

Vergleich von Verfahrensoptionen für die Sulfatentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung

Alexander Sperlich¹, Lea Conzelmann², Christian Remy², Paul Benne¹, Jeannette Jählig², Regina Gnirss¹

¹ Berliner Wasserbetriebe AöR, Cicerostr. 24, 10709 Berlin

² Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, Cicerostr. 24, 10709 Berlin

KEYWORDS: Sulfat, Ionenaustausch, CARIX[®], Niederdruckumkehrosmose, Ökobilanz, Kostenberechnung

1 Einleitung

Die Sulfatkonzentrationen in der Spree sind seit Jahrzehnten durch den Braunkohletagebau in der Lausitz geprägt. Seit den 1990'er Jahren überschreiten die Konzentrationen im Oberflächenwasser in stromabwärts gelegenen Regionen häufig den Trinkwassergrenzwert von 250 mg/L Sulfat (TrinkwV 2001) und haben in einigen Spreeabschnitten heute Werte von über 400 mg/L erreicht. Obwohl die Zuflüsse unterhalb des Spreewalds verdünnend wirken, werden seit 2014 auch in Berlin (Müggelsee) Konzentrationen oberhalb von 250 mg/L gemessen [1, 2].

Angesichts der anhaltend hohen Sulfatkonzentrationen im Müggelsee und bestehender Unsicherheiten in Bezug auf Kohleausstieg und Klimawandel, prüfen die Berliner Wasserbetriebe deswegen Maßnahmen zur Verringerung der Sulfatkonzentration im Trinkwasser. Im vom BMWi geförderten Verbundprojekt SULEMAN werden deshalb technische Optionen zur Entfernung von Sulfat bei der Trinkwasseraufbereitung untersucht und in Hinblick auf technische Machbarkeit, Kosten und ihren ökologischen Fußabdruck bewertet, um mehr Investitionssicherheit zu erlangen. Dabei wurde die Sulfatentfernung mittels Ionenaustausch mit CO₂-Regenerierung (CARIX[®]-Verfahren) und Niederdruckumkehrosmose (LPRO) untersucht.

2 Material und Methoden

Es wurden 13 Monate (11/2019 – 12/2020) Pilotversuche zur LPRO durchgeführt, 12 Monate (03/2019 – 03/2020) zu CARIX[®]. Beide Anlagen konnten bis zu 1 m³/h Trinkwasser aufbereiten. Bei der Membrananlage wurden Flux (20-26 L/m²h) und Ausbeute (75-85 %) variiert, ein P-haltiges und ein P-freies Antiscalant wurden getestet. Durch eine Variation der Beladungs- und Regenerierzyklen der Ionenaustauschanlage wurde das CARIX[®]-Verfahren bei Ausbeuten von 70-84 % (ohne Wasserrecycling) untersucht.

Die Erstellung der Ökobilanz folgt den Vorgaben der ISO 14040 [3] und ISO 14044 [4]. Die Systemgrenzen der Ökobilanz umfassen die Rohwasserförderung, Rohwasseraufbereitung im Wasserwerk, Sulfatentfernung, physikalische Entsäuerung bzw. Aufhärtung und Konzentratentsorgung. Hintergrundprozesse die für die Produktion von Strom, Chemikalien sowie Baustoffe erforderlich sind, werden mit Hilfe der Datenbank Ecolnvent v3.6 [5] modelliert. Die Funktionelle Einheit des betrachteten Systems ist die spezifische Primärenergie- bzw. der CO₂-Fußabdruck pro m³ Trinkwasser. Die Kostenberechnung wird in Anlehnung an die Ökobilanz berechnet und folgt im Wesentlichen dem Ansatz der „Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien)“ [6]. Dabei werden die Kosten als jährliche Kosten berechnet, wobei Betriebskosten und der jährliche Kapitaldienst aggregiert werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Pilotversuche

CARIX[®]-Verfahren und Niederdruckumkehrosmose konnten stabil und zuverlässig betrieben werden und sind prinzipiell zur Sulfatentfernung geeignet. Mit dem CARIX[®]-Verfahren wurde eine gute Sulfatentfernung von $\Delta [\text{SO}_4^{2-}] = 72 - 99 \text{ mg/L}$ erreicht, das entspricht ca. 40 – 60 % bei Zulaufkonzentrationen von 200 – 160 mg/L Sulfat. Dabei betrug die Länge des Beladungszyklus 30 Bettvolumen und der Regenerierzyklus 6 Bettvolumen. Das Wasser wird dabei ebenfalls enthärtet und ca. 75% der Calcium- und Magnesiumionen entfernt. Die Wirksamkeit des Verfahrens steigt mit zunehmender Carbonathärte. Zusätzlich wird auch DOC (ca. 50 %) entfernt.

Bei der Niederdruckumkehrosmose wurde eine sehr gute Sulfatentfernung $\Delta [\text{SO}_4^{2-}] > 98\%$ erreicht. Dabei werden die Calcium- und Magnesiumkonzentrationen um etwa 50% verringert. Bei einem Flux von 20 L/m² h und Ausbeuten zwischen 75 und 85 % konnte die LPRO ca. 3 Monate betrieben werden, bevor eine chemische Reinigung notwendig wurde. Details zu den Pilotversuchen sind Jährig et al. [7] zu entnehmen.

3.2 Definition der Szenarien

Um den Grenzwert der Trinkwasserverordnung sicher einzuhalten, wurde ein Zielwert von 220 mg/L Sulfat nach der Aufbereitung festgelegt. Für die Dimensionierung einer Aufbereitung wurden drei Szenarien mit höheren Sulfatkonzentrationen im Rohwasser als heute definiert (250/300/350 mg/L SO₄²⁻). Analysen der Wasserqualität zeigen Korrelationen zwischen Sulfatkonzentration, Gesamthärte und Säurekapazität sowohl im Trinkwasser als auch im Oberflächenwasser der Spree. Dabei zeigt sich bei zunehmenden Sulfatkonzentrationen eine ebenfalls höhere Gesamthärte bei jedoch gleichzeitig abnehmender Säurekapazität. Dies ist insofern plausibel, da die bei der Oxidation von Pyrit entstehende Schwefelsäure durch den Carbonatpuffer neutralisiert wird [2]. Damit das aufbereitete Trinkwasser im

Berliner Trinkwasserverteilungsnetz ohne Einschränkungen verteilt werden kann, wurden die Unterschiede der Wasserqualität im Trinkwassernetz anhand von DVGW W 216 analysiert und ein Minimalwert für die Säurekapazität des aufbereiteten Trinkwassers von 2,9 mmol/L abgeleitet. Dieser Wert begrenzt beim CARIX® und bei der LPRO den behandelbaren Teilstrom bzw. macht eine kombinierte Nachbereitung aus chemischer und physikalischer Entsäuerung notwendig (Abbildung 1).

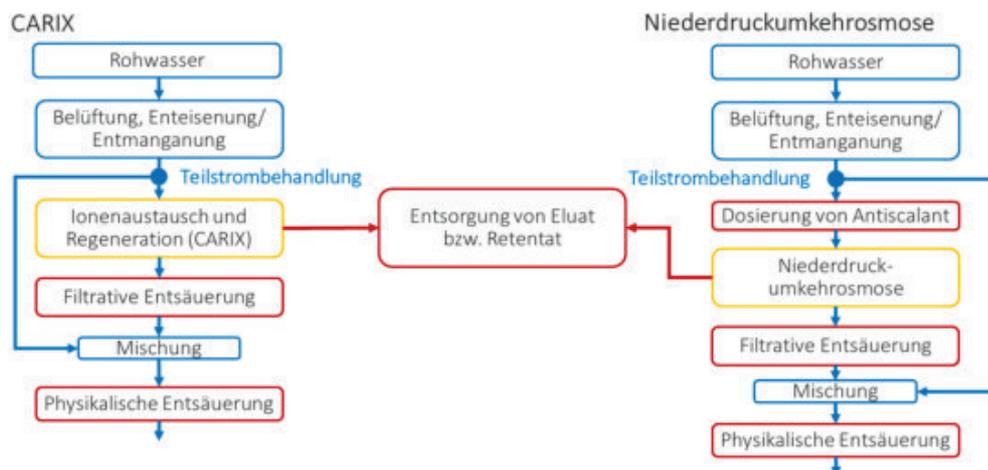


Abbildung 1: Untersuchte Verfahrensvarianten zur Entfernung von Sulfat bei der Trinkwasseraufbereitung

3.3 Dimensionierung der Aufbereitung und Bewertung

Bei der Dimensionierung der zu behandelnden Teilströme zeigte sich, dass ab Konzentrationen von > 300 mg/L Sulfat der Zielwert von 220 mg/L durch das CARIX®-Verfahren nicht mehr erreicht wird. Aufgrund der Abhängigkeit des CARIX®-Verfahrens von der Carbonathärte empfiehlt der Hersteller hier den Einsatz eines Hybridverfahrens von CARIX® und LPRO. Durch die höhere Sulfatentfernung bei der LPRO ist eine Aufbereitung bei höheren Sulfatkonzentrationen möglich (Tabelle 1).

Bei der Schätzung der Investitions- und Betriebskosten sowie der Ökobilanz zeigen sich in den betrachteten Szenarien deutliche Vorteile für die LPRO, da der zu behandelnde Teilstrom wesentlich geringer ausfällt. Die berechneten Umweltwirkungen ($\text{kg CO}_2/\text{m}^3$) werden im Beitrag vorgestellt. Einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an Gesamtkosten und Umweltwirkungen haben die ebenfalls notwendigen Aufbereitungsstufen für die Entsäuerung und Stabilisierung sowie die Entsorgung von anfallendem Eluat bzw. Retentat als Abwasser. Die bei beiden Verfahren entstehenden beträchtlichen Abwasservolumenströme werden aufgrund ihrer absoluten Größe als besonders kritisch eingeschätzt. Als mögliche Entsorgungswege für das Eluat bzw. Retentat wurden die Direkteinleitung in das Gewässer und die Indirekteinleitung in ein Klärwerk betrachtet, jedoch ist ungeklärt, ob diese genehmigungsfähig sind. Die bei der Indirekteinleitung potentiell entstehenden Infrastrukturschäden

durch Korrosion sind heute noch nicht bezifferbar, können aber nicht vernachlässigt werden. Zudem müssten zur Versorgung der wachsenden Metropole die aufgrund des hohen Abwasseranfalls fehlenden Mengen durch höhere Rohwasserkapazitäten kompensiert werden, die in den gegenwärtigen Versorgungskonzepten nicht vorhanden sind. Aus diesen Gründen schätzen die Berliner Wasserbetriebe die Aufbereitung des Trinkwassers zur Sulfatentfernung als gegenwärtig nicht umsetzbar ein.

Tabelle 1: Untersuchte Szenarien mit zu Grunde gelegter Sulfatkonzentration im Rohwasser und Säurekapazität sowie berechneten relativen Volumenströmen für Teilentsalzung und Abwasser

Parameter	Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3
SO ₄ ²⁻	250 mg/L	300 mg/L	350 mg/L
K _{S 4,3}	3 mM	2,75 mM	2,5 mM
Teilstrom Teilentsalzung (% Reinwasser)	CARIX: 45 % LPRO: 15 %	LPRO: 34 %	LPRO: 47 %
Abwasser zusätzl. Rohwasserbedarf	CARIX: 8 % LPRO: 3 %	LPRO: 7 %	LPRO: 9 %

4 Zusammenfassung und Ausblick

- Ionenaustausch mit CO₂-Regeneration (CARIX®) und Niederdruckumkehrosiose (LPRO) sind prinzipiell geeignete Verfahren zur Sulfatentfernung, deren Leistung in Pilotversuchen getestet wurde.
- Falls eine Erweiterung der Aufbereitung notwendig würde, wäre neben höheren Sulfatkonzentrationen auch eine niedrigere Säurekapazität im Rohwasser zu erwarten. Für Rohwasserkonzentrationen >300 mg/L Sulfat und den angenommenen Säurekapazitäten ist eine Aufbereitung nur durch CARIX® nicht möglich und es müsste die Niederdruckumkehrosiose oder ein Hybridverfahren zur Anwendung kommen.
- Es sind zusätzliche Verfahrensstufen zur Entsäuerung notwendig.
- Für die Entsorgung des Eluats oder Retentats sind weitere Kosten zu erwarten, da es sich um einen großen Volumenstrom mit hoher Salzkonzentration handelt (Genehmigungsfähigkeit unklar).
- Für die Ergebnisse der Kostenberechnung und Ökobilanz ist die zu behandelnde Teilstrommenge entscheidend, weshalb nach vorläufigen Ergebnissen die LPRO deutlich günstiger als CARIX® abschneidet.

5 Literatur

- [1] D. Zak, M. Hupfer, A. Cabezas, G. Jurasinski, J. Audet, A. Kleeberg, R. McInnes, S. M. Kristiansen, R. J. Petersen, H. Liu, T. Goldhammer, *Earth-Science Reviews* 2021, 212 (1), 103446. DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103446.
- [2] J. Gelbrecht, A. Cabezas, M. Hupfer, D. Zak, IGB Dossier 2016.
- [3] International Standardisation Organisation, *Environmental management - Life Cycle Assessment - Principles and framework*, Geneva 2006 (ISO 14040).
- [4] International Standardisation Organisation, *Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines* 2006 (ISO 14044).
- [5] R. Frischknecht, N. Jungbluth, H.-J. Althaus, G. Doka, R. Dones, T. Heck, S. Hellweg, R. Hirschler, T. Nemecek, G. Rebitzer, *The international journal of life cycle assessment* 2005, 10 (1), 3 – 9.
- [6] LAWA, *Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien)*., Berlin 2005.
- [7] J. Jährig, P. Benne, L. Conzelmann, A. Sperlich, U. Mische *Pilotierung von Verfahrensoptionen für die Sulfatentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung: Niederdruckumkehrosmose mit Wickel- bzw. Hohlfasermodule und Ionenaustausch* in 14. Aachener Tagung Wassertechnologie 2021 (akzeptiert).