

WavE

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

HighEon



**Konzentrate aus der industriellen
(Ab)Wasserwiederverwendung**

www.highcon.de

IMPRESSUM**Herausgeber:**

DECHEMA e.V.
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt am Main

**Ansprechpartner für das Verbundprojekt HighCon innerhalb der BMBF-Fördermaßnahme
„Zukunftsfähige Technologien und Konzepte zur Erhöhung der Wasserverfügbarkeit
durch Wasserwiederverwendung und Entsalzung“ (WavE):**

Koordinator:

Prof. Dr.-Ing. Sven-Uwe Geißen
Technische Universität Berlin
Fachgebiet Umweltverfahrenstechnik
Strasse des 17. Juni 135
10623 Berlin

Beim Projektträger:

Dr. Rüdiger Furrer
Projektträger Karlsruhe (PTKA)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Herausgeber:

WavE – Verbundprojekt HighCon – Konzentrate aus der Abwasserwiederverwendung

Verantwortlich im Sinne des Presserechts:

Dr. Dennis Becker
DECHEMA e.V.
Tel.: +49 (0)69 7564-413
Fax: +49 (0)69 7564-117

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)

Förderkennzeichen: 02WAV1406D

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren der einzelnen Beiträge.
Die Broschüre ist nicht für den gewerblichen Vertrieb bestimmt.

Erschienen im August 2020

INHALT

Einführung

Kaum ein Industriezweig egal wo auf der Welt kommt ohne Wasser aus, dies gilt auch für in Deutschland ansässige Unternehmen. Für alle ist Wasser eine wichtige Ressource und ein kritischer Standortfaktor. Eine Bedeutung, die in Zukunft durch die Folgen des Klimawandels weiter zunehmen wird. Betroffen sind hier nicht nur die aktuellen Regionen mit knappen Wasserressourcen z.B. in Europa, Afrika und Asien, sondern weltweit künftig auch Gegenden, die sich bislang kaum mit diesem Thema befassen mussten. Der zunehmende Wasserstress durch konkurrierende Nutzung natürlicher Wasserressourcen von Kommunen, Landwirtschaft und Industrie fordert vor allem die Industrie, die Nutzung natürlicher Wasserressourcen deutlich zu reduzieren. Die wichtigste Strategie hierfür, neben effizienten Produktionsprozessen, ist die Wiederverwendung von gereinigten Abwasserströmen. Dabei entstehen hochkonzentrierte Restströme. Diese Konzentrate enthalten alle Stoffe die durch die Vorbehandlung vor den membranbasierten Stufen nicht entfernt wurden oder zusätzlich während der Behandlung zugegeben wurden; dies sind Salze, schwer abbaubare organische Verbindungen und auch Schwermetalle. Sie werden derzeit fast ausschließlich in kommunalen Kläranlagen eingeleitet und die nicht abbaubaren Inhaltsstoffe (Salze und refraktäre organische Verbindungen) gelangen anschließend auch in die natürlichen Gewässer.

Im Verbundvorhaben HighCon haben Forscher gemeinsam mit Industriepartnern Wege untersucht, die Konzentrate zu verwerten

und als alternative Rohstoffquelle zu nutzen statt sie ausschließlich als Abfallprodukte zu betrachten, die kostenpflichtig zu entsorgen sind (Abbildung 1). Für verschiedene Demonstrationsstandorte wurden neuartige, mehrstufige und für eine Wertstoffrückgewinnung geeignete Prozesse entwickelt und im Pilotmaßstab erprobt. Bestehende Technologien wurden an die speziellen Anwendungen der Industriepartner angepasst und innovative Technologien wurden für die Demonstration weiterentwickelt.

Soweit uns bekannt ist, ist HighCon das erste Projekt, das eine ganzheitliche Lösung für die Konzentrate aus industrieller Abwasserwiederverwendung entwickelt hat – unter Berücksichtigung der verschiedenen technischen Möglichkeiten, den produktionsintegrierten Maßnahmen, aber auch der Energieeffizienz und Nachhaltigkeit der Prozesse zur Konzentratbehandlung. Hierbei hat sich gezeigt, dass neben der Rückführung in den eigenen Produktionsprozess auch verschiedene Entsorgungs- und Verwertungswege für die Konzentrate oder deren Inhaltsstoffe berücksichtigt werden müssen. Da insbesondere Salze einerseits durch die Produktionsprozesse aber auch durch die Wasseraufbereitung in die Abwässer gelangen (Abbildung 1), ist die gemeinsame Betrachtung und Optimierung von großer Wichtigkeit. Wenn z.B. Wasserchemikalien durch solche ersetzt werden können, die leicht abzutrennen sind oder auf die man ganz verzichten kann, hat dies einen großen Einfluss auf die Konzentratbehandlung.

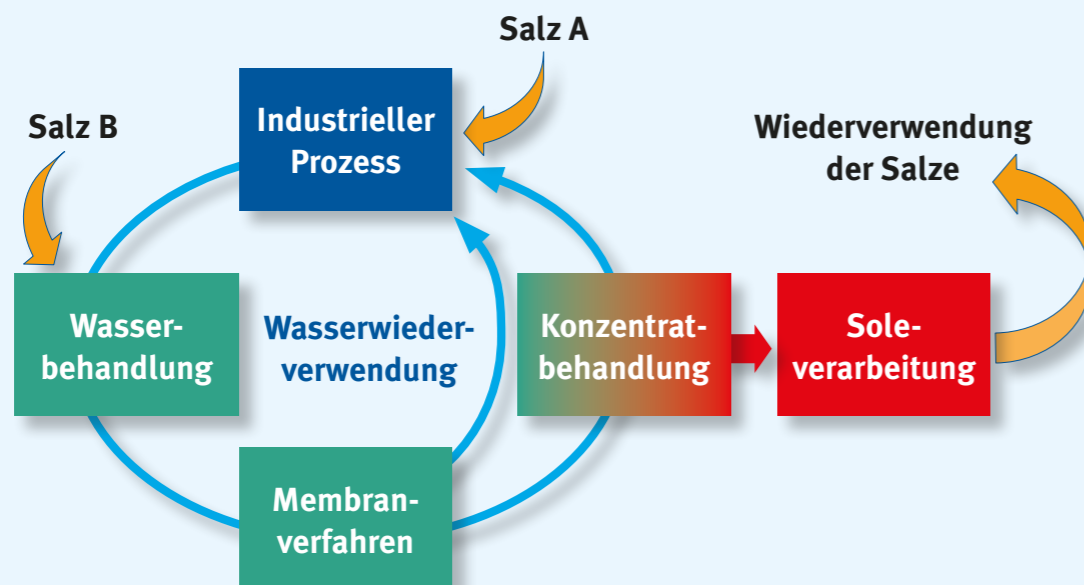


Abbildung 1: HighCon Konzept zum Umgang mit Konzentraten aus dem industriellen Wasserrecycling

Verwertung, Entsorgungswege und Einsparpotenziale

Verwertung

Im Gegensatz zu klassischen Zero Liquid Discharge (ZLD) Anlagen – also abwasserfreie Prozesse an deren Ende große Mengen an festen Abfälle stehen – kann durch den in HighCon entwickelten Prozess ein Salz (-gemisch) erzeugt werden, welches nahezu organikfrei ist und dadurch für eine Wiederverwendung in Frage kommt. Zunächst wird im HighCon Prozess eine hochkonzentrierte Sole hergestellt, in der der Gehalt an organischen Störstoffen schon weitestgehend reduziert ist (Abbildung 2). Anschließend können aus dieser Sole durch selektive Kristallisation verschiedene Salzfraktionen getrennt werden (Abbildung 3).

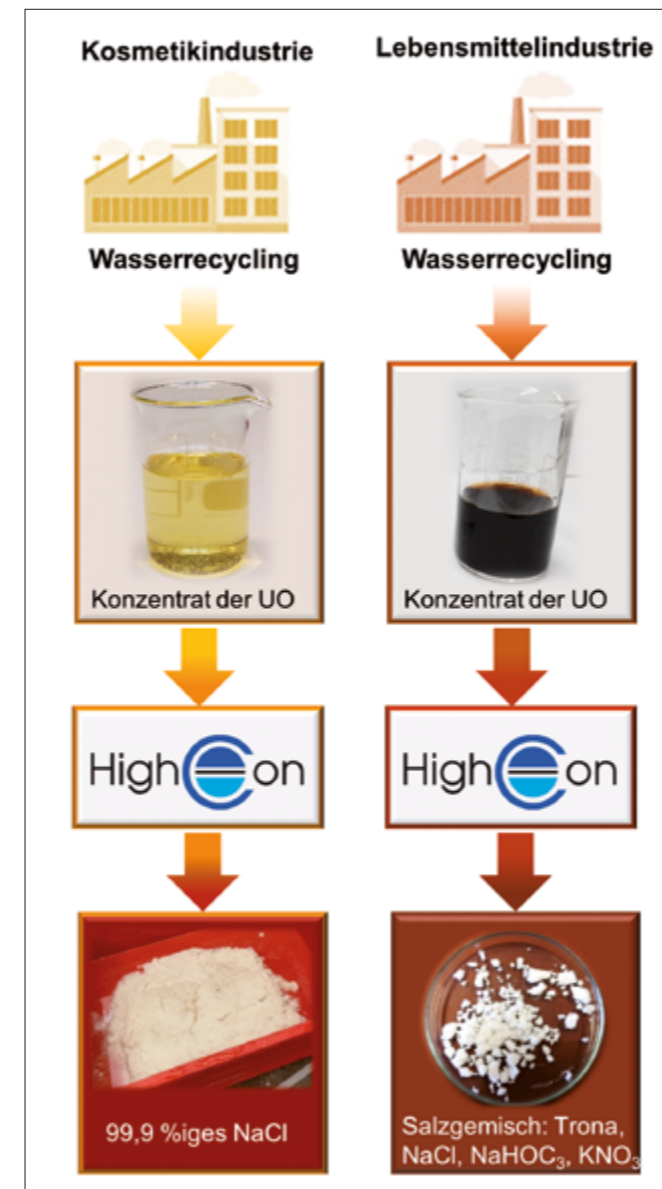


Abbildung 2: Die Konzentrate der Umkehrosmose (UO) werden durch den HighCon Prozess so aufbereitet, dass Salze ohne Organik gewonnen werden können.

Entsorgungswege

Wenn die rückgewonnenen Salze direkt für den eigenen Produktionsprozess wiederverwendet werden, können Entsorgungsmengen und somit auch Kosten reduziert werden. Ist dies nicht der Fall, so ist unter Umständen eine anderweitige Verwertung der Salze möglich, z.B. im Bergversatz. Falls die Salze verkauft werden sollen, ist eine Produktzulassung erforderlich – hierbei sind Einschränkungen durch die Rückgewinnung aus Abwasser zu beachten.

Auch wenn die Verwertung der rückgewonnenen Salze zur Zeit vielleicht nicht lukrativ ist (je nach Salz liegen die Einkaufspreise im Schnitt bei 30 – 300 €/t), bietet die gezielte Abtrennung fester Abfallstoffe, die für eine sichere Entsorgung wie Bergversatz geeignet sind, eine Alternative zu der sonst notwendigen, sehr kostenintensiven Entsorgung von Flüssigkonzentraten. Durch die Abtrennung von Organik aus einem Salzgemisch oder z.B. durch die Reduzierung von Chloridfrachten, kann die Entsorgung vereinfacht werden (vgl. Abb. 2 und Tab. 1).

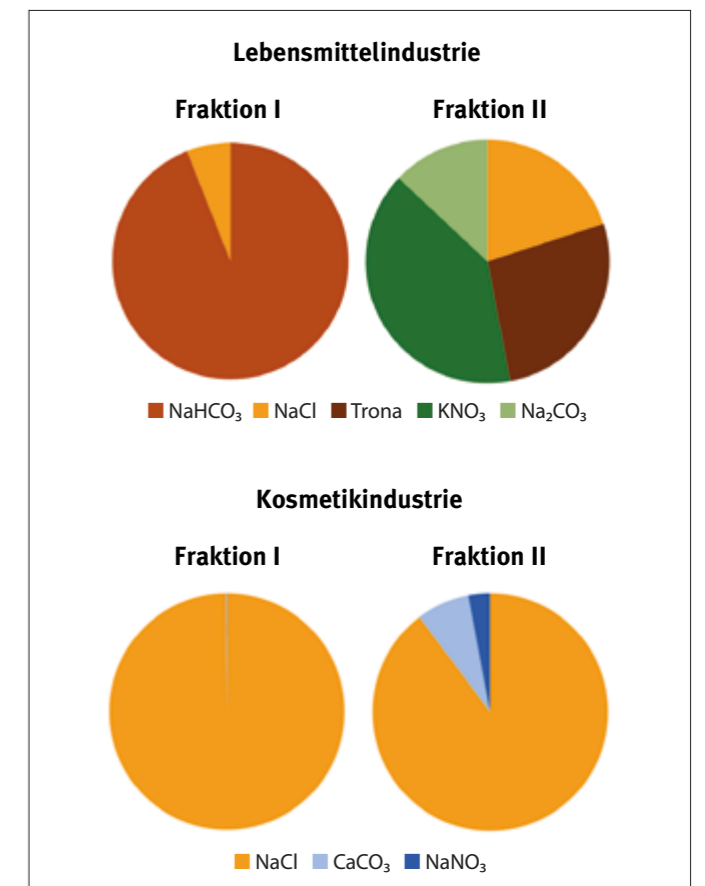


Abbildung 3: Zusammensetzung der Salzfraktionen gewonnen durch selektive Kristallisation aus aufbereiteten UO-Konzentraten; Ergebnisse der XRD Analyse (Stichproben).

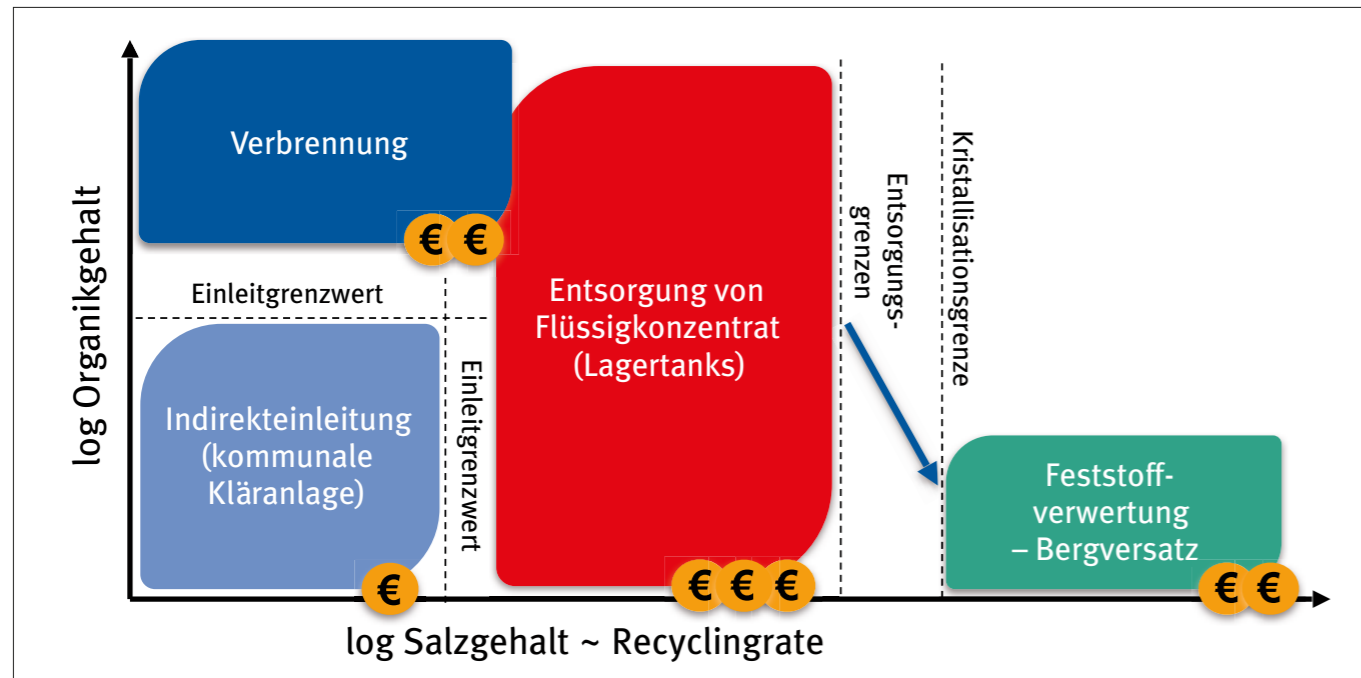


Abbildung 4: Entsorgungsmöglichkeiten und -kosten-Diagramm

Tabelle 1: Entsorgungswege für Konzentrate und deren mittlere Kosten – Transportkosten sind nicht enthalten

Entsorgungswege für Konzentrate	Kosten Ø
Einleitung ins Abwassersystem	I.d.R. die kostengünstigste Variante
Deponierung als Verwertung im Bergversatz	~150 €/t
Deponierung im Tanklager (Flüssig)	bis 420 €/t bei 2% Chloridgehalt +22€/t je weiterer 2% Chlorid
Deponierung als Sondermüll zur Beseitigung	bis 600 €/t
Verbrennung	~175€/t

Einsparpotenziale

Besonders die Abtrennung gelöster anorganischer Salze stellt in der Konzentratbehandlung eine Herausforderung, aber auch einen wichtigen Prozessschritt dar. Zum einen kann nur hierdurch

ihr Eintrag in den natürlichen Wasserkreislauf verhindert werden. Zum anderen wird in immer mehreren Bereichen die Rückgewinnung von Ressourcen interessant – wirtschaftlich oder mit Blick auf die Schließung von Wertstoffkreisläufen. Auch die Ausbeute für Recyclingwasser wird durch die Konzentratbehandlung erhöht.

Tabelle 2: Übersicht über Einsparpotenziale.

Einsparpotenziale		
Verringerung der Frischwasserentnahme	Direkt	Abhängig vom Verhältnis zwischen Frischwasserbedarf und Abwasseranfall (Produkt, Verdunstung); i.M. 90 %
	Indirekt	Substitution von Grundwasser, Trinkwasser, Stadtwasser, etc.
Erhöhung der Wiederverwendungsrate des gereinigten Abwassers	Direkt	Recyclingwasser-Ausbeute > 95% Frischwasser-Einsparung Abwasserabgabe-Einsparung ABER: neue Kosten durch Betrieb und Reststoffentsorgung in der Konzentratbehandlung; i.d.R. entstehen Mehrkosten
	Indirekt	Keine Indirekteinleitung mehr, Entlastung der Kläranlagen in Bezug auf refraktäre Organik und Salze
Erhöhung der Wiederverwendungsrate Betriebswirtschaftliche Einsparpotenziale	Direkt	wenn Frisch- und Abwassergebühren > 4 €/m³ sind
	Indirekt	Reduzierung der Entsorgungsmengen; Erhöhung der Entsorgungssicherheit; Salzurückgewinnung; Entlastung der Gewässer von Salzen und refraktärer Organik; Beitrag zur Schließung von Wertstoffkreisläufen (Green Labelling)

HighCon-Prozess, Baukastenprinzip

Zu den Kernkomponenten der in HighCon entwickelten Prozesse zählt die neuartige Kombination von Membranprozessen, um anorganische Salze von organischen Stoffen zu trennen. So wird ein durch Umkehrosmose gewonnenes Konzentrat mit verschiedenen Verfahren wie der Nanofiltration oder der Elektrodialyse Metathese zur Umsalzung weiterbehandelt. Durch diesen Schritt können Salze, die normalerweise die wesentliche Herausforderung bei der Konzentratentsorgung sind, separat und in stark verringertem Vo-

lumen weiter aufbereitet werden. Der konzentrierte und mit Salzen angereicherte Stoffstrom wird weiter bis an die Sättigungsgrenze aufkonzentriert. Dies geschieht z.B. durch eine Membrandestillation. Anschließend können gelöste Stoffe dieses „Superkonzentrats“ in einem Kristallisator als Feststoff abgetrennt werden. Damit können sortenreine Salze gewonnen, qualitativ soweit aufbereitet werden, dass sie wieder dem Produktionsprozess oder einer weiteren Verwertung zugeführt werden können.

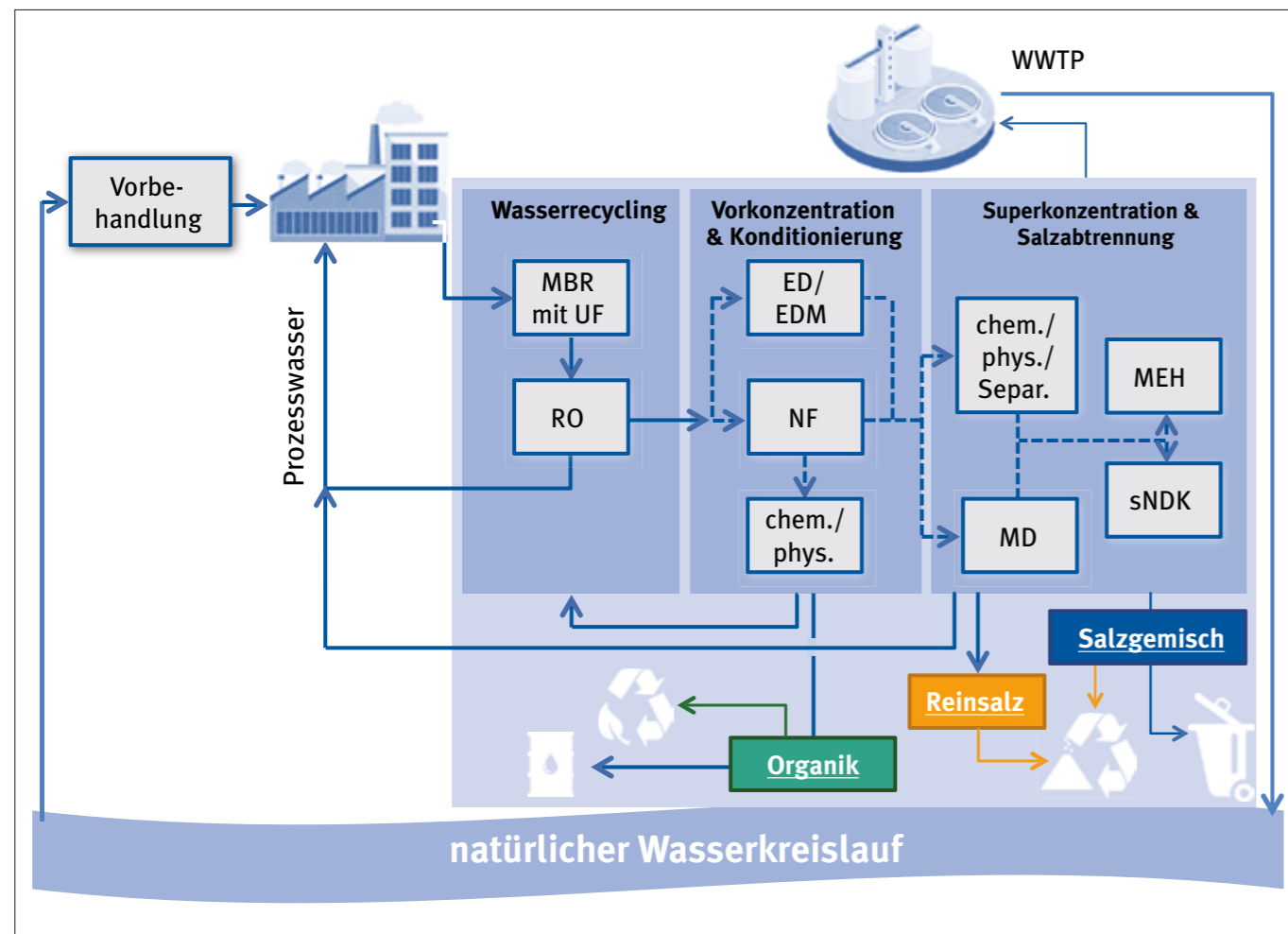


Abbildung 5: Technologie-Baukasten und allgemeines Verfahrensschema aus HighCon

Da in der Industrie immer individuelle, an den Standort und die Produktion angepasste Prozesse für die Konzentrataufbereitung notwendig sind, wurde in HighCon ein Portfolio an Technologien sowie deren Kombinationen nach dem „Baukasten-Prinzip“ betrachtet. Abhängig von der Konzentratzusammensetzung und den Randparametern sollte immer eine auf die wesentlichen Prozessschritte reduzierte Aufbereitung erfolgen.

- Die wichtigsten Leistungsindikatoren sind
- Recyclingwasser-Ausbeute
 - Salzurückgewinnungsrate
 - Spezifischer Stromverbrauch des Gesamtprozesses
 - Spezifischer Wärmeverbrauch des Gesamtprozesses
 - Spezifische Kosten des Gesamtprozesses
 - Spezifische Abfallmenge

Innovative Technologien/Verfahren/Methoden

Elektrodialyse Metathese

Die Untersuchungen der Elektrodialyse wurden maßgeblich von der Firma Deukum mit wissenschaftlicher Begleitung durch das Fraunhofer ISE durchgeführt.

Die Fa. Deukum hat geeignete ED-Module mit monoselektiven Ionenaustauschermembranen für die speziellen Konfigurationen zum Umsalzen wie beispielsweise für die Elektrodialyse Metathese mit monoselektiven Membranen gefertigt und die dazugehörige Anlagen aufgebaut. Das Fraunhofer ISE hat die Prozesse vollständig bilanziert, betrieben und Methoden zur Membranleitfähigkeit erprobt.

Abbildung 6 zeigt das Prinzip der Elektrodialyse Metathese (electrodialysis metathesis EDM).

Bei diesem Verfahren werden aus einer Salzlösung wie z.B. Brack- oder Meerwasser, in diesem Falle auch NF- oder RO-Konzentrat mittels einer Dreikreis elektrodialyse und der Verwendung von monoselektiven Ionenaustauscher-Membranen ($A_{\text{Monosel.}}$ und $C_{\text{Monosel.}}$) zwei getrennte Konzentrate erzeugt.

Konzentrat 1 enthält die Härtebildner sowie weitere einwertige Kat- und Anionen (Na^+ , K^+ , Cl^- , ...), während Konzentrat 2 die mehrwertigen Anionen z.B. SO_4^{2-} sowie ebenfalls weitere einwertige Kat- und Anionen (Na^+ , K^+ , Cl^- , ...) enthält. Die beiden Konzentrate enthalten also Salze – NaCl , Ca_2Cl_2 , Mg_2Cl_2 , Na_2SO_4 – welche nicht zu Ausfällungen neigen und mittels weiterer Verfahren bis nahezu an die Löslichkeitsgrenze aufkonzentriert werden können. Das sogenannte Membran-Scaling, die Ablagerung von Ausfällungen auf der Membranoberfläche, wird somit vermieden und die Ausbeute bei der Aufkonzentrierung um ein Vielfaches erhöht.

Die Effizienz der Elektrodialyse Metathese hängt vor allem von der Selektivität und der Verfügbarkeit der monoselektiven Ionenaustauschermembranen ab. Derzeit sind geeignete Membranen leider nur von wenigen Membranherstellern verfügbar, wobei bislang die Selektivität der monoselektiven Kationenaustauschermembranen, d.h. deren Vermögen mehrwertige Kationen zurückzuhalten, deutlich unter den Erwartungen liegt.

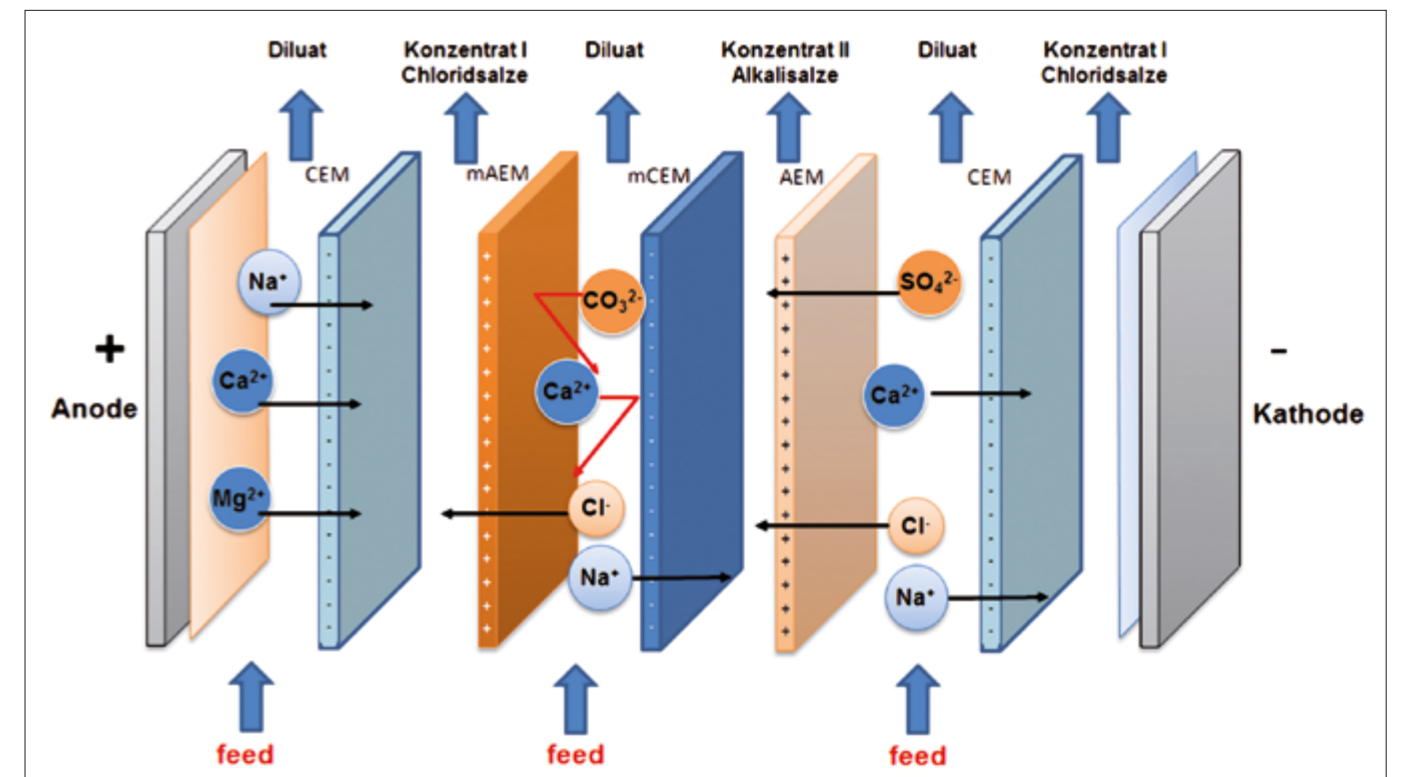


Abbildung 6: Elektrodialyse Metathese (EDM).

Plattenmodul zur Membrandestillation (MD)

Für die Anforderungen aus dem HighCon Projekt wurde von der SolarSpring GmbH ein komplett neues Membrandestillationsmodultyp in Plattenbauweise entwickelt. Das Fraunhofer ISE hat eine signifikante Neuerung für die Anwendung der MD für Konzentrate vorgeschlagen, simuliert und im Labor getestet. Die Firma SolarSpring hat die neuen Testmodule und das Pilotplattenmodul geplant, konstruiert und gefertigt. Die signifikante Neuerung und maßgebliche Innovation des neuen MD-Modultyps, ist die Trennung der Heizung und Kühlung vom Speisewasserkanal. Somit ergeben sich zwei ganz wesentliche Vorteile gegenüber der alten Kanalordnung. Das Speisewasser ist nun nur noch mit einer minimalen Anzahl an Komponenten in Kontakt. Es wird in dem zusätzlichen Kanal durch eine dünne Folie über dem getrennten Heizkanal erwärmt, jedoch ohne durch den Wärmetauscher geleitet zu werden. Somit ist die Anzahl an Systemteilen, die gegenüber dem mitunter korrosiven oder aggressiven Speisewasser resistent sein müssen in diesem neuen Modul sehr gering. Ein weiterer wichtiger Vorteil, der sich ebenfalls aus der neuen Konfiguration ergibt, ist die Möglichkeit die Endkonzentration des Speisewassers im Einmaldurchlauf unabhängig vom Heiz- und Kühlstrom einzustellen.

Das ist vor allem in Ketten von Prozessen von hoher Wichtigkeit um die Anlagenkomplexität geringer zu halten.

Während der Pilotphasen bei der DEK in Berlin und am Fraunhofer ISE in Freiburg mit dem L'Oréal RO-Konzentrat wurde die MD-Pilotanlage im Einzelbetrieb und als Teil der HighCon Prozesskette gründlich getestet. Es konnten im MD-Systemteil erfolgreich Konzentrate mit einer Leitfähigkeit von bis zu 220 mS/cm produziert werden. Die maximale Ausbeute, ein Alleinstellungsmerkmal der neuen Konfiguration betrug 93%, allerdings mit Leitungswasser als Speisewasser. Mit salzhaltigem Speisewasser lag die Ausbeute im Einmaldurchlauf zwischen 30-70%, im Vergleich zu den Möglichkeiten mit der alten Konfiguration mit 1-6% ebenfalls ein wichtiger Fortschritt.

Der Nutzen für die potentiellen Anwendergruppen liegt in der Lösung der individuellen Probleme im Umgang mit salzhaltigen Konzentraten und Abwässern. Hier kann die Membrandestillation Anwendungsaufgaben erfüllen, die zuvor nicht in einem einzelnen System möglich waren. Insbesondere die in diesem Vorhaben gezeigte Möglichkeit der flexiblen Integration der Membrandestillation in ein anderes System oder die Verbindung zu einer Prozesskette ist ein Vorteil gegenüber anderen Verfahren. Die Membrandestillation kann auch in flexiblen Betriebspunkten gefahren werden, sodass eine Anpassung an Tagesmengen ohne systemtechnische Änderungen umsetzbar ist.

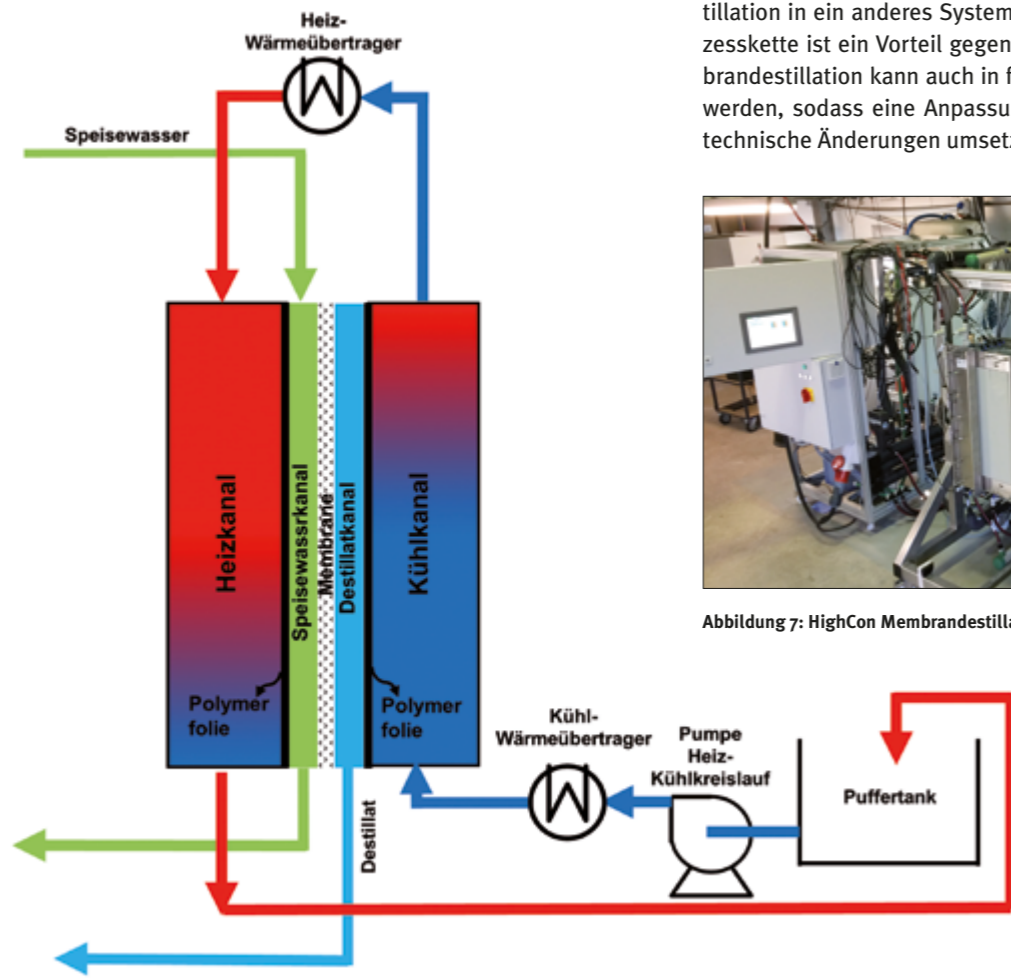


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines „HighCon“ MD-Moduls im Feed Gap Air Gap Aufbau (FGAGMD)



Abbildung 7: HighCon Membrandestillationssystem.

Rüttelkühlturm für den TerraCrystalizer

Terrawater stellt (bisher vorwiegend im Rahmen der Aufgabenstellung „Zero Liquid Discharge“) Systeme her, die (Ab-)Wässern so lange Destillat entziehen, bis Salze ausfallen. Um das Gleichgewicht zwischen zu- und abgeführten Stoffmengen aufrecht zu erhalten, werden diese Salze dem Prozess kontinuierlich entnommen. Dieser Schritt erfolgt im TerraCrystalizer, der im Kern aus einem Kühlturm und einem Setzbecken besteht. Hierbei fallen die Salze als Feststoffe am kalten Ende des Prozesses – also am Kühlturm – aus, lagern sich dort ab und werden mechanisch abgelöst.

Ein solches System ist seit etwa 5 Jahren zur Meersalzproduktion auf der Insel Sylt im Betrieb. Hier hat sich gezeigt, dass die Konstruktion zur Ablösung der ausgefallenen Salze im Kühlturm sehr wartungsintensiv ist und die Kapazität (Salzmenge pro Tag) begrenzt ist. Im Rahmen des Projektes HighCon wurde von der Firma Terrawater GmbH ein neuer Kühlturm für ihren TerraCrystalizer entwickelt, bei dem dieses Problem gelöst wurde.

Der wesentliche Unterschied zur bisherigen Kühlturmvariante ist, dass der neue Kühlturm von außen mit mechanischen Impulsen beaufschlagt wird (Rütteln), statt wie bisher durch Abreibung der Salze von den Befeuchterfolien innerhalb des Kühlturmes. Der neu entwickelte Kühlturm zeichnet sich nun durch einen deutlich wartungsärmeren Betrieb aus. Statt der Wartung etwa alle sechs Wochen, wird der neue Rüttelkühlturm – je nach Salzbeaufschlagung – nur etwa alle 4 bis 6 Monate zu warten sein und ermöglicht so den vielfältigen Einsatz des TerraCrystalizers.

Auch in der Kapazität (Salzmenge pro Tag) scheint der Rüttelkühlturm der bisherigen Variante um ein Vielfaches überlegen zu sein: Während die bisherige Variante ihre Leistungsgrenze bei etwa 100 kg Feststoff pro Tag hat, könnten nun hochgerechnet etwa 1.200 kg Feststoff pro Tag erreicht werden!

Der neue Rüttelkühlturm wird zukünftig seinen Einsatz in allen Anlagen von Terrawater finden. Als erstes wird dieses Konzept in der neu zu entwickelnden TerraSaline S (ASL) umgesetzt. Hier werden bis zu 3 m³ Ammoniumsulfatlösung pro Tag solange konzentriert, bis der darin enthaltene Stickstoff als schwefelsaures Ammoniak-Salz (SSA) vorliegt. Bei der vollen Beladung werden hier bis zu 1.200 kg Salz gewonnen. Auch das Trennen von spezifischen Salzen aus Abwässern ist mit dem TerraCrystalizer möglich.



Abbildung 9: Bisher verwendeter Kühlturm über dem Setzbecken (links) und neuer Rüttelkühlturm in der Technikumsanlage (rechts).

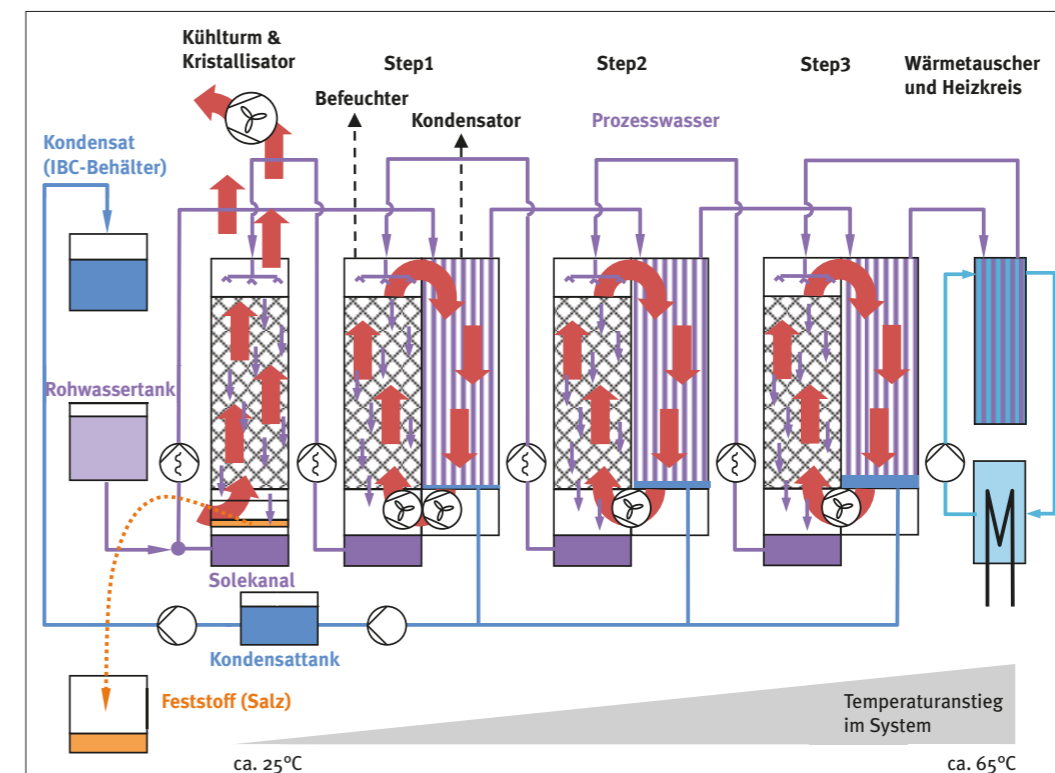


Abbildung 10: Rüttelkühlturm mit Setzbecken.

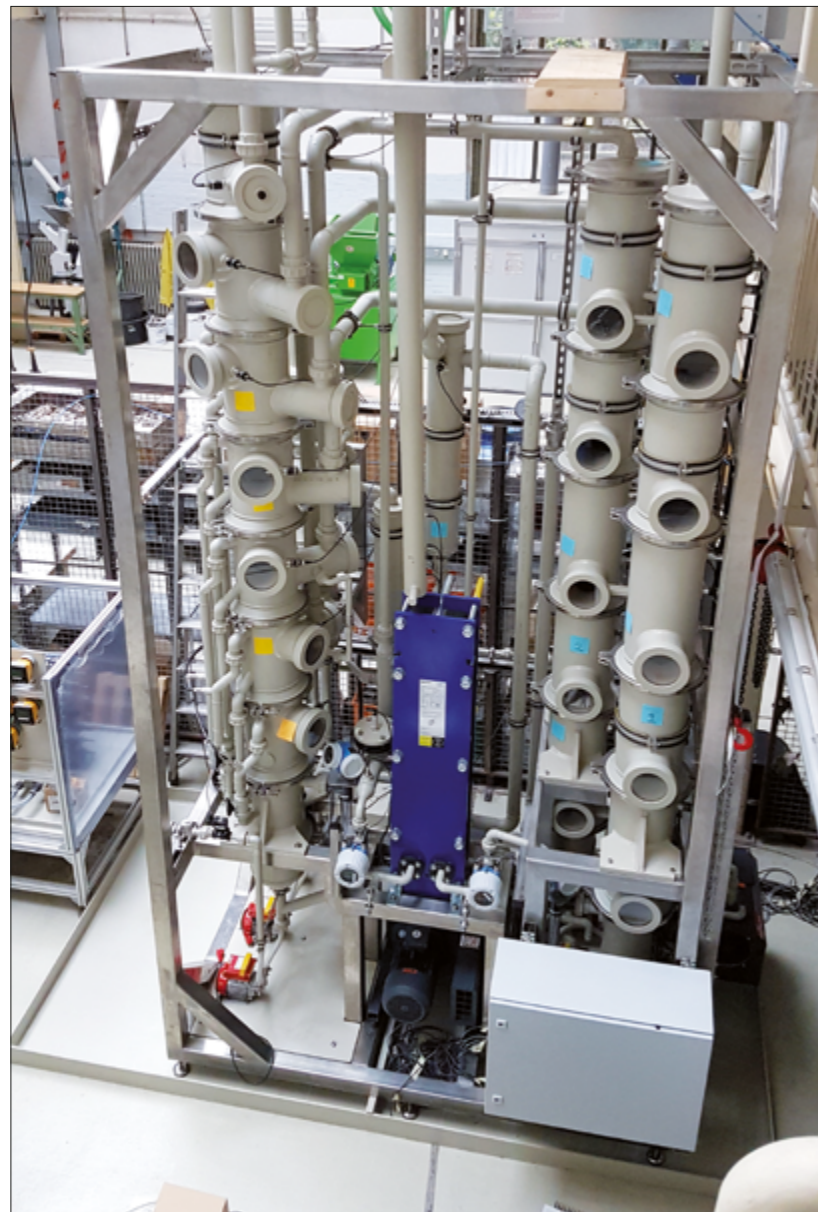
Abbildung 11: Prinzipielles Fließbild einer solchen Anlage (Technikum).

Selektive Niederdruck-Destillation-Kristallisation

Die selektive Niedertemperatur-Destillation-Kristallisation (sNDK) ist ein Anwendungsfall des thermischen Verdampfungsverfahrens Direct Spray Distillation (DSD). Bei diesem innovativen Destillationsverfahren werden ein salzhaltiger Feed- und ein entsalzter Kondensatstrom über mehrere Stufen miteinander in ein Gleichgewicht gebracht. Hierbei wird ein in jeder Stufe auftretendes, sehr geringes Temperaturgefälle genutzt, um einen Destillationsprozess anzutreiben. Während ein entsalzter Destillatstrom zur Wiederverwendung abgezogen werden kann, reichern sich im Feedstrom die gelösten Salze bis zur Kristallbildung an. Die Wärmeübertragung und die Phasenübergänge in den Destillationsstufen finden im Gegensatz zu anderen Technologien an der Oberfläche feiner Tröpfchen statt. Dies verringert Wärmeverluste, hat aber auch Vorteile im praktischen Betrieb (z.B. keine Ablagerun-

gen an Rohrbündeln, einfache Absaugung der störenden Gase). Durch das geringe benötigte Temperaturgefälle und den Betrieb im Vakuum ist es möglich, die Technologie ressourcenschonend mit industrieller Abwärme zu betreiben. In einem gesonderten Kreislauf können die gebildeten Kristallkeime unter weiterem Wasserentzug anwachsen und als feuchter Schlamm abgeschieden werden.

Im HighCon Prozess wurde die sNDK dafür vorgesehen, ein stark vorkonzentriertes „Superkonzentrat“, z.B. das Konzentrat aus der Membrandestillation, in einem letzten Schritt bis zum Feststoff weiter aufzukonzentrieren. Über unterschiedliche Temperatur- und Sättigungsvorgaben kann die Zusammensetzung der Kristalle beeinflusst werden.



Die erste Variante dieser Technologie, welche eine selektive Kristallabscheidung unterstützt, wurde im Rahmen des HighCon Projektes im Technikums-Labor der TU Berlin errichtet. Sie verfügt über die Möglichkeit, als Energiezufuhr wahlweise industrielle Abwärme oder Brüdenverdichtung zu untersuchen und so für verschiedene Randbedingungen die effizienteste Fahrweise zu bestimmen.

Die Technikums-Anlage an der TU Berlin soll auch in Zukunft als Demonstrations- und Forschungsanlage dienen, um neue Anwendungsfälle zu erproben und potenzielle Partner zu einer weiteren Verbreitung der Technologie zu gewinnen.

Abbildung 12: sNDK-Demonstrationsanlage im Technikum des FG Umweltverfahrenstechnik. Verdampfer- (links) und Kondensationsbehälter (rechts) im kolonnenartigen Aufbau sind mit Sichtfenstern ausgestattet. Zentrales Bauteil in blau: Wärmeübertrager zur internen Wärmerückgewinnung.

In-situ Visualisierung und Quantifizierung von anorganischem Fouling bei der Membrandestillation mittels Optischer Kohärenztomographie (OCT)

Die DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) hat im Projekt HighCon entwickelte Methode zur Quantifizierung von Scaling auf Membranoberflächen entwickelt.

Für die Behandlung von stark salzhaltigen Wässern werden häufig Membranverfahren, wie z.B. die MD eingesetzt. Bei dem Betrieb von Membranverfahren allgemein, aber auch speziell bei der im Projekt untersuchten MD, gilt die Bildung von Fouling (im speziellen Scaling) als größte Herausforderung und prozesslimitierender Faktor. Die Entwicklung eines nicht invasiven Monitoring-Tools zur Untersuchung von Membrandeckschichten und deren Wirkung auf die Leistung der Membran kann für Anlagenbetreiber eine interessante Alternative zur Standard Prozessüberwachung darstellen. Dieser Ansatz wurde im HighCon Projekt erstmalig entwickelt und eingehend untersucht. Die optische Kohärenztomographie (OCT) ist ein potentielles Verfahren, welches die online Visualisierung der Membran durch dreidimensionale, hochaufgelöste Bilddatensätze in-situ ermöglicht. Mittels OCT können Flächen von mehreren 10 mm² in unter einer Minute gescannt werden. Damit ist eine Visualisierung der Membranoberfläche auch im laufenden Betrieb möglich. Dieses Monitoring ermöglicht betriebsbegleitend eine Beurteilung der Deckschichtentwicklung und deren Auswirkung auf den Betrieb der MD. Dafür wurde eine spezielle Methode zur Datensatzana-

lyse entwickelt. Diese kann Scaling sicher detektieren und quantifizieren. Neu definierte Foulingparameter (R_S und R_D) korrelieren Prozessparameter (hier speziell die Verringerung des Permeat-Fluxes) und die Ergebnisse der Scalinganalyse mittels OCT. Zudem können anhand der Parameter strukturelle Informationen über die Foulingschicht gewonnen werden. Weiterhin kann der Einsatz der in-situ Methode bei Reinigungsprozessen der Membran einen wichtigen Beitrag im Hinblick auf den optimalen Reinigungszeitpunkt, Dauer der Reinigung und Auswahl sowie Einsparung von Chemikalien leisten.

Derzeit ist die entwickelte Methode noch nicht in der Industrie anwendbar und als solche geeignet. Neben fundiertem Fachwissen zur Datensatzanalyse wird die kostspielige Anschaffung eines OCT Gerätes für Firmen als nicht realistisch eingeschätzt. Denkbar wäre eine Dienstleistung, um das Scalingpotential des zu behandelnden Wassers direkt an der Testanlage zu prüfen und um daraufhin Empfehlungen zur Prozessfahrweise, basierend auf der Scalinganalyse, auszusprechen.

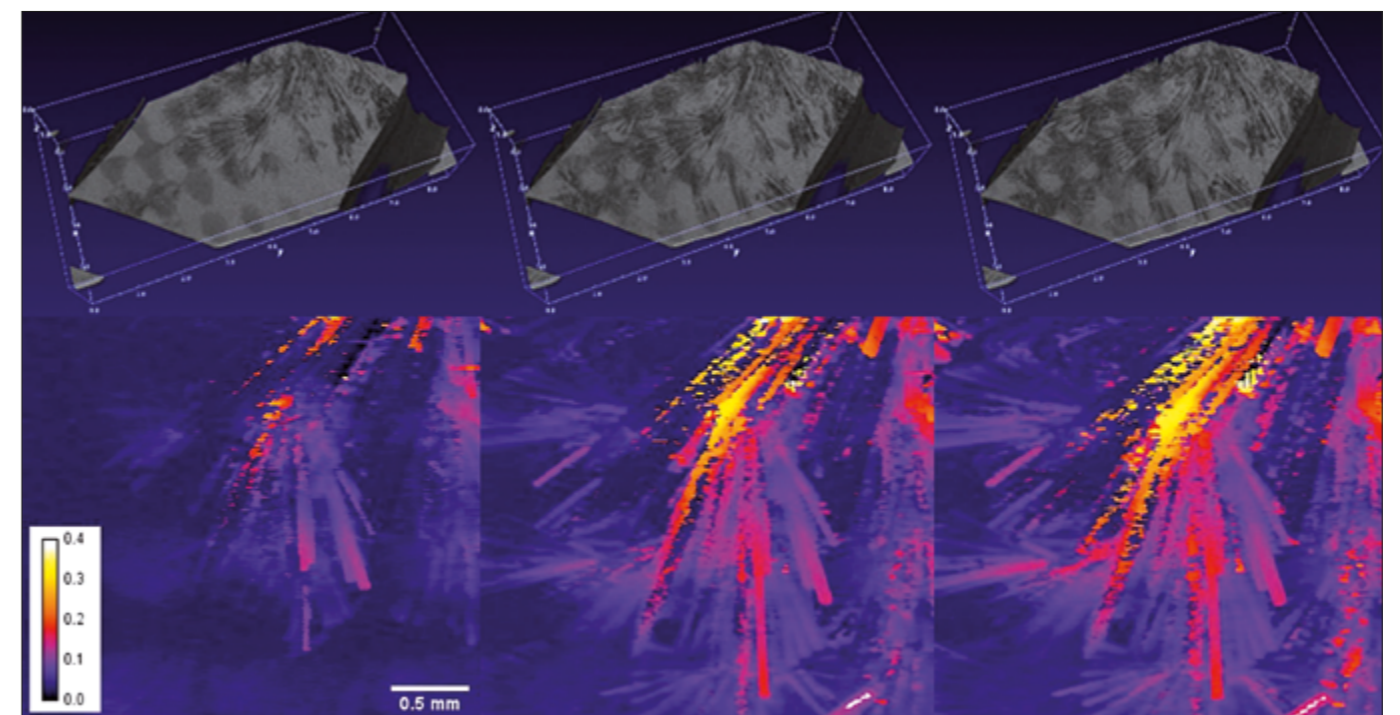


Abbildung 13: 3D (C-Scan) Darstellung der Membran (oben) und die dazugehörigen topografischen Darstellungen eines Membranausschnittes (unten). Zwischen den Aufnahmen liegen jeweils 24 Stunden. Die Farbcodierung der Höhen kann am Kalibrationsbalken abgelesen werden.

Demonstrationsstandorte

Demonstrationsstandort 1 – DEK Berlin

Die DEK Deutsche Extrakt Kaffee GmbH produziert am Standort Berlin Kaffeeextrakte und lösliche Kaffeeprodukte, wobei u.a. folgende Prozessschritte durchlaufen werden: Röstung, Extraktion, Trocknungsverfahren und Agglomeration. Während dieser Prozessschritte, insbesondere durch die Reinigung der Anlagen, entsteht ein organisch hoch belastetes Prozessabwasser mit biologisch schwer abbaubaren Inhaltsstoffen des Kaffees. Dieses Prozessabwasser wird mechanisch vorbehandelt, bevor es in einem Membranbioreaktor (MBR) mit Ultrafiltrationsmembranen gereinigt wird.

Basierend auf den Untersuchungsergebnissen der 4-monatigen Demonstration im Rahmen von HighCon am Standort der DEK Berlin (Abbildung 14) konnte ein Wasserrecyclingprozess mit Konzentratbehandlung entwickelt werden. Während der Demonstration wurde die Nanofiltration der Fa. Wehrle-Umwelt GmbH erfolgreich eingesetzt um organische Komponenten und Härtebildner von den einwertigen Ionen für die Salzurückgewinnung abzutrennen. Mit Blick auf den Energiebedarf des Gesamtprozesses wurden die innovativen Verfahren der Elektrodialyse der Fa. Deukum GmbH und Membrandestillation der Fa. SolarSpring GmbH eingesetzt.

Mit Hilfe eines eigens im Projekt erstellten Simulationsmodells konnte für den Anwendungsmaßstab folgendes Konzept erarbeitet werden:



Abbildung 14: Besichtigung der HighCon Demonstrationsplattform bei der DEK Berlin durch die Projektpartner. Zu sehen sind von vorne nach hinten: Nanofiltration (Wehrle-Umwelt GmbH), Elektrodialyse (Metathese) (Deukum GmbH) und Membrandestillation (SolarSpring GmbH).

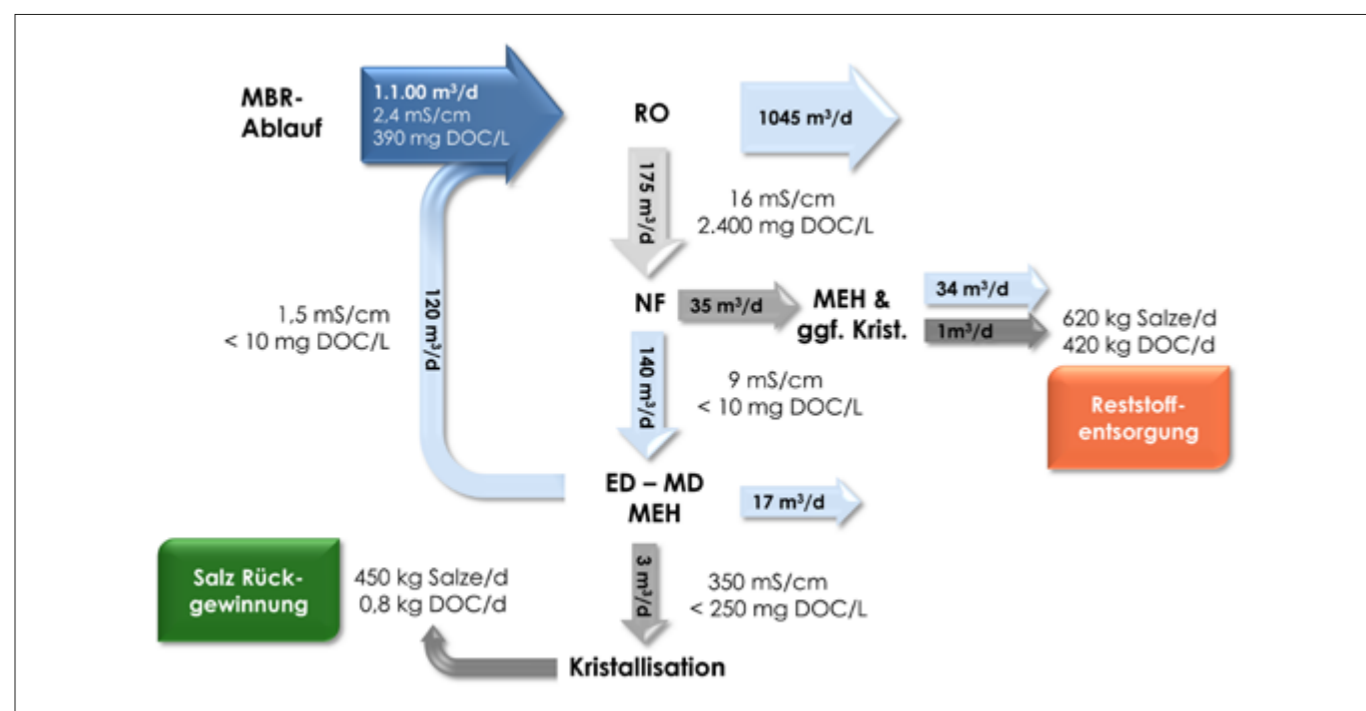


Abbildung 15: Prozess zur Wasserwiederverwendung und Konzentratbehandlung am Beispiel der DEK Berlin.

Tabelle 4: Verfahrenstechnische und betriebswirtschaftliche Kenngrößen am Demonstrationsstandort 1 – DEK Berlin.

Kenngröße	Wert	
Recyclingwasser-Ausbeute	98 %	entspricht 359.000 m³/a
Salzurückgewinnungsrate	42 %	entspricht 150 t/a
	37 % als Salzfraktion I mit 95% Sortenreinheit, organikfrei	5 % als Salzfraktion II (organikfreies Salzgemisch)
Spezifischer Energiebedarf (elektrisch/ thermisch)	8,0 kWh _{el} /m³	
	24 kWh _{th} /m³	
Spezifische Kosten (Gesamt*)	3,8 €/m³	
	CAPEX = 2,7 €/m³	
	OPEX** = 1,1 €/m³	
TRL	5	

* enthalten: Energie, Personal, Chemikalien (inkl. Reinigung), Ersatzmembranen, Abschreibung über 7 Jahre (Investitionskosten), Wartung & Instandhaltung mit 5% der jährlichen Abschreibung

** inkl. Frischwassereinsparungen

Bedingungen

Täglich fallen 1.100 m³ aus dem MBR-Ablauf an, die dem Wasserrecycling zugeführt werden. Die Leitfähigkeit (als Maß für den Salzgehalt) beträgt 2,4 mS/cm und der Organikgehalt, bemessen am gesamten organischen Kohlenstoff, liegt bei 390 mg TOC/L, das entspricht ca. 1.000 mg CSB/L.

Prozess zur Wasserwiederverwendung und Konzentratbehandlung

Ein auf vergleichbarer Basis erstelltes Szenario für konventionelles Zero Liquid Discharge führt zu spezifischen Kosten von 4,3 €/m³ bei gleicher Recyclingwasser-Ausbeute und einem zu entsorgenden Reststoffgemisch von 2,5 t/d (40% Restwassergehalt).

Demonstrationsstandort 2 – L'Oréal

Das Unternehmen L'Oréal ist mit einem Portfolio von 32 internationalen Marken Weltmarktführer im Kosmetikbereich. Der Konzern vertreibt seine Produkte heute in über 130 Ländern. International ist Deutschland für die L'Oréal-Gruppe der viertwichtigste Markt nach den USA, Frankreich und China.

Am Standort Karlsruhe betreibt die L'Oréal Produktion Deutschland GmbH & Co. KG eine Abwasseraufbereitungsanlage zum Recycling des Produktionsabwassers. Die Aufbereitungsanlage besteht aus einer mechanischen Reinigungsstufe, einem Membranbioreaktor sowie einer anschließenden Umkehrosmoseanlage, deren Permeat in den Prozess zurückgeführt werden kann.



Abbildung 16: Ansicht der HighCon Demonstrationsanlagen; von links nach rechts: Nanofiltration (Wehrle-Umwelt GmbH) zur Organikabtrennung, Elektrodialyse (Metathese) (Deukum GmbH) und Membrandestillation (SolarSpring GmbH) zur Aufkonzentrierung bis kurz vor die Sättigungsgrenze.

Auch für diesen Standort wurde aus den Ergebnissen der Demonstration mit Hilfe des im Projekt entwickelten Simulationsmodells ein Konzept für den industriellen Maßstab entwickelt. Der Gesamtprozess und die Einzeltechnologien (Abbildung 17) erreichten einen etwa 3-mal höheren Salzgehalt gegenüber dem Standort 1. Aufgrund der geringen Volumenströme am Standort 2 wurde die Technologie-Auswahl angepasst.

Hierbei fallen täglich etwa 20 m³ an RO-Konzentrat an, die derzeit in das kommunale Abwassersystem abgegeben werden. Für L'Oréal ist die Nachhaltigkeit der Produktion sehr wichtig weshalb die unternehmensweite Einführung der „Dry Factory“ angestrebt wird. Vor diesem Hintergrund wurden in HighCon über sechs Monate hinweg Pilotversuche mit dem Konzentrat der Umkehrosmose-Anlage aus Karlsruhe durchgeführt.

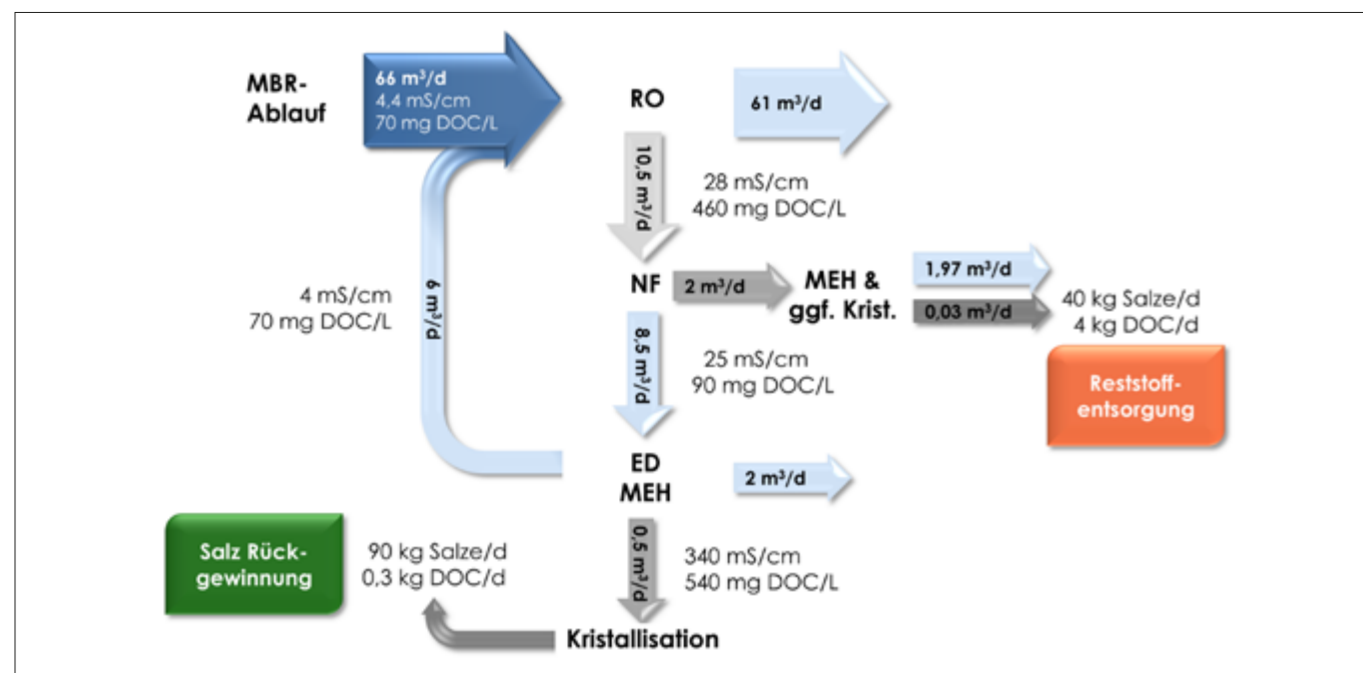


Abbildung 17: Prozess zur Wasserwiederverwendung und Konzentratbehandlung am Beispiel von L'Oréal.

Tabelle 5: Verfahrenstechnische und betriebswirtschaftliche Kenngrößen am Demonstrationsstandort 2 – L'Oréal

Kenngröße	Wert	
Recyclingwasser-Ausbeute	97 %	entspricht 16.050 m ³ /a
Salzrückgewinnungsrate	67 %	entspricht 23 t/a
	48 % als Salzfraktion I mit >99% Sortenreinheit, organikfrei	19 % als Salzfraktion II (organikfreies Salzgemisch)
Spezifischer Energiebedarf	10,4 kWh _{el} /m ³	
	47 kWh _{th} /m ³	
Spezifische Kosten (Gesamt*)	14,2 €/m ³	
	CAPEX = 9,3 €/m ³ OPEX** = 4,9 €/m ³	
TRL	5	

* enthalten: Energie, Personal, Chemikalien (inkl. Reinigung), Ersatzmembranen, Abschreibung über 7 Jahre (Investitionskosten), Wartung & Instandhaltung mit 5% der jährlichen Abschreibung

** inkl. Frischwassereinsparungen

Bedingungen

Täglich fallen 66 m³ MBR-Ablauf an, die dem Wasserrecycling zugeführt werden. Die Leitfähigkeit beträgt 4,4 mS/cm und der Organikgehalt, bemessen am gesamten organischen Kohlenstoff, liegt bei 70 mg TOC/L (entspricht ca. 260 mg CSB/L).

Prozess zur Wasserwiederverwendung und Konzentratbehandlung

Ein auf vergleichbarer Basis erstelltes Szenario für konventionelles Zero Liquid Discharge führt zu spezifischen Kosten von 11,8 €/m³ bei gleicher Recyclingwasser-Ausbeute und einem zu entsorgenden Reststoffgemisch von 220 kg/d (40% Restwassergehalt).

Schlussfolgerungen

In HighCon wurden für die aus dem Recycling von realen industriellen Abwässern entstehenden Konzentrate:

- ▶ Prozesskonzepte im Baukastenprinzip entwickelt, die die Produktion von sortenreinen Salzen ermöglichen können.
- ▶ aufgezeigt, welche produktionsintegrierten Maßnahmen zur Verbesserung der Konzentratverwertung führen.
- ▶ neue, innovative Prozesse (Membrandestillation, Elektrodialyse Metathese, Verdampfungs-/ Verdunstungsprozess) und Messmethoden (Messung der Belagbildung auf Membranen) entwickelt.
- ▶ exemplarisch mit Pilotversuchen die Anwendbarkeit in der Lebensmittel- und der Kosmetikindustrie demonstriert.
- ▶ Entsorgungs- und Verwertungswege sowie Märkte für die verbleibenden Reststoffe aufgezeigt.
- ▶ genehmigungsrechtliche Rahmenbedingungen einbezogen.
- ▶ die Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit bewertet.

Damit ist HighCon das erste Projekt, welches die für die Schließung industrieller Wasserkreisläufe notwendigen wirtschaftlichen und nachhaltigen Lösungen für die dabei entstehenden Konzentrate einbezieht.

Vorteile von HighCon

- ▶ Erhöhte Wasserausbeute für das Recycling
 - Einsparung von Kosten für Indirekteinleitung
 - Einsparung Frischwasser
- ▶ „Kostengünstige“ Abgabe der verbleibenden Feststoffe
- ▶ Nutzung rückgewonnener Salze in der Produktion (oder Nebenbetrieben, wie z.B. Wasseraufbereitung, ...)
- ▶ Unabhängigkeit; Sicherung des Standortes
- ▶ Entlastung der Umwelt durch Reduzierung der abgegebenen Salzfrachten in Gewässer (direkt oder indirekt über Kläranlagen)

Ob ein Verfahren aus dem HighCon Baukasten aus wirtschaftlicher aber auch aus ökologischer Sicht sinnvoll ist, hängt sehr stark von den standortspezifischen Randbedingungen ab (s. Tab. 6).

Tabelle 6: Standortspezifische Randbedingungen für HighCon Verfahren

Vorteilhafte Randbedingung	Nachteilhafte Randbedingung
Wasserstress liegt vor	Bestehende Nutzung des Abwasserstroms an anderer Stelle
Verwertbare Restströme	Geringe Salzfracht der Restströme
Administrative Vorgaben	Keine Nutzungsmöglichkeit des aufbereiteten Wassers aus mangelnder Akzeptanz (ethische, hygienisch etc.)
Ökologische Vorgaben	Verfügbare Energie begrenzt und/oder teuer
Hohe Salzfracht des Abwassers	Wasserwiederverwendungspotential ist bereits durch andere Technologien weitestgehend ausgeschöpft
Hohe Entsorgungskosten für Konzentrate/Restströme	Keine Mittel/Kapital für Wasseraufbereitung
Eine Optimierung/Schließung eines Wasserkreislaufes ist möglich	
Mittel/Kapital für Wasseraufbereitung vorhanden	
Keine Infrastruktur vorhanden, ungenügend oder unsicher (Wasserversorgung, Kläranlagenkapazität)	
Unabhängigkeit von lokalen Gegebenheiten wird angestrebt	
volkswirtschaftl./ökologische Kriterien	betriebswirtschaftl. Kriterien

KONSORTIUM



DEMONSTRATIONSSTANDORTE



Wave

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung