskombination kann vermutlich eine Wasserqualität des NF-Permeats erzielt werden, die wenigstens die Kriterien für eine Verwendung als Kühlwasser erfüllt. Diese sind:

- Mikrobiologische Unbedenklichkeit (weitgehende Keimfreiheit)
- Organische Belastung gering (CSB < 30 mg/L)
- Temperatur ($T < 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Das Verfahrensfießbild des alternativen Abwasserkonzepts ist in Abbildung 4-60 dargestellt.

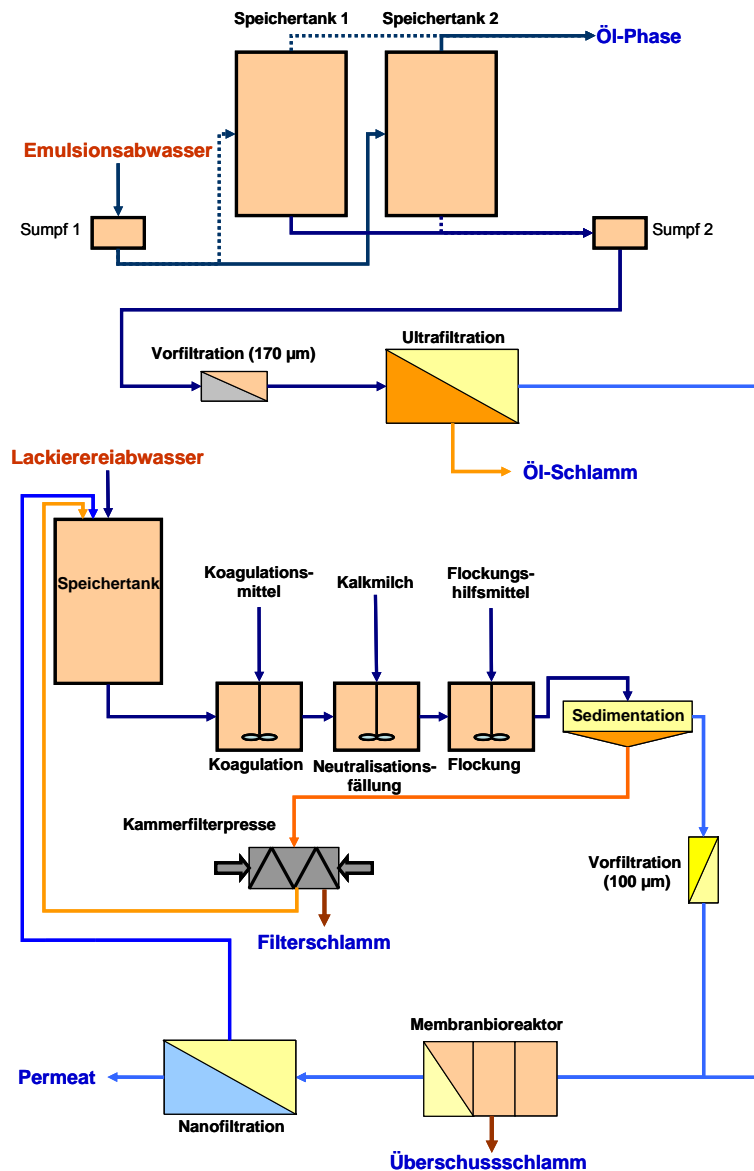


Abbildung 4-60: Fließschema des alternativen Abwasserbehandlungskonzeptes

4.4.2 Biologische Behandlung mit MBR-Technik

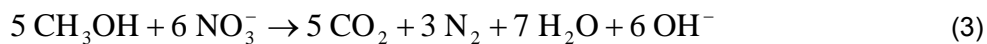
Ziel dieser ergänzenden Untersuchung war es, die biologische Abbaubarkeit des Ablaufs der Abwasserbehandlungsanlage im Ford-Werk Köln-Niehl zu untersuchen. Der ABA-Ablauf sollte dem oben beschriebenen Abwasserstrom bestehend aus dem UF-Filtrat des Emulsionsabwassers und dem chemisch-physikalisch behandelte Lackierereiabwasser in seiner Zusammensetzung sehr ähnlich sein. Für die Untersuchung wurde ein Pilotversuch mit einer vorgeschalteten Denitrifikation gewählt, da das Abwasser im Wesentlichen organische Substanzen (hoher CSB-Wert) und Stickstoff enthält. Diese Strategie wird für zahlreiche kommunale wie auch industrielle Abwasserbehandlungsanlagen verwendet. Die biologische Stufe besteht hierbei aus zwei unterschiedlichen Prozessen, der

Nitrifikation (aerobes Millieu) sowie der Denitrifikation (anoxisches Millieu), welche zum Abbau des im Abwasser enthaltenen Stickstoffs dienen.

Die Nitrifikation entspricht einer biologischen Oxidation des im Ammonium gebundenen Stickstoffes zu Nitrit und anschließend zu Nitrat. Diese Umwandlung erfolgt über autotrophe Bakterien unter aeroben Bedingungen. Die Gesamtreaktion wird durch folgende Gleichung beschrieben:



Die Denitrifikation ist die biologische Reduktion des Nitrats zu molekularem Stickstoff in Gegenwart von organischen Substanzen. Dieser Vorgang ähnelt der aeroben Atmung der Mikroorganismen, wobei das Nitrat jedoch anstelle des Sauerstoffes als Elektronenakzeptor dient. Die meisten im Belebtschlamm enthaltenen, heterotrophen Bakterien wirken an diesem Vorgang mit. Aufgrund der geringfügig höheren Energieausbeute bevorzugen die Mikroorganismen die aerobe Atmung. Der Stoffwechselfvorgang in der Denitrifikation läuft daher lediglich in Abwesenheit von gelöstem Sauerstoff ab, wobei das Nitrat in dem Gemisch bereits vorhanden ist (sogenannte anoxische Bedingungen). Für das Beispiel des Methanols als organisches Substrat ergibt sich die folgende Reaktionsgleichung:



In den meisten Abwasserbehandlungssystemen zur Stickstoffelimination dienen die organischen Substanzen im Abwasser als Substrat für die Denitrifikation. Daher wird die Denitrifikation häufig der Nitrifikation vorgeschaltet und das aus der Nitrifikation freigesetzte Nitrat in die Denitrifikation zurückgeführt (vorgeschaltete Denitrifikation), um einen aeroben Abbau des organischen Substrates zu unterbinden. Darüberhinaus erfolgt eine zusätzliche Stickstoffelimination durch die Stickstoff-assimilation in neu entstehende Biomasse und den Abzug des Überschussschlammes.

Der Abbau der kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen, d.h. der organischen Belastung, durch den belebten Schlamm erfolgt durch (i) mikrobielle Oxidation zu CO_2 und (ii) durch die Einbindung in neue Biomasse und den Abzug als Überschussschlamm. Beide Prozesse laufen sowohl unter anoxischen als auch unter aeroben Bedingungen parallel ab.

Versuchsaufbau und -durchführung

Ein Schema der Versuchsanlage sowie die entsprechenden Spezifikationen sind in Abbildung 4-61 bzw. Tabelle 4-41 dargestellt. Das System besteht aus einem Tank für den belebten Schlamm (Gesamtvolumen: 50 L) mit einem anoxischen und einem aeroben Teil. Auf die biologische Stufe folgt die Membrankammer, welche mit einer Rohrmembran (Ultrafiltrationsmembran aus Polyethersulfon, PES) bestückt wurde. Die Membranüberströmung wird durch eine frequenzgesteuerte Exzentrerschneckenpumpe eingestellt. Die transmembrane Druckdifferenz (TMP) wird durch elektrische Sensoren erfasst. Die Volumenströme auf der Feed- und der Retentatseite (Rezirkulation in die Biologie) werden durch Rotameter gemessen.

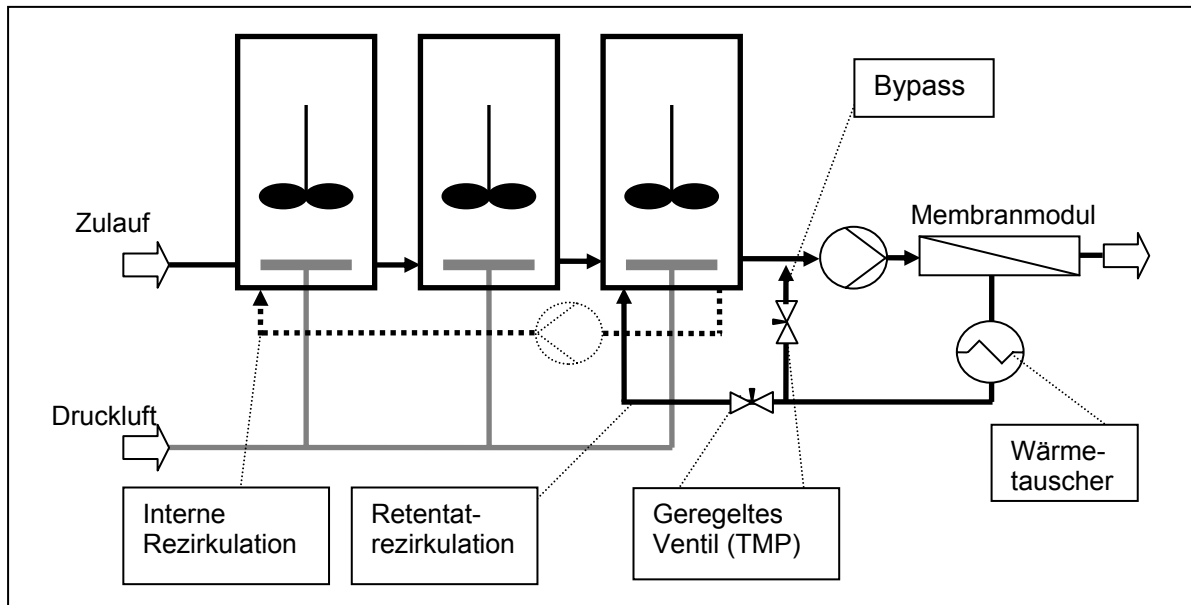


Abbildung 4-61: Schematische Darstellung der MBR-Pilotanlage

Tabelle 4-41: Technische Spezifikationen der Pilotanlage

Biologische Stufe		Membranmodul	
Zulaufmenge	1,0 - 2,0 L/h	Hersteller	Microdyn Nadir
Reaktorvolumen	22 L (anoxisch) 41 L (aerob)	Membranmaterial	PES
Biomassegehalt	8-12 g/L	Trenngrenze der Membran	70 kDa
Verweilzeit des Abwassers	26-53 h	Membranfläche	0,1 m ²
Schlammalter	100 d	Überströmungsgeschwindigkeit	0,6-1,9 m/s
Interne Rezirkulation	10 L/h	Transmembrane Druckdifferenz (TMP)	2-4 bar
CSB-Beladung	0,1 g/(g·d)		

Charakterisierung des Abwassers

Synthetisches Abwasser. Die Versuchsanlage wurde vor Beginn der Versuche mit Ford-Abwasser zunächst mit synthetischem Abwasser betrieben. Das synthetische Abwasser wurde gemäß der Richtlinie TestGuideline 209 "Activated Sludge, Respiration Inhibition Tests" vorbereitet und um den Faktor 1:50 auf die gewünschte Konzentration von etwa 1200 mg/L CSB (entspricht in etwa dem

Verschmutzungsgrad der beiden ersten Proben des Ablauf der Ford-ABA) verdünnt. Die Zusammensetzung ist Tabelle 4-42 zu entnehmen.

Tabelle 4-42: Zusammensetzung des synthetischen Abwassers

CSB [mg/L]	BSB [mg/L]	N _T [mg/L]	N _{amon} [mg/L]	P _T [mg/L]
1150	490	200	140	25

Ablauf der ABA der Ford-Werke Niehl. Der Ablauf der Abwasserbehandlungsanlage von Ford wurde während der MBR-Versuchsphase insgesamt fünf Mal beprobt. Während die ersten beiden Proben hinsichtlich der Zusammensetzung nur geringfügig voneinander abweichen, sind im Vergleich hierzu die letzten drei Proben stark verschieden, siehe Tabelle 4-43.

Tabelle 4-43: Zusammensetzung des ABA-Ablaufs

Probenr.	Datum	CSB [mg/L]	BSB [mg/L]	N _T [mg/L]	N _{amon} [mg/L]	N-NO ₂ ⁻ [mg/L]	N-NO ₃ ⁻ [mg/L]	P _T [mg/L]	pH [-]
1	22.08.08	1251		53,5	20,5	0,001	0,635	2,83	9,00
2	28.08.08	1258		47,4				3,6	9,83
3	04.09.08	2240		77,7	36,9			3,37	10,03
4	10.09.08	2064	793	67,9	23,6			1,23	9,71
5	18.09.08	2261	856	79,8	18,4		0,977	1,41	9,71

Die Pilotierung wurde in drei Versuchsphasen unterteilt, wobei für jede Phase etwa 14 Versuchstage vorgesehen wurden (siehe Tabelle 4-44):

- (1) *Synthetisches Abwasser als Zulauf.* Diese erste Versuchsphase diente zur Stabilisierung der Biomasse und wird für alle folgenden Untersuchungen mit realem Abwasser als Referenz verwendet. In der ersten Woche wurde das synthetische Abwasser um 50 % verdünnt, so dass sich stabile Bedingungen einstellen konnten. In der verbleibenden Woche wurde die Belastung des synthetischen Abwassers auf den gewünschten Wert von 1200 mg/L CSB (entspricht einer Belastung von 0,1 gCSB/(gTS·d)) eingestellt. Diese Werte entsprechen in etwa den ersten beiden Real-Abwasserproben aus dem Ford-Werk, siehe oben stehende Tabelle, wohingegen die CSB-Belastung der Proben 3 bis 5 doppelt so hoch war.
- (2) *Mischung aus synthetischem und realem Abwasser als Zulauf.* Die beiden Anteile wurden im Verhältnis 1:1 bezüglich der CSB-Belastung vermischt. Ziel dieser zweiten Versuchs-

phase waren die Adaptation der Biomasse an das Ford-Abwasser sowie gleichzeitig die Möglichkeit zur Beurteilung, inwiefern das Industrieabwasser aus dem Ford-Werk zusammen mit kommunalem Abwasser behandelt werden muss bzw. kann. Die Zusammensetzung des Ford-Abwassers schwankte in der zweiten Phase zwischen 1200 und 2400 mg/L. Daher wurde die Fracht und somit die spezifische Belastung der Biomasse durch eine Anpassung der Zulauftrate konstant gehalten.

(3) Reales Abwasser als Zulauf.

Tabelle 4-44: Versuchsplan der MBR-Pilotierung

Phase	Datum	synth. Abw.	Ford-Abw.	Probe	Datum
1	6.8.-22.8.	100 %	0 %	---	---
2	22.8.-11.9.	50 %	50 %	1	22.8.-30.8.
				2	30.8.-5.9.
				3	5.9.-14.9.
3	11.9.-25.9.	0 %	100 %	4	14.9.-19.9.
				5	19.9.-25.9.

Während der drei Versuchsphasen hat die Temperatur innerhalb der Pilotanlage 20 ± 2 °C betragen. Proben des Zulaufs und Ablaufs sowie des belebten Schlammes innerhalb der Pilotanlage wurden in regelmäßigen Abständen genommen. In Tabelle 4-45 sind alle untersuchten Parameter zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 4-45: Übersicht der untersuchten Parameter

Zulauf	Ablauf	Belebtschlammfiltrat (Tank 2)	Belebtschlammtank
NH ₄ -N	NH ₄ -N		pH
N _{ges}	NO ₂ -N		O ₂
P _{ges}	NO ₃ -N		Biomassegehalt
CSB	CSB	CSB	
BSB ₅	BSB ₅		
	UV ₂₅₄	UV ₂₅₄	

Folgende analytische Verfahren wurden hierfür eingesetzt:

- CSB, Stickstoff, Phosphor: Küvettentest LCK der Fa. Hach-Lange, Photometer LASA 100 der Fa. Hach-Lange
- BSB₅: Verdünnungs-/Impfungsmethode
- pH, O₂: Hach LDO HQ10
- UV₂₅₄: VARIAN Photometer Cary 50

Versuchsergebnisse

CSB-Abbau

Die Ergebnisse zum Abbau kohlenstoffhaltiger Abwasserbestandteile sind in Abbildung 4-62 dargestellt. Die Ursachen für die Schwankungen in der Zulaufkonzentration lagen wie oben ausgeführt in der schwankenden Rohwasserqualität. Neben der Zulauf- und Ablaufkonzentration sind auch Proben des Belebtschlamm-Überstands untersucht worden (Filterpapier mit 1 µm Porenweite).

Zu Beginn der Versuchsphasen 2 und 3 ist die CSB-Konzentration im Permeat angestiegen, was auf den Anstieg des Industrieabwasseranteils im Zulauf auf 50 bzw. 100 % zurückzuführen ist. Dennoch hat sich nach einem Zeitraum von etwa 7 Tagen eine konstante Ablaufkonzentration eingestellt, welche durch stationäre Bedingungen ermöglicht wurde. Der gleiche Trend konnte zudem im abfiltrierten Belebtschlamm beobachtet werden, welcher insgesamt höhere CSB-Werte aufweist. Diese Unterschiede im CSB-Wert sind auf die Unterschiede der Porengröße (Filterpapier: 1 µm, Trenngrenze der Membran: 100 kDa) zurückzuführen. Die Stabilisierung der CSB-Konzentration im Belebtschlammfiltrat deutet darauf hin, dass es zu keiner Aufkonzentrierung schwer abbaubarer Substanzen gekommen ist, welche lediglich durch die Membran zurückgehalten, aber nicht durch die Mikroorganismen abgebaut werden können.

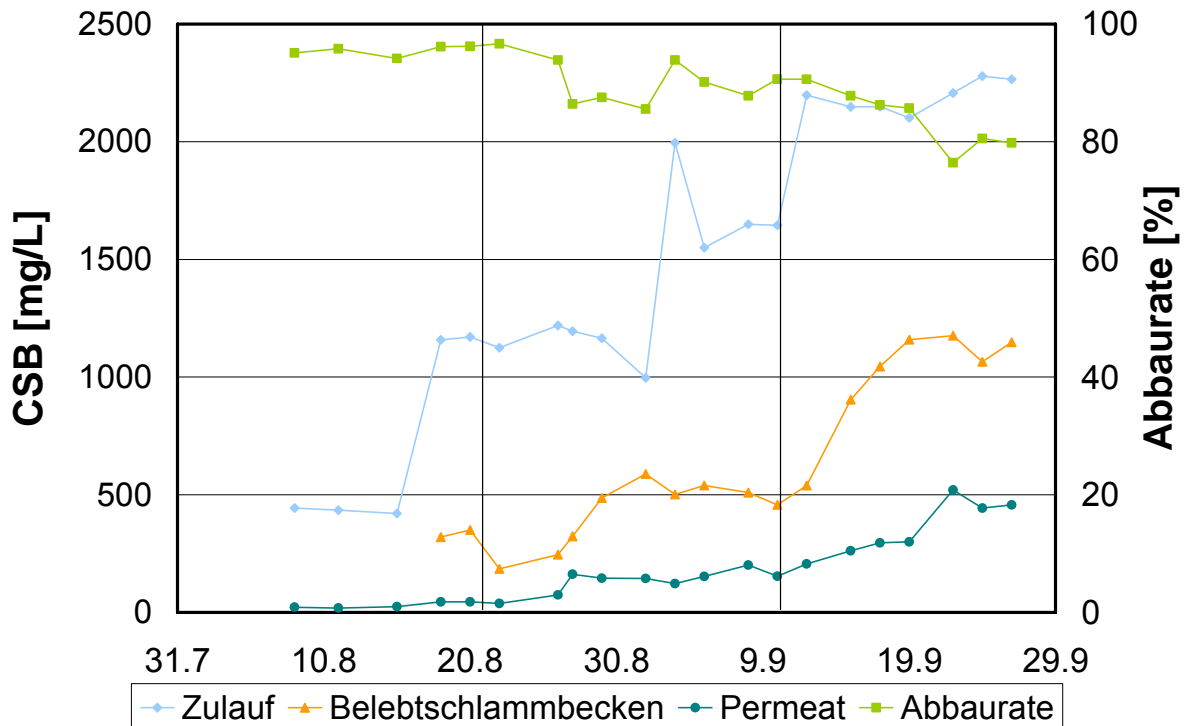


Abbildung 4-62: CSB-Konzentrationen für Zulauf, Belebtschlamm und Permeat sowie CSB-Abbaurates über der Versuchsdauer

Tabelle 4-46: Mittlere CSB-Konzentrationen und -Abbauraten während der drei Versuchsphasen

Phase	Datum	synth. Abwasser	Ford-Abwasser	CSB im Zulauf [mg/L]	CSB im Ablauf [mg/L]	CSB-Abbaurates [%]
1	6.8.-22.8.	100%	0%	1150	38	96
2	22.8.-11.9.	50%	50%	1430	145	90
3	11.9.-25.9.	0%	100%	2200	355	84

Die entsprechenden Abbauraten sind in Tabelle 4-46 zusammengefasst. Die Ergebnisse bestätigen eine vergleichsweise gute Abbaubarkeit des Industrieabwassers (84%iger CSB-Abbau). Die Zugabe von 50% synthetischem Abwasser hat neben dem Verdünnungseffekt keinen zusätzlichen Einfluss auf die Abbaubarkeit. Diese Zusammenhänge werden zudem durch niedrige BSB:CSB-Verhältnisse im Ford-Abwasser in den letzten beiden Proben (37%) bestätigt. Diese Werte sind in etwa mit den Werten für rein synthetisches Abwasser (43%) oder übliches kommunales Abwasser (etwa 50%) vergleichbar. Der BSB₅-Gehalt im MBR-Ablauf hat Konzentrationen von 5 mg/L nicht überschritten, was einer Abbaurates von > 98% entspricht.

Stickstoff

Die Effektivität der Stickstoffelimination wurde anhand der Konzentrationen des gesamten Stickstoffes im Zulauf sowie der Summe aus $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ (N_{org} und $\text{NO}_2\text{-N}$ wurden in den Ablaufproben nicht nachgewiesen) im Ablauf bewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-63 dargestellt.

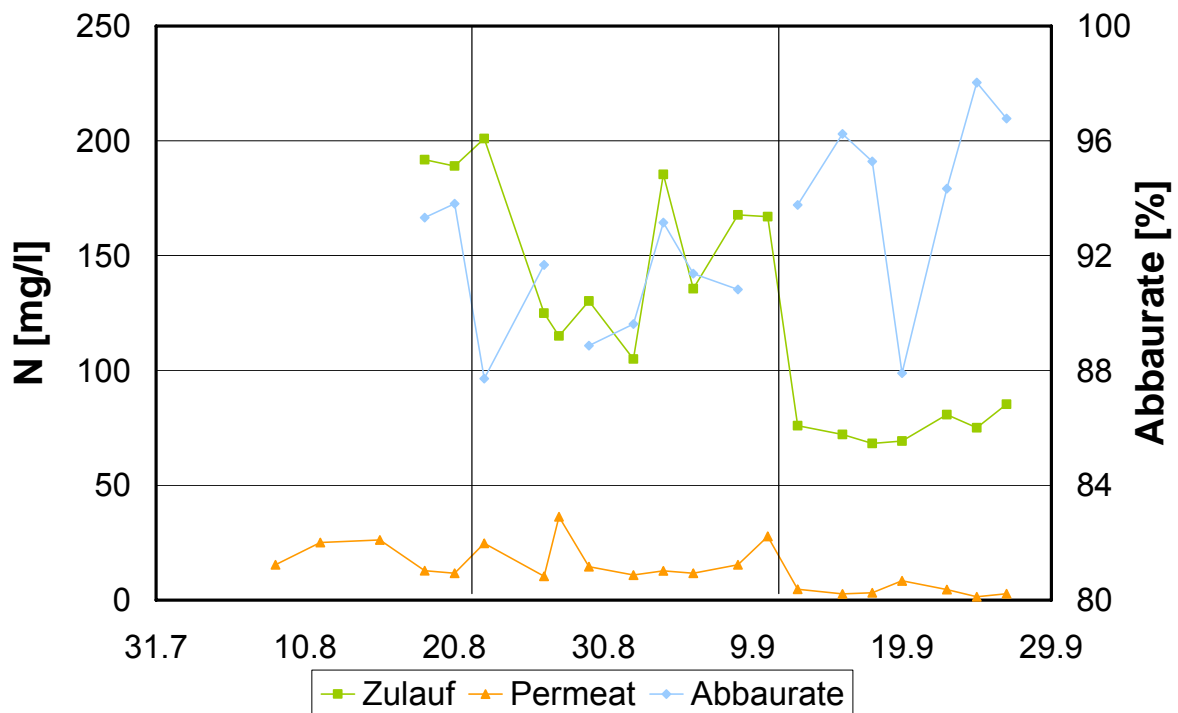


Abbildung 4-63: Stickstoffkonzentrationen im Zulauf und Permeat sowie Stickstoffelimination über der Versuchsdauer

Die Abbauraten der beiden ersten Phasen unterscheiden sich nur geringfügig, was auf eine Limitierung durch eine interne Rezirkulationsrate von 5:1 zurückzuführen ist (entspricht einer maximalen Denitrifikationsrate von 83 %). In der dritten Versuchsphase steigt die Abbaurrate weiter an, was aus einer abnehmenden Zulaufkonzentration bei einer gleichbleibenden internen Rezirkulationsrate (Rezirkulationsrate 10:1, entspricht einer maximalen Denitrifikationsrate von 90 %) resultiert. Die beobachteten Abbauraten, welche die theoretischen Werte für die Denitrifikationsrate überschreiten, sind mit dem assimiliertem Stickstoff in neu gebildeter Biomasse zu erklären. Der Zulauf enthält ausreichend leicht abbaubare Substrate, um die Denitrifikation zu versorgen. Dennoch sollte an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass das Industrieabwasser relativ wenig Stickstoff enthält. Dies gilt besonders im Vergleich zur organischen Belastung (CSB:N-Verhältnis = 30, empfohlene Werte liegen zwischen 8 und 10). Die Ammonium-Konzentration im Ablauf beträgt in der Regel 0,5 mgN/L, was als Indikator für eine effektive Nitrifikation angesehen werden kann. Zudem wird anhand dieser Ablaufwerte und der vollständigen Nitrifikation (Nitrit nicht nachweisbar) deutlich, dass der Zulauf keine toxisch oder hemmend wirkenden Substanzen enthält, da die Nitrifikanten hierfür anfälliger sind als die heterotrophe Biomasse.

Die jeweiligen Stickstoffkonzentrationen sind in Tabelle 4-47 zusammengefasst.

Tabelle 4-47: Mittlere Stickstoffkonzentrationen und -eliminationsraten während der drei MBR-Versuchsphasen

Phase	Datum	synth. Abwasser	Ford-Abwasser	N _{ges} im Zulauf [mg/L]	NH ₄ -N _e [mg/L]	NO ₃ ⁻ -N _e [mg/L]	Stickstoff-elimination [%]
1	6.8.-22.8.	100%	0%	200	0,30	19	92
2	22.8.-11.9.	50%	50%	140	0,15	17	91
3	11.9.-25.9.	0%	100%	75	0,02	4	95

Phosphor

Das Ford-Abwasser enthält lediglich geringe Mengen an Phosphor (1,2 bis 3,6 mgP/L). Dies führt zu einer deutlichen Unterschreitung der geforderten Ablaufwerte und gleichzeitig zu einer Limitierung der biologischen Prozesse. Dennoch war im Rahmen der dritten Versuchsphase keine Zudosierung von Phosphor erforderlich.

pH-Wert

Der pH-Wert des Ford-Abwassers liegt im Bereich von 9 bis 10, was zu pH-Werten des Belebtschlammes in der dritten Pilotierungsphase von bis zu 8,8 geführt hat, siehe pH-Wert-Verlauf in Abbildung 4-64. Auf eine Neutralisation zur gezielten Einstellung des pH-Wertes im Belebtschlamm wurde jedoch verzichtet, da keine Beeinträchtigung der Biologie beobachtet werden konnte.

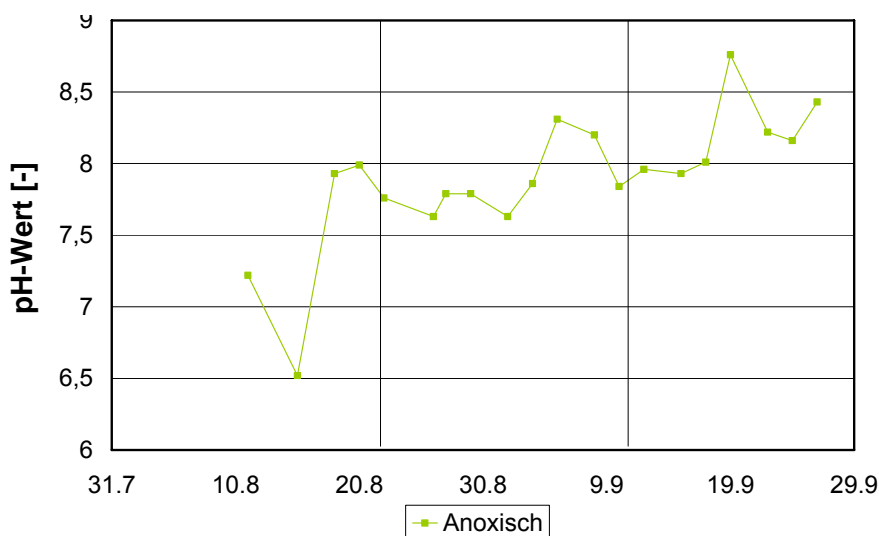


Abbildung 4-64: Verlauf des pH-Wertes in der anoxischen Stufe der Biologie

Filtrierbarkeit

Während der gesamten Versuchsphase wurde die Permeabilität des Filtrationsprozesses aufgezeichnet. Den Verlauf zeigt Abbildung 4-65.

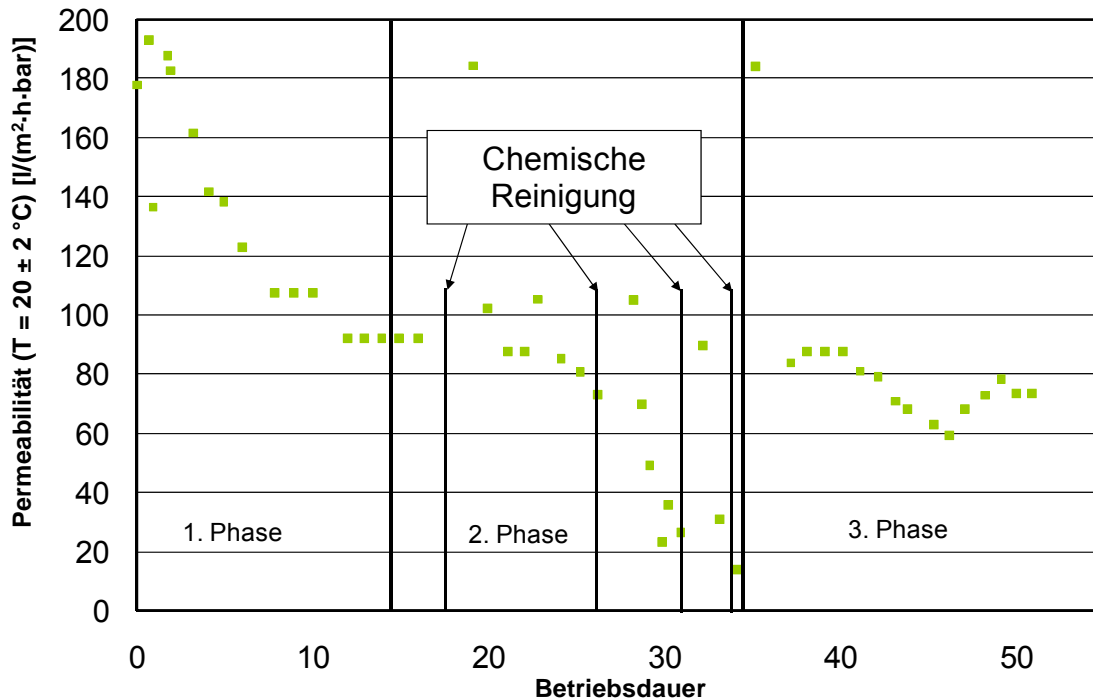


Abbildung 4-65: Permeabilitätsverlauf (T = 20°C)

In der zweiten Versuchsphase wurde ein deutlicher Permeabilitätsabfall beobachtet, was mehrfache chemische Reinigungen erforderlich machte. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass dieser Permeabilitätsabfall durch eine Verblockung der Retentatzirkulation hervorgerufen wurde, was nicht auf eine Veränderung der Eigenschaften des belebten Schlammes zurückzuführen ist. In den Versuchsphasen 1, 2 bzw. 3 hat sich ein konstantes Permeabilitätsniveau von 90 bis 110 L/(m²·h·bar) 70 bis 110 L/(m²·h·bar) bzw. 60 bis 90 L/(m²·h·bar) eingestellt. Abgesehen von den chemischen Reinigungen während der Verblockung der Retentatzirkulation wurde keine weitere chemische Reinigung während der Pilotierungsphase durchgeführt.

Zusammenfassung

MBR-Technologie ist geeignet, um die organische Belastung des ABA-Ablaufs deutlich zu reduzieren. Die im Laborversuch beobachteten hohen CSB-Konzentrationen im Permeat einer NF- bzw. UO-Filtration der Permeate bei einer End-of-pipe-Behandlung des Lackierereiabwassers bzw. des Emulsionsabwassers sind auf organische Verbindungen mit besonders kleiner Molekülmasse zurückzuführen. Diese werden in einem MBR wegen ihrer guten biologischen Abbaubarkeit besonders stark reduziert. Daher ist zu erwarten, dass das MBR-Permeat gut mit dichten Membrantrennprozessen weiter aufbereitet werden kann.

5 VERGLEICHENDE BEWERTUNG DER BEHANDLUNGSKONZEPTE

Tabelle 5-1: Zusammenfassende Bewertung der Behandlungskonzepte

Verfahren	Bewertung	Anmerkung
Prozessintegrierte Maßnahmen (Lackiererei)		
Ultrafiltration des Entfettungsbadmediums zur Rückführung von Reinigungschemikalien	–	kein stabiler UF-Betrieb unzureichender Rückhalt d. Tenside
Ultrafiltration und Umkehrosmose des Entfettungsspülbadmediums zur Gewinnung von Entfettungs- und Spülbadmedium	0	UF: Betrieb problematisch UO: Permeat 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Koch), VE-Wasserqualität
Nanofiltration des Spülbadwassers aus der Phosphatierung zur Rückführung von Wertstoffen	+ +	Hohe Ausbeuten möglich Koch, Osmonics: empfehlenswert SO_4 : $\eta_{\text{Koch}} < \eta_{\text{Osmonics}}$ Saehan: nicht empfehlenswert
Weitergehende Aufbereitung des NF-Permeats des Spülbadwassers mit UO zur Gewinnung von Spülwasser	+ +	Chem A: $J_{\text{Filmtec}} = J_{\text{Koch}}$ Chem B: $J_{\text{Filmtec}} = 1,33 \times J_{\text{Koch}}$ LF: $\eta_{\text{Koch}} > \eta_{\text{Filmtec}}$ (Chem B) SM: $\eta_{\text{Koch}} < \eta_{\text{Filmtec}}$ NH_4 : $\eta_{\text{Koch}} < \eta_{\text{Filmtec}}$ (Chem A) NH_4 : $\eta_{\text{Koch}} > \eta_{\text{Filmtec}}$ (Chem B) Empfehlung: Filmtec UO + IAT VE-Wasserqualität
Aufbereitung von Spülwasser nach der Passivierung durch Kalkmilchfällung, Sedimentation, und Ionenaustauscher zu VEW für die Spüle nach der Passivierung	0	Mischbett-IAT nicht geeignet Zweistufige IAT-Anlage (KAT, AAT) erforderlich
End-of-pipe-Behandlungsmaßnahmen		
End-of-pipe-Behandlung des Lackierereiabwassers	--	Hoher Restorganikgehalt Starke Verblockung der Membran
End-of-pipe-Behandlung des Emulsionsabwassers der mechanischen Fertigung	0	Hoher Restorganikgehalt UF-Betrieb unproblematisch Weitere Schritte zur Prozesswasseraufbereitung erforderlich
Biologische Behandlung des Gesamtabwasserstroms mit MBR-Technik	+	Stabiler Betrieb (Cross-Flow-MBR) Guter Abbau von CSB (> 80%) Nachbehandlung mit dichten Membranen möglich

Tabelle 5-1 zeigt den Vergleich der untersuchten prozessinternen und End-of-pipe-Verfahren.

Die prozessintegrierten Maßnahmen sind nur teilweise geeignet den Wasserverbrauch bzw. den Abwasseranfall in der Lackiererei zu reduzieren:

- Bei der Ultrafiltration im Bereich der Entfettung wurden jedoch starke Permeabilitätsrückgänge beobachtet, die die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren stark negativ beeinflussen können.
- Erfolgversprechender sind die Versuche im Bereich der Phosphatierung. Hier können mit den untersuchten Verfahren Nanofiltration und Umkehrosmose unerwünschte Stoffe teilweise aus dem Kreislauf ausgeschleust werden, während Schwermetalle als Wertstoffe im Kreislauf zurückgehalten werden.

Bei der End-of-pipe-Behandlung des gesammelten Produktionsabwassers haben die labortechnischen Vorversuche und vor allem die Pilotuntersuchungen gezeigt, dass die hohe organische Belastung der anfallenden Abwasserströme zu hohen Rest-Organik-Belastungen des Filtrats führen. Dies schließt eine direkte Wiederverwendung als Prozesswasser aus. Das Verfahren zur Ultrafiltration des Abwassers aus der Lackiererei war zudem nicht betriebssicher, da es durch Lackreste zur Verblockung der Membran kam.

Im Vergleich zwischen Konzept 1a und 1b ist Konzept 1a besser geeignet den Wasserverbrauch und den Abwasseranfall zu verringern.

Der Einsatz des Verfahrens zur Ultrafiltration für die End-of-pipe-Behandlung des gesammelten Abwassers aus der mechanischen Fertigung (Emulsionsabwasser) könnte im Zusammenhang mit einem erweiterten integrierten Abwasserkonzept erfolgen. So haben die Versuche mit MBR-Behandlung eine gute Abbaubarkeit des Restabwassers nach mechanischer Vorbehandlung gezeigt. Das MBR-Permeat kann vermutlich zu Prozesswasser weiteraufbereitet werden.

6 WIRTSCHAFTLICHKEITSANALYSE

Da die Pilotversuche deutliche Vorteile von Konzept 1a (Prozessintegrierte Maßnahmen in der Lackiererei) gegenüber Konzept 1b (End-of-pipe-Behandlung des Lackierereiabwassers) ergaben, wird auf eine Betrachtung von Konzept 1b verzichtet.

6.1 PROZESSINTEGRIERTE MAßNAHMEN IN DER LACKIEREREI

Auf der Grundlage der Anlagenspezifikationen gemäß Anhang 1 wurden folgende Eckdaten sowie Investitions- und Betriebskosten veranschlagt:

Behandlungsanlage für Entfettungszone		
Anschlussleistung gesamt	20 kW	400 V, 50 Hz
Betriebsstunden per anno	6500 h/a	
Eingesparte Abwassermenge per anno	3600 m ³ /a	
Eingesparte Frischwassermenge per anno	3600 m ³ /a	
Verbleibende Abwassermenge per anno	6500 m ³ /a	
Strombedarf per anno	90000 kWh	
Invest. Maschinenteknik	126000 Euro	
Invest. Membranen	24000 Euro	
Invest. E-Technik	42000 Euro	
Invest. Montage und Engineering	32000 Euro	
Wartung und Instandhaltung per anno	2000 Euro/a	
Behandlungsanlage für Tauchspüle nach Entfettung		
Anschlussleistung gesamt	100 kW	400 V, 50 Hz, 160 A
Betriebsstunden per anno	6500 h/a	
Eingesparte Abwassermenge per anno	60000 m ³ /a	
Eingesparte Frischwassermenge per anno	60000 m ³ /a	
Verbleibende Abwassermenge per anno	600 m ³ /a	
Strombedarf per anno	450000 kWh	
Invest. Maschinenteknik	382000 Euro	
Invest. Membranen	88000 Euro	
Invest. E-Technik	146000 Euro	
Invest. Montage und Engineering	96000 Euro	
Wartung und Instandhaltung per anno	173000 Euro/a	
Behandlungsanlage für Spüle nach Phosphatierung		
Anschlussleistung gesamt	120 kW	400 V, 50 Hz
Betriebsstunden per anno	6500 h/a	
Eingesparte Abwassermenge per anno	80000 m ³ /a	
Eingesparte Frischwassermenge per anno	80000 m ³ /a	
Einsparungen Chemikalien per anno	abhängig vom Chemikalienlieferanten	
Einsparung Schlammentsorgung	80 %	
Verbleibende Abwassermenge per anno	230 m ³ /a	
Strombedarf per anno	550000 kWh	
Invest. Maschinenteknik	562000 Euro	
Invest. Membranen	48000 Euro	
Invest. E-Technik	180000 Euro	
Invest. Montage und Engineering	184000 Euro	
Wartung und Instandhaltung per anno	17000 Euro/a	

Mit den derzeitigen Kosten für Abwasser, Frischwasser und Strom ergibt sich folgendes Bild:

Jährliche Kosten					Jährliche Ersparnis	
	Investitionskosten	Abschreibungs- dauer	Eff. Jahreszins	Jahreskosten (Annuität)		
Maschinentechnik	126.000,00 €	15 a	5,00%	12.139,13 €	Abwasser	25.500 €
E-Technik	42.000,00 €	15 a	5,00%	4.046,38 €	Frischwasser	4.000 €
Membranen	24.000,00 €	6 a	5,00%	4.728,42 €		
Montage, Engineering	32.000,00 €	15 a	5,00%	3.082,95 €		
Summe IK	224.000,00 €					
Summe JK,I				24.000 €		
Wartung und Instandhaltung				2.000 €		
Stromkosten				9.600 €		
Jahreskosten				35.600 €	Jahresersparnis	29.500 €
					Saldo	-6.100 €
Maschinentechnik	382.000,00 €	15 a	5,00%	36.802,75 €	Abwasser	424.800 €
E-Technik	146.000,00 €	15 a	5,00%	14.065,97 €	Frischwasser	66.600 €
Membranen	88.000,00 €	6 a	5,00%	17.337,54 €		
Montage, Engineering	96.000,00 €	15 a	5,00%	9.248,86 €		
Summe IK	712.000,00 €					
Summe JK,I				77.500 €		
Wartung und Instandhaltung				17.300 €		
Stromkosten				48.100 €		
Jahreskosten				142.900 €	Jahresersparnis	491.400 €
					Saldo	348.500 €
Maschinentechnik	562.000,00 €	15 a	5,00%	54.144,37 €	Abwasser	566.400 €
E-Technik	180.000,00 €	15 a	5,00%	17.341,61 €	Frischwasser	88.800 €
Membranen	48.000,00 €	6 a	5,00%	9.456,84 €	Schlamm Entsorgung	9.300 €
Montage, Engineering	184.000,00 €	15 a	5,00%	17.726,98 €		
Summe IK	974.000,00 €					
Summe JK,I				98.700 €		
Wartung und Instandhaltung				17.000 €		
Stromkosten				58.800 €		
Jahreskosten				174.500 €	Jahresersparnis	664.500 €
					Saldo	490.000 €

Preise sind auf 100er gerundet

In der Summe der Jahreskosten ergeben sich durch die o.g. prozessintegrierten Maßnahmen somit folgende geschätzte Jahresmehr- bzw. –minderkosten:

- **Behandlungsanlage für Entfettungszone:** Mehrkosten: 6,100 €/a
- **Behandlungsanlage für Tauchspüle nach Entfettung** Ersparnis: 348,500 €/a
- **Behandlungsanlage für Spüle nach Phosphatierung sowie Spüle nach Passivierung** Ersparnis: 490,000 €/a

Die Behandlungsanlage für die Tauchspüle ist daher wirtschaftlich ebenso interessant wie die Behandlungsanlagen für die Spüle nach der Phosphatierung sowie die Spüle nach der Passivierung.

6.2 END-OF-PIPE-BEHANDLUNG DES ABWASSERS DER MECHANISCHEN FERTIGUNGSBEREICHE

In den Pilotuntersuchungen hat sich die Batchbetriebsweise für die Behandlung des Emulsionsabwassers mit keramischen UF-Membranen bewährt. Die in den Pilotversuchen gewählten Betriebsparameter dienen somit als Grundlage für die Bemessung der UF-Stufe. Dabei hat sich gezeigt, dass der für die Bemessung ausschlaggebende mittlere Permeatfluss je nach Wasserausbeute stark variiert. Dieser betrug z.B. rund 45 L/(m²·h) bei einer Wasserausbeute von 99% und 100 L/(m²·h) bei einer Wasserausbeute von 98%. Abbildung 6-1 zeigt die Verläufe des Permeatflusses und der Wasserausbeute über das membranflächenspezifisch abgezogene Permeatvolumen.

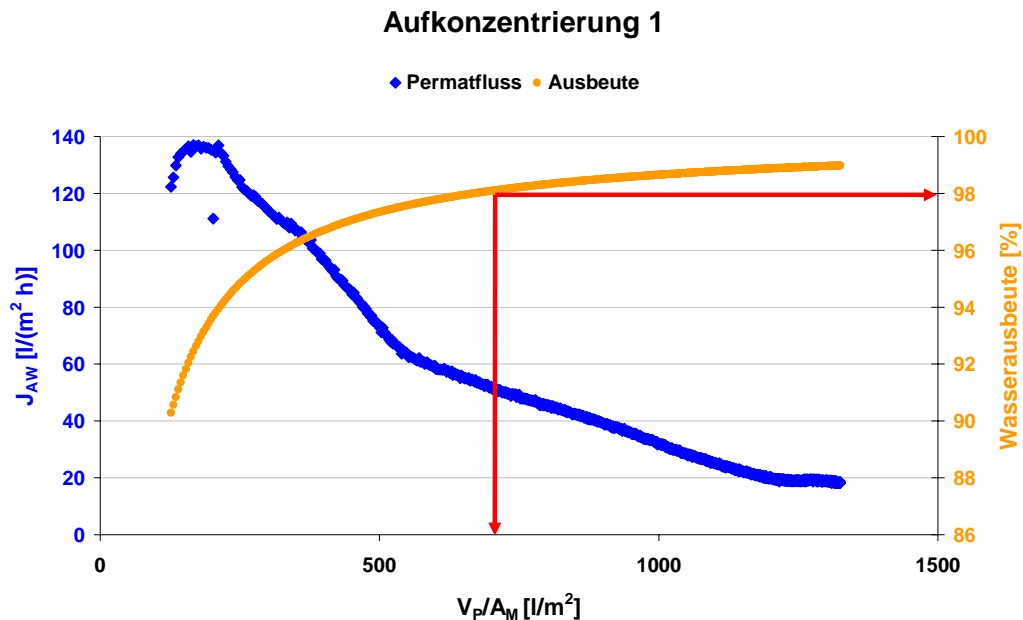


Abbildung 6-1: Entwicklung des Permeatflusses und der Ausbeute im Batchbetrieb

Die Bemessungsgrundlagen einer möglichen UF-Stufe zur Behandlung des Emulsionsabwassers sind in Tabelle 6-1 dargestellt.

Tabelle 6-1: Bemessungsgrundlagen für die UF-Anlage zur Emulsionsabwasserbehandlung

	Konzept 1	Konzept 2
Ausbeute [%]	98,8	98
Abwassermenge [m³/a]	219.000	219.000
Permeatmenge [m³/a]	216.416	214.620
Retentatmenge [m³/a]	2.584	4.380
Feeddruck [bar]	5	5
Druckverlust [bar]	2	1,75
Modul	M31 - 19/3,3	M31 - 19/3,3

Im großtechnischen Maßstab werden Membranmodule mit einer größeren Membranfläche eingesetzt. Das von dem Membranhersteller empfohlene Modul mit der Bezeichnung M114 - 19/3,3 hat bei einer Länge von 1.300 mm eine Membranfläche von 29,64 m². In Tabelle 6-2 sind die Betriebskosten für zwei Konzepte zur Behandlung des Emulsionsabwassers mit keramischen UF-Membranen im Batchbetrieb dargestellt. Demnach belaufen sich die spezifischen Behandlungskosten je nach Konzept auf etwa 3 bis 5 Euro/m³ behandeltes Abwasser. Da die Qualität des produzierten Filtrats nicht für eine Direkteinleitung ausreicht, muss der entstandene Abwasserstrom weiterhin indirekt eingeleitet werden. Der einzig zulässige Kostenvergleich kann also nur mit den derzeitigen Kosten für die werkseigene Abwasserbehandlungsanlage gezogen werden. Diese liegen momentan in der Größenordnung von 5 bis 6 Euro/m³. Somit ergibt sich für Konzept 2 eine Einsparung gegenüber der bisherigen Abwasserbehandlung von fast 50 % während Konzept 1 keinen nennenswerten finanziellen Vorteil verspricht.

Tabelle 6-2: Ermittlung der Betriebskosten für die UF-Stufe der Emulsionsabwasserbehandlung (Kahl, 2008) und (Melin, 2007)

Vorgaben		Konzept 1	Konzept 2
Modulkosten	€/Modul	33.500	33.500
Membranfläche (Gesamt)	m ²	634	362
Membranfläche pro Modul	m ² /Modul	29,64	29,64
Anzahl Module	Modul	21	12
alkalischer Reiniger (geschätzt)	l/a	3.120	1.700
saurer Reiniger (geschätzt)	l/a	1.940	1.200
Proportionalitätsfaktor für Invest.-Kosten		5	5
Anteil Wartungs- und Reparaturkosten <i>k</i>	%/a	5	5
Zinssatz <i>z</i>	%	5	5
Abschreibungszeitraum <i>n</i>	a	10	10
Verfügbarkeit der Anlage <i>v</i>	%	90	90
Strompreis <i>K_{Strom}</i>	€/kWh	0,10687	0,10687
mittlere Standzeit der Membranen	a	7,5	7,5
Betriebsstunden pro Jahr	h	8.000	8.000
Pumpenwirkungsgrad	%	70	70
Pumpenleistung gesamt	kW	285	200
Elektrische Pumpenenergie	kW	407	286

Geschätzte Betriebskosten			
Kosten Invest. für Membran	€	716.836	408.672
Kosten Investition	€	3.584.180	2.043.361
Kosten Kapital	€/a	464.168	264.625
Kosten Energie	€/a	313.282	219.847
Kosten Chemikalien	€/a	21.053	11.850
Membranwechselkosten	€/a	95.578	54.490
Wartungs- und Reparaturkosten	€/a	179.209	102.168
Gesamte Betriebskosten	€/a	1.073.290	652.979
jährliche spez. Betriebskosten	€/m³	4,90	2,98

7 ZUSAMMENFASSUNG

Im dargestellten Projekt wurden verschiedene Membranverfahren zur Schließung der Wasserkreisläufe im Ford-Werk Köln-Niehl untersucht. Anhand von Pilot- und Laborversuchen wurde die Leistungsfähigkeit eines integrierten Abwasserbehandlungs- und Wasserwiedernutzungskonzeptes für die Automobilindustrie bewertet.

Ausgehend von einer Bestandsaufnahme, die die bisherige Situation in Bezug auf Wasserverbrauch und Abwasseranfall beschreibt, wurden verschiedene Behandlungskonzepte entwickelt.

Die Untersuchungen umfassten Vorversuche im Labormaßstab zur Bestimmung von geeigneten Membranen für die Ultrafiltration von einerseits öl- und fetthaltigen Abwässern aus den mechanischen Fertigungsbereichen und andererseits für lack- und schwermetallhaltige Abwässer aus der Lackiererei.

In Pilotversuchen wurde zum einen die direkte Filtration dieser beiden Abwasserströme untersucht. Zum anderen wurden Verfahren zur Reduzierung des Wasserverbrauchs bzw. des Abwasseranfalls innerhalb der Lackiererei im Pilotmaßstab vor Ort getestet und bewertet. Zusätzlich wurde die biologische Abbaubarkeit des derzeitigen Ablaufs der betriebseigenen Abwasserbehandlungsanlage mittels MBR-Technologie untersucht.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Prozessintegrierte Maßnahmen

Bei den Pilotversuchen zur Prozesswasseraufbereitung und -wiedergewinnung innerhalb der Lackiererei erwiesen sich insbesondere die Aufbereitung der Spülwässer nach der Phosphatierung sowie der Spülwässer nach der Passivierung als vielversprechend hinsichtlich der betrieblichen Umsetzung. Auch aus wirtschaftlicher Sicht bieten diese Verfahren signifikante Kosteneinsparungsmöglichkeiten (in der Summe ca. 490.000 Euro/a). Im Bericht sind die Rahmenbedingungen für eine erfolgreiche Umsetzung der Aufbereitungsprozesse ausführlich beschrieben. So wurden die optimalen Membrantypen, Chemikalien, Betriebsbedingungen und Verfahrensketten bestimmt.

Bei den Verfahren zur Wasseraufbereitung im Bereich der Entfettung stellte sich die Ultrafiltration zur Aufbereitung des Entfettungsbadmediums mit dem Ziel der Rückführung von Reinigungschemikalien (Tenside) aufgrund eines verstärkten Membranfoulings als unwirtschaftlich dar. Zudem wurden die Zielvorgaben bezüglich der Rückführung der eingesetzten Tenside nicht erreicht.

Die Kombination Ultrafiltration und Umkehrosiose des Entfettungsspülbadmediums mit dem Ziel der Gewinnung von Entfettungs- und Spülbadmedium war im Bereich der Ultrafiltration in ihrer Betriebsstabilität eingeschränkt. Die Qualität des Umkehrosiosepermeates lag mit 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im Bereich des Zielwertes für VE-Wasser und könnte daher in das Spülbad recycelt werden. Unter der Voraussetzung, dass die Lebensdauer der Membranen von im Mittel 6 Jahren erreichbar ist, erscheint auch bei dieser prozessintegrierten Maßnahme ein signifikanter wirtschaftlicher Nutzen möglich (ca. 350.000 Euro/a).

End-of-pipe-Behandlungsverfahren

Bei der Behandlung der Abwasserteilströme aus Lackiererei bzw. mechanischer Fertigung erwies sich die Ultrafiltration der Lackierereiabwässer aufgrund einer raschen Verblockung der Membran mit Farbrückständen als nicht umsetzbar. Die Filtration des emulsionshaltigen Abwassers (mechanische Fertigung) war hingegen betriebssicher, lieferte jedoch keine ausreichende Filtratqualität, um eine

direkte Wiederverwendung als Prozesswasser zu ermöglichen. Der mittlere CSB-Filtratwert betrug ca. 2.900 mg/L.

MBR-Behandlung

Aufgrund der hohen organischen Restbelastung wurde neben den oben dargestellten chemisch-physikalischen Behandlungsverfahren auch die biologische Behandlung des Ablaufs der werkeigenen Abwasserbehandlungsanlage, der aus dem behandelten Gesamtabwasserstrom aus Lackiererei und mechanischer Fertigung besteht, untersucht. Die heutige Behandlung besteht aus einer Fällung/Flockung, Sedimentation und Flotationsstufe. Darauf aufbauend wurde mit dem Ziel einer hohen Abwasserqualität der Einsatz einer Membranbioreaktor-Anlage mit externer Cross-Flow-Filtration im Pilotmaßstab getestet. Hierbei ergaben sich hohe Abbauraten für den CSB von über 80%. Die mögliche Änderung der Abwasserbeschaffenheit durch eine Umsetzung der oben genannten prozessintegrierten Maßnahmen, wäre bei einer Umsetzung zu berücksichtigen. Das MBR-Filtrat mit einem Rest-CSB von ca. 400 mg/L eignet sich für eine weitergehende Aufbereitung zur Wiederverwendung als Prozesswasser.

Abschließend kann festgehalten werden, dass bei Umsetzung der vorgeschlagenen Maßnahmen der bereits heute sehr niedrige spezifische Abwasseranfall pro Fahrzeug, der in den vergangenen Jahren stagnierte, weiter gesenkt werden kann.

Das Projekt wurde hinsichtlich aller geplanten Inhalte erfolgreich umgesetzt und bietet eine Basis für eine Implementierung ausgewählter Verfahrensoptionen im Rahmen des Betriebes bzw. in einem möglichen Demonstrationsvorhaben.

Aachen im Dezember 2008

Aachener Verfahrenstechnik — i+f process GmbH

Bearbeitung:

Dipl.-Ing. Jochen Herr

Dipl.-Ing. Christian Kazner

Dipl.-Ing. Sven Lyko

Dipl.-Ing. Daas Jabbour

Dipl.-Ing. Karl Manderscheid

LITERATUR

- Abwasserverordnung- Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer-
Abwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004, geändert
durch Artikel 1 der Verordnung vom 19. Oktober 2007
<http://bundesrecht.juris.de/bundesrecht/abwv/gesamt.pdf>
- AWEL, 2008. Abwasserinhaltsstoffe / Abwasseruntersuchung, Amt für Abfall, Wasser, Energie und
Luft, Abteilung für Gewässerschutz
- BASF:http://worldaccount.basf.com/wa/EU~de_DE/Catalog/Chemicals/pi/BASF/Brand/sokalan/brand_top/
- BMU, 2003. BMU/LAGA Hinweise und Erläuterungen zu Anhang 49 Abwasserverordnung
Mineralöhlhaltiges Abwasser
- Cartwright, P.S., 1991. Zero Discharge/Water Reuse: The Opportunities for Membrane Technologies
in Pollution Control. *Desalination* 83, 225-241.
- Cassano, A., Molinari, R., Romano, M., Drioli, E., 2001. Treatment of aqueous effluents of the leather
industry by membrane processes - A review. *J. Membr. Sci.* 181, 111–126.
- Catarino, I., Minhalma, M., Beal, L. L., Mateus, M., de Pinho, M. N. (2008) Assessment of saccharide
fractionation by ultrafiltration and nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, Vol 312, S. 34 -
40
- DEVW, 2000. Vorschlag Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung: Bestimmung von schwerflüchtigen, lipophilen Stoffen – Verfahren
nach Lösemittelextraktion und Gravimetrie „H56“, Blaudruck
- Ford, 2008. Interne Firmen Informationen, Ford-Werke GmbH
- Jabbour, D., 2008. Labor- und halbtechnische Untersuchungen zur Entwicklung eines
membranbasierten Behandlungskonzeptes zur weitergehenden Aufbereitung von Abwässern
der Automobilindustrie. Diplomarbeit am Institut für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen
- Kahl, C., 2008. Informationen zur Modulauswahl, A3 Water Solutions GmbH
- Klimmek, S., 2003. Charakterisierung der Biosorption von Schwermetallen an Algen, Dissertation, TU
Berlin
- Krzesowski, L.V., Garza, G., Gupta, K., 2000. Treated Effluent Reuse for GM Mexico Automotive
Assembly Plants. *Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2000: Session
21 through 30*, 708-724(17).
- Marzinkowski, J. M., 2008. <http://mtech.wiwi.uni-wuppertal.de/index.php?id=832>.
- Melin, T., Rautenbach, R., 2007. *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*,
Springer-Verlag, 3. Auflage, Berlin
- Umwelterklärung Ford-Werke AG Standort Köln, 2002.
- VDA, 2007. *Auto annual report 2007*. Verein der Automobilindustrie e.V., Frankfurt am Main,
Germany, ISSN 0171-4317.
- Vandevivere, P. C., Bianchi, R., Verstraete, W., 1998. Treatment and Reuse of Wastewater from the
Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. *J. Chem. Technol.
Biotechnol.* 72, 289-302.
- Wahaab, R.A., 2001. Assessment of automobile industry wastewater treatment units. *Bull. Environ.
Contam. Toxicol.* 66, 770–776.

ABKÜRZUNGEN

ABA	Abwasserbehandlungsanlage
AbWV	Abwasserverordnung
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
BSB5	Biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
EC	Elektrophoretische Tauchlackierung (von engl. electrocoating)
ED	Elektrodialyse
ELS	Extrahierbare lipophile Substanzen
Fe	Eisen
GFT	Getrag Ford Transmission
GW	Grenzwert
HCL	Salzsäure
IAT	Ionenaustauscher
i.V.m.	in Verbindung mit
JV	Joint Venture
KFP	Kammerfilterpresse
KTC	Kubischer Tankcontainer
KTL	Kathodische Tauchlackierung
KW	Kohlenwasserstoffe
LF	Leitfähigkeit
Mn	Mangan
NaOH	Natriumhydroxid
NH ₄ ⁺	Ammonium
Ni	Nickel
NF	Nanofiltration
NO ₃ ⁻	Nitrat
PC	Personal Computer
PES	Polyethersulfon
PO ₄ ³⁻	Phosphat
ppm	Teile pro Million (von engl. parts per million; entspricht etwa 1 mg/l in wässriger Lösung)

PS	Polysulfon
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SE	Spritzentfettung
SO ₄ ²⁻	Sulfat
TE	Tauchentfettung
TS	Tauchspüle
TMP	Transmembrandruck (von engl. trans membrane pressure)
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehrosmose
VDA	Verein der Automobilindustrie
VE	Voll entsalzt
VEW	Voll entsalztes Wasser
Zn	Zink
Zr	Zirkonium

ANHANG 1: PARAMETER ZUR CHARAKTERISIERUNG DER ABWASSERZUSAMMENSETZUNG

Die nachfolgenden Erläuterungen beschreiben die Parameter zur Charakterisierung der Abwasserzusammensetzung nach AWEL (2008), BMU (2003), DEVW (2000) und Klimmek (2003):

CSB

Chemischer Sauerstoffbedarf ist ein Summenparameter und beschreibt die Menge an chemisch oxidierbaren organischen Abwasserinhaltsstoffen.

BSB₅

Biochemischer Sauerstoffbedarf ist ein Summenparameter und beschreibt die Menge an biologisch abbaubaren organischen Stoffen in 5 Tagen. das Verhältnis CSB/BSB₅ gibt Auskunft über die biologische Abbaubarkeit des Abwassers.

TOC

Gesamter organischer Kohlenstoff (von engl. total organic carbon) ist ein Summenparameter und spiegelt die Belastung des Wassers mit organischen Stoffen wieder.

KW

Summenparameter für typische Inhaltsstoffe von mineralölhaltigem Abwasser. Sie liegen in gelöster bzw. emulgierter Form oder als Phase vor.

ELS

Extrahierbare lipophile Stoffe sind ein Maß für die im Wasser emulgierten oder suspendierten Öle und Fette.

AOX

Adsorbierbare organische Halogenverbindungen, Summenparameter für die Erfassung des adsorbierbaren und damit eliminierbaren Anteils von vielen organischen Halogenverbindungen.

Nickel (Ni)

Findet hauptsächlich Anwendung in Form von Legierungen, lösliche Nickelverbindungen sind beim Verschlucken magen- und darmreizend und können bei lokaler Exposition zu Haut-, Augen- und Atemwegsreizungen führen. Deswegen gibt es Grenzwerte für zulässige Konzentrationen von Nickelverbindungen in Ab- und Trinkwasser.

Zink (Zn)

Wird hauptsächlich zum Verzinken von Stahl (Korrosionsschutz) verwendet. Größere Mengen an Zinksalzen rufen Verätzungen, stark schmerzhafte Entzündungen, Übelkeit und Erbrechen beim Menschen hervor und stellen ein Gefährdungspotential für die Umwelt dar.

Kupfer (Cu)

Wird hauptsächlich zur Herstellung von Kupferlegierungen aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit verwendet. Lösliche Kupferverbindungen sind für den Menschen leicht giftig, stellen aber für niedere Organismen bereits in geringen Konzentrationen ein starkes Gift dar.

Blei (Pb)

Wird bei zahlreichen industriellen Prozessen verwendet. Sowohl elementares als auch gebundenes Blei wirkt für den Organismus giftig.

Chrom (Cr)

Chrom und Chromverbindungen werden für unterschiedliche Anwendungen eingesetzt (Galvanisches Aufbringen, Verschleißschutz, Farbpigmente etc.). Chrom III -Verbindungen sind grundsätzlich nicht gesundheitsschädlich. Chrom VI -Verbindungen hingegen sind giftig.

Cadmium (Cd)

Hat für eine Vielzahl industrieller Prozesse große Bedeutung (Korrosionsschutz, Herstellung von Farben, Legierungen usw.). Hat eine toxikologische Wirkung auf den Menschen und schädigt die Schleimhäute und die Lunge.

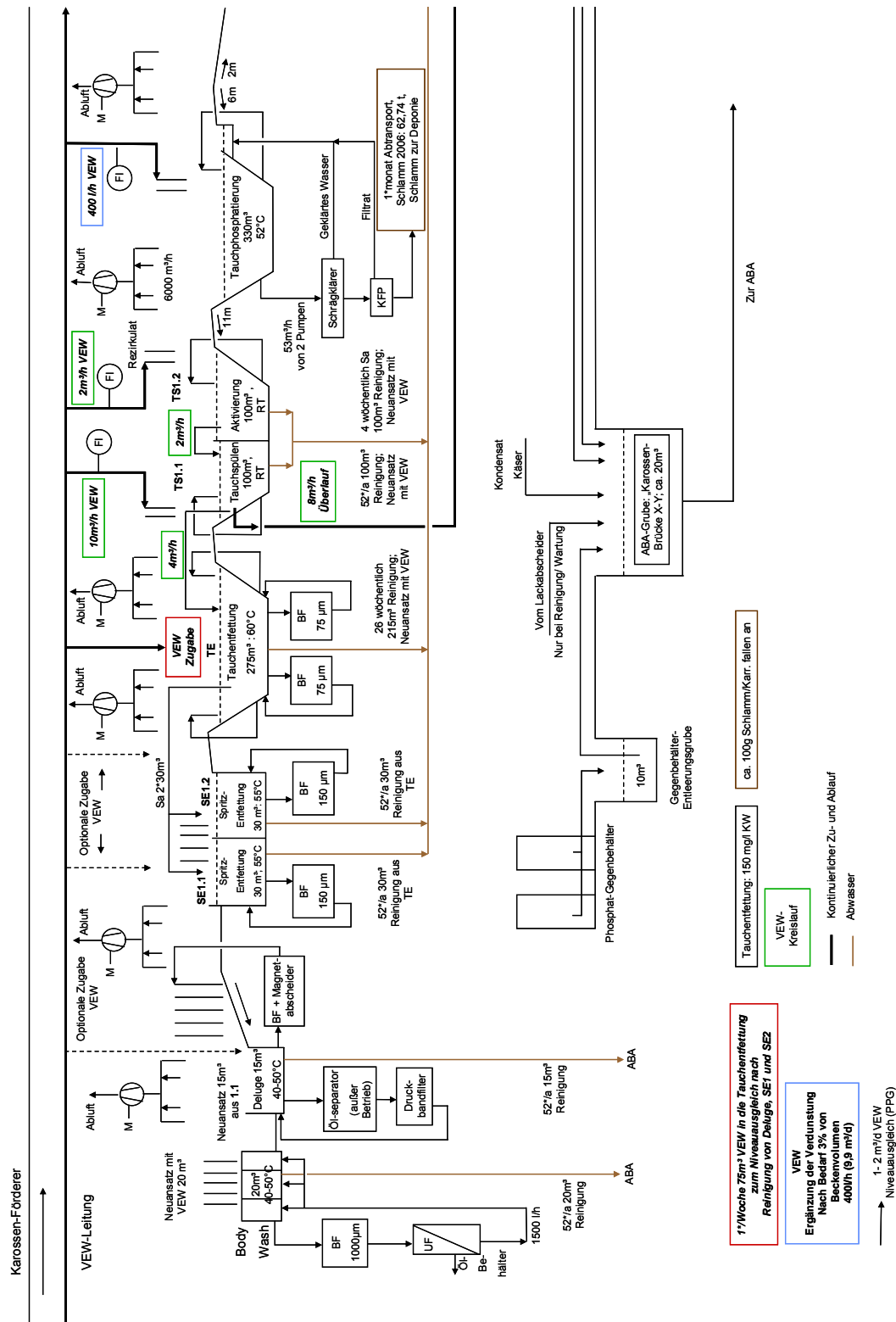
Chlor (Cl)

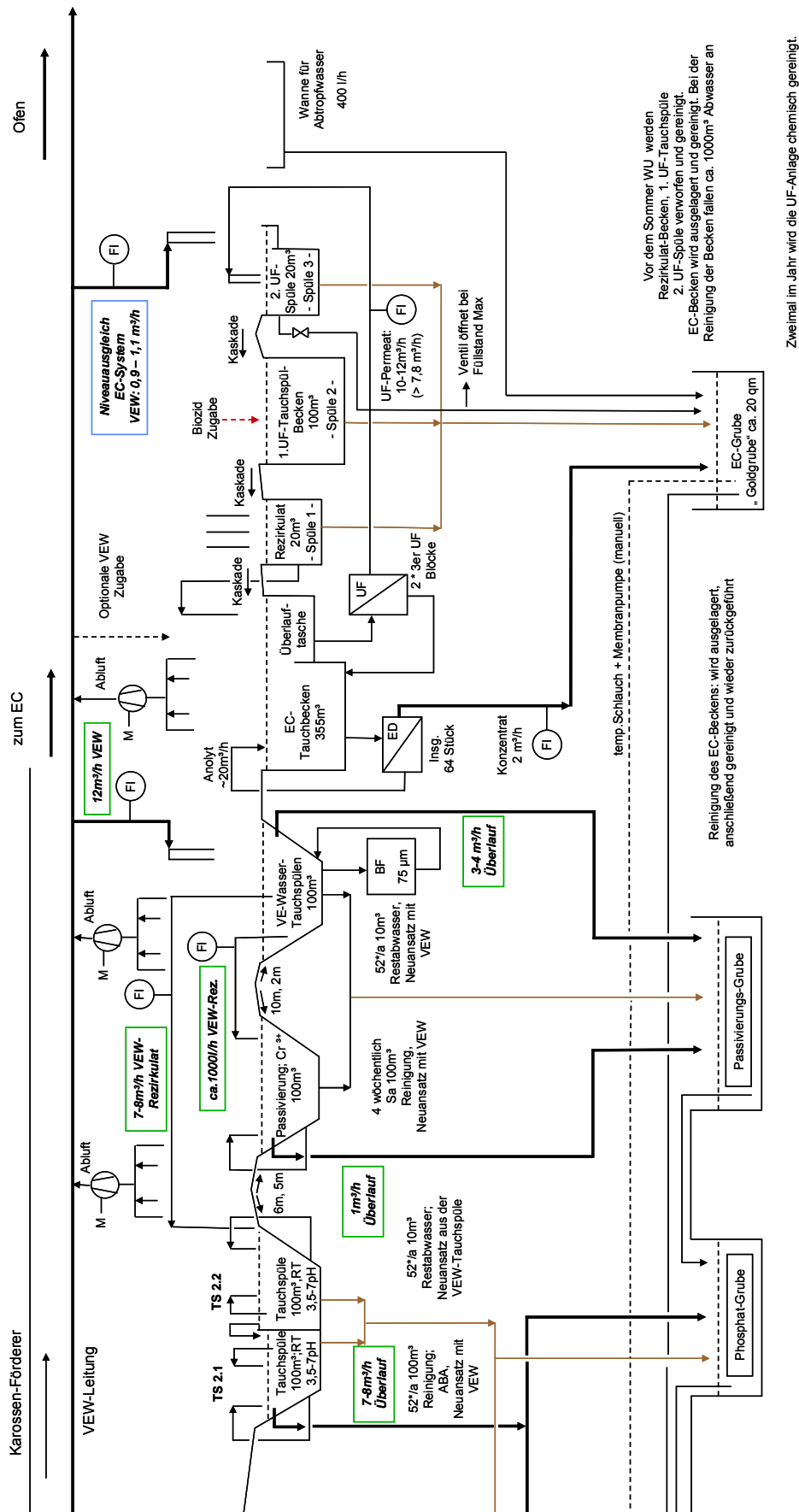
Gehört zur Gruppe der Halogene, ist leicht in Wasser löslich (Chlorwasser), dabei bilden sich geringe Mengen Salzsäure, Chlorwasser führt zu Reizungen und langwierigen Ekzemen.

Chlorid (Cl⁻), Sulfat (SO₄²⁻)

Ionische Form von Chlor und Schwefel (Salze), haben Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit des Abwassers.

ANHANG 2: FLIEßBILD DER LACKIEREREI





ANHANG 3: SPEZIFIKATION: PROZESSINTEGRIERTE MAßNAHMEN IM BEREICH DER LACKIEREREI

Behandlung des Entfettungsspülbadmediums

Auslegungsdaten:

Durchsatzleistung	700 L/h
Zulauftemperatur	55 - 60°C
Zulauf pH	ca. 10
Zulaufdruck	0 bar (drucklos aus Vorlagebehälter)
Zulaufwasserqualität:	alkalische Spülwässer aus der Entfettung, enthält Öle und Fette sowohl in freier Form als auch emulgiert, suspendierte Feststoffe, Zusammensetzung im einzelnen schwankend.

Technische Daten und Beschreibung der Anlagenteile

Separator zur Abtrennung dispergierter und emulgierter Inhaltsstoffe

Durchsatzleistung	bis 800 L/h
Speichervolumen Konzentrat	min. 500 L

Vorfiltration zur Abtrennung fein dispergierter Inhaltsstoffe bis zu einer Trenngrenze von 1 µm

Durchsatzleistung	bis 800 L/h
-------------------	-------------

Ultrafiltrationsanlage 1

Volumen Arbeitsbehälter	min. 3 m ³
Permeatleistung	600 L/h
Retentatmenge	100 L/h
Ausbeute	ca. 85%
installierte Membranfläche:	ca. 60 m ²
Betriebsdruck:	max. 6 bar
Betriebstemperatur:	50-70 °C

CIP-Reinigungsstation für Ultrafiltrationsanlage 1 zur automatischen Spülung und Reinigung der Anlage und Module in eingebautem Zustand

Mehrstufige Behandlungsanlage für Abwässer aus der Tauchspüle nach Entfettung

Auslegungsdaten

Durchsatzleistung	10.000 L/h
Zulauftemperatur	20 – 30 °C
Zulauf pH	ca. 10
Zulaufdruck	0 bar (drucklos aus Vorlagebehälter)
Zulaufwasserqualität:	alkalische Spülwässer aus der Entfettung, enthält Öle und Fette sowohl in freier Form als auch emulgiert, suspendierte Feststoffe, Zusammensetzung im einzelnen schwankend.

Technische Daten und Beschreibung der Anlagenteile

Separator zur Abtrennung dispergierter und emulgierter Inhaltsstoffe

Durchsatzleistung	bis 12.000 l/h
Speichervolumen Konzentrat	min. 2.000 l

Vorfiltration zur Abtrennung fein dispergierter Inhaltsstoffe bis zu einer Trenngrenze von 1 µm

Durchsatzleistung	bis 12.000 l/h
-------------------	----------------

Ultrafiltration 2

Volumen Arbeitsbehälter	min. 10 m ³
Permeatleistung	ca. 9.500 Lh
Retentatausschleusung	ca. 500 L/h
Ausbeute	ca. 95%
installierte Membranfläche:	ca. 400 m ²
Betriebsdruck:	max. 6 bar
Betriebstemperatur:	40 – 50 °C

CIP-Reinigungsstation für Ultrafiltrationsanlage 2 zur automatischen Spülung und Reinigung der Anlage und Module in eingebautem Zustand

Umkehrosmoseanlage 2

Volumen Arbeitsbehälter	min. 10 m ³
Permeatleistung	rund 9.000 l/h
Retentatausschleusung	rund 500 l/h

Ausbeute	ca. 95%
installierte Membranfläche:	ca. 300 m ²
Betriebsdruck:	max. 40 bar
Betriebstemperatur:	20 – 40 °C

CIP-Reinigungsstation für Umkehrosmoseanlage 2 zur automatischen Spülung und Reinigung der Anlage und Module in eingebautem Zustand

Mehrstufige Behandlungsanlage für Abwässer der Spüle nach Phosphatierung

Auslegungsdaten

Durchsatzleistung	Zulauf zur Nanofiltrationsanlage aus Tauchspüle nach Phosphatierung: rund 8.500 l/h
	Zulauf zur Kalkmilchfällung aus Tauchspüle vor KTL: rund 4.000 L/h
Zulauftemperatur	30 – 50 °C
Zulauf pH	ca. 3,8
Zulaufdruck	0 bar (drucklos aus Vorlagebehälter)
Zulaufwasserqualität:	saures Spülwasser aus der Phosphatierung, kann geringe Mengen an Ölen und Fetten, bis zu 1.500 mg/L Schwermetalle, bis zu 250 mg/L suspendierte Feststoffe enthalten, Zusammensetzung im einzelnen schwankend.

Technische Daten

Sedimenter vor Nanofiltration zur Abtrennung dispergierter Inhaltstoffe

Durchsatzleistung	bis 10.000 L/h
Speichervolumen Sediment	min. 2.000 L

Vorfiltration zur Abtrennung fein dispergierter Inhaltsstoffe bis zu einer Trenngrenze von 1 µm und Zulaufkonditionierung mit pH-Einstellung, Dosierstation Konditionierungsmittel

Durchsatzleistung	bis 10.000 L/h
-------------------	----------------

Nanofiltrationsanlage

Volumen Arbeitsbehälter	min. 10 m ³
Permeatleistung	ca. 8.000 L/h
Retentatmenge	ca. 500 L/h
Ausbeute	ca. 94%
installierte Membranfläche:	ca. 400 m ²
Betriebsdruck:	max. 25 bar
Betriebstemperatur:	20 – 45 °C

Umkehrosroseanlage 3

Volumen Arbeitsbehälter	min. 10 m ³
Permeatleistung	ca. 7.500 L/h
Retentatmenge	ca. 500 L/h

Ausbeute	ca. 94%
installierte Membranfläche:	ca. 300 m ²
Betriebsdruck:	max. 40 bar
Betriebstemperatur:	20 – 40 °C

CIP-Reinigungsstation für Nanofiltrationsanlage und Umkehrosmoseanlage 3 zur automatischen Spülung und Reinigung der Anlagen und Module in eingebautem Zustand

Fällungsanlage:

Kalkmilchansetzstation, Dosierstation und Reaktionsbehälter

Durchsatzleistung:	bis 6.000 L/h
Speichervolumen:	min. 6.000 L
Betriebsdruck:	max. 6 bar
Betriebstemperatur:	20-40 °C

Sedimenter II zur Abtrennung dispergierter Inhaltstoffe

Durchsatzleistung	bis 6.000 L/h
Speichervolumen Sediment:	min. 1.000 L

Vorfiltration zur Abtrennung fein dispergierter Inhaltsstoffe bis zu einer Trenngrenze von 1 µm

Durchsatzleistung	bis 12.000 L/h
-------------------	----------------

Ionenaustauscheranlage:

Doppelanlage Kationen- und Anionenaustauscher inkl. automatischer Regeneration

Durchsatzleistung:	ca. 12.000 L/h
Betriebsdruck:	max. 6 bar
Betriebstemperatur:	20-40 °C

Speicherbehälter Ionenaustauscheranlage und Druckerhöhungsanlage

Speichervolumen	min. 25 m ³
Fördervolumen	bis 20 m ³ /h
Förderhöhe	bis 6 bar

Zusätzlich zur reinen Anlagentechnik müssen Investitionskosten für die Elektronik, Mess-, Steuer-, und Regeltechnik (EMSR) an sowie für die Architekten- und Ingenieursleistungen berücksichtigt werden.

Verlegen von Starkstromkabel, 5-adrig, 600 A, von einer Niederspannungs-Hauptverteilung bis zum Standort der geplanten Anlage. Verlegung in geeigneten Kabelbahnen inkl. Montage- und Befestigungsmaterial. Lieferung und Montage erfolgt bauseits. Für die Kostenkalkulation fallen somit für die Stromzuführung keine Kosten an.

Schaltschränke zur Innenaufstellung, Schutzart IP54, lackiert RAL 7032, Verdrahtung und Montage nach DIN EN 60 204-1, für die automatische Steuerung, Regelung und Überwachung aller vorstehend aufgeführten Anlagen bestehend aus:

Leistungsteil:

- 3P/N/PE-Einspeisung 400V/50Hz, 600 A
- Hauptschalter
- Not-Aus-Einrichtung
- Absicherung der Pumpen mit PKZ
- Frequenzumformer für Pumpen gem. zuvor aufgeführter Spezifikation
- Absicherung von Steuertrafo und Netzteil mit Sicherungsautomaten

Steuerteil:

- Steuertrafo
- Netzteil 400/24V DC bzw. 230/24V DC
- Hilfs- und Interface-Schütze
- Bedien- und Anzeigeelemente eingebaut in Schaltschranktür
- Reihenklemmen für alle anzuschließenden Sensoren und Aktoren

Steuerung über SPS Typ Siemens S7 bestehend aus:

- Zentraleinheit
- Netzteil
- Grundrack mit Ein- und Ausgangskarten
- Bedientableau mit Prozeß-Visualisierung

Die Programmerstellung zur SPS muss grundsätzlich einen automatischen Betrieb der Gesamtanlage mit Überwachung und Absicherung aller für die Betriebs- und Arbeitssicherheit relevanten Parameter ermöglichen.

Rohrleitungen sind in geeigneten Rohrleitungstrassen mit allen erforderlichen Halterungen, Durchführungen, Verbindungselementen, Befestigungsmaterialien, Dichtungen etc. im Gebäude zu verlegen. Der Aufwand für die erforderlichen Rohrleitungen ist zu diesem Zeitpunkt nicht abzuschätzen. Alle medienberührten Teile sind lackstörungsfrei gereinigt und silikonfrei.

Der komplette Lieferumfang wird inklusive aller notwendigen Rohrleitungen, Elektroverkabelung, Halterungen und sonstigem Montagematerial betriebsfertig im Gebäude vor Ort installiert.

Zu den Architekten- und Ingenieursleistungen zählen die Durchführung von Genehmigungsantrag, Bauantrag, Statik, Vermessungsarbeiten, Werkplanung, Detail-Engineering der Gesamtanlage.

Zu allen zum Lieferumfang gehörenden Komponenten, Betriebsmitteln und Ersatzteilen wird eine technische Dokumentation geliefert, die die Errichtung, die Inbetriebsetzung, den Betrieb und die Instandhaltung der Wasseraufbereitungs-anlage sicherstellt.