



Wickelmodule für extreme Betriebsbedingungen- Anforderungen und Erfahrungen

**Dipl.-Ing. Werner Rupprich
Dr.-Ing. Ulrich Meyer-Blumenroth**

1 Einleitung

Durch die gezielte technische Weiterentwicklung werden heute Ultra- und Nanofiltrationswickelmodule hergestellt, die unter extremen Betriebsbedingungen eingesetzt werden können. Im Nachfolgenden werden Varianten von Wickelmodulen und Membranen im Hinblick auf extreme pH- und Temperaturstabilität vorgestellt. Über die Betriebsbedingungen dieser Module werden ihre Vorteile gegenüber alternativen Membran-/Modulkonfigurationen erläutert. Abschließend werden aus der Praxis Einsatzgebiete dieser Module dargestellt und die vorliegenden Erfahrungen erörtert.

2 Anforderungen an hochstabile Wickelmodule

Bei zahlreichen Anwendungen im Bereich der Ultra- und Nanofiltration ist die Stabilität von gängigen Wickelmodulen nicht ausreichend. So konnten in der Vergangenheit vielen Anwendungen nicht erschlossen werden und wenn musste man auf Keramikmembranmodule zurückgreifen, die aber wegen ihrer hohen Investitions- und Betriebskosten oftmals eine wirtschaftliche Lösung nicht ermöglichten.

Die Aufgabe der NADIR Filtration GmbH bestand darin, eine Wickelmodulgeneration zu entwickeln, die über höchste pH- und Temperaturstabilität verfügt und darüber hinaus einen wirtschaftlichen Betrieb ermöglicht.

Als Anforderungsprofil dieser Module wurden folgende Kriterien festgelegt:

- Temperaturstabilität bis 80 °C
- pH-Stabilität im Bereich 0 bis 14
- Druckstabilität bei Nanofiltrationsmodulen bis 40 bar, auch in den extremen pH- und Temperaturbereichen
- Hohe mechanische Stabilität des Moduls
- Hohe Chlorbeständigkeit zur besseren Reinigung der Membran und des Moduls

2.1 Modifikation der Spira-Cel®-Standardmodule:

Abbildung 1 zeigt den Aufbau eines Spira-Cel®-Wickelmoduls.

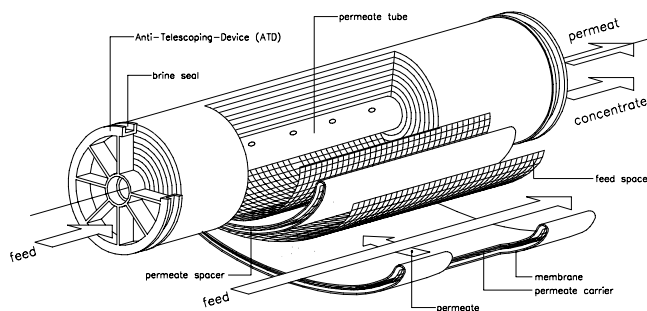


Abb. 1: Aufbau eines Wickelmoduls

Das Wickelmodul besteht aus folgenden Komponenten:

- Permeatsammelrohr
- Feedspacer
- Permeatspacer
- Verklebung
- Anti-Telescoping-Device (ATD)
- Outerwrap (Außenhülle)
- Membran

Die Membran unterteilt sich dabei in zwei Komponenten, dem Trägervlies und der eigentliche Polymermembran. Jede einzelne Komponente des Moduls muss den Stabilitätsanforderungen des gesamten Moduls entsprechen, da nur dann ein sicherer Dauerbetrieb unter extremen Bedingungen möglich ist. Die am Markt erhältlichen Standardwickelmodule haben ihre Schwachstellen insbesondere im Bereich der Verklebung sowie dem Trägervlies der Membran. Darüber hinaus versagen diese Module häufig wegen zu geringer Formstabilität, die in der mangelnden mechanischen Festigkeit des Outerwraps begründet ist.

Die NADIR Filtration GmbH modifizierte die Spira-Cel®-Standardmodule in folgender Weise:



Permeatrohr, Feedspacer, Permeatspacer und Anti-Telescoping-Device

Hier wurde durch entsprechende Designänderungen und die Verwendung geeigneter Materialien eine Anpassung an die Anforderungen für den Betrieb der Module in extremen pH- und Temperaturbereichen erreicht.

Verklebung:

Die gängigen Verklebungen bei Wickelmodulen auf Polyurethanbasis sind bezüglich der pH- und Temperaturstabilität nicht ausreichend. Aus diesem Grunde wurde eine Spezialverklebung bei Nadir Filtration GmbH entwickelt, die sowohl im stark alkalischen als auch im stark sauren Bereich bei hohen Temperaturen und hohem Druck stabil ist. Eine zusätzliche Anforderung war dabei eine gute Verarbeitbarkeit innerhalb der Wickelproduktion, die ein gleich bleibendes hohes Qualitätsniveau und hohe Zuverlässigkeit im Betrieb gewährleistet.

Outerwrap (Außenhülle)

Da beim Betrieb der Module hohe mechanische Kräfte auf das Modul wirken und damit die Gefahr der Modulverformung besteht wurde zur Erhöhung der Formstabilität eine Polyolefinumhüllung entwickelt. Diese zum Patent angemeldete Umhüllung zeichnet sich durch hohe Festigkeit und extreme pH- und Temperaturstabilität aus und garantiert auch unter den extremen Betriebsbedingungen ein hohes Maß an mechanischer Stabilität und damit verbunden äußerste Betriebssicherheit und Zuverlässigkeit.

Membran:

Bei der NADIR Filtration GmbH griff man bezüglich der Membranen für diese extremen Betriebsbedingungen auf Polyethersulfonmembranen zurück. Polyethersulfon zeichnet sich durch hohe pH- und Temperaturstabilität aus. Zusätzlich weisen Polyethersulfonmembranen eine hohe Chlorbeständigkeit auf, die wiederum Vorteile bei der Reinigung der Membranen bieten. Die Chlorbeständigkeit der NADIR-Polyethersulfonmembranen beträgt unabhängig von der Trenngrenze mindestens 35 000 ppm*h. Um den hydrophoben Charakter des Polyethersulfons zu minimieren, wird bei diesen Membranen eine permanente Hydrophilisierung mittels eines Copolymers durchgeführt, welche die Flussleistung der Membran erhöht und die Neigung zum Fouling minimiert. Mit einem Trennbereich von 4 kD bis 150 kD für UF-Membranen und 10 % bis 30 % Kochsalzrückhalt für NF-Membranen stehen mit diesem Membranpolymer eine große Auswahl an Trenngrenzen zur Verfügung.

Um den extremen Betriebsbedingungen in alkalischen Anwendungen (pH = 14 bei 80 °C und 40 bar) standzuhalten werden diese Membranen nicht wie sonst üblich auf handelsüblichen Polyestervliesen gezogen, sondern in diesem Fall ist das Vliesmaterial auf Polyolefinbasis. Neben der hohen

chemischen Beständigkeit verfügt das Vlies weiterhin über eine hohe mechanische und thermische Beständigkeit.

2.2 Betriebsbedingungen von Spira-Cel®-OX-Modulen

Durch die oben genannten Modifikationen von Standardwickelmodulen entstanden der Modultyp OX- für alkalische Hochtemperaturanwendungen, und der Modultyp OY- für saure Anwendungen.



Bild der Spira-Cel®-Hartschalenmodule

Tabelle 2 zeigt die veränderten Stabilitätsgrenzen von OX- und OY-Modulen im Vergleich zu Standardwickelmodulen.

Kriterium	Standardmodule	OY-Module	OX-Module
Temperaturbereich [°C]	5 – 55	5 – 50	5 – 80
pH-Bereich im Dauerbetrieb	2 – 11	0 – 12	3 – 14
Max. Betriebsdruck [bar] UF	10	10	10

NF	40	40	40
----	----	----	----

Tabelle 2: Stabilitätsgrenzen verschiedener Spira-Cel[®]-Wickelmodultypen.

In ersten Versuchen mit diesen Wickelmodulen stellte sich heraus, dass die Betriebsbedingungen von Standardmodulen bei hohen Temperaturen und hohen Viskositäten nicht ohne weiteres auf die Modultypen OX übertragbar sind. Die sonst bei Temperaturen bis 50 °C unproblematische Druckdifferenz von 2 bar pro Modul kann in Einzelfällen bei 80 °C zu starker Verformung des Standardspacergewebes führen. Zusätzlich kann sich bei Modulen mit Nanofiltrationsmembranen eine Beschädigung der Membranen aufgrund der

Bewegung des Spacermaterials im Modul ergeben. Um auch bei NF-Membranen ein Maximum an Betriebssicherheit zu gewährleisten wurde eine geänderte Spacergeometrie verwandt. Der in den Modulen eingesetzte Parallelspace zeigt auch bei hohen Temperaturen eine ausreichende Formstabilität und keine Eigenbewegung. Zusätzlich führt er im Betrieb zu geringeren Druckverlusten über das Modul. Trotz dieser Maßnahmen mussten aber auch beim Betrieb der Module die Grenzen für den zulässigen Druckverlust geändert werden. Die folgende Tabelle zeigt die Grenzen des Druckverlustes für OX-Module in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zulässiger Druckverlust für Spira-Cel[®]-OX-Module in Abhängigkeit der Temperatur.	
Temperaturbereich [°C]	Druckverlust [bar]
5 < T < 50	2,0
50 < T < 65	1,3
65 < T < 80	0,5

Tabelle 3: Zulässiger Druckverlust von Spira-Cel[®]-OX-Modulen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Um die Stabilität der Module im Dauerbetrieb sicherzustellen, wurden OX- und OY-Module einem mehrwöchigen Test unterzogen. Dabei wurden bewusst verschiedene Einsatzgrenzen überschritten. So wurde das Spira-Cel[®]-OX-Modul mit der NADIR[®]-N30F Membran 6 Wochen in 25 %iger Natronlauge bei 80°C und 40 bar Druck betrieben. Die anschließende Untersuchung des Moduls und der Membran erbrachte keinerlei Schädigungen.

Ebenso wurde das Spira-Cel[®]-OY-Modul mit der NADIR[®]-N30F Membran 6 Wochen in 25 %iger Schwefelsäure bei 50°C und 50 bar Druck betrieben. Auch hier konnte bei der anschließenden Untersuchung keinerlei Schädigungen des Moduls und der Membran festgestellt werden.

3 Praxiserfahrungen mit Spira-Cel®-OX- und OY-Modulen

3.1. Schlichtererecycling in der Textilindustrie



Anlage zur Aufbereitung der Textilschichten
(mit freundlicher Genehmigung der RESCOM ENGINEERING GmbH)

In der Textilindustrie werden die Fäden vor dem Weben beschlichtet, um die Verarbeitung zu erleichtern. Nach dem Weben wird dann das Gewebe in einer Waschmaschine mit heißem Wasser entschlichtet. Mit Hilfe einer geeigneten Ultrafiltration kann die Schlichte aus der Waschflotte zurückgewonnen werden und zur erneuten Beschlichtung eingesetzt werden. Die Schlichten, die in der Textilindustrie eingesetzt und wiedergewonnen werden, basieren auf Polyvinylalkoholen, Polyacrylaten oder Carboxymethylcellulosen. Die eingesetzten Schlichten haben ein Molekulargewicht im Bereich von 20 kD bis 150 kD. Da teilweise auch



Mischschichten, d.h. Gemische aus Schichten unterschiedlicher Molekulargewichte eingesetzt werden, benutzt man zur Rückgewinnung meist Polyethersulfonmembranen mit einer Trenngrenze von 20 kD.

Folgende Parameter kennzeichnen die Anwendung:

- Betriebstemperatur: 80 °C
- pH-Wert: 7
- Betriebsweise: feed and bleed
- Modultyp: Spira-Cel®-SX-P020F-6338D
(6,3X38; Membran P020F; Spacer 44 mil Parallel)
- Vorfiltration: 50 µm
- Modulanordnung: 6 Druckrohre parallel
- Membranfläche gesamt: 90 m²
- Betriebsdruck 5 bar.
- Überströmung pro Druckrohr: 8 m³/h
- Druckverlust pro Modul: 0,5 bar

Die Schlichte fällt in der Waschflotte in Konzentrationen von 0,5 % an. Nach der Vorkonzentrierung in der Waschmaschine gelangt sie mit einer Konzentration von 2 – 4 % in die Ultrafiltration. In der Ultrafiltration erfolgt die Konzentrierung auf bis zu 12 %. Dieses Konzentrat wird dann wieder zur Beschlichtung der Fäden eingesetzt. Besonders wichtig bei dieser Anwendung ist, dass die Anlagentemperatur niemals unter 70 °C fallen darf. Bei geringerer Temperatur nimmt die Viskosität der Schlichte so stark zu, dass ein Spülen der Module und der Anlage nur mehr schwer möglich ist. Die Permeatleistung dieser Anlage beträgt wegen der hohen Schlichtekonzentration rund 1 000 l/h.

3.2. Klarfiltration von Rohzuckerlösungen

Bei der Zuckerherstellung fällt in den ersten Verfahrensschritten Rohzuckerlösung an. Diese muss, bevor sie weiterverarbeitet wird, geklärt werden. Mit Hilfe der Ultrafiltration werden dabei Trübstoffe und Kolloide abgetrennt. Da man in diesem Prozess die biologische Aktivität der Rohzuckerlösung möglichst gering halten muss, wird der Filtrationsprozess bei einer Temperatur von 85 °C durchgeführt. Diese Vorgehensweise hat darüber hinaus den Vorteil, dass wegen der hohen Temperatur die Viskosität der Lösung erniedrigt ist. Die dafür eingesetzte Ultrafiltrationsmembran des Typs P150F hat eine Trenngrenze von 150 kD, welches einer nominellen Porenweite von ca. 0,05 µm entspricht.

Nachfolgend die wichtigsten Daten der Anlage und der Anwendung:



- Betriebstemperatur: 85 °C
 - pH-Wert: 7
 - Betriebsweise: Open-Loop
 - Modultyp: Spira-CEL[®]--SX-P150F-8338G
(8,3X38; Membran P150F; Spacer 80 mil Parallel)
 - Vorfiltration 100 µm
 - Modulanordnung: 12 Dreifachdruckrohre parallel
 - Membranfläche gesamt: 650 m²
-
- Betriebsdruck: 5 bar
 - Überströmung pro Dreifachdruckrohr: 33 m³/h
 - Druckverlust pro Modul: 0,5 bar

Die durchschnittliche Permeatleistung der Anlage beträgt 20 m³/h. Zu der oben genannten Dauerbelastung durch hohe Temperatur kommt erschwerend hinzu, dass die Module täglich mit 300 ppm freiem Chlor gereinigt werden. Die Standzeit der Module beträgt in diesem Falle zwei Kampagnen, das heißt zwei Jahre.

3.3. Aufbereitung von Beizlösung in der Möbelindustrie

Bei einem Möbelrestaurator wird zum Abbeizen von Holzmöbeln eine stark alkalische und tensidhaltige Lösung eingesetzt, welche die vorhandene Lackierung entfernt. Mittels Nanofiltration werden hier aus der verbrauchten Beizlösung Lackreste und Tenside abgetrennt und die wiedergewonnene Lauge nach Zudosierung von neuen Tensiden dem Beizbad wieder zugeführt. Wegen der geforderten Abtrennung der Tenside wird die N30F (Kochsalzrückhalt 30 %) eingesetzt.

Nachfolgend die wichtigsten Daten:

- Betriebstemperatur: 60 °C
- pH-Wert: 13
- Betriebsweise: feed and bleed
- Modultyp: Spira-Cel[®]-OX-N30F-4040D
(4X40; Membran N30F; Spacer 44 mil Parallel)
- Vorfiltration: 25 µm
- Modulanordnung: 2 Doppeldruckrohre parallel
- Membranfläche gesamt: 22 m²



- Betriebsdruck: 60 bar
- Überströmung pro Doppeldruckrohr: 5 m³/h
- Druckverlust pro Modul: 1,0 bar

Aus dem aktiven Beizbad wird der Vorlagetank der Nanofiltrationsanlage befüllt. Das Permeat wird nach der Neudosierung von Tensiden in das Beizbad zurückgeführt. Die Anlage wird täglich 8 Stunden betrieben. Die Reinigung erfolgt zweimal in der Woche, wobei auch oxidative Reinigungsmedien auf Basis von Chlor eingesetzt werden. Die Permeatleistung der Anlage beträgt durchschnittlich 500 - 600 l/h. Die erreichte Ausbeute liegt bei ca. 85 %.

3.4. Abtrennung von Aluminium aus Eloxalbädern

In der Aluminiumverarbeitung werden für die Oberflächenbehandlung vielfach schwefelsaure Bäder (Eloxalbäder) eingesetzt, in denen die Oberfläche der Werkstücke durch anodische Oxidation in eine kristalline Aluminiumoxidschicht (Eloxalschicht) umgewandelt werden. Da die Geschwindigkeit und die Qualität der Eloxalschicht durch den Aluminiumsulfatgehalt des Eloxalbad beeinflusst werden wird versucht, den Gehalt an Aluminiumsulfat auf konstant niedrigem Niveau zu halten. In diesem Falle wurde dieses mittels einer Nanofiltration realisiert. Die eingesetzte Membran des Typs N30F besitzt einen Rückhalt für Aluminiumsulfat von 85 %, der hier ausreichend ist.

Nachfolgend die wichtigsten Betriebsdaten:

- Betriebstemperatur: 20 °C
- pH-Wert: 25 %ige Schwefelsäure
- Betriebsweise: feed and bleed
- Modultyp: Spira-Cel[®]-OY-N30F-4040C
(4X40; Membran N30F; Spacer 44 mil Diamant)
- Vorfiltration: 10 µm
- Modulanordnung: 6 Einzeldruckrohre parallel
- Membranfläche gesamt: 33 m²
- Betriebsdruck: 60 bar
- Überströmung pro Druckrohr: 6 m³/h
- Druckverlust pro Modul: 1,5 bar

Aus dem Eloxalbad gelangt die Schwefelsäure in den Vorlagebehälter der Nanofiltration. Von hier wird die Säure in das feed-and-bleed-System der Nanofiltration geführt. Das Permeat der Nanofiltration gelangt



wieder in das Eloxalbad, das dadurch an Aluminiumsulfat abgereichert wird. Die durchschnittliche Flussleistung der Anlage liegt in diesem Falle bei 450 - 600 l/h.

4. Ausblick

Die hier dargestellten Applikationen zur Verwendung von Wickelmodulen für extreme Betriebsbedingungen sind nur einige Beispiele für deren Einsatzmöglichkeiten. Insbesondere in dem Bereich der chemischen Prozesse werden sich ihnen in Zukunft weitere Anwendungen erschließen.

Ein weiterer Bereich, insbesondere für die Nanofiltrationsmembranen wird in Zukunft die Biotechnologie sein, in der, wegen der sanitären Anforderungen bezüglich des Modulaufbaus und der Forderung nach oxidativer Reinigung, Membranen mit hoher Laugen- und Oxidationsmittelbeständigkeit Einzug halten werden.

Wegen der geringen Investitionskosten und dem weiten Spektrum an Trenngrenzen werden in Zukunft zahlreiche Anwendungen mit Spira-Cel[®]-Wickelmodule wirtschaftlich realisiert werden können.