Sven-Uwe Geißen

Konzentrate aus der Abwasserwiederverwendung

BMBF-Forschungsprojekt HighCon: Innovative Technologien und Konzepte zur Behandlung von Konzentraten aus der industriellen Wasserwiederverwendung mit dem Ziel der Wertstoffrückgewinnung.

Die Wiederverwendung kommunaler und industrieller Abwässer und Prozessfluide wird weltweit immer wichtiger, um die Wasserverfügbarkeit ökonomisch und ökologisch sicherzustellen. Bei allen technologischen Verfahren fallen hochkonzentrierte Restströme (Konzentrate) an, die bis zu 40 % des Abwasserstroms betragen können. Diese Konzentrate enthalten hauptsächlich Salze, aber auch schwer abbaubare organische Verbindungen und Schwermetalle. Derzeit werden Konzentrate fast ausschließlich in kommunalen Kläranlagen oder in einigen Ländern sogar direkt in die Umwelt eingeleitet. Im Forschungsprojekt HighCon suchen vier Forschungseinrichtungen gemeinsam mit vier Industriepartnern Wege, die Konzentrate aufzubereiten und zu verwerten. Dabei werden die Konzentrate nicht nur als zu entsorgende Abfallprodukte betrachtet, sondern auch als Rohstoffquelle.

Um die Konzentrate wiederverwenden zu können, bedarf es innovativer und systemtechnischer Lösungsansätze, bei denen verschiedenste Aufbereitungsverfahren, aber auch Vermeidungs- oder Substitutionsmaßnahmen zusammenwirken müssen. Besonders die Abtrennung anorganischer Stoffe wie gelöste Salze ist eine Herausforderung. Einerseits kann nur hierdurch der zunehmend kritisch werdende Eintrag dieser Stoffe in den natürlichen Wasserkreislauf verhindert werden, andererseits wird die Rückgewinnung dieser Substanzen als Wertstoff in Zukunft wirtschaftlich zunehmend interessant. Zurückgewonnene Säuren und Laugen können prozessintern für industrielle Reinigungsprozesse wiederverwendet oder für andere Anwendungen weiterverarbeitet werden. Nutzbare Stoffe können u. a. Soda, Schwefelsäure oder Trockensalze wie Tausalz und andere Salzarten sein. Der wirtschaftliche Wert einzelner Stoffe bemisst sich nach der möglichen Reinheit aus dem Aufbereitungsprozess, wobei für manche Reststoffe nur die Aufbereitung für den Bergversatz sinnvoll ist.

Die Wasserwiederverwendung in der Industrie erfordert – anders als im kommunalen Bereich – höchst individuelle Lösungen für die Aufbereitung. Besondere Merkmale des industriellen Wassermanagements, besonders in Prozessindustrien wie beispielsweise in der Chemie, der Biotechnologie oder der Lebensmittelproduktion, sind individuelle Abwasserzusammensetzungen sowie spezielle Anforderungen an die Wasserwiederverwendung und die Entsorgung der Konzentrate. Aufgrund der sehr hohen und weiter steigenden Entsorgungskosten ist für die Betreiber von Wasserrecyclinganlagen insbesondere die Minimierung von Reststoffen von Interesse.

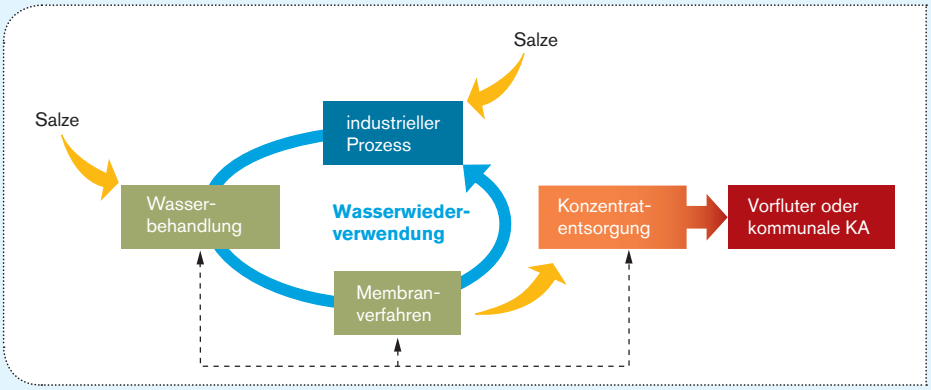

Bild 1 **Das HighCon-Konzept umfasst zusätzlich zur konventionellen Wasserwiederverwendung eine separate Konzentratbehandlung, um Salze abzutrennen und wiederzuverwerten.**

Quelle: TU Berlin

Zielsetzung des BMBF-Forschungsprojekts

Das BMBF-Forschungsprojekt „Konzentrate aus der Abwasserwiederverwendung“ (HighCon) hat zum Ziel, innovative, mehrstufige und selektive Prozesse zur Wiederverwendung von industriellem Abwasser bis hin zur Verwertung der Konzentratinhaltsstoffe zu entwickeln (Bild 1). Basierend auf den Anforderungen ausgewählter Industriebranchen werden innovative Technologien wie unter anderem die Membrandestillation (MD), die selektive Niedertemperatur-Destillation-Kristallisation (sNDK) und die Elektrodialyse Metathese (EDM) weiterentwickelt und an spezifische Anwendungen angepasst.

Nach umfangreichen Laborversuchen mit synthetischen und realen Abwässern werden nun Behandlungsprozesse in den Pilotmaßstab übertragen. Die Demonstrationen der entwickelten Prozesse erfolgen derzeit an den Standorten der Industriepartner: die Clariant Produkte Deutschland GmbH, der DEK Deutsche Extrakt Kaffee GmbH, der MEWA Textil-Service AG & Co. Groß Kienitz OHG sowie der L‘Oréal Produktion Deutschland GmbH & Co. KG. Gleichzeitig werden mit Hilfe eines Simulationswerkzeugs die komplexen Zusammenhänge von den Rohwasserströmen bis zur Konzentratverwertung modelliert und zuerst mit den Ergebnissen der Pilotanlagen validiert. Anschließend wird eine Nachhaltigkeitsanalyse basierend auf einem Life-Cycle Assessment (LCA) durchgeführt. Sämtliche Ergebnisse sollen nach Projektende in ein Unternehmen übertragen werden, das auf Grundlage der gewonnenen Ergebnisse und Erfahrungen Industriebetriebe bei der Konzentrataufbereitung berät.

Innovative Technologie-Kombinationen

Wenn bei der Aufbereitung industrieller Abwässer zur Wasserwiederverwendung bereits eine Behandlung der Konzentrate erfolgt, kommt üblicherweise eine mehrstufige Umkehrosmose (UO) in Kombination mit einem

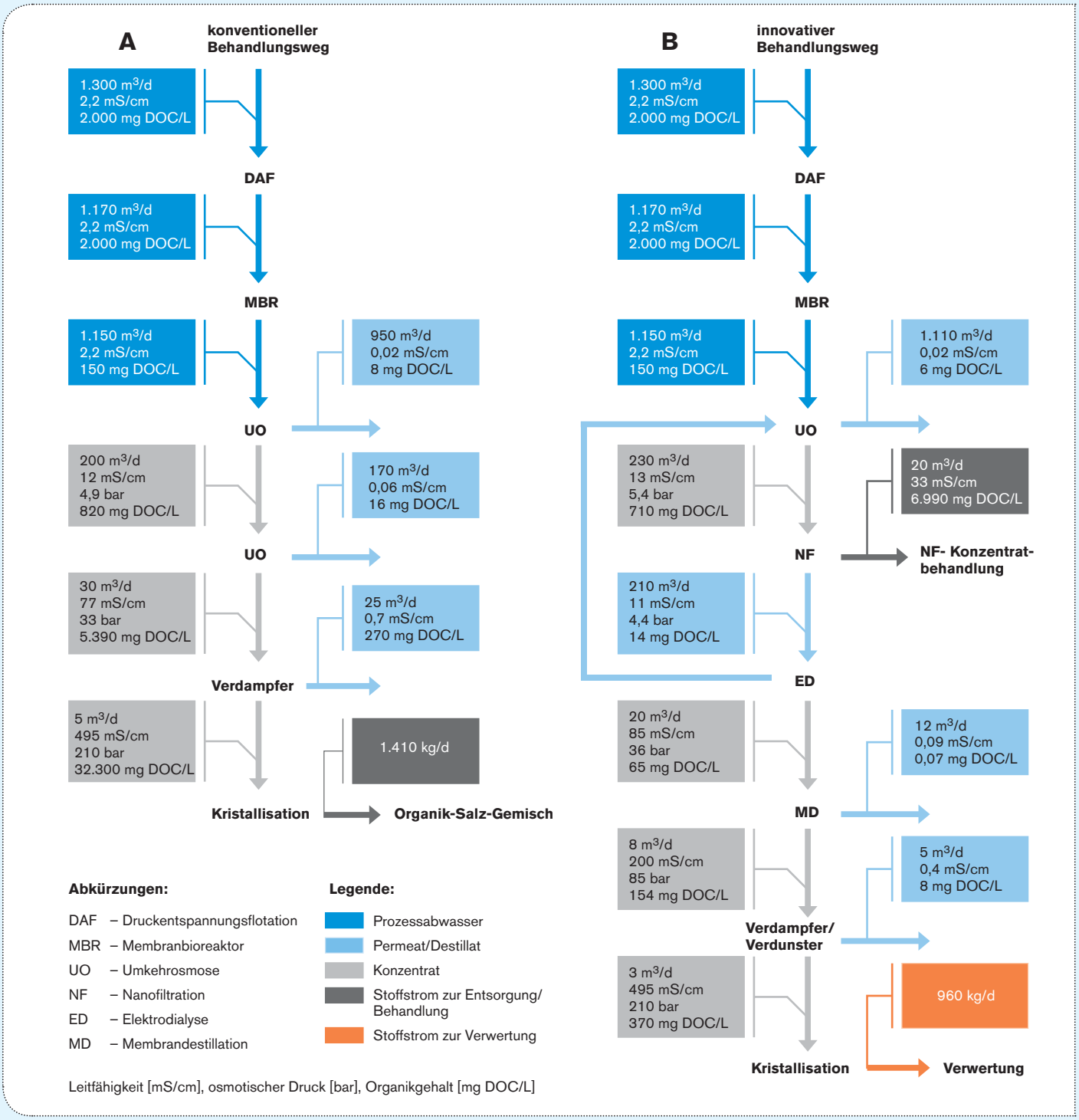

Bild 2 **Konventionelle und innovative Verfahrenskombination zur Konzentratbehandlung im Vergleich – ein Bilanzierungsbeispiel aus der Lebensmittelindustrie.**

Quelle: TU Berlin

Verdampfungsverfahren zum Einsatz, um das Volumen so weit wie möglich zu reduzieren. Die Ausfällung von Feststoffen (meistens kristallisierte Salze) hat dabei zum Ziel, eine hohe Ausbeute für das Recyclingwasser zu erzielen und die Entsorgung von flüssigen Abfallströmen zu vermeiden. Am Ende der Prozesskette steht in diesem Fall ein möglichst trockenes Feststoffgemisch, das nahezu alle Komponenten des industriellen Abwassers enthält und normalerweise kostenpflichtig entsorgt werden muss (Bild 2 A).

Im Rahmen des Projekts wird die Aufbereitung der Konzentratströme durch innovative Technologie-Kombinationen für die Verwertung ermöglicht. In Bild 2 ist eine herkömmliche Konzentratbehandlung (A) einer möglichen innovativen Prozesskombination (B: HighCon 1) an einem Beispiel aus der Lebensmittelproduktion gegenübergestellt. Die Stoffstrombilanz wird durch Stoffstromanalysen sowie Labor- und Technikumsversuche zu den einzelnen Technologien und ersten Technologie-Kombinationen unterstützt.

Aus dem UO-Konzentrat werden organische Komponenten und mehrwertige Ionen durch die Nanofiltration (NF) abgetrennt (Bild 2 B). Einwertige Ionen wie Cl^- und Na^+ sind im NF-Permeat enthalten und können durch Elektrodialyse (ED) und Membrandestillation (MD) aufkonzentriert werden. Durch die anschließende Verdampfung oder Verdunstung und Kristallisation der Konzentrate können bei selektiver Abtrennung verschiedene Salze einwertiger Ionen mit sehr geringen organischen Verunreinigungen von unter 0,2 %

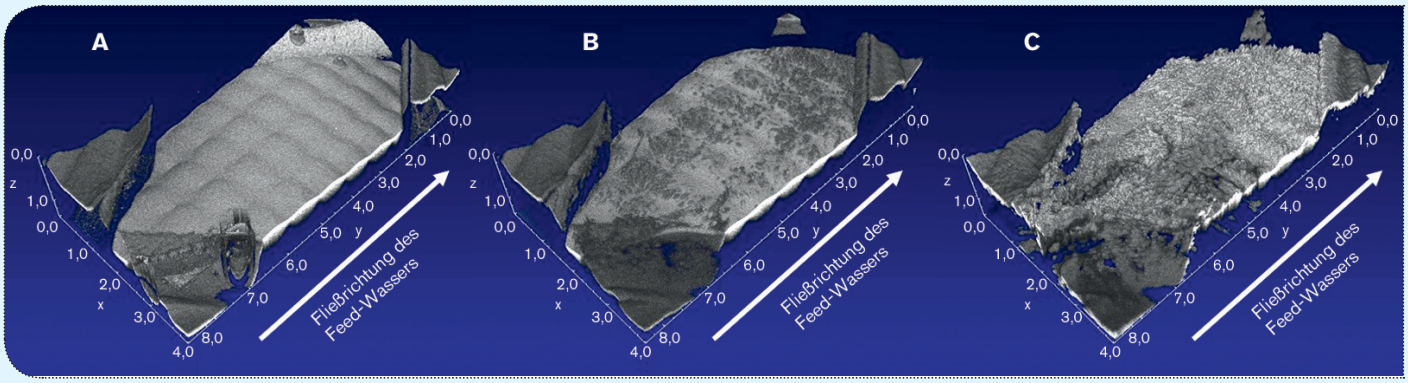

Bild 3 **Die 3D-Aufnahmen der Membran nach einem Tag (A), nach zehn Tagen (B) und nach 30 Tagen (C) zeigen eine deutliche Zunahme an Deckschicht über die Versuchsdauer von 30 Tagen während einer Direct Contact Membrandestillation von Thermalwasser.**

Quelle: DVGW-EBI

gewonnen werden. Wird keine selektive Kristallisation zur Gewinnung sortenreiner Salze eingesetzt, kann das Salzgemisch mit seinem geringen Organikanteil z. B. der Verwertung im Bergversatz zugeführt werden (bei Erfüllung der Voraussetzungen für die Lagerstabilität). Die Abtrennung von organischen Komponenten ist für die Verwertung von entscheidender Bedeutung und somit einer der größten Vorteile dieser innovativen Prozesskombination HighCon 1 (Bild 2).

Dabei wird neben der Verwertung der Konzentratinhaltsstoffe auch die interne Wiederverwendung des Prozesswassers ermöglicht. Im Gegensatz zu der konventionellen Konzentratbehandlung können bei innovativen Technologie-Kombinationen tendenziell größere Mengen mit höherer Qualität des Recyclingwassers produziert werden. Das an verschiedenen Stellen erzeugte Recyclingwasser kann entweder produktionsintern wiederverwendet (z. B. Kühlwasser) oder nach weiterer Aufbereitung als Kesselspeisewasser (UO-Permeat und MD-Destillat, Leitfähigkeit < 15 µS/cm) eingesetzt werden. Sollte trinkwasserähnliche Qualität erreicht werden, ist auch der Einsatz als Spülwasser denkbar.

Im Rahmen des Projekts HighCon werden durch innovative Technologie-Kombinationen Lösungen für zukünftige Herausforderungen im Umgang mit Konzentraten entwickelt. Bei steigenden Preisen für die Entsorgung kann die möglichst weitgehende Trennung von Stoffgruppen mittel- bis langfristig eine wirtschaftliche Alternative zur konventionellen Konzentratbehandlung darstellen. Momentan ist das herkömmliche Verfahren jedoch am kostengünstigsten.

Aufbereitung der Konzentrate aus der Nanofiltration

Für den verhältnismäßig geringen Konzentratvolumenstrom der NF (Bild 2 B) werden verschiedene Optionen der Konzentrataufbereitung mit dem Ziel der vollständigen Kreislaufschließung getestet. Dabei wird das bestehende Verfahren der Konzentratbehandlung mittels Aktivkohle mit anschließender Rückführung in die Biologie (Biomembrat*-plus, Wehrle Umwelt GmbH) Verfahren zur Elimination der Organik gegenübergestellt. Durch eine Elimination der Organik in den Konzentraten könnten die darin enthaltenen Salze der ED/MD und der Kristallisation zur Verfügung gestellt und in die Wertschöpfungskette zurückgeführt werden.

Zur Elimination oder weitestgehenden Reduktion der Organik stehen verschiedene Prozesse zur Verfügung, von denen einige bewährt (z. B. Aktivkohle, Flockung-Fällung, chemische Oxidation) und andere noch wenig getestet sind (Elektrolyse). Dies gilt vor allem für den Einsatz bei hoch belasteten Konzentraten aus der Wasserwiederverwendung, die Gegenstand des Projekts sind. Deswegen werden verschiedene Verfahren vergleichend gegenübergestellt, um ihre Effektivität abschätzen zu können. Erste Versuche mit Konzentraten zweier Industrieabwässer (Brauerei, Kosmetik) haben bestätigt, dass der CSB durch Aktivkohle sehr weitgehend entnommen werden kann, auch wenn hier ggf. große Mengen an Aktivkohle zum Einsatz kommen müssten, weil das Sorptionsverhalten der organischen Inhaltsstoffe verschiedener Abwässer sehr unterschiedlich ist. Die Fällung des CSBs mit dem Tannin-Mittel Poly Separ* CFL40 zur Fällung gelösten CSBs in Kombination mit einem weiteren Fällungsmittel war bei den beiden getesteten Abwässern wenig erfolgversprechend. Erste Versuche der CSB-Oxidation mittels Elektrolyse waren dagegen sehr vielversprechend: der CSB kann vollständig oxidiert werden, was auch bedeutet, dass kein AOX im behandelten Konzentrat verbleibt.

Elektrodialyse zur Umsalzung

Neben der konventionellen ED zur Trennung von Organik und Salzen, wird im Projekt HighCon die Elektrodialyse Metathese (EDM) untersucht. Für die EDM werden monoselektive Membranen in das ED-Membranmodul eingesetzt, statt ausschließlich die sonst üblichen Kationen- (CEM) und Anionenaustauschermembranen (AEM) zu verwenden.

Durch den selektiven Rückhalt bestimmter Ionen kann mit Hilfe der EDM eine „Umsalzung" erreicht werden. Hier ist das Ziel, eine unterschiedliche Ionenkomposition in beiden Konzentratströmen sowie einen entsalzten Diluatstrom zu erzeugen. Hierfür wurden von den Projektpartnern Deukum GmbH und Fraunhofer ISE zwei verschiedene Varianten der EDM-Membranmodule entwickelt. In einem Aufbau mit monoselektiven Membranen können sowohl für den Kationen- als auch den Anionenaustausch monovalente Salze, wie z. B. NaCl (Kochsalz) abgetrennt werden. In dem zweiten Aufbau werden die monoselektiven Membranen mit den herkömmlichen CEM und AEM kombiniert, so dass eine Fraktionierung in Alkali- und Chloridsalze möglich ist.

Bislang bestehen wenig Erfahrungen mit monoselektiven Membranen in der ED. Daher soll die Prozessentwicklung durch eine Prozessanalyse mittels Stoffbilanzen und Experimenten unterstützt werden. Weiterhin wird eine Methode zur ionenspezifischen Membranleitfähigkeitsmessung entwickelt. Die Erprobung der EDM unter realen Bedingungen erfolgt im Rahmen der ersten Demonstration bei einem der Industriepartner ab August 2018.

Membrandestillation: In-situ Visualisierung der Deckschicht

Die Membrandestillation ist ein neues und innovatives Membranverfahren, das zur Aufbereitung verschiedenster Abwässer seit einiger Zeit erprobt wird. Insbesondere bei der Behandlung von hoch salzhaltigen Wässern

* Es handelt sich um Produkte mit eingetragenem Markenzeichen.

bietet dieses thermische Verfahren verschiedene Vorteile gegenüber druckgetriebenen Verfahren wie der UO. Als treibende Kraft bildet sich bei der MD ein Dampfdruckgradient über eine mikroporöse Membran aus. Dabei ist die Ausbildung von Deckschichten nachteilig für die Leistung, da sich die Permeabilität der Membran verringert und die Temperaturpolarisation verstärkt, was insgesamt zu einem Flux-Rückgang führt. Die Entstehung dieser Deckschichten ist in dieser Verfahrensanwendung nur wenig untersucht und wird oft erst durch die Flux-Verringerung diagnostiziert. Mittels der optischen Kohärenztomographie (OCT) soll die überwiegend anorganische Deckschicht in-situ visualisiert und mittels speziell entwickelter Auswertemethoden quantifiziert werden.
Die Entwicklung einer speziellen Auswertemethode konnte in den ersten Versuchen bereits erfolgreich angewendet werden und ermöglichte sowohl Quantifizierung als auch Visualisierung der anorganischen Deckschicht. Dabei lassen die Ergebnisse eine nicht Spacer-induzierte Scalingbildung vermuten. Des Weiteren konnte eine direkte Korrelation zwischen Membranbedeckungsgrad und Rückgang des Fluxes ermittelt werden. Die OCT hat sich dabei als geeignete in-situ Methode zur Quantifizierung von Ablagerungen auf der MD Membran bestätigt (Bild 3).
In weiterführenden Versuchen sollen verschiedene Verfahrensvarianten sowie Abwässer unterschiedlicher Konzentration und Zusammensetzung miteinander verglichen werden. Weiterhin wird auch die Ermittlung von Parametern zur Prognose der Deckschichtbildung untersucht.

Selektive Salzrückgewinnung

Ein wesentliches Ziel der Wertstoffrückgewinnung ist die Aufbereitung von sortenreinen Salzen, die wieder in einem Produktionsprozess oder einer anderen Verwendung eingesetzt werden können. Aufgrund der Bildung von Feststoffen aus den Konzentraten eigenen sich hier eher thermische als membranbasierte Verfahren, um bestimmte Ionen zu übersättigen und abzutrennen. Dazu wird im Rahmen des Projekts ein innovatives Niedertemperatur Destillationsverfahren (LTDis) der Fa. Thermal Purification Technologies (TPTec) aus der Schweiz weiterentwickelt, um bestimmte Ionen in die Übersättigung zu überführen und danach gezielt auszufällen. Als treibende Kraft für dieses thermische Verfahren dient eine Temperaturdifferenz, wobei als Energiequelle ein Abwärmestrom mit einer Temperatur unter 95 °C verwendet werden kann.
Die Grundlage des Verfahrens bildet eine mehrstufige Vakuumdestillation, die thermodynamisch dem Prinzip einer Multi-Effekt Destillation (MED) folgt. Jedoch befinden sich im Inneren der evakuierten Verdampfer/Kondensatoren keine Rohrbündel Wärmetauscher, sondern ein innovatives Sprühsystem zur Erzeugung vieler kleiner Tropfen, die als Wärmeaustauschfläche dienen. Damit wird das Rohwasser selbst zum Wärmeträger und kann in Standard Plattenwärmetauschern ohne Phasenwechsel auf die Prozesstemperatur angehoben werden. Daraus ergeben sich mehrere Vorteile im Vergleich zu anderen thermischen Verfahren: es kommt zu keiner Beeinträchtigung des Verfahrens durch eventuelle Ausfällungen der Salze und darüber hinaus werden Phasenwechsel an heißen Oberflächen vermieden. Dies führt dazu, dass Scaling und Fouling innerhalb der Reaktoren ausgeschlossen ist. Gleichzeitig erfolgt die Verdampfung/Kondensation durch das Sprühsystem an Tropfen unter 1 mm Durchmesser, was minimale Temperaturdifferenzen sowie hohe Energieeffizienz durch Minimierung der thermischen Widerstände zur Folge hat. Für die gezielte Fällung sind spezielle Verdampfungsreaktoren (Kristallisatoren) vorgesehen, die mit unterschiedlichen Temperaturen und Drücken betrieben werden können. Die Gewinnung von einzelnen Ionen in hoher Reinheit soll über die Rücklösung bestimmter Salzmischungen realisiert werden, die sich hinsichtlich ihrer Bildungskinetiken zeitlich unterscheiden. So kann auch der Einsatz von Säuren und Laugen zur pH-Wert Veränderung vermieden werden, die wiederum entsorgt werden müssten.
In Bild 4 ist eine achtstufige LTDis Anlage zu sehen, die in der Reifenfabrik „Apollo Tyre Manufacturing“ in Ungarn 2018 in Betrieb genommen und von der Fa. UTB Envirotec hergestellt wurde. Hier werden 70 m³/d Abwasser aus der Produktion vollständig aufkonzentriert und ausgefällt. Links im Bild sind drei Kristallisatoren zu sehen, die sämtliche Salze nach der Vorkonzentrierung ausfällen.

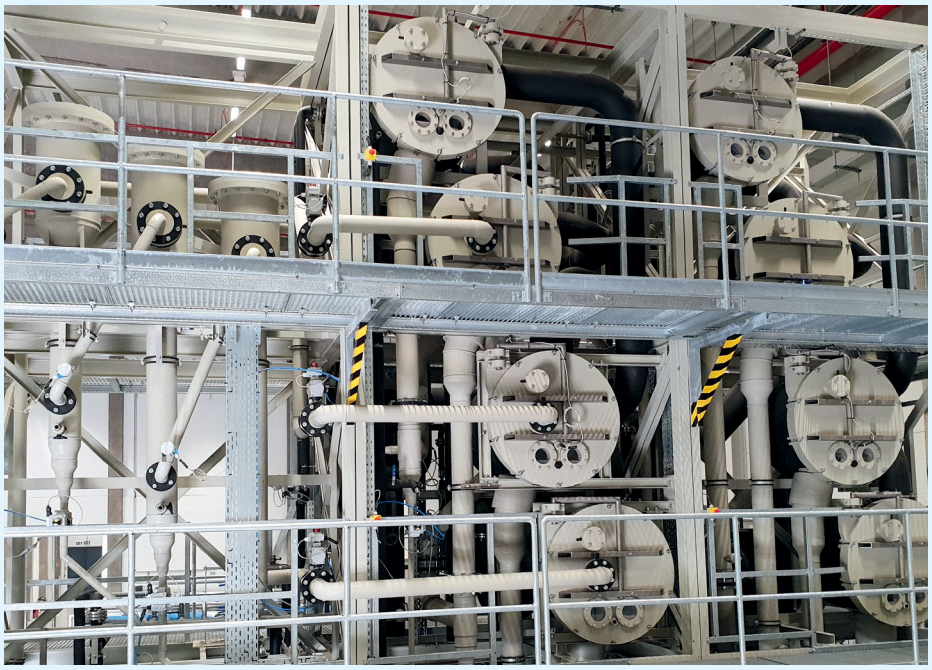

Bild 4 **Apollo Tyre Manufacturing Plant, Hungary / 2018 / 70 m³/d, Technology: LTDis / www.t-p-tec.com, EPC/Manufacturer: UTB Envirotec / www.utb.hu** Quelle: Thermal Purification Technologies

Neben dem Verdampfungsverfahren wird im Projekt HighCon das Verdunstungsverfahren TerraSaline der Fa. Terrawater GmbH vergleichend untersucht. Basierend auf dem natürlichen Prinzip der Verdunstung ist die TerraSaline eine Lösung für echtes Zero Liquid Discharge. Durch die Kombination der Verdunstungstechnologie mit dem TerraCrystalizer ist es möglich, dem zu konzentrierenden Abwasserstrom Feststoffe zu entziehen und so Ausbringungsraten von bis zu 98 % an Destillat zu erzielen. Auch das Trennen von spezifischen Salzen aus Abwässern ist möglich. Dabei wird im ersten Schritt dem Abwasser durch Verdunstung bei Umgebungsdruck (MEH: Multi Effect Humidification) thermisch effizient Wasser entzogen. Dieses Wasser steht als reines Destillat für weitere Anwendungen zur Verfügung. Das so weiter konzentrierte Abwasser wird in den TerraCrystalizer geführt, wo Salze durch weitere Abkühlung des Abwassers an ihre spezifische Ausfallgrenze kommen und ausfallen. Der TerraCrystalizer ist so gestaltet, dass es zu keinen dauerhaften Anbackungen der Kristalle kommt und die Salze als Salzschlamm automatisch aus dem System entnommen werden. Dieser Salzschlamm steht dann zur weiteren Verwendung zur Verfügung.
TerraSaline nutzt dabei Abwärme von anderen Prozessen und kommt komplett ohne den Zusatz von Chemikalien aus. Das gesamte System ist komplett aus Kunststoff, so dass Korrosionseffekte vermieden werden können. Im Rahmen des Projekts HighCon wird

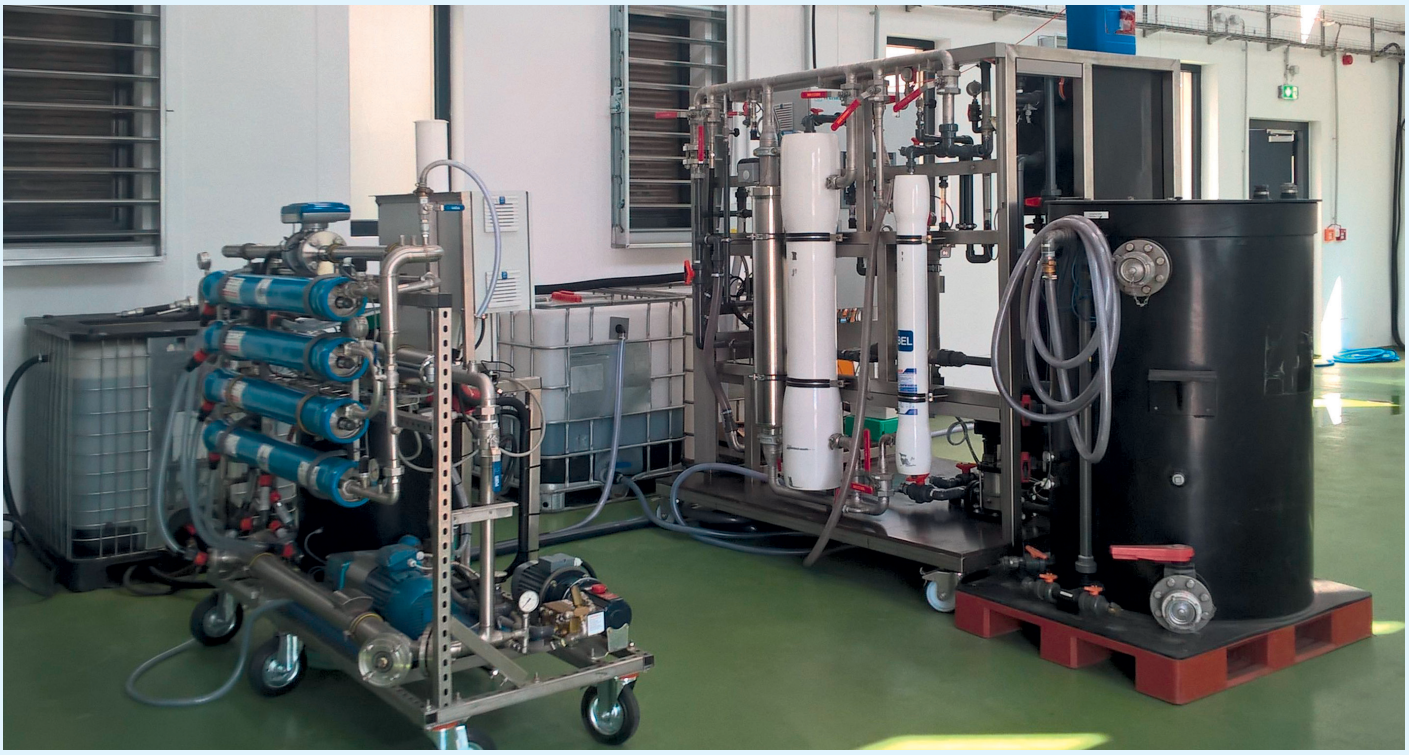

Bild 5 **Aufbau der HighCon-Demonstrationsplattform am Standort der DEK – Deutsche Extrakt Kaffee GmbH Berlin** Quelle: TU Berlin

ein neuer, wesentlich wartungsärmerer Kühlturm für den TerraCrystalizer entwickelt und an den Demonstrationsstandorten getestet.

Demonstration bei DEK Berlin

Ab August 2018 wird die Wertstoffrückgewinnung durch verschiedene Technologie-Kombinationen im Pilotmaßstab untersucht. Auf der HighCon-Demonstrationsplattform wird die Kombination aus NF, ED/EDM, MD der Fa. SolarSpring GmbH und einem Verfahren zur Verdunstung und Kristallisation der Fa. Terrawater GmbH (MEH) am Standort der DEK Deutsche Extrakt Kaffee GmbH Berlin erprobt (Bild 5). Die Ergebnisse dienen der Optimierung insbesondere der jungen Technologien wie EDM und MD für den Einsatz in der industriellen Abwasseraufbereitung, ebenso wie der Untersuchung der Salzrückgewinnung. Die Ergebnisse fließen in das Simulationswerkzeug zur ganzheitlichen Optimierung des Wasserrecyclings und der Konzentrataufbereitung sowie die Nachhaltigkeitsanalyse ein. Ziel ist es, eine Übertragung auf weitere Anwendungen unterstützt durch das Simulationswerkzeug zu ermöglichen.

GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium für Bildung und Forschung

BETREUT VOM

PTKA Projektträger Karlsruhe
Karlsruher Institut für Technologie

Danksagungen

Das Forschungsprojekt „Konzentrate aus der Abwasserwiederverwendung“ (HighCon) wird vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen der Fördermaßnahme WavE gefördert und vom Projektträger Karlsruhe (PTKA) betreut.
Die Fa. Endress+Hauser Messtechnik GmbH + Co. KG unterstützt den Aufbau verschiedener Anlagen im Technikum der TU Berlin durch Bereitstellung einer Vielzahl von Messgeräten und Sensoren.

Projektpartner

- DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e. V., Frankfurt a. M.
- Deukum GmbH, Frickenhausen
- DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), Karlsruhe
- Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg
- SolarSpring GmbH, Freiburg
- Terrawater GmbH, Kiel
- Technische Universität Berlin, Fachgebiet Umweltverfahrenstechnik, Berlin
- Wehrle Umwelt GmbH, Emmendingen

KONTAKT

Technischen Universität (TU) Berlin
Fachgebiet Umweltverfahrenstechnik
Prof. Dr.-Ing. Sven-Uwe Geißen
Malena Kieselbach
Straße des 17. Juni 135 · 10623 Berlin
Tel.: 030/314-25086 · Fax: 030/314-25487
E-Mail: sven.geissen@tu-berlin.de
E-Mail: m.kieselbach@tu-berlin.de

Autorenschaft:
Annika Bauer; Florencia Saravia; Michael Wagner; Harald Horn
DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

Joachim Wendt
Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme ISE

Nicolas Heyn
Terrawater GmbH

Malena Kieselbach; Johannes Wellmann; Tobias Hogen; Gesine Götz; Sven-Uwe Geißen
TU Berlin, FG Umweltverfahrenstechnik

Miriam Weissroth
Wehrle Umwelt GmbH