

Auf Grund langjähriger Betriebserfahrungen gelten Aluminiumoxid-Keramikmembranen auch unter Extrembedingungen als betriebssicheres Filtermedium mit einer sehr guten chemischen, thermischen und mechanischen Festigkeit, die von kaum einem anderen Werkstoff erreicht wird. Keramische Membranen werden daher in erster Linie dort eingesetzt, wo Polymermembranen an ihre Grenzen gelangen.

P. Bolduan, Atech; S. Klawuhn,
Rik Wasseraufbereitungstechnik

Pluspunkte

Wirtschaftliche Behandlung großer Abwasserströme mit Keramikmembranen

Besonders interessant ist die Filtration heißer Flüssigkeiten mit keramischen Membranen, da bei hohen Temperaturen sehr hohe spezifische Permeatleistungen erreicht werden. Eine Kühlung ist nicht notwendig. Insbesondere beim Prozesswasserrecycling in unterschiedlichsten Industriezweigen fallen zum Teil über 80 °C heiße Flüssigkeiten an, die mit keramischen Membranen bei sehr hohen spezifischen Filtratleistungen gereinigt werden können. Ein Beispiel ist der Einsatz keramischer Ultrafiltrations-Membranen (Bild 1) bei der Reinigung eines 80 bis 90 °C heißen Abwasserstromes aus der Isopropanol-Herstellung, bei der rund 65 m³/h behandelt werden.

Wirtschaftliches Konzept gesucht

Bei der Herstellung von Isopropanol/Ethanol in einem chemischen Synthesepro-

zess wird Propylen mit Ethylen in Anwesenheit von H₃PO₄ als Katalysator gecrackt. Das bei diesem Prozess entstehende Gemisch wird mit Natronlauge versetzt und reagiert mit der Phosphorsäure zu Natriumphosphat. Anschließend erfolgt ein Destillationsschritt zur Gewinnung des Alkohols. Das im Sumpf der Destillationskolonne verbleibende Stoffgemisch (Bild 2 und 3) besteht im wesentlichen aus Na₃PO₄, Wasser und langkettigen Kohlenwasserstoffen (Fuselöle) aus dem Crackprozess sowie Resten der Alkohole.

Die Behandlung dieses 1560 m³/d umfassenden Abwasserstromes erfolgte bisher im wesentlichen mit Hilfe eines Schwerkraftabscheiders und anschließender Ableitung. Die in den letzten Jahren stetig gestiegenen Kosten für die Abwasserableitung – zuletzt rund 2,2 Mio. DM/Jahr – und die Schonung von Ressourcen aus Gründen des Umweltschutzes veranlassten den Betreiber schließlich, ein Konzept zur Schließung von Wasserkreisläufen durch Wasserrecycling erarbeiten zu lassen.

Oberstes Prinzip war dabei die Wirtschaftlichkeit des Recyclingsystems und die damit verbundenen kurzen Amortisationszeiten, da sich die Investitions- und Betriebskosten gegen die Abwassergebühren rechnen mussten. Man entschied sich letztlich für den Einsatz von Membranverfahren, um die Forderungen umzusetzen, und führte über Monate hinweg Pilotversuche durch.

Die eingesetzte Verfahrenstechnik besteht aus einer Ultrafiltrationsstufe mit keramischen Multikanal-Membranen, zwei Umkehr-Osmose-Anlagen mit Wickelmodulen sowie einem Ionen-Austauscher. Der Betreiber entschied sich für Keramik-Membranen, da das Abwassergemisch mit einer Temperatur von 80 bis 90 °C direkt in die Ultrafiltrationsanlage (Bild 4) überführt werden kann. Darüber hinaus erfüllen die Keramikmembranen die Forderung einer hohen Betriebssicherheit auch bei schwankendem Zulauf. Das Abwasser besitzt beim Ausschleusen aus dem Destillationsprozess eine Temperatur von maximal 95 °C und wird direkt in den Arbeitsbehälter der Ultrafiltrationsanlage geleitet, die zweistraßig – je 56,4 m² – ausgeführt ist. Durch die Ultrafiltration werden die ölhaltigen Bestandteile und feinste Partikel aus dem Abwasserstrom entfernt und



1: Keramische Membranen in verschiedenen Ausführungen

Anfall (m ³ /h)	45
Leitfähigkeit (μS/cm)	500 - 1300
Cl ⁻ -Gehalt (mg/l)	50 - 100
Phosphatgehalt (mg/l)	250 - 500
pH-Wert	10 - 11

2: Abwasser aus Ethanol-Herstellung

konzentriert. Da die Kohlenwasserstoffverbindungen überwiegend in emulgierter Form vorliegen, werden zum Abtrennen Membranen verwendet, die hierfür besonders geeignet sind.

Nur Keramik hält den hohen Temperaturen stand

Auf Grund der hohen Temperatur kamen nur Keramikmembranen in Frage. Die im Konzentrationskreislauf abgetrennten Öle werden in einer Beruhigungszone in Arbeitsbehälter mittels Skimmer-Einrichtung abgetrennt und in der betriebseigenen Verbrennung zur Energieerzeugung genutzt. Am Boden des Arbeitsbehälters erfolgt der Abzug von Schlamm.

Das Filtrat der Ultrafiltrations-Stufe, das im wesentlichen Natrium-Phosphate und Wasser enthält, gelangt nach einer Wärmerückgewinnung, in der das Prozesswassers aufgereizt wird, mit einer Temperatur von 38 °C in die erste Umkehrosiose-Stufe, wo die Phosphate abgetrennt werden. Das Permeat dieser Stufe, das eine Leitfähigkeit im Bereich von 30 bis 60 μS/cm aufweist, wird direkt zur betriebseigenen VE-Wasser-Herstellung verwendet.



4: Zweistraßig ausgeführte Ultrafiltrationsanlage mit je 56,4 m² Filterfläche

Anfall (m ³ /h)	70
Leitfähigkeit (μS/cm)	25 - 50
Cl ⁻ -Gehalt (mg/l)	5 - 50
Phosphatgehalt (mg/l)	70 - 50
pH-Wert	7 - 8

3: Abwasser aus Isopropanol-Herstellung

Das Retentat der ersten RO-Stufe enthält etwa 500 bis 1 000 mg/l Phosphate, die im anschließenden stark sauren Ionentauscher (zweistraßig) zu H₃PO₄ umgewandelt werden (Austausch der Na- gegen H-Ionen). Die zweite RO-Stufe wurde einstraßig ausgeführt. Diese Phosphorsäure mit einer Konzentration von etwa 0,1 bis 0,2 % gelangt dann zur zweiten RO-Stufe, wo die Konzentration auf rund 5 bis 7 % erhöht wird. Das Permeat dieser Stufe wird vor die erste Umkehrosiose zurückgeführt und zur VE-Wasser-Herstellung verwendet.

Diese Verfahrenstechnik, die im wesentlichen aus Membranverfahren besteht, erlaubt es, die Prozesswasserkreisläufe weitgehend zu schließen und die entstehenden Filtrate/Permeate zur VE-Wasser-Erzeugung wiederzuverwenden beziehungsweise Konzentrate zur Energiegewinnung zu nutzen. Die Recyclingquote beträgt mehr als 90 % entsprechend rund 60 m³/h Frischwasser/Abwasser-Ersparnis.

Weitere Ersparnisse ergeben sich durch

- die Leitfähigkeit der Permeate im Zulauf zur VE-Wasser-Anlage von rund 30 bis 60 μS/cm im Vergleich zu 400 bis 600 μS/cm des bisher ausschließlich verwendeten Grundwassers. Diese Qualitätsverbesserung wirkt sich vorteilhaft auf die Standzeit der Ionentauscher der VE-Wasser-Anlage aus;
- die Verbrennung der Konzentrate aus der Ultrafiltration, durch die Heizöl eingespart werden kann;
- die Verwendung der Phosphorsäure, die teilweise im Crackprozess wiederverwendet werden kann. Es wird geprüft, ob durch Hochdruck-Umkehrosiose die Konzentration weiter erhöht werden kann, so dass sich die Verwendbarkeit der Säure erhöht.

Zusätzliche Einsparungen möglich

Berücksichtigt man die Gesamtinvestition mit Abschreibung und Zinsen sowie die laufenden Kosten, die durch Wartung, Membranersatz, Energie, Membranreiniger und andere Faktoren entstehen, ergeben sich Kosten von rund 1,80 DM/m³ und damit eine Amortisationszeit der Gesamtanlage von weniger als zwei Jahren.

Die Forderungen nach einem wirtschaftlichen Recycling-System konnten also erfüllt

werden. In die Berechnung der Amortisation wurden die zusätzlichen Ersparnisse bei der VE-Wasser-Herstellung, Energie-Erzeugung und Säureverbrauch nicht einbezogen, da sich die Anlage allein aus der Ersparnis der Abwasserabgabe finanzieren sollte.

Der Ultrafiltration als Vorbehandlungsstufe für alle weiteren Prozessschritte kommt eine besondere Bedeutung zu, da bei einem Anlagenstillstand die anschließenden Behandlungsstufen mitbetroffen waren. Die Betriebssicherheit dieses Anlagenteiles wird durch die verwendeten Keramikmembranen erreicht, die auch bei schwankender Zusammensetzung des Zulaufs zuverlässig arbeiten. Die höheren Investitionskosten der Ke-

KOMPAKT

Abwasserreinigung mit Keramikmembranen

Zahlreiche Industriezweige werden auch zukünftig durch strenge Umweltauflagen und Forderungen zur Schließung von Wasserkreisläufen über geeignete Maßnahmen nachdenken und entsprechende Systeme implementieren. Die Membrantechnik, die auf physikalischen Trennprinzipien beruht und somit besonders umweltfreundlich ist, kann hierzu ein geeignetes Mittel sein. Dazu zählt auch die Keramikmembran, die auf Grund ihrer Eigenschaften wie thermische und chemische Beständigkeit und mehrjähriger Standzeit in ausgewählten Anwendungen für die Behandlung großer Abwasserströme wirtschaftlich sinnvoll eingesetzt werden kann.

ramikmembranen gegenüber Polymermembranen werden durch die hohen spezifischen Permeatleistungen (> 500 l/hm²), die unter anderem durch die hohe Temperatur hervorgerufen werden, kompensiert. Polymermembranen können in der Regel bei diesen Temperaturen nicht eingesetzt werden, so dass das Medium zuvor gekühlt werden müsste. Es zeigt sich also sehr deutlich, dass Keramikmembranen trotz höherer Investitionskosten technisch und wirtschaftlich sinnvoll bei der Behandlung großer Abwasserströme eingesetzt werden können.