

Abwasserfreie Abkochentfettung

Von Karl Brunn, Rolf Jansen und Patricia Preikschat, Trebur

Mit geeigneten Badpflegemaßnahmen, angepaßter Reinigerchemie und veränderter Spültechnik ist es möglich, eine alkalische Abkochentfettung ohne Qualitätsverlust abwasserfrei zu betreiben. Im folgenden werden die technischen und chemischen Voraussetzungen diskutiert und ein Praxisbeispiel in allen Stufen bezüglich der Stoffströme und Kosten durchgerechnet.

1 Badpflegemaßnahmen

1.1 Filtration

Späne und Pigmentverunreinigungen müssen aus den Reinigungsbädern entfernt werden, da sie durch ständigen Kontakt mit dem Reinigungsmedium aufgelöst werden und zu einer Anreicherung von Metallkationen im Reinigungsbad führen, die wiederum eine Verfärbung der zu reinigenden Teile verursachen können. Die Filtration ist eine einfache aber sehr wirkungsvolle Badpflege, da durch sie der Gehalt an Fremdmetallionen im Bad gering gehalten wird und der Einsatz von komplexierenden Zusätzen minimiert wird.

Es steht eine Vielzahl von Filtersystemen zur Verfügung, die für die unterschiedlichen Problemstellungen maßgeschneiderte Lösungen bieten. In der Vorbehandlung vor der galvanischen Beschichtung haben sich besonders Bandfilter für gröbere Partikel bewährt. Für feines Pigment, das Filtermaterial rasch blockiert, werden Tiefenfilter [1] und Festkörperzentrifugen eingesetzt.

1.2 Schwerkraftölabscheider

Öl und Fett, das nicht kolloiddispers bzw. emulgiert vorliegt, läßt sich in einem an das Reinigungsbad angeschlossenen Ölabscheider abtrennen. Aufgrund ihres geringeren spezifischen Gewichts sammeln sich bei Abwesenheit von Emulgatoren Öl und Fett an der Oberfläche des Reinigungsbades. Durch Flutung bzw. Skimmung (mittels Schwimm- oder Bandschwimmer) der Badoberfläche wird das aufschwimmende Öl und Fett zusammen mit einem Teil der Badlösung in den Ölabscheider überführt, wo sich, bedingt durch die Verweilzeit, weiteres Öl und Fett aus der Badlösung abtrennt und an der Oberfläche sammelt. Die

ölfreie Unterphase aus dem Ölabscheider, in der Buildersubstanzen sowie Tensidbestandteile vorliegen, wird in das Reinigungsbad zurückgepumpt. Die Ölphase wird abgezogen und entsorgt. Liegen Öl-Emulsionsmischphasen vor, die sich als Oberphase im Ölabscheider anreichern, können diese abgetrennt und in separaten Verfahrensschritten aufkonzentriert werden (Abb. 1).

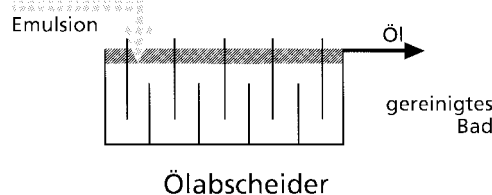


Abb. 1: Schwerkraftölabscheider

Durch Vergrößerung des Weges für das Aufsteigen der Öltröpfchen wird das Zusammenfließen kleinerer zu größerer Tröpfchen gefördert (Koaleszenz) wodurch sich die Bauweise der Schwerkraftölabscheider (Behälter mit mehreren Kammern, die wechselweise oben und unten miteinander verbunden sind, z. B. Lamellenabscheider) ergibt. Neben Vermeidung von Turbulenzen (Tröpfchenverkleinerung!) verkürzen größere Dichtedifferenzen, abnehmende Viskosität und höhere Temperatur die Koaleszenzzeiten [2]. Neben den in DIN 1999 [3] beschriebenen Ölabscheidern für die Abwasserbehandlung finden sich heute eine Vielzahl von Geräten auf dem Markt, die nach einfachem Schwerkraftprinzip aber auch nach stromunterstütztem Koaleszenzverfahren arbeiten.

1.3 Membranfiltration

Membranverfahren haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung zur Aufbereitung von Entfettungsbädern gewonnen. Durch die Verwendung anorganischer bzw. keramischer Membranen (Membranfläche aus α -Aluminiumoxid oder Zirkoniumdioxid; Stützkörper aus Aluminiumoxid oder Kohlenstoff) stehen Rohrmodule zur Verfügung, die bei hohen Temperaturen sowie hohen pH-

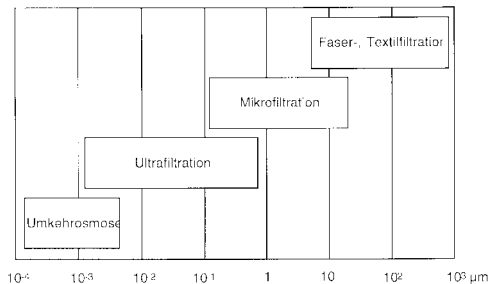


Abb. 2: Trenngrenzen der verschiedenen Filtrationsverfahren

Werten, wie sie i.d.R. in Entfettungsbädern vorliegen, einsetzbar sind. Weiterhin wurden durch Kombinationen aus Ölabscheider und Membranfiltrationseinheiten kompakte und wartungsfreundliche Anlagen entwickelt, die im Trennbereich von Mikro- bis Ultrafiltration besonders auf das Recycling von Entfettungsbädern abgestimmt wurden. Nachfolgend wird Grundlegendes zur Membranfiltration aufgezeigt, zur Vertiefung physikalischer und technischer Zusammenhänge sei auf die Fachliteratur [4] und auf Firmenschriften verwiesen [5 - 7].

Von Mikro- und Ultrafiltrationen werden Teilchengrößen zwischen 10^{-6} und 10^{-2} cm wie z. B. Makromoleküle, Kolloide und technische Emulsionen zurückgehalten. Ihr Wirkungsbereich liegt damit, wie in *Abbildung 2* dargestellt, zwischen Umkehrosmose zur Abtrennung von Ionen und Moleküle (10^{-8} bis 10^{-7} cm) und der Faser- und Textilfiltration zur Entfernung mechanischer Verunreinigungen wie Partikel und aggregierte Hydroxide (10^{-3} bis 10^{-1} cm).

Durch Anwendung des Prinzips der Querstrom- oder Cross-Flow-Filtration für die Mikro- und Ultrafiltration, wo das Medium parallel zur Membranfläche geführt wird, werden Ef-

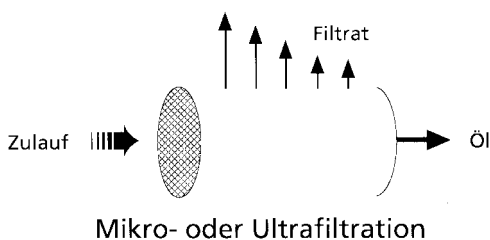


Abb. 3: Querstromfiltration

fekte wie Konzentrationspolarisation, Deckschichtbildung sowie Adsorptions- und Polarisationsvorgänge durch die entstehenden Turbulenzen des strömenden Mediums minimiert und Verblockungen sowie Abnahme der Fließrate vermieden bzw. verzögert (*Abb. 3*).

Trennprinzip ist eine durch einen angelegten Druck wirkende Druckdifferenz. Dieser transmembrane Druck bewirkt, daß kleinere Moleküle die Membran passieren (Permeat). Größere, wie z. B. hochmolekulare Stoffe, Aggregate, Mizellen und Öltröpfchen verbleiben im Retentat. Durch Kreislaufführung des Retentats erfolgt eine Aufkonzentrierung (z. B. Öl bis ca. 50 %) der Verunreinigung des Entfettungsbades und damit eine Verringerung der Abfallmenge. Für Mikro- und Ultrafiltrationsverfahren sind Arbeitsdrücke von 1 bis 10 bar ausreichend, da Lösungen aus Makromolekülen (z. B. Öltröpfchen in Wasser) im Vergleich zu Salzlösungen gleicher Konzentration sehr viel weniger Teilchen pro Volumeneinheit beinhalten und diese obendrein auch kaum dissoziiert sind, so daß der zu überwindende osmotische Druck, im Gegensatz zur Umkehrosmose (Arbeitsdrücke: 40 bis 100 bar), vernachlässigbar ist. Durch Erhöhung der Filtratmenge läßt sich bei konstantem Schmutzeintrag der Verschmutzungsgrad der Reinigungslösung senken. Im stationären Zustand ergibt sich die Schmutzkonzentration des Reinigungsbades aus dem Verhältnis von eingetragenen Schmutz und zurückgeführter filtrierter Reinigungslösung und ist von dem Flüssigkeitsvolumen unabhängig. Eine Erhöhung des Volumens wirkt lediglich ausgleichend auf zeitliche Konzentrationsänderungen.

2 Anforderungen an die eingesetzten Reiniger

Entscheidend für eine erfolgreiche Standzeitverlängerung sind, neben der auf die Größe der Reinigungsanlage sowie den Schmutz- bzw. Öleintrag abgestimmten Mikro- bzw. Ultrafiltrationseinheit, die verwendeten Reinigungssysteme. Bei den Buildersubstanzen ist auf die Vermeidung von Silikaten und die Abstimmung der sonstigen Gerüststoffe, wie Alkalien, Phosphate, Borate und Komplexbildner, zu achten. Builderbestandteile können bei Einhaltung dieser Vorgaben zu 90 bis 95% die Membran passieren und dem Reinigungsbad wieder zugeführt werden [8]. Tenside

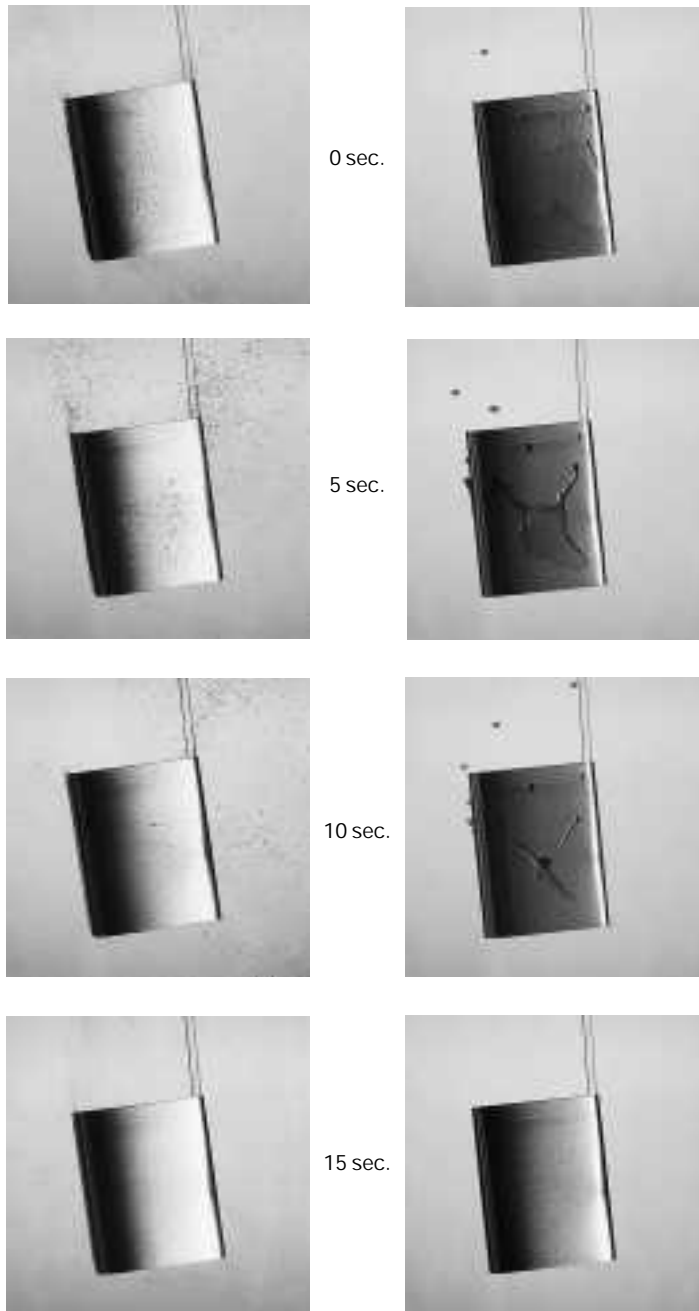


Abb. 4: Emulgierende (links) und demulgierende (rechts) Reinigung im Vergleich

zeigen durch ihre teilweise Bindung an Öl prinzipiell niedrigere Rückgewinnungsraten als Gerüststoffe.

Dies legt die Trennung von Gerüststoffen und Tensidmischung in einem *modularen Reinigungssystem* nahe, um entsprechend dem tatsächlichen Verbrauch dosieren zu können. Tensidmischungen sollten so zusammengestellt sein, daß die einzelnen Bestandteile gleichmäßig ausgetragen werden, um auch bei langen Standzeiten der Entfettungsbäder und Nachdosierung der Tensidmischung ein Reinigersystem vergleichbar einem Neuanatz vorliegen zu haben. Für ein Recycling über Membranen eignen sich demulgierend eingestellte Tensidmischungen aus nichtionischen Tensiden mit hohem Trübungspunkt und niedriger Micellbildungstendenz [9, 10].

Abbildung 4 zeigt die Reinigung einer Metalloberfläche mit emulgierenden bzw. demulgierendem Reiniger. Die Teilbilder zeigen die Oberfläche nach unterschiedlichen Zeiten nach dem Reinigungsvorgang, woraus die Wirkung der Systeme ersichtlich wird:

- *Emulgierende Reinigung mit SurTec 104*
Direkt beim Eintauchen wird der Ölfilm allseitig angelöst, das Abperlen beginnt; nach 5 Sekunden erfolgt verstärktes Abperlen nach allen Seiten; nach 10 Sekunden verteilen sich die emulgierten Öltröpfchen im Bad; nach 15 Sekunden ist das Teil fast komplett abgereinigt und von wolkiger Emulsion umgeben.

- *Demulgierende Reinigung mit SurTec 138 + SurTec 089*

Unmittelbar nach Eintauchen verschiebt sich der Ölfilm nach oben; nach 5 Sekunden ist ein erstes Abrollen und großflächiges Aufsteigen feststellbar; nach 10 Sekunden haften nur noch an wenigen Flächen die großen Öltropfen; der Ölfilm ist nach 15 Sekunden abgelöst, die Badlösung bleibt sauber.

3 Gesetzliche Anforderungen an die Spültechnik

Spültechnik sollte generell so ausgelegt sein, daß das erforderliche Spülkriterium mit möglichst geringem Abwasseranfall erzielt wird. Nach den Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer – § 7a Wasserhaushaltsgesetz, Anhang 40, sollte die Spülung nach jedem Aktivbad eine Doppelkaskade und eine Kreislaufspüle umfassen. Dabei muß die Kaskade so ausgelegt sein, daß weniger als 10 % der ausgeschleppten Stoffe in die Kreislaufspüle gelangen. Ferner darf die Ionenstärke im Ablauf der Kreislaufspüle 1 mval/l nicht überschreiten. In *Abbildung 5* ist dieses für eine wäßrige Heißentfettung schematisch dargestellt. Davon abweichende Spültechniken sind nur dann erlaubt, wenn weniger Abwasser erzeugt wird.

Bei der wäßrigen Heißentfettung besteht hierzu eine gute Chance. Unter der Voraussetzung, daß eine effiziente Badpflege betrieben wird, ist mit einer Spülwasserrückführung

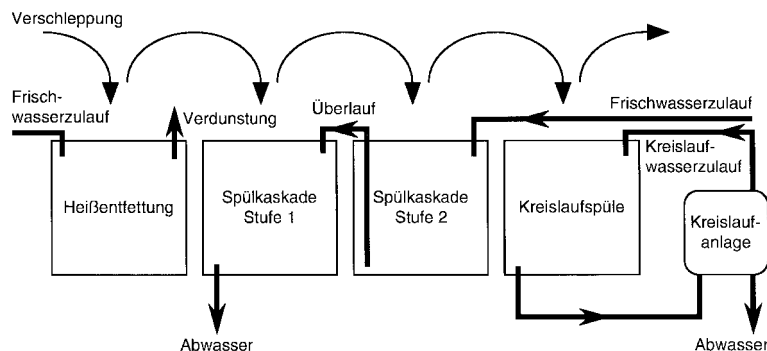


Abb. 5: Stoffströme bei einer Heißentfettung mit Doppelkaskade und Kreislaufspüle

**Tab. 1: Vergleichende Bilanzierung einer Heißentfettung mit verschiedenen Spültechniken;
Variante 1: verlorene emulgierende Reinigung, vgl. Abb. 5;
Variante 2: demulgierende Reinigung mit SurTec 138/089, vgl. Abb. 6**

Abkochentfettung in einer Trommelverzinkungsanlage				
Taktzeit	6 min	24 h/d	5 d/w	
Verschleppung Schrauben/Trommel	2,5 l/Trommel	25 l/h	100 kg	
Entfettungsbad	3 Stationen, insgesamt 5200 l Volumen, 6,5 m ² Badoberfläche			
Temperatur	75 °C			
Verdampfungsverlust	73 l/h			
Verfahrenstechnik				
Spültechnik	Doppelkaskade und Kreislaufspüle (Abb. 5)		Rückführung über Dreifachkaskade (Abb. 6)	
Ansatzwerte	50 g/l Vollprodukt	5 DM/kg	50 g/l Builder + 5 g/l Tensid	10 DM/kg
Standzeit	2 Wochen		24 Wochen	
Stoffströme				
Frischwasserzuläufe*	154 l/h	0,39 DM/h	113 l/h	0,28 DM/h
Abwasser (Kaskade, Stufe 1)**	67 l/h	0,47 DM/h	–	–
Abwasser (KL-Regeneration)**	42 l/h	0,40 DM/h	–	–
Abwasser (Neuansatz, anteilig)**	22 l/h	0,21 DM/h	1,8 l/h	0,02 DM/h
Abwasser/Kosten (gesamt)	131 l/h	1,47 DM/h	1,8 l/h	0,30 DM/h
Konzentrationen				
Spülstufe 1	16,9 g/l	169 mval/l	13,86 g/l	126 mval/l
Spülstufe 2	4,6 g/l	46 mval/l	3,08 g/l	28 mval/l
Kreislaufspüle bzw. Spülstufe 3	0,1 g/l	1 mval/l	0,55 g/l	5 mval/l
Wirtschaftlichkeit				
Chemieverbrauch (Ausschleppung)	0,713 kg/h	3,55 DM/h	0,013 kg/h	0,13 DM/h
Chemieverbrauch (Regeneration)	–	–	0,083 kg/h	0,83 DM/h
Chemieverbrauch (Neuansatz)	1,100 kg/h	5,50 DM/h	0,099 kg/h	0,99 DM/h
Chemieverbrauch (gesamt)	1,813 kg/h	9,05 DM/h	0,195 kg/h	1,95 DM/h
Gesamtkosten	10,52 DM/h		2,25 DM/h	

* Frischwasserkosten = 2,50 DM/m³;

** Abwasserkosten = 7,00 DM/m³;

*** Frisch- + Abwasserkosten = 9,50 DM/m³

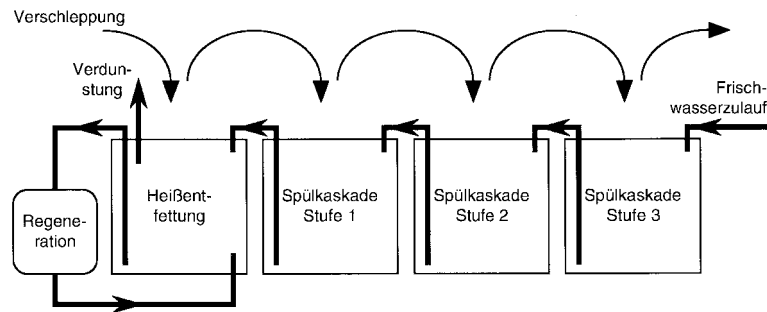


Abb. 6: Stoffströme bei einer Heißentfettung mit Dreifachkaskade und Rückführung

über eine Dreierkaskade zurück ins Aktivbad eine abwasserfreie Fahrweise möglich, ohne daß die Standzeit der Heißentfettung beeinträchtigt würde (Abb. 6).

Im folgenden Praxisbeispiel sind die vom Gesetzgeber als Maßstab geforderten mit denen unter Rückführungsbedingungen erzielten Betriebsdaten für eine Trommelanlage exemplarisch gegenübergestellt.

4 Praxisbeispiel

Die Heißentfettung in einer Trommelverzinkungsanlage zur Beschichtung von Schrauben wurde mit einer Spültechnik entsprechend *Abbildung 5* betrieben, wobei die Kreislaufspüle über die zentrale Ionenaustauscheranlage versorgt wurde. Nachdem zur Entlastung der Ionenaustauscheranlage eine Optimierung der Spülwassermengen nicht ausreichte, wurde eine abwasserfreie Spültechnik mit einer Badpflegeeinheit, bestehend aus Schwerkraftölabscheider und Mikrofiltration, installiert (Abb. 6). In diesem Zusammenhang war es notwendig, die Entfettung auf ein modulares, recyclefähiges Reinigungssystem umzustellen. Gleichzeitig wurde die Arbeitstemperatur von 80 °C auf 75 °C gesenkt. Eine Gegenüberstellung der beiden Betriebsarten enthält *Tabelle 1*.

Durch die genannten Maßnahmen wurde nicht nur die Abwassermenge auf ein Vierzig-

stel reduziert, sondern es ergab sich neben einem geringeren Frischwasserverbrauch auch eine deutlich verbesserte Wirtschaftlichkeit. Wie bereits ausgeführt, kann mit einem Vollprodukt unter Recyclingbedingungen weder die Reinigungsqualität noch die hohe Standzeit erreicht werden. Unter den Bedingungen der verlorenen Reinigung dürfte das Vollprodukt nur 0,49 DM/kg kosten, um die Wirtschaftlichkeit des modularen Systems unter Recycling-Bedingungen zu erzielen.

Literatur

- [1] M. Rösler: „Standzeitverlängerung wäßriger Reiniger mit Adsorptionsfiltration“ Vortrag auf der Jahresfachtagung „Innovative industrielle Teilereinigung mit großem Wertschöpfungspotential“, Bad Nauheim, 1997
- [2] Belouschek, P.; Weller S.: „Bestimmung der direkt abscheidbaren Leichtstoffe - Differenzierende Analyse der lipophilen Leichtstoffe in Wassern“, Korrespondenz Abwasser, 30 (1983) 635-641
- [3] DIN 1999, Teil 1 und Teil 2, „Abscheider für Leichtflüssigkeiten-Benzinabscheider, Heizölabscheider“, Beuth Verlag GmbH, Berlin-Köln, 1976
- [4] Rautenbach, R.: „Membrantrennverfahren“, Verlag Sauerländer, 1981
- [5] a) Kimmerle, K.: Chemie Technik, 5, 26. Jahrgang, Seite 206 ff., 1997
b) Kimmerle, K.: Hydac GmbH, Firmenschrift/Präsentation
- [6] Feuerpeil, H.-P.: „Membralfilter-Systeme“, Firmenschrift
- [7] Gäfgen, K.: „Rationalisierungsmöglichkeiten bei Entfettungsverfahren durch den Einsatz von Ultrafiltration“, Arbeitsbericht 17, Dürr GmbH, Stuttgart, 1982
- [8] Brunn, K., BMBF-Abschlußbericht 01ZH9201, 1995
- [9] Roßmann, C.: „Untersuchungen zur Entsorgung und Regenerierung von alkalischen Entfettungslösungen“, Galvanotechnik, 8 (1980) 71
- [10] Mavrov, V.; Chmiel, H.; Geitner, C.: „Untersuchungen zur Selektivität unterschiedlicher Ultrafiltrations- und Mikrofiltrationsmembranen gegenüber Tensidkomponenten bei der Aufbereitung von Öl-Wasser-Emulsionen“, Colloquium Produktionsintelligenter Umweltschutz, Bremen, 1997