

**BMUB -  
UMWELTINNOVATIONSPROGRAMM**

**Abschlussbericht**

**zum Vorhaben:**

Kreislaufverfahren zur Nutzung NaCl-haltiger Prozessabwässer  
Nka3-002031

**Fördernehmer/-in:**

Covestro Deutschland AG

**Umweltbereich**

(Wasserversorgung und Abwasserentsorgung, Ressourceneffizienz)

**Laufzeit des Vorhabens**

01.09.2014 bis 31.03.2016

**Autor**

Huber / Dr. Rische

**Gefördert aus Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt,  
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit**

**Stand 23.02.2017**

## Berichts-Kennblatt

Aktenzeichen: NKa3-002031	Vorhaben-Nr.:2031
<b>Titel des Vorhabens:</b> Kreislaufverfahren zur Nutzung NaCl-haltiger Prozessabwässer	
<b>Autor(en); Name(n), Vorname(n)</b>  Huber, Thomas Dr. Rische, Thorsten	<b>Vorhabenbeginn:</b> 01.09.2014  <b>Vorhabenende (Abschlussdatum):</b> 31.03.2016
<b>Fördernehmer/ -in ( Name, Anschrift )</b>  Covestro Deutschland AG Rheinuferstr. 7-9 47829 Krefeld	<b>Veröffentlichungsdatum:</b>   <b>Seitenzahl: 28</b>
<b>Gefördert im Rahmen des Umweltinnovationsprogramms des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit</b>	
<b>Kurzfassung</b> Durch den Einsatz von Natronlauge (NaOH) und Chlor (Cl <sub>2</sub> ) bei der Herstellung von Kunststoffen wie z.B. Polycarbonat (PC) entstehen in Abhängigkeit vom Verfahren verdünnte Natriumchlorid (NaCl)-haltige Prozessabwasserströme, mit einer NaCl-Konzentration um die 5% - 10%. Die Prozessabwässer wurden bisher, nach Entfernung von organischen Bestandteilen, in Oberflächengewässer eingeleitet. Durch das umgesetzte Verfahren der Wiedergewinnung von Teilen des in den Prozessabwässern der PC-Produktion enthaltenen Natriumchlorids und dessen Rückführung als Rohstoff in die NaCl-Elektrolyse wird zum einen ein Beitrag zur Reduzierung des Salzeintrages in Oberflächengewässer geleistet, zum anderen das Wasser aus dem Abwasser genutzt und dadurch die Rohstoffressource Wasser geschont. Im Rahmen der Maßnahme wurde erstmalig in Deutschland eine Anlage im industriellen Maßstab erbaut, die der Rückführung von verdünntem (5-10%) NaCl-haltigem Abwasser in die Chlorelektrolyse dient, nach vorheriger Aufreinigung des Abwassers mittels Aktivkohle. Die Durchführung der Baumaßnahme erfolgte planmäßig, ebenso die Inbetriebnahme. Aktuell läuft die Anlage störungsfrei mit einem Durchsatz von 30m <sup>3</sup> /h, dieser soll kontinuierlich auf 50m <sup>3</sup> /h erhöht werden. Diese Abwassermengen werden nunmehr einer Nutzung als Rohstoff zugeführt, verbunden mit folgenden positiven Effekten: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Verminderung des Eintrags von salzhaltigem Abwasser in Oberflächengewässer</li> <li>- Einsparung der Ressourcen voll entionisiertes Wasser und Salz für die Chlorproduktion</li> </ul>	
<b>Schlagwörter</b> Abwasserbehandlung, Kreislaufwirtschaft, industrielles Abwasser, Salzlösung, salzhaltiges Abwasser, NaCl	
<b>Anzahl der gelieferten Berichte Papierform:</b>  8 (ein ungebundenes Exemplar) Elektronischer Datenträger: pdf	<b>Sonstige Medien:</b>  Veröffentlichung im Internet geplant auf der Webseite des Umweltinnovationsprogramms: <a href="http://www.umweltinnovationsprogramm.de">www.umweltinnovationsprogramm.de</a>

**Report Coversheet**

Reference-No. Federal Environment Agency: NKa3-002031		Project-No.: 2031	
Report Title: Circular process to use industrial waste water streams containing sodium chlorine			
Author/Authors (Family Name, First Name): Huber, Thomas Dr. Rische, Thorsten		Start of project: 01/09/2014	
		End of project: 31/03/2016	
Performing Organisation (Name, Address): Covestro Deutschland AG Rheinuferstr. 7-9 47829 Krefeld		Publication Date:	
		No. of Pages: 28	
Funded in the Environmental Innovation Programme of the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation, Building and Nuclear Safety.			
<p>Summary (max. 1.500 characters):</p> <p>When using caustic soda and chlorine to produce polymers like polycarbonate or its usage to produce raw materials for foams wastewater streams containing salt (NaCl) result. Depending on the process the concentration of the salt varies. Wastewater streams containing 5 - 10 w-% of salt are discharged into surface water after treatment. This leads to increasing salt concentration of surface waters that may harm living organisms.</p> <p>By this project for the first time in Germany a plant has been implemented at an industrial scale to use diluted brine (5-10 w-% of NaCl) of an industrial wastewater stream from polycarbonate production as raw material within membrane electrolysis to produce chlorine. After elimination of organic compounds the wastewater stream is used as educt stream in the chloralkali electrolysis. The project contributes to reducing environmental impact by discharging less salt into surface water, and by reducing the consumption of demineralized water for production purposes.</p> <p>The plant is under operation without any problems with a flow of 30m<sup>3</sup>/h. The flow shall be increased up to 50m<sup>3</sup>/h. Chlorine production currently runs without problems caused by the usage of recycled thinned brine as well.</p> <p>Positive environmental effects of the process are:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Reduction of the impact of discharging salt containing wastewater streams into surface waters by reducing absolute amount of salt</li> <li>- Decreased consumption of demineralized water and salt</li> </ul>			
<p>Keywords:</p> <p>Wastewater treatment, circular economy, industrial wastewater, brine, NaCl</p>			

<sup>1</sup> soweit zutreffend bitte einfügen

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	4
1.1 Kurzbeschreibung des Unternehmens.....	4
1.2 Ausgangssituation .....	4
<b>2. Vorhabenumsetzung</b> .....	<b>7</b>
2.1. Ziel des Vorhabens .....	7
2.2. Darstellung der technischen Lösung .....	7
2.3. Darstellung der Umsetzung des Vorhabens .....	12
2.4. Behördliche Anforderungen (Genehmigungen) .....	17
2.5. Erfassung und Aufbereitung der Betriebsdaten .....	17
<b>3. Ergebnisse</b> .....	18
3.1. Bewertung der Vorhabendurchführung .....	18
3.2. Stoff- und Energiebilanz .....	18
3.3 Umweltbilanz .....	19
3.4. Konzeption, Durchführung und Ergebnisse des Messprogramms .....	21
3.5. Wirtschaftlichkeitsanalyse.....	22
3.6. Technischer Vergleich zu konventionellem Verfahren .....	23
<b>4. Empfehlungen</b> .....	24
4.1 Erfahrungen aus der Praxiseinführung.....	24
4.2 Modellcharakter (Verbreitung und weitere Anwendung des Verfahrens/ Anlage/ Produkt) .....	24
<b>5. Zusammenfassung / Summary</b> .....	25
<b>6. Literatur</b> .....	28
<b>7. Anhang</b> .....	28

---

<sup>2</sup> Soweit durchgeführt

## 1. Einleitung

### 1.1 Kurzbeschreibung des Unternehmens

Covestro ist ein international tätiger Hersteller von Polymeren und Hochleistungskunststoffen. Zur Produktpalette zählen Polycarbonate, Polyurethane, Lacke, Klebstoffe und Spezialrohstoffe. Hauptabnehmer sind die Automobil- und Bauindustrie, die Elektro- und Elektronikbranche, Hersteller von Sport- und Freizeitartikeln. Das Unternehmen ist weltweit mit 30 Produktionsstandorten vertreten, beschäftigt weltweit 16.500 Mitarbeiter, davon über 6.000 an den deutschen Standorten Leverkusen, Dormagen, Krefeld-Uerdingen und Brunsbüttel. Das Projekt wurde mit den am Standort Uerdingen anfallenden Prozessabwässern aus der dortigen Polycarbonat-Produktion durchgeführt. Die Projektleitung lag im Verantwortungsbereich des Polycarbonat-Betriebes, die Durchführung erfolgt in enger Zusammenarbeit mit der Engineering-Abteilung der Bayer Technology Services GmbH sowie dem Bereich der Chlorerzeugung der Covestro.

### 1.2 Ausgangssituation

Hohe Salzfrachten in Oberflächengewässern sind problematisch für die Trinkwasseraufbereitung. Die empfohlene Salzkonzentration im Trinkwasser beträgt 500-750 ppm. Z.B. versorgen viele Städte Millionen von Menschen mit Wasser aus Flüssen mit Trinkwasser. Dabei müssen für die Trinkwasseraufbereitung im Wasser gelöste Salze wieder aufwändig entfernt werden.

Hohe Salzkonzentrationen schädigen darüber hinaus die Organismen im Wasser, sowie die Pflanzen, die damit bewässert werden. Unbestritten ist auch, dass in den Rohren des Trinkwasserversorgungsnetzes die Korrosion aufgrund der Salzbelastung beschleunigt abläuft. Solche Schäden führen auch in der industriellen Brauchwasserverwendung (z.B. die Nutzung von Flusswasser als Kühlwasser) und in der Elektrizitätswirtschaft bei der Kreis- und Rücklaufkühlung zu Schwierigkeiten. Die anthropogene Salzfracht des Rheins stammt überwiegend aus Bergbau, Soda-Industrie und chemischer Industrie.

Natronlauge und Chlor sind unverzichtbare Grundchemikalien in der chemischen Industrie. Dies wird unter anderem darin ersichtlich, dass 60-70% aller chemisch hergestellten Produkte in ihrem Herstellprozess mit Natronlauge oder Chlor in Kontakt gekommen sind. Weltweit wurden im Jahr 2011 ca. 70 Mio. t Chlor und 79 Mio. t Natronlauge hergestellt (gerechnet als 100%ige Natronlauge, die Natronlauge fällt in gelöster Form an und wird als Lösung unterschiedlicher Konzentrationen in Folgeproduktionen eingesetzt), davon ca. 5 Mio. t Chlor und 5,6 Mio. t Natronlauge (100%) in Deutschland. Dafür wurden ca. 7,6 Mio. t Natriumchlorid verarbeitet. Natronlauge und Chlor werden elektrolytisch aus einer wässrigen 25,5%igen Natriumchlorid-Lösung (NaCl, VE-Wasser<sup>1</sup>) hergestellt (NaCl-Elektrolyse) und zählen zu den großtechnisch hergestellten Grundchemikalien.

Sowohl Chlor als auch Natronlauge verbleiben bei den meisten chemischen Prozessen nicht

---

<sup>1</sup> Zur Herstellung der NaCl-Lösung muss das verwendete Wasser vollständig entsalzt sein. Das vollständig entsalzte Wasser wird als VE-Wasser bezeichnet.

im Produkt sondern fallen in Form von NaCl im Prozessabwasser gelöst an. Eine ideale Verwendungsmöglichkeit stellt der Einsatz in der NaCl-Elektrolyse dar.

Mit einer Nutzung von salzhaltigem Prozessabwasser in der NaCl-Elektrolyse besteht die Möglichkeit, einen Stoffkreislauf zu schließen: Aus Kochsalzlösung werden in der Chlorelektrolyse Chlor und Natronlauge hergestellt, diese Stoffe werden in der Polycarbonatproduktion zur Herstellung von Polycarbonaten genutzt. Bei der Herstellung von Polycarbonat fällt als Nebenprodukt NaCl in Form einer verdünnten Lösung an und wird im Abwasserstrom aus dem Prozess ausgeschleust. Diese NaCl-Lösung wird mit dem innovativen Verfahren wieder in der Chloralkali-Elektrolyse zu Chlor und Natronlauge umgesetzt. Damit ist der Kreislauf geschlossen. Allerdings müssen vor der Zuführung zur NaCl-Elektrolyse Vorkehrungen getroffen werden, um keine Schädigungen in der Elektrolyse hervorzurufen und dadurch bedingt eine Steigerung des Energieverbrauchs bei der Herstellung von Chlor zu bedingen, welches die ökologischen und ökonomischen Vorteile zunichtemachen würde.

Die NaCl-haltigen Prozessabwässer fallen häufig stark verdünnt an und enthalten Verunreinigungen (z.B. Lösungsmittel, Katalysator, organische Bestandteile), die beim Einsatz in einer Chloralkali-Elektrolyse in der Regel zu einer Erhöhung des Energiebedarfs und zu einer Verminderung der Lebenszeit der Elektrolysezellen führen. Organische Bestandteile können verschiedenste negative Effekte auf die Elektrolyseperformance ausüben. Durch Absenkung der Oberflächenspannung kann es zu starker Schaumbildung (Chlor-Elektrolyt) in der Elektrolysezelle kommen, wodurch die Zellspannung und damit der Energieverbrauch steigen. Weiterhin können wasserlösliche organische Verunreinigungen die ionenselektive Membran blockieren, wodurch ebenfalls die Spannung steigt. Die Blockierung der Membran ist meist irreversibel, so dass die Spannung bei kontinuierlicher Zuführung der Verunreinigung kontinuierlich steigt. Im Normalbetrieb der Elektrolyse darf die Zellspannung nicht mehr als 10 mV pro Jahr steigen, andernfalls werden betroffene Elektrolyseure ausgebaut und einer Wartung unterzogen. In Laborversuchen konnte gezeigt werden, dass bei unvollständiger Entfernung von Verunreinigungen Spannungsanstiege von 70 mV in 8 Wochen beobachtet werden.

Vor der Umsetzung der Pilotanlage wurden bei Covestro die NaCl-haltigen Prozessabwässer nach Reinigung verworfen. Ansätze zur Nutzung von NaCl-haltigen Prozessabwässern waren bekannt: Von der Firma SABIC ist ein Verfahren zum Recycling von NaCl-haltigem Abwasser aus der Polycarbonatproduktion bekannt. In dem Patent WO 2001038419, „Method and apparatus for the production of polycarbonates with brine recycling“ (General Electric – heute SABIC) wird ein Verfahren beschrieben, bei dem der Abwasserstrom mit mindestens 10 Gew.-% NaCl (in der Beispielanlage 15 Gew.-%), optional nach Filtration, mit Ozon behandelt wird um Phenol, Bisphenol A und Chlormethyltrimethylammoniumchlorid zu entfernen. Danach werden nach Einstellen des pH-Wertes mit HCl Carbonate ausgetrieben und anschließend thermisch oder mit anderen Verfahren aufkonzentriert, so dass eine mindestens 20%-ige NaCl-haltige Lösung (bevorzugt 23-26%ig) entsteht. Bei der Ozonolyse und dem destillativen Aufkonzentrierungsschritt des SABIC-Verfahrens können enthaltene organische Verunreinigungen entfernt werden. Das Patent ist für einen Konzentrationsbereich von NaCl in Industrieabwasser zwischen 10 und 20 Gew.-% beschrieben. Darüber hinaus betreibt

SABIC in den Niederlanden eine Anlage, die Ähnlichkeiten zu dem bei der Covestro betriebenen Verfahren aufweist.<sup>2</sup>

**Mit diesem Projekt wird erstmalig in Deutschland die wirtschaftliche Machbarkeit der Nutzung von salzhaltigem Abwasser mit einem Salzgehalt kleiner 10% gezeigt.**

Um verdünnte NaCl-haltige Prozesswässer in der NaCl-Elektrolyse einzusetzen und in der oben beschriebenen Art und Weise NaCl als Rohstoff nutzen zu können ist es notwendig diese zu reinigen. Für die Reinigung von Prozessabwässern gibt es bestehende Verfahren, wie z.B. in den Patenten EP 1200359, „Verfahren zum Abbau organischer Verbindungen in Wasser“ BAYER, (jetzt: Covestro) und EP 2096131, „Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat“ beschrieben. Gegenstand der Patente ist die Behandlung industriellen Abwassers mit Ozon (EP 1200359) bzw. Aktivkohle (EP 2096131) zum Abbau organischer Verbindungen in Wasser. Im EP 1200359 wird das Abwasser dahingehend spezifiziert, dass es einen TOC von mehr als 2 ppm aufweist und daneben gelöste Kohlensäure oder Carbonate sowie einen Kochsalzgehalt von 2- 20 Gew.-% enthält und zur Nutzung des industriellen Abwassers zur Herstellung von Chlor in einer Elektrolyse verwendet wird.

Vor Beantragung des Projektes bei Covestro wurden umfangreiche Untersuchungen zum Einfluss organischer Verunreinigungen auf die Performance der NaCl-Elektrolyse durchgeführt. In diesem Kontext existiert auch das Patent EP1200359. Die Vorversuche erfolgten in Laborzellen mit 10 x 10 cm Elektrodenfläche und technisch relevanten Stromdichten von 4 kA/m<sup>2</sup>. Für die Laborzellenversuche wurden gereinigte NaCl-haltige Prozessabwässer (ca. 7% Salzgehalt) aus Polycarbonatproduktionsanlagen eingesetzt. Die Laborzellen wurden vollkontinuierlich betrieben. Es wurden unterschiedliche Reinigungsverfahren für die NaCl-haltigen Prozessabwässer erprobt. Als die technisch und wirtschaftlich sinnvollste Reinigungsmethode erwies sich dabei ein mehrstufiges integriertes Verfahren mit den Prozessschritten „Neutralisation der anfallenden Lösung“, „Adsorption der Organika-Reste durch Behandlung mit Aktiv-Kohle“ und „Entfernung von CO<sub>2</sub> durch Ansäuern der NaCl-Lösung mit Salzsäure“. Bei Einsatz dieser gereinigten NaCl-Lösungen konnten bei den Laboruntersuchungen bei Laufzeiten der Laborzellen von mehreren Monaten bis zu einem Jahr keine negativen Einflüsse auf die Zellspannung und die Stromausbeute und damit auf den Energiebedarf der NaCl-Elektrolyse beobachtet werden. Damit war der Proof-of-concept erbracht.

Die Schließung des Kreislaufs zur Nutzung von Prozessabwässern mit einem Salzgehalt kleiner 10% in der Elektrolyse, wurde mit diesem Projekt im nächsten Schritt mit Prozessabwässern im industriellen Maßstab durchgeführt. Damit wird das Verfahren erstmalig in Deutschland großtechnisch implementiert.

<sup>2</sup>[http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n\\_proj\\_id=3092&docType=pdf](http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=3092&docType=pdf); <https://kbam.pod-sabic.com/KBAM/reflection/assets/19576.pdf>

## 2. Vorhabenumsetzung

### 2.1. Ziel des Vorhabens

Durch die fertiggestellte Pilotanlage soll bei erfolgreichem Betrieb unmittelbar die Einleitung von 50 m<sup>3</sup> salzhaltigen Abwassers pro Stunde in den Rhein vermieden und die Schonung entsprechender Trinkwasserressourcen realisiert werden. Der Beitrag zum Gewässerschutz durch verringerte Salzfrachten war die Hauptmotivation des Projektes.

Die Wiederverwendung von 50 m<sup>3</sup> pro Stunde Abwasser mit einem Salzgehalt von 7 Gew.-% in der Chloreelektrolyse geht mit einer Ersparnis von mehr als 30.000 t/a Kochsalz und 400.000 t/a VE-Wasser einher. Dies entspräche einem Treibhauspotential von 6.200 t/a CO<sub>2</sub>-Äquivalenten durch verminderten Ressourceneinsatz (berechnet auf Basis der GaBi 5-Datenbank). Diesen Einsparungen stehen jedoch direkte CO<sub>2</sub>-Emissionen gegenüber, die dadurch entstehen, dass Carbonate, die vorher als Carbonat in die Oberflächengewässer eingeleitet wurden aus dem NaCl-haltigen Prozessabwasser entfernt werden müssen, um eine Nutzung in der NaCl-Elektrolyse zu ermöglichen. Die Carbonate werden mit dem Verfahren zu CO<sub>2</sub> und NaCl umgesetzt und das CO<sub>2</sub> wird als direkte Prozessemission ausgetragen. Zudem werden für das Kreislaufverfahren eine adsorptive Reinigung des Abwassers und zusätzliche Mengen an Natronlauge und Salzsäure benötigt. Eine Gesamtbilanz der CO<sub>2</sub>-Emissionen findet sich im Kapitel 3.3.

Nach erfolgreicher Implementierung und Testung in Krefeld-Uerdingen sollen in einem zweiten Schritt andere Covestro-Standorte ebenfalls diese Technologie anwenden, wodurch theoretisch eine bis zu Verdreißigfachung der Effekte in der Covestro über mehrere Verfahren mit chloridhaltigen Abwässern an den Standorten weltweit erzielt werden könnte. In Ländern wie Thailand oder China ist dabei die Schonung von Trinkwasserressourcen mittlerweile ein vergleichbar wichtiger Treiber wie in Deutschland.

### 2.2. Darstellung der technischen Lösung

Die Covestro betreibt am Standort Krefeld-Uerdingen eine Polycarbonatproduktion (PC), in welcher salzhaltige Abwasserströme anfallen. Die Abwässer aus unterschiedlichen Produktionsschritten wurden bisher gemeinsam durch eine Extraktions- und Strippestufe zur Abtrennung von PC-Resten, dem Katalysator und Lösungsmittel vorbehandelt und zur Endbehandlung in die zentrale Werkskläranlage abgegeben. In der biologischen Klärstufe wird die verbleibende Organika-Restfracht weitestgehend entfernt. Die Salzfracht gelangte über den Auslass der Kläranlage letztendlich in den Rhein.



Abbildung 1: Fließbild PC- Abwässer

Am gleichen Standort betreibt Covestro eine Chloralkali-Elektrolyse in der Kochsalz zur Chlor- und Natronlaugeherstellung als Rohstoff dient. In der Elektrolyse kommt das NaCl als ca.

25%-ige wässrige Lösung (VE-Wasser) zum Einsatz. Neben Chlor als einem der Hauptprodukte in der Elektrolyse sind weitere Produkte Natronlauge (NaOH) und, in Abhängigkeit von der eingesetzten Elektrodentechnologie, Wasserstoff (H<sub>2</sub>). Am Standort Krefeld-Uerdingen werden sowohl die klassische Membranelektrolyse eingesetzt, bei der Wasserstoff als Produkt anfällt, als auch die so genannte SVK-Technologie (SVK = Sauerstoffverzehrkatode), bei der kein Wasserstoff entsteht. Die Natronlauge kommt als Grundchemikalie im Werksverbund Krefeld-Uerdingen in verschiedenen Produktionen zum Einsatz, ebenso wie das Chlor wird sie u.a. bei der PC-Herstellung verwendet.



Abbildung 2: Stoffverbund NaCl- Elektrolyse und PC- Betrieb

Ziel des Projektes ist, durch die industrielle Pilotanlage am Standort Krefeld-Uerdingen die Schließung des NaCl-Stoffkreislaufes zu erproben. Die Schwierigkeit bei der Wiederverwendung liegt darin, dass die Membranen der Chlorelektrolyse äußerst empfindlich sind gegenüber Fremdstoffen bzw. Verunreinigungen. Ablagerungen von unerwünschten Begleitstoffen auf den Membranen führen zu einem Anstieg der Zellspannung, was den Energieverbrauch signifikant in die Höhe treibt und damit mit Ineffizienzen einhergeht und zudem zu einer Schädigung der Membranen führt.

Im Produktionsverbund von Polycarbonat- und Chlorherstellung wird nach Bau und Inbetriebnahme der Anlage ein Teilstrom (ca. 50m<sup>3</sup>/h) des NaCl-haltigen PC-Abwassers (ca. 7% Salzgehalt) gereinigt und dann in die NaCl-Elektrolyse zurückgeführt.

Um einen möglichst hohen Anteil des Natriumchlorids aus dem Abwasser zu recyceln, wird das Abwasser durch die neue, separat errichtete Anlage zur Nutzung in der NaCl- Elektrolyse aufbereitet. Die neu errichteten Anlagenkomponenten sind in *Abb. 3* rot dargestellt. Die wesentlichen neuen Verfahrensstufen der Anlage sind pH-Stellung (*Neutralisation*), um organische Reststoffe durch *Adsorption der Organika* an Aktivkohle zu entfernen sowie eine Entfernung von enthaltenen Carbonaten als CO<sub>2</sub> durch *CO<sub>2</sub>-Entgasung*.

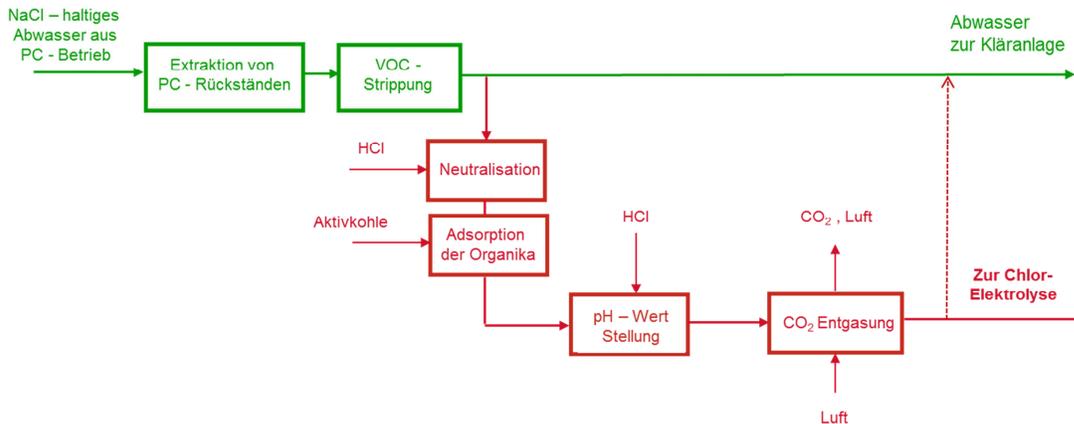


Abbildung 3: Stoffkreislauf PC- Abwasser zur NaCl- Elektrolyse



Abbildung 4: Mobile Adsorber der Adsorptionsstufe

Das durch *Extraktion* und *VOC-Strippung* gereinigte PC-Abwasser wird nicht in die Kläranlage zur weiteren Reinigung übergeben sondern über eine ca. 350m lange Rohrbrückenleitung in den neuen Anlagenteil gepumpt.

In der ersten Stufe (*Neutralisation*) findet eine pH-Wert Einstellung auf pH 7-9 mittels Salzsäure (HCl) statt. Eine genaue pH-Wert-Einstellung ist erforderlich, damit noch enthaltene Organika wie z.B. Bisphenol-A-Anteile (BPA) oder phenolische Anteile nachfolgend über

Adsorption an Aktiv-Kohle möglichst vollständig abgetrennt werden können. Wird der gewünschte pH-Wert überschritten, ist die Abtrennung nicht im erwünschten Umfang möglich. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, das Abwasser im Kreislauf zu fahren, bis der gewünschte pH-Wert erreicht ist, um es dann über die Adsorption zu führen.

In der zweiten Stufe erfolgt die Entfernung von Rest-Organika durch Adsorption an Aktiv-Kohle (*Adsorption der Organika*). Diese besteht aus zwei Straßen mit jeweils 3-stufiger Aktivkohleadsorption (*Abb. 4*). Zum Schutz der Adsorptionsfilter sind Feinfilter zur Abtrennung möglicher ungelöster Bestandteile vorgeschaltet. Als Feinfilter sind Beutelfilter im Einsatz. Für den Fall höherer Durchsätze müssen beide Straßen parallel betrieben werden. Die Standzeit der Adsorptionsfilter ist abhängig von der Organikfracht und beträgt bei einem Durchsatz der Anlage von 50m<sup>3</sup> pro Stunde ca. 2 Wochen. Die Regenerierung der beladenen Aktivkohle erfolgt beim Lieferanten der Aktivkohle.

Nach der *Adsorption der Organika* wird das Abwasser zwischengepuffert. Ohne Zwischenpufferung würde der Betriebsdruck aufgrund des Druckverlustes in den folgenden Verfahrensstufen den Auslegungsdruck des Aktivkohleadsorbers überschreiten. Die Vorhaltung im Pufferbehälter ermöglicht einen definierten, gleichmäßigen Volumenstrom, der durch die Pumpen befördert wird. Die Pumpen pumpen das Wasser durch die *pH-Wert-Stellung* (*Abb. 3*). In dieser wird mittels HCl der für die nachfolgende CO<sub>2</sub>-Entgasung benötigte pH-Wert von 2-3 eingestellt. Die Ansäuerung zum pH 2-3 muss erfolgen, damit die Carbonate als CO<sub>2</sub> in Wasser gelöst vorliegen. Nach Ansäuerung erfolgt im Gegenstrom mit Luft eine quantitative Austreibung des CO<sub>2</sub>. Im Abwasser enthaltene störende Carbonate werden mit diesem Verfahrensschritt entfernt.

Nach dem CO<sub>2</sub>-Strippen wird die Qualität des salzhaltigen Abwassers überwacht (TOC-Wert<sup>3</sup>, Temperatur). Das Wasser wird mittels Pumpen über eine weitere Rohrbrückenleitung (ca. 850 m) in den Vorlagebehälter der Elektrolyse gepumpt. Bei einer Grenzwertüberschreitung wird der Weg zur Elektrolyse geschlossen, die Pumpen gestoppt und das Reaktionsabwasser wird hinter dem CO<sub>2</sub>-Stripper zur Kläranlage geführt. Bei Bedarf kann das Abwasser erneut in die Reinigungsstufen zurückgeführt werden.

Nach Strippen des CO<sub>2</sub> wird das aufgereinigte salzhaltige Abwasser in den Sole-Kreislauf der Elektrolyse zurückgeführt. Im Sole-Kreislauf wird es erneut gefiltert und über einen Ionentauscher geleitet. Dieser Schritt erfolgt im alkalischen Milieu. Aus diesem Grund muss das Abwasser wieder alkalisch gestellt werden, siehe *Abb. 5*.

---

<sup>3</sup> total organic carbon

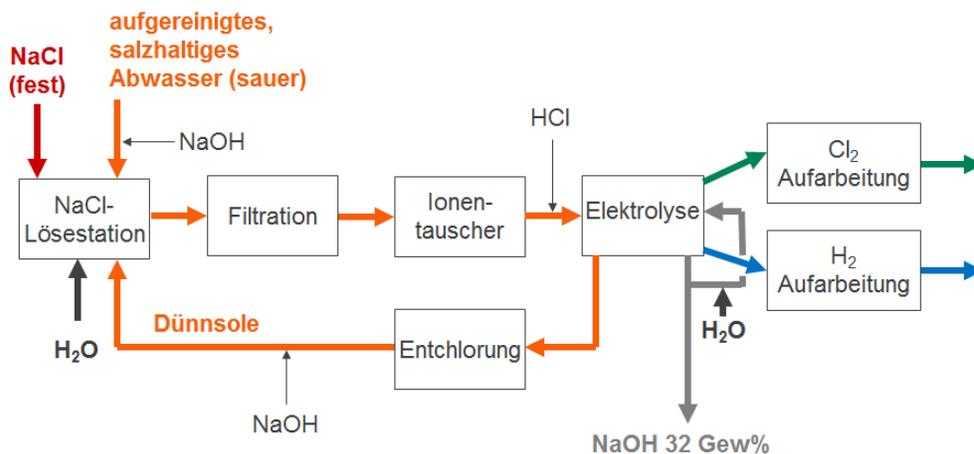


Abbildung 5: Schema eines Membran-Elektrolyseprozesses<sup>4</sup>

Die Elektrolyse muss bei Beginn der Rückführung von aufbereitetem NaCl-haltigem Abwasser stark kontrolliert werden, um irreversible Schädigungen der Membranen und Kontamination der Produkte zu vermeiden. Dies erfolgt durch verstärkte Analytik des NaCl-haltigen Elektrolyten, Analytik der Natronlauge sowie durch intensives Monitoring der Zellspannung aller Elemente und vermehrte Bestimmung von Stromausbeuten.

Durch Analytik des NaCl-haltigen Elektrolyten wird überprüft, ob sich organische oder anorganische Verunreinigungen (letztere werden aus den Aktivkohle-Adsorbern gelöst) aufkonzentrieren. Um zu überprüfen, ob diese Verunreinigungen durch die Membran auf die Kathodenseite der Elektrolysezellen gelangen und die produzierte Natronlauge verschmutzen, werden dort ebenfalls entsprechende Messungen durchgeführt (Analytik der Natronlauge). Durch das Monitoring der Zellspannungen erhält man einen von der Analytik unabhängigen Indikator, der einen zwar unspezifischen, aber sehr sensiblen Indikator für den Zustand der Elektrolysezellen darstellt.

Auch die Bestimmung der Stromausbeuten stellt einen Indikator für Veränderungen in den Elektrolysezellen dar, der auf unerwünschte elektrolytische Nebenreaktionen oder Veränderungen der Membran (z.B. Veränderung der Permeabilität) rückschließen lässt.

Es wird bei einer konstanten Zellspannung gefahren, wenn die Zellspannung plötzlich um mehr als 10mV sprunghaft steigt, werden Wartungsarbeiten eingeleitet. Dabei würde zunächst versucht werden, die Membran durch Spülen zu regenerieren. Sollte das nicht gelingen, hätte das in letzter Konsequenz ein Re-Membraning (Austausch der Membranen in den Elektrolyseuren) und im schlimmsten Fall sogar das Austauschen der Elektroden bzw. deren Re-Coating (Aufbringen einer neuen Katalysatorschicht auf die Elektroden) zur Folge.

Bei dem ersten Hinweis auf einen dauerhaften Zellspannungsanstieg oder einer Absenkung der Stromausbeute muss die Rückführung des Abwassers in die Elektrolyse eingestellt und

<sup>4</sup> Eigene Darstellung in Anlehnung an Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Chapter Chlorine, P. 9

eine umfangreiche Ursachenermittlung durchgeführt werden. Aus Laborversuchen ist bekannt, dass es zu reversiblen als auch irreversiblen Membranschädigungen kommen kann. Bei einer irreversiblen Schädigung der Membran müssen die Membranen ausgetauscht werden, was mit sehr hohen Kosten verbunden ist.

**Die Schädigung der Membran stellt daher ein großes Risiko dar, welches im Rahmen des Projektes und über den Zeitraum des Projektes hinaus untersucht wurde bzw. wird.**

Die Anlage ist für einen maximalen hydraulischen Durchsatz von 70 m<sup>3</sup>/h konzipiert und kann kontinuierlich betrieben werden (8.000 Stunden/Jahr).

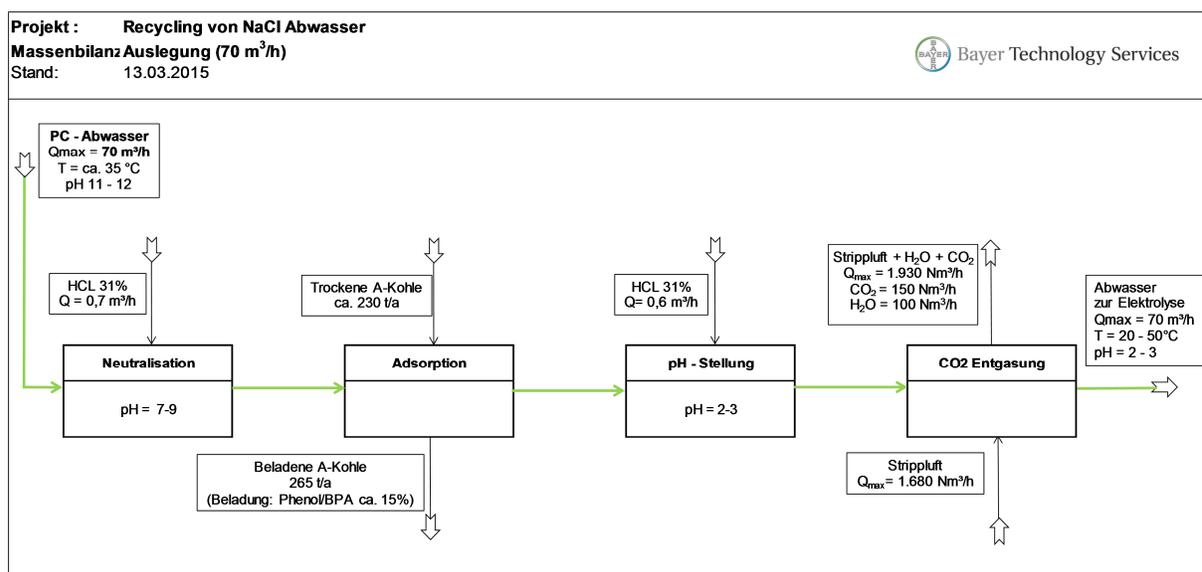


Abbildung 6: Auslegung der Anlage

### 2.3. Darstellung der Umsetzung des Vorhabens

Der Projektstart des Vorhabens war am **01.09.2014**.

Wie Abb. 6 zu entnehmen sind mehrere Anlagenstufen erforderlich, damit die Rückführung des Abwassers in die Chlorelektrolyse gelingen kann. Im Arbeitszeitraum von Projektstart bis 31.12.2014 wurden gegliedert nach Arbeitsschritten folgende Arbeiten durchgeführt.

Zunächst wurden Rohrleitungs- und Instrumentenfließschemata (RI-Schemata) der NaCl-Recyclinganlage, die alle Armaturen, Rohrleitungen und Prozessleittechnik (PLT)-Stellen umfassen, vollständig bezeichnet und katalogisiert. Auf Basis dessen wurde mit der Rohrleitungsverlaufsplanung begonnen.

Gemäß der gängigen Praxis bei der Integration neuer Anlagenteile in eine vorhandene Anlage sind anhand der RI-Schemata von Hand Rohrleitungsverläufe (so genannte Handisometrien) erstellt worden. Aus diesen Handisometrien wurde anschließend elektronisch ein dreidimensionales Modell der Anlage erstellt (3D-Modell der NaCl-Recyclinganlage). Zur

Aufstellung der neuen Apparate (Behälter, Kolonne) war ein Stahlbau erforderlich, für die Aufstellung der mobilen Aktivkohleadsorber wurde eine Tanktasse benötigt. Diese Bauten sind in das 3D-Modell der NaCl- Recyclinganlage integriert worden.

Ca. 80 % der zum Bau der NaCl-Recyclinganlage benötigten Rohrleitungen und Armaturen wurden in diesem Zeitraum beschafft und zur Montage bereit gelegt.

Parallel dazu wurden alle für den Bau der NaCl-Recyclinganlage notwendigen Apparate (Behälter, Kolonne, Filter) und Maschinen (Pumpen, Ventilator) bestellt.

Das zum Fahren der NaCl-Recyclinganlage notwendige Regelkonzept wurde festgelegt. Alle der zum Bau der NaCl-Recyclinganlage benötigten prozessleittechnischen Geräte (Regelarmaturen, automatisch betriebene Auf- und Zu- Armaturen, Geräte zur Durchfluss-, Füllstands- und Druckmessungen) und prozessanalysetechnischen Geräte (pH-, TOC-, VOC - Messungen) sind bestellt worden und lagen ebenfalls zur Montage bereit.

Zudem konnte in den ersten 3 Monaten des Projektes mit dem Aufbau der Filterstation, dem 1. Verfahrensschritt der NaCl-Recyclinganlage, begonnen werden. Im folgenden Arbeitszeitraum vom 01.01.2015 bis 30.06.2015 wurden dann die Arbeiten weiter vervollständigt.

Die Lieferung aller für den Bau der NaCl-Recyclinganlage notwendigen Apparate (Behälter, Kolonne, Filter) und Maschinen (Pumpen, Ventilator) erfolgte und mit der Montage wurde begonnen. Für die Installation der Prozessleittechnik wurde mit der Montage des Schaltraumes sowie der Feldgeräte begonnen. Zudem wurde mit der Montage der für die Anlage benötigten Rohrleitungen und Armaturen begonnen, mit dem Bau des Stahlbaus sowie mit den Tiefbauarbeiten für die Tanktasse für die Aktivkohleadsorber.

Die Tanktasse dient der Entleerung des nicht an die Aktivkohle gebundenen Wassers der Adsorber vor der Abholung und als Auffangvolumen bei Leckage. Mittels einer Grubenpumpe wird das entlassene Abwasser in den Abwasserkanal befördert und gelangt von dort in die Kläranlage. Die Adsorber dürfen nur entleert, mit der feuchten Aktivkohle ohne Restwasser, das austropfen könnte, transportiert werden. Die Tanktasse ist gegenüber dem Prozessabwasser resistent beschichtet. Aufgrund des hohen Betriebsgewichtes der Adsorber (jeder einzelne Adsorber hat, wenn er mit Wasser gefüllt ist, ein Gewicht von ca. 30 t) ist für den sicheren Stand ein Stahlbetonfundament (Gründung) notwendig.

Zur Orientierung dient das in *Abb. 7* dargestellte Modell der Tanktasse mit den 6 stehenden Adsorberplätzen. Die beiden in gold dargestellten Adsorberplätze dienen als Rangierplätze für den Austausch und sind im Normalbetrieb nicht belegt.

Bei einem Adsorberwechsel wird der zu tauschende Adsorber zunächst in der Tanktasse entleert, bis keine Flüssigkeit mehr aus dem Adsorber-Entleerventil austritt. Sobald der neue Adsorber eintrifft, wird dieser auf einem der beiden Rangierplätze abgestellt. Der ausgetropfte Adsorber wird aus seinem Platz in der Linie gehoben und auf den anderen der beiden Rangierplätze gestellt. Der neue Adsorber wird dann aufgenommen und auf den freien Platz in der Linie gestellt. Der auf der Rangierfläche noch stehende ausgetropfte Adsorber wird aufgenommen und zur Regeneration der Aktivkohle zum Lieferanten gefahren. Bei den

Adsorbern handelt es sich um Mietadsorber vom Lieferanten.

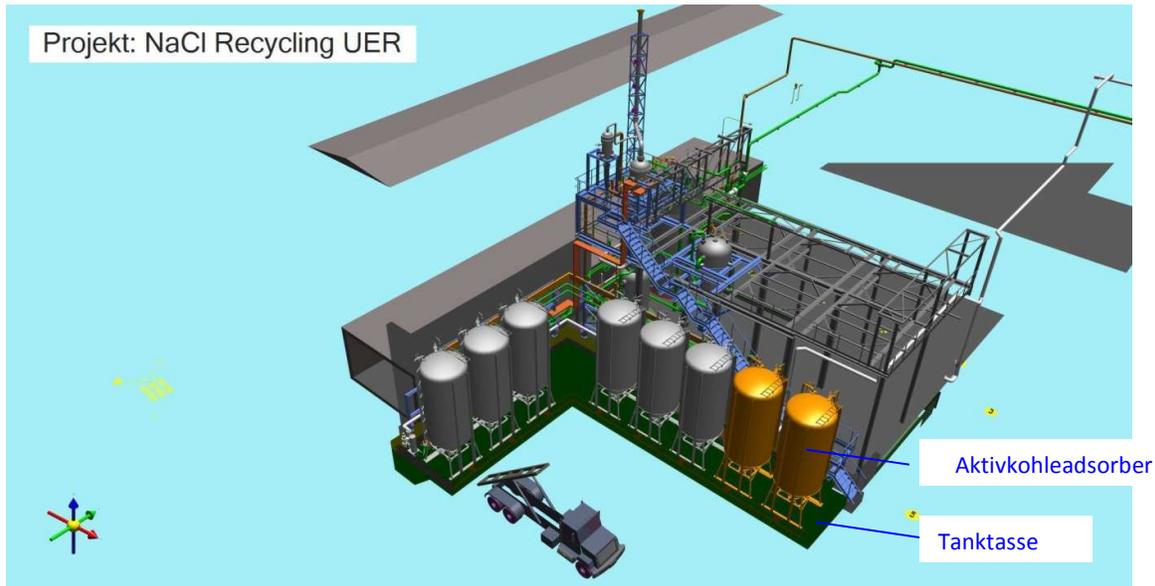


Abbildung 7: Modell der Anlage

Zur Erläuterung zeigen die folgenden Bilder den Arbeitsfortschritt an der Tanktasse.

Begonnen wurde mit den vorbereitenden Tätigkeiten für die Gründung der Tanktasse (Abb. 8).



Abbildung 8: Vorbereitende Tätigkeiten für die Gründung der Tanktasse

Anschließend erfolgte die Überprüfung des Untergrundes auf Kampfmittelfreiheit durch die zuständige Behörde, nach erfolgter Untersuchung wurde die Freigabe durch die Behörde erteilt.

Im nächsten Schritt, der sogenannten Gründung, erfolgte die Einbringung des Stahls vor dem

Betonieren (Abb. 9):



Abbildung 9: Tanktasse vor dem Betonieren

Danach wurde die Stahlbetontasse durch Betonieren erstellt (Abb. 10):



Abbildung 10: Tanktasse nach dem Betonieren

Im letzten Schritt erfolgte die Aufbringung der Beschichtung der Tasse.

Das folgende Bild (Abb. 11) zeigt die fertige Stahlbetontasse nach dem Beschichten. Zum Schutz der Beschichtung sind an den Aufstellungsplätzen der mobilen Adsorber Polyethylen-Platten geklebt. Zum Aufbringen und Trocknen der Beschichtung wurde die gesamte Tasse eingehaust.



Abbildung 11: Tanktasse nach dem Beschichten

Der Aufbau der Filterstation (1. Verfahrensschritt der NaCl-Recyclinganlage) wurde abgeschlossen.

Im letzten Arbeitszeitraum von 01.07.2015 bis 31.12.2015 wurden folgende Endarbeiten durchgeführt.

Die Apparatemontage wurde abgeschlossen, alle Rohrleitungen und Armaturen wurden montiert. Alle prozessleittechnischen Geräte (Regelarmaturen, automatisch betriebene Auf- und Zu-Armaturen, Durchfluss-, Füllstands- und Druckmessungen und prozessanalytischen Geräte (pH-, TOC-, VOC - Messungen) wurden eingebaut.

Die Bauaktivitäten wurden beendet, das Bauaufsichtsamt der Stadt Krefeld hat die Anlage ohne Mängel abgenommen und die Freigabe zur Nutzung wurde erteilt. Die Fertigstellungsbescheinigung der Bauaufsicht lag mit Stand 03.12.2015 vor.

Die Anlage ist termingerecht am 15.10.2015 mechanisch fertiggestellt worden und ging dann am 08. Dezember 2015 in den Testbetrieb. Die symbolische Inbetriebnahme der Pilotanlage erfolgte am 29. Januar 2016 durch die Bundesumweltministerin Dr. Barbara Hendricks (*Abb. 12*):



Abbildung 12: Symbolische Inbetriebnahme

#### 2.4. Behördliche Anforderungen (Genehmigungen)

Zur Durchführung des geplanten Projektes wurde bei der Bezirksregierung Düsseldorf eine Anzeige gemäß §15 (1) BImSchG „Änderungen in der Anlage zur Herstellung von Polycarbonaten durch Recycling von NaCl-Abwasser“ eingereicht. Die Anzeige beinhaltet die Beschreibung der Betriebsvorrichtung zur Rückführung der Abwässer aus dem Polycarbonatbetrieb. Der positive Bescheid durch die Bezirksregierung erfolgte vor Beginn der Baumaßnahme.

Zudem wurde auf Anfrage der Behörde ein Schallgutachten erstellt, in dem die Auswirkungen auf die Schallemissionen und -immissionen der Anlage ermittelt und bewertet wurden.

Weiterer Bestandteil ist die Vorlage einer Ausbreitungsrechnung für das beim Ansäuern des Abwassers freigesetzte Kohlendioxid nach Maßgabe des für NRW gültigen Klimaschutzgesetzes.

#### 2.5. Erfassung und Aufbereitung der Betriebsdaten

Die NaCl-Recyclinganlage wurde plangemäß am 15.10.2015 mechanisch fertiggestellt und am 08.12.2015 erfolgreich in Betrieb genommen. Die symbolische Inbetriebnahme erfolgte zusammen mit der Bundesumweltministerin Dr. Barbara Hendricks am 29.01.2016 vor Ort. Die Anlage erfüllt verfahrenstechnisch die festgesetzten Spezifikationsgrenzen (TOC < 4ppm) und wird aktuell mit einem Durchsatz von ca. 30 m<sup>3</sup>/h betrieben und soll schrittweise sukzessive in den nächsten Monaten auf einen Durchsatz von 50 m<sup>3</sup>/h planungsgemäß erhöht werden. Wie in den vorherigen Kapiteln dargelegt wird die Anlage bei konstanten Betriebsbedingungen (30 m<sup>3</sup>/h) kontinuierlich betrieben. Kritische Größen sind die Spannung der NaCl-Elektrolyse. Bei deren Monitoring ergibt sich seit Nutzung des aufbereiteten Abwassers keinerlei Änderung. Auch bei Betrieb ohne den Einsatz des aufbereiteten Abwassers wird die Zellspannung der Elektrolyseure in der Messwerte kontinuierlich gemessen und überprüft, bei einer Spannungserhöhung werden die Elektrolyseure aus der Anlage herausgenommen und überprüft. Ebenso erfolgt die Zudosierung der benötigten NaOH

bis zum Ziel- pH- Wert unverändert. Der Verbrauch an HCl wurde über den Verbrauch der Dosiereinheit bestimmt. Der Mehrverbrauch an NaOH lässt sich anhand eines Abgleichs mit Daten vor Nutzung des Abwassers als Rohstoff mittels Differenzbildung ermitteln. Die zusätzlich benötigten Strommengen für die Pumpen und den Ventilator sind nicht realistisch abbildbar, da kein eigener Zähler für das Verfahren installiert wurde. Daher wurden die benötigten Strommengen auf Basis von Herstellerangaben und Erfahrungswerten abgeschätzt.

### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Bewertung der Vorhabendurchführung

Die im Rahmen des Projektes erfolgte Planung, die Genehmigungen, die Umsetzung der Baumaßnahmen (Stahlbau und Tiefbau), die prozesstechnischen und prozessanalytischen Installationen verliefen termingerecht und ohne größere Schwierigkeiten.

Bei einer Umsetzung an einem anderen Covestro Standort würden wir die Durchführung analog gestalten.

#### 3.2. Stoff- und Energiebilanz

Hinsichtlich der **bilanzierenden Betrachtung des Gesamtprozesses (Stoffbilanzen)** lassen sich bezogen auf 30 m<sup>3</sup>/h Abwasser mit einem NaCl-Gehalt von 7 Gew.-% und 8000 Betriebsstunden pro Jahr folgende Aussagen treffen:

1. Im Betrieb der Chloralkali-Elektrolyse werden 19.187 t NaCl pro Jahr weniger benötigt, um die für den Betrieb der Elektrolyse erforderliche gesättigte Kochsalzlösung herzustellen. Darin sind rechnerisch neben den 16.800 t NaCl aus dem Abwasser noch 2.387 t NaCl enthalten, die bei der Neutralisation des Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Abwasser mit HCl zusätzlich gebildet werden. (Der Gehalt an Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde anhand der gemessenen HCl-Verbräuche errechnet.)
2. Zudem werden im Betrieb der Chloralkali-Elektrolyse rund 223.200 t weniger voll entionisiertes Wasser zur Herstellung der gesättigten Kochsalzlösung benötigt.
3. Bei der Menge an 223.200 t Wasser handelt es sich auch um die zugleich verminderte Abwassermenge, die über die Kläranlage nicht mehr dem Rhein zugeführt wird.

**Aktuell werden somit 16.800 t NaCl pro Jahr weniger in den Rhein eingetragen. Zudem kann auf die Herstellung von 223.200 t/a an voll entionisiertem Wasser verzichtet werden.**

4. Der in der Elektrolyse genutzte Abwasserstrom enthält rechnerisch über die Stoffbilanzen des Verfahrens zwischen 2.000 t/a und 2500 t/a Natriumcarbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), die bislang mit dem Abwasser in den Rhein eingeleitet wurden. Das Natriumcarbonat muss vor der Nutzung des Abwassers in der Elektrolyse entfernt werden. Dazu wird mit Salzsäure (HCl) sauer gestellt (auf pH 2-3) und das dann als Kohlensäure bzw. als in Wasser gelöstes CO<sub>2</sub> vorliegende „Carbonat“ wird in der CO<sub>2</sub>-Entgasung als CO<sub>2</sub> ausgetrieben.

**Im Rahmen des Verfahrens kommt es zu einer zusätzlichen direkten Prozessemission von 1056 t/a an Kohlendioxid durch die Entfernung des Carbonats aus dem Abwasser.**

5. Um störende organische Bestandteile und das unter Punkt 3 genannte Carbonat aus dem Abwasserstrom entfernen zu können muss der Volumenstrom sauer gestellt werden. Dafür wird HCl benötigt. Für die Nutzung in der Elektrolyse muss dann der dort benötigte pH eingestellt werden, dafür wird zusätzliche NaOH benötigt.

**Im Rahmen des Verfahrens kommt es zu einem Bedarf an Salzsäure von 1.489 t/a und einem Mehrbedarf an Natronlauge von 88 t/a.**

6. Zur Entfernung der störenden organischen Bestandteile im Abwasserstrom wird neben der benötigten HCl auch Aktivkohle benötigt, an der die organischen Bestandteile adsorbiert und so aus der Lösung entfernt werden. Die Konzentration der AOX und TOC im Volumenstrom des nicht genutzten Abwassers bleiben unverändert. Lediglich der Volumenstrom als solcher wird verringert. In dem Abwasserstrom, der in die Chloralkali-Elektrolyse zurückgeführt wird, werden die Organika, die den TOC und den AOX bestimmen, an der Aktivkohle adsorbiert. Bei der Regeneration der Aktivkohle werden diese Organika, umgesetzt und emittiert. Bei der Bewertung des Impacts der Aktivkohle wurden die für die Reaktivierung der Kohle notwendigen Energien, die dabei freiwerdenden Emissionen durch die Beladung und Verluste, die durch den Zusatz frischer Kohle ausgeglichen werden müssen berücksichtigt. Die Daten basieren auf Informationen des Aktivkohlelieferanten.

**Im Rahmen des Verfahrens werden zusätzlich 99 t Aktivkohle pro Jahr benötigt.**

Unter Punkt 3.3 wird eine Gesamtbilanz der Emissionen des Verfahrens erstellt.

### **3.3 Umweltbilanz**

In der neuen Anlage wird erstmalig in Deutschland salzhaltiges Industrieabwasser im Rahmen einer industriellen Pilotanlage wiederverwertet. Solches von organischen Bestandteilen gereinigtes Salzwasser wird üblicherweise in Gewässer eingeleitet. Dank des neuen Verfahrens lassen sich dabei bei einer Last von 50m<sup>3</sup>/h Abwasser pro Jahr bis zu 30.000 Tonnen Salz und 400.000 Tonnen sogenanntes vollständig entsalztes Wasser einsparen. Pro Stunde kann die Einleitung von bis 50-70 Kubikmetern salzhaltigen Abwassers in den Rhein vermieden werden - was aus Sicht des Wasserverbrauchs „doppelt“ zählt, da die nicht eingeleiteten m<sup>3</sup> Brauchwasser zudem aus produktionstechnischer Sicht mit einem äquivalent geringeren Wasserbedarf einhergehen- durch das rückgeführte Wasser wird weniger zusätzliches Wasser für die Elektrolyse benötigt.

Zum anderen wird das im Brauchwasser enthaltene Salz (Natriumchlorid) erneut genutzt. Im Endeffekt wird dieses Salz komplett im Kreislauf geführt.

Neben dem ökologischen Vorteil, den die verringerte Einleitung von salzhaltigen Abwässern in Oberflächengewässer bedeutet, wird im Folgenden der Einfluss auf das Global Warming Potential dargestellt:

Die Betrachtungen werden auf die Behandlung und Rückgewinnung von 30 m<sup>3</sup>/h Abwasser mit einer Salzfracht von 7% und 8000 Betriebsstunden pro Jahr bezogen. Dargestellt werden die Änderungen der CO<sub>2</sub> Emissionen durch die Wiederverwendung eines 7%igen salzhaltigen Abwassers in der Elektrolyse.

Berücksichtigt wurden

- Einsparung VE Wasser in der Elektrolyse,
- Siedesalz inkl. Transport,
- Verbrauch an Salzsäure durch die pH-Wert Einstellung vor und nach der Adsorption,
- Regeneration der Aktivkohle und Ersatz der Verluste an Kohle von 7,5%
- direkte Emissionen an CO<sub>2</sub> durch die Entgasung des Abwassers und Energieaufwand für den Betrieb der Pumpen und des Ventilators
- Neutralstellen des Abwassers mit NaOH vor der Einleitung in die Elektrolyse (nicht in Abb.6 dargestellt)

Einsparungen bei der Abwasserbehandlung in der Kläranlage und Aufwand für die Entsorgung der adsorbierten Organik liegen in der gleichen Größenordnung und werden daher nicht im Detail verglichen.

	Menge [t/a; bzw. MWh/a]	CO <sub>2</sub> Emissionen [t CO <sub>2</sub> e/a]
<b>Einsparungen</b>		
VE Wasser	223.200	1.067
Siedesalz aus Abwasser und Carbonat	19.187	2.916
<b>Aufwand</b>		
HCl (100%)	1.489	1.541
NaOH (100%)	88	91
A-Kohle	99	107
Strom	369	223
Direkte Emissionen	1.056	1.056
<b>Total</b>		<b>-965</b>

Für die Berechnung des Global Warming Impacts wurde die Aufarbeitung des salzhaltigen Abwassers mit dem Ökobilanztool GaBi von Thinkstep modelliert. Es wurden Datensätze aus GaBi 6, von Ecoinvent und interne Modellierungen verwandt. Die Bewertung der Aktivkohle wurde in Absprache mit dem Lieferanten durchgeführt. **Neben der Senkung des Rohstoffeinsatzes werden durch das Verfahren heute in Summe 965 t CO<sub>2</sub>e pro Jahr eingespart.**

### 3.4. Konzeption, Durchführung und Ergebnisse des Messprogramms

Für das Vorhaben an sich wurde kein dezidiertes Messprogramm erstellt. Die im Rahmen des Vorhabens installierten Messgeräte dienen der Qualitätssicherung des zu recycelnden NaCl-haltigen Abwassers bei der Nutzung als Eduktlösung. Dazu wurden TOC-, VOC-, pH-Wert-, Temperatur- und Durchflussmessgeräte installiert. Diese sind vor dem Einlass zur Übergabe zur NaCl- Elektrolyse positioniert, siehe Abb. 6. Der pH-Wert wird kontinuierlich sowohl vor der Strippung als auch vor der Adsorption gemessen (ebenfalls Abb. 6).

Die Zellspannung wird kontinuierlich überwacht. Spannungsanstiege können durch normale Alterungsprozesse der Membrane und Coatings resultieren. Der normierte Mittelwert der Einzelspannung von 2013 – 2016 weist keine Änderung der Steigung der Geraden durch die Messwerte im Vergleich vor und nach Inbetriebnahme der neuen Anlage auf, so dass von Covestro geschlossen wird, dass es zu keinem Spannungsanstieg durch die Kreislaufführung des NaCl-haltigen Prozessabwassers kommt.

Auch die Bestimmung der Stromausbeuten stellt einen Indikator für Veränderungen in den Elektrolysezellen dar, der auf unerwünschte elektrolytische Nebenreaktionen oder Veränderungen der Membran (z.B. Veränderung der Permeabilität) rückschließen lässt.

### 3.5. Wirtschaftlichkeitsanalyse

Für das gesamte Projekt von der Bauplanung über die Errichtung bis zur ersten Inbetriebnahme wurde ein Investitionsbedarf von ca. 3,69 Mio. € geplant. Unter Berücksichtigung der zusätzlichen Kosten für den Betrieb der neuen Anlagenteile und der erwarteten Einsparungen wurde im Rahmen einer nach internen Vorgaben durchgeführten Wirtschaftlichkeitsrechnung eine Amortisationsdauer von 4,3 Jahren berechnet. Dies überschreitet die intern vorgegebene Amortisationsdauer für derartige Investitionen. Mit der bewilligten Förderung von 738 T€ wurde die Voraussetzung für eine Realisierung gegeben.

In nachfolgender Tabelle finden sich in der ersten Spalte die vor Implementierung des Verfahrens geschätzten zusätzlichen Kosten des Betriebs für die neue Anlage, die auf Basis eines Volumenstroms von 50 m<sup>3</sup>/h geschätzt wurden. In der zweiten Spalte sind die tatsächlichen Kosten dargestellt, für die aktuelle Situation eines Abwasserstroms von 30 m<sup>3</sup>/h:

Art	Geschätzt (Basis 50 m <sup>3</sup> /h) in T€ / a	IST (30 m <sup>3</sup> /h) in T€ / a
HCl, NaOH, Aktivkohle, Stromkosten	596	247
Instandhaltungskosten	132	132
<b>Total</b>	<b>728</b>	<b>379</b>

Die im „IST“ betrachteten Stromkosten basieren auf dem ermittelten Verbrauch der Pumpen und des Ventilator des Kreislaufverfahrens. Bis zum heutigen Zeitpunkt ist kein sprunghafter Spannungsanstieg größer 10mV aufgetreten, der eine Überprüfung betroffener Elektrolyseure nach sich gezogen hätte. Allerdings können zum heutigen Zeitpunkt Langzeiteffekte durch Ablagerungen von im Abwasser enthaltenen Begleitstoffen noch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Im Ist-Betrieb werden außerdem wesentlich geringere Mengen an NaOH benötigt als ursprünglich geplant.

Zu Projektbeginn erfolgte neben der Abschätzung der Kosten auch eine Abschätzung der Einsparungen. Diese sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Bei ganzjährigem kontinuierlichem Betrieb können folgende maximale Einsparungen erzielt werden. Hier sind wiederum die damals geschätzten und die hochgerechneten momentanen IST-Einsparungen gegenübergestellt.

Art	Geschätzt (Basis 50 m <sup>3</sup> /h) in T€ / a	IST (30 m <sup>3</sup> /h) in T€ / a
NaCl-Kosten, VE-Wasser	1.746	1.004
Abwasserkosten	773	444
<b>Total</b>	<b>2.519</b>	<b>1.448</b>

Das ursprünglich geschätzte Einsparpotenzial steht jedoch nur bei kontinuierlicher Fahrweise bei einem mittleren Jahres-Durchsatz von 50m<sup>3</sup>/h und hoher Anlagenverfügbarkeit zur Verfügung. Im ersten Jahr, das noch von Lernkurven und der Ausschöpfung von Optimierungspotenzialen geprägt ist, wird dieses Einsparpotenzial vermutlich noch nicht erreicht. Je nach Erfolg der Versuche wird die in die Elektrolyse eingesetzte Abwassermenge kontinuierlich erhöht, so dass perspektivisch nach ein bis zwei Jahren die volle Recyclingkapazität erreicht werden kann. Sollten negative Effekte beobachtet werden, würde die Rückführung eingestellt und die Ursachenforschung begonnen werden, so dass auch hierdurch nicht die vollständige jährliche Recyclingmenge erreicht werden kann.

Anhand der Daten kann jedoch gezeigt werden, dass auch jetzt schon Einsparungen im laufenden Betrieb erzielt werden können, wenngleich deren geringere Größe die Amortisation negativ beeinflusst.

Die damals geplante Investitionssumme wurde um 340 T€ überschritten, die finalen Projektkosten betragen 4,03 Mio. €. Dies bedeutet bei dem aktuellen Durchsatz von 30 m<sup>3</sup>/h unter Berücksichtigung der Förderung schon eine Amortisationszeit von 5,2 Jahren (6,3 Jahre ohne Förderung). Perspektivisch gehen wir jedoch von einer Verbesserung der Amortisationszeit aus, da der Durchsatz noch gesteigert werden soll.

Die Herstellkosten des Polycarbonats erhöhen sich um 379 T€ durch den zusätzlichen Aufreinigungsschritt des NaCl-Abwassers. Dies wird überkompensiert durch die erzielten Einsparungen (NaCl und VE Wasser als Rohstoff, sowie geringere Abwassermengen), so dass insgesamt eine Reduktion der Herstellungskosten um 1.069 T€ pro Jahr erzielt wird.

### 3.6. Technischer Vergleich zu konventionellem Verfahren

Stand der Technik ist die direkte Einleitung der vorgereinigten, verdünnten salzhaltigen (7%) Produktionsabwässer in die Kläranlage. Bei der im Rahmen des Projektes errichteten Anlage handelt es sich um zusätzliche technische Schritte, die der Aufreinigung des spezifischen Abwassers zum Zwecke der Rückführung in die Elektrolyse dienen. Daher ist der Aufbau der Anlage in dieser Weise erstmalig in Deutschland erfolgt. Ein „konventionelles“ alternatives Verfahren mit dem ein technischer Vergleich erfolgen kann existiert in diesem Sinne nicht.

## 4. Empfehlungen

### 4.1 Erfahrungen aus der Praxiseinführung

Wir betrachten die Maßnahme zum gegenwärtigen Zeitpunkt als vollen Erfolg. Die Anlage läuft momentan in einem stabilen Zustand mit ca. 30 m<sup>3</sup>/h und erfüllt verfahrenstechnisch die gesetzte, kritische Anforderung an die festgelegten Spezifikationsgrenzen: Der von der Chloreelektrolyse geforderte TOC-Grenzwert wird sicher eingehalten, teilweise sogar unterschritten.

Aktuell bestehen noch zu lösende Herausforderungen mit Versalzungen an einem Filter sowie Messgeräten. Die Optimierung dieser Punkte ist Gegenstand der aktuellen Arbeiten.

Nach aktuellem Kenntnisstand würde die Anlage bis auf eine kleinere Modifikation wieder so aufgebaut werden:

Mit Blick auf den Filter vor Abgabe in die Elektrolyse bestehen Beeinträchtigungen der Filterwirkung durch Kristallisation von NaCl in den Tiefenfilterkerzen. Hier wird gegenwärtig an Konzepten zur Modifikation der Filterkerzen gearbeitet.

Bezüglich der Betriebsführung wurde die Taktung der Messung gegenüber dem ursprünglichen Plan geändert: Beim TOC-Messgerät waren zu Beginn der Prozessführung sehr kurze Wartungsintervalle erforderlich, da sich aufgrund des hohen Salzgehaltes Verkrustungen im Gerät gebildet haben. Diesem Problem konnte durch eine angepasste Taktung der Messungen begegnet werden. Eine Verringerung der Taktzeit auf 7 Messungen pro Stunde, die automatisiert erhoben werden, und der damit verbundenen Verlängerung der Messintervalle führte zu verringerten Wartungsintervallen und stabileren Messungen bei gleichzeitiger Gewährung der Qualitätsanforderungen..

### 4.2 Modellcharakter (Verbreitung und weitere Anwendung des Verfahrens/ Anlage/ Produkt)

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist eine umfassende Beurteilung der Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit des Verfahrens noch nicht möglich, da Langzeiteffekte (Schädigungen an Anlagenteilen der Elektrolysen, wie z.B. Membranen und Elektroden) noch nicht absehbar und somit quantifizierbar sind. Die ersten Betriebserfahrungen vermitteln ein positives Bild. Eine weitere Implementierung ist bei der durch Covestro betriebenen Polycarbonat-Anlage in China in der Ausarbeitung. Darüber hinaus befinden wir uns im engen fachlichen Austausch mit einer interessierten Firma, die ebenfalls über eine Implementierung nachdenkt. An der Übertragbarkeit des Prozesses auf andere Produktionen wird bei Covestro aktuell gearbeitet, da das Verfahren prinzipiell auch auf andere Prozesse und Standorte angewandt werden könnte, bei denen NaCl-haltige Abwasserströme anfallen und eine Membran-Chloreelektrolyse betrieben wird.

Entscheidend für eine Realisierung sind insbesondere die konkrete Zusammensetzung der Abwässer (z.B. Organikagehalte) sowie eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung unter den standortspezifischen Gegebenheiten. An der Übertragbarkeit auf Abwässer aus der Isocyanat-

Produktion wird gegenwärtig gearbeitet.

Zudem existieren F&E-Aktivitäten bei Covestro im Hinblick auf die Aufkonzentration von salzhaltigen Abwässern mittels Membranverfahren, um größere Teilströme nutzen zu können. Beispielhaft kann hier das durch das BMBF im Rahmen der Bekanntmachung „Zukunftsfähige Technologien und Konzepte zur Erhöhung der Wasserverfügbarkeit durch Wasserwiederverwertung und Entsalzung (WavE)“ geförderte Projekt „Recycling von industriellen salzhaltigen Prozessabwässern (Re-Salt)“ genannt werden. Der Projektstart ist für den 01.10.17 geplant. Im Rahmen dieses Projektes entwickelt die Covestro Deutschland AG gemeinsam mit Partnern Technologien zur Aufkonzentration von NaCl-haltigen Abwässern, eine Demonstration in einem ersten kleineren technischen Maßstab am Standort Uerdingen ist ebenfalls im Projekt geplant. Zum Einsatz kommt dabei die Hochdruckumkehrosmose zum Zwecke der Vorkonzentration bis zu einem Salzgehalt von 12-15% NaCl, nachgeschaltet ist eine Membrandestillation, mittels der bis zu Sättigung aufkonzentriert werden soll. Darüber hinaus evaluiert Covestro gemeinsam mit Partnern im vom BMBF geförderten Projekt „ElektroWirbel“ weitere, in frühen Entwicklungsstadien stehende Technologien (elektrochemische Wirbelbettreaktoren) auf deren Eignung zur Aufkonzentration von salzhaltigen Abwässern.

## 5. Zusammenfassung / Summary

Hohe Salzfrachten in Oberflächengewässern sind problematisch für die Trinkwasseraufbereitung und schädigen potenziell im Wasser lebende Organismen. Einige Industrieabwässer führen vergleichsweise hohe Salzfrachten (Kochsalz, NaCl) mit sich. Die am Covestro-Standort Krefeld-Uerdingen beheimatete Polycarbonat-Produktion leitet, nach Aufreinigung in der Kläranlage, salzhaltige Abwässer mit einer Konzentration von ca. 7 Gew.-% in den Rhein. Gleichzeitig wird in der ebenfalls am Standort installierten Chlorelektrolyse eine gesättigte Kochsalzlösung (ca. 25 Gew.-%) als Rohstoff für die Chlorproduktion benötigt.

Die Schwierigkeit in der Nutzung von verdünntem salzhaltigem Abwasser besteht darin, dass die Membranen der Elektrolyse äußerst sensibel auf nicht abgetrennte Begleitkomponenten reagieren. Diese können sich auf den Membranen ablagern und zu einer Spannungserhöhung führen. Tritt diese ein, leidet die Gesamteffizienz des Verfahrens durch den höheren Stromverbrauch, zudem treten dann erfahrungsgemäß Schäden an den Membranen auf, was zu erheblichen Kostenbelastungen führt.

Ungeachtet der Schwierigkeiten hatte sich die Covestro Deutschland AG das Ziel gesetzt, den Kreislauf des NaCl zu schließen. Während mehrjähriger Forschungsarbeiten wurden die Grundlagen dafür gelegt, zunächst einen Teil des 7%igen NaCl-haltigen Abwassers nutzbar zu machen. Mit diesem Vorhaben wurde erstmalig in Deutschland die Kreislaufführung von salzhaltigen Produktionsabwässern <10% in aus der chemischen Industrie in einem industriellen Maßstab mit einer Kapazität von maximal 70m<sup>3</sup>/h realisiert. Nach Filtration und Entfernung der flüchtigen organischen Bestandteile wurde ein Teil wie bisher zur Kläranlage geführt. Im Rahmen des Projektes wurde ein Teilstrom des salzhaltigen Abwassers abgetrennt und über Aktivkohletürme geleitet, um enthaltene organische Komponenten abzutrennen. Danach wurden, nach Einstellen des pH auf 2-3 mittels HCl, Carbonate ausgetrieben und die

Lösung in den so genannten Solekreislauf (Eduktstrom der gesättigten Kochsalzlösung) der Chlorelektrolyse geführt.

Die Errichtung und Inbetriebnahme der Anlage erfolgte planmäßig und ohne größere Schwierigkeiten. Die Anlage läuft seit Dezember 2015 störungsfrei, momentan mit einem stabilen mittleren Durchsatz von 30m<sup>3</sup>/h, dieser soll kontinuierlich auf 50m<sup>3</sup>/h gesteigert werden und perspektivisch mit bis zu 70m<sup>3</sup>/h gefahren werden können. Bislang ist keine Erhöhung der Zellspannung bei den Elektrolysezellen aufgetreten. Langzeiteffekte wie eine vorzeitige Alterung und Schädigung der Membranen der Elektrolyse können zu gegenwärtigen Zeitpunkt allerdings noch nicht sicher ausgeschlossen werden.

Neben der Ersparnis von Wasser kann auch eine Einsparung beim als Rohstoff benötigten Salz erzielt werden. Beim aktuellen Durchsatz von 30 m<sup>3</sup>/h belaufen sich die Einsparungen auf rund 223.200 t voll entionisiertes Wasser und 19.187 t Siedesalz pro Jahr. Dem gegenüber steht der zusätzliche Aufwand des Verfahrens mit 1.489 t HCl, 88 t NaOH sowie 99 t Aktivkohle und einem durch den Ventilator und Pumpen bedingten zusätzlichen Stromverbrauch von ca. 369 MWh.

Die damals geplante Investitionssumme von 3,69 Mio. € wurde um 340 T€ überschritten, die finalen Projektkosten betragen 4,03 Mio. €. Die bewilligte Förderung betrug 738 T€. Dies bedeutet bei dem aktuellen Durchsatz von 30 m<sup>3</sup>/h eine Amortisationszeit von 5,2 Jahren. Perspektivisch gehen wir jedoch von einer Verbesserung der Amortisationszeit aus, da der Durchsatz noch gesteigert werden soll.

Das Projekt hat Modellcharakter und kann auf andere Anwendungen mit verdünnten salzhaltigen Abwässern übertragen werden. Seitens Covestro wird die Implementierung an einen weiteren Standort gegenwärtig geprüft. Aktuell laufen zudem Forschungsprojekte im Bereich der Membrandestillation und der osmotischen Destillation um eine Möglichkeit zu erarbeiten, das NaCl-haltige Abwasser unter energetischen und wirtschaftlichen Aspekten effizient aufkonzentrieren zu können um eine weitergehende Nutzung zu ermöglichen.

## Summary

Increased loads of salt in surface waters cause problems in processing of drinking water and may damage organisms living in surface waters. Several streams of industrial wastewater contain increased loads of table salt (NaCl). An industrial wastewater stream of 7 w-% of salt is discharged into the river Rhine by Covestro's polycarbonate producing plant located in Krefeld-Uerdingen. Contemporaneously a concentrated solution of salt (25 w-%, brine) is needed for the operation of a chloralkali plant producing chlorine at the site located in Krefeld-Uerdingen as well.

Problems by using wastewater streams can occur because of impurities that tend to settle and accumulate on the surface on the membranes causing an increase of cell voltage. Increased cell voltage leads to increasing consumption of power, furthermore settled impurities can cause damage of the membranes. Besides the loss of efficiency of the plant operation costs for

replacement of damaged membranes are very high.

Regardless of problems Covestro aimed to close the loop of brine. During several years of research and development basic principles have been worked out and this pilot plant has been constructed within this programme of the BMUB. Currently R&D activities are ongoing to develop an eco-efficient process to concentrate the thinned wastewater streams up to 25 w-% of salt to be able to use even a bigger part of the wastewater stream.

With this project the usage of NaCl (<10 w-% of salt) containing wastewater streams as raw material is demonstrated at an industrial scale with a capacity of 70m<sup>3</sup>/h is realized within Germany for the first time. After filtration and removal of volatile organic compounds one part of the wastewater stream is directed to the wastewater treatment, a part of currently 30m<sup>3</sup>/h of the stream is separated and cleaned up with activated carbon adsorbers to remove organics. Afterwards carbonates are removed by acidifying the water up to pH 2-3 and stripping the carbonates. The treated stream is led to the so called brine circuit, the raw material stream of the chloralkali electrolysis.

Construction and commissioning of the pilot plant took place according to scheduled plan and without any issues. The pilot plant is running since December 2015 with a flow of 30 m<sup>3</sup> /h which is supposed to be increased up to 50m<sup>3</sup>/h during the next year. Up to now no increase of cell voltage of the membrane electrolysis is observed. Time dependent effects like premature aging could not be excluded at this particular time.

Besides savings of water savings in salt consumption for the chloralkali process can be realized as well. At a flow rate of about 30 m<sup>3</sup>/h in average savings are about 223,200 tons of demineralized water and 19,187 tons of salt per year. These savings are accompanied by additional consumption of 1,489 tons of hydrochloric acid, 88 tons of caustic soda, and 99 tons of activated carbon. Furthermore additional power consumption caused by a ventilator and pumps of 369 MWh is given.

The planned investment of € 3.69 million was exceeded by € 340,000 so the final project costs lay about € 4.03 million. The grant given by BMUB amounted to € 738,000. This means an amortization time of 5.2 years at the current throughput of 30 m<sup>3</sup> / h. However, in terms of perspective, we expect an improvement in the payback period as the throughput should be increased.

Currently, research projects in the field of membrane distillation and osmotic distillation continue to be developed in order to be able to efficiently concentrate the NaCl-containing wastewater regarding energetic and economic aspects. In addition, the implementation of the procedure is examined at a further site of Covestro.

## 6. Literatur

Schmittinger, P., Florkiewicz, T., Curlin, L. C., Lüke, B., Scannell, R., Navin, T., Zelfel, E. and Bartsch, R. 2011. Chlorine. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, S.9 und S.539

WO 2001038419, „Method and apparatus for the production of polycarbonates with brine recycling“

EP 1200359, „Verfahren zum Abbau organischer Verbindungen in Wasser“

EP 2096131, „Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat“

Brine Recovery in the production of polycarbonate, LIFE06 ENV/NL/000178

[[http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n\\_proj\\_id=3092&docType=pdf](http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=3092&docType=pdf) (abgerufen am 14.02.2017)];

SABIC Innovative Plastics, Brine Recovery Project at Bergen Op Zoom Facility, The Netherlands

[<https://kbam.pod-sabic.com/KBAM/reflection/assets/19576.pdf> (abgerufen am 14.02.2017)]

## 7. Anhang

(Abkürzungen, Maßeinheiten, Symbole, sofern für die Zielgruppe des Berichts nicht gebräuchliche oder übliche Abkürzungen verwendet werden.)

AOX	Adsorbierbare, organisch gebundene Halogene
TOC	Total organic carbon (gesamter organisch gebundener Kohlenstoff)
VE	Voll entionisiertes Wasser
PC	Polycarbonat
NaCl	Natriumchlorid, Kochsalz
NaOH	Natronlauge
HCl	Salzsäure
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natriumcarbonat