

Entfettungsbadpflege mit Membranfiltration

- 1. Allgemeines**
- 2. Membranfiltration**
 - 2.1 Cross-flow**
 - 2.2 Membranmaterial**
 - 2.3 Membranaufbau**
 - 2.4 Membran-/Modulbauarten**
- 3. Verfahrenstechnik der Badpflege mittels Mikro-/Ultrafiltration**
- 4. Vorteile der Badpflege mittels Mikro-/Ultrafiltration**
- 5. Aufbereitung von Spülwasser mittels Nanofiltration oder Umkehrosmose**
 - 5.1 Nanofiltration**
 - 5.2 Umkehrosmose**
 - 5.3 Verfahrenstechnik**
- 6. Vorteile des Spülwasserrecyclings mittels Nanofiltration oder Umkehrosmose**
- 7. Schlußbemerkung**

1.0 Allgemein

In der Industrie, insbesondere in der Metallverarbeitung, Metallbearbeitung und Oberflächenbehandlung nehmen Wasch-, Reinigungs- und Entfettungsprozesse einen weiten Raum ein. Hinzu kommen vor- und/oder nachgeschaltete Spülzonen, deren Inhalte - „das Spülwasser“ sich im Laufe der Betriebslaufzeit mit Schadstoffen bzw. Schmutzfrachten beladen.

Vor der Oberflächenbehandlung, der Lackierung oder Emaillierung aber auch als Zwischenschritt zwischen spanabhebenden Bearbeitungen müssen Werkstücke einer Reinigung und Entfettung zugeführt werden. Dies wird mit wässrigen Medien durchgeführt, die nach „Gebrauch“ als Abwasser bezeichnet werden müssen. Auch die Spülwässer sind nach einer gewissen Zeit Abwasser.

Aufgrund der steigenden Umweltbelastung und demzufolge auch der Betriebskosten sind in letzten Jahren enorme Anstrengungen unternommen worden diese Betriebsvorgänge zu optimieren.

In den Spülzonen konnte unter anderm folgende Verminderungsmaßnahmen greifen :

- Mehrfaches Tauchen im gleichen Spülbad
- Langsames Ausbringen der Werkstücke

In Entfettungsbäder werden folgende Kriterien stärker bewertet :

- Konstruktive Maßnahmen hinsichtlich des Tauch- oder Spritzeffektes
- Einfache Meßmethoden zum Nachschärfen des Bades mit Reiniger
- Deemulgierende Reiniger
- Membrantaugliche Reiniger

2.0 Membranfiltration

2.1 Cross-flow

Die Membrantechnik stellt eine leistungsstarke Alternative zu herkömmlichen Trennverfahren dar. Sie kann Öle, andere organische Stoffe, Salze und feinste Feststoffe vom Wasser trennen. Damit eröffnet sie neue Möglichkeiten und kann vorhandene Techniken, wie Eindampfung oder chemische Verfahren insbesondere durch ihre Wirtschaftlichkeit ersetzen bzw. kombinieren.

Membranverfahren sind Trennverfahren, bei denen das zu filtrierende Medium längs einer halbdurchlässigen - semipermeablen - Membrane geführt wird. Dabei können kleine Teilchen die Membrane passieren, größere werden von ihr zurückgehalten.

Die im Querstrom betriebenen Membranverfahren decken das untere Spektrum der Teilchengröße ab. Sie reicht von der Abtrennung kleiner Ionen bis zur Partikelfiltration in der Größe von 10 Mikron. In aufsteigender Reihenfolge lassen sich die Verfahren wie folgt unter Anordnung der Molekulargewichtsgrenze MGG (Mol/l) anordnen :

- Umkehrosmose ca. MGG 100-150
- Nanofiltration ca. MGG 400-1000
- Ultrafiltration ca. MGG 1000-100.000
- Mikrofiltration ca. MGG 100.000-1.000.000

Die treibende Kraft wird über eine Druckdifferenz dargestellt.

Man unterscheidet grundsätzlich zwischen drei Verfahren :

- Tiefenfiltration
- Kuchenfiltration
- Querstromfiltration (auch Crossflow-Technik)

Bei der Tiefenfiltration werden die abzutrennen Stoffe im Filtermedium abgefangen und können z.B. bei klassischem Kiesfilter mittels Rückspülung wieder aus dem Filterbett entfernt werden.

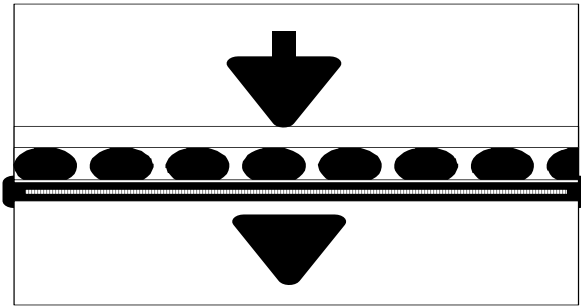
Beim Kerzen- oder Beutelfilter muß das ganze Element ersetzt werden und dementsprechend entsorgt werden.

Bei der Kuchenfiltration werden die abzutrennenden Stoffe auf dem Filtermedium - z.B. Bandfilter - abgelagert, sodaß der Filtratfluß mit zunehmender Kuchenschicht abnimmt.

Die Querstromfiltration zeichnet sich dadurch aus, indem die aufzubereitende Lösung tangential am Filtermedium vorbeigeführt wird und sich somit die Filterkuchenschicht nicht unendlich zunehmen kann.

Durch diese effektive tangentielle Anströmung kann das Filterelement mit verschiedenen Trenngrenzen ausgebildet werden, sodaß man hierbei dann von Membranen spricht, bei denen äußerlich keinerlei Poren erkennbar mehr sind.

Kuchenfiltration



Crossflow

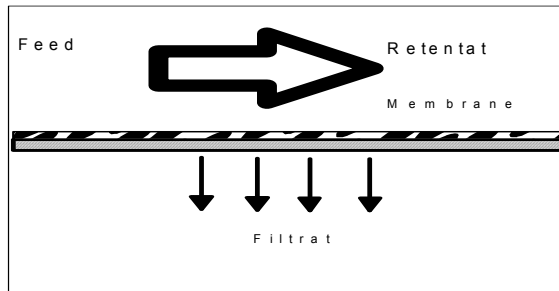


Bild 1 Crossflow Prinzip

Der eigentliche Trennvorgang vollzieht sich an der halbdurchlässigen Membrane, die eine bestimmte Trenngrenze besitzt. Diese Membrane werden in einem Druckkörper eingebaut, dem sogenannten Modul.

Je nach Anwendung kann somit die optimale Trenngrenze und die erforderliche Membranfläche gewählt werden.

Tabelle 1 Anwendungsbeispiele der Membranfiltration im industriellen Bereich

Standzeitverlängerung	von Entfettungsbäder
	von Ultraschallbäder
	von Spülbäder
	von Imprägnierbäder
Recycling	von Gleitschleifwasser
	von Waschlaugen
Aufbereiten	von Kühlschmierstoffen KKS
	von Kompressorenkondensat
	von Öl/Wasseremulsionen

2.2 Membranmaterial

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen organischen und anorganischem Membranwerkstoff, wie z.B :

- Organische Membranen
 - Polyamid
 - Polysulfon
 - Polypropylen
 - Vorteil - kostengünstige Herstellung
 - Nachteil - Einschränkungen der thermische, chemische und mechanische Beständigkeit

- Anorganische Membranen
 - Keramik
 - Kohlenstoff
 - Edelstahl
 - Nachteil - kostenintensivere Herstellung
 - Vorteil - Keine Einschränkungen der thermische, chemische und mechanische Beständigkeit

2.3 Membranaufbau

Man unterscheidet zwischen symmetrischen und asymmetrischen Membranen. Für den Einsatz in der Querstromfiltration werden überwiegend die asymmetrischen Membrantypen eingesetzt. Die eigentliche Trennschicht ist dabei äußerst dünn ausgebildet (bis 0,2 μm) und dabei sehr feinporig, so daß das Filtrat (oder Permeat) einen nicht so großen Widerstand überwinden muß. Diese dünne Membranschicht wird unterstützt von einer dickeren, robusteren (grobporigeren) Membrane. Eine solche Asymmetrie wird durch einen mehrlagigen Aufbau aus unterschiedlichen Materialien (= Composite-Membrane) oder Aufsintern von mehreren Lagen des gleichen Werkstoffes erzeugt. Die Porengröße kann dabei variiert werden, so daß heute Membranen mit den verschiedensten Trenngrenzen zur Verfügung stehen.

Bei den oben genannten Anwendungen kommen immer mehr anorganische (keramische) Membranen zum Einsatz, die gegenüber den organischen (polymer) Membranen folgende Vorteile besitzen :

- verschleißfest/lange Lebensdauer
- chemische Beständigkeit
- rückspülbar filtratseitig/längere Betriebszeit zwischen den Reinigungen
- druckbeständig
- temperaturbeständig (300°C Membranelement; 90°C Modulabdichtungen)
- leicht abzureinigen

2.4 Membran-/Modulbauarten

Bei der Badpflege sollte man nicht nur große Aufmerksamkeit auf die Auswahl des Membranmaterial gelegt werden, sondern auch die richtige Membrankonfiguration.

Folgende Membran-/Modulbauarten stehen zur Verfügung :

- Hohlfaser
- Rohr
- Wickel
- Flachmembran

Die einzelnen Bauformen unterscheiden sich vor allem im Querschnitt des Strömungskanals für die zu bearbeitende Lösung. Anhand der Querschnittcharakteristik in Bezug auf Verstopfungsgefahr hat das Rohrmodul unbestritten Vorteile. Auf der anderen Seite besitzt das Hohlfasermodule eine sehr hohe Packungsdichte, sodaß man mit diesem Modul platzsparend und energiearm Anlagen mit hoher Kapazität darstellen kann. Wickelmembranen werden überwiegend in dem Bereich Umkehrosmose/Nanofiltration eingesetzt, wobei dabei die Anwendung zur Entsalzung als erstens genannt werden muß. Plattenmodule können ähnlich wie Rohrmodule für die Aufbereitung von feststoffhaltigen Lösungen eingesetzt werden und erbringen wegen ihres geringen Energiebedarfes Vorteile in Hinsicht auf die laufenden Betriebskosten.

Tabelle 2 Membran-/Modultypen

Bauart	Wickelmembrane Hohlfaser	Tubular	Multikanal	Platte
Material Membrane	Polymer	Polymer	Keramik	Polymer
Material Druckrohr	GFK/Edelstahl/PVC	PVC	Edelstahl	GFK
Kostenvergleich (gegeneinander aufgerechnet)	Niedrig	Niedrig	Hoch	Mittel
Nachteil	<ul style="list-style-type: none"> • Verblockungs- gefahr • Begrenzung Temperatur (60°) 	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Anströmung • Hohe Energiekosten • Begrenzung Temperatur (60/70°) • Hoher Platzbedarf 	s. Kostenvergleich	<ul style="list-style-type: none"> • Begrenzung Temperatur (60°)

Abhängig von der gewählten Trenngrenze (auch Cut OFF genannt) werden große und/oder unpolare Moleküle von kleine und/oder polaren, ins Filtrat gelangenden Molekülen wie z.B. Wasser zuverlässig getrennt.

3.0 Verfahrenstechnik MF

Grundsätzlich werden drei Anlagenkonzeptionen für den Betrieb von Membranfiltrationsanlagen eingesetzt :

- Kreislauffahrweise (Batch)
- Kreislauffahrweise mit Nachführung von Rohlösung
- Kontinuierliche Fahrweise

Bei der Kreislauffahrweise wird der Arbeitstank der Membranfiltrationsanlage mit Rohlösung einmal gefüllt und dann mittels Druckaggregat über das Membranmodul im Kreislauf gefahren.

Das Konzentrat gelangt wieder in dem Arbeitsbehälter. Das Filtrat (oder Permeat) ist von den abgetrennten Verunreinigungen befreit und wird entweder abgeleitet (Kanal) oder verwendet. Im Laufe der Zeit steigt die Konzentration im Arbeitstank - der Filtratfluß sinkt. Nach diesem Aufkonzentrierungszyklus wird das Konzentrat (Retentat) aus Arbeitsbehälter entnommen und erneut mit der nächsten Charge beaufschlagt.

Bei der Kreislauffahrweise - mit Nachführung von Rohlösung - wird über das am Arbeitsbehälter installierte Niveausystem Rohlösung nachgefüllt, so daß bei dieser Variante die Aufkonzentrierung im Arbeitsbehälter langsamer ansteigt.

Bei der kontinuierlichen Fahrweise wird auch das Konzentrat direkt abgeführt, so daß keine Aufkonzentrierung im Arbeitsbehälter stattfindet.

Bei der Pflege von Entfettungs- und Waschlösungen wird normalerweise die *Kreislauffahrweise mit Nachführung* der Rohlösung angewendet.

Zur Pflege der Waschlauge oder des Entfettungsbades ist die Membranfiltrationsanlage im By-pass an das Behandlungsbad bzw. an der Teilwaschmaschine angeschlossen und filtriert im Nebenstrom alle Verunreinigungen wie Fette, Öle, Schmutz, Zunder und andere großmolekulare Stoffe ab. Das Filtrat wird wieder zurück ins Behandlungsbad bzw. in die Maschine geführt. Dabei beinhaltet das Filtrat je nach Reinigungsmittelzusammensetzung waschaktive Substanzen, die wieder an der Werkstückbehandlung teilnehmen.

Über eine separate Pumpe gelangt die verschmutzte Badlösung in den Arbeitsbehälter . Die dort installierte Niveausteuerung steuert diese Befüllung. Ab einem bestimmten Niveau geht die Anlage automatisch in Betrieb, die Druckpumpe fördert das Medium aus dem Arbeitsbehälter in das Ultrafiltrationsmodul, wobei zwei Teilströme entstehen :

Filtrat, frei von den Badverunreinigungen und

Retentat, das die gesamte „Schmutzfracht“ enthält.

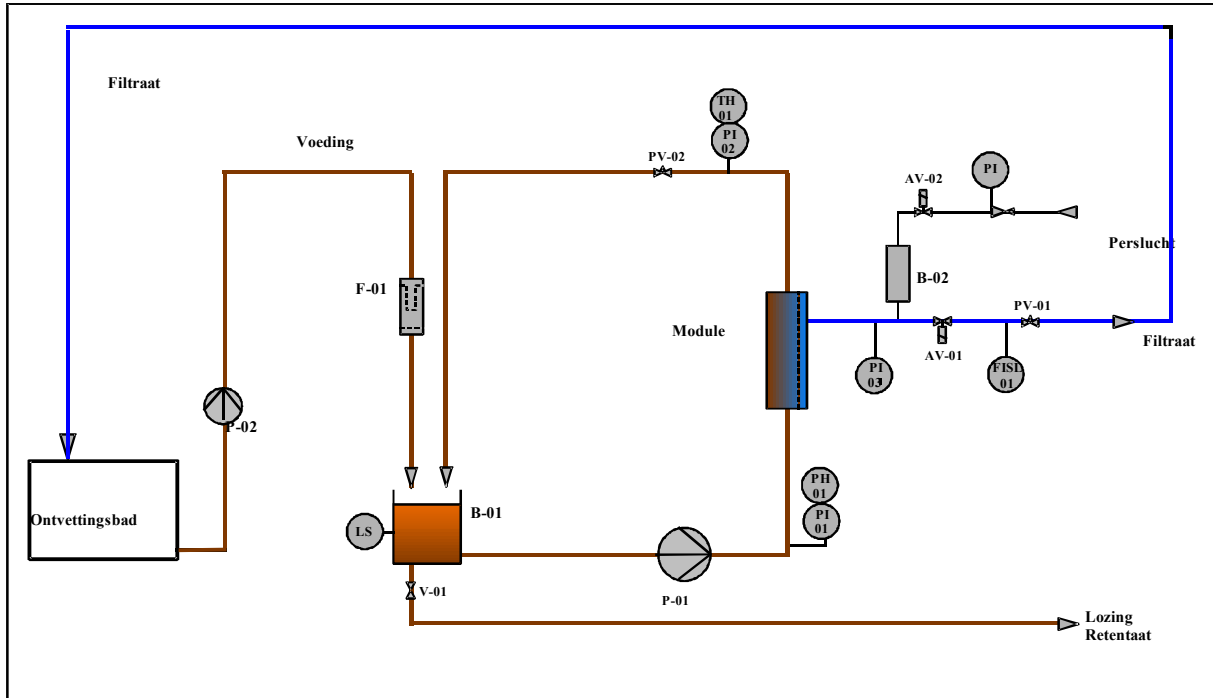


Bild 2 Verfahrensschema Membranfiltration für die Badpflege

Das Filtrat wird direkt in das Bad zurückgeführt. Das Retentat wird zurück in den Arbeitsbehälter geführt, wo es mit „frischer“ Badlösung vermischt und wieder dem Membranmodul zugeführt wird. Somit steigt im Arbeitsbehälter die Konzentration an Schmutzstoffen, so daß mit der Zeit die Filtratmenge zwangsweise sinken muß. Ab einer bestimmten Filtratmenge sollte der Betriebszyklus abgebrochen werden, das Retentat aus dem Behälter abgelassen und die Anlage gereinigt werden.

Um eine genügend lange Reisezeit zwischen den Spülzyklen zu erreichen, wird intervallmäßig Druckluft entgegen der Flußrichtung in die Membranen gedrückt. Anhaftende Schmutzpartikel werden abgesprengt. Diese Möglichkeit wird auch periodische Rückspülung (PRS) genannt.

Die entsprechenden Anlagensysteme werden für manuelle, halbautomatische oder vollautomatische Fahrweise gebaut.

4. Vorteile der Badpflege mittels MF

Durch diese Aufbereitungstechnik werden sehr lange Standzeiten des Bades um den Faktor 10 und höher erzielt. Die Standzeitverlängerung mittels Membranfiltration erbringt folgende „meß- und kalkulierbaren“ Vorteile :

Tabelle 2 Vorteile der Badpflege mittels MF

1	Einsparung des Abwasseranteils bis zu 95%
2	Einsparung von Ansetzwasser
3	Einsparung Chemikalien (reiniger, Entfettungsmittel, Additive u.a.)
4	Gleichbleibend hoher Qualitätsstandard, damit auch Minimierung von Ausschußwerkstücken“
5	Minimierung der Belastung einer evtl. folgenden Spülzonen
6	Kleine kompakte Anlagensysteme, die den platzliche vor-Ort Gegebenheiten angepaßt werden können
7	Geringer Bedienungsaufwand (je nach Ausführung)
8	Geringer Wartungsaufwand (Inspektion halbjährlich)
9	Geringer Ersatzteilbedarf (Gleitringdichtung u.a. Kleinteile)
9	Robuste und kompakte Industriebauweise
10	Beim Einsatz von Keramikmembrane werden Einsatzzeiten von 5 und mehr Jahren erreicht
11	Bei der gleichbleibende Qualität der Behandlungslösung wird das genaue Nachschärfen der Reinigungsmittel erleichtert

Pragmatisches Beispiel einer wirtschaftlichen Betrachtung hinsichtlich einer Badpflege mittels Membranfiltration. Folgende Betriebsparameter müssen bekannt :

- Badinhalt
- Badansatz einschl. Reiniger-/Entfettungsmitteltyp
- Qualität des Ansetzwasser (Permeat einer >Umkehrosiose erbringt eine weiter Steigerung der Standzeitverlängerung)
- Schmutzeintrag insbesondere die Zusammensetzung
- 1, 2 oder 3 – schichtiger Betrieb
- Standzeit des unbehandeltem Bades bzw. der Waschlauge

Auch bei ein- oder zweischichtigem Betrieb sollte die Membrananlage 24h/d in Betrieb gehalten werden, da die Kapazität der Anlage auf den Schmutzeintrag pro Tag ausgelegt ist und somit eine Überdimensionierung vermieden wird.

5. Verfahrenstechnik der Aufbereitung von Spülwasser mittels Nanofiltration/Umkehrosiose

5.1 Nanofiltration

Nanofiltrationsmembranen unterscheiden zwischen ein- und zweiwertigen Ionen und halten die gelösten niedermolekularen organischen Verbindungen quantitativ zurück. Ihre Trennleistung beruht im wesentlichen auf dem Prinzip des Größenausschlusses. Die Triebkraft für den Trennprozess ist dabei der Transmembrandruck.

NF-Membranen halten organische Substanzen mit einem Molekulargewicht von 200 - 500 Dalton zu 90 - 95% zurück. Im Mittel kann die Rückhaltung für einwertige Ionen mit ca. 50% und für mehrwertige Ionen zwischen 90-99% beziffert werden.

Hieraus ergibt sich der wesentliche Unterschied der Nanofiltration zur Umkehrosiose und Ultrafiltration. Sollen z.B. aus einem Rohwasser mit hoher Salzfracht gelöste Verunreinigungen wie z.B. Pestizide und Fungizide entfernt werden, stellt die Nanofiltration die optimale Lösung dar. Die Umkehrosiose entfernt die gesamte Salzfracht und erzeugt so unnötig entmineralisiertes Wasser - gepaart mit hohen Betriebsdrücken/Kosten. Die Ultrafiltration entfernt meist nicht alle gelösten Verunreinigungen.

Anwendungen

Die Hauptanwendungsgebiete der Nanofiltration sind :

- Entfernen von organischen, gelösten Verunreinigungen
- Wiedergewinnung von organischen Wertstoffen
- Senkung von CSB/BSB-Werten
- Teilentsalzung oder Teilenthärtung
- Entfärben von Abwasser
- Rückgewinnung von Metallen
- Recycling von Spülwasser

Funktion

Wie schon bei der Mikrofiltration bzw. Ultrafiltration wird auch hier mittels Druckaggregat die Rohlösung mit dem erforderlichen Druck und der optimalen Anströmmenge in den Modulblock gefördert, wobei zwei Teilströme entstehen :

- Permeat, frei von z.B. gelösten niedermolekularen Verunreinigungen und dem zweiwertigen Anteil der Salzfracht
- Konzentrat, das die abgetrennte Fracht beinhaltet

Der typische Druckbereich bei der Nanofiltration liegt zwischen 7 und 25 bar. Bei schwierigen Abwasserzusammensetzungen oder speziellen Prozesswasser-

lösungen kann der Druckbereich bis 42 bar ausgedehnt werden. Permeat und Konzentrat wird quantitativ und qualitativ erfasst und dem jeweiligen Zweck oder Weiterverarbeitung zugeführt.

Permeatentnahmeverhältnisse können in den meisten Fällen im Gegensatz zur Umkehrosmose weit höher angesetzt werden, da durch den Schluß von einwertigen Ionen der Betriebsdruck geringer angesetzt werden kann. Z.B bei der Teilentsalzung kann das Permeatentnahmeverhältnis zwischen 80 und 90% liegen.

5.2 Umkehrosmose

Allgemeines

Die Umkehrosmose ist ein Membranverfahren zur Abtrennung von gelösten Stoffe aus einer Flüssigkeit. Bei der Trennung eines reinen Lösungsmittel - Wasser - von einer konzentrierten Lösung - Salzwasser - durch eine semipermeable Membrane fließt bzw. diffundiert Lösungsmittel in die konzentrierte Lösung bis zum Erreichen eines osmotischen Gleichgewichtes. Der osmotische Druck ist dann gleichzusetzen mit der hydrostatischen Druckdifferenz.

Wird auf der konzentrierten Lösung Druck aufgebracht, der größer ist als der osmotische Druck des Systemes, so ergibt sich eine Umkehr der Fließrichtung des Lösungsmittels, d.h. aus dem Salzwasser wird das Reinwasser - Permeat - abgepreßt. Dieser Vorgang wird als Umkehrosmose bezeichnet.

Anwendungen

Die Hauptanwendungsgebiete der Umkehrosmose sind u.a. :

- Erzeugung von Reinstwasser
- Aufbereitung von Brauchwasser (Veredelung)
- Entsalzen von Meer- und Brackwasser
- Recyceln von Spülwasser (Metallindustrie)
- Recyceln von Prozeßwasser
- Rückgewinnung von Metallen

Funktion

Wie schon bei der Nanofiltration wird auch hier mittels Druckaggregat die Rohlösung mit dem erforderlichen Druck und der optimalen Anströmmenge in den Modulblock gefördert, wobei zwei Teilströme entstehen :

- Permeat - salzarm -
- Konzentrat

Der typische Druckbereich bei der liegt zwischen 14 und 68 bar. Bei schwierigen Abwasserzusammensetzungen oder speziellen Prozesswasserlösungen kann der Druck-bereich bis 140 bar ausgedehnt werden. Permeat und Konzentrat werden quantitativ und qualitativ erfasst und dem jeweiligen Zweck oder Weiterverarbeitung zugeführt.

Permeatentnahmeverhältnisse erstrecken sich im Mittel je nach Applikation bei :

- Frisch- u. Brauchwasser 50 - 80%
- Brackwasser 50 - 75%
- Meerwasser 25 - 50%
- Prozeßwasser 70 - 90%
- Industrieabwasser 50 - 75%

5.3 Verfahrenstechnik

Im Gegensatz zur Mikro-/Ultrafiltration wird beim Einsatz der Nanofiltration- sowie Umkehrosiose kein geschlossener Kreislauf gefahren, da wegen der Aufsatzung im Arbeitstank kein hoher Aufkonzentrierungsfaktor gefahren werden kann.

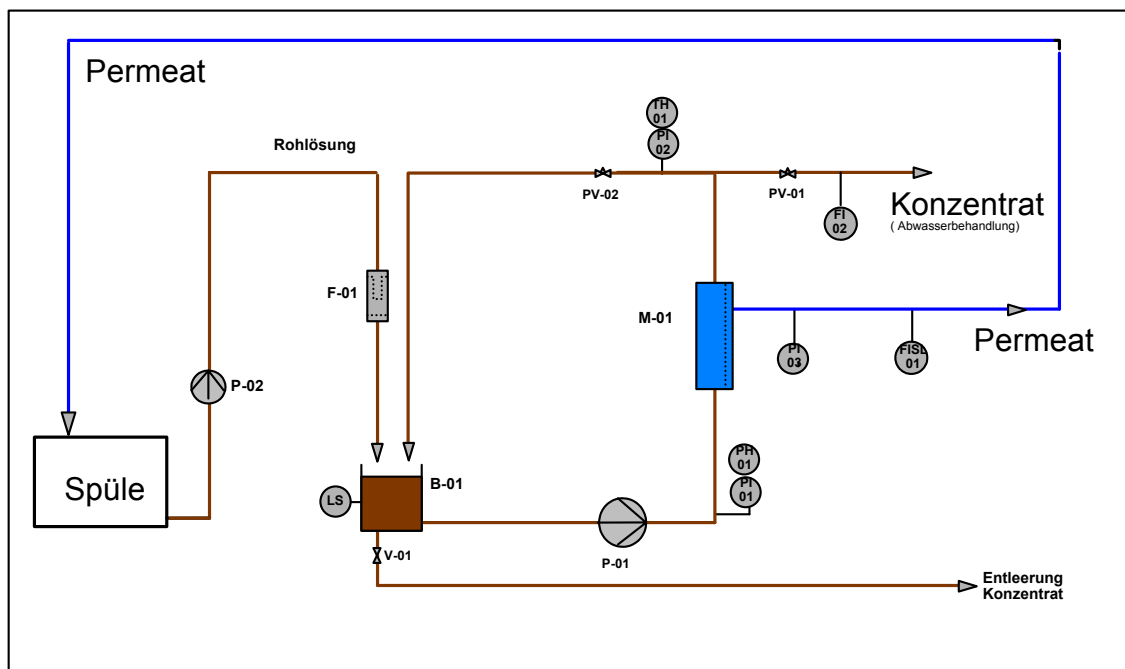


Bild 3 Spülwasserrecycling

Wie bei der Badpflege wird ein Teilstrom der Spüle entnommen und mit Druck durch das NF oder UO-Modul gefördert. Die zu entfernenden Badinhaltsstoffe – meistens Metallionen – bestimmen den Einsatz der entsprechenden Membrane. In den meisten Anwendungen genügt der Einsatz einer Nanofiltrationsmembrane. Wird aufgrund der Reinheit der Werkstücke ein sehr hoher Qualitätsanspruch erhoben, muß eine Umkehrosiosemembrane eingesetzt.

Der Anlagenaufbau beider Aufbereitungsmöglichkeiten sieht nahezu identisch aus – mit folgenden Unterschieden :

Parameter	Nanofiltration	Umkehrosmose
Druckbereich	10 – 20 bar	15 – 42 bar
Permeatfluxraten	20 – 40 l/m ² h	10 – 20 l/m ² h
Permeatausbeuten	80 – 90%	75-80%
Salzrückhaltung	40 – 60%	90 – 99%
Rückhalt Metallionen Wie z.B. • Nickel • Zink • Eisen	90 – 95%	98 – 99,5%

Das Permeat wird in die Spülzone zurückgeführt – das Konzentrat wird entweder entsorgt oder dem eigentlichen Behandlungsbad (z.B. bei der Phosphatierung) beigemischt.

6. Vorteile der Badpflege mittels Nanofiltration oder Umkehrosmose

Durch diese Aufbereitungstechnik werden sehr lange Standzeiten des Spülbades um den Faktor 50 und höher erzielt. Die Standzeitverlängerung mittels Nanofiltration / Umkehrosmose erbringt folgende „meß- und kalkulierbare“ Vorteile :

Tabelle 2 Vorteile der Badpflege mittels MF

1	Einsparung des Abwasseranteils bis zu 95%
2	Einsparung von aufbereiten Spülwasser (VE-Wasser)
3	Gleichbleibend hoher Qualitätsstandard, damit auch Minimierung von Ausschußwerkstücken“
4	Rückführung der Konzentrate in die Behandlungsstufe (quasi abwasserfrei)
5	Kleine kompakte Anlagensysteme, die den platzliche vor-Ort Gegebenheiten angepaßt werden können
6	Geringer Bedienungsaufwand (je nach Ausführung)
7	Geringer Wartungsaufwand (Inspektion halbjährlich)
8	Geringer Ersatzteilbedarf (Gleitringdichtung u.a. Kleinteile)
9	Robuste und kompakte Industriebauweise
10	Beim Einsatz von speziell abgetesteten Membranen werden Einsatzzeiten von 3 und mehr Jahren erreicht

7. Schlußbemerkung

Im Rahmen der vielfältigen Einsparungs- und Pflegemaßnahmen an

- Entfettungsbäder
- Teilewaschmaschinen
- Spülbäder
- Spülzonen

nimmt die Membrantechnik eine herausragende Stellung ein, als erfolgreiches Instrument der Kostendämpfung.