

IEA Industrielle Energietechnologien und Systeme (IETS) Task 17: Membranprozesse in Bioraffinerien

Arbeitsperiode 2020 - 2022

J. Buchmaier, B. Muster,
P. Demmelmayer, M. Kienberger

Berichte aus Energie- und Umweltforschung

30/2024

Impressum

Medieninhaber, Verleger und Herausgeber:

Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie
Radetzkystraße 2, 1030 Wien

Verantwortung und Koordination:

Abteilung für Energie- und Umwelttechnologien

Leitung: DI (FH) Volker Schaffler, MA, AKKM

Kontakt zu „IEA Forschungskoooperation“: Mag.^a Sabine Mitter

Autorinnen und Autoren: DI Judith Buchmaier, Dr. Bettina Muster (AEE - Institut für Nachhaltige Technologien), Dr. Marlene Kienberger, DI Paul Demmelmayr (Graz University of Technology)

Dieser Bericht gibt Einblick in die Ergebnisse eines Forschungsprojekts, das vom BMK gefördert wurde. Die inhaltliche Verantwortung für Vollständigkeit und Richtigkeit liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Wien, 2024

IEA Industrielle Energietechnologien und Systeme (IETS)

Task 17: Membranprozesse in Bioraffinerien

Arbeitsperiode 2020 - 2022

DI Judith Buchmaier, Dr. Bettina Muster
AEE - Institut für Nachhaltige Technologien

Dr. Marlene Kienberger, DI Paul Demmelmayr
Graz University of Technology

Gleisdorf, März 2023

Ein Projektbericht gefördert im Rahmen von



Vorbemerkung

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts im Rahmen der IEA Forschungskooperation. Es wurde vom Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie (BMK) initiiert, um österreichische Forschungsbeiträge zu den Kooperationsprojekten der Internationalen Energieagentur (IEA) zu unterstützen.

Die IEA Forschungskooperationen umfassen eine breite Palette an Energiethemen mit dem Ziel Energiesysteme, Städte, Mobilitäts- und Industriesysteme fit für eine nachhaltige Zukunft bis 2050 zu machen. Auch Themen wie Gendergerechtigkeit oder Ressourcen- und Kreislaufwirtschaftsaspekte werden berücksichtigt.

Dank des überdurchschnittlichen Engagements der beteiligten Forschungseinrichtungen und Unternehmen ist Österreich erfolgreich in der IEA verankert. Durch die vielen IEA-Projekte entstanden bereits wertvolle Inputs für europäische und nationale Energieinnovationen und neue internationale Standards. Auch in der Marktumsetzung konnten richtungsweisende Ergebnisse erzielt werden.

Ein wichtiges Anliegen ist es, die Projektergebnisse einer interessierten Öffentlichkeit zugänglich zu machen. Daher werden alle Berichte nach dem Open Access Prinzip in der Schriftenreihe des BMK über die Plattform www.nachhaltigwirtschaften.at veröffentlicht.

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzfassung	6
2	Abstract	7
3	Ausgangslage	8
4	Projekthalt	10
	4.1 Ziele.....	11
	4.2 Methode	12
5	Ergebnisse	14
	5.1 Die erzielten Ergebnisse im Überblick	15
	5.2 Identifizierte potenzielle Prozessströme für die Anwendung von emergierenden Membranverfahren in Bioraffinerien	15
	5.3 Langzeitverhalten emergierender Membranverfahren.....	17
	5.3.1 Betriebserfahrungen mit Membranextraktion.....	17
	5.3.2 Langzeitverhalten der Membrandestillation zur Ammoniumentfernung in Kläranlagen	18
	5.4 Integrationskonzepte von Membranverfahren in Bioraffinerie Anwendungen.....	22
	5.4.1 Membrandestillation zur selektiven Rückgewinnung von Ammoniak/ Wasseraufbereitung	22
	5.4.2 Enzymatischer Membranbioreaktor (EMR) und membranunterstützte Kristallisation (MAC) zur Rückgewinnung von Fumarsäure und zur Herstellung von L-Äpfelsäure ..	23
	5.4.3 Nanofiltration und Pervaporation/Dampfpermeation für die Fraktionierung von Lignozellulose.....	24
	5.4.4 Vorwärtsosmose, Ultrafiltration und Nanofiltration zur Behandlung von Abwässern aus Olivenmühlen	25
	5.5 Publikationen	26
6	Vernetzung und Ergebnistransfer	28
7	Schlussfolgerungen, Ausblick und Empfehlungen	29
8	Literatur	36

1 Kurzfassung

Im Rahmen des Übergangs von einer auf fossilen Rohstoffen basierten Industrie zu einer erneuerbaren Industrie wird ein großer Fokus auf Bioraffinerie-Ansätze gelegt. In Europa und Österreich haben in den letzten Jahren mehrere Bewegungen in Richtung biobasierte Wirtschaft die Bedeutung dieses Bereichs gezeigt. Eine der wichtigsten Verpflichtungen des Europäischen Green Deals ist das Ziel der EU, die Umweltverschmutzung auf null zu reduzieren, was auch eine Chemikalienstrategie für Nachhaltigkeit beinhaltet. Die Herstellung und Verwendung sicherer und nachhaltiger Chemikalien soll auch biobasierte Chemikalien umfassen. Die europäische Green-Deal-Strategie zielt auf eine nachhaltige, klimaneutrale und kreislauforientierte Wirtschaft in Europa bis 2050 ab. Der neue Aktionsplan für die Kreislaufwirtschaft (CEAP) setzt mehrere Ziele für einen grünen Übergang in Europa. Auch auf nationaler Ebene wurde in Österreich eine Bioökonomie-Strategie in Form eines Aktionsplans aufgegriffen, der eine Orientierung für ein nachhaltiges Wirtschaftskonzept bis 2030 bietet, um den Klimawandel, die Nahrungsmittel- und Wasserknappheit sowie die zunehmende Umweltbelastung zu bekämpfen.

Membranprozesse können Schlüssellösungen für die kaskadische Nutzung von Prozess- und Abfallströmen in Bioraffinerien darstellen. Teils hoch selektive Trennmechanismen von emergierenden Membranverfahren bieten spezifische stoffliche Nutzung einzelner Komponenten und sind mit Energieeffizienzmaßnahmen kombinierbar.

Der IEA MD TCP Task 17 hat das Ziel emergierende Membranverfahren im Einsatz in Bioraffinerien zu evaluieren und Integrationsbeispiele aufzuzeigen. Folgende emergierende Membranverfahren wurden sowohl theoretisch beschrieben als auch teilweise in praktischen Versuchsreihen angewandt: Vorwärtsosmose (VO), Membrandestillation (MD), Pervaporation (PV), Membranunterstützte Kristallisation (MAC) und Flüssigmembranpermeation (FMP).

Ein übergeordnetes Ziel des Task 17 ist die nationale und internationale Netzwerktätigkeit inklusive des Aufbaus und Transfer von Know-how.

Methodisch konnten im IEA IETS TCP Task 17 neben der Erfassung aktueller wissenschaftlicher Arbeiten und Ergebnisse im Zuge einer Literaturrecherche, auch Experimente mit MD und FMP zu hinsichtlich des Langzeitverhaltens, Reinigung und Fouling durchgeführt werden. Der bereits 2021 publizierte Leitfaden „Membranes in Biorefineries-Guideline“ wurde mit den neuesten Erkenntnissen und Ergebnissen auf weitere Bioraffinerie-Anwendungen erweitert und wiederum veröffentlicht.

Konkreter Forschungsbedarf wird im Bereich a) der Abtrennung flüchtiger Stoffe mittels Membrandestillation, b) neuartigen und nachhaltigen Membranmaterialien für selektive Trennung flüchtiger Komponenten, c) Membranreaktoren für die Kopplung von Reaktion mit Separation und d) neuartigen Membranmodulen für die Behandlung von Strömen mit hohem Feststoffgehalt gesehen.

2 Abstract

As part of the transition from a fossil-based industry to a renewable industry, there is a great focus on biorefinery approaches. In Europe and Austria, several movements towards a biobased economy in recent years have shown the importance of this field. One of the key commitments of the European Green Deal is the EU's goal to reduce pollution to zero, which includes a chemical strategy for sustainability. The production and use of safe and sustainable chemicals is to include bio-based chemicals. The European Green Deal strategy aims to achieve a sustainable, climate-neutral and circular economy in Europe by 2050. The new Circular Economy Action Plan (CEAP) sets several targets for a green transition in Europe. A bioeconomy strategy has also been taken up at the national level in Austria in the form of an action plan, which provides guidance for a sustainable economic concept until 2030 to combat climate change, food and water scarcity, and increasing environmental pollution.

Membrane processes can represent key solutions for the cascading utilization of process and waste streams in biorefineries. Partly highly selective separation mechanisms of emergent membrane processes offer specific material utilization of individual components and can be combined with energy efficiency measures.

The IEA MD TCP Task 17 aims to evaluate emergent membrane processes in biorefineries and to show integration examples. The following emergent membrane processes were described both theoretically and partly applied in practical test series: Forward Osmosis (FO), Membrane Distillation (MD), Pervaporation (PV), Membrane Assisted Crystallization (MAC) and Liquid Membrane Permeation (FMP). An overarching goal of Task 17 is national and international networking activities including know-how generation and transfer.

Methodologically, in the IEA IETS TCP Task 17, in addition to the collection of current scientific work and results in the course of a literature search, experiments with MD and FMP could be carried out with regard to long-term behaviour, cleaning and fouling. The guideline "Membranes in Biorefineries-Guideline", which was already published in 2021, was extended to further biorefinery applications with the latest findings and results and published again.

Specific research needs are seen in the areas of a) separation of volatiles by membrane distillation, b) novel and sustainable membrane materials for selective separation of volatiles, c) membrane reactors for coupling reaction with separation, and d) novel membrane modules for treatment of high solids streams.

3 Ausgangslage

Die biobasierte Industrie sowie die Kreislaufwirtschaft erlangen im Zuge der globalen Bevölkerungsentwicklung und des Klimawandels eine denkbar wichtige Rolle. Zahlreiche Agenden und Initiativen sind in diesem Bereich auf nationaler sowie auch auf internationaler Ebene anzufinden. Der europäische Green Deal setzt das Ziel fest, bis 2050 in der Europäischen Union die Nettoemissionen von Treibhausgasen auf null zu reduzieren. Im März 2020 wurde der neue Kreislaufwirtschafts-Aktionsplan von der Europäischen Kommission veröffentlicht, um einen Paradigmenwechsels des europäischen Wirtschaftssystems zu initiieren.

Als Beitrag zur Verringerung von Umwelt- und Klimaauswirkungen müssen wirtschaftliche, technologische und soziale Herausforderungen bewältigt werden. Lösungsansätze dafür müssen eine ressourcen- und energieeffiziente, nachhaltige Wirtschaftsweise fördern. Bioraffinerien stellen als explizit integratives, multifunktionelles Gesamtkonzept eine wesentliche Drehscheibe in der Nutzung von Biomasse als Rohstoffquelle für die nachhaltige Erzeugung unterschiedlicher (Zwischen-) Produkte (Chemikalien, Wertstoffen, Energieträgern) dar. Entscheidende Faktoren für den Erfolg solcher Bioraffinerien sind energie- und kosteneffiziente Konzentrations- und Reinigungsschritte im industriellen Maßstab. Hochselektive und energieeffiziente neue Membrantechnologien wurden als Schlüsseltechnologien für künftige Bioraffinerien identifiziert.

Bioraffinieren setzen die Gewinnung wichtiger Rohstoffe aus biobasierten Grundstoffen in den Vordergrund, womit Erdölraffinerien ergänzt bzw. ersetzt werden und ein signifikanter Beitrag zum Umweltschutz geleistet wird. Die angewandten Konzepte hängen von den verfügbaren Rohstoffen ab und können in Lignozellulose (Holz für Papierindustrie), Ganzpflanzen (Mais, Roggen für Kraftstoffe) und Grüne Bioraffinerie (Gras für Pigmente) unterteilt werden. Sowohl auf europäischer als auch auf nationaler Ebene haben sich in den letzten Jahren über 224 Bioraffinerien entwickelt [1], die sich der Problematik der Versorgung mit Nahrungsmittel, Energie und Rohstoffen annehmen.

Problemstellungen in der stofflichen Nutzung von Prozessströmen ergeben sich aus den zumeist geringen Wertstoffkonzentrationen sowie der komplexen Matrix der Zusammensetzung von Prozessströmen. Eine Aufkonzentrierung und/oder selektive Trennung von Wertstoffen ist erforderlich. Zudem bringen die diversen Stoffströme aus zum Beispiel Holz, Ganzpflanzen, Gras unterschiedliche Eigenschaften (Komponentenzusammensetzung, Temperaturen, pH-Werte etc.) sowie unterschiedliche Produkte mit sich. Zur Aufkonzentrierung oder selektiven Abtrennung werden nach aktuellem Stand der Technik meist druckgetriebene Membranverfahren (z.B. UF, UO) oder thermische Trennverfahren (z.B. Destillation) eingesetzt. Diese Verfahren benötigen große Mengen an elektrischer Energie zur Bereitstellung hoher Drücke sowie große Mengen thermischer Energie auf hohem Temperaturniveau. Um die Ressourceneffizienz in Bioraffinerien nachhaltig zu gestalten ist es notwendig, auch die energetische und exergetische Betrachtungsweise von Trenntechnologien zu berücksichtigen. Der Einsatz neuer Technologien bzw. die Kombination verschiedener Trenntechnologien soll den Energiebedarf von Bioraffinerien innerhalb eines energieeffizienten

Gesamtkonzeptes reduzieren, und gleichzeitig die Nutzung innerbetrieblicher Abwärme sowie energetische Potentiale aus der Verarbeitung (z.B. Vergärung) von biogenen Reststoffen optimieren.

Einen Lösungsansatz zur nachhaltigen und effizienten Gestaltung der Aufbereitung von Stoffströmen bietet der Einsatz alternativer Methoden wie emergierender Membranverfahren. Dazu zählen beispielsweise die Vorwärtosmose, Membrandestillation, Extraktivdestillation, Dampfpermeation, Flüssigmembranpermeation, Membranunterstützte Kristallisation und Pervaporation. Im Konzept der Bioraffinerie vereint sich die stoffliche Nutzung der Komponenten durch zum Teil selektive Trennmechanismen mit Energieeffizienzmaßnahmen. Wesentlich dabei ist, dass Verfahren einen zusätzlichen Nutzen sowie die Aufwertung der bestehenden Produktionsprozesse bringen und keinen zusätzlichen Aufwand zur Energiebereitstellungen erzeugen. Bei thermisch getriebenen Membranverfahren wie z.B. der Membrandestillation kann der thermische Energiebedarf aufgrund der geringen Prozesstemperaturen durch Abwärmenutzung gedeckt werden. In Industriebetrieben wie einer Papierfabrik sind oftmals nicht genutzte Abwärmepotentiale ideal integrierbar. Um den Anforderungen der Aufbereitung von Stoffströmen zu entsprechen, ist die Kombination emergierender Verfahren als Unterstützung des Stands der Technik in mehrstufigen Trennkonzerten von Vorteil. Integrationskonzepte für eine nachhaltige und effiziente Kreislaufschließung mittels Membrantrennverfahren in Bioraffinerien wurden im Rahmen dieses Projektes erstellt.

Im Rahmen des internationalen IEA IETS Task XVII wurde auf nationaler Ebene bereits eine Projektperiode (2018 – 2021) abgeschlossen. Diese befasste sich im Speziellen mit der Anwendung von emergierenden Membranverfahren in der Papier- und Zellstoffindustrie. Die Ergebnisse der vorangegangenen Periode liegen in Form eines publizierten Endberichts und des Leitfadens „Membranes in Biorefineries – Guideline“ vor. Der Leitfaden wurde mit aktuellen Ergebnissen zu Langzeitverhalten, Fouling und Reinigung, der Technologie der membranunterstützten Kristallisation und Integrationsbeispielen von emergierenden Membranverfahren in Bioraffinerien erweitert.

4 Projektinhalt

Im Rahmen des internationalen Task XVII wurden sowohl Potenziale als auch Herausforderungen des Einsatzes von Membranen in Bioraffinerien dargestellt. Vorhandenes Wissen wurde zusammengetragen, transferiert und zwischen industriellen und akademischen Partner:innen ausgetauscht.

Österreich ist Teil des internationalen Konsortiums des Task XVII und leitet einen Subtask zu emergierenden Membranprozessen. IETS Task XVII - Membranen in Bioraffinerien wird von Frank Lipnizky von der Universität Lund koordiniert. Seit 2013 wird der Task XVII auf internationaler Ebene durchgeführt. Das Netzwerk von Expert:innen auf dem Gebiet energieeffizienter Membrantrennverfahren umfasst Partner:innen aus Industrie und Wissenschaft aus Österreich, Dänemark, Deutschland, Portugal, Schweden, Italien, den Niederlanden und Frankreich. Die Arbeiten in der Task 17 Periode von 09.2014 – 09.2017 unter dem Titel ‚Membrane filtration for energy-efficient separation of lignocellulosic biomass components‘ wurden im Rahmen von vier Subtasks durchgeführt. Der darauffolgende „Task 17 Extended“ wurde um zwei neue Subtasks erweitert. In der Erweiterung gliedert sich der Task 17 in folgende Subtasks:

- Subtask A: Trennprozesse in Bioraffinerien
- Subtask B: Integration und Optimierung von Membranprozessen in Bioraffinerien
- Subtask C: Fouling und Reinigung von Membranen in Bioraffinerien
- Subtask D: Vorbehandlung von Biomasse-Prozessströmen vor Membranprozessen
- Subtask E: Emergierende Membranprozesse (MD, VO, ED, VP, PV)
- Subtask F: Wasser und Abwasserbehandlung in Bioraffinerien

Fokus der österreichischen Tätigkeiten liegt in den emergierenden Membranprozessen (Subtask E). Die österreichische Leitung von Subtask E „Emergierende Membranverfahren“ für AEE INTEC wurde dem IETS-Chair, IETS Sekretariat, IETS Legal Office sowie dem Leiter des IEA IETS Task 17 bestätigt.

Im Rahmen des nationalen IEA TCP Task 17 wurde bereits eine Periode abgeschlossen. Der erste Teil befasste sich im Speziellen mit der Anwendung von emergierenden Membranverfahren in der Papier- und Zellstoffindustrie. Als Ergebnisse der vorangegangenen Periode liegt ein publizierter Endbericht wie auch ein in englischer Sprache verfasster Leitfaden vor. Die aktuellen Ergebnisse werden nun als Neuauflage in den Leitfaden eingebracht. Ziel ist es, die Integration potenzieller Membrantechnologien in die Bioraffinerie zu unterstützen. Dafür wird ein Überblick über die emergierenden Membrantechnologien gegeben, die bisher durchgeführten Maßnahmen werden dargestellt und Know-How des internationalen Konsortiums einbezogen, inklusive Integrationskonzepte von Membrananwendungen in Bioraffinerien, wie Vorbehandlungs- und Reinigungsansätze. Der Leitfaden zeigt auch Empfehlungen für F&E, Technologieentwicklung, Forschung, Industrie und Entscheidungsträger:innen auf.

4.1 Ziele

Mit dem IEA IETS Task 17 wird das übergeordnete Ziel verfolgt, die Vernetzung der österreichischen Membran- und Bioraffinerie-Forschungslandschaft zu stärken und durch den Austausch mit dem inter-nationalen Konsortium aus dem IEA-Task 17 durch energie- und kosteneffiziente Trenntechnologien eine optimierte Nutzung von lignozellulosehaltigem Material in Bioraffinerien sicherzustellen. Im Rahmen der Subtasks A-F wurden in diesem Projekt verschiedene Membranverfahren bewertet, optimiert und integriert, sowie Strategien zur Biomassebestandteils-Verwertung entwickelt. Im österreichischen Fokus des Subtask E stehen „emergierende Membrantechnologien“ wie Membrandestillation (MD), Vorwärtsosmose (VO), Pervaporation (PV), Flüssigmembranpermeation (FMP). Durch den Einsatz dieser Technologien und der Integration von Abwärme soll in Bioraffinerien der Ansatz nachhaltiger Verwertung von Abfallstoffen/Abfallströmen und einer Reduktion des Wasserbedarfs durch Kreislaufschließung aufgezeigt werden.

Die Arbeitspakete des österreichischen Tasks waren in 6 Teilbereiche mit Bezug zu den internationalen Subtasks A, B, C, E und F untergliedert:

- AP 1: Projektmanagement
- AP 2: Identifikation und Bewertung wesentlicher Prozessschritte in Bioraffinerien
- AP 3: Identifikation und Bewertung des Langzeitverhalten von emergierenden Membranverfahren
- AP 4: Foulingverhalten und Reinigung von Membranen in Bioraffinerien
- AP 5: Leitfaden zu emergierenden Membrantechnologien zur Behandlung von Prozessströmen in Bioraffinerien
- AP 6: Know-how Transfer

Die inhaltlichen Ziele waren eng mit den hier angeführten Arbeitspaketen verbunden und handelten von der Identifikation von geeigneten Prozess- und Abwasserströmen und respektiven Integrationspunkten für emergierende Membranverfahren. Ein weiteres Ziel war es, Kenntnis des Langzeitverhaltens von einem emergierenden Membranverfahren in einem identifizierten Prozessstrom der Bioraffinerie zu generieren, sowie die Entwicklung der dazugehörigen Key Performance Indicators (KPIs). Das dritte inhaltliche Ziel umfasst das Thema Fouling; der Charakterisierung des Foulingverhaltens sowie den Auswirkungen von Fouling auf die Leistungsparameter von emergierenden Membranverfahren und den Vorschlag möglicher Betriebs- und Reinigungsstrategien.

Übergeordnetes Ziel war die Aufbereitung dieser Teilbereiche in dem Leitfaden zum Einsatz von emergierenden Membrantrennverfahren für Forschung, Industrie und Entscheidungsträger:innen. Dieser soll als Handlungsempfehlung für den Einsatz von emergierenden Membrantechnologien fungieren.

4.2 Methode

Hauptfokus des IEA IETS Task 17 liegt im Wissenstransfer und der internationalen Zusammenarbeit innerhalb des Tasks. Die methodische Vorgehensweise neben Literaturrecherchen, Expert:innen-Gesprächen und Know-how Austausch zielte im vorliegenden Projekt vor allem darauf ab, erstmalig das Langzeitverhalten von emergierenden Membranverfahren zu beschreiben.

Konsolidiertes Wissen wurde durch aktive Recherche von Literatur durchgeführt und es erfolgte ein Datenaustausch innerhalb des Konsortiums. Neben Literatur wurden Ergebnisse und Erfahrungen aus durchgeführten Versuchsreihen in nationalen und internationalen Projekten mit dem Einsatz der Membrandestillation (AEE INTEC) und der Membranextraktion (TU Graz, ICVT) aus Projekten wie z.B. Thermafex (<https://greenenergylab.at/projects/thermafex/>) herangezogen. Langzeitversuchsreihen mit den Technologien Membrandestillation und Membranextraktion wurden mit jeweils einem repräsentativem Abwasser-/Prozessstrom durchgeführt. Alle erarbeiteten Ergebnisse wurden in die Neuauflage des Leitfadens „Membrane in Biorefineries – Guideline 2.0“ eingebracht und disseminiert. Darüber hinaus wurden ergänzende Arbeiten durchgeführt, deren Methodik im Folgenden beschrieben wird:

Die Herangehensweise war zunächst der Blick auf den Stand der Technik. Die derzeit im Bioraffineriesektor am häufigsten eingesetzten Trenntechnologien reichen von Destillation, affinitätsbasierten Trennverfahren, Fest-Flüssig-Methoden wie Fällung, Kristallisation bis hin zu Membranfiltrationsverfahren. In Bioraffinerien sind Membranen bereits weit verbreitet und werden zum Beispiel zur Vorbehandlung von Abfällen, Rückgewinnung von Enzymen, Recycling und Konzentration von Fermentationsorganismen, Beseitigung von Hemmstoffen sowie in der Form von Membranbioreaktoren eingesetzt. Emergierende Membrantechnologien können aufgrund ihrer Vielseitigkeit, Trennleistung, Energieeinsparungen und wirtschaftlichen Vorteile als zusätzliche fortschrittliche Trenntechnologien von großer Bedeutung sein. Im Rahmen des Task 17 wurden Integrationskonzepte von internationalen Expert:innen auf dem Gebiet gesammelt. Dafür wurde eine Vorlage zum Befüllen der gewünschten Informationen und Parameter erstellt und im Netzwerk verteilt.

Im Zuge der Identifikation relevanter Prozess- und Abwasserströme in Bioraffinerien wurden Integrationspunkte für emergierende Membranverfahren ausgewählt, um weiterführende Versuchsreihen durchzuführen.

Die Langzeitversuche wurden mit der Membrandestillation und Reaktivextraktion durchgeführt. Die beiden ausgewählten Prozess- bzw. Abwasserströme waren

- Zentratwasser nach der anaeroben Behandlung einer Kläranlage zur Rückgewinnung von Ammonium und
- Zuckerhirsesilage Presssaft zur Isolierung von Milchsäure.

Bei den Langzeitversuchen zur Ammoniumentfernung mittels Membrandestillation in der

Abwasserreinigungsanlage (ARA) wurde ein Betrieb über einen Zeitraum von drei Monaten und etwa 700 Stunden gewährleistet. Dieser war ohne großen Wartungsaufwand möglich. Insgesamt wurden sieben Langzeitexperimente unterschiedlicher Zeitdauer (24-195h) durchgeführt. Ausgangspunkt für jeden Langzeitversuch waren 100 l Leitungswasser ($c \text{ N-NH}_4=0$) im Permeattank. Die Langzeitversuche 6 und 7 wurden im Anschluss an Langzeitversuch 5 durchgeführt, ohne dass die im Tank verbliebene Permeatlösung verworfen wurde. Eine Säurereinigung wurde nach den Langzeitperioden 1 und 4 durchgeführt. Nach Langzeit 5 erfolgte nur eine Wasserspülung. Während der Reinigungsvorgänge fand ein Wasserfluss vom Zulauf zum Permeat statt. Dies wirkte sich auf den Ausgangswert $c \text{ N-NH}_4$ von Langzeit 6 aus, da die Permeatlösung nicht entsorgt wurde. Im gesamten Versuchszeitraum wurden mit einem Modul insgesamt ca. 30 m^3 Zentratwasser aufbereitet und nur zwei Säurereinigungsvorgänge durchgeführt. Die erreichten Zahlen sind das Ergebnis einer „Machbarkeit“ der Langzeittests und haben im Zuge einer Parameteroptimierung zusätzliches Verbesserungspotential.

Die Versuche zur Isolierung von Milchsäure wurden mittels Reaktivextraktion aus Zuckerhirssesilage-Presssaft durchgeführt. Presssaftkonzentrat mit einem Feststoffgehalt von 40 wt% diente als Ausgangsmaterial für die Extraktionsversuche. Nach Vorbehandlung mittels Zentrifugation, Verdünnung mit Wasser und Filtration hatte der Feed-Strom einen Feststoffgehalt von 13 wt%, eine Milchsäurekonzentration von $0,43 \text{ mol/L}$ und einen pH-Wert von 4,00. Mit diesem Feed-Strom wurden Zwei-Phasen-Extraktionsversuche durchgeführt. Es wurden unterschiedliche Extraktionsmittel, Lösungsvermittler und Verdünnungsmittel getestet.

Fouling- und Reinigungsstudien wurden mit Membranstücke aus dem Membranmodul durchgeführt, welches in der Pilotanlage zu Einsatz gekommen war. Dafür wurde die Membran in A4-Stücke geschnitten. Zuerst wurden Ammonium-Abtrennungsversuche mit synthetischem N-NH_4 Wasser durchgeführt, um den Status der Membran vor Reinigung festzuhalten. Anschließend wurden die Membranstücke mit unterschiedlichen Reinigungsmedien (Zitronensäure, Schwefelsäure, HCl) und Einwirkzeiten in der Testzelle bei 50°C gereinigt. Nach einer kurzen Spülung mit Wasser (15min) wurden abermals Ammonium-Abtrennungsversuche durchgeführt, um die Reinigungseffizienz der unterschiedlichen Reinigungsverfahren an der Membrane miteinander vergleichen zu können. Drei ausgewählte Membrane wurden anschließend am FELMI-ZEF in Graz einer SEM-EDX/Raman-Analytik unterzogen. Die Analyse wurde einerseits an der Membranoberfläche durchgeführt, aber auch am Querschnitt der Membrane.

5 Ergebnisse

Als wesentliches Ergebnis der Arbeiten des Task 17 (2020-2022) zählt die Aufbereitung der Themenbereiche Langzeitverhalten und Reinigungsstrategie in der Neuauflage des Leitfadens „Guideline – Membranes in Biorefineries“ 2.0. Dieser ist wie auch schon die erste Ausgabe der Periode 2017-2019 zum Download unter <https://www.aee-intec.at/> verfügbar. Der Leitfaden besteht neben dem einführenden Kapitel, Hintergrund und Einleitung, aus drei wesentlichen inhaltlichen Kapiteln und schließt mit Empfehlungen für die Zukunft und Forschungsfragen sowie einer Ergebnisdiskussion. In Kapitel 3 werden die Membranverfahren Vorwärtsosmose (VO), Membrandestillation (MD), Pervaporation (PV), Membranunterstützte Kristallisation (MAC) und Flüssigmembranpermeation (FMP) beschrieben. Es sind jeweils Merkmale der Technologie hinsichtlich spezifischer technologischer Anforderungen, Stand der Technik, Herausforderungen und zu verfügbaren Membranen bzw. Modulen angeführt. Zusätzlich wird in diesem Kapitel ein Überblick bezüglich Herausforderungen von Membrananwendungen in Biorefineriem gegeben. Dabei werden beispielsweise niedrige Einsatzkonzentration, Probleme mit Produktinhibierung und/oder geringer Produktausbeuten in Biorefineriem thematisiert. Die Integrationsbeispiele stellen einen wesentlichen Teil des Leitfadens dar, da es eine der Zielstellungen des Tasks ist, Möglichkeiten der Anwendung von Membranverfahren in Biorefineriem aufzuzeigen. In diesem Kapitel werden Ergebnisse von unterschiedlichen internationalen Partner:innen präsentiert. Ein Art Anleitung zur Herangehensweise zur Evaluierung der Eignung eines Membranverfahrens in einer bestimmten biobasierten Anwendung wird in Kapitel 5 gegeben. Zudem werden Strategien zur Vorbehandlung und Reinigung dargestellt.



Abbildung 1: Darstellung von Titelseite und Inhaltsverzeichnis des Leitfadens „Guideline – Membranes in Biorefineries“ 2.0

Die erzielten Ergebnisse im Überblick sind:

- Darstellung von potenziellen biobasierten Prozessströmen für die Anwendung von emergierenden Membranverfahren
- Kenntnis über Langzeitverhalten emergierender Membranverfahren
- Kenntnis über eine geeignete Reinigungsstrategie
- Integrationskonzepte von Membranverfahren in Bioraffinerie Anwendungen
- Leitfaden zur Integration von nachhaltigen und energieeffizienten Membranverfahren in Bioraffinerien – Hauptpublikation aus dem Subtask E
- Weitere Publikationen (Nationale Beiträge für internationale Berichte des Tasks, Nationale Beiträge in Branchenzeitschriften und Newslettern, Fachvorträge/Publicationen)

5.1 Identifizierte potenzielle Prozessströme für die Anwendung von emergierenden Membranverfahren in Bioraffinerien

Emergierende Membranverfahren können wichtige Bestandteile von Bioraffineriekonzepten darstellen. Großer Handlungsbedarf besteht in Prozessunits wie der Umwandlung von Biomasse (Konversion), der Trennung bestimmter Bestandteile (Separation), der Aufkonzentration und der Reinigung. Hier sind innovative Konzepte mit ökologischem und ökonomischem Beitrag von besonderer Wichtigkeit. Im Zuge von Literaturrecherche, Konferenzbeiträgen und im Austausch mit nationalen und internationalen Partner:innen wurden einige potenzielle Prozessströme für den möglichen Einsatz von emergierenden Membrantechnologien zusammengestellt.

In der vorangegangenen Periode des Task 17 wurden bereits konkrete Ströme aus der Papierindustrie betrachtet und die für die Anwendung von emergierenden Membranverfahren wichtigen Inhaltsstoffe hervorgehoben, um eine Grundlage für die Erhebung des Potentials des Einsatzes bereitzustellen. In der vorliegenden Periode wurde diese Darstellung mit neuen Beispielen der Bioraffinerie erweitert. Die Eigenschaften eines Feedstromes können eine erste Abschätzung zur Eignung einer Membrantechnologie geben. Das Vorhandensein von Verbindungen wie extrazellulären polymeren Substanzen (EPS), löslichen mikrobiellen Produkten (SMP) und gelösten anorganischen Stoffen kann das Fouling einer Membran verursachen. Oft ist es nicht so sehr der Feststoffgehalt, welcher ausschlaggebend ist, sondern die Feststoffe und deren Wechselwirkung an sich. So können zum Beispiel gewisse Stoffe eine poröse Fouling-Schicht (d. h. eine Kuchenschicht), unabhängig von TSS oder Trübung bilden, diese kann ideal für die direkte Filtration sein. Andere Stoffe wiederum können selbst bei geringer Trübung oder TSS eine dichte Verschmutzungsschicht, und somit einen erheblichen Widerstand an der Membran verursachen. Im Folgenden ist eine Übersicht der Zusammensetzung von möglichen Einsatzbereichen von emergierenden Membranverfahren zu sehen. Für die Evaluierung der Eignung eines Verfahrens sind weitere Faktoren wie zum Beispiel die Eigenschaften des Einsatzmaterials, Membraneigenschaften, Betriebsbedingungen und die Art der Vorbehandlung entscheidend.

Tabelle 1: Darstellung der Zusammensetzung von Prozess- und Abwasserströme zur potenziellen Integration für emergierende Membranverfahren. (Die Tabelle zeigt nicht die Gesamtzusammensetzung, sondern nur die Komponenten der jeweiligen Rohstoffe, die für die betrachtete Anwendung von Interesse sind.)

Industriesparte	Rohstoff	Anfallende Menge	Zusammensetzung	Quelle
Reisproduktion	Reishülsen	120 Mt pro Jahr weltweit	31 wt% Cellulose, 22.5 wt% Hemicellulose, 22.3 wt% Lignin, 13.8 wt% Asche, 2.3 wt% Extraktstoffe (basierend auf Trockenmasse)	[2], [3]
Silage	Gras Silage	4.7 t pro Jahr in Österreich	5-25 g/kg Glucose, 5-61 g/kg Fructose, 85-177 g/kg Lactat, 3-30 g/kg Acetat, 0.8-5.7 g/kg Propionat	[4], [5]
Silage	Mais Silage	9,2 Mio. Tonnen pro Jahr weltweit	32,5 wt% Trockengehalt. 20 wt% Stärke, 24 wt% Cellulose, 25 wt% Hemicellulosen, 5,4 wt% Lignin und 7,6 wt% Proteine (basierend auf Trockenmasse)	[6], [7]
Zuckerherstellung	Zuckerrohr Bagasse	220 Mt pro Jahr weltweit	Zuckergehalt von 81.3 g/l, davon 68.6 g/l Xylose, 11.5 g/l Glucose und 1.2 g/l Arabinose.	[2], [8]
Zuckerherstellung	Zuckerrohr Bagasse	490 Mio. Tonnen pro Jahr weltweit	45-50% Wasser, 40-45% Fasern und 2-5% gelöste Zucker. Fasern: 40-50% Cellulose, 25-35% Hemicellulosen und 20-30% Lignin.	[9]
Zuckerherstellung	Press-Schlamm	55 Mio. Tonnen pro Jahr weltweit	50-65% Wasser, 15-30% Fasern, 5-14% Wachse, 5-15% Zucker und 5-15% Proteine.	[9]
Papierindustrie	Schwarzlauge (Kraftprozess)	13 Mrd. Tonnen pro Jahr weltweit	31 wt% Lignin, 29 wt% organische Säuren, 7 wt% andere organische Verbindungen, 33 wt% anorganische Komponenten (basierend auf Trockenmasse)	[10], [11]
Papierindustrie	Schwarzlauge (Kraftprozess)	13 Mrd. Tonnen pro Jahr weltweit	127-210 g/l Trockengehalt, 40-71 g/l Lignin, 20-43 g/l organische Säuren	[11], [12]
Papierindustrie	Sulfit Ablauge (Spent Sulfit Liquor SSL)	90 Mrd. Tonnen pro Jahr weltweit	128 – 220 g/L Feststoffgehalt, 15 – 22% Hemicellulosen, 50 – 120 g/L Lignin, 7,5 – 60 g/L Gesamtzucker, 137 g/l Lignosulfonat	[13], [14]
Papierindustrie	Papierschlamm (Paper Mill Sludge PMS)	99 Millionen Tonnen Papier in Europa davon 11 Millionen Tonnen Abfall. 23.4 % PMS pro produzierter Papiereinheit	30.6% Cellulose, 8% Lignin, 12.1% Zucker, 41.6% anorganische Materialien (Al, Si, Ca, Cu, Fe, oder Mg)	[15], [16]
Papierindustrie	Bio-Schlamm aus dem Kraft Prozess	80% des gesamten Zellstoffs	43.9 wt% Glucan, 9.4 wt% Xylan, 22.5 wt% Protein, 6.4 wt% Asche (P, Fe, K, Mg, Mn) (in % Trockenmasse)	[17]
Papierindustrie	Bleich(ab)-wasser (TS Aufkonzentrierung; CSB Reduktion Abwasser)	50 kg/t Lutro bei CS	0,66 – 1% TS, 6.000 mg/L CSB, Cl 40 mg/l, 100-400 mg/l Faser	Industrie, Case Study AEE INTEC
Lebensmittelindustrie	Abwasser aus der Lebensmittelindustrie (Kartoffel, Mais, Weizen, Ananas)		18-31 g/l Stärke, 0.8-26 g/l, 360-920 mg/l Kjeldahl-Stickstoff, 75-108 mg/l Phosphat, 40-88 mg/l Sulfat.	[18], [19]
Lebensmittelindustrie	Kommunale Lebensmittelabfälle	1.3 Mrd. Tonnen pro Jahr weltweit	52.3% Kohlenhydrate, 12.8% Protein, 25.8% Fette und 2.3% Asche (massebasiert)	[20], [21]
Lebensmittelindustrie	Backabfälle (Brot)		83.6 g/L Glucose, 9.5 g/L Fructose und 619 mg/L FAN	[22]
Lebensmittelindustrie	Fruchtschalen (Kartoffel, Mango, Orange)		Hoher Kohlenhydrat-Gehalt (30% der Früchte fällt als Abfall an)	[23]
Lebensmittelindustrie	Kaffee Pulp		Kaffee Pulp (w/w): Proteine (9-11%), Lipide (2-17%), Cellulose (13-27%), Tannine (4.5%), Pektine (6.5%),	[24]

			reduzierende Zucker (12.4%) und nicht-Stickstoffhaltige Extrakte (57-63%). Kaffee Pulp Hydrolysat (g/L): Glucose (20-30), Xylose (15-25), Saccharose (5-11) und Arabinose (0.7-10)	
--	--	--	---	--

5.2 Langzeitverhalten emergierender Membranverfahren

Für zwei Anwendungen der in Tabelle 1 genannten Prozessströme wurde das Langzeitverhalten von emergierenden Membranverfahren, im speziellen Membranextraktion und Membrandestillation, untersucht.

5.2.1 Betriebserfahrungen mit Membranextraktion

Kohlenhydrathaltige Prozessströme bieten den Vorteil, dass mittels Fermentation verschiedene Endprodukte erzeugt werden können, wie zum Beispiel Carbonsäuren [15], [21], [23], [25]. Die Reaktivextraktion von Carbonsäuren ist ein bewährter Prozess und stellt die Grundlage für die Membranextraktion dar [26], [27]. Da Silage bereits einer natürlichen Fermentation unterzogen wird und daher Milchsäure enthält, wurde Silage als repräsentativer Prozessstrom ausgewählt.

In Arbeitspaket 2.1 wurde Silage als Prozessstrom für die Membranextraktion ausgewählt. Im Speziellen wurde Zuckerhirsesilage-Presssaftkonzentrat mit dem Fokus auf der Isolierung von Milchsäure für die Extraktionsversuche in Arbeitspaket 3.2 ausgewählt. In einem ersten Schritt wurde das Presssaftkonzentrat vorbereitet. In den Zwei-Phasen-Extraktionsversuchen wurden dann unterschiedliche Extraktionsmittel, Lösungsvermittler und Verdünnungsmittel getestet. Die Extraktionsversuche wurden hinsichtlich Extraktionseffizienz und Emulsionsbildung bewertet. Aus den Extraktionsversuchen wurden vier Lösungsmittelphasen mit hoher Effizienz und geringer Emulsionsbildung für Rück-Extraktionsversuche ausgewählt. Die Ergebnisse wurden in der Publikation „Reactive extraction of lactic acid from sweet sorghum silage press juice“ in *Separation and Purification Technology* 282 (2022) 120090 (DOI: 10.1016/j.seppur.2021.120090) veröffentlicht.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Zusammensetzung der Lösungsmittelphase eine zentrale Rolle im Extraktionsprozess spielt und sowohl die Emulsionsbildung als auch die Extraktionseffizienz beeinflusst. Je nach Lösungsmittelphase variierte der Volumenanteil an Emulsion zwischen 2,6 und 42,3 Vol%. Folgende vier Lösungsmittelphasen mit hoher Extraktionseffizienz und geringer Emulsionsbildung wurden für Rückextraktionsversuche ausgewählt:

- Dioctylamin/Aliquat336:1-octanol:*n*-nonane (15:15:35:35 wt%) bei 25 °C
- Trioctylamin/Aliquat336:1-octanol:*n*-undecane (15:15:35:35 wt%) bei 25 °C
- Dioctylamin:1-octanol:*n*-nonane (30:35:35 wt%) bei 50 °C
- Trioctylamin:1-octanol:*n*-nonane (30:35:35 wt%) bei 50 °C

Die Rückextraktionsversuche haben gezeigt, dass mit 0,3 M NaOH und 0,3 M NaHCO₃ eine effektive

Rückextraktion der Milchsäure aus der beladenen Lösungsmittelphase möglich ist. In einem weiteren Schritt wurde die Isolierung von Milchsäure aus vorbehandeltem Zuckerhirsesilage-Presssaftkonzentrat mittels kontinuierlichen Membranextraktion untersucht. Ein dauerhafter Betrieb war hier nicht möglich, da Ablagerungen an der Membranfläche auftraten. Um Ablagerungen zu reduzieren und einen kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen, muss die Vorbehandlung der Silage untersucht und optimiert werden, zum Beispiel mittels eines mehrstufiger Membranprozesses.

5.2.2 Langzeitverhalten der Membrandestillation zur Ammoniumentfernung in Kläranlagen

(Dieser Text wurde teilweise in [28] bzw. [29] publiziert.)

Abwasserkläranlagen besitzen großes Potential, zukünftig als Drehschreibe der Energie- und Ressourcenversorgung zu fungieren. Während derzeit Abwasserreinigungsanlagen oft Energie verbrauchen, ermöglichen es neue intelligente Konzepte, einen Wandel der Anlagen zu Energielieferanten zu vollziehen.

Einer der energieintensivsten Prozesse in Kläranlagen ist die Stickstoffentfernung im Nitrifikations-/Denitrifikationsprozess (N/DN), mit spezifischen elektrischen Energiebedarfswerten von 5 bis 15 kWh/kg TN [30]. Ein Blick auf die globalen Daten zeigt den weltweit ineffizienten Umgang mit Ammoniak – nur 16 Prozent der jährlich erzeugten Stickstoffdünger werden genutzt, der Rest geht in Gewässern und Atmosphäre verloren, wobei die Stickstoffsynthese über den Haber-Bosch Prozess 1-2 Prozent des jährlichen globalen Energieverbrauchs benötigt [31]. Um die Energie- und Ressourceneffizienz in Kläranlagen zu verbessern, wurde im Rahmen der Projekte „Thermaflex“ und „IEA IETS Task 17“ eine Studie zur selektiven Ammoniumentfernung aus Kläranlagen mittels Membrandestillation durchgeführt. Das Ziel ist die Reduktion der Stickstoffbelastung in Kläranlagen (Hauptklärbecken, Faulturm) und die Produktion von Ammoniumsulfat für regionale Düngeanwendungen als Nebenprodukt.

Durch eine Erhöhung des pH-Wertes wird das im Wasser gebundene Ammonium in die Form von frei vorliegendem Ammoniak gebracht, das über die Membran diffundiert. Auf der Permeatseite wird das Ammoniak als Ammoniumsulfat gebunden. Während der traditionelle Stickstoffabbau in der Kläranlage Strom benötigt und den Stickstoff als N₂ in die Atmosphäre abgibt, kann die Membrandestillation bei sehr geringen Temperaturen von 30 bis 40 °C betrieben werden und ermöglicht eine Schließung des Stickstoffkreislaufes.

Im Dezember 2020 wurde eine Pilotanlage an der Abwasserreinigungsanlage Gleisdorf als Containeranlage installiert, um das Zentratwasser nach Abtrennung des Klärschlammes mittels Membrandestillation zu behandeln. Um optimale Betriebsbedingungen festzulegen, wurden die Betriebsparameter in Laboruntersuchungen evaluiert und in der Pilotanlage umgesetzt. In der ersten Pilotphase wurden jeweils 100 Liter Zentratwasser im Batch-Betrieb behandelt, später wurde die Anlage weiter automatisiert, um einen 24 Stunden-Betrieb zu ermöglichen und damit Langzeiterfahrungen sammeln zu können.

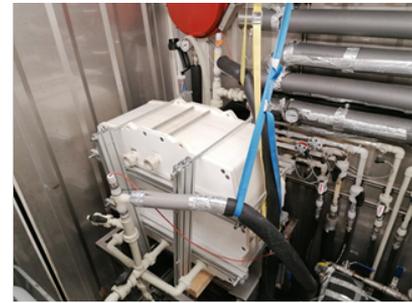


Abbildung 2: Eine in einem Container installierte Membrandestillationsanlage wurde für einen zweimonatigen Realbetrieb an der Abwasserreinigungsanlage Gleisdorf installiert (V.l.n.r: Containeranlage von außen, Container von innen, Membrandestillationsmodul), (Quelle: AEE INTEC)

In der ersten Betriebsphase konnte mit 96% Ammoniumentfernung in 100l Feed nach 2-stündiger Betriebszeit das Ziel einer hohen Ammoniumrückgewinnung demonstriert werden. Die Ammoniumkonzentration des behandelten Zentratwassers lag dabei unter 10 mg/l Ammonium-Stickstoff. Im Vergleich zu Standardbedingungen konnte der die Ammoniakkdiffusion begleitende Wasserdampfdurchgang durch die Membran um 94 Prozent reduziert und damit eine weit selektivere Abscheidung von Ammonium als bisher möglich gezeigt werden [29].

In der zweiten Pilotphase konnte eine Optimierung in Hinblick auf einen geringeren Bedarf an Natronlauge durchgeführt und der Langzeit-Betrieb bei reduziertem pH-Wert des Feeds von pH 8,7 demonstriert werden. In dieser Phase wurde die Pilotanlage umgebaut, mit weiterer automatisierter Regelung ausgestattet und konnte durchlaufend 24 Stunden täglich betrieben werden, wobei ca. 1 m³ Feed-Wasser pro Tag behandelt wurde. Das Feed-Wasser wurde jeweils in 100 Liter-Batches bis zur fast vollständigen Ammonium-Entfernung über die Membrandestillation (14 m² Membranfläche) geführt. Das Permeat wurde nicht ausgetauscht und so die Konzentration laufend erhöht. Die Ergebnisse zeigen, dass der Betrieb über mehrere Wochen bei pH 8,7 eine Ammoniumentfernung von über 90 Prozent erreicht, und die Ammonium-Konzentration auf weniger als 20 mg/l gesenkt werden konnte. Das Permeat erreichte in dieser Pilotphase eine Ammoniumsulfat-Konzentration von ca. 23 g/l (entsprechend einer Stickstoffkonzentration N-NH₄ von 5g/l). Diese Konzentration pendelte sich als stabile Produktkonzentration ein. Maßnahmen, um diese noch weiter zu steigern, wurden mittlerweile in Laboruntersuchungen umgesetzt. Der Energiebedarf lag in der zweiten Pilotphase bei 16 kWh_{th}/kg NH₄, wobei in diesem Betrieb nur die Feedseite auf 38 °C erwärmt werden muss, bzw. in einem integrierten Betrieb die Wärme des Zentratwassers nach der Schlammferrnung durch eine Zentrifuge zum Teil direkt genutzt werden kann [32].

Ein entscheidender Punkt der Evaluierung war die Stabilität des Prozesses und die nötige Reinigung. Die Anlage erwies sich als sehr robust und Betriebsprobleme entstanden während der Pilotphase nur in Bezug auf die, derzeit sehr einfach ausgeführte, Vorreinigung, deren Filter immer wieder getauscht werden mussten. Die Membrandestillation lief selbst nach Zwischenabschaltungen konstant weiter. In mehreren Betriebskampagnen wurde über Wochen kein Abfall der Behandlungseffizienz festgestellt, wobei die Anlage nach jeder Kampagne (ca. 5-15 Tage) für 2 Stunden mit Zitronensäure

auf der Feedseite gespült wurde. Die Ammoniumentfernung lag beispielsweise in zwei vergleichbaren Behandlungszyklen vor und nach Säure-Spülung bei > 99 Prozent.

5.3.3 Fouling und Reinigung

Im laufenden Langzeitbetrieb mit der Pilotanlage konnte keine Optimierung der Reinigung durchgeführt werden. Daher wurde das Modul im Anschluss daran geöffnet und die Membrane diversen Reinigungstests unterzogen. Unterschiede der Reinigungseffizienz aufgrund unterschiedlicher Reinigungsverfahren konnten in den anschließenden Ammoniumtests nicht erkannt werden.

Abbildung 3 zeigt exemplarisch den erreichten N-NH₄ Membrandurchfluss (Flux) für einige Reinigungsmaßnahmen. Vor und nach der Reinigung konnte ein ähnlicher Flux erreicht werden. Bei einem Fehler von +/- 3%, der in den Versuchen erwartet werden muss, kann somit kein wesentlicher Unterschied erkannt werden. Interessant ist, dass eine Tendenz zu einer leichten Abnahme des N-NH₄ Fluxes nach den Reinigungsverfahren besteht.



Abbildung 3: Ammoniakflux bei den Referenztests von unterschiedlichen Membranstücken vor (F04, F05, F06, F21, F22) und nach (F04_TapWater, F05_CitricAcid, F06/F21/F22_HCl) unterschiedlichen Reinigungsverfahren

Für die SEM/EDX Analytik wurde eine neue (virgin), eine ungereinigte (fouled) und eine gereinigte (fouled&cleaned; 0,05 M HCl, 40 min) Membran ausgewählt.

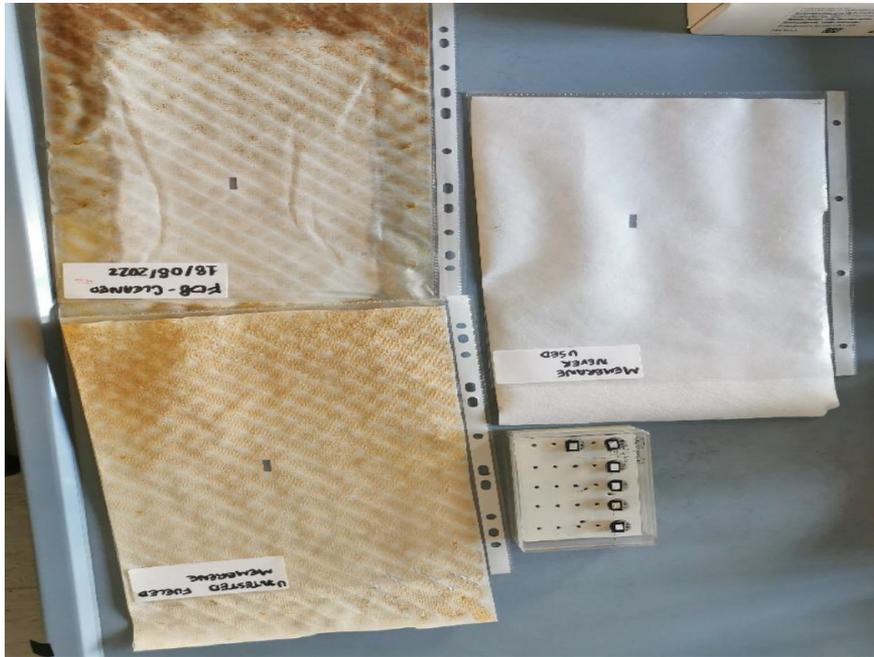


Abbildung 4: Foto der ausgewählten Membranen für die SEM/EDX Analytik

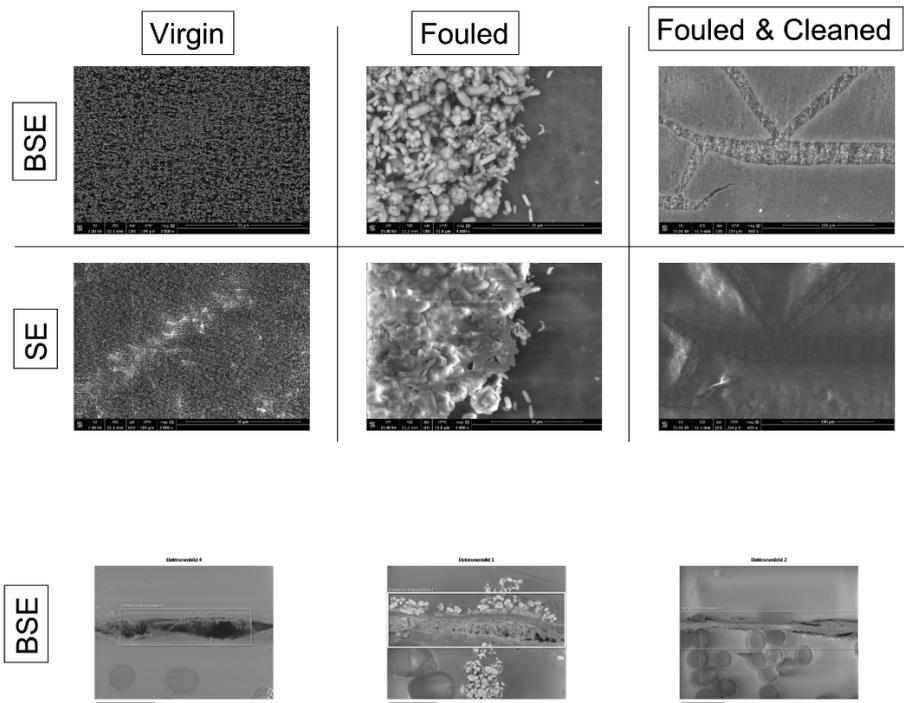


Abbildung 5: SEM Images der Membrane an der Oberfläche (oben) und im Querschnitt (unten), FELMI-ZFE

Die Bilder zeigen deutliche Kristallablagerungen an der ungereinigten Membran, welche nach der Reinigung deutlich reduziert werden. Allerdings bleibt unter den Kristallablagerungen eine dünne Schicht auf der Membran, die nach der Reinigung nicht entfernt wird, sondern nur Risse bekommt.

Die weiteren EDX-Ergebnisse zeigen, dass es sich bei den Kristallablagerungen hauptsächlich um anorganischen Scaling handelt (wahrscheinlich CaCO_3), welches durch die saure Reinigung gut von

der Membran gereinigt werden kann. Interessant ist die dünne – bei den gewählten Reinigungsverfahren nicht zu reinigende – Deckschicht, diese ist laut den Analysen reich an N wie auch Si und P. Es könnte sich dabei um eine Schicht von Proteinfragmenten handeln, die sich entweder noch im Zentratwasser befunden hatten oder sich aus Proteinabbauprodukten über die Betriebszeit wieder agglomeriert hatten. Die Tatsache, dass Proteinschichten schwer zu reinigen sind, konnte schon in anderen Arbeiten gezeigt werden. Eine Hypothese ist, dass diese Schicht sich über die Betriebszeit zwar an der Membran anlagert, allerdings nicht negativ auf den N-NH₄ Flux wirkt.

5.3 Integrationskonzepte von Membranverfahren in Bioraffinerie Anwendungen

Im folgenden Kapitel werden einige konkrete Anwendungsbeispiele der Integration emergierender Membranverfahren in Bioraffinerien dargestellt, die im Rahmen des IEA-Task 17 Netzwerks als Anwendungsbeispiele in der Guideline gesammelt werden konnten. Dabei finden Nanofiltration mit Pervaporation bzw. Dampfpermeation, Ultrafiltration mit Nanofiltration und Vorwärtsosmose, Membrandestillation sowie enzymatische Membran-Bioreaktoren mit membranunterstützter Kristallisation Einsatz. Im Folgenden werden die Anwendungen hinsichtlich Ausgangsstoffe, Produkte, Herausforderungen und Potentiale beschrieben.

5.3.1 Membrandestillation zur selektiven Rückgewinnung von Ammoniak/Wasseraufbereitung

Das Integrationsbeispiel der Membrandestillation zur selektiven Rückgewinnung von Ammoniak wird im Detail mit Langzeitversuchen und Reinigungsstrategie in Kapitel 5.2.2 diskutiert. Abbildung 6 zeigt wie die Integration der Membrandestillation in einer Abwasserkläranlage aussehen kann. Im Anschluss an die anaerobe Stufe im Faulturm und nach der Schlammentwässerung bzw. Trocknung wird der flüssige Strom in die MD geleitet. Das Ziel dieses Ansatzes ist die Rückgewinnung von Ammonium in Form von Ammoniumsulfat, welches als Düngemittel eingesetzt werden kann.

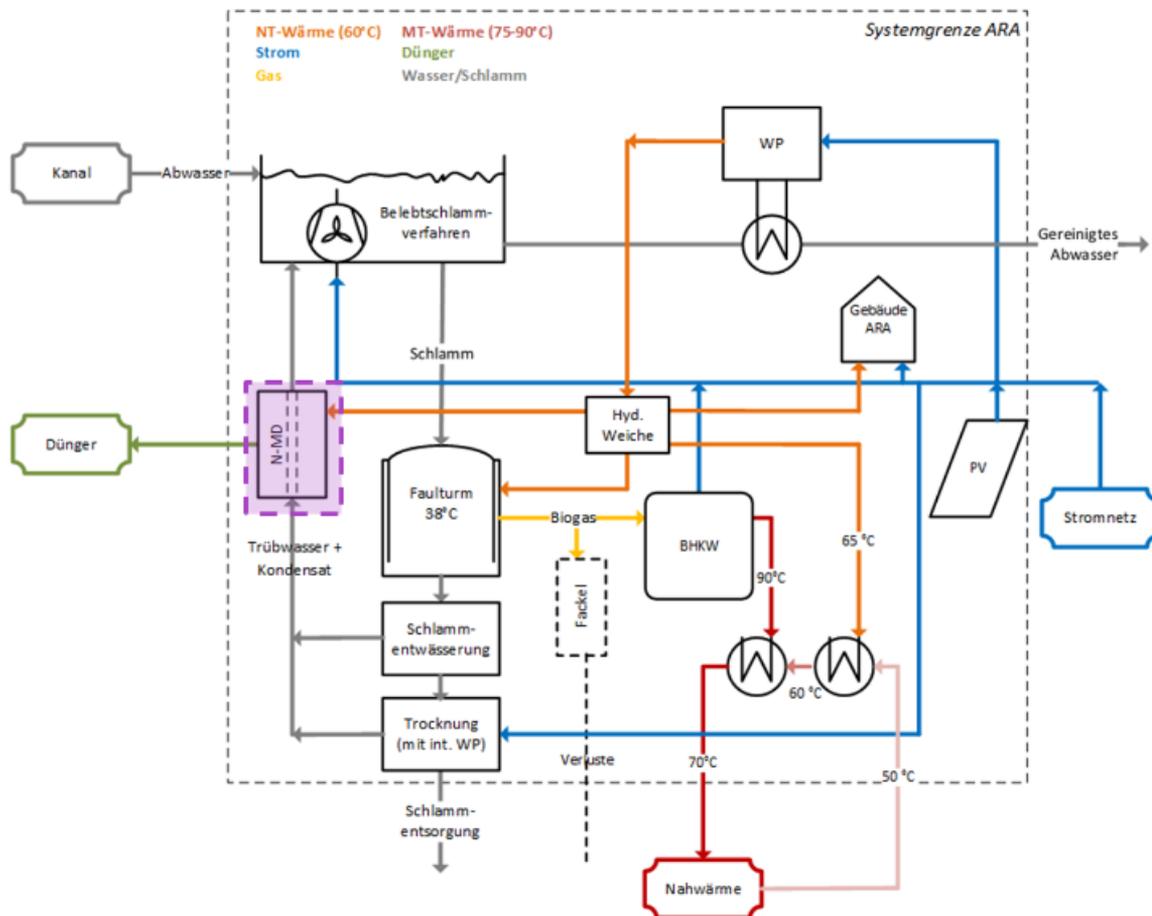


Abbildung 6: Schema des Prozesses der Ammoniumrückgewinnung mittels Membrandestillation (Quelle: AEE INTEC)

5.3.2 Enzymatischer Membranbioreaktor (EMR) und membranunterstützte Kristallisation (MAC) zur Rückgewinnung von Fumarsäure und zur Herstellung von L-Äpfelsäure

Der Einsatz von membranunterstützter Kristallisation wird am Consiglio Nazionale delle Ricerche – Istituto per la Tecnologia delle Membrane (CNR -ITM) untersucht. Als Feedstrom wird Fumarsäure, die als Nebenprodukt bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Oxidation von o-Xylol anfällt, eingesetzt. Die industrielle Verwendung von Fumarsäure ist durch ihre geringe Löslichkeit stark eingeschränkt. Dessen enzymatische Umwandlung in L-Äpfelsäure durch Fumarase, welche in einem enzymatischen Membranbioreaktor (EMR) in asymmetrischen Kapillarmembranen immobilisiert ist, erlangte den maximalen stationären Umwandlungsgrad von 80 %. L-Äpfelsäure wird als Säuerungsmittel in Lebensmitteln verwendet [33]. Die im Membranbioreaktor nicht umgesetzte Fumarsäure wurde erfolgreich kristallisiert [34]. Die Reinigung der Membranen erfolgt durch ausgiebiges Waschen mit destilliertem Wasser (Temperatur 30-35 °C), vor und nach der Behandlung mit NaOH- (0,5-1,0 Gew.-%) und Zitronensäurelösungen (pH 3-4), um die ursprüngliche Leistung der Membranen wiederherzustellen. Hinsichtlich weiterer Anwendungspotentiale der Technologie, wird erwartet, dass diese mit Strömen aus anderen agroindustriellen Prozessen, wie lignozellulosehaltiger Biomasse und Derivaten, in denen ebenfalls Biomoleküle vorhanden sind, kompatibel ist.

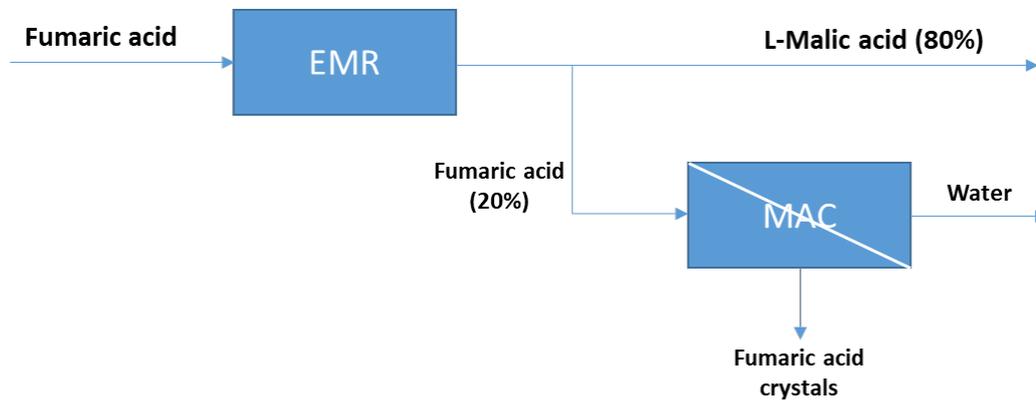


Abbildung 7: Schema eines Prozesses mit einem enzymatischen Membranbioreaktor und membranunterstützter Kristallisation zur Rückgewinnung von Fumarsäure und zur Herstellung von L-Äpfelsäure (Quelle: CNR -ITM)

5.3.3 Nanofiltration und Pervaporation/Dampfpermeation für die Fraktionierung von Lignozellulose

Ein Beispiel für die Integration von Nanofiltrations- und Pervaporationsmembranen zur Verbesserung der Fraktionierung von Lignozellulose-Biomasse ist ein patentiertes Verfahren von TNO. Dabei geht es um die Abtrennung von Lignin und monomeren Zuckern aus einem Feed, der aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel besteht, wie beispielsweise aus dem Organosolv-Verfahren. Die Nanofiltrationsmembran kann aus einem keramischen Träger und einer polymeren Deckschicht bestehen, die aus sulfoniertem Polyetheretherketon besteht. Für den Pervaporationsschritt kann eine beliebige wasserselektive Membran verwendet werden, z. B. eine polymere Membran auf Polyvinylalkoholbasis, eine Membran auf Polyimidbasis, eine Zeolithmembran, eine Silikamembran oder eine organisch-anorganische Hybrid-Silikamembran. Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber den herkömmlichen Verfahren (Fällung und Zentrifugation/Dekantation/Filtration in kleinem Maßstab) und der Destillation in großem Maßstab ist der geringere Energiebedarf und damit eine Kostenreduzierung. Außerdem können beide Fraktionen, Lignin und monomere Zucker, wie die Organosolv-Flüssigkeit, weiterverwendet werden¹.

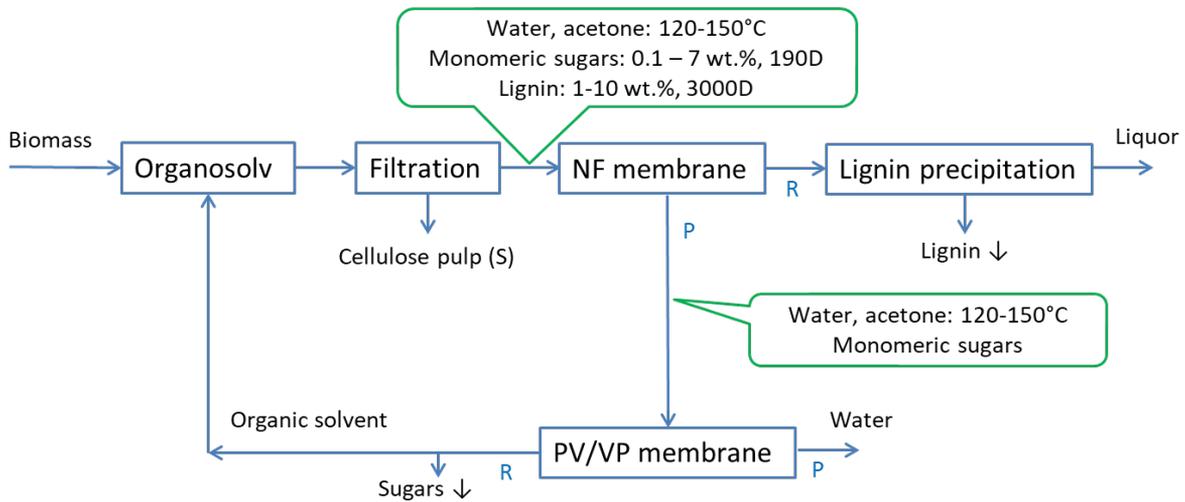


Abbildung 8: Schema der Integration von Nanofiltrations- und Pervaporationsmembranen zur Verbesserung der Fraktionierung von Lignozellulose-Biomasse (Quelle: TNO, ¹)

5.3.4 Vorwärtsosmose, Ultrafiltration und Nanofiltration zur Behandlung von Abwässern aus Olivenmühlen

An der Universität Politècnica de València wird ein hybrider Membranprozess von Vorwärtsosmose, Ultrafiltration und Nanofiltration zur Rückgewinnung von phenolischen Komponenten und Wasser eingesetzt. Im Rahmen eines Kreislaufwirtschaftskonzepts für Olivenmühlenabwässer ist die Rückgewinnung von antioxidativen Phenolverbindungen (PhC) und die Rückgewinnung von Abwässern für eine künftige Wiederverwendung dargestellt. Das hybride Verfahren umfasst Membranprozesse, Adsorption/Desorption und eine biologische Behandlung. Das Verfahren sieht eine Vorbehandlung vor, gefolgt von der Membranverfahrensstufe. Die erste Option sieht eine Ultrafiltration gefolgt von einer Nanofiltration vor, während die zweite nur eine direkte Osmose vorsieht. In beiden Fällen folgt die Adsorptions- und Desorptionsstufe, die einen Verdampfer zur Rückgewinnung eines Teils des zur Extraktion der Phenolverbindungen verwendeten Ethanol umfasst. Schließlich werden die Restströme durch eine biologische Behandlung mit SBR behandelt [35], [36], [37], [38], [39].

¹ <https://patents.google.com/patent/WO2016131828A1/en>

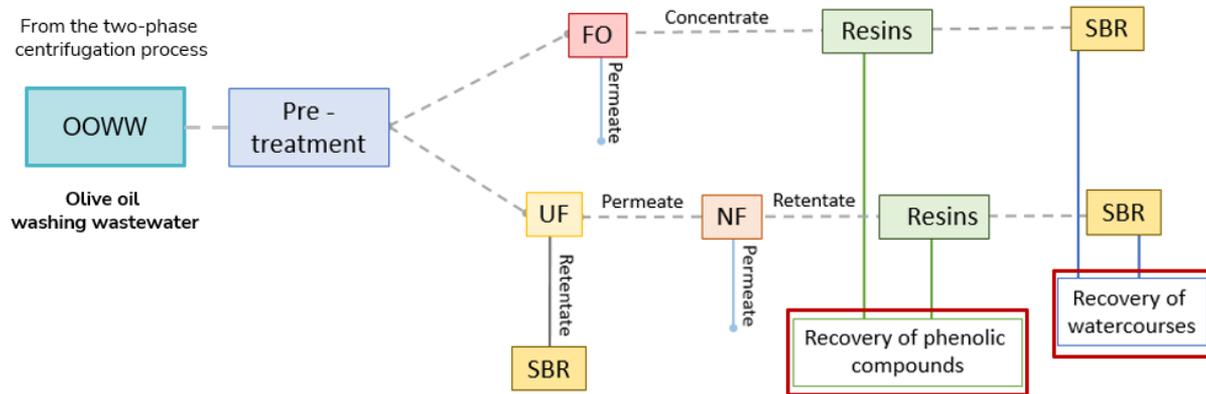


Abbildung 9: Schema eines hybriden Membranprozesses mit Vorwärtsosmose, Ultrafiltration und Nanofiltration zur Rückgewinnung von phenolischen Komponenten und Wasser. (Quelle: UPV)

5.4 Publikationen

Folgende Ergebnisse wurden im Berichtszeitraum im Task 17 national veröffentlicht:

Recovery of ammonia from centrate water in urban waste water treatment plants via direct contact membrane distillation: Process performance in long-term pilot-scale operation

Synopsis: In der Publikation geht es um die Rückgewinnung von Ammoniak aus Zentratwasser in kommunalen Kläranlagen durch Direct Contact-Membrandestillation und um die Darstellung der Prozessleistung im Langzeit-Pilotmaßstab. Dabei wird die Anwendung von kommerziellen Flachmembran-Modulen (MD) für die Ammoniakrückgewinnung aus Kläranlagen gezeigt. Optimierte Betriebsbedingungen - in Bezug auf Ammoniakfluss, spezifische thermische Energie (STEC) und Chemikalienbedarf wurden zunächst im Labor mit einem 2,3 m² großen MD-Modul untersucht. Die optimalen Bedingungen wurden auf eine Pilotanlage vor Ort übertragen, wo der Betrieb in mit einem 14,5 m² großem MD-Modul drei Monate lang kontinuierlich demonstriert wurde.

Die Ergebnisse zeigen, dass MD eine robuste, wartungsarme Technologie ist, die bei niedriger Temperatur und entsprechendem STEC (d.h. 38 °C bzw. 13,6 kWh_{th} pro kg¹ NH₃) und niedrigem pH-Wert (d.h. 8,7) betrieben werden kann, um 90 % des wasser gebundenen Ammoniaks als Ammoniumsulfatlösung (AS) zurückzugewinnen. Das AS-Produkt erreichte eine Konzentration von 5 g l⁻¹ N-NH₄ und ist damit niedriger als herkömmliche Düngemittel, stellt aber aufgrund seiner hohen Qualität und seines Volumenreduktionsfaktors eine potenzielle Düngerlösung für den lokalen Bedarf dar.

Das Paper wurde unter E. Guillen-Burrieza et al. im Journal of Membrane Science 667 veröffentlicht und ist unter <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.121161> zu finden.

Reactive extraction of lactic acid from sweet sorghum silage press juice

Synopsis: Die Fermentation von industriellen Rückständen oder Nebenströmen kann zur Herstellung wertvoller Produkte wie Carbonsäuren eingesetzt werden. Hierbei stellt die Reaktivextraktion eine gängige Isolationsmethode für Milchsäure aus Fermentationsbrühen dar. In dieser Publikation wird die Reaktivextraktion von Milchsäure aus Zuckerhirsesilage-Presssaft unter Verwendung unterschiedlicher Extraktionsmittel, Modifikatoren und Verdünnungsmitteln untersucht. Neben einer hohen Extraktionseffizienz wird eine geringe Emulsionsbildung angestrebt.

Je nach Zusammensetzung der Lösungsmittelphase wurde eine Extraktionseffizienz von bis zu 41,1 % mit der Lösungsmittelphase DOA/ALIQ:1 Octanol:n Nonan erreicht. Die Emulsionsbildung wurde stark von dem eingesetzten Verdünnungsmittel beeinflusst und betrug 2,6-42,3 Vol% des Gesamtvolumens. Die anschließend durchgeführten Rückextraktionsversuche zeigten, dass bis zu 98,2 % der Milchsäure zurückgewonnen werden konnten. Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Reaktivextraktion von Milchsäure auf hochkomplexe Prozessströme anwendbar ist und die Emulsionsbildung durch Anpassung der Zusammensetzung der Lösungsmittelphase reduziert werden kann.

Diese Publikation wurde von Paul Demmelmayer, Marlene Kienberger, Separation and Purification Technology 282 (2022) 120090, 2022, Englisch, 8 veröffentlicht und ist unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586621017950> zu finden.

6 Vernetzung und Ergebnistransfer

Zielgruppen des Task 17 sind Forschungsinstitute, Industriepartner:innen, aber auch die FTI Politik, um wichtige Fragestellungen aufzugreifen, die in den Expert:innenforen erkannt werden. Der Task 17 ist ein Task mit sehr viel Industriebeteiligung von Membranfirmen bis hin zum Anlagenbau und Anwender:innen. Im Rahmen zahlreicher Veranstaltungen wurde Know-how Austausch, Vernetzung und Disseminierung gelebt. Die teilweise selbst organisierten oder besuchten Events umfassten sowohl Projektmeetings im nationalen und internationalen Rahmen, als auch internationalen Biomasse sowie Membrankonferenzen und Stakeholder Meetings sowie Vernetzungstreffen.

Neben den IEA Vernetzungstreffen konnten die Arbeiten im Rahmen des Task 17 beispielsweise national an die Plattform Grüne Chemie im Rahmen einer Fachdialog-Präsentation disseminiert werden. Die wichtige Frage der „grünen“ Membran wurde dabei diskutiert, die in den Forschungsaktivitäten in Richtung Halogen-freie Membrane derzeit auch bearbeitet werden kann. Die Teilnahme an den Biobased Stakeholder Meetings, sowie aktiver Austausch mit dem Bioenergy Task 40 und 42 zeigt immer wieder die wichtigen Anwendungsfelder von Membranen in der biobasierten Industrie auf. So wird deutlich, dass zur Wertstoffgewinnung auch selektive Membranverfahren nötig sind (durch selektive Membrane, oder Steuerung der Triebkraft für spezielle Stoffe) und die Abtrennung von flüchtigen Stoffen aus wässrigen Lösungen eine wichtige Fragestellung für zukünftige Prozesse beinhaltet, wie beispielsweise photo-elektrochemische Wasserstofferzeugung oder CCU-Anwendungen.

Im September wurde der Workshop „Neue Produkte und Wege für eine kreislauf-orientierte Bioökonomie“ gemeinsam mit der Biobase GmbH organisiert, primär als Vernetzungsworkshop des IEA Task 11 „Industrial Biorefineries towards Sustainability“, wobei die Wertstellung von Membranen und die Aktivitäten des IEA Task 17 zur Erreichung von nachhaltigen Wertschöpfungsprozessen in Bioraffinerien in den Diskussionen gezeigt wurden.

International sind besonders der Austausch bei den Euromembrane-Konferenzen hervorzuheben, an welcher viele der internationalen Task 17 Teilnehmer:innen vertreten sind. An beiden letzten Konferenzen in Kopenhagen und Sorrento war AEE INTEC mit insgesamt drei Vorträgen vertreten. Eine ebenfalls wichtige Konferenz im Rahmen des Task 17 ist die ECCE/ECAB, die 2021 besucht wurde, sowie die EUBCE als europäische Biomassekonferenz.

An allen nationalen und internationalen Konferenzen, Fachdialogen und Workshops wurde reger Austausch in Form von Ergebnispräsentationen, Gesprächen am runden Tisch oder speziellen Foren gepflegt. Das im Rahmen der ersten Periode des Annex 17 aufgebaute Netz an Expert:innen wurde in der vorliegenden Periode weiter ausgebaut. Durch persönliche sowie auch Online-Meetings und Newsletter wurden Stakeholder auf dem Laufenden gehalten. Der in der ersten Periode erstellte Leitfaden „Guideline – Membranes in Biorefineries“ diente als ideales Dokument zur Disseminierung der erfolgten Arbeiten und als Basis für die Erweiterung während der vorliegenden Periode.

7 Schlussfolgerungen, Ausblick und Empfehlungen

In der vorliegenden Berichtsperiode des IEA-Task 17 wurde in nationalen und internationalen Forschungstätigkeiten die Bedeutung von Membranverfahren zur Realisierung von nachhaltigen Prozessen erneut sichtbar. Gleichzeitig sind noch wichtige Forschungsfragen mit der Entwicklung von Membranverfahren verbunden.

In einem Szenario der Kreislaufwirtschaft werden die Themen Wasserrecycling und Abscheidetechnologie sowohl in kommunalen als auch in industriellen Anwendungen immer wichtiger. Tatsächlich sind fortschrittliche Abscheidetechnologien Schlüsselprozesse im neuen Aktionsplan für die Kreislaufwirtschaft (CEAP II), einem der wichtigsten Bausteine des europäischen Green Deal, Europas neuer Agenda für nachhaltiges Wachstum. Diesem Plan zufolge sollten die meisten Aktivitäten im Zusammenhang mit der Abwasserbehandlung nach neuen Technologien suchen, die Abwasser als Wasser- und Nährstoffquelle nutzen können.

Eine wichtige Schlussfolgerung des Projektes ergab sich aus den Langzeitversuchen, um die Potenziale von Membranverfahren in der Praxis zu beweisen. Die Umrüstung einer Membrandestillationsanlage auf einen 24h-Betrieb und die Sammlung von Langzeitbetriebserfahrungen war beispielsweise ein wichtiger Meilenstein im Projekt. Der Betrieb dieser Pilot-Membrandestillationsanlage über einen längeren Zeitraum unter realen Bedingungen für die Ammoniumentfernung war bisher eine von wenigen Anlagen weltweit. Bei sehr niedrigen Betriebstemperaturen in der Pilotanlage (38 °C) zeigte das System die besten Resultate. Das sind die besten Voraussetzungen dafür, um Abwasserabwärme, minderwertige Abwärme oder Abwärme kombiniert mit Wärmepumpen zu nutzen. Die Pilotphase zeigte einen stabilen und robusten Anlagenbetrieb, einzig mit der Notwendigkeit, eine geeignete Vorfiltration zu installieren.

Ebenfalls hat sich im Laufe der letzten Jahre gezeigt, dass der Abwassersektor immer mehr als „Bioraffinerie“ gesehen wird, und sich über Österreich hinausgehende Aktivitäten mit Membranverfahren zur Rückgewinnung von Wertstoffen aus Kläranlagen beschäftigen. Der Abwassersektor war bisher nicht mit dem Energie- oder chemischen Sektor verbunden. Abwasser oder Klärschlämme wurden meist behandelt und beseitigt, ohne das spezifische Potenzial einer Kreislauf-Nutzung der darin enthaltenen Nährstoffe und Energie zu berücksichtigen. In einer Zukunftsvision können sich Abwasserreinigungsanlagen von ihrem derzeit geringen Ansehen hin zu einer Energie- und Ressourcendrehzscheibe entwickeln. Darüber hinaus bringen neue Technologien und Geschäftsmodelle neue Arbeitsplätze und eine neue strategische Ausrichtung der Kreislaufwirtschaft in Österreich. Die Biogas-, Lebensmittel- und Bio-Industrie zeigen großes Interesse, Stickstoff zu entfernen und diesem Stickstoff einen zusätzlichen Wert zu verleihen. Hier können neue Kreislaufwirtschaftskonzepte und Geschäftsfelder für den Biogas-Bereich entstehen,

mit Stickstoff als zentralen Wertstoff. Als Anwendungsbereich ist nicht nur die Düngerproduktion möglich, die Geschäftsideen reichen von kombinierter Strom- und Wärmeproduktion bis zur Nutzung des Ammoniumwassers zur Reduktion von Stickoxiden bei Industrieemissionen.

Eine weitere wichtige Schlussfolgerung des Projektes ist die Diversität der Membrananwendungen in Bioraffinerien und die Spezifika bei ihrer Konzeptionierung. Die im Rahmen des IEA-Task 17 entwickelte Guideline gibt einen allgemeinen Überblick über emergierende Membranverfahren, deren Auswahl für unterschiedliche Problemstellungen, nötige Vorbehandlungsschritte, sowie zu strukturierten Ansätzen in der Auswahl von Reinigungsverfahren. Daneben sind auch spezifische Lösungskonzepte essenziell, wie sie im internationalen Konsortium zusammengetragen und für die Guideline aufbereitet wurden. Die Bedeutung der Kombination mehrerer Membranverfahren wird in den Integrationsbeispielen deutlich. Die laufenden Forschungsarbeiten sollen auch in Zukunft dazu beitragen, die Guideline weiter zu verbessern und auszubauen.

In den Diskussionen und Anfragen hat sich gezeigt, dass es auch nötig sein wird, den inhaltlichen Fokus auf die folgenden Bereiche zu erweitern:

- a) Anwendbarkeit der Membrandestillation für die Abtrennung flüchtiger Stoffe:
Hier sind insbesondere die Abtrennung von Gasen aus Flüssigkeiten ein wichtiges Thema, beispielsweise die Wasserstoffabscheidung in elektrochemischen Prozessen oder die Ammoniakentfernung aus Reststoffen.
- b) Neuartige, nachhaltige Membrane für die selektive Trennung flüchtiger Stoffe:
Obwohl Membranverfahren aufgrund ihrer hohen Effizienz und geringen Umweltauswirkungen als fortschrittliche Trenntechnologien für Schadstoffentfernung und Wertstoffrückgewinnung essenziell wichtig sind, werden in vielen Fällen die Herkunft, der Produktions-Fußabdruck und die End-of-Life-Problematik von Membranmaterialien noch nicht hinterfragt. Um eine nachhaltige Herstellung von Membranen zu ermöglichen, ist auch die Entwicklung der nächsten Generation von – möglichst halogenfreien - Membranmaterialien unerlässlich, die essenzielle Eigenschaften wie mechanische Stabilität und gewünschte Selektivität mit sich bringen.
- c) Membranreaktoren zur Verbesserung der Prozesseffizienz durch die Kopplung von Reaktionen mit der Abtrennung:
Membranprozesse können durch in-situ Produktabtrennung und Vermeidung von Produktinhibition bzw. Verschiebung des chemischen Gleichgewichts einen entscheidenden Beitrag in der Prozesseffizienz von katalytischen, enzymatischen oder photochemischen Umwandlungsprozessen realisieren. Insbesondere in biobasierten Prozessen ist dieser Fokus auf höchstmögliche Umwandlungseffizienz essenziell.
- d) Neuartige Membranmodule zur Behandlung von Strömen mit hohem Feststoffanteil:
Biobasierte Prozesse sollten bei möglichst hohen Feststoffgehalten betrieben werden, um Aufwand in Verdünnung und Aufkonzentration, sowie Prozessvolumina zu minimieren. Dickflüssige Suspensionen sind aber für viele verfahrenstechnische Apparate und im speziellen für Membranverfahren ein Knackpunkt. Hier benötigt es systematische Vorgaben (Partikelbeladung vs. Partikelgrößen im Mikro/Makrobereich) für Membranverfahren, sowie

die Entwicklung von gänzlich neuen Modulen, um den Anforderungen der biobasierten Industrie gerecht zu werden.

Aus Sicht der Projektteams sind diese Bereiche von strategischer Bedeutung für die Forschung in Österreich.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Darstellung von Titelseite und Inhaltsverzeichnis des Leitfadens „Guideline – Membranes in Biorefineries“ 2.0	14
Abbildung 2: Eine in einem Container installierte Membrandestillationsanlage wurde für einen zweimonatigen Realbetrieb an der Abwasserreinigungsanlage Gleisdorf installiert (V.l.n.r: Containeranlage von außen, Container von innen, Membrandestillationsmodul), (Quelle: AEE INTEC)	19
Abbildung 3: Ammoniakflux bei den Referenztests von unterschiedlichen Membranstücken vor (F04, F05, F06, F21, F22) und nach (F04_TapWater, F05_CitricAcid, F06/F21/F22_HCl) unterschiedlichen Reinigungsverfahren	20
Abbildung 4: Foto der ausgewählten Membranen für die SEM/EDX Analytik.....	21
Abbildung 5: SEM Images der Membrane an der Oberfläche (oben) und im Querschnitt (unten), FELMI-ZFE	21
Abbildung 6: Schema des Prozesses der Ammoniumrückgewinnung mittels Membrandestillation (Quelle: AEE INTEC)	23
Abbildung 7: Schema eines Prozesses mit einem enzymatischen Membranbioreaktor und membranunterstützter Kristallisation zur Rückgewinnung von Fumarsäure und zur Herstellung von L-Äpfelsäure (Quelle: CNR -ITM)	24
Abbildung 8: Schema der Integration von Nanofiltrations- und Pervaporationsmembranen zur Verbesserung der Fraktionierung von Lignozellulose-Biomasse (Quelle: TNO,).....	25
Abbildung 9: Schema eines hybriden Membranprozesses mit Vorwärtsosmose, Ultrafiltration und Nanofiltration zur Rückgewinnung von phenolischen Komponenten und Wasser. (Quelle: UPV)	26

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Darstellung der Zusammensetzung von Prozess- und Abwasserströme zur potenziellen Integration für emergierende Membranverfahren. (Die Tabelle zeigt nicht die Gesamtzusammensetzung, sondern nur die Komponenten der jeweiligen Rohstoffe, die für die betrachtete Anwendung von Interesse sind.)	16
---	----

Abkürzungsverzeichnis

°C	Celsius Grad
Al	Aluminium
AOP	Advanced Oxidation Process
AP	Arbeitspaket
ARA	Abwasserreinigungsanlage
AS	Ammoniumsulfat
C N-NH ₄	Ammonium Konzentration
Ca	Calzium
CaCO ₃	Calziumcarbonat
CEAP	Circular Economy Action Plan
CNR-ITM	Consiglio Nazionale delle Ricerche – Istituto per la Tecnologia delle Membrane
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Cu	Kupfer
DN	Denitrifikation
DOI	Digital Object Identifier
ECAB	European Congress of Applied Biotechnology
ECCE	European Congress of Chemical Engineering
ED	Extraktiv Destillation
EDX	Energy Dispersive X-Ray
EMR	Enzymatic membrane reactor
EPS	Extrazelluläre Polymere Substanzen
EU	European Union
EUBCE	European Biomass Conference
F&E	Forschung & Entwicklung
FAN	Free Amino Nitrogen
Fe	Eisen
FMP	Flüssigmembranpermeation
FO	Forward osmosis
g	Gramm
HCl	Salzsäure
IEA	Internationale Energieagentur
IETS	Industrielle Energietechnologien und Systeme
J_NH ₃	Ammoniakfluss
K	Kalium
Kg	Kilogramm
Kwh	Kilowattstunde
Kwh _{th}	Kilowattstunden Wärme
l	Liter
m	Meter
m ²	Quadratmeter
m ³	Kubikmeter
MAC	Membranunterstützte Kristallisation

MD	Membrandestillation
Mg	Magnesium
Min	Minute
Mio	Millionen
Mn	Mangan
Mrd	Milliarden
Mt	Megatonne
N	Stickstoff
NaHCO ₃	Natriumhydrogenkarbonat
NaOH	Natriumhydroxid
NF	Nanofiltration
OOWW	Olive oil washing wastewater
P	Phosphor
PhC	Phenolverbindungen
PMS	Paper Mill Sludge
PV	Pervaporation
SBR	Sequentielle Biologische Reinigung
SEM	Scanning electron microscopy
Si	Silizium
SMP	lösliche mikrobielle Produkte
STEC	spezifische thermische Energie
T	Temperatur
t	Tonne
TCP	Technology Collaboration Programme
TN	Total Nitrogen
TS	Total solids
TSS	Total suspended solids
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehr Osmose
VO	Vorwärtsosmose
Vol%	Volumsprozent
VP	Vapor Permeation
Wt%	(eng. Weight) Gewichtsprozent
FELMI-ZFE	Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik - Zentrum für Elektronenmikroskopie

8 Literatur

- [1] nova-Institut, "Bioraffinerien in Europa," *Bio-based Industries Consortium (BIC)*, 2017, Accessed: Mar. 31, 2024. [Online]. Available: <https://biooekonomie.de/nachrichten/neues-aus-der-biooekonomie/wo-europa-bioraffinerien-stehen>
- [2] C. O. Tuck, E. Pérez, I. T. Horváth, R. A. Sheldon, and M. Poliakoff, "Valorization of Biomass: Deriving More Value from Waste," *Science*, vol. 337, no. 6095, pp. 695–699, Aug. 2012, doi: 10.1126/science.1218930.
- [3] P. S. Kumar, K. Ramakrishnan, S. D. Kirupha, and S. Sivanesan, "Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk," *Braz. J. Chem. Eng.*, vol. 27, no. 2, pp. 347–355, Jun. 2010, doi: 10.1590/S0104-66322010000200013.
- [4] E. Pötsch, R. Resch, and K. Buchgraber, *Forage conservation in mountainous regions – results of the Austrian silage monitoring project*. 2010.
- [5] H. Danner, L. Madzingaidzo, M. Holzer, L. Mayrhuber, and R. Braun, "Extraction and purification of lactic acid from silages," *Bioresource Technology*, 2000.
- [6] S. H. Pishgar Komleh, A. Keyhani, Sh. Rafiee, and P. Sefeedpary, "Energy use and economic analysis of corn silage production under three cultivated area levels in Tehran province of Iran," *Energy*, vol. 36, no. 5, pp. 3335–3341, May 2011, doi: 10.1016/j.energy.2011.03.029.
- [7] P. B. Zardin *et al.*, "Chemical composition of corn silage produced by scientific studies in Brazil - A meta-analysis," *SCA*, vol. 38, no. 1, p. 503, Mar. 2017, doi: 10.5433/1679-0359.2017v38n1p503.
- [8] M. A. Patel, M. S. Ou, L. O. Ingram, and K. T. Shanmugam, "Simultaneous Saccharification and Co-Fermentation of Crystalline Cellulose and Sugar Cane Bagasse Hemicellulose Hydrolysate to Lactate by a Thermotolerant Acidophilic *Bacillus* sp.," *Biotechnol. Prog.*, vol. 21, no. 5, pp. 1453–1460, Oct. 2005, doi: 10.1021/bp0400339.
- [9] M. Meghana and Y. Shastri, "Sustainable valorization of sugar industry waste: Status, opportunities, and challenges," *Bioresource Technology*, vol. 303, p. 122929, May 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.122929.
- [10] H. Niemi *et al.*, "Fractionation of Organic and Inorganic Compounds from Black Liquor by Combining Membrane Separation and Crystallization," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 34, no. 4, pp. 593–598, Apr. 2011, doi: 10.1002/ceat.201000520.
- [11] C.-H. Kim, J.-Y. Lee, S.-H. Park, and S.-O. Moon, "Global Trends and Prospects of Black Liquor as Bioenergy," *JKTAPPI*, vol. 51, no. 5, pp. 3–15, Oct. 2019, doi: 10.7584/JKTAPPI.2019.10.51.5.3.
- [12] M. Mänttari, J. Lahti, H. Hatakka, M. Louhi-Kultanen, and M. Kallioinen, "Separation phenomena in UF and NF in the recovery of organic acids from kraft black liquor," *Journal of Membrane Science*, vol. 490, pp. 84–91, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2015.04.048.
- [13] P. Demmelmayer, J. Hilgert, R. Wijaya, and M. Kienberger, "Screening of Reactive Extractants for the Lignosulfonate Extraction from Lignosulfonate Model Solution and Spent Sulfite Liquor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 37, pp. 16420–16426, Sep. 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c02525.
- [14] H. G. Lawford and J. D. Rousseau, "Production of ethanol from pulp mill hardwood and softwood spent sulfite liquors by genetically engineered *E. coli*," *Appl Biochem Biotechnol*, vol. 39–40, no. 1, pp. 667–685, Sep. 1993, doi: 10.1007/BF02919027.

- [15] B. Dhandapani *et al.*, "Production of lactic acid from industrial waste paper sludge using *Rhizopus oryzae* MTCC5384 by simultaneous saccharification and fermentation," *Chemical Engineering Communications*, vol. 208, no. 6, pp. 822–830, Jun. 2021, doi: 10.1080/00986445.2019.1657422.
- [16] R. M. P. Weigand, *Environmental considerations and information needs associated with an increased reliance on recycled fiber*. United States: Focus 95+, 1991.
- [17] A. Romani, R. Yáñez, G. Garrote, and J. L. Alonso, "SSF production of lactic acid from cellulosic biosludges," *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 10, pp. 4247–4254, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.08.051.
- [18] B. Jin, P. Yin, Y. Ma, and L. Zhao, "Production of lactic acid and fungal biomass by *Rhizopus* fungi from food processing waste streams," *J IND MICROBIOL BIOTECHNOL*, vol. 32, no. 11–12, pp. 678–686, Dec. 2005, doi: 10.1007/s10295-005-0045-4.
- [19] B. Jin, L. P. Huang, and P. Lant, "*Rhizopus arrhizus* – a producer for simultaneous saccharification and fermentation of starch waste materials to l(+)-lactic acid," *Biotechnology Letters*, vol. 25, no. 23, pp. 1983–1987, Dec. 2003, doi: 10.1023/B:BILE.0000004389.53388.d0.
- [20] T. H. Kwan, Y. Hu, and C. S. K. Lin, "Techno-economic analysis of a food waste valorisation process for lactic acid, lactide and poly(lactic acid) production," *Journal of Cleaner Production*, vol. 181, pp. 72–87, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.01.179.
- [21] Y. Hu, W. A. Daoud, B. Fei, L. Chen, T. H. Kwan, and C. S. Ki Lin, "Efficient ZnO aqueous nanoparticle catalysed lactide synthesis for poly(lactic acid) fibre production from food waste," *Journal of Cleaner Production*, vol. 165, pp. 157–167, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.07.067.
- [22] X. Yang, M. Zhu, X. Huang, C. S. K. Lin, J. Wang, and S. Li, "Valorisation of mixed bakery waste in non-sterilized fermentation for l-lactic acid production by an evolved *Thermoanaerobacterium* sp. strain," *Bioresource Technology*, vol. 198, pp. 47–54, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.108.
- [23] A. Karnwal, S. Sharma, and A. Dohroo, "Food waste management - a cheap source of lactic acid produced by *Lactobacillus* sp.," vol. 13, no. 2, 2016.
- [24] D. Pleissner, A.-K. Neu, K. Mehlmann, R. Schneider, G. I. Puerta-Quintero, and J. Venus, "Fermentative lactic acid production from coffee pulp hydrolysate using *Bacillus coagulans* at laboratory and pilot scales," *Bioresource Technology*, vol. 218, pp. 167–173, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.06.078.
- [25] A. A. Koutinas *et al.*, "Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 8, p. 2587, 2014, doi: 10.1039/c3cs60293a.
- [26] W. Riedl, "Membrangestützte Flüssig/Flüssig-Extraktion – Wo stehen wir heute?," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 91, no. 11, pp. 1544–1553, Nov. 2019, doi: 10.1002/cite.201900070.
- [27] N. Mungma, M. Kienberger, and M. Siebenhofer, "Reactive Extraction of Lactic Acid, Formic Acid and Acetic Acid from Aqueous Solutions with Tri-n-octylamine/1-Octanol/n-Undecane," *ChemEngineering*, vol. 3, no. 2, p. 43, Apr. 2019, doi: 10.3390/chemengineering3020043.
- [28] Muster-Slawitsch, Bettina and Guillen, Elena, "Ammoniumentfernung und -rückgewinnung in Kläranlagen - Erfahrungen einer Pilotstudie," *nachhaltige technologien*, no. 01/2022, pp. 24–26.

- [29] E. Guillen-Burrieza, E. Moritz, M. Hobisch, and B. Muster-Slawitsch, "Recovery of ammonia from centrate water in urban waste water treatment plants via direct contact membrane distillation: Process performance in long-term pilot-scale operation," *Journal of Membrane Science*, vol. 667, p. 121161, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.memsci.2022.121161.
- [30] D. Wu, X. Li, and X. Li, "Toward Energy Neutrality in Municipal Wastewater Treatment: A Systematic Analysis of Energy Flow Balance for Different Scenarios," *ACS EST Water*, vol. 1, no. 4, pp. 796–807, Apr. 2021, doi: 10.1021/acsestwater.0c00154.
- [31] V. Kyriakou, I. Garagounis, A. Vourros, E. Vasileiou, and M. Stoukides, "An Electrochemical Haber-Bosch Process," *Joule*, vol. 4, no. 1, pp. 142–158, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.joule.2019.10.006.
- [32] Maria Hobisch, "Long Term Membrane Distillation Tests at Pilot Scale on Ammonium Recovery from a Wastewater Treatment Station," Master Thesis, Graz University of Technology, 2022.
- [33] L. Giorno, E. Drioli, G. Carvoli, A. Cassano, and L. Donato, "Study of an enzyme membrane reactor with immobilized fumarase for production of L-malic acid," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 72, no. 1, pp. 77–84, Jan. 2001, doi: 10.1002/1097-0290(20010105)72:1<77::AID-BIT11>3.0.CO;2-L.
- [34] A. Bokhary, A. Tikka, M. Leitch, and B. Liao, "Membrane Fouling Prevention and Control Strategies in Pulp and Paper Industry Applications: A Review," *Journal of Membrane Science and Research*, vol. 4, no. 4, pp. 181–197, Nov. 2018, doi: 10.22079/jmsr.2018.83337.1185.
- [35] M. Cifuentes-Cabezas, C. Carbonell-Alcaina, M. C. Vincent-Vela, J. A. Mendoza-Roca, and S. Álvarez-Blanco, "Comparison of different ultrafiltration membranes as first step for the recovery of phenolic compounds from olive-oil washing wastewater," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 149, pp. 724–734, May 2021, doi: 10.1016/j.psep.2021.03.035.
- [36] M. Cifuentes-Cabezas, J. A. Mendoza-Roca, M. C. Vincent-Vela, and S. Álvarez-Blanco, "Management of reject streams from hybrid membrane processes applied to phenolic compounds removal from olive mill wastewater by adsorption/desorption and biological processes," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 50, p. 103208, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jwpe.2022.103208.
- [37] M. Cifuentes-Cabezas, C. F. Galinha, J. G. Crespo, M. Cinta Vincent-Vela, J. Antonio Mendoza-Roca, and S. Álvarez-Blanco, "Nanofiltration of wastewaters from olive oil production: Study of operating conditions and analysis of fouling by 2D fluorescence and FTIR spectroscopy," *Chemical Engineering Journal*, vol. 454, p. 140025, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.140025.
- [38] M. Cifuentes-Cabezas, C. María Sanchez-Arévalo, J. Antonio Mendoza-Roca, M. Cinta Vincent-Vela, and S. Álvarez-Blanco, "Recovery of phenolic compounds from olive oil washing wastewater by adsorption/desorption process," *Separation and Purification Technology*, vol. 298, p. 121562, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.121562.
- [39] M. Cifuentes-Cabezas, M. C. Vincent-Vela, J. A. Mendoza-Roca, and S. Álvarez-Blanco, "Use of ultrafiltration ceramic membranes as a first step treatment for olive oil washing wastewater," *Food and Bioproducts Processing*, vol. 135, pp. 60–73, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.fbp.2022.07.002.

Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie

Radetzkystraße 2, 1030 Wien

+43 800 21 53 59

servicebuero@bmk.gv.at

bmk.gv.at