

# Pilotierung von Verfahrensoptionen für die Sulfatentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung: Niederdruckumkehrosmose mit Wickel- bzw. Hohlfasermodulen und Ionenaustausch

**Jeannette Jährig<sup>1</sup>, Paul Benne<sup>2</sup>, Lea Conzelmann<sup>1</sup>, Alexander Sperlich<sup>2</sup>, Ulf Miehe<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, Cicerostr. 24, 10709, Berlin

<sup>2</sup>Berliner Wasserbetriebe AöR, 10864 Berlin

KEYWORDS: Sulfat, Grundwasser, Niederdruckumkehrosmose, kapillare Nanofiltration, Ionenaustausch, Entsäuerung

## 1 Einleitung

Das Berliner Trinkwasser wird aus Uferfiltrat, natürlich gebildetem und angereichertem Grundwasser gewonnen [1]. Steigende Sulfatkonzentrationen im Rohwasser stellen eine Herausforderung dar, da Sulfat bei der Trinkwasseraufbereitung (Enteisung und Entmanganung, Schnellfiltration) nicht entfernt wird. Quellen erhöhter Sulfatkonzentrationen im Grundwasser können Bau- und Trümmerschutt bzw. die Oxidation von sulfithaltigem Material sein [2]. Steigende Konzentrationen wurden auch im Uferfiltrat beobachtet, verursacht durch den Braunkohletagebau in der Lausitz. Die Konzentrationen im Oberflächenwasser stromabwärts gelegener Regionen überschreiten häufig den Trinkwassergrenzwert von 250 mg/L Sulfat und seit 2014 wird dieser Wert auch in Berlin (Müggelsee) überschritten [3].

Im Rahmen des BMWi-Verbundprojektes SULEMAN wurden deshalb Verfahrensoptionen zur Sulfatentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung im Pilotmaßstab getestet. In diesem Beitrag werden relevante Praxiserfahrungen aus dem Betrieb einer Niederdruckumkehrosmose-Pilotanlage (LPRO) vorgestellt und mit Daten aus der Pilotierung einer beschichteten kapillaren Niederdruckumkehrosmose- bzw. Nanofiltrationsmembran (kapNF) aus vorangegangenen Versuchen verglichen. Zum Vergleich werden außerdem die Pilotierungsergebnisse zum Ionenaustausch mit CO<sub>2</sub>-Regenerierung (CARIX®-Verfahren) vorgestellt und die notwendige Entsäuerung und Stabilisierung des Reinwassers betrachtet. Bewertungen der Verfahren sind Sperlich et al. [4] zu entnehmen.

## 2 Material und Methoden

Die Untersuchungen fanden an einer CARIX®, einer LPRO- und einer kapNF-Anlage im Pilotmaßstab statt, die je etwa 1 m<sup>3</sup>/h Reinwasser eines Wasserwerkes aufbereiteten. Mittels Online-Messtechnik wurden Betriebs-

und Wasserqualitätsparameter gesammelt und weitere Stoffe im Labor analysiert.

### **2.1 Niederdruckumkehrosmose**

Die LPRO-Anlage besteht aus vier Druckrohren mit je einer Membran FILMTEC™NF270-4040 (Dupont), die Membranfläche beträgt 30,4 m<sup>2</sup>. Für eine ausreichende Überströmung zirkuliert ein Teil des Konzentrats über die Membran. Die Anlage wurde mit verschiedenen Betriebseinstellungen betrieben (Flux 20/26 L/m<sup>2</sup>h, Ausbeute 75/80/85 %). Zusätzlich wurde P-haltiges Antiscalant in zwei unterschiedlichen Dosierungen sowie ein P-freies Antiscalant getestet. Chemische Reinigungen (CIP) erfolgten in Phase 1 nach Maßgaben des Membranherstellers Dupont [5], in Phase 2 nach DVGW-Arbeitsblatt W 236 (A) [6].

### **2.2 Ionenaustausch**

Im Mischbett der CARIX®-Anlage werden ein stark basischer An- und ein schwach saurer Kationenaustauscher eingesetzt. Das Versuchsprogramm bestand aus einer Variation des Durchsatzes während der Beladungs- und Regenerationsphasen und somit der Ausbeute (70-84 %). In den Versuchsreihen wurden 15/30/45 BV Wasser durchgesetzt bis zur anschließenden Regeneration mit 4/5/6 BV. Die Gegenstrom-Regeneration wurde mit einem kohlenstoffhaltigen Regenerierwasser durchgeführt, angereichert bei 8 bar CO<sub>2</sub>-Druck im Regenerierspeicher.

### **2.3 Kapillare Nanofiltration**

Die kapNF-Anlage ist mit einem Membranmodul der Firma X-Flow BV ausgestattet (HF-TNF, MWCO: 200-300 Da, Membranfläche 40 m<sup>2</sup>). Für eine ausreichende Überströmung zirkuliert ein Teil des Konzentrats über die Membran. Die Versuchsphase mit Reinwasser wurde mit verschiedenen Einstellungen durchgeführt (Flux: 15-30 L/m<sup>2</sup>h; Ausbeute: 50-85 %). Alle 60 min erfolgte eine kurze hydraulische Rückspülung, bei Bedarf eine chemische Spülung.

## **3 Ergebnisse und Diskussion**

### **3.1 Niederdruckumkehrosmose**

Zur Beurteilung der Verblockung der LPRO-Membran wurden unter anderem der Transmembrandruck, der temperaturkorrigierte Druckverlust über die Membran und die normierte Permeabilität betrachtet (Abbildung 1). Phase 1 dient dem Vergleich verschiedener Betriebseinstellungen: Bei einem Flux von 26 L/m<sup>2</sup>h nahm die Verblockung rasch zu, wohingegen der Betrieb mit 20 L/m<sup>2</sup>h über längere Zeit möglich war. Eine Erhöhung der Ausbeute von 75 auf 80 % hatte geringen Einfluss auf die Verblockung. Eine CIP wurde schon nach etwa 3 - 4 Wochen notwendig. Für die zweite Phase wurde ein Flux von 20 L/m<sup>2</sup>h gewählt und die Ausbeute auf 85% erhöht. Notwendige CIP wurden nach 1 - 3 Monaten eingeleitet (nach DVGW W 236 (A)). Dies hatte keine negativen Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit oder CIP der Membran. Beim Test des phosphatfreien Antiscalants wurde schon nach fünf Wochen

eine starke Verblockung der Membran beobachtet. Im Vergleich dazu war bei einer großtechnischen Anlage mit deutlich geringem DOC-Gehalt im Rohwasser (Flux 20 L/m<sup>2</sup>h, Ausbeute bis zu 87 %) eine chemische Reinigung erst nach mehrjährigem Betrieb notwendig [7].

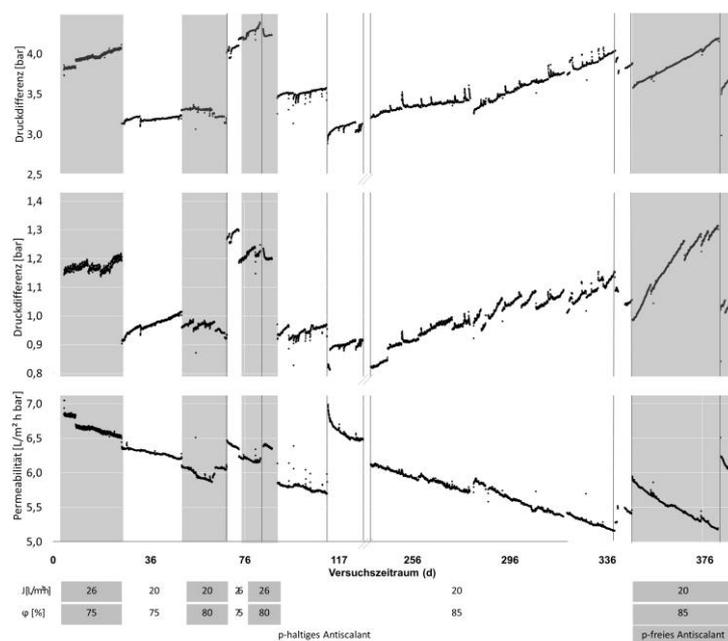


Abbildung 1 Verlauf oben) des Transmembrandrucks, mittig) des temperaturkorrigierten Druckverlustes, unten) der normalisierten Permeabilität für verschiedene Betriebseinstellungen der LPRO, chemische Reinigungen mit senkrechten Linien markiert.

Während des gesamten Zeitraumes wurde Sulfat bis unter die Bestimmungsgrenze von 6 mg/L zurückgehalten, was einem Rückhalt von 98 - 99,5 % entspricht (Zulaufkonzentration etwa 165 mg/L). Gelöster Kohlenstoff (DOC) wird zu 93 - 97 % ebenfalls bis unter die Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/L zurückgehalten. Die Leitfähigkeit wird um 42 - 66 % reduziert, die Härte um 55 - 79 %.

### 3.2 Kapillare Nanofiltration

Bei der kapNF-Anlage war ein Flux von max. 27,5 L/m<sup>2</sup>h möglich bei einer Ausbeute von bis zu 85%. Es konnte keine Verblockung der Membran festgestellt werden. Sulfat kann zu etwa 70% zurückgehalten werden (Zulaufkonzentration 150 mg/L), der DOC wird um 80 % (Zulaufkonzentration 3,8 mg/L), die Leitfähigkeit um 70 % und die Härte um 55 % reduziert [8].

### 3.3 Ionenaustausch

Das Versuchsprogramm während der CARIX®-Pilotphase bestand aus einer Variation der Ausbeute (siehe Tabelle 1). Während dieser Versuchsreihen konnten zwischen 72 und 99 mg/L Sulfat pro Beladungsphase bei einer Sulfatkonzentration im Reinwasser zwischen 160 und 200 mg/L entfernt werden. Durch den Vergleich der Versuchsreihen zeigt sich, dass die Sulfatentfernung trotz veränderter Ausbeute relativ stabil ist. Zum Abschluss der Pilotphase wurde die erste Versuchsreihe mit identischen Betriebseinstellungen wiederholt. Hierbei wurde die Anlage mit Reinwasser, das die gleiche Sulfatkonzentration, aber eine um 15 % niedrigere Säurekapazität aufwies, beschickt. Dabei konnte bei gleichen Betriebsparametern eine um knapp 25 % geringere Sulfatentfernung als zuvor erzielt werden. Obwohl während der gesamten Pilotphase die Anlage mit Reinwasser mit rund 3,6 mg/L DOC beschickt wurde, konnte kein Leistungseinbruch aufgrund organischen Foulings festgestellt werden.

Tabelle 1 Betriebseinstellungen für die CARIX®-Pilotanlage.

Versuchsreihe	Einheit	30-6.1	30-5	30-4	15-4	30-6.2
Beladung	m <sup>3</sup> /BV	12/30	12/30	12/30	6/15	12/30
Regeneration	m <sup>3</sup> /BV	2,4/6	2,0/5	1,6/4	1,6/4	2,4/6
Ausbeute*	%	78	80	82	70	78
K <sub>S4,3;Zulauf</sub>	mM	3,43	3,46	3,40	3,47	2,91
Δ Sulfat	mg/L	99	93	94	96	76

### 3.4 Entsäuerung

Damit das aufbereitete Trinkwasser im Berliner Verteilungsnetz ohne Einschränkungen verteilt werden kann, wurden die Unterschiede der Wasserqualität im Trinkwassernetz anhand von DVGW W 216 [9] analysiert und ein Minimalwert für die Säurekapazität des Trinkwassers von 2,9 mM bestimmt. Mithilfe der Wasseranalysen während der Pilotphasen und speziell für die LPRO zusätzliche Simulation in WAVE lässt sich eine deutlich niedrigere Säurekapazität im aufbereiteten Teilstrom annehmen (LPRO: 1,9 mM, CARIX®: 0,8 mM). Das führt dazu, dass bei beiden Verfahren eine chemische Entsäuerung im aufbereiteten Teilstrom notwendig ist, gefolgt von der Mischung mit dem unbehandelten Teilstrom und einer abschließenden physikalischen Entsäuerung im Vollstrom.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Pilotversuche zeigen für die LPRO eine deutlich höhere Sulfatentfernung (>98%) als für CARIX® (etwa 40-60 % bzw. 76 - 99 mg/L) und die kapNF (etwa 70 %).

Durch den Einfluss des DOC kommt es beim LPRO-Verfahren zu deutlichen Verblockungen der Membran, welche mittels CIP sehr gut entfernt werden können. Bei der LPRO (Ausbeute von 85 %, Flux von 20 L/m<sup>2</sup>h) wurde eine Laufzeit ohne Reinigungen von drei Monaten gezeigt. Durch die hydraulische

Rückspülbarkeit der kapNF-Membran waren trotz ähnlicher DOC-Konzentration nach einem Betrieb von über sieben Wochen keine Verblockungen sichtbar.

Die Inhaltsstoffe des Rohwassers (Barium, Sulfat) machen den Einsatz des phosphathaltigen Antiscalants für die LPRO notwendig, Alternativen müssen weiter getestet werden.

Eine abnehmende Leistung beim CARIX®-Verfahren, die auf organisches Fouling zurückzuführen ist, konnte nicht festgestellt werden. Die Sulfatentfernung des Verfahrens sinkt jedoch mit abnehmender Karbonathärte.

Für alle Verfahren sind zusätzliche Verfahrensstufen zur Entsäuerung notwendig.

## 5 Literatur

- [1] Destatis (2013). Trinkwasser wird überwiegend aus Grundwasser gewonnen. Statistisches Bundesamt Pressestelle: Wiesbaden, Germany.
- [2] 2. SenStadt Berlin (2006). Qualität des oberflächennahen Grundwassers, Senat für Stadtentwicklung und Umwelt, Umweltatlas. Senatsverwaltung für Stadtentwicklung Berlin: Berlin.
- [3] 3. Zak, D., et al. (2021). Sulphate in freshwater ecosystems: A review of sources, biogeochemical cycles, ecotoxicological effects and bioremediation. *Earth-Science Reviews*, 212: p. 103446.
- [4] 4. Sperlich, A., et al. (eingereicht). Vergleich von Verfahrensoptionen für die Sulfatentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung, in 14. Aachener Tagung Wassertechnologie. Aachen.
- [5] 5. Dupont (2019). FilmTec™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual.
- [6] 6. DVGW (2014). W 236 (A) - Nanofiltration und Niederdruckumkehrosmose in der zentralen Trinkwasseraufbereitung, in Technische Regel Arbeitsblatt.
- [7] 7. Götz, T. und M. Hörsken (2010). Nanofiltrationsanlage sichert Qualität. *wwt: wasserwirtschaft-wassertechnik*, 11–12.
- [8] 8. Jährg, J., et al. (2018). Capillary Nanofiltration under Anoxic Conditions as Post-Treatment after Bank Filtration. *Water*, 10.
- [9] 9. DVGW (2004). W 216 - Versorgung mit unterschiedlichen Trinkwässern, in Technische Mitteilung Merkblatt W216.