

Abschlussbericht

**Verbundprojekt: : „PIWATEX II – Prozessintegrierter
Umweltschutz durch Aufarbeitung von Abwasser-
strömen und Rückführung in den Prozess“**

Förderkennzeichen: 0339941A

Laufzeit: 01.06.2005 – 30.04.2007

vorgelegt von:

**Firma
EnviroChemie GmbH
Wasser- und Abwassertechnik
In den Leppsteinswiesen 9**

64380 Roßdorf bei Darmstadt

Projektleiter:

Herr Dr. Markus Engelhart

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1 Aufgabenstellung / Zielsetzung	3
2 Voraussetzungen, unten denen das Vorhaben geführt wurde	3
3 Planung und Ablauf des Vorhabens	4
4 Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde	4
5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
6 Erzielte Ergebnisse	7
7 Voraussichtlicher Nutzen/Verwertbarkeit der Ergebnisse	50
7.1 <i>Wirtschaftliche Erfolgsaussichten, wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten</i>	50
7.2 <i>Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit</i>	50
8 Ergebnisse Dritter	51
9 Veröffentlichung der Ergebnisse	52

1 Aufgabenstellung / Zielsetzung

Als Anschlussvorhaben zum BMBF-Projekt „PIWATEX“ (Fkz. 0339941) ergaben sich die Arbeitsziele für das Projekt PIWATEX II aus den Ergebnissen des Vorgängervorhabens, wie sie in Zusammenarbeit aller Projektpartner im Teilprojekt „Heiß-Nanofiltration“ erarbeitet wurden. Zusammengefasst sind dies folgende technische Arbeitsziele:

- Abgleich von Trenneigenschaften der auf organischen Polymeren basierenden Nanofiltrationsmembranen mit der Membranbeständigkeit
- Verbesserung der Langzeitbeständigkeit der Nanofiltrationsmodule vor dem Hintergrund der aus den Langzeituntersuchungen bekannten Prozessanforderungen, ggf. Überprüfung alternativer Werkstoffe
- Prüfung und ggf. Installierung geeigneter Vorabscheidungen zur Abtrennung kolloidaler / fein disperser Prozesswasserverunreinigungen, die aus der Textilverbehandlung in den Waschprozess eingeschleppt werden
- Modifikation und Verbesserung der Pilotanlage „Heiß-NF“
- Festlegung geeigneter Einsatzstellen der Heiß-Nanofiltration unter Berücksichtigung eines maximalen Waschwirkungsgrades bei Einhaltung der Randbedingungen für einen Dauerbetrieb im Langzeitversuch
- Überprüfung der wirtschaftlichen Rahmenbedingungen zum großtechnischen Einsatz der modifizierten Heiß-NF zusammen mit den Kooperationspartnern

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben geführt wurde

Durch die mehr als dreijährigen Erfahrungen im Vorgängervorhaben PIWATEX wurden wertvolle Hinweise auf die Verbesserungspotenziale der Heiß-NF gesammelt.

Hinzu kamen die Erkenntnisse aus weiteren Projekten im Bereich des prozessintegrierten Umweltschutzes mit Membranen.

Die EnviroChemie GmbH realisierte erfolgreich z.B. eine Anlage zur Herstellung von Flüssigfarbstoffen bei der CBW Chemie in Bitterfeld Wolfen, die auf dem Konzept der Diafiltration einer Farbstofflösung (Azofarbstoffe für die Textilveredelung) mit Nanofiltrationsmembranen beruht.

Im Bereich der Veredelung metallischer Oberflächen wurde ein vom Land Hessen gefördertes Vorhaben durchgeführt, das die Trennung einer Prozesslösung ebenfalls mit Nanofiltrationsmembranen zum Thema hatte.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt wurde im Wesentlichen entsprechend der Planung durchgeführt. Dabei wurden folgende Teilbereiche bearbeitet:

- Teil 1 Optimierungsarbeiten zur Heiß-Nanofiltration
- Teil 2 Weiterführung der Prozessoptimierung
- Teil 3 Praxiserprobung der modifizierten Heiß-NF
- Teil 4 Auswertung der Praxisversuche
- Teil 5 Ökologische und ökonomische Bilanzierung

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde

Bei der Vorstellung der Ergebnisse des PIWATEX Projektes im Rahmen des 25. Osnabrücker Umweltgespräches 2004 wurden insbesondere Entwicklungen im Bereich der keramischen Nanofiltrationsmodule als Alternative zur Verwendung von auf organischen Polymeren basierenden Modulen in der Diskussion angeführt. In einem ebenfalls BMBF-geförderten Vorhaben wurden diese Module beim produktionsintegrierten Einsatz in der Textilindustrie getestet. Anhand der vorliegenden Veröffentlichungen zu diesem Vorhaben (Voigtsberger und Voigt, 2001; Voigt, 2005) können die grundsätzlichen Unterschiede von organischen und keramischen Membranmaterialien herausgearbeitet werden. Ein Teilprojekt dieses Vorhabens (durchgeführt durch die Gesellschaft für umweltkompatible Prozesstechnik mbH, Saarbrücken) beschäftigte sich mit den Unterschieden keramischer und organischer Membranmaterialien. Zusammengefasst lässt sich aus diesen Untersuchungen folgern:

- Keramische Nanofiltrationsmembranen weisen aufgrund ihrer mikroporösen Struktur keinen geregelten sondern einen stark pH-abhängigen Salzurückhalt (NaCl) auf. Der Salzurückhalt organischer NF-Membranen ist - je nach Polymer - nahezu pH-unabhängig bzw. bei gegebener pH-Abhängigkeit grundsätzlich höher als bei den getesteten keramischen Werkstoffen. Die Konzentrationsabhängigkeit des Salzurückhalts organischer Polymere ist weniger stark ausgeprägt. Die für Nanofiltrationsmembranen typische Ionenselektivität für einwertige und zweiwertige Ionen ist für keramische Membranen weniger stark ausgeprägt (keramisch: SO₄-Rückhalt zwischen 75 % – 80 %, polymer: konstant nahezu 100 %).
- Organische Polymermembranen weisen bei den getesteten Makromolekülen (Testsubstanz Polyethylenglykol definierter Kettenlänge) ebenfalls höheren Rückhalt auf, als keramische Werkstoffe. Die Trenngrenzen für PEG lagen bei organischen Membranen im Bereich von 200 – 600 g/mol, während für der geringste Wert für eine neu entwickelte Keramikmembranen bei ca. 450 g/mol bzw. einem Porendurchmesser von ca. 1 nm lag (Weber et al., 2003).
- Im Praxiseinsatz verdünnter Waschwässer aus der Reaktivfärberei wurden folgender mittlerer Farbstoffrückhalt gemessen:

Tab. 1: Rückhalt unter Verwendung keramischer NF-Membranen

Farbeindruck	T [°C]	pH [-]	Rückhalt [%]				
			436 nm	525 nm	620 nm	CSB	Salz
Blau	55	10,2	79	84	88	67	59
Rot	65	9,2	73	82	96	61	11
Grün	72	9,4	91	94	94	67	29
Schwarz	70	9,4	75	82	90	60	22
Violett	50	10,3	88	87	90	48	77
Mittelwert	62,4	9,7	81,2	85,8	91,6	60,6	39,6

In den durchgeführten Versuchen des abgeschlossenen Vorhabens PIWATEX wurde in einem anderen Betrieb mit ähnlichem Abwasser in einer Vielzahl von Versuchen folgender Rückhalt festgestellt:

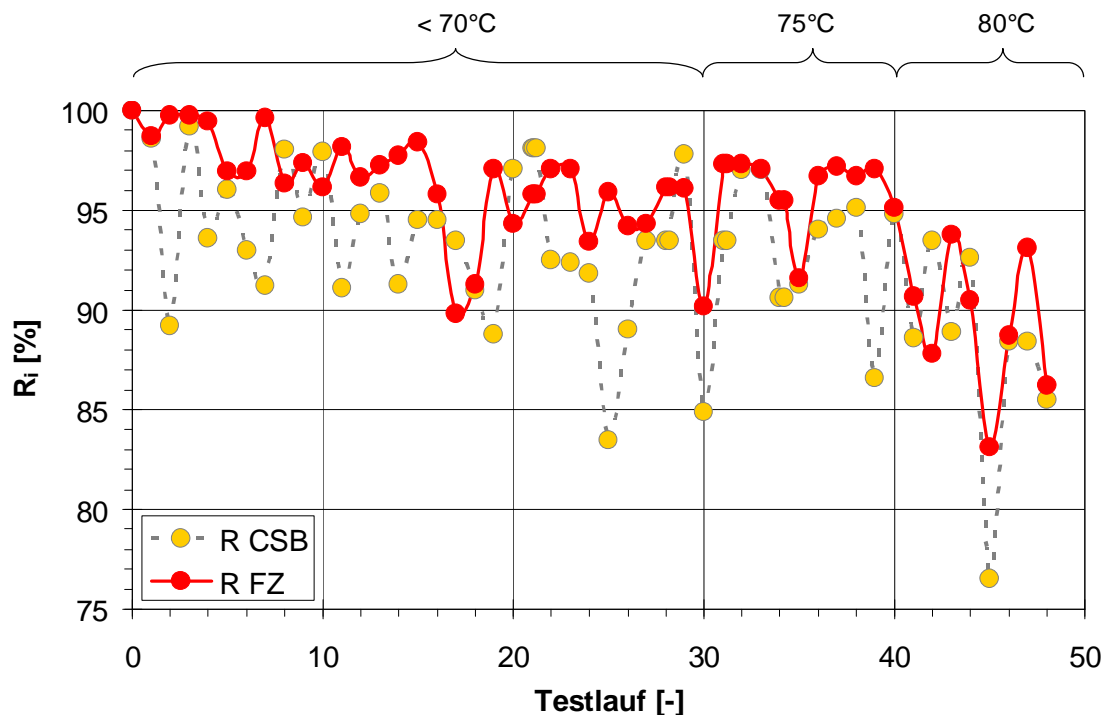


Abb. 1: Rückhalt unter Verwendung organischer NF-Membranen

Trotz der aufgrund der Modulalterung hervorgerufenen abnehmenden Tendenz des Rückhalts von Farbstoff (berechnet nach gewichteter Farbzahl) und CSB lässt sich das höhere Niveau der Abtrennung deutlich verfolgen.

Vergleicht man die Ergebnisse keramischer und organischer NF-Membranen, so erreicht der Rückhalt keramischer Werkstoffe – trotz unbestrittener Vorteile bei der Beständigkeit – nicht die Qualität organischer Werkstoffe. Besonders die pH- und Konzentrations-Abhängigkeit des Rückhalts, zusammen mit den in Praxisversuchen gefundenen Werten, deuten auf den besseren Rückhalt organischer Polymere. Bei den zur Minimierung von Restvolumina geforderten hohen Aufkonzentrierungen von Farbstoff-

fen aus der Reaktivnachwäsche bieten organische Werkstoffe derzeit unübertroffene Trenneigenschaften.

Von anderen Herstellern sind zur Diafiltration von Farbstofflösungen nunmehr auch Nanofiltrations-Rohrmembranen im Einsatz, die im großtechnischen Dauereinsatz ihre Standfestigkeit bewiesen haben (Martin, M., 2002). Auch diese Modulkonstruktion sollte im Anschlussvorhaben überprüft werden. Nachteile dieser Bauform sind die geringere Membran-Packungsdichte (Membranfläche/Modulvolumen) und der notwendige höhere Energieeintrag zur Erreichung ausreichender tangentialer Überströmungsgeschwindigkeiten. Als Vorteil bei der Modulkonstruktion stellt sich der Verzicht auf Klebe- oder Schweißverbindungen bei der Einpassung des Membranmaterials heraus. Die im PIWATEX-Vorhaben identifizierten Schwachpunkte bisheriger Modulkonstruktionen können somit evtl. vermieden werden. Die Rohrmembranen werden einzeln mit der Hilfe von Klemmdichtungen, die temperatur- und pH-beständig sind, in das Modul eingepasst. So ist es ggf. möglich, Membranmaterial anderer Hersteller im Austausch einzusetzen. Die Nachteile des benötigten höheren Energieeintrags zur Erzielung entsprechender Überströmungsgeschwindigkeiten müssen gegen die Potenziale des Verzichts auf aufwendige Vorfiltrationsmaßnahmen abgewogen werden. Dies war ebenfalls Ziel des Folgevorhabens.

Literatur

- Voigtsberger, B., Voigt, I. (2001). Abschlussbericht Vorhaben „Keramische Nanofiltrationsmembranen für PIUS“, FKZ 01RV9636-01RV9641
- Martin, M. (2002). Membrantechnik für scharfe Farben – Nanofiltration erhöht Ausbeute in der Farbstoffproduktion, Chemie Technik, 31. Jahrgang, Nr.5
- Weber, R., Chmiel, H. et al. (2003). Characteristics and application of new ceramic nanofiltration membranes. Desalination 157 (1-3), 113-125
- Voigt, I. (2005). Nanofiltration mit keramischen Membranen. Chemie Ingenieur Technik 77 (5), S. 559 - 564

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das durchgeführte Anschlussvorhaben PIWATEX II konzentrierte sich im kleineren Verbund auf die noch ausstehenden Problemlösungen und technischen Umsetzungen. Unter Koordination der Bergischen Universität Wuppertal nahmen – neben der Enviro-Chemie GmbH – ein weiterer Anlagenbauer (A3 Abfall-Abwasser-Anlagentechnik GmbH, Gelsenkirchen), und zwei Textilunternehmen, darunter die Hecking Deotexis GmbH aus Neuenkirchen, am Vorhaben teil. Durch den kleineren Projektverbund vereinfachte sich die Koordination / Abstimmung der Projektpartner, da eine weitere Entscheidungsebene, die im Vorgängervorhaben durch den Nordwestdeutschen Textil- und Bekleidungsverband e.V. geleistet wurde, nunmehr entfallen konnte.

Die Koordination der Arbeitspakete erfolgte über die BU Wuppertal. Durch Vor-Ort-Präsenz war ein Direktabgleich mit dem Textilveredelungsunternehmen möglich.

6 Erzielte Ergebnisse

Teil 1 Optimierungsarbeiten zur Heiß-Nanofiltration

AP 1.1. – Voruntersuchungen

AP 1.1.1. – Auswahl neuer Membran- und Modulkonzepte

Wie bereits in den Ergebnissen des Vorhabens PIWATEX dargestellt und im Antrag zum Folgevorhaben beschrieben, kam es beim Einsatz von Spiralwickelmodulen in der Heiß-Nanofiltration von Waschwässern reaktivgefärbter Textilien zu hohem Modulverschleiß und Verblockung der Module an den Kreuzungsstellen des feedseitigen Spacers. Um diese modulbedingten Schwachpunkte zu umgehen, wurden im ersten Arbeitspaket neue Modulkonzepte geprüft. Als Module wurden in Betracht gezogen:

1. Kapillarmodule mit organischen NF-Membranen
2. Rohrmodule mit organischen NF-Membranen
3. Keramische NF-Module

Kapillarmodul mit organischen NF-Membranen

Von der **Firma X-Flow B.V.** aus Enschede, Niederlande, wurden Kapillarmodule entwickelt, die laut Firmenangaben auch zur Entfärbung und Konzentrierung von Prozesswasser der Textilindustrie geeignet sein sollen. Die folgende Abbildung zeigt den Aufbau eines solchen Moduls.

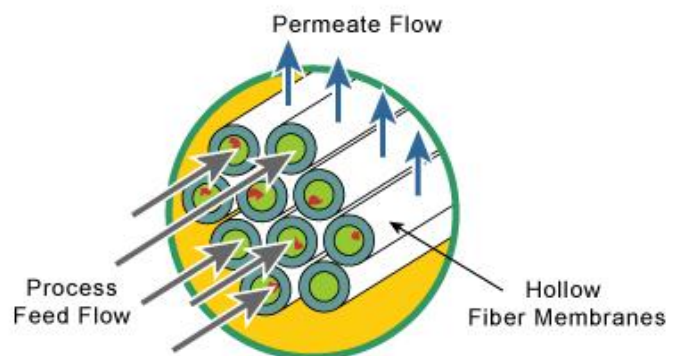
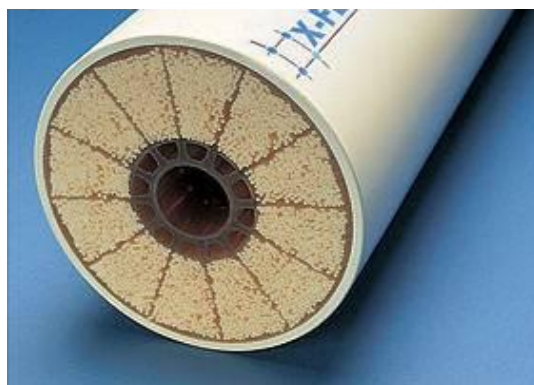


Abb. 2: Kapillarmembranmodul der Fa. X-Flow (links) und Filtrationsschema (rechts)

Das Prozesswasser wird stirnseitig zugeführt und strömt durch die Kapillaren. Das Konzentrat verlässt das Modul auf der Abströmseite. Das durch die Membran durchtretende entfärbte Permeat sammelt sich im Hohlkörper des Moduls und wird über Permeatablassstutzen abgezogen. Das Membranmaterial ist ein organisches Co-Polymer aus Polyamid und Polyethersulfon. Vorteile der Modulkonstruktion sind die hohe Packungsdichte und die kompakte Bauform der Module (Kapillardurchmesser 1,5 mm).

Nachteilig wirken sich die notwendigen Vorfiltrationsmaßnahmen und die vergleichsweise geringe Druckbeständigkeit der Kapillarmembranen aus.

Rohrmodule mit organischen NF-Membranen

Die Firmen **Koch Membrane Systems** und **ITT Aquious - PCI Membranes** bieten Module an, in denen NF-Membranen in Rohrform eingesetzt werden. Prinzipiell ähnelt der Aufbau den Modulen mit Kapillarmembranen. Das verschmutzte Wasser wird ebenfalls stirnseitig zugeführt, das Permeat sammelt sich im umhüllenden Modulkörper und wird abgeführt. Durch den größeren Innendurchmesser der Membranröhrchen (ca. 0,5 bis 1,5 cm) wird jedoch die Packungsdichte und damit die pro Modul bereit gestellte Membranfläche limitiert. Die folgende Abbildung zeigt die Ausführung eines Membranmoduls mit Rohrmembranen.

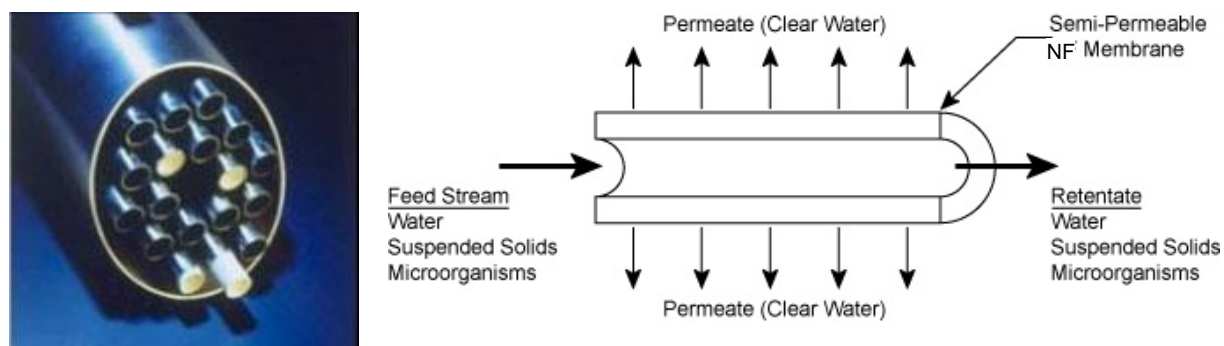


Abb. 3: Rohrmodul der Fa. Koch Membrane Systems (Edelstahl, links) und Filtrationsschema (rechts)

Vorteilhaft an diesen Modulen ist die im Vergleich zu Kapillarmodulen höhere Druckbeständigkeit und die Austauschbarkeit einzelner Membranröhrchen, da alle Membranen einzeln mit Dichtungsringen im Modul fixiert werden und nicht geklebt oder eingeharzt sind. Durch die Einzelfixierung ergibt sich darüber hinaus eine höhere Temperaturbeständigkeit der Module, die für die Anwendung bei der Behandlung von Waschwässern der Textilindustrie gefordert ist.

Keramische NF-Module

Die Firmen **Inopor** und **Novasep** bieten seit kurzer Zeit so genannte keramische Nanofiltrationsmembranen kommerziell an, die als Einzelstäbe mit einer unterschiedlichen Anzahl von Membrankanälen ausgeführt werden, also in etwa mit Rohrmembranen vergleichbar sind. Die einzelnen Membranstäbe werden in ein Edelstahlhüllrohr eingebracht und stirnseitig am Ein- und Ausgang des Hüllrohrs gehalten. Die feine Trenngrenze dieser Membranstäbe wird durch das Aufbringen einer zusätzlichen anorganischen Schicht z.B. aus TiO_2 auf den gesinterten Stützkörper auf der inneren Oberfläche der Membrankanäle erreicht. Werkstoffbedingt handelt es sich im Gegensatz zu organischen Membranen jedoch um reine Porenmembranen, die Trenngrenzen von

minimal 450 D (Inopor) bzw. 1.000 D (Novasep) erreichen können und damit im Bereich organischer Farbstoffmoleküle liegen.

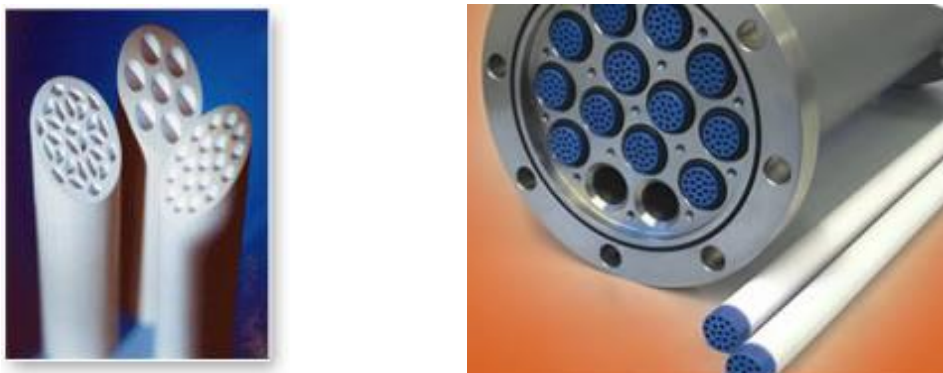


Abb. 4: Keramische NF-Membranen (links) und Module (rechts), Fa. Inopor GmbH

Die Vorteile der keramischen Membranen liegen in der sehr hohen Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit. Dadurch sind extreme Betriebs- und Reinigungsbedingungen realisierbar. In technischen Modulen sind durch separate Abdichtungen einzelne Membranstäbe austauschbar (siehe Abb. 4, rechts). Durch die Ausbildung als Porenmembran ist der Farbstoff- und Salzurückhalt gegenüber organischen Membranmaterialien reduziert. Zu beachten ist ebenfalls die Bruchgefahr der keramischen Membrankörper durch mechanische Beanspruchung bzw. starke Temperaturschwankungen.

Modulvergleich

Aus den Herstellerinformationen und Gesprächen mit Firmenvertretern wurde der folgende Modulvergleich erstellt und eine Gegenüberstellung von potenziell geeigneten Membranen / Membranmodulen mit der im Vorhaben PIWATEX I verwendeten Membran durchgeführt. Unter Berücksichtigung genauerer Informationen zu den Membranen und Modulen, die auch aus veröffentlichten Literaturstellen entnommen wurden, ergibt sich der in Tab. 2 dargestellte Vergleich.

Wie sich in den Praxisversuchen des Vorhabens PIWATEX I herausstellte, war die aufgrund der Trennschärfe im Labor ausgewählte Membran den Anforderungen im Pilotbetrieb nicht gewachsen. Hohe Temperaturen führten zusammen mit extremen pH-Werten und häufigen Reinigungen zur vorzeitigen Alterung des im Pilotversuch verwendeten Wickelmoduls.

Kapillarmembranmodule scheiden aufgrund der geringen Temperaturtoleranz der verwendeten Membranen (max. 40°C) für den Einsatz im Pilotbetrieb aus. Die Hersteller der organischen Rohrmembranen (Koch, PCI) bieten vergleichbare Produkte hinsichtlich der Abmessungen der Modulkanäle und von den Membranspezifikationen her. Die pH- und Temperatur-Beständigkeit der PCI-Membran genügt jedoch den Anforderungen in geringerem Umfang als die Koch-Membran.

Bei den Herstellern keramischer NF-Module zeichnet sich Inopor durch die wesentlich kleinere Trenngrenze der Membranen aus. Da im Vergleich zu den organischen Rohrmembranen bereits ein Defizit beim Rückhalt sichtbar wird (gemessen am Salzurückhalt) sind die keramischen Module mit der engeren Trenngrenze eindeutig vorzuziehen.

Für Labor- und Technikumsversuche wurden daher zunächst die organischen Membranen der Fa. Koch und die keramischen Membranen der Fa. Inopor ausgewählt. Beide Produkte wurden im Vergleich zum Referenzprodukt aus PIWATEX I (Somicon NTR 7450) an einer identischen, aus drei Reaktivfarbstoffen zusammengesetzten Farbstofflösung getestet.

Tab. 2: Vergleich von Membraneigenschaften und Modulen

Hersteller	Ref.	X-Flow	Koch	PCI	Inopor	Novasep
Modultyp	Spiral	Kapillar	Rohr	Rohr	Rohr	Rohr
Akt. Schicht	PES	PA	-	PA	Al ₂ O ₃	TiO ₂ -Al ₂ O ₃
Stützschiicht	PS	PES	-	PP	TiO ₂	ZrO ₂ -TiO ₂
Porengröße [nm]	-	-	-	-	0,9	-
Trenngrenze [D] ca.	-	-	-	200	450	1000
Kanal im Modul [mm]	1,2	1,5	12,7	12,7	3,5	3,5
Rückhalt Organik [%]	-	-	99,8	90	90	-
geprüfte Substanz	-	-	Remazol	Glucose	PEG	-
Prüfkonzentration [%]	-	-	0,1	-	k.A.	-
Rückhalt Salz [%]	50	35	35	35	20	-
geprüfte Substanz	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	-
Prüfkonzentration [%]	0,2	0,35	5	6	0,29	-
T _{max} Betrieb [°C]	<70*	40	70	60	90	100
T _{max} Reinigung [°C]	90	35	70	60	-	-
pH Betrieb [-]	2 - 11	4 - 10	0 - 13	1,5 - 9,5	0 - 14	0 - 14
pH Reinigung [-]	1 - 12	3 - 11	0 - 14	-	0 - 14	0 - 14
P _{max} [bar] (T [°C])	40	7	15 (70)	60 (-)	60	10
Flux [L/(m ² ·h)] (T[°C])	80 - 90	-	60 (30)	-	150 - 200	-
Prüfdruck [bar]	15	-	30	-	10	-
Perm. [L/(m ² ·h·bar)]	4 - 6*	16	2	2,5	15 - 20	20

- keine Angabe *aus eigenen Praxisversuchen

AP 1.1.2. – Durchführung von Laborversuchen

Referenzprodukt und Koch-Membrane wurden als Flachmembranen (Flat-Sheets) in einer Labor-Membrantestzelle (siehe Abb. 5) untersucht. Die Versuchsbedingungen wurden analog der Labortests im Vorgängervorhaben gewählt.

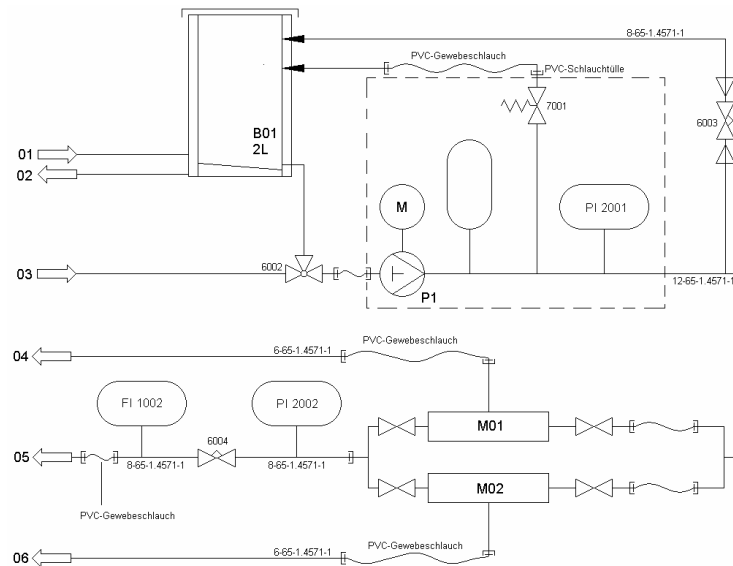


Abb. 5: Fließbild der Membrantestzelle für Laborversuche

Die Rezeptur der verwendeten Farbstofflösung orientierte sich an der Standard-Trichromie, die beim beteiligten Partner aus der Textilveredelung für KKV-Färbungen häufig zum Einsatz kommt. Die Rezeptur der Farbstofflösung kann der folgenden Tabelle entnommen werden. Die gelösten Farbstoffe werden vor dem Einsatz in den Versuchen bei hohem pH und hoher Temperatur hydrolysiert.

Tab. 3: Rezeptur und Herstellung der Farbstofflösung

Komponente	C [g/L]	
Remazol gelb R	0,5	<ul style="list-style-type: none"> • Lösung auf 80°C aufheizen und Farbstoffe 4 h bei konstanter Temperatur hydrolysieren.
Remazol rot RB 133%	0,5	
Remazol brilliant-blau RN neu	0,5	<ul style="list-style-type: none"> • Lösung über Nacht abkühlen lassen und anschließend im Versuch bei Versuchstemperatur einsetzen.
Leophen M	0,5	
pH	12	

Die Versuche wurden bei einer transmembranen Druckdifferenz von $\Delta p = 20$ bar und einer Temperatur von 60°C durchgeführt. Im Aufkonzentrierungslauf bis zu maximaler Permeatausbeute wurden begleitend CSB-Konzentration, SAK (436 nm, 525 nm, 620 nm), Leitfähigkeit und pH-Wert von Feed, Permeat und Konzentrat gemessen.

Aus den Messwerten wurde der Rückhalt bezüglich der einzelnen Parameter (CSB, LF, SAK) wie folgt berechnet.

$$R_i = \left(1 - \frac{C_{Pi}}{C_{Ki}} \right) \cdot 100 \quad \text{Gl. 1}$$

R_i : Rückhalt des Parameters i [%]

C_{Pi} : Konzentration / Messwert von i im Permeat [mg/L, m^{-1} , mS/cm]

C_{Ki} : Konzentration / Messwert von i im Konzentrat [mg/L, m^{-1} , mS/cm]

Um die Übersichtlichkeit hinsichtlich der Ergebnisse zum Farbstoffrückhalt zu verbessern, wurde in Anlehnung an Krull et al. (2003) die so genannte gewichtete Farbzahl aus den bei verschiedenen Wellenlängen gemessenen SAK-Werten berechnet.

$$FZ = \frac{SAK_{436}^2 + SAK_{525}^2 + SAK_{620}^2}{SAK_{436} + SAK_{525} + SAK_{620}} \quad \text{Gl. 2}$$

FZ: gewichtete Farbzahl [m^{-1}]

Die Permeatausbeute Y (Yield) bei Aufkonzentrierungsversuchen in der Versuchsanlage errechnet sich als Quotient aus eingesetztem Abwasservolumen (Feed) und abgeführtem Permeatvolumen.

$$Y = \left(1 - \frac{V_P}{V_F} \right) \cdot 100 \quad \text{Gl. 3}$$

Y : Permeatausbeute [%]

V_P : Volumen des erzeugten Permeats [L]

V_F : Volumen des eingesetzten Feed [L]

Literatur

Krull, R., Döpkens, E., Hempel, D.C., Metzen, P. (2003). Recycling von Abwasserteilströmen in der Textilveredelungsindustrie. KA Abwasser-Abfall 2003 (50) No.11, S. 1454 - 1461

AP 1.1.3. – Durchführen von Modultests im Technikum

Die Versuche an keramischen NF-Membranen konnten nur an Keramikstäben durchgeführt werden, die auch in großtechnischen Anlagen verwendet werden. Dazu wurde ein entsprechender Keramikstab passend für ein vorhandenes Druckrohr direkt vom Hersteller konfektioniert. Dieses Druckrohr wurde in einen bestehenden Technikums-Teststand der EnviroChemie integriert. Die Technikumsanlage wurde durch Umbau, Umprogrammierung, Austausch von Teilen der Steuereinheit und Anpassen von Pumpleistungen auf die Technikumsversuche vorbereitet. Da für die Versuche ein erhebliches Volumen der Farbstofflösung notwendig wurde und auf Temperatur gehalten werden musste, wurde darüber hinaus ein beheizbarer Edelstahltank beigestellt. Dieser Tank diente als Arbeitsbehälter während der Aufkonzentrierung der Farbstofflösung im Versuch.

Abbildung 6 zeigt den verwendeten Teststand mit beigestelltem Edelstahltank und einem Permeatsammeltank. In mehrtägigen Testläufen wurde die Aufkonzentrierung der Farbstofflösung bei 70°C Versuchstemperatur und 15 bar transmembraner Druckdifferenz durchgeführt. Die tangentielle Überströmung in den Membrankanälen betrug ca. 4 m/s. Die begleitende Analytik wurde analog der Analytik in den Laborversuchen durchgeführt.



Abb. 6: Teststand im Technikum der ENVIRO-CHEMIE

links: Teststand, beheizbarer Arbeitstank (Edelstahl) und Permeattank

rechts: Druckrohr mit Keramikstab (mitte), flankiert von 2,5 Zoll Spiralwickelmodulen

Auch unter Berücksichtigung der gegenüber den Laborversuchen leicht veränderten Testbedingungen können die Ergebnisse der Labor- und Technikumsversuche anhand der begleitenden Analytik direkt in Beziehung zueinander gesetzt werden.

Ergebnisse der Labor- und Technikumsversuche

Die Ausgangskonzentration und Parameter der hergestellten Farbstofflösung sind der folgenden Tabelle zu entnehmen. Aufgrund mehrfacher Ansätze der Farbstofflösungen ergaben sich geringfügige Schwankungen in den durchgeführten Messungen.

Tab. 4: Konzentration der eingesetzten Farbstofflösung in Vorversuchen

Parameter	Einheit	Wert
CSB	[mg/L]	2000 – 2150
pH	[-]	12,0 – 12,3
LF	[mS/cm]	12,3 – 12,9
SAK 436 nm	[1/m]	1100 – 1250
SAK 525 nm	[1/m]	1480 – 1600
SAK 620 nm	[1/m]	670 – 750

Die Entfärbungsleistungen in den Vorversuchen sind in den folgenden Abbildungen in Abhängigkeit der erzielten Permeatausbeute dargestellt. Anhand der Farbzahl im Permeat werden die Unterschiede der einzelnen getesteten Membranen deutlich (vgl. Abb.7). Für die organischen Membranmaterialien unterschreitet die im Permeat gemessene gewichtete Farbzahl bis zu einer Ausbeute von $Y = 60\%$ den Wert 12 m^{-1} . Bei hohen Ausbeuten werden FZ bis ca. 50 m^{-1} gemessen.

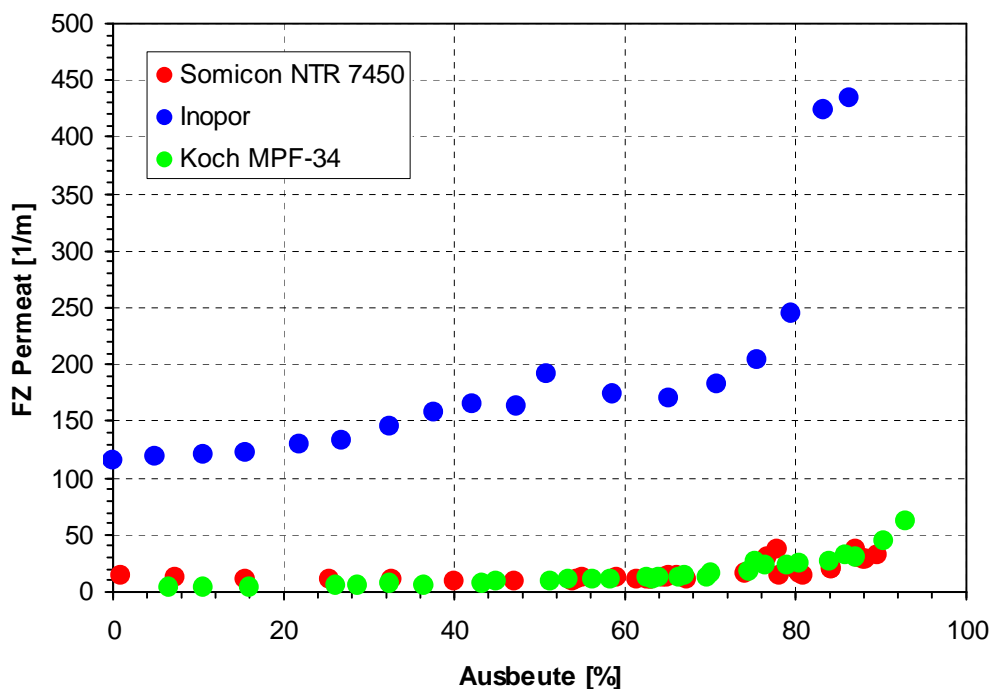


Abb. 7: Absolute Farbzahl im Permeat unterschiedlicher Membranen bei Vorversuchen

Deutlich wird anhand der Farbzahl der reduzierte Farbstoffrückhalt der keramischen NF-Membran. Im Durchschnitt liegt die FZ im Permeat bei vergleichbarer Ausbeute um den Faktor 8 – 10 höher.

Der anhand der Farbzahl in Abhängigkeit der Ausbeute errechnete Rückhalt bewegt sich für die organischen Membranen konstant bei $R_i > 99 \%$. Die keramische Membran erreicht dieses Niveau nicht, zeigt in der Regel jedoch immer noch $R_i > 90 \%$.

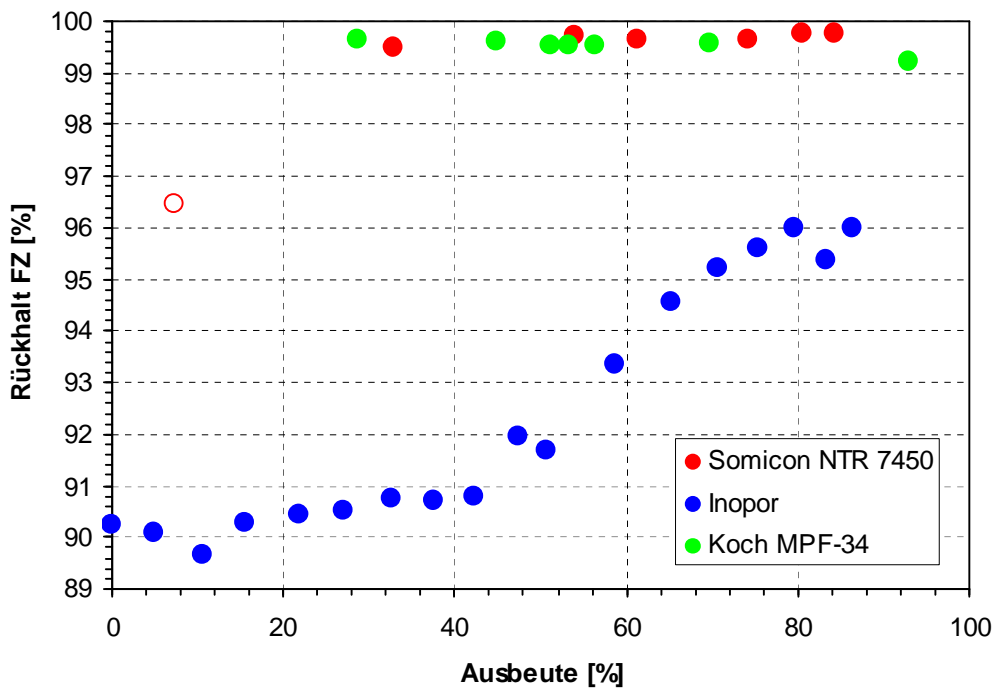


Abb. 8: Farbstoffrückhalt in Abhängigkeit der Ausbeute errechnet anhand der Farbzahl

Der visuelle Eindruck des Permeats ist in Abb. 9 dargestellt. Die Färbung nimmt mit steigender Aufkonzentrierung von leicht rosa bis hin zu intensiver rötlicher Färbung zu. Eine visuell nahezu vollständige Entfärbung des Permeats ist nur bei geringen Aufkonzentrierungen möglich, wird jedoch auch nicht angestrebt, da in der technischen Anwendung die Rückführung in die Continue-Waschlinie erfolgt.



Abb. 9: Farbreihung Permeat in einem Versuch mit Membran Koch MPF 34 (Ausbeute 0% - 95 %)

Konzentratproben sind optisch dunkelviolett bis nahezu schwarz. Ausgehend von einer FZ von ca. 1000 m⁻¹ in der frisch angesetzten Farbstofflösung werden im Konzentrat weitgehend einheitlich bis zu FZ = 15500 m⁻¹ erreicht (vgl. Abb. 10).

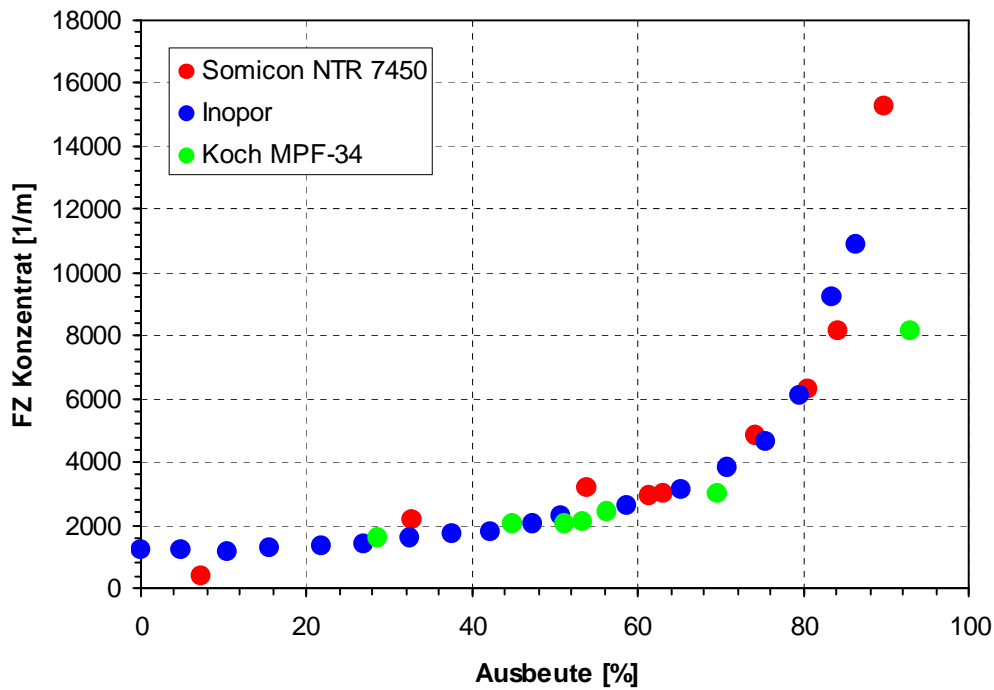


Abb. 10: Exponentieller Anstieg der FZ im Konzentrat mit steigender Ausbeute

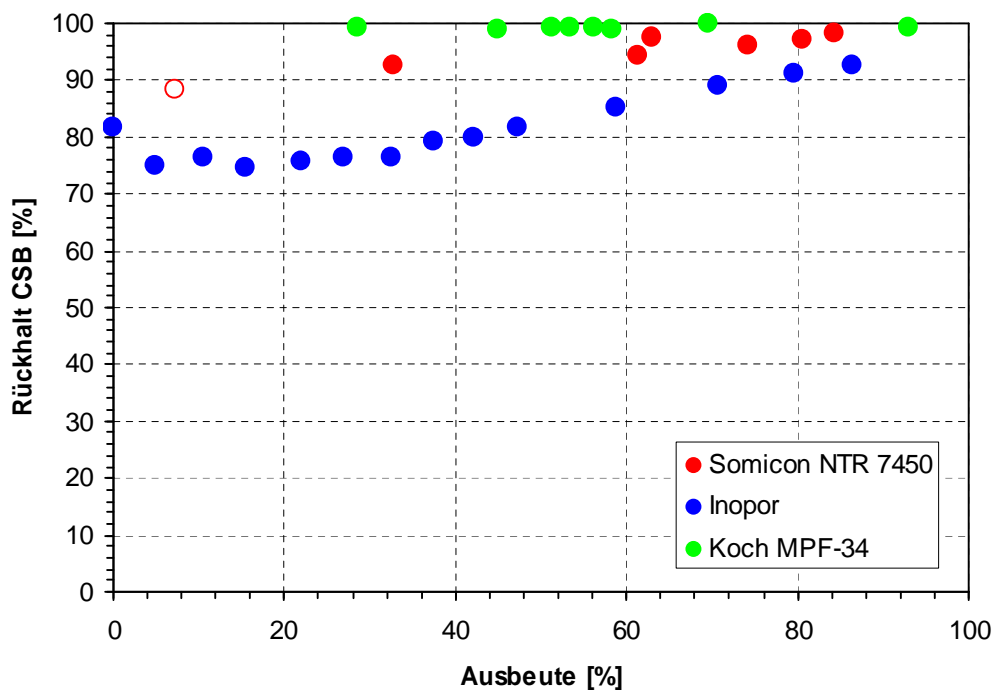


Abb. 11: Vergleich des CSB-Rückhalts mit steigender Ausbeute

Die Ergebnisse des CSB-Rückhalts (Abb. 11) decken sich annähernd mit dem FZ-Rückhalt. Die organischen Membranen sind auch hier mit $R_{CSB} > 90\%$ der keramischen Membran überlegen. Die Membran Koch MPF 34 zeigt tendenziell das beste Ergebnis.

Wie anhand der Farbstoff- und CSB-Retention deutlich wird, sind organische Membranen von der Qualität des erzeugten Permeats unerreicht. Die Ergebnisse der keramischen Membran müssen gegen die unbestreitbaren Vorteile hinsichtlich der Beständigkeit im Praxiseinsatz (Temperatur, pH, Reinigung) abgewogen werden. Insbesondere die Temperaturanforderungen $T > 80^\circ\text{C}$ in Kontinuwashprozessen der Textilveredlung sind durch die getesteten organischen Membranen nicht sicher zu erfüllen.

AP 1.2. - Modifikation der Vorreinigung

AP 1.2.1. – Konzepterstellung

Die Modifikation der Vorreinigung wurde auf die Verwendung von Membranmodulen mit freien, rohrförmigen Strömungskanälen ausgerichtet. Der in Tab. 5 dargestellte Vergleich verdeutlicht die aus der Modulbauform resultierenden Unterschiede zum im Vorgängervorhaben eingesetzten Spiralwickelmodul.

Tab. 5: Vergleich technischer Membranmodule ähnlicher Abmessungen

Modultyp		Spiralwickel	Rohrmodul	Rohrmodul
Membran		Somicon NTR 7450	Koch MPF 34	Inopor NF 0,9 nm
Membrantyp		organisch	organisch	keramisch
Modullänge	[mm]	1016	1220	1320
Moduldurchmesser	[mm]	102	102	114
Membranfläche	[m ²]	4,5	0,84	1,75
Kanaldurchmesser	[mm]	1,2	12,7	3,5
Anströmung	[m ³ /h]	< 3	32,8*	18,4*

* bei einer Überströmungsgeschwindigkeit von $v = 4\text{ m/s}$

Durch die offenen Strömungskanäle und deren größeren freien Innendurchmesser sinkt die Verblockungsneigung durch Kolloide, Partikel oder Faserstoffe im Prozesswasser. Darüber hinaus ist zu bedenken, dass bei Verwendung von Spiralwickelmodulen so genannte feedseitige Spacer eingesetzt werden, die Vernetzungspunkte aufweisen und dadurch die freie Strömung behindern. Besonders durch Partikel oder Fasern kann es im Bereich dieser Kreuzungspunkte zu unerwünschten Ablagerungen kommen, die sich nicht durch chemische Reinigungen beseitigen lassen. Nachteil der Rohrmodule ist jedoch die geringere Packungsdichte bei ähnlichen Modulabmessungen, aus der eine geringere modulspezifische Membranfläche resultiert. Besonders die

Module der Fa. Koch Membrane Systems weisen typbedingt einen großen Innendurchmesser der Strömungskanäle auf, der bei geringer Membranfläche darüber hinaus einen hohen feedseitigen Volumenstrom zur ausreichenden tangentialen Anströmung der Membranfläche bedingt.

Trotz der freien Strömungskanäle ist die Beibehaltung der Abtrennung von Fasern- und Flusen durch ein vor geschaltetes Schwingsieb zwingend vorzusehen (vgl. Abb. 9). Besonders Fasern und Flusen neigen zur Verzapfung und dadurch zur langsamen Verblockung von freien Querschnitten. Die Anströmseiten der Membranmodule und enge Querschnitte in Ventilen (z.B. das Druckhalteventil am Konzentratablauf) sind „gefährdete“ Bauteile. Die unterschiedlichen Stufen der Vorfiltration im μm -Bereich, die sich im Vorhaben PIWATEX I als besonders anfällig für Verblockungen und Belagbildung herausgestellt hatten wurden erfolgreich eliminiert.

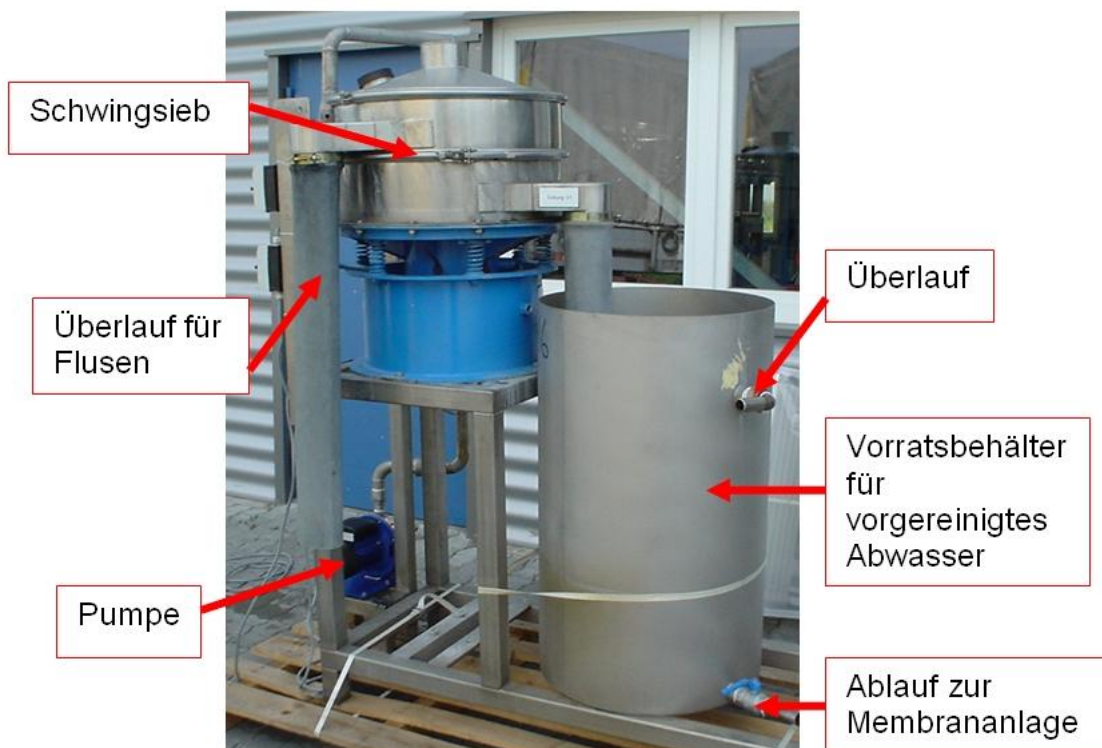


Abb. 12: Schwingsieb

Funktionsweise des Schwingsiebs:

Eine Pumpe befördert das Wasser an die Oberseite des Siebes. Ein Kopf verteilt das Abwasser gleichmäßig über den Filter. Das Wasser gelangt über einen Siebboden (Maschenweite variabel nach Siebeinsatz, minimal $30\ \mu\text{m}$) in den Auslass der Anlage zum Vorratsbehälter. Die zurückgehaltenen Partikel werden durch die kreisenden Bewegungen des Siebes zum Feststoffaustrag befördert, wobei sie in einen Behälter abgeschieden werden. Die Bewegungen des Siebes werden durch Gewichte erzeugt, die

exzentrisch gelagert sind. Ein Motor versetzt diese Gewichte in Bewegung und erzeugt somit die Schwingungen des Siebes. Das vorgesiebte Wasser wird aus dem Vorratsbehälter zur eigentlichen Membrananlage gepumpt.

Aufgrund der Ergebnisse der in den Arbeitspaketen AP 1.1.1. – 1.1.3 durchgeführten Voruntersuchungen wurde die Pilotanlage auf den Einsatz von Rohrmodulen aus keramischem Werkstoff vorbereitet. Die wesentlichen Entscheidungskriterien sind in Abb. 13 aufgeführt. Der Einsatz einer vorgeschalteten Mikrofiltrationsanlage zur Abtrennung von Suspensa vor Eintritt in die Nanofiltrationsanlage wurde nicht weiterverfolgt. Die Auswahl von Rohrmodulen für die NF machte diese weitgehende Vorabtrennung unnötig. Darüber hinaus stellte sich in einer überschlägigen Kostenanalyse die zweistufige Kombination MF mit nach geschalteter Spiralwickel-NF von den Investitionskosten wesentlich schlechter dar als eine einstufige NF mit Rohrmodulen, obwohl eine hohe Packungsdichte im Bereich der NF mit Spiralwickelmodulen hätte realisiert werden können.

Spez. Permeat- Fluss	<ul style="list-style-type: none"> • Inopor > 50 L/(m²*h) • Koch > 50 L/(m²*h) • Somicon > 40 L/(m²*h)
Auswahl	<ul style="list-style-type: none"> • Beständigkeit: Inopor >> Koch • Rückhalt: Inopor < Koch • Flux: Inopor ≥ Koch • Packung: Inopor > Koch
	 Umbau auf keramische Module

Abb. 13: Maßgebliche Entscheidungskriterien zum Anlagenumbau

(Inopor: keramische Membran; Koch, Somicon: organische Polymermembranen)

Trotz des in den Vorversuchen ermittelten geringeren Farbstoffrückhalts, wurde die wesentlich bessere chemische und thermische Beständigkeit der keramischen NF-Membranen höher bewertet. Durch die Verwendung der Rohrmodule konnte das Gesamtkonzept der Pilotanlage mit vor geschaltetem Schwingsieb unter Verzicht auf weitere Feinsiebe im Anlagenzulauf realisiert werden. Die höheren spezifischen Materialkosten des keramischen Werkstoffes gegenüber der Polymermembran werden durch die erzielbare höhere Packungsdichte (höhere spezifische Membranfläche pro Modul) bei Weitem ausgeglichen. Bezogen auf die installierte Membranfläche ergibt sich bei einer überschlägigen Kostenrechnung sogar ein Vorteil für die Membranmodule mit keramischen Membranen (vgl. Tab. 6).

Tab. 6: *Überschlägiger Vergleich modulspezifischer Materialkosten**

Modultyp	Spiralwickel	Rohrmodul	Rohrmodul
Hersteller	Somicon	Koch	Inopor
Kosten [€/m ²]	ca. 300	ca. 3000	ca. 1500

**(Investition beinhaltet Materialkosten für Membranen, Druckrohr und Einbauten im Druckrohr für vergleichbare Baugrößen ohne MwSt.; Modullänge 1000 – 1300 mm, Moduldurchmesser 100 - 120 mm)*

Der Kostenvergleich bezieht sich auf die kleinste, vergleichbare Baugröße der Module und bezieht keine Skalierungseffekte durch Vergrößerung der Module mit ein. Deutlich wird aus diesem Vergleich jedoch, dass die Umstellung von Spiralwickelmodulen zu Rohrmodulen eine Steigerung der Kosten des Membrankreislaufs nach sich zieht. Der Verzicht auf weitgehende Vorfiltrationsmaßnahmen kann diese Kostensteigerung nur teilweise kompensieren.

AP 1.2.2. – Konstruktion der Anlagenmodifikationen

Durch die gewählte Modulbauform war die Konstruktion der Pilotanlage zu modifizieren. Als Ausgangspunkt für die Umrüstung wurde vereinbart, dass die Membranfläche der Rohrmodule der ursprünglich installierten Membranfläche weitgehend entsprechen sollte. Die Anlagenmodifikationen wurden unter Beibehaltung der Außenabmessungen der bestehenden Pilotanlage realisiert. Der Hochdruckkreislauf der Pilotanlage, mit Hochdruckpumpe, Druckhalteventil, Überströmungspumpe und Druckrohren wurde entsprechend überarbeitet und angepasst. Der Druckkreislauf wurde auf einen maximalen Filtrationsdruck von $\Delta p = 30$ bar ausgelegt. Dazu wurde die Beschaffung neuer Aggregate notwendig und umfangreiche Umverrohrungen und Edelstahlarbeiten wurden durchgeführt. Insgesamt wurde in der Pilotanlage parallel zum bereits bestehenden Hochdruckmodul eine Membranfläche von $A = 5,25$ m² installiert, die sich gleichmäßig auf drei Hochdruckmodule mit je 1,75 m² verteilt (F51 a-c, vgl. Abb. 14).

Zur besseren Erfassung der Umwälzleistung im Membrankreislauf wurde ein druckbeständiger magnetisch induktiver Durchflussmesser (MID, MF50.1) in den Kreislauf integriert. Die vor allem für das Druckhalteventil benötigte Steuerluft wurde zusätzlich über einen Kondensationskühler entfeuchtet, um die Mechanik des Ventils vor Korrosion zu schützen.

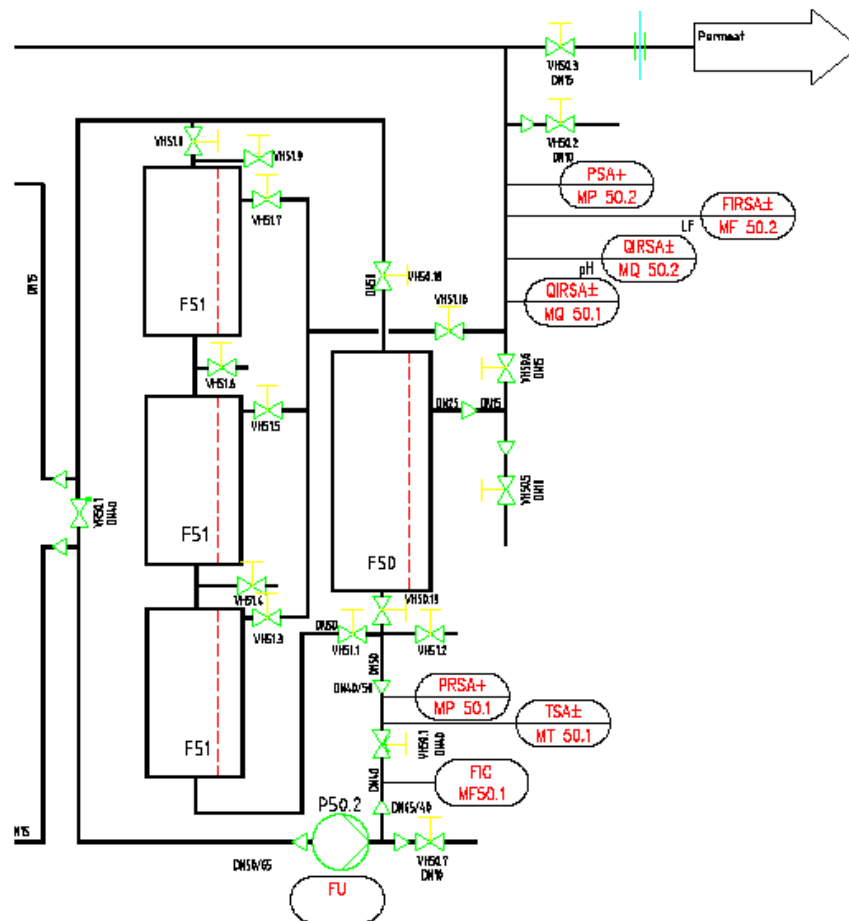


Abb. 14: R&I-Fließbild des modifizierten Hochdruckkreislaufs (Detail)

Die Anlagensteuerung wurde angepasst und eine Änderung der Messstellenbelegung zur besseren online-Erfassung des Anlagenzustands durchgeführt. Messaufnehmer und Messelektroden wurden überprüft und ggf. erneuert und vor der Wiederinbetriebnahme neu kalibriert.

AP 1.2.3. – Montage und Einbau der Anlagenmodifikationen

Die Anlagenmodifikationen wurden den Konstruktionszeichnungen entsprechend installiert. Alle Anlagenteile wurden aufgrund der geforderten Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit in Edelstahl bzw. beschichteten Werkstoffen (z.B. MID) ausgeführt. Der komplette Anlagenumbau wurde in der Montagehalle der EnviroChemie im Werk Rossdorf durchgeführt. Die folgenden Abbildungen vermitteln einen Eindruck des Anlagenumbaus.



Abb. 15: Durchführung des Anlagenumbaus

a) Hochdruckmodul

b) Frontansicht Hochdruckmodul mit installierten Membranstäben

c) Hochdruckkreislauf mit Kondensationskühler im Vordergrund

d) Installierte Hochdruckmodule mit modifiziertem Arbeitsbehälter im Hintergrund

Die Basis der Anlagensteuerung bildet eine Siemens S7 Steuerung. Bedient wird die Anlage über ein in der Schaltschrankfront integriertes Touch Panel (siehe Abb. 16). Der papierlose Schreiber zeichnet nachfolgende Werte permanent auf:

- | | | |
|---|-----------------------------------|--------|
| • | Durchfluss Feed in L/h | MF61.1 |
| • | Leitfähigkeit-Feed in mS/cm | MQ61.2 |
| • | Vordruck Membran in bar | MP50.1 |
| • | Durchfluss Permeat in L/h | MF50.1 |
| • | Überströmung in m ³ /h | MQ50.1 |
| • | Leitfähigkeit- Permeat in mS/cm | MQ50.2 |

Diese lassen sich mit Hilfe einer Diskette auslesen und stehen somit für die Auswertung am PC zur Verfügung.

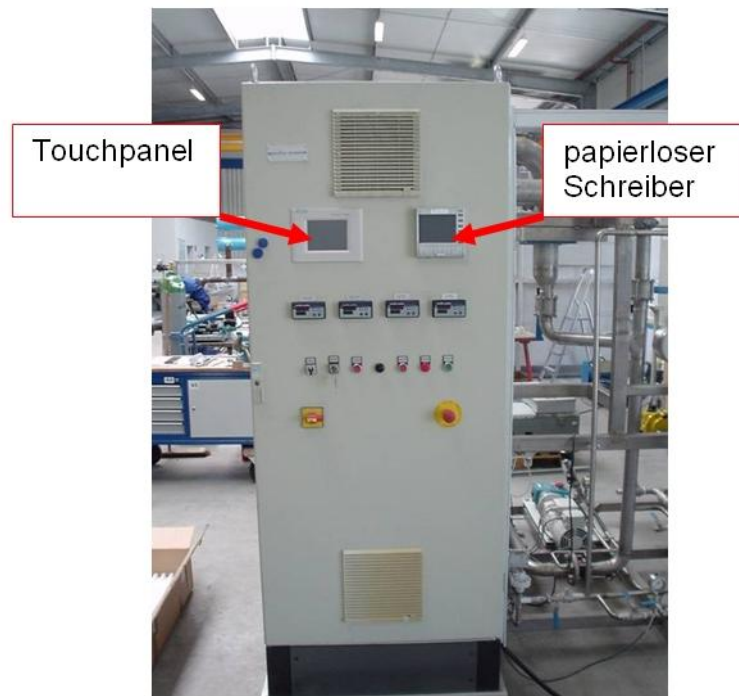


Abb. 16: Schaltschrank

Die Abbildung 17 zeigt das zentrale Steuerungsbild der Anlage. Von hier aus ist es dem Anlagenbediener möglich, Daten abzufragen, auf andere Bildebenen zu wechseln, und die Anlage im Normal- oder Reinigungsbetrieb zu starten.

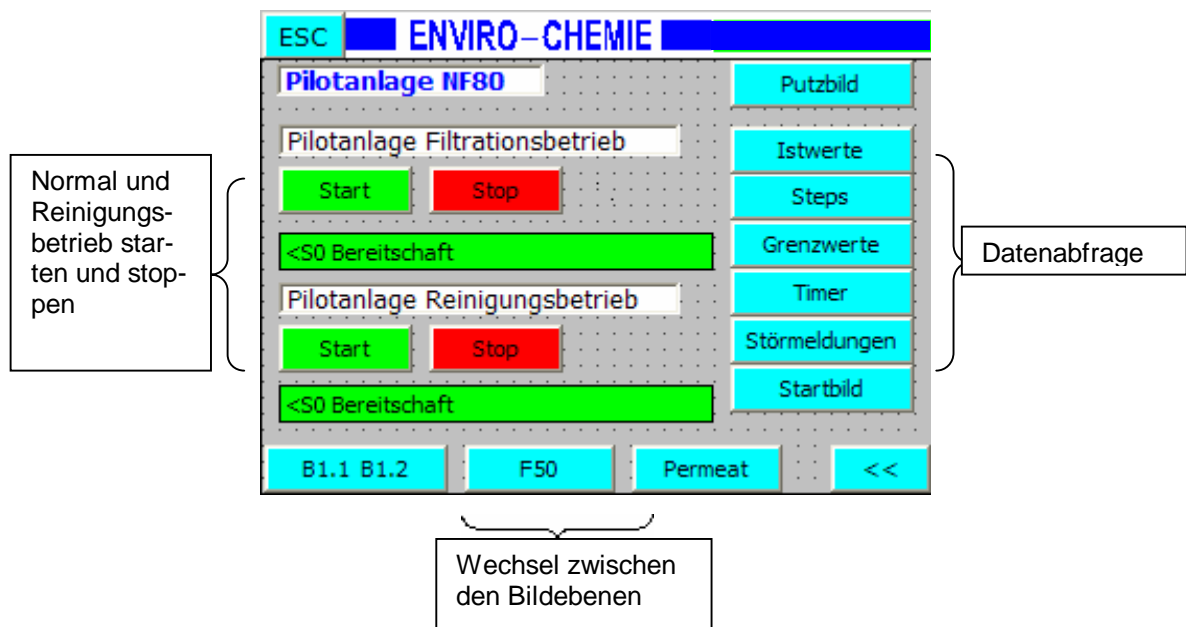


Abb. 17: Bedienoberfläche der Anlagensteuerung

Nach erfolgtem Anlagenumbau wurden Funktionsprüfungen aller Anlagenteile und der Steuerung durchgeführt. Die Membran- und Modulintegrität wurde durch Versuche mit Farbstofflösungen bzw. Milchpulver überprüft. Die in den Vorversuchen ermittelten Daten zum Farbstoffrückhalt der keramischen Membranmodule konnten nicht uneingeschränkt bestätigt werden. Vergleichend zu der in den Vorversuchen zur Membranauswahl ebenfalls getesteten Trichromie wurde eine rote Farbstofflösung (0,5 g/L Remazol rot RB 133%) überprüft. Während der mittlere Farbstoffrückhalt in der gemischten Farblösung noch bei $R_{FZ} = 87 \%$ lag, konnte für die rein rote Farbstofflösung unter identischen Versuchsbedingungen nur noch ein Rückhalt von $R_{FZ} = 65 \%$ ermittelt werden. Bereits anhand der Rotfärbung des Permeats in Vorversuchen mit organischen Polymembranen wurde deutlich, dass der verwendete rote Farbstoff schlechter zurückgehalten werden konnte als die anderen Farbstoffe im Gemisch. Dieses Ergebnis deckt sich mit den im Anlagentest gemachten Erfahrungen. Hinsichtlich der Permeabilität wurden geringfügig höhere Werte als in den Vorversuchen gemessen.

AP 1.2.4. – Transport und Installation der modifizierten Anlage

Nach Überprüfung im Werk Rossdorf wurde die Pilotanlage beim Partnerunternehmen der Textilveredelungsindustrie installiert und erfolgreich in Betrieb genommen.

Teil 2 Weiterführung der Prozessoptimierung

AP 2.1. Einrichten und Betreiben einer Vakuum-Saugtechnik zur Entwässerung von Gewebbahnen

AP 2.2. Untersuchungen des Wascheffektes

AP 2.3. Einsatz der Vakuumtechnik an anderen Prozessstellen

Diese Arbeitspakete im Rahmen der weiterführenden Prozessoptimierung sowie die Arbeitspakete zur Praxiserprobung wurden federführend durch die Universität Wuppertal (Arbeitskreis Prof. Marzinkowski) in Zusammenarbeit mit der Fachhochschule Lippe und Höxter (Diplomarbeit, Fachbereich 8, Prof. Fettig) betreut. EC wurde über die wesentlichen Ergebnisse kontinuierlich informiert.

Durch Einrichten der Vakuum-Saugtechnik an der Waschlinie konnte der Waschwirkungsgrad erheblich gesteigert werden. Hierdurch kam es außerdem zu einer gegenüber dem Vorgängervorhaben verlagerten Einsatzposition der Membrananlage im Waschprozess. Während im Vorhaben PIWATEX I Waschwasser aus Abteil 2 der Waschlinie behandelt wurde, wird in den neuen Versuchsreihen zunächst Waschwasser des Abteils 3 nach dem Saugbalken 2 der Vakuumanlage gereinigt. In diesem Entnahmeabteil sind die Verschmutzungsparameter gegenüber Abteil 2 wesentlich ernied-

rigt, so dass sich für den Betrieb der Heiß-Nanofiltrationsanlage günstigere Voraussetzungen ergeben (vgl. Bericht Bergische Universität Wuppertal).

AP 2.4. Simulation des Waschvorganges

Zur Simulation des Waschvorganges wurden Versuchsreihen durchgeführt, um die Eigenschaften der Membrananlage unter konstanten Randbedingungen zu untersuchen. Dabei wurde zunächst der Wascheffekt der Waschmaschine ohne zugeschaltete Heiß-Nanofiltration (HNF) und nach Integration der HNF in den Reaktiv-Waschprozess untersucht. Bedingung für diese Untersuchungen war der Waschvorgang einer großen Partie in der Kontinue-Waschmaschine von mindestens 5000 lfm Stoffbahn. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurde die erste Hälfte der Partie unter den gegebenen Bedingungen ohne HNF ausgewaschen. Nach dieser Partiehälfte wurde der Waschprozess gestoppt und eine umfassende Probenahme aus den Waschbädern durchgeführt. Aufgrund der mehrstündigen Laufzeit großer Parteien wird davon ausgegangen, dass sich zum Zeitpunkt der Probenahme nur noch Farbstoffhydrolysate der laufenden Partie in den Abteilen befanden. Anschließend wurde das Farbabwasser aus den Abteilen abgelassen und die Waschmaschine mit Frischwasser befüllt. Nun wurde die zweite Hälfte der Partie unter Einsatz der HNF gefahren. Dabei wurde die Menge des Frischwassers um die Menge des Permeates minimiert. Da sowohl Ware als auch Farbrezept identisch sind, lassen sich die Ergebnisse direkt vergleichen. Nach dem Ende der Partie wurden erneut Proben aus allen Abteilen gezogen und die Farbigekeit bestimmt.

Den Vergleich der Waschwirkung eines Testlaufs zeigt Abbildung 18.

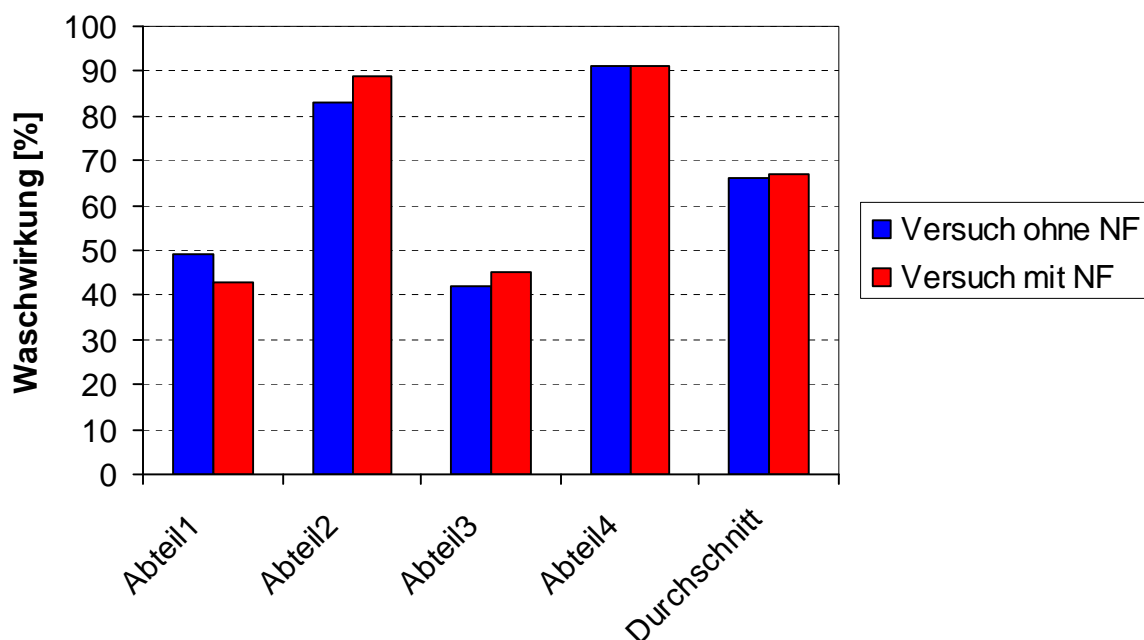


Abbildung 18: Vergleich des Waschwirkungsgrades der Abteile 1 bis 4 mit und ohne zugeschaltete HNF

Es zeigte sich, dass es möglich ist, das Frischwasser durch Permeat der Neiß-Nanofiltration zu ersetzen, ohne dabei den Wascheffekt und damit die Warenqualität zu verschlechtern. Im Durchschnitt ergab sich eine geringfügige Verbesserung des Waschwirkungsgrades im Prozess.

Teil 3 Praxiserprobung der modifizierten Heiß-NF

Durch die längeren Voruntersuchungen zur Membranauswahl wurde die Praxiserprobung der modifizierten HNF-Anlage maßgeblich im 2. Halbjahr 2006 durchgeführt. Alle Geräte zur Durchführung qualifizierter Vor-Ort-Analytik wurden beschafft. Die grundlegenden Anlagendaten wurden bereits in den Funktionstests im Werk Rossdorf praxisnah überprüft, um optimale Bedingungen für eine reibungslose Integration der Pilotanlage an der Waschlinie des Textilveredlers zu ermöglichen. Die Abb. 19 zeigt die im Textilunternehmen installierte Versuchsanlage.



Abb. 19: Versuchsanlage im Textilunternehmen

Über einen Zeitraum von mehreren Monaten wurden Praxisversuche im Textilunternehmen durchgeführt. Dabei wurden sowohl Vorversuche (Batchversuche) als auch kontinuierliche Versuche gefahren. Die Vorversuche wurden mit einer aus der laufenden Produktion gezogenen, größeren Probenmenge betrieben, um unter konstanten

Bedingungen die Eigenschaften der Membrananlage bei unterschiedlichen Fahrweisen zu ermitteln. Um die Probenparameter über den gesamten Versuchszeitraum möglichst konstant zu halten, wurden Konzentrat und Permeat zurück in den Vorlagetank geführt. In diesem Zeitraum wurden die Auswirkungen von Aufkonzentrierung, Druck und Temperatur untersucht.

Bei den kontinuierlichen Versuchen betrug die Versuchsdauer drei bis acht Stunden pro Versuchstag. Dabei stand vor allem die Untersuchung des Verhaltens der Anlage bei längerer Laufzeit und wechselnden Zuflüssen im Vordergrund.

Bei allen Versuchen wurden die gezogenen Proben auf folgende Parameter untersucht:

- SAK (Farbigkeit) bei 436 nm, 525 nm, 620 nm
- Leitfähigkeit
- pH-Wert
- CSB (an ausgewählten Proben)

AP 3.1. – Aufnahme der Prozessparameter

Zunächst wurden Untersuchungen zur Druck- und Temperaturabhängigkeit der durchgeführt. Diese Versuchsreihen (Batch-Versuche) wurden durchgeführt, um die Eigenschaften der modifizierten Membrananlage unter konstanten Bedingungen zu untersuchen. Dabei konnten die Auswirkungen von Temperatur- und Druckänderungen quantifiziert werden. Die Berechnung des Rückhalts erfolgte als Vergleich zwischen Permeat- und Feedqualität ($R_{P/F}$) und stellt damit den Farbstoffrückhalt in der Gesamtanlage dar (im Gegensatz zum Rückhalt an der Membran als Vergleich zwischen Konzentrat- und Permeatqualität $R_{P/K}$, s.u.).

Diese Versuchsreihen zeigten, dass die Betriebsweise der Membrananlage nur untergeordneten Einfluss auf das Entfärbungsergebnis hatte. Die Auswirkungen von Druckänderungen auf den Farbstoffrückhalt waren vernachlässigbar. Der Rückhalt der Farbstoffe (gemessen anhand der gewichteten Farbzahl) zwischen Feed und Permeat betrug in den Vorversuchen über 90 %. Die Temperatur übt einen merklichen Einfluss auf den Rückhalt aus, der bei einer Verdoppelung der Versuchstemperatur von 30°C auf 60°C um ca. 2 % zurückging (Abb. 20). Der geringere Rückhalt bei höheren Temperaturen ist jedoch nicht bedeutsam, wenn eine direkte Wiederverwendung des Permeats im Waschprozess erfolgt.

Mit steigender Temperatur ging bei gleich bleibendem Feed-Volumenstrom dementsprechend eine Verringerung des Filtrationsdrucks und eine Steigerung der Permeabilität von ca. 18 L/(m²·h·bar) bei 30°C auf ca. 29 L/(m²·h·bar) bei 60 °C einher (vgl. Abb. 20). Die Permeabilität überstieg damit noch die in den Vorversuchen zur Membranauswahl erzielten hohen Werte. Bei gleich bleibender Frequenz der Kreislaufpumpe im

Druckkreislauf konnte bei Temperaturerhöhung nur eine geringfügige Erhöhung der Anströmung der Module verzeichnet werden.

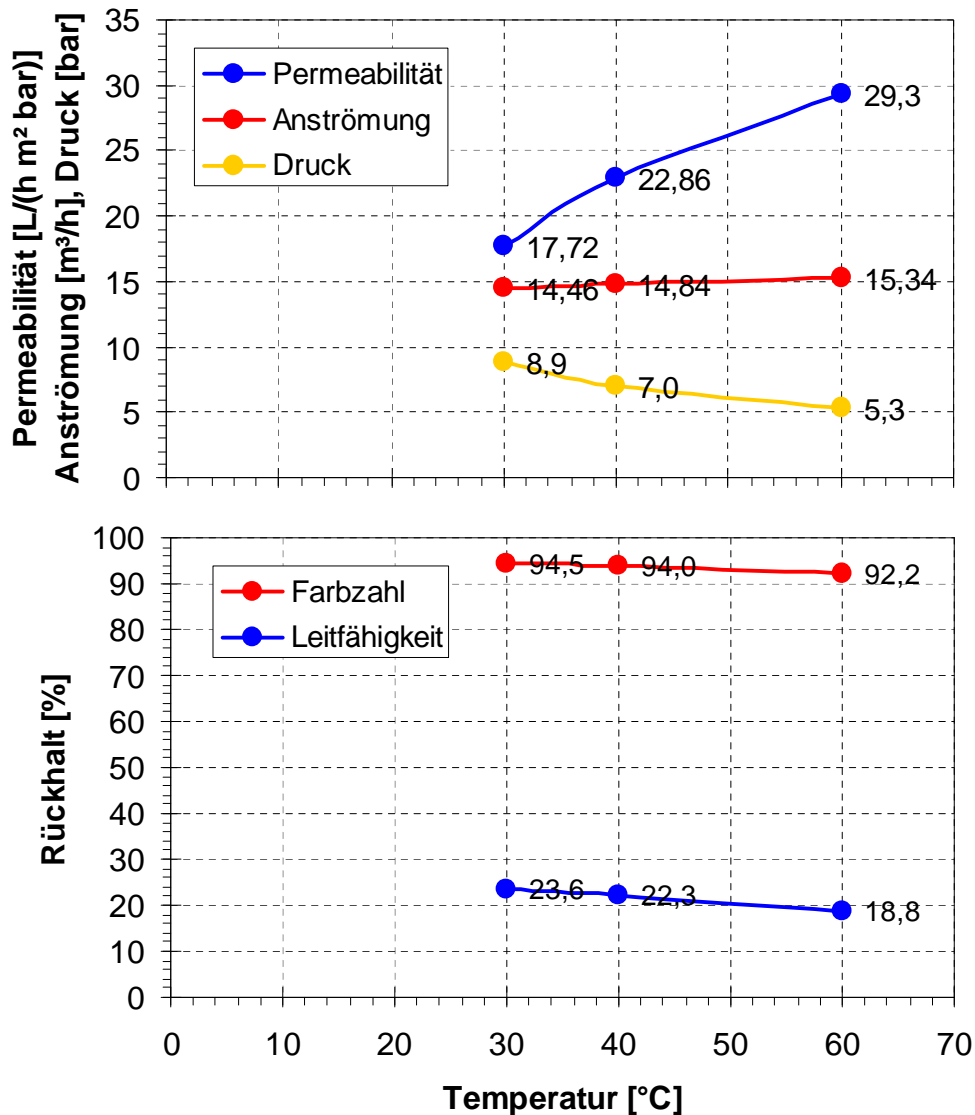


Abb. 20: Auswirkungen der Temperatur auf Anströmung, Permeabilität und Rückhalt $R_{P/F}$
 Randbedingungen: $Q_{Feed} = 620 \text{ L/h}$, $Y = 96,8 \%$
 $FZ_{Feed} = 113,4, \text{ m}^{-1}$, $LF_{Feed} = 1,044 \text{ mS/cm}$, $CSB_{Feed} = 1800 \text{ mg/L}$

AP 3.2. – Prüfen der Aufkonzentrierung im Versuchsbetrieb

In diesen Versuchen sollten die Auswirkungen verschiedener Aufkonzentrierungsstufen auf den Rückhalt beschrieben werden. Dabei wurde der Einfluss der Aufkonzentrierungen auf die Parameter Farbigkeit und Leitfähigkeit untersucht.

Es zeigt sich, dass sich eine hohe Aufkonzentrierung in dem gewählten Bereich der Farbigkeit nicht negativ auf den Rückhalt auswirkt. Bei einer Temperatur von 60°C und einer Permeabilität von ungefähr 20 L/(m²·h·bar) wurde im Bereich von 87 % - 96 %

Permeatausbeute kein Rückgang des Rückhalts verzeichnet. Sowohl der Rückhalt für die Farbstoffe als auch für die Leitfähigkeit bleiben auf konstant hohem Niveau.

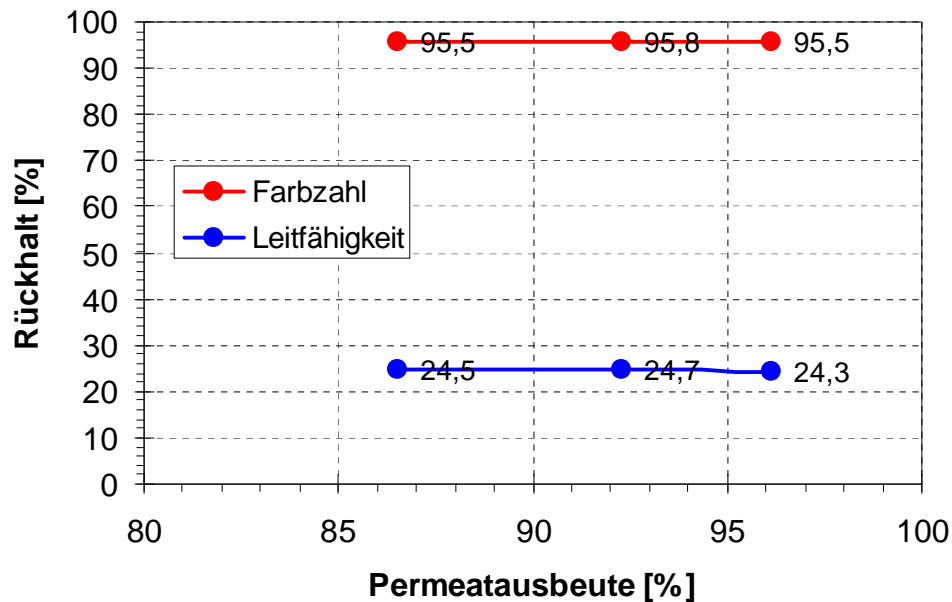


Abb. 21: Auswirkungen der Ausbeute auf Rückhalt $R_{P/F}$ von Farbzahl und Leitfähigkeit
 Randbedingungen: $Q_{Feed} = 520 \text{ L/h}$, $T = 60^\circ\text{C}$, Pemeabilität $20,4 - 20,7 \text{ L/(h m}^2 \text{ bar)}$
 $FZ_{Feed} = 113,4, \text{ m}^{-1}$, $LF_{Feed} = 1,044 \text{ mS/cm}$, $CSB_{Feed} = 1800 \text{ mg/L}$

Es zeigte sich, dass auch bei hohen Aufkonzentrierungen ein erheblicher Rückhalt möglich ist. Dies war Grundlage für die Entscheidung, während der kontinuierlichen Fahrweise ebenfalls eine hohe Aufkonzentrierung anzustreben.

AP 3.3. – Kontinuierliche Permeatrückführung im Versuchsbetrieb

Über länger andauernde Versuche sollte der kontinuierliche Einsatz der Pilotanlage bei längeren Laufzeiten parallel zur Produktion untersucht werden. Die Pilotanlage wurde daher routinemäßig begleitend zum großtechnischen Waschprozess des Textilveredelungsbetriebes gefahren. Dafür wurden in regelmäßigen Abständen Proben vom Feed, Permeat und Konzentrat genommen und untersucht. Die Routineversuche wurden über einen Zeitraum von mehreren Monaten vor Ort betreut und liefern daher ein für den Zeitraum repräsentatives Bild des tatsächlichen Produktionsvorganges.

Durch die große Anzahl der Proben und den daraus ermittelten Ergebnissen war es möglich, Zuflüsse unterschiedlichster Farbigkeit und deren Einfluss auf den Farbrückhalt zu vergleichen. Zu besserer Übersicht erfolgte die Darstellung der Ergebnisse in drei Farbgruppen. Die Höhe der Farbzahl des Feedstromes bestimmte die Zuordnung zu der jeweiligen Farbgruppe. Für diese wurde der relative Rückhalt als Mittelwert ge-

bildet. Mittelwert-Angaben werden im Text immer mit der zugehörigen Standardabweichung als Maß für die Schwankungsbreite aufgeführt (Mittelwert \pm Std.Abw.).

Die Berechnung des Rückhalts erfolgte sowohl auf Grundlage des Vergleichs zwischen Permeat und Feed (P/F) als auch zwischen Permeat und Konzentrat (P/K). Während der Bezug zwischen Permeat und Konzentrat den Rückhalt an der Membran (und damit die Membraneigenschaften) gut charakterisiert, ermöglicht der Bezug zwischen Permeat und Feed die Beurteilung der tatsächlichen Reinigung des Prozesswassers in der Membrananlage.

Die Überlegungen zur Integration der Versuchsanlage nach erfolgter Optimierung der Waschlinie durch die BU Wuppertal sind schematisch in der folgenden Abbildung dargestellt. Das Washwasser zur HNF wird aus Abteil 3 entnommen. Permeat wird auf die Textilware zur Erhöhung des Waschwirkungsgrads vor dem Zwischenabteil zurückgeführt, Konzentrat kann in das wesentlich stärker verschmutzte Abteil 2 abgegeben werden oder wird extern abgeleitet. Die Wasserbilanz der HNF resultiert aus den Ergebnissen des Vorgängervorhabens, bei dem eine Permeatausbeute von ca. 70 % im Dauerbetrieb erreichbar war. Nach Umrüstung der Membrananlage wurden die Parameter – und hier insbesondere die Permeatausbeute – angepasst.

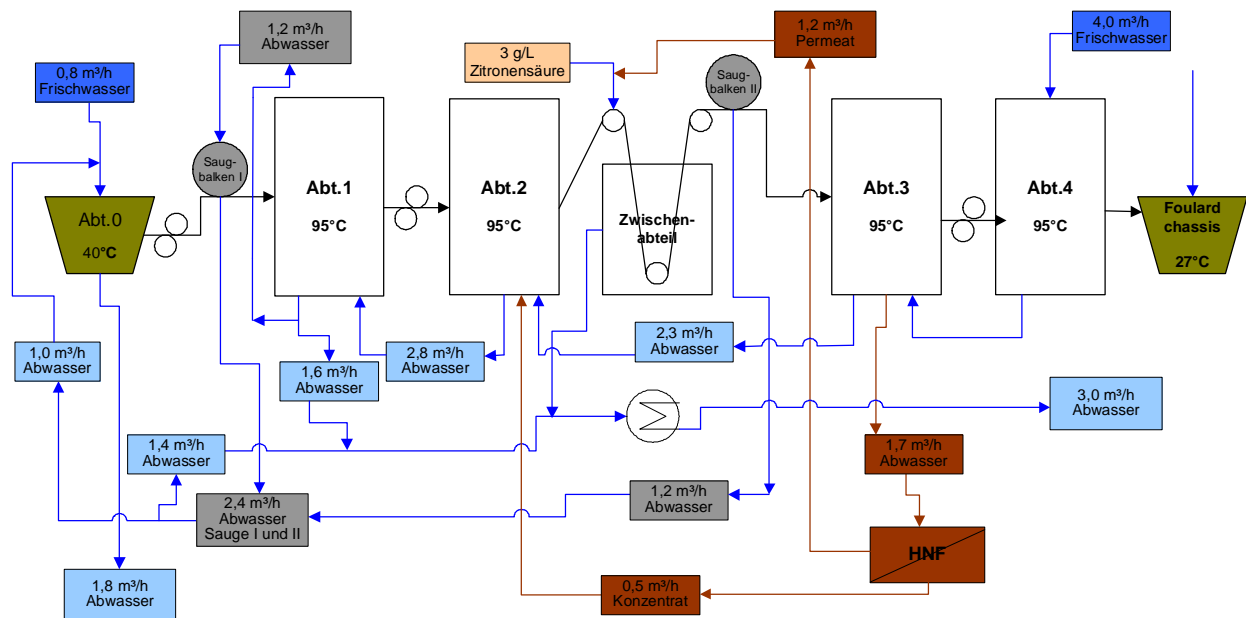


Abb. 22: Integration der HNF in die optimierte Waschlinie (Abbildung BU Wuppertal)

Die Versuche gliederten sich im Wesentlichen in zwei unterscheidbare Phasen, die sich durch die Flächenleistung der Membran charakterisieren lassen. Da bei der Aufnahme der Prozessparameter die Druckabhängigkeit des Rückhalts praktisch vernachlässigbar war, wurde die spezifische Permeatleistung der Membran in einer zweiten Versuchsphase weiter gesteigert werden. Dazu wurde vor Durchführung der zweiten

Versuchsphase die feedseitige Hochdruckpumpe durch ein neues, leistungsfähigeres Aggregat ersetzt. Diese Umrüstung wurde vor Ort am Standort im Pilotbetrieb der Textilindustrie vorgenommen.

Versuchsphase 1: Spezifische Permeatleistung ca. 110 L/(m²·h)

Die Anlagenparameter berechnet über alle Versuchsläufe im kontinuierlichen Betrieb während dieser Versuchsphase sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Schwankungen resultieren vor allem aus den partieabhängigen Verschmutzungen des Waschwassers, das in Abteil 3 der Kontinue-Waschmaschine anfällt.

Tab. 7: Anlagenparameter im Normalbetrieb in Versuchsphase 1

Parameter		Mittelwert	Std.-Abw.	Min.	Max.
Temperatur	[°C]	71	± 5	55	80
Feed	[L/h]	604	± 34	500	620
Permeat	[L/h]	584	± 34	480	600
Permeatausbeute	[%]	96,7	± 0,2	96,0	96,8
Spez. Permeatleistung	[L/(m ² ·h)]	111	± 6	91	114
Permeabilität	[L/(m ² ·h·bar)]	21	± 12	6	44
Filtrationsdruck Δp	[bar]	7,6	± 4,4	2,5	19

Bei geringer mittlerer transmembranen Druckdifferenz von unter 8 bar werden hohe spezifische Permeatleistungen bzw. Permeabilitäten erreicht. Wie aus den Daten jedoch ebenfalls ersichtlich wird, kann der treibende Druck in einzelnen Versuchsläufen bis auf maximal 19 bar ansteigen. Die Permeatausbeute ist mit gesicherten 96 % in allen Versuchsläufen gleich bleibend sehr hoch.

Tabelle 8 und die Abbildungen 23 und 24 stellen die Zusammenfassung der über einen Versuchszeitraum von mehreren Monaten gewonnenen Ergebnisse anhand der Farbzahl dar. Die Auswertung der Konzentrationen in Feed, Permeat und Konzentrat erfolgte anhand der Verteilung der Summenhäufigkeit. Mit Pfeilen sind die jeweiligen Median-Werte der Verteilung angedeutet (vgl. Abb. 23).

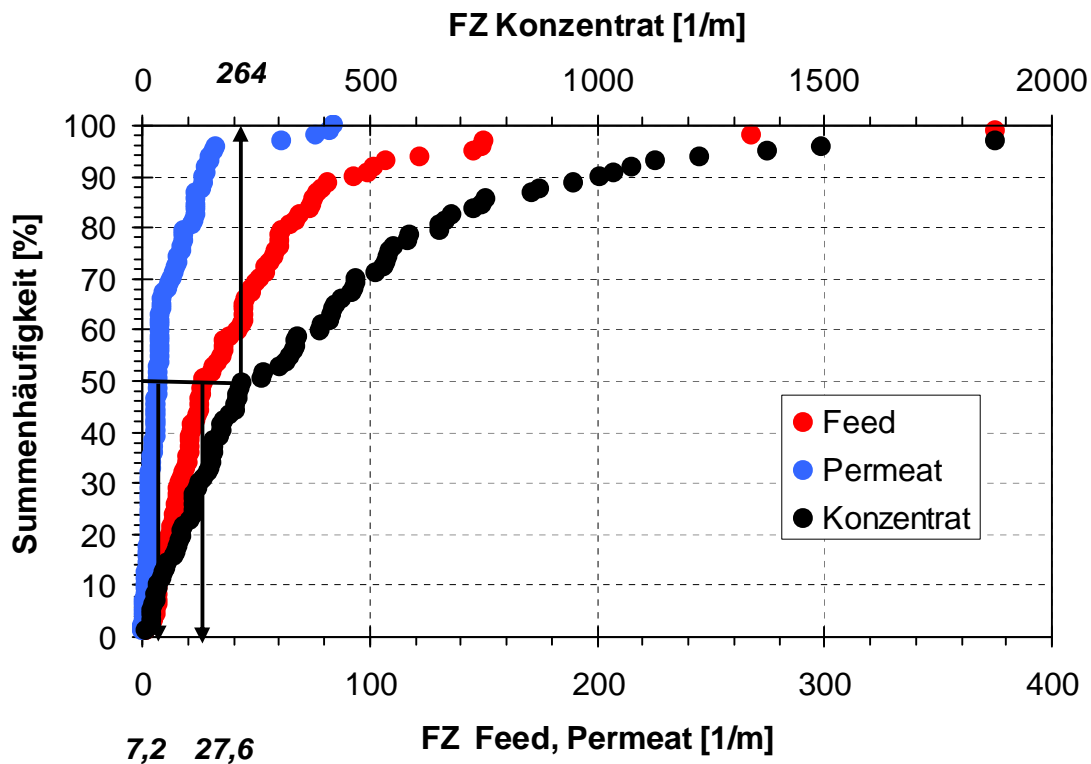


Abb. 23: Summenhäufigkeiten von Konzentrat-, Feed- und Permeat-Farbzahl

Durch die Integration der Membrananlage am Abteil 3 der Waschlinie war die Ausgangsvermischung gegenüber den im Vorgängervorhaben registrierten Konzentrationen wesentlich reduziert. Im Zulauf aus Abteil 2 wurden damals im Mittel ca. $FZ = 500 \text{ m}^{-1}$ (max. 4500 m^{-1}) registriert. Wie aus Abb. 22 hervorgeht beträgt der Median in diesen Untersuchungen nur noch knapp $FZ = 28 \text{ m}^{-1}$ (Mittelwert $FZ = 45 \text{ m}^{-1} \pm 53 \text{ m}^{-1}$).

Der Großteil der Farbstoffhydrolysate wird bereits im vorhergehenden Waschaabteil der Waschlinie (Abteil 2) aus dem Textil ausgewaschen, so dass Abteil 3 im Mittel eine ca. 18fach reduzierte Belastung mit Farbstoffen aufweist. Zum Zeitpunkt des Vorgängervorhabens wurden bevorzugt dunkle Partien produziert, während nun produktionsbedingt der Anteil der Partien mit einer mittleren Farbigkeit überwiegt. Auch dies führte zu einer Reduktion der Abwasserbelastung.

Wie bereits in den Vorversuchen ermittelt, stellt die Membran eine effektive Barriere für die Farbstoffhydrolysate dar. Im Mittel werden in allen Farbgruppen bezogen auf das Konzentrat im Membrankreislauf über 95 % der Farbigkeit zurückgehalten (vgl. Tab. 8, Abb. 24). Die Schwankungsbreite liegt von ca. 80 % bis 99 % Rückhalt an der Membran. Bezogen auf den Feedstrom wurden in der Gesamtanlage unter den Versuchsbedingungen knapp 78 % der Farbigkeit eliminiert. Der Rückhalt der Partien mit mittleren und dunkleren Farbzahlen war nahezu identisch. Das Permeat wird zwar nicht ganz entfärbt (mittlere $FZ = 7,2 \text{ m}^{-1}$), verlässt die Anlage jedoch mit ca. 4fach reduzierter Farbigkeit. Diese Qualität ist für den Waschprozess bei weitem ausreichend.

Tab. 8: Rückhalt Farbigkeit in allen Testläufen (Versuchsphase 1)

Farbgruppe		Hell	Mittel	Dunkel
FZ Feed	[m ⁻¹]	1 - 15	16 - 50	51 -
Anzahl der Läufe	[-]	20	32	25
Häufigkeit	[%]	26	42	32
R _{FZ,P/K} mittel	[%]	95,6	96,6	95,5
R _{FZ,P/K} max	[%]	99,5	99,7	99,4
R _{FZ,P/K} min	[%]	76,5	83,9	80,3
R _{FZ,P/F} mittel	[%]	61,3	77,7	77,6
R _{FZ,P/F} max.	[%]	94,6	95,9	97,9
R _{FZ,P/F} min	[%]	31,1	49,6	56,7

R_{FZ,P/K}: Rückhalt berechnet aus Verhältnis Permeat/Konzentrat $R = (1 - (FZ_{Perm}/FZ_{Konz})) * 100$

R_{FZ,P/F}: Rückhalt berechnet aus Verhältnis Permeat/Feed $R = (1 - (FZ_{Perm}/FZ_{Feed})) * 100$

Auffällig ist der schlechtere Rückhalt bei der Gruppe mit hellen Farbzahlen. Zu beachten ist bei dieser Mittelwertbildung, dass sie auf einer großen Streubreite der Werte basieren. Auffällig ist, dass die Streubreite bei den Werten der hellen Farbzahlen größer ist, als bei den beiden anderen Farbkategorien. Es ist zu vermuten, dass der Anteil an Farbstoffen, insbesondere der gelb- und rotfarbenen Reaktivfarbstoffhydrolysate, die aufgrund ihrer Molekülstruktur und ihrer Agglomerationsfähigkeit die Porenmembran einfach passieren können (siehe auch Vorversuche), in etwa immer gleich groß ist und deshalb bei dem mittel- und dunkelfarbigem Wasser anteilmäßig eine kleinere Rolle spielt.

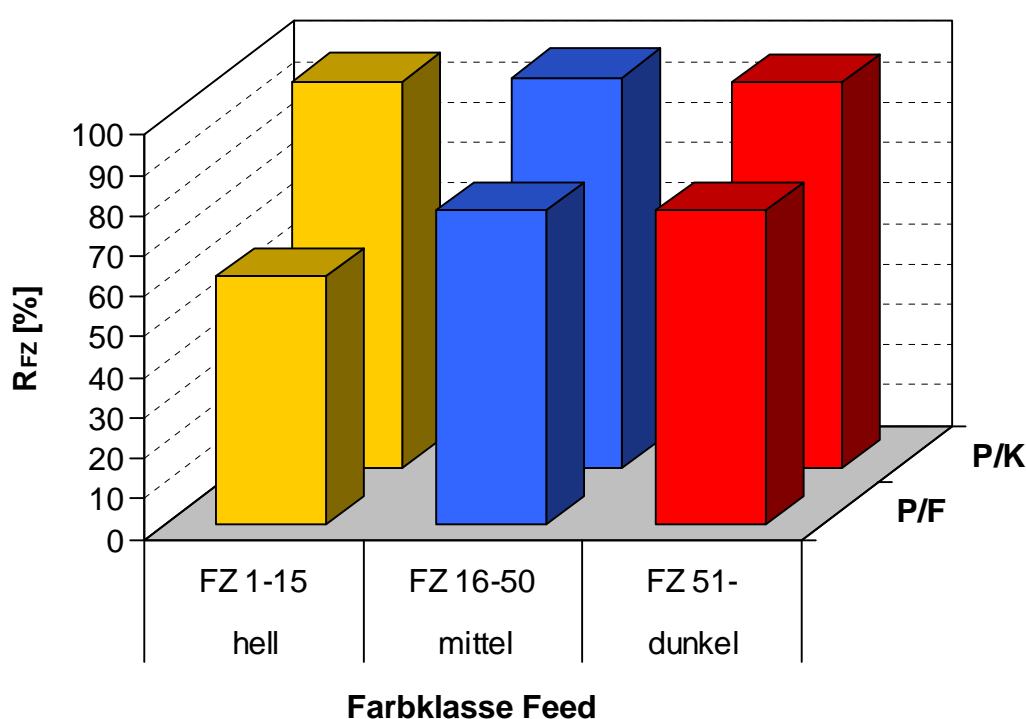


Abb. 24: Verteilung Rückhalt Farbigkeit über alle Versuchsläufe

Der Rückhalt der Farbigkeit war gegenüber den Versuchen zur Aufnahme der Prozessparameter der Pilotanlage ($R_{FZ,P/F} > 90\%$, s.o.) reduziert. Durch die unterschiedlichen Partien im kontinuierlichen Waschprozess ergab sich sowohl eine breite Streuung der Produktionsbedingungen, als auch der daraus resultierenden Versuchsergebnisse. Im Mittel konnte bei dunklen und mittleren Partien (FZ mittel $16 - 50\text{ m}^{-1}$, FZ dunkel $50 - 100\text{ m}^{-1}$ und höher) ein Rückhalt von ca. 78% - bezogen auf das Feed - erzielt werden (Schwankungsbreite des Rückhalts von 50% bis 98%).

Mögliche Erklärungen für den gegenüber den Vorversuchen geringeren Rückhalt sind:

- Bei kontinuierlichen Versuchen liegen die in Wasser sehr gut löslichen Farbstoffhydrolysate in geringerer Konzentration vor, was möglicherweise mit einer geringeren Agglomeratbildung einhergeht. Agglomerate sind tendenziell besser an der keramischen Porenmembran abscheidbar.
- Bei Batchversuchen kommt es insbesondere bei längeren Verweilzeiten im Vorlagetank zur Agglomeration der Farbstoffe, wodurch diese weniger löslich sind und besser zurückgehalten werden können.
- Die Farbigkeit beruht neben den Farbstoffen auch auf Schmirgelstaub der von der Ware abgewaschen wird. Dieser ist mit Farbstoffen angefärbt und im heißen Waschwasser gewissermaßen kolloidal gelöst. Diese Dispersion ist nicht langzeitstabil. Bei einer längeren Standzeit - von der Entnahme des Waschwassers aus dem Waschabteil bis zum Filtrationsversuch findet eine Abkühlung des Wassers statt - kommt es zur Agglomeratbildung (Trübung).

Die oben beschriebene Auswertung anhand der Summenhäufigkeiten wurde in ähnlicher Weise für die Parameter Leitfähigkeit und CSB durchgeführt. Die Abbildungen 25 und 26 zeigen die Ergebnisse dieser Auswertungen.

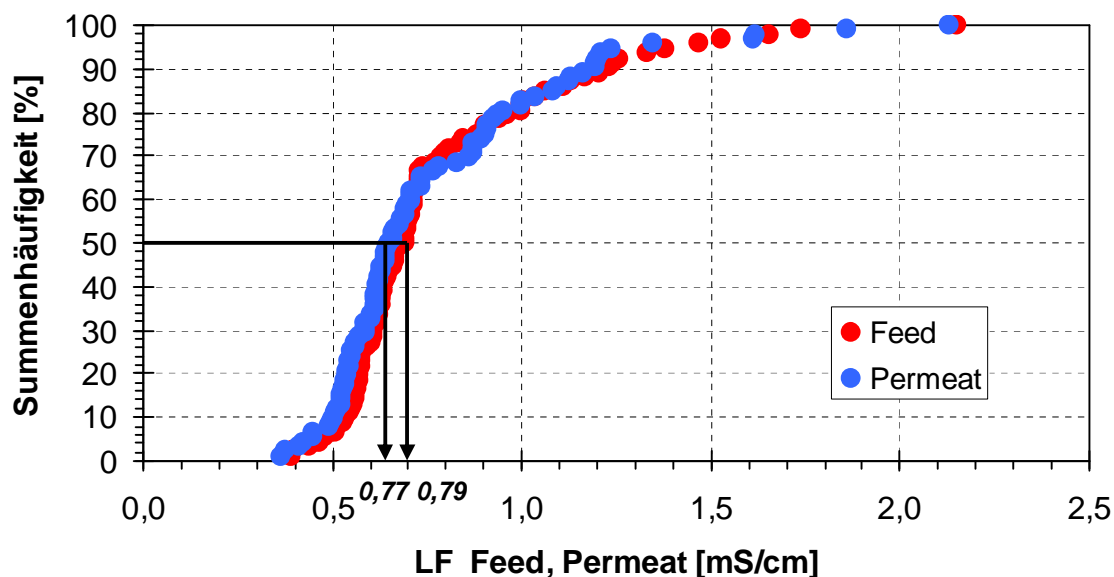


Abb. 25: Verteilung Leitfähigkeit

Wie auch bei der Farbzahl ist die Leitfähigkeit im Zulauf der NF-Anlage aus Abteil 3 der Kontinue-Waschmaschine im Vergleich zum Vorhaben PIWATEX I maßgeblich geringer. Mit einem mittleren Wert $LF = 0,79 \text{ mS/cm} \pm 0,31 \text{ mS/cm}$ beträgt die Leitfähigkeit im Zulauf nur noch ca. 16 % des Waschwassers aus Abteil 2 ($LF = 4,9 \text{ mS/cm} \pm 2,7 \text{ mS/cm}$). Es wird deutlich, dass bei einer statistischen Auswertung über alle Messungen im Versuchsbetrieb die Reduktion der Leitfähigkeit im Vergleich zwischen Feed und Permeat nahezu ausbleibt. Die Abscheidung von Kationen und Anionen an der Membran ist aufgrund der Porenstruktur der keramischen Membran in der Praxis nicht signifikant. Anhand einer eingehenden ICP-Analytik ausgewählter Proben konnte jedoch auch nachgewiesen werden, dass für zweiwertige Ionen ein geringfügiger Rückhalt in der Anlage verzeichnet werden kann (vgl. Tab. 9).

Tab. 9: Rückhalt von Kationen und Anionen anhand ICP-Screening

Parameter	Konzentrationsbereich [mg/L]	Mittelwert Rückhalt $R_{P/F}$ [%]
Cl^-	28 - 30	0
NO_3^-	13 - 14	0
SO_4^{2-}	52 - 56	10
Na^+	150 - 210	6
NH_4^+	0,27 – 0,44	0
Ca^{2+}	1,3 – 6,0	22
Mg^{2+}	2,5 - 11	21

Der CSB-Rückhalt beläuft sich im Mittel auf $R_{P/F,CSB} = 31 \%$ bei einer mittleren Zulaufkonzentration von $\text{CSB}_F = 1065 \text{ mg/L} \pm 598 \text{ mg/L}$ (PIWATEX I: $\text{CSB} = 5412 \text{ mg/L} \pm 2427 \text{ mg/L}$) und einer Permeatkonzentration von $\text{CSB}_P = 785 \text{ mg/L} \pm 574 \text{ mg/L}$. Durch die weite Streuung der Konzentrationen, v.a. über $\text{CSB} = 1000 \text{ mg/L}$ kommt es zur Abweichung zwischen Median und Mittelwert. Der Farbstoffrückhalt korreliert nicht exakt mit dem CSB-Rückhalt, da noch ein hoher Anteil niedermolekularer organischer Komponenten im Waschwasser vorhanden ist, die die Membran ungehindert passieren können. Insbesondere eine, in den Optimierungsmaßnahmen zur Verbesserung des Waschwirkungsgrads der Waschlinie durch die BU Wuppertal eingeführte Ansäuerung des Waschwassers mit Zitronensäure im Zwischenabteil der Waschlinie vor Abteil 3 dürfte für dieses Ergebnis verantwortlich sein. Darüber hinaus hatte diese Maßnahme erhebliche Auswirkungen auf die in der Anlage herrschenden pH-Verhältnisse. Während der pH im Zulauf zur HNF im Vorgängervorhaben (aus Abteil 2 der Waschlinie) noch $\text{pH} = 11,2 \pm 0,6$ betrug, sank er nun auf einen mittleren Wert $\text{pH} = 5,2 \pm 1,6$.

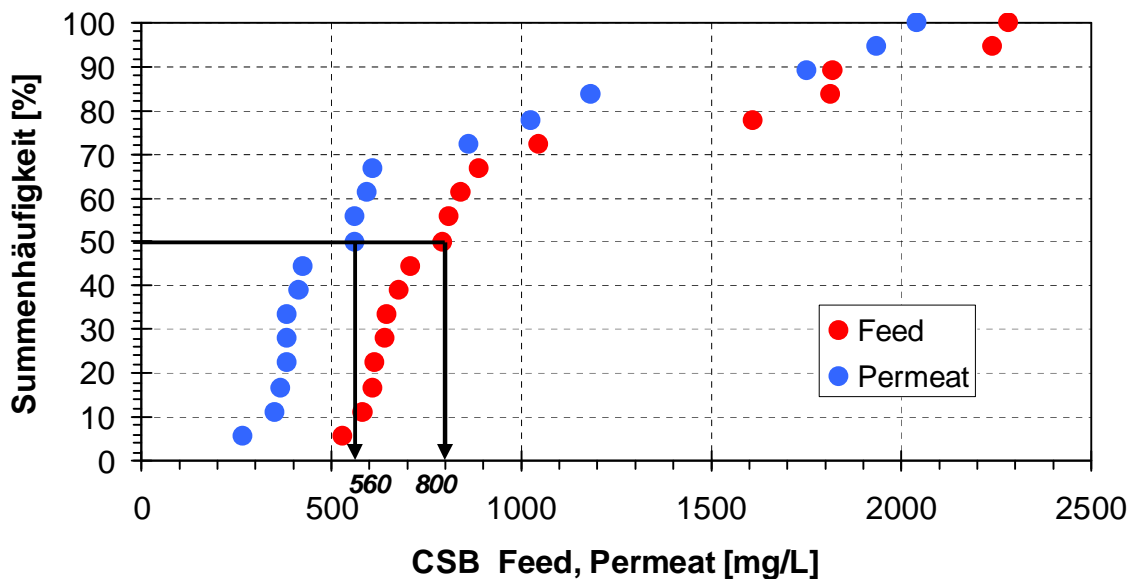


Abb. 26: Verteilung CSB

Abb. 27 stellt die Verteilung der pH-Werte der kontinuierlichen Versuche dar. Die Messungen schwanken im Untersuchungszeitraum zwischen einem leicht alkalischen bis sauren Bereich. Dabei sind die Werte von Feed und Permeat in den meisten Fällen deckungsgleich. Es werden in keinem Fall extreme pH-Werte erreicht, die das Membranmaterial belasten könnten. Die Schwankungen der pH-Werte lassen sich auf die nicht immer gleichmäßige Zudosierung von Zitronensäure in das Zwischenabteil begründen. Dieses ist Abteil 3 vorgeschaltet und hat somit unmittelbaren Einfluss auf den pH-Wert des Waschwassers, im aus Sicht der Ware nachfolgenden Waschabteil, in das kein Überlauf des Waschwassers erfolgt. Der pH-Wert im Waschabteil 3 wird ausschließlich über den mit der Ware mitgenommenen Feuchteanteil beeinflusst.

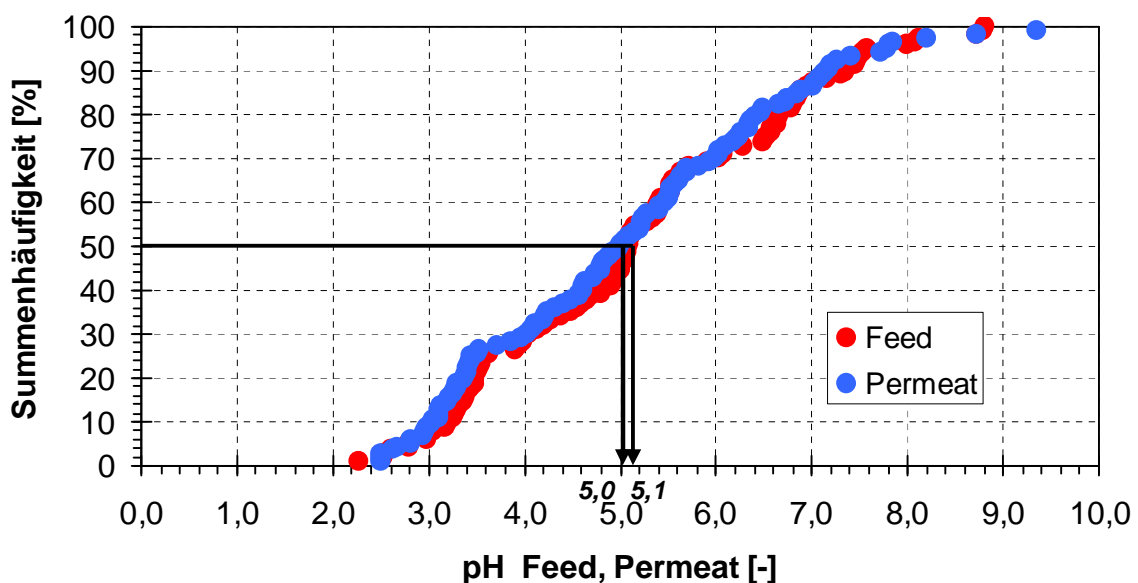


Abb. 27: Verteilung pH

Versuchsphase 2: Spezifische Permeatleistung ca. 200 L/(m²·h)

In der zweiten Versuchsphase der produktionsbegleitenden Versuche wurde durch den Austausch des Hochdruckpumpenaggregates die spezifische Permeatleistung weiter gesteigert. Die Einstellungen im kontinuierlichen Betrieb in dieser Versuchsphase sind in Tab. 10 aufgeführt.

Tab. 10: Anlagenparameter im Normalbetrieb in Versuchsphase 2

Parameter		Mittelwert	Std.-Abw.	Min.	Max.
Temperatur	[°C]	79	± 4	67	85
Feed	[L/h]	1080	± 138	700	1300
Permeat	[L/h]	1039	± 132	670	1245
Permeatausbeute	[%]	95,6	± 1,1	91,0	96,7
Spez. Permeatleistung	[L/(m ² ·h)]	199	± 22	145	237
Permeabilität	[L/(m ² ·h·bar)]	29	± 8	11	45
Filtrationsdruck Δp	[bar]	7,4	± 2,6	4,5	16,5

Trotz der höheren Permeatleistung konnte im Mittel der Versuche kein signifikanter Anstieg der notwendigen transmembranen Druckdifferenz verzeichnet werden, was in einer erhöhten rechnerischen Permeabilität resultierte. Die Permeatausbeute erreichte im Mittel jedoch nicht den Wert der 1. Versuchsphase und war um einen Prozentpunkt (absolut) reduziert. Insgesamt wurde auf einem höheren Temperaturniveau gefahren, da durch den höheren Anlagendurchsatz die Aufenthaltszeiten im Zwischenbehälter des Schwingsiebs und im Arbeitsbehälter der Membrananlage geringer waren und dadurch die Abkühlung des Waschwassers ebenfalls reduziert wurde. Dies ist auch ein Erklärungsansatz für die erhöhte Permeabilität.

Die Auswirkungen auf den Farbstoffrückhalt als maßgeblichen Parameter sind in der folgenden Abbildung und Tab. 11 dargestellt. Die Farbigkeit des Feed war im Vergleich zu Versuchsphase 1 ca. zweifach erhöht (Mittelwert: $FZ_F = 92 \text{ m}^{-1} \pm 102 \text{ m}^{-1}$). Dadurch resultierte eine höhere Restfarbigkeit im Permeat $FZ_P = 23 \text{ m}^{-1} \pm 28 \text{ m}^{-1}$ (Phase 1: $FZ_P = 12 \text{ m}^{-1} \pm 14 \text{ m}^{-1}$).

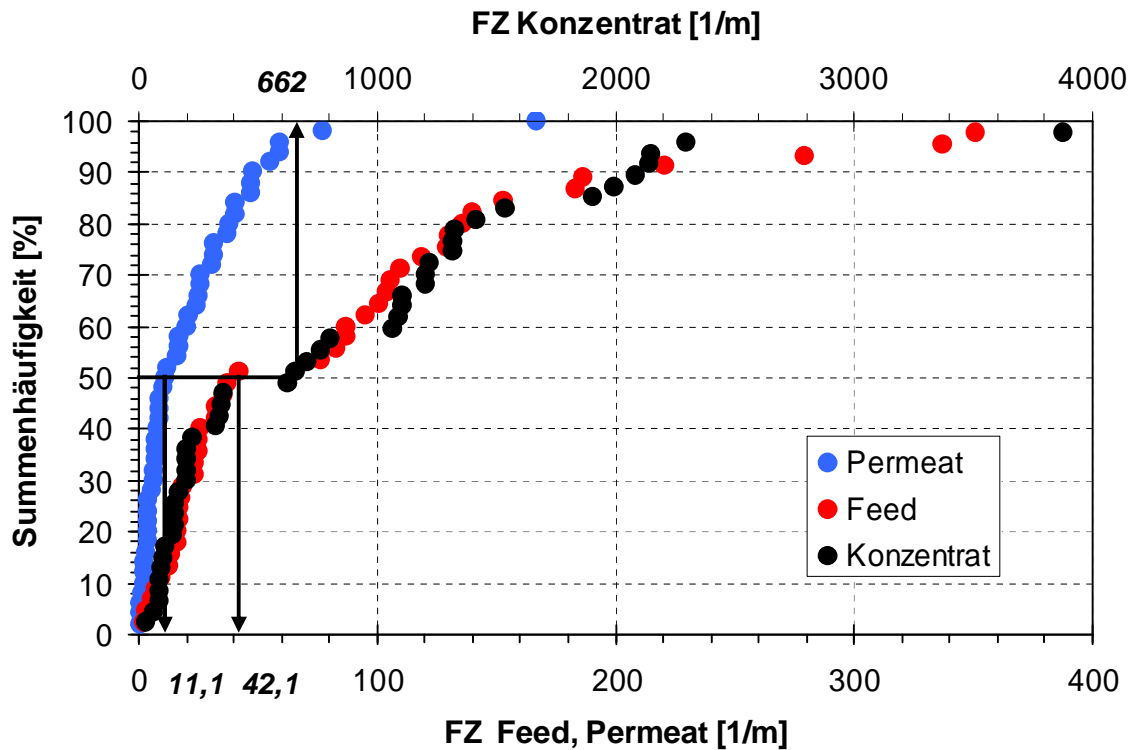


Abb. 28: Summenhäufigkeiten von Konzentrat-, Feed- und Permeat-Farbzahl (Phase 2)

Tab. 11: Rückhalt Farbigkeit in allen Testläufen (Versuchsphase 2)

Farbgruppe		Hell	Mittel	Dunkel
FZ Feed	[m ⁻¹]	1 - 15	16 - 50	51 -
Anzahl der Läufe	[-]	7	16	22
Häufigkeit	[%]	16	35	49
R _{FZ,P/K} mittel	[%]	97,1	96,9	97,2
R _{FZ,P/K} max	[%]	95,0	93,9	95,5
R _{FZ,P/K} min	[%]	99,1	98,9	98,9
R _{FZ,P/F} mittel	[%]	64,0	69,7	74,3
R _{FZ,P/F} max.	[%]	93,5	93,3	92,4
R _{FZ,P/F} min	[%]	24,3	41,7	50,3

Ungefähr die Hälfte aller Versuchsläufe entfiel in der zweiten Versuchsphase auf dunkle Partien. Obwohl der an der Membran gemessene prozentuale Rückhalt $R_{P/K}$ für alle Farbkategorien mit im Mittel ca. 97 % noch etwas besser als in der ersten Versuchsphase war, ist die Entfärbungsleistung bezogen auf den Feedstrom ($R_{P/F}$) geringer. Im Vergleich zur 1. Testphase macht sich ebenfalls eine höhere Streuung der Werte bemerkbar. Die minimal in den Versuchsläufen registrierten Entfärbungsleistungen ($R_{P/F}$) sind ebenfalls durchgängig geringer als in Phase 1. Wie anhand der folgenden Abbildung dargestellt wird, lässt sich aufgrund der Vielzahl der Einflüsse keine absolute Kor-

relation der zurück gehenden Entfärbungsleistung mit zunehmender Filtrationstemperatur herstellen. Augenfällig ist jedoch die höhere Streubreite mit zunehmender Temperatur.

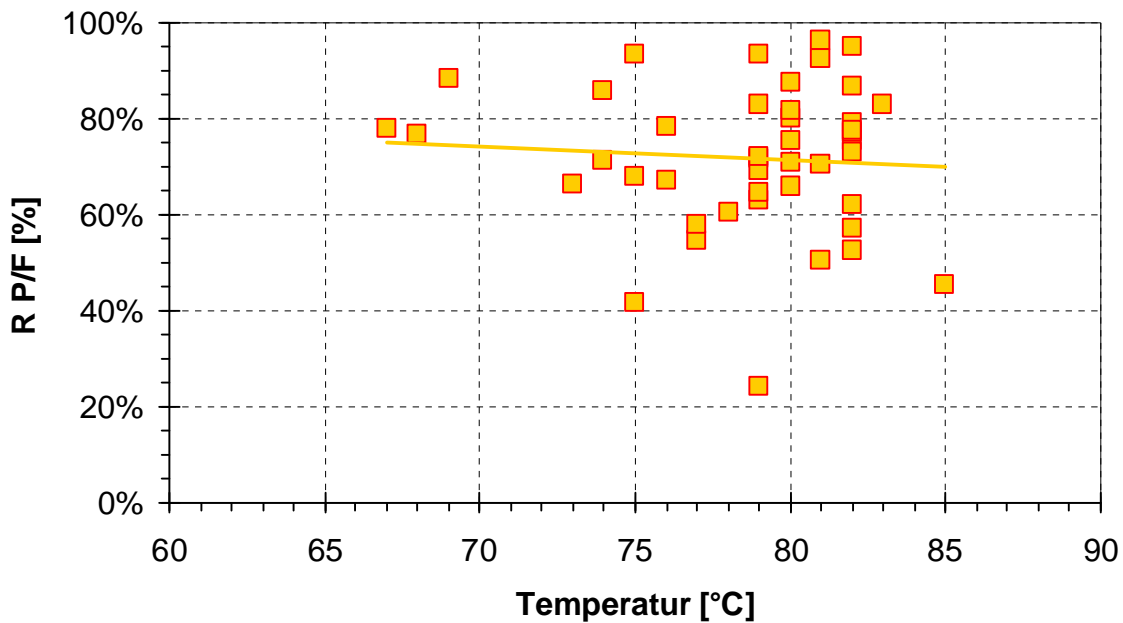


Abb. 29: Temperaturabhängigkeit des Rückhalts R P/F

Im Laufe der zweiten Versuchsphase wurden ebenfalls Untersuchungen zur Entsorgung oder Verwendung des Konzentrats der HNF angestellt. Dazu wurden begleitend zu den Versuchen Proben aus einzelnen Abteilen der Waschlinien gezogen. Die Mittelwerte dieser Probenahmen sind für die Parameter pH, LF und FZ in Abb. 30 nochmals mit den Kennwerten der HNF zusammen dargestellt (Anzahl der Messungen $n = 27 - 50$). Wie aufgrund der zum Waschwasserstrom gegenläufigen Warenführung zu erwarten, ist das Abteil 1 der Waschlinie das am stärksten belastete Abteil mit der höchsten Farbigkeit, Leitfähigkeit und dem höchsten pH-Wert. In Richtung des Frischwasserzulaufs nimmt die Belastung der Abteile sukzessive ab. Der stark alkalische pH-Wert wird auch im Zuge der Ansäuerung mit Zitronensäure in den neutralen bis leicht sauren Bereich verschoben. Obwohl die Farbzahlen in den Abteilen der Waschlinie aufgrund der unterschiedlichen Partiefärbungen extremen Schwankungen unterworfen sind (hohe Standardabweichungen bei der Mittelwertbildung), so ist anhand der Mittelwerte eine abnehmende Reihung der Badfarbigkeiten zum Warenauslauf hin (Abteil 4) zu verzeichnen.

Die Farbigkeit des Permeats der HNF ist grundsätzlich geringer als in Abteil 4 und hinsichtlich pH-Wert und Leitfähigkeit mit diesem am geringsten belasteten Abteil vergleichbar. Die Qualität für die Wiederverwendung ist somit gegeben. Die geringfügigen Unterschiede im Feed zur HNF und in Abteil 3 (aus dem das Feed entnommen wird) sind vermutlich auf die Probenahme zurückzuführen. Mit zunehmender Laufzeit der Waschlinie steigen die Verschmutzungsparameter in den Abteilen, da kein stationärer

Zustand gegeben ist. Durch die Zwischenspeicherung des Waschwassers im Speicher des Schwingsiebs und im Arbeitsbehälter der Anlage wird auch bei zeitgleichen Probenahmen im Feed zur Anlage tendenziell geringer verschmutztes Abwasser gezogen.

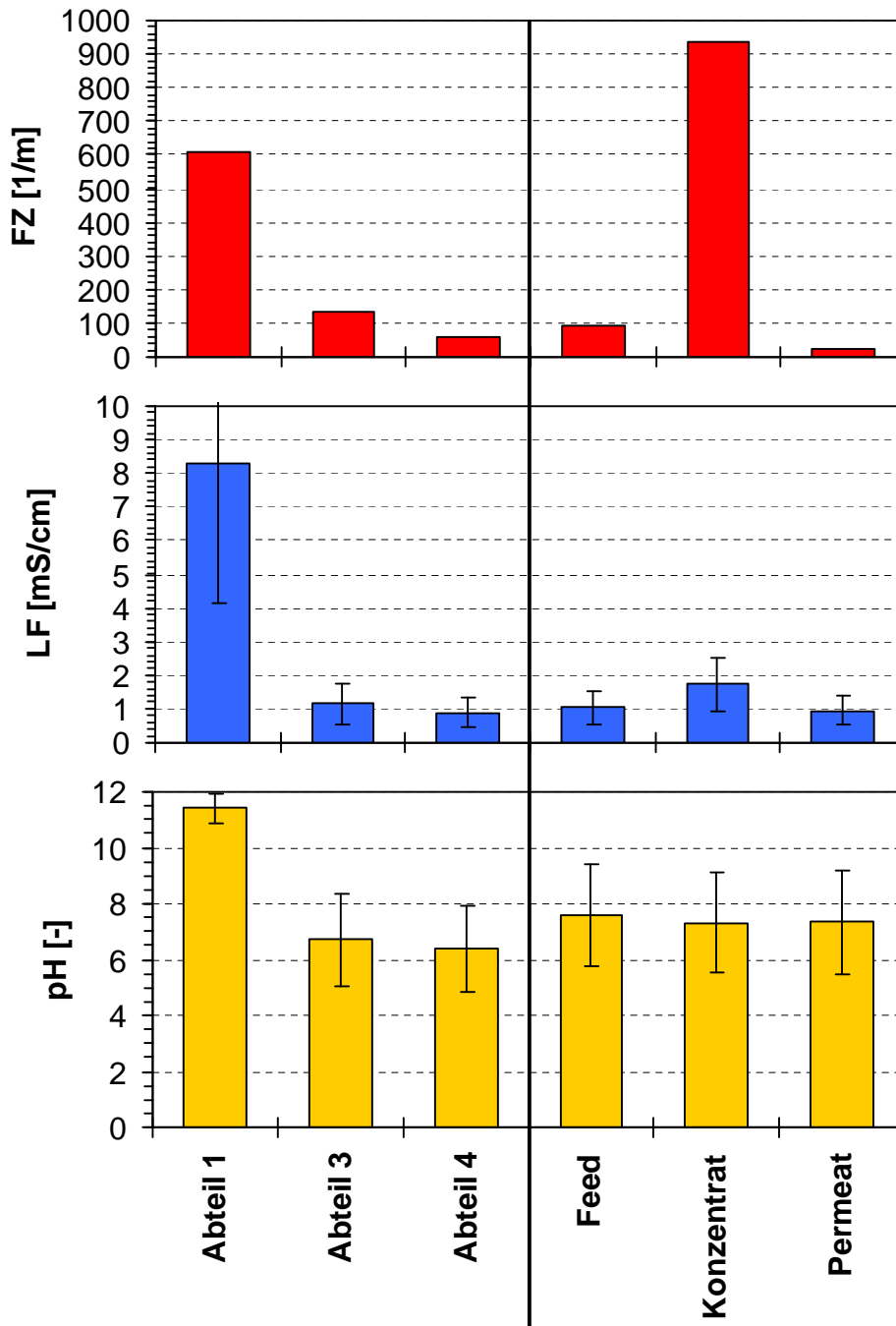


Abb. 30: Mittelwerte von pH, LF und FZ in Waschlinie und HNF

(Fehlerbalken = Std.Abw., FZ: Std.Abw. nicht dargestellt, da Std.Abw. > Mittelwert)

Aufgrund der Ergebnisse ist eine Wiederverwendung des Konzentrats der Heiß-NF in den hoch belasteten Waschabteilungen (Abteil 1 und 2) nicht uneingeschränkt möglich. Durch die hohe Permeatausbeute bedingt, weist das Konzentrat der HNF eine wesent-

lich schlechtere Qualität als das Waschwasser in Abteil 1 auf. Durch Rückführung des Konzentrates in Abteil 2 oder Abteil 1 der Waschlinie ist daher tendenziell mit einer Verschlechterung des Gesamtwaschgrads zu rechnen. Das Konzentrat sollte als Reststoff eventuell getrennt behandelt werden (z.B. durch oxidative Entfärbung mit Ozon) bzw. muss als Reststoff entsorgt werden.

Zusatzarbeiten: Untersuchungen zur Membranreinigung

Im Rahmen der Aufstockung und Verlängerung des Vorhabens wurde erneut das Reinigungsverhalten der Membranen untersucht. Durch die wesentlich höhere chemische Beständigkeit des keramischen Membranwerkstoffs im Vergleich zu organischen Polymembranen war im gesamten Versuchszeitraum anhand des Rückhalts keine Membranalterung zu verzeichnen. In den Versuchsläufen kam es in Abhängigkeit der Produktion (Laufzeit Waschlinie, Partie und Färbung, Warenvorbereitung) jedoch zu mehr oder minder starken Ablagerungen der im Feed gelösten und mit zunehmender Konzentration ausfallenden oder ein Gel bildenden Substanzen auf der Membranoberfläche. Die sich hierbei bildende Deckschicht führte zu einer Verringerung der Permeabilität der Membran. Die Steuerung der Pilotanlage wirkt dem durch eine automatische Erhöhung des Drucks entgegen und hält dadurch den Permeatstrom konstant. Dieser Druck steigt bis zu einem zuvor festgelegten Wert an. Nach Erreichen des Grenzdruckes fährt die Anlage bei gemindertem Permeatfluss und Druck weiter. Um die Ausgangsleistung wieder zu erreichen, wurde daher eine Reinigung der Membranen notwendig.

In den durchgeführten Untersuchungen wurden unterschiedliche Reinigungslösungen ausgewählt und miteinander verglichen. Für die Gesamtheit aller Versuchsreihen lässt sich sagen, dass die Reinigung der Anlage unter den gewählten Praxisbedingungen nur im Ausnahmefall erforderlich ist, um die erwünschte Permeabilität zu erreichen. In den kontinuierlichen produktionsbegleitenden Versuchsläufen war nur in ca. 10 % der Fälle überhaupt ein merklicher Druckanstieg zu verzeichnen. In den meisten Fällen erwies sich eine Routinespülung der Anlage mit heißem Wasser am Ende eines Arbeitstages als ausreichend. Ein Mal wöchentlich (am Ende der normalen Arbeitswoche) wurde die chemische Reinigung der Membranen durchgeführt. Ein stabiler Versuchsbetrieb war damit über einen langen Zeitraum gewährleistet.

Heißwasserspülung 1x täglich

Die tägliche Spülung wurde vor allem aus Gründen des Routinebetriebs durchgeführt. Im Schichtsystem des Textilbetriebes wurde die Waschlinie ein- bis zweischichtig betrieben. Partien mit hellen Färbungen werden zu Beginn der Schichten ausgewaschen und die weiteren Partien nach Farbton gestaffelt abgearbeitet (dunkle Partien zum Schichtende). Um am nächsten Arbeitstag dem Frischwasserzulauf nach einem Reinigungsvorgang der Kontinue-Waschmaschine zu entsprechen, wird Konzentrat und Permeat aus dem Membrankreislauf restentleert und mit Frischwasser ersetzt. Die Membrananlage wird mit Frischwasser in Betrieb gesetzt und die Permeabilität mit

Frischwasser unter festgelegten Versuchsbedingungen bestimmt. Sollte der Ausgangswert der Permeabilität nicht erreicht werden, wird eine chemische Reinigung durchgeführt.

Chemische Reinigung 1 x wöchentlich

Falls ein Druckanstieg zur Aufrechterhaltung der Permeabilität registriert wurde, wurde eine alkalische Reinigung unter Zugabe von NaOH zur Entfernung der Deckschichten durchgeführt (vgl. Abb. 31). Eine saure Reinigung war im Routinebetrieb nicht notwendig. Dabei sind eine Reinigung mit Pumpeneinsatz (Zeiteinsparung) oder eine stehende Reinigung (Energieeinsparung) möglich. Anhand des Filtrationsdrucks kann der Reinigungserfolg gut nachvollzogen werden.

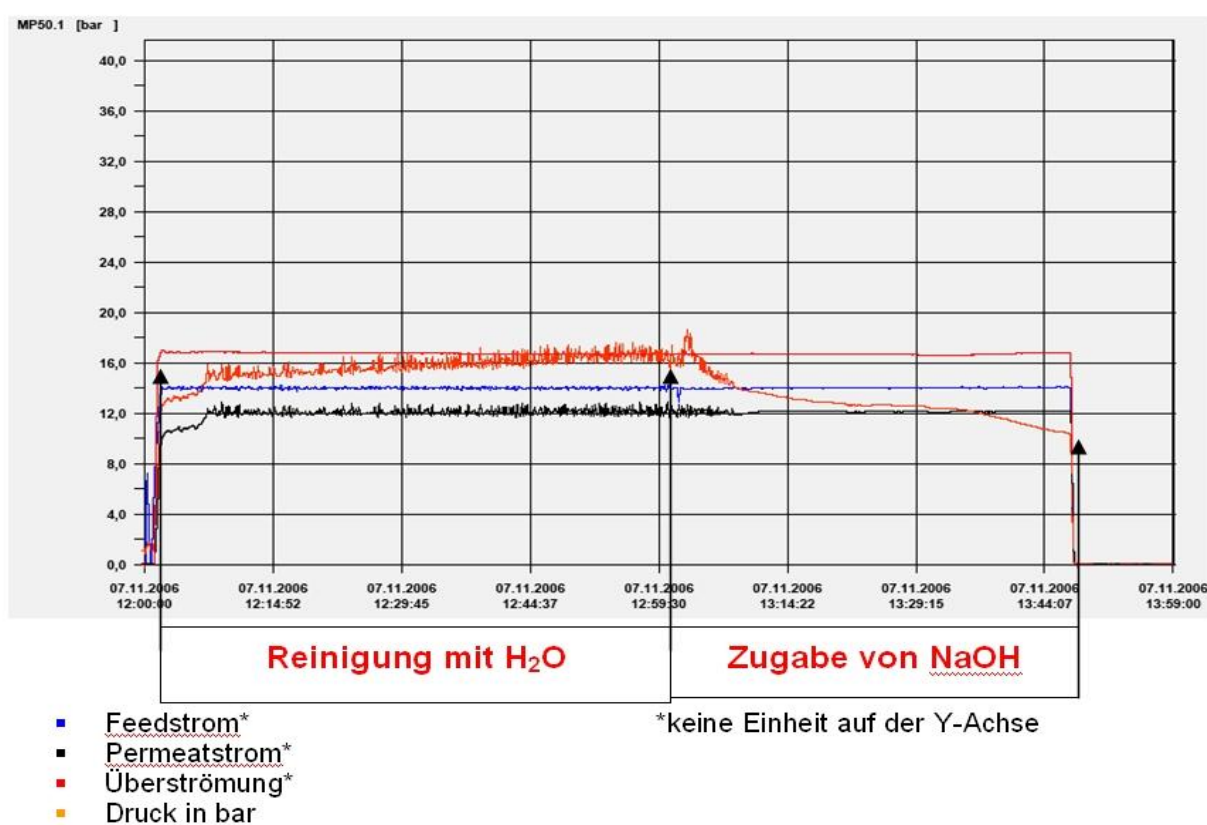


Abbildung 31: Reinigungsversuche mit eingeschalteten Pumpen: Druckverlauf

Im praktischen Betrieb wurden folgende Reinigungsbedingungen ermittelt:

- Rezirkulation und Aufheizen des Membrankreislaufs mit Frischwasser über Reinigungstank bis zum Erreichen $T \geq 70^\circ\text{C}$
- Zugabe NaOH bis pH 12 (ca. 1 % NaOH, alternativ alkalischer Reiniger)
- Reinigung ca. 1 h
- Restentleerung und Frischwasserbefüllung,
- Bestimmung der Membranpermeabilität mit Frischwasser

Teil 4 Auswertung der Praxisversuche

AP 4.1 – Bewertung und Bilanzierung der Pilotversuche

Die anhand der Versuchsdaten ermittelten Ergebnisse lassen sich wie folgt kurz zusammenfassen:

Die Umrüstung der Pilotanlage auf keramische Nanofiltrationsmodule führte in den anschließenden produktionsbegleitenden Versuchen zur Verbesserung der Betriebssicherheit der HNF im Vergleich zum Vorgängervorhaben. Dies ist einerseits der robusteren Modulkonfiguration zuzuschreiben, andererseits jedoch auch ein Ergebnis der veränderten Prozessbedingungen an der Kontinue-Waschmaschine zusammen mit der geringeren Belastung durch Waschwasser aus Abteil 3 der Waschlinie. Die Vorreinigung über das installierte Schwingsieb funktionierte problemlos und war für den Dauerbetrieb absolut ausreichend.

Die Module zeigten hohe Permeabilität $> 20 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ bei geringen treibenden Druckdifferenzen von im Mittel $\Delta p = 7 \text{ bar} - 8 \text{ bar}$. Der anhand der gewichteten Farbzahl gemessenen Farbstoffrückhalt ist im Vergleich zu organischen Polymermembranen reduziert und schwankte in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen von $R_{P/F} = 61 \%$ bis $R_{P/F} = 78 \%$ im Dauerbetrieb bei Permeatausbeuten von $Y = 95 \%$ - 97% . Die damit zu leistende Entfärbung war für eine gezielte Rückführung des Permeates in die Waschlinie absolut ausreichend. Der CSB- und Ionenrückhalt war wesentlich geringer. Während die anhand des CSB gemessenen organische Fracht im Mittel noch zu ca. 31% zurück gehalten wurde, war der anhand der Leitfähigkeit bestimmte Ionenrückhalt nahezu vernachlässigbar. Allenfalls für zweiwertige Ionen konnte ein Rückhalt von maximal ca. 20% erreicht werden.

Im Dauerbetrieb ist eine gründliche Reinigung nur in den seltensten Fällen nötig. Eine einfache alkalische Reinigung der Module reichte aus. Es wurden keine Alterungseffekte an den Modulen festgestellt. Eine Routinereinigung sollte mindestens einmal in der Woche durchgeführt werden, um Ablagerungen auf der Membranoberfläche entgegen zu wirken.

AP 4.3 – Erstellung von Praxisanleitungen

Für die Anwender der HNF wurden im Laufe des Vorhabens Praxisanleitungen für einen sicheren Betrieb der Anlage erstellt.

Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde dazu die Failure Mode Effects Analysis (Fehlermöglichkeits- und Einflussanalyse) angewendet. Diese Methode dient der frühzeitigen Identifikation möglicher Fehlerursachen und der Suche und Festlegung von Maßnahmen.

men zur Vermeidung der Fehler. Dadurch soll der Kostenaufwand, der erst beim Kunden entdeckten Fehler, minimiert oder sogar vermieden werden. Im Jahr 1980 wurde diese Methode als Ausfalleffektanalyse in die DIN 25 448 aufgenommen. Ziel ist es, einen Fehler früh zu erkennen und bereits vor oder spätestens während der Produktion abzustellen. Dabei geht DIN 25 448 vom Ausfall einzelner Komponenten und nicht von Ausfallkombinationen aus. Diese werden erst durch eine Fehlerbaumanalyse nach DIN 25 424 Teil 1 und 2 beschrieben.

Die wichtigsten Komponenten der Membrananlage wurden mit Hilfe der FMEA analysiert. Dazu diente ein Formblatt, das sich an die DIN 25 448 anlehnt. Dabei werden Komponenten einzeln aufgeführt und näher beschrieben. Die Bewertung nach dem Schema der FMEA erfolgt mit Hilfe der Risiko-Prioritätszahl (RPZ), über die das Risiko eines Fehlers bewertet wird und somit den Vergleich von einzelnen Komponenten des Systems untereinander ermöglicht. Die RPZ setzt sich zusammen aus:

- der Ausfallfolge (S)
- der Ausfallursache (A)
- der Entdeckung (E)

Die RPZ ergibt sich aus der Multiplikation dieser Bewertungszahlen (vgl. Abb. 32).

Nr	Komponente	Funktion	Ausfallart	Ausfall-Folge (S)	Ausfall-Ursache (A)	Maßnahmen zur		Bewertung			
						Vorbeugung	Entdeckung (E)	S	A	E	RPZ
1	Magnetventil	Schutz der kundenseitigen Vorlage	elektrisches Problem pneumatisches Problem mechanisches Problem	kein Zulauf zur Anlage	Fehler im Werkstoff oder der Elektrik	Wartung und Pflege	keine oder wenig Förderleistung Display oder Alarm	9	4	2	72
2	Pumpe P1	Fördern des Zulaufes in Behälter 1.1	Leckage Störung der Elektrik Defekt Pumpenmechanik	keine/weniger Förderleistung	Fehler im Werkstoff oder der Montage	Wartung und Pflege	keine oder wenig Förderleistung Display oder Alarm	7	3	2	42
3	Behälter B1.1 und 1.2	Speicherung von Vorlage und Reinigungslösung	Leckage an Zu- und Abläufen	Wasseraustritt	Fehler im Werkstoff oder der Montage	Wartung und Pflege	visuelle Erkennung des Wasserverlustes	7	1	2	14
4	Pumpe P2	Fördern der Vorlage in den Kreislauf der Membrananlage	Leckage Störung der Elektrik Defekt Pumpenmechanik	keine/weniger Förderleistung	Fehler im Werkstoff oder der Elektrik	Wartung und Pflege	keine oder wenig Förderleistung Display oder Alarm	7	3	2	42
5	Polizeifilter F60	Schutz der Membranen	Verstopfen	minimierter Zulauf hoher Druckverlust	Deckschichtbildung	regelmäßiges Säubern	visuelle Erkennung des Druckverlustes	7	4	4	112
6	Hochdruckpumpe 50.1	Erzeugung des benötigten Membrandruckes	Leckage Störung der Elektrik Defekt Pumpenmechanik	keine/weniger Förderleistung	Fehler im Werkstoff oder der Elektrik	Wartung und Pflege	keine oder wenig Förderleistung Display oder Alarm	7	4	2	56
7	Kreislaufpumpe 50.2	Erzeugung der benötigten Überströmung	Leckage Störung der Elektrik Defekt Pumpenmechanik	keine/weniger Förderleistung	Fehler im Werkstoff oder der Elektrik	Wartung und Pflege	keine oder wenig Förderleistung Display oder Alarm	6	3	2	36
8	Membranen	Trennung von Feed in Konzentrat und Permeat	Membranbruch defekte Gummidichtung	schlechte Permeatqualität hohe Permeabilität Druckabfall	Verarbeitungsfehler mechanische Belastung Temperaturschock	Qualität bei Anlieferung prüfen behutsamer Umgang behutsame Steigerung der Temperatur	Rückhalt wird schlechter Permeabilität steigt an	6	4	4	96
9	Module 1.2.3	Aufnahme der Membranen	Undichtigkeit	Wasseraustritt	defekte Dichtung	korrekter Einbau	Wasseraustritt	7	3	1	21
10	Kämmerventil	Steuerung des Verhältnisses von Konzentrat zu Permeat	pneumatisches Problem elektrisches Problem	hoher Konzentratstrom	Druckluftproblem Fehler der Elektrik	Wartung und Pflege	fehlende Aufkonzentrierung	5	5	2	42
11	Druckluftgenerator	Erzeugung der benötigten Druckluft	elektrisches Problem	Kämmerventil arbeitet nicht Magnetventil arbeitet nicht	elektrisches Problem	Wartung und Pflege	kein Zulauf	8	2	2	42
12	Kältelufttrockner	Trocknen der erzeugten Druckluft zum Schutz der Ventile	elektrisches Problem	Versorgung mit feuchter Luft	elektrisches Problem	Wartung und Pflege	Feuchtigkeit im Druckluftsystem	2	2	6	24
14	Schwingsieb	Abtrennen von Flusen	Leckage elektrisches Problem Überlaufen	zu geringer/keine Feedstrom zur Anlage	Undichtigkeit elektrisches Problem Verstopfen des Siebes	Wartung und Pflege Säubern	B 1.1 leert sich Wasseraustritt	7	4	3	84
15	Schaltschrank	Steuerung der Anlage	Störung der Elektrik	Anlagenstillstand	elektrisches Problem	auf Trockenheit achten	Ausfall der Elektrik	10	2	1	20

Abbildung 32: Ermittlung der RPZ für wichtige Komponenten

Die höchste RPZ weist der Polizeifilter der Pilotanlage auf. Besonders hoch ist die Ausfallfolge bewertet. Da es sich um ein nicht durchsichtiges Gehäuse handelt, ist eine Verschmutzung kaum zu erkennen. An nächster Stelle folgt mit einer RPZ = 96 die Membran, mit ähnlich gelagerten Fehlermöglichkeiten. Diese Bauteile sind durch die Betreiber daher eingehend zu überprüfen und regelmäßig auf Ihre Funktionalität hin zu überwachen.

Das System FMEA geht vom Ausfall einzelner Bauteile aus. Um einen Ausfall von Kombinationen bewerten zu können, wird an dieser Stelle kurz die Fehlerbaumanalyse nach DIN 25 424 dargestellt. Zweck dieses Verfahrens ist es, die logische Verknüpfung von Komponenten und Teilsystemausfällen, die zu einem unerwünschten Ereignis führen, herzustellen. So kann ein Anlagenausfall als Ursache insbesondere ein gleichzeitiges Auftreten von Problemen bei den Pumpen, der Elektrik, mit dem Vorfilter und durch die Membran haben (vgl. Abb. 32). Das Vorgehen anhand des Fehlerbaums ermöglicht dem Anlagenbediener bei Problemen systematisch nach der zugrunde liegenden Ursache zu forschen und Schritte zur Behebung der Fehler einzuleiten.

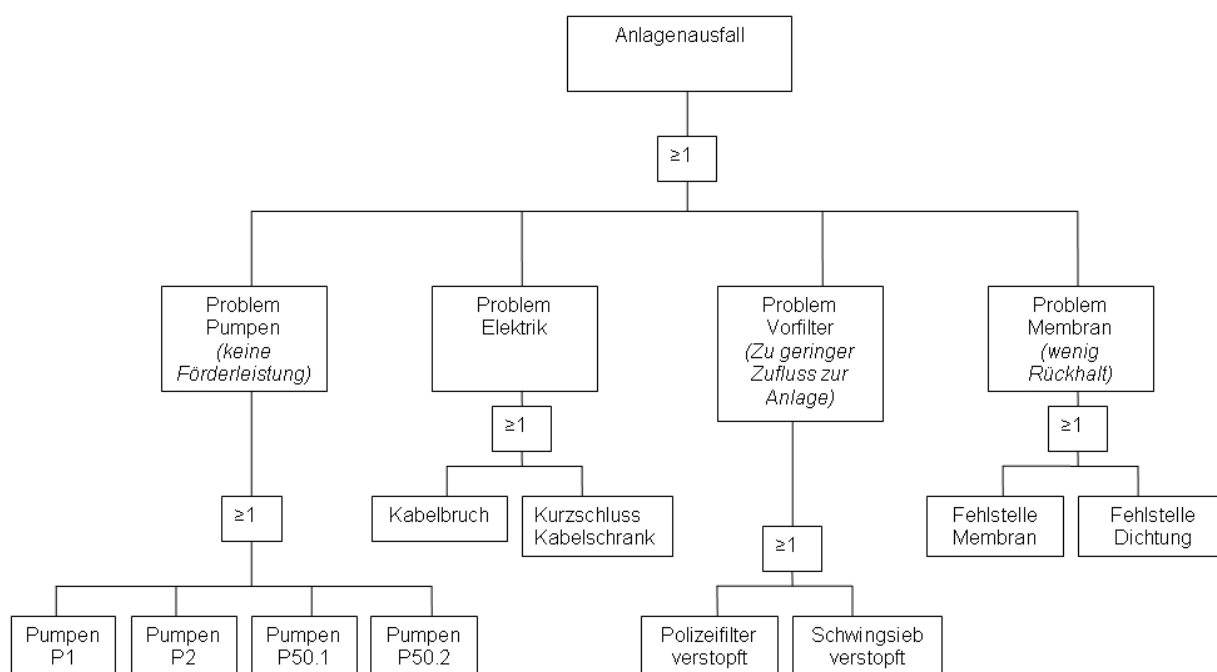


Abbildung 33: Fehlerbaumanalyse nach DIN 25424

Für die maßgeblichen Fehlerquellen wurden in Betriebsanleitungen das mögliche Vorgehen zur Reparatur hinterlegt und dem Bediener zur Verfügung gestellt.

Aufgrund der ausführlichen Ergebnisse der Versuchsreihen ist eine angepasste Dimensionierung für später großtechnische Einsatzzwecke durchführbar. Die Größe des Membrankreislaufs mit der installierten Membranfläche kann aufgrund dieser Dimensionierung festgelegt werden. Zusammen mit den Kosten für Mess- und Regeltechnik und elektrotechnischen Installationen steht potenziellen Interessenten direkt der Preis für die großtechnische Umsetzung zur Verfügung.

Teil 5 Ökonomische Bilanzierung

AP 5.1. – Untersuchung zum Gesamtzusammenhang von Prozessoptimierung und Heiß-NF

Im Rahmen der o.g. Versuche und als Vorarbeiten zur ökonomischen Bilanz wurde auch eine begleitende Kostenrechnung durchgeführt. Die Ergebnisse können allerdings nur mit Einschränkungen verallgemeinert werden, da die Wirtschaftlichkeit stark abhängig von den kundenspezifischen Bedingungen (Anlagengröße, Wasserzufuhr, Heizsystem etc.) ist. Eine vertiefende Übersicht über die ökonomische Bilanzierung gibt der Abschlussbericht der BU Wuppertal zu diesem Vorhaben. Die hier dargestellten Berechnungen wurden in Zusammenarbeit mit der BU Wuppertal durchgeführt.

Die betriebswirtschaftliche Betrachtung war ausgerichtet auf den zukünftigen Prozesseinsatz der HNF. Dabei kommt im Besonderen der Minimierung von Fließstrecken eine entscheidende Bedeutung zu. Mit längeren Fließwegen für den Zu- und Ablauf vom Waschabteil, dem das farbige, heiße Waschwasser zur Filtration entnommen wird, ist eine Temperaturabnahme verbunden. Die Temperatur im Waschabteil beträgt im optimalen Fall ca. 95° C und die des Permeats in der ersten Versuchsphase ca. 70°C (in der zweiten Versuchsphase ca. 80°C). Die Temperaturabnahme kann also ca. 15°C – 25°C durch Wärmeverluste in der HNF und Begleitinstallationen betragen. Somit führt das Rückführen von Permeat im Waschabteil zu einem geringfügigen Temperaturabfall, der wieder ausgeglichen werden muss. Beim Einsatz von Frischwasser sind die Temperaturdifferenz und damit die einzusetzende Energie zum Erhitzen auf Prozesstemperatur wesentlich höher.

Voraussetzungen

Die optimale Positionierung einer fest installierten Anlage zur HNF ist daher in unmittelbarer Prozessnähe zu suchen. Dabei wäre es beispielsweise denkbar, die Anlage oberhalb der Waschmaschine zu installieren und weitgehend zu isolieren, um die Fließwege und damit den Wärmeverlust zu minimieren. Eine maximale Temperaturabnahme von ca. 5°C scheint technisch erreichbar, so dass der Temperaturunterschied zum Abteil und damit der auszugleichende Wärmeverlust so gering wie möglich gehalten wird.

Des Weiteren werden folgende Bedingungen angenommen:

- Die Anlage ist 4320 Stunden pro Jahr (davon 480 h/a Reinigung) im Einsatz.
- Der Permeatvolumenstrom beträgt 1,2 m³/h.
- Der Stromverbrauch, der über einen Zeitraum von 5 Tagen im Versuchsbetrieb mit einem mobilen Stromzähler ermittelt wurde, wird mit 3 kWh pro Betriebsstunde im Normalbetrieb angesetzt.
- Die jährliche Abschreibung beträgt 14,3 % des Anlagenneupreises.

- Die Kosten für Membranersatz werden konservativ auf 5 a gerechnet (Lebensdauer keramische Membranen normal bis zu 10 a).

Berechnungen

Tab. 12: Abschätzung der spezifischen Kosten der HNF (Pilotunternehmen)

Permeatvolumen	[m ³ /a]	ca. 4600
Kostenposition		
Abschreibung + Zinsen	[€/m ³]	3,75
Strombedarf	[€/m ³]	0,19
Personal	[€/m ³]	0,52
Ersatzteile + Membranen	[€/m ³]	0,49
Reinigungsmittel	[€/m ³]	0,10
Permeatkosten	[€/m ³]	5,05
Betriebskosten	[€/h]	6,06

Gegen die spezifischen Kosten von ca. 6 Euro pro Betriebsstunde sind die Kosten für Frischwasserbezug und Abwasserentsorgung, sowie Energiekosten für das Aufheizen des Waschwassers zu rechnen.

Fall 1: Pilotunternehmen

Für dunkle Partien werden im normalen Waschprozess ca. 3,5 m³/h Frischwasser benötigt. Bei Betrieb der HNF verringert sich dieser Volumenstrom um 1,2 m³/h. Für die Berechnung ist eine zuvor gemessene Temperatur des Frischwassers von 60°C zugrunde gelegt, die im beteiligten Pilotunternehmen der Textilveredlung durch Wärmerückgewinnung aus dem Abgas des Heizkessels realisiert werden kann. Das Ergebnis der Berechnung ist in Tab. 13 dargestellt.

Die Berechnungen zeigen, dass sich für die im Pilotunternehmen herrschenden Randbedingungen ohne Berücksichtigung weiterer Effekte eine Kostendifferenz von 2,10 €/h zuungunsten des Betriebs mit HNF ergibt, d.h. die HNF kann hier nicht wirtschaftlich betrieben werden. Dies liegt in erster Linie an den Maschinenlaufzeiten der Waschlinie und den geringen spezifischen Kosten für Frisch- und Abwasser. Der notwendige Einsatz von Primärenergie zum Aufheizen des Abwassers wird durch die bestehende Vorwärmung reduziert. Darüber hinaus führten die prozessbegleitenden Optimierungsmaßnahmen der BU Wuppertal durch Einsatz neuer Technik in der Waschlinie (Saugbalken) bereits zu weiteren Einsparungen von Frischwasser und zusätzlicher Reduktion der Anlagenlaufzeit (Verzicht auf zweiten Waschgang bei dunklen Partien).

Tab. 13: Kostenvergleich bei dunklen Partien im Pilotunternehmen.

Berechnung ohne HNF		Berechnung mit HNF	
<i>Frischwasser (FW)</i>	3,50 m ³ /h	<i>Frischwasser (FW)</i>	2,30 m ³ /h
<i>Temperatur Frischwasser (TFW)</i>	60,00 °C	<i>Temperatur Frischwasser (TFW)</i>	60,00 °C
<i>Temperatur Waschabteil (TWA)</i>	95,00 °C	<i>Temperatur Waschabteil (TWA)</i>	95,00 °C
ΔT	35,00 °C	ΔT	24,71 °C
		<i>Temperatur Permeat T_{Per}</i>	90,00 °C
		<i>Permeat (P)</i>	1,20 m ³ /h
		<i>Mischtemperatur (T_{misch})</i>	70,29 °C
		<i>Summe Wasser</i>	3,50 m ³ /h
		<i>Konzentrat</i>	0,05 m ³ /h
Welche Energie muss aufgebracht werden, um FW auf TWA zu erwärmen?		Welche Energie muss aufgebracht werden, um FW auf TWA zu erwärmen?	
<i>Wärmekapazität Wasser</i>	4,186 kJ/kg*K	<i>Wärmekapazität Wasser</i>	4,186 kJ/kg*K
$Q = c_{\text{Wasser}} \cdot m \cdot (T - T_0)$		$Q = c_{\text{Wasser}} \cdot m \cdot (T - T_0)$	
<i>Q =</i>	512,785 MJ	<i>Q =</i>	362,09 MJ
<i>Heizwert Erdgas</i>	10,4 kWh/m ³	<i>Heizwert Erdgas</i>	10,4 kWh/m ³
(1 kWh = 3,6 MJ)	142,44 kWh	(1 kWh = 3,6 MJ)	100,58 kWh
<i>Menge Erdgas</i>	13,70 m ³	<i>Menge Erdgas</i>	9,67 m ³
<i>Erdgaspreis</i>	0,04 €/m ³	<i>Erdgaspreis</i>	0,04 €/m ³
<i>Kosten (Wärme)</i>	0,55 €/h	<i>Kosten (Wärme)</i>	0,39 €/h
<i>Frischwasser</i>	4,17 €/h	<i>Frischwasser</i>	2,74 €/h
<i>Abwasser</i>	6,86 €/h	<i>Abwasser</i>	4,51 €/h
		<i>Anlagenkosten</i>	5,59 €/h
Summe	11,57 €/h	Summe	13,23 €/h
	Differenz		1,65 €/h

Fall 2: Textilveredelung Deutschland allgemein

Das beteiligte Pilotunternehmen ist als Sonderfall für Betriebe der Textilveredelung zu betrachten, da das Frischwasser bereits auf 60°C vorgewärmt in die Waschanlage gelangt und die Waschlinie durch Einsatz neuer Technik optimiert wurde. Für ein Unternehmen, das Frischwasser auf normalem Temperaturniveau einsetzt, ist die Wirtschaftlichkeit der Anlage beim Einsatz in Deutschland dann gegeben, wenn die Maschinenlaufzeiten der Waschlinie erhöht werden können (vgl. Tab. 14). Unter Berücksichtigung marktüblicher Preise für Frisch- und Abwasser sind in diesem Fall Einsparungen von ca. 1,4 Euro pro Betriebsstunde realisierbar.

In diesem Beispiel sind die positiven Effekte für die Produktion durch verlängerte Standzeiten der Waschbäder in der Produktion, höheren Warendurchsatz durch Verbesserung des Waschwirkungsgrades und geringerer Personaleinsatz für z.B. Rüstzeiten nicht mit berücksichtigt. Es ist daher davon auszugehen dass sich noch weitere Potenziale zur Kostenreduktion ergeben. Aus Berechnungen der BU Wuppertal geht hervor, dass unter diesen Voraussetzungen Amortisationszeiten der HNF von unter 4 Jahren realisierbar sind.

Tab. 14: Kostenvergleich mit längeren Maschinenlaufzeiten (Deutschland)

Berechnung ohne HNF		Berechnung mit HNF	
<i>Frischwasser (FW)</i>	3,50 m ³ /h	<i>Frischwasser (FW)</i>	2,30 m ³ /h
<i>Temperatur Frischwasser (TFW)</i>	20,00 °C	<i>Temperatur Frischwasser (TFW)</i>	20,00 °C
<i>Temperatur Waschabteil (TWA)</i>	95,00 °C	<i>Temperatur Waschabteil (TWA)</i>	95,00 °C
ΔT	75,00 °C	ΔT	51,00 °C
		<i>Temperatur Permeat T_{Per}</i>	90,00 °C
		<i>Permeat (P)</i>	1,20 m ³ /h
		<i>Mischtemperatur (T_{misch})</i>	44,00 °C
		<i>Summe Wasser</i>	3,50 m ³ /h
		<i>Konzentrat</i>	0,05 m ³ /h
Welche Energie muss aufgebracht werden, um FW auf TWA zu erwärmen?		Welche Energie muss aufgebracht werden, um FW auf TWA zu erwärmen?	
<i>Wärmekapazität Wasser</i>	4,186 kJ/kg*K	<i>Wärmekapazität Wasser</i>	4,186 kJ/kg*K
$Q = c_{\text{Wasser}} \cdot m \cdot (T - T_0)$		$Q = c_{\text{Wasser}} \cdot m \cdot (T - T_0)$	
$Q =$	1098,825 MJ	$Q =$	747,20 MJ
<i>Heizwert Erdgas</i>	10,4 kWh/m ³	<i>Heizwert Erdgas</i>	10,4 kWh/m ³
(1 kWh= 3,6 MJ)	305,23 kWh	(1 kWh= 3,6 MJ)	207,56 kWh
<i>Menge Erdgas</i>	29,35 m ³	<i>Menge Erdgas</i>	19,96 m ³
<i>Erdgaspreis</i>	0,04 €/m ³	<i>Erdgaspreis</i>	0,04 €/m ³
Kosten (Wärme)		Kosten (Wärme)	
	1,17 €/h		0,80 €/h
<i>Frischwasser</i>	9,14 €/h	<i>Frischwasser</i>	6,00 €/h
<i>Abwasser</i>	7 €/h	<i>Abwasser</i>	4,60 €/h
		<i>Anlagenkosten</i>	4,50 €/h
Summe	17,31 €/h	Summe	15,91 €/h
	Differenz		-1,40 €/h

Wie anhand der beispielhaften Vergleiche deutlich wird, sind für den Einsatz der HNF immer Einzelbetrachtungen unter Berücksichtigung der kundenspezifischen Bedingungen zwingend notwendig. Maßgeblichen Einfluss auf die Ökonomie haben die Maschinenlaufzeit, Personaleinsatz und Energiepreise. Ökologische Effekte durch selektive Entfärbung des Waschwassers und Überführung der Farbstoffe in das Konzentrat der HNF sind durch wirtschaftliche Kriterien nicht abzubilden und finden hier daher keine Berücksichtigung. Diese Kriterien werden in der Regel in die Entscheidungsfindung jedoch mit einbezogen.

7 Voraussichtlicher Nutzen/Verwertbarkeit der Ergebnisse

7.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten, wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten

Die Wirtschaftlichkeit der in dem Projekt entwickelten Anlage ist stark von den Gegebenheiten, wie z. B. den Kosten für die Wärmeerzeugung, bei dem Anwender vor Ort abhängig und muss im Einzelfall geprüft werden. Aufgrund des herrschenden Kostendrucks verhält sich die Textilindustrie in Bezug auf Investitionen zur Zeit eher restriktiv. Es wird dennoch damit gerechnet, etwa 2 Anlagen pro Jahr in der Textilbranche zu einem Preis von ca. 100.000 - 150.000 € absetzen zu können. Es handelt sich hierbei vor allem um Nischenapplikationen, bei denen feine Trenngrenzen bei hohen Temperaturen gefordert sind.

Daneben sollen auch einzelne Komponenten (Module) vermarktet werden. Die keramischen Nanofiltrationsmodule können vor allem in der Lebensmittelindustrie v. a. außerhalb Deutschlands, z. B. in der Molkeherstellung, eingesetzt werden, da sie sterilisierbar sind. Die Module können abhängig von Ihrer Membranfläche und Ausstattung (Materialien) zu einem Preis von ca. 1500 - 2000 €/m² angeboten werden. Resultierend hieraus wird mit einem weiteren Umsatz von ca. 50.000 – 100.000 € pro Jahr gerechnet. Weitere potentielle Interessenten für die keramischen Module kommen aus den Branchen Chemie, Oberflächentechnik und Pharmazie.

Die neue Anlage soll das Standardangebot von EnviroChemie erweitern, für den Vertrieb sollen in erster Linie bestehende Kundenkontakte genutzt werden. Die bei dem Textilunternehmen installierte Pilotanlage soll von EnviroChemie auch nach Projektende als Versuchsanlage zur Weiterentwicklung des HNF-Verfahrens genutzt werden. Weiterhin ist geplant, nach Projektende eine interne Pilotanlage für eigene weiterführende Versuche bzw. für Demonstrationsversuche und die Bearbeitung von Fragestellungen von Kunden zu errichten. Die neuen Erkenntnisse sollen intern geschult und anschließend an potentielle Kunden weiter vermittelt werden.

Zur Erschließung neuer Kundensegmente sollen Methoden der Direktakquisition eingesetzt und der Internetauftritt ausgebaut werden.

7.2 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Bei erfolgreicher technischer Entwicklung erfolgt die Umsetzung am Markt über Vertriebsorganisationen in der Textilindustrie, um einen optimalen Marktzugang zu erhalten. Nach Vorhabensabschluss werden dafür ca. 1,5 Jahre veranschlagt. Durch die bereits bekannt gegebenen Ergebnisse des Vorgängervorhabens ist der Interessentenkreis der Textilindustrie auf die neue Technik vorbereitet, so dass Akzeptanzprobleme bei der technischen Umsetzung nicht zu erwarten sind bzw. gering ausfallen. Hauptkri-

terium für die wirtschaftliche Anschlussfähigkeit werden die tatsächlichen Anlagenkosten und die ökonomische Bilanzierung zusammen mit den Produktionsbedingungen sein.

Der technische Transfer in andere Industriebereiche wird auf einen längeren Zeithorizont hin ausgelegt und steht in enger Verbindung mit der wachsenden Exporttätigkeit der EnviroChemie. Vor allem im Bereich der Lebensmittelproduktion ist EnviroChemie im Ausland tätig und liefert u.a. Anlagen oder Anlagenkombinationen zur biologischen Aufbereitung, chemisch physikalischen oder membrantechnischen Abwasserbehandlung z.B. nach Brasilien, Russland, Polen, Rumänien und Bulgarien. Zur Verringerung des hohen Wasserbedarfs werden auch in der Lebensmittelproduktion vermehrt Membrantrennanlagen eingesetzt. EnviroChemie hat bereit zwei Anlagen zum Spülwasserrecycling bei der PET-Flaschenwäsche realisiert. Meist erfolgt eine Kombination mit weitergehenden Desinfektionsprozessen, um die hygienische Qualität des Wassers sicher zu stellen.

Die Umsetzung am Markt ist daher ebenfalls eng mit der Akzeptanz der Membrantechnik in diesen Industriezweigen verknüpft. Um eine angepasste Produktentwicklung zu realisieren, wird von einer 5Jahresspanne zur Markteinführung in dieser Industriebranche ausgegangen. Potentiale für die technische Weiterentwicklung bestehen vor allem hinsichtlich einer weiteren Verkleinerung der Abmessungen und weiteren Erhöhung des Automatisierungsgrades der Anlage. Bei der zukünftigen Vermarktung ist besonders der Aspekt der Prozessintegration entscheidend für den Erfolg und muss daher während der Weiterentwicklung im Vordergrund stehen. Hierzu wird über eine Kooperation mit Herstellern von Waschlinien für die Textilindustrie, wie z. B. der Fa. Küster, nachgedacht.

8 Ergebnisse Dritter

Forschungsergebnisse von dritter Seite mit Relevanz für das durchgeführte Vorhaben, wurden u.a. in gemeinsamen Exkursionen der Projektbeteiligten einer genaueren Prüfung unterzogen. Mit anderen Wissenschaftlern und Technikern (z.B. des HITK in Hermsdorf) steht EnviroChemie nach wie vor in Kontakt, um einen Erfahrungsaustausch in Gang zu halten. Bei der Besichtigung von bereits realisierten Projekten wurde jedoch erneut deutlich, dass der mit der Heiß-Nanofiltration verfolgte prozessintegrierte Ansatz des betrieblichen Umweltschutzes nach wie vor ohne direkte Parallele ist, und sich wesentlich von den realisierten Konzepten in Form von nach geschalteten Anlagen für die Abwasserbehandlung unterscheidet.

9 Veröffentlichung der Ergebnisse

Die Projektergebnisse wurden zusammen mit der Universität Wuppertal anlässlich der „Woche der Umwelt“ auf Einladung des Bundespräsidenten im Park von Schloss Bellevue in Berlin im Juni 2007 einem breiten Fachpublikum zugänglich gemacht.

Weitere Veröffentlichungen sind:

- Fehling, G. (2006). Prozessintegrierter Umweltschutz in der Textilindustrie durch Nanofiltration von heißem Waschwasser aus der Reaktivnachwäsche. Diplomarbeit, Fachhochschule Lippe und Höxter, Fachbereich 8
- Rudloff, T. (2007). Bachelor Thesis, Bergische Universität Wuppertal, Fachgebiet Sicherheitstechnik/Umweltchemie
- Engelhart, M. (2007). Nutzung selektiver Stofftrennung durch Nanofiltration im produktionsintegrierten Umweltschutz. 7. Aachener Tagung Wasser und Membranen, T. Melin, J. Pinnekamp, M. Dohmann, W13-1 – W13-11, ISBN 3-86130-888-6
- Hildenbrand, J., Marzinkowski, J.M., Dieners, G., Sasse, J. (2007). Anwendung einer Heiß-Nanofiltrationsanlage zur Ertüchtigung im Produktionsprozess - Erfahrungen aus dem Projekt PIWATEX, 7. Aachener Tagung Wasser und Membranen, T. Melin, J. Pinnekamp, M. Dohmann, P1-1 – P1-7, ISBN 3-86130-888-6
- Hildenbrand, J., Rabhi, A., Marzinkowski, J.M. (2007). Anwendung von keramischen und Polymermembranen für die Behandlung von Prozesswässern der Textilindustrie. Vortrag Dechema „Industrietage Wassertechnik“, 13. – 14. November 2007, Frankfurt / Main
- Bohner, C. (2008). Membrane technology for recycling and recovery of resources in industrial water and wastewater applications – from lab tests to production experiences. World Filtration Congress, April 14 – 18, 2008, Leipzig

Die zukünftige Verbreitung der Projektergebnisse wird auf einschlägigen Messen und Fachtagungen sowie in Fachpublikationen erfolgen, hier insbesondere auf den Messen „IFAT“ und „Filtech“ im Jahr 2008.

Roßdorf, den 7.12.2007

(G. Hupfer)

(i.V. Dr. M. Engelhart)

