

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

31/10/2016

Projekttitel:

Galvano-MD

„Membrandestillation zur energieeffizienten Behandlung (Aufkonzentrierung) von Galvanikflüssigkeiten“

Projektnummer: 843772

Ausschreibung	4. Ausschreibung e!Mission.at
Projektstart	01/05/2014
Projektende	31/10/2016
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	30 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	AEE - Institut für Nachhaltige Technologien
AnsprechpartnerIn	DI Christoph Brunner
Postadresse	A-8200 Gleisdorf, Feldgasse 19
Telefon	+43 3112-5886
Fax	+43 3112-5886-18
E-mail	c.brunner@aee.at
Website	http://www.aee-intec.at/

Galvano MD

Membrandestillation zur energieeffizienten Behandlung (Aufkonzentrierung) von Galvanikflüssigkeiten

AutorInnen:

Christian Platzer
AEE INTEC

Sarah Meitz
AEE INTEC



Christoph Brunner
AEE INTEC

Philipp Klein
ENVICARE



Bernhard Mayr
ENVICARE

Rebecca Schwantes
SolarSpring GmbH



Robert Gampmayer
ROTREAT Abwasserreinigung GmbH



1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	6
2.1	Aufgabenstellung	6
2.2	Schwerpunkte des Projektes	7
2.3	Einordnung in das Programm	8
2.4	Verwendete Methoden	9
2.5	Aufbau der Arbeit	9
3	Inhaltliche Darstellung	10
3.1	Membrandestillation (MD) als Schlüsseltechnologie	10
3.1.1	Begriffsbestimmung Membrandestillation	10
3.1.2	Funktionsprinzip des Membrandestillations-Verfahrens	13
3.2	Identifikation von potentiellen Integrationspunkten im Galvanikprozess	15
3.2.1	Das Unternehmen Roto Frank Austria GmbH	15
3.2.2	Begriffsbestimmung Galvanik	16
3.2.3	Darstellung des Integrationspunktes	17
3.3	Problemstellung und Lösungsansatz am Integrationspunkt Dickschichtpassivierung der Trommelanlage	20
3.3.1	Lösungsansatz am Integrationspunkt Dickschichtpassivierung der Trommelanlage	22
3.4	Membranmodulentwicklung und Moduldesign zur Konzentration von Galvanikflüssigkeit	23
3.4.1	Theoretische und labortechnische Voruntersuchungen zur Galvanikflüssigkeit und ihrer Bestandteile und Identifikation geeigneter Membranmaterialien	24
3.4.2	Nachweis der Eignung der MD-Membranen zum Einsatz im geforderten Stoffsystem	26
	Kontaktwinkelmessung:	26
	Liquid Entry Pressure Messungen (LEP) - (Flüssigkeitseintrittsdruck):	30
	Untersuchungen der Funktionsweise der MD mit einer Flachmembranzelle im Labor	32
	Thermodynamische Analyse – Bestimmung der Leistungsfähigkeit des MD Verfahrens	35
3.5	Versuchsaufbau – Membrandestillationsanlage	42
3.5.1	Entwicklung einer Membrandestillations-Technikumsanlage	42
3.5.2	Aufbau und Verfahrensablauf der Technikumsanlage	43
3.6	Durchführung und Analyse der Versuchsreihen im Galvanikbetrieb	45
3.6.1	Versuchsphase 1 Vorversuche und Machbarkeitsstudie – mit einer Plexiglas-Flachmembrantestzelle	46
3.6.2	Ergebnisse der Versuchsphase I - Machbarkeitsstudie	47
3.6.3	Versuchsphase 2: Hauptversuche – mit den entwickelten Spiralwickelmodulen	52
3.6.4	Aufkonzentrierungsversuche – Produktgenerierung aus dem Spülwasser	58
3.6.5	Analyse und Identifikation optimaler Betriebsparameter	67
3.7	Systemintegration und Business Case am Beispiel Roto Frank Austria GmbH	70

3.7.1	Nutzengewinn bei Integration der Membrandestillation	70
3.7.2	Energetische Integration der Membrandestillation	72
3.7.3	Das Scale-Up Konzept für die Roto Frank Austria GmbH.....	75
3.7.4	Business Case	77
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	84
5	Ausblick und Empfehlungen.....	88
5.1	Forschungsbedarf	88
5.1.1	Entwicklung und Identifikation geeigneter Membranmaterialien.....	88
5.1.2	Membranmoduldesign.....	89
5.1.3	Systementwicklung einer großtechnischen Anlage, Langzeitbetriebserfahrung und Verfahrensautomatisierung	91
6	Literaturverzeichnis	92
7	Anhang	93
8	Kontaktdaten.....	95

2 Einleitung

In den energie- und ressourcenintensiven Branchen der produzierenden Industrie insbesondere in der Metallerzeugung und –verarbeitung sollen Produktionsprozesse durch die effiziente Nutzung von Ressourcen und durch den Einsatz von erneuerbaren Energiequellen in Zukunft nachhaltiger gestaltet werden. Im Rahmen des Projektes „Galvano-MD“ wurde ein neuartiges Membrandestillationsverfahren (MD-Verfahren) zur Rückgewinnung von wertvollen Galvanikbadinhaltsstoffen und zur Schließung des Wasserkreislaufes in der Galvanikindustrie entwickelt bzw. weiterentwickelt und auf seine Anwendbarkeit getestet.

Eine weitere Zielsetzung des Projektes war es das MD-Verfahren dahingehend zu optimieren, dass der thermische Energiebedarf optimaler Weise aus der Abwärme des Galvanikprozesses und damit klimaneutral erfolgen kann.

2.1 Aufgabenstellung

Betrachtet man den Industriezweig der Metalloberflächenbehandlung (Galvanotechnik), so findet man entlang des Fertigungsprozesses besonders energie- und ressourcenaufwendige Arbeitsschritte.

Ein Beispiel dafür stellt das Spülen der Werkstücke dar. In Galvanikbetrieben besteht die Notwendigkeit das galvanisierte oder gebeizte Werkstück nach dem eigentlichen Aktivbad mit Spülwasser abzuspülen. Durch die Spülung in einem externen Becken werden wertvolle Wirkstoffe wie beispielsweise Passivierungsflüssigkeiten aus dem Aktivbad ausgetragen und es entstehen große Mengen an mit Galvanikbestandteilen „verunreinigtem“ Abwasser.

Mangels effizienter Rückgewinnungstechnologien werden diese Abwässer derzeit ungenutzt verworfen bzw. müssen aufwändig und mit erheblichem Energieeinsatz gereinigt werden. Die wertvollen Galvanikwirkstoffe gehen dabei mit dem Spülwasser verloren.

In der Galvanikindustrie besteht somit die Notwendigkeit das Spülwasser dahingehend zu behandeln, dass einerseits die Galvanikbestandteile aufkonzentriert und dem Galvanikaktivbad wieder zugefügt werden können und andererseits das Spülwasser, von den Galvanikbestandteilen „gereinigt“, ebenfalls wieder verwendet werden kann.

2.2 Schwerpunkte des Projektes

Im Rahmen des Projektes Galvano-MD wurde die Membrandestillation für den Einsatz zur Badpflege von Galvanikabwässern weiterentwickelt.

Die Membrandestillation wurde bisher überwiegend in der Meerwasserentsalzung angewandt. Der **Schwerpunkt** des Projektes war die Technologie für die speziellen Anforderungen bei der Behandlung von Galvanikflüssigkeiten aus der Metalloberflächenbehandlung weiterzuentwickeln

Dazu wurden im Rahmen des Projektes gemeinsam mit der Industrie besonders potentielle Anwendungsfälle für die Membrandestillation identifiziert, konkreten Problemstellungen definiert und ein technischer Lösungsansatz entwickelt.

Besonders im Prozessschritt der Passivierung kommt es im Galvanikprozess zu erheblichen Verschleppungen des kostenintensiven Passivierungsaktivbades in das Abwasser (siehe 3.2 Identifikation von potentiellen Integrationspunkten im Galvanikprozess).

Der technische Lösungsansatz wurde daher insbesondere für den Prozessschritt der **Dickschichtpassivierung** sowie dem zugehörigen **Spülprozess** entwickelt.

Die **Reduktion** des **Abwasseranfalls** bzw. **Schließung** des **Wasserkreislaufes** in der Galvanikindustrie sowie **Rückgewinnung wertvoller Galvanikbad-Inhaltsstoffe** stellten das übergeordnete Projektziel dar.

Zur Erreichung diese übergeordneten Ziels wurden im Rahmen des Projektes Galvano-MD untenstehende Arbeitsschritte verfolgt.

1. **Entwicklung** eines auf den Galvanikprozess angepasstes energieeffizientes Membrandestillationsverfahren (**MD-Verfahren**) und **Membranmodul**
2. Ermittlung **optimale Betriebsparameter** hinsichtlich Maximierung des transmembranen Flusses und Energiebedarfsminimierung, sowie der Nachweis der Erreichung der geforderten Konzentrationen / **Produktqualitäten**
3. Konzeption eines **Anlagen-Scale-Up** für den wirtschaftlichen und industriellen Einsatz; Dabei soll die thermische Energieversorgung des MD-Verfahrens weitestgehend aus betriebsinternen Abwärmequellen oder solarthermisch erfolgen.

2.3 Einordnung in das Programm

Das vorliegende Projekt trägt zu den 3 Projektzielen des Forschungs- und Technologieprogramms „e!MISSION.at – 4.Ausschreibung“ bei, indem ein System entwickelt wurde, welches die Energieeffizienz der Abwasserbehandlung in der betrachteten Industriebranche steigert, die Kosten der Behandlung senkt und die Technologiekompetenz durch die Schließung von Ressourcenkreisläufen stärkt.

Galvano-MD wurde innerhalb des Schwerpunkts „Energieeffizienz und Energieeinsparung“ zum Subschwerpunkt „Energieeffizienz in Industrie und Gewerbe“ eingereicht. Durch das im Projekt weiterentwickelte Verfahren der Membrandestillation zur Aufkonzentrierung von Galvanikflüssigkeiten (Abtrennung von Klarwasser) wird die Energieeffizienz von Produktionsprozessen durch den Einsatz und die Entwicklung neuer Verfahren in energieintensiven Industriebranchen gefördert. Zusätzlich kann durch den Einsatz von „Low Exergy“-Systemen für industrielle Prozesse (wie beispielsweise der Membrandestillation) ein prozessintegrierter Einsatz erneuerbarer Energien mit Schwerpunkt Mitteltemperaturbereich ermöglicht werden.

2.4 Verwendete Methoden

In der methodischen Vorgehensweise zum Erreichen der Zielsetzung und Beantwortung der wissenschaftlichen Fragestellungen wurde das Projekt Galvano MD nach dem für Systementwicklungen klassischen **Wasserfallmodell** strukturiert, wobei Tätigkeiten auf den Erkenntnissen und Ergebnissen seines jeweiligen Vorgängers aufbauten.

Der schrittweise Ablauf unter Berücksichtigung der Projektstruktur lautete wie folgt:

1. Identifikation von potentiellen **Integrationspunkten** im Galvanikprozess
2. Identifikation von geeigneten **Membranmaterialien** sowie experimentelle Prüfung der Eignung von MD-Membranen unter Einsatzbedingungen
3. Theoretische und labortechnische **Voruntersuchungen zur Galvanikflüssigkeit** und ihrer Bestandteile
4. Identifikation einer geeigneten **Membranmodulkonfiguration** für die Reinwasserabtrennung aus Galvanikflüssigkeiten sowie konstruktive Umsetzung des Moduls
5. Entwicklung und Errichtung einer **Membrandestillationsanlage** in Containerbauweise
6. Durchführen von **Versuchsreihen** und Analyse und Darstellung der Messergebnisse in 2 Phasen:
 - a. Phase 1 – Voruntersuchungen und Machbarkeitsstudie mittels Flachmembrantestzelle
 - b. Phase 2 – Durchführung und Analyse der Versuchsreihen in der Produktion eines Galvanikbetriebes am Integrationspunkt Dickschichtpassivierung mittels Spiralwickelmodulen
7. Entwicklung eines **Scale-Up Konzepts** zur Systemintegration für den Anwendungsfall der Dickschichtpassivierung
8. **Monetäre, stoffliche und energetische Bewertung** des Einsatzes der Membrandestillation durch Vergleich des IST-Stands mit dem Scale-Up Konzept

2.5 Aufbau der Arbeit

Der vorliegende Bericht ist folgendermaßen aufgebaut:

- Zunächst wird in Kapitel 2 dargestellt, welche Arbeitsschritte zu den Ergebnissen führten.
- Kapitel 3 umfasst die inhaltliche Darstellung der Projektarbeit. Hier finden sich neben einer Beschreibung der Technologie, die im Projekt entwickelten Innovationen sowie ihre Evaluierung.
- Die Projektergebnisse sind in Kapitel 4 zusammengefasst.
- Kapitel 5 gibt einen Ausblick auf zukünftige Entwicklungen und zeigt Empfehlungen sowie den Forschungsbedarf der noch notwendig ist um die Technologie MD für den Einsatz in der Galvanikindustrie zur endgültigen Marktreife zu führen.
- In Kapitel 6 ist weiterführende Literatur gelistet, Kapitel 7 enthält als Anhang Ergebnisse, welche nicht in den Bericht selbst aufgenommen wurden, um die Lesbarkeit zu gewährleisten.

3 Inhaltliche Darstellung

3.1 Membrandestillation (MD) als Schlüsseltechnologie

Die Membrandestillation (MD) ist ein **thermisch getriebenes Separations- / Konzentrationsverfahren**, bei dem die Separation durch einen Phasenwechsels erfolgt. Eine poröse, hydrophobe (wasserabstoßende) Membran stellt hierbei eine Barriere für die flüssige Phase (z. B. dem Galvanikspülwasser) eines Fluidstroms dar, die dampfförmige Phase (z.B. Wasserdampf) jedoch kann durch die Poren der Membran permeieren. Die treibende Kraft für den Prozess bildet ein Partialdampfdruckgefälle, welches durch eine Temperaturdifferenz hervorgerufen wird.

3.1.1 Begriffsbestimmung Membrandestillation

Um die Lesbarkeit des Textes zu erleichtern werden eingangs die wichtigsten Begriffe im Zusammenhang mit dem MD-Verfahren erläutert bzw. definiert.

Hydrophob: In der Membrandestillation kommen hydrophobe (= wasserabweisende) Membrane zum Einsatz. Diese Eigenschaft spielt für die Funktionsweise der Trenntechnologie eine wesentliche Rolle, da nur dampfförmige Moleküle die Membran passieren sollen, Flüssigkeiten sollen an der Membranoberfläche zurückgehalten werden.

DCMD: Die Abkürzung DCMD steht für „Direct-Contact-Membrane-Destillation“ (zu Deutsch „Direkt-Kontakt-Membrandestillation“) und ist eine von mehreren möglichen Konfigurationen bei der Membrandestillation. Die DCMD beschreibt dabei eine Modulkonfiguration bei der das Feed vom Permeat nur durch die Membran getrennt ist. Dadurch steht in diesem Fall nur die Membran als Hindernis dem Stofftransport entgegen, wodurch in Folge hohe transmembrane Flüsse erzielbar sind.

Feed: Als Feed wird in der Membrandestillation der im **Feed-Kreislauf** der Membran fließende warme Zulaufstrom bezeichnet.

In der dargestellten Thematik ist das Feed das mit Passivierungsflüssigkeit verunreinigte Spülwasser, welches dahingehend behandelt wird, dass reines Wasser (Permeat) abgetrennt wird und somit eine Aufkonzentrierung stattfindet wodurch am Ende ein Passivierungskonzentrat (Retentat) erzeugt wird.

Retentat: Retentat (von lateinisch retinere = zurückhalten) ist ein Fachbegriff in der Membrantechnik. Als Retentat (alternativ Konzentrat) wird das Fluid bezeichnet, das beim Trennprozess von der Membran zurückgehalten wird. Als Gegenteil dazu wird das durch die Membran permierende Fluid als Permeat bezeichnet.

Im konkreten Anwendungsfall ist das Retentat das generierte Produkt (konzentrierte Passivierungsflüssigkeit).

Permeat: In der Membrantechnik wird der die Membran durchdringende (permeierende) Stoff als Permeat bezeichnet.

Im konkreten Anwendungsfall wird reines Wasser als Permeat abgetrennt.

Kühlmedium: Als Kühlmedium wird in der DCMD Konfiguration das im **Kühlkreislauf** der Membranmoduls bzw. MD Anlage fließende kalte Medium bezeichnet. Aufgrund dessen, dass sich in der DCMD Konfiguration das Permeat mit dem Kühlmedium vermengt und gemeinsam im Kühlkreis zirkuliert, entspricht das Kühlmedium dem Permeat. Dieser besondere Fall gilt jedoch nur für die DCMD Konfiguration.

Im konkreten Anwendungsfall wurde als Kühlmedium VE-Wasser (Demineralisiertes Wasser, bzw. vollentsalztes Wasser) eingesetzt.

Im Falle einer AGMD (Air-Gap-Membrane-Distillation), bei der das Permeat in einem separaten (Kondensator) Kanal zwischen dem Feed-Kreislauf und dem Kühlkreislauf abgezogen wird, kann das Kühlmedium unabhängig vom Permeat gewählt werden. Hier würde sich z.B. auch Rohwasser anbieten.

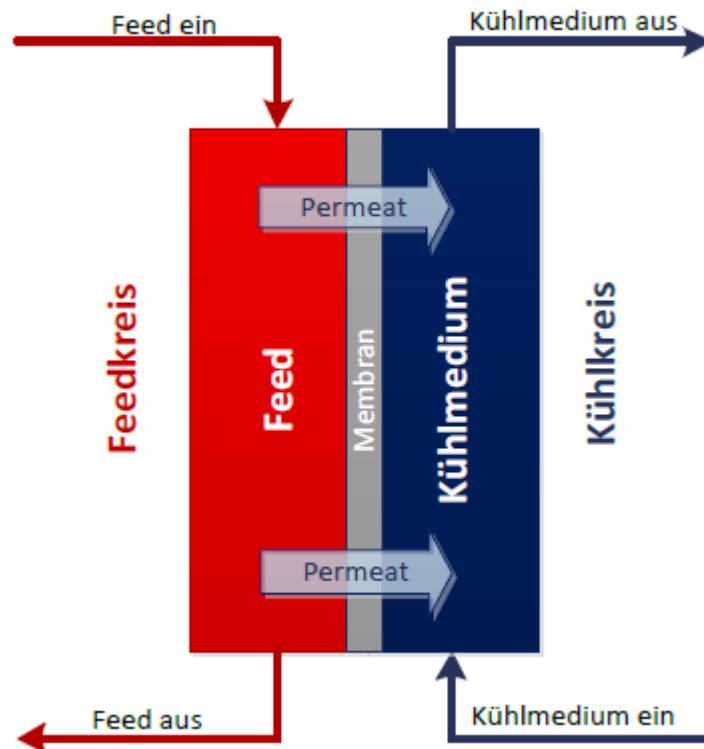


Abbildung 1: Stoffkreise bei einer Direct-Contact-Membrandestillation (DCMD) [Quelle: AEE INTEC]

Temperaturdifferenz: Die treibende Kraft des Membrandestillationsprozesses ist die transmembrane Dampfdruckdifferenz. Diese wird durch das Aufbringen einer Temperaturdifferenz zwischen warmer Feed- und kalter Kühlmediumseite des Membranmoduls erzeugt. Im eingesetzten DCMD Gegenstrommodul stellt sie die Differenz von Feed-Eintrittstemperatur zu Kühlmedium-Austrittstemperatur bzw. Feed-Austrittstemperatur zu Kühlmedium-Eintrittstemperatur dar. Abgekürzt wird die Temperaturdifferenz als ΔT in der Einheit [K].

Feed-Temperatur: Ein wichtiger Parameter im Membrandestillationsprozess ist die Feed-Temperatur (Feed-Betriebstemperatur). In Membrandestillationsanwendungen liegt diese meist im Bereich von 20

bis 90 °C. Die Feed-Temperatur bestimmt maßgeblich den transmembranen Fluss, welcher exponentiell mit steigender Feed-Temperatur zunimmt. Wird beispielsweise die Temperatur des Feeds bei gleichzeitiger konstanter Temperaturdifferenz zwischen dem warmen und kalten Fluid erhöht, steigt der Dampfdruck an. Als Folge des Anstiegs des Dampfdrucks (= Triebkraft) nimmt auch der transmembrane Fluss zu.

Transmembraner Fluss: Eine der wichtigsten Kennzahlen zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit des Membrandestillationsprozesses ist der transmembrane Fluss. Er gibt Auskunft über die Wirksamkeit der Abscheidung und der Leistungsfähigkeit eines Membranmoduls. In der Einheit $[kg/m^2 \cdot h]$ gibt er die abgetrennte Masse des Permeats pro Stunde, bezogen auf die Membranfläche an.

Spezifischer Energiebedarf: Der spezifische Energiebedarf bildet den zur Bereitstellung der Betriebstemperaturen notwendigen thermischen Energiebedarf bezogen auf die gewonnene / abgetrennte Permeatmenge in m^3 ab. Die Einheit wird angegeben in $[kWh/m^3_{PERMEAT}]$.

Durchfluss:

Als Durchfluss wird der jeweilige Volumenstrom in Feed- und Kühlkreis bezeichnet. In der Regel werden in der Membrandestillation beide Kreise im Gegenstrom mit identem Volumenstrom betrieben. In allen im Rahmen des Projektes durchgeführten Experimenten entspricht der Permeat-Volumenstrom $Q_{Kühlmedium} [l/h]$ jeweils dem Feed-Volumenstroms $Q_{Feed} [l/h]$ ($Q_{Feed} = Q_{Kühlmedium}$).

Um die Lesbarkeit des Textes zu erleichtern, werden im weiteren Dokument der Feed-Volumenstrom und damit gleichermaßen der Permeat-Volumenstrom als „**Durchfluss**“ $[l/h]$ bezeichnet.

Fouling: Fouling bezeichnet in der Membrantechnik eine Deckschichtbildung auf der Membran, die vor allem beim Einsatz von porösen Membranen eine wesentliche Rolle spielt. Problematisch sind Foulingeffekte vor allem in gasförmigen und flüssigen Medien mit hohem Schwebstoffanteil. Aufgrund des geringen Porengrößen der Membran können Schwebstoffe nämlich die Membranen verblocken. Je nach Stärke des Effekts kann eine Minimierung der Abtrennleistung durch Verminderungen des transmembranen Flusses die Auswirkung sein. Um Foulingeffekten entgegenzuwirken kann bereits vor dem Membranmodul eine Filtration des Mediums durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Membran entweder mittels Wasser oder mittels Reinigungschemikalie zu reinigen sowie die Betriebsparameter bestmöglich an die Eigenschaften des zu behandelten Mediums anzupassen.

Spiralwickelmodul: Das Spiralwickelmodul gehört zu den Flachmembranmodulen. Beim Spiralwickelmodul werden eine oder mehrere Membrantaschen gemeinsam mit einem Spacer spiralförmig um ein Permeatrohr gewickelt. Die Membrantaschen bei den Wickelmodulen bestehen aus zwei Membranen in denen ein Spacer zur Permeatabfuhr eingearbeitet ist. Die Membrantasche ist an drei Seiten geschlossen; die vierte offene Seite ist an das Permeat-Sammelrohr angeschlossen. Das Feed tritt an der Stirnfläche des Moduls ein und fließt axial durch das Modul. Das Permeat hingegen fließt dem Sammelrohr spiralförmig zu (siehe Abbildung 2).

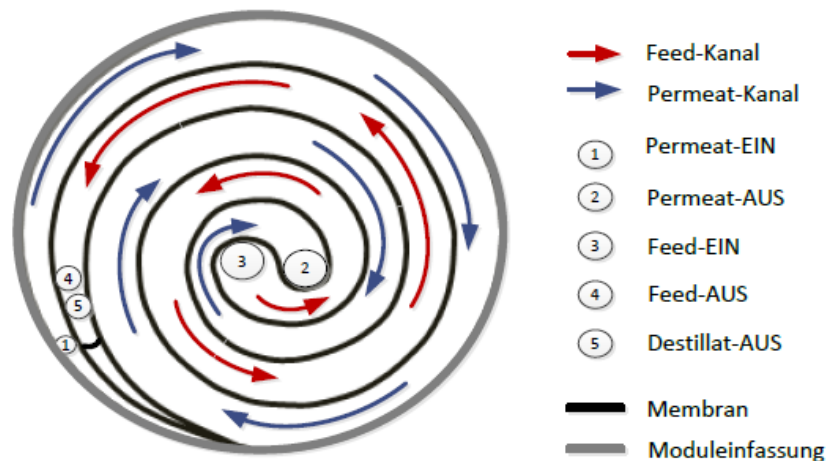


Abbildung 2: Strömungsführung in einem Spiralwickelmodul [1]

3.1.2 Funktionsprinzip des Membrandestillations-Verfahrens

Die Membrandestillation (MD) ist wie eingangs erwähnt ein thermischer Trennprozess, bei dem nur dampfförmige Moleküle durch eine poröse, hydrophobe (wasserabstoßende) Membran diffundieren können. Das flüssige Feed steht dabei in direktem Kontakt mit einer Seite der Membran, deren hydrophobe Eigenschaften aber ein Eindringen der Flüssigkeit in die Poren der Membran durch die vorherrschende Oberflächenspannung verhindern. Dadurch entstehen Flüssigkeit-Dampf-Phasengrenzflächen an den Öffnungen der Membranporen.

Die Funktionsweise der MD ist dadurch gekennzeichnet, dass auf der Permeatseite der Membran eine wässrige Lösung fließt, welche eine niedrigere Temperatur aufweist als das Feed (Direct-Contact-Membrane-Destillation, kurz DCMD). Das Feed (= mit Galvanikbestandteilen verunreinigtes Spülwasser) muss daher aufgewärmt werden. Die dadurch vorherrschende Temperaturdifferenz bedingt eine Partial-Dampfdruckdifferenz (= Triebkraft) zwischen den beiden Seiten, wodurch die flüchtigen Bestandteile des Feeds (= Wasser) verdampfen. Im dampfförmigen Zustand kann dieses durch die Membran diffundieren. An der kalten Flüssigkeits-Dampf-Phasengrenzfläche auf der Kühlkreisseite der Membran kondensiert der Wasserdampf aus. [3], [4], [5], [6]

Aufgrund der Tatsache, dass die Triebkraft über die Temperaturdifferenz bestimmt wird, ist nicht nur die absolute Temperatur sondern auch die Differenz zwischen Feed und Permeat ausschlaggebend für die Leistungsfähigkeit. Im Vergleich zu konventionellen thermischen Verdampfungsverfahren ist der thermische Energiebedarf der Membrandestillation aufgrund der geringen benötigten Feed-Temperaturen (40-90°C) deutlich geringer. Das relativ geringe Temperaturniveau begünstigt die Einbindung von Abwärme. Die Funktionsweise der Membrandestillation zeigt Abbildung 3. [5], [7]

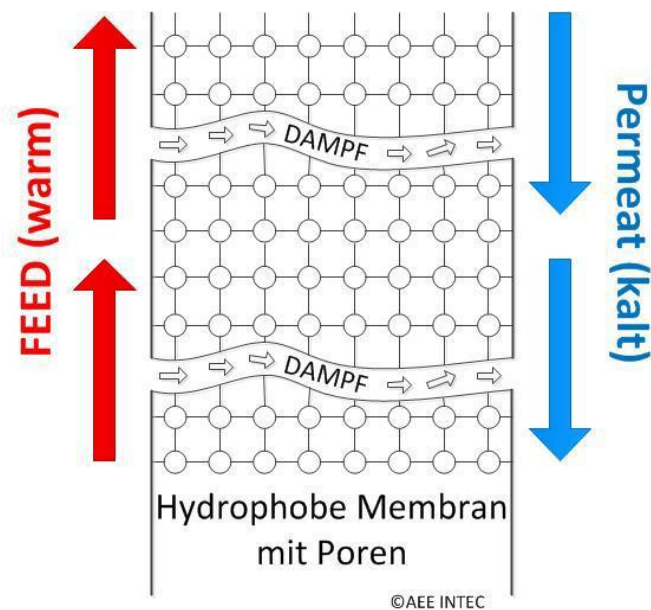


Abbildung 3: Funktionsweise einer Direct-Contact-Membrandestillation (DCMD) [Quelle: AEE INTEC]

Die Membrandestillations-Anlagen wurden bisher überwiegend zur Entsalzung von Meer- und Grundwasser zur Trinkwassererzeugung eingesetzt. Die Behandlung von Galvanikflüssigkeiten ist ein neuer Anwendungsbereich für die MD.

3.2 Identifikation von potentiellen Integrationspunkten im Galvanikprozess

Bei der Identifikation von potentiellen Integrationspunkten für das MD-Verfahren und der Ausarbeitung des Integrationskonzeptes wurde besonderer Fokus auf jene **Prozessschritte** in der Galvanik gelegt, die derzeit die **größte Abwassermenge** als auch die **höchsten Kosten** im Galvanikprozess verursachen.

Die Analyse des Galvanikprozesses erfolgte am Beispiel des Industrieunternehmens Roto Frank Austria GmbH am Standort Kalsdorf bei Graz.

3.2.1 Das Unternehmen Roto Frank Austria GmbH

Die Umsetzung der Membrandestillation als Lösungsvorschlag der Abwasserproblematik in der Galvanik wurde am **Anwendungsbeispiel** des Industrieunternehmens **Roto Frank Austria GmbH** ausgeführt.

Roto Frank Austria GmbH zählt zur Branche der Herstellung von Metallerzeugnissen (ÖNACE 25.72-2: Herstellung von Schlössern aus unedlen Metallen). Am Standort Kalsdorf werden folgende Produkte hergestellt:

- Beschläge für Drehkipp-/Dreh-/Kipp- oder Stulpflügel für Kunststoff-, Holz und Aluminiumprofile
- Beschläge für Schiebe-, Kippschiebe-, Hebeschiebe- und Faltschiebeelemente
- Mechanische und elektromechanische Mehrfachverriegelungssysteme für Eingangstüren aus Kunststoff, Holz und Aluminium
- Fensterladenbeschläge

Daneben ist die Firma Roto Frank Austria GmbH Zulieferer der Roto Gruppe für Zinkdruckguss- und Kunststoffteile und Zulieferer für die Autoindustrie.

3.2.2 Begriffsbestimmung Galvanik

Um die Lesbarkeit des Textes zu erleichtern werden eingangs die wichtigsten Begriffe im Zusammenhang mit dem Galvanikprozess erläutert bzw. definiert.

Wirkbad: Als Wirkbad oder auch Aktivbad werden alle elektrolytisch und chemisch arbeitenden Bäder verstanden, in denen eine chemische oder elektrochemische Reaktion mit der Werkstückoberfläche stattfindet.

Passivierung: Dickschichtpassivieren ist eine korrosionsbeständige Oberflächenveredelung durch Beschichten auf der Basis Chrom(III)-haltiger Verbindungen. Die Passivierung dient dazu die Oberflächengüte eines Werkstückes sowie die Korrosionsbeständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen zu erhöhen. Durch eine Nachversiegelung kann diese noch erhöht werden.

Inhibitoren: Ein Inhibitor (lat. inhibere ‚unterbinden‘, ‚anhalten‘) ist ein Hemmstoff, also ein Stoff, der eine oder mehrere Reaktionen so beeinflusst, dass diese verlangsamt, gehemmt oder verhindert werden. *In der Passivierung gelten vor allem die Stoffe Zink und Eisen als inhibierend – kommen diese Stoffe in zu hohen Konzentrationen vor, hemmen sie den Passivierungsvorgang und machen die Passivierungslösung unbrauchbar.*

Nachschärfen: Um den Prozesse bedingten Chemikalienverbrauch im Wirkbad, den Austrag von Galvanikflüssigkeiten aus dem Wirkbad durch die Werkstücke (= Verschleppungen) sowie die Verdünnung durch den Eintrag von Fremdstoffen auszugleichen und die Standzeit der Bäder zu erhöhen, wird als Badpflegemaßnahme in das Wirkbad regelmäßig Frischchemikalie nachdosiert (= „nachgeschärft“).

Gestellanlage: Der Oberflächenbehandlungsprozesse ist so konzipiert, dass dieser in Tauchanlagen mit **Gestellen als Warenträger** durchgeführt wird. Dabei wird das Werkstück in die Behandlungslösung getaucht und wieder ausgehoben. Ist der Warenträger in Form eines Gestelles ausgeführt spricht man von einer Gestellanlage. Diese kann sowohl für Kleinteile als auch für große Werkstücke wie beispielsweise in der Automotive-Industrie eingesetzt werden.

Trommelanlage: Der Oberflächenbehandlungsprozesse ist so konzipiert, dass dieser in Tauchanlagen mit **Trommeln als Warenträger** durchgeführt werden. Trommeln kommen vor allem dann zum Einsatz, wenn sehr kleine Teile in großer Stückzahl (= **Trommelware**) behandelt werden. Die zumeist aus Kunststoff gefertigten Trommeln haben Löcher, um ein Eindringen der Prozessflüssigkeiten zu gewährleisten. Durch die schöpfende Wirkung der Trommel spielt die Verschleppungen d.h. der Austrag von Wirkbadinhaltsstoffen vor allem bei Trommelware eine wesentliche Rolle.

3.2.3 Darstellung des Integrationspunktes

Die Wahl geeigneter Integrationspunkte für die MD erfolgte wie oben gesagt unter dem Aspekt jene Prozessschritte zu identifizieren, die derzeit die **größte Abwassermenge** als auch die **höchsten Kosten** im Galvanikprozess verursachen. Dazu wurden Experten aus dem Bereich Galvanik- und Verfahrenstechnik wie auch dem Industrieunternehmen (ROTO Frank) einbezogen. Folgende mögliche Integrationspunkte wurden als besonders erfolgversprechend ausgemacht:

1. Spülwasser aus der Dickschichtpassivierung einer Trommelanlage (PT)
 - Aufbereitungsziel: 100 ml/l Konzentrat pH = 2 und Reinwasser
 - Wirkstoff: Chrom(III), Konzentration unbekannt
 - Inhibitoren des Prozesses: Eisen und Zink durch Verschleppung
2. Spülwasser aus der Dickschichtpassivierung einer Gestellanlage (PG)
 - Aufbereitungsziel: 200 ml/l Konzentrat pH = 2 und Reinwasser
 - Wirkstoff: Chrom(III), Konzentration unbekannt
 - Inhibitoren des Prozesses: Eisen und Zink durch Verschleppung
3. Trocknungswasser aus der Versiegelung einer Trommelanlage (VT)
 - Aufbereitungsziel: 400 ml/l Konzentrat pH = 10 und Reinwasser

Je nach Größe der zu behandelnden Teile, werden große Bauteile in der **Standgalvanik** auf Gestellen oder kleine Bauteile bzw. Schüttgut in der **Trommelgalvanik** behandelt. Die beiden Ausführungen der Galvanik bei Roto Frank Austria GmbH sind in Abbildung 4 dargestellt.



Abbildung 4: Darstellung der galvanischen Prozesse der Roto Frank Austria GmbH – links: Standgalvanik; rechts: Trommelgalvanik (Foto: AEE INTEC)

Verschleppungen, d.h. der Austrag bzw. Eintrag von Wirkbadinhaltsstoffen, spielen vor allem bei **Trommelware** eine wesentliche Rolle. Die Werkstücke werden hier in Gittertrommeln von einem Wirkbad ins nächste Behandlungsbad transportiert.

In diesem Prozessschritt kommt es dadurch zur **Verschleppung** von **kostenintensiven Wirkbad-Inhaltsstoffen** in das nachfolgende Spülbad. Hier sind je nach Werkstückgeometrie eine Verschleppungen von **6 und 7 l je Trommel** möglich. Die Ursachen und Auswirkungen der Verschleppungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht der Ursachen und Auswirkungen der Verschleppungen

Ursache	Auswirkung
Eintrag von Verschleppungen aus vorgelagerten Wirkbäder in das Passivierungsbad	• Verunreinigungen des Passivierungsbades • Passivierungsbad verliert Wirkung durch z.B. Eintrag von Hemmstoffen (Fe, Zn) • Entleerung des Passivierungsbades in gewissen Zeitabständen
Eintrag von Wasser aus dem vorgelagerten Spülprozess ins Passivierungsbad	• Verdünnung des Passivierungsbades/Prozessbadinhalt-stoffen • Nachschärfen mit Konzentrat erforderlich • Miteintrag von Hemmstoffen • Entleerung des Passivierungsbades in gewissen Zeitabständen
Austrag von Passivierungsflüssigkeiten aus dem Wirkbad (Verschleppung)	• Verschleppung von Prozesschemikalien • Eintrag von Passivierung in Spülbad → Spülbad verunreinigt • Entleerung Spülbad in gewissen Zeitabständen • Trommelgalvanik Verschleppung sehr hoch ! → kontinuierliches Abwasser in Form von verunreinigtem Spülwasser → Ausgleich mittels Frischwasserzufuhr

Der **Chemikalien Austrag/Verlust** verursacht **hohe Kosten**, zudem entsteht eine erhebliche Menge an mit Galvanikbestandteile verunreinigtes **Abwasser**. Unter diesen Gesichtspunkten wurde für die Integration der Membrandestillationsverfahren der kontinuierliche Überlauf des Abwassers aus dem Spülbad der **Dickschichtpassivierung der Trommelanlage (PT)** gewählt um daraus die wertvolle Passivierungsflüssigkeit zurück zu gewinnen – der Verfahrensablauf der Trommelgalvanik kann Abbildung 5 entnommen werden.

TROMMELANLAGE Verfahrensablauf

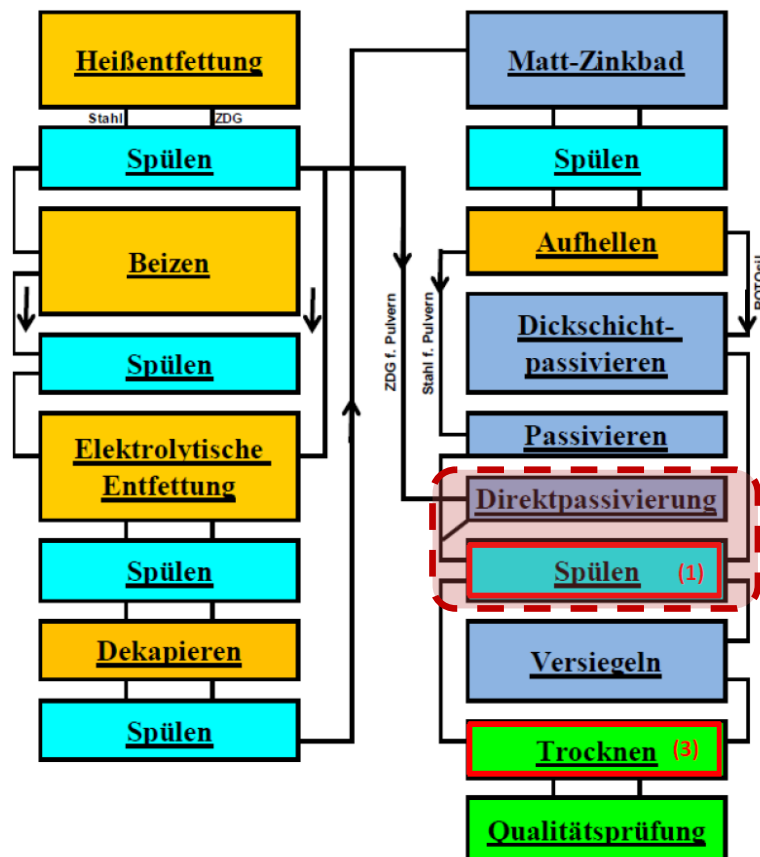


Abbildung 5: Gewählter Integrationspunkt Passivierung Trommelanlagen (PT)

3.3 Problemstellung und Lösungsansatz am Integrationspunkt Dickschichtpassivierung der Trommelanlage

Ein wesentliches Kriterium beim Abwasseranfall in Galvanikbetrieben ist die Spülmethode. Dabei kann zwischen einer externen Spülung im nachgeschalteten Spülbad oder einer Spülung direkt über dem Wirkbad unterschieden werden. Angewandt wird im Fall von Roto Frank eine **externe Spülung**. Die Abwasserentstehung in der Dickschichtpassivierung der Trommelanlage erfolgt in zwei Punkten:

- **Wirkbad (Passivierungsbad):** Im Passivierungsbad kommt es zum Eintrag von Verunreinigungen und Hemmstoffen aus vorgelagerten Prozessschritten sowie zum Austrag von (teurer) Passivierung mit der Trommel in das nachfolgende Spülbad (siehe Abbildung 6). Um der Problematik entgegenzuwirken muss im Passivierungsbad **Passivierungskonzentrat** nachgeschärft werden (**580 ml pro Trommel**). Die Standzeit des Wirkbades ist dennoch begrenzt - das Passivierungswirkbad muss in regelmäßigen Abständen verworfen werden, da es trotz Nachschärfens und Regenerierung seine Wirkung verliert. Durch die Entleerung des Wirkbades (3 - 4mal pro Jahr) entsteht ein besonders hochbelastetes Abwasservolumen.
- **Spülvorgang:** Aus dem Passivierungsbad kommt es durch die verunreinigten Werkstücke und der Transporttrommel zum Eintrag von Passivierungsflüssigkeit ins Spülbad. Die Einträge je Trommel sind hier enorm, da je nach Werkstückgeometrie Verschleppungen zwischen **6 und 7 l je Trommel** möglich sind. Zur Reinhaltung des Spülbades muss eine kontinuierliche Menge an **Frischwasser (400 l/h)** zugeführt sowie dieselbe Menge an **kontaminiertem Spülwasser** aus dem Spülbad entfernt werden. Das Abwasser wird in der betriebseigenen Kläranlage behandelt. Zusätzlich ist es derzeit erforderlich, das Spülbad etwa 3mal pro Woche vollständig zu entleeren (Volumen je Entleerung beträgt 1,1 m³).

Bei der von Roto Frank Austria GmbH werden allein in der Dickschichtpassivierung der Trommelgalvanik rund 69 l/h bzw. 1.100 l/d ausgetragen. **Jährlich** kommt es zum Eintrag (ins Spülbad) bzw. **Verlust** von rund **408.000 Liter** wertvoller **Passivierungsflüssigkeit**. Aus der **aktuellen Abwassersituation** resultieren hohe **Kosten** für das Unternehmen. Für die Pflege des Wirkbades und des Spülbades fallen Kosten in der Höhe von rund **250.000 € pro Jahr** an. Die Kosten umfassen die Aufwendungen für die Entsorgung des Passivierungsbad, die Kosten für das Passivierungskonzentrat zum Nachschärfen des Passivierungsbad, Kosten für die innerbetriebliche Behandlung des Abwassers aus dem Spülbad sowie Stillstandkosten die durch die Badpflege verursacht werden.

Eine Zusammenfassung des IST-Standes der Prozessführung bei Roto Frank Austria GmbH sowie die Pfade der Abwasserentstehung sind in Abbildung 6 dargestellt.

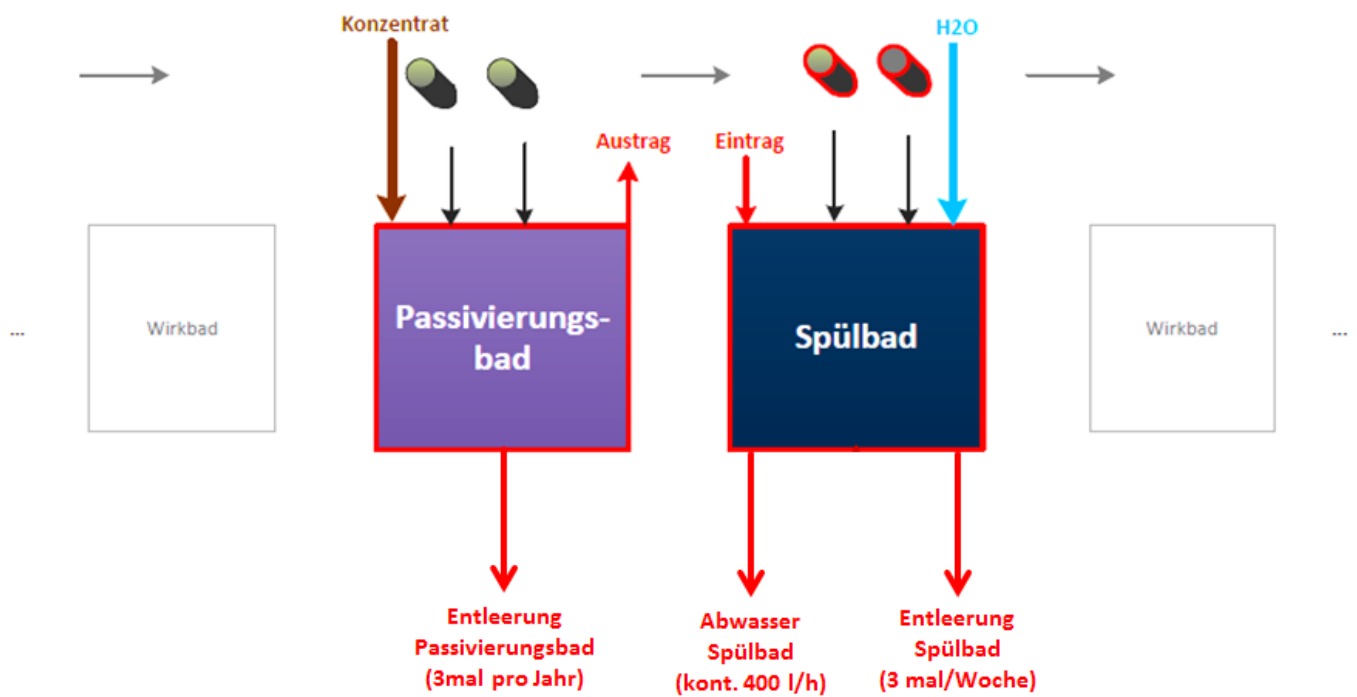


Abbildung 6: IST-Stand der Prozessführung bei Roto Frank Austria GmbH

3.3.1 Lösungsansatz am Integrationspunkt Dickschichtpassivierung der Trommelanlage

Der im Rahmen von „Galvano-MD“ entwickelte **Lösungsansatz** zur Einbindung der Membrandestillation in den Prozessschritt der Dickschichtpassivierung sieht vor, den kontinuierlich anfallenden Überlauf des Spülwassers, der zum derzeitigen Zeitpunkt als Abwasser verworfen wird, der Membrandestillation zuzuführen (siehe Abbildung 7).

Das Abwasser soll durch die Membrandestillation dahingehend behandelt werden, dass zum einen reines Wasser abgetrennt wird (Permeat) und es zum anderen auf der Feed-Seite zu einer Aufkonzentrierung des Spülwassers (Retentat) kommt. Das dadurch erzeugte bzw. zurückgewonnene Konzentrat soll zum **Nachschärfen im Passivierungsbad** verwendet werden und somit den Bedarf an extern zugeführtem Passivierungskonzentrat massiv reduzieren. Das abgetrennte Wasser (H₂O) soll ins Spülbad rezykliert werden und somit den **Wasserkreislauf schließen** und die Frischwassermenge (H₂O) deutlich verringern.

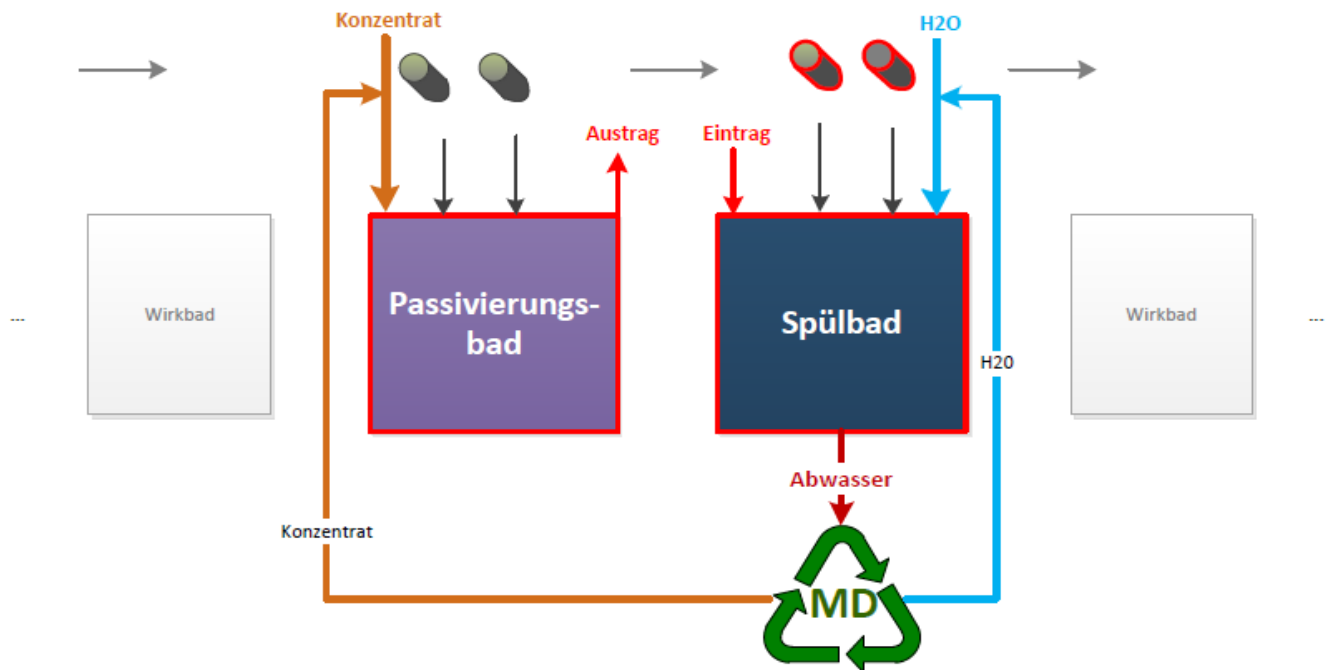


Abbildung 7: Lösungsvorschlag und Integrationskonzept der Membrandestillation

3.4 Membranmodulentwicklung und Moduldesign zur Konzentration von Galvanikflüssigkeiten

Eine effiziente Lösung der zugrunde liegenden Problemstellung der Abwasserentstehung am Integrationspunkt der Dickschichtpassivierung bei der Roto Frank Austria GmbH erforderte die Entwicklung eines geeigneten angepassten MD-Membranmoduls. Bisher verfügbare MD-Membranmodule waren vorwiegend für den Anwendungsfall Meerwasserentsalzung entwickelt und optimiert. Die neuen Module sollten daher speziell für die Behandlung von Galvanikflüssigkeiten konzipiert sein und vor allem die Anforderungen hinsichtlich der geforderten **chemischen Resistenz** erfüllen.

In der Vorgehensweise bei der Entwicklung, Bau und Vermessung eines MD-Moduls zur Konzentration von Galvanikflüssigkeiten waren folgende Schritte wesentlich:

1. Theoretische und labortechnische Voruntersuchungen zur Galvanikflüssigkeit und ihrer Bestandteile und Identifikation geeigneter Membranmaterialien
2. Nachweis der Eignung der MD-Membranen zum Einsatz im geforderten Stoffsystem
3. Untersuchungen mit einer Flachmembranzelle im Labor
4. Thermodynamische Analyse der Leistungsfähigkeit des MD Verfahrens im Stoffsystem der Galvanikflüssigkeiten
5. Computersimulation, Optimierung und Anpassung der Geometrie der MD-Module für den Einsatzzweck
6. Bau der MD-Modulprototypen zur Aufkonzentration von Galvanikflüssigkeiten

Anmerkung: Wie bereits erwähnt entspricht in allen durchgeführten Experimenten der Permeat-Volumenstrom [l/h] jeweils dem Feed-Volumenstrom [l/h]. Beide Kreise wurden ausnahmslos im Gegenstrom mit **identem Volumenstrom** betrieben. Um die Lesbarkeit des Textes zu erleichtern wird in der nachfolgenden Beschreibung der Versuche der Feed-Volumenstrom und damit gleichermaßen der Permeat-Volumenstrom als „**Durchfluss**“ [l/h] bezeichnet.

3.4.1 Theoretische und labortechnische Voruntersuchungen zur Galvanikflüssigkeit und ihrer Bestandteile und Identifikation geeigneter Membranmaterialien

Bei der Wahl der geeigneten Membran für die Membrandestillation wurden folgende Parameter in Betracht gezogen: Membrangeometrie (Flachmembran, Schlauchmembran), Porengröße, Porosität, Membrandicke und Temperaturbereich.

Die Prozessflüssigkeiten wurden analysiert und ihre Bestandteile ermittelt. **Polytetrafluorethylen (PTFE)** konnte basierend auf theoretischen und labortechnischen Voruntersuchungen als geeignetstes Membranmaterial für den Anwendungsfall identifiziert werden.

PTFE (*Polymer - Polytetrafluorethylen*) wurde an den Galvanikflüssigkeiten der 3 identifizierten Integrationspunkte des Galvanikprozesses (*PG: Slotopas HK 11; PT: Eloc Max; VT: Top-Coat WM*) für die MD als ausreichend resistent gegenüber den angenommenen Hauptbestandteilen der Galvanikabwässer angenommen. Tabelle 2 gibt die Ergebnisse einer Literaturrecherche basierend auf den Werten von zwei Autoren [8,9] wieder.

Tabelle 2: Untersuchungen zu den Bestandteilen der Galvanikflüssigkeiten [8,9]

			Bürkert			Kuhnke		
			PTFE	PVDF	PP	PTFE	PVDF	PP
Slotopas HK 11								
Natriumnitrat	15-25%	NaNO ₃	+	+	0	1/1	1/1	1/1
Chrom(III)-chlorid Hexahydrat	5-5%		k.A.					
Natriumfluorid	<5%	NaF	+	+	+	1/1	1/1	1/1
Cobaltsulfat	<2%		k.A.					
Salpetersäure	<2%	HNO ₃	+	+	0	1/1	1/1	1/1 – 3/4
Ethylenthioharnstoff	<0,25%		k.A.					
Organische Lösemittel	NEIN							
Eloc Max								
Natriumnitrat	10-25%	NaNO ₃	+	+	0	1/1	1/1	1/1
Oxalsäure-Dihydrat	2,5-10%		+	+	+	1/1	(2)	1/1
Cobaltdi(acetat)	<2,5%		k.A.					
DL-Hydroxybersteinsäure	<2,5%	C ₄ H ₆ O ₄	+	+	+	1/1	1/1	1/1
Organische Lösemittel	NEIN							
Top-Coat WM								
Organische Lösemittel	0,4%							

Legende zu Tabelle 2

Bürkert: + bedeutet geeignet, k.A. keine Angabe vorhanden/keine Aussage möglich

Kuhnke: Je Medium sind zwei Werte angegeben. linke Zahl = Wert bei +20°C / rechte Zahl = Wert bei +50°:

1 sehr gut beständig/geeignet, 2 gut beständig/geeignet, 3 eingeschränkt beständig, 4 nicht beständig, () Schätzwert

3.4.2 Nachweis der Eignung der MD-Membranen zum Einsatz im geforderten Stoffsystem

Die Membrantests wurden mit Galvanikflüssigkeiten aus den zuvor identifizierten **drei Integrationspunkten** (siehe Abschnitt Identifikation von potentiellen Integrationspunkten im Galvanikprozess) durchgeführt:

1. Dickschichtpassivierung Trommelanlage (PT)
2. Dickschichtpassivierung Gestellanlage (PG)
3. Versiegelung Trommelanlage (VT)

Der Nachweis der Eignung der gewählten **Gore-Membran** aus PTFE zum Einsatz im Stoffsystem der Galvanikflüssigkeit Passivierung (Gestell und Trommel) und Galvanikflüssigkeit Versiegelung (Trommel) gliederte sich in unterschiedliche statische und dynamische Vorversuche.

3.4.2.1 Statische Vorversuche

Um eine Aussage der Membranbeständigkeit im Abwasser treffen zu können, wurden im Rahmen der statischen Vorversuche die Membranen (Format: A4) für einen definierten Zeitraum in eigens gefertigten Rahmenelementen (siehe Abbildung 8) an den 3 Integrationspunkten (PG, PT, VT) im Galvanikprozess den unterschiedlichen **Galvanikflüssigkeiten ausgesetzt** und anschließend die **Membraneigenschaften untersucht**.



Abbildung 8: Membran neu (links), Membran exponiert (rechts) (Quelle: AEE INTEC)

Die **Charakterisierung der Beständigkeit der Membranen** erfolgte über die Messung des Wassereintrittsdrucks - **Liquid Entry Pressure (LEP)** - sowie der Bestimmung des **Kontaktwinkels θ** .

Kontaktwinkelmessung:

Bei einer Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem Feststoff (z.B. Membran) wird der Winkel zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und dem Umriss der Kontaktfläche als **Kontaktwinkel θ** bezeichnet. Der Kontaktwinkel ist ein Maß für die Benetzbarkeit eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit. Bei vollständiger Benetzung beträgt der Kontaktwinkel 0° . Zwischen 0° und 90° gilt eine

Membran als benetzbar (hydrophil), bei Winkeln um **90° als hydrophob** und bei noch größeren Winkeln als superhydrophob.

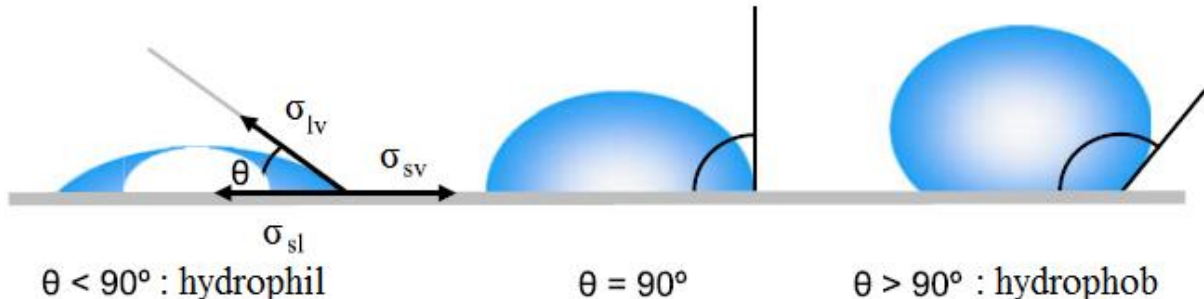


Abbildung 9: Illustration von Kontaktwinkeln auf einer glatten homogenen Oberfläche durch die Methode des liegenden Tropfens frei nach [2] [4]

Die Kontaktwinkelmessungen wurden durchgeführt, um eine grundlegende Eignung der Paarung von ausgewählter Membran und den Galvanikflüssigkeiten festzustellen.

Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung:

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit einem videogestützten, optischen Gerät des Herstellers Dataphysics Typ OCA 20LH nach der Methode des „liegenden Tropfens“ durchgeführt.

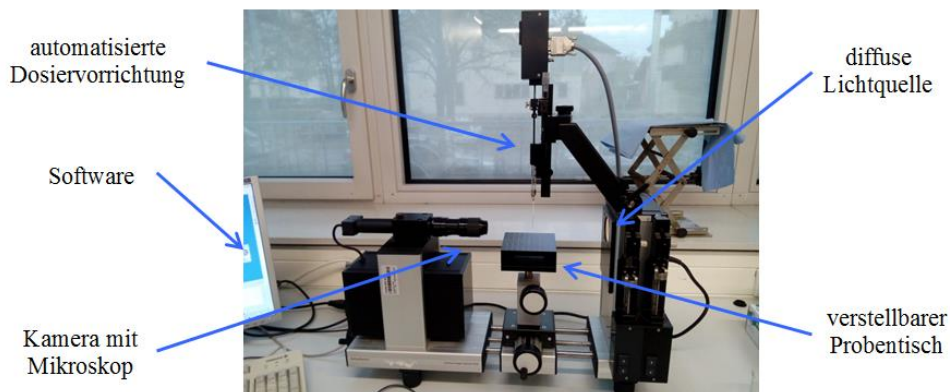


Abbildung 10: Kontaktwinkelmessgerät Dataphysics OCA 20LH

- Größe Membranproben: 1 cm x 4 cm (quasi random)
- Probenvolumen: 10 µl
- Mikroliterspritzen: Hersteller Hamilton, Volumen 500µl mit Hamilton Kanülen (90° mit gerundeten Kanten) L 55 mm A-Ø 0,76 mm I-Ø 0,26 mm

Nach Platzierung der Tropfen auf der Membran erfolgte die Messung mit der optischen Erfassung und Auswertung des Messgerätes. Die Messungen wurden jeweils mindestens 6-fach wiederholt.

Ergebnisse:

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen gelistet.

Tabelle 3: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen

Membran/ Flüssigkeit	Gore PTFE unbehandelt/ VE	Gore PTFE unbehandelt/ PG	Gore PTFE unbehandelt/ PT	Gore PTFE unbehandelt/ VT	Im Prozess eingelegt PG/ VE	Im Prozess eingelegt PT/ VE	Im Prozess eingelegt VT/ VE	Im Labor eingelegt PG/ VE	Im Labor eingelegt PT/ VE
Probe Nr.	$\theta [^\circ]$	$\theta [^\circ]$	$\theta [^\circ]$	$\theta [^\circ]$	$\theta [^\circ]$	$\theta [^\circ]$	$\theta [^\circ]$	$\theta [^\circ]$	$\theta [^\circ]$
1	132,1	124,1	111,2	97,4	79,3	95,1	82,7	113	103,2
2	134,6	128,7	118	90,7	78,2	96,1	79,8	111,9	112
3	133,2	119,8	121,2	99,1	82,8	94,9	68,9	111,9	105,7
4	133,2	129,5	123,7	72,6	77,1	88,2	63,6	116,1	107,6
5	139,1	121,6	129,8	96,7	70,9	85,9	60,1	120,2	105,9
6	133,5	120,1	122,7	77,9	72,1	102,4	87,4	120,2	105,5
Mittelwerte	134,3	124,0	121,1	89,1	76,7	93,8	73,8	115,6	106,7
St.Abw.	2,3	4,3	6,2	11,2	4,5	5,9	11,1	3,9	3

Die Kopfzeile **Membran/Flüssigkeit** beinhaltet Informationen zu dem Zustand der Membran und Art der verwendeten Flüssigkeit bzw. der Galvanikflüssigkeit. **Gore PTFE unbehandelt** bedeutet beispielsweise, dass eine neue, unbenutzte Membran zum Einsatz kam. **Im Prozess eingelegt** kennzeichnet die Membran aus dem Abschnitt Eignungstest Membran. **Eingelegt /VE** bedeutet, dass neue Membranen eingelegt und anschließend nach einer Spülung mit vollentsalztem Wasser (VE) einer Kontaktwinkelmessung unterzogen wurden. Die Abkürzungen VE, PG, PT und VT stehen der Reihe nach für vollentsalztes Wasser, Passivierung Gestell, Passivierung Trommel und Versiegelung Trommel. In Abbildung 11 sind die Ergebnisse in einer graphischen Darstellung zu sehen.

Wie bereits erwähnt ist ein Kontaktwinkel über 90° zwischen Membran und Flüssigkeit die erste Voraussetzung für die grundlegende Funktionalität der Membrandestillation. Vor allem unter Einsatz der Versieglungsflüssigkeit zeigte sich, dass der Kontaktwinkel immer unter 90° liegt (siehe „Gore PTFE unbehandelt/ VT“ und „im Prozess eingelegt VT / VE“). Auch die Membran, welche in die Passivierungsflüssigkeit der Gestellanlage eingelegt wurde, zeigt mit durchschnittlich $76,7^\circ$ Werte unter 90° . Alle anderen Werte liegen in einem **Bereich über 90° und gelten somit als hydrophob**.

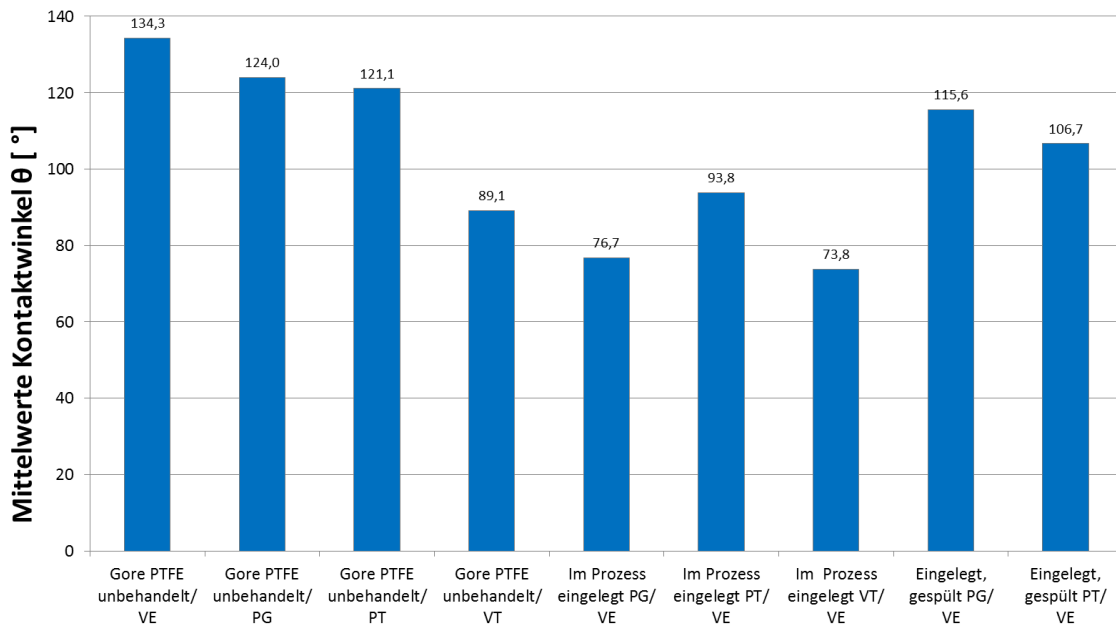


Abbildung 11: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen

Im Vergleich wurde somit deutlich, dass die Versiegelung der Trommelanlage die Flüssigkeit mit der geringsten Oberflächenspannung gegenüber der PTFE Membran ist. Sowohl in Kombination mit der unbehandelten Membran, als auch in Kombination mit der eingelegten Membran sind die Werte am niedrigsten. Die Ergebnisdifferenz zwischen den neuen und entweder im Prozess oder im Labor eingelegten Membranen zeugt von einer gewissen Degradation der Hydrophobizität, die im Betrieb mit den Passivierungsspülwässern zu erwarten ist. Eine Minderung der Degradation ist durch ein Abspülen der eingelegten Membranen zu erkennen. Diese Differenz könnte ein Hinweis auf die Notwendigkeit einer Spülsequenz mit Leitungswasser nach den Betriebssequenzen sein. Statt einer Differenz im Kontaktwinkel von $(124^\circ - 76,7^\circ =) 47,3^\circ$ bei PG und $(121,1^\circ - 93,8^\circ =) 27,3^\circ$ bei PT waren bei den gespülten Membranproben lediglich Kontaktwinkelreduktionen von $(124^\circ - 115,6^\circ =) 6,4^\circ$ und $(121,1^\circ - 106,7^\circ =) 14,4^\circ$ zu verzeichnen.

Liquid Entry Pressure Messungen (LEP) - (Flüssigkeitseintrittsdruck):

Der Prozess der MD kann nur erfolgreich erfolgen, wenn das zu behandelnde **Flüssigkeitsgemisch** die mikroporöse hydrophobe Membran **nicht durchnässt**. Eine Durchnässung geschieht, wenn die Oberflächenspannung des Flüssigkeitsgemisches nicht ausreicht, ein Penetrieren des Flüssigkeitsgemisches in die Poren der Membran zu verhindern. Dieses tritt bei einem charakteristischen Druck auf, welche im englischen als „liquid entry pressure“ (kurz LEP) bezeichnet wird. Für die MD ist es von elementarer Bedeutung, dass die absolute Druckdifferenz zwischen flüssiger und gasförmiger Phase $\Delta p(l)-(g)$ den LEP nicht überschreitet. Um die Membran für das angestrebte Membrandestillationssystem einsetzen zu können, sollte der LEP mindestens über **1,5 bar** liegen.

Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Der LEP-Testaufbau des Fraunhofer ISE sowie die Testzelle mit Sensor sind in Abbildung 12 dargestellt.



Abbildung 12: LEP Teststation (links); Testzelle (mitte) mit Sensor (rechts). (Fraunhofer ISE)

In der Versuchsdurchführung wurden aus den Membranproben Scheiben mit ca. 60 mm Durchmesser ausgeschnitten und in die Messzelle eingelegt. Die Membran wird mit der Membranseite nach unten (Stützstruktur nach oben) eingelegt, sodass mit der Prüfflüssigkeit ein definierter Druck gegen diese aufgebracht werden kann. Die Silikondichtungen unter- und oberhalb der Membran gewähren, dass in der Messzelle keine Flüssigkeit an der Membran vorbeifließt. Der Sensor ist in direktem Kontakt mit der Backingseite der zu untersuchenden Membran. Es handelt sich um einen Spannungssensor, welcher mit dem hydraulischen Anschluss leitend verbunden ist. Sobald die Flüssigkeit die Membran durchnässt und es somit zu einem Durchdringen der Flüssigkeit durch die Membran kommt, entsteht ein leitender Kurzschluss über die Flüssigkeit (es können mit diesem Sensor also nur leitende Flüssigkeiten verwendet werden) und es kommt zu einer Spannungsänderung. **Alle Messungen** wurden mindestens **3-fach wiederholt**.

Ergebnisse:

Die Ergebnisse aus den LEP-Messungen sind in Abbildung 13 angeführt und zeigen die Messergebnisse der unbehandelten Membran. Während die Standardmembran mit der Standardprüfflüssigkeit 0,5 NaCl einem Wassereintrittsdruck von 3,5 bar standhält, übersteigen die Proben mit den Flüssigkeiten PG und PT diesen Wert um ca. 0,2-0,3 bar. Die Membran die mit der Flüssigkeit VT druckbeaufschlagt wurde, weist lediglich einen LEP Wert von ca. 2,7 bar auf.

Um die Membran für das angestrebte Membrandestillationssystem einsetzen zu können, sollte der LEP mindestens über 1,5 bar liegen. Vergleicht man den Maximaldruck den man auf eine neue, unbenützte Referenzmembran (3,5 bar) anlegen kann, mit dem Druck den man auf die mit Galvanikflüssigkeiten ausgesetzten Membrane anlegen kann, so wird deutlich, dass die unterschiedlichen Galvanikflüssigkeiten (sowohl Passivierung als auch Versiegelung) die Membran nicht durchnässt.

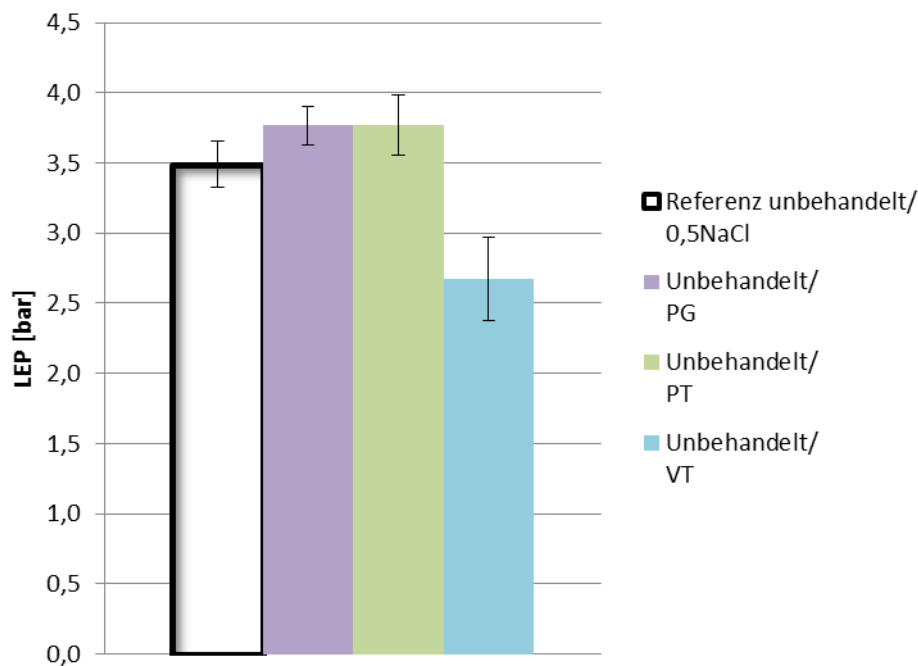


Abbildung 13: LEP für die neue, unbehandelte Membran mit unterschiedlichen Prüfflüssigkeiten

Durch die Recherche zur Beständigkeit von PTFE, den Kontaktwinkelmessungen und den Wassereintrittsdruck (LEP) - Messungen wurde in Summe das **Ziel** der „Theoretischen und labortechnischen Voruntersuchungen der Galvanikflüssigkeiten und ihrer Bestandteile“ **erfüllt**. Die Summe der Messergebnisse zeigte, dass die **besten Ergebnisse** vor allem bei der Anwendung der Galvanikflüssigkeit **der Passivierung Trommel (PT)** in Kombination mit der eingesetzten PTFE Membran generiert werden konnten.

3.4.2.2 Dynamische Vorversuche:

Untersuchungen der Funktionsweise der MD mit einer Flachmembranzelle im Labor

Um die Leistungsfähigkeit und überhaupt die generelle Möglichkeit des Einsatzes der Membrandestillation zur Aufkonzentrierung von Abwasser aus der Galvanik (=verunreinigtes Spülwasser) zu untersuchen, wurden Tests mit einem MD-System im **Labormaßstab mittels einer Flachmembrantestzelle** bei der Solarspring GmbH in Deutschland durchgeführt.

Die Versuchsreihen wurden für alle oben beschriebenen Integrationspunkte, mit dem verunreinigten Spülwasser aus der Dickschichtpassivierung einer Trommelanlage (PT), dem Spülwasser aus der Dickschichtpassivierung einer Gestellanlage (PG) und dem Trocknungswasser aus der Versiegelung einer Trommelanlage (VT) durchgeführt.

Da im weiteren Projektverlauf der **Fokus** auf die **Dickschichtpassivierung der Trommelanlage (PT)** gelegt wurde, beschränkt sich die Darstellung der nachfolgenden Ergebnisse auf **diesen einen Integrationspunkt.**

Versuchsdurchführung und Ergebnisse:

In erster Linie dienten die Versuchsreihen zur Überprüfung, inwiefern es zu einer Aufkonzentrierung der einzelnen Inhaltsstoffe Zink (Zn), Chrom (Cr) und Eisen (Fe) durch die Behandlung des verunreinigten Spülwassers mit der MD kommt. In Abbildung 14 ist die Veränderung der Konzentrationen von Zn, Cr und Fe im Verlauf der Versuchsdauer mit dem verunreinigten **Spülwasser Passivierung Trommel** (= Feed) dargestellt. Die photometrisch durchgeführten Analysen zeigen in allen drei Fällen einen Anstieg der Konzentrationen während des ca. 4:45 h andauernden Versuchs in der Flachmembrantestzelle. Die Konzentration an Chrom im Feed wurde mit einem Startwert von 430 mg/l und einem Endwert von ca. 900 mg/l mehr als verdoppelt. Zusammen mit der Messung von Leitfähigkeit im Feedkreis und Permeat-Kühlkreis, deren Ergebnis in Abbildung 15 zu sehen ist, konnte der **Anstieg der Leitfähigkeit im Feed bei gleichzeitiger Reduzierung der Leitfähigkeit im Permeat-Kühlkreis (durch die Produktion von Permeat)** identifiziert werden. Der Anfangswert im Feed lag bei ca. 8 mS/cm und endete bei ca. 15 mS/cm. Im Permeat-Kühlkreis sank die Leitfähigkeit von 92 µS/cm auf fast 78 µS/cm. Das zeigt, dass keine Ionen die Membran überschritten und **keine Galvanikbestandteile die Membran passiert haben, sondern nur reines Wasser** permeiert ist.

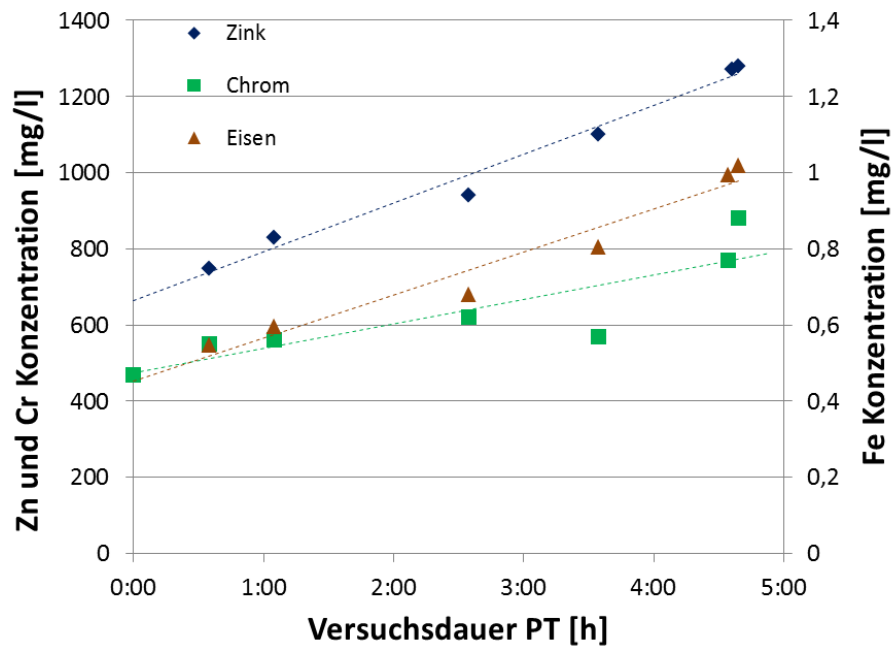


Abbildung 14: Konzentrationsveränderung Zink, Chrom und Eisen im Verlauf der Versuchsdauer

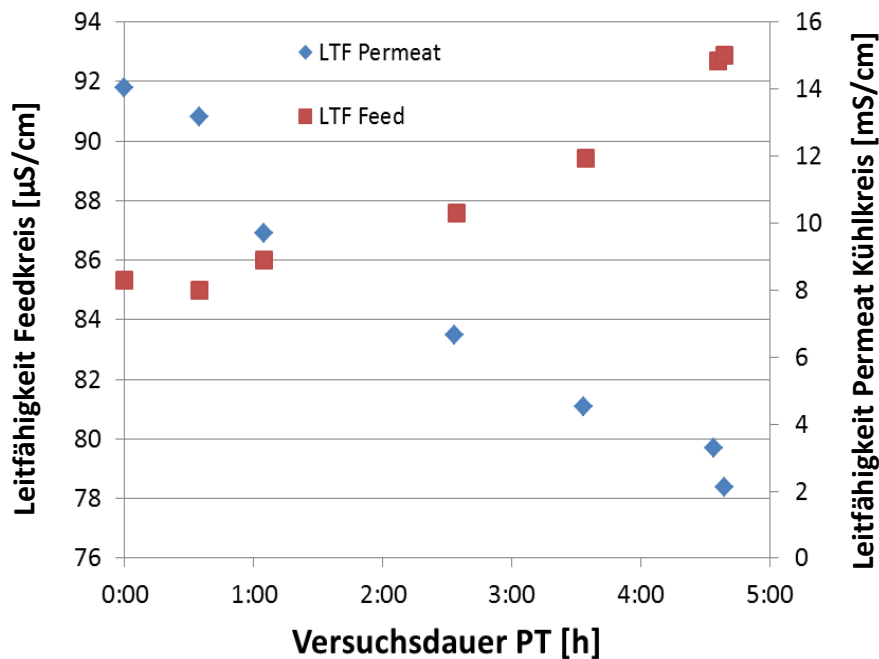


Abbildung 15: Entwicklung der Leitfähigkeiten in Permeat Kühlkreis - und Feedkreis über den Verlauf der Versuchsdauer

Im Anschluss daran erfolgte ein Versuch mit dem Konzentrat Passivierung Trommel. Dieses wurde mit einer definierten Menge an VE Wasser im Verhältnis 1:10 (Konzentrat:VE Wasser) gemischt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 16 und Abbildung 17 dargestellt. Nach der Abtrennung von 2 kg Wasser konnten die Ausgangswerte von 35 mS/cm Leitfähigkeit im Feed und eine Chrom-Konzentration von ~2,7 mg/l im Feed fast wieder erreicht werden. In der Chrom-Analytik ist eine Abweichung durch Messungenauigkeit nicht auszuschließen. Die Entwicklung der Leitfähigkeit im Permeat-Kühlkreis in Abbildung 21 zeigt auch in diesem Versuch einen Anstieg bis zu 225 µS/cm. Auch dieser Wert liegt noch

im akzeptablen Rahmen. Eine weitere Analyse wird jedoch empfohlen. Die Gewichtsreduktion im Waagsignal ist nahezu linear und unterstreicht die Validität der Messung. Die Änderung des pH Wertes von pH 2,21 auf 2,13 innerhalb der Messung war ausgehend von einem Startwert bei pH 2,12 zufriedenstellend.

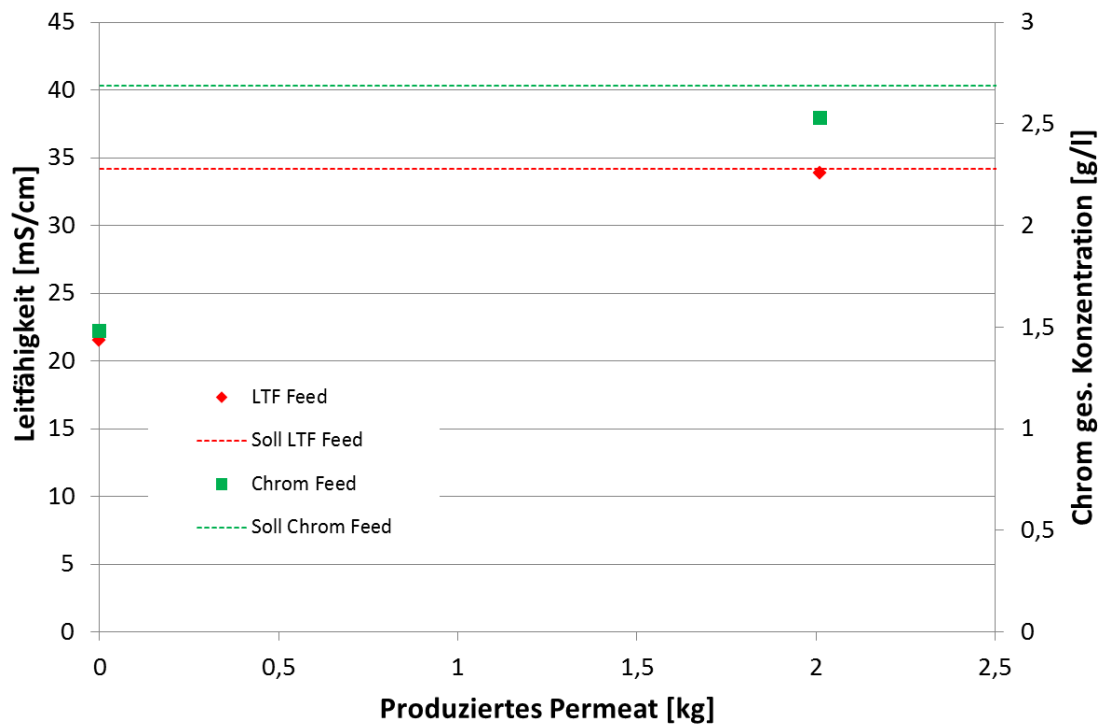


Abbildung 16: Chromkonzentration und Leitfähigkeit in Feed (Verdampfer) im Verhältnis zur produzierten Permeatmenge; Passivierung Trommel

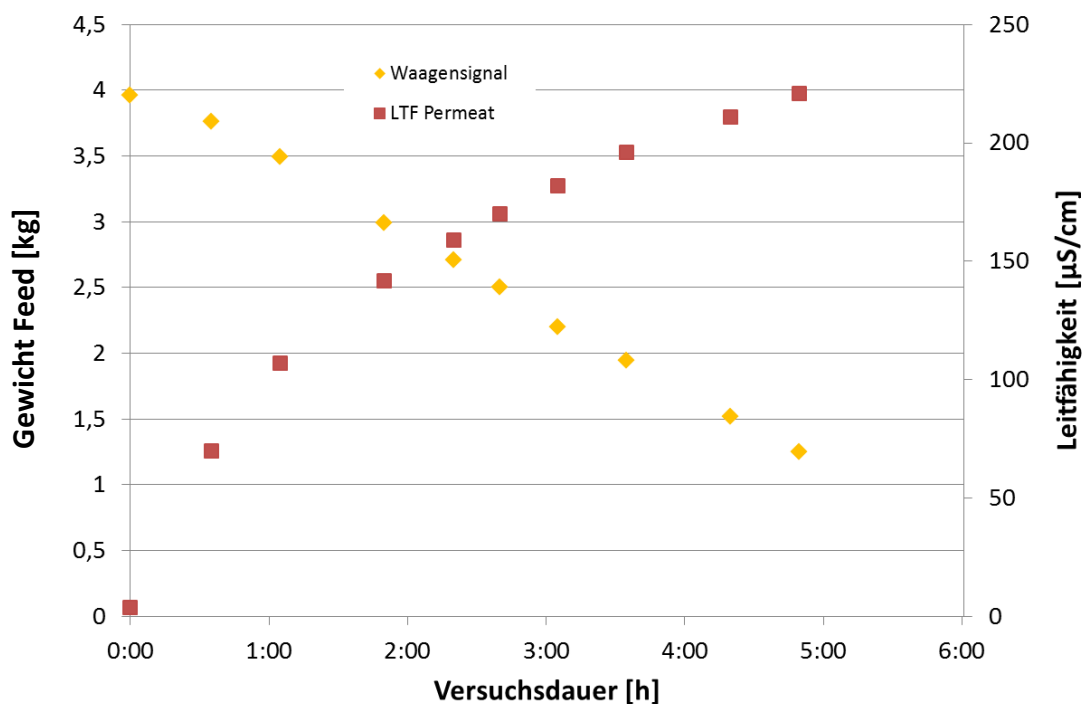


Abbildung 17: Leitfähigkeiten im Permeat-Kühlkreis im Verlauf der Versuchsdauer; Passivierung Trommel

Thermodynamische Analyse – Bestimmung der Leistungsfähigkeit des MD Verfahrens

Um eine Aussage zum Einfluss der Bestandteile der Galvanikabwässer auf die Leistungsfähigkeit des MD Verfahrens abzuleiten wurden Messreihen und Messpunkte bei unterschiedlichen Mitteltemperaturen und unterschiedlichen Temperaturdifferenzen zwischen Permeat-Kühlkreis und Feedkreis gefahren. Hauptziel der folgend dargestellten Messergebnisse war die Charakterisierung der Lösungen hinsichtlich ihres dampfdruckabsenkenden Effektes. Aufgrund der Beschaffenheit der Dampfdruckkurve bedeutet eine Dampfdruckabsenkung in der Feed Lösung gegenüber dem Partialdruck im Reinwasser auf der Permeat-Kühlkreisseite eine Triebkrafteinbuße.

Vorab wurden zur Vereinfachung folgende Annahmen getroffen:

- Die Feed-Lösungen verhalten sich ähnlich einem binären Stoffgemisch aus H₂O und einem Salz
- Leitfähigkeit und Konzentration stehen in einem definierbaren Zusammenhang

Um die Aussagefähigkeit der Ergebnisse zu stärken, wurden Vergleiche zwischen der Passivierung Trommel (PT) und Passivierung Gestell (PG) ausgeführt. Daher wird folgend auf die Ergebnisse aus Versuchen mit dem verunreinigten Spülwasser aus der Gestellanlage der Passivierung eingegangen. Abbildung 18 zeigt Ergebnisse der Messungen mit PG Spülwasser aus dem Galvanikbetrieb. Da eine thermodynamische Vergleichbarkeit nur bei Messungen mit gleichen Temperaturdifferenzen (= Differenz zwischen Feed-Eintrittstemperatur und Permeat-Austrittstemperatur) gegeben ist, sind die Ergebnisse mit den Temperaturdifferenzen (ΔT) von 13 K, 15 K und 16 K eingeteilt dargestellt. Der quasi lineare Einfluss des ΔT bei gleicher Mitteltemperatur im Feed ist deutlich zu erkennen. Während bei einer Mitteltemperatur von 40 °C im Feed und einem ΔT von 13 K der transmembrane Fluss bei 9,5 kg/m²h liegt, beträgt dieser bei 15 K, 12 kg/m²h und bei 16 K, ca. 13,7 kg/m²h. Bei allen Messungen mit Spülwässern aus der Galvanik wurde eine geringe Leitfähigkeit im Feed festgestellt (3-9 mS/cm), was an der starken Verdünnung im Prozess liegt.

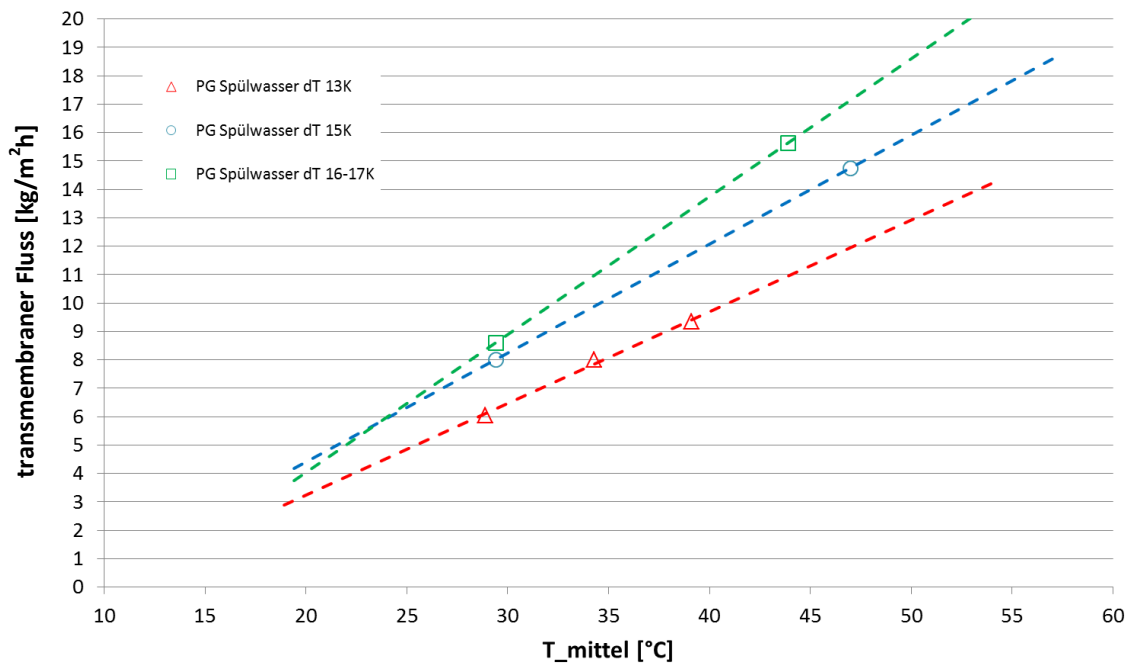


Abbildung 18: Verläufe des transmembranen Flusses im Verhältnis zur Mitteltemperatur im Feed bei gleichen Temperaturdifferenzen; Spülwasser Passivierung Gestell; Massenstrom in Premeat-Kühlkreis und Feedkreis = ~150 l/h

Nach den Messungen mit PG Spülwasser wurden weitere Messungen mit PT Spülwasser durchgeführt und mit den vorhergehenden verglichen. Eine sehr gute Übereinstimmung konnte zwischen dem Verlauf der Messpunkte mit PG Spülwasser bei ΔT 13 K und dem Verlauf der Messpunkte von PT Spülwasser bei ΔT 12-13 K festgestellt werden (Abbildung 19). Die Leitfähigkeit im PT Spülwasser war ebenfalls mit Werten von 7-15 mS/cm relativ gering. Bei einer Mitteltemperatur im Feed von 50 °C und einem ΔT von 12-13 K wäre laut der Aussage der Messreihen sowohl für PT Spülwasser als auch für PG Spülwasser zu Anfang der Wasserabscheidung mit der MD bei noch niedrigen Leitfähigkeiten ein transmembraner Fluss von ca. 13 kg/m²h möglich.

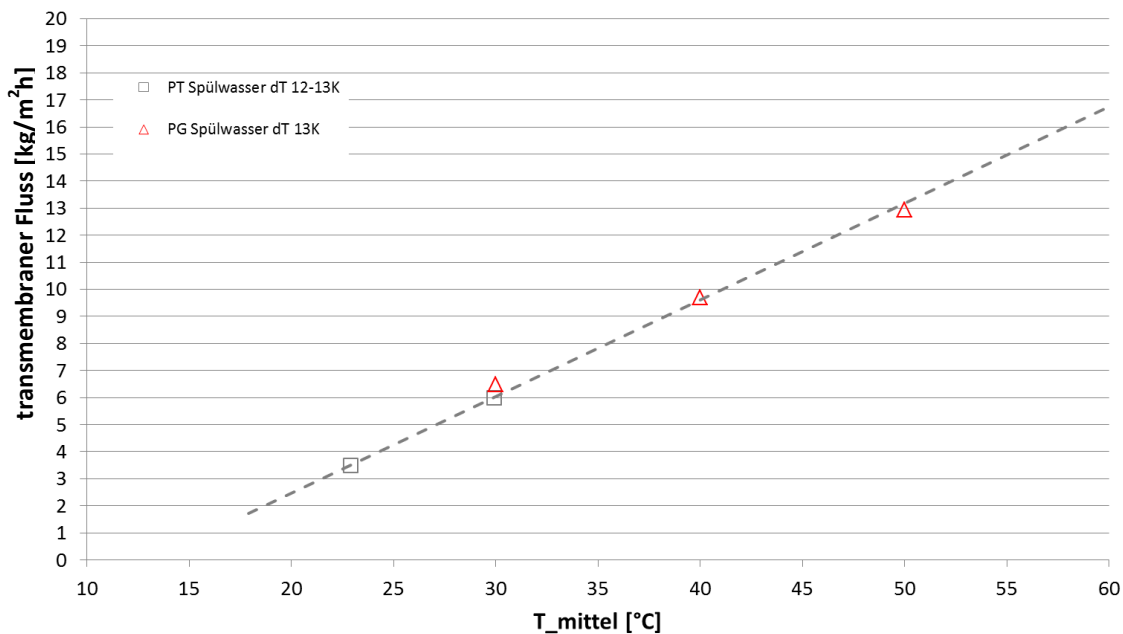


Abbildung 19: Verläufe des transmembranen Flusses im Verhältnis zur Mitteltemperatur im Feed bei gleichen Temperaturdifferenzen; Spülwasser Passivierung Gestell und Trommel; Massenstrom in Permeat-Kühlkreis und Feedkreis ~150 l/h

Um aus einer allgemeinen Produktivitätsanalyse und Funktionalität des Prozesses zu den benötigten Informationen für eine Modulauslegung zu kommen, ist vor allem der transmembrane Fluss bei der höchsten Endkonzentration von Bedeutung. Bei einem Moduldesign, welches für alle drei Prozessflüssigkeiten einsetzbar sein soll, wird dieser als Auslegungspunkt verwendet. Abbildung 20 zeigt die transmembranen Flüsse aus den Konzentrationsmessungen im Vergleich zum PG Spülwasser, bei dem der **Einfluss der Konzentration** gegenüber reinem H₂O **vernachlässigbar** ist. Alle Werte wurden bei einem ΔT von 15 K gemessen.

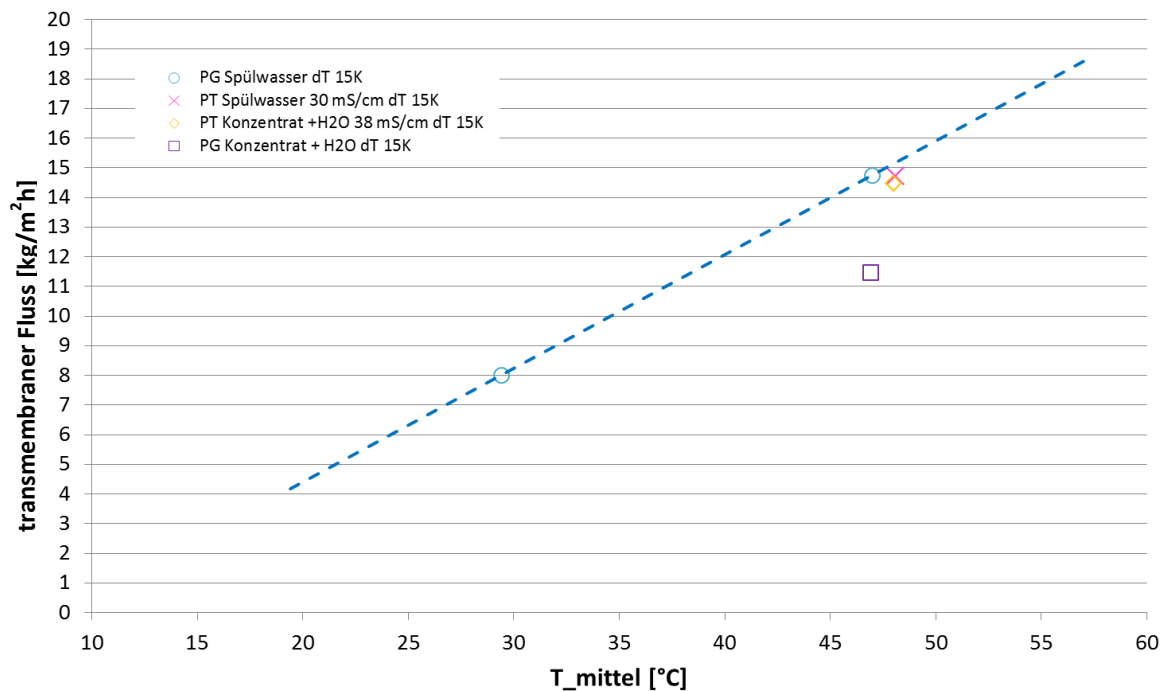


Abbildung 20: Einfluss der Konzentrationsänderung (gemessen als Leitfähigkeit) auf den transmembranen Fluss für Lösungen der Passivierung Gestell und Trommel

Deutlich wird hier der direkte Effekt der Dampfdruckabsenkung im Feed auf den transmembranen Fluss. Bei den Zielkonzentrationen für das Konzentrat Passivierung Gestell + H₂O ist dieser Effekt bei 30 mS/cm und bei 38 mS/cm noch relativ gering. Für den Endwert der Konzentratmessung mit PG Konzentrat + H₂O bei 92,8 mS/cm kann man aus der Messung im Vergleich zum Spülwasser bei $T_{\text{mittel}} 48^{\circ}\text{C}$ eine Differenz im transmembranen Fluss von 3,4 kg/m²h erkennen (14,9-11,5 kg/m²h). Eine alternative Darstellung zeigt Abbildung 21 mit dem Verlauf des transmembranen Flusses bei zunehmender Leitfähigkeit für ein konstantes ΔT von 15 K und einer konstanten Mitteltemperatur im Feed von 50°C. Hier ist der „Endpunkt PG“ bei 78 mS/cm, wie in den Versuchen für ein Mischungsverhältnis von 1:5 aufgetragen. In gelber Farbe ist analog dazu der „Endpunkt PT“ bei 34 mS/cm markiert. Weiterhin wird aus der Entwicklung des transmembranen Flusses über die Leitfähigkeit ersichtlich, dass bei einer Mitteltemperatur im Feed von 50°C und einem ΔT von 15 K mit der Flachmembrantestzelle bei einer Leitfähigkeit ca. 200 mS/cm kein latentwärme-induzierter Stoffübergang mehr über die Membran stattfinden würde (transmembraner Fluss = 0 kg/m²h), sondern nur noch ein reiner sensibler Wärmetransport.

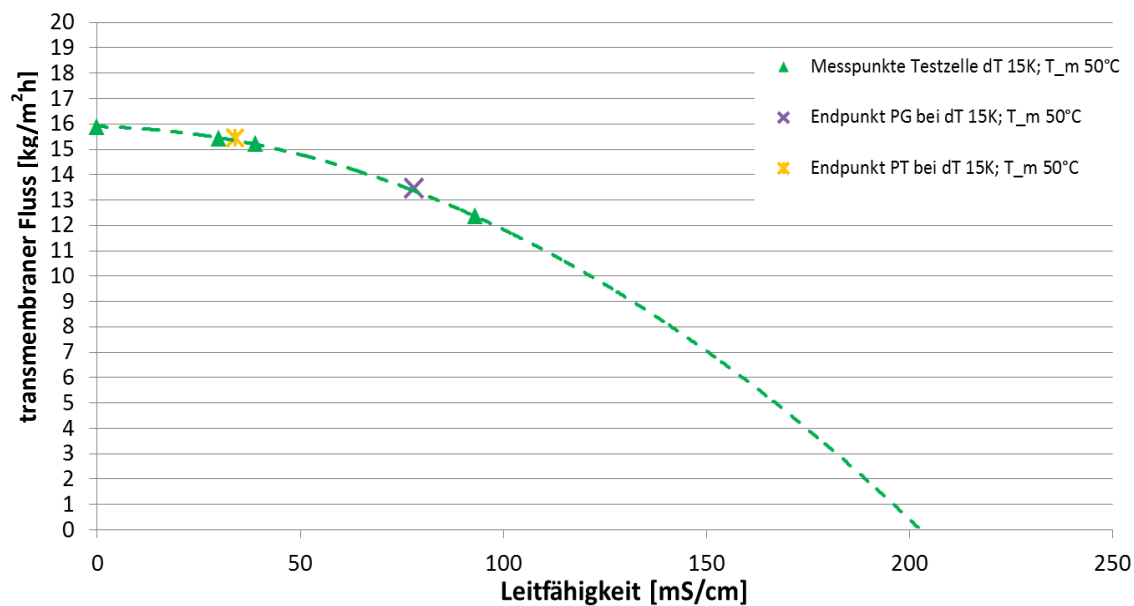


Abbildung 21: Einfluss der Leitfähigkeit auf den transmembranen Fluss bei T_m 50°C, ΔT 15 K

Der Einfluss der maximalen Konzentration der Passivierungsflüssigkeit wurde in der nachfolgenden konzeptionellen Modulauslegung berücksichtigt.

Die **Aufkonzentration** von **Galvanikflüssigkeiten** unter **Rückhalt von Galvanikbestandteilen** in einer MD-Flachmembrantestzelle wurde durch die Versuchsergebnisse **erfolgreich nachgewiesen**.

3.4.3 Entwicklung eines angepassten Membranmodules

3.4.3.1 Optimierung und Anpassung der Geometrie der MD-Module für den Einsatzzweck

Für die Anpassung einer MD Modulgeometrie an den Einsatzzweck der Aufkonzentrierung von verunreinigten Spülwässern aus der Galvanik wurden folgende Faktoren berücksichtigt:

- Die Bereitstellung einer ausreichenden Triebkraft (=Temperaturdifferenz) zur Überwindung der effektiven Triebkrafteinbuße durch dampfdruckabsenkende Einflüsse der Feedkonzentration
- Anpassung der Modulgeometrie an eines der Optimierungsziele „hoher transmembraner Fluss“ oder „hohe Wärmerückgewinnung“
- Ausnutzung der zu Verfügung stehenden Pilotierungsanlage hinsichtlich thermischer Energiebereitstellung

In den Versuchen mit einer Flachmembrantestzelle wurde die höchste zu berücksichtigende Leitfähigkeit mit 78 mS/cm ermittelt. Aus Mangel an genaueren Angaben zu den Inhaltsstoffen der Galvanikflüssigkeiten (der Hersteller war nicht bereit Informationen zur Verfügung zu stellen), sowie zur weiteren Berechnung mit den numerischen Auslegungswerkzeugen des Fraunhofer ISE wurde diese Leitfähigkeit in ein Äquivalent für das gut erforschte Stoffsystem „Standard Meersalz“ umgerechnet. Für die Zielkonzentration von PG ergibt sich laut Umrechnung aus 78 mS/cm ein Wert von 64 g/kg (g Salz / kg Lösung) Standard Meersalz. Für PT bei 34 mS/cm ergibt sich ein Wert von 25 g/kg.

Im Sinne einer Anpassung an ein wahrscheinliches Szenario in einem Galvanikbetrieb mit ausreichend vorhandener Abwärme auf einem niedrigen Temperaturniveau, wurde folgendes **Konzept** gewählt; ein **Spiralwickelmodul** mit **einer Kanallänge von 2 m** und dem Optimierungsziel eines **hohen transmembranen Flusses**. Der wesentlich kürzere Kanal führt zu einer mehrfach höheren Triebkraft-Temperaturdifferenz und somit zu einer höheren flächenspezifischen Ausbeute. Tabelle 3 zeigt die geometrischen Hauptparameter des MD Moduls (Darstellung in Abbildung 22).

Tabelle 4: Geometrische Parameter MD Spiralwickelmodul für Galvanikabwässer - Optimierungsziel „hoher transmembraner Fluss“

Konfiguration [-]	DCMD
Membranfläche [m ²]	1,44
Kanallänge [m]	2,00
Kanalhöhe [m]	0,36

Abbildung 22: Konstruktiv umgesetztes Spiralwickelmodul zur Aufkonzentration von Galvanikflüssigkeiten
[Quelle: AEE INTEC]

3.4.3.2 Optimale thermische Einbindung dieses Modulkonzeptes in die MD-Anlage

Das Spiralwickelmodul in der DCMD (Direct-Contact-Membrane-Distillation) Konfiguration wurde in Anlehnung an den idealen Aufbau von Wärmeübertragern (siehe Abbildung 23) konzipiert, um Wärme in Form einer Wärmerückgewinnung bestmöglich nutzen zu können. Die Bedingung für die Rückgewinnung von Wärme mit dem Wärmeübertrager RX ist erfüllt wenn die Temperatur am Kühlkreis-Auslass (T_{Co}) größer ist als die Temperatur am Feedkreis-Auslass (T_{Eo}). Unter dieser Bedingung kann Wärme aus dem Kühlkreis zur Vorwärmung des Feeds genutzt werden (sekundärseitig) und gleichzeitig die notwendige Kühlleistung im Kühlkreis reduziert werden. **Je länger die Kanallänge** bei der Membrandestillation gewählt wird, umso mehr **Wärme** kann **vom Feed** auf den **Permeat-Kühlkreis übertragen** werden. In Folge dessen kann die Wärme aus dem Kühlkreis zur Vorwärmung des Feeds **optimal** in der **Wärmerückgewinnung** genutzt werden. Dadurch reduzieren sich der Wärmebedarf im Feed und der Kühlbedarf im Permeat. Das thermische Konzept wurde wie unten dargestellt in der Technikumsanlage baulich umgesetzt.

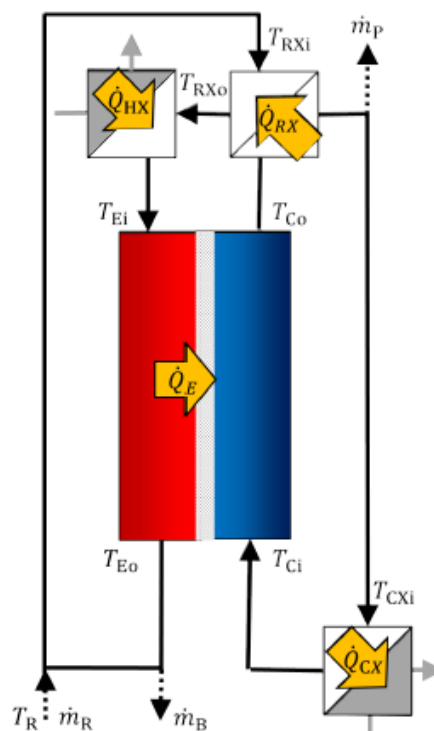


Abbildung 23: Idealer Aufbau der Wärmeübertrager im Direct Contact Verfahren [10]

3.5 Versuchsaufbau – Membrandestillationsanlage

3.5.1 Entwicklung einer Membrandestillations-Technikumsanlage

Um Synergien zu nutzen erfolgte die eigentliche Planung und Konzeptentwicklung wie auch die Errichtung der Anlage im Rahmen des Projektes „En-RecoTreat“ (FFG-Nr.: 843772).

Die MD Technikumsanlage wurde entsprechend den Förderverträgen - in Kooperation - in beiden Projekten eingesetzt. Das 3-D Modell der Anlage ist in Abbildung 7 ersichtlich.

Zur Durchführung der Versuchsreihen im Galvanikprozess wurde die Anlage zum Galvano-MD Industriepartner Roto Frank Austria GmbH in Kalsdorf bei Graz transferiert und in Betrieb genommen.

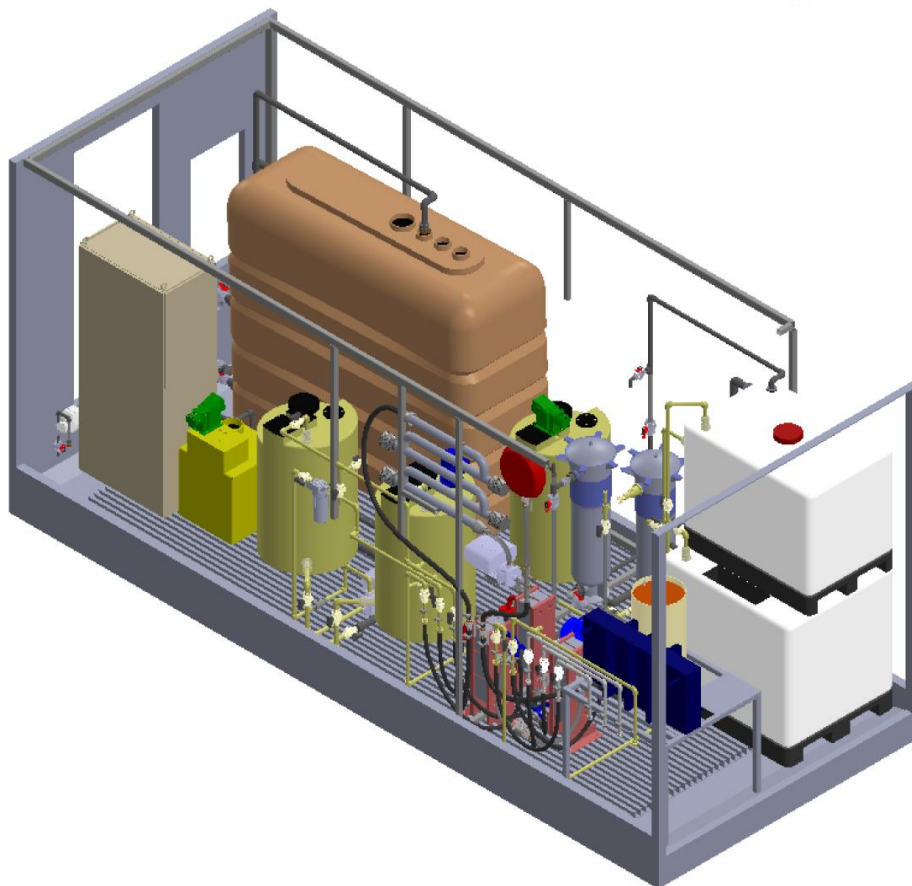


Abbildung 24: 3-D Layout der MD-Technikumsanlage - Auszug aus der Solid Work- Anlagenplanung: Technikumsanlage im Container (Containerwände und die Leitungsführung sind ausgeblendet)
[Quelle: Rotreat GmbH]

Das **Anlagenkonzept**, die **Anlagenregelung** wie auch die Technikumsanlage wurde im Laufe der Versuchsdurchführung mehrfach **adaptiert** und **verbessert**, um den Anforderungen des Integrationspunktes in der Galvanik gerecht zu werden. So konnte beispielsweise durch anlagentechnische Veränderungen wie die Anpassung von Tankvolumina die Prozessführung vereinfacht werden.

3.5.2 Aufbau und Verfahrensablauf der Technikumsanlage

Das Kernelement der Membrandestillationsanlage bildet das **Membrandestillationsmodul**. Die Ausführung des Membrandestillationsmoduls erfolgte in Abhängigkeit der Versuchsphasen in Form einer Flachmembrantestzelle bzw. in weiterer Folge mit dem speziell entwickelten Spiralwickelmodule in DCMD-Konfiguration (siehe Abbildung 22).

Ausgehend vom Membrandestillationsmodul besteht die Anlage aus zwei hydraulischen Kreisläufen – dem **Feed-** und **Kühlkreislauf** – die im Membranmodul bzw. in der Moduleinheit zusammengeführt werden. Der Unterschied der beiden Kreisläufe liegt im Temperaturniveau der Fluide. Dargestellt wird der warme Feedkreislauf in der schematischen Darstellung rot, der Kühlkreislauf blau (siehe Abbildung 25).

Die Speisung des Feedkreislaufs erfolgt über den **Arbeitstank-Feedkreis**, welcher mit der zu trennenden Lösung gefüllt wird, und der eine Kapazität von ca. 1 m³ umfasst.

Zur Reinigung der Anlage kann wahlweise ein zweiter in den Feedkreislauf integrierter Reinigungstank zwischengeschaltet werden.

In beiden Kreisläufen ist jeweils eine Pumpe – P020 (Feed) und P100 (Kühlkreis) installiert – über die der Durchfluss (l/h) der Anlage reguliert werden kann. Des Weiteren ist die Anlage mit einer Sicherheitsabschaltung ausgestattet, welche die Pumpen bei Bedarf automatisch abstellt und über Druck- (PIRC) und Füllstandsregler (LIRC) geregelt wird.

Um die Membran vor Schäden durch Partikel im Feed zu schützen, ist dem Membranmodul ein **Beutelfilter** vorgeschaltet.

Im Feedkreislauf sind **Heizstäbe** installiert, um die Temperatur im Kreis regulieren bzw. konstant halten zu können. Betrieben wird der Heizkreis über die Pumpe P200. Die Wärme aus dem Heizkreis wird auf das Feed über den Wärmetauscher W020 übertragen. Zusätzlich wird der Feedkreislauf über eine Wärmerückgewinnung (Wärmetauscher W110) vorgewärmt.

Die Speisung des Kühlkreises erfolgt mit Wasser aus dem **Arbeitstank-Kühlkreis** der bis zu einem gewissen Level gefüllt ist. Dieser ist über einen Schlauch mit einem **Sammelbehälter** auf einer **Waage**, verbunden. Das durch den Prozess aus der Feedseite abgeschiedene Wasser wird im Arbeitstank-Kühlkreis aufgefangen. Der dadurch entstehende Wasserüberschuss (= Permeat) läuft in den Sammelbehälter über, wo die Masse an abgeschiedenem Wasser in kg über die Waage ausgegeben wird.

Anhand der mittels Waage bestimmten Masse (Ausgabe über WIRC) an gewonnenem Permeat sowie der wirksamen Membranfläche kann der transmembrane Fluss bestimmt werden.

Ein vereinfachter schematischer Aufbau der Technikumsanlage wird in Abbildung 25 dargestellt. Das detaillierte hydraulische Schema der Anlage findet sich im Anhang.

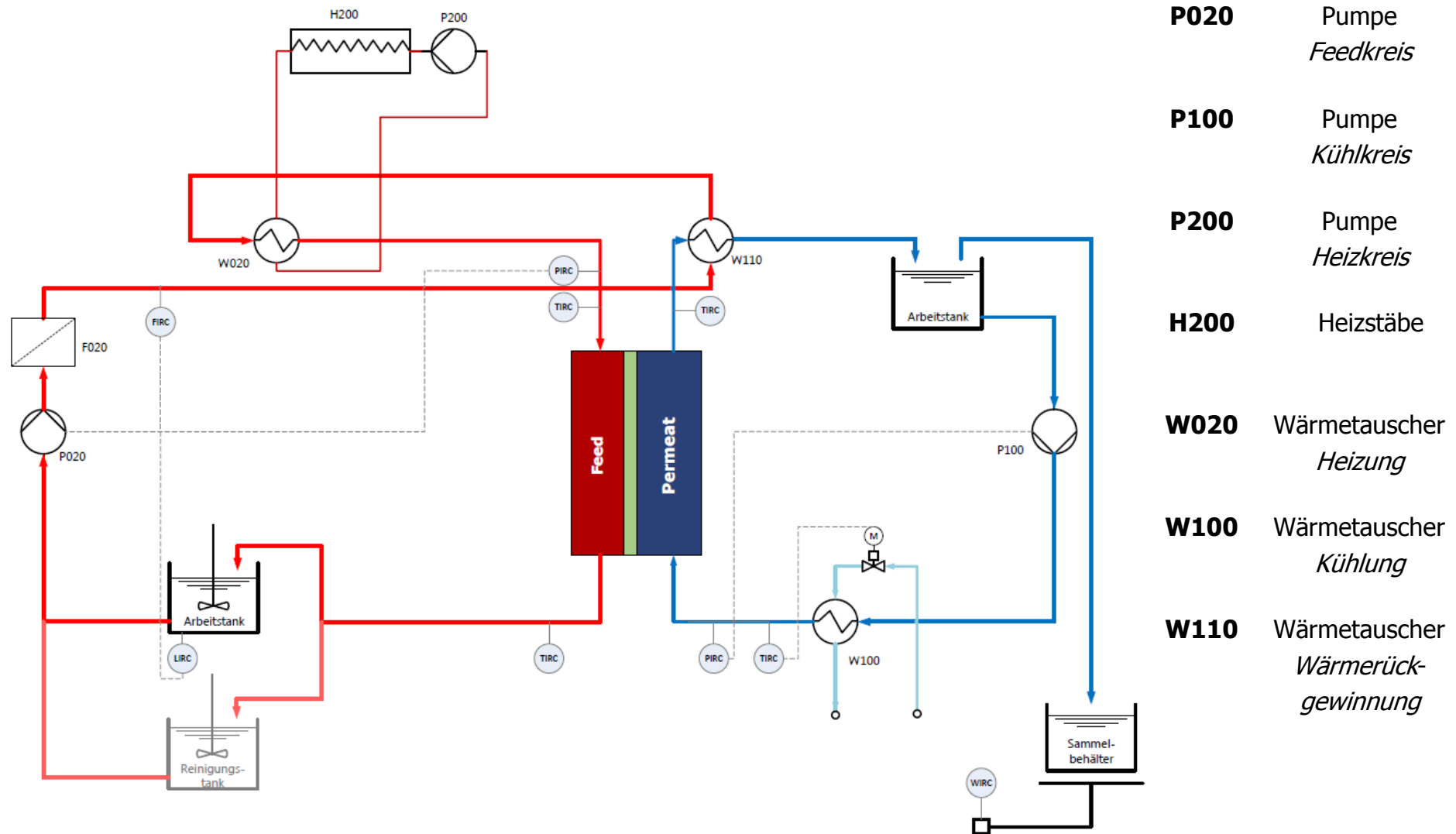


Abbildung 25: Schematischer Aufbau der Anlage mit den elementaren Anlagenbauteilen

3.6 Durchführung und Analyse der Versuchsreihen im Galvanikbetrieb

Im Rahmen der Versuche sollte der Nachweis erbracht werden, dass mit der Membrandestillation in dem neuen Einsatzgebiet die von der Industrie geforderten technischen Anforderungen und Parameter in Bezug auf den Aufkonzentrierungsgrad der Galvanikflüssigkeit sowie der Reinheit des abgetrennten Wassers unter dem im Galvanikprozess vorherrschenden Temperaturniveau (Abwärme) erreicht werden können. Die Ermittlung optimaler Betriebsparameter hinsichtlich Maximierung des transmembranen Flusses und Energiebedarfsminimierung stand dabei ebenfalls im Fokus. Das Verfahren sollte dabei unter möglichst realitätsnahen Einsatzbedingungen untersucht und optimiert werden. Zudem wurde eine Datengrundlage zum Nachweis der Wirtschaftlichkeit des neuen Anlagenkonzeptes generiert.

Die Versuchsreihen im Galvanikbetrieb erfolgten in zwei Phasen:

- **Versuchsphase 1:** Vorversuche – mit einer Plexiglas-Flachmembrantestzelle
- **Versuchsphase 2:** Hauptversuche – mit den entwickelten Spiralwickelmodulen

3.6.1 Versuchsphase 1 Vorversuche und Machbarkeitsstudie – mit einer Plexiglas-Flachmembrantestzelle

Im Rahmen der Versuchsphase 1 wurde der Nachweis erbracht, dass mit der Membrandestillation die die Parameter in Bezug auf Abscheideraten aus dem Abwasser des Spülbads der Dickschichtpassivierung, erreicht werden können und die chemische Beständigkeit der Membran dabei dauerhaft gegeben ist. Die Versuche in der ersten Phase wurden mit einer **Plexiglas-Flachmembrantestzelle** durchgeführt.

Dabei sollte der Nachweis erbracht werden, dass mit der Membrandestillation die geforderten technischen Anforderungen und die Parameter in Bezug auf die Aufkonzentrationsgrade, erreicht werden können. Abgeleitet daraus konnte als primäres Ziel der Versuchsreihen die Erzielung eines **hohen transmembranen Flusses** und in Folge dessen eine Maximierung der Aufkonzentrierung definiert werden. Gleichzeitig sollte dies bei **geringstem** möglichem **Energiebedarf** erfolgen. Die Zieldefinition wird zusammenfassend in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Übersicht der definierten Ziele

Zielgrößen	Ziel	Anmerkung
Transmembraner Fluss [kg/m ² .h]	<i>maximal</i>	= Permeatquantität = Permeatqualität
Konzentration im Retentat [mg/l]	<i>maximal</i>	= Aufkonzentrierung
spezifischer Energiebedarf [kWh/m ³ _{PERMEAT}]	<i>minimal</i>	= Energiebedarf

Der Versuchsplan bzw. die Versuchsausführung wurde zwischen folgenden Versuchen untergliedert:

1. Vorversuche mit Wasser
2. „Nulllinienversuche“ mit neuer Membran mit Passivierungsflüssigkeit
 - 2.1. Charakterisierung der benutzen Membrane durch Kontaktwinkelmessung
3. Optimierungsversuche mit Passivierungsflüssigkeit (Variation von Temperatur und des Durchflusses)

3.6.2 Ergebnisse der Versuchsphase I - Machbarkeitsstudie

In der Ausführung der Versuchsphase I war es wesentlich die Machbarkeit des Einsatzes der Membrandestillation unter realen Bedingungen zu untersuchen. Die Versuche wurden in Form einer Machbarkeitsstudie unter Einsatz einer **Flachmembrantestzelle** (siehe Abbildung 26) durchgeführt, um die **Beständigkeit der Membran** gegenüber der Passivierungsflüssigkeit bzw. das Foulingverhalten und falls nötig auch den Effekt von **Reinigungsmaßnahmen** zu untersuchen. Des Weiteren dienen die Versuche dazu, das grundsätzliche Verhalten der MD-Anlage beim Einsatz von Passivierungsflüssigkeiten zu überprüfen bzw. festzustellen in welcher **Abtrennleistung** aus dem Medium Spülwasser Passivierungsflüssigkeit erzielbar sind.

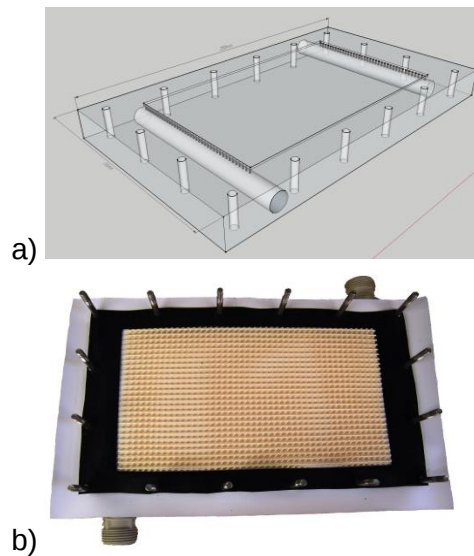


Abbildung 26: Abbildung 1: Installierte Flachmembrantestzelle – a) 3D-Model einer Halbschale; b) Halbschale mit eingelegter Membran sowie Dichtung und Spacer

3.6.2.1 Nachweis der Membranbeständigkeit durch Messung des Transmembranen Flusses

Die „Nulllinienversuche“ wurden mit neuen Membranen durchgeführt. Ziel der Versuche war es, **Referenzwerte** hinsichtlich der Abtrennleistung an Permeat (Leistungsfähigkeit) zu generieren. Die ermittelten Leistungsparameter stellen damit quasi eine **Benchmark** dar. Die Versuche waren dadurch gekennzeichnet, dass die Anlage unter Einstellung von konstanten Betriebsparametern betrieben wurde. Nach jedem Zyklus (= die gesamte Feed-Vorlage aus dem Feed-Vorlagetank hat die Membran einmal passiert) wurde die Menge an abgeschiedenem Wasser aufgezeichnet und der Verlauf über die Zeit analysiert. Die Versuche wurden mit Passivierungsspülwasser und der Flachmembrantestzelle durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 27 dargestellt.

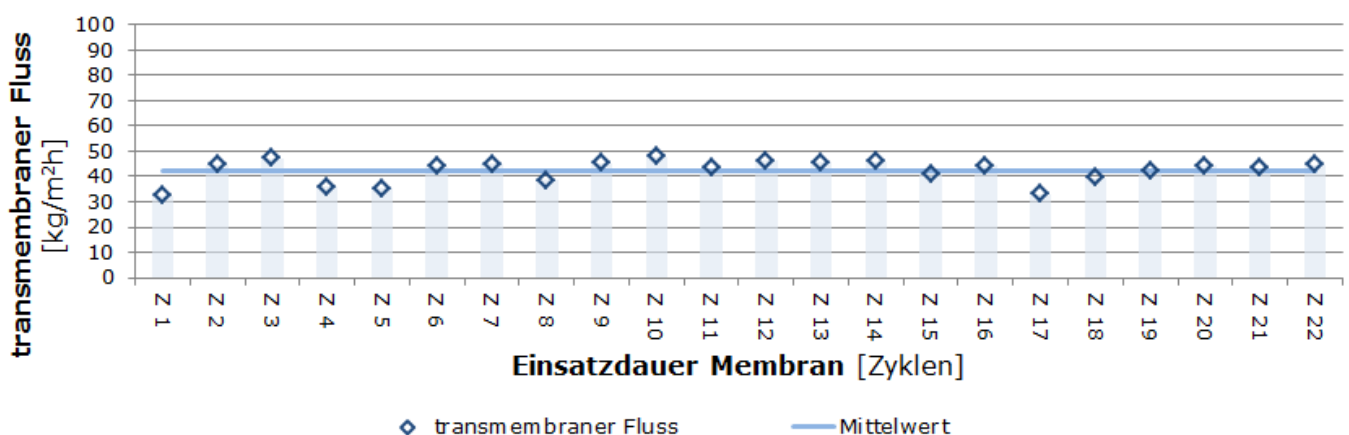


Abbildung 27: Ergebnisse aus den „Nulllinienversuchen“ mit einer neuen Membran in der Flachmembrantestzelle über 22 Zyklen (Z 1 bis Z 22) - der transmembrane Fluss blieb über die Versuchsdauer konstant hoch

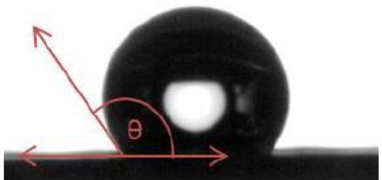
Ergebnis:

Im Rahmen der Versuche konnte **keine Beeinträchtigung der Membran** durch die Passivierungsflüssigkeit festgestellt werden. Die transmembranen Flüsse haben sich über den gesamten Versuchszeitraum um den Mittelwert von **42,3 kg/m².h** eingependelt. Die maximalen Abweichungen lagen dabei bei +4,8/-9,7 kg/m².h. Reinigungsmaßnahmen waren über die Versuchsdauer nicht erforderlich.

3.6.2.2 Nachweis der Membranbeständigkeit durch Kontaktwinkelmessungen

Um eine Aussage über die Auswirkung der Passivierungsflüssigkeit auf die Membraneigenschaften zu erhalten, wurden die eingesetzten Membranen einer Kontaktwinkelmessung unterzogen. Es wurden **Kontaktwinkelmessungen** sowohl mit einer unbehandelten PTFE-Membran - vgl. Tabelle 6 links - als auch mit der mit Passivierungsflüssigkeit aus der Trommelgalvanik behandelten Membran aus den Versuchsausführungen durchgeführt (vgl. Tabelle 6 rechts). Die Vorgehensweise bei der Kontaktwinkelmessung ist dem Kapitel 3.4.2 zu entnehmen.

Tabelle 6: Darstellung der Ergebnisse aus den Kontaktwinkelmessungen

	Gore PTFE unbehandelt/VE	Gore PTFE in der MD-Anlage behandelt/VE
		
	θ [°]	θ [°]
Probe Nr. 1	134,4	94,2
Probe Nr. 2	130,7	93,1
Probe Nr. 3	132,6	90,8
Mittelwerte	132,6	92,7

Ergebnis:

Bezüglich der Ergebnisse aus den Kontaktwinkelmessungen ist anzumerken, dass trotz der Verringerung des Kontaktwinkels der behandelten/benutzten Membran, von 132,6° auf 92,7°, alle Einzelmessungen als auch Mittelwerte über dem **Grenzkontaktwinkel von 90°** liegen. Dadurch konnte eine **fortwährende Beständigkeit** der Funktionalität der Membran nach der Behandlung mit der Passivierungsflüssigkeit bewiesen werden. Die verwendeten Membranen waren auch nach den dynamischen Versuchen mit der Flachmembrantestzelle als **hydrophob** einzustufen.

3.6.2.3 Optimierungsversuche mit der Flachmembrantestzelle

Um das Verhalten der MD-Anlage bei **unterschiedlichen Betriebsparametern** zu testen wurden mit der Testzelle dynamische „Optimierungsversuche“ unter Variationen der Feed-Temperatur sowie des Durchflusses durchgeführt. Ziel war es herauszufinden, bei welchen Betriebsparametern die MD bei der Aufbereitung von Abwasser (mit Passivierungsflüssigkeit verunreinigtes Spülwasser) am besten betrieben und wie der transmembrane Fluss maximiert werden kann. Die Ergebnisse sind in Abbildung 28 und Abbildung 29 ersichtlich.

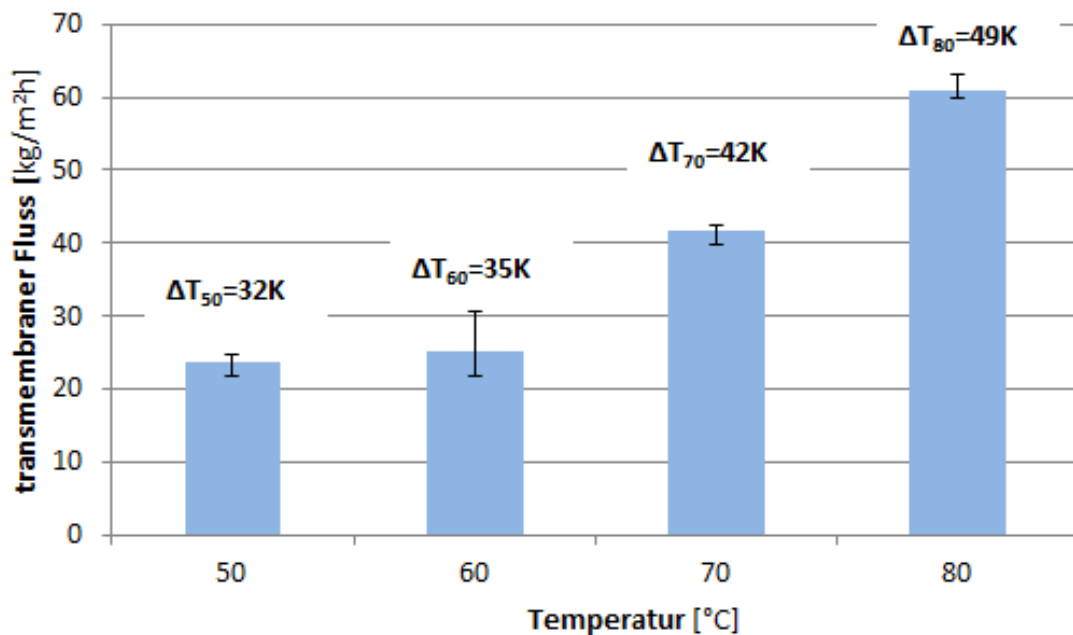


Abbildung 28: Abhängigkeit des transmembranen Flusses von der Temperatur - Ergebnisse aus den Optimierungsversuchen bei Variation der Feed-Temperatur und bei konstanter Kühlkreis-Temperatur (20°C)

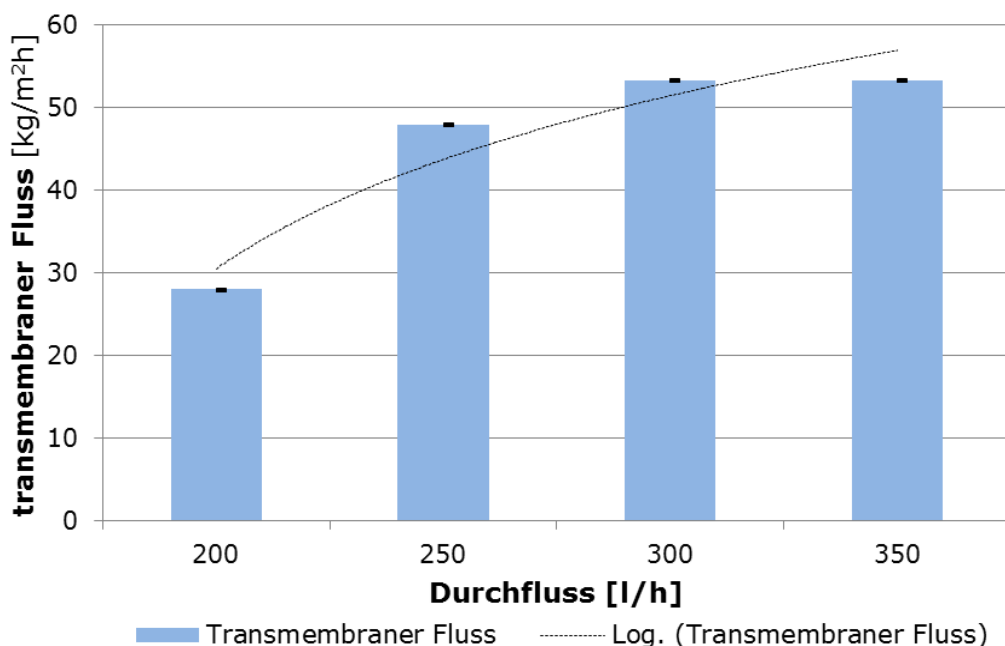


Abbildung 29: Ergebnisse aus den Optimierungsversuchen bei Variation des Durchflusses– Abhängigkeit des transmembranen Flusses von der Flussgeschwindigkeit im Feed- und Kühlkreis (Temperatur Feed 70°C und Kühlmedium 20°C sowie Temperaturdifferenz konstant)

Ergebnis:

Die Versuche mit Temperaturvariation zeigten wie erwartet, einen **Anstieg des transmembranen Flusses** mit steigender Feed-Temperatur d.h. mit steigender Temperaturdifferenz (= Differenz zwischen Temperatur Feed-Eingang und Temperatur Kühlung-Ausgang des Membranmoduls). Auch eine Steigerung des Durchflusses führte grundsätzlich zu einer Erhöhung des transmembranen Flusses. Es

ist anzumerken, dass die Auswirkungen der Durchfluss-Variation auf den transmembranen Fluss deutlich geringer sind als bei einer Variation der Feed-Temperatur.

Die wesentlichen Erkenntnisse und Schlussfolgerungen der Versuchsphase 1: Vorversuche – mit einer Plexiglas-Flachmembrantestzelle lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- **Beständigkeit der Membran:** Die Beständigkeit der Membran für den Einsatz zur Aufbereitung von Passivierungsflüssigkeiten wurde in einer Machbarkeitsstudie nachgewiesen. Es konnte dauerhaft ein hoher transmembraner Fluss (im Schnitt von 42,3 kg/m².h) abgegriffen werden. Die eingesetzten Membranen wiesen auch nach den Versuchen eine ausreichende Hydrophobizität auf.
- **Identifikation von geeigneten Betriebsparametern:** Grundsätzlich konnte in den dynamischen „Optimierungsversuchen“ durch Variieren der Betriebstemperatur im Feed und des Durchflusses die Abhängigkeit des transmembranen Flusses nachgewiesen werden. Vor allem bezüglich der Feed-Betriebstemperatur kann eine Temperatur von **80 °C** als optimaler Betriebsparameter festgelegt werden. Im Durchschnitt lag der transmembrane Fluss dabei bei **60 kg/m².h** mit der Flachmembrantestzelle. Die Kühlmediumtemperatur lag bei allen Versuchen bei 20 °C.
- **Reinigungsaufwand und Fouling:** Des Weiteren konnte durch Kontrollmessungen gezeigt werden, dass ein **Fouling** der Membran praktisch **nicht feststellbar** war. Der Reinigungsaufwand beschränkte sich in erster Linie auf eine kurze Spülung mit Wasser vor dem Stilllegen der Anlage.

3.6.3 Versuchsphase 2: Hauptversuche – mit den entwickelten Spiralwickelmodulen

Es sollte der Nachweis erbracht werden, dass die von der Industrie geforderten technischen Anforderungen und Parameter in Bezug auf den **Aufkonzentrierungsgrad** der **Passivierungsflüssigkeit** unter der im Galvanikprozess vorherrschenden **Temperaturniveaus** (Abwärme) erreicht werden können. Das Verfahren sollte unter realen Einsatzbedingungen untersucht und optimiert werden. Die zu behandelten Spülwässer wurden aus dem Passivierungsspülbad der Trommelanlage bei der Roto Frank Austria GmbH entnommen. Zudem sollten Daten zum Nachweis der Wirtschaftlichkeit des neuen Anlagenkonzeptes generiert werden.

Ziel der Versuchsreihen war es zudem eine aufkonzentrierte Galvanikflüssigkeit, im konkreten Fall Passivierungsflüssigkeit (Feed), für das Rezyklieren im Betrieb herzustellen. Zudem war angestrebt, das aus dem Feed abgetrennte Reinwasser (Permeat) wiederzuverwenden.

In den Versuchsreihen galt herauszufinden, ob mittels Membrandestillation das Abwasser des Spülbades wieder auf die Konzentrationen des Passivierungs-Wirkbades bzw. darüber hinaus bezüglich bestimmter Inhaltsstoffe aufkonzentriert werden kann.

3.6.3.1 Umbau und Adaption der Technikumsanlage

Um den Ansprüchen der Gegebenheiten des industriellen Produktionsprozesses bei Roto Frank Austria GmbH gerecht zu werden, mussten eine Reihe **anlagentechnischer Änderungen** vorgenommen werden.

Die wesentlichste Änderung war die Implementierung der entwickelten Spiralwickelmodule. Die Vorrichtung zur Parallelschaltung wurde so konzipiert, dass variabel Module weg- oder zugeschalten werden konnten. Die Charakteristiken der zum Einsatz kommenden Spiralwickelmodule sind in Abschnitt 3.4.3.1 zusammengefasst.

Durch flexible Verschaltung der Module war es möglich, die Modulfläche von 7,2 m² bei 5 Modulen (maximaler Durchfluss von 1.000 l/h) auf beispielsweise 4,32 m² bei 3 Modulen (maximaler Durchfluss von 600 l/h) für die Versuchsdurchführungen zu minimieren. Das Konzept der Parallelschaltung ist in Abbildung 30 ersichtlich.

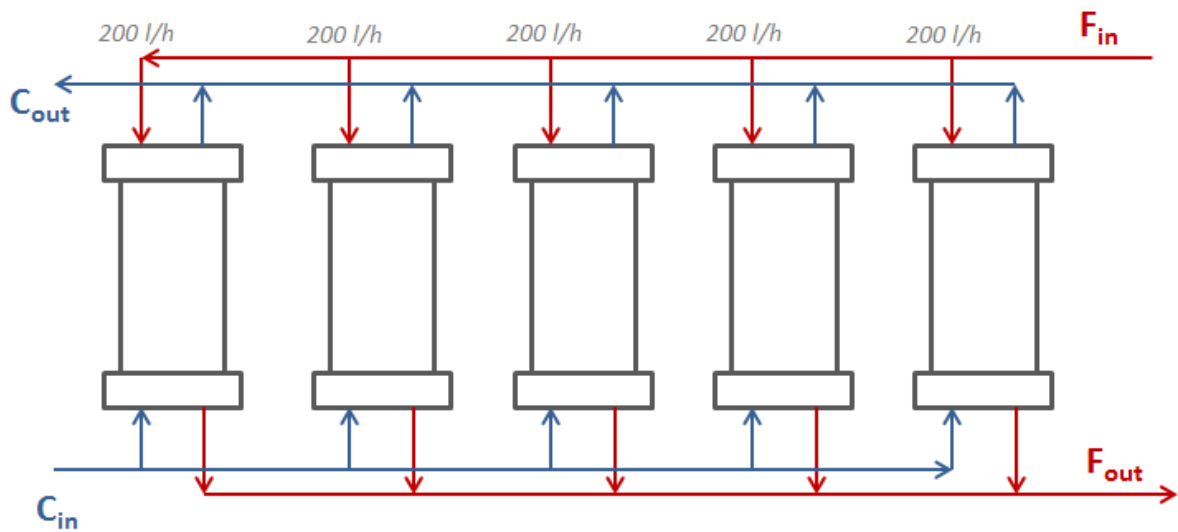


Abbildung 30: Schematische Darstellung – Parallelschaltung von 5 Modulen zu je 200 l/h Durchfluss

3.6.3.2 Versuchsplanung der Versuchsphase 2 - Hauptversuche

Um die Ziele der zweiten Untersuchungsphase zu erreichen, wurden die Versuchsreihen in 3 Phasen, gegliedert (vgl. Abbildung 31).

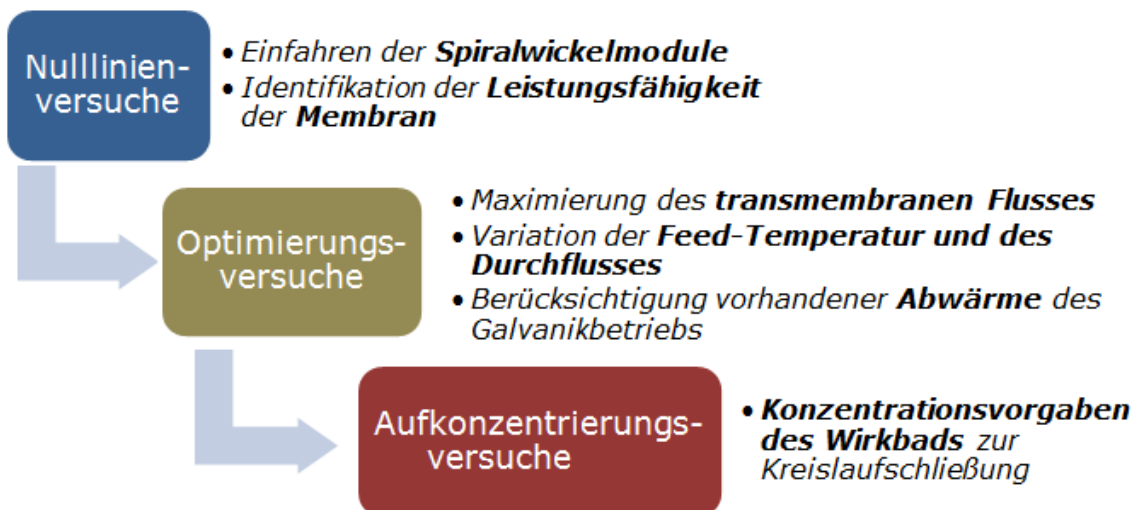


Abbildung 31: Ablaufplan der Versuchsausführung

3.6.3.3 Nulllinienversuche - Nachweis der Membranbeständigkeit der Spiralwickelmodulen durch Messung des Transmembranen Flusses

Ziel der „Nulllinienversuche“ war es, die Beständigkeit der Membran bzw. der Spiralwickelmodule unter realen Bedingungen zu testen bzw. daraus eine mögliche Reinigungsstrategie für die Anwendung der MD in der Industrie abzuleiten. Die „Nulllinienversuche“ wurden mit **fabrikneuen Spiralwickelmodulen** durchgeführt. Die ermittelten Leistungsparameter stellen damit quasi eine **Benchmark** für den transmembranen Fluss dar. Die Ergebnisse sind in Abbildung 32 dargestellt. Um etwaige Veränderungen der Modulleistungsparameter im **Langzeitbetrieb** zu identifizieren, wurden im Laufe des späteren Versuchsprogrammes regelmäßig Versuche mit den Betriebsparametern der Nulllinienversuche wiederholt.

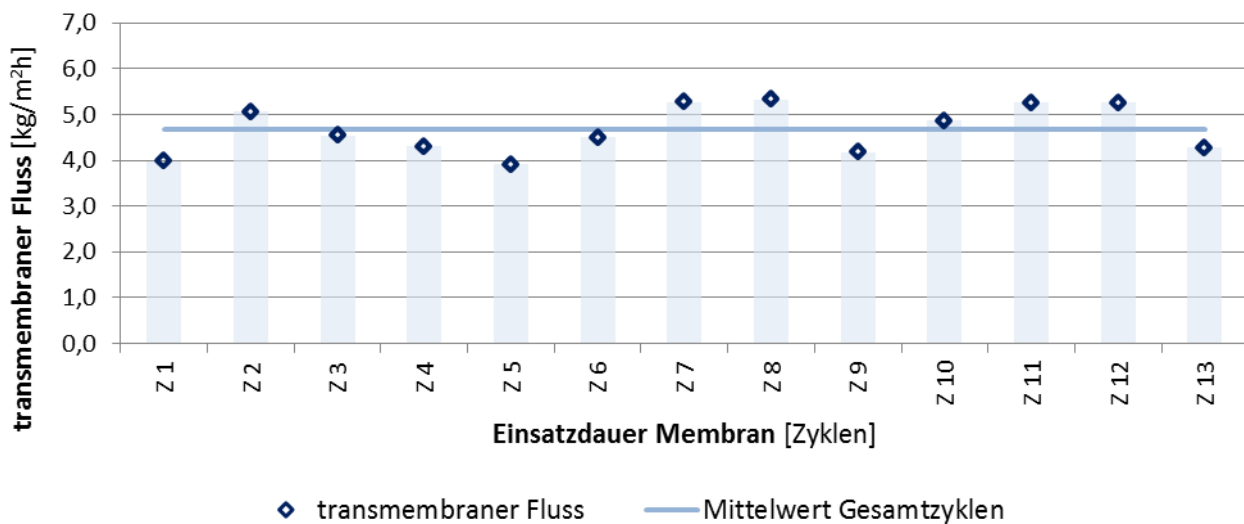


Abbildung 32: Ergebnisse aus den „Nulllinienversuchen“ – Verlauf des transmembranen Flusses über die Einsatzdauer der Spiralwickelmodule von 13 Zyklen (Z1 bis Z13)

Wie erwartet war ein stabiles Einpendeln des transmembranen Flusses um den Mittelwert von **4,7 kg pro m² und Stunde** zu beobachten. Die Abweichungen lagen dabei bei +0,8 / -0,7 kg/m²h.

Aus diesen Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass auch in den im Vergleich zur Flachmembrantestzelle komplexeren Spiralwickelmodulen **kein Fouling** bei der Anwendung der MD zur Aufbereitung von Abwasser des Passivierungsspülbades auftritt. Es konnte **kein Rückgang des transmembranen Flusses** identifiziert werden, obwohl keine Reinigungsmaßnahmen innerhalb der Versuchsausführung durchgeführt wurden.

3.6.3.4 Optimierungsversuche mit den Spiralwickelmodulen:

Ziel der Optimierungsversuche war es, die für die Aufbereitung des Passivierungsspülwassers **geeignetsten Betriebsparameter** hinsichtlich der Erreichung eines hohen transmembranen Flusses zu ermitteln.

In der Ausführung wurden die Versuchsreihen unterteilt in:

- „Temperaturversuche“ - Versuche zur Bestimmung der **optimalen Betriebstemperatur** im Feedkreis
- „Durchflussversuche“ - Versuche zur Bestimmung des **optimalen Betriebsdurchflusses** im Feedkreis

In den Optimierungsversuchen wurde im ersten Schritt eine **Variation der Temperaturen im Feed** (50 bis 80 °C) bei **gleichbleibendem Durchfluss** durchgeführt. Die Ergebnisse aus den Versuchen sind in Abbildung 33 dargestellt. Zusätzlich zur absoluten Temperatur wird in den Ergebnissen auch die Temperaturdifferenz bei den einzelnen eingestellten Temperaturen angegeben (ΔT_{50} bis ΔT_{80}). Das ΔT berechnet sich jeweils aus der Differenz zwischen der Feed-Eintrittstemperatur und Kühlkreis-Austrittstemperatur am Membranmodul.

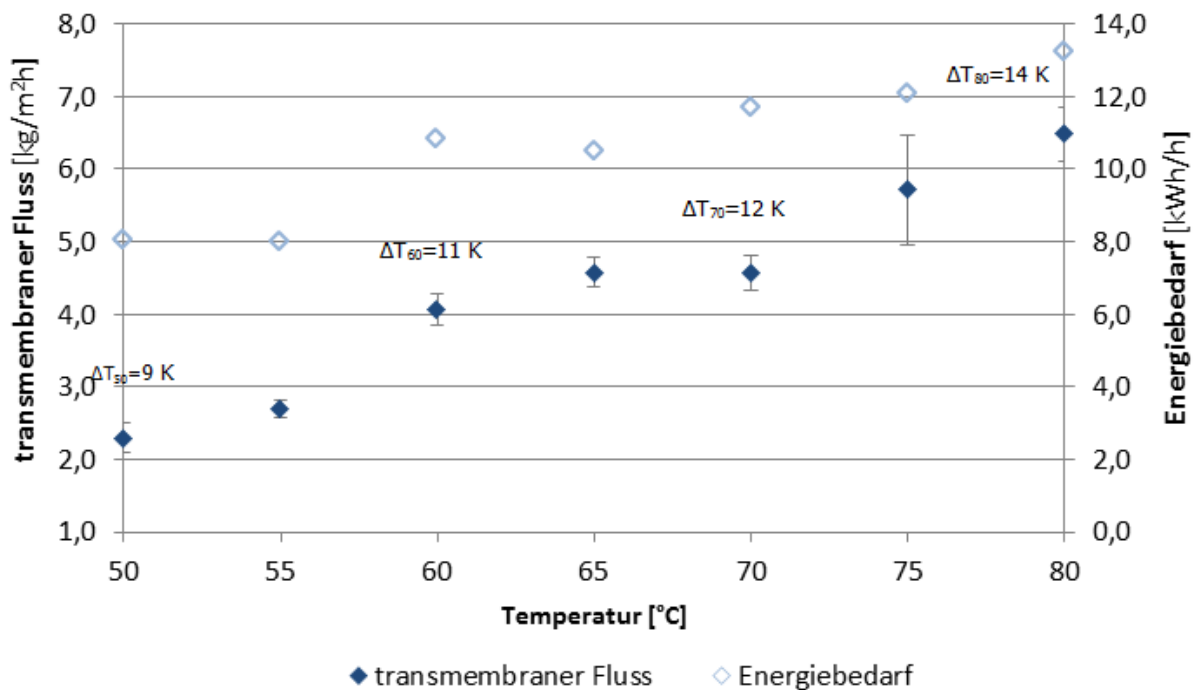


Abbildung 33: Ergebnisse aus den Optimierungsversuchen – Abhängigkeit des transmembranen Flusses sowie des Gesamtenergiebedarfs (thermisch und elektrisch) pro Stunde von der Feed-Temperatur

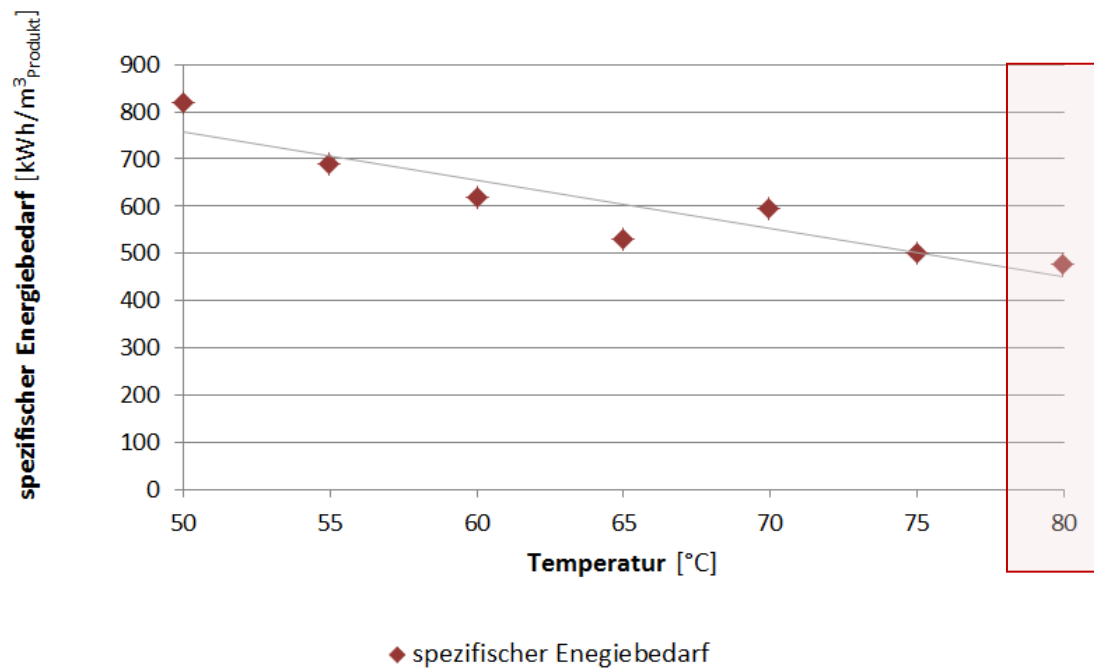


Abbildung 34: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Energiebedarfs bei 50 bis 80 °C im Feed und Darstellung des Trendverlaufs

Aufgrund der Tatsache, dass der **spezifische Energiebedarf** bei 80 °C **am geringsten** ist und bei dieser Temperatur auch der **höchste transmembrane Fluss** ($6,5 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$) erzielt wurde, wurde die Temperatur von 80°C als „**optimaler**“ **Betriebsparameter** für weitere Versuchsdurchführungen gewählt. Im nächsten Schritt der Optimierungsversuche wurde eine Variation des Durchflusses (300 l/h bis 550 l/h) durchgeführt. Die Ergebnisse aus den Durchflussversuchen sind in Abbildung 35 dargestellt.

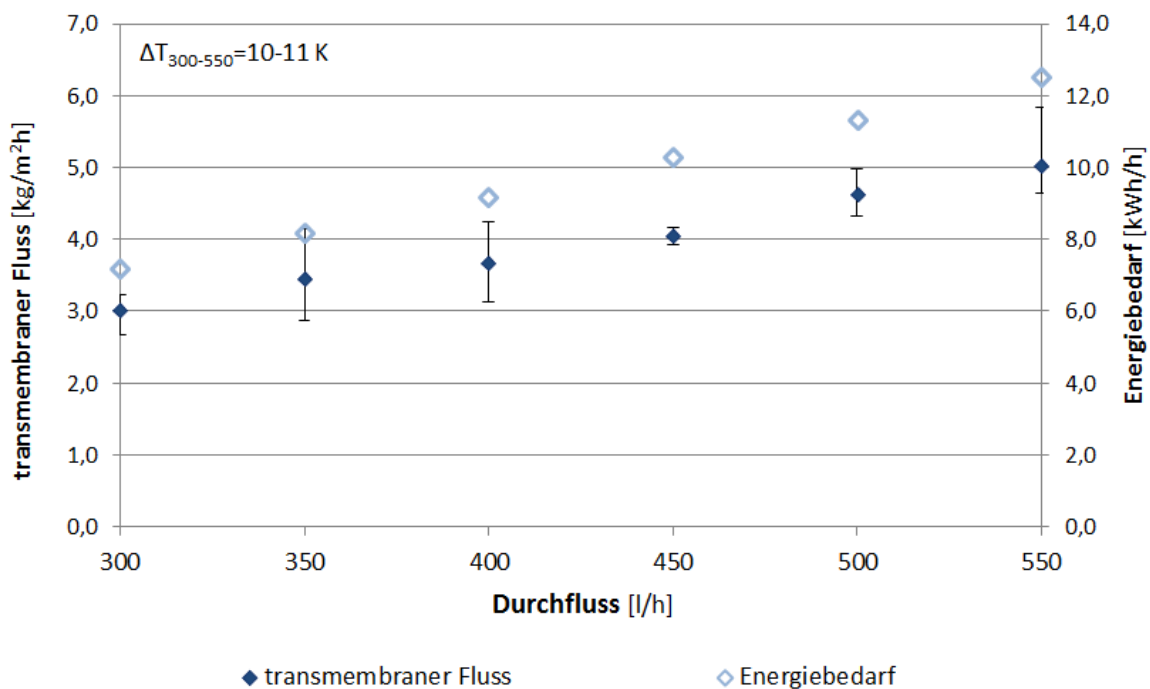


Abbildung 35: Ergebnisse aus den Optimierungsversuchen – Abhängigkeit des transmembranen Flusses sowie des Gesamtenergiebedarfs (thermisch und elektrisch) pro Stunde vom Durchfluss

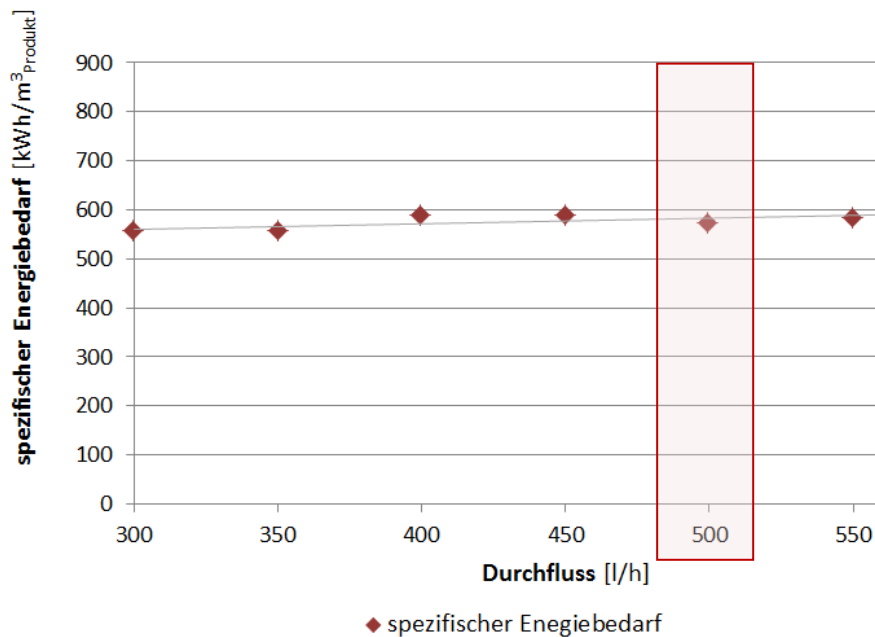


Abbildung 36: Durchflussabhängigkeit des spezifischen Energiebedarfs bei 300 l/h bis 550 l/h

Die **Ergebnisse** aus den Versuchen mit **Durchflussvariation** zeigen, dass der **transmembrane Fluss** nahezu **linear mit steigendem Durchfluss zunimmt**. Gleichzeitig steigt aufgrund der Bereitstellung von höheren Durchflüssen auch der Energiebedarf ebenfalls linear mit dem Durchfluss an.

Im Vergleich dazu ist der **spezifische Energiebedarf** bei allen Durchflüssen annähernd gleich hoch. Im Allgemeinen lässt sich **keine Auswirkung** des steigenden Durchflusses auf den **spezifischen Energiebedarf** ablesen. Es wurde für die späteren Versuche ein Durchfluss von **500 l/h** als „**optimaler Betriebsparameter**“ ausgewählt.

Es gilt in diesem Zusammenhang zu beachten, dass bei der Wahl des Durchflusses immer auch die **vorhandene Membranfläche** (Summe Membranfläche der Membranmodule) zu berücksichtigen gilt, da der transmembrane Fluss in einem Abhängigkeitsverhältnis zur Überströmung (=Flussgeschwindigkeit) der vorhandenen Membranfläche steht.

3.6.4 Aufkonzentrierungsversuche – Produktgenerierung aus dem Spülwasser

Wie eingangs dargestellt, soll das Passivierungsspülwasser durch die Membrandestillation dahingehend behandelt werden, dass zum einen **reines Wasser** abgetrennt wird (Permeat) und es zum anderen auf der Feed-Seite zu einer Aufkonzentrierung des Passivierungsspülwassers (Retentat) kommt.

Das dadurch erzeugte bzw. **zurückgewonnene Passivierungskonzentrat** soll wieder im Passivierungsbad bei Roto Frank Austria GmbH Verwendung finden. Damit die aus dem Spülwasser rückgewonnene Passivierungsflüssigkeit im Passivierungs-Wirkbad verwertbar ist, gilt es entsprechende **Qualitäts- und Konzentrationsvorgaben** zu erreichen.

Die Aufkonzentrierungsversuche zur **Produktgenerierung** erfolgten dabei in zwei Phasen:

- Versuchsphase I mit dem Ziel der Erreichung der Konzentrationen des Passivierungs-Wirkbades
- Versuchsphase II mit dem Ziel
 - a. der Erreichung einer Konzentrationen der das „Nachschärfen“ des Passivierungs-Wirkbades erlaubt (Konzentration Produkt > Konzentration des Wirkbades)
 - b. der Erreichung der Konzentrationsvorgaben bei einer geringen Betriebstemperatur des Feed von nur 40°C

3.6.4.1 Aufkonzentrierungsversuche - Versuchsphase I:

Ziel der **ersten Phase** der **Aufkonzentrierungsversuche** war es daher herauszufinden, ob mittels Membrandestillation das Abwasser des Passivierungsspülbades wieder auf bzw. über die **Konzentrationen** des **Passivierungs-Wirkbades** (siehe Tabelle 7) bezüglich vorgegebener Inhaltsstoffe angehoben werden kann. Damit ist es möglich einen **Neuansatz des Passivierungsbades** mit der rückgewonnen Passivierungsflüssigkeit durchzuführen.

Ausgangspunkt der Aufkonzentrierungsversuche sind die durch das Passivierungswirkbad vorgegebenen **Zielkonzentrationen** für **Chrom (Cr)** und **Kobalt (Co)**. Des Weiteren gilt es **Grenzkonzentrationen** von **Eisen (Fe)** sowie **Zink (Zn)** zu beachten. Durch die Aufkonzentrierung dürfen diese nicht überstiegen werden, da die Inhaltsstoffe Fe und Zn als Inhibitoren (Hemmstoffe) wirken.

Tabelle 7: Übersicht über die Konzentrationen der einzelnen Inhaltsstoffe der zum Ansatz des Passivierungsbades genutzten Lösung [Quelle Roto Frank Austria GmbH]:

	Konzentrationen im Passivierungs-Wirkbad
Zielkonzentration Chrom (Cr)	> 1.500 mg/l
Zielkonzentration Kobalt (Co)	> 600 mg/l
Grenzkonzentration Eisen (Fe)	< 100 mg/l
Grenzkonzentration Zink (Zn)	< 15.000 mg/l

Zum Erreichen der vorgegebenen Konzentrationen wurden die **optimalen Betriebsparameter** aus den **Optimierungsversuchen** (siehe oben) herangezogen. Die Einstellungen der Parameter lauten wie folgt:

- Temperatur Feedkreis: 80 °C
- Temperatur Kühlkreis: 20 °C

Neben der Leitfähigkeit wurden auch die Konzentrationen der beschriebenen Inhaltsstoffe gemessen. Des Weiteren konnte auch durch optische Begutachtung der Proben eine Aufkonzentrierung identifiziert werden (siehe Abbildung 39). Die **Analysen** der entnommenen Proben wurden mittels **AAS (Atomabsorptionsspektrometer)** im Labor des Galvanikbetriebes durchgeführt.

Wie nachfolgende Abbildungen zeigen, konnten durch die Aufkonzentrierung die geforderten Zielkonzentrationen für Chrom (Cr) (vgl. Abbildung 37) und Kobalt (Co) (vgl. Abbildung 38) problemlos erreicht werden. Es ist zu erkennen, dass die mittels AAS gemessenen Werte gut mit dem über die Wasserabtrennung berechneten Konzentrationsanstieg übereinstimmen. Die Grenzwerte der Inhibitoren Eisen (Fe) sowie Zink (Zn) wurden nicht überschritten.

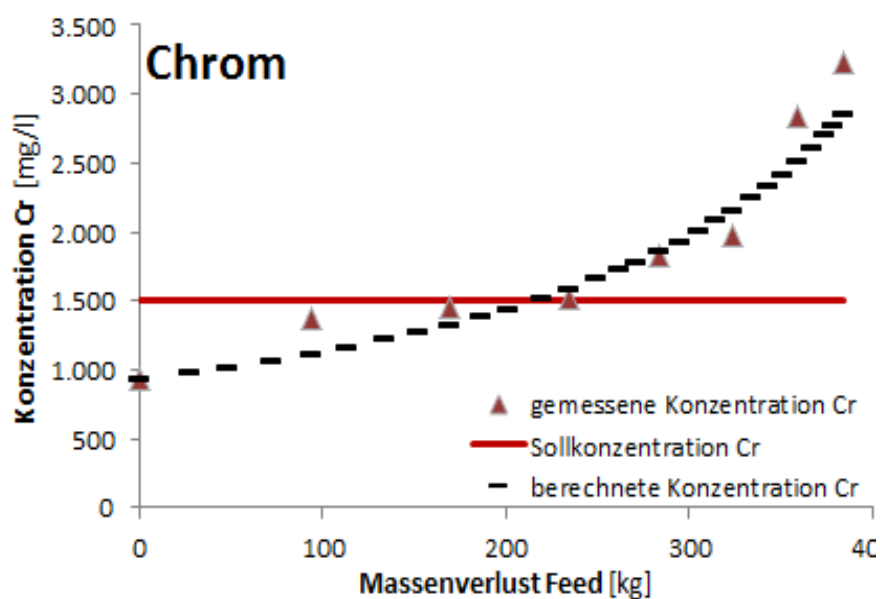


Abbildung 37: Konzentrationsverlauf von Chrom im Laufe der Aufkonzentrierung unter Abscheidung von Wasser

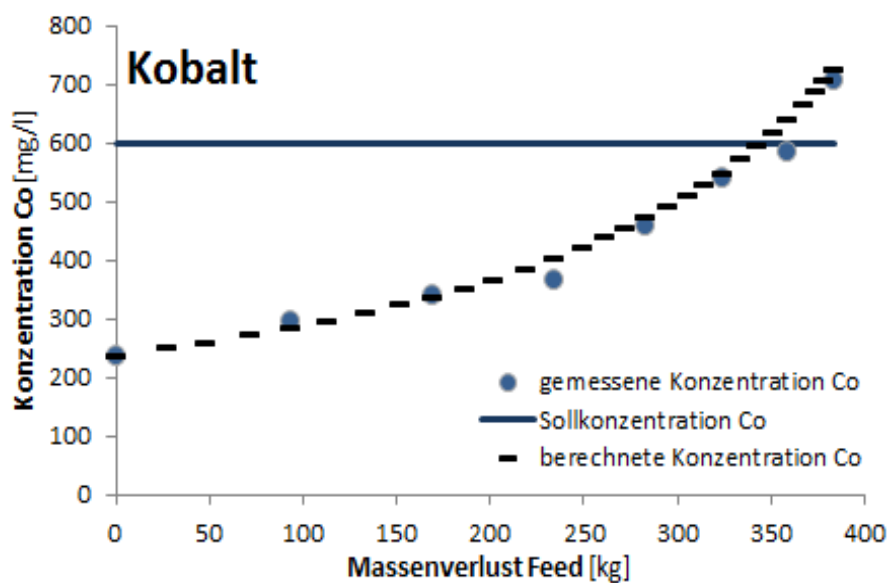


Abbildung 38: Konzentrationsverlauf von Kobalt im Laufe der Aufkonzentrierung unter Abscheidung von Wasser

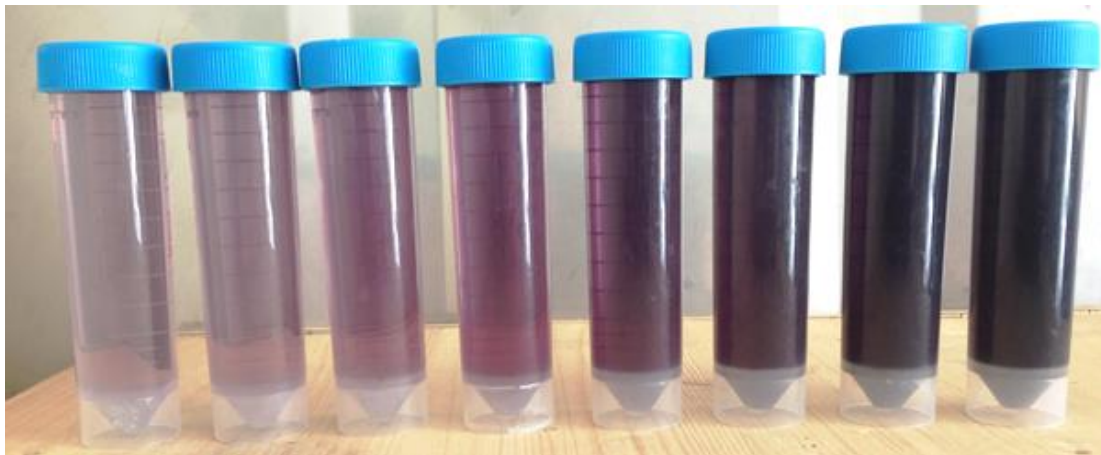


Abbildung 39: Proben aus dem Feedkreis; Konzentrationsverlauf von Spülwasser (links) bis hin zu wieder nutzbarer Passivierungsflüssigkeit (rechts)

Im **Permeat** konnten **keine Galvanik Inhaltsstoffe** in relevanter Konzentration nachgewiesen werden bzw. lagen alle Messwerte deutlich unter den Grenzwerten von Trinkwasser. Während der konkreten Versuchsphase wurde der Kühlkreislauf der MD aus dem Brauchwasserbrunnen der Roto Frank Austria GmbH gespeist. Eine Vorbelastung des Wassers kann daher nicht zur Gänze ausgeschlossen werden.

Tabelle 8: Ergebnisse der Messung der Permeat-Inhaltsstoffe und Grenzwerte für Trinkwasser

	Messwert Permeat (AAS)	Grenzwerte für Trinkwasser
Kobalt (Co)	0,012 mg/l	Kein Grenzwert
Chrom (Cr)	0,029 mg/l	0,5 mg/l österr. Trinkwasserverordnung (TWV)
Zink (Zn)	0,019 mg/l	5 mg Zn ²⁺ /l nach WHO
Eisen (Cr)	0,003 mg/l	0,2 mg/l österr. Trinkwasserverordnung (TWV)

Ergebnis:

Unter Betrachtung der dargestellten Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass eine Aufkonzentrierung des Spülwassers auf die Passivierung-Wirkbadkonzentration möglich ist bzw. sogar noch höhere Konzentrationen erreicht werden können. Damit ist es möglich einen **Neuansatz des Passivierungsbads** mit der rückgewonnenen Passivierungsflüssigkeit durchzuführen.

Nachdem das ursprüngliche gesteckte Ziel - die Erreichung der Wirkbadkonzentration - erfolgreich erreicht wurde und Potential zur höheren Aufkonzentrierung der Passivierungsflüssigkeit identifiziert wurde, wurden die Aufkonzentrierungsversuche (siehe Aufkonzentrierungsversuche - Versuchsphase II) ausgeweitet.

3.6.4.2 Aufkonzentrierungsversuche - Versuchsphase II:

Ziel der **zweiten Phase** der Aufkonzentrierungsversuche war es, die rückgewonnene Passivierungsflüssigkeit zum **Nachschärfen** des **Passivierungs-Wirkbades** nutzbar zu machen. Aus der Möglichkeit damit im beträchtlichen Umfang Nachschärf-Chemikalien einzusparen würde ein deutlich **höherer monetärer Mehrwert** für den Galvanikbetrieb resultieren.

Die Aufkonzentrierungsversuche - Versuchsphase II wurden in **zwei Teilziele** gegliedert. Ziel war es zum einen herauszufinden, welche **maximal mögliche Aufkonzentrierung** mit dem Membrandestillationsverfahren bzw. mit der Technikumsanlage erreicht werden kann. Als Anhaltspunkt diente die Konzentration des zugekauften Nachschärf-Passivierungskonzentrats (siehe Tabelle 9). Zum anderen sollte identifiziert werden, ob die Zielkonzentrationen auch bei einer **geringen Betriebstemperatur Feed** von nur **40°C** erreichbar sind. Dies würde unter Umständen eine besonders **effiziente Abwärmenutzung** im Galvanikbetrieb erlauben.

Tabelle 9: Übersicht über die Konzentrationen der einzelnen Inhaltsstoffe des derzeit zum Nachschärfen des Passivierungswirkbades eingesetzten Konzentrats bei Roto Frank als Anhaltspunkt für Aufkonzentrierungsversuche Phase II)

	Konzentrationen Nachschärfkonzentrat (zugekaufte Nachschärf-Chemikalie)
Konzentration Chrom (Cr)	20.000 mg/l
Konzentration Kobalt (Co)	10.000 mg/l

Die Einstellungen der Temperaturen für die Aufkonzentrierungsversuche - Versuchsphase II lauteten wie folgt:

- Temperatur Feed: 40 °C
- Temperatur Kühlkreis: 15 - 20 °C

Wie aus den folgenden Abbildungen ersichtlich, liegt die erreichte Konzentration bei ca. **1/8** des derzeit zugekauften Nachschärf-Passivierungskonzentrats (siehe Tabelle 7). Im Fall von **Kobalt** konnte die Konzentration von 76 mg/l auf **1.244 mg/l** angehoben werden – der exponentielle Verlauf des Kobalt-Anstiegs ist Abbildung 40 zu entnehmen. Die **Chrom-Konzentration** konnte von 203 mg/l auf **2.442 mg/l** angehoben (vgl. Abbildung 41).

An dieser Stelle ist anzumerken, dass das zugekaufte Nachschärfkonzentrat besonders hoch konzentriert ist, um kostengünstige kleine Transportvolumina zu ermöglichen.

Im späteren Praxisbetrieb ist die Dosiermenge zum Nachschärfen des Passivierungswirkbads an die Konzentration des zurückgewonnen Passivierungskonzentrates anzupassen. D.h. weist beispielsweise das mittels MD erzeugte Konzentrat eine geringere Konzentration als die zugekaufte Nachschärf-Chemikalie auf, erfordert diese eine höhere Dosismenge um denselben Nachschärf-Effekt zu bewirken.

Daneben wurde auch der Konzentrationsverlauf der **inhibierend** wirkenden **Stoffe** Zink und Eisen betrachtet. Dabei ist ersichtlich, dass auch diese Konzentrationen unter Abscheidung von Wasser

ansteigen (siehe Abbildung 42 und Abbildung 43). Ersichtlich ist, dass Zn von 556 mg/l auf 11.584 mg/l und Fe von 0,2 mg/l auf 3,1 mg/l ansteigt.

Somit kann gesagt werden, dass die Konzentrationen des Zink zwar bereits nahe an der zulässigen Konzentration des Passivierungswirkbades (Grenzkonzentration Zink (Zn) < 15.000 mg/l) liegt, es sich aber durch zudosieren des Passivierungskonzentrates in das großvolumige Wirkbad wiederum eine starke Verdünnung ergibt.

An dieser Stelle ist festzuhalten, dass hier noch **Forschungsbedarf** besteht, einerseits um herauszufinden wie sich die Konzentration der Hemmstoffe im Wirkbad dauerhaft verhält bzw. inwiefern die Wirkbäder bzw. die Standzeit dadurch negativ beeinflusst werden. Andererseits gilt es noch zu erforschen wie sich das stetige Zirkulieren der Passivierungsflüssigkeit langfristig auf die Eigenschaften des Wirkbades bzw. der behandelten Werkstücke auswirkt.

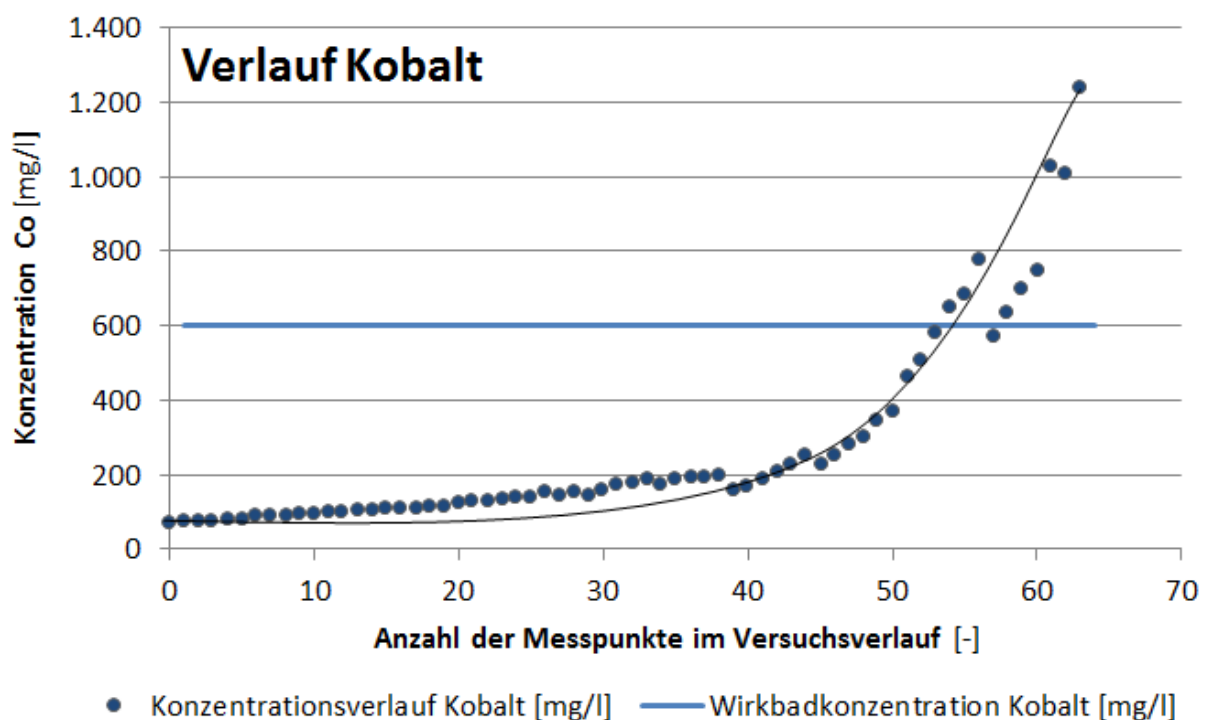


Abbildung 40: Konzentrationsverlauf von Kobalt (Co) im Laufe der Aufkonzentrierungsversuche - Versuchsphase II unter Abscheidung von Wasser

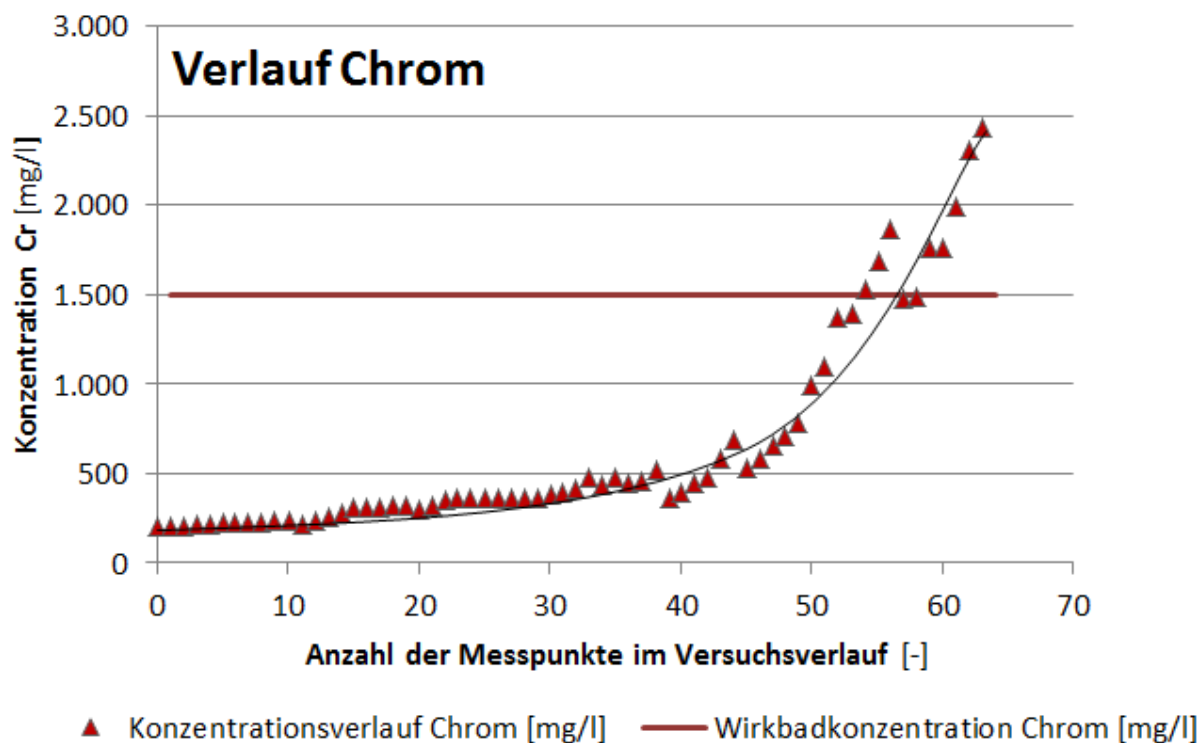


Abbildung 41: Konzentrationsverlauf von Chrom (Cr) im Laufe der Aufkonzentrierungsversuche - Versuchphase II unter Abscheidung von Wasser

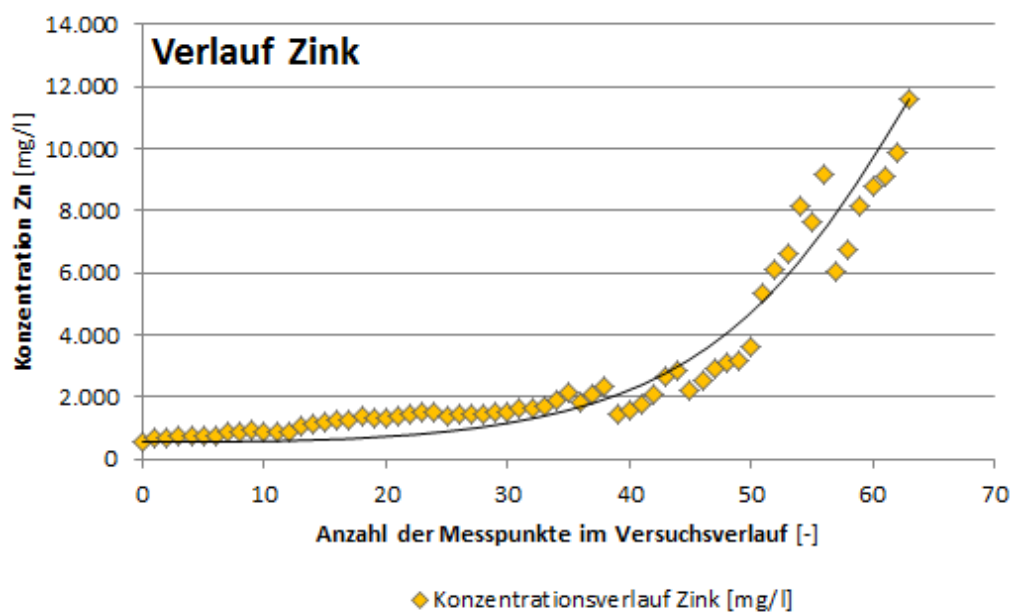


Abbildung 42: Konzentrationsverlauf von Zink im Laufe der Aufkonzentrierungsversuche II unter Abscheidung von Wasser - Grenzkonzentration Zink (Zn) < 15.000 mg/l

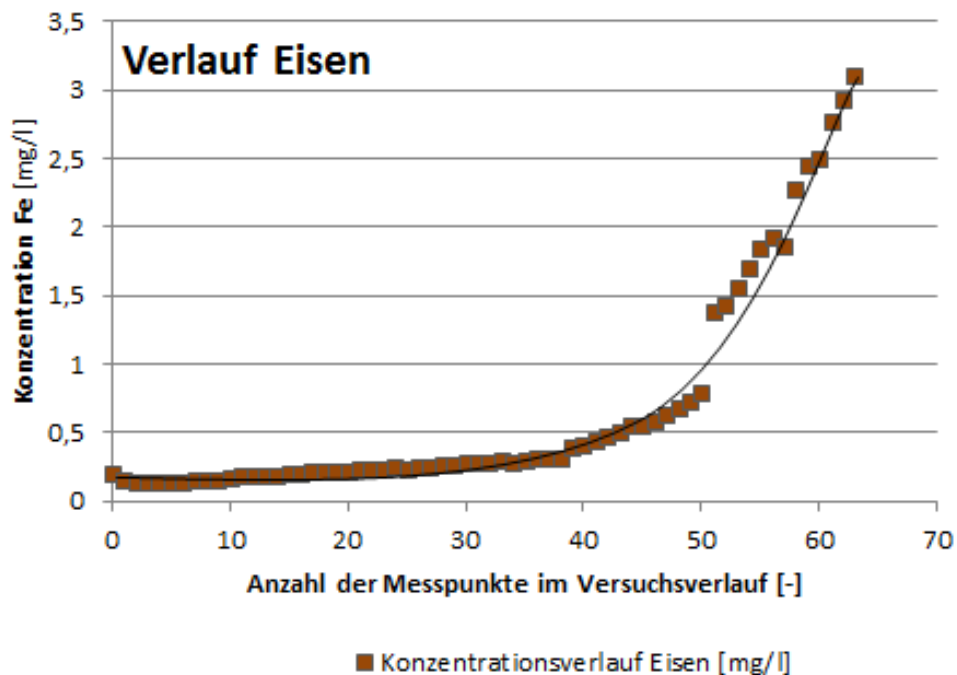


Abbildung 43: Konzentrationsverlauf von Zink im Laufe der Aufkonzentrierungsversuche II unter Abscheidung von Wasser - Grenzkonzentration Eisen (Fe) < 100 mg/l

Ergebnis:

Durch die Aufkonzentrierungsversuche konnte bewiesen werden, dass zum einen **deutlich höhere Konzentrationen** von Chrom und Kobalt als die des **Passivierungswirkbades** erreicht werden können. Das aus dem Spülwasser gewonnene Konzentrat (Konzentrationen: Chrom (Cr) 2.500 mg/l und Kobalt (Co) 1.250 mg/l) ist somit nicht nur zur **Ergänzung** des Passivierungswirkbades bzw. für einen **Neuansatz** des Wirkbades nutzbar, sondern kann auch zum **Nachschärfen** des Bades eingesetzt werden.

Als limitierender Faktor stellte sich während der Versuche letztendlich das/die durch die Aufkonzentration stark reduzierte Retentat / Feedmenge heraus. Aufgrund des geschrumpften Feed-Volumens war im Rahmen der Versuche eine weitere Aufkonzentration mit der Ausrüstung der Technikumsanlage nicht mehr möglich.

Da der transmembrane Fluss auch bei hoher Feed-Konzentration nicht merklich abnahm und zudem **keine Beeinträchtigung** der **Membran** durch **Fouling**, **Wetting** oder **Membranbruch** festzustellen war, ist anzunehmen, dass mit dem MD-Verfahren weitaus höhere Konzentrationen erzielbar sind.

Dafür ist es jedoch notwendig die MD- Anlage baulich so zu konzipieren, dass auch sehr kleine Feed-Volumina behandelt werden können. Auch ein Quasi-Batchbetrieb wäre denkbar um die Konzentration weiter zu steigern, indem das reduzierte Retentat mehrere Zyklen gesammelt und wieder zusammengefügt und der Verschnitt weiter aufkonzentriert wird.

Für den konkreten praktischen Anwendungsfall – dem Nachschärfen des Passivierungswirkbades - sind die in den Versuchen erreichten Konzentrationen jedenfalls bereits ausreichend.

Zum anderen konnte gezeigt werden, dass eine Aufkonzentrierung auch bei **geringeren Feed-Temperaturen** (im konkreten Fall 40°C) möglich ist. Somit kann auch die Betriebstemperatur der MD

flexibel an die jeweils vorhandene Temperatur des Abwärmepotentials im Galvanikbetrieb angepasst werden.

3.6.5 Analyse und Identifikation optimaler Betriebsparameter

Ein wesentliches Ergebnis aus den Versuchsreihen sind genaue Kenntnisse der Leistungsfähigkeit (transmembraner Fluss) der MD-Anlage sowie des thermischen Energieverbrauchs bei variablen Betriebsparametern. Eine Zusammenfassung der gesammelten Daten ist in Tabelle 10: Übersicht über Betriebsparameter der Membrandestillationsanlage aus den einzelnen Versuchsausführungen ersichtlich.

Die gesammelten Daten dienen in weiterer Folge als Grundlage zur Integration der Membrandestillation in ein energetisches Gesamtkonzept, welches das vorhandene Abwärmepotential (verfügbare Wärmemenge auf unterschiedlichem Temperaturniveau) des Industriebetriebs Roto Frank Austria GmbH berücksichtigt.

Es hat sich gezeigt, dass der gemessene transmembrane Fluss in den Versuchen mit der Galvanikflüssigkeit praktisch ident ist mit den Angaben des Modulherstellers (Datenblatt), der die Membranmodule vor Auslieferung auf einem optimierten Prüfstand und mit dem Versuchsmedium Wasser vermessen hat. Ein **mindernder Einfluss** der **Galvanikinhaltstoffe** auf den transmembranen Fluss war in den Versuchen mit der Technikumsanlage nicht festzustellen.

Tabelle 10: Übersicht über Betriebsparameter der Membrandestillationsanlage aus den einzelnen Versuchsausführungen

		Datenblatt	Betriebsweise I	Betriebsweise II	Betriebsweise III
Anlagenparameter	Temperatur Feed [°C]	80	80	80	40
	Temperatur Kühlmedium [°C]	25	20	20	15-20
	Durchfluss [l/h] (Maximum Durchfluss lt. Herstellerangaben)	200 (200)	500 (600)	600 (1000)	600 (600)
	Modulanzahl [Stück]	1	3	5	3
	Membranfläche [m²]	1,44	4,32	7,2	4,32
Betriebsparameter	Temperaturdifferenz ΔT [K]	–	14	12	6
	Permeatmenge [kg/h]	9,1	27,8	32	7,8
	Transmembraner Fluss [kg/m²h]	6,3	6,4	3,7	1,8
	spez. Energiebedarf [kWh/m³]	231,5	464,8	455,1	807,3

Aus der Analyse der Messerergebnisse konnte identifiziert werden, dass die Leistungsfähigkeit der Membranmodule (= der transmembrane Fluss [kg/m².h]) ausschlaggebend für den Energiebedarf ist. Je niedriger der transmembrane Fluss umso höher der spezifische Energiebedarf [kWh/m³_{PERMEAT}]. Die **Betriebsweise I** bei 80°C Feed-Temperatur (siehe Tabelle 10) mit einem transmembranen Fluss von **6,4 kg/m².h** lieferte vor allem bezüglich des transmembranen Flusses die besten Ergebnisse der Versuchsreihen.

Vergleicht man allerdings den Energiebedarf aus Betriebsweise I mit Kennwerten aus Messwerten/Datenblättern des Modulherstellers (siehe Tabelle 10) so ist der dort ausgewiesene

Energiebedarf bei gleicher Leistungsfähigkeit wesentlich geringer. Während die **Technikumsanlage** in den Versuchen der Betriebsweise I einen Energiebedarf von **464,8 kWh/m³_{PERMEAT}** aufwies, lag der thermische Energiebedarf trotz des nahezu identen gemessenen transmembranen Flusses von 6,4 kg/m².h (Datenblatt Modul: 6,3 kg/m².h) um **49 % höher** als die Vergleichswerte des Modulherstellers aus der Vermessung auf einem **optimierten Teststand** (Datenblatt Hersteller: **231 kWh/m³_{PERMEAT}**). Damit zeigte sich das bei der Technikumsanlage noch **erhebliches energetisches Optimierungspotential** besteht.

Um dieses Optimierungspotential auszuschöpfen, wurden unterschiedliche Maßnahmen definiert. So ist eine energetische Optimierung durch Verbesserung der **Wärmedämmung** der Rohrleitungen, Tanks und Wärmetauscher zu erreichen. Zudem ist die Implementierung eines **effizienten internen Wärmerückgewinnungssystems** in einer späteren Scale-Up MD-Anlage zu berücksichtigen und umzusetzen. Hier waren bedingt durch den Technikumsmaßstab der MD-Versuchsanlage Einschränkungen gegeben.

Des Weiteren liegt auch noch erhebliches Potential im Moduldesign. Insbesondere die Nutzung von MD-Modulen mit längerer Kanallänge sollte angestrebt werden, um so das Wärmerückgewinnungspotential insgesamt besser nutzen zu können. Diese Vorschläge wurden im Scale-Up Konzept bereits entsprechend berücksichtigt (siehe Abschnitt 3.7).

Wie erwartet resultierte in **Betriebsweise III** mit **40°C Feedtemperatur** ein deutlich geringerer transmembraner Fluss (siehe Tabelle 10). Zudem ist der **spezifische Energiebedarf** von **807,7 kWh/m³_{PERMEAT}** auf diesem Temperaturniveau mit Abstand **am höchsten**. Dennoch konnten auch bei diesem geringen Feed-Temperaturniveau die **Konzentrationsvorgaben** zum Nachschärfen des Passivierungsbades **erreicht** werden. Ist in einem Industriebetrieb beispielsweise ausreichend Abwärme auf geringem Temperaturniveau verfügbar, ist jedenfalls auch ein Betrieb der MD auf niedrigerem Temperaturniveau möglich und kann aus **wirtschaftlichen Gesichtspunkten durchaus sinnvoll** sein, zumal sich Abwärme auf niedrigerem Temperaturniveau i.d.R. sonst kaum noch verwerten lässt.

Für eine optimale innerbetriebliche Einbindung einer Membrandestillationsanlage sind somit vor allem die Aspekte der Abwärmetemperatur / Abwärmemenge sowie die Betriebstemperatur der MD, beziehungsweise daraus abgeleitet der generierte transmembrane Fluss sowie der daraus resultierende Energiebedarf bestmöglich aufeinander abzustimmen. Ist wie gesagt beispielweise ausreichend Abwärme auf geringem Temperaturniveau im Betrieb verfügbar kann auch die Betriebsweise III aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten sinnvoll sein.

Basierend auf dem oben aufgezeigten energetischen Optimierungspotential, sowie der Gegenüberstellung des gemessenen spezifischen Energiebedarfes des Modulherstellers und des gemessenen spezifischen Energiebedarfes in der Technikumsanlage bei der Betriebsweise I, erscheint durch Prozess- sowie Bautechnische Optimierungsmaßnahmen bei Realisierung einer Real-Scale Anlage, eine **Reduktion** des **spezifischen Energiebedarf** um **40 %** möglich. Um eine Bemessungsgrundlage für eine Scale-Up Anlage aus den Versuchsdaten abzuleiten, wird dem unten vorgestellte Scale-Up Konzept (siehe Abschnitt 3.7) zugrunde gelegt, dass der Spezifische

Energiebedarf einer Großtechnischen Anlage mit **280 kWh/m³_{PERMEAT}** um 40% geringer ist als die Verbrauchswerte der Technikumsanlage bei Betriebsweise I (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11: Spezifischer Energiebedarf Laborprüfstand / Technikumsanlage / Großtechnische Anlage

Spezifischer Energiebedarf:

Optimierter Prüfstand Modulhersteller	231,5	kWh/m ³ _{PERMEAT}	<i>Messwert</i>
Technikumsanlage - Betriebsweise I	464,8	kWh/m ³ _{PERMEAT}	<i>Messwert</i>
Großtechnische Anlage (Bemessungsgrundlage Scale-Up Konzept)	280,0	kWh/m ³ _{PERMEAT}	<i>Rechenwert</i>

3.7 Systemintegration und Business Case am Beispiel Roto Frank Austria GmbH

Aufbauend auf den Ergebnissen der Identifikation relevanter Abwärmequellen bei der Roto Frank Austria GmbH, den Ergebnissen aus den Aufkonzentrierungsversuchen sowie der energetischen Analyse, wurde ein Konzept zur energetischen und stofflichen Integration der Membrandestillation in den Prozessschritt der Dickschichtpassivierung der Trommelgalvanik ausgearbeitet.

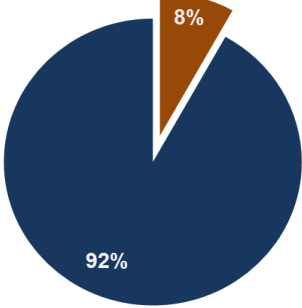
3.7.1 Nutzengewinn bei Integration der Membrandestillation

Wie bereits eingangs geschildert wird die Einbindung der Membrandestillation in den Prozessschritt der Dickschichtpassivierung vorgesehen, wobei das kontinuierlich anfallende Spülwasser, das zum derzeitigen Zeitpunkt als Abwasser verworfen wird, der Membrandestillation zugeführt werden soll. Die Abwassermenge liegt derzeit bei **400 l/h**.

Das Abwasser soll durch die Membrandestillation dahingehend behandelt werden, dass zum einen **reines Wasser abgetrennt** wird (Permeat) und es zum anderen auf der Feed-Seite zu einer Aufkonzentrierung (Konzentrat/Retentat) kommt. Das **erzeuge Konzentrat** soll zum **Nachschärfen** im Passivierungsbad Verwendung finden. Die Ausgangskonzentration und die gewünschten Zielkonzentrationen sind in Tabelle 12 abgebildet.

Um die erforderliche Zielkonzentration zu erreichen müssen mittels MD-Anlage rund **92 % des Wassers** aus dem Spülwasser abgetrennt werden. Das Retentat – das erzeugte **Passivierungskonzentrat** - macht damit **8 %** der Ausgangsmenge des Spülwassers aus.

Tabelle 12: Übersicht über die Konzentrationen der Inhaltsstoffe des Abwassers sowie dessen Zusammensetzung

Inhaltsstoffe	Konzentration Abwasser ¹ [mg/l]	Zielkonzentration Konzentrat [mg/l]	
Chrom	203	2.500	
Kobalt	76	1.250	

¹ Werte erhoben durch Messungen

Durch Einsatz des MD-Verfahren lässt sich bei der Roto Frank Austria GmbH der **Frischwasserbedarf** um **93%** oder 367 l/h bzw. 5.900 l/d **reduzieren**. Daraus resultiert eine jährliche **Frischwassersparnis** von **2.200 m³/a**. Durch die Kreislaufrführung vermindert sich der **Abwasseranfall** im selben Umfang. Es werden wie oben dargestellt in der Dickschichtpassivierung der Trommelgalvanik rund **69 l/h** bzw. **1.100 l/d** Passivierungsflüssigkeit in das Spülbad ausgetragen. **Jährlich** kommt es zum Eintrag von insgesamt rund **408.000 Liter wertvoller Passivierungsflüssigkeit** ins Spülbad. Durch die MD-Anlage kann diese Passivierungsflüssigkeit annähernd zur Gänze zurückgewonnen werden. Das Scale-Up Konzept sieht vor, dass stündlich rund **33 Liter Passivierungskonzentrat** durch die **MD-Anlage erzeugt** und in die Dickschichtpassivierung zurückgeführt werden können (siehe Abbildung 44).

Anmerkung: Das erzeugte Passivierungskonzentrat weist eine höhere Konzentration (Chrom 2.500 mg/l, Kobalt 1.250 mg/l) als der Austrag aus dem Passivierungsbad (Chrom 1.500 mg/l, Kobalt 600 mg/l) auf. Daraus resultiert die Differenz zwischen den Volumina 69 l/h Austrag und dem Volumina 33 l/h erzeugtes Konzentrat.

Jährlich kann das MD-Verfahren bei der Roto Frank Austria GmbH rund **195.000 Liter** hochkonzentriertes Passivierungskonzentrat bereitstellen. Der Bedarf an **zugekauften Chemikalien** könne bei Implementierung des MD-Verfahrens in den Dickschichtpassivierung-Prozess um rund **60% gesenkt** werden. Zusammenfassend wird das Integrationskonzept mit den Einsparungen in Abbildung 44 dargestellt.

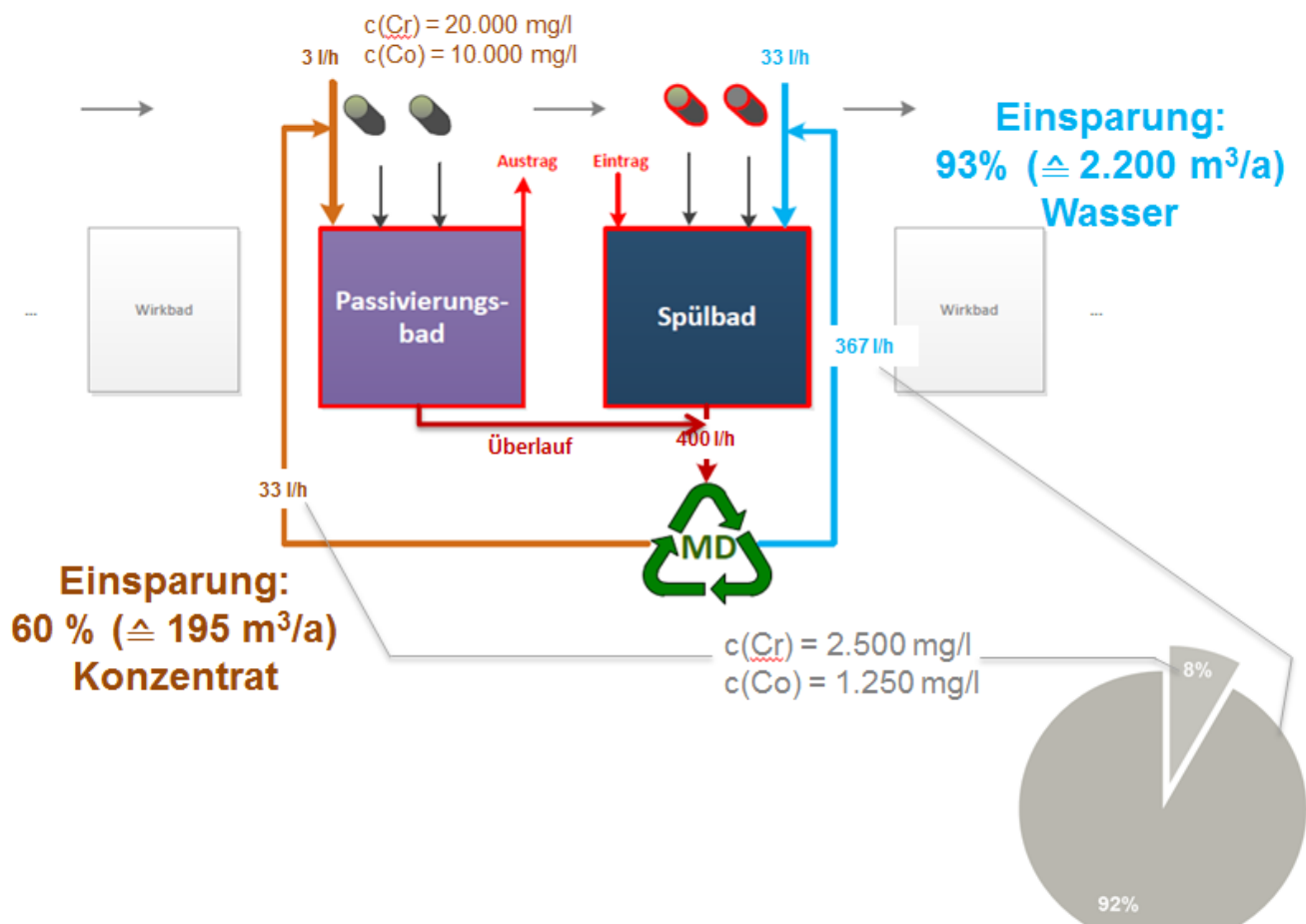


Abbildung 44: Schematische Darstellung des Integrationskonzepts der Membrandestillation sowie der Einsparungspotentiale

3.7.2 Energetische Integration der Membrandestillation

Basierend auf den Daten der Versuchsergebnisse wurde, wie oben dargestellt, ein Scale-Up für den Industriebetrieb Roto Frank Austria GmbH konzipiert. Zusätzlich wurde ein energetisches Konzept zu **optimalen Einbindung** der bei Roto Frank Austria GmbH verfügbaren **Abwärmequellen** ausgearbeitet. Eine Übersicht der identifizierten Abwärmepotentiale zeigt Tabelle 13.

Aufgrund der passenden Abwärme-Temperaturen wurden vorgeschlagen die **sensible Abwärme** aus der **Kältemaschine** der Trommelgalvanik, sowie die **Abwärme** aus den **Druckluftkompressoren** in das Scale-Up Konzept zu integrieren.

Tabelle 13: Übersicht über die Prozessströme mit Abwärmepotential (heiße Ströme) bei der Roto Frank Austria GmbH

Strombezeichnung	Start-Temperatur [°C]	End-Temperatur [°C]	Betriebsstunden [h/a]	Thermische Energiemenge pro Jahr [MWh _{th} /a]
Kühlung Zinkbäder TG	28,8	27,6	5.907	392,3
Abwärme Kältemaschine TG latent	45	40	5.907	538,9
Abwärme Kältemaschine TG sensibel	84	45	5.907	166,6
Abwärme Druckluftkompressoren	85	65	2.485	141,7

Aus den beiden Abwärmequellen der sensiblen Abwärme aus der Kältemaschine der Trommelgalvanik und der Abwärme aus den Druckluftkompressoren können umgerechnet 230 MWh/a effektiv zur thermischen Energieversorgung der MD genutzt werden. Daraus resultiert der verbleibende thermische Restenergiebedarf, der aus externen Energiequellen bereitzustellen ist (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: Energiebedarf und Energiebereitstellung

Thermischer Energiebedarf MD	550 MWh/a
Nutzbare Abwärmemenge Roto Frank	230 MWh/a
Verbleibender thermischer Energiebedarf	320 MWh/a
Reduktion Energiebedarf	42 %
Erzielte Temperatur nach Abwärmeeinbindung	72 °C

Das Scale-Up Konzept zielt darauf ab, die **MD-interne Wärmerückgewinnung** aus dem Permeat-Kühlkreis bestmöglich auszunutzen. Um dies zu ermöglichen wurde hier ein optimales Moduldesign berücksichtigt. Somit ist es durch die MD-interne Wärmerückgewinnung möglich das Feed auf 65 °C vortemperieren. Der restliche Temperaturhub auf 80°C erfolgt über die Abwärme Integration (bis auf 72°C) und durch eine externe Energieversorgung (bis auf 80°C) (siehe Abbildung 45).

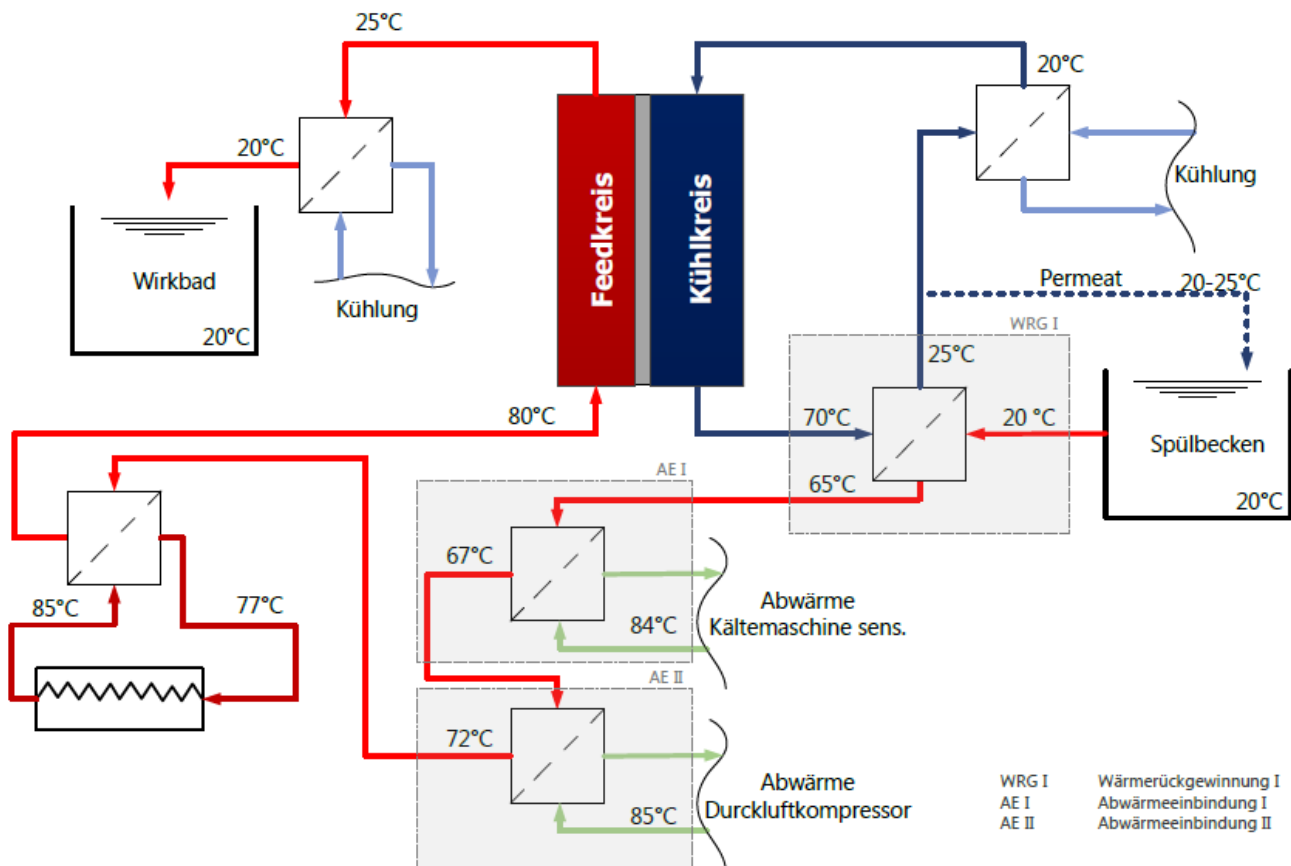
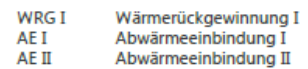


Abbildung 45: Schematische Darstellung des energetischen Integrationskonzepts der Membrandestillation

3.7.2.1 Integration von Solarthermie zur Thermischen Energieversorgung

Durch die Erstellung eines Konzepts für die Verwendung von Solarthermie, soll eine weitere alternative Energiebereitstellungsmethode für Membrandestillationsanlagen aufgezeigt werden. Die Bemessung der Solaranlage erfolgte auf der Annahme/Forderung, dass während der Sommermonate der Restenergiebedarf vollständig Solar bereitgestellt werden kann. Zur Bereitstellung einer Leistung von 54 kW ist eine Solarthermiekollektorfläche von 250 m² notwendig. Die Schematische Darstellung des Konzepts unter Berücksichtigung von Solarthermie ist in Abbildung 46 dargestellt.



mit Solarthermie im Leistungsbereich von 94 kW

3.7.3 Das Scale-Up Konzept für die Roto Frank Austria GmbH

Die Ergebnisse der Versuchsreihen haben belegt, dass die Abtrennung von Wasser und somit Rückgewinnung von Passivierungskonzentrat aus dem Spülwasser effizient möglich ist. Es hat sich in den Versuchen zudem gezeigt, dass es vor allem bezüglich des hohen Energiebedarfs der Technikumsanlage noch erhebliche Optimierungspotentiale gibt, die in das Konzept einer Real-Scale Anlage berücksichtigt bzw. eingearbeitet werden müssen.

Basierend auf der stofflichen und energetischen Integration wurde ein Scale-Up für den Industriebetrieb Roto Frank Austria GmbH erstellt (siehe Abbildung 47).

Primäres Ziel der Scale-Up Konzeptentwicklung war es, dass die thermische Versorgung der MD möglichst kosten- und CO₂-neutral erfolgen soll.

Wie im ausgearbeiteten energetischen Integrationskonzept oben gezeigt wurde, können rund 42 % des gesamten Energiebedarfs durch das Ausschöpfen von innerbetrieblichen Abwärmequellen gedeckt werden.

Weiters soll durch die Real-Scale Anlage eine gänzliche **Kreislaufschließung** im Produktionsschritt der Dickschichtpassivierung Trommelanlage erzielt werden. Dazu wird im Scale-Up berücksichtigt, dass die derzeit gesamt anfallende **Abwassermenge von 400 l/h** der Membrandestillation zugeführt wird. Zudem sollen zukünftig auch Abwasserströme aus dem Wirkbad (kontinuierlicher Überlauf, Wirkbadwechsel) über die MD aufbereitet werden.

Um die geforderte Kapazität behandeln zu können, wird eine **Parallelschaltung von 9 Modulen** gewählt. In dieser Verschaltung können die Module mit einem **Durchfluss von insgesamt 5.175 l/h** beaufschlagt werden (575 l/h bei 12 m² Membranfläche je Modul).

Die Umsetzung der Aufkonzentrierung über die MD erfolgt im **Batch-Betrieb**. Die Referenzzeit für den Betrieb beträgt 1 Stunde. Dies bedeutet, dass die kontinuierlich anfallende Abwassermenge von 400 l je Stunde in einem Puffertank zwischengelagert wird.

Die eigentliche Aufbereitung des Abwassers erfolgt nach Umfüllen in den Batch-Tank (Feed Vorlage). In der eigentlichen MD-Anlage wird durch die gewählte Modulkombination die **Aufkonzentrierung** von der Ausgangskonzentration des Spülwassers auf die gewünschte Endkonzentration des Passivierungskonzentrats innerhalb von **45 Minuten** erreicht. Dabei wird das Feed mehrmals durch die Membranmodule gepumpt.

In den verbleibenden **15 Minuten** erfolgt wiederum die **Umfüllung der Behälter** – die Rückführung Passivierungskonzentrats ins Passivierungsbad, die Rückführung des Klarwassers in den Spülprozess, und die Neubefüllung der Feed Vorlage (Batch Tank).



3.7.4 Business Case

Aufbauend auf im Projektverlauf generierten Erkenntnissen wurde ein Scale-Up Konzept der Membrandestillationsanlage ausgearbeitet und in einem Business Case einer wirtschaftlichen Bewertung unterzogen.

Das vorliegende Business Case umfasst die Betrachtung der Ist-Kosten der Badpflege (inklusive Produktionsstillstandskosten während der Badpflege) sowie die zukünftigen Kosten der Membrandestillationsintegration (aufgeteilt in Einmalkosten und periodische Kosten) und den sich durch die Integration ergebenden monetären Vorteile. Die zugrundeliegenden Daten stammen einerseits aus umfassenden Versuchsergebnissen des Technikumanlagenbetriebs als auch aus Meetings mit dem Unternehmen Roto Frank Austria GmbH in denen die Kostenpositionen besprochen wurden sowie aus Erfahrungswerten.

Ist-Zustand bei der Roto Frank Austria GmbH:

Zum Ist-Zeitpunkt wird nach einem Badwechsel Passivierungskonzentrat in das Passivierungsbecken eingebracht. Die zu passivierenden Teile in Trommeln werden in das Becken gehängt. Nachdem die Teile aus dem Becken gehoben werden, kommt es zu Verschleppungen der hochpreisigen Passivierungsflüssigkeit in das nachfolgende Spülbecken. Da der Anteil an Passivierungsflüssigkeit im Spülbecken durch diesen Vorgang stetig zunimmt und dadurch keine ausreichende Spülung gewährleistet werden kann, muss Frischwasser zudosiert werden. (siehe Abbildung 6: IST-Stand der Prozessführung bei Roto Frank Austria GmbH) Durch einen Überlauf gelangt das überschüssige und mit Passivierungsflüssigkeit verunreinigte Spülwasser in die innerbetriebliche Abwasseraufbereitungsanlage. Das aufbereitete Wasser wird dann in den Mühlgang eingeleitet.

Die kostenbestimmenden Prozesspositionen des Ist-Zustand sind:

- Passivierungskonzentratkosten
- Fremdensorgungskosten
- Kosten für die innerbetriebliche Abwasserreinigung
- Kosten für Produktionsstillstand während des Spülbadwechsels

Zum Ist- Zeitpunkt kommt es bei der Badpflege zu folgenden Kostenpositionen (Eingaben sind grau hinterlegt):

Tabelle 15: Kosten für die Badpflege Dickschichtpassivierung Trommelanlage zum Ist- Zeitpunkt

Passivierungsbad	
spez. Kosten für Passivierungskonzentrat:	3 €/kg
Passivierungskonzentratmenge pro Monat:	4268 kg/Monat
Kosten für Passivierungskonzentrat:	153.648 € p.a.
Passivierungsbadvolumen	1.100 l
spez. Fremdenstorgungskosten:	150 €/m³
Häufigkeit der Fremdenstorgung	4 p.a.
Kosten für Fremdenstorgung	660 € p.a.
Spülbad	
Wasserzudosierung in Spülbad	400 l/h
	3.360 m³/a (350d/a)
spez. Kosten für innerbetriebliche Abwasserreinigung	25 €/m³
Häufigkeit Spülbadwechsel:	3 /Woche
Spülbadvolumen:	1.100 l
Spülbadvolumen pro Jahr	165 m³/a (350d/a)
Kosten für innerbetriebliche Abwasserreinigung:	88.125 € p.a.
Produktionsstillstand pro Spülbadwechsel:	20 min
Produktionsstillstand:	240 min/Monat
Menge an Produkt:	5 t/d
Erlös pro Tonne:	500 €/t
Stillstandskosten für Badpflege:	4795 € p.a.
Gesamtkosten für Badpflege	247.227,52 € p.a.

Versuche mit der Technikumsanlage haben gezeigt, dass durch den Betrieb der MD Anlage gereinigtes Spülwasser wiederverwendet werden kann (=> Schließung des Wasserkreislaufes, Reduktion des Frischwasserbedarfs), Passivierungskonzentrat aus den Verschleppungen produziert wird, welches wiederum für die Nachschärfung des Passivierungsbad verwendet werden kann (=> Reduktion des Passivierungskonzentratbedarfs) und somit das gesamte Abwasseraufkommen des Produktionsschrittes des Passivierung und damit die internen- und externen Entsorgungskosten minimiert werden können.

Nachfolgende Tabelle zeigt die Spezifikationen die dem Scale-Up Konzept der Membrandestillationsanlage (siehe Abbildung 47) zu Grunde liegen.

Tabelle 16: Spezifikationen der Membrandestillationsanlage

Scale Up Wasserabtrennung

Annahmen sind grau hinterlegt, aus diesen Annahmen errechnete Ergebnisse sind im folgenden dargestellt

Modul- und Zulaufparameter		
Feedtemperatur	80 °C	
Membranfläche (Spiralwickelmodul)	12 m ²	
Überströmung pro Modul und Stunde	575 l/(h*modul)	
Druckverlust über den Modul	0,3 bar	
Abtrennbare Wassermenge pro Modul	62,4 l/(h*modul)	
Betriebsstunden pro Tag	16,2 h/d	
Zukommende Abwassermenge	6,47 m ³ /d	
abzutrennende Wassermenge gesamt	0,368 m ³ /h	
Auslastung der Anlage	246 d/a	
Ergebnisse der Anlagenauslegung		
Anzahl der Module gewählt	9 Stück	
Anzahl der Stufen gewählt	1 Stufen	
Umwälzstrom gesamt	5,175 m ³ /h	
Gesamtdruckverlust	0,3 bar	
Wasserabtrennleistung	92%	
Abgetrennte Wassermenge	0,368 m ³ /h	5,96 m ³ /d
Rückgeführte Konzentratmenge	0,032 m ³ /h	0,52 m ³ /d
Energiebedarf der Upscaling MD-Anlage		
spezifischer el. Energiebedarf	0,687 kWh/m ³	
elektrischer Energiebedarf der Anlage	6,1 kWh/d	1 MWh/a
elektrischer Leistungsbedarf	0,375 kW/d	0,09 MW/a
spezifischer th. Energiebedarf	150,0 kWh/m ³	
Thermischer Energiebedarf der Anlage	1668 kWh/d	330 MWh/a
thermischer Leistungsbedarf	103,0 kW/d	25,5 MW/a

Investitions- und periodische Kosten:

Die Investitionskosten wurden auf Basis der Investitionskosten für die Technikumsanlage berechnet und werden in Tabelle 17 dargestellt. Die Kosten beruhen auf einer Abschätzung des Anlagenbauers Rotreat Abwasserreinigungs GmbH. Es ist anzumerken, dass eine detaillierte Kostenkalkulation erst auf Grundlage einer Detailanlagenplanung erfolgen kann.

Tabelle 17: Investitionskosten (Abschätzung) der Membrandestillationsanlage

Investitionskosten für Membrandestillationsanlage	
Investitionskosten Container und Peripherie	195.000 €
Bau- und Infrastrukturkosten	40.000 €
Module	
spez. Membranpreis	400 €/m ²
Fläche pro Modul	12 m ² /Modul
Modulanzahl	9 Stk.
Kosten pro Modul	4.800 €
Kosten für Module	43.200 €
Gesamtinvestitionskosten	278.200 €

Obwohl während des Betriebs der Technikumsanlage keine Reinigungen mit Reinigungsmitteln notwendig waren, werden für das Business Case eventuell auftretende Kosten für Reinigungsmittel berücksichtigt. Die weiteren periodischen Kosten setzen sich aus jährlichen Kosten für die Analyse des Destillats und Konzentrats sowie eventueller Modulneuanschaffung zusammen.

Tabelle 18: Jährliche laufende Kosten und Kosten für Modulerneuerung

Laufende Kosten für Membrandestillationsanlage	
Reinigungsmittelkosten	1.000 € p.a.
Kosten für Energiebereitstellung	12.586 € p.a.
Wartungskosten (3% der Investition)	8.346 € p.a.
Personalkosten	9.509 € p.a.
Analytikskosten	2.000 € p.a.
Gesamte laufende Kosten (im 1. Jahr)	33.441 € p.a.

Monetäre Vorteile und Amortisationsdauer

Durch die Integration der Membrandestillationsanlage würden sich eine Reihe von Einsparungen ergeben. Ausgehend von den Ist-Kosten aus Tabelle 15 und den grau hinterlegten Prozentangaben in Tabelle 19 ergibt sich folgendes Einsparungspotential (im Jahr 1):

Für das Unternehmen Roto Frank Austria GmbH resultiert aus der Implementierung des neuen MD-Verfahrens eine **monetäre Einsparung** in der Höhe von rund **175.000 EUR/a.**

Tabelle 19: Auflistung der Einsparungspotential die sich durch die MD Integration ergeben würden

Passivierungskonzentratbedarf bezogen auf Ist Zustand	40 %
Passivierungskonzentratbedarf Einsparung	92.189 € p.a.
Abwasseraufkommen bezogen auf Ist Zustand	10 %
Einsparung bei innerbetrieblicher Abwasserreinigung	79.313 € p.a.
Häufigkeit des Passivierungsbadwechsels	1 p.a.
Einsparung bei Fremdentorgungskosten	495 € p.a.
Häufigkeit des Spülbadwechsels	1 /Woche
Einsparungen durch verminderte Stillstandszeiten	3.196 € p.a.
Gesamteinsparung durch MD Integration (in Jahr)	175.193 € p.a.

Tabelle 20: Investitionssumme

Investsumme [€]	278.200
Nutzungsdauer [a]	8
FK Anteil	40%
FK-Zinssatz	3,00%

Die einzelnen Einsparungen gehen in die Jahresüberschussrechnung in Tabelle 21 ein. Die Einsparungen und Aufwendungen sind mit einem Gleitfaktor verknüpft. Dieser spiegelt die jährlichen Preissteigerungen der einzelnen Positionen wieder.

e!Mission.at - 4. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Tabelle 21: Berechnung des Jahresüberschusses

Jahre ==>		1	2	3	4	5	6	7	8
Einsparungsberechnung									
Einsparungen durch verminderten Passivierungskonzentratbedarf p.a.	92.189	92.189	92.650	93.113	93.579	94.046	94.517	94.989	95.464
Gleitfaktor	0,5%								
Einsparung durch verminderte innerbetriebliche Abwasserentsorgungskosten p.a.	79.313	79.313	79.352	79.392	79.432	79.471	79.511	79.551	79.591
Gleitfaktor	0,1%								
Einsparung durch verminderte Fremdensorgungskosten p.a.	495	495	500	505	510	515	520	525	531
Gleitfaktor	1%								
Einsparungen durch verminderte Stillstandszeiten p.a.	3.196	3.196	3.196	3.196	3.196	3.196	3.196	3.196	3.196
Gesamteinsparungen (gleichbedeutend mit Gewinn)		175.193	175.698	176.206	176.716	177.229	177.744	178.262	178.782
Materialaufwand									
Reinigungsmittelaufwand	1.000	1.000	1.005	1.010	1.015	1.020	1.025	1.030	1.036
Gleitfaktor	0,5%								
Energiekosten	12.586	12.586	12.775	12.967	13.161	13.359	13.559	13.762	13.969
	1,5%								
Wartung	Prozent der Investition	8.346	8.346	8.346	8.346	8.346	8.346	8.346	8.346
Personal	Stunden pro Woche [h]	9.509	9.556	9.604	9.652	9.700	9.749	9.797	9.846
	PK Vollzeitanstellung [€]	64.000							
	Gleitfaktor	0,5%							
Analytikaufwand	2.000	2.000	2.010	2.020	2.030	2.040	2.051	2.061	2.071
	0,5%								
Gesamtaufwand lfd. Kosten		33.441	33.692	33.947	34.204	34.465	34.729	34.997	35.268
Wiederkehrende Investitionen									
Modernerneuerung									
Intervall (Jahre) = Abschreibungsdauer	4								
Kosten für Modulanschaffung		-	-	-	31.493	-	-	-	20.662
rezessiver Gleitfaktor (Module werden billiger)	10%								
EBITDA		141.752	142.006	142.260	142.512	142.764	143.015	143.265	143.514
Abschreibung der Anlage	34.775	34.775	34.775	34.775	34.775	34.775	34.775	34.775	34.775
Anlagenrestwert	243.425	208.650	173.875	139.100	104.325	69.550	34.775	-	-
Wert der wiederkehrenden Investition vor Abschreibung	-	-	-	31.493	-	-	-	-	20.662
Abschreibung für Wiederkehrende Investition	-	-	-	907	-	32.400	-	32.400	-
Restwert der wiederkehrenden Investition	-	-	-	32.400	32.400	32.400	32.400	32.400	32.400
Gesamtabschreibung		34.775	34.775	34.775	33.868	2.375	2.375	2.375	23.037
EBIT	106.977	107.231	107.485	108.644	140.389	140.640	140.890	140.890	120.477
Basis Finanzergebnis (IK - Abschreibung)	278.200	243.425	208.650	173.875	140.007	137.632	135.257	132.882	
Finanzergebnis	- 3.338	- 2.921	- 2.504	- 2.087	- 1.680	- 1.652	- 1.623	- 1.595	
EBT	103.638	104.310	104.981	106.558	138.709	138.988	139.267	118.882	
Steuern auf Einkommen und Ertrag	25%	- 25.910	- 26.077	- 26.245	- 26.639	- 34.677	- 34.747	- 34.817	- 29.721
Jahresüberschuss nach Steuern		€ 77.729	€ 78.232	€ 78.736	€ 79.918	€ 104.032	€ 104.241	€ 104.450	€ 89.162
Gesamtüberschuss nach Steuern		€ 77.729	€ 155.961	€ 234.697	€ 314.615	€ 418.647	€ 522.888	€ 627.338	€ 716.500

Aus den Daten der Tabelle 21 wurde folgendes Diagramm erstellt:

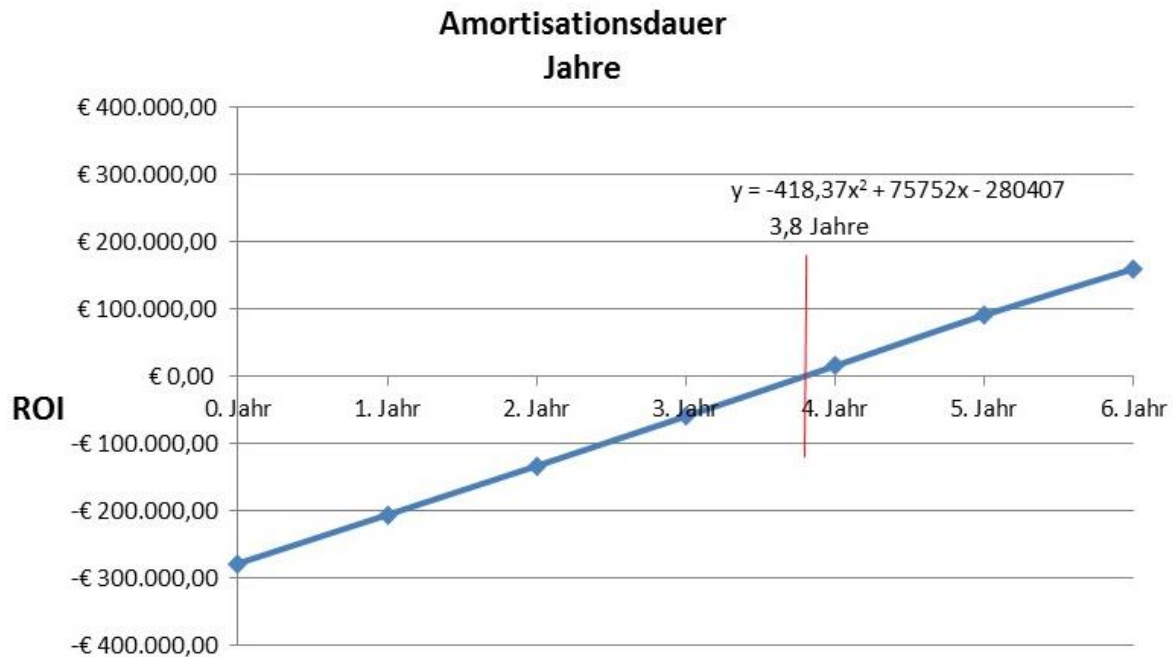


Abbildung 48: Amortisationsdauer der Membrandestillationsanlage bei Roto Frank Austria GmbH

Aufgrund der bewusst sehr konservativ gestalteten Kostenzusammenstellung kann gesagt werden, dass sich auf Basis der Eingabedaten des Ist-Zustands und den Ergebnissen des Versuchsbetriebs die Investition in eine Membrandestillationsanlage nach rund **4 Jahren** amortisiert.

Allerdings ist an dieser Stelle festzuhalten, dass vor **Realisierung** einer **größtechnischen MD-Anlage**, die zudem im Dauerbetrieb sowie vollautomatisiert in den ebenfalls automatisierten Galvanikprozess eingebunden sein muss, noch ein erheblicher **Forschungsbedarf** besteht (siehe Abschnitt 5.1 Forschungsbedarf). Der ausgearbeitete Business Case belegt dennoch eindrucksvoll das monetäre Potential des MD-Verfahrens.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Im Projekt Galvano-MD konnte aus dem Spülwasser der Dickschichtpassivierung der Trommelgalvanik mittels Membrandestillationsverfahren (MD-Verfahren) effizient die wertvolle Passivierungsflüssigkeit zurückgewonnen werden.

Es wurde gezeigt, dass die MD-Technologie zur Aufkonzentrierung von Flüssigkeiten mit Galvanikbadinhaltsstoffen sehr gut geeignet ist und hohe Konzentrationen ohne merkbaren Leistungsverlust erreicht werden können. Zudem war das abgeschiedene Klarwasser (Permeat) frei von Galvanikbad-Wirkstoffen und kann somit wiederum in den Prozess zurückgeführt und neuerlich als Spülwasser Wiederverwendung finden.

Verschleppungen, d.h. der Austrag bzw. Eintrag von Wirkbadinhaltsstoffen, wie zum Beispiel von Spülwasser oder Badchemikalien, spielt vor allem bei Trommelware eine wesentliche Rolle. Als Trommelware bezeichnet man die Werkstücke die in Gitterkörben von einem Behandlungsbad ins nächste Behandlungsbad transportiert werden. Im Prozessschritt der Passivierung kommt es dadurch zur **Verschleppung des kostenintensiven Passivierungsaktivbades** in das nachfolgende Spülbad. Hier sind je nach Werkstückgeometrie Verschleppungen zwischen 6 und 7 l je Trommel möglich. Bei der Roto Frank Austria GmbH werden allein in der Dickschichtpassivierung der Trommelgalvanik rund 69 l/h bzw. 1.100 l/d ausgetragen. **Jährlich** kommt es zum Eintrag bzw. Verlust von rund **408.000 Liter wertvoller Passivierungsflüssigkeit** ins Spülbad.

Der **Chemikalien**-Austrag/Verlust verursacht **hohe Kosten**, zudem entsteht eine erhebliche Menge an mit Galvanikbestandteilen verunreinigtes **Abwasser**. Unter diesen Gesichtspunkten wurde für die **Integration des Membrandestillationsverfahrens** der kontinuierliche Überlauf des Abwassers aus dem Spülbad der **Dickschichtpassivierung gewählt** und daraus die wertvolle Passivierungsflüssigkeit abgetrennt und dadurch wieder nutzbar gemacht.

Damit die aus dem Spülwasser rückgewonnene Passivierungsflüssigkeit im Passivierungs-Aktivbad verwertbar ist, gilt es entsprechende **Qualitäts- und Konzentrationsvorgaben** im Feed (Abwasser des Spülbads der Dickschichtpassivierung) zu erreichen. Als zu erreichende Zielkonzentrationen wurden in der **ersten Phase** (Aufkonzentrierungsversuche I) die Konzentration des Passivierungswirkbads mit Chrom (Cr) > 1.500 mg/l und Kobalt (Co) > 600 mg/l festgelegt. Damit ist es möglich einen Neuansatz des Passivierungsbades mit der rückgewonnen Passivierungsflüssigkeit durchzuführen. Nachdem die **Passivierungswirkbadkonzentrationen** mittels MD-Verfahren **erfolgreich erreicht** wurde und Potential zur höheren Aufkonzentrierung der Passivierungsflüssigkeit identifiziert wurde, wurden die Aufkonzentrierungsversuche über das ursprüngliche Ziel hinaus ausgeweitet.

Ziel der **zweiten Phase** (Aufkonzentrierungsversuche II) war es, die rückgewonnene Passivierungsflüssigkeit zum Nachschärfen des Passivierungswirkbades nutzbar zu machen. Durch die zusätzlichen Einsparungen von Chemikalien ergibt sich daraus ein deutlich höherer monetärer Mehrwert. Im Rahmen der Aufkonzentrierungsversuche II wurde erfolgreich bewiesen, dass deutlich

höhere Konzentrationen, als die des Wirkbades, erreicht werden können. Das gewonnene Konzentrat (Konzentrationen: Chrom (Cr) 2.500 mg/l und Kobalt (Co) 1.250 mg/l) kann somit auch zum **Nachschärfen des Passivierungswirkbades** genutzt werden. Zudem konnte durch die Versuche gezeigt werden dass die **Zielkonzentrationen** auch bei **geringer Feed (Betriebs-) Temperaturen** von nur **40°C** erreicht werden.

Als limitierender Faktor stellte sich letztendlich die durch die Aufkonzentration stark reduzierte Retentat / Feedmenge (Passivierungswirkbadkonzentration) heraus. Aufgrund der Reduktion des Feedvolumens war eine weitere Aufkonzentrierung in der Technikumsanlage im Rahmen der Versuche nicht mehr möglich.

Im abgetrennten Permeat (abgetrenntes Wasser) konnten keine Passivierungsbadbestandteile nachgewiesen werden. In einer direkten Einbindung der MD in den Produktionsprozess kann das Permeat somit problemlos rezirkuliert und neuerlich in der Spüle genutzt werden. Der **Wasserkreislauf** des Spülbades wird dadurch praktisch **geschlossen**. Am Beispiel von Roto Frank Austria GmbH könnte bei dem Einsatz einer „Real-Scale“ Anlage der Abwasseranfall und dadurch der Frischwasserbedarf in der Spüle der Dickschichtpassivierung um **93% gesenkt** werden.

Die MD erbrachte mit den **Spiralwickelmodulen** bei einem Feed-Temperaturniveau von **80°C** erwartungsgemäß die höchste Abtrennleistung (transmembraner Fluss von **6,4 kg/m².h**). Es konnte gezeigt werden, dass eine Aufkonzentrierung auch bei **geringeren Temperaturen** wie **40°C**, wenn auch mit deutlich geringerem transmembranen Fluss von **1,8 kg/m².h**, **möglich** ist. Somit ist es möglich, die Betriebstemperatur der MD flexibel an die Temperatur des jeweils vorhandenen Abwärmepotentials anzupassen.

Im Rahmen der durchgeführten Versuchsreihen wurde der geringste thermische Energiebedarf bei einer Feedtemperatur von 80°C im Eintritt des Membranmoduls gemessen. Der spezifische thermische Energiebedarf (kWh/m³_{PERMEAT}) steigt bei abnehmendem Temperaturniveau des Feeds deutlich an, da sich der transmembrane Fluss mit abnehmender Temperatur (aufgrund der Reduktion der Temperaturdifferenz zwischen Feedkreis und Permeat-Kühlkreis und somit der treibenden Kraft) verringert. Bei einer Temperatur von **40°C** ist der Energiebedarf mit **485 kWh/m³_{PERMEAT}** beispielsweise annähernd doppelt so hoch als bei **80°C** mit **280 kWh/m³_{PERMEAT}**.

Dennoch zeigten die Versuche, dass auch bei 40°C die geforderten Konzentrationen erreicht werden können. Ist in einem Industriebetrieb beispielsweise ausreichend Abwärme auf geringem Temperaturniveau verfügbar, ist jedenfalls auch ein Betrieb der MD auf niedrigerem Temperaturniveau möglich und kann aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten durchaus sinnvoll sein, zumal sich Abwärme auf niederem Temperaturniveau i.d.R. sonst kaum noch nutzbringend verwerten lässt.

Für eine optimale innerbetriebliche Einbindung einer Membrandestillationsanlage sind daher vor allem die Aspekte der Abwärmetemperatur / Abwärmemenge sowie die Betriebstemperatur der MD beziehungsweise daraus abgeleitet, der generierte transmembrane Fluss ,sowie der daraus resultierende Energiebedarf bestmöglich aufeinander abzustimmen.

Es hat sich gezeigt, dass sich eine gute **Wärmedämmung** der Rohrleitungen, Tanks und Wärmetauscher, sowie ein effizientes MD **internes Wärmerückgewinnungs-System** maßgeblich auf den **Energiebedarf auswirken**. Hier waren bedingt durch den Technikumsmaßstab der MD-Versuchsanlage Einschränkungen gegeben. Die eingesetzten Spiralwickelmodule wurden vor der Auslieferung auf einem optimierten Teststand des Modulherstellers vermessen. Bei gleicher Abtrennleistung (transmembraner Fluss) wurde hier im Vergleich zu den Messwerten der Technikums-Anlage ein um **49% geringerer thermischer Energiebedarf** ermittelt.

Die Senkung des thermischen Energiebedarfes setzt zudem die Verfügbarkeit **optimierter MD-Membranmodule** mit hohem Wärmerückgewinnungspotential (= Senkung des thermischen Energiebedarfs) und hohem transmembranen Fluss [$\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$] (= Senkung des thermischen Energiebedarfs, = Reduktion der Anzahl der erforderlichen Module), die eine effiziente Integration in ein MD anlageninternes Wärmerückgewinnungs-System erlauben, voraus.

Als thermisch betriebenes Verfahren ist es prädestiniert vorhanden Abwärmequelle im Galvanibetrieb zu nutzen. Im Rahmen der Versuche konnte gezeigt werden, dass auch bei einem Feedtemperatur-Niveau von nur 40°C die Konzentrationsziele problemlos erreicht werden konnten.

Im realen Umsetzungsmaßstab besitzt das Verfahren zudem großes Potential den thermischen Energiebedarf noch bedeutend zu senken. Hier waren durch den Technikumsmaßstab der Versuchsanlage, vor allem bedingt durch die mäßige Effizienz des MD anlageninternen Wärmerückgewinnungssystems, Limitierungen gegeben. Eine weitere Senkung des thermischen Energiebedarfes setzt zudem wie oben gezeigt zudem die Verfügbarkeit geeigneter Plattenmodule voraus.

Für das Unternehmen der Roto Frank Austria GmbH in Kalsdorf wurde ein Scale-Up Konzept und darauf basierend ein Business Case zur Integration des MD-Verfahrens entwickelt. Für das Unternehmen resultiert aus der Implementierung des MD-Verfahrens eine **monetäre Einsparung** in der Höhe von rund **175.000 EUR/a** (Einsparung **Abwasserreinigung 80.000 EUR/a**, Einsparung **Chemikalienbedarf Passivierung 92.000 EUR/a**, der Rest der Einsparung von knapp 3.000 EUR/a ergeben sich aus Einsparungen durch verminderte **Stillstandzeiten** und **Fremdentsorgung**). Der Energiebedarf der MD kann am Standort Kalsdorf zu 42 % aus internen Abwärmequellen bereitgestellt werden.

Mit dem Membrandestillationsverfahren ist es möglich wertvolle Galvanikbadinhaltsstoffe aus dem Spülwasser wieder nutzbar zu machen, die derzeit mit dem Abwasser unwiederbringlich verloren gehen. Es konnte zudem gezeigt werden, dass das MD-Verfahren nicht nur zur Behandlung des Spülwassers sondern auch zur **direkten Behandlung der Passivierungsbadflüssigkeit** selbst **geeignet** ist. Im Zuge der Versuche wurden wie oben gezeigt deutlich höhere Konzentration als die der Passivierungsbadflüssigkeit erreicht.

Neben des oben dargestellten Einsatzes der MD zu Rückgewinnung von Passivierungsflüssigkeit aus dem Spülbad ist es somit möglich das MD-Verfahren auch unmittelbar zur Badpflege des Passivierungsbades zu nutzen. Erfolgt die **Spülung** des Werkstückes nicht wie bei der Roto Frank Austria GmbH in einem separaten nachgeschaltetem Becken sondern **direkt über dem Passivierungsbad** kommt es zu einer **fortlaufenden Verdünnung** des Passivierungs-Wirkbades mit

Spülwasser. Indem das eingetragene **Spülwasser** kontinuierlichen mittels des MD-Verfahren aus dem Wirkbad **abgeschieden** wird, kann auf diese Weise die **Passivierungsbadkonzentration konstant** hoch **gehalten** werden.

Die Membrandestillation kann damit gleichermaßen bei **beiden** derzeit in der Galvanikindustrie **angewandten Spülverfahren** (externe Spülung im nachgeschaltetem Spülbad oder Spülung direkt über dem Wirkbad) Anwendung finden. Diese Flexibilität eröffnet der Membrandestillation in der Galvanikindustrie eine Vielzahl potentieller Einsatzmöglichkeiten und bietet eine energieeffiziente Alternative mit geringerem thermischem und elektrischem Energieverbrauch.

5 Ausblick und Empfehlungen

Die Ergebnisse des Projektes Galvano-MD verdeutlichen eindrucksvoll das beträchtliche wertstoffliche, energetische und finanzielle Potential des entwickelten Konzeptes. Das Verfahren kann prinzipiell überall dort wo die Entsorgung/Behandlung von hoch belasteten Galvanikspülwässer Probleme verursacht ökonomisch sinnvoll Anwendung finden.

Hier gilt aber noch anzumerken, dass die Realisierung einer **größtechnischen Anlage**, die zudem im Dauerbetrieb sowie **vollautomatisiert** in den ebenfalls automatisierten Galvanikprozess eingebunden sein muss, noch **erheblichen Forschungsaufwand**, vor allem im Bereich der **Anlagenbetriebsführung**, der anlageninternen **Wärmerückgewinnung**, dem optimalen **Verbund** einer größeren Anzahl von **Membranmodulen**, der Erforschung von **Schlüsselindikatoren** zu effizienten **messtechnischen Regelung** sowie Betriebserfahrung im **Langzeit-** und **Dauerbetrieb** erfordert.

Die Entwicklung **effizienterer MD-Membranmodule** ist eine weitere zentrale Entwicklungsfrage. Das Moduldesign der verwendeten Module wurde für den Anwendungsfall Wasserabtrennung aus Galvanikflüssigkeit/Spülwasser optimiert. Die Versuche haben aber gezeigt dass im Moduldesign, vor allem hinsichtlich der Modulgeometrie, insbesondere der Kanallängen, noch erhebliches Entwicklungspotential steckt.

Dass hohe transmembrane Flüsse in Plattenmodul-Konfigurationen möglich sind zeigten die Versuche mit der Plattenmodultestzelle. Das Up-scaling einer Plattenmodultestzelle zu einem Real-Scale Plattenmodul ist jedoch ein beachtlicher Entwicklungsschritt der ebenfalls noch eines erheblichen Entwicklungsaufwands bedarf.

5.1 Forschungsbedarf

Der wesentliche Forschungsbedarfes liegt im Bereich des Moduldesigns und wird nachfolgend erläutert. Die erarbeiteten Forschungsergebnisse bilden die Grundlage des oben vorgestellten Scale-Up Konzeptes. Auf Basis des Scale-Up Konzeptes ist nun im Rahmen einer Systementwicklung eine großtechnischen Anlage zu konzipieren. Der für eine großtechnische Realisierung entscheidende Forschung– und Entwicklungsaufwand umfasst eine Reihe von Fragstellungen und ist unten zusammengefasst.

5.1.1 Entwicklung und Identifikation geeigneter Membranmaterialien

Die eingesetzten Membranen weisen einerseits eine ausgezeichnete Selektivität auf. Im abgetrennten Klarwasser (Permeat) konnte keine Galvanik- bzw. Passiverungsbadbestandteile nachgewiesen werden. Der transmembrane Fluss hat über die gesamte Versuchsdauer nicht abgenommen. Es konnte weder Fouling noch eine Degeneration der Membran festgestellt werden.

Andererseits ist, wie bereits im Projekt „En-RecoTreat“ (FFG Nr. 843772) (Anmerkung: Die Technikums MD-Versuchsanlage wurde auch im Projekt „En-RecoTreat“ eingesetzt.) gezeigt wurde, die Verfügbarkeit von geeigneten Membranmaterialien Voraussetzung für ein effizientes Moduldesign.

Derzeit muss Membranmaterial „von der Stange“ verwendet werden. Die derzeit verfügbaren Membranen waren ursprünglich nicht für den speziellen Anwendungsfall der Membrandestillation konzipiert. Hier ist daher noch erhebliches Optimierungspotential zu erwarten.

In diesem Zusammenhang wurden erste Kontakte mit Membranherstellern in China und den USA geknüpft um zukünftig Zugriff auf geeignete Membranmaterialien zu bekommen.

Die Eigenschaft der Membran beeinflusst den transmembranen Fluss maßgeblich. Neben der Hydrophobizität und chemischer Beständigkeit des Membranmaterials sind weitere Faktoren wie Porosität, Porendurchmesser, Membrandicke, zulässige Feedtemperaturen und Systemdrücke maßgebend für die Leistungsfähigkeit. Abbildung 49 zeigt in Form einer Sensitivitätsanalyse den Einfluss verschiedener Membranparameter auf den transmembranen Fluss. So erlaubt beispielsweise eine Reduktion der Dicke den transmembranen Fluss deutlich zu steigern. Wobei eine ausreichende Membranstandfestigkeit immer noch gewährleistet sein muss.

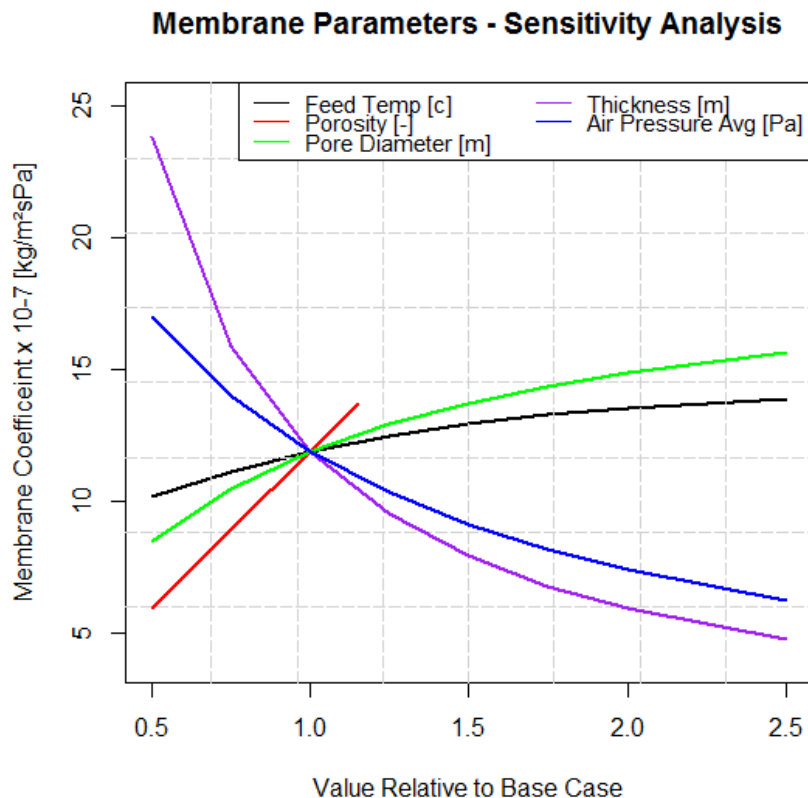


Abbildung 49: Membran Parameter – Einflussfaktoren des transmembranen Flusses (AEE INTEC)

5.1.2 Membranmoduldesign

Die Senkung des thermischen Energiebedarfes setzt die **Verfügbarkeit geeigneter Plattenmodule** mit hohem Wärmerückgewinnungspotential (= Senkung des Thermischen Energiebedarfs) und hohen transmembranen Fluss [$\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$] (= Reduktion der Anzahl der erforderlichen Module / Membranfläche) voraus.

Es hat sich gezeigt, dass Spiralwickelmodule relativ **unflexibel** bei der **Anpassung** der **Modulgeometrie** sind. Hier sind **konstruktionsbedingt** klare Grenzen gesetzt. Maßgebliche Faktoren wie beispielsweise Kanallänge können nicht beliebig angepasst und realisiert werden. Modulinterne Verschaltungen sind konstruktionsbedingt nicht möglich.

Beim Membrandestillationsverfahren ist es in jedem Anwendungsfall erforderlich den Feedstrom zu erwärmen. Um ein möglichst hohes Wärmerückgewinnungspotential zu realisieren sind **zwei Lösungsansätze** möglich. Erstens den Feed-seitigen Temperaturabfall beim Durchgang durch das Membranmodul möglichst zu minimieren um nach den Membranmodulen die Wärme aus dem heißen Feedstrom zurückzugewinnen oder zweitens das Moduldesign so zu gestalten, dass ein möglichst hoher Wärmeübertrag von Feed-Strom in den Kühlkreis erfolgt, d.h. das Membranmodul die Eigenschaften eines effizienten Wärmetauschers aufweist, und in Folge aus dem Kühlmedium die Wärme effizient zurückgewonnen werden kann.

Der Schlüssel zur maßgeblichen Reduktion des thermischen Energiebedarfes für den untersuchten **Anwendungsfall** der MD in der **Galvanik** liegt darin den **Wärmeübertrag** vom **Feedkreis** in den **Permat-Kühlkreis** beim Durchgang durch das (Platten-)modul möglichst zu **maximieren**. Die Temperatur am Ausgang des Feed-Kreises sollte dabei möglichst gering, die Temperatur am Ausgang des Kühlkreises hingegen möglichst hoch sein. Beim Anwendungsfall der Aufkonzentration von Passivierungsspülwasser erfolgt durch die Abtrennung von Wasser ein sehr **hoher Massenübertrag** in den **Kühlkreislauf**. Daraus resultiert bereits ein hoher Wärmeübertrag durch das Permeat.

Durch **Optimierung des Moduldesign** gilt es diesen Effekt weiter gesteigert werden. Ziel ist eine möglichst hohe Kühlkreis-Modul-Ausgangs-Temperatur zu erreichen um eine effiziente Wärmerückgewinnung aus dem Kühlmedium zu zulassen.

Damit **unterscheidet** sich der Anwendungsfall maßgeblich von den **Anforderungen** an das **Moduldesign** zur **Ammoniumabtrennung** wie dies im Projekt „En-RecoTreat“ (FFG Nr. 843772) erarbeitet und gezeigt wurde.

Neben der Kanallänge beeinflussen weitere Faktoren wie beispielsweise die **Turbulenz im Kanal** den **transmembranen Fluss**. Die Temperatur und Überströmung direkt auf der Membranoberfläche sind ein wesentliche Einflussfaktoren. Möglichst **turbulente Strömungsverhältnisse** im Kanal sind das angestrebte Optimum. Durch eine gute Durchmischung (Turbulenz) soll ein möglichst hoher Anteil des Feed Stroms mit Membranoberfläche in ständigem Kontakt stehen.

Die Strömungsverhältnisse im Kanal können beispielsweise über Einbauten beeinflusst werden. Insbesondere die Erforschung eines optimalen **Spacer-Designs** erfordert weitere Forschungstätigkeit. Auch der **Systemdruck** bzw. die **Flussgeschwindigkeit** beeinflusst die Leistungsfähigkeit. Aus einem hohen Systemdruck resultieren eine gute Verteilung des Feedstrom innerhalb des Moduls und eine gleichmäßige sowie turbulente Überströmung der Membranoberfläche. Gleichzeitig steigt jedoch der Druck im System und der elektrische Energiebedarf an. Hier gilt es noch ein Optimum zu finden.

Im Wesentlichen existieren vier unterschiedliche Membrandestillationsverfahren, die sich vor allem durch den Aufbau des Destillatkanals bzw. dessen Betrieb unterscheiden. Im Rahmen des Projektes lag der Focus bei den Direct Contact MD Verfahren (DCMD) – sowie den DCMD-Membranmodulen.

Neben dem DCMD-Verfahren sind dies das Air Gap MD, Sweeping Gas MD, Vacuum MD-Verfahren.

Die Vorteile und Nachteile der unterschiedlichen Verfahren bzw. der **verschiedenen Modulkonfigurationen** variieren je nach Einsatzzweck. Hinsichtlich der Wasserseparation aus Galvanikabwässern ergeben sich beim **Vacuum MD-Verfahren** in der Theorie eine Reihe von Vorteilen (höherer transmembranen Fluss, Verringerung der Membranfläche), die in der praktischen Anwendung noch nicht untersucht wurden.

5.1.3 Systementwicklung einer großtechnischen Anlage, Langzeitbetriebserfahrung und Verfahrensautomatisierung

Der Nachweis der Funktion- und Leistungsfähigkeit des Membrandestillations-Systems wurde im Rahmen des Projektes im **Technikums Maßstab** eindrucksvoll erbracht und ein Scale-Up Konzept auf Grundlage der Versuchsergebnisse ausgearbeitet.

Die Realisierung einer **großtechnischen Anlage** erfordert jedoch noch weiteren Entwicklungsaufwand hinsichtlich:

- Erforschung des Verhaltens und der Leistungsfähigkeit von mehreren / einer größeren Anzahl an Modulen in einem seriellen / parallelen Verbund
- Entwicklung einer Anlagenregelung für eine weitgehend autonome Anlagenbetriebsführung (Verfahrensautomatisierung), sowie Erforschung von Schlüsselindikatoren zur effizienten messtechnischen Regelung
- Langzeitverhalten des Systems / der Bauteile im Dauerbetrieb (Membranmodule, Wärmetauscher, Sensorik etc.)
- Wartungsbedarf im Dauerbetrieb
- Modul - Degradation im Langzeit / Dauerbetrieb
- Etwaige Auswirkung auf die Passivierungsflüssigkeit bei wiederholtem bzw. kontinuierlichem Recycling

Die Ergebnisse des Projektes wurden der Roto Frank Austria GmbH präsentiert und gemeinsam diskutiert.

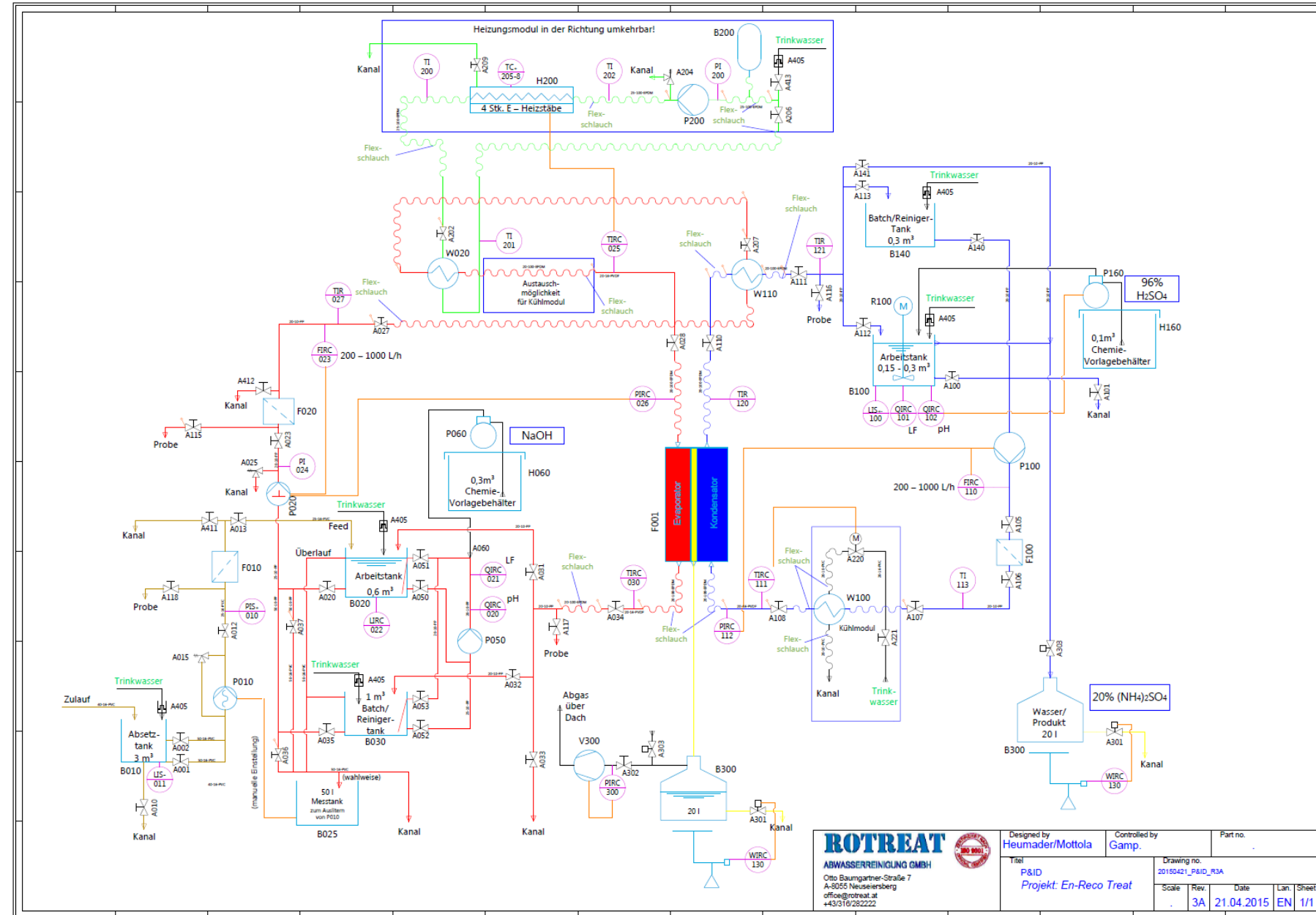
Im Rahmen der Diskussion hat sich gezeigt, dass die Beantwortung der oben definierten Entwicklungs- und Forschungsfragen essentiell für den weiteren (kommerziellen) Erfolg des neuen Verfahrens ist. Da diese unbeantworteten Fragestellungen wesentlich auf die Betriebskosten des Verfahrens wirken und diese wiederum die Grundlage einer jeder unternehmerischen Investitionsentscheidung sind. Das Interesse der Industrie an den neuen MD-Verfahren ist hoch, der Bedarf nach einer effizienten Lösung für das Spülbadproblem ist praktisch in jedem Galvanikbetrieb gegeben.

6 Literaturverzeichnis

- 1 P. Wang und T.-S. Chung, „Recent advances in membrane distillation process: Membrane development, configuration design and application exploring,” Membrane Science, Singapore, 2014.
- 2 Y. Yuehua und L. T. Randall, Surface Science Techniques - Contact Angle and Wetting Properties, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2013.
- 3 K. W. Lawson and D. R. Lloyd, “Membrane distillation,” J. Membr. Sci., vol. 124, no. 1, pp. 1–25, 1997.
- 4 M. S. El-Bourawi, Z. Ding, R. Ma, and M. Khayet, “A framework for better understanding membrane distillation separation process,” J. Membr. Sci., vol. 285, no. 1–2, pp. 4–29, Nov. 2006.
- 5 J. Zhang, N. Dow, M. Duke, E. Ostarcevic, J.-D. Li, and S. Gray, “Identification of material and physical features of membrane distillation membranes for high performance desalination,” J. Membr. Sci., vol. 349, no. 1–2, pp. 295–303, Mar. 2010.
- 6 J. Koschikowski, M. Wieghaus, and M. Rommel, “Solar thermal-driven desalination plants based on membrane distillation,” Jt. EDS WSTA IWA Conf. Desalination Environ. Fresh Water UN Int. Year Fresh Water 2003, vol. 156, no. 1, pp. 295–304, Aug. 2003.
- 7 M. Khayet, “Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review,” Adv. Colloid Interface Sci., vol. 164, no. 1–2, pp. 56–88, May 2011.
- 8 Kuhnke, Chemische Beständigkeit von Kunststoffen, buerke GmbH, [www.buerkle.de]
- 9 Bürkert, Beständigkeitstabelle, Bürkert GmbH & Co Kg, [www.buerkert.de]
- 10 D. Winter, “Membrane Distillation A Thermodynamic, Technological and Economic Analysis”, Dissertation, pp. 140, 2014

7 Anhang

- R&I-Fließschema der MD-Technikumsanlage



ROTREAT ABWASSERREINIGUNG GMBH Otto Baumgartner-Straße 7 A-8055 Neuseiersberg office@rotreat.at +43(0)16282222	Designed by	Controlled by	Part no.
	Heumader/Mottola	Gamp.	
	Titel P&ID Projekt: En-Reco Treat		
	Drawing no. 20150421_P&ID_R3A Scale 3A		
Date		Rev.	Sheet
21.04.2015		EN	1/1

8 Kontaktdaten

Projektleitung:

AEE - Institut für Nachhaltige Technologien

Christoph Brunner

8200 Gleisdorf, Feldgasse 19, Austria

Tel.: +43 3112 5886-0

Fax: +43 3112 5886-18

office@aee.at

www.aee-intec.at

Partner:

ROTREAT Abwasserreinigung GmbH

Michael Schöffel

8055 Seiersberg-Pirka, Otto-Baumgartner-Straße 7, Austria

Tel +43 316 282222

Fax +43 316 2822224

office@rotreat.at

<http://rotreat.at/>

SolarSpring GmbH

Rebecca Schwantes

79108 Freiburg, Hanferstraße 28, Germany

Tel +49 761 610-508-50

Fax +49 761 708-392-60

rebecca.schwantes@solarspring.de

www.solarspring.de

Industriepartner

(nicht Teil des Projektkonsortiums)

Roto Frank Austria GmbH

Christian Lazarevic

Leitung Produktlinie Doorline / Fentro

Oberflächentechnik Galvanik / Pulverbeschichtung

8401 Kalsdorf, Lapp- Finze- Straße 21, Austria

Tel: +43 3135 504-313

Fax: +43 3135 504-8313

christian.lazarevic@roto-frank.com

www.roto-frank.com