

Martin Futterlieb; Prof. Dr.-Ing. Stefan Panglisch

CCRO als innovative Betriebsweise der Umkehrosmose

Die Closed Circuit Reverse Osmosis-Technologie ist eine neuartige Betriebsweise der Umkehrosmose und stellt eine vielversprechende Alternative zur klassischen Entsalzung dar.

Die Umkehrosmose (RO) hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer der wichtigsten Technologien zur Wasseraufbereitung entwickelt /1/. Aufbau und Prozessführung der üblicherweise im kontinuierlichen Fluss (Plug Flow) betriebenen RO (PF-RO), die erstmals von /2/ beschrieben wurde, haben sich im Wesentlichen nicht verändert /3/. Allerdings trugen Innovationen in der Membranherstellung (z. B. „Thin-Film Composite“) und die Ausnutzung des im Konzentrat verbliebenen Drucks durch Druckaustauscher (zusammenfassend bezeichnet als Energy Recovery Devices, kurz ERDs) zur Verbesserung von Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit und

damit zur Verbreitung der RO bei /4/. In Abhängigkeit von der Feed-Qualität werden RO-Anwendungen in die Meerwasser- (SWRO), mit Salzgehalten von über 30.000 mg/l und in die Brackwasserentsalzung (BWRO), mit ca. 500–10.000 mg/l, eingeteilt /5/. Die BWRO umfasst dabei typische Inlandentsalzungsanwendungen, wie z. B. die Aufbereitung von Brack- und Grundwasser oder von industriellem und aufbereitetem kommunalem Abwasser (WW-Reuse). Aufgrund des geringeren osmotischen Drucks im Zulauf ist der notwendige Pumpendruck niedriger und das Verhältnis von Produktmenge, dem Permeat, zur Zulaufmenge (Ausbeute) bei der BWRO

höher als bei der SWRO. Die Ausbeute von BWRO-Anlagen ist durch Scaling und Fouling limitiert /6/ und erreicht in vielen Fällen ca. 80 % (SWRO ca. 45% /7/). Geringere Ausbeuten werden bei der BWRO als eher unwirtschaftlich angesehen, auch weil ERDs aufgrund des im Vergleich zur SWRO geringeren Konzentratdrucks und des geringeren Konzentratvolumenstroms ein zu geringes Kosten-Nutzen-Verhältnis haben. Für eine Ausbeute von 80 % ist bei der konventionellen PF-RO ein zweistufiger Ausbau, mit einer jeweiligen Ausbeute von 50 bis 60 %, notwendig /8/. Zudem ergibt sich im Konzentrat eine Aufkonzentrierung der Wasserinhaltsstoffe um den Faktor 5.

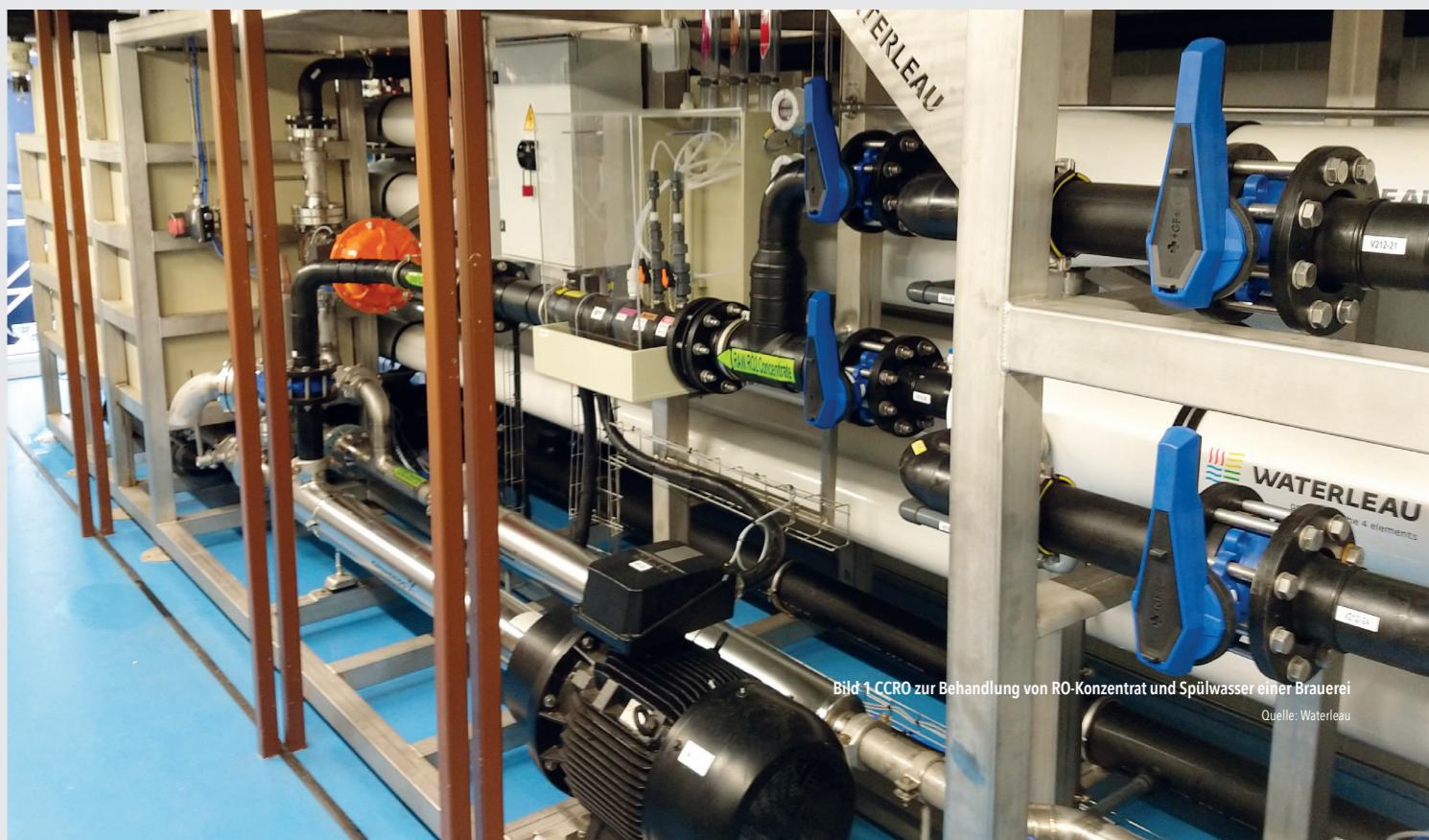


Bild 1 CCRO zur Behandlung von RO-Konzentrat und Spülwasser einer Brauerei
Quelle: Waterleau

Obwohl die RO als führende Technologie zur Entsalzung angesehen wird /8/, bringt sie je nach Anwendung verschiedene Nachteile mit sich /9/. Für die SWRO sind vor allem die Energiekosten, die knapp die Hälfte der Wasserkosten ausmachen können, die relativ geringe Ausbeute sowie das Auftreten von Fouling problematisch /4, 10, 11/. Hemmnisse bei der BWRO sind durch die Konzentratentsorgung gegeben /9/. Diese ist besonders für die Nutzung der RO zur kommunalen Wasserversorgung ein Hindernis. Alle Entsorgungswege für die Konzentrate (Direkt- oder Indirekteinleitung) sind Bestandteil der Anlagengenehmigung mit Zustimmung der zuständigen Wasserbehörden. In den letzten Jahren wird die Einleitung von Konzentraten in Gewässer zunehmend kritisch betrachtet, insbesondere wenn diese naturfremde anthropogene Spurenstoffe inklusive zugesetzter Aufbereitungsstoffe, wie Antiscalante (AS) oder Nährsalze in hohen Konzentrationen enthalten. Da die Verweigerung der Einleitgenehmigung i. d. R. dem Aus der RO gleichkommt, sind Lösungen gefragt, die den Einsatz dieser innovativen und mit vielen Vorteilen versehenen Technologie auch in der Wasserversorgung langfristig sichern. Ein vielversprechender, neu aufkommender Prozess ist die Closed Circuit RO (CCRO). Das Verfahren verspricht sowohl einen geringeren Energiebedarf, als auch eine verminderte Anfälligkeit für Fouling und Scaling selbst bei hohen Ausbeuten und einer kompakten Bauweise /12/. Weiterhin können möglicherweise auch die Einsatzmengen von AS verringert werden /13/. Im Folgenden werden die Funktionsweise der CCRO-Technologie erläutert, Vorteile benannt, Anwendungsfelder vorgestellt und ein Ausblick gegeben.

CCRO - Verfahrensbeschreibung

Die CCRO ist eine Batch-Prozessführung der RO und wurde erstmals von /14/ beschrieben. Im Batch-Betrieb wird einem definierten Wasservolumen (Charge), bei vollständiger Kreislaufführung des Konzentrats, solange Permeat entzogen, bis die gewünschte Zielausbeute und damit die maximale Konzentration im Kreislauf erreicht ist /15/. Das Konzentratvolumen wird daraufhin aus dem System gedrängt und der Prozess beginnt mit einer frischen Charge von Neuem. Im Gegensatz zu einem voll-

ständigen Batch-Betrieb, wird die CCRO im Semi-Batch betrieben (Bild 2). Hierbei wird das rezirkulierte Konzentrat (Q_R), bevor es der Membranstufe erneut zugeführt wird, mit kontinuierlich eingeleitetem Feed (Q_F) gemischt /15, 16/. Im Allgemeinen werden nur kurze, mit maximal 3 bis 4 Spiralwickelementen gefüllte Druckrohre verwendet /3/. Der CCRO-Prozess wird in zwei Betriebsweisen unterteilt /17/. Im ersten Modus, im Closed Circuit (CC), sind Feed-Strom (Q_F) und Permeat-Strom (Q_P) auf Grund von Massenerhaltung gleich, da der Konzentrat-Strom (Q_K) bei geschlossenem Spülventil Null ist /4/. Üblicherweise werden die Pumpen bei konstantem Durchfluss und variablem Druck betrieben /18/. Durch den Anstieg des osmotischen Drucks mit

der Zeit, in Folge der Aufkonzentrierung durch die Konzentrat-Rezirkulation /4/, wird der Pumpendruck erhöht, um konstanten Durchfluss zu gewährleisten (Bild 3). Die Hochdruckpumpe (HP) baut den notwendigen Druck auf, um im CC einen Fluss von $Q_F = Q_P$ herzustellen, während die Kreislauffpumpe (CP) zur Konzentrat-Rezirkulation und zur Kompensation des vergleichsweise geringen Druckabfalls genutzt wird /14/. Das Ende eines CCs wird durch Erreichen eines Sollwerts eingeleitet, wie z. B. maximaler Druck, maximale Leitfähigkeit im Konzentrat oder volumetrisch (Permeat) /18/. Im zweiten Modus, dem Flush-Mode (FL), öffnet sich das Spülventil. Die Kreislaufführung unterbricht und das Konzentrat wird mittels Feed aus dem System verdrängt /17/. Nachdem der Betriebsdruck auf ein Minimum

abgesunken ist, wird ein neuer CC eingeleitet. Hierdurch entsteht der für die CCRO typische sägezahnförmige Verlauf des Drucks (Bild 3) und der Salzkonzentration mit der Zeit. Während im CC aufgrund des geschlossenen Kreislaufs eine Ausbeute von 100 % vorliegt, ist die Ausbeute im FL-Mode durch das geöffnete Spülventil und demzufolge verringerten Druck, kleiner (z. B. 35 % /20/). Die Dauer der Modi (t_{CC} und t_{FL}) variiert, wobei $t_{CC} > t_{FL}$ ist. In den Studien von /17/ und /18/ wurde t_{CC} mit 85–90 % der Gesamtzeit angegeben. Aus der Dauer der Modi und der jeweiligen Ausbeute ergibt sich die durchschnittliche Gesamtausbeute des Prozesses (i. d. R. > 80 % siehe z. B. /20/).

Vorteile der CCRO

Anders als in konventionellen PF-RO ist die Ausbeute einer CCRO-Anlage weitgehend unabhängig vom Design und durch die Kreislaufführung des Konzentrats kann auch ohne ERD ein großer Teil der Druck-Energie weiter für die Entsalzung genutzt werden /18/. Eine hohe Ausbeute ist mit nur einer Stufe erreichbar, da die Aufkonzentrierung nicht wie in einer mehrstufigen Anlage räumlich, sondern zeitlich geschieht /4/. Gegenüber einer herkömmlichen PF-RO werden weniger Membran-Elemente bei gleicher Ausbeute und höherem sowie gleichmäßiger verteiltem Flux benötigt. Die CCRO soll daher verringerte Investitionskosten und einen geringeren Platzbedarf aufweisen /18/.

Verschiedene Studien (z. B. /18/) haben gezeigt, dass Batch-Verfahren für Fouling und Scaling weniger anfällig sind. Allerdings sind die Hintergründe dessen nicht ausreichend geklärt /15/. Als möglicher Grund für die geringere Scaling-Anfälligkeit wird u. a. mit der kürzeren hydraulischen Verweilzeit (HRT) argumentiert /15/. Dadurch kann die HRT einer übersättigten Lösung kleiner als die Induktionszeit zum irreversiblen Scaling gehalten werden. Laut /12/ ist ein CCRO-Zyklus kürzer als die Induktionszeit der meisten gelösten Salze.

Auf Grund der Verwendung von wenigen Elementen in kurzen Druckrohren verringern sich laut /3/ typische Probleme des ersten und letzten Elements, die aus PF-RO-Anlagen bekannt sind. Während das erste Element bei der PF-RO durch hohen Flux für partikuläres und Bio-Fouling anfällig ist,

ist das letzte Element durch abnehmenden Fluss und damit geringere Überströmungsgeschwindigkeit sowie hohe Salzkonzentrationen für Scaling anfällig. Außerdem wird vermutet, dass schwankende Salzkonzentrationen und variierender Druck bakterielles Wachstum hemmt /21, 3/. Hohe Strömungsgeschwindigkeiten erhöhen zudem die Scherkräfte in den Membrankanälen und verringern die Tendenz zu Anlagerungen /4/. Es wird zudem vermutet, dass sich gebildete Salzpräzipitate durch den zyklischen Betrieb rücklösen können /15/. Über eine geringe Anfälligkeit für Silicat-Scaling wird von /13/ berichtet. In Laborversuchen konnten trotz einer Ausbeute > 90 %, Konzentrationen von bis zu 1.800 mg SiO₂/l im Konzentrat und ohne Verwendung von AS keine signifikanten Anzeichen für Scaling festgestellt werden /13/. Für durch Calcium-Sulfat-Scaling limitierte Anlagen wurde berechnet, dass ein Batch-Verfahren die Ausbeute von 60 auf > 90 % erhöhen kann /15/.

Auch für eine Steigerung der Energieeffizienz von RO-Anlagen ist laut /22/ eine zeitlich variierende Prozessführung vielversprechend. In der Studie von /4/ wurde hierzu die Energieeffizienz unterschiedlicher RO-Konfigurationen (ein- und mehrstufige PF-RO, CCRO) theoretisch untersucht. Die Autoren weisen der BWRO im CCRO Betrieb mit einer Energieeinsparung von ca. 40 % ein besonderes Potenzial zu. Auch /12/ kommt beim Vergleich einer mehrstufigen PF-RO mit der CCRO mittels Modellierung zu einem ähnlichen Ergebnis. Ursächlich ist, der während einer gesamten CC nur minimal über dem osmotischen Druck des Feeds liegende Betriebsdruck. Nur der maximale Druck einer CCRO am Ende des CC entspricht dem konstant hohen Betriebsdruck der PF-RO. Der mittlere Druck und der damit verbunden Energie-Input ist daher in der CCRO geringer /12/.

Anwendungen

Ein weiterer in der Literatur beschriebener Vorteil der CCRO ist deren Flexibilität bezüglich der Feed-Zusammensetzung verbunden mit einem breiten Anwendungsfeld, wie der klassischen SWRO, der Behandlung von industriellen Abwässern, oder der Reduktion von Bor und Nitrat /3/. Auch für WW-Reuse wurde die CCRO bereits erprobt /17/. In Laborversuchen wurde

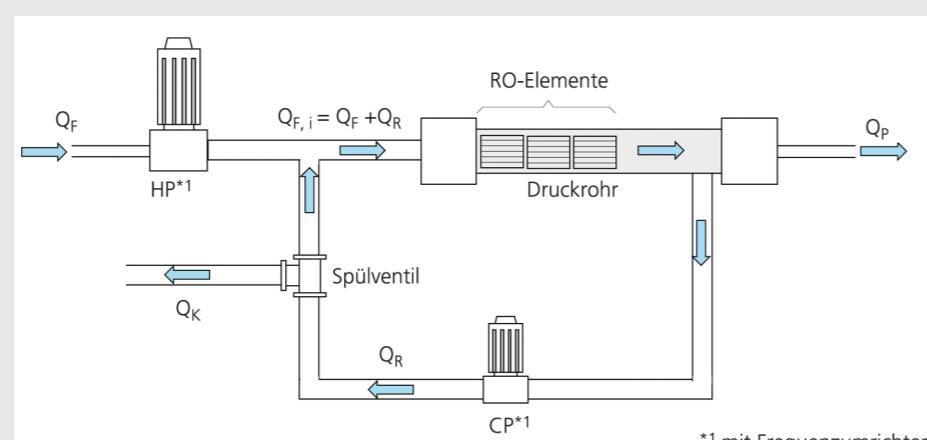


Bild 2 Schematische Darstellung des CCRO-Prozesses (verändert nach /3/). Andere Varianten der CCRO, wie zum kontinuierlichen Betrieb, wurden u. a. von /3/ beschrieben.

Quelle: Futterlieb

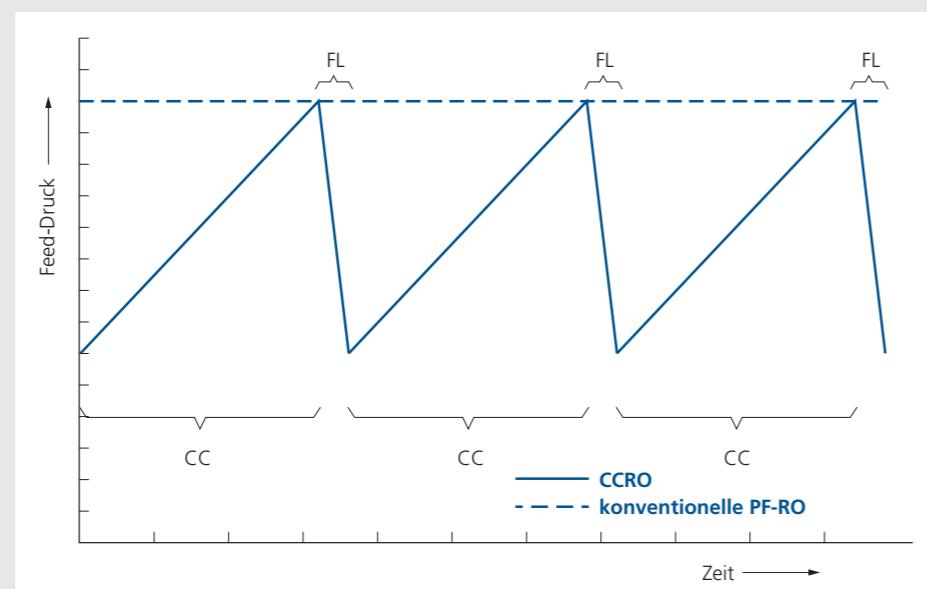


Bild 3 Idealisierter Feed-Druck in Abhängigkeit von der Zeit in einer konventionellen PF-RO und in einer CCRO (verändert nach /19/)

Quelle: Futterlieb



Für jede Anwendung das richtige Produkt

Seit Jahrzehnten werden rotierende Verdrängerpumpen als Fördersysteme für alle Medien in der Abwasserbehandlung eingesetzt. Aufgrund ihrer Regelcharakteristik gewährleisten diese Pumpen einen sicheren und zuverlässigen sowie effizienten Prozessablauf.

Gut, wenn man auswählen kann!

- TORNADO® Drehkolbenpumpen
- NEMO® Exzenterorschneckenpumpen
- M-Ovas® Zerkleinerer
- N.Mac® Doppelwellenzerkleinerer



M-Ovas® Zerkleinerer und NEMO® Exzenterorschneckenpumpe

NETZSCH

NETZSCH Pumpen & Systeme GmbH
Geschäftsfeld Umwelt & Energie
Tel.: +49 8638 63-1010
info.nps@netzsch.com
www.netzsch.com

das Potenzial der CCRO-Technologie für die Behandlung komplizierter Abwasser-
matrices der Öl- und Gasindustrie aufge-
zeigt /16/. Die Behandlung von RO-Kon-
zentraten der Inlandsentsalzung zur Redu-
zierung der zu entsorgenden Konzentrate
ist ein weiteres vielversprechendes Anwen-
dungsfeld /15/.

Laut /23/ bietet sich die CCRO vor allem für kleinere Anlagen (< 100 m³/h) an, da es für diese weder wirtschaftlich ist, mehrere Stufen zur Steigerung der Ausbeute noch einen ERD zur Erhöhung der Energieeffizienz zu implementieren. Für die BWRO hat eine CCRO bei einer Ausbeute von 80 % einen vergleichbaren Energiebedarf wie eine dreistufige PF-RO /24/. Weiterhin ermöglicht die CCRO-Technologie die Entkopplung von Feed-Strom und Überströmungsgeschwindigkeit, was auch bei kleinen Feed-Strömen und unterschiedlichen Feed-Zusammensetzungen eine effiziente Überströmung der Membranen ermöglicht /23/.

Ein Beispiel für den flexiblen Betrieb ist die Implementierung des CCRO-Prozesses in eine Brauerei zur Reduzierung des Wasser-
verbrauchs, die in der Studie von /21/ be-
schrieben wurde. In der Brauerei wird eine CCRO-Anlage (Bild 1) genutzt, um zwei gänzlich verschiedene Abwässer zu behan-
deln. Zum einen ein RO-Konzentrat, welches einen hohen Salzgehalt und daher ein starkes Scaling-Potenzial aufweist und zum anderen ein vorbehandeltes (UF) Spülwas-
ser, das aufgrund biologischer Belastung Bio-Fouling auf der Membran induziert. Die besondere Herausforderung ist, dass beide Abwässer diskontinuierlich anfallen, weshalb in Abhängigkeit von der Zeit entweder Scaling oder Bio-Fouling problematisch sein können.

Durch die hohen Ausbeuten der CCRO ver-
bessern sich möglicherweise die Rahmenbe-
dingungen zur Rückgewinnung von Salzen aus Konzentraten, da die hohen Konzentra-
tionen verbunden mit kleinen Volumina eine Extraktion wirtschaftlicher macht /13/. Da die CCRO weitestgehend klassische Komponenten konventioneller Anlagen nutzt, ist auch ein Umbau bestehender RO-Anlagen denkbar /15/.

Ausblick

Die vorgestellte Literaturrecherche legt nahe, dass die CCRO-Technologie für ein breites Anwendungsfeld eine vielverspre-

chende Alternative zur klassischen PF-RO darstellt. Allerdings ist die Technologie noch relativ jung und viele Ergebnisse basieren auf Labor- oder Pilotversuchen sowie auf theoretischen Betrachtungen und Model-
lierungen. Positive Modellierungsergebnisse hinsichtlich Fouling, Scaling sowie Energieeffizienz müssen nun zum einen durch praktische Versuche bestätigt und zum anderen in Großanlagen über einen längeren Zeitraum untersucht werden. Diesbezüglich muss sich insbesondere zeigen, wie sich der zeitlich varierende Druck auf Membranen und Pumpen auswirkt, die nicht auf schwankenden Betrieb, sondern i. d. R. auf einen optimalen Druckbereich ausgelegt sind /4/.

In einem durch die Arbeitsgruppe Panglisch an der Universität Duisburg-Essen bearbei-
teten Arbeitspaket innerhalb des vom Bun-
desministerium für Bildung und Forschung (BMBF) unter dem Aktenzeichen 02WA-
V1530C geförderten Projekts Kontrisol (Infokasten) soll eine CCRO-Anlage unter Laborbedingungen und später an einem Praxis-Standort untersucht werden. Das Ziel dabei ist, eine möglichst hohe Ausbeute bei minimalem bzw. keinem Einsatz von AS zu erreichen. Forschungsbedarf besteht vor allem darin, das Verhalten der Prozessfüh-
rung bezüglich des Scalings besser zu ver-
stehen. Diesbezüglich soll auch eine neue Technologie zur Früherkennung von Scaling getestet werden.

■ **Martin Futterlieb,**

Prof. Dr.-Ing. Stefan Panglisch
Universität Duisburg-Essen,

**Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik
und Wassertechnik**
martin.futterlieb@uni-due.de

Forschungsprojekt KonTriSol

Das vom BMBF geförderte Vorhaben soll die bestehenden technischen und genehmigungs-
rechtlichen Hürden für den Einsatz der NF/RO-
Technologie in der Trinkwasseraufbereitung be-
seitigen, praxistaugliche und überprüfte techni-
sche Lösungen bereitstellen und die Bewertung
und Auswahl von Technologie und Handlungsal-
ternativen durch ganzheitliche Bewertungskon-
zepte unterstützen. Damit soll aktiv die Einsatz-,
Transfer- und Exportfähigkeit dieser Lösungen
auch in andere Anwendungsfelder und außer-
deutsche Märkte unterstützt werden.
<https://kontrisol.de/projekt/>

Danksagung

Die Autoren danken dem BMBF für die Förderung des Forschungsvorhabens sowie Dr. Martin Brockmann und Korneel Caron von der Firma Waterleau (<https://www.waterleau.com/de>) für einen praktischen Einblick in die CCRO-Technologie.

Das ausführliche Literaturverzeichnis wird von den Autoren auf Anfrage gern bereit gestellt.

Literatur:

- /1/ S. F. Anis, R. Hashaikeh, N. Hilal, Desalination (2019)
- /2/ S. Loeb, S. Sourirajan, *Adv. Chem. ACS.* 38 (1963)
- /3/ A. Efraty, *Desalin. Water Treat.* (2012)
- /4/ S. Lin, M. Elimelech, *Desalination* (2015)
- /5/ M. Qasim, M. Badrelzaman, N. N. Darwish, N. A. Darwish, N. Hilal, *Desalination* (2019)
- /6/ O. Kedem, G. Zalmon, *Desalination* (1997)
- /7/ N. Ghaffour, T. M. Missimer, G. L. Amy, *Desalination* (2013)
- /8/ L. F. Greenlee, D. F. Lawler, B. D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, *Water Res.* (2009)
- /9/ R. L. Stover, in 14 *AIChE Annual Meeting* (2014)
- /10/ M. A. Shannon et al., *Nature* (2008)
- /11/ J. Sohn, R. Valavala, J. Han, N. Her, Y. Yoon, *Environ. Eng. Res.* (2011)
- /12/ R. L. Stover, in *AMTA/AWWA Membrane Technology Conference and Exposition* (2013).
- /13/ T. M. Motchan, *Master thesis, TU Delft* (2019).
- /14/ A. Efraty, R. N. Barak, Z. Gal, *Desalin. Water Treat.* (2011)
- /15/ D. M. Warsinger et al., *Water Res.* (2018)
- /16/ S. M. Riley, D. C. Ahoor, K. Oetjen, T. Y. Cath, *Desalination* (2018)
- /17/ E. Y. Idica, B. W. Faulkner, S. Trussel, *Desalin. Water Purif. Res. Dev. Program Re* (2017)
- /18/ R. L. Stover, N. Efraty, IDA J. *Desalin. Water Reuse* (2012)
- /19/ R. L. Stover, in 12. *American Institute of Chemical Engineers Annual Meeting* (2012).
- /20/ A. Efraty, *Desalin. Water Treat.* 42, (2012).
- /21/ C. Caron, M. Brockmann, *Brauwelt* (2020) eingereicht
- /22/ D. M. Warsinger, E. W. Tow, K. G. Nayar, L. A. Maswadeh, J. H. Lienhard V, *Water Res.* (2016)
- /23/ L. Song, B. Schuetze, K. Rainwater, *Texas Water Development Board* (2012).
- /24/ T. Qiu, P. A. Davies, *Water (Switzerland)* (2012)