

BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL

Membrankontaktoren zur NH_3-Rückgewinnung aus industriellem Prozesswasser

Untersuchung eines neuen Trennverfahrens im großtechnischen Maßstab

Dissertation
zur Erlangung eines Doktorgrades

in der
Fakultät für Maschinenbau und Sicherheitstechnik

der
Bergischen Universität Wuppertal

vorgelegt von
Martin Ulbricht
aus Altenburg

Wuppertal 2016

Wuppertaler Reihe zur Umweltsicherheit

Martin Ulbricht

Membrankontaktoren zur NH_3-Rückgewinnung aus industriellem Prozesswasser

Untersuchung eines neuen Trennverfahrens
im großtechnischen Maßstab

Shaker Verlag
Aachen 2017

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Zugl.: Wuppertal, Univ., Diss., 2017

Copyright Shaker Verlag 2017
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5345-6
ISSN 1861-1001

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner beruflichen Tätigkeit als Vertriebsingenieur bei der 3M Deutschland GmbH (ehemals: Membrana GmbH). In Verantwortung für die technische Beratung im Bereich Anlagenbau für Membrankontakoren soll diese Untersuchung einen Beitrag zur weiteren Verbreitung dieser innovativen Technologie leisten. Die vorgestellte Anwendung gibt nur einen kleinen Einblick in die Potenziale, welche diese Apparate bieten.

Im Dezember 2016 wurde die vorliegende Arbeit als Dissertation im Fachgebiet Sicherheitstechnik / Umweltschutz der Fakultät 7 Maschinenbau und Sicherheitstechnik an der Bergischen Universität Wuppertal eingereicht. Im April 2017 wurde das Promotionsverfahren durch eine Disputation erfolgreich abgeschlossen. Die Druckfassung entspricht bis auf geringfügige Verbesserungen der Promotionsschrift.

Danken möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Eberhard Schmidt für den gewährten Forschungsfreiraum und die Begleitung bis zur Fertigstellung meiner Dissertation. Für die kritische Durchsicht von Dr.-Ing. Qian Zhang, Akademischer Rat und Mitglied im Promotionsausschuss, danke ich im besonderen Maße. Für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens durch Herrn Prof. Dr. rer. nat. Joachim M. Marzinkowski und für den Vorsitzenden der Prüfungskommission durch Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Uwe Janoske möchte ich ebenfalls danken.

Große Unterstützung habe ich durch meine Kollegen erfahren, ohne die der zeitliche Aufwand einer externen Promotion nicht hätte bewältigt werden können. Allen voran war es mein Mentor Dr. rer. nat. Jürgen Schneider, der mir durch sein zusprechendes Vertrauen und die freundschaftliche Zusammenarbeit stets den Rücken freigehalten hat. Für die Einarbeitung und ihre Hilfestellung bei der Datensichtung bin ich Maria Stasiak herzlich dankbar. Ebenso bedanke ich mich bei Dr.-Ing. habil. Oliver Becker für den Beisitz meiner Prüfungskommission, sowie bei weiteren Unterstützern wie Dr. rer. nat. Oliver Schuster für die interne Abnahme und Vera Krüger für die fleißige Erstkorrektur.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mir stets den Mut und die Kraft gegeben hat, meine Vorhaben zu bewältigen. In liebevoller Verbundenheit stand mir meine Frau Carolin zur Seite und zeigte Verständnis auch in Zeiten ohne Zeit. Durch ihre Unterstützung fand ich den Halt und die Motivation, welche zum Gelingen dieses Projekts notwendig war.

Wuppertal, im Mai 2017 Martin Ulbricht

Kurzfassung

In Wasser gelöster Ammoniak (NH_3) stellt in hohen Konzentrationen eine Belastung für das Ökosystem dar. Deshalb wird die Einleitung durch verarbeitende Betriebe überwacht und reguliert. Die Verwendung hydrophober Membranen zur Stofftrennung gasförmiger Verunreinigungen aus Prozesswasserströmen bietet eine Alternative zu den konventionellen Kontaktapparaten. Denen gegenüber zeigt die Membrantechnik Vorteile durch Prozessintensivierung und Flexibilität in der Prozessgestaltung. Die Membrankontaktoren finden daher zunehmend Anwendung in der industriellen Wasseraufbereitung und leisten einen Beitrag zum technischen Umweltschutz.

Für die NH_3-Entfernung aus Prozessabwasser sind verschiedene Trenntechnologien verfügbar. Je nach Ausgangsbedingungen und Aufbereitungsziel wird ein physikalisches, chemisches oder biologisches Verfahren genutzt. Mittels Membrankontaktoren lässt sich die physikalische Desorption mit der chemischen Absorption in einem Apparat zusammenführen. Durch die sogenannte TransMembraneChemiSorption (TMCS) wird dabei der aus dem Abwasser über die gasgefüllten Membranporen transferierte NH_3 als Ammoniumsalzlösung zurückgewonnen. Die betrachteten Module sind durch einen speziellen Aufbau mit Hohlfasermembranen aus hydrophobem Polypropylen gekennzeichnet und bereits in verschiedenen Anwendungen etabliert. Eine Untersuchung des neuen TMCS-Verfahrens anhand gemessener Daten einer großtechnischen Anlage erlaubt die Beschreibung der wesentlichen Prozessparameter. Mittels geeigneter Berechnungs-modelle wird so eine Vorhersage der Prozessleistung ermöglicht.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ansätze zur Beschreibung der thermischen Trenntechnik auf die TMCS angewandt und ein Vergleich zu den herkömmlichen Aufbereitungsverfahren ermöglicht. Auf Grundlage einer Stoffbilanz werden hierfür die Stofftransportkoeffizienten mithilfe der Filmtheorie ermittelt und um den Chemikalienverbrauch und Energiebedarf ergänzt. Die anschließende Bewertung des TMCS-Verfahrens erfolgt durch prozessspezifische Kriterien. Dabei werden Einsparungen im Platzbedarf sowie durch vereinfachten Aufbau gegenüber der verfahrensnahen Stripper / Wäscher-Kombination festgestellt. Die Potentiale des neuen Verfahrens werden anhand einiger Anwendungsbeispiele aufgezeigt und durch die Entwicklungsmöglichkeiten aus ersten Betriebserfahrungen ergänzt.

Abstract

Dissolved ammonia (NH_3) in water at high concentration represents a contamination to the ecosystem. Therefore, the discharge by processing factories is monitored and regulated. The use of hydrophobic membranes for the separation of gaseous pollutants from process waters provides an alternative to the conventional mass transfer equipment. In comparison, the membrane technology offers advantages in process intensification and flexibility in process design. Consequently, membrane contactors gain an increasing attention in the industrial water treatment and contribute to the technologies for environmental protection.

Different separation technologies are available for the NH_3 removal from process water. Depending on the process conditions and separation target, a physical, chemical or biological treatment is used. Membrane contactors enable for a combination of physical desorption and chemical absorption in a single unit. With the so-called TransMembraneChemiSorption (TMCS) the NH_3 is transferred from wastewater through gas filled membrane pores and recovered as an ammonium salt solution. The examined membrane contactors are characterized by a special set-up with hollow fiber membranes made of hydrophobic polypropylene and already established in diverse applications. An analysis of the new TMCS process based on measured data from full-scale plant allows the description of essential process parameters. By using appropriate calculation models, a prediction of the process performance is possible.

In the present thesis approaches for describing a thermal separation technology will be applied on the TMCS process allowing a comparison with conventional processing techniques. Based on a mass balance, the required mass transfer coefficients are determined by means of the film theory and complemented by the chemical consumption and energy demand. The following evaluation of the TMCS treatment is realized through process specific criteria. Thereby, savings in the required space and simplified construction compared to the process related stripper / scrubber combination are determined. The potential use for this new process is presented based on some application examples and supplemented by the development opportunities from first operational experience.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Motivation und Zielstellung 1

1.2 Gliederung und Methodik 2

2 Theoretische Grundlagen und Erläuterungen 4

2.1 Ammoniakhaltige Prozessabwässer 4

2.1.1 Stoffspezifische Eigenschaften und Einflussparameter 4

2.1.2 Gesetze, Grenzwerte und Richtlinien 8

2.1.3 Konventionelle Behandlungsverfahren 10

2.2 Membrankontaktoren 13

2.2.1 Membraneigenschaften und Materialien 13

2.2.2 Modulkonstruktion und Anlagenentwurf 15

2.2.3 Betriebsarten und Anwendungen 18

2.2.4 TransMembraneChemiSorption (TMCS) 20

2.3 Verfahrensbeschreibung und Berechnungsansätze 21

2.3.1 Stofftransport in Kontaktapparaten 21

2.3.2 Stoffbilanz in Kontaktapparaten 25

2.3.3 Fluiddynamik eines Kreuzstrommoduls 29

3 Untersuchung am Fallbeispiel: Anlage Wuppertal 33

3.1 Versuchsanlage und Datenlage 33

3.1.1 Rahmenbedingungen zur Anlage Wuppertal 33

3.1.2 Aufbau des Pilot- und Realsystems 35

3.1.3 Leistungsdaten zur Ammoniakentfernung 39

3.1.4 Betriebsmittel und Nebenprodukte 43

3.2 Berechnung der Prozessparameter 48

3.2.1 Ammoniakübergang im Membrankontaktor 48

3.2.2 Wasserdampfübergang im Membrankontaktor 56

3.2.3 Chemikalienverbrauch einer TMCS-Anlage 59

3.2.4 Entstehendes Ammoniumsulfat 63

3.2.5 Energiebedarf einer TMCS-Anlage 65

3.3 Auswertung der Ergebnisse ... 68
3.3.1 Bilanzgrenzen und funktionelle Einheiten ... 68
3.3.2 Massen- oder Stoffstrombilanz ... 70
3.3.3 Stoffübergang am Kontaktapparat ... 71
3.3.4 Anpassung des Berechnungsmodells ... 75

4 Bewertung und Potentiale des TMCS-Verfahrens ... 81
4.1 Vergleich der TMCS mit konventionellen Verfahren ... 81
4.1.1 Verfahrenskategorien und Bewertungsparameter ... 81
4.1.2 Qualitative Analyse ausgewählter Parameter ... 82
4.1.3 Quantitativer Vergleich von TMCS und Luftstrippung ... 84
4.1.4 Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile ... 95
4.2 Anwendungspotentiale des TMCS-Verfahrens ... 99
4.2.1 Ammoniakentfernung aus Rauchgaskondensat ... 99
4.2.2 Aufbereitung von Schmelzofenkühlwasser ... 100
4.2.3 Rücklaufbehandlung in kommunalen Kläranlagen ... 102

5 Zusammenfassung und Ausblick ... 103
5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse ... 103
5.2 Ausblick: Mögliche Weiterentwicklungen ... 105
5.2.1 Berechnungsmodell zur Prognose ... 105
5.2.2 Modulkonstruktion und Membrankonfiguration ... 106
5.2.3 Prozessführung und Wasserkonditionierung ... 107

Formelzeichen und Abkürzungen ... 109

Literaturverzeichnis ... 113

A. Anhang mit Herleitungen ... 119
A.1 Dissoziationsgleichgewicht von NH_3 in Wasser ... 119
A.2 Hydraulischer Durchmesser für mantelseitige Strömung ... 122
A.3 Mantelseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten einer TMCS ... 123