

# PROZESSINTEGRIERTER UMWELTSCHUTZ DURCH AUFARBEITUNG VON ABWASSERSTRÖMEN UND RÜCKFÜHRUNG IN DEN PROZESS (PIWATEX 2)

## Schlussbericht zu Nr. 8.2

ZE: Schlussbericht	Förderkennzeichen: 0330517A
Vorhabenbezeichnung: Projektintegrierter Umweltschutz durch Aufarbeitung von Abwasserströmen und Rückführung in den Prozess – Piwatex 2; TV 3	
Laufzeit des Vorhabens: Vom 01.06.2005 bis 30.04.2007	
Berichtszeitraum: 01.06.2005 bis 30.04.2007	

## 1 Kurzdarstellung

### 1.1 Aufgabenstellung

Zum Abschluss des Piwatex Projektes wurde für den prozessnahen Einsatz der Ultrafiltrationsanlage ein dringender Bedarf weiterführender Entwicklungsarbeiten festgestellt, damit eine erfolgreiche Umsetzung des Membranverfahrens in die Färbereipraxis möglich wird.

Bisherige praxisnahe Versuche haben gezeigt, dass im aufbereiteten Farbabwasser der Polyesterfärbung noch geringe Farbstoffanteile enthalten sind, die bei einer erneuten Wiederverwendung im Produktionsprozess zu Farbverfälschungen führen und daher nicht zu verwenden sind. Die eingesetzten Keramikmembranen zur Aufbereitung der heißen ausgezogenen Farbbäder (85°C) wurden mit zunehmender Trenngrenze eingesetzt. Da auch die 0,9 nm Nanofiltrations- Keramikmembranen bei Versuchen vor Ort keine 100%ige Entfärbung sicherstellen konnten, musste über weitergehende Möglichkeiten nachgedacht werden. Hierzu wurde auf Empfehlung des Membranherstellers eine speziell gefertigte hydrophobierte (in der Oberflächenbeschaffenheit veränderte) Nanofiltrations- Keramikmembran mit einer Filterfeinheit von 1 nm getestet.

Weitergehend wurden bei Labor Vorversuchen mit künstlich erzeugtem Farbabwasser gute Ergebnisse mit Polymermembranen (Polyethersulfon, Polysulfon) erzielt. Die für die Laborversuche erzeugten Farbabwässer in den Farben Rubinrot wurden jedoch bei Temperaturen von 70°C angesetzt.

Realfärbungen vor Ort werden für Polyesterfärbungen in mehreren Schritten bis 140°C aufgeheizt und wieder abgekühlt. Wahrscheinlich werden bei diesen Temperaturen Farbbestandteile zersetzt, sodass niedermolekulare Anteile entstehen die die Membranen später passieren können. Da die Polymermembranen jedoch lediglich bei Betriebstemperaturen von max. 60°C betrieben werden, ist in der Prozessführung eine Temperaturangleichung vorzusehen. Wenn es möglich ist, mit den Polyether Sulfon Membranen den im ausgezogenen Färbebad enthaltenen Farbstoff zu 100 % zurückzuhalten, würde einer Wiederverwendung des Filtrates für nachfolgende Färbungen die Wassertemperatur von ca. 55°C zu energetischen Einsparungen führen. Zusätzlich können die mit dem Filtrat in den Produktionsprozess rückgeführten Dispergiemittel zu weiteren Einsparungen führen.

Ein weiterer Ansatz zur Integration der Ultrafiltration an die bestehende Polyesterfärbung ist die Entwicklung und Anpassung einer Ultrafiltrationsanlage an die nachfolgenden Spülprozesse der Polyestertextilien. Da hier eine nicht unerhebliche Menge an Spülwasser verbraucht wird soll die Keramik Ultrafiltrationsanlage die ersten Spülwässer möglichst kontinuierlich während des Spülprozesses aufbereiten und somit den Spülwassereinsatz minimieren.

### ***1.2 Durchführung des Vorhabens***

Das Vorhaben wurde als Verbundprojekt durchgeführt, in dem zwei Textilveredlungsbetriebe, die Fa. A3 water solutions GmbH, ein weiterer Anlagenbauer sowie das Fachgebiet Sicherheitstechnik / Umweltchemie der Bergischen Universität Wuppertal zusammenarbeiteten.

Die Polyesterfärbung bei der Fa. Coats in Rhaderfehn wurde ausgewählt, um den Einsatz der Ultrafiltration für die Behandlung der ausgezogenen Farbabwässer und der Spülbäder zu erproben. Hierzu wurden im Vorfeld Versuche mit Farb- und Spülwasser der Polyesterfärbung im Labor der Fa. A3 water solutions GmbH durchgeführt. Die Ergebnisse der Laborversuche, sowie die Untersuchungen vor Ort wurden bei Projekttreffen diskutiert und in gemeinsamer Abstimmung auf die vorhandene Produktion bei der Fa. Coats in Rhaderfehn übertragen. Die erforderlichen Umbaumaßnahmen zur Integration der Ultrafiltration in den Produktionsprozess vor Ort wurde in gemeinsamer Abstimmung der Fa. Coats Opti GmbH in Rhaderfehn und der Fa. A3 water solutions GmbH in Gelsenkirchen durchgeführt. Notwendige Umbaumaßnahmen an den Ultrafiltrationsanlagen wurden ebenfalls im Werk der Fa. A3 water solutions GmbH vorgenommen.

### ***1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens***

Die erforderlichen Arbeiten und Zeitpläne der durchzuführenden Tätigkeiten bei der Fa. Coats in Rhaderfehn wurden in Zusammenarbeit aller drei am Projekt beteiligten Parteien vor Ort abgestimmt. Notwendige Tätigkeiten zur Anpassung der Membranfiltration an die bestehenden Produktionsprozesse wurden zuerst durch Laborversuche und im weiteren Verlauf durch vor Ort Versuche in Rhaderfehn erarbeitet. Bei diesen Versuchen ging es in erster Linie darum, eine

Wiederverwendung der heißen ausgezogenen Farbabwässer sicherzustellen. Außerdem soll das im Farbabwasser enthaltene Dispersionsmittel im Filtrat erhalten bleiben, um die Restbestandteile für nachfolgende Färbungen ausnutzen zu können und somit Textilhilfsmittel einsparen zu können. Die Versuche mit Kleinanlagen unter Realbedingungen waren unbedingt notwendig, da sich das Verhalten der Prozesslösung bei Temperaturen  $> 100^{\circ}\text{C}$  stark verändert. Insbesondere die feinstdispers vorliegenden Farbstoffteilchen scheinen bei höheren Temperaturen in kleinere Farbreste zu zerfallen. Zusätzlich wurden Filtrationsversuche für die erste Spülung der Polyesterware durchgeführt. Diese Versuche dienen als Grundlage für die angestrebte Online-Spülung zur Wasser- und Energieeinsparung. Im Verlauf dieser Untersuchung wurden durch die Fa. Coats-Opti in Rhaderfehn Veränderungen am Produktionsprozess vorgenommen, die eine Spülung der Polyesterware mit vorgeheiztem Frischwasser eliminierte. Bei dunklen Farbtönen folgt dem Färbeprozess eine reduktive Nachbehandlung des Färbekades mit anschließendem Ablassen der reduktiv behandelten Farbflotte. Somit muss bei der Auswahl einer geeigneten Membran für die Aufbereitung der Spülwässer darauf geachtet werden, dass die Membran gleichzeitig hohe Filtratdurchflüsse mit der erforderlichen Selektivität bietet. Zusätzlich muss eine Temperatureignung gegeben sein, da die reduktive Nachreinigung bei Temperaturen von  $85^{\circ}\text{C}$  betrieben wird.

#### **1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand**

Die Festlegung der Vorgehensweise erfolgte im direkten Anschluss an das Projekt PIWATEX und die im Verlauf der Bearbeitung erhaltenen Erkenntnisse.

#### **1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Neben der Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern und den Auftragnehmern erfolgte ein Austausch mit den Anbietern der keramischen Nanofiltrationsmembranen, dem Hermsdorfer Institut für technische Keramik (HITK). Demnach sollte eine speziell hydrophobierte Nanofiltrationsmembrane einen 100 %igen Rückhalt der Farbstoffe sicherstellen. Weitere Kontakte mit Herstellern von Keramikmembranen wurden ebenfalls mit in den Projektablauf einbezogen. Da in vorangegangenen Laborversuchen Polymembranen gute Farbrückhaltungen gezeigt haben, wurde ebenfalls die Fa. Microdyn-Nadir als Produzent und Fachfirma für Polymermembranen mit einbezogen.

## **2 Eingehende Darstellung**

### **2.1 Ultrafiltration bei der diskontinuierlichen Färbung von Polyester**

Für die Wiederverwendung des ausgezogenen Färbekades wurden zunächst Laborversuche und später vor Ort Versuche mit unterschiedlichen Membranen durchgeführt. Es wurden Keramik Membranen mit immer Filterfeinheit bis zu  $0,9\ \mu\text{m}$  getestet. Vorausgesetzt die aufgebracht Filtrations- Trennschichten entsprechen zu 100 % den angegebenen Filterfeinheiten, so stellt die Filterfeinheit von  $0,9\ \mu\text{m}$  eine Nanofiltrationsmembran dar. Diese Membran sollte auf jeden Fall die Elimination der Farbreste des ausgezogenen Färbekades ermöglichen. Die durchgeführten Versuche

konnten jedoch besonders bei roten und gelben Farbtönen keine ausreichende Entfärbung liefern. Daher ist nach Rücksprache mit dem Hermsdorfer Institut für Verfahrenstechnik (HITK) eine speziell oberflächenbehandelte (hydrophobisierte) Keramikmembran zum Einsatz gekommen. Das Ergebnis war vergleichbar mit der vorher verwendeten Nanofiltrationsmembrane, wobei die Filtratleistung absank.

Untersuchte Membran	Material	Filterfeinheit	Filtratflux
1. Keramikmembran	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-10 nm [UF]	127 l/m <sup>2</sup> h
2. Keramikmembran	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 nm [UF]	173 l/m <sup>2</sup> h
3. Polymembran	Polyethersulfon	30 nm [UF]	110 l/m <sup>2</sup> h
4. Polymembran	Polyethersulfon	10 kD [UF]	181 l/m <sup>2</sup> h
5. Keramikmembran	Titanoxid	0,9 nm [NF]	13 l/m <sup>2</sup> h
6. Keramikmembran	Titanoxid hydrophobiert	1 nm [NF]	1,9 l/m <sup>2</sup> h

**Tab. 1:** Ermittelte Filtratflux getesteter Membranen [Mediumtemperatur: ca. 65°C]

Auffallend war, dass die Filtratleistung der Keramik Nanofiltrationsmembranen sehr niedrig ist. Dadurch bedingt wird die Keramik Filtrationsfläche für eine für Realversuche aufzubauende Nanofiltrationsanlage überproportional zunehmen. Da die Keramik Nanofiltrationsmembranen sehr hohe Investitionskosten verursachen, wurde weitergehend nach praxistauglicheren und wirtschaftlicheren Aufbereitungsmöglichkeiten gesucht.

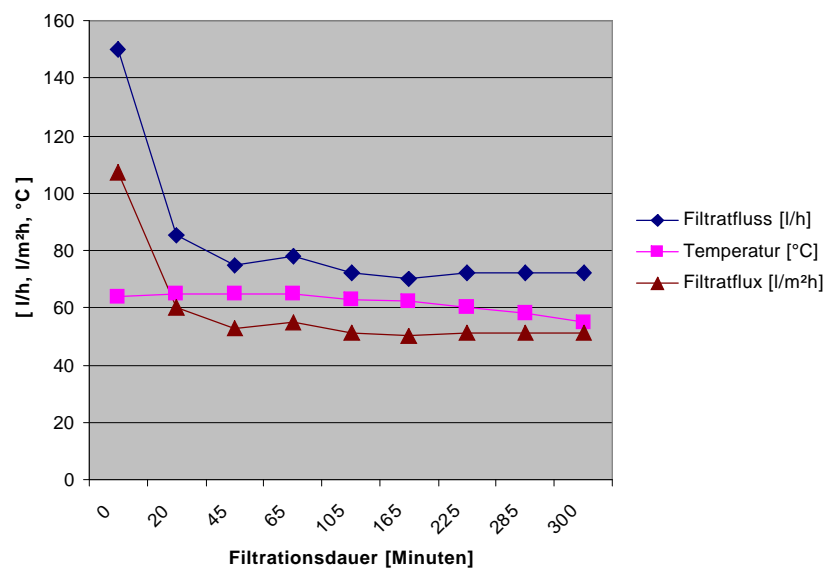
Untersuchungen der Bergischen Universität Wuppertal ergaben, dass die Dispersionsfarbstoffreste im ausgezogenen Färbegrad einen Partikeldurchmesser von deutlich unter 0,01 µm aufweisen. Diese feinst molekularen Bestandteile werden durch keine der getesteten Membran zurückgehalten. Daher sind bei einer Wiederverwendung des Filtrates Verfärbungen der Ausgangsfarbtöne zu erwarten. Zusätzlich würde durch feiner werdende Membranen die Rückhaltung des Dispergiermittels erhöht werden, welches nach ursprünglichen Ansätzen im Filtrat verbleiben sollte, um zusätzlich Textilhilfsmittel einzusparen. Die Molmasse dieser Dispergiermittel beträgt 20.000 bis 40.000 D.

Da eine Behandlung mittels Ultrafiltrationsmembran nicht ausreicht, um eine Wiederverwendung des Filtrates sicherzustellen, ist eine weitere Entfärbung des Filtrates notwendig. Diese Restentfärbung wurde mittels nachgeschalteter Aktivkohlepatrone durchgeführt. Versuche Vor Ort zeigen, dass eine Polyether Sulfon Hohlfasermembran (Filterfläche 1,4 m<sup>2</sup>) mit einer Filterfeinheit von 10 kD im Vergleich zu den getesteten Keramik Membran eine höhere CSB Rückhalt bietet. Daher wurde in Hinblick auf den Aktivkohleverbrauch diese Polyether Sulfon Membrane für die kombinierte Farbaufbereitung mit nach geschaltetem Aktivkohle Drucktank ausgewählt. Farbabwassertemperaturen von bis zu 65°C führen bei der Polyether Sulfon Membran langfristig zu keinen negativen Beeinträchtigungen.



**Abb. 1:** Ultrafiltrationsanlage mit nachgeschaltetem Aktivkohle Drucktank

Die vor Ort durchgeführten Versuche ergeben, dass die Filtratleistung der Polyethermembran nach kurzer Laufzeit auf eine Filtrat Fluxleistung von  $51 \text{ l/m}^2\text{h}$  abfällt. Diese Filtratleistung wird jedoch bis zu einer maximalen Aufkonzentration der Farbstoffe im Konzentrat von 98 % gehalten.



**Abb. 2:** Filtrationsversuch Färbebad mit Polymermembran [Membranfläche  $1,4 \text{ m}^2$ , Filterfeinheit  $10 \text{ kD}$ ]

Der Ultrafiltrationsanlage nachgeschaltet ist ein Hochtemperaturbeständiger Drucktank (20 Liter Inhalt), der mit 17,5 Liter (6,13 kg) handelsüblicher Aktivkohle der Fa. Norit Typ 3 befüllt ist. Bei der Fa. Coats wurden vor Ort Versuche mit heißem Farbabwasser der Polyesterfärbung durchgeführt. Das Filtrat der Ultrafiltrationsanlage wurde nachfolgend über diesen Aktivkohle Drucktank geleitet, bis die enthaltene Aktivkohle verbraucht war und der im Filtrat enthaltene Farbstich durchschlug. Im Mittel konnten je nach Färbung ca. 600 Liter Filtrat über den Drucktank mit ca. 95 l/kg Aktivkohle gefahren werden. Die Durchsatzleistung variiert jedoch stark mit den für die vorhergehende Färbung verwendeten Farbtönen.



Farbabwasser

Filtrat UF

Filtrat nach Aktivkohle

**Abb.3:** Proben der Versuche mit Aktivkohlepatrone

Die Analysen des mit Aktivkohle nachbehandeltem Wasser ergaben, dass die im Filtrat enthaltenen Dispergiemittel an der Aktivkohle adsorbierten und damit ein wichtiger Vorteil der Membranfiltration verloren geht. Zudem sind je nach verwendeter Aktivkohle mehrfach Trübungen durch ausgespülte Feinanteile (Aktivkohleschleier) der Aktivkohle festgestellt worden. Da diese Verunreinigungen ebenfalls zu einer Verfälschung der nachfolgenden Färbungen führen, können sind die Versuche abgeschlossen worden. Die bei Versuche entstehenden Konzentrate, welche die zurückgehaltenen Farbstoffe enthalten, müssen gesondert weiterbehandelt oder entsorgt werden. Die erschöpfte Aktivkohle kann beim großtechnischen Einsatz wieder bei hohen Temperaturen regeneriert werden und erneut eingesetzt werden.

Laborversuche zur weiteren Behandlung der Filtrate mittels Ozon wurden durch die Bergische Universität Wuppertal durchgeführt. Dieses Aufbereitungsverfahren stellt jedoch die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens in Frage.

## 2.2 Einsatz der UF zur kontinuierlichen Spülung

Durch die vom Betreiber durchgeführten Optimierungsmaßnahmen an der Polyesterfärbung wurde auf die 2. Spülung mit Frischwasser verzichtet. Das ausgezogene Färbebad wird jetzt im Anschluss an die Färbung bei ca. 80°C mit Textilhilfsmitteln reduziert und für die Vorspülung der Polyesterware genutzt. Dadurch kann Frischwasser, Energie zum Aufheizen des Wassers und Arbeitszeit eingespart werden. Die Verwendung von reduktiven Textilhilfsmitteln ist abhängig von der jeweils eingesetzten Farbe. Kräftige Rot- Grün- Töne, sowie dunkle Färbungen werden bei Autoklaven Temperaturen von 80°C durch die Zugabe von reduktiven Textilhilfsmitteln behandelt. Dadurch kann das erste Spülbad der Nachbehandlung wegfallen. Diese Prozessänderung bedingt einen neuen Ansatz für die Prozessoptimierung der Polyesterfärbung mittels Robust Ultrafiltration. Da die im Prozess vorhandene Wassertemperatur weiterhin genutzt werden soll, wird das reduzierte Farbbad nun für die Dauer von ca. 20 Minuten mittels Ultrafiltration filtriert. In diesen Spülzyklus soll das Spülwasser soweit gereinigt werden, dass auf das nachfolgende Spülbad mit Frischwasser verzichtet werden kann. Hierzu wurden im Vorfeld bei der Fa. Coats in Rhaderfehn Vorversuche mit einer Labor Ultrafiltrationsanlage durchgeführt. Die begleitende Analytik wurde von der Bergischen Universität Wuppertal durchgeführt. Erste Versuche wurden mit einer 20 kD Keramik Membran durchgeführt. Diese Keramik Membran bietet stabile Durchsatzleistung verbunden mit temperaturstabilen Betriebsbedingungen und akzeptablen Rückhalt. Die Versuche ergaben, dass während der Versuchsfahrweise die entnommenen Filtratproben mit zunehmender Filtrationsdauer und somit Aufkonzentration im Vorlagebehälter der Ultrafiltration die Farbigkeit im Filtrat zunimmt. Das Filtrat der Ultrafiltration ist noch schwach gelb verfärbt. Diese Färbung ist zum einen durch Farbanteile der vorhergehenden Färbung bedingt und zum anderen durch Dispergiermittel verursacht.



**Abb.4:** Robust Ultrafiltrationsanlage bei der Fa. Coats Opti

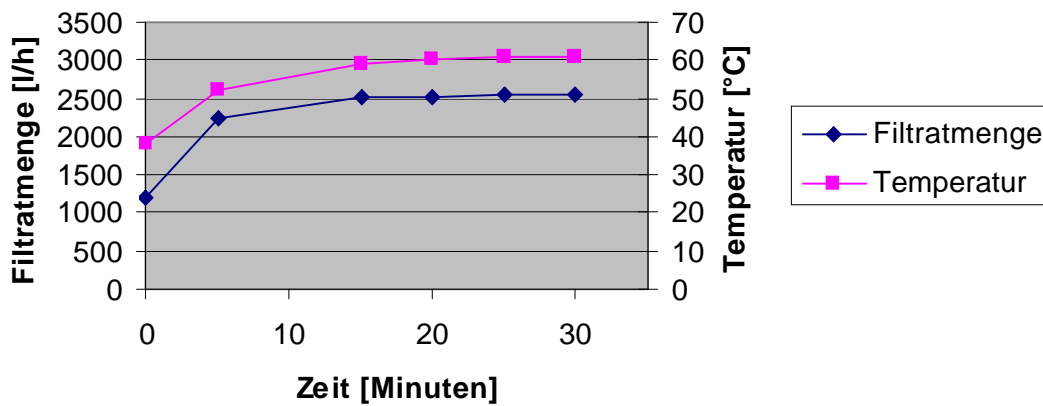
Für die spätere Integration der Ultrafiltration an den Spülprozess ist eine Teilstromausschleusung des Konzentrates vorgesehen. Die ausgeschleuste Menge an Konzentrat wird dann durch Frischwasser ergänzt.

Durch Versuche vor Ort sollte die in Vorversuchen erzielten Ergebnisse bestätigt werden. Hierzu kommt die große Robust Ultrafiltrationsanlage mit einer Keramik Membran (Filterfeinheit 0,01 µm) zum Einsatz. Die Anlage wird direkt am Färbeapparat aufgestellt und direkt an diesem angeschlossen. Nachdem der Färbeprozess abgeschlossen ist, wird bei dunklen Färbungen mit reduktiven Textilhilfsmitteln der Farbstoff zerstört und die gesamte Restflotte in möglichst kurzer Zeit über die Ultrafiltrationsanlage filtriert. Während der Filtration werden kontinuierlich Proben entnommen, um die Filtrationszeit zu ermitteln. Ziel ist es, im Färbeapparat annähernd dieselbe Spülwasserqualität zu erzielen wie das im Filtrat der Robust Ultrafiltration. Da zu Beginn der Versuche der Arbeitsbehälter der Ultrafiltrationsanlage mit Frischwasser befüllt wird, kann während der Filtration auf eine Ausschleusung von Konzentrat verzichtet werden, da nach Beendigung der Spülung die vorgelegte Menge an Frischwasser der verbleibenden Menge an Konzentrat der Ultrafiltration entspricht.

### **2.3 Einsatz der Ultrafiltration für die Online- Recycling Spülwasseraufbereitung nach der reduktiven Polyesterfärbung**

Für die Aufbereitung der Spülwässer nach den mit reduktiven Textilhilfsmitteln nachbehandelten Farbabwässern wurde die Robust Ultrafiltrationsanlage für den Einsatz vor Ort angepasst. Hierzu wird die Ultrafiltrationsanlage kontinuierlich die anfallenden Farbwässer aufbereiten und kontinuierlich wieder dem Spülbad zur Verfügung stellen (Recycling-Spülung). Das für die Spülungen benötigte Wasservolumen beläuft sich auf das 12 fache Volumen des Färbeapparates, sodass ein vollständiger Austausch des Bades in etwa 5 Minuten gewährleistet werden soll. An dem Autoklave wurde eine Möglichkeit geschaffen, das reduktiv behandelte Farbabwasser bei ca. 80°C aus der Anlage zu entnehmen und direkt dem Vorlagebehälter der Robust Ultrafiltration zuzuführen. Das hierbei entstehende Filtrat wird umgehend dem Spülprozess zurückgeführt und stellt somit eine effektive Reinigung der Polyesterware sicher. Spülwasserverluste im Kreislauf werden durch Vorlage von Frischwasser im Arbeitsbehälter der Ultrafiltration ausgeglichen. Die Filtrationsdauer wird durch die Spülwasserqualität in dem Autoklaven und die Filtratqualität der Robust Ultrafiltrationsanlage bestimmt. Nachfolgend ist für alle Versuche ein Filtrationsvorgang abgebildet.





**Abb. 4:** Online Spülwasser Aufbereitungs-Filtrationsversuch mit Robust Ultrafiltration  
 [Keramikmembran Membranfläche 11,2 m<sup>2</sup>, Filterfeinheit 0,01 µm]

Die Versuche mit der Robust- Ultrafiltrationsanlage bei der Fa. Coats in Rhauderfehn ergaben, dass kontinuierliche Spülwasseraufbereitung innerhalb von 20 - 30 Minuten ausreicht, um die im Spülwasser enthaltenen Farbpigmente zu entfernen und eine hinreichende Reinigung der Polyesterware sicherzustellen. Weitergehende Farb- Echtheitsmessungen bestätigen, dass eine Spülung der Ware bei höheren Temperaturen bessere Reinigungsergebnisse erzielt. Die höheren Temperaturen tragen bei der Keramik Membran zu einem höherem Filtratfluss bei, der in Folge die Investitionskosten für eine Real Anlage vor Ort reduziert. Für die Integration einer Ultrafiltrationsanlage an die bestehenden Autoklaven ist zur Reduzierung der Spülzeiten auf max. 20 Minuten mehr Membranfläche zu integrieren, um die Filtratleistung und damit die Reinigungsleistung der Ultrafiltrationsanlage zu erhöhen. Durch kürzere Reinigungszeiten ist die Mehrfachnutzung einer Ultrafiltrationsanlage für mehrere Autoklaven-Spülvorgänge umzusetzen.