

Nachhaltige Wassernutzung in der Lebensmittelindustrie

Mithilfe physikalischer Verfahren kann Prozessabwasser aufbereitet und wiederverwendet werden

Dr. Marcel Schneider, Prof. Dr. Jürgen F. Kolb

Projekt und Zielsetzung

Im Rahmen des PHYSICS FOR FOOD-Bündnisses wird im Projekt PHYSICS FOR ENVIRONMENT das Ziel verfolgt, Abwasser aus Produktions- und Verarbeitungsprozessen in der Agrar- und Lebensmittelindustrie durch physikalische Verfahren so aufzubereiten, dass es zurückgeführt und wiederverwendet werden kann. Dabei können sich sowohl die Verunreinigungen im Abwasser als auch die Anforderungen an das aufbereitete Prozesswasser je nach Anwendung unterscheiden. Beim Waschen und der Verarbeitung von Feldfrüchten werden, neben Bestandteilen und Inhaltsstoffen der Feldfrüchte, Mikroorganismen, Rückstände von Pflanzenschutzmitteln (Campos-Mañas et al., 2019) und prozesstechnisch erforderliche Chemikalien, z.B. Fällungsmittel, ins Wasser eingetragen. Dadurch kann die Qualität des Wassers in einem Maße beeinträchtigt sein, dass es für eine Rückführung in Wasch- und Verarbeitungsprozesse oder zur Verwendung z.B. als Kühlwasser ungeeignet ist. Aber auch die Einleitung des Abwassers in Oberflächen-gewässer oder die kommunale Abwasserent-sorgung kann oftmals nicht ohne eine ent-sprechende Behandlung erfolgen.

Als Lösung werden auch verschiedene phy-sikalische Verfahren zur Wasseraufbereitung untersucht, um biologische und chemische Verunreinigungen, u.a. Bakterien und Pflan-zenschutzmittel, im Abwasser zu eliminieren. Der Vorteil der physikalischen Verfahren, gerade in der Lebensmittelindustrie, liegt darin, auf den Einsatz von Chemie verzichten zu können. Neben bereits in der Trinkwasser-aufbereitung üblichen Methoden (Membran- und Aktivkohlefiltration, Ozonung und UV-Behandlung), gilt das Interesse bisher

weniger stark etablierten Technologien (At-mosphärendruckplasma und Ultraschall). Unter der Koordination durch das Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technolo-gie e.V. (INP) in Greifswald arbeiten Partner aus der Industrie und Wissenschaft an der Entwicklung, Erprobung und Kombination der verschiedenen Verfahren unter realen Bedingungen. Die Harbauer GmbH aus Berlin ist als Anlagenbauer verantwortlich für die Konzeption, Konstruktion und Wartung des Demonstrators, einschließlich Ozonung, UV-Behandlung, Ultrafiltration und der Anlagen-steuerung. Die Power Recycling Energy-service GmbH (PRE) aus Neubrandenburg bringt ihre Erfahrung zur Ultraschallbehand-lung verschiedener Stoffströme mit dem Auf-bau eines Ultraschall-Behandlungsmoduls ein. Kernexpertise des INP ist die Entwick-lung und Anwendung von Atmosphären-druckplasmen auch für die Wasserbehand-lung. Im Rahmen des Projektes ist das INP verantwortlich für die Konzeption und Kon-struktion der Plasmabehandlung sowie für die Versuchsdurchführung und die begleitenden Analysen. Als vierter Partner ist die Cosun Beet Company GmbH & Co. KG als Betreibe- rin der Zuckerfabrik in Anklam beteiligt. Ihr unmittelbares Interesse besteht, wie auch in anderen Bereichen der Lebensmittelver-arbeitung, an einer nachhaltigen Aufbereitung und Wiederverwendung von Prozesswasser. Durch den Anwenderblick können für die Weiterentwicklung wichtige spezifische und praxisrelevante Probleme und Anforderun-gen unmittelbar adressiert werden.

Physikalische Technologien

In PHYSICS FOR ENVIRONMENT liegt der Fokus auf dem Einsatz von Verfahren zur Wasserbehandlung, die für den Betrieb ledig-

lich Strom und, in wenigen Fällen, Luft be-nötigen. Es sind für den regulären Betrieb also keine zusätzlichen Chemikalien, z.B. Oxi-dations- oder Flockungsmittel, notwendig. Dadurch erübrigt sich die vorgeschriebene separate und sachgemäße Lagerung teils gefährlicher Chemikalien. Im Vergleich zu biologischen Verfahren, die auf der Verstoff-wechselung von Verunreinigungen im Was-ser durch Mikroorganismen basieren, zeich-nen sich physikalische Verfahren durch einen wesentlich kleineren Platzbedarf und eine schnellere Anpassungsfähigkeit an wech-selnde Bedingungen, z.B. die Inhaltsstoffe des zu behandelnden Wassers, aus. Gerade Atmosphärendruckplasmen und Ultraschall bieten hier Möglichkeiten. Trotz vielver-sprechender Ergebnisse aus der Forschung (Banaschik et al., 2016; Banaschik et al., 2018; Gağol et al., 2018), wurden Plasma- und Ultraschall-basierte Verfahren allerdings bisher noch nicht in größeren Maßstäben unter realen Bedingungen erprobt.

Demonstrator

Die verschiedenen Verfahren wurden zu-nächst im Labor auf ihre Wirksamkeit gegen-über Keimbelastungen und Verunreinigungen mit Agrarchemikalien untersucht. Ein wichti-ges Kriterium waren bereits dabei die jeweils anfallenden Betriebskosten der Methoden, die sich hauptsächlich aus dem elektrischen Energieeintrag ergeben (kWh/m³). Wo mög-lich und sinnvoll wurden außerdem verschie-dene Kombinationen betrachtet. Auf dieser Grundlage wurden die unterschiedlichen Technologien schließlich in einem Demonst-rator zusammengeführt, mit dem größere Volumina des aus der Produktion anfallen-den Wassers vor Ort behandelt werden können (Abb. 1). Die Versuche unter diesen



Abb. 1: Der Demonstrator ist in einem 20-Fuß-Container untergebracht. Neben den neuen Technologien Ultraschall und Plasma werden zudem bereits etablierte physikalische Verfahren eingesetzt. Zu sehen sind (v.l.n.r.) Spaltrohrfilter, Sandfilter (blauer Behälter), Ultrafiltrationsstufe inkl. Druckbehälter für die Rückspülung (weiße und graue Druckbehälter), UV-Behandlung, statischer Mischer für die Ozonung und Aktivkohlefilter (dunkelblauer Behälter) (Fotos: INP).

Realbedingungen liefern wichtige Ergebnisse zur tatsächlichen Effizienz in der Betriebsumgebung, z.B. abhängig von produktionsbedingten saisonalen Parametern, und zur Weiterentwicklung wichtiger technischer und wirtschaftlicher Betriebsparameter. Der Demonstrator kann prinzipiell auch an weitere Standorte verbracht werden, um auch hier die möglichen Vorteile der Wasseraufbereitung für andere Betriebe zu untersuchen, die vor ähnlichen Herausforderungen stehen. Dabei steht die Behandlung industrieller Abwässer, mit dem Ziel eine Rückführung als Prozess- oder Kühlwasser zu ermöglichen, im Fokus.

Um zu gewährleisten, dass Untersuchungen unter wechselnden Bedingungen, d.h. für verschiedene industrielle Abwässer an unterschiedlichen Standorten, möglich sind, wurde der Demonstrator als mobile Einheit in einem 20-Fuß-Container (6,1 x 2,4 x 2,6 m, L x B x H) untergebracht. Derzeit sind acht Behandlungsmodule integriert: Grob- und Sandfilter, Ultrafiltration, Ultraschall, Plasma, UV-Strahler, Ozonung und Aktivkohlefilter. Der modulare Aufbau ermöglicht eine variable Prozessführung und weitere Behandlungsmodule zu ergänzen oder ggfs. auszutauschen. Über diverse Bypässe können die verschiedenen Verfahren in unterschiedlicher Reihenfolge kombiniert oder individuell betrieben werden, um so ihren Mehrwert zu ermitteln. Einzig die Grob- und Sandfiltration werden zum Schutz der nachfolgenden Verfahren vor größeren Schwebstoffen, Partikeln und Sedimenten immer vorneweg geschaltet. Der Demonstrator ist für einen Volumenstrom von bis zu 2 m³/h ausgelegt, wobei mit dem Plasma-Behand-

lungsmodul derzeit ein Teilvolumenstrom von ca. 0,1 m³/h behandelt wird. Für die Grobfiltration wird ein Spaltrohrfilter genutzt, der Stoffe bis zu einer Größe von 100 µm abtrennt, wohingegen der Sandfilter

Stoffe bis ca. 10 – 20 µm aus dem Wasser entfernt. Bei der Ultrafiltration wird eine Membran mit einer Porengröße von etwa 20 nm eingesetzt. Diese drei Stufen lassen sich über eine automatisierte Steuerung be-



Abb. 2: Das stufenförmige Ultraschall-Modul koppelt mit bis zu vier Sonotroden Ultraschall in das durchströmende Wasser ein (hier nur zwei gezeigt). In den dabei ausgebildeten Kavitationszonen (kleines Foto) können Mikroorganismen desintegriert und chemische Verunreinigungen abgebaut werden (großes Foto: INP; kleines Foto: PRE).

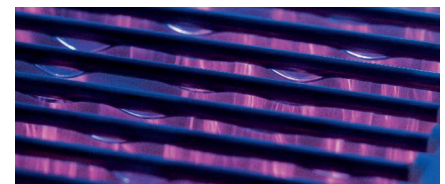


Abb. 3: Die als Filamente zu erkennenden dielektrisch-behinderten Entladungen im Wassersprühnebel bilden sich zwischen zwei parallel untereinander angeordneten Elektrodenflächen aus. In dem dabei erzeugten Plasma werden reaktive chemische Spezies produziert und in das Wasser eingetragen, wodurch biologische und chemische Verunreinigungen abgebaut werden (Foto: INP).

treiben und auch aus der Ferne überwachen. Die Rückspülung der Filtereinheiten kann zeit- oder druckgesteuert erfolgen, wodurch eine Verblockung ggfs. rechtzeitig erkannt und unterbunden wird. Die Ultraschallbehandlung des Wassers erfolgt in einem stufenförmigen Reaktor, der Platz für bis zu vier Ultraschallgeber, auch Sonotroden genannt, bietet. Diese Bauform gewährleistet eine optimale Durchströmung der Kavitationszonen, die sich unter den Sonotroden durch den Eintrag von Ultraschallwellen im Wasser ausbilden (Abb. 2). In den durch den Ultraschall erzeugten Kavitationen können Mikroorganismen desintegriert und chemische Schadstoffe abgebaut werden. Für die Plasma-Behandlung im Demonstrator wurde eine dielektrisch-behinderte Entladung im Wassersprühnebel gewählt (Schneider et al., 2023). Das zu behandelnde Wasser wird als feine Tröpfchen durch die Elektrodenanord-

nung gesprüht und kommt dabei mit dem erzeugten Plasma in Kontakt (Abb. 3). Durch den Sprühnebel wird die Wechselwirkung des zu behandelnden Wassers mit dem Plasma optimiert. Dabei werden neben der Emission von sichtbarem und UV-Licht und der Erzeugung von elektrischen Feldern, v.a. reaktive chemische Spezies produziert. Diese werden in das Wasser eingetragen und können dort chemische und biologische Verunreinigungen eliminieren. Die Behandlung mit UV-Licht erfolgt bei einer Wellenlänge von 254 nm. Durch die energiereiche Strahlung werden Mikroorganismen inaktiviert. Bei der Ozonung wird durch eine elektrische Entladung aus dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff Ozon erzeugt und in das Wasser eingespeist. Ozon wird als Oxidationsmittel vielfältig eingesetzt, u.a. zur Eliminierung von chemischen und biologischen Verunreinigungen in der Trinkwasseraufbereitung. Im Demonstrator wird die Ozon-haltige Luft eingespeist und in einem statischen Mischer mit dem Wasser in Kontakt gebracht. Als letztes Modul durchläuft das Wasser einen Aktivkohlefilter. Bisher wurden dafür im Labor drei unterschiedliche Aktivkohlen getestet, wobei für ein Steinkohlereaktivat die besten Ergebnisse zur Adsorption von ausgewählten Pflanzenschutzmitteln erzielt wurde und das Reaktivat daher im Demonstrator zum Einsatz kommt.

Die Zuckerfabrik Anklam

In der Zuckerfabrik Anklam werden jährlich ca. 1,8 Mio. Tonnen Zuckerrüben zu Zucker, Futtermittel, Bioethanol und Biomethan verarbeitet. Dabei wird in verschiedenen Verarbeitungsschritten Prozesswasser verwendet bzw. fällt Abwasser an, z.B. bei der Rübenwäsche, dem Lösen des Zuckers aus den Rübenschnitzeln, dem Abtrennen von Nichtzuckerstoffen durch Kalkmilch oder beim Eindampfen der Zuckerlösung. Teilweise wird das Wasser bereits in anderen Prozessschritten wiederverwendet, um den Frischwasserbedarf zu senken. Der Rest wird über die fabriekeneigene Kläranlage gereinigt, im Schönungsteich gesammelt und von dort zurück in die Peene eingeleitet. In der Kläranlage kommen konventionelle Verfahren, vorrangig biologische Reinigungsstufen, zum Einsatz. Die Reinigungsleistung ist ausreichend für die Einleitung des Abwassers in den Fluss, reicht aber mitunter nicht, um das Wasser als Prozess- oder Kühlwasser wiederzuverwenden. Insbesondere die Nutzung als



Abb. 4: Dr. Marcel Schneider und Raphael Rataj vom INP Greifswald entnehmen an einer der zahlreichen Probenahmestellen im Demonstrator Wasser, welches im Labor hinsichtlich der Keimbelastung untersucht wird (Foto: INP).

Kühlwasser in den Kühltürmen der Zuckerfabrik und der Bioethanolanlage ist von Bedeutung für die Cosun Beet Company. Bakterien, allen voran Legionellen, die ubiquitär in der aquatischen Umwelt vorkommen, z.B. im Schönungsteich der Zuckerfabrik, aber auch in der Peene selbst, stellen im Allgemeinen ein Problem für den Betrieb von Kühltürmen und Rückkühlwerken dar. Gemäß der Verordnung über Verdunstungskühlanlagen, Kühltürme und Nassabscheider (42. BImSchV)

sind entsprechende Maßnahmen zu treffen, um eine Verunreinigung durch Mikroorganismen, v.a. Legionellen, zu vermeiden. Genau an dieser Stelle kommt der Demonstrator zum Einsatz. Mithilfe der physikalischen Verfahren soll das Wasser aus dem Schönungsteich aufbereitet werden, um eine Wiederverwendung als Kühlwasser zu ermöglichen. Vor diesem Hintergrund und diesem Ziel werden die Untersuchungen auf dem Gelände der Zuckerfabrik durchgeführt.

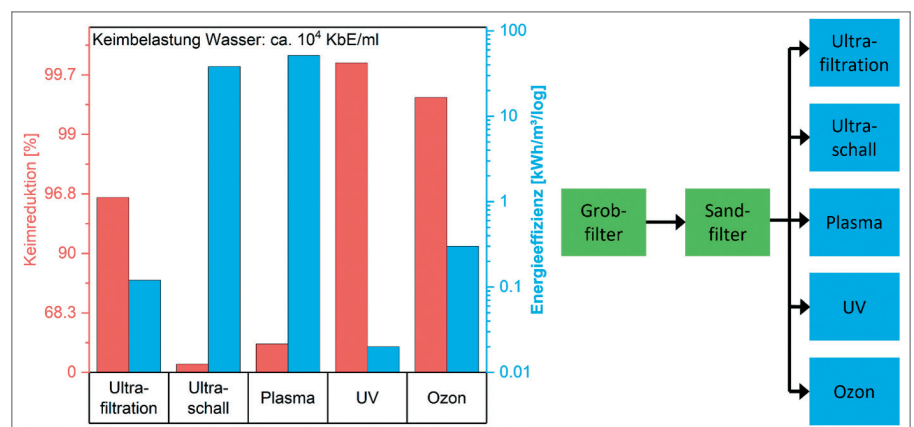


Abb. 5: Keimreduktion (in %) und Energieeffizienz (in kWh pro m³ behandeltes Wasser und erreichter Keimreduktion in log-Stufen) für die Behandlung des Wassers aus dem Schönungsteich der Zuckerfabrik Anklam. Dargestellt sind die Ergebnisse für die Einzelverfahren, d.h. das Wasser durchlief die Grob- und Sandfiltration sowie eines der Behandlungsmodul (wie im Schema rechts gezeigt). Die Ausgangskeimbelastung des Wassers lag im Schnitt bei einer Größenordnung von ca. 10⁴ KbE/ml. Die Grob-, Sand- und Aktivkohlefiltration hatten keinen wesentlichen Einfluss auf die Keimbelastung des Wassers.

Ergebnisse

In zahlreichen Versuchen wurden die Entkeimungseffektivität und Behandlungseffizienz untersucht. Letztere beinhalten auch Behandlungskosten. Dazu wurden der Demonstrator als Gesamtsystem, verschiedene Verfahrenskombinationen und die Verfahren individuell betrachtet. Neben der Ermittlung der Entkeimungsleistung wurden darüber hinaus die Ozonung, Plasmabehandlung und die Spülzyklen der Grob-, Sand- und Ultrafiltration optimiert. Die Keimbelastung des Wassers vor und nach der Behandlung wird über die Gesamtkeimzahl (als Kolonie-bildende Einheiten in KbE/ml) bestimmt.

Beim Vergleich der einzelnen Verfahren stehen insbesondere die bereits etablierten Verfahren in Bezug auf die Keimreduktion und die Energieeffizienz hervor (Abb. 5). Das liegt v.a. daran, dass hier bereits hinreichende Erfahrungen bzgl. der optimalen Prozessparameter vorliegen, wohingegen die Plasma- und Ultraschallbehandlung im Projekt noch ausdrücklich zu optimieren und an die anderen Verfahren anzupassen sind. In den Laboruntersuchungen konnte aber insbesondere die Plasmabehandlung zum Teil bessere Ergebnisse erzielen als die Behandlung mit UV-Strahlung und Ozon. Umgekehrt kann die Kombination der Plasmabehandlung mit diesen Verfahren damit auch zu einer Kosteneinsparung beitragen, indem UV-Leistung und Ozon-Konzentration reduziert werden können. Im Zusammenspiel mit der Aktivkohle- und Ultrafiltration können alle diese Verfahren aber auch ein Biofouling der Filter verhindern bzw. zumindest verzögern und so die Standzeit der Filtrationsmodule erhöhen. Ein wichtiger Unterschied zu den im Labor durchgeführten Versuchen ist die tatsächliche Zusammensetzung des behandelten Wassers in der Zuckerfabrik. Obwohl auch im Labor ein an das Zuckerfabrik-Wasser angelehntes Modellwasser verwendet wurde, konnte die Komplexität des realen Wassers so nicht vollumfänglich dargestellt werden. Durch die Zugabe von Kalkmilch zum Abtrennen von Nichtzuckerstoffen während des Produktionsprozesses erhöht sich die pH-Pufferkapazität des Wassers. Die erhöhte pH-Pufferkapazität beeinträchtigt die durch das Plasma im Wasser produzierten antibakteriell wirkenden, chemischen Spezies, wodurch die Keimreduktion im Demonstrator deutlich schlechter ausfällt. In Versuchen zur Kombination von Ultrafiltration mit

Plasma konnten daher deutlich bessere Ergebnisse für die Plasmabehandlung erzielt werden. Dem Synergieeffekt liegt die Reduzierung der pH-Pufferkapazität des Wassers durch das teilweise Abtrennen der puffernden Salze in der Ultrafiltration zugrunde, so dass die Produktion der wirksamen Spezies deutlich weniger beeinträchtigt wird. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, welche Bedeutung die Zusammensetzung des zu behandelnden Wassers hat und, dass je nach Anwendung bzw. Wassermatrix eine Anpassung der Einzelverfahren und der Abstimmung der Verfahren aufeinander erfolgen muss.

Ausblick

Über die Optimierung der Einzelverfahren und der Verfahrenskombinationen hinaus, stehen v.a. die Beurteilung der Verfahren unter wechselnden, realen Bedingungen, d.h. für verschiedene Anwendungen und zu behandelnde Wässer, im Fokus. Dazu wird der Demonstrator auf dem Gelände der Zuckerfabrik zukünftig nicht nur zur Aufbereitung des Schönungsteichwassers als Kühlwasser, sondern auch hinsichtlich einer Kreislaufführung des Prozesswassers untersucht. Zusätzlich wird der Demonstrator nach den Untersuchungen bei der Zuckerfabrik auch an weiteren Standorten, z.B. Brauereien, eingesetzt. Dort wird neben der Optimierung und Evaluierung der Verfahren hinsichtlich der Entkeimung insbesondere die Reduktion des chemischen Sauerstoffbedarfs als ein Maß für eine chemische Belastung des Abwassers untersucht. Insgesamt können so relevante Daten für verschiedene Abwässer aus unterschiedlichen Verarbeitungs- und Produktionsprozessen ermittelt werden, die über die Skalierung und Beurteilung der innovativen Verfahren und letztendlich dem Einsatz in verschiedenen Bereichen entscheiden.

Literatur

Banaschik, R., Burchhardt, G., Zoher, K., Hammerschmidt, S., Kolb, J.F. and Weltmann, K.-D. 2016. Comparison of pulsed corona plasma and pulsed electric fields for the decontamination of water containing *Legionella pneumophila* as model organism. *Bioelectrochemistry* 112, 83-90. <https://doi.org/10.1016/J.BIOELECTROCHEM.2016.05.006>.

Banaschik, R., Jablonowski, H., Bednarski, P.J. and Kolb, J.F. 2018. Degradation and in-

termediates of diclofenac as instructive example for decomposition of recalcitrant pharmaceuticals by hydroxyl radicals generated with pulsed corona plasma in water. *Journal of Hazardous Materials* 342, 651-660. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2017.08.058>.

Campos-Mañas, M.C., Plaza-Bolaños, P., Martínez-Piernas, A.B., Sánchez-Pérez, J.A. and Agüera, A. 2019. Determination of pesticide levels in wastewater from an agro-food industry: Target, suspect and transformation product analysis. *Chemosphere* 232, 152-163. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.147>.

Gągól, M., Przyjazny, A. and Boczkaj, G. 2018. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – A review. *Chemical Engineering Journal* 338, 599-627. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.01.049>.

Schneider, M., Rataj, R., Bláha, L. and Kolb, J.F. 2023. Experimental review of different plasma technologies for the degradation of cylindrospermopsin as model water pollutant. *Chemical Engineering Journal* 451, 138984. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138984>.