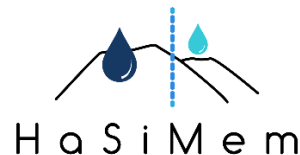


Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Verbundprojekt

Wasserrückgewinnung aus Haldensickerwässern auf der Basis von Membrandestillationsprozessen und Kopplung mit Kristallisation



in der Fördermaßnahme

Wasser-Forschung und Wasser-Innovationen für Nachhaltigkeit – Wasser:N

Autor(en)

K-UTEC AG Salt Technologies, Dr. Kevin Huse,
Am Petersenschacht 7, 99706 Sondershausen, Kevin.Huse@k-utec.de

Projektlaufzeit: 01.02.2021 – 31.12.2024

Erstellungsdatum: 29.08.2025

Projektpartner

K-UTEC AG Salt Technologies, Sondershausen (02WV1571A)

K+S Aktiengesellschaft, Kassel (02WV1571B)

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., München (02WV1571C)

SolarSpring GmbH, Freiburg im Breisgau (02WV1571D)

LMBV mbH Kali-Spat-Erz, Sondershausen (assoziierter Partner)

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert und vom Projektträger Karlsruhe (PTKA) betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Inhaltsverzeichnis

I. Teil I Kurzfassung	3
I.1 Aufgabenstellung	3
I.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens.....	3
I.3 Wesentliche Ergebnisse im Überblick.....	3
II. Teil II Eingehende Darstellung	5
II.1 Motivation und Aufgabenstellung	5
II.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens	7
II.2.1 Wissenschaftlicher und technischer Stand - Membrandestillation	7
II.2.2 Klassische Eindampfung vs. Membrandestillation	8
II.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	10
II.4 Erzielte Ergebnisse	12
II.4.1 Arbeitspaket 1: Definition und Aufgabenstellung.....	12
II.4.2 Arbeitspaket 4: Ausarbeitung und Modellierung des Gesamtverfahrens	13
II.4.3 Fazit – Versuche mit VMD Leihmodul.....	19
II.4.4 Weiterführung des Projektes zur Erprobung keramischer Membranen im Technikumsmaßstab.....	20
II.5 Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen	24
II.6 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse	24

I. Teil I Kurzfassung

I.1 Aufgabenstellung

Ziel des Verbundprojektes HaSiMem war die Entwicklung eines Verfahrens, welches Vakuum-Membran-Destillation (VMD) (ein Konzentrationsverfahren) mit einem Kristallisationsverfahren verbindet und es so erlaubt, ein vergleichbares Verfahren zur klassischen Eindampfungskristallisation als Alternative anzubieten. Erprobt werden sollte das Verfahren an den aus Abraumhalden der Salzindustrie anfallenden Haldensickerwässern, welche sich durch Niederschlag auf eben diese Halden bilden und von den Betreibern dieser Halden (Projektpartner LMBV und K+S) gesammelt und entsorgt werden müssen. Aktuell werden die anfallenden Haldensickerwässer in Vorfluter gegeben und nahegelegenen Gewässern zugeführt, was die Gewässer aufgrund der damit verbundenen Salzlast belastet. Das zu entwickelnde Verfahren sollte in der Lage sein, ein stapelbare oder verkaufsfähige Salze, Salzgemische und/oder Lösungen sowie Wasser in Trinkwasser oder besserer Qualität zu erzeugen, um so die anfallenden Sickerwässer mit einem Mehrwert verarbeiten zu können und den Salzeintrag in die umliegenden Gewässer zu reduzieren.

I.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Zu Beginn des Vorhabens reduzierte sich die Membrandestillationsentwicklung vor allem auf Untersuchungen im Labormaßstab. Bis auf wenige Ausnahmen wurde hier vor allem an der Art und Weise, wie die Destillation selbst aufgebaut ist, geforscht. Versuche mit realen Lösungen in einem Maßstab, der die Abschätzung der Nutzbarkeit im industriellen Maßstab erlaubten, waren selten.^[2] Hier wurde Membrandestillation (MD) vor allem zum Vorkonzentrieren von salzhaltigen Lösungen verwendet, bevor diese anschließend in klassischen Eindampfungsverfahren zur Salzproduktion weiterverarbeitet werden. Die Verschaltung von Membrandestillation und Kristallisation befand sich zu Beginn des Vorhabens gerade in der Entwicklung und sollte die Möglichkeit bieten, mit den klassischen Eindampfungskristallisationsmethoden zu konkurrieren. Erste Versuche zeigten hier allerdings, dass die Kontrolle des Kristallisationsverhaltens essentiell für die Stabilität des Verfahrens ist, da die Kristallisation außerhalb des MD-Moduls stattfinden muss, um das Verblocken der Membranporen zu verhindern. Hieran scheiterten viele der geplanten Vorhaben.

Vor Projektbeginn gab es durch Vorarbeiten in unserem Unternehmen bereits deutliche Hinweise darauf, dass eine Verschaltung von MD und Kristallisation technisch möglich ist, allerdings fehlten hier Kenngrößen zum Prozessablauf sowie zur Wirtschaftlichkeit.

I.3 Wesentliche Ergebnisse im Überblick

Im Rahmen des Projekts wurde untersucht, wie sich stark salzhaltige Haldensickerwässer sinnvoll aufbereiten und nutzen lassen. Solche Wässer entstehen, wenn Regen durch Abraumhalden sickert und dabei große Mengen Salz löst. Die Projektpartner LMBV und K+S hatten dabei unterschiedliche Zielsetzungen: Während die LMBV Lösungen für den Einsatz im Bergbauversatz oder für die Herstellung von Streu- bzw. Industriesalz anstrebte, interessierte sich K+S vor allem für die Nutzung zur Gewinnung von Kalium- oder Magnesiumsalzen. Die sich daraus ergebenden Anforderungen wurden im ersten Schritt zusammengetragen und evaluiert.

Im zweiten Schritt wurden verschiedene Haldenlösungen chemisch analysiert und deren Verhalten bei Wasserentzug durch eine Destillation mit thermodynamischen Modellrechnungen untersucht. Besonders geeignet zeigte sich dabei die Lösung der Halden Bischofferode und Wipperdorf, wobei letztere durch ihren hohen Magnesiumchlorid-Anteil einen größeren Spielraum für die Salzabscheidung via Kühlungskristallisation bietet. Andere Lösungen konnten die gewünschten Produktspezifikationen hingegen nicht erfüllen. Auf dieser Grundlage wurde die Wipperdorf-Lösung für die praktischen Versuche ausgewählt.

Für die Aufkonzentration der Haldenwässer wurde die Technologie der Vakuum-Membrandestillation (VMD) erprobt. Dabei wird Wasser durch eine hydrophobe Membran unter Vakuum verdampft und abgetrennt, während die Salze in der Lösung zurückbleiben. Mit einem Leihgerät konnten Versuche bis nahe an die Sättigungsgrenze durchgeführt werden. Die Ergebnisse zeigten, dass eine Aufkonzentration prinzipiell möglich und die gewünschte thermische Effizienz erreichbar ist, jedoch lagen die erzielten Durchflussraten von $0.8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bis $1.4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ unterhalb eines wirtschaftlich relevanten Niveaus. Für die Nutzung in einem industriellen Prozess ist hier vor allem das Membrandesign der Punkt, welcher einen großen Einfluss auf die Flussraten haben kann (Stichwort: Flachmembranen gegen Hohlfasermembranen). Das Erreichen der Salzsättigung hingegen stellte den Versuchsaufbau vor wesentliche Problem durch die Kristallisation von Natriumchlorid auf der Membran, die zu einem starken Abfall des Durchflusses führte. Durch die Kristallisation von Natriumchlorid auf der Membran verblockten die Membranporen, sodass diese nichtmehr für Wasserdampf passierbar ist und somit der Destillatfluss zusammenbricht. Technische Gegenmaßnahmen wie die Kristallisation des Natriumchlorids durch einen Temperaturschwung, eine zusätzliche Kühlkristallisation, konnten das Problem zwar lösen, verursachten jedoch so hohe Energieaufwände, dass das Verfahren damit unwirtschaftlich wurde. Natriumchlorid ist in diesem Zusammenhang allerdings auch ein besonders komplizierter Fall, da die Löslichkeit nicht, wie bei vielen anderen Salzen, mit sinkender Temperatur deutlich sinkt (und somit beim Kühlen zu Ausfall einer großen Menge Feststoff führt), sondern beim Abkühlen nur unwesentlich abnimmt. Somit ist eine Kühlungskristallisation hier zum Übersättigungsabbau nicht sehr effektiv.

Die Arbeiten machten zudem deutlich, dass herkömmliche Kunststoff-Membranen nicht geeignet sind, um das Verfahren in einen industriellen Maßstab zu übertragen. Deutlich erfolgversprechender erwiesen sich jedoch neue keramische Membranen, die von einem Forschungspartner entwickelt wurden. Diese sind stabiler und ermöglichen eine bessere Handhabung der hohen Salzkonzentrationen. Eine Pilotanlage mit keramischen Membranen wurde inzwischen gebaut und erste Tests durchgeführt. Dabei zeigten sich zwar weiterhin Probleme durch Ablagerungen auf der Membran, insgesamt eröffnet die Technik jedoch eine realistische Perspektive für eine spätere industrielle Anwendung.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Aufbereitung von Haldensickerwässern mit Membrandestillation technisch machbar, mit den bisher eingesetzten Kunststoff-Membranen aber nicht wirtschaftlich ist. Der Einsatz keramischer Membranen bietet hingegen vielversprechende Chancen, die Technologie für den industriellen Maßstab nutzbar zu machen.

II. Teil II Eingehende Darstellung

II.1 Motivation und Aufgabenstellung

Das Fortschreiten des Klimawandel und die zunehmende globale Industrialisierung stellt für die weltweite Verfügbarkeit von Wasser geeigneter Qualität eine wachsende Herausforderung dar. Für Länder mit Meerzugang kann dieses Problem durch die industrielle Meerwasseraufbereitung mittels thermischer oder Umkehrosmose-Verfahren zwar abgemildert werden, allerdings sind diese Aufbereitungsverfahren teilweise mit hohem Energieaufwand verbunden. Die Standortgebundenheit dieser Verfahren macht zudem den Transport von erzeugtem Frischwasser über weite Strecken nötig, was entweder ein erhebliches Infrastrukturinvestment für den Ausbau eines Verteilernetzes oder den Transport per Schiff oder Fahrzeug nötig macht. Häufig fehlt es für die nach der Nutzung anfallenden Prozesswässer an einer geeigneten Aufbereitungsstrategie, die die Mehrfachnutzung dieser Wässer ermöglicht.

Auch in Deutschland werden hochwertige Wasserquellen häufig industriell beansprucht und die resultierenden Abwässer nach Vorreinigung in Vorfluter geleitet. Positive Entwicklungen in die Richtung von Mehrfachnutzung und die Entwicklung von *Waste-to-Value*-Verfahren sind allerdings beispielsweise im Kalibergbau anzutreffen, wo Aufbereitungsverfahren prozesseigene Salzlösungen mehrfach nutzbar machen und somit das Abwasseraufkommen reduziert sowie Nebenprodukte gewonnen werden können. Ein ökonomisch sinnvolle Verwertung von Sickerwässern aus Rückstandshalden der Salzindustrie im industriellen Maßstab war jedoch bislang nicht möglich. Hierbei stellt besonders die standortabhängige und stark schwankende chemische Zusammensetzung dieser Haldensickerwässer eine Herausforderung für die klassischen Eindampfprozesse dar. Das jährliche Mengenaufkommen im Kalirevier Werra überschreitet 2.5 Mio. m³. Obwohl Abdeckungsmaßnahmen der Rückstandshalden die Belastung der Vorfluter langfristig senken können werden, ist mit der Reduzierung der Sickerwässermengen durch die lange Zeit bis zur aktiven Abdeckung erst in einigen Jahren bis Jahrzehnten zu rechnen. Die bisher praktizierte Entsorgung bedeutet außerdem einen vollständigen Verlust der Wasser- und Salzressourcen, welche es nach Möglichkeit zu vermeiden gilt.

Durch die globale Herausforderung der Wasserverfügbarkeit sind sinnvolle technische Lösungen zur Aufbereitung salzbelasteter Wässer nicht nur auf Deutschland beschränkt. Für Regionen, in denen sowohl eine akute Wasserknappheit herrscht und deren salzproduzierende Industrie entweder auf bergmännischen Abbau oder Aufbereitung von Salzsolen setzt (unter anderem China, Chile, Indien, Mexiko, Peru, USA) ist das zu entwickelnde Verfahren Anwendungsgebiet. Diese Länder sind zudem wichtige Zielmärkte für deutsche Technologieanbieter.

Ziel des Vorhabens ist die Entwicklung eines kombinierten Verfahrens zur Rückgewinnung von Wasser und Salzen aus Sickerwässern von Rückstandshalden. Kern des Konzepts ist eine Prozesskette aus Vakuum-Membrandestillation (VMD) und Kristallisation. Das Verfahren soll es ermöglichen, hochreines Wasser zur Prozessnutzung zu gewinnen und durch das erzeugen verwertbarer, fester Salzprodukte und -lösungen die Salzfrachten in Vorflutern deutlich zu senken.

Die Entwicklung der Verfahrenskombination aus (Vakuum)Membrandestillation (V)MD und Kristallisation im Verbundprojekt HaSiMem erfolgt durch die Projektpartner K-UTEC AG Salt Technologies (K-UTEC), Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) und SolarSpring GmbH (SolarSpring). Mit der Bestimmung der Anforderungen an potentielle Produkte, Übertragung der Ergebnisse in den großtechnischen Maßstab und Bereitstellen der Demonstrationsörtlichkeiten und nötiger Peripherie und der abschließenden Bewertung des Verfahrens beschäftigen sich die K+S Aktiengesellschaft (K+S), als vollwertiger Projektpartner und die Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft (LMBV), als assoziierter Partner.

K-UTEC AG Salt Technologies, privatisierte Nachfolgerin des Kali-Forschungsinstituts der mitteldeutschen Kaliindustrie, übernimmt die wissenschaftlich-technische Leitung des Projekts. Mit rund 100 Mitarbeitern verfügt das Unternehmen über langjährige Erfahrung in der Planung und Optimierung von Anlagen zur Salzaufbereitung. Neben klassischen Prozessen wie Lösen, Eindampfen,

Kristallisieren und Trocknen hat K-UTEC in den letzten Jahren auch Verfahren zur Lithiumsalzproduktion entwickelt und pilotiert. Der Fachbereich Chemisch-Physikalische Verfahrenstechnik bringt spezielles Know-how in Machbarkeitsstudien, Prozessdesign, Basic und Detail Engineering sowie in den Betrieb von Pilotanlagen ein. Durch das hauseigene Technikum stehen Labor- und Technikumsanlagen für Versuche zur Verfügung, die eine praxisnahe Validierung der Prozesskette ermöglichen.

Das Vorhaben baut auf umfangreichen Vorarbeiten im Kalibergbau auf, in denen Verfahren zur Abwasserreduktion und Salzlösungskreislaufführung entwickelt wurden. Zudem bestehen Erfahrungen mit Abdeckungen zur Minimierung von Sickerwasseranfall. Auf technologischer Seite liegen Grundlagen in der Membran- und Kristallisationstechnik vor, die nun kombiniert und für diesen speziellen Einsatzfall angepasst werden sollen. Das Projekt ist in die Unternehmensstrategie der K-UTEC eingebettet, nachhaltige Verfahren zur Ressourcenschonung und Kreislaufführung zu entwickeln. Mit vorhandenen personellen und technischen Ressourcen, insbesondere den Technikumsanlagen, sowie langjähriger Markt- und Projekterfahrung sind die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Durchführung gegeben. Die erwarteten Ergebnisse sollen eine objektive techno-ökonomische Bewertung erlauben und die Grundlage für den Bau einer Demonstrationsanlage bilden, die anschließend international vermarktet werden kann.

II.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

II.2.1 Wissenschaftlicher und technischer Stand - Membrandestillation

Die Membrandestillation (MD) gilt seit Langem als Methode zur Verarbeitung von hochsalinen Lösungen, welche durch ihren osmotischen Druck nicht länger über klassische Umkehrosmose-Prozesse konzentriert werden können. Interessant wird die MD durch die Möglichkeit, niederkalorische Wärme als Energieträger für den Destillationsprozess zu nutzen. Erstmals beschrieben wurde das Konzept der MD 1963 von Bodell.^[1] In dem Patent stellt Bodell den Aufbau einer MD-Zelle dar: Feed- und Permeat werden durch eine hydrophobe Membran getrennt, die zwar für Wasserdampf, nicht aber für flüssiges Wasser durchlässig ist. Auf diese Weise kann durch Anlegen von Temperatur auf der Feed-Seite oder Vakuum auf der Permeatseite ein Dampfdruckgefälle erzeugt werden, durch welches sich Wasser von der Feed- auf die Permeatseite bewegt.

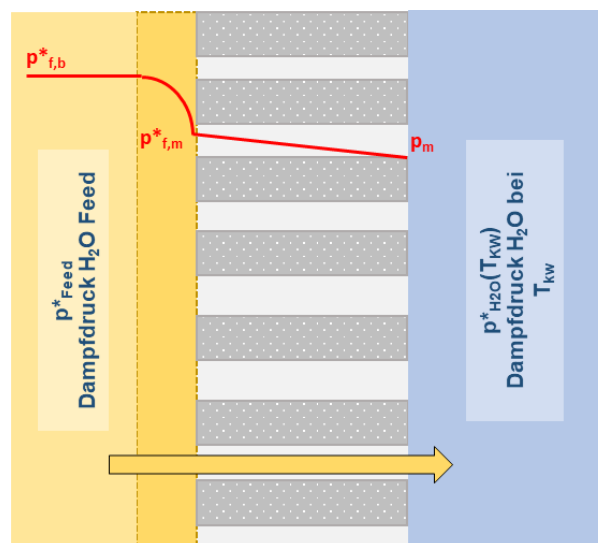


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer VMD-Zelle mit gezeigter Dampfpolarisierung. Die Dampfdruckpolarisation ist eine Kombination aus Temperaturpolarisation (abnehmende Temperatur in der laminaren Grenzschicht) und Konzentrationspolarisation (Zunahme der Salzkonzentration in der laminaren Grenzschicht) durch die Wasserverdampfung.

Bis 2021 konzentrierte sich die MD-Forschung auf Laborstudien zu vier möglichen Konfigurationen der Membrandestillationszelle: Direct Contact (DCMD), Air Gap (AGMD), Vacuum (VMD) und Sweeping Gas (SGMD). Als hydrophobe Membranen wurden hierbei typischerweise die Materialien PTFE, PVDF oder PP (in abfallender Hydrophobie) zur Trennung des Feed- und Permeatraums nutzen.^[2] Diese Studien bestätigten die grundsätzliche Machbarkeit der Gewinnung von destilliertem Wasser aus Zulaufösungen mit bis zu ~30 % Salzgehalt, offenbarten jedoch auch einige Herausforderungen: Temperatur- und Konzentrationspolarisation sind verantwortlich für die Verringerung des Transmembranflusses; Verunreinigungen des Feeds durch Stoffe, die die Oberflächenspannung herabsetzen (z.B. Tenside, organische Verunreinigungen) führt schnell zu Durchbruch von Lösung durch die hydrophobe Membran durch Benetzung der Poren; schwerlösliche Salze neigen zum Kristallisieren auf der Membran (Scaling/Fouling) was ebenfalls zur Membranbenetzung und Durchbruch führt. Die Verfahren erreichen typischerweise Transmembranflüsse vom $1 - 5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, welche bei Annäherung an die Sättigungsgrenze schnell und deutlich abfiel.^[2]

Die Anwendung der MD in der Konzentration von hochsalinen Wässern zeigten, dass die MD in der Lage ist, RO-Konzentrate (Meerwasser-RO, Binnen-Brackwasser-RO, „Produced Water“ usw.) und sogar

^[1] B.R.Bodell: Distillation of saline water using silicone rubber membrane USA Patentnr. 285,032, 1963.

^[2] A. Hussain, A. Janson, J. M. Matar: Membrane distillation: recent technological developments and advancements in membrane materials, Emergent Mater. 5, 347–367, 2022.

hypersaline Industrieströme weiter aufzukonzentrieren. Begrenzt wurde die Aufkonzentration allerdings durch das Erreichen der NaCl-Sättigung, wo durch einsetzende Kristallisation auf der Membran (Scaling) ein deutlicher Flussrückgang beobachtet wurde.^[2,3] Ähnliche Beobachtungen wurden für die typischen Membran-Scalantent CaCO_3 , CaSO_4 und Silika beobachtet, wenn deren Löslichkeitsgrenzen ohne Gegenmaßnahmen überschritten wurden. Auch hier wurde schnell einsetzendes Scaling oder Porenbenetzung beobachtet. Analog zur Vermeidung von Scaling in RO-Prozessen konnte Scaling durch die Zugabe von Antiscalant und Begrenzung der Wasser-Rückgewinnung auf <50 % verhindert werden.^[4]

Die Verschaltung von Kristallisation und Membrandestillation befand sich zu Beginn des Projektes in der Literatur gerade in der Entwicklung. Erste Studien zeigten, dass die Kontrolle der Übersättigung essentiell für das Verhindern von Scaling auf der Membran ist. Hierzu wurden anschließend Studien zu den Kristallisationsbedingungen (nötigen Kühlungsraten für die Kristallisation, Vorlage von Saatkristallen) durchgeführt, allerdings konnte in keiner der gezeigten Studien ein langanhaltender, stabiler Betrieb dieser Anlagen nachgewiesen werden.^[3]

Bestätigungsversuche der MD-Verfahrenskonzepte im Pilotmaßstab sind vor Projektbeginn 2021 rar, die wenig bekannten Versuchskampagnen arbeiten meist mit geringer Destillatkapazitäten (0,1–1 m^3/Tag). Diese Versuchskampagnen belegten allerdings das Potenzial der MD, zeigten allerdings auch die Skalierungsprobleme auf. So wurde 2008-2010 ein 24 m^3/Tag Memstill-AGMD-Pilot (Flachmembranmodul mit PTFE-Membran) in Singapur getestet welches zwar qualitativ sehr gutes destilliertes Wasser produzierte, aber auch mit Benetzungsproblemen und variabler Energieeffizienz zu kämpfen hatte.^[2] Ein andere Pilotanlage des Fraunhofer-Instituts mit spiralgewickelter Membran im AGMD-Aufbau, welches mit Solarwärme in Spanien betrieben wurde, erreichte mit Meerwasser als Feedlösung eine Wasser-Rückgewinnung von 44 % bei einem GOR von etwa 3,4;^[2] In Katar wurden 2013 bis 2014 zwei MD-Module mit Destillatleistung von 1 m^3/Tag -Einheiten mit Salzsole getestet. Der erste Aufbau bestand aus einer mehrstufigen VMD von Memsys, bei der zweiten Anlage handelte es sich um einen einstufigen AGMD-Aufbau (Xzero). Beide erzielten >99,9 % Salzurückhaltung, doch die mehrstufige VMD war AGMD in Fluss und Effizienz überlegen.^[2] Konkret erreichte Memsys höhere GOR und konstantes Destillat <10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, während die Xzero-Einheit einen Flussabfall (auf 2,5 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) zeigte und nach wenigen Tagen gestoppt wurde Die gleiche Memsys-Einheit wurde 2015 nach Texas verlegt, um heißes „Produced Water“ (62 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ TDS) in einem Zero Liquid Discharge Projekt verschaltet mit einem Humidification-Dehumidification-Kristallisator von Saltworks zu betreiben.^[2] Der MemSys-Aufbau konzentrierte die Sole auf 102 g/L (38 % Rückgewinnung) bei etwa 5 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ auf und erzeugte sehr reines Destillat (<5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ TDS).^[4] Des weiteren zeigte der AGMD-Aufbau des Projektpartners SolarSpring in einem Projekt in Deutschland bis zu einer Salzkonzentration von 240 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl einen stabilen, wenn auch abnehmenden Fluss 2,1 von 0,7 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ bei zunehmender Salinität.^[2]

II.2.2 Klassische Eindampfung vs. Membrandestillation

Für die Entsorgung von Haldensickerwässern werden heute überwiegend drei Wege genutzt: Einleitung in Gewässer nach Zwischenspeicherung, Flutung stillgelegter Gruben oder Kavernen sowie Zwischenlagerungen. Diese Verfahren sind etabliert, führen jedoch nicht zur Rückgewinnung der enthaltenen Ressourcen. Aufgrund der großen anfallenden Wassermengen besteht ein hoher Bedarf an ökologisch und ökonomisch tragfähigen Aufbereitungsverfahren. Etablierte Methoden wie Umkehrosmose (RO) oder Eindampfung scheiden aus technischen (RO) bzw. ökonomischen Gründen (klassische Eindampfung) gegenwärtig aus. Thermische Eindampfanlagen (EDA) gelten als technisch

^[3] Y. Choi, G. Naidu, L.D. Nghiem, S. Lee, S. Vigneswaran: Membrane distillation crystallization for brine mining and zero liquid discharge: opportunities, challenges, and recent progress, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 5, 1202-1221, 2019.

^[4] S. Adham, J. Minier-Matar, A. Hussain: Pilot plant evaluation of membrane distillation for desalination of high-salinity brines. *Appl. Water Scia*

ausgereift und werden in vielen Industrien eingesetzt. Sie ermöglichen zuverlässigen Wasserentzug und gesteuertes Kristallwachstum. Hauptarten sind:

- Mehrstufige Gleichstromanlagen, bei denen Lösung und Brüden parallel geführt und die Wärme stufenweise genutzt wird.
- Mehrstufige Gegenstromanlagen, bei denen die Einspeiselösung in die kälteste Stufe eingebracht wird und eine intensivere Wärmenutzung erreicht wird.
- Mechanische Brüdenkompression (MVR), bei der Brüden komprimiert, kondensiert und zur Verdampfung genutzt werden; energetisch effizienter, aber mit hohem Strom- und Investitionsbedarf.

Obwohl diese Systeme für andere Branchen praxiserprobt sind, scheitert ihre Übertragung auf Haldensickerwässer an der fehlenden Wirtschaftlichkeit und ihrer Inflexibilität bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Speiselösung.

Die Membrandestillation (MD) ist ein Verfahren, welches zur weiteren Konzentration von salzhaltigen Lösungen mit mittleren bis hohen Konzentrationen geeignet ist und zunehmend in den Fokus der wissenschaftlichen und technischen Gemeinschaft gerät. Gegenüber einer Eindampfungskristallisation bietet die VMD allerdings einige Vorteile:

1. **Flexibilität des Eindampfungsgrades durch modularen Aufbau:** Schwankende Lösungszusammensetzung sind durch den modularen Aufbau durch einfach Zu- oder Abschalten einzelner Membranmodule leichter abzufedern; Eine ähnliche Fahrweise ist bei klassischen Eindampfungsanlage nicht möglich;
2. **Gute Skalierbarkeit zu kleinen Durchsatzmengen:** VMD kann auch für zur Konzentration von quantitativ kleinen Strömen geeignet, in der klassische Verdampfungsanlage aufgrund der hohen Investitionskosten nicht sinnvoll sind;
3. **Konstruktionsmaterialien:** auch aggressive Medien bearbeitbar, die ansonsten die Verwendung teurer Edelstähle, Legierungen wie Hastelloy oder Titan, nötig machen;
4. **Qualität des destillierten Wassers:** bedingt durch räumliche Trennung von Feed- und Destillatraum kommt es nicht zum Entrainment/Tropfenmitriss ins Destillat, es entsteht ein qualitativ hochwertiges destilliertes Wasser;
5. **Nutzung von Abwärme oder niederkalorischer Wärme:** erlaubt Betrieb mit verfügbarer Abwärme (auch in Kombination mit der guten Skalierbarkeit zu kleinen Durchsatzmengen interessant);

In Vorarbeiten von K-UJTEC konnte gezeigt werden, dass MD und Kristallisation technisch kombinierbar sind, wenn beide Prozesse getrennt geführt werden. Pilotversuche mit polymeren Vakuum-MD-Modulen belegten erstmals die Machbarkeit, zeigten jedoch begrenzte Effizienz bei steigendem Konzentrationsfaktor und hohe Wärmeverluste in Direktkontaktmodulen. Entwicklungsbedarf besteht daher bei Modulkonfiguration, Stufenkombinationen und Wärmerückgewinnung.

Im Verbundprojekt KerWas wurden neben keramischen Membranen für die Nanofiltration auch Membranen für die Membrandestillation untersucht. Hierzu wurde die erste Generation hydrophober Beschichtungen entwickelt und erfolgreich getestet. Probleme gab es allerdings bei der Stabilität von Hohlfaserbündel, welche zwar hohe spezifische Flächen aufwiesen, allerdings mechanisch instabil waren.

Im Projekt KaLiMem wurden verschiedene keramische Membranen an salzhaltigen Lösungen erprobt. Obwohl MD nicht untersucht wurde, bestätigten die Ergebnisse die hohe Beständigkeit keramischer Membranen und schufen die Basis für ihre künftige Anwendung in der MD.

II.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Arbeitspaket 1 zielte auf das Festlegen der Rahmenbedingungen und die Entwicklung einer Design Basis zwischen allen beteiligten Partnern ab. Hierzu wurden die im Rahmen des Projektes gewonnenen Analysenergebnisse der Vor-Ort-Proben wurden von K-UTEK ausgewertet und evaluiert. Die Qualitätsstandards für die zu erzeugenden Prozessausgänge wurden festgelegt. Dabei wurden deren Spezifikationen in Abhängigkeit von der späteren Verwendungsoption als Designkriterien für die Verfahrensentwicklung definiert. Aus den Verwertungsoptionen und Standortbedingungen ergaben sich weitere Anforderungen an die Prozessausgänge. Die wesentlichen Stoffströme wurden chemisch-physikalisch charakterisiert und mit den Anforderungen abgeglichen. Die Kriterien zur Salzlaststeuerung, die Anforderungen an die Wasserqualität sowie an Salze und Konzentrate wurden nach Vorgaben von K+S und LMBV definiert. Für eine stoffliche Verwertung der Salze wurden marktübliche Spezifikationen berücksichtigt. Ein Lastenheft mit klaren und definierten Aufgabenstellungen und Anforderungen für jeden Projektpartner wurde in Kooperation erarbeitet und fristgerecht im Mai 2021 fertiggestellt.

Aufbauend aus den erhaltenen Daten begann K-UTEK mit der thermodynamischen Simulation der verschiedenen Lösungszusammensetzungen bei fortschreitendem Wasserentzug, um potentielle Salz- und Lösungskompositionen zu erhalten. Anhand dieser Ergebnisse erfolgte eine Auswahl an Modelllösungen, welche für die ersten Tests der Membranmodule in Arbeitspaket 4 verwendet werden sollte. Zur detaillierten Darstellung, siehe Kapitel II.4.

Das Arbeitspaket 4.1 sah die Konstruktion von Vakuum-Membrandestillations-Modulen (VMD-Modulen) durch den Projektpartner SolarSpring bis zum 3. Quartal 2021 vor. Bedingt durch die COVID-19-Pandemie und die damit einhergehenden Einschränkungen bezüglich Konstruktionsmaterialverfügbarkeit (vor allem für Materialien wie Membranen, welche in China gefertigt werden) und die damit verbundenen Probleme konnte dieses Arbeitspaket allerdings nicht geplant bearbeitet werden. Da nicht abschätzbar war, wann genau die Produktion von VMD-Prototypen erneut aufgenommen werden konnte, wurde eine Umwidmung von Projektmitteln für die Beschaffung eines VMD-Moduls eingeleitet. Nach Normalisierung der COVID-19-Pandemie sollten dann die gewonnenen Ergebnisse in die Konstruktion des VMD-Moduls von SolarSpring einfließen.

Aus diesem Grund wurde ein VMD-Modul der Firma EvCon GmbH aus München auf Leihbasis gemietet. Ausgewählt wurde EvCon aufgrund der bereits erfolgten Pilotierung eines ihrer VMD-Module sowie der gezeigten Eignung des EvCon-Aufbaus für die Konzentration hochsaliner Lösungen in Vorarbeiten von K-UTEK. Mit diesem Modul wurden die folgend beschriebenen Versuche durchgeführt, welche das Arbeitspaket 4.2 darstellen.

Ziel der Verfahrensentwicklung war im ersten Schritt der *Proof of Concept* der Verfahrenskombination sowohl mit polymerbasierten Membranen (Membranauswahl und Modulentwicklung: SolarSpring GmbH, kurz *SolarSpring*, Verfahrensverschaltung und Kristallisation K-UTEK AG Salt Technologies, kurz *K-UTEK*) als auch zu entwickelnden keramischen Membranen (Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme, kurz *IKTS*). Hierbei sollte die Auswahl geeigneter Polymermembrankandidaten und die Erprobung des Verfahrens im Labormaßstab (SolarSpring) bzw. die Entwicklung und Synthese der keramischen Membranen sowie die Funktionalität der Membranen für die Nutzung in stark salzhaltigen Wässern bis hin zur Kristallisationsgrenze (IKTS) untersucht werden.

Durch die ausgebliebene Lieferung eines VMD-Modul-Prototyps durch SolarSpring übernahm K-UTEK die experimentellen Arbeiten zur Evaluierung des VMD-Moduls. Die erzielten Ergebnisse sind in Kapitel II.4.2.2 zusammengefasst. Die nötige Evaluierung des Verfahrens mit neuem VMD-Modul sind einer der Hauptgründe für das In-Verzug-Geraten des Projektes. Ursprünglich für Ende 2021 geplant, dauerten Versuche zur Verschaltung von Kristallisation und VMD durch auftretende Probleme mit Scaling zunehmend komplexer werdende Versuchsaufbauten zur Lösung dieser Probleme bis Ende 2022 an. Die zu erreichenden prozesstechnischen Kennzahlen für das erfolgreiche Abschließen von Meilenstein 4 konnten mit dem Leihmodul von EvCon trotz alledem nicht erreicht werden. Auch die bestehende

Modulkonstruktion von SolarSpring erwies sich diesbezüglich Ende 2023 als nicht geeignet. Es konnte also nicht gezeigt werden ob dieser Meilenstein mit dem entsprechenden Aufbau zu erreichen ist. Somit war auch die Überprüfung der energetischen Verschaltung von VMD mit Kristallisation in einem wirtschaftlich sinnvollen Verfahren nicht möglich. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass wesentliche Voraussetzungen für die Anpassung essentieller Versuchsparameter wie Membranauswahl, Design der Strömungskanäle und Variation des Strömungsprofils durch die ausbleibende Lieferung und vorgesehene Unterstützung von SolarSpring nicht gegeben waren. Eine Weiterentwicklung der von EvCon geliehenen Leihmodule war durch die vertragliche Mietsituation nicht möglich. Hinweise darauf, dass diese Verfahrensverschaltung unter Nutzung von Polymermembranen möglich ist, zeigen Broschüren der Unternehmen KMX und Memsift, in welchen dieses Verfahren beworben wird.

Das es sich bei den beobachteten Problemen vor allem um ein Designproblem handelt konnte durch die keramische Membran-Entwicklung vom Projektpartner IKTS gezeigt werden. Die entwickelten, hydrophobierten keramischen Membranen zeigten auch bei Betriebspunkten an der Sättigungskonzentration von NaCl stabile Flüsse und eine sehr gute Regenerierbarkeit des Flusses nach potentiell einsetzendem Scaling. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden Anfang 2023 Langzeittests der entwickelten Membranen beim Projektpartner mit Modelllösungen durchgeführt und nach vielversprechenden Ergebnissen Ende 2023 eine kostenneutrale Verlängerung des Projektes bis zum 31.12.2024 beantragt, um die im Labor erzielten Ergebnisse in den Pilotmaßstab übertragen zu können. Hierzu wurde eine VMD-Anlage zum Nutzen der keramischen Membranen durch den Projektpartner IKTS in Zusammenarbeit mit K-UTEC konstruiert, welche Ende 2024 in einem Pilottest mit realen Haldensickerwässern bei K-UTEC erprobt wurde. Auch nach offiziellem Abschluss des Projektes wurden die Arbeiten beim Projektpartner IKTS bis in den Juli 2025 fortgeführt.

II.4 Erzielte Ergebnisse

II.4.1 Arbeitspaket 1: Definition und Aufgabenstellung

Zur Auswahl geeigneter Modellösungen stellten die Projektpartner K+S und LMBV (Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau-Verwaltungsgesellschaft) die Zusammensetzungen von Haldensickerwasser-Sammelbecken der Halden Wipperdorf, Bischofferode und Mentaroda (LMBV) und der Halden Neunhof-Ellers, Hattorf und Wintershall (K+S) zur Verfügung. Für die anfallenden Produktlösungen und -feststoffe wurden folgende Zielstellungen definiert:

Die LMBV ist an dem Nutzen der Lösungen für den Versatz interessiert. Hier für sind Gesamtsalzlaster von $>265 \text{ g/L}$, ein Kalisalz-Gehalt von $>110 \text{ g/L}$ mit einer Dichte $> 1.18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ nötig. Das anfallende Salz soll nach Möglichkeit entweder Streusalz- oder Industriesalzqualität (97 wt.-% oder 99 wt.-% NaCl-Gehalt) haben, während Salze, die für den Versatz vorgesehen sind, maximal 10 wt.-% Haftlage aufweisen dürfen. Das anfallende Wasser soll entweder der Trinkwasserverordnung genügen oder destillierte Wasserqualität aufweisen.

K+S ist an der Weiterverarbeitung der entstehenden Lösungen interessiert und erwägt diese entweder zur Kaliumsulfat- oder Langbeinit-Produktion oder als Edukt für die Kainit-Zersetzung einzusetzen. Alternativ kann auch eine MgCl_2 -Lösung mit $>20 \text{ wt.-%}$ MgCl_2 und einem $\text{NaCl}+\text{KCl}$ -Gehalt $< 5 \text{ wt.-%}$ verarbeitet oder verkauft werden. Diese Anforderungen und Ausgangsdaten wurden in einem Lastenheft zusammengetragen, welches im Mai 2021 final vorlag und den ersten Meilenstein **M1** darstellte. Dieser wurde somit fristgerecht abgeschlossen.

Unter den gegebenen Gesichtspunkten analysierte K-UTEC die zur Verfügung stehenden Haldensickerwässer. Hierzu wurden thermodynamische Modellierungen der Zusammensetzung der einzelnen Haldensickerwässer mit zunehmendem Wasserentzug durchgeführt. Exemplarisch ist das Ergebnis der Modellierung der Haldenlösung Bischofferode in Abbildung 2 gezeigt.

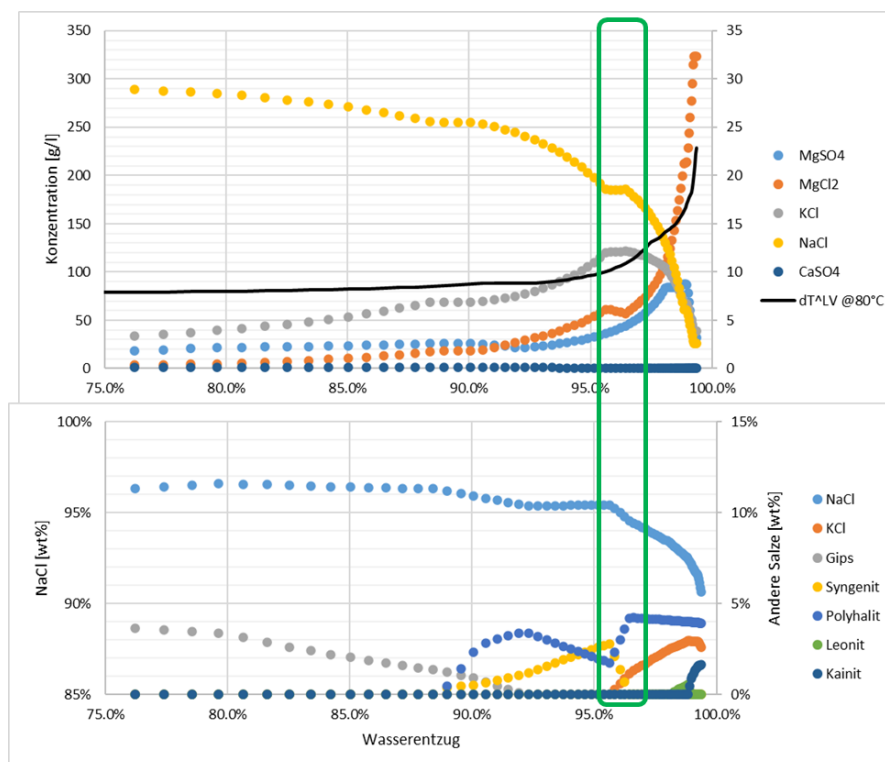


Abbildung 2: Ergebnisse der Modellierung der Zusammensetzung der Haldenlösung Bischofferode mit zunehmendem Wasserentzug. Oben: Konzentration in der Salze in $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; unten: Anteil der Salze am Gesamtsalzgehalt in wt.-%. Im grünen Bereich hat die Lösung eine Dichte von $1250 - 1280 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Für die Haldensickerwasserlösung aus Bischofferode lassen sich grundsätzlich alle vom LMBV aufgestellten Kriterien bei einem Wasserentzug von 95-96 % erfüllen. Die Qualität des ausfallenden NaCl deutet sich allerdings eher als Streusalzqualität an, da in diesem Konzentrationsbereich auch die Sättigungsgrenze von Syngenit ($K_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$) überschritten wird. Die Siedepunktserhöhung liegt ebenfalls in einem vertretbaren Rahmen, sodass diese Lösung als eine der möglichen Modelllösungen für die Versuche ausgewählt wurde. Besser eignete sich hingegen nur die Lösung aus Wipperdorf, da diese, bedingt durch den hohen $MgCl_2$ -Anteil, mehr Freiraum in der Temperatúrauswahl für eine mögliche NaCl-Kristallisation gibt. Die Haldensickerwässer von K+S erfüllen nach Aufkonzentration keine der gewünschten Produktspezifikationen. Als Edukt für die K_2SO_4 - und Langbeinit-Herstellung weisen die zu erwartenden Produktlösungen eine zu hohe NaCl und zu geringe KCl Konzentration auf, für die Kainit-Zersetzung wird die nötige KCl-Konzentration nicht erreicht. Auch die Produktion von 20 wt.-% $MgCl_2$ -Lösung ist aufgrund der signifikanten Siedepunktserhöhung von 20 °C technologisch schwer realisierbar.

Für Versuche wurde Zusammensetzung der Haldenlösung Wipperdorf als Modelllösung genutzt. Nach Bestätigung des Verfahrenskonzepts sollten anschließend die Lösungen von K+S verwendet werden, um Möglichkeiten zur Weiterverwertung der Haldensickerwässer zu finden.

II.4.2 Arbeitspaket 4: Ausarbeitung und Modellierung des Gesamtverfahrens

II.4.2.1 Fertigung einfacher polymerer MD-Prototypenmembranen

Das Arbeitspaket 4.1 sah die Konstruktion von Vakuum-Membrandestillations-Modulen (VMD-Modulen) durch den Projektpartner SolarSpring bis zum 3. Quartal 2021 vor. Bedingt durch die COVID-19-Pandemie und die damit einhergehenden Einschränkungen bezüglich Konstruktionsmaterialverfügbarkeit (vor allem für Materialien wie Membranen, welche in China gefertigt werden) und die damit verbundenen Probleme konnte dieses Arbeitspaket allerdings nicht geplant bearbeitet werden. Da nicht abschätzbar war, wann genau die Produktion von VMD-Prototypen erneut aufgenommen werden konnte, wurde eine Umwidmung von Projektmitteln für die Beschaffung eines VMD-Moduls eingeleitet. Nach Normalisierung der COVID-19-Pandemie sollten dann die gewonnenen Ergebnisse in die Konstruktion des VMD-Moduls von SolarSpring einfließen.

Aus diesem Grund wurde ein VMD-Modul der Firma EvCon GmbH aus München auf Leihbasis gemietet. Mit diesem Modul wurden die folgend beschriebenen Versuche durchgeführt, welche das Arbeitspaket 4.2 darstellen.

II.4.2.2 Arbeitspakete 4.2, 4.3, 4.4 & 4.5: Untersuchung der Anforderungen hoher Salzkonzentrationen an die MD & Modellierung und Auswahl des Gesamtverfahrens

Ziel der ersten Membrandestillationsversuche mit dem EvCon-Leihmodul war die Charakterisierung der VMD nahe der NaCl-Sättigung. Hierzu wurde eine synthetische Modell-Lösung der Zusammensetzung der Haldenlösung aus dem Standort Wipperdorf nachempfunden, welche, nach ausreichendem Wasserentzug, etwa 10 wt.-% mehr Wasser enthält als es zur Sättigung der Lösung mit NaCl benötigt hätte. Hierdurch lies sich die Lösung ohne das Risiko der Kristallisation aufkonzentrieren und, sollte der Versuch erfolgsversprechend ausfallen, später in der MD bis zur Sättigung eindampfen.

Für den Wasserfluss durch die hydrophobe Membran ist der Druckunterschied zwischen Dampfdruck der Feedlösung bei T_{Feed} und dem auf der anderen Membranseite anliegenden Wasserdampf- oder Vakuumdruck entscheidend. Aus der Differenz der beiden Drücke lässt sich die Triebkraft berechnen, welche das Modellieren der Eindampfungsrate der VMD erlaubt.

Im ersten Versuchsprogramm wurden Destillationsversuche mit verschiedenen Feedlösungs- und Kühlwassertemperaturen gefahren, um Membranflussdaten bei verschiedener Triebkraft zu generieren. Eine Skizze und ein Foto des Versuchsaufbaus sind in Abbildung 3 und Abbildung 4 gezeigt.

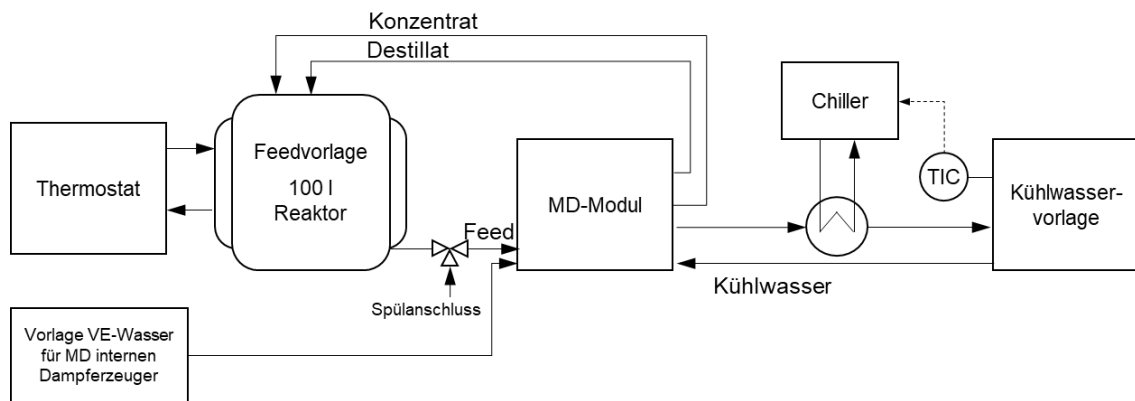


Abbildung 3: Schematische Abbildung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Triebkraft-Fluss-Korrelation für den VMD-Modulaufbau mit Leihmodul.



Abbildung 4: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Triebkraft-Fluss-Korrelation für den VMD-Modulaufbau mit Leihmodul.

Der Destillatauswurf des VMD-Moduls erfolgte füllstandgesteuert am Destillattank. Nach jedem Auswurf wurde das Destillat gewogen und anschließend dem Feedtank zugeführt, um die Konzentration der Feedlösung konstant zu halten. Um Verdampfungsverluste zu kompensieren wurde vor jedem Versuch der Füllstand des Feedbehälters mit destilliertem Wasser auf den ursprünglichen Wert angepasst. Die Lösungszusammensetzung wurde außerdem durch wöchentliche ICP-Analytik überprüft. Die aus den Versuche hervorgehende Korrelation von Triebkraft gegen den Membranfluss in Abbildung 5 dargestellt.

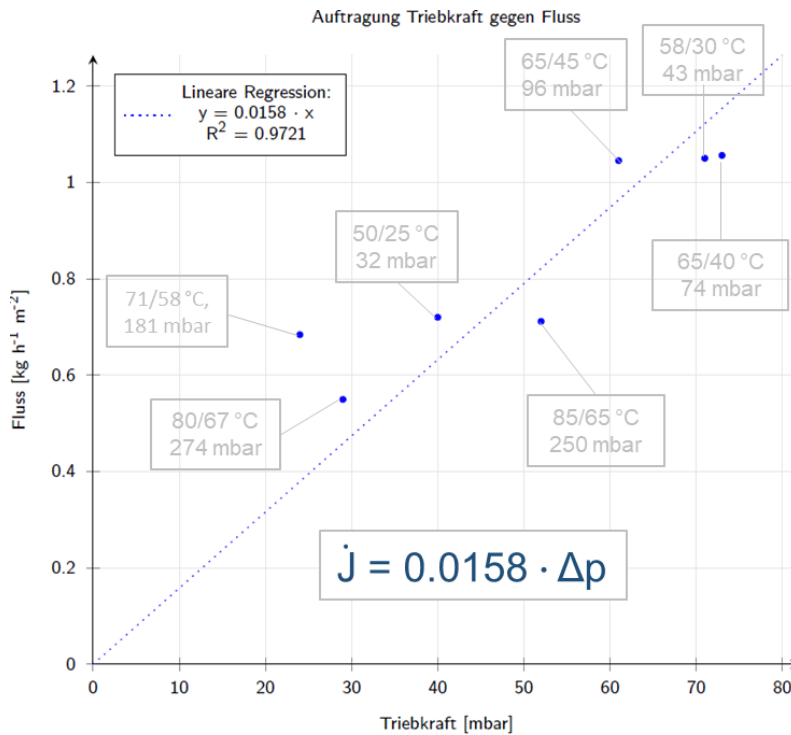


Abbildung 5: Auftragung Transmembranfluss gegen Triebkraft für versuche mit Modelllösung Halde Wipperdorf, 10 wt.-% vor der NaCl-Sättigung.

Die lineare Korrelation zwischen Triebkraft und Membranfluss zeigt, dass das System nicht einer Wasserdampf-Transportlimitierung durch die Membran unterliegt und erlaubt eine simple Abschätzung des Transmembranflusses bei bekannter Feedzusammensetzung, Temperatur und Kühlwassertemperatur/Vakuumdruck. Die Ergebnisse zeigen allerdings auch den negativen Einfluss der hohen Dampfdruckerniedrigung konzentrierter Salzlösungen, welche für die Haldenlösung Wipperdorf durch die hohe $MgCl_2$ -Konzentration kurz vor der Sättigung ($\Delta T_{\text{siedepunkt}} > 12 \text{ °C}$ beträgt). Ausgehend von den erhaltenen Flussdaten ließen sich im Temperaturfenster 85 °C (maximale Betriebstemperatur der hydrophoben Membran) bis 30 °C (angenommene Maximaltemperatur für Kühlwasser) 2 oder 3 Membrandestillationsstufen unterbringen, sodass der erzeugte Dampf ein- bis zweimal wiederverwendet werden kann.

Tabelle 1: Mögliche Konfigurationen für einen mehrstufigen VMD-Aufbau mit den gegebenen Flussparametern.

$T_{\text{Feed}} / T_{\text{KW}}$ [°C]	Triebkraft Δp [mbar]	$T_{\text{Feed}} / T_{\text{KW}}$ [°C]	Triebkraft Δp [mbar]
53 / 30	47	61 / 30	88
70 / 53	54	80 / 61	94
85 / 70	60		

Durch den geringen Transmembranfluss von $0.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ wird allerdings sehr viel Membranfläche benötigt, um einen industriell relevanten Wasserfluss zu erzeugen. Durch das Verzichten auf eine MD-Stufe lässt sich der Transmembranfluss auf $1.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ erhöhen, allerdings sinkt somit die Energieeffizienz unter den angestrebten Wert von GOR 2.

Nachdem die Versuche nahe der NaCl-Sättigung die prinzipielle Machbarkeit einer VMD-Anlage mit

GOR 2 gezeigt haben, wurden anschließend Versuche zur Verschaltung von VMD mit einem Kristallisationsreaktor durchgeführt. Der Aufbau ist in Abbildung 6 skizziert.

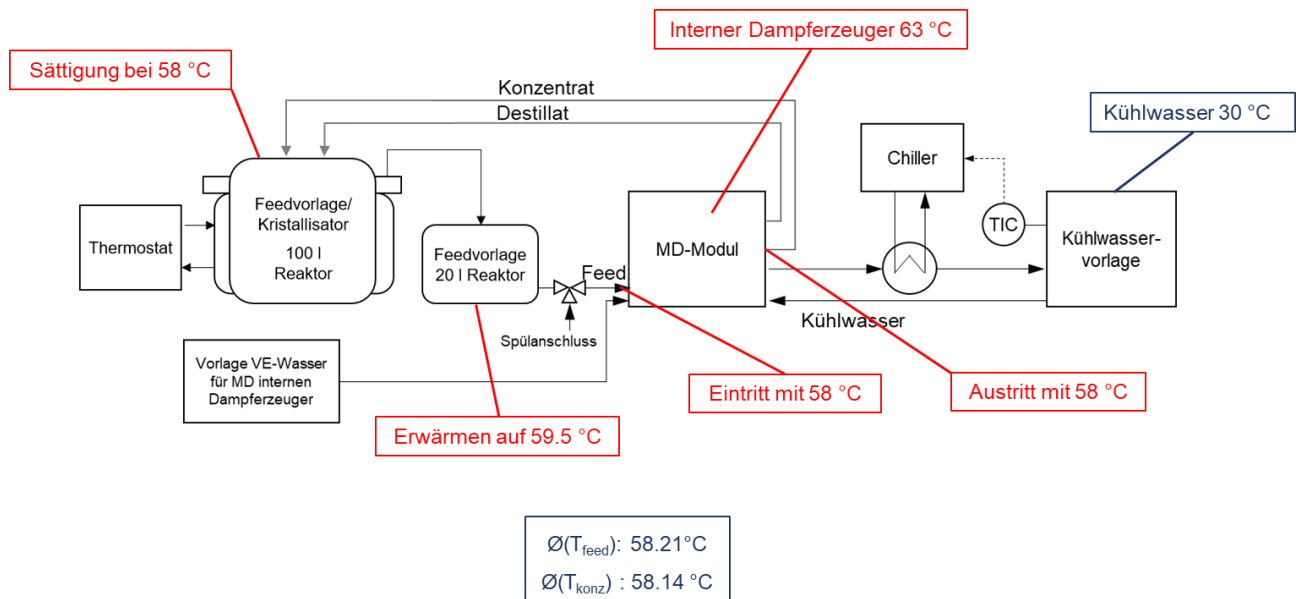


Abbildung 6: Schematische Zeichnung des modifizierten Versuchsaufbaus für Versuche mit NaCl-gesättigter Modelllösung Wipperfurth. Die Feedtemperatur betrug 58 °C, die Kühlwassertemperatur wurde mit 30 °C gewählt, sodass ein Vakuum von etwa 30 mbar angelegt werden kann.

Versuche, das VMD mit Lösung zu betreiben, die sich durch vorgelegten NaCl-Bodenkörper direkt an der Sättigung befand, scheiterten an der schnell einsetzenden Kristallisation von NaCl auf der Membran, welche sich in einem abfallenden Transmembranfluss widerspiegelte. Mehrere Versuche zur Anpassung der Versuchsparameter (geringere Temperatur der Sättigungslösung zur Feedvorlauf, Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit) brachten keine Besserung. Aus diesem Grund wurde die Herangehensweise angepasst: Statt die Lösung gesättigt vorzulegen, wurde die ursprüngliche, 10 wt.-% verdünnte Modelllösung bis zur Sättigung aufkonzentriert und die Zusammensetzung regelmäßig durch Probenahme überwacht. Aus diesem Versuch geht der folgenden Transmembranflussverlauf hervor (Abbildung 7).

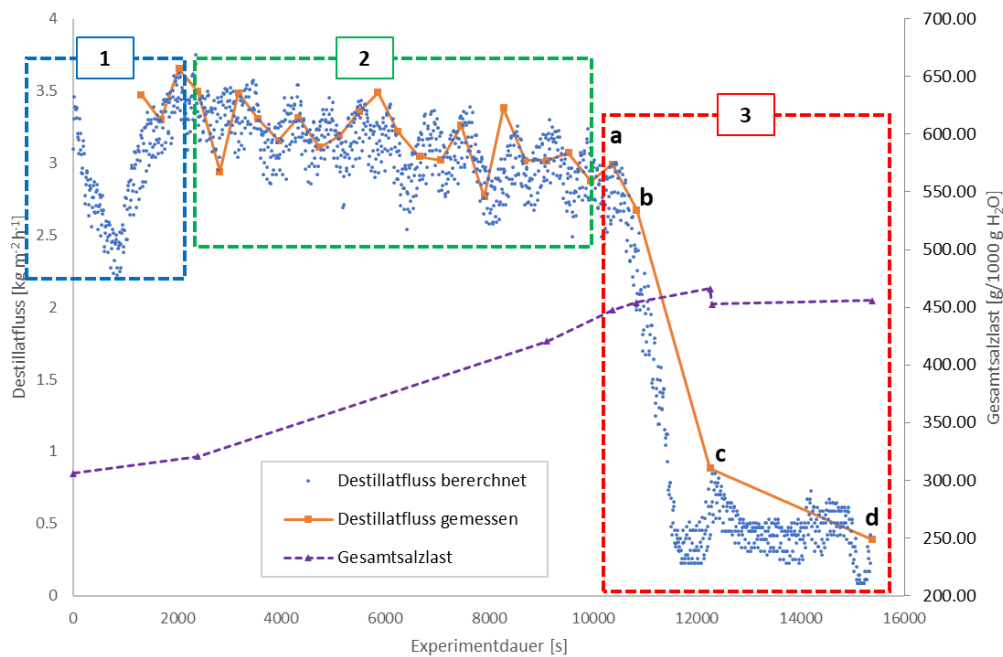


Abbildung 7: Entwicklung des Destillatstroms bei zunehmender Konzentration der Modellösung Wipperdorf (Startpunkt 10 wt.-% vor NaCl-Sättigung). Abschnitt 1 (blau): Anfahrperiode, Abschnitt 2 (grün): Aufkonzentration mit $c(\text{NaCl}) < c(\text{NaCl})_{\text{gesättigt}}$, Abschnitt 3 (rot): $c(\text{NaCl}) > c(\text{NaCl})_{\text{gesättigt}}$.

Der Abgleich des Transmembranflusses mit der Lösungszusammensetzung zeigte, dass die Lösung beim Einsetzen der Kristallisation auf der Membran den Sättigungspunkt noch nicht überschritten hat (Punkt **b**, Sättigungskonzentration: 93 g NaCl /kg H₂O). Stattdessen kommt es durch die Konzentrations- und Temperaturpolarisation an der Membranoberfläche zu lokalen Übersättigungen. Die Membran selbst besitzt anscheinend keine ausreichende Hydrophobie um die Kristallisation auf der Membranoberfläche als bevorzugter Ankerpunkt zu unterbinden, sodass die Poren durch aufwachsende NaCl-Kristalle blockiert werden und der Transmembranfluss einbricht. Dies lässt sich auch in dem spontanen Abfall der NaCl-Konzentration in der Lösung nach dem Passieren des VMD-Moduls beobachten: Während sich in der Lösung selbst beim Abkühlen auf Raumtemperatur keinen Ausfall von Feststoff beobachten lässt, sinkt die NaCl-Konzentration am Punkt **b** sprunghaft.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung des Feedstroms zur VMD zum Zeitpunkt der einsetzenden Kristallisation.

		a	b	c	d
H ₂ O	g/1000gH ₂ O	1000.00	1000.00	1000.00	1000.00
MgCl ₂	g/1000gH ₂ O	247.96	253.13	254.17	255.99
KCl	g/1000gH ₂ O	74.74	74.89	74.45	74.19
NaCl	g/1000gH ₂ O	76.86	83.26	77.56	76.02
MgSO ₄	g/1000gH ₂ O	54.89	54.78	53.49	55.68

Zur Lösung der Polarisationsproblematik bieten sich grundsätzlich zwei Lösungswege an. Durch bauliche Veränderungen wie das Einbringen von Spacern vor der Membran, welche in das laminare Strömungsprofil eingreifen kann die Rückvermischung der Lösung von der Grenzschicht in die Bulk-Phase erhöht und damit dem lokalen Aufbau einer Übersättigung entgegen gewirkt werden. Alternativ kann auch die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit die Dicke der laminaren Grenzschicht

reduzieren und somit Polarisierungseffekten entgegen wirken. Da es sich bei dem VMD-Modul von um ein Leihmodul handelt, bei welchem der Eingriff in die VMD-Kammer vertraglich ausgeschlossen war, kamen bauliche Veränderungen nicht in Frage. Alternativ kann dem Auftreten der Übersättigung durch Konzentrationsabbau von NaCl in einem Kühlungskristallisationsschritt entgegengewirkt werden. Hier gilt es allerdings, die Temperaturdifferenz zwischen Betriebstemperatur VMD und Kühlungskristallisator möglichst gering zu halten, um den nötigen Heiz- und Kühlaufwand zu minimieren.

Um diesen Ansatz zu testen und die minimale Kühlungstemperatur zu finden, wurde der Versuchsaufbau erneut modifiziert (Abbildung 8).

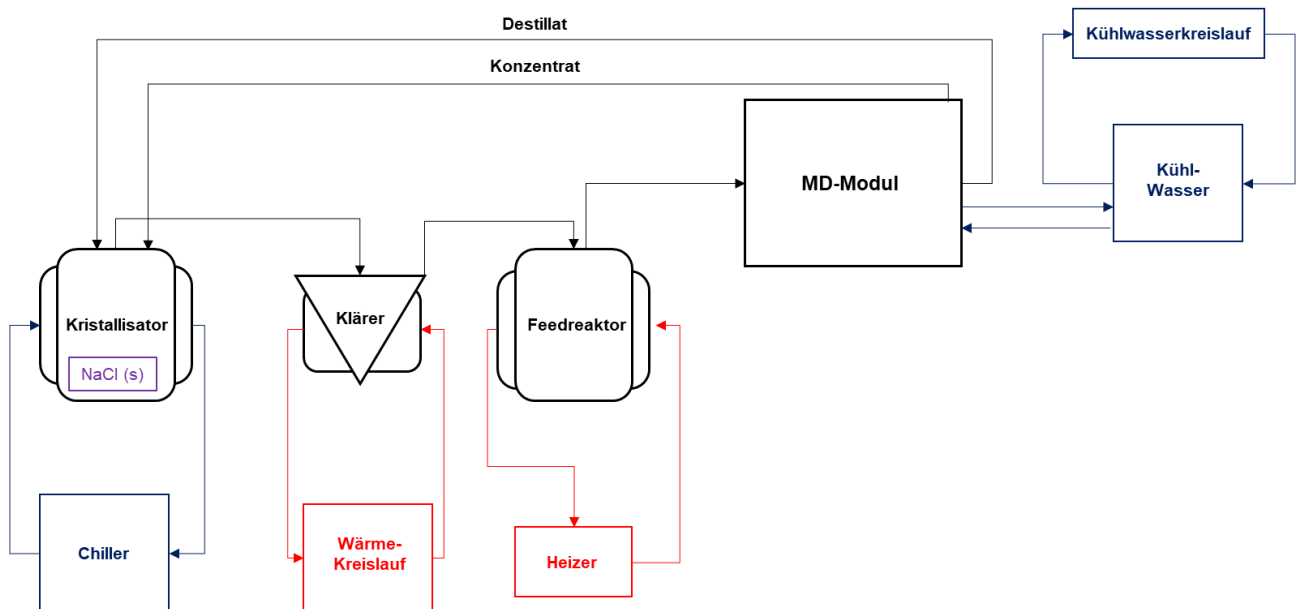


Abbildung 8: Modifizierter Versuchsaufbau zur Ermittlung der minimal nötigen Kühltemperatur für eine Kühlungskristallisationsstufe. $T(\text{Feedreaktor}) = 60\text{ °C}$, $T(\text{Heizer, MD}) = 64\text{ °C}$, $T(\text{Kühlwasser}) = 45\text{ °C}$.

Anschließend wurden Versuche bei 60 °C Feedreaktortemperatur gefahren. Um die Destillationsgeschwindigkeit und damit die Konzentrationspolarisation an der Membranoberfläche zu verringern, wurde die Kühlwassertemperatur auf 45 °C angehoben, sodass sich im Destillatraum ein Vakuumdruck von etwa 96 mbar einstellt. Zusätzlich wurde die Wärmezufuhr im Membranmodul auf 64 °C Heater-Temperatur eingestellt, um den Wärmeverlust durch die Verdampfungsenthalpie sicher kompensieren zu können. Im Kristallisator wurden zudem NaCl-Kristalle vorgelegt, um eine aktive Oberfläche für den Übersättigungsabbau bereitzustellen und zu gewährleisten, dass die Lösung nach dem Übersättigungsabbau bei der Kristallisatortemperatur gesättigt ist. In Abbildung 9 sind die erhaltenen Destillatströme bei verschiedenen Kühlungskristallisationstemperaturen dargestellt.

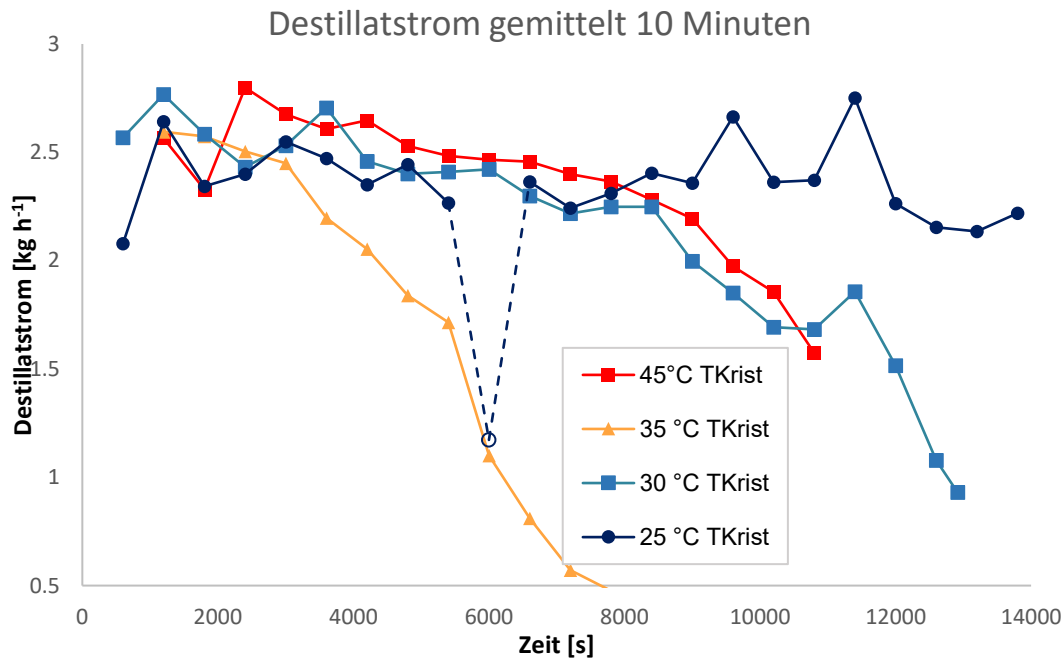


Abbildung 9: Gemessene Destillatströme über die Experimentdauer mit variierenden Kühlungskristallisationstemperaturen.

Für alle Temperaturen oberhalb von 25 °C Kühlungskristallisatortemperatur wurden bereits nach 1.5 h ein deutlicher Abfall des Destillatflusses festgestellt werden, welcher auf die einsetzende Kristallisation auf der Membranoberfläche zurückzuführen ist. Die Verschaltung von Kristallisation und Vakuum-Membrandestillation kann also, mit dem gegebenen Modul, nur beim Einbau einer Kühlungskristallisationsstufe herunter zu 25 °C funktionieren. Diese Verschaltung ist allerdings durch den daraus resultierenden Heiz- und Kühlbedarf nicht wirtschaftlich.

II.4.3 Fazit – Versuche mit VMD Leihmodul

Die durchgeführten Versuche mit dem geliehenen VMD-Modul haben bestätigt, dass eine Aufkonzentration von stark salzhaltigen Haldenwässern bis kurz vor die Sättigungskonzentration möglich ist. Nahe an der Sättigung lassen sich für eine modelhafte Haldenlösung Wipperdorf mit dem gegebenen Aufbau in einer theoretischen dreistufigen Verschaltung Transmembranflüsse von $0.8 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ erzielen, durch Verzicht auf eine VMD-Stufe lässt sich dieser Fluss auf $1.4 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ steigern. Grundsätzlich besteht für diese Verschaltung auch die Möglichkeit, einen GOR von 2 zu erzielen, allerdings lässt sich aus den so erzeugten Lösungen noch kein Salz als Produkt auskristallisieren. Die Verschaltung von Kristallisation und VMD stellt den VMD-Aufbau vor große Herausforderung im Hinblick auf das Verhindern der einsetzenden Kristallisation auf der Membran. Zwar kann durch das Einführen einer Kühlungskristallisation bei einer Temperatur von 25 °C das Verfahren technisch sinnvoll betrieben werden, allerdings wird das Verfahren durch den anfallenden Heiz- und Kühlbedarf dadurch ökonomisch nicht mehr tragfähig. Der Meilenstein **M4** (Ausschluss prinzipieller Hemmnisse technischer oder ökonomischer Art, die einer Überführung des Konzeptes in den Industriemaßstab entgegen stehen sowie die Überprüfung der Erreichbarkeit der Projektzielstellung (30 kg/h Kondensatfluss, GOR von 2) für die Pilotanlage) kann aus den oben genannten Gründen mit dem VMD-Leihmodul von EvCon nicht erreicht werden.

Auch die Konstruktions- und Erprobungsversuche von SolarSpring blieben in dieser Hinsicht erfolglos. Deutlich vielversprechender zeigten sich die Versuche des Projektpartners Fraunhofer IKTS in Hermsdorf, welche statt Polymembranen funktionalisierte, keramische Membranen für die Aufkonzentration bis hin zur NaCl-Sättigungsgrenze entwickelt haben. Für Interessierte sei an dieser Stelle auf den entsprechenden Abschlussbericht des Fraunhofer IKTS zum HaSiMem-Projekt verwiesen.

II.4.4 Weiterführung des Projektes zur Erprobung keramischer Membranen im Technikumsmaßstab

Basierend auf den Ergebnissen des IKTS wurde dem Projektträger der Bau einer kleineren Pilotanlage sowie die kostenneutrale Verlängerung des Projektes um ein Jahr vorgeschlagen. Beide Vorhaben wurden bewilligt, sodass 2024 der Bau einer VMD-Anlage zum Testen keramischer Membranen im Technikumsmaßstab (Destillatleistung 1 - 3 kg·h⁻¹) durch das IKTS durchgeführt wurde. Die konstruierte Anlage ist in Abbildung 10 gezeigt.



Abbildung 10: Pilotanlage zur Erprobung der beschichteten keramischen Membranen, welche vom Projektpartner IKTS entwickelt wurden.

Anders als ursprünglich angedacht konnte für die Pilot-Tests allerdings keine Haldenlösung aus Wipperfurth genutzt werden, da diese nach Haldenabdeckungsarbeiten organische Bestandteile sowie Phosphate und Nitrate enthielt. Stattdessen stellte die LMBV zwei Kubikmeter Lösung aus dem Haldensickerbecken Mentaroda zur Verfügung, welches für die Pilotierungstest benutzt wurde. Die Lösung unterscheidet sich vor allem im Magnesiumgehalt deutlich von der Haldenlösung aus Wipperfurth, da sie kaum Magnesiumanteil besitzt. Diese Lösung wurde in einem konventionellen Eindampfer um den Faktor 2.1 vorkonzentriert, um die Mg-Konzentration soweit zu erhöhen, dass sie anschließend gesättigt dem Membrandestillationsversuch zuführen zu können. Die Zusammensetzung der Haldenlösung vor und nach dem Aufkonzentrieren ist in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Zusammensetzung der angelieferten Haldenlösung sowie Zusammensetzung nach dem Vorkonzentrieren für die Pilotkampagne.

Komponente	Einheit	Haldenlösung Mentaroda, original	Haldenlösung Mentaroda, vorkonzentriert
NaCl	g/kg H ₂ O	205.29	354.23
Na ₂ SO ₄	g/kg H ₂ O	0.00	2.34
KCl	g/kg H ₂ O	9.79	35.55
MgCl ₂	g/kg H ₂ O	0.34	0.00
MgSO ₄	g/kg H ₂ O	6.05	20.59
CaSO ₄	g/kg H ₂ O	3.38	2.21
H ₂ O	g/kg H ₂ O	1000.00	1000.00

Während des Vorkonzentrierens konnten aus den 1058 kg Haldensickerlösung (Dichte 1.133 g·cm⁻³) bereits 100 kg Salzgemisch gewonnen werden. Bei diesem Salz handelt es sich um ein technisches NaCl mit der Zusammensetzung NaCl 98.3 wt.-%, KCl 0.1 wt.-% und 2.1 wt.-% CaSO₄·2 H₂O. Ein Mikroskopfoto ist in Abbildung 11 gezeigt.

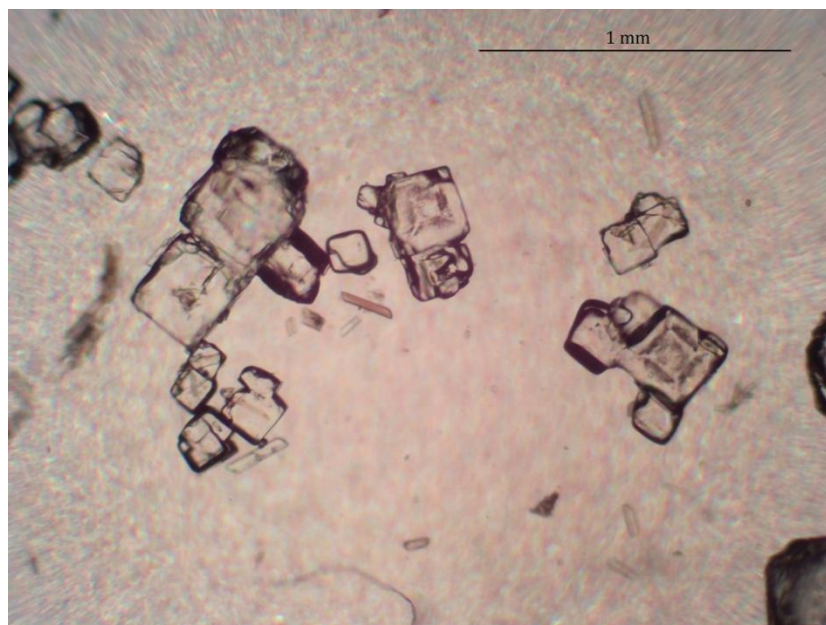


Abbildung 11: Mikroskopfoto des Salzes, welches während der Vorkonzentration der Haldenlösung angefallen ist. Die kubischen Kristalle stellen die typische Form von NaCl dar, während die stäbchenförmigen Kristallite klassisch für Gips (CaSO₄·2 H₂O) sind.

Der Aufbau für den Pilotversuch ist in Abbildung 12 gezeigt.

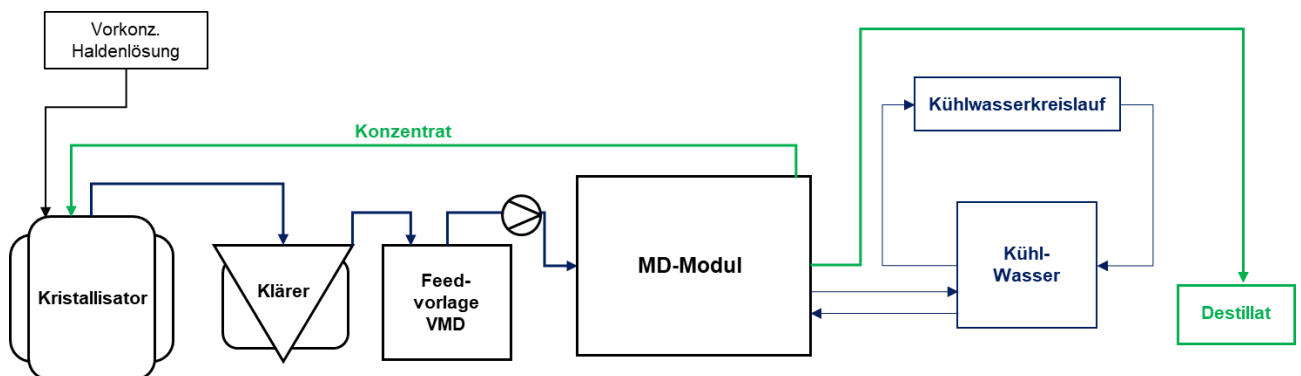


Abbildung 12: Aufbau zum Pilotversuch zur Erprobung der vom IKTS entwickelten Membranen bei K-UTEK.

In der erste Pilotkampagne, welche Ende November 2024 bis Mitte Dezember 2024 lief, zeigten sich allerdings Probleme bei dem Betrieb der VMD-Anlage mit der vorkonzentrierten Haldenwasserlösung. Während des Versuches ist ein stetiger Abfall des Permeatflusses über die Versuchszeit zu beobachten, welcher auf die Kristallisation von NaCl oder Gips auf der Membran hindeutet. Während die vom IKTS bereitgestellten Membranen bei Betrieb mit Wasser einen Permeatfluss von $>1.3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ (7-Kanal-Membranen) bzw. $>1.6 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ (19-Kanal-Membranen) zeigten, nahm dieser während des Betriebs auf $0.2 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ab (Abbildung 13). Obwohl die Abnahme des Flusses Scalingerscheinungen auf der Membran suggeriert, wurde während der Versuche kein Durchbruch von salzhaltigem Wasser durch die Membran beobachtet.

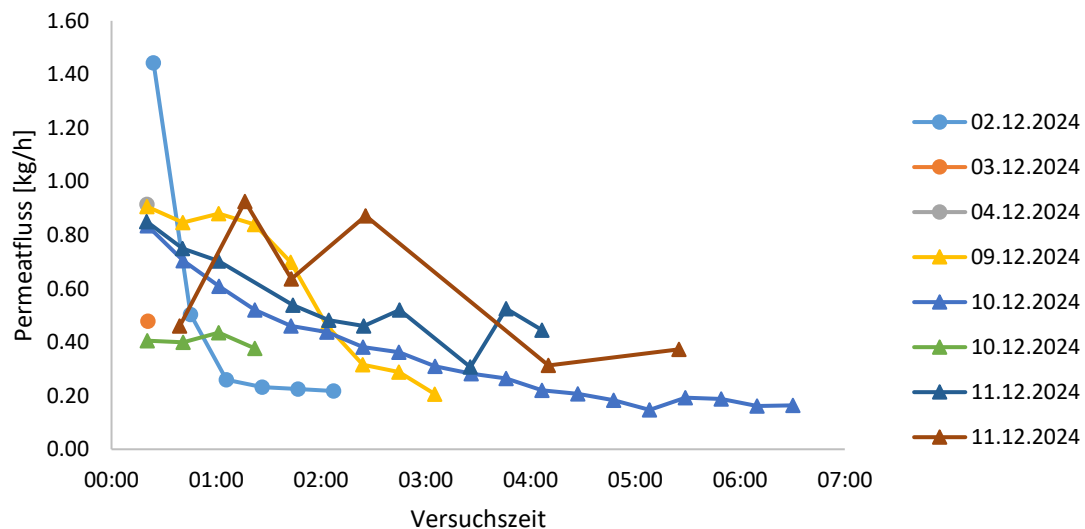


Abbildung 13: Gemessener Permeatfluss für den Betrieb der IKTS-Pilotanlage mit den entwickelten Membranen. Datenpunkte mit Kreissymbol stammen aus Versuchen mit 19-Kanal-Membranen, Datenpunkte mit Dreieck-Symbol stammen aus Versuchen mit 7-Kanal-Membranen.

Im Anschluss an die Technikumsversuche bei K-UTEC wurden weitere Versuche beim Projektpartner IKTS durchgeführt, um die Validität der gemessenen Permeatflüsse und die Scalingbeobachtungen zu bestätigen. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 14 dargestellt.

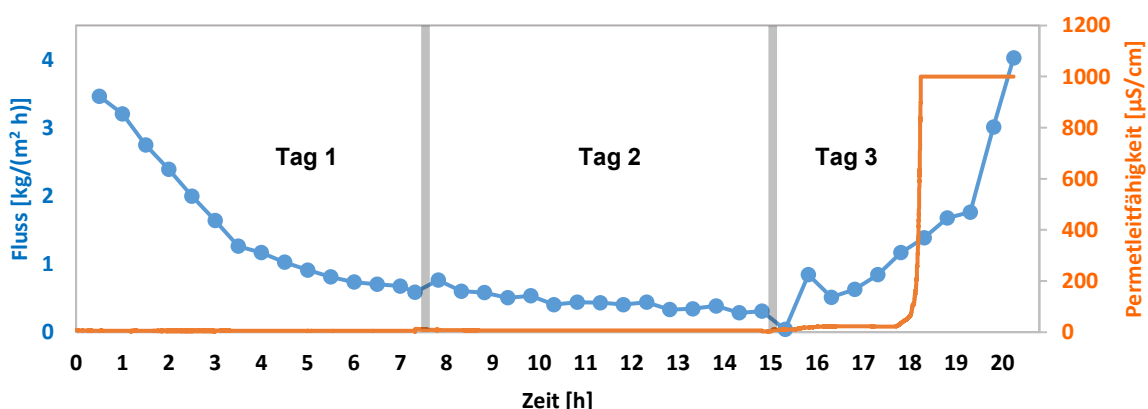


Abbildung 14: Membrandestillation mit Kristallisator und realer Haldensickerlösung. Überströmung: 0,5 m/s; Permeatdruck: 100 mbar; Feedtemperatur: 70 °C; Membran: 100 nm; Al₂O₃; 0,24 m². Initiale Feedmasse 183 kg.

Analog zu den Versuchen bei K-UTEC kam es am ersten Versuchstag zu einem Abfall des Flusses von ursprünglich $3.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ auf $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Am Zweiten Versuchstag sank der Fluss stetig weiter bis er am Ende einen Wert von $0.3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ erreicht. Bis zu diesem Zeitpunkt lag die Leitfähigkeit des

Permeats immer unter $10 \mu\text{S}/\text{cm}$, so dass eine Benetzung der Membran ausgeschlossen werden konnte. Zu Beginn des dritten Tages wurde nur ein niedriger Fluss aufgezeichnet, der aber im weiteren Verlauf stark anstieg. Ab der 18. Stunde kam es zu einem Durchtritt des flüssigen Feeds in den Permeatraum, was sich durch einen sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeit bis an das Detektorlimit von $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ bemerkbar machte.

Unter den vorliegenden Bedingungen konnte die Funktionalität der Membran über 18 Stunden nachgewiesen werden. Eventuell ist die beobachtete Benetzung auf das Entstehen von Gipskristallen im Inneren der Poren zurückzuführen, so dass eine langsame Hydrophilierung der Membran in Begleitung mit einem anfänglichen Flussrückgang einsetzt (CaSO_4 ist erst seit Erprobung des Gesamtverfahrens im Feed enthalten).

Im aktuellen Projekt konnte der Einfluss der Temperaturdifferenz zwischen Membran und Abscheider noch nicht umfassend untersucht werden. Da die Löslichkeit der Salze temperaturabhängig ist, könnte eine leichte Absenkung der Kristallisatortemperatur Effekte wie den Flussrückgang und die Benetzung deutlich verzögern. In Ergänzung könnte auch eine periodische Reinigung unter Prozessbedingungen notwendig werden.

II.5 Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen

Seit Beginn des Projektes 2021 wurde die Entwicklung sowohl in Forschung und Entwicklung als auch in der Pilotierung stetig vorangetrieben. Die Materialentwicklung beschäftigt sich vor allem mit effektiverer Hydrophobierung der eingesetzten Membran, was den Durchbruchsdruck und den Widerstand gegenüber Scaling, Fouling und Benetzung erhöhen soll.^[4,5] Fortschritte im Modul- und Membrandesign hin zu Hohlfasermembranmodulen erlauben höhere Permeatflüsse und höhere GOR, wie Pilotierungskampagnen der Firmen Aquastill, KMX und Memsift zeigten.^[2,4] Pilotierungsvorhaben von Memsift haben zudem die Verfahrenskombination aus VMD und Kristallisation, ähnlich zu den hier gezeigtem Verfahrensaufbau durch Kühlungskristallisation erfolgreich unter Beweis gestellt.^[6] Auch hier ist die Kühlungskristallisation mit einem erheblichen Kühlaufwand verbunden, da die konzentrierte Lösung von 65 °C Feed-Temperatur auf 13 °C Kristallisatortemperatur herabgekühlt werden muss, um das Scaling auf der Membran zu vermeiden.

II.6 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Arbeiten dieses Projektes zeigen deutlich die Chancen der Vakuum-Membrandestillation als Vorkonzentrationsverfahren für Kristallisationsprozesse. Zwar eignet sich die VMD durch die geringe Abhängigkeit der Sättigungskonzentration von NaCl von der Temperatur nicht für die Kristallisation von Salzen aus Haldensickerwässern, Systeme, in denen diese Temperaturabhängigkeit allerdings deutlicher ausgeprägt sind stellen sehr wohl einen interessanten Anwendungsfall dar. Basierend auf den in diesem Projekt erarbeiteten Daten wurde eine interne Bewertung der gängigen Eindampfungsverfahren durchgeführt. Basierend auf dem Ergebnis dieser Bewertung befindet sich aktuell ein Verfahren zur Aufbereitung von Seewasser-Umkehrosiose-Retentaten in Afrika in der Vorbereitung zur kommerziellen Ausarbeitung. Zusätzlich ist dieses Verfahren vor allem in Prozessen, in denen eine flexible Eindampfrate (z.B. durch schwankende Lösungszusammensetzung) nötig ist, durch den modularen Aufbau und die zügige An- und Abfahrbarkeit des Systems interessant. Durch die vergleichsweise günstigen, gleichzeitig aber chemisch robusten Konstruktionsmaterialien stellt das Verfahren eine interessante Alternative zu klassischen Konzentrationsverfahren dar, wenn es um die Konzentration aggressiver Medien geht, bei denen ansonsten hochpreisige Speziallegierungen und -werkstoffe wie Titan und Hastelloy eingesetzt werden müssen.

^[5] Hou, Caiyun et al., Superhydrophobic PVDF membrane formed by crystallization process for direct contact membrane distillation, *iScience*, Volume 26, Issue 5, 2023.

^[6] J. Zuo, C. A. Chow, L. F. Dumée, A. J. Prince: A Zero-Brine Discharge Seawater Desalination Using a Pilot-Scale Membrane Distillation System Integrated with Crystallizer *Membranes* **2022**, 12(8), 799.