

Re-Salt

Recycling von industriellen salzhaltigen Prozesswässern

Kurzbeschreibung

In vielen industriellen Prozessen fallen beträchtliche Mengen Abwasser an, in denen hohe Konzentrationen an anorganischen Salzen enthalten sind. Das Einleiten von Salzfrachten in Oberflächengewässer stellt allerdings eine Belastung für das Ökosystem dar, weshalb Anstrengungen notwendig sind, die zur Reduzierung der Salzfrachten führen. Vor diesem Hintergrund besteht aus Sicht der Industrie Handlungsbedarf zur Erforschung und Entwicklung neuer, umweltfreundlicher und ökonomisch tragfähiger Verfahren zur Reinigung, Entsalzung und Nutzung der Salze bzw. der gereinigten aufkonzentrierten Salzlösungen.

Dieses Projekt beschäftigte sich mit der Wiedergewinnung des in industriellen Prozesswasserströmen enthaltenen Salzes (NaCl) und dessen Rückführung als Rohstoff in die Chlor-Alkali-Elektrolyse sowie der Nutzung des anfallenden Wassers. Das Projekt umfasste folgende Schritte:

- ▶ Entwicklung der Spurenstoffanalytik in stark salzhaltigen Lösungen
- ▶ Reinigung der salzhaltigen Prozesswasserströme durch angepasste adsorptive und elektrochemische Verfahren
- ▶ Aufkonzentrierung der salzhaltigen Lösungen mittels innovativer und umweltfreundlicher Verfahren
- ▶ Prüfung der Nutzung der gewonnenen gereinigten und aufkonzentrierten Wasserströme in der Chlor-Alkali-Elektrolyse

Ergebnisse und Perspektiven für die Praxis

Zur **Analytik organischer Verbindungen in stark salzhaltigen Lösungen** wurden mehrere analytische Methoden eingesetzt, adaptiert oder neu entwickelt. Die Spannweite der Methoden reichte dabei von der TOC-Messung bis hin zur Non-Target-Analytik mittels hochauflösender Massenspektrometrie (LC-ESI-TOF). Dabei wurden neben der Reversed-Phase-Chromatographie auch die Anionen- und Kationenaustauschchromatographie eingesetzt.

Für ein tertiäres Amin und eine quartäre Ammoniumverbindung wurde die Bestimmungsgrenze von 0,5 ppm bis auf 5 ppb gesenkt. Diese Methodik wurde bereits innerhalb des Projektes in den Covestro-Laboren weltweit etabliert und ermöglichte das Anfahren eines qualitativ besonders sensiblen Salzrecycling-Prozesses für die tatsächliche Umsetzung im Prozessbetrieb.

Zur Online-Prozessanalytik konnte für die Verbindungen Phenol und Anilin aus Salzwasser in Zusammenarbeit mit der Firma UNISENSOR die Machbarkeit mit dem Sensor-System WATERTRACE gezeigt werden.

Durch eine gezielte **chemische Modifikation der Aktivkohleoberfläche** konnten Sauerstoffgruppen auf diese aufgebracht werden. Die Art- und Menge der Sauerstoffgruppen konnte durch eine Kombination verschiedener naßchemischer und spektroskopischer (z. B. energiedispersive Röntgenspektroskopie) Analysemethoden nachgewiesen werden. Durch die Behandlung ergab sich zwar keine gegenüber dem bisher verwendeten Produkt signifikant verbesserte Elimination der



Abb. 25: Demonstrationsanlage am Covestro-Standort Krefeld-Uerdingen



Zielsubstanz. Allerdings konnten die Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle mittels eines thermischen Regenerationsverfahrens bei nur 400°C nahezu vollständig wieder hergestellt werden. Vorteile sind die im Vergleich zu konventionellen Reaktivierungsverfahren erhebliche Energieeinsparung sowie der sehr geringe Massenverlust an Aktivkohle.

Die Leistung von **Hochdruckumkehrosiose-Spiralwickel-elementen** wurde im Bereich hoher Salzkonzentrationen und bei einem Betriebsdruck von 120 bar experimentell untersucht und leistungslimitierende Faktoren eruiert. Die Untersuchungen wurden durch bildgebende Verfahren zur postexperimentellen Analyse der verwendeten Materialien sowie durch Strömungssimulationen unterstützt und validiert. Die Ergebnisse weisen auf stofftransportbezogene Faktoren hin, die im intendierten Anwendungsbereich den Einsatz der Membranelemente limitieren. Es konnte gezeigt werden, dass geeignete Optimierungsansätze unter Einsatz verfügbarer Komponenten möglich sind, so dass Spiralwickel-elemente effizient zur Aufkonzentrierung hochsalzhaltiger Prozessabwässer eingesetzt werden können.

Auf dieser Basis ist im Rahmen des Projektes eine **Demonstrationsanlage** in Betrieb gegangen (ca. 20 m³/d), die NaCl-haltige Prozesswasserströme aus der Kunststoffherstellung reinigt und konzentriert. Die Anlage wurde im Rahmen des Projektes in den betrieblichen Dauerbetrieb überführt, um weitere Langzeiterfahrungen zu sammeln und die wirtschaftliche und ökologische Bewertung der Verfahrensschritte sowie deren Übertragbarkeit auf andere salzhaltige Abwässer zu validieren. Zusätzlich konnten bereits neue verfahrenstechnische Ansätze mit signifikantem energetischen Potenzial abgeleitet werden.

Unter Einbeziehung der **Arbeiten zum Querschnittsthema „Technologien und Prozesse“** wurden an der TH Köln be-

Koordinator:

Dr. Yuliya Schießer, Covestro Deutschland AG

Projektpartner:

DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe
Donau Carbon GmbH, Frankfurt am Main
Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für mechanische Verfahrenstechnik, Wassertechnik, Duisburg
Dechema-Forschungsinstitut, Frankfurt am Main
EnviroChemie GmbH, Roßdorf
SolarSpring GmbH, Freiburg
Technische Hochschule Köln, Köln

Laufzeit:

01.10.2016 – 31.03.2020

www.re-salt.de

gleitend alternative Aufkonzentrierungsverfahren unter Einbezug der Key Performance Indicators sowie ihrer technologischen Reifegrade analysiert und bewertet. Die osmotische Membrandestillation, die Vorwärtsosmose, die Möglichkeit des Aussalzens mit Alkoholen und die Gefrierkristallisation standen dabei im Fokus der Machbarkeitsstudie zur Ermittlung der maximal erreichbaren Aufkonzentrierung, der anwendungsspezifischen Grenzen der Verfahren, dem spezifischen Energieverbrauch sowie der technisch verfügbaren Kapazität. Dies abrundend, wurde an der TH Köln im Rahmen eines Workshops zur Aufkonzentrierung und Behandlung hochsalzhaltiger Lösungen mit über 40 Fachleuten aus Industrie, Behörden und Hochschulen eine Bewertung verschiedener neuer Membranverfahren im Vergleich zur etablierten Verdampfungstechnik erarbeitet.



Abb. 26: Hochdruckumkehrosiose-Anlage für vier Spiralwickel-elemente