

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



Grundwässer mit erhöhtem Sulfatgehalt

ressourcen- und energieeffizientes Trinkwassermanagement

# SULEMAN

Aufbereitung von Grundwässern mit erhöhtem Sulfatgehalt: Innovative Optionen und Grenzen eines ressourcen- und insbesondere energieeffizienten Trinkwassermanagements

Grundwasser Sulfat Anaerobe Aufbereitung LPRO Membranmodifikation CARIX LCA

Gemeinsamer Abschlussbericht der Verbundprojektpartner

Förderkennzeichen: 03ET1574 A bis F

Laufzeit: 01.06.2018 bis 28.02.2022

August 2022



## Projektpartner / Autoren

DVGW-Forschungsstelle TUHH (DVGW-TUHH)

Dr.-Ing. Barbara Wendler, Jakob Stumme, Prof. Dr.-Ing. Mathias Ernst

Berliner Wasserbetriebe AöR (BWB)

Dr.-Ing. Alexander Sperlich, Paul Benne, Regina Gnirß

Hamburger Wasserwerke GmbH (HW)

Dorothea Mergel, Sebastian Ernst

Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH (KWB)

Jeannette Jähric, Lea Conzelmann, Dr. Christian Remy, Dr. Ulf Miehe

Surflay Nanotec GmbH (Surflay)

Robert Niestroj-Pahl, Dr. habil. Lars Dähne

Inge GmbH

Michaela Krug, Martin Heijnen

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

## Danksagung

Die dargestellten Ergebnisse wurden im BMWK-geförderten Verbundvorhaben SULEMAN „Aufbereitung von Grundwässern mit erhöhtem Sulfatgehalt: Innovative Optionen und Grenzen eines ressourcen- und insbesondere energieeffizienten Trinkwassermanagements“ erarbeitet. Für die Förderung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) im Rahmen des 6. Energieforschungsprogramms, Förderschwerpunkt „Energieeffizienz in der Industrie, im Gewerbe, im Handel und bei Dienstleistungen“ bedanken sich die Autoren im Namen des gesamten Projektverbundes. Für die gute Betreuung durch den Projektträger Jülich, für die konstruktive und engagierte fachliche Betreuung durch Frau Dr. Zingsheim und Herrn Linsmayer und für die administrative Betreuung durch Herrn Könen, Frau Sen und Frau Both danken wir ebenfalls.

Die Autoren bedanken sich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern sowie Studierenden, die zum Gelingen des interdisziplinären Verbundprojektes SULEMAN beigetragen haben. Besonderer Dank gilt der DVGW-Projektbegleitgruppe, Herrn Prof. Dr. Uhl, Herrn Dr. Stetter, Herrn Dr. Keller und Herrn Banas. Für die finanzielle Unterstützung des Teilprojektes der DVGW-Forschungsstelle TUHH danken wir dem DVGW (DVGW-Förderkennzeichen W201806).

## Inhalt

<b>I.</b>	<b>Kurze Darstellung des Projektrahmens .....</b>	<b>6</b>
I.1	Aufgabenstellung .....	6
I.2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	6
I.3	Planung und Ablauf des Vorhabens .....	9
I.4	Stand von Wissenschaft und Technik, an den angeknüpft wurde .....	12
I.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	16
<b>II.</b>	<b>Eingehende Darstellung des Projektes .....</b>	<b>17</b>
<b>II.1</b>	<b>Ergebnisse AP 1: Entwicklung der Kapillar-NF, Modifikation UF .....</b>	<b>17</b>
II.1.1	AP 1.1 Modifikation vs. Innendurchmesser UF (inge) .....	17
II.1.2	AP 1.2 Variation Beschichtungsparameter, Beschichtungsbedingungen (Surflay) .....	22
II.1.3	AP 1.3 Anpassung für Längen > 1 m, Adaptation Apparatur (DVGW-TUHH) .....	28
II.1.4	AP 1.4 LbL-Beschichtung nach Variation Spinning (inge) .....	28
II.1.5	Zusammenfassung AP 1 .....	28
<b>II.2</b>	<b>Ergebnisse AP2: Entwicklung der Kapillar-NF, Modulentwicklung .....</b>	<b>29</b>
II.2.1	AP 2.1 Potting kleiner Kapillar-NF-Module (inge) .....	29
II.2.2	AP 2.2 Betriebsverhalten kleiner und größerer Module $p > 3$ bar (DVGW-TUHH) .....	29
II.2.3	AP 2.3 Cross-Flow und Backwash-Anpassungen Testanlage (DVGW-TUHH) .....	29
II.2.4	AP 2.4 Empfehlung für Umsetzung in Industriemodule (inge).....	30
<b>II.3</b>	<b>Ergebnisse AP3: Entwicklung der Kapillar-NF, Betrieb Labor/Technikum.....</b>	<b>31</b>
II.3.1	AP 3.1 Literaturrecherche alle Verfahren.....	31
II.3.2	AP 3.2 Etablierung Labor- / Technikumsbedingungen für Testung (DVGW-TUHH) .....	31
II.3.3	AP 3.3 Versuche MWCO, Rückhalte, Ausbeuten (DVGW-TUHH) .....	32
II.3.4	AP 3.4 Versuche zur Stabilität, Fouling- / Scalingverhalten (DVGW-TUHH).....	36
<b>II.4</b>	<b>Ergebnisse AP 4: Betrieb Wasserwerk .....</b>	<b>42</b>
II.4.1	AP 4.1 Vorbereitung & Betrieb Stellingen, anaerobe LPRO (HW) .....	42
II.4.2	AP 4.2 Betrieb Friedrichshagen, CARIX (BWB) .....	50
II.4.3	AP 4.3 Betrieb Friedrichshagen, aerobe LPRO (KWB, BWB).....	59
II.4.4	AP 4.4 Betrieb Stellingen, aerobe LPRO (HW) .....	67
II.4.5	AP 4.5 Betrieb Kapillar-NF Stellingen, Friedrichshagen (DVGW-TUHH) .....	75
<b>II.5</b>	<b>Ergebnisse AP 5: Matrixeffekte / Mischbarkeit.....</b>	<b>84</b>
II.5.1	AP 5.1 Mischungsberechnungen bei resultierenden Qualitäten (BWB) .....	84
II.5.2	AP 5.2 Evaluierung der Matrixeffekte CARIX (BWB).....	85
II.5.3	AP 5.3 Evaluierung der Matrixeffekte LPRO (HW, KWB) .....	88
II.5.4	AP 5.4 Software-tools zur Abbildung der Matrixeffekte .....	91

<b>II.6</b>	<b>Ergebnisse AP 6: Vergleichende Bewertung über den Lebenszyklus .....</b>	<b>92</b>
II.6.1	AP 6.1 Aufstellung der Szenarien für die Fallstudien WW Friedrichshagen und WW Stellingen (KWB, BWB, HW) .....	92
II.6.2	AP 6.2 Wirkungsabschätzung / Ökobilanzierung (KWB) .....	99
II.6.3	AP 6.3 Sensitivitätsanalyse Energiemix 2030 / 2050 (KWB).....	103
II.6.4	AP 6.4 Investitions- und Betriebskostenanalyse (KWB) .....	104
<b>II.7</b>	<b>Ergebnisse AP 7: Projektmanagement – Handlungsempfehlungen .....</b>	<b>110</b>
II.7.1	AP 7.3 Gremienarbeit (DVGW-TUHH) .....	110
II.7.2	AP 7.5 Reporting/Handlungsempfehlungen (DVGW-TUHH, HW, BWB, KWB).....	110
<b>II.8</b>	<b>Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinnes des fortgeschriebenen Verwertungsplans .....</b>	<b>119</b>
II.8.1	Hamburger Wasserwerke.....	119
II.8.2	Berliner Wasserbetriebe .....	119
II.8.3	Inge GmbH .....	120
II.8.4	Surflay Nanotec GmbH .....	121
II.8.5	KompetenzZentrum Wasser Berlin gGmbH.....	122
II.8.6	DVGW-Forschungsstelle TUHH .....	122
<b>II.9</b>	<b>Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen .....</b>	<b>123</b>
<b>II.10</b>	<b>Erfolgte und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses .....</b>	<b>125</b>
II.10.1	Begutachtete Publikationen .....	125
II.10.2	Nicht begutachtete Publikationen .....	125
II.10.3	Vorträge auf Tagungen .....	125
II.10.4	Geplante Veröffentlichungen .....	126
<b>III.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>127</b>
<b>III.1</b>	<b>Ergänzende Tabellen und Abbildungen.....</b>	<b>127</b>
III.1.1	Anhang zur Sachbilanz .....	129
III.1.2	Anhang Infrastrukturelle Aufwendungen .....	130
III.1.3	Hintergrundsprozesse LCA .....	133
III.1.4	Bilanzierung der CO <sub>2</sub> -Emissionen bei der Sulfatentfernung mit dem CARIX-Verfahren.....	134
III.1.5	Anhang Sensitivitätsanalyse Energiemix 2030 / 2050 .....	135
III.1.6	Anhang Investitions- und Betriebskostenanalyse.....	136
<b>III.2</b>	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>144</b>
<b>III.3</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>146</b>
<b>III.4</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>148</b>

## Abkürzungsverzeichnis

AS	Antiscalant, Chemikalie zur Vermeidung von Salzausfällungen
BWB	Berliner Wasserbetriebe
BV	Bettvolumina, Angabe des durchgesetzten Wasservolumens z.B. bei Ionenaustausch als Mehrfaches des Filterbettvolumens
CARIX	Ionenaustauschverfahren, bei dem zur Regeneration Kohlensäure (CO <sub>2</sub> ) eingesetzt wird
CF	Cross-Flow, Betrieb eines Membranmoduls mit Retentatabzug und dadurch durchgehender Überströmung der Membran
CEB	Chemical Enhanced Backwash, Rückspülung mit Einsatz chemischer Reinigungsmittel
CP	Concentration Polarisation, Konzentrationsgradient in der Grenzschicht nahe der Membranoberfläche
DE	Dead-End, Betriebsweise der Membranfiltration ohne Konzentratauslass
DL	Double Layer, Doppelschicht bei der LbL-Beschichtung von Membranen
DOC	Dissolved Organic Carbon, dt. gelöster organischer Kohlenstoff
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
GWP	Global Warming Potential, Treibhauspotential
HW	Hamburg Wasser
IX	ion exchange, dt. Ionenaustausch
K <sub>w</sub>	Permeabilität, Permeatfluss bezogen auf Transmembrandruck
K <sub>S 4,3</sub>	Säurekapazität
LbL	Layer-by-Layer, Beschichtungstechnologie auf Basis von Polyelektrolyten
LCA	Life-Cycle Assessment, dt. Lebenszyklusanalyse
LC-OCD	Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection, dt. Flüssigkeitschromatographie-Kohlenstoffdetektion
LPRO	Low Pressure Reverse Osmosis, dt. Niederdruckumkehrosiose
MWCO	Molecular Weight Cut-Off, Trenngrenze eines Membranverfahrens, bei dem 90% einer Zielsubstanz im entsprechenden Molekulargewicht zurückgehalten werden
NF	Nanofiltration
NOM	Natural Organic Matter, dt. Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe
NVK	Nutzbare Volumenkapazität, beschreibt erreichbare Aufnahme von Zielstoffen durch Ionenaustauscherharz
PEG	Polyethylenglycol
PES	Polyethersulfon
PVP	Polyvinylpyrrolidon

TDS	Total Dissolved Solids, Summe der gelösten Feststoffe
THG	Treibhausgas
TMP	Transmembrandruck
TOC	Total Organic Carbon, gesamter organischer Kohlenstoff
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
TP	Total Phosphorus, Gesamtphosphorgehalt
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehrosmose, engl. Reverse osmosis RO
VP	Versuchsphase
WAVE	Water Application Value Engine, Membranhersteller-Simulationssoftware für NF/LPRO
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WW	Wasserwerk
$\Delta p$	hydraulischer Druckverlust

## I. Kurze Darstellung des Projektrahmens

### I.1 Aufgabenstellung

Das Projekt SULEMAN zielt auf die nachhaltige, energieeffiziente Verringerung der Sulfatkonzentration bei der Aufbereitung von Grundwasser zu Trinkwasser und will den Energiebedarf und die Kosten dieses Aufbereitungsschrittes senken. Die Wissenslücken bei der Anwendung bestehender Technologien sollen geschlossen und dadurch Planungs-, Investitions- und Betriebsrisiken vermindert werden. Zwei große deutsche Wasserversorgungsunternehmen (WVU) und der DVGW haben hier stellvertretend für die gesamte deutsche Wasserwirtschaft zusammengearbeitet, um Klarheit zu schaffen, wie die zwei verfügbaren kommerziellen Verfahren Niederdruck-Umkehrosmose (LPRO) und Ionenaustausch (IX) zur Sulfatentfernung energieeffizient und wirtschaftlich eingesetzt werden können, in Abhängigkeit der Wasserbeschaffenheit (Redoxpotential, Säurekapazität, DOC-Gehalt, Ionenfracht). Die Entfernung von Sulfat wird den Energieverbrauch der Trinkwasseraufbereitung an betroffenen Standorten deutlich erhöhen und daher unterstützt das BMWK entsprechend der förderpolitischen Ziele diese Untersuchungen zur Energieeffizienz. Im Sinne einer Optimierung des Energieeinsatzes in Deutschland ist es wichtig, dass WVU die energieeffizienteste Lösung umsetzen. Für alle in Deutschland betroffenen WVU ist ein so detaillierter Vergleich wie hier durchgeführt nicht möglich, daher werden die Ergebnisse so dargestellt, dass sie jeweils übertragbar sind. Schließlich werden die Resultate in Handlungsempfehlungen für die deutsche Wasserwirtschaft zusammengefasst. Darüber hinaus wurde in SULEMAN eine innovative Kapillar-Nanofiltration entwickelt, die u.a. neue Möglichkeiten zur Sulfatentfernung bietet und von der zukünftig geringere spezifische Energiebedarfe erwartet werden. Eine erfolgreiche Weiterentwicklung dieser innovativen Technologie soll die internationale Wettbewerbsfähigkeit deutscher Unternehmen im Wasserfach erheblich steigern.

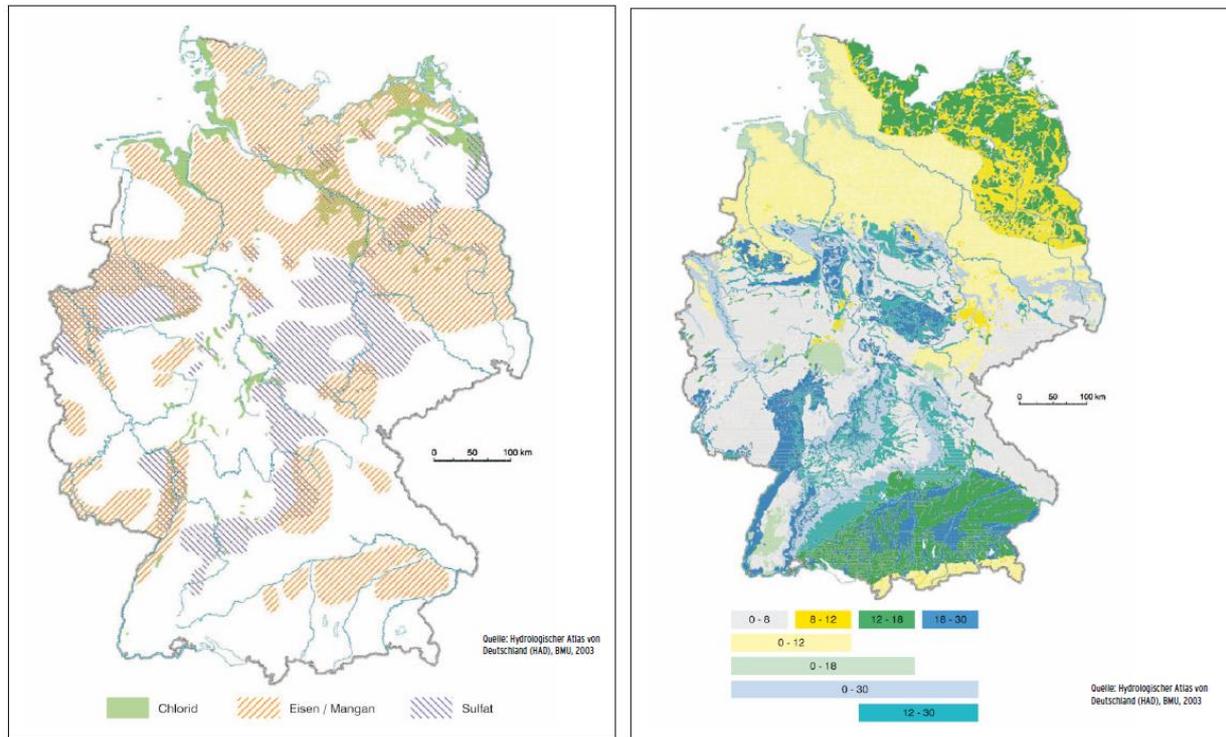
### I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Steigende Sulfatkonzentrationen in Grundwässern und Uferfiltraten stellen viele Wasserversorgungsunternehmen (WVU) vor aktuelle Herausforderungen. Ursachen für erhöhte Sulfatkonzentrationen sind unter anderem:

- Durch die Grundwasserabsenkung beim Braunkohletagebau und die spätere Flutung von ehemaligen Abbaugruben ist Sulfat, insbesondere im Osten Deutschlands, in steigenden Konzentrationen in Oberflächenwässern zu finden [1], [2], [3] und gelangt so in oberflächennahe Grundwässer, die zur Trinkwasseraufbereitung genutzt werden.
- In Wassergewinnungsgebieten, die durch Pyrit-haltige Böden ( $\text{FeS}_2$ , Nord- und Mitteldeutschland) geprägt sind, verursachen steigende Konzentrationen von Nitrat die Oxidation des Sulfids zum Sulfat [4] mit entsprechenden Auswirkungen auf die Rohwasserqualität.
- Tiefengrundwässer wie in norddeutschen Wassergewinnungsgebieten stehen teils mit Salzstöcken im Austausch, insbesondere Gips [5] und reichern auf diese Weise Sulfat an.

Sulfatbelastungen im Grundwasser finden sich im gesamten Bundesgebiet, insbesondere in Mitteldeutschland [6]. Abbildung 1 macht deutlich, dass erhöhte Sulfatkonzentrationen im Grundwasser nur z.T. mit höheren Werten für Härte einhergehen. Folglich kann bei der Wasseraufbereitung die Entfernung von Sulfat notwendig sein, ohne dass gleichzeitig enthärtet werden muss. Die Karten geben nur ein grobes Bild der Gebiete mit erhöhten Sulfatkonzentrationen im Grundwasser in Deutschland wieder, regional kann die Situation für die WVU aufgrund des Einflusses von Oberflächenwasser sowie zugänglicher Grundwasserleiter anders aussehen.

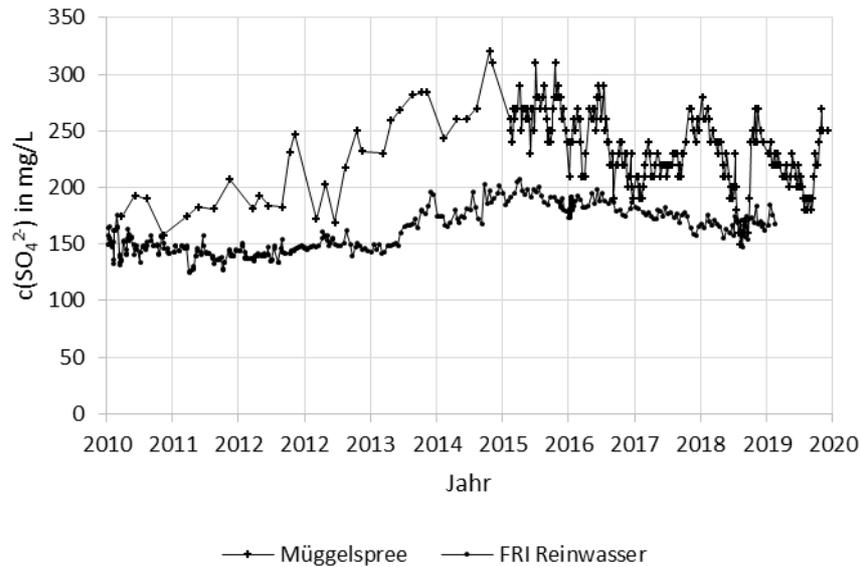
Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) für Sulfat liegt bei 250 mg/L und ist somit von allen WVU in Deutschland einzuhalten. Ausnahmen für geogen besonders belastete Gebiete gibt es seit 2011 nicht mehr (TrinkwV 2021 [7]). Deutschlands größte kommunale WVU, Hamburg Wasser (HW) und die Berliner Wasserbetriebe (BWB), betreiben Brunnengalerien, bei denen bereits heute einzelne Brunnen Sulfatkonzentrationen nahe dem Trinkwassergrenzwert der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 250 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ ) bzw. darüber hinaus aufweisen.



**Abbildung 1:** Gebiete mit erhöhten Konzentrationen an Chlorid, Eisen/Mangan und Sulfat (links, violett schraffiert), Härtebereiche im Grundwasser (rechts), (Bundesanstalt für Gewässerkunde bfg, Hydrologischer Atlas Deutschland, frei zugänglich auf der Website der bfg [8])

### Situation der Sulfatbelastung in Berlin

In Berlin basiert die Trinkwassergewinnung weitgehend auf Uferfiltrat. Zusätzlich wird Oberflächenwasser für die Grundwasseranreicherung genutzt, sowie natürliche Grundwasserressourcen. Das Rohwasser wird nach einer Bodenpassage zwischen einigen Monaten und wenigen Jahren im Untergrund aus Brunntiefen von 30 m bis 140 m in unmittelbarer Nähe zu den Gewässern Havel und Spree gefördert. Erhöhte Sulfatkonzentrationen im Oberflächenwasser der Spree, hauptsächlich verursacht durch den früheren Braunkohletagebau in der Lausitz, stellen im Wasserwerk Berlin-Friedrichshagen ein Risiko für die Überschreitung des TrinkwV-Grenzwerts von 250 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$  dar, da ein Großteil seiner Brunnenfassungen unmittelbar um den Müggelsee herum angeordnet ist. Abbildung 2 zeigt die Entwicklung der Sulfatkonzentrationen im Oberflächenwasser des Müggelsees (Müggelspree) und im aufbereiteten Trinkwasser des Wasserwerks Friedrichshagen (FRI Reinwasser).



**Abbildung 2** Sulfatkonzentration in mg/L für 2010-2020 im Oberflächenwasser und aufbereitetem Trinkwasser (Berliner Wasserbetriebe)

### Situation der Sulfatbelastung in Hamburg

In Hamburg basiert die Trinkwassergewinnung ausschließlich auf Grundwasser, welches überwiegend aus oberen und unteren Braunkohlesanden-Aquiferen gewonnen wird. Das Grundwasser wird dabei aus Brunntiefen zwischen 20 m und 429 m entnommen. Einige Grundwässer stehen mit Salzstöcken (insbesondere Gips) im Austausch und reichern auf diese Weise Sulfat an. Dies führt zu sehr hohen Sulfatkonzentrationen in der Größenordnung von 500 mg/L in einigen Brunnenwässern des Wasserwerks Stellingen im Westen von Hamburg. Die Sulfatkonzentration des dort aufbereiteten Wassers liegt oberhalb des gesetzlichen Grenzwerts der TrinkwV von 250 mg/L. Um den Grenzwert für Sulfat sicher zu unterschreiten, wird das aufbereitete Wasser derzeit vor der Verteilung mit Trinkwasser aus der Hamburger Versorgungszone Nord verschnitten.

Die Entfernung von Sulfat aus wässriger Lösung ist eine schwierige verfahrenstechnische Aufgabe, für die im Bereich der Minenwasseraufbereitung z.B. Lösungen durch Fällung bereitstehen - diese sind jedoch energie- und kostenintensiv [9] und/oder wegen notwendiger Zusatzstoffe für die Aufbereitung von Trinkwässern nicht geeignet. Bei den am Markt verfügbaren Verfahren zur Trinkwasseraufbereitung wie der Umkehrosmose bzw. dem Ionenaustausch sind hohe spezifische Energieeinsätze ( $\text{kWh/m}^3$ ) notwendig. Weiterhin gibt es große Unsicherheiten, was Umsetzbarkeit, Stabilität und Kosten anbelangt. Hintergrund sind starke Querempfindlichkeiten dieser Technologien gegenüber anderen Wasserinhaltsstoffen wie Härtebildnern und gelösten organischen Verbindungen.

Für beide WVU zeigen sich gänzlich unterschiedliche Randbedingungen für die Aufbereitung entsprechender Rohwässer. In Berlin bestimmen höhere Konzentrationen an Härtebildnern (Calcium, Magnesium) und gelöster Organik (Dissolved Organic Carbon, DOC, bzw. Natural Organic Matter, NOM) die Zusammensetzung des Rohwassers. In Hamburg ist das Rohwasser durch deutlich geringere Gehalte an gelösten organischen Wasserinhaltsstoffen (DOC) gekennzeichnet und weist im Vergleich zu Berlin auch geringere Konzentrationen anorganischer Wasserinhaltsstoffe auf. Außerdem sind vornehmlich anaerobe Grundwasserbrunnen betroffen, weshalb auch die anaerobe Behandlung mittels Niederdruckumkehrosmose (Low pressure reverse osmosis, LPRO) untersucht wurde.

Vor diesem Hintergrund wurde in Hamburg und in Berlin das kommerziell verfügbare Verfahren der LPRO sowie in Berlin das Ionenaustauschverfahren CARIX zur Sulfatentfernung im technischen Maßstab getestet. LPRO-Verfahren sind mit ihren Polymer-Membranen empfindlich hinsichtlich der möglichen Deckschichtbildung durch organische Wasserinhaltsstoffe (organisches Fouling). Daher wurde erwartet, dass das LPRO Verfahren für das Wasserwerk Stellingen mit den dortigen geringen Organikkonzentrationen vorteilhaft ist. Hier wurden sowohl aerobe als auch anaerobe Grundwässer mit LPRO getestet. In Berlin fiel die Einschätzung bei Projektbeantragung zugunsten des CARIX Verfahrens aus. Höhere Härte und Organikkonzentrationen wurden dort als spezifischer Vorteil für die Ionenaustauschvariante gesehen. Die konträren Einschätzungen unterstreichen: Beide am Markt verfügbaren Verfahren (LPRO vs. CARIX) waren für die Aufgabe der Sulfatentfernung mit den dabei auftretenden Wechselwirkungen nicht ausreichend verstanden. LPRO sowie CARIX werden aktuell in der Praxis vornehmlich für die Wasserenthärtung eingesetzt und wurden auch für diesen Zweck in die Trinkwasseraufbereitung eingeführt.

### 1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Konsortium umfasst die beiden größten WVU Deutschlands, zwei deutsche Technologiefirmen und zwei im Wasserfach erfahrene Forschungsinstitute, von denen das koordinierende Institut dem Deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches (DVGW) zugehörig ist. Neben kommerziell verfügbaren Verfahren, deren Einsatzgrenzen, Nachhaltigkeit und Kosten für die Sulfatentfernung aus unterschiedlichen Grundwässern evaluiert wurden, wurde im Projekt das Potenzial einer innovativen Membrantechnik (Kapillar-NF) zur energieeffizienten Sulfatentfernung untersucht. Durch physiko-chemische Oberflächenmodifikation an konventionellen porösen Polymer-Membranen kann auf diese Weise ein neues Nanotechnologieprodukt für den internationalen Markt entstehen. Die Membraninnovation wurde in kleintechnischen Versuchen in zwei Wasserwerken getestet.

Die kommerziell verfügbaren Verfahren LPRO und CARIX wurden an den beiden Standorten exemplarisch für die deutsche Wasserversorgung getestet. Betriebs- und umweltrelevante Informationen wie spezifischer Energiebedarf, Identifikation der Problemsubstanzen sowie allgemeine ökobilanzielle Daten (CO<sub>2</sub>-Verbrauch, Reststoffentsorgung, Lebenskosten) wurde erhoben und bilden damit die Grundlage für eine energetisch optimierte Verfahrensauswahl sowie den Vergleich mit dem innovativen Verfahren der Kapillar-NF. Im Projekt wurden folgende Fragen beantwortet:

- Wie sind die Querempfindlichkeiten bei der Sulfat-Entfernung mittels Ionenaustausch gegenüber DOC, Härtebildnern und anderen Wasserqualitätsparametern einzuschätzen?
- Kann die LPRO unter anaeroben Bedingungen dauerhaft betrieben werden?
- Welche Randbedingungen gelten für den Einsatz der LPRO beim Sulfat-Rückhalt hinsichtlich Fouling-verursachender Wasserinhaltsstoffe und des Einsatzes von Scaling-Inhibitoren?
- Wie ist das Reststoffmanagement für beide Prozesse (LPRO bzw. CARIX) zu beurteilen und welche nachhaltigen Optionen ergeben sich speziell für deutsche WVU?
- Wie stellt sich die Ökobilanz (Life-Cycle Assessment, LCA) für die betrachteten Prozesse in Abhängigkeit der Randbedingungen unterschiedlicher Rohwässer dar?
- Wie sind die Lebenszykluskosten (Life-Cycle Costs, LCC) der untersuchten Aufbereitungsprozesse einzuschätzen und welchen Anteil haben die Energiekosten?

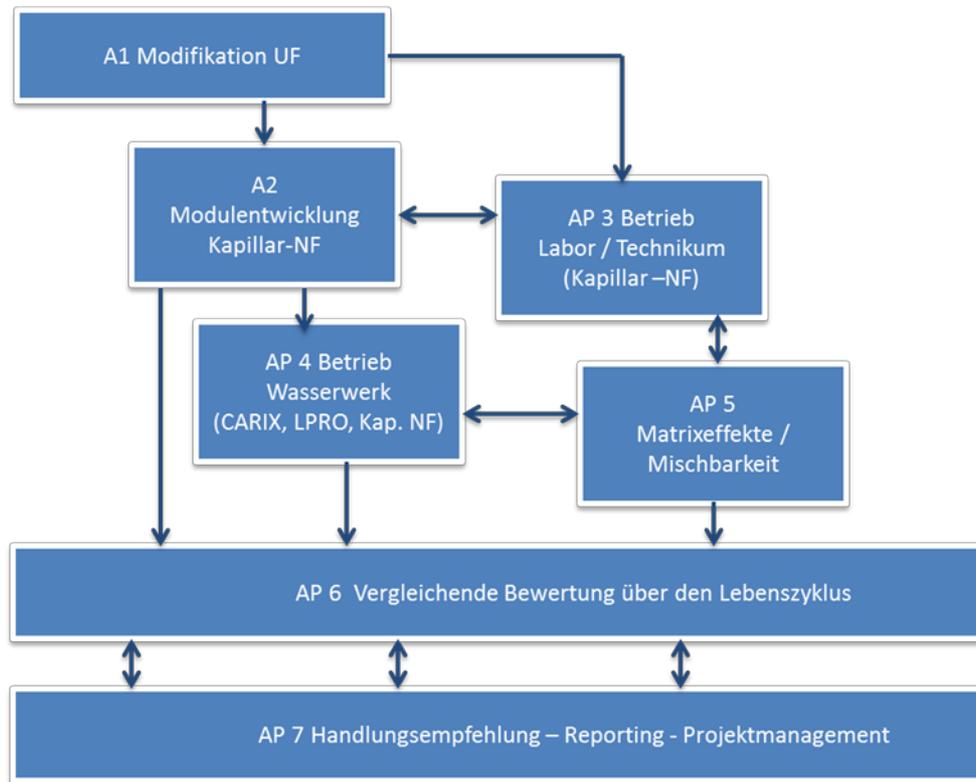
Innovative Kapillar-Nanofiltration: Sowohl die LPRO als auch das Ionenaustauschverfahren CARIX zeichnen sich durch relativ hohe spezifische Energieverbräuche aus. Eine vielversprechende Option für eine alternative Trinkwasseraufbereitung von Sulfat-belasteten Rohwässern besteht in der Entwicklung einer rückspülbaren Nanofiltrations-Membran (Kapillar-NF). Dabei wird durch Beschichtung mittels Polyelektrolyten (Layer-by-Layer, LbL) eine Ultrafiltrationsmembran derart modifiziert, dass diese in der Lage ist, Sulfat-Anionen zurückzuhalten [10]. Für die LbL-modifizierten UF-Membranen war zum Zeitpunkt des Projektantrages die Erwartung, dass sie rückspülbar bleiben, was deutliche betriebliche Vorteile im Hinblick auf die Deckschichtbildung (Fouling/Scaling) mit sich bringen würde. Weiterhin waren mit dieser Technologie auch höhere Ausbeuten (Verhältnis von Produktvolumenstrom zu Rohwasservolumenstrom,  $Q_p/Q_f$ ) sowie geringerer Einsatz von Scaling-Inhibitoren (Antiscalants) denkbar. Herkömmliche Wickelmodule (LPRO) benötigen eine aufwendigere Vorbehandlung des Wassers, da eine Rückspülung nicht möglich ist. Somit waren Vorteile in Hinblick auf Energieeffizienz und Kosten des neuen Verfahrens, gegenüber den kommerziell verfügbaren Verfahren LPRO bzw. CARIX zu erwarten. Das Projekt SULEMAN hat vor diesem Hintergrund die wissenschaftlich-technischen Bedingungen für den Einsatz der neuen Kapillar-NF hinsichtlich des Sulfat-Problems evaluiert. Die Projektergebnisse liefern Antworten auf folgende Fragen:

- Lassen sich Polyethersulfon (PES) UF-Membranen mit Porenweiten von ca. 10 nm mit Layer-by-Layer Technologie effektiv beschichten?
- Welche Polyelektrolyte sind als Beschichtungslösungen geeignet und welche Anzahl an LbL-Schichten ist für höhere Sulfat-Rückhalte notwendig?
- Welche stabilen Permeabilitäten (Produktivität/Fläche und Druck) und Ausbeuten sind mit entsprechender Membranbeschichtung langfristig realisierbar?
- Sind Zusatzstoffe zur Inhibition von Ausfällungen (Antiscalants) nötig und wenn ja, welche Einsatzmengen sind zur Vermeidung der anorganischen Deckschichtbildung (Scaling) notwendig?
- Wie ist das Reststoffmanagement der neuen Technologie im Vergleich zu den verfügbaren Verfahren LPRO bzw. CARIX einzuschätzen?
- Welche spezifischen Energieeinsparungen sind bei der Sulfat-Entfernung mit der Kapillar-NF Membran im Vergleich zu CARIX/LPRO realisierbar?
- Bietet die neue Technologie Vorteile hinsichtlich der Ökobilanz im Vergleich mit o.g. Aufbereitungsansätzen?

Der Arbeitsplan des gesamten Verbundprojektes strukturiert sich in sieben Arbeitspakete, siehe Abbildung 3. In AP 1 wurde eine kommerzielle Polymer-UF-Membran durch neuartige Beschichtungstechnologien modifiziert und so für die Zielsubstanz Sulfat optimiert. In AP 2 wurde der Übergang zum kleintechnischen Maßstab erarbeitet, um das Verfahren in AP 3 im Technikum und in AP 4 im Wasserversorgungsbereich parallel zu LPRO und CARIX zu testen. In AP 4 wurden kommerziell verfügbare Technologien (LPRO, CARIX) mit dem Ziel der energetisch optimierten, nachhaltigen Sulfatentfernung zur Aufbereitung unterschiedlicher Rohwässer in Hamburg und Berlin getestet. Der Einfluss der Wassermatrix auf die Sulfatentfernung und die Mischbarkeit mit weiteren Trinkwässern war Inhalt von AP 5.

Die Ergebnisse im halbtechnischen Maßstab (Anlagenkapazitäten ca. 1 m<sup>3</sup>/h) wurden in AP 6 auch unter Berücksichtigung verfügbarer Literaturdaten extrapoliert und für eine vergleichende Bewertung über Ökobilanz (Life Cycle Assessment/LCA) und Kostenrechnung ausgewertet. Auswertekriterien waren u.a. spezifische Energieverbräuche und Indikatoren für die Nachhaltigkeit des jeweiligen

Verfahrens. Die Betriebsdaten der Kapillar-NF wurden kritisch mit den Ergebnissen von LPRO und CARIX verglichen. Die untersuchten Rohwässer decken eine erhebliche Breite existierender Qualitäten in Deutschland ab und können so exemplarisch für analoge Aufbereitungsprobleme an anderen Standorten genutzt werden. Die Ergebnisse wurden in AP 7 in Handlungsempfehlungen zusammengefasst.



**Abbildung 3:** Arbeitspakete des SULEMAN Projektes

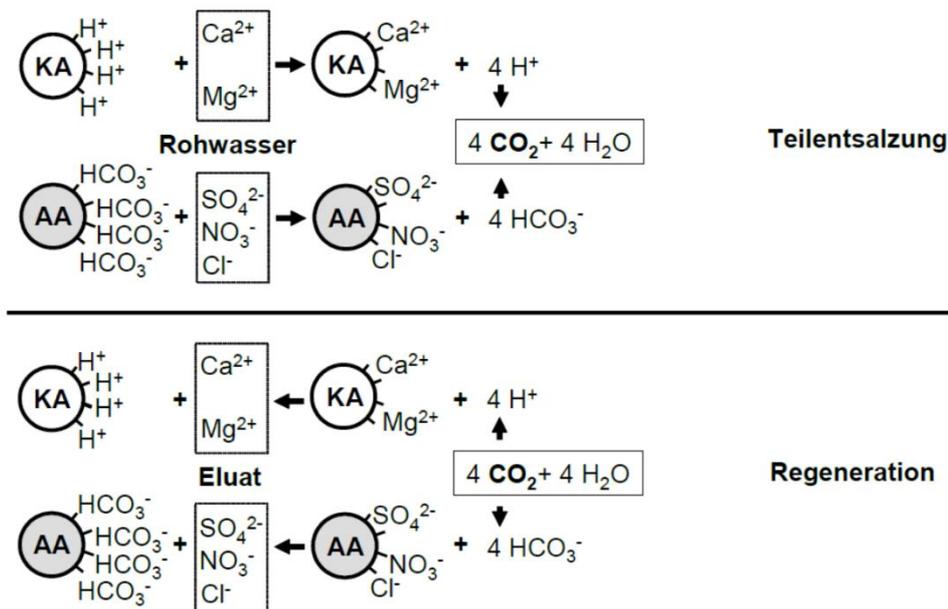
## I.4 Stand von Wissenschaft und Technik, an den angeknüpft wurde

### Verfahren des Ionenaustauschs

Ionenaustauscher sind feste Materialien, die aufgrund ihrer inneren Struktur in der Lage sind, aus Elektrolyten Anionen bzw. Kationen zu adsorbieren. Die entfernten Ionen werden durch eine äquivalente Menge anderer Ionen gleicher Ladung ersetzt. Dieser Austauschprozess kommt nach einer gewissen Zeit zum Erliegen, die maximale Austauschkapazität ist dann erreicht und das Material muss durch entsprechende Gegen-Ionen „regeneriert“ werden. Als industrielle Ionenaustauscher kommen i.d.R. Polymere zum Einsatz, die funktionelle Gruppen mit der jeweiligen Austauscherfunktion tragen. Die Verfahren des Ionenaustausches sind wegen Matrixeffekten und möglichen Konkurrenzadsorption beispielweise von gelöster natürlicher Organik (NOM), aber auch von anderen Ionen in Lösung hinsichtlich der Effizienz der Sulfat-Entfernung schwer einzuschätzen [11]. Bei der Regeneration konventioneller Ionenaustauscher fallen Salzlösungen an, die eine Belastung für die Umwelt darstellen.

### CARIX Verfahren

In der Trinkwasseraufbereitung werden Ionenaustauscher auf Kunstharzbasis vornehmlich zur Teilenthärtung mit gekoppelter Entcarbonisierung eingesetzt. Auch zur Entfernung von Nitrat sowie zur Teilentsalzung sind Ionenaustauscher im Einsatz. Der Hauptnachteil der herkömmlichen Entsalzung, die Abgabe von mehr als dem doppelten der entfernten Salzmenge, wird beim CARIX-Verfahren durch den Einsatz von Kohlensäuren als Regeneriermittel vermieden. Um dies zu ermöglichen, arbeitet das CARIX Verfahren mit einem Mischbett aus einem schwach sauren Kationen-Austauscher in  $H^+$ -Form sowie einem stark basischem Anionen-Austauscher in  $HCO_3^-$ -Form.



**Abbildung 4:** Beladung und Regeneration beim CARIX Verfahren (DVGW-Arbeitsblatt W 235-3 [12])

Die adsorbierten Ionen werden bei der Regeneration entsprechend durch die Spezies der Kohlensäure ersetzt, siehe Abbildung 4. Dies macht i.d.R. die Nachbehandlung des behandelten Wassers zur Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts erforderlich. Soll vornehmlich der Zielstoff Sulfat entfernt werden, überwiegen die Austauschfrachten am Anionenaustauscher. Das Verfahren kann aber nur effektiv betreiben werden, wenn die Umsätze im Mischbett für beide Austauscher in etwa gleich sind. Die Anteile an Sulfat-Entfernung (Anionenaustausch) bzw. Enthärtung (Kationenaustausch) können über das Volumenverhältnis der Austauscher in gewissen Grenzen beeinflusst werden [13]. In

Wässern mit hoher organischer Fracht, kommt es i.d.R. ebenfalls zur Adsorption des DOC, der bei neutralem pH weitgehend anionischen Charakter hat. Somit besteht direkte Adsorptionskonkurrenz an den stark basischen Anionen-Austauschern. Der spezifische Energiebedarf des CARIX-Verfahrens wird mit  $0,34 \text{ kWh/m}^3$  angegeben (ohne  $\text{CO}_2$  Rückgewinnung), bei Kreislaufführung der Kohlensäure, die zur Regeneration im Überschuss zugeben werden muss, benötigt das Verfahren laut Literatur  $0,6 - 0,7 \text{ kWh/m}^3$  [14].

Das Verfahren wird unter dem Markennamen CARIX® (engl. **C**ARBONDIOXIDE **R**EGENERATED **I**ON **E**XCHANGE) seit ca. 35 Jahren in Deutschland zur Teilentsalzung und Teilenthärtung in der zentralen Trinkwasseraufbereitung eingesetzt (erste fertiggestellte Anlage 1986). Die ersten Patente sind inzwischen erloschen, aber seit 2017 ist das Verfahren zum Zweck der Reduktion von Spurenelementen patentiert (EP 000003159310 A1). Außerdem hält Veolia ein Gebrauchsmuster (DE 20 2021 002 322 U1 aus EP21 18 3670.5) „Vorrichtung zur Wasseraufbereitung mit Ionenaustauschern und nachgeschalteter Membranentsalzung und Regeneration im Kreislaufverfahren“ [15].

#### *Niederdruckumkehrosmose (LPRO) bzw. Nanofiltration (NF)*

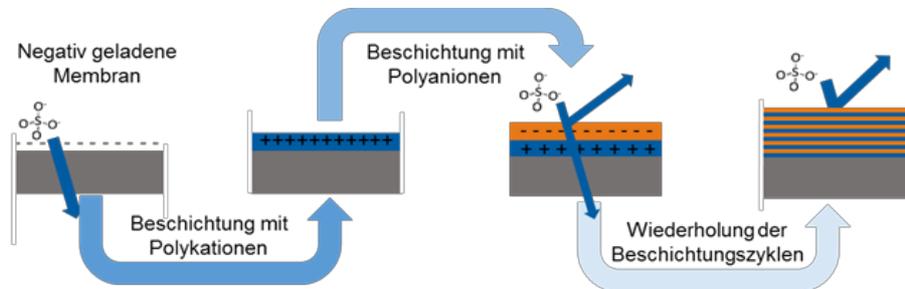
Bei der Umkehrosmose (RO, Reverse Osmosis) erfolgt der Ionenrückhalt durch eine Polymermembran als Diffusionssperre. Kennzeichen dieser Polymere (i.d.R. Polyamid, Polypiperazineamid, Celluloseacetat) sind sehr hohe Rückhalte für Ionen aller Art, was jedoch wg. des resultierenden osmotischen Druckes hohe spezifische Energiebedarfe zur Folge hat. LPRO-Membranen halten im Gegensatz zur klassischen RO aufgrund ihrer Oberflächenfunktionalisierung stärker mehrwertige Ionen wie Calcium oder Sulfat zurück und ermöglichen so höhere Permeatflussraten, was energetisch vorteilhaft ist. Lösungsdiffusions-Membranen wie LPRO bzw. Nanofiltration (NF) können aufgrund der Anwendung in Wickelmodulkonfiguration nicht zurückgespült werden, daher müssen die Rohwässer eine hohe Zulaufqualität haben bzw. vorbehandelt werden.

Die Sulfatentfernung über Membranverfahren ist derzeit ausschließlich mit der LPRO bzw. NF realisierbar. Auch wenn hier z.T. moderate Transmembrandrücke (5-10 bar) zum Einsatz kommen, haben diese Verfahren einen relativ hohen spezifischen Energiebedarf und können nur bei begrenzten Ausbeuten (i.d.R.  $< 80\%$ ) betrieben werden, was die Entsorgung der anfallenden Konzentrate erschwert. Bisher werden LPRO-Membranen in der Trinkwasseraufbereitung nur aerob nach der Abscheidung von Eisen bzw. Mangan eingesetzt. Der Betrieb unter anaeroben Bedingungen böte dagegen die Option, gezielt nur betroffene Brunnen mit geringen Durchsätzen zu behandeln.

Die Zulaufwässer müssen weitgehend partikelfrei sein und möglichst geringe Konzentrationen an Huminstoffen enthalten, da dieser Anteil der Organik ein hohes Foulingpotenzial besitzt. Um Fouling und auch Scaling über die Konzentrationspolarisation zu kontrollieren, werden hohe Membran-Überströmgeschwindigkeiten ( $> 20 \text{ cm/s}$ ) realisiert. Weiterhin müssen i.d.R. Scaling-Inhibitoren (Phosphonate, Polyacrylate) dosiert werden, da die Sulfate im Gegensatz zu den Karbonaten nicht über pH-Korrektur am Ausfallen gehindert werden können. Alle Zusatzstoffe müssen der §11 Liste der TrinkwV entsprechen. Die Scaling-Inhibitoren sind i.d.R. umweltproblematisch (Entsorgung der Konzentrate), darüber hinaus wird ihre mögliche Passage in das aufbereitete Wasser (Permeat) aktuell kritisch innerhalb des DVGW diskutiert (Entwurf des Arbeitsblattes W236 [42]). Sofern die Konzentrate nicht ins Meer eingeleitet werden können, ist z.T. eine Nachbehandlung notwendig, um Problemstoffe beispielsweise durch Fällung zu reduzieren [16][9]. Auch die Nachbehandlung des Permeats (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht) ist i.d.R. notwendig.

### Kapillar-Nanofiltration (Kapillar-NF)

Mit dem neuen Verfahren der Polyelektrolytbeschichtung (Layer-by-Layer Technologie, LbL) [17], ist es möglich, die poröse Trennschicht von Ultrafiltrationsmembranen mit Polyelektrolyten (sogenannten nano layers) zu versehen, so dass ab gewissen Schichtdicken ein ausreichender Rückhalt von Sulfat realisiert wird [18][19].



**Abbildung 5:** Layer-by-Layer Technologie zur Nanobeschichtung von porösen, kapillaren Ultrafiltrationsmembranen (Schema DVGW-TUHH, nach [20])

Mit zunehmender Anzahl aufgebracht Schichten bildet die Beschichtung zunehmend die aktive Schicht der Membran und bestimmt die Membranperformance. Dabei sind verschiedene Trenneffekte relevant. Zum einen wird mit steigender Schichtzahl eine Trennschicht erzeugt, die zunehmend einen diffusiven Rückhalt bewirkt [21]. Zusätzlich kann durch den zuletzt aufgetragenen Polyelektrolyten die Oberflächenladung der Membran verändert werden, die den Rückhalt ionischer Wasserinhaltsstoffe beeinflusst. Je nach Beschichtungsbedingungen ist jedoch die Oberflächenladung unterschiedlich ausgeprägt [22], sodass die Frage, ob diffusive oder elektrostatische Effekte überwiegen, zu Projektbeginn offen war.

Die Kombination aus verwendeten Polykationen und –anionen bestimmt vor allem die Permeabilität der resultierenden Membran bei gleichem Trennverhalten [23] und die pH-Stabilität der Beschichtung. Die Ionenstärke der Beschichtungslösung beeinflusst maßgeblich die Art der Anlagerung. Je höher die Ionenstärke generell ist, desto mehr Polyelektrolyte lagern sich an, jedoch in einer dickeren, dafür weniger dichten Schicht [24]. Damit einhergehend sinkt generell der Rückhalt unterschiedlicher Ionen [22].

Ein weiteres Untersuchungsfeld liegt in der Reinigung der modifizierten Membranen. Dadurch, dass Membranmodule unterschiedlicher Geometrien modifiziert werden können, wird eine Rückspülbarkeit der Membranen ermöglicht. Laut [25] benötigt das Grundmaterial ein Minimum an Oberflächenladung, um eine Rückspülstabilität zu gewährleisten, wohingegen in [19] eine Rückspülstabilität durch Anpassung des Beschichtungsprozesses erzielt wurde. Je nach Grundmaterial und Polyelektrolyten können die Membranen zudem mit einer hohen pH-Stabilität und Toleranz für chemische Reinigung (beispielsweise NaOCl [26]) hergestellt werden, welche die kommerzielle NF ggf. übersteigt.

Durch die Flexibilität LbL-Technologie während der Modifikation steigt das Interesse hieran zunehmend an. Statt ca. 240 Publikationen Ende der 90er Jahre, werden mittlerweile jährlich 500-600 Neupublikationen in der Scopus Datenbank [27] aufgeführt. Während des Projektzeitraums kam es zudem zur ersten kommerziellen Einführung LbL-modifizierter Hohlfasermembranen durch NX Filtration Holding B.V. (Niederlande), jedoch mit Fokus auf die Entfernung organischer Komponenten. NX Filtration hält seit November 2018 ein internationales Patent (WO/2018/202317) „Polyelectrolyte Multilayer (PEM) Membranes and their use“.

Die Optimierung des Zusammenspiels aus Membran-Grundmaterial und den Polyelektrolyten, die Erarbeitung der Beschichtungsbedingungen für die Entfernung der Zielsubstanz Sulfat und die Untersuchung verfahrenstechnischer Einflüsse während des Betriebs waren die Herausforderungen innerhalb des SULEMAN-Projekts.

#### Ultrafiltrations-Hohlfasermembranen

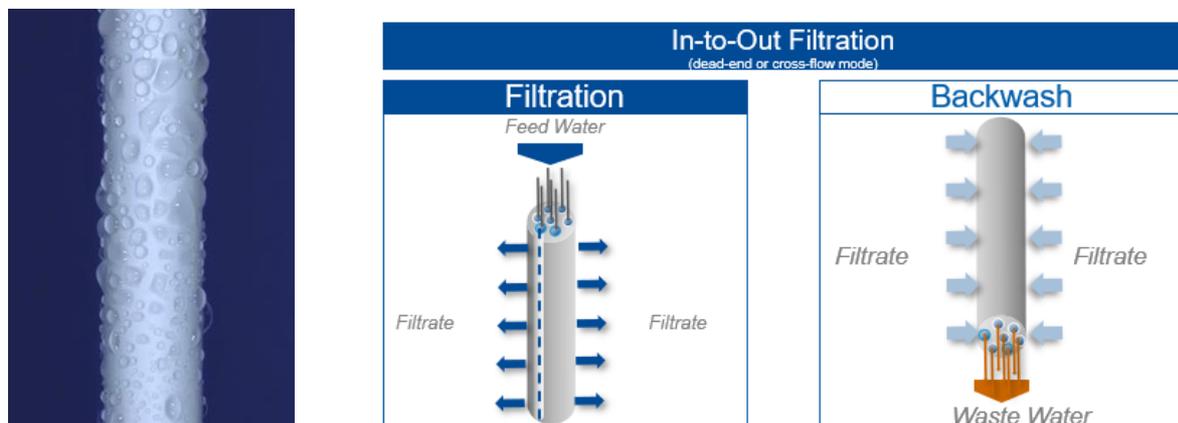
Die LbL-Beschichtung wird auf poröse Ultrafiltrationsmembranen aufgebracht. Im Projekt SULEMAN wurden hierfür Multikanal-Hohlfasermembranen der Fa. Inge genutzt. Die Inge Standard-Membran wird mit zwei unterschiedlichen Kapillardurchmessern hergestellt, siehe Abbildung 6.



**Abbildung 6:** Querschnitte und Kapillardurchmesser der Inge UF Multikanal-Hohlfasermembranen (Inge)

Für die meisten UF-Anwendungen werden MB 0,9 Membrane eingesetzt. Lediglich bei Rohwässern mit einer hohen Feststoffbelastung wird zur Vermeidung von Verblockungen der Kapillaren die MB 1,5 empfohlen. Die Filtration der Inge Membran erfolgt in-out, d.h. das Feedwasser wird entlang der Kapillare durch die Filtrationsschicht, die auf der Oberfläche der Kapillare liegt, vom inneren der Membran nach außen gedrückt, siehe Abbildung 7.

In den meisten UF-Anwendungen wird im Dead-End Modus filtriert, d.h. es gibt nur einen Feedeinlass, aber keinen Konzentratausgang aus dem Modul. In regelmäßigen Intervallen wird im Dead-End Betrieb die Membran durch eine Rückspülung (Backwash) abgereinigt, dies funktioniert bei MB 0,9 und MB 1,5 gleichermaßen gut. Grundsätzlich ist aber auch ein Betrieb im Cross-Flow Modus möglich, bei dem ein Teil des Feeds das Modul als Konzentrat wieder verlässt und rezirkuliert wird, wodurch höhere Strömungsgeschwindigkeiten auf der Feedseite der Membran erzeugt werden.



**Abbildung 7:** Foto einer Kapillarmembran und Schema der In-Out-Filtration (Inge)

Das Retentionsvermögen von UF Membranen wird typischerweise durch den Molecular Weight Cut-Off (MWCO) beschrieben. Der MWCO gibt an, bis zu welcher Molekülgröße in g/mol bzw. Da ein Rückhalt von 90% für Polymere erreicht werden kann.

### *Konzentratbehandlung*

Alle im SULEMAN-Projekt untersuchten Verfahren generieren Reststoffströme, die umweltsicher abzuleiten bzw. zu entsorgen sind. Die LPRO muss i.d.R. mit Zusatzstoffen zur Verhinderung des Ausfallens von Substanzen (Anti-Scalants) betrieben werden und kann auf diese Weise Ausbeuten von bis zu 70 - 80% erreichen. Das bedeutet gleichzeitig, dass ein Abwasserstrom von 20 - 30% der Rohwassermenge anfällt. Abwassermengen in ähnlicher Größenordnung generiert das CARIX-Verfahren während der Regeneration. Diese werden zur Ableitung in die Vorflut z.T. ebenfalls mit Antiscalants versetzt, um Ausfällungen zu vermeiden. Die Genehmigungsverfahren für Einleitungen dieser Art orientieren sich am Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und werden je nach Standort der Anlage durch die landeseigenen unteren Wasserbehörden geführt. Es existieren vielfach Beispiele für genehmigte Einleitungen von kalkreichen Konzentratströmen in Oberflächengewässer, in tiefe Grundwässer bzw. in die Kanalisation.

### *Verwendete Fachliteratur und benutzte Informations- und Dokumentationsdienste*

Während des Projektes wurden kontinuierlich die Publikationen zu den oben dargestellten Themenbereichen verfolgt. Der Stand speziell zum Thema LbL-Beschichtung ist im Fachartikel von DVGW-TUHH und Surflay festgehalten, der aus dem Projekt heraus veröffentlicht wurde [28]. Die wichtigsten verwendeten Informations- und Dokumentationsdienste sind:

- Google Scholar
- Scopus DB
- Universitätsbibliothek der TUHH
- DVGW-Regelwerk online
- DVGW Fachaufsatzdatenbank und Fachinformationen Wasser

## 1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projekt stand im stetigen Austausch mit den Gremien des DVGW. Dabei wurde der Projektfortschritt von einer DVGW-Projektbegleitgruppe unterstützt, welche aus vier Experten der Branche bestand.

Zum Thema Konzentrate der Umkehrosmose/Nanofiltration besteht ein enger Austausch mit dem laufenden BMBF-Projekt KonTriSol (Förderkennzeichen 02WAV1530). DVGW-TUHH ist einer von elf Projektpartnern im KonTriSol Verbundprojekt, und stellt den direkten Austausch von Ergebnissen sicher.

## II. Eingehende Darstellung des Projektes

### II.1 Ergebnisse AP 1: Entwicklung der Kapillar-NF, Modifikation UF

Die ersten drei Arbeitspakete des Projektes umfassen Arbeiten zur Entwicklung der Kapillar-NF, einer LbL-beschichteten Hohlfasermembran mit NF-Eigenschaften. AP 1 beschäftigt sich mit der Beschichtung der Membran.

#### II.1.1 AP 1.1 Modifikation vs. Innendurchmesser UF (inge)

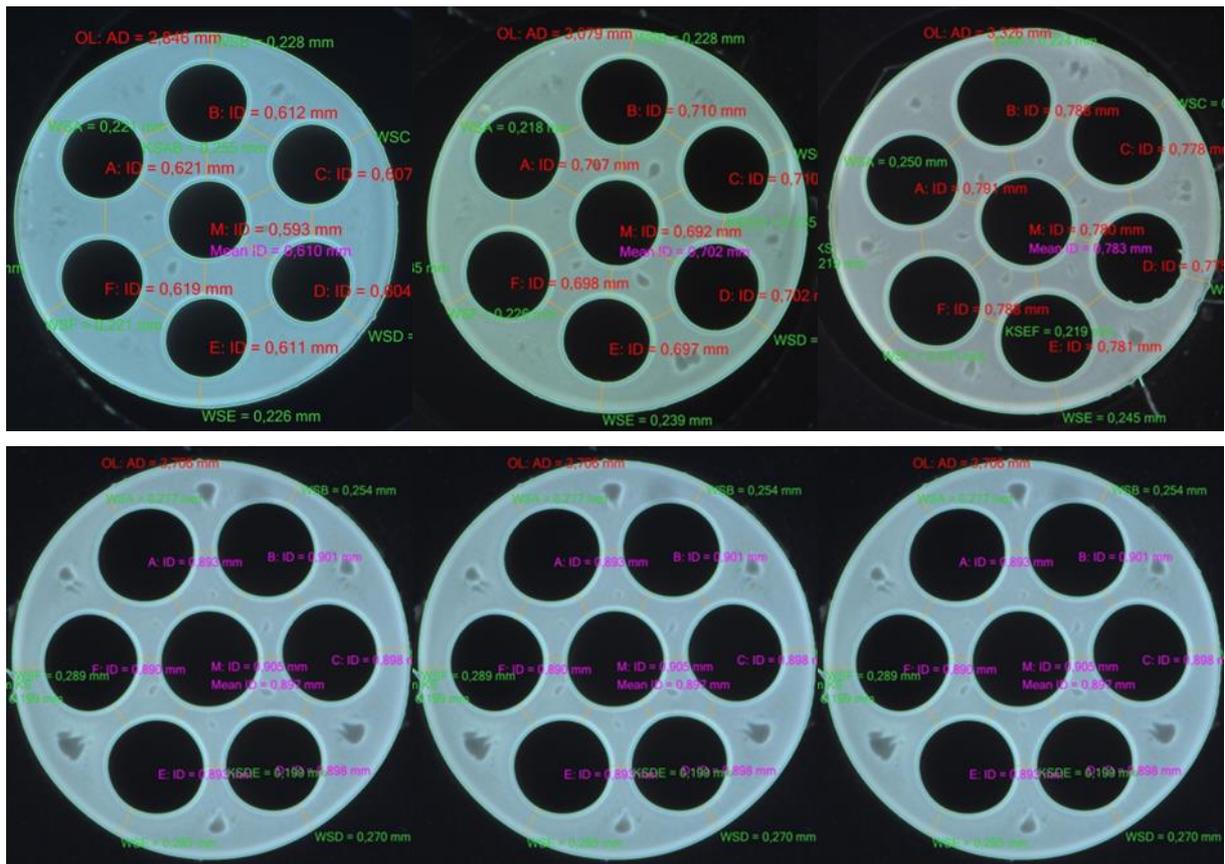
In diesem Arbeitspaket sollte ermittelt werden, welche Kenndaten und Eigenschaften der inge Standard-UF-Membranen die Qualität und Haltbarkeit der PE Beschichtung beeinflussen. Unterschieden werden kann zwischen Eigenschaften, die den Beschichtungsprozess begünstigen und Charakteristiken, die die Haftung der Beschichtung an der unbehandelten Membran verbessern. Eine stabile Bindung der Beschichtung auf der ursprünglichen UF Membran ist für den Filtrationsbetrieb sehr wichtig, denn einen Vorteil der Kapillar-NF Membran im Vergleich zur NF-Flachmembran im Wickelmodul stellt die Rückspülbarkeit der Faser im Filtrationsbetrieb dar. Eine Flachmembran kann nicht zurückgespült werden, da sich dabei die Membrantrennschicht ablösen würde (Delamination). Bei der Kapillar-NF sollte Rückspülung möglich und effektiv sein, sofern die Haftung der LbL-Beschichtung stabil ist.

Die Membrankenndaten können durch Änderungen im Spinnprozess, wie Anpassungen von Temperaturen, Drücken, Geschwindigkeiten, Verweilzeit im metastabilen Zustand modifiziert werden. Die meisten dieser Änderungen sind unproblematisch im Membranproduktionsprozess integrierbar und relativ kurzfristig umzusetzen. Modifikationen, die unmittelbar die Oberflächenladung oder Hydrophilie der Membranoberfläche verändern, können eine Änderung der Zusammensetzung in der Polymergrundmischung erfordern. So kann durch Zugabe von Additiven und Änderungen des Grundpolymers eine Membran modifiziert werden. Diese Änderungen stellen jedoch einen erheblichen Eingriff in die Standardproduktion dar. Auch das Preisgefüge der Membranherstellung wird durch Änderung der Polymermischung beeinflusst. Additive und modifizierte Polymere sind Spezialchemikalien, die in der Regel nur begrenzt zur Verfügung stehen und sehr teuer sind. Auch die Verarbeitung dieser Polymere kann schwierig sein. Ziel des AP 1 war deshalb, zu verstehen, welche Änderungen der Grundmembran eine Verbesserung der Beschichtung bewirken, gleichzeitig sollte der Fokus aber auf der Optimierung der Beschichtung der inge Standardmembran bezüglich Haftung und Stabilität liegen.

#### *Kapillardurchmesser (inge)*

Die Kapillar-NF sollte, wie NF Membranen auch, im Cross-Flow Modus betrieben werden. Die Hydraulik der Filtration ist gerade bei Cross-Flow-Filtration abhängig vom Kapillardurchmesser. Bei kleinerem Kapillardurchmesser kann dabei eine höhere Überströmungsgeschwindigkeit erreicht werden. Diese höheren Geschwindigkeiten verringern die Konzentrationspolarisation sowie Beläge aus Organik oder Salzen auf der Filtrationsschicht. Ein Fouling der Membran wird folglich reduziert. Gleichzeitig ist der Druckverlust entlang der Faser in einer kleineren Kapillare höher. Energetisch muss hier für die jeweilige Anwendung abgewogen werden.

Durch Anpassung der Nadelteile und Spindüsen und Änderung der Spinnparameter ist es möglich, Membrane mit unterschiedlichen Kapillardurchmessern herzustellen. Für das SULEMAN-Projekt wurden Kapillare zwischen 0,6mm und 1,5mm produziert, siehe Abbildung 8. Die Porengröße der Trennschicht und der Stützschiicht blieben dabei unverändert. Auch das Retentionsvermögen entspricht der inge UF-Standardmembran. Der DVGW-TUHH wurden Membrane für Beschichtungstests geschickt.



**Abbildung 8:** Hohlfasermembranen mit variiertem Durchmesser der Kapillaren (inge)

Tabelle 1 zeigt exemplarisch Ergebnisse für resultierende Rückhalte beschichteter Membranen mit unterschiedlichem Kapillardurchmesser. Der geringere resultierende Rückhalt für die Membran mit einem Kapillardurchmesser von 1,5 mm ist auf die geringe Strömungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Für die anderen Kapillardurchmesser waren vergleichbare Rückhalte, bei entsprechenden Strömungsbedingungen, zu erwarten. Insgesamt konnten also Membranen mit unterschiedlichen Durchmessern erfolgreich beschichtet werden.

**Tabelle 1:** Resultierende Rückhalte und Permeabilitäten beschichteter Membranen mit unterschiedlichem Kapillardurchmesser

Kapillardurchmesser [mm]	Permeabilität [L/(m <sup>2</sup> h bar)]	MgSO <sub>4</sub> Rückhalt [%]	Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
0,6	14,7	91,1	0,4
0,9	12,0	93,3	0,39
0,9	11,2	84,6	0,04
1,5	9,5	71,3	0,02

#### *Trenneigenschaft der Membran (inge)*

Der MWCO der inge UF-Standardmembran wird vom Hersteller mit 100 kDa angegeben. Durch Änderungen im Spinnprozess ist es möglich, den MWCO gezielt zu verändern. Der MWCO gibt einen

Hinweis auf die Porengröße der Trennschicht. Ein hoher MWCO korrespondiert in der Regel mit größeren Poren. Im SULEMAN-Projekt wurden Membrane mit einem MWCO von 10kDa und 200kDa hergestellt. Es wurde geprüft, welchen Einfluss die Porengröße der Fitrationssschicht auf die Qualität der Beschichtung hat. Zwei unterschiedliche Ansätze wurden dabei verfolgt: Einerseits kann bei sehr kleinen Poren der nicht beschichteten UF Membran, eine Überlagerung der Poren mit Beschichtungspolymeren erreicht werden. Die Poren im Inneren der Trennschicht werden nicht beschichtet. Weist die unbeschichtete Faser andererseits größere Poren auf, kann bei entsprechender Auswahl der Polyelektrolyte für die Beschichtung hinsichtlich des Molekulargewichts, eine Beschichtung innerhalb der Poren erfolgen. Der DVGW-TUHH wurden folgende Membranen für Beschichtungstests zur Verfügung gestellt, siehe Tabelle 2.

**Tabelle 2:** Membranen mit veränderten Trenneigenschaften für die Beschichtungstests, inge UF Standardmembran: 100 kD

Membrantyp	MWCO [kDa]	Permeabilität [L/(h*m <sup>2</sup> *bar)]	Bruchkraft [N]	Längenausdehnung [%]	Berstdruck [bar]	Kollaps [bar]
10kDa	10	380	23,3	50,6	12,3	8,0
100kDa	100	1000	27,7	70,1	11,8	7,6
220kDa	220	2661	28,1	65,1	14,4	9,1

Die Verwendung unterschiedlicher Porengrößen zeigt nur im Zusammenspiel mit den Molekulargewichten der verwendeten Polyelektrolyte eine wesentliche Auswirkung [28]. Bei PE, deren Molekulargewichte (1.000 bzw. 400-500 kDa) wesentlich größer waren als der MWCO aller Membranen, hatte eine Veränderung keinen wesentlichen Einfluss auf die Membranperformance.

#### *Membranhydrophilität, gesteuert über PVP-Gehalt in der Membranoberfläche (inge)*

Die inge Faser wird aus dem Werkstoff Polyethersulfon (PES) hergestellt. PES ist ein hydrophobes Polymer. Die Filtration von Wasser über eine hydrophobe Membran erfordert wegen der schlechten Benetzbarkeit einen hohen Druck und ist energetisch ungünstig. Der Polymermischung wird zur Membranherstellung deshalb der stark hydrophile Porenbildner Polyvinylpyrrolidon (PVP) zugesetzt. Bei der Membranbeschichtung kann für die Anlagerung der Polyelektrolyte an der Membranoberfläche eine hydrophile Oberfläche günstig sein.

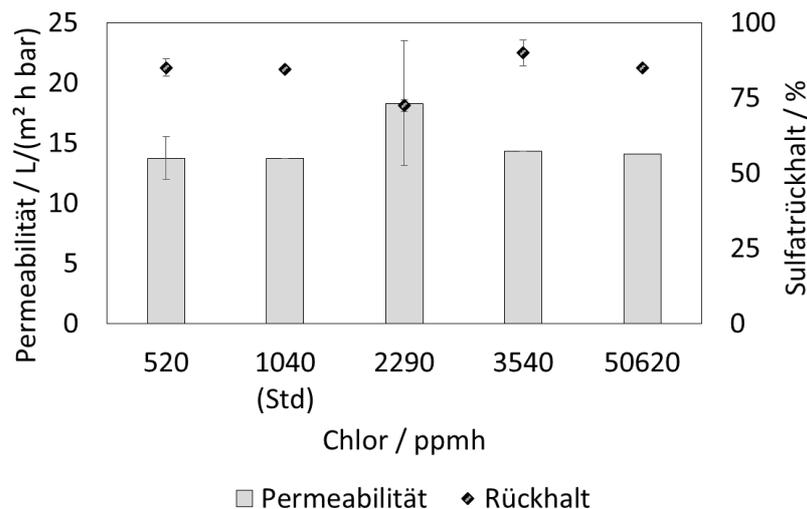
Nach dem Spinnprozess sind die Filtrationsporen durch PVP-Ketten verblockt. Diese PVP-Ketten quellen zusätzlich durch die Bildung von Hydrathüllen auf. Die gefertigten Membranen weisen folglich nur eine sehr niedrige Permeabilität auf. Im inge Produktionsbetrieb werden die Membrane in einem standardisierten Verfahren nachbehandelt, gespült und konserviert. Für das Abbrechen der PVP Ketten wird Hypochlorit eingesetzt. Durch Variation der Chlorkontaktzeit kann das Entfernen von PVP aus den Poren und von der Membranoberfläche beeinflusst werden. Der Gehalt an PVP in der Membranoberfläche beeinflusst die Hydrophilie der Membran, somit lässt sich die Hydrophilie der Membranoberfläche durch die Prozesskette der Spülung steuern. Für die inge Standardmembran ist diese Prozesskette genau festgelegt. Im SULEMAN Projekt wurde der Prozess der Nachbehandlung gezielt abgeändert und Membranen produziert, die weniger hydrophil und stärker hydrophil als Standardfasern sind. Die Permeabilitäten liegen dann bei kürzerer Nachbehandlung niedriger und der MWCO bleibt niedriger, siehe Tabelle 3. Die Hydrophilie sollte bei kürzerer Nachbehandlung höher sein. Diese Membranen wurden ebenfalls für Beschichtungstests zur Verfügung gestellt.

**Tabelle 3:** Membranen mit veränderten Filtrationseigenschaften und veränderter Hydrophilie, inge UF Standardmembran: Chlorkontaktzeit 1040 ppm\*h

Chlorexposition ppm h	Permeabilität L/(h m <sup>2</sup> bar)	MWCO kDa
520	774	53
1040	860	66
2290	978	93
3540	1142	111
50620	1221	219

Standard

Abbildung 9 zeigt die resultierenden Permeabilitäten und Sulfatrückhalte der modifizierten Membranen nach der Vorbehandlung. Die hohe Abweichung nach einer Vorbehandlung mit 2290 ppm\*h Chlor kann aufgrund der sonst konsistenten Ergebnisse durch eine fehlerhafte Beschichtung erklärt werden. Insgesamt zeigte sich also kein wesentlicher Effekt auf die Membranbeschichtung.



**Abbildung 9:** Permeabilitäten und Sulfatrückhalte der modifizierten Membranen mit unterschiedlichen Chlorexpositionen bei der Membranherstellung

#### Membranoptimierung zur Erhöhung der negativen Ladungsdichte mit Hilfe von sPES (inge)

Die Ladung der Oberfläche einer Membranfaser wird auch bestimmt durch die Zusammensetzung des Grundpolymers. Die aus PES hergestellte Grundfaser weist ein leicht negativ geladenes Oberflächenpotential auf. Die Haftung der LbL-Beschichtung beruht auf elektrostatischen Wechselwirkungen. Eine stärker negativ geladene Oberfläche der unbeschichteten Grundfaser könnte bewirken, dass die erste Polyelektrolytschicht stabiler haftet. Die LbL-Beschichtung sollte auch nach Rückspülungen und Reinigungen stabil sein, daher ist die Bindungsstärke, die auch vom Oberflächenpotential abhängig ist, entscheidend für die Dauerhaftigkeit der Modifizierung.

Die Ladung des Membranmaterials kann durch Verwendung von sulfoniertem PES (sPES) beeinflusst werden. Sulfoniertes PES ist durch zusätzliche Sulfongruppen stärker negativ geladen als das Ausgangsmaterial PES. Dieses Spezialpolymer ist deutlich teurer als Standard-PES und steht auf dem

Weltmarkt zurzeit nicht in großen Mengen zur Verfügung. Um Rohstoff zu sparen wurde versucht, nur die Oberfläche der Filtrationsschicht mit sPES zu verändern, denn dort lagern sich die Polyelektrolyte der LbL-Beschichtung an. Es ist nicht notwendig, die Membranstützstruktur im Inneren der Membran anzupassen. Es wurden also Verfahren getestet, die Membranoberfläche mit sPES anzureichern.

Die modifizierte Membran muss in den Kennzahlen mindestens ebenso gut sein, wie eine ungeänderte Standardmembran. Die Anwendung in der Wasseraufbereitung erfordert Leistungsmerkmale, die einen stabilen und zuverlässigen Betrieb bei kalkulierten Materialkosten ermöglichen. Als wichtigste Kennzahlen sind die Permeabilität ( $L/m^2 \cdot h \cdot bar$ ), die mechanischen Eigenschaften wie Bruchkraft (N), Elastizität als Längenausdehnung (%), Berst- und Kollapsdrücke (bar) und das Retentionsverhalten, das über die Porengrößen und Porengrößenverteilung beschrieben wird, zu nennen.

Eine Änderung des Basispolymers oder Einbringen modifizierter Polymere kann zu einer Änderung der Membrankennzahlen führen. Die hergestellten Membranen müssen deshalb analysiert werden und die erhaltenen Messwerte mit den Spezifikationen der Standardmembran verglichen werden. Bei Abweichungen muss der Spinnprozess angepasst und optimiert werden. Veränderbare Parameter sind hier die gewichtsanteiligen Zusammensetzungen der Polymerlösung und der kapillarbildenden Lösungen, Temperaturen von Mischungen, Dampf und Koagulationsbecken und Geschwindigkeiten. Die Änderungen der Herstellparameter können gezielt kombiniert werden, so dass eine Vielzahl Spinnversuche möglich ist.

Die Kennzahlen für Permeabilität, Bruchkraft und Längenausdehnung konnten erreicht werden, aber die gemessenen Drücke im Berst- und Kollapstest waren sehr niedrig. Das Anbringen des Überdruckes bewirkte ein Ablösen der mit sPES angereicherten Schicht. Es wurden zahlreiche Anpassungen und Modifizierungen durchgeführt, aber es ist nicht gelungen, eine reproduzierbar stabile Faser mit sPES in Multiboretechnik herzustellen. Für den weiteren Projektverlauf war dies unproblematisch, da die Beschichtung der Standardmembran erfolgreich war.

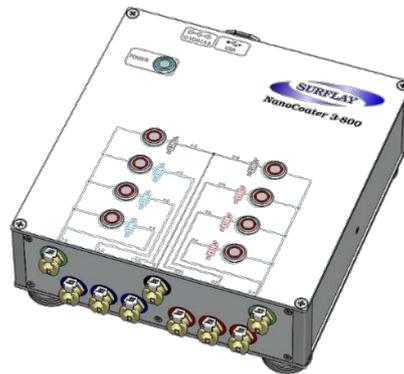
#### *Zusammenfassung zum Einfluss der Membraneigenschaften auf die Beschichtung*

Insgesamt führte keine der Veränderungen der Kapillarmembranen zu einem relevanten Unterschied der resultierenden LbL-beschichteten Membranen. Die zusätzlich aufgebrachte PE-Beschichtung bildet die aktive Trennschicht der Kapillar-NF und ist damit auch ausschlaggebend für das Trennverhalten und die resultierende Permeabilität der Membran. Die Beeinflussung der PE-Randdaten bei der Beschichtung sind demnach ausschlaggebend für das Filtrations- und Trennverhalten der modifizierten Kapillar-NF, siehe AP 1.2.

### II.1.2 AP 1.2 Variation Beschichtungsparameter, Beschichtungsbedingungen (Surflay)

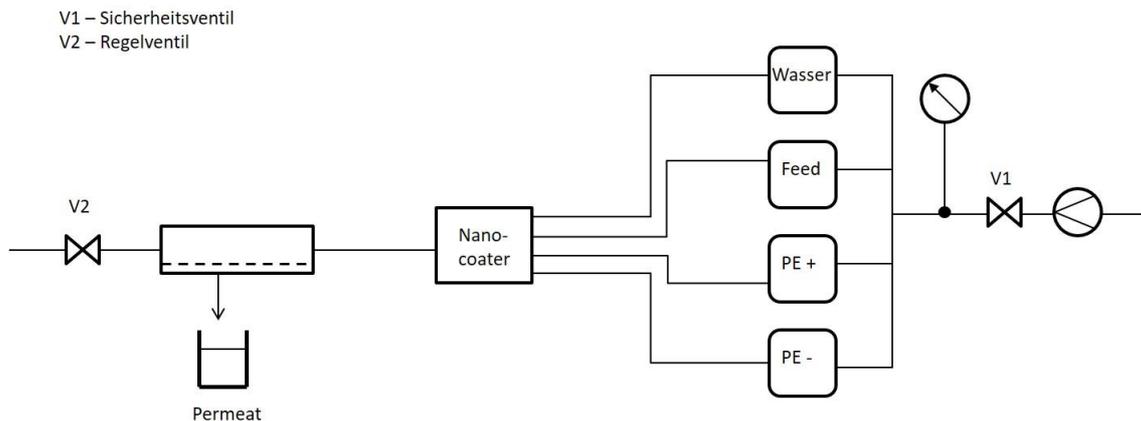
In den ersten Monaten des Projektes wurde die apparative Ausstattung zur reproduzierbaren Beschichtung der inge UF-Membranen sowie zur Bestimmung von Permeabilität und Sulfatrückhalt (Magnesiumsulfat-Modelllösung) bei Surflay und DVGW-TUHH aufgebaut.

Hauptsächlich wurden PES-Membranen mit einer Porengröße von 100 KDa (MWCO) von inge bereitgestellt, um diese mit Polyelektrolyten zu beschichten. Parallel zu den Versuchen bei Surflay beschichtete und testete die DVGW-TUHH Membranen von inge unter verschiedenen Bedingungen.



**Abbildung 10:** Der von Surflay entwickelte NanoCoater zur automatisierten Beschichtung von Hohlfasermembranen (Surflay).

Mit dem von Surflay bereits zuvor entwickelten NanoCoater (Abbildung 10) werden die Membranen abwechselnd mit Polykationen und –anionen beschichtet und dazwischen gespült. Mit diesem System lassen sich computergesteuert beliebig viele Polyelektrolytschichten auf die Membranen aufbringen. Das Steuerungsmodul ist über vier getrennte Zugänge mit den Vorratsbehältern für deionisiertes Wasser, den Feed und den beiden Beschichtungslösungen verbunden (siehe Abbildung 11).



**Abbildung 11:** Aufbau der Beschichtungsanlage mit dem NanoCoater (Surflay)

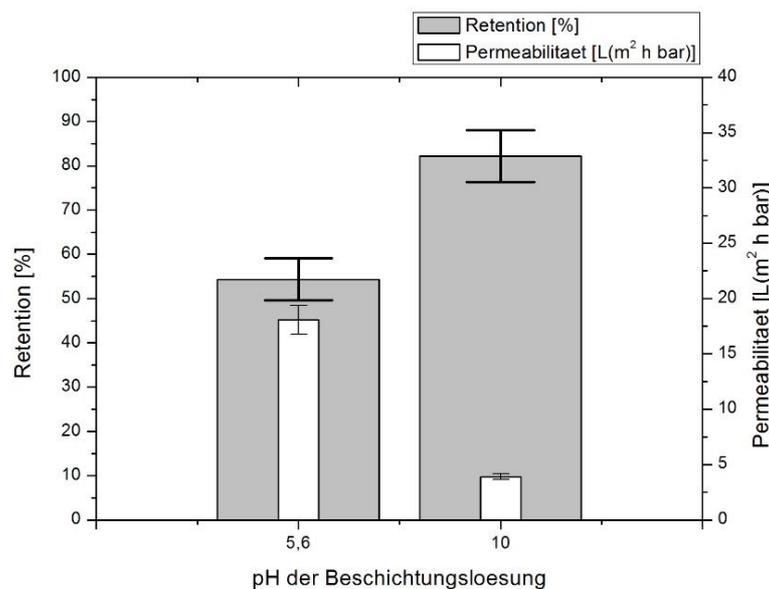
Die Vorratsbehälter für Polyelektrolyte und Wasser stehen unter Überdruck, der durch den Kompressor geliefert wird. Der NanoCoater besitzt zwei getrennte Ausgänge, die über ein Verbindungsstück zusammen in das Membranmodul münden. Polykation und Polyanion laufen über getrennte Zugänge, da die Polyelektrolyte bei Vermischung der Lösungen aggregieren würden. Zwischen dem Ende des Membranmoduls und dem Ausgang für das Retentat befindet sich das Ventil V2, mit dem die Überströmung der Membran manuell eingestellt werden kann. Dadurch kann auch zwischen Dead-End- und Cross-Flow-Betrieb gewechselt werden. Um die Lösungen zu fördern, steht das System unter 0,5 – 1,5 bar Überdruck.

### II.1.2.1 Variation der Polymerkombination (Surflay)

Um die optimale Polymerkombination für einen hohen Sulfatrückhalt, aber auch eine hohe Permeabilität zu finden, wurden von Surflay unterschiedliche Polyelektrolyte zur Beschichtung der Membranen getestet. Zum Einsatz kamen die Kationen Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC) und Polyallylaminhydrochlorid (PAH) sowie die Anionen Polystyrolsulfonat (PSS), Polystyrolsulfonat-co-Maleinsäure (PSS-co-MA), Polyacrylsäure (PAA) und Polymethacrylsäure (PMAA). Getestet wurde mit den jeweils gleichen Polymerkonzentrationen (1 g/L), den gleichen Salzgehalten (0,1 M) und unter vergleichbaren Filtrationsbedingungen. Als wichtiges Gesamtergebnis dieser Untersuchungsreihe ergibt sich, dass das System PDADMAC/PSS das beste Verhältnis zwischen Rückhalt für Sulfat und Permeabilität bietet.

#### PAH/PSS

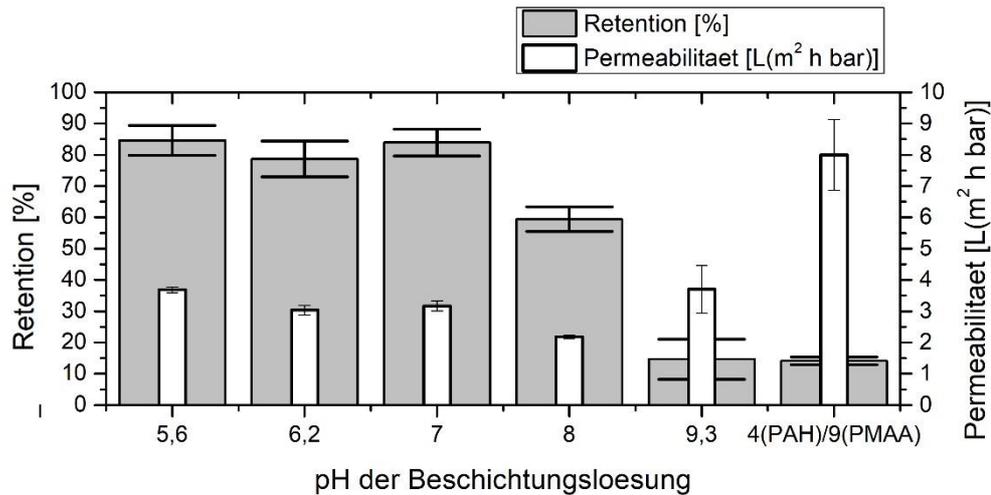
Mit PAH/PSS wird eine Kombination aus einem schwachen, pH-abhängigen Polyelektrolyten und einem starken, pH-unabhängigen Polyelektrolyten verwendet. Die Beschichtung mit (PAH/PSS)<sub>6</sub> bei pH 10 der Beschichtungslösungen zeigte einen Sulfatrückhalt bis zu 80 % (Abbildung 12), jedoch eine niedrige Permeabilität von nur 3 L/(m<sup>2</sup> h bar). Bei einem Beschichtungs-pH von 5,6 liegt die Permeabilität zwar bei 17 L/(m<sup>2</sup> h bar), jedoch wird nur ein Rückhalt von 55% erreicht.



**Abbildung 12:** Permeabilität und Rückhalt von Membranen mit LbL-Beschichtung aus 6 Doppelschichten PAH/PSS; die Beschichtungslösungen wurden auf pH 5,6 oder pH 10 gepuffert, Salzgehalt in der Beschichtungslösung 0,1 M NaCl

#### PAH/PMAA

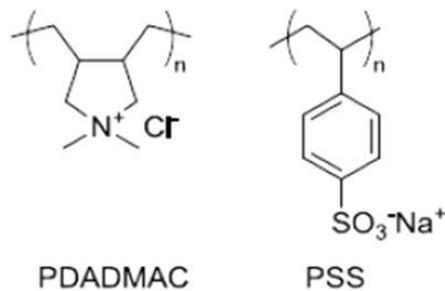
Bei Verwendung der Polyelektrolyte PAH und PMAA, beides schwache Polyelektrolyte, wurde zwar ein hoher Rückhalt, jedoch nur eine niedrige Permeabilität von 3 – 4 L/(m<sup>2</sup> h bar) gemessen. Bei leicht saurem bis neutralem pH ändern sich Permeabilität und Rückhalt kaum. Ab pH 8 sinkt jedoch der Rückhalt und die Permeabilität steigt an, was sich ungünstig auf das Filtrationsergebnis auswirkt (Abbildung 13). Interessanterweise macht es keinen Unterschied, ob PAH oder PMAA als letzte Schicht aufgebracht wurde, was bedeutet, dass diese Beschichtung allein durch die Porengröße Sulfat zurückhält, nicht durch die Ladung der äußeren Schicht.



**Abbildung 13:** Permeabilität und Rückhalt von Membranen mit Beschichtung aus PAH und PMAA, Beschichtung erfolgte bei unterschiedlichen pH Werten

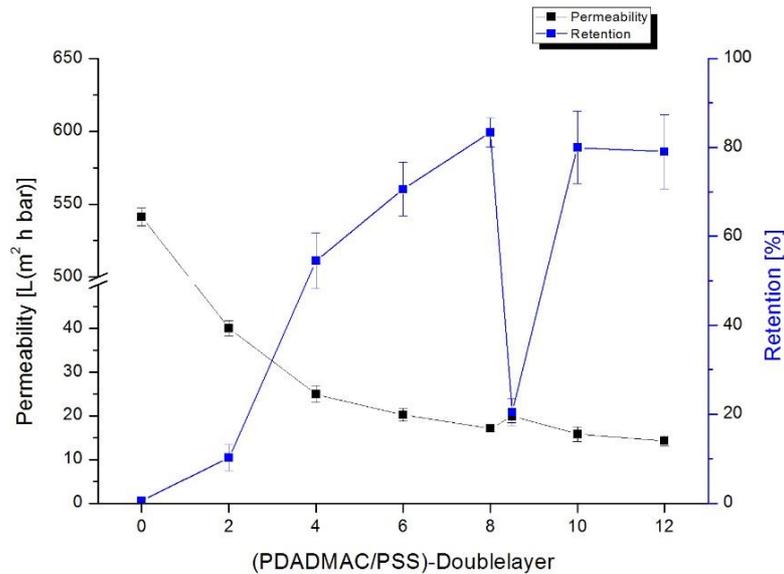
#### PDADMAC/PSS

Polydiallyldimethylammoniumchlorid/Polystyrolsulfonat (PDADMAC/PSS), siehe Abbildung 14, sind beide starke Polyelektrolyte, das bedeutet unabhängig vom pH-Wert. Zudem ist die Beschichtung unempfindlich gegen Behandlung mit Hypochlorit, das häufig angewendet wird, um Fouling von der Membran zu entfernen [25].



**Abbildung 14:** Strukturformeln von PDADMAC und PSS

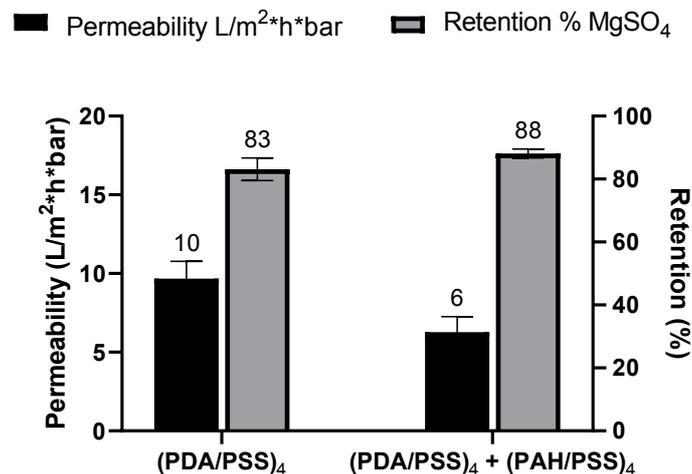
Es wurde zunächst eine steigende Anzahl an Doppelschichten (double layer, DL) auf die Membran aufgebracht und nach jeder Doppelschicht Retention und Rückhalt gemessen. Eine weitere Messung wurde nach 8,5 Doppelschichten durchgeführt. Hier liegt als letzte Schicht PDADMAC vor. Dabei bricht der Rückhalt für Magnesiumsulfat auf 20 % ein und die Permeabilität steigt leicht an (Abbildung 15). Eine Beschichtung mit PDADMAC als letzter Schicht ist also ungünstig, während das Trennverhalten der Beschichtungen mit 8 oder mehr Doppelschichten (PSS als letzte Schicht) als gut zu bewerten ist.



**Abbildung 15.** Permeabilität und Rückhalt beschichteter Membranen in Abhängigkeit der Schichtzahl, bei Layer 8,5 (äußere Schicht PDADMAC) wurde eine zusätzliche Messung durchgeführt

#### Kompositbeschichtung (Surflay)

Um die Vorteile einer lockeren Beschichtung mit hoher Permeabilität (PDADMAC/PSS) und einer dichten Beschichtung mit hohem Rückhalt (PAH/PSS) zu kombinieren, wurde die Wirksamkeit sogenannter Kompositbeschichtungen, also der Mischung zweier Polyelektrolytsysteme, getestet. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Kompositbeschichtung keinen Vorteil für die Permeabilität und den Rückhalt bringt (Abbildung 16). Die Permeabilität sinkt durch die Aufbringung zusätzlicher Schichten, der Sulfatrückhalt steigt jedoch nicht signifikant an.

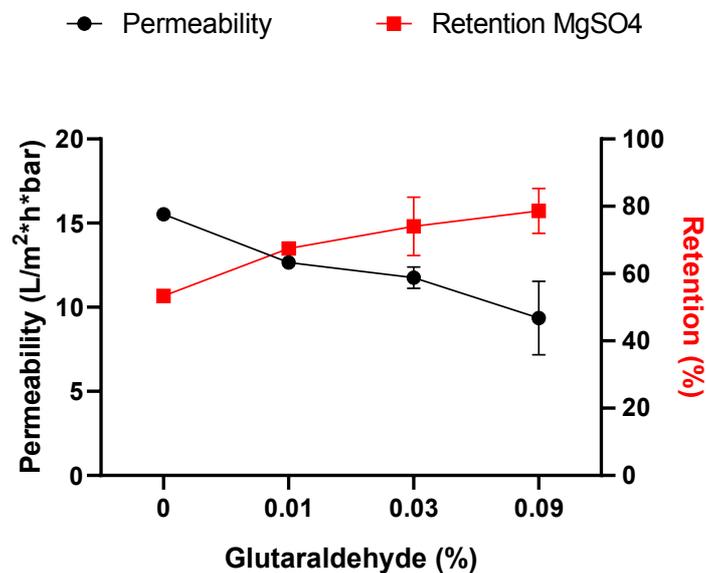


**Abbildung 16:** Permeabilität und Rückhalt für Membranen mit Kompositbeschichtung

#### Crosslinking (Surflay)

Eine Möglichkeit die Dichte der LbL-Membran zu verändern, ist die Schichten chemisch quer zu vernetzen (crosslinking). Durch zusätzliche Bindungen zwischen den Schichten verringert sich die Porenweite. Die Aminogruppen von PAH können mit Glutaraldehyd untereinander vernetzt werden, was zu einer dichteren Beschichtung und geringerer Porengrößen führt. Im Versuch wurde die Glutaraldehyd-Konzentration variiert (Kontaktzeit 1 h). Wie zu erwarten, sinkt die Permeabilität mit

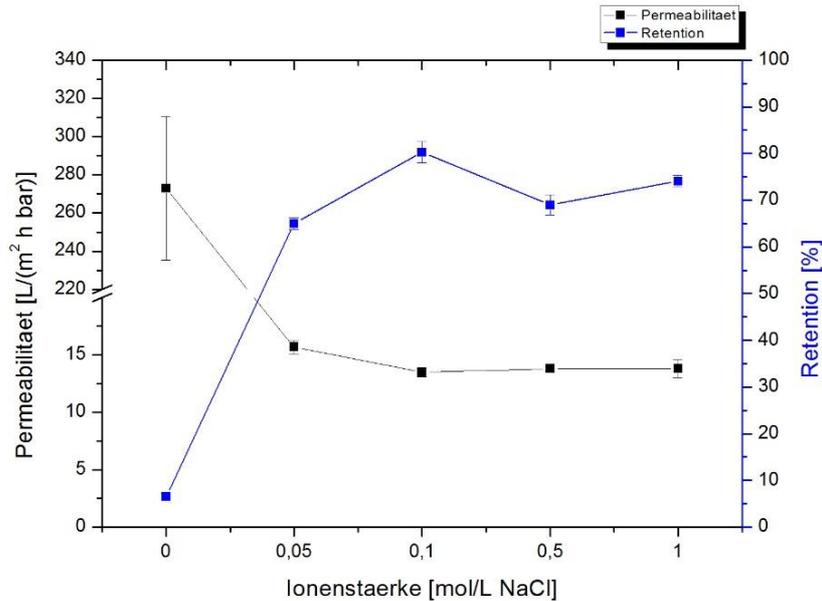
steigender Quervernetzung und der Rückhalt steigt an (Abbildung 17). Hier gilt jedoch auch wieder, dass ein steigender Rückhalt mit einer sinkenden Permeabilität einhergeht.



**Abbildung 17:** Permeabilität und Rückhalt von Membranen mit (PAH/PSS)<sub>4</sub> Beschichtung mit Crosslinking durch Glutaraldehyd, Abhängigkeit von der GA-Konzentration (Inkubationszeit: 1h bei Raumtemperatur)

#### II.1.2.2 Optimierung des Salzgehalts in den Beschichtungslösungen (Surflay)

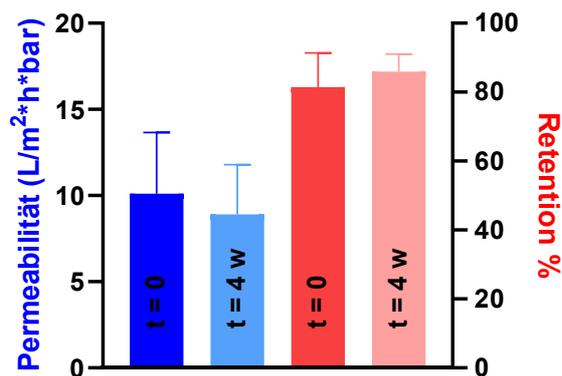
Das Polyelektrolytssystem (PDADMAC/PSS) sollte im weiteren Schritt hinsichtlich Salzgehalt in den Beschichtungslösungen optimiert werden. Je höher die Ionenstärke in den Beschichtungslösungen ist, desto mehr Ladungen in der Beschichtung werden abgeschirmt und desto dicker werden die Schichten. Gleichzeitig ist die Schicht weniger dicht und Wassermoleküle und gelöste Stoffe können besser hindurchwandern. Damit steigt auch die Permeabilität, der Rückhalt sinkt. Wird der Salzgehalt zu niedrig, sind sehr wenige Ladungen abgeschirmt und die Polyelektrolyte bilden sehr dünne Schichten. Diese dünnen Schichten sind auch nicht in der Lage, gelöste Substanzen zurückzuhalten. Das Optimum des Salzgehaltes wurde durch Versuche mit Variation des Salzgehaltes bei der Beschichtung mit PDADMAC/PSS bestimmt, siehe Abbildung 18. Hieraus wird ein optimaler Salzgehalt von 0,1 M NaCl abgeleitet und in den weiteren Versuchen verwendet.



**Abbildung 18:** Permeabilität und Rückhalt beschichteter Membranen in Abhängigkeit vom Salzgehalt in der Beschichtungslösung, die Beschichtung besteht aus 8 Doppelschichten PDADMAC/PSS

### II.1.2.3 Lagerungsstabilität (Surflay)

Die Lagerungsstabilität wurde durch trockene Lagerung der in Glycerol konservierten Membran überprüft. Die Permeabilität und der Rückhalt für Magnesiumsulfat wurden zuvor gemessen, die Membran in 15% Glycerol konserviert und dann 4 Wochen bei Raumtemperatur gelagert. Die Membran wurde dann wieder rehydriert und das Glycerol ausgewaschen. Danach wurden Permeabilität und Rückhalt erneut bestimmt. Es zeigte sich, dass sich weder Permeabilität noch Rückhalt signifikant geändert haben (Abbildung 19), d.h. bei diesen Lagerungsbedingungen ist die Beschichtung aus PDADMAC/PSS stabil.



**Abbildung 19:** Permeabilität und Rückhalt der konservierten Membranen vor und nach 4 Wochen trockener Lagerung, Membranen mit 8 Doppelschichten und 0,1 M NaCl beschichtet

### II.1.3 AP 1.3 Anpassung für Längen > 1 m, Adaptation Apparatur (DVGW-TUHH)

Zur Beschichtung größerer Filtrationsmodule (15 Fasern, 0,9 mm Kapillardurchmesser, 1,5 m Länge, ~ 0,45 m<sup>2</sup> Membranfläche) hat DVGW-TUHH einen neuen Beschichtungsaufbau in Anlehnung an den Surflay-Nanocoater gebaut. Hierbei wurde die kapillare Membran vertikal angeordnet und mittels Ventilschaltung kontrolliert durchströmt. Dabei wurde zunächst Polykationenlösung vom Konzentratauslass in die Kapillaren eingebracht und mit einer Kontaktzeit von 5 min in den Kapillaren stehengelassen. Eine statische Beschichtung (Beschichtung ohne Permeation der PE-Lösung durch die Membran) konnte erreicht werden, indem der Konzentratauslass mit dem Permeatauslass verbunden wurde, um den hydrostatischen Druck auf beiden Seiten der Membran auszugleichen. Nach der Kontaktzeit wurde die Lösung aus den Kapillaren abgelassen und der Vorgang mit frischer Polykationenlösung wiederholt, um Fehlstellen z.B. durch Luftpneinschlüsse zu vermeiden. Danach wurden die Kapillaren zum Spülen vier Mal mit Wasser gefüllt und geleert. Der Vorgang wurde analog mit den Polyanionen durchgeführt und für die entsprechende Anzahl an Doppelschichten wiederholt. Durch dieses Verfahren konnte ein MgSO<sub>4</sub>-Rückhalt im Technikum von ca. 90 % bei einer Permeabilität von ca. 15 L/(m<sup>2</sup> h bar) bei einem Flux von 35 L/(m<sup>2</sup> h) und einer Überströmgeschwindigkeit von 1 m/s erreicht werden, was der Performance der beschichteten Labormodulen weitgehend entspricht. Eine statische Beschichtung längerer Membranmodule ist also möglich und wurde für die Technikumsmodule für AP 3 und AP 4 durchgeführt.

### II.1.4 AP 1.4 LbL-Beschichtung nach Variation Spinning (inge)

Wie in Kapitel II.1.1 zu AP 1.1 beschrieben, waren die Versuche zur Variation des Spinning mit Hilfe von sPES nicht erfolgreich. Das Ziel war, die negative Ladungsdichte der Membranoberfläche zu erhöhen, um eine bessere Haftung der LbL-Beschichtung zu erreichen. Es konnten aber keine stabilen Membranen erzeugt werden. Da die Beschichtung der Standardmembran erfolgreich war, wurde der Fokus auf die Variation der Beschichtungsparameter und Beschichtungsbedingungen in AP 1.2 gelegt.

### II.1.5 Zusammenfassung AP 1

Ziel der Versuche war es, eine optimierte Layer-by-Layer Beschichtung für Hohlfaser-UF-Membranen zu finden. Dies wurde in den hier beschriebenen Experimenten umgesetzt. Der Meilenstein M1 wurde erreicht.

	Inhalt Meilenstein	geplanter Abschluss	tatsächlicher Abschluss
M 1	LbL-Beschichtung UF reproduzierbar, stabil, optimiert	Monat 6	Monat 6

Die LbL-Beschichtung für die UF-Membranen von inge wurde hinsichtlich der Anzahl der Doppelschichten und des Salzgehalts in den Beschichtungslösungen optimiert. Die für die Rückhaltung von Sulfat optimale Beschichtung mit der höchsten Permeabilität ist PDADMAC/PSS. Es müssen mindestens 8 Doppelschichten mit einem Salzgehalt von 0,1 M NaCl aufgebracht werden. Es werden reproduzierbar eine Permeabilität von 12 - 14 L/ m<sup>2</sup> h bar und ein Rückhalt für Magnesiumsulfat von 80 – 85 % erreicht.

## II.2 Ergebnisse AP2: Entwicklung der Kapillar-NF, Modulentwicklung

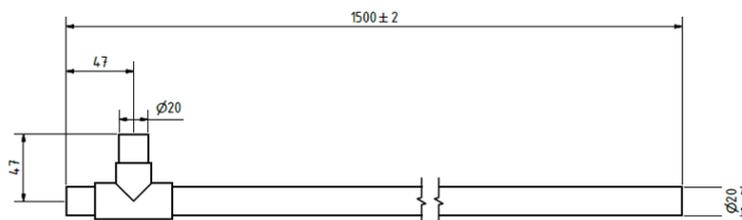
### II.2.1 AP 2.1 Potting kleiner Kapillar-NF-Module (inge)

Für die Entwicklung und Optimierung der Beschichtung wurden durch inge unterschiedliche Einzelfasermodule gebaut, ein Beispiel zeigt Abbildung 20. Die Module verfügen über Zulauf-, Retentat- und Permeatanschluss. Eine Beschichtung mit definierten Drücken und eine Filtration zur Beurteilung der Beschichtung konnte mit diesen Modulen durchgeführt werden. Bei den Versuchen wurde über den Filtratanschluss auch ein Backwash durchgeführt, um Fouling/Scaling zu reduzieren.



**Abbildung 20:** Einzelfaser-Modul, hergestellt von inge, für Beschichtungs- und Filtrationsversuche im Labormaßstab

Für die Versuche im Technikum stellte inge Module mit einer Filtrationsfläche von 0,45m<sup>2</sup> her. Die Module sind 1500mm lang, analog zu inge Standardmodulen.



**Abbildung 21:** Geometrie eines Moduls für Technikumsversuche, hergestellt von inge

### II.2.2 AP 2.2 Betriebsverhalten kleiner und größerer Module $p > 3$ bar (DVGW-TUHH)

Das Betriebsverhalten der Membranen wurde in segmentierten Modulen mit 4 Segmenten von je 30 cm Länge untersucht. Bei Erhöhung des Transmembrandrucks (TMP) erhöht sich der Flux entsprechend, d.h. die Permeabilität bleibt gleich. Bei einer starken Erhöhung des TMP ( $> 5$  bar) wurde eine leichte Abnahme des Sulfatrückhalts beobachtet. Dieser variierte mit der Strömungsgeschwindigkeit, und zwar nur in den hinteren Segmenten der Membran. Damit wird die Veränderung des Rückhalts der Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit zugeschrieben und in AP3.2 näher erläutert. Die Stabilität der Membran wurde bis zu einem TMP von 7 bar gezeigt, sie hat damit einen ausreichend breiten Betriebsbereich.

### II.2.3 AP 2.3 Cross-Flow und Backwash-Anpassungen Testanlage (DVGW-TUHH)

Die Membranen wurden im Labor und im Technikum vorwiegend im Cross-Flow (CF) betrieben. Im Labor wurde die CF-Geschwindigkeit bzw. der CF-Volumenstrom händisch angepasst, wobei das Rezirkulat in den Vorlagebehälter zurückgeführt wurde. In der Anlage im Technikum wurde der CF-

Volumenstrom durch eine Rezirkulation mit automatisierter Pumpe realisiert. Hierbei bestand die Möglichkeit, sowohl im Rohwasser / Vorlagebehälter, als auch vom Wasser direkt vor dem Membraneintritt (Gemisch aus Rohwasser und Rezirkulation) Proben zur Analytik zu entnehmen.

Hydraulischer Backwash (hydr. BW) wurde im Labor händisch durch Anlegen eines Drucks auf der Permeatseite realisiert, wobei der Rückspülflux fortlaufend gravimetrisch ermittelt wurde. Die Stabilität gegenüber Reinigungslösungen wurde durch Einspülen und Einlegen der Membranen in entsprechende Lösungen realisiert. Für chemisch unterstütztes Rückspülen (CEB) wurde ein hydr. BW mit entsprechenden Lösungen bei angepasstem Flux durchgeführt.

Die Anlage im Technikumsmaßstab verfügte über einen automatisierten hydr. BW durch eine volumenstromgeregelte Rückspülpumpe. Die Möglichkeit eines CEB wurde durch Dosierstellen für Säure und Lauge oder Oxidationsmittel im Rückspülvolumenstrom realisiert. Der BW konnte entweder manuell oder automatisiert zeitlich oder durch Überschreiten eines gewählten TMP (bei konstantem Flux) / Unterschreiten eines gewählten Flux (bei konstantem TMP) ausgelöst werden.

#### II.2.4 AP 2.4 Empfehlung für Umsetzung in Industriemodule (inge)

Die Umsetzung der Beschichtung als großtechnischer Prozess stellt eine besondere Herausforderung dar. Aber auch weil die Kapillar-NF innerhalb der DuPont (zu der Inge seit 2020 gehört) als interessant und zukunftsweisend eingeschätzt wird, wurden für ein Upscaling schon erste Planungen und grobe Berechnungen durchgeführt. Die Beschichtung soll im automatisierten Prozess an Großmodulen möglich sein. Um flexibel auf Kundenwünsche eingehen zu können, sollen alle Modultypen beschichtet werden können. Die PE Lösungen sollen rezirkuliert werden, und immer nach Bedarf nachgeschärft und durch Filtration partikelfrei gehalten werden. Die Modulproduktion erfolgt im sogenannten Batchbetrieb, eine Modulbatch umfasst acht Module, die dann auch parallel gecoated werden sollten. Auch das Wasser für die Spülschritte zwischen den Coatings soll laut ersten Planungen recycelt werden.

Der Coating Prozess kann durch die Erfahrungen im Technikumsmaßstab gut abgebildet werden. Das Recycling der PE Lösungen und des Spülwassers muss in einem eigenen Projekt betrachtet werden. Für die Aufbereitung des Prozesswassers werden unterschiedliche Membranverfahren benötigt. Die Entsorgung der Konzentrate wird als unproblematisch eingeschätzt. Neben Kosten für die Anlage mit Tanks und Lösungs- und Wasseraufbereitung muss der Platzbedarf beachtet werden.

## II.3 Ergebnisse AP3: Entwicklung der Kapillar-NF, Betrieb Labor/Technikum

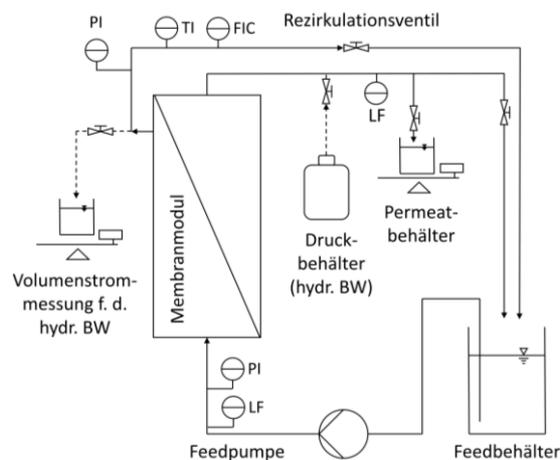
### II.3.1 AP 3.1 Literaturrecherche alle Verfahren

Zu Projektbeginn wurde eine Literaturrecherche zu den Verfahren LPRO und CARIX sowie der Möglichkeit der LbL-Beschichtung durchgeführt. Eine Zusammenfassung zur LbL-Beschichtung findet sich in der Veröffentlichung von DVGW-TUHH und Surflay, die aus dem Projekt entstanden ist [28]. Entsprechend wird der Stand zum CARIX-Verfahren in einer Veröffentlichung von BWB (Benne, noch nicht veröffentlicht, siehe Kapitel II.10.4) dargestellt.

Umfangreiche Literaturdaten wurden für die Arbeiten zum Life Cycle Assessment (LCA) und zur Kostenschätzung zusammengestellt, siehe dazu Tabelle 27 und Anhang zur LCA.

### II.3.2 AP 3.2 Etablierung Labor- / Technikumsbedingungen für Testung (DVGW-TUHH)

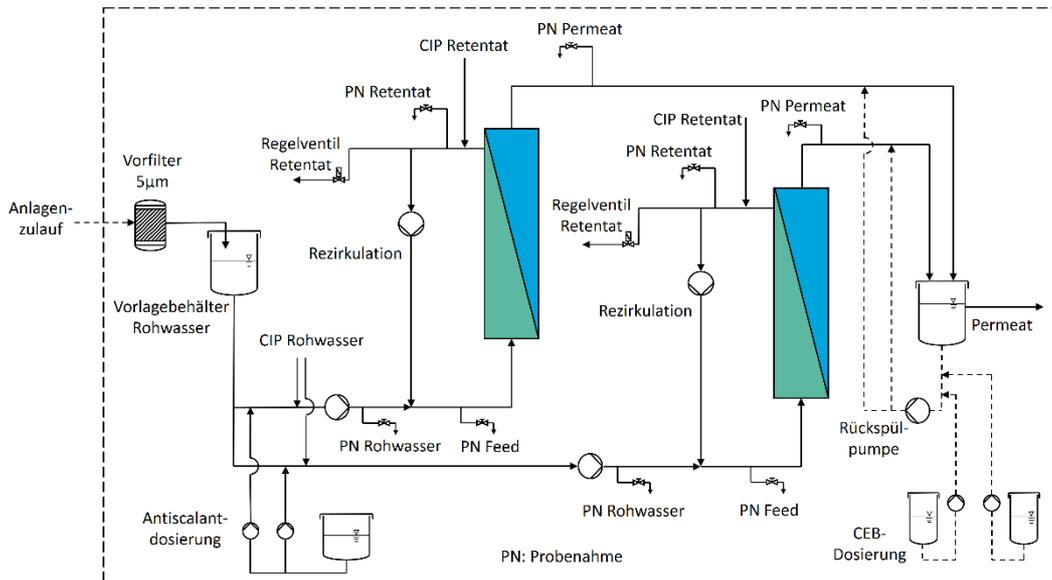
Um unterschiedliche Einflussfaktoren beim Betrieb der modifizierten Membranen zu untersuchen, wurde im Labor an der DVGW-TUHH hauptsächlich mit einem Membransystem gearbeitet. Als PE wurden hierbei PDADMAC und PSS verwendet, welches sich als vorteilhaftes Polymersystem herausgestellt hat. Membranen wurden vorwiegend mit 8 Doppelschichten (DL) PDADMAC/PSS mit großen Molekulargewichten (PDADMAC: 400 – 500 kDa, PSS: 1.000 kDa) beschichtet. Sofern nicht weiter spezifiziert wird, beziehen sich die dargestellten Ergebnisse auf dieses System. Membranen „im Labormaßstab“ sind hier einzelne beschichtete Membranfasern mit einer Länge von ca. 30 cm. Das Schema der Laboranlage, in der die Membranen getestet wurden, ist in Abbildung 22 dargestellt.



**Abbildung 22:** Schematische Darstellung der Versuchsanlage im Labormaßstab (DVGW-TUHH)

Zudem wurden Membranen im Technikumsmaßstab beschichtet und getestet. Das Anlagenschema der Versuchsanlage im Technikumsmaßstab ist in Abbildung 23 dargestellt. Die Anlage wurde als zweistraßige Versuchsanlage realisiert, sodass zeitgleich zwei Membranmodule mit unterschiedlicher Beschichtung oder bei unterschiedlichen Betriebseinstellungen automatisiert getestet werden konnten. Als Betriebsbedingungen konnten konstante Werte für Flux, Cross-Flow-Strömungsgeschwindigkeit, Ausbeute, Intervalle des hydr. BW und CEB und Rückspülbedingungen eingestellt werden. Druckmessungen befanden sich jeweils im Feed, Retentat und Permeat, Durchflussmessungen befanden sich im Anlagenzulauf, Zulauf zu den einzelnen Straßen, Rezirkulation, Retentat und Permeat. Die Leitfähigkeit wurde im Zulauf zu den einzelnen Straßen, Feed und Permeat aufgenommen, die Temperatur nur im Zulauf zu den einzelnen Straßen. Der pH wurde im Permeat

gemessen. Diese Anlage wurde auch für den Betrieb im Wasserwerk (AP 4.5) eingesetzt und der Anlagenzulauf an das Reinwasser der jeweiligen Wasserwerke angeschlossen.



**Abbildung 23:** Schematische Darstellung der Anlage im Technikumsmaßstab (DVGW-TUHH)

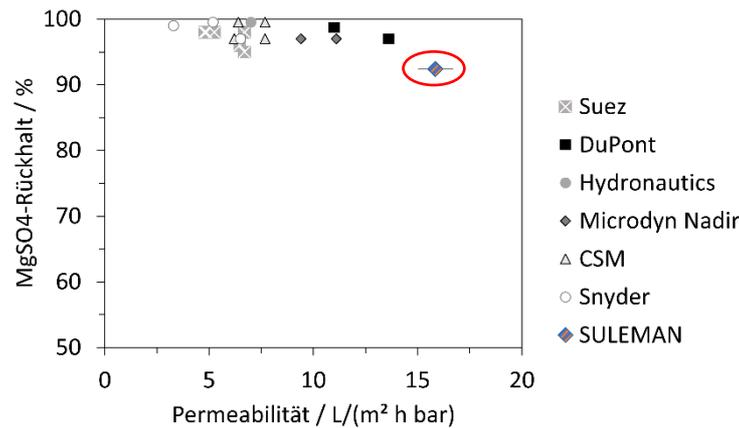
Ziel war es, Membranmodule herzustellen und die Rahmenbedingungen für den kontinuierlichen Betrieb der modifizierten Membranen zu bestimmen. Sowohl Labormodule, als auch Module im halbtechnischen Maßstab konnten hergestellt, erfolgreich modifiziert und umfangreich in den geplanten Versuchsanlagen getestet werden. Der etablierte Beschichtungsprozess aus dem Labor konnte erfolgreich auf Module im halbtechnischen Maßstab mit den Längen der Industriemodule und mehreren Fasern hochskaliert werden. Damit bilden die Beschichtungsergebnisse die Grundlage für die weiterführende Entwicklung und Umsetzung in Industriemodule.

	Inhalt Meilenstein	geplanter Abschluss	tatsächlicher Abschluss
M 2a	Module für Laboreinsatz hergestellt	Monat 12	Monat 12
M 2b	Module für kontinuierlichen Technikums-Einsatz hergestellt	Monat 18	Monat 22

### II.3.3 AP 3.3 Versuche MWCO, Rückhalte, Ausbeuten (DVGW-TUHH)

#### II.3.3.1 Rückhalt für $MgSO_4$ (DVGW-TUHH)

Zunächst wurde der Rückhalt für  $MgSO_4$ -Einzellösungen untersucht, um die Performance der neuen Kapillar-NF im Vergleich zu kommerziell verfügbaren NF-Membranen, einordnen zu können. Hierfür wurde die Membran unter ähnlichen Betriebsbedingungen getestet (Cross-Flow (CF), turbulente Strömungsbedingungen ( $Re \sim 5000$ ), Feedkonzentration 2 g/L  $MgSO_4$ , Ausbeute 25 %) wie in den Datenblättern der kommerziellen Membranen angegeben. Das Retentat wurde in den Vorlagebehälter zurückgeführt. Die Membranen erreichten hierbei einen Rückhalt von ca. 92 % bei einer Permeabilität von ca. 15 L/(m<sup>2</sup> h bar). Abbildung 24 ordnet den Rückhalt und die Permeabilität der LbL-modifizierten Kapillar-NF in kommerziell verfügbare Membrandaten ein (Daten aus Datenblättern der Hersteller). Dieses Ergebnis wurde von den Projektpartnern schon veröffentlicht [29]. Für alle aufgeführten Daten wurde der osmotische Druck der Feedlösung in der Kernströmung abgeschätzt und bei der Betrachtung der Permeabilität mit einbezogen.



**Abbildung 24:** MgSO<sub>4</sub>-Rückhalt vs. Permeabilität der LbL modifizierten Kap.-NF („SULEMAN“, rot eingekreist) im Vergleich mit kommerziell verfügbaren NF-Membranen

Die Performance der LbL-modifizierten Membranen liegt generell im Bereich kommerziell verfügbarer NF-Membranen, wobei die Permeabilität etwas höher und der Rückhalt der Membranen etwas geringer ist. Mögliche Gründe sind:

- Die LbL-Schicht ist evtl. weniger dicht als die aktive Polymerschicht kommerzieller NF-Membranen, sodass die Permeation von Wasser eine geringere Triebkraft benötigt, was jedoch auch einen erhöhten Transport von gelösten Ionen wie SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ermöglicht.
- Das Zetapotential der Kapillar-NF ist weniger stark negativ ausgeprägt als beispielsweise das der NF270, was ggf. die elektrostatische Abstoßung des zweiwertig negativen Sulfats und dessen Rückhalt verringert.
- Diffusionskoeffizienten für die Permeation von Sulfat durch die PE-Beschichtung wurden nicht weiter untersucht, könnten jedoch evtl. ebenfalls einen Einfluss auf die Trennleistung der Membranen haben.

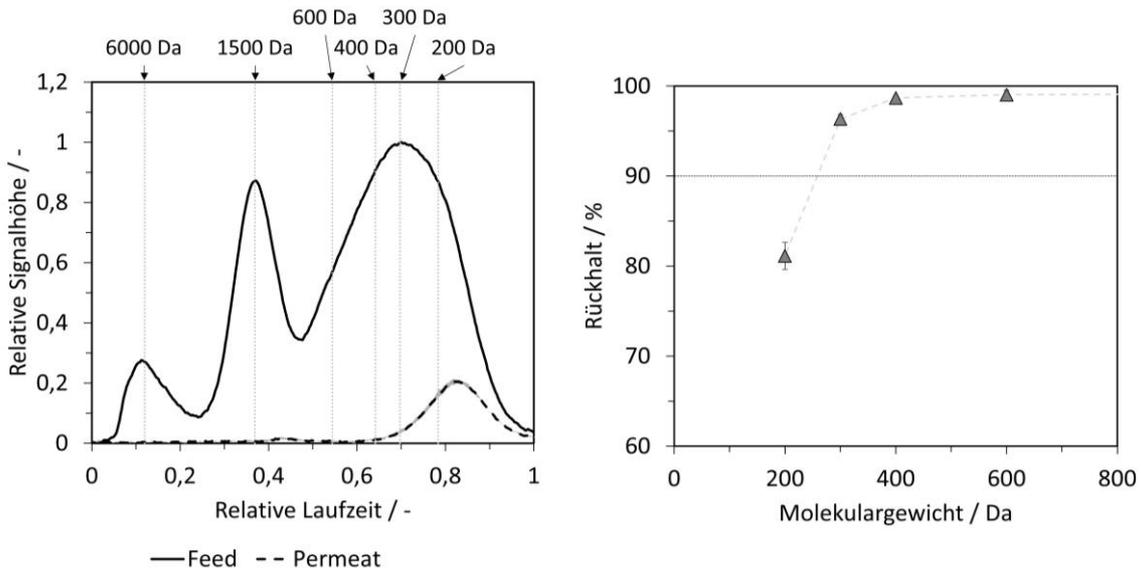
Insgesamt muss beachtet werden, dass die hier dargestellten Versuche bei turbulenter Strömung und im Labormaßstab durchgeführt wurden. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit und der Membranlänge wird unten weitergehend erläutert.

### II.3.3.2 Trenngrenze der beschichteten Membranen (DVGW-TUHH)

Um den MWCO der Membranen zu bestimmen, wurden die Membranen mit einer Polyethylenglycol (PEG)-Mischung mit unterschiedlichen Molekulargewichten im CF bei einer Überströmgeschwindigkeit von 1 m/s und einem Flux von 35 L/(m<sup>2</sup> h) getestet. Da bei diesen Versuchen der reine Rückhalt der Membranen und nicht der Energieaufwand von Interesse war, wurde eine hohe Überströmgeschwindigkeit gewählt. Die Feed- und Permeatzusammensetzung wurde mittels Flüssigchromatografie mit organischer Kohlenstoffdetektion (LC-OCD) untersucht und verglichen. Die Analytik mittels LC-OCD kann mit Nutzungsdauer und Art der verwendeten Säule variieren. Daher wurde die Laufzeit der Detektion auf das Signal der Feedkurve normiert. Versuchsbeginn (t=0) entspricht hierbei einem ersten Anstieg im Signal für die Feedkurve und t=1 entspricht dem letzten Signal der Feedkurve, bevor die Basislinie der Messung wieder erreicht wird. Durch Analyse einzelner PEGs mit den jeweiligen Molekulargewichten (200, 300, 400, 600, 1500, und 6000 Da) kann die relative Laufzeit den entsprechenden Molekulargewichten zugeordnet werden.

In Abbildung 25 ist der Verlauf der Feed- und Permeatkurve der PEGs für zwei der modifizierten Membranen dargestellt. Die Markierungen stellen den Zeitpunkt der zuvor ermittelten Peakmaxima der PEG-Einzelpeaks dar. Aus den Daten geht hervor, dass die Membran einen großen Teil der PEG

zurückhalten kann. Molekulargewichte von 6000, 1500 und 600 Da werden nahezu vollständig zurückgehalten. Ab einer relativen Laufzeit von ca. 0,6 steigt das Signal der Permeatkurve an, was einen verringerten Rückhalt bedeutet. Ab einer relativen Laufzeit von ca. 0,8 nähert sich die Permeatkurve an die Feedkurve an. Werden die Rückhalte zu den relativen Laufzeiten der Einzelpeaks berechnet, so zeigt sich, dass bis zu einem Molekulargewicht von > 300 Da der Rückhalt > 90 % ist. Bei einem Molekulargewicht von 200 Da liegt der Rückhalt nur noch bei ca. 70 %. Es resultiert ein MWCO von ca. 280 Da bei entsprechender Strömungsgeschwindigkeit. Damit liegt der MWCO der neu entwickelten Kapillar-NF im Bereich kommerziell verfügbarer NF-Membranen.



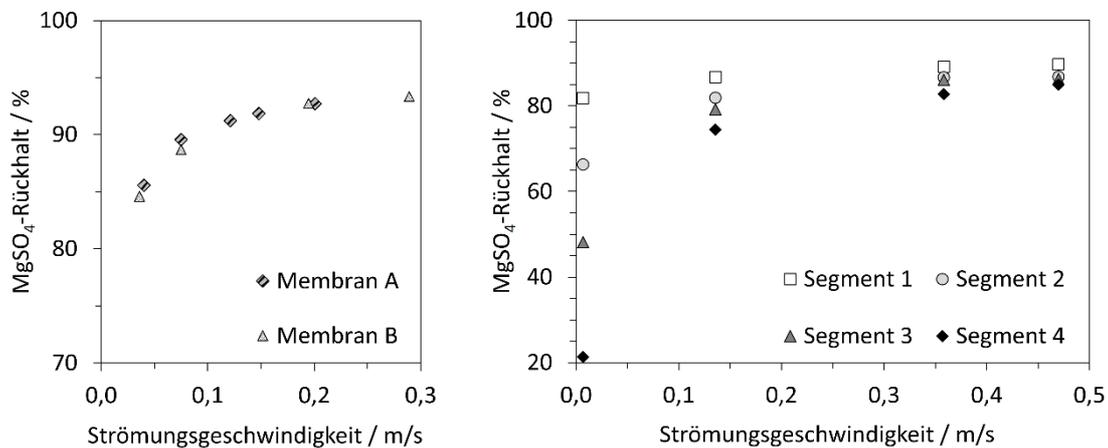
**Abbildung 25:** Links: Verlauf der relativen Signalstärke der Feedlösung und der Permeatlösungen nach Filtration einer PEG-Mischung mit PEGs mit unterschiedlichem Molekulargewicht; Rechts: Errechneter PEG-Rückhalt zu den relativen Laufzeitpunkten des Peakmaximums aus der PEG-Einzelpeakbestimmung; gestrichelte Linien dienen nur zur visuellen Erfassung

### II.3.3.3 Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit (DVGW-TUHH)

Ein Unterschied zwischen der Kapillar-NF und kommerziell verfügbarer NF ist die Geometrie der Membranmodule. Kommerziell verfügbare Membranen werden meist als Spiralwickelmodule mit Feedspacer realisiert. Der Feedspacer erzeugt turbulente Strömung, was die Konzentrationspolarisation (CP) vermindert. Kapillarmembranen enthalten keinen Spacer, die Strömungsbedingungen ergeben sich durch die Strömungsgeschwindigkeit in den Kapillaren. Für die Kapillarmembranen mit einem Kapillardurchmesser von 0,9 mm wird eine turbulente Strömung ( $Re > 2300$ ) erst bei Strömungsgeschwindigkeiten von > 2,56 m/s erreicht, wodurch für den Betrieb im turbulenten Strömungsbereich ein sehr großer CF-Volumenstrom benötigt würde, begleitet von hohen Druckverlusten über die Membranlänge. Hingegen wird im laminaren Strömungsbereich eine laminare Grenzschicht an der Membranoberfläche ausgebildet. Durch den Rückhalt der Membran kommt es, abhängig von der laminaren Grenzschichtdicke, zur Ausbildung eines Konzentrationsprofils und einer erhöhten Konzentration an der Membranoberfläche (Konzentrationspolarisation, CP).

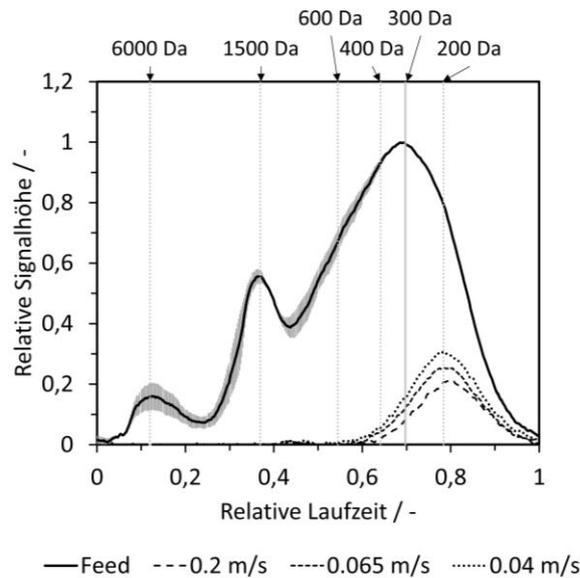
Um den Einfluss der Strömungsbedingungen zu untersuchen, wurden Membranen im Labor bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten betrieben und der  $MgSO_4$ -Rückhalt bestimmt (Abbildung 26). Wenn die Strömungsgeschwindigkeit einen Wert von 0,15 m/s ( $Re \sim 260$ ) unterschreitet, nimmt der  $MgSO_4$ -Rückhalt deutlich ab. Neben der Strömungsgeschwindigkeit hängt die Dicke der laminaren Grenzschicht zusätzlich von der Länge der durchströmten Kapillaren ab.

Um beide Einflüsse gemeinsam zu untersuchen, wurden Membranmodule in vier Segmente mit jeweils 30 cm Länge (1,2 m Gesamtlänge) unterteilt, wobei das Permeat der einzelnen Segmente jeweils separat aufgefangen und untersucht wurde. Abbildung 26 stellt den  $\text{MgSO}_4$ -Rückhalt für die einzelnen Segmente bezogen auf die Konzentration am Membraneintritt über unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten am Membranaustritt dar. Der Rückhalt nimmt über die Membranlänge (S1 – S4) ab. Während der Filtration kommt es durch die zurückgehaltenen Substanzen zu einer Konzentrationserhöhung über die Länge, sodass die Konzentration im Permeat über die Länge der Membran zunimmt. Segment 1 zeigt hierbei einen ähnlichen Verlauf wie die Labormodule, da die Länge gleich ist. In Segment 1 nimmt der Rückhalt erst bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ca.  $< 0,15$  m/s ab und verringert sich bei sehr niedriger Strömungsgeschwindigkeit auf ca. 80 %. Die Abnahme des Rückhalts tritt bei Segment 4, welches am Membranaustritt angeordnet ist, schon bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten ( $< 0,5$  m/s) auf. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von ca.  $0,14$  m/s wurde im Segment 4 noch ein Rückhalt von ca. 70 % erreicht. Insgesamt kommt es über die Membranlänge nicht nur zu einem generell geringeren  $\text{MgSO}_4$ -Rückhalt, sondern zudem noch zu einem stärkeren Abfall bei einer Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit.



**Abbildung 26:** Links: Abhängigkeit des  $\text{MgSO}_4$ -Rückhalts von der Strömungsgeschwindigkeit für zwei 30 cm - Labormodule; Rechts: Abhängigkeit des  $\text{MgSO}_4$ -Rückhalts von der Strömungsgeschwindigkeit über die Membranlänge eines segmentierten Moduls; 4 Segmente à 30 cm, Versuche bei einem Flux von  $35 - 40 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$  und Raumtemperatur

Um einen möglichen Einfluss auf die Trenngrenze der Membran zu untersuchen, wurden die Versuche mit den Labormodulen (30 cm Länge) zusätzlich mit der PEG-Mischung (200, 300, 400, 600, 1500 Da) durchgeführt. Die LC-OCD-Verläufe des Feeds und der Permeatkurven bei drei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten sind beispielhaft für eine Membran in Abbildung 27 dargestellt. Der Permeatpeak steigt zwar ebenfalls mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit an, was einen geringeren Rückhalt bedeutet, jedoch bleiben die relativen Laufzeiten von Peakbeginn, -maximum und -ende nahezu unverändert. Damit kann davon ausgegangen werden, dass die Trenngrenze sich auch über unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten nur geringfügig voneinander unterscheidet und die Membranen einen hohen Rückhalt für größere Moleküle ( $> 300$  Da) unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit aufweisen.



**Abbildung 27:** Auswirkung der Strömungsgeschwindigkeit auf den LC-OCD-Verlauf bei der Filtration einer PEG-Mischlösung; Filtrationsparameter: Flux: 37 L/(m<sup>2</sup> h), Ausbeute: < 10 %, Raumtemperatur

Zusammenfassend weist die Membran beim Rückhalt für Moleküle mit kleinerem Molekulargewicht als der MWCO der Membran von ca. 280 Da (z.B. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mit 96 g/mol) eine starke Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit auf. Der Grund hierfür ist, dass es bei Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit zu einer Erhöhung der Konzentrationspolarisation kommt. Hierbei führt eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit zu einem höheren MgSO<sub>4</sub>-Rückhalt, jedoch auch einem erhöhten Volumenstrom durch die Kapillaren und damit einhergehend einem erhöhten hydraulischen Druckverlust. Dies wirkt sich negativ auf den Energiebedarf während der Filtration aus (siehe Kapitel II.6.1.3). Ein verringerter MgSO<sub>4</sub>-Rückhalt bei verringerter Strömungsgeschwindigkeit würde hingegen erfordern, dass ein größerer Teilstrom behandelt werden müsste, um ein gleiches Aufbereitungsziel zu erreichen. Da der Prozess im Cross-Flow betrieben wird, würde dabei entsprechend mehr Konzentrat anfallen, was die Ressourceneffizienz der Aufbereitung vermindert.

Die Trenngrenze der Membran (MWCO) wurde hingegen nur geringfügig von der Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst, sodass nach wie vor ein sehr hoher Rückhalt für Moleküle mit größerem Molekulargewicht als der MWCO der Membran erreicht wird. Offenbar hält die beschichtete Membran organische Moleküle oberhalb des MWCO deutlich besser zurück als den Zielparameter Sulfat.

## II.3.4 AP 3.4 Versuche zur Stabilität, Fouling- / Scalingverhalten (DVGW-TUHH)

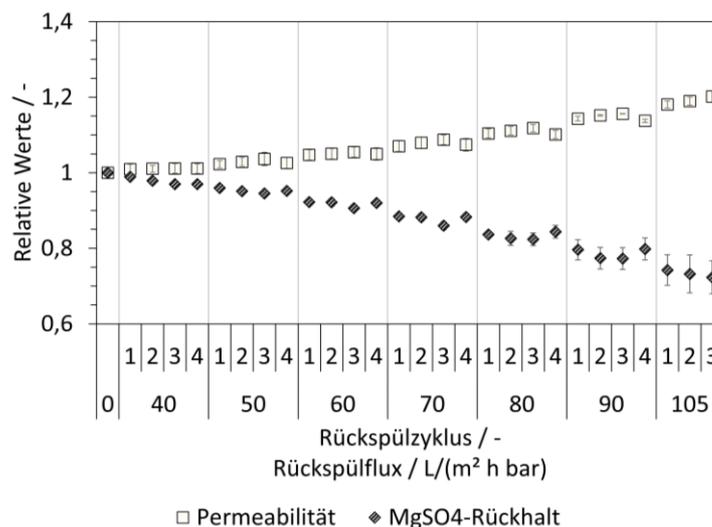
### II.3.4.1 Stabilität gegenüber Wässern mit hoher Ionenstärke (DVGW-TUHH)

In Versuchen mit Lösungen verschiedener Salze wurde die Stabilität der Beschichtung in Lösungen mit hohen Ionenstärken (0,001 M – 0,5 M) untersucht. Ergebnisse wurden auf der internationalen Membrantagung MELPRO 2020 in einem Vortrag präsentiert und im Tagungsband veröffentlicht [30]. Eine Erhöhung der Permeabilität wurde bei einer hohen Ionenstärke von NaCl (> 0,2 M) festgestellt, eine Verschlechterung des Rückhalts ab einer Ionenstärke von 0,1 M. Typische Rohwässer der Trinkwasseraufbereitung haben geringere Ionenstärken, bei denen keine Veränderung der Beschichtung festgestellt wurde.

### II.3.4.2 Stabilität gegenüber Rückspülen (DVGW-TUHH)

Zunächst wurde die Rückspülstabilität im Technikumsmaßstab (15 Fasern mit 1,5 m Länge) unter automatisierten Bedingungen untersucht. Hierfür wurden Membranen mit 8 DL PDADMAC/PSS in 0,1 M NaCl beschichtet und mit 1 mM  $\text{MgSO}_4$  – Lösung getestet. Permeat und Retentat wurden in den Vorlagebehälter zurückgeführt. Alle 25 min wurde die Membran mit der Feedlösung hydraulisch zurückgespült. Nach jeweils vier Zyklen mit dem gleichen Rückspülflux wurde der Rückspülflux schrittweise erhöht. Der  $\text{MgSO}_4$ -Rückhalt wurde online über die Leitfähigkeit zum Ende des jeweiligen Filtrationszyklus ausgewertet, wenn sich ein stabiler Filtrationsbetrieb eingestellt hatte. In Abbildung 28 sind die relativen Werte der Permeabilität und des  $\text{MgSO}_4$ -Rückhalts über den Versuchsverlauf dargestellt. Die Werte sind auf die Ausgangswerte vor dem ersten Rückspülzyklus bezogen. Generell stieg die Permeabilität mit der Erhöhung des Rückspülflux an, wobei der  $\text{MgSO}_4$ -Rückhalt absank. Bis zu einem Rückspülflux von  $50 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$  ist die Veränderung gegenüber den Ausgangswerten tolerierbar ( $<5 \%$ ), sodass bis hier eine Stabilität gegenüber hydraulischer Rückspülung angenommen wird. Eine weitere Erhöhung des Rückspülflux führte zu einem deutlicheren Rückgang im  $\text{MgSO}_4$ -Rückhalt von ca. 10 % für  $60 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$  und  $> 20 \%$  für einen Flux von  $> 90 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$ .

In weiteren Versuchen konnte gezeigt werden, dass der  $\text{MgSO}_4$ -Rückhalt und die Permeabilität bis zu einem Rückspülflux von  $55 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$  auch bei einer größeren Anzahl an Rückspülungen (Test über 60 Zyklen) stabil blieben. Insgesamt ist also eine hydraulische Rückspülung der Membranen möglich, jedoch durch den Rückspülflux und die Stabilität der PE-Beschichtung limitiert. Für einen stabilen  $\text{MgSO}_4$ -Rückhalt zeigte sich ein maximaler Rückspülflux von  $50 - 55 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$ . Sofern Zielsubstanzen mit deutlich größerem Molekulargewicht als dem MWCO zurückgehalten werden sollen, könnte auch ein höherer Rückspülflux möglich und sogar vorteilhaft für den Betrieb sein.



**Abbildung 28:** Relative Werte der Permeabilität und des  $\text{MgSO}_4$ -Rückhalts mit steigendem hydraulischem Rückspülflux bezogen auf Ausgangswerte vor dem ersten Rückspülzyklus;  $k_{w,0} = 14,0 \pm 0,3 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ ,  $R_{\text{MgSO}_4,0} = 91,5 \pm 0,9 \%$

### II.3.4.3 Partikuläres Fouling (DVGW-TUHH)

Als Modelllösung für partikuläres Fouling wurde eine Kaolinlösung (ASP G90, Kaolinpartikeln, mittlerer Partikeldurchmesser  $< 200 \text{ nm}$ ) verwendet, wobei die Filtration im Dead-End-Betrieb bei einem TMP von 3 bar durchgeführt wurde. Während der Filtration mit der Partikellösung kam es nur bei sehr hohen Konzentrationen  $> 10000 \text{ NTU}$  zu einer deutlichen Abnahme der Permeabilität. Mittels

Durchspülen der Kapillaren ohne Filtration konnte die Permeabilität wieder fast auf den Ausgangswert vor dem Fouling angehoben werden. Dies weist darauf hin, dass der gebildete Filterkuchen sich nicht innerhalb sondern vorwiegend oberhalb der PE-Struktur anlagert und einfach abgelöst werden kann. Bei realistischen Trübungswerten entsprechend Rohwässern zur Trinkwasseraufbereitung (Versuche mit 0,3 NTU und 30 NTU) kam es über eine Filtrationsdauer von ca. 6 h nicht zu einer messbaren Abnahme der Permeabilität im Dead-End-Betrieb, was auf einen wenig kompakten Filterkuchen mit geringem hydraulischen Widerstand hindeutet. Insgesamt zeigen die untersuchten partikulären Foulants keinen relevanten Einfluss auf das Filtrationsverhalten der modifizierten Membranen. Damit zeigt die Kap.-NF eine hohe Toleranz gegenüber partikelhaltigen Wässern, was die Ansprüche an die Rohwasserqualität senkt, sodass ggf. auf eine Voraufbereitung verzichtet werden kann. Dies würde sich entsprechend positiv auf den betrieblichen Aufwand und die Energie des Gesamtprozesses auswirken.

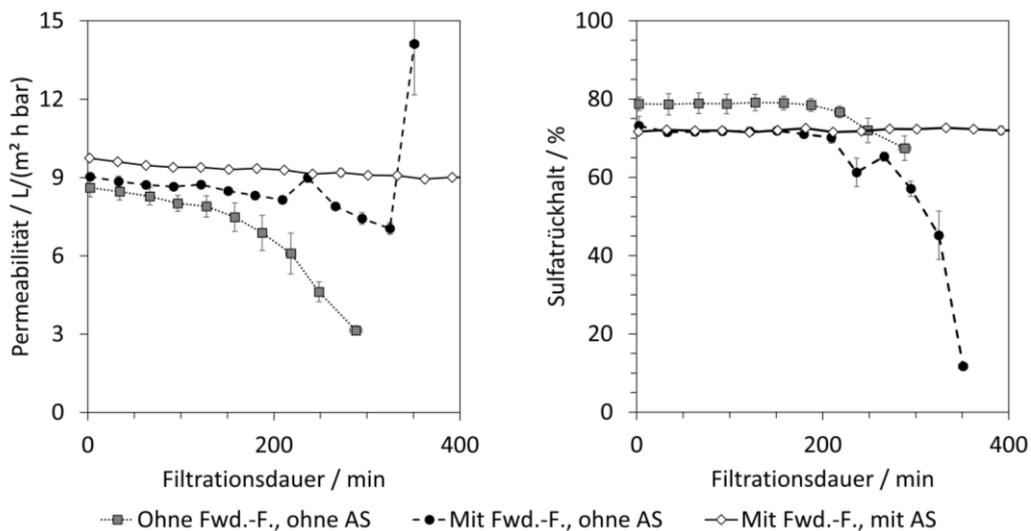
#### *II.3.4.4 Anorganisches Fouling (DVGW-TUHH)*

Um den Einfluss von anorganischem Fouling / Scaling zu untersuchen, wurde eine übersättigte  $\text{CaSO}_4$ -Lösung verwendet. Hierfür wurde  $\text{CaSO}_4$  bis zur Sättigungsgrenze gelöst und dann vor dem Versuch auf eine Übersättigung bei einer Konzentration von ca. 22-23 mM aufkonzentriert. Dann wurde die Membran im Cross-Flow (Cross-Flowgeschwindigkeit 0,2 m/s, TMP 3 bar) betrieben und Flux und Sulfatrückhalt bestimmt.

Zunächst wurde die Membran mit  $\text{CaSO}_4$ -Lösung im durchgängigen Betrieb ohne Forward-Flush (Fwd.-F.) getestet. Permeabilität und Sulfatrückhalt sind in Abbildung 29 („Ohne Fwd.-F., ohne AS“) dargestellt. Durch Scaling ging die Permeabilität nach ca. 120 min Filtrationsdauer deutlich zurück und nahm bis zum Ende der Filtration (ca. 300 min) weiter ab. Nach einer Filtrationsdauer von ca. 200 min nahm zudem der Sulfatrückhalt ab. Durch einen Forward-Flush nach der  $\text{CaSO}_4$ -Filtration konnte die Scaling-Deckschicht abgelöst und die Permeabilität wieder angehoben werden.

Daher wurde im zweiten Schritt auch während der  $\text{CaSO}_4$ -Filtration alle 90 min ein Fwd.-F. für 15 min mit der  $\text{CaSO}_4$ -Lösung durchgeführt. Dadurch konnte die Abnahme der Permeabilität deutlich vermindert werden, jedoch kam es nach wie vor zu einer Abnahme des Sulfatrückhalts nach ca. 200 min Filtrationsdauer (Abbildung 29, „Mit Fwd.-F., ohne AS“). Nach dem vierten Fwd.-F. nahm die Permeabilität deutlich zu und der Sulfatrückhalt stark ab, was auf eine Beschädigung der PE-Beschichtung hinweist.

Um zu untersuchen, ob diese Beeinflussung der PE-Beschichtung durch Kristallbildung oder durch die hohe Ionenstärke der Umgebungslösung hervorgerufen wurde, wurde zusätzlich Antiscalant zur Feedlösung dosiert, um Kristallbildung auf der Membran zu verringern. Als Antiscalant wurde RPI2000 mit einer Konzentration von  $c = 3,9 \text{ mg/L}$  eingesetzt (Dosierung mittels RPI Calculator der Fa. TORAY (freeware) für 22 mM  $\text{CaSO}_4$  berechnet). Beide Parameter, Permeabilität und Sulfatrückhalt, blieben über die Dauer von ca. 400 min stabil (Abbildung 29, „Mit Fwd.-F., mit AS“). Erst nach sehr langer Filtrationsdauer ( $> 1350 \text{ min}$ , nicht dargestellt) kam es bei einer der beiden Membranen zu einer Abnahme der Permeabilität durch Scaling, welches erneut von einer Abnahme des Sulfatrückhalts begleitet wurde. Bei der anderen Membran kam es weder zu einer Abnahme der Permeabilität noch zur Abnahme des Sulfatrückhalts. Diese Ergebnisse legen nahe, dass der Rückgang im Sulfatrückhalt nicht durch die hohe Ionenstärke der Lösung verursacht wurde, sondern durch Kristallbildung durch Scaling.



**Abbildung 29:** Verlauf der Permeabilität (links) und des Sulfatrückhalts (rechts) über die Filtrationsdauer mit  $\text{CaSO}_4$  für die unterschiedlichen Scalingversuche, jeweils Mittelwert aus Versuchen mit zwei Membranen

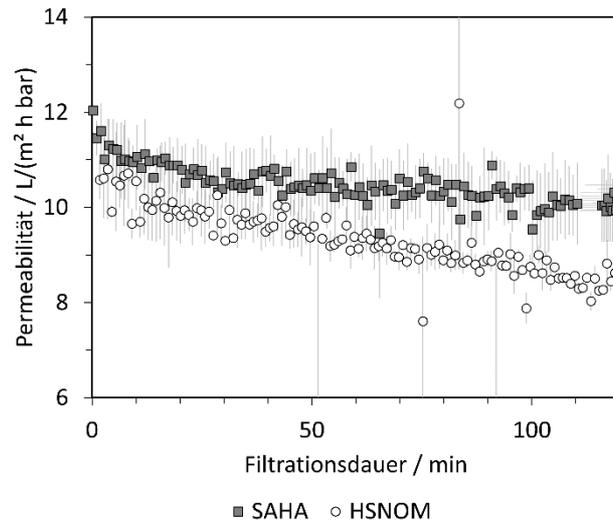
#### II.3.4.5 Organisches Fouling (DVGW-TUHH)

Um Auswirkungen von organischem Fouling zu untersuchen, wurden zwei Modelllösungen verwendet. Es wurde sowohl mit einer Huminsäure-Lösung (Humic Acids, Sigma Aldrich, SAHA) sowie mit einer NOM-Lösung mit aquatischer Organik (Hohlohsee-Wasser, HSNOM) getestet.

Abbildung 30 stellt den Verlauf der Permeabilität über die Filtration im DE-Betrieb mit den zwei unterschiedlichen Lösungen dar. Bei beiden Lösungen nimmt die Permeabilität über die Filtrationsdauer ab. Der Rückgang der Permeabilität war jedoch moderater als bei einer Dead-End-Filtration der Lösungen mit diesen hohen TOC-Gehalten erwartet wurde. Während der HSNOM-Filtration wurde ein stärkerer Rückgang verzeichnet als während der SAHA-Filtration. Dies wird auf die Molekülgrößenverteilung der Lösungen zurückgeführt. Die vergleichsweise großen Moleküle der SAHA-Lösung werden von der Membran zurückgehalten und verbleiben oberhalb der Membranstruktur. Die kleineren Moleküle der HSNOM-Lösung hingegen können die Membran teilweise passieren und sich auch innerhalb der Membranstruktur anlagern. Damit kommt es nicht nur zu Fouling oberhalb sondern zusätzlich innerhalb der Membran und PE-Struktur.

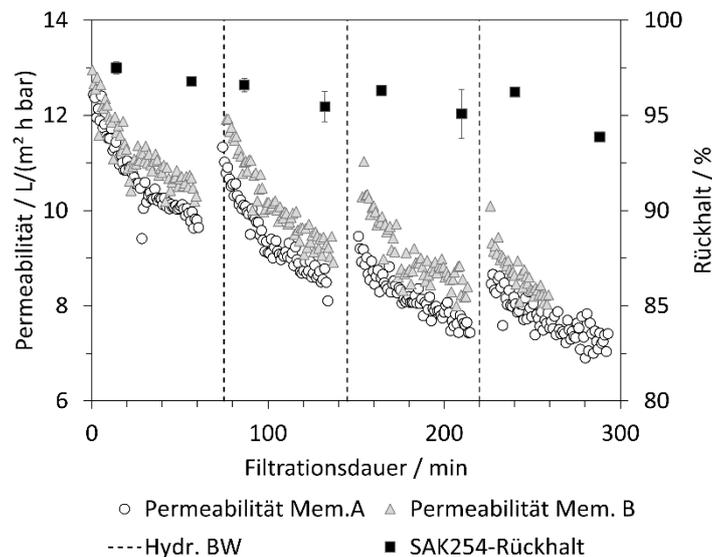
Während der Filtration wurden für beide untersuchten Lösungen sehr hohe TOC- und  $\text{SAK}_{254}$ -Rückhalte erreicht (siehe Tabelle 32 im Anhang). Der  $\text{SAK}_{436}$  lag im Permeat im Bereich der unteren Messgrenze, sodass hier von einem fast vollständigen Rückhalt ausgegangen werden kann. Die höheren Rückhalte während der SAHA-Filtration können ebenfalls auf die größere Molekülzusammensetzung der Lösung zurückgeführt werden. Während der Filtration konzentrieren sich die zurückgehaltenen Stoffe innerhalb der Kapillaren auf, was zu einem Rückgang des TOC-Rückhalts über die Filtrationsdauer führte. Insgesamt ist der Rückhalt von ca. 85 – 93 % bei der Filtration im DE-Betrieb als unerwartet hoch einzustufen.

Die Permeabilität beider Membranen konnte durch den anschließenden Fwd.-F. wieder deutlich angehoben werden, sodass die Permeabilität im Vergleich nach/vor HSNOM-Filtration kaum verringert war. Der Rückhalt für  $\text{MgSO}_4$  wurde anschließend erneut getestet und war durch die vorherige Filtration der Organik-haltigen Modelllösungen nicht maßgeblich verändert.



**Abbildung 30:** Verlauf der Permeabilität über die Filtrationsdauer während der Dead-End-Filtration mit SAHA und HSNOM

Um die Reinigungseffizienz von hydraulischen Rückspülungen einschätzen zu können, wurden Membranen für 60 min HSNOM-Lösung getestet und danach bei einem Rückspülflux von 100 L/(m<sup>2</sup> h) für 120 s und anschließendem Fwd.-F. gereinigt. Der hydr. BW führte zu einer kurzfristigen Erhöhung der Permeabilität, welche während der Filtration wieder abnahm (Abbildung 31).

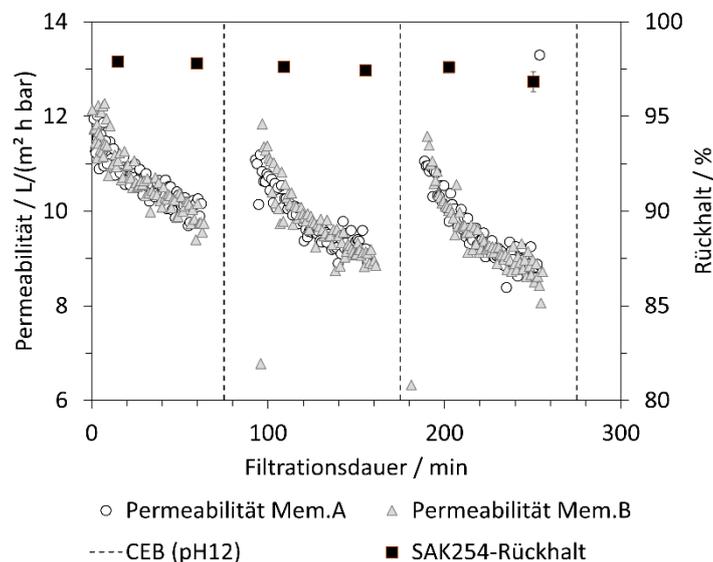


**Abbildung 31:** Permeabilität und SAK<sub>254</sub>-Rückhalt während der DE-Filtration mit hydr. BW

Dabei wurde der Ausgangswert der Permeabilität vor der dem jeweiligen Filtrationszyklus nicht wieder erreicht, sodass die Permeabilität sukzessive zurückging. Dies unterstützt die Vermutung, dass Fouling auch innerhalb der Beschichtung und Membranstruktur auftritt und so mechanisch nicht entfernt werden kann. Zusätzlich ist in Abbildung 31 der SAK<sub>254</sub>-Rückhalt aufgeführt. Auch bei diesen Versuchen sinkt der Rückhalt bei jedem Filtrationszyklus mit zunehmender Filtrationsdauer, was auf die Zunahme der Konzentration innerhalb der Kapillaren zurückzuführen ist. Nach dem ersten hydr. BW kam es jedoch zusätzlich zu einer geringfügigen Verringerung des SAK<sub>254</sub>-Rückhalts. Außerdem nahm der MgSO<sub>4</sub>-Rückhalt ab. Beides weist auf eine Veränderung der Membranstruktur durch die mechanische Belastung während des hydr. BW hin, was mit den Rückspülversuchen aus dem Technikumsmaßstab übereinstimmt. Mit diesen Versuchen zum organischem Fouling im Dead-End-Betrieb, bei denen

offenbar kleine organische Moleküle auch in der Membranstruktur verblieben, wurden die Einsatzgrenzen des hydraulischen Backwash aufgezeigt.

Zusätzlich wurde die Effizienz der chemischen Reinigung (CEB) untersucht. Hierfür wurden die Membranen erneut für 60 min mit HSNOM im Dead-End-Betrieb betrieben und dann eine Rückspülung mit NaOH (pH 12) bei einem Rückspülflux von 50 L/(m<sup>2</sup> h) (120 s) und einer Einwirkzeit von 300 s mit anschließendem Fwd.-F. durchgeführt. Trotz des geringen hydr. BW-Fluxes konnten die CEB die Permeabilität nach den jeweiligen Filtrationszyklen wieder fast bis auf den Ausgangszustand erhöhen (Abbildung 32). Durch die pH-Veränderung werden Wechselwirkungen zwischen den organischen Molekülen und der Membran gestört. Hierbei können auch Stoffe entfernt werden, die sich innerhalb der Membranstruktur anlagern, weshalb die chemische Reinigung effizienter ist als hydr. BW. Die CEB zeigten keinen wesentlichen Einfluss auf den SAK<sub>254</sub>-Rückhalt, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die PE-Beschichtung nicht durch den gering gewählten Rückspülflux während der CEB beeinflusst wurde. Auch bei einer MgSO<sub>4</sub>-Filtration nach den Foulingversuchen zeigte sich ein deutlich geringeres irreversibles Fouling beim CEB als beim hydr. BW und ein stabiler MgSO<sub>4</sub>-Rückhalt. Die CEB erreichen also eine hohe Reinigungs-Effizienz, ohne die Membranbeschichtung zu schädigen.



**Abbildung 32:** Permeabilität und SAK<sub>254</sub>-Rückhalt bei der Dead-End-Filtration mit anschließendem CEB

#### Zusammenfassung zum organischen Fouling der Kapillar-NF

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse, dass mit der Kapillar-NF generell ein sehr hoher Rückhalt für NOM-Lösungen auch im Dead-End-Betrieb erreicht werden kann. Der TOC-Rückhalt lag bei 85 – 92 %, der SAK<sub>254</sub>-Rückhalt bei 92 – 98 %. SAK<sub>436</sub>-Werte im Permeat lagen entweder sehr nah oder unterhalb der Bestimmungsgrenze, d.h. das Permeat wurde vollständig entfärbt. Hydr. BW bei einem Flux von 100 L/(m<sup>2</sup> h) konnte die Permeabilität kurzzeitig erhöhen, jedoch nicht zum Ausgangspunkt der Filtration, d.h. es trat zunehmend irreversibles Fouling auf. Durch chemisches Rückspülen bei einem Flux von 50 L/(m<sup>2</sup> h) konnte der Anteil des irreversiblen Foulings deutlich vermindert werden, d.h. diese Reinigungsvariante war effizienter. Auch bei diesen Versuchen zeigte sich, dass ein Rückspülflux von 100 L/(m<sup>2</sup> h) die Rückhalteperformance der Membran beeinträchtigt, wohingegen ein Rückspülflux von 50 L/(m<sup>2</sup> h) keine Auswirkungen auf MgSO<sub>4</sub>- und SAK<sub>254</sub>-Rückhalt hatte. Die Versuche unterstreichen dementsprechend, dass der hydr. BW für die Kapillar-NF auf einen Rückspülflux von ca. 50 L/(m<sup>2</sup> h) begrenzt ist.

## II.4 Ergebnisse AP 4: Betrieb Wasserwerk

Im Arbeitspaket 4 wurden die Verfahren zur Sulfatentfernung im halbertechnischen Maßstab (Anlagenkapazitäten ca. 1 m<sup>3</sup>/h) hinsichtlich Leistungsfähigkeit und Fouling getestet. Die gesammelten Daten stellen die Grundlage für eine vergleichende Bewertung und Gegenüberstellung des CO<sub>2</sub>-Fußabdrucks aus dem Life Cycle Assessment (LCA), des Energiebedarfs und der Kosten dar.

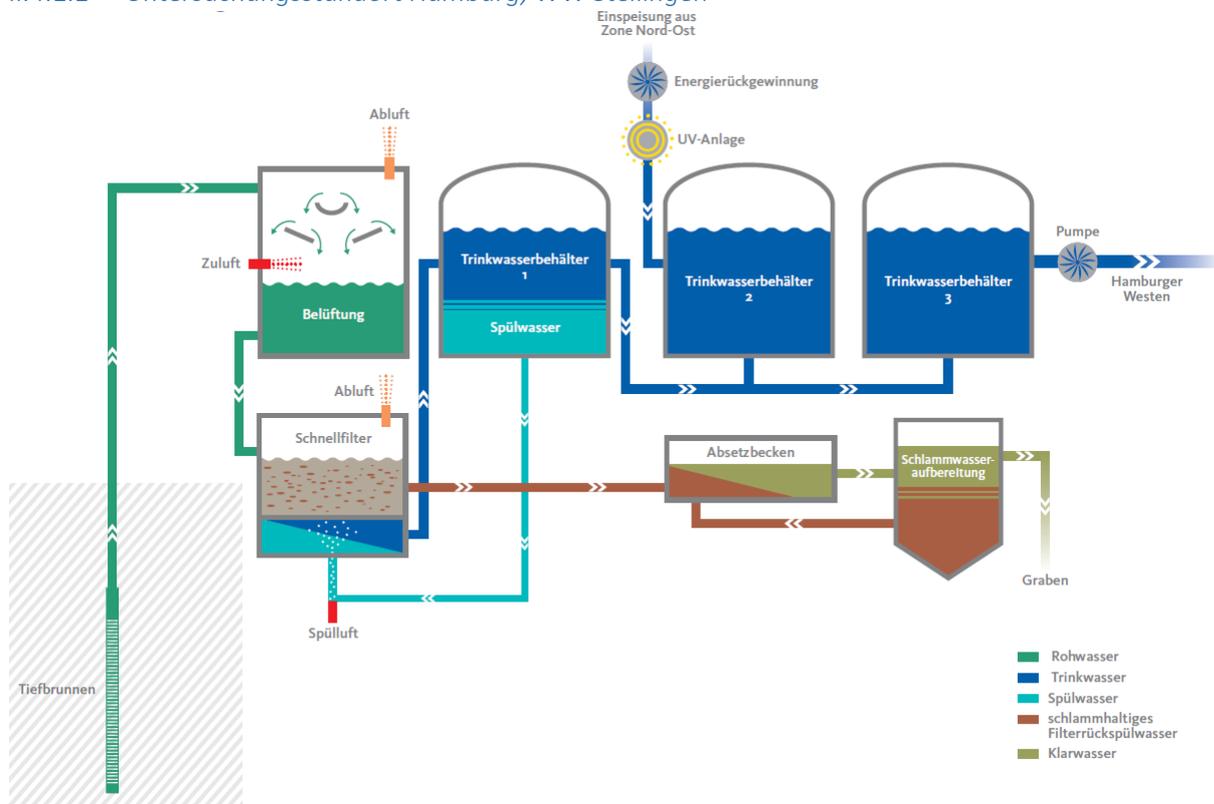
In Hamburg wurden im Wasserwerk Stellingen der anaerobe Betrieb der LPRO (AP 4.1) und der aerobe Betrieb der LPRO (AP 4.4) durch HW sowie die Kapillar-NF zur Sulfatentfernung (AP 4.5) durch DVGW-TUHH untersucht. In Berlin wurde CARIX (AP 4.2) durch BWB, die aerobe LPRO (AP 4.3) durch KWB in Zusammenarbeit mit BWB und die Kapillar-NF (AP 4.5) durch DVGW-TUHH in Zusammenarbeit mit KWB untersucht.

### II.4.1 AP 4.1 Vorbereitung & Betrieb Stellingen, anaerobe LPRO (HW)

Im Folgenden wird auf den Untersuchungsstandort in Hamburg und zuerst die Durchführung der Versuche mit der anaerob betriebenen LPRO eingegangen. Der Eintrag von Luft in die Anlage muss dabei komplett verhindert werden, auch bei Probenahme und Reinigung, da sonst Ausfällungen aus Eisen- und Manganoxiden entstehen.

Am Untersuchungsstandort Hamburg, Wasserwerk Stellingen, fanden die Versuche zu AP 4.1, AP 4.4 und ein Teil der Versuche zu AP 4.5 statt. Das Untersuchungsprogramm für den aeroben Betrieb in Hamburg (vgl. Kapitel II.4.4) und in Berlin (vgl. Kapitel II.4.3) stimmt im Wesentlichen überein.

#### II.4.1.1 Untersuchungsstandort Hamburg, WW Stellingen

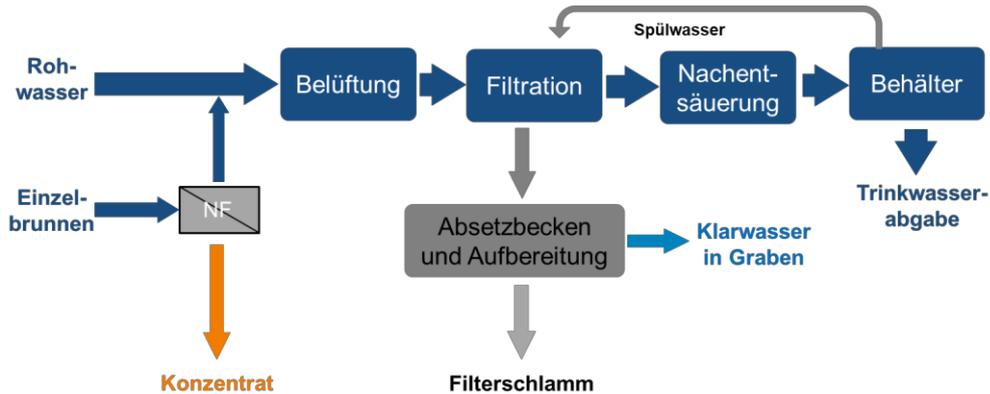


**Abbildung 33:** Verfahrensschema Wasserwerk Stellingen (HW)

Das Wasserwerk Stellingen wurde 1936 in Betrieb genommen. Das Rohwasser wird aus zwölf Tiefbrunnen der Fassungen Eidelstedt und Stellingen gefördert und mithilfe von zwei Rieslern und sechs Betonrundfiltern aufbereitet. Das Wasser wird anschließend in die Reinwasserbehälter zur

Speicherung geleitet. Zusätzlich wird aus dem Bereich Nord Trinkwasser in die Behälter geleitet und mit dem Stellingener Wasser (Verhältnis ca. 1:1) vermischt, um die Grenzwerte der TrinkwV für Calcitlösekapazität sowie für Sulfat sicher zu unterschreiten. Das Verfahrensschema des Wasserwerks zeigt Abbildung 33. Der Hintergrund der Sulfatbelastung ist in Kapitel I.2 beschrieben.

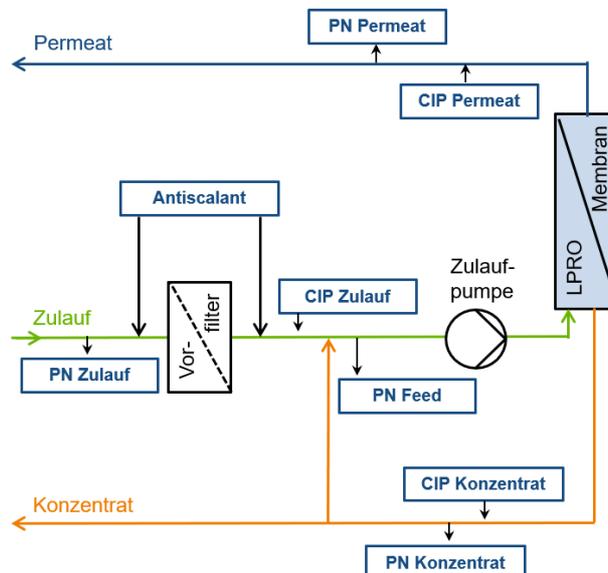
Im Betrieb der anaeroben LPRO wird die Versuchsanlage im Bypass zum Rohwasser-Hauptstrom direkt mit unbelüftetem Brunnenwasser eines sulfathaltigen Brunnens beschickt. Das dezentral mittels LPRO aufbereitete Wasser (Permeat) würde im großtechnischen Betrieb mit den anderen Brunnenwässern zusammen zum Werk geleitet werden, siehe Abbildung 34.



**Abbildung 34** Anaerobe LPRO - Verfahrensschema im großtechnischen Aufbau (HW)

#### II.4.1.2 Durchführung (HW)

Für die Pilotversuche wird die Versuchsanlage Typ ROBA 4.4 der Fa. Bremer Anlagen GmbH verwendet. Abbildung 35 zeigt das Verfahrensschema der Pilotanlage. Dieses gilt auch für den aeroben Betrieb in Berlin (vgl. Kapitel II.4.3) und in Hamburg (vgl. Kapitel II.4.4)



**Abbildung 35** Fließschema der LPRO Pilotanlage bei HW (Zeichnung: KWB)

Das Feedwasser wurde über einen Vorfilter (5 µm, Polypropylen-Wickelfilterkerze) gefördert. Anschließend erfolgte die Membranfiltration durch die vier 4-Zoll-Druckrohre, welche mit FilmTec Spiralwickelmodulen des Typs NF270-4040 der Fa. DuPont bestückt waren. Hierbei handelt es sich um

eine Polyamid Thin-Film-Komposit-Membran mit einer aktiven Fläche von 7,6 m<sup>2</sup> je Element. Die aktive Membranfläche in der verwendeten Versuchsanlage betrug 30,4 m<sup>2</sup>.

Um in dieser Pilotanlage gleichzeitig die erforderlichen Überströmgeschwindigkeiten zu gewährleisten und höhere Ausbeuten zu erzielen, muss ein Teilstrom des Konzentrats als Rezirkulationsstrom zurückgeführt werden. Das Brunnenrohwasser und der Rezirkulationsstrom, der chemisch dem Konzentrat entspricht, stellen den Feedstrom zur Nanofiltrationsmembran dar.

Im Zulauf zur Versuchsanlage – dem Brunnenwasser – lag eine Sulfatkonzentration von ca. 550 mg/L vor. Der TOC betrug ca. 1 mg/L und der DOC 0,8 mg/L. Die Karbonathärte des Zulaufs betrug 9,5 °dH und stellt ein Viertel der Gesamthärte von 38 °dH dar. Weitere Parameter können Tabelle 31 im Anhang entnommen werden.

Durch die Rezirkulation des Konzentrats betrug die Sulfatkonzentration im Feed je nach Betriebseinstellung zwischen 1110 mg/L und 1500 mg/L. Der TOC wurde durch die Rückführung auf 1,8 mg/L bis 2,8 mg/L erhöht, der DOC auf 1,5 mg/L bis 2,3 mg/L. Der Zulauf wird über die Versuchszeit als konstant bewertet. Das zu behandelnde Rohwasser hat also eine als hoch einzustufende Härte und Sulfatkonzentration, aber eine vergleichsweise geringe organische Belastung.

Es wurde untersucht, wie das Trennverhalten und die Leistung der verwendeten Membranen durch folgende Betriebsbedingungen beeinflusst werden:

- Ausbeute (Volumenstrom des Permeats/Volumenstrom des Rohwassers)
- Flächenbelastung (Permeatflux in L/m<sup>2</sup>h)
- Dosierung kommerzieller Antiscalants (AS) zur Vermeidung von Scaling (Ausfällen von Salzen)
- chemische Reinigungen der Membranen

Die Bewertung erfolgt auf Basis folgender Parameter:

- Transmembrandruck (TMP, Einheit bar) - Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite und damit treibende Kraft des Transports durch die Membran
- Druckdifferenz ( $\Delta p$ , Einheit bar) – Druckverlust längs der Membran zwischen Feed und Konzentrat
- temperatur- und druckkorrigierter Permeatfluss (Einheit L/h)
- normierter Salzurückhalt – Verhältnis Salzkonzentration im Feed zur Konzentration im Permeat (Einheit %).

Das Untersuchungsprogramm ist in Tabelle 4 zusammengefasst. Es wurden zwei verschiedene Antiscalants getestet, die häufig in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden und zur Vermeidung von Sulfatscaling empfohlen werden, ein P-haltiges Antiscalant (Phosphonatbasis, Typ ROPUR RPI 4000A, Fa. TORAY MEMBRANE EUROPE AG) und ein P-freies Antiscalant (Polyacrylatbasis, Typ ROPUR RPI 2000, Fa. TORAY MEMBRANE EUROPE AG).

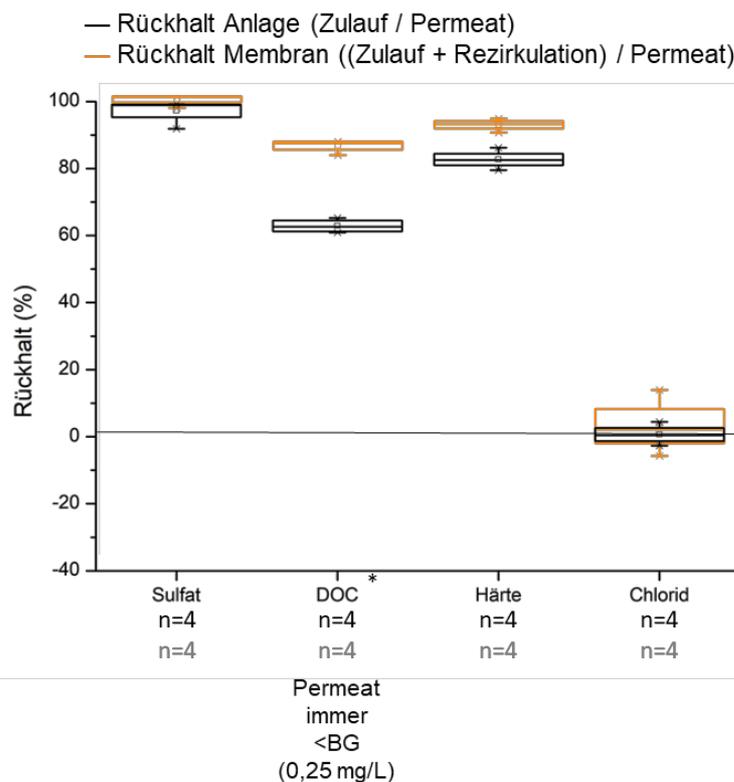
Chemische Reinigungen (CIP) wurden mit herkömmlichen Chemikalien (Natronlauge und Phosphorsäure) durchgeführt und deren Effekte untersucht. Für die anaerobe Aufstellung wurde im Nachgang an diese zweistufige Reinigung (1. Natronlauge, 2. Phosphorsäure) eine Spülung mit Natriumbisulfit durchgeführt, um bei der CIP eingetragenen Sauerstoff aus der Anlage zu entfernen. Eine Versuchsphase dauerte i.d.R. fünf Wochen und war davon geprägt, dass die Betriebseinstellungen Ausbeute, Flux und Antiscalant-Dosierung konstant gehalten wurden. Eine chemische Reinigung erfolgte zum Ende jeder Versuchsphase.

**Tabelle 4** Anaerobes Untersuchungsprogramm mit den Betriebseinstellungen der relevanten Versuchsphasen; geänderte Einstellungen im Vergleich zur vorherigen Versuchsphase unterstrichen.

Versuchsphase	Ausbeute	Flux	Durchfluss			Antiscalant	
			Permeat	Zulauf Rohwasser	Feed	Dosierung (als Flüssigprodukt)	Charakteristik
	%	L/(m <sup>2</sup> h)	L/h	L/h	L/h	mg/L	
I	75	20	600	800	1400	3	Phosphonatbasis
II	<u>80</u>	20	600	750	1400	3	Phosphonatbasis
IV	75	20	600	800	1400	<u>0</u>	=
VI	75	20	600	800	1400	<u>3,8</u>	<u>Polyacrylatbasis</u>
VIII	75	<u>23</u>	700	935	1635	3	Polyacrylatbasis

#### II.4.1.3 Ergebnisse der anaeroben LPRO zur Sulfatentfernung

Die Sulfatentfernung mittels anaerober LPRO ist technisch machbar. Im anaeroben Betrieb konnte durch die verwendete Membran NF270 immer ein Sulfatrückhalt von mehr als 98 % bezogen auf Rohwasser und Feed gewährleistet werden. Der Sulfatrückhalt war in allen Versuchsphasen im Vergleich zu anderen Wasserinhaltsstoffen am größten, siehe Abbildung 36.



\*Verwendung der Bestimmungsgrenze für die Berechnung des Rückhalts

**Abbildung 36** Auf Feed und Zulauf bezogene Rückhalte; der Feedstrom ergibt sich aus dem Brunnenwasser (Zulauf) und der Rezirkulation des Konzentrats

Negative Einflüsse auf den Rückhalt waren durch zunehmendes Fouling, Biofouling, eine erhöhte Konzentrationspolarisation und eine erhöhte Ausbeute zu beobachten. Darüber hinaus wurden auch negative Auswirkungen der chemischen Reinigung auf die Membranintegrität und damit auf den Rückhalt festgestellt. Im Permeat wurde über die Versuchslaufzeit eine Zunahme der Sulfatkonzentration beobachtet. Während die Sulfatkonzentration im Permeat zu Beginn der Versuche bei ca. 4 mg/L lag, stieg diese z.B. in Versuchsphase IV auf ca. 15 mg/L an. Auch für die DOC- und die TOC-Konzentration konnten effektive Rückhalte > 80 % (bezogen auf den Feed) erzielt werden. Die Permeat-Konzentration lag für beide Parameter meist unter der Bestimmungsgrenze von 0,25 mg/L.

Grundlegend lässt sich festhalten, dass sich der Rückhalt entsprechend den Eigenschaften der verwendeten NF-Membran verhält, also ionenselektiv ist. Einwertige Ionen werden, mit Ausnahme von Chlorid und Fluorid, zu 46 bis 52 % zurückgehalten, zweiwertige zu mindestens 78 % (jeweils auf den Feed bezogen). Durch eine zunehmende Deckschichtbildung und Ladungsabschirmung nimmt der Rückhalt für Chlorid im Verlauf der Versuche ab und resultiert ab Versuchsphase II in einem negativen Rückhalt. Besonders in Anwesenheit von Sulfat ist dieses Phänomen (Donnan-Effekt) bekannt: Chlorid als einwertiges Ion permeiert zum Ladungsausgleich durch die Membran, was für erhöhte Chlorid-Konzentrationen im Permeat sorgt.

Die erzielten Rückhalte sind als sehr gut zu bewerten. Der benötigte hohe Sulfatrückhalt wird erreicht. Gleichzeitig wird das Wasser enthärtet, was bei der späteren Mischung mit weiteren Wässern zu beachten ist, siehe Kapitel II.5.3. Ein hoher Chloridrückhalt wird nicht benötigt bzw. ist nicht erwünscht.

#### *Performance im Versuchsbetrieb und chemische Reinigung*

Zur Performance-Bewertung im Vergleich verschiedener Versuchsphasen wurde eine Auswertung mittels Regressionsgeraden angewendet. Häufig wird der Verlauf des TMP und  $\Delta p$  in Pilotversuchen nur visuell in Hinblick auf die Stabilität beurteilt. Hier wurde zum Vergleich der größeren Anzahl von Versuchsphasen in Hamburg und Berlin als quantifizierbares Kriterium der Anstieg der Regressionsgeraden der relevanten Parameter verwendet (ausführlichere Erklärung in Handlungsempfehlungen in Kapitel II.7.2).

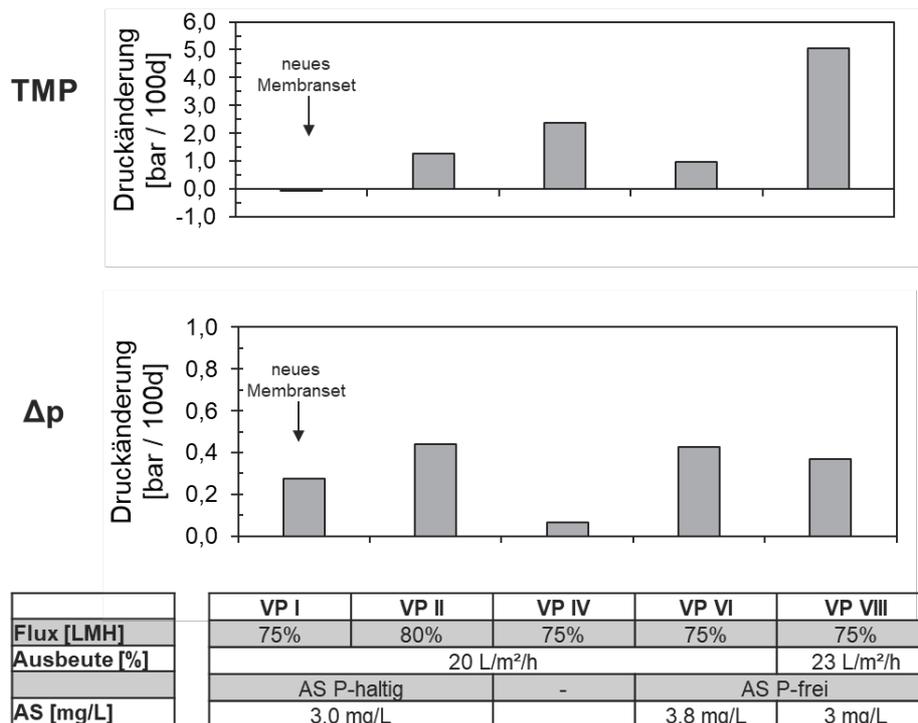
In Abbildung 37 ist die Druckveränderung der verschiedenen Versuchsphasen (Darstellung der Steigung der Regressionsgeraden über 100 Tage) als Beispiel für die Performanceparameter dargestellt. Zu Beginn der Versuche (Start VP I) lag der TMP bei 4,2 bar und der  $\Delta p$  bei 1,1 bar. Ein TMP-Anstieg weist auf zunehmendes Fouling im Membranmodul hin, ein  $\Delta p$ -Anstieg auf vermehrte Ablagerungen bzw. Druckverlust im Feedkanal. Zur Bewertung der Betriebsstabilität wird der TMP-Anstieg als Indikator für irreversibles Fouling höher gewichtet als der  $\Delta p$ -Anstieg.

Ein stabiler Betrieb konnte mit einer Ausbeute von 75% (und annähernd 80%), mit Antiscalant-Dosierung auf Phosphonatbasis, Flux 20 l/m<sup>2</sup>h (VP I, bzw. annähernd VP II) beobachtet werden, siehe Abbildung 37. Dies entspricht der typischen Größenordnung für aerobe LPRO Prozesse zur Enthärtung von Trinkwasser. Es ist positiv zu bewerten, dass auch im anaeroben Prozess mit dem vergleichsweise hoch belasteten Wasser diese hohe Ausbeute möglich ist.

Durch den Einsatz der Antiscalants wurden die Entwicklungen der Druckdifferenz im Zulaufkanal ( $\Delta p$ ) und der Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatkanal (TMP) unterschiedlich beeinflusst (dies gilt auch für den aeroben Betrieb, siehe Kapitel II.4.3 und 0). Die Dosierung führte zu einer geringeren Zunahme des TMP und zu einer stärkeren Zunahme der Druckdifferenz  $\Delta p$ , siehe Abbildung 37. Es wird vermutet, dass die Antiscalant-Zugabe durch die Komplexbildung von Scalingbildnern auch zu einer Bildung von Kolloiden führte und somit den Druckverlust  $\Delta p$  entlang der Membran zwischen Feed und

Konzentrat beeinflusste. Gleichzeitig wurden Ablagerungen in den Membranporen und ein damit verbundener TMP-Anstieg durch inneres Scaling (und Fouling) vermutlich verhindert. Durch die Rezirkulation des Konzentrats kam es zu einer verlängerten Verweilzeit der Antiscalants im System. Aufgrund der beobachteten Entwicklungen von Druckdifferenz  $\Delta p$  und Transmembrandruck wird davon ausgegangen, dass die Aktivität der Antiscalants während der Zirkulation erhalten blieb.

Eine Erhöhung der Ausbeute (75 auf 80 %), sowie eine Erhöhung des Flux (20 auf 23,0 L/m<sup>2</sup>h) führen zu einer stärkeren Beanspruchung der Membranmodule und rufen stärkere Druckanstiege hervor. Im ersten Fall lässt sich dies durch eine höhere Aufkonzentrierung der Wasserinhaltsstoffe erklären, im zweiten Fall durch den erhöhten Stofftransport und einen stärkeren Effekt der Konzentrationspolarisation. Beides führt zu einem ausgeprägteren Fouling.



**Abbildung 37** Druckveränderung der verschiedenen Versuchsphasen (Darstellung der Steigung der Regressionsgeraden über 100 Tage), TMP- Transmembrandruck;  $\Delta p$  – hydraulischer Druckverlust

Bei Verzicht auf Antiscalants können (durch Analyse der Reinigungslösungen) einerseits Calciumsulfatscaling, andererseits Eisenausfällungen nachgewiesen werden. Eine Antiscalant-Zugabe erweist sich also als notwendig. Das kommerzielle Antiscalant auf Phosphonatbasis (P-haltig) erzielt bessere Ergebnisse als das auf Polyacrylatbasis. Es wird vermutet, dass das polyacrylatbasierte Antiscalant als negative Begleiterscheinung das Biofouling-Potential fördert.

Die mit Natronlauge und Phosphorsäure durchgeführten chemischen Reinigungen erweisen sich bei überwiegend organischem Fouling als wirksam. Eine zweistufige Reinigung erzielt die besten Ergebnisse. Es wird aber eine geringfügige Verschlechterung der Permeatqualität in Zusammenhang mit den durchgeführten Reinigungen beobachtet.

### *Modulautopsie*

Auf Grundlage umfangreicher Untersuchungen des Membranbelags wurden die Hauptfoulingursachen als Folge der Grundwassereigenschaften identifiziert. Dazu gehört in erster Linie organisches Fouling, das ca. 80 % des Membranbelags ausmacht. Dieses wird wahrscheinlich durch die Komplexbildung von Huminstoffen mit Calcium im Rohwasser verursacht und führt zu einer flächendeckenden, stark anhaftenden und dichten Foulingschicht. Zudem konnten Aluminosilikate identifiziert werden, welche vermutlich per se im Rohwasser enthalten sind. Diese führen durch die Bildung einzelner, dicker Foulingschichten zu einer irreversiblen Verschmutzung der Membran. Die Silikate machen einen wesentlich kleineren Teil des Membranbelags aus. Ein weiterer Einfluss wird durch Bildung von Eisensulfid, -oxid und -carbonat durch sulfatreduzierende Bakterien im Rohwasser vermutet. Der Einfluss auf die Membranperformance wird als vernachlässigbar angesehen, da der Vorfilter hierbei einen guten Rückhalt gewährleistet.

### *Betrachtung Großanlage*

Die Prozesse während der Aufbereitung wurden zusätzlich mittels eines reaktiven Stofftransportmodells (in PHREEQC, durchgeführt von der CONSULQUA Hamburg Beratungsgesellschaft mbH) abgebildet. Es zeigte sich, dass der gewählte Ansatz die Prozesse in guter Näherung abbildet und sie damit quantitativ modellierend nachvollzogen werden können. Dieses modellbasierte Prozessverständnis kann zur Optimierung des großtechnischen Anlagenbetriebs eingesetzt werden. Ausmaß und Umfang der Bildung Scaling-relevanter Mineralphasen können für unterschiedlichste Wässer berechnet und das damit verbundene Risiko quantifiziert werden.

Bei dem Vergleich mit der Wave-Simulation (siehe unten) zeigt sich, dass das PhreeqC-Modell eine höhere Flexibilität aufweist, wodurch eine Vielzahl von thermodynamischen Konstanten und verschiedener Wasserbeschaffenheiten einbezogen werden können. Die Wirkung von Antiscalanten ist mit PhreeqC jedoch nicht direkt prognostizierbar. Die Dimensionierung der Anlagen und der Einsatz von Antiscalanten sollte weiterhin über Pilotversuche sowie Modellierungen erfolgen.

In den Pilotversuchen war ein stabiler Betrieb bei einem Flux von 20 L/m<sup>3</sup>/h, einer Ausbeute von 75 % und einer Antiscalantdosierung von mindestens 3 mg/L des Antiscalants auf Phosphonatbasis möglich. Es wird angenommen, dass ähnliche Betriebseinstellungen im großtechnischen Betrieb möglich sind.

Um beim Betrieb der Pilotanlage die Herstellervorgaben für den Volumenstrom durch die Membranmodule gewährleisten zu können und trotzdem Ausbeuten von 75 – 80 % zu erreichen, war eine Rezirkulation des Konzentratstroms notwendig. Durch diese Rezirkulation verlängert sich die Verweilzeit der Antiscalants im System. Außerdem wird vermutet, dass auch Mikrokristalle und Mikroorganismen zurückgeführt wurden. Dadurch ist die Übertragbarkeit der Ergebnisse in Bezug auf die Betriebsweise beschränkt. Die Belastung der Membranmodule im Pilotbetrieb ist intensiver als bei der großtechnischen Anlage. Es wird vermutet, dass ein stabiler Betrieb bei einem höheren Flux entsprechend der Angaben des Membranherstellers im großtechnischen Betrieb möglich sein kann. Hierdurch könnten Anlagenvolumen und Platzbedarf reduziert werden. Für die folgende Auslegung wird konservativ von dem niedrigeren Flux aus den Pilotversuchen ausgegangen.

In der großtechnischen Aufstellung muss ein Volumenstrom von ca. 60 m<sup>3</sup>/h des sulfatbelasteten Brunnens über die LPRO geschickt werden, was eine Membranfläche von ca. 2.200 m<sup>2</sup> erfordert. Die großtechnische Anlage wurde nach den Vorgaben des Membranherstellers mit Hilfe der Simulationssoftware WAVE (*Water Application Value Engine*, Version 1.81.814, DuPont) konzipiert. Aufgrund der gewählten Ausbeute von 75% ergibt sich entsprechend der Auslegungsvorschriften des

Membranherstellers ein zweistufiger Aufbau. Eine Rezirkulation des Konzentrats ist nicht vorgesehen. Für die Auslegung einer großtechnischen Anlage wurden für die Sulfat-Konzentration im Permeat ebenfalls die Simulationsergebnisse aus WAVE herangezogen. Diese lagen mit 15 mg SO<sub>4</sub>/L im Bereich der höchsten Messungen der in allen Pilotversuchsphasen gemessenen Konzentrationen und deutlich höher als in der als stabil bewerteten Versuchsphase (VPI) und stellen daher einen konservativen Ansatz dar. Der Einsatz von Antiscalant auf Phosphonatbasis von min. 3 mg/L wird aufgrund der Beobachtungen im Pilotbetrieb seitens HW empfohlen.

Zur Reinigung der Membran empfiehlt sich eine zweistufige (basisch–sauer) chemische Reinigung. Um den Reinigungseffekt zu optimieren, könnte auf die Verwendung von EDTA zurückgegriffen werden, dieses wird für die Kostenrechnung in Arbeitspaket 6 (Kapitel II.6) nicht berücksichtigt. Eine Reduktion des Chemikalieneinsatzes ließe sich zudem durch regelmäßige Permeatspülungen erreichen, indem statt des normalen Feeds Permeat ohne zugesetzte Säure oder Lauge mit höherer Überströmgeschwindigkeit über die Membran geschickt wird. So könnten Verunreinigungen frühzeitig vor Festsetzen auf der Membran ausgetragen und das Zeitintervall zwischen den chemischen Reinigungen verlängert werden.

#### *II.4.1.4 Zusammenfassung zur anaeroben LPRO, Standort Hamburg (HW)*

Durch die Pilotversuche konnte die technische Machbarkeit der Sulfatentfernung mittels anaerober LPRO gezeigt werden. Es wurden favorisierte Betriebsparameter herausgearbeitet und –erfahrungen gesammelt, welche als Grundlage für die Kostenabschätzung und Ökobilanz dienen. Ein stabiler Betrieb war bei einem Flux von 20 L/m<sup>2</sup>/h und einer Ausbeute bis mindestens 75 % unter Zugabe von Antiscalant auf Phosphonatbasis technisch möglich. Der Einsatz von phosphorfreien Antiscalant auf Polyacrylatbasis erwies sich als nicht zielführend. Organische Wasserinhaltsstoffe machten den größten Anteil der analysierten Foulingschicht aus. Eine zweistufige Reinigung mit Natronlauge und Phosphorsäure erwies sich bei überwiegend organischem Fouling als wirksam.

## II.4.2 AP 4.2 Betrieb Friedrichshagen, CARIX (BWB)

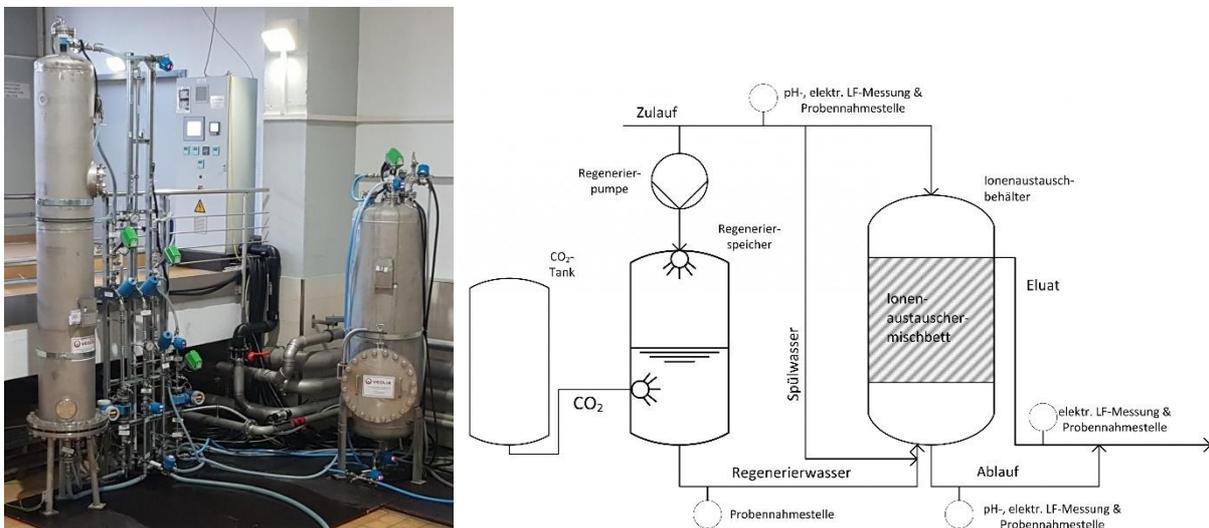
### II.4.2.1 Untersuchungsstandort Berlin, WW Friedrichshagen

Das Wasserwerk Friedrichshagen ist eines von neun Berliner Wasserwerken und mit einer maximalen Förderleistung von 230.000 m<sup>3</sup>/Tag ist es eines der größten. 215 Brunnen fördern aus einer Tiefe von 30 bis 60 m Rohwasser, das in seiner naturnahen Aufbereitung zunächst in zwei Rieslerstrassen mit je vier Rieslern belüftet wird, bevor es in 22 Mehrschichtfiltern mit einer Gesamtfilterfläche von 1.650 m<sup>2</sup> filtriert wird (Enteisung/Entmanganung). Mit neun Reinwasserpumpen wird das Reinwasser anschließend in das Versorgungsgebiet Tiefstadt sowie zu den Zwischenpumpwerken Lichtenberg und Lindenberg gefördert. Der Hintergrund der Sulfatbelastung ist in Kapitel 1.2 beschrieben.

### II.4.2.2 CARIX-Pilotanlagenbetrieb (BWB)

Ein potentiell geeignetes Verfahren für die Sulfatentfernung aus dem Reinwasser des WW Friedrichshagen ist das Ionenaustauscherverfahren CARIX. Da keine Betriebserfahrungen für CARIX-Anlagen der in Friedrichshagen theoretisch notwendigen Größenordnung existieren und der Einfluss der vorliegenden Wassermatrix – insbesondere des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) – auf das Verfahren unbekannt ist, wurden im SULEMAN-Projekt im Wasserwerk Friedrichshagen ab Februar 2019 für 12 Monate Versuche mit einer CARIX-Pilotanlage durchgeführt.

Die Trinkwasserqualität in Berlin-Friedrichshagen ist neben der erhöhten Sulfatkonzentration durch hohe DOC-Konzentrationen von 3-5 mg/L charakterisiert. Die Säurekapazität ist verglichen mit in der Literatur dokumentierten Zulaufwasserqualitäten großtechnischer CARIX-Anlagen vergleichsweise niedrig [31], [32], [33], [12]. Der DVGW empfiehlt im Arbeitsblatt W 235-3 (A) eine niedrigere als in Friedrichshagen vorliegende DOC-Konzentration für einen CARIX-Einsatz. Eine hohe Säurekapazität kombiniert mit hoher Härte, d.h. ein hoher Karbonathärteanteil, gilt darüber hinaus als wichtige Voraussetzung für einen effektiven und kosteneffizienten Verfahrenseinsatz [34], [35].



**Abbildung 38** CARIX®-Pilotanlage im Wasserwerk Friedrichshagen, Berlin: Foto der Anlage (links, BWB) und Verfahrensschema (rechts, BWB)

Abbildung 38 zeigt die Pilotanlage und das Anlagenschema. Die Anlage bestand im Wesentlichen aus einem einzelnen Ionenaustauscherfilter und einem Regenerierspeicher zur Herstellung des Regeneriermittels Kohlensäure. Das 400 L Ionenaustauscher-Harzmischbett bestand aus 225 L stark basischen Anionenaustauscher Amberlite™ PWA12 und 175 L schwach sauren Kationenaustauscher Amberlite™ PWC11. Die Harzmischung wurde laut Herstellerangaben vor den Pilotversuchen bereits

mehrwöchig eingefahren. Das Material galt somit vor Versuchsbeginn als von Produktionsrückständen befreit und chemisch stabil. Die Anlagen- und Betriebsparameter finden sich in Tabelle 5.

**Tabelle 5** Anlagen- und Betriebsparameter der CARIX®-Pilotanlage

	CARIX®-Pilotanlage	
	<b>Festbettvolumen BV</b>	400 L
<b>Bethöhe</b>	2 m	
<b>AA/KA-Volumenverhältnis</b>	1,29 m <sup>3</sup> AA/ 1 m <sup>3</sup> KA	
<b>Filterdurchmesser</b>	0,5 m	
	<b>Bel.</b>	<b>Regen.</b>
<b>mittlerer Volumenstrom</b>	1,0 m <sup>3</sup> /h	0,8 m <sup>3</sup> /h
<b>Mittlere Leerbettgeschw.</b>	5,1 m/h	4,1 m/h
<b>EBCT – Leerbettverweilzeit</b>	24 min	30 min
<b>CO2-Druck bei Regen.</b>		6 bar

Während der zwölfmonatigen Pilotierung wurden sechs Versuchsreihen durchgeführt. In den Versuchsreihen wurde vor allem die Ausbeute variiert. Dies wurde durch eine Veränderung des Verhältnisses des Durchsatzes während der Beladungs- und Regenerationsphase umgesetzt. Die Durchsätze der Prozessphasen Spülung und Vorfiltration waren für alle Versuchsreihen konstant. Bei der Pilotanlage wurde anders als bei großtechnischen CARIX-Anlagen kein Abwasser zur Steigerung der Ausbeute zurückgewonnen. Die Ausbeute ergibt sich aus:

$$Ausbeute [\%] = \frac{Durchsatz_{Beladung}}{Durchsatz_{Beladung,Regeneration,Spülung,Vorfiltration}}$$

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die Versuchsphasen und den eingestellten Durchsatz in m<sup>3</sup> bzw. Bettvolumina (BV), wobei 1 BV hier einem Filterbettvolumen von 400 L entspricht. Ausgehend von der Versuchsreihe 30-6.1 wurde in den Versuchsreihen 30-5 bis 15-4 untersucht, inwieweit die Verfahrensleistung mit der Ausbeute zu- oder abnimmt. Mit der Versuchsreihe 30-6.2 wurde die erste Versuchsreihe 30-6.1 wiederholt. Damit wurde die Veränderung der Verfahrensleistung im Vergleich zu 30-6.1 untersucht, bedingt durch eine veränderte Zulaufwasserqualität sowie durch die einjährige Beaufschlagung mit hohen Konzentrationen gelösten organischen Kohlenstoffs. Mittlere Zulauf- und Ablaufwasserqualitäten der Versuchsreihen zeigt Tabelle 33 im Anhang.

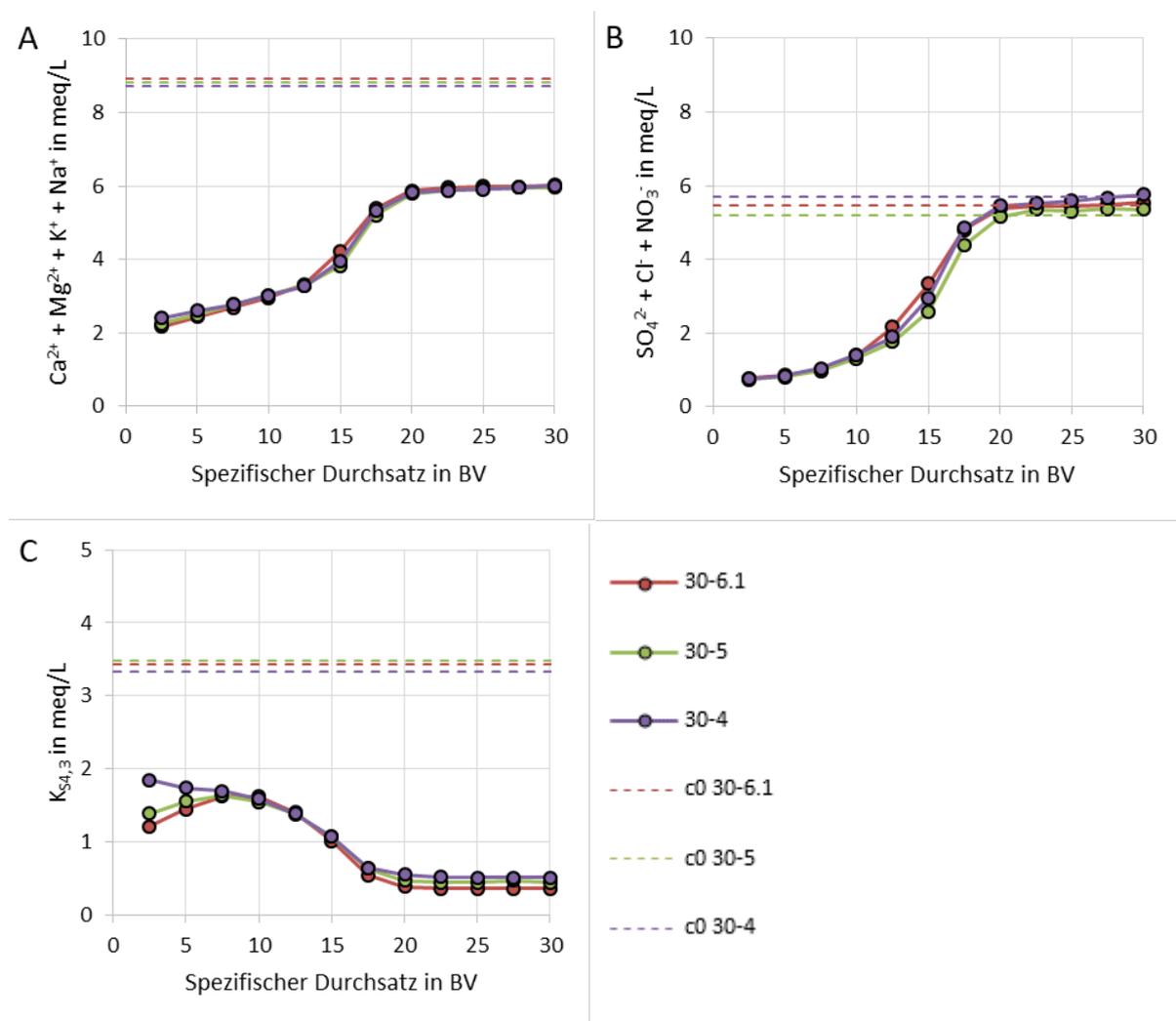
**Tabelle 6** Absolute und spezifische Durchsätze der einzelnen Prozessphasen in m<sup>3</sup> bzw. BV und berechnete Ausbeute in % für alle Versuchsreihen

		30-6.1	30-5	30-4	45-6	15-4	30-6.2
<b>Beladung</b>	<b>in m<sup>3</sup>/BV</b>	12/30	12/30	12/30	18/45	6/15	12/30
<b>Regeneration</b>	<b>in m<sup>3</sup>/BV</b>	2,4/6	2,0/5	1,6/4	2,4/6	1,6/4	2,4/6
<b>Spülung</b>	<b>in m<sup>3</sup>/BV</b>	0,6/1,5					
<b>Vorfiltration</b>	<b>in m<sup>3</sup>/BV</b>	0,4/1					
<b>Ausbeute</b>	<b>in %</b>	78	80	82	84	70	78

### II.4.2.3 Durchbruchverhalten für Ionen (BWB)

Für die Versuchsauswertung werden zunächst die Durchbruchkurven herangezogen. Diese beschreiben den Verlauf der Ablaufkonzentration als Funktion der Zeit bzw. des spezifischen Durchsatzes. Je früher ein Konzentrationsanstieg zu beobachten ist, desto kleiner ist die nutzbare Volumenkapazität (NVK) für die im Zulauf enthaltene Ionenfracht. Die NVK bezieht die während der Beladung aus dem durchgesetzten Wasser entfernte Ionenfracht auf das Ionenaustauscher-Bettvolumen:

$$NVK \left[ \frac{eq}{L_{Harz}} \right] = \frac{\int_0^{BV} (c_{Zulauf} - c_{Ablauf}) dV}{V_{Bett}}$$

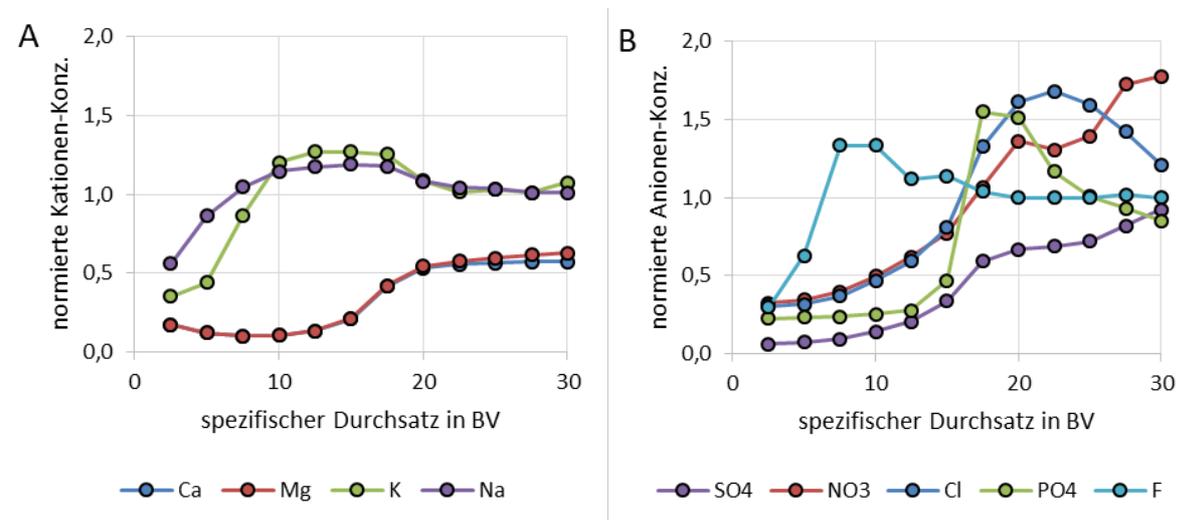


**Abbildung 39** Durchbruchkurven der vom Kationenaustauscher entfernten Kationen (A), vom Anionenaustauscher entfernten Anionen (B) und Konzentrationsverlauf der Säurekapazität (K<sub>S4,3</sub>) für 30-6.1, 30-5 und 30-4, c<sub>0</sub> = Zulaufkonzentrationen

In den Versuchsreihen 30-6.1, 30-5 und 30-4 wurde die Ausbeute variiert, indem bei einem konstanten Beladungsdurchsatz von 30 BV die Regeneration mit 6 BV, 5 BV und dann 4 BV Kohlensäurelösung erfolgte. Zu erwarten war eine Abnahme der Adsorptionsleistung, also ansteigende Sulfatkonzentrationen im Ablauf bei steigender Ausbeute. Die Durchbruchkurven des Kationenaustauschers stimmen fast vollständig überein, siehe Abbildung 39 A. Beim Anionenaustauscher ist

eine minimale Verschiebung der Durchbruchkurven zu erkennen, siehe Abbildung 39 B. Die zwei typischen Phasen des CARIX-Prozesses sind Abbildung 39 C zu entnehmen. Bis 20 BV läuft die Teilentsalzung durch Kationenaustausch gegen  $H^+$  und Anionenaustausch gegen  $HCO_3^-$  ab.  $HCO_3^-$  entspricht näherungsweise der Säurekapazität  $K_{S4,3}$ . In dieser Phase ist der Kationenaustauscher durch die vom Anionenaustauscher freigesetzte Säurekapazität besonders aktiv. Bei der Versuchsreihe 30-4 scheint der Anionenaustauscher zum Beladungsanfang aus unbekanntem Gründen deutlich aktiver zu sein als bei 30-6.1 oder 30-5. Mit der Erschöpfung des Anionenaustauschers fällt die Säurekapazität ab 20 BV bei allen Versuchsreihen auf ca. 0,5 mmol/L. Zu diesem Zeitpunkt läuft die Teilentkarbonisierung kationenaustauscherseitig durch Reaktion mit der im Zulauf eingetragenen Säurekapazität weiter ab – eine praktisch konstante Konzentration von ca. 2,8 mmol/L Härte wird bis zum Ende der Beladung entfernt.

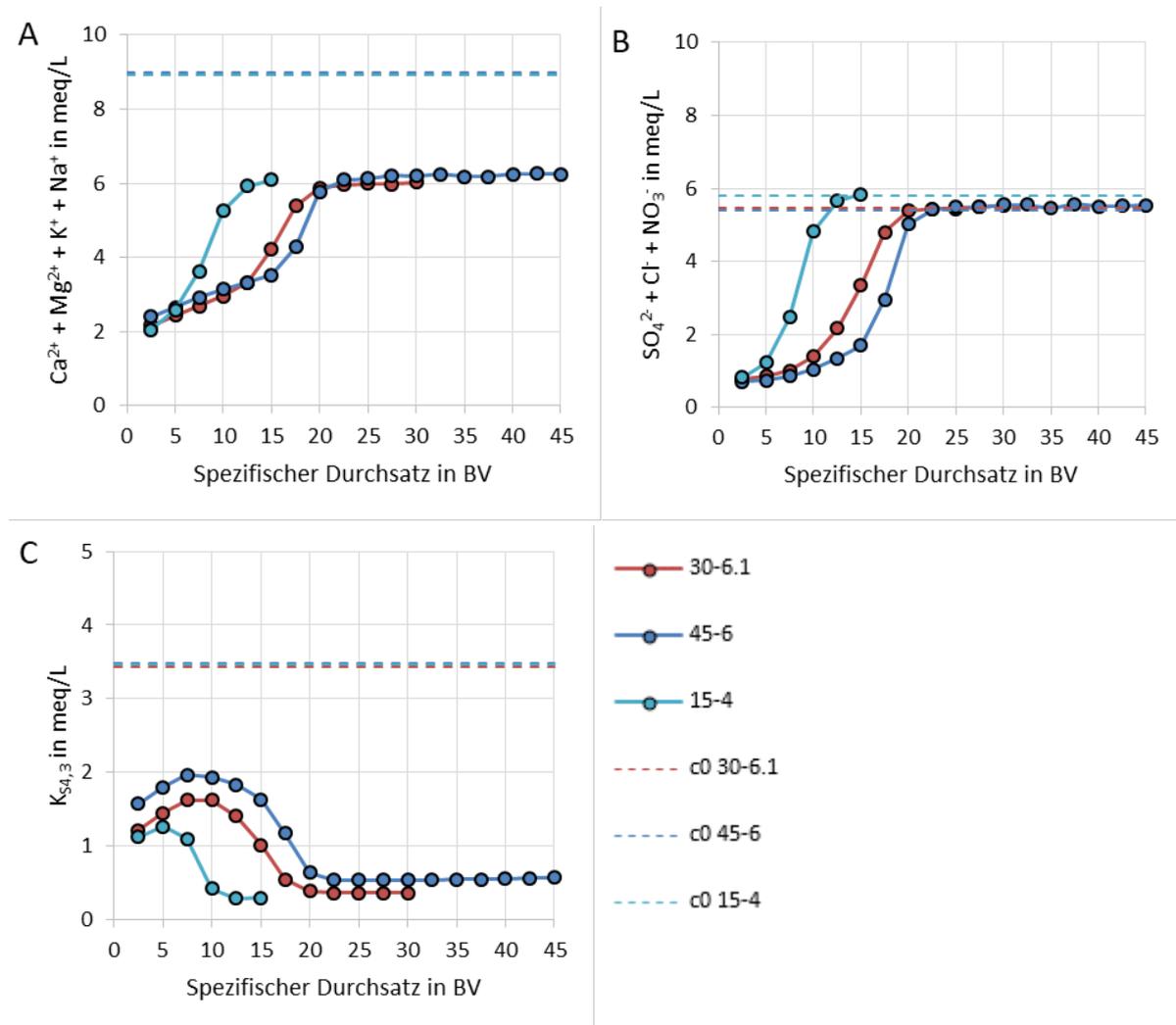
In Abbildung 40 A und B sind anhand der Konzentrationsverläufe einzelner Ionen die Verdrängungsprozesse am Kationen- und Anionenaustauscher dargestellt. Besonders relevant ist hier, dass  $SO_4^{2-}$  als Anion mit der stärksten Affinität gegenüber dem Anionenaustauscher auch nach dessen Kapazitätserschöpfung nach 20 BV noch aufgenommen wird und andere weniger affine Anionen verdrängt. Durch solche Verdrängungsprozesse sind Konzentrationsüberhöhungen der Ionen geringerer Affinität festzustellen. Erst zum Ende der Beladung bricht  $SO_4^{2-}$  komplett durch, d.h. die Konzentration im Ablauf entspricht der im Zulauf. Bei einer Betrachtung der mittleren Zulauf- und Ablaufwasserqualität sowie der  $SO_4^{2-}$ - und Härteentfernung (siehe Tabelle 33 im Anhang) zeigt sich, dass bei 30-6.1 die beste Verfahrensleistung erzielt wurde, aber für 30-5 und 30-4 die Leistung nur geringfügig schlechter ausfällt. Es werden in den Versuchsreihen 30-6.1, 30-5 und 30-4 im Mittel  $100\text{ mgSO}_4^{2-}/\text{L}$ ,  $93\text{ mgSO}_4^{2-}/\text{L}$  bzw.  $94\text{ mgSO}_4^{2-}/\text{L}$  entfernt.



**Abbildung 40** Normierte Konzentrationsverläufe von Kationen (A) und Anionen (B) im Ablauf beispielhaft für Versuchsreihe 30-5

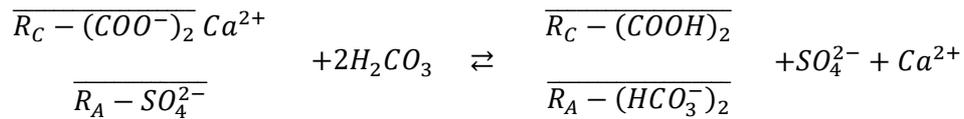
Der Vergleich der Versuchsreihe 45-6 mit 30-6.1 in Abbildung 41 zeigt, dass durch die 15 BV längere Beladung die Entfernungsleistung der Ionenaustauscher zunimmt. Für den Anionenaustauscher entspricht die Kurvenverschiebung in Abbildung 41 B einer zusätzlich entfernten Ionenfracht bzw. einer Zunahme seiner NVK, jedoch ist ein vollständiger Anionendurchbruch bei 22,5 BV nur um 2,5 BV später zu beobachten und der Anionenaustauscher wird statt 10 BV wie bei 30-6.1 insgesamt 22,5 BV über seinen Durchbruch hinweg mit Wasser beschickt. Die gesteigerte Ausbeute führt somit zwar zu Kapazitätsgewinn (s. Abbildung 42) und über die 45 BV wird eine größere  $SO_4^{2-}$ -Fracht entfernt –  $1327 \pm 61\text{ g}$  statt  $1231 \pm 45\text{ g}$  – jedoch sinkt durch die deutliche längere Beladung die mittlere

Sulfatentfernung auf ungefähr 72 mg/L. Für den Kationenaustauscher fällt die zusätzlich entfernte Ionenfracht deutlich größer aus, da er nach dem Anionenaustauscherdurchbruch in die Teilentkarbonisierung übergeht. Von 22,5 BV bis 45 BV ist die Entfernung von ungefähr 2,7 mmol/L Härte praktisch konstant. Im Mittel werden 11,4°dH (45-6) statt 13,0°dH (30-6.1) entfernt. Der Konzentrationsverlauf der Säurekapazität in Abbildung 41 C bestätigt, dass die Teilentsalzung, in der beide Ionenaustauscher aktiv sind, nur geringfügig länger anhält, jedoch die Säurekapazität durch die gesteigerte NVK des Anionenaustauschers zu jedem Zeitpunkt größer ausfällt.



**Abbildung 41** Durchbruchkurven der vom Kationenaustauscher entfernten Kationen (A), vom Anionenaustauscher entfernten Anionen (B) und Konzentrationsverlauf der Säurekapazität (C) für 30-6.1, 45-6 und 15-4

Die Ausbeute der Versuchsreihe 15-4 ist mit 70% die mit Abstand niedrigste. Im Vergleich zu 30-6.1 mit 78% Ausbeute zeigt sich die Kopplung von Kationen- und Anionenaustausch im CARIX-Prozess. Durch eine Verringerung der Ausbeute ist ein deutlich früherer Durchbruch beider Ionenaustauscher zu beobachten. Durch seine kleinere Kapazität wird vom Anionenaustauscher deutlich weniger Säurekapazität in einem kürzeren Zeitraum freigesetzt. Dies lässt die Säurekapazität zum Start der Beladung vergleichsweise gering ansteigen sowie deutlich früher absinken. Insgesamt wird eine kleinere absolute Kationen- und Anionenfracht entfernt, jedoch liegt die mittlere Entfernung von  $\text{SO}_4^{2-}$  mit 96 mg/L und von Härte mit 12,8°dH nahezu gleichauf mit der von 30-6.1. Der Grund ist die für CARIX typische Kopplung von Kationen- und Anionenaustausch:

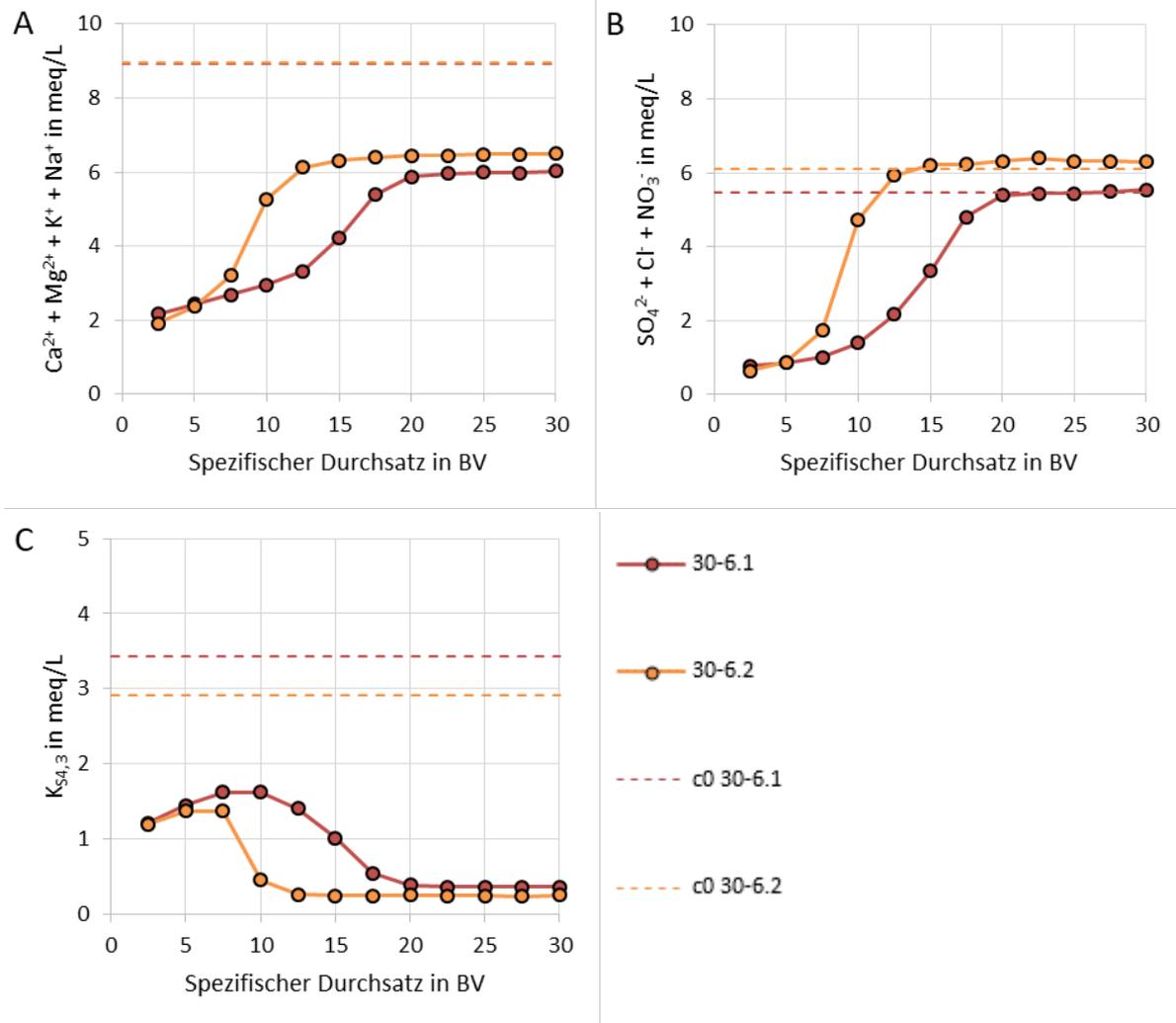


Werden Kationenaustauscher und Anionenaustauscher gemeinsam mit Kohlensäure regeneriert, tauscht der Kationenaustauscher  $Ca^{2+}$  gegen  $H^+$  und der Anionenaustauscher  $SO_4^{2-}$  gegen Hydrogencarbonat ( $HCO_3^-$ ), wobei die Hydrogencarbonatkonzentration in etwa der Säurekapazität  $K_{s4,3}$  entspricht. Bei der Regeneration des Anionenaustauschers bildet sich also formal eine starke Säure – hier Schwefelsäure. Durch diese wird die Regeneration des Kationenaustauschers unterstützt. Durch den  $H^+$ -Tausch gegen Härteionen bei der Kationenaustauscher-Regeneration wird die Bildung der starken Säure wiederum abgepuffert, wodurch eine Neubildung von Kohlensäure bzw.  $HCO_3^-$  dem Prinzip des kleinsten Zwanges folgend besser möglich ist. Beide Ionenaustauscher lassen sich so besser zusammen als getrennt regenerieren. Der Anionenaustauscher unterstützt den Kationenaustauscher zudem bei der Beladung durch die  $HCO_3^-$ -Desorption, womit für den Kationenaustauscher nicht entfernbare permanente Härte durch Umwandlung in temporäre Härte verfügbar wird. Die Entfernungsleistung des Verfahrens korreliert durch diese Kopplung mit der während der Beladung adsorbierten Kationenfracht.

Die verkürzte Beladung bei 15-4 sorgt dafür, dass der Kationenaustauscher über 15 BV mit einer kleineren Härteionenfracht beladen wird und seine Pufferwirkung bei der Regeneration kleiner ist. Als Resultat fällt die NVK von Anionen- und Kationenaustauscher kleiner aus. Der Effekt ist eine ähnliche mittlere Entfernung für den Versuch 15-4 wie bei 30-6.1 trotz deutlich geringerer Ausbeute.

Die Versuchsreihe 30-6.2 entsprach einer Wiederholung der zum Pilotierungsbeginn durchgeführten Versuchsreihe 30-6.1. Der Tabelle 33 im Anhang kann entnommen werden, dass der Zulauf 30-6.2 im Mittel 8% mehr  $SO_4^{2-}$ , 14% mehr  $Cl^-$ , 20% mehr DOC und 4% weniger Härte sowie 15% weniger Säurekapazität enthielt. Im Vergleich zu 30-6.1 ist eine deutliche Leistungsabnahme festzustellen, die Durchbruchkurven in Abbildung 42 A und B steigen deutlich früher an und der Anionenaustauscher bricht bei ungefähr 15 statt 20 BV durch. Die frühere und drastischere Abnahme der Säurekapazität in Abbildung 42 C bestätigt dies für 30-6.2. Im Mittel wurde während der Versuchsreihe 30-6.2 so lediglich 62,0 mg $SO_4^{2-}$ /L und 10,1°dH entfernt. Damit wurde bei 30-6.2 38% weniger  $SO_4^{2-}$  und 22% weniger Härte entfernt als in der Versuchsreihe 30-6.1.

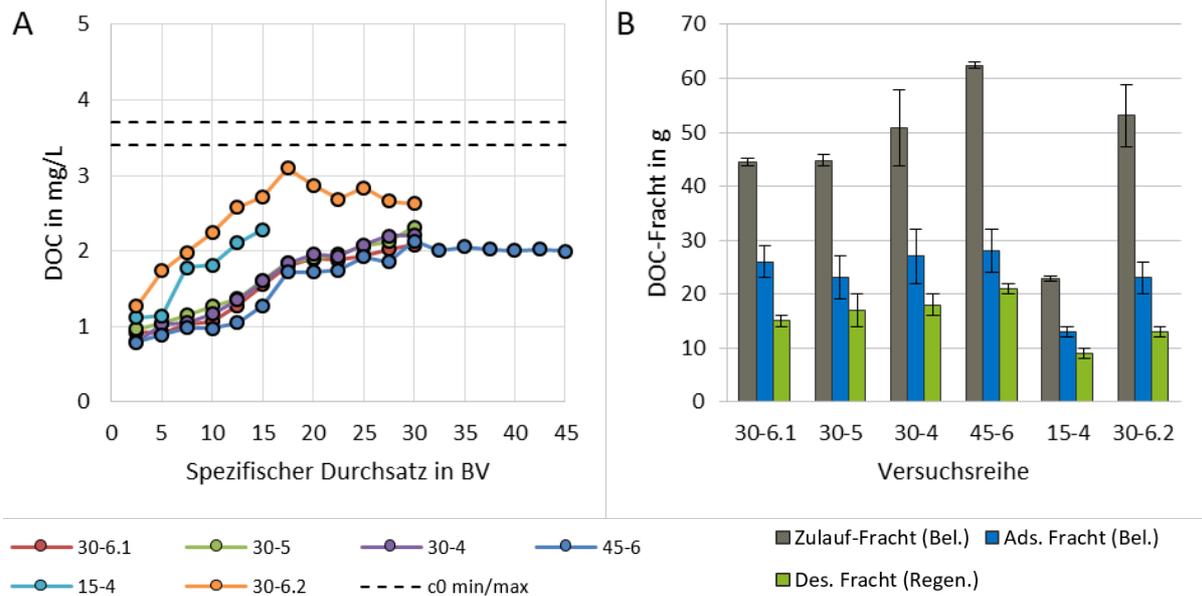
Der Einfluss der Zulauf-Säurekapazität auf die Leistung des CARIX-Verfahrens wurde in der Literatur nur vereinzelt und qualitativ beschrieben [34], [35]. Dass eine 15%ige Abnahme der Säurekapazität von 3,42 mmol/L auf 2,91 mmol/L allein für diese Veränderung verantwortlich ist, kann nicht zweifelsfrei belegt werden. Im Kontext der vorherigen Versuchsergebnisse ist zumindest von einem sehr starken Einfluss auszugehen. Ein weiterer Effekt ist möglicherweise eine Kapazitätsverringeringung durch organisches Fouling des Anionenaustauschers [36], [37], [38], [39], [40].



**Abbildung 42** Durchbruchkurven vom Kationenaustauscher entfernter Kationen (A), vom Anionenaustauscher entfernter Anionen (B) und Verlauf der Säurekapazität (C) für 30-6.1 und 30-6.2

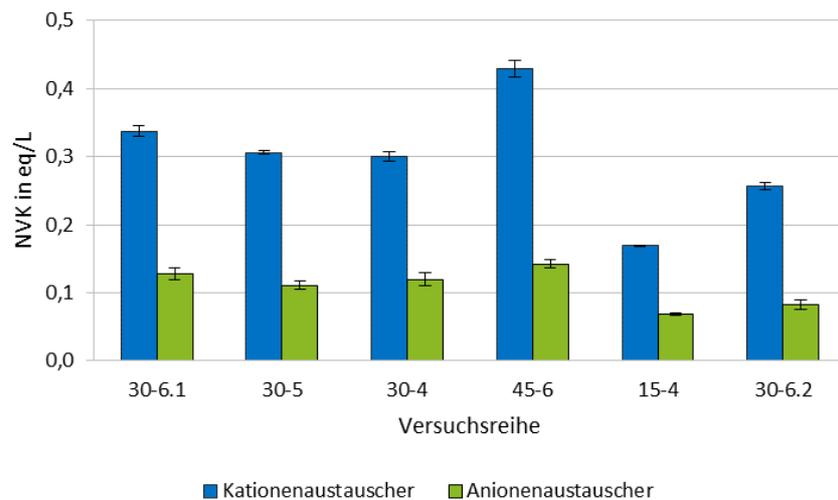
#### II.4.2.4 Aufnahme von DOC (BWB)

In Abbildung 43 A ist die zuvor allein für die anorganischen Ionen beschriebene Korrelation zwischen NVK und Entfernungsleistung auch deutlich anhand der DOC-Durchbruchskurven zu erkennen. Die DOC-Durchbruchskurven der Versuchsreihen 15-4 und 30-6.2 mit ihrer verringerten NVK sowie 45-6 mit einer leicht höheren NVK im Vergleich zu 30-6.1 zeigen einen ähnlichen Trend wie ihre anorganischen Gegenstücke in den Abbildung 41 B und Abbildung 42 B. Dies lässt darauf schließen, dass der von der CARIX®-Pilotanlage entfernte DOC, der einen anionischen Charakter besitzt, primär via Ionenaustausch entfernt wurde.



**Abbildung 43** DOC-Durchbruchskurven (A) und Zulauf-DOC-Fracht sowie adsorbierte und desorbierte DOC-Frachten (B) der CARIX®-Pilotversuchsreihen

Eine Massenbilanz des DOC für alle Versuchsreihen (Abbildung 43 B) zeigt, dass 45-58% der DOC-Fracht im Zulauf während der Beladung adsorbierte und nur 26-39% während der Regeneration wieder desorbierte. Ein biologischer Abbau der DOC-Differenz kann ausgeschlossen werden, da während der Bodenpassage des Rohwassers bereits biologisch abbaubarer Kohlenstoff entfernt wird und da die Regeneration mit Kohlensäure im CARIX-Verfahren keimreduzierend wirkt. So ist anhand der DOC-Frachten eine kontinuierliche Akkumulation von DOC auf dem CARIX-Anionenaustauscher anzunehmen. Dafür spricht ebenfalls die starke Verfärbung des Anionenaustauschers, die während der Pilotversuche beobachtet wurde und im Kapitel II.5 genauer erläutert wird. Inwieweit die DOC-Akkumulation zu den Versuchsergebnissen 30-6.2 beigetragen hat, lässt sich nicht genau quantifizieren. Da der neue Anionenaustauscher laut Herstellerangaben eine Totalkapazität  $\geq 1,25$  eq/L und in Labormessungen  $\approx 1,03$  eq/L erreicht, macht die NVK mit einem maximalen Wert von  $0,142$  eq/L (45-6) nur etwa 11-14% der Totalkapazität aus. Dieses Verhältnis zeigt, dass auf einem sehr großen Anteil der Totalkapazität im CARIX-Prozess DOC akkumuliert werden könnte, bevor die für den Prozess notwendige NVK eingeschränkt wird. Die NVK des Kationenaustauschers erreicht einen maximalen Wert von  $0,429$  eq/L (45-6) und damit 10-11% der Totalkapazität von  $\geq 3,9$  eq/L (Herstellerangaben) bzw.  $4,32$  eq/L (Labormessung).



**Abbildung 44** Nutzbare Volumenkapazität der Ionenaustauscher für jede Versuchsreihe

Zusammengefasst werden die Ergebnisse der Pilotierung mit den NVKs der Ionenaustauscher für die Pilot-Versuchsreihen in Abbildung 44 und mit den mittleren Zulauf- und Ablaufwasserqualitäten, sowie der  $\text{SO}_4^{2-}$ -, Härte- und Säurekapazität-Entfernung in Tabelle 33 im Anhang.

Basierend auf den Ergebnissen der Pilotversuche wurden als Input für AP 6 Ausbeute, mittlere Ionenentfernung, nötige Regenerationsintervalle, Dimensionierung, Betriebs- und Investitionskosten sowie ein möglicher Wartungsaufwand einer großtechnischen Anlage abgeschätzt und Herstellerangaben kritisch überprüft. Außerdem wurden anhand der Produktwasserqualität der Pilotanlage die Notwendigkeit sowie Dimensionen weiterer Verfahrensstufen zur Stabilisierung und Entsäuerung des Trinkwassers eingeschätzt, siehe Kapitel II.5.2.

### II.4.3 AP 4.3 Betrieb Friedrichshagen, aerobe LPRO (KWB, BWB)

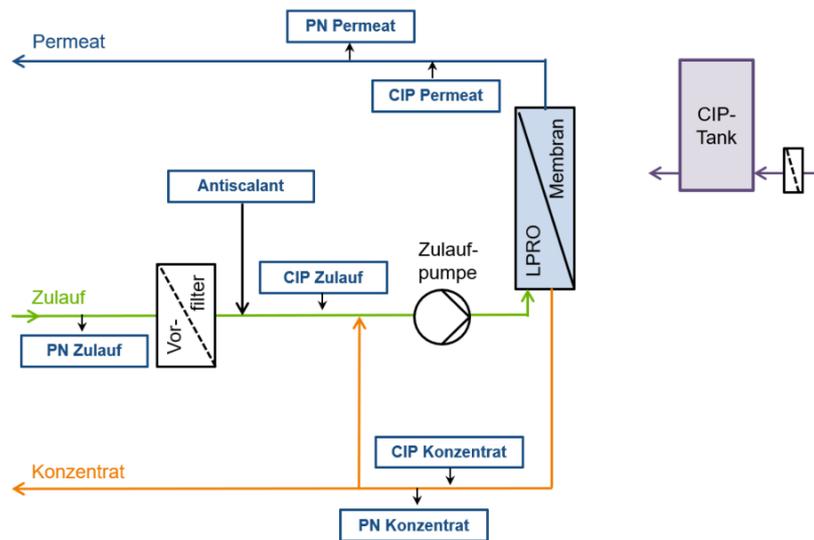
Entsprechend der Projektplanung wurde im direkten Vergleich zur CARIX-Anlage im WW Berlin-Friedrichshagen eine LPRO-Pilotanlage mit kommerziell erhältlichen NF-Membran unter aeroben Bedingungen betrieben. Der Versuchszeitraum betrug insgesamt etwa 2 Jahre und somit länger als ursprünglich vorgesehen.

#### II.4.3.1 Technische Daten

Die Pilotanlage entspricht der Anlage in Hamburg, siehe Kapitel II.4.1.2. Die Anlage ist in Abbildung 45 dargestellt, die technischen Daten sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

**Tabelle 7** Technische Daten LPRO-Pilotanlage Berlin

Zulaufwasser	Reinwasser Wasserwerk Friedrichshagen
Versuchsanlage	ROBA 4.4, Fa. Bremer Anlagen GmbH
Membran	4 x FILMTEC™ NF270-4040 (Dupont)
Membranfläche	30,4 m <sup>2</sup>
Vorfilter	5 µm, Polypropylen-Wickelfilterkerze
Rezirkulation	ja, zur Erreichung der notwendigen Überströmung und höherer Ausbeuten
Antiscalant	ROPUR RPI 4000A (Phosphonatbasis, P-haltig) ROPUR RPI 2000 (Polyacrylatbasis, P-frei); Fa. TORAY MEMBRANE EUROPE AG
CIP-Chemikalien	NaOH, HCl, Mem Y
CIP	nach Maßgaben des Membranherstellers Dupont [41]/ nach DVGW-Arbeitsblatt W 236 (A) [42]



**Abbildung 45:** LPRO-Anlage im Wasserwerk Friedrichshagen, Berlin: Foto der Anlage (links, BWB/KWB) und Verfahrensschema (rechts, KWB)

#### II.4.3.2 Versuchsbetrieb (KWB, BWB)

Die Anlage wurde mit dem aufbereiteten Reinwasser des WW Berlin Friedrichshagen aerob betrieben. Ziele der Pilotversuche waren:

- Untersuchungen zum Rückhalt verschiedener Wasserinhaltsstoffe, besonders Sulfat, Einfluss der Wassermatrix und Vergleich mit dem Hamburger Wasser
- Technische Machbarkeit einer Membranfiltration und Ermittlung von optimalen Betriebseinstellungen
- Überprüfung der Notwendigkeit der Antiscalant-Dosierung, der optimalen Dosiermenge und Substitution des herkömmlichen Antiscalants durch P-freies Antiscalant
- Untersuchungen der Zusammensetzung des Konzentrates zur Ermittlung der Optionen zur Konzentratentsorgung/-behandlung
- Zusammensetzung des Permeates zur Überprüfung, ob sich Probleme bei der Verteilung im Trinkwassernetz ergeben und ob eine Nachbehandlung nötig ist
- Schaffung einer Datengrundlage für Kostenschätzung und Ökobilanz

Während der Pilotierung wurden hierfür verschiedene Betriebseinstellungen und Reinigungsstrategien getestet. Außerdem wurden zwei verschiedene Antiscalants getestet, eins auf Basis von Phosphonaten (P-haltig) und eins auf Basis von Polyacrylaten (P-frei). In Tabelle 8 sind die Variationen der Einstellungen sowie die aufgenommenen Online-Daten und Parameter der Wasseranalysen aufgelistet.

**Tabelle 8** Getestete Betriebseinstellungen und aufgenommene Daten während der Pilotierung

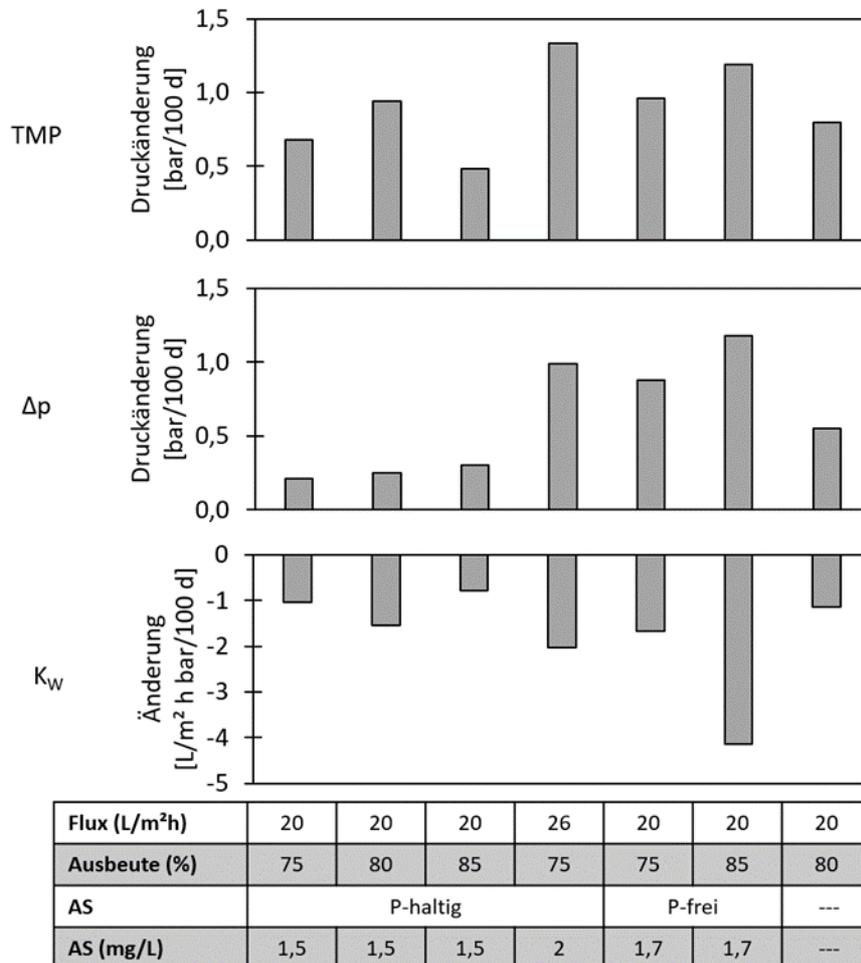
Ausbeute	75%, 80%, 85%
Flux	20 und 26 L/m <sup>2</sup> h
Antiscalant	phosphathaltig, phosphatfrei / Dosierung als Flüssigprodukt 2 mg/L – 0 mg/L
Reinigungen	Intervall Chemikalien
Betriebsdaten	Durchflüsse Drücke Online-Messwerte (pH, LF, T)
Wasserwerte	T, LF, pH, O <sub>2</sub> , Trübung, SAK <sub>254</sub> , SAK <sub>436</sub> TOC, Fe <sub>unfiltriert/filtriert</sub> , Mn <sub>unfiltriert/filtriert</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> P <sub>gesamt/ortho</sub> , Si <sub>gelöst</sub> Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> K <sub>S 4,3</sub> , K <sub>B 8,2</sub> , Härte <sub>Gesamt-/Karbonat-7</sub> , Calcitlösekapazität, Hydrogencarbonat

Zur Beurteilung des Foulings und Scalings der LPRO-Membran wurden u.a. der temperaturkorrigierte Transmembrandruck (t-korr. TMP), der temperaturkorrigierte hydraulische Druckverlust (t-korr.  $\Delta p$ ), der normalisierte Permeatdurchfluss (norm.  $Q_{perm}$ ) und die normalisierte Permeabilität (norm.  $K_w$ ) aus den Betriebsdaten berechnet. Zur Beurteilung des Rückhaltes wurden die Analysen von Permat- und Retentatproben aus den Versuchen herangezogen. Um die Foulingursachen zu ermitteln, wurden die Reinigungen ausgewertet und eine Membranautopsie eines Moduls durchgeführt.

#### II.4.3.3 Datenauswertung Betriebsdaten (KWB)

Um einen direkten Vergleich zwischen den einzelnen Versuchsphasen sowie zwischen den verschiedenen Anlagen im Projekt zu ermöglichen, wurde die Steigung der Regressionsgeraden der wichtigsten Parameter temperaturkorrigierter Transmembrandruck, temperaturkorrigierter hydraulischer Druckverlust, normalisierter Permeatdurchfluss und normalisierte Permeabilität für jede

einzelne Versuchsphase berechnet und ausgewertet. Im Folgenden sind nur noch diese Auswertungen der Steigungen normiert auf 100 Tage dargestellt (Erläuterung zur Auswertung siehe Kapitel II.7.2).



**Abbildung 46:** Steigung der Regressionsgeraden des temperaturkorrigierten Transmembrandrucks, des temperaturkorrigierten hydraulischen Druckverlustes und der normierten Permeabilität über 100 Tage für verschiedene Betriebseinstellungen

Wie in Abbildung 46 gezeigt, gibt es Versuchsphasen mit geringer Änderung, was positiv zu bewerten ist. In anderen Versuchsphasen treten bei allen Parametern parallel starke Veränderungen auf. Eine starke Änderung des t-korr. Transmembrandrucks TMP und der norm. Permeabilität  $K_w$  ist mit einem starken Fouling in der Membran oder direkt auf der Membranoberfläche zu erklären. Im Gegensatz dazu ist eine starke Änderung des t-korr. hydraulischen Druckverlustes  $\Delta p$  mit einem starken Fouling im Feedkanal zu erklären.

Es konnte bei einer Erhöhung des Flux von 20 auf 26 L/m<sup>2</sup>h ein schnelleres Fouling beobachtet werden. Bei einer Erhöhung der Ausbeute konnte für den t-korr. dp ein etwas schnelleres Fouling gezeigt werden. Auf die anderen Parameter hat diese Variation keinen klaren Einfluss. Ein deutlicher Unterschied konnte bei der Variation des Antiscalants beobachtet werden. Hier ist für das P-freie AS ein stärkerer Anstieg als mit P-haltigem AS zu sehen und sogar auch im Vergleich zur Versuchsphase ohne AS. Es wird vermutet, dass das P-freie AS mit der Membranoberfläche und mit den Wasserinhaltsstoffen reagiert und dies zu stärkerem Fouling führt.

Für die Auswahl der bevorzugten Einstellungen für eine großtechnische Anlage wurden folgende Kriterien herangezogen:

- Geringer TMP-Anstieg (möglichst geringer Einfluss auf das Membranmodul)
- Geringer  $\Delta p$ -Anstieg (seltene Reinigung / reversible Ablagerung)
- Geringe Abnahme der Permeabilität
- Geringer Chemikalieneinsatz (Antiscalant, Reinigungschemikalien)

Anhand dieser Punkte kann für das untersuchte Wasser ein Flux von 20 L/m<sup>2</sup> h empfohlen werden. Die Ausbeute kann 75-80% betragen. Während der Versuche konnte die Anlage jedoch auch mit 85% Ausbeute problemlos gefahren werden.

#### *Foulingursachen und Membranreinigung (KWB)*

Ein weiterer wichtiger Untersuchungspunkt war die chemische Reinigung (CIP) der Membran. Diese wurde zu Beginn der Versuche nach den Angaben des Membranherstellers Dupont [41] durchgeführt, siehe Tabelle 9. Nach diesen strengen Kriterien ist eine CIP sehr oft nötig. Dies wäre für eine großtechnische Anlage so nicht umsetzbar. Deshalb wurden für den weiteren Versuchsverlauf die Kriterien des DVGW W 236 (A) angewendet, siehe Tabelle 9 [42]. Die CIP-Intervalle minimierten sich dadurch und die Anlage lief auch mit diesen Kriterien problemlos.

**Tabelle 9** Kriterien zur Durchführung einer chemischen Reinigung nach Dupont und DVGW W 236 (A)

	Dupont	DVGW W 236 (A)
Normalisierter Permeatdurchfluss	Absinken um 10%	
Normalisierte Permeabilität		Absinken um 10 % – 15 %
Normalisierter hydraulischer Druckverlust (Zulauf-Konzentrat)	Anstieg um 10 – 15%	Anstieg um 30 % – 50 %
Normalisierter Salzdurchgang	Anstieg um 5 – 10%	
Normalisierte Rückhaltung		Absinken um 15 % bis 20 %

Die chemischen Reinigungen wurden zuerst mit folgenden Chemikalien durchgeführt: NaOH (pH≈11,5) gefolgt von HCl (pH≈2). Die Säure brauchte keinen Reinigungserfolg, NaOH nur geringen Erfolg. Dies deutete auf organisches Fouling hin. Danach wurde der tensidhaltige Membranreiniger Mem Y eingesetzt, der besonders gegen organisches Fouling empfohlen wird, gefolgt von einer kurzen sauren Spülung. Die CIP mit Mem Y wurde bei etwa 30-35°C durchgeführt und bei einem pH-Wert von etwa 11,5. Teilweise wurde die Reinigungslösung über Nacht in den Membranmodulen stehen gelassen. Damit konnten sehr gute Erfolge erzielt und die Ausgangswerte für t-korr. TMP, norm.  $Q_{Perm}$ , norm.  $K_w$  und t-korr.  $\Delta p$  bei vielen Reinigungen wiederhergestellt werden. Zusätzlich wurden LC-OCD-Analysen aus den CIP-Abwässern durchgeführt, um die Ursachen des Foulings näher zu charakterisieren. Dabei wurde ein besonders großer Anteil an Biopolymeren gemessen.

Nach Abschluss der Versuche wurde das zweite Membranmodul für die Membranautopsie ausgewählt und eingeschickt. Die Analysen zeigten, dass die Membran flächendeckend mit einem organischen gelblich-braunen Belag bedeckt war, auf dem vereinzelt und regelmäßig verteilt Bariumsulfatkristalle lagen. Im organischen Belag waren Strukturen von Bakterien, vermutlich in EPS eingebettet, zu erkennen, mit einer hohen Gesamt- und Intaktzellzahl ( $2,2 \times 10^7$  bzw.  $1,3 \times 10^7$  Zellen/cm<sup>2</sup>). Pilze wurden in vergleichsweise geringer Zahl ( $1,9 \times 10^2$  KBE/cm<sup>2</sup>) kulturell nachgewiesen. Zusätzlich waren in dem Belag Calcium- und Eisenablagerungen enthalten.

Die durch die Beobachtungen der Reinigungen sowie der LC-OCD-Analysen vermuteten Foulingursachen konnten mit der Autopsie zu starkem Biofouling spezifiziert werden. Die mittels der

Membransoftware „WAVE“ durchgeführten Berechnungen sagten ein Überschreiten der Löslichkeit für Bariumsulfat für alle getesteten Ausbeuten voraus, für Kalziumsulfat wurde ein Überschreiten der Löslichkeit erst ab einer Ausbeute von 85% berechnet. Beides sollte durch die Antiscalant-Dosierung verhindert werden. Ausfällungen von Bariumsulfat konnten durch die Autopsie auf der Membran gefunden werden, auch wurden Ablagerungen von Kalziumphosphat und Kalziumsulfat vermutet.

#### II.4.3.4 Datenauswertung Wasserinhaltsstoffe (KWB)

##### Zulaufwasser

Die Qualität des Zulaufwassers ist in Tabelle 10 dargestellt.

**Tabelle 10** Zusammensetzung des Zulaufs zur Anlage (Reinwasser Wasserwerk und des Zulaufs zur Membran (Zulauf+Rezirkulation))

Parameter	Einheit	Zulauf Anlage (Reinwasser)			Feed Membran (Zulauf+Rezirkulation)		
				n			n
Sulfat	mg/L	164,0	± 9,0	36	529,4	± 91,8	34
Härte	°dH	19,3	± 0,4	17	41,3	± 6,2	16
TOC	mg/L	3,7	± 0,2	35	11,4	± 2,4	33
DOC	mg/L	3,6	± 0,2	21	10,4	± 2,8	19
Leitfähigkeit	µS/cm	873,0	± 35,1	36	1493,6	± 103,4	34
Barium	µg/L	99	± 39,1	19	185,6	± 33,6	9
Kalium	mg/L	6,0	± 0,4	17	8,4	± 0,7	16
Kalzium	mg/L	115,5	± 3,1	17	241,6	± 35,5	16
Magnesium	mg/L	13,5	± 0,4	24	32,4	± 5,4	16
Natrium	mg/L	43,1	± 3,9	17	58,1	± 5,7	16
Chlorid	mg/L	67,0	± 6,3	17	64,1	± 7,8	16
Eisen (II)	mg/L	< 0,03		16	< 0,03		14
Mangan	mg/L	< 0,005		16	0,009	± 0,008	14

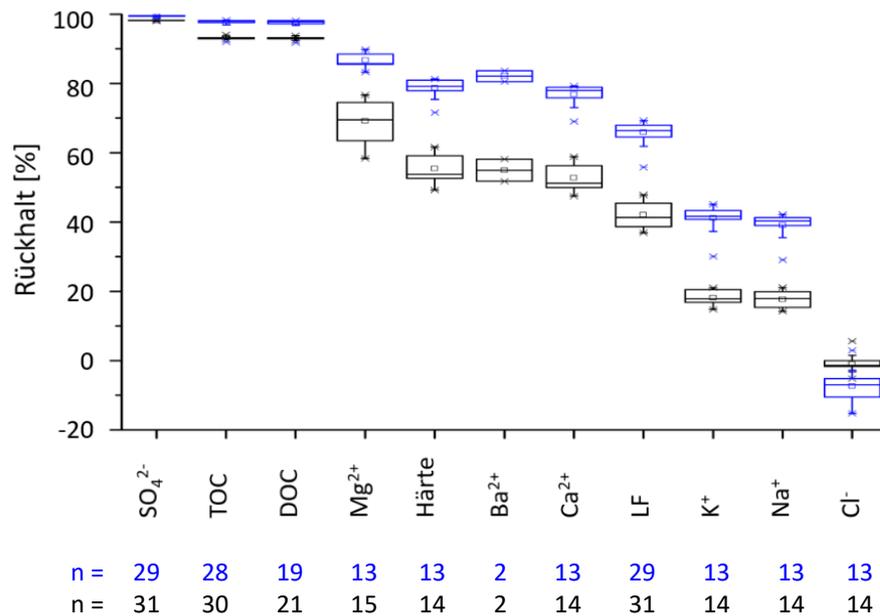
Das in Berlin untersuchte Wasser unterscheidet sich von dem in Hamburg (aerob) hinsichtlich folgender Parameter: Die Sulfatkonzentration liegt in Hamburg viel höher und die Härte ist im Vergleich zu Berlin erhöht. Der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) ist dagegen in Berlin etwa dreimal so hoch wie in Hamburg. Es wurde erwartet, dass der vergleichsweise hohe TOC-Gehalt in Berlin zu deutlich mehr Problemen beim Betrieb der LPRO führt.

##### Rückhalt

In Abbildung 47 sind die Auswertungen des Rückhaltes mittels Boxplots für wichtige Parameter dargestellt. In blau ist dabei der Rückhalt der Membran gekennzeichnet, hier wurde das rezirkulierte Konzentrat mit betrachtet. In schwarz dargestellt ist der Rückhalt der Anlage, hier wurde der Rückhalt aus den Permeat- und Zulaufkonzentrationen berechnet.

Die Ergebnisse in Abbildung 47 zeigen einen sehr guten Rückhalt von Sulfat von > 98%, wobei die Konzentration im Permeat immer unter der Bestimmungsgrenze (BG) von 6 mg/L lag. Auch für TOC und DOC wurde hohe Rückhalte von > 93% erzielt, hier lag die Konzentration im Permeat ebenfalls unter der Bestimmungsgrenze (0,5 mg/L). Mittlere Rückhalte konnten für die Härte erzielt werden, die Gesamthärte wurde um > 55% reduziert, Magnesium um > 69% und Calcium um > 52%. Einwertige Kationen werden hingegen schlechter zurückgehalten, was den Erwartungen an die Membran entspricht. Für Chlorid konnte, wie erwartet, eine negative Entfernung (also eine Anreicherung im Permeat) verzeichnet werden. Chlorid permeiert als kleines einwertiges Ion bevorzugt durch die

Membran, um den Ladungsausgleich herzustellen (Donnan-Effekt). Insgesamt sind die erzielten Rückhalte für die Aufgabenstellung der Sulfatentfernung als sehr gut zu bewerten.



**Abbildung 47:** Rückhalt der Anlage (schwarz, berechnet mit gemessenen Zulauf- und Permeatwerten) und Rückhalt der Membran (blau, berechnet aus Mischwasser Rezirkulation + Zulauf und Permeatwerten) wichtiger Parameter, zusammengefasst für verschiedene Betriebseinstellungen

### Konzentrat

Ebenfalls untersucht wurde die Zusammensetzung des Konzentrates, um auch einen Hinweis auf die Probleme hinsichtlich der Entsorgung oder Ableitung zu erhalten. In Tabelle 11 sind die Analyseergebnisse wichtiger Parameter zusammengetragen.

**Tabelle 11** Zusammensetzung des Konzentrates, Analyseergebnisse (Mittelwert) während Betrieb mit phosphonathaltigem Antiscalant, verschiedene Betriebseinstellungen

Parameter	Einheit	Messwert	n
pH-Wert	-	7,4 ± 0,1	31
Leitfähigkeit	µS/cm	2139 ± 255	31
DOC	mg/l	16,9 ± 3,1	21
TOC	mg/l	18,9 ± 3,4	30
Härte	°dH	65 ± 12	14
Sulfat	mg/l	940 ± 203	31
o-Phosphat P	mg/l	0,17 ± 0,04 (max. 0,2)	14
TP	mg/l	0,56 ± 0,07 (max. 0,66)	10

Um zu beurteilen, welche Inhaltsstoffe problematisch für die Ableitung und Entsorgung sind, wurden die Qualitäten mit den Vorgaben für Direkteinleitung in Vorfluter nach AbwAG [43] verglichen, siehe Tabelle 12. Es ist ersichtlich, dass für CSB und Phosphor die Schwellenwerte überschritten werden, was

im Falle einer Genehmigung zu hohen Kosten führt. Auch Sulfat ist auf Grund der hohen Fracht problematisch und kann dazu führen, dass eine Direkteinleitung nicht genehmigt wird.

**Tabelle 12** Vergleich der Konzentratqualität mit den AbwAG-Vorgaben für Direkteinleitung in Vorfluter

	KONZENTRATION *			FRACHT**			
	MEAN	MAX	Schwellenwert nach AbwAG	MEAN	MAX	Schwellenwert nach AbwAG	
CSB ***	mg/L 51	69	20	kg/a 832.278	1.135.420	250	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	mg/L 0,7	1,0	5	kg/a 11.498	16.425	125	
Phosphor	mg/L 0,56	0,66	0,1	kg/a 9214	10.841	15	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L 940	1300		kg/a 15.439.500	21.352.500		

\* berechnet mit WAVE

Schwellenwerte überschritten

\*\* Annahme: Volumenstrom Konzentrat 45.000 m<sup>3</sup>/d; 16.425.000 m<sup>3</sup>/a

hohe Fracht

\*\*\* berechnet aus TOC (Faktor 3)

Es wurden mehrere Möglichkeiten der Entsorgung des Konzentrats betrachtet, wobei die Genehmigungsfähigkeit der Varianten nicht gesichert ist:

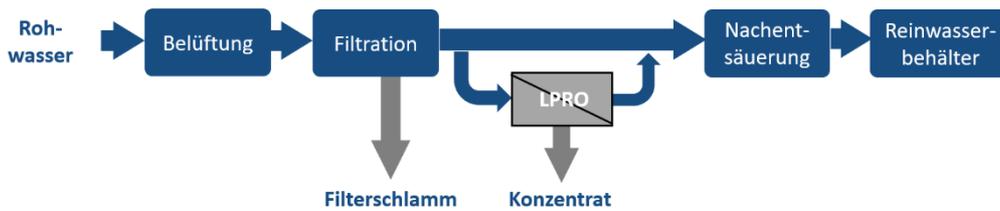
1. Direkteinleitung in Vorfluter
2. Indirekteinleitung in Klärwerk
  - a. Einleitung in den Zulauf der Kläranlage und Mitbehandlung
  - b. Einleitung in den Ablauf vor der 4. Reinigungsstufe; Behandlung erfolgt nur mittels Flockung + Filtration
3. Verpressung in Tiefenbrunnen

Bezüglich der Verwendung von phosphonathaltigem Antiscalant gibt es bei genehmigenden Behörden häufig Vorbehalte wg. einer möglichen Eutrophierungsproblematik bei der Entsorgung P-haltiger Konzentrate. Deshalb sind Alternativen (z.B. P-freie Antiscalanten auf Polycarboxylat-Basis) oder Nachbehandlung zum Absenken der P-Fracht von Interesse. Hier wurden daher Flockungsversuche mit dem Konzentrat der LPRO durchgeführt, um Phosphor zu entfernen. Eine P-Entfernung durch Flockung ist möglich. In Berlin konnte mit 5,5 mg/L FeCl<sub>3</sub> der Zielwert von <0,1 mg/L P erreicht werden.

Um auch die Möglichkeit von Variante 2b abschätzen zu können, wurden ebenfalls Flockungsversuche mit Konzentrat im Gemisch mit Kläranlagenablauf vorgenommen. Hier konnte eine gute P-Entfernung durch Flockung mit 3,5 mg/L FeCl<sub>3</sub> für den Zielwert <0,1 mg/L P gezeigt werden.

#### II.4.3.5 Zusammenfassung zur aeroben LPRO, Standort Berlin (KWB, BWB)

Die Versuche haben gezeigt, dass Sulfat sehr gut (> 98%) mittels LPRO entfernt werden kann. Auch der DOC konnte um > 93% reduziert werden, die Härte um > 55%. Für eine großtechnische Umsetzung würde die LPRO nur einen Teilstrom des Wassers behandeln. Auf Grund der mit der Software „WAVE“ ermittelten Permeatqualitäten und eigener Messungen wurde jedoch berechnet, dass eine Nachaufbereitung (Entsäuerung) auf jeden Fall erforderlich wäre. Eine mögliche Einbindung ins Werk ist in Abbildung 48 dargestellt.



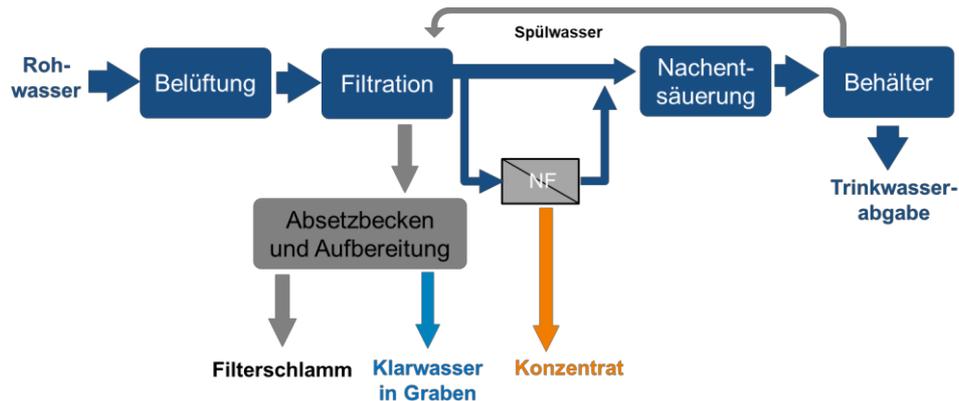
**Abbildung 48:** Schema einer möglichen großtechnischen Einbindung der LPRO-Anlage (KWB)

Auf Basis der erfolgreichen Pilotversuche wurden folgende Betriebseinstellungen für eine großtechnische Auslegung abgeleitet: ein Flux von 20 L/mh<sup>2</sup> und eine Ausbeute von 75–80%, wobei auch 85% möglich waren. Das phosphonathaltige Antiscalant zeigte in den Versuchen die deutlich bessere Performance. Jedoch sind für abweichende Wasserqualitäten Pilotversuche empfehlenswert. Etwa 15–25% des Zulaufs fallen bei der Aufbereitung als Konzentrat an. Die Entsorgung oder Behandlung muss standortspezifisch entschieden werden, hier ist vorab die Genehmigungsfähigkeit der einzelnen Optionen zu prüfen. Wenn phosphonathaltiges Antiscalant zur Aufbereitung genutzt wird, kann die Flockung eine Option darstellen, um das Phosphor aus dem Konzentratstrom zu entfernen.

Im direkten Vergleich zu der Wassermatrix aus Hamburg zeigten sich am Berliner WW-Standort deutliche Unterschiede in der Fouling-Charakteristik. Der höhere TOC-Gehalt des Wassers ( $\approx 4$  mg/L) führte hier zu einer stärkeren Performance-Abnahme der LPRO.

#### II.4.4 AP 4.4 Betrieb Stellingen, aerobe LPRO (HW)

Der Betrieb der aeroben LPRO in Hamburg erfolgte an demselben Untersuchungsstandort wie die Versuche mit der anaerob betriebenen LPRO. Im Fall der aeroben LPRO erfolgten die Versuche mit dem aufbereiteten Grundwasser des Wasserwerks. Das mittels Belüftung und Filtration (Enteisenung/Entmanganung) aufbereitete Mischrohwasser der Brunnen (Gesamtfiltrat) stellt den Zulauf zur Versuchsanlage dar. Im Versuchs- sowie im großtechnischen Betrieb wird bei der zentralen Aufstellung ein Teilstrom des Gesamtfiltrats aus dem Wasserwerk über die LPRO geschickt. Das sulfatarme Permeat würde im Großbetrieb nach der Aufbereitung mittels LPRO mit dem weiteren Gesamtfiltrat verschnitten und verteilt werden. Abbildung 49 zeigt den möglichen großtechnischen Aufbau.



**Abbildung 49** Aerobe LPRO - Verfahrensschema im möglichen großtechnischen Aufbau (HW)

##### II.4.4.1 Durchführung (HW)

Für den aeroben Versuchsbetrieb wurde dieselbe Pilotanlage verwendet wie bei den anaeroben Versuchen in Hamburg, siehe Abbildung 35. Für die Versuche wurden ebenfalls dieselben Materialtypen (5 µm, Polypropylen-Wickelfilterkerze als Vorfilter; FilmTec Spiralwickelmodule des Typs NF270-4040) verwendet.

Im Zulauf zur Versuchsanlage – dem Gesamtfiltrat aus dem Wasserwerk Stellingen – lag eine Sulfatkonzentration von 300 mg/L vor. Diese liegt über dem Grenzwert der TrinkwV von 250 mg/L. Der TOC betrug 1,2 mg/L und der DOC 1,0 mg/L. Die Karbonathärte des Zulaufs betrug 8 °dH und bildete ein Drittel der Gesamthärte von 27 °dH. Durch die Rezirkulation des Konzentrats betrug die Sulfatkonzentration im Feed je nach Betriebseinstellung zwischen 630 mg/L und 820 mg/L. Der TOC wurde durch die Rückführung auf 2,2 mg/L bis 3,1 mg/L erhöht, der DOC auf bzw. 2,1 mg/L bis 3,0 mg/L.

Trotz der unterschiedlichen Brunnenschaltungen (Aufbereitung des Mischrohwassers der Brunnen im Wasserwerk zum Gesamtfiltrat) wurde der LPRO-Zulauf, welcher als Teilstrom aus dem Gesamtfiltrat an die Pilotanlage geführt wurde, als weitgehend konstant betrachtet. Die Brunnenschaltung des Wasserwerks führte hier zu geringen Schwankungen um ein konstantes Konzentrationsniveau. Im großtechnischen Betrieb kann bei höheren Schwankungen eine Anpassung der Antiscalant-Dosierung notwendig werden, um eine Über-/Unterdosierung zu verhindern.

Die Systemausbeute und der Flux wurden wie bei der anaeroben LPRO variiert, um deren Auswirkungen und Einflüsse auf die Membranperformance zu analysieren. Das Untersuchungsprogramm ist in Tabelle 13 zusammengefasst. Die Versuchsdurchführung beachtete hierbei analog zu Kapitel II.4.1 und II.4.3 den Einsatz von zwei verschiedenen Antiscalants (auf Phosphonatbasis und Polyacrylatbasis) zur Inhibierung von Scaling. Zur Bewertung der Performance wurde die Veränderung von TMP,  $\Delta p$ , norm. Permeatfluss, norm. Salzurückhalt betrachtet, vgl. Kapitel II.4.1.3. Des Weiteren wurde analog die Wirkung von chemischen Reinigungen mit herkömmlichen Chemikalien (Natronlauge

und Phosphorsäure) betrachtet. Eine Versuchsphase dauerte i.d.R. fünf Wochen und war davon geprägt, dass die Betriebseinstellungen Ausbeute, Flux und Antiscalant-Dosierung konstant gehalten wurden. Eine Ausnahme bildete die letzte Versuchsphase VI, die aufgrund einer stärkeren Performance-Abnahme im Vergleich kürzer (zwei Wochen) betrieben wurde.

Eine chemische Reinigung erfolgte zum Ende des Versuchsbetriebs, sowie am Ende der Versuchsphasen, wenn folgende Reinigungskriterien überschritten wurden: Abnahme des normierten Permeatflusses >10 %, Zunahme der Druckdifferenz  $\Delta p$  >10 bis 15 %, Zunahme des normierten Salzdurchgangs > 5 bis 10 %. Bei der Entscheidung für oder gegen eine chemische Reinigung wurden diese Kriterien sowie die Entwicklung über die Versuchsphase beachtet. Wurden die Reinigungskriterien nicht überschritten, erfolgte keine chemische Reinigung. Die Anforderungen an die Membran wurden dann im Vergleich zu der vorhergegangenen Versuchsphase erhöht.

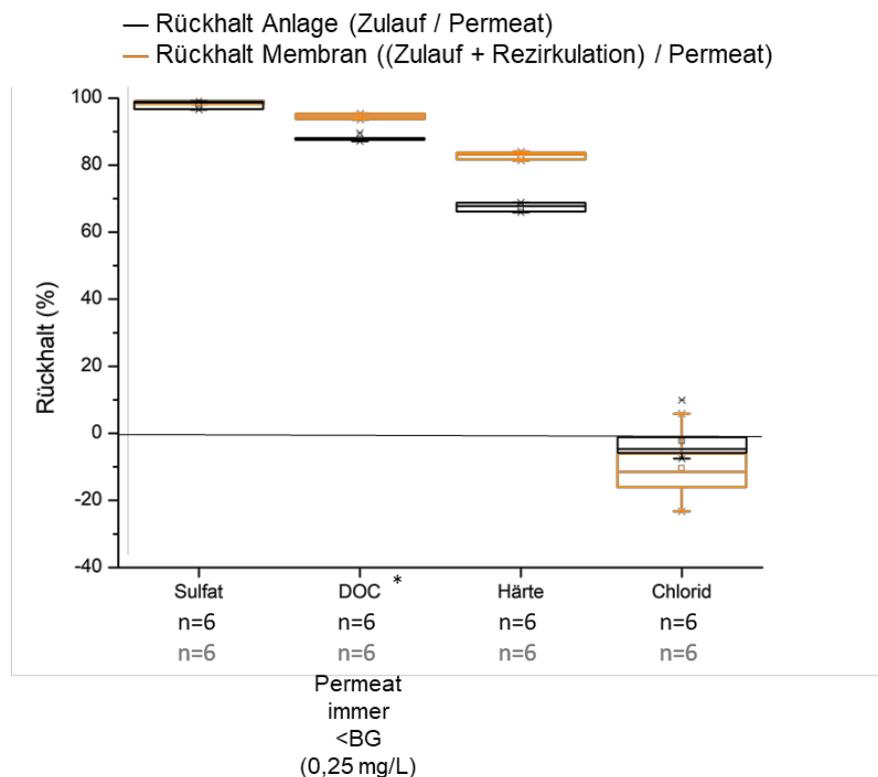
**Tabelle 13** Aerobes Untersuchungsprogramm mit den Betriebseinstellungen der Versuchsphasen; geänderte Betriebseinstellungen im Vergleich zur vorherigen Versuchsphase unterstrichen.

Versuchsphase VP	Ausbeute	Flux	Durchfluss			Antiscalant	
			Permeat	Zulauf Rohwasser	Feed	Dosierung	Charakteristik
	%	L/(m <sup>2</sup> h)	L/h	L/h	L/h	mg/L	
I	75	20	600	800	1400	1,6	Phosphonatbasis
II	<u>80</u>	20	600	750	1400	1,7	Phosphonatbasis
III	80	20	600	750	1400	<u>0</u>	-
Chemische Reinigung							
IV	<u>75</u>	20	600	800	1400	0	-
V	<u>80</u>	20	600	750	1400	1,8	<u>Polyacrylatbasis</u>
VI	80	<u>24</u>	750	940	1700	1,8	Polyacrylatbasis
Chemische Reinigung							

#### II.4.4.2 Ergebnisse der aeroben LPRO zur Sulfatentfernung (HW)

Die Sulfatentfernung mittels aerober LPRO ist technisch machbar.

Die verwendete Membran NF270 konnte immer einen Sulfatrückhalt von mehr als 98 % bezogen auf den Feed gewährleisten. Der Sulfatrückhalt war in allen Versuchsphasen im Vergleich zu anderen Wasserinhaltsstoffen am größten (siehe Abbildung 50), wurde jedoch durch eine Membrandeckschicht beeinflusst. Diese kann sich durch kolloidales, organisches und Biofouling sowie durch Scaling gebildet und durch eine erhöhte Sulfat-Konzentration an der Membranoberfläche zu einer Zunahme der Sulfatkonzentration im Permeat geführt haben. Während die Sulfatkonzentration im Permeat zu Beginn der Versuche in VP I bei 2,3 mg/L lag, stieg diese bis zum Ende des Pilotbetriebs in VP VI auf 10,6 mg/L an. Im Gegensatz zur Sulfatkonzentration im Permeat bzw. dem Sulfatrückhalt war der normierte Salzzrückhalt weitgehend konstant.



\*Verwendung der Bestimmungsgrenze für die Berechnung des Rückhalts

**Abbildung 50** Auf Feed und Zulauf bezogene Rückhalte; der Feedstrom ergibt sich aus dem Gesamtfiltrat und der Rezirkulation des Konzentrats

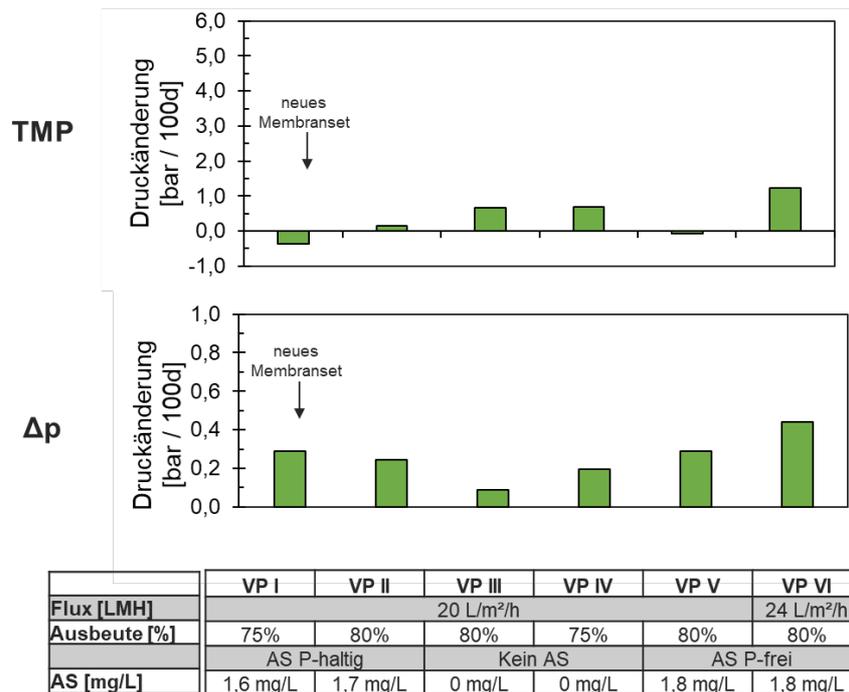
Auch für die DOC- und die TOC-Konzentration konnten effektive Rückhalte > 80 % erzielt werden. Die Permeat-Konzentration lag für beide Parameter unter der Bestimmungsgrenze von 0,25 mg/L. Dies entspricht den Ergebnissen aus Laborversuchen mit der verwendeten Membran sowie den Herstellerangaben, die die Membran NF270 für eine TOC-Entfernung empfehlen. Zweiwertige Kationen (Calcium, Magnesium, Strontium) wurden zu 80 % zurückgehalten. Für einwertige Kationen (Kalium, Natrium) konnten Rückhalte von 40 % bis 50 % erzielt werden. Der Rückhalt einwertiger Anionen (Fluorid, Hydrogencarbonat) lag zwischen 30 % und 60 %. Eine Ausnahme bildete hierbei Chlorid. Durch den Donnan-Effekt wurden bei einem Flux von 20 L/(m<sup>2</sup> h) erhöhte Chlorid-Konzentrationen im Permeat und negative Chlorid-Rückhalte beobachtet. Der Nitratrückhalt konnte aufgrund der insgesamt niedrigen Konzentrationen um die Bestimmungsgrenze (2,0 mg/L) nicht genau

bestimmt werden. Einige Ergebnisse oberhalb der Bestimmungsgrenze deuten jedoch auf einen ebenfalls negativen Rückhalt hin. Ein Rückhalt nicht geladener, kleinerer organischer Moleküle konnte nicht gewährleistet werden. Die Siliciumdioxid-Konzentration war in Gesamtfiltrat und Permeat größtenteils gleich hoch.

Zusammenfassend wurde also der benötigte hohe Sulfatrückhalt erreicht. Ein Rückhalt einwertiger Ionen wurde nicht angestrebt.

#### Performance im Versuchsbetrieb und chemische Reinigung (HW)

In Abbildung 51 ist die Druckveränderung der verschiedenen Versuchsphasen (Steigung der Regressionsgeraden über 100 Tage wie in Kapitel II.7.2 erläutert) dargestellt.



**Abbildung 51** Druckveränderung der verschiedenen Versuchsphasen (Darstellung der Steigung der Regressionsgeraden über 100 Tage), TMP- Transmembrandruck;  $\Delta p$  – hydraulischer Druckverlust

#### Einfluss der Antiscalants (HW)

Für einen stabilen Betrieb war bei einem Flux von 20 L/m<sup>2</sup>/h und einer Ausbeute bis mindestens 80 % ist die Zugabe von Antiscalant technisch notwendig. Die Anwendung des P-freien Antiscalants lieferte (im Gegensatz zu den Erfahrungen aus dem anaeroben Betrieb) gleichwertige Ergebnisse wie unter Verwendung des P-haltigen Antiscalants und sorgte ebenfalls für einen stabilen Versuchsbetrieb bei 80 % Ausbeute (P-haltig VP II, P-frei VP V). Sowohl das P-haltige Antiscalant als auch das P-freie Antiscalant reduzierten also das Scaling-Potenzial. Durch den Einsatz der Antiscalants wurden die Entwicklungen der Druckdifferenz im Zulaufkanal ( $\Delta p$ ) und der Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatkanal (TMP) unterschiedlich beeinflusst. Die Dosierung führte zu einer geringeren Zunahme des TMP und zu einer erhöhten Zunahme der Druckdifferenz  $\Delta p$ . Es wird vermutet, dass die Antiscalant-Zugabe durch die Komplexbildung von Scalingbildnern auch zu einer Bildung von Kolloiden führte und somit den Druckverlust  $\Delta p$  entlang der Membran zwischen Feed und Konzentrat beeinflusste. Gleichzeitig wurden Ablagerungen in den Membranporen und ein damit verbundener TMP-Anstieg durch inneres Scaling (und Fouling) vermutlich verhindert.

Wegen der im Bewertungszeitraum geringfügig besseren Performance mit dem P-freien Antiscalant wird die Dosierung des P-freien Antiscalants für den großtechnischen Betrieb empfohlen. Auch hinsichtlich einer Konzentrateinleitung in Gewässer könnte diese Variante vorteilhaft sein, da in der Klassifikation von Gewässern nach Umweltbundesamt (UBA) und der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) u.A. für Phosphor Zielwerte (sowie in der AbwV für die Einleitung von kommunalem Grenzwerte) festgehalten werden. Ein Einsatz des P-freien sowie des P-haltigen Antiscalants ist durch die geringen Dosiermengen grundsätzlich möglich. Die maximal zulässige Zugabe ergibt sich aus der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung. Die Modulautopsie und Vorfilteranalyse deuten darauf hin, dass Ablagerungen durch Eisenoxid und Eisenhydroxide sowie durch amorphe Silikate trotz des Antiscalant-Einsatzes auftreten. Gleiches wird für Calciumphosphate aufgrund der Ergebnisse der Modulautopsie angenommen. Ein stabiler Betrieb war dennoch möglich.

Ohne Antiscalant-Dosierung war die Membranperformance deutlich schlechter, was auf internes Scaling (und Fouling) zurückgeführt werden konnte (VP III und VP IV). Ausfällungen der aufkonzentrierten Wasserinhaltsstoffe wurden in diesen Versuchsphasen nicht durch Antiscalants verhindert und führten somit zu einem TMP-Anstieg und in VP III (Flux 20 L/m<sup>2</sup>/h, Ausbeute 80 %, keine Antiscalant-Dosierung) zu einer deutlichen Abnahme des Permeatflusses. Scaling führte zudem zu einer stärkeren TMP-Zunahme und einer Abnahme des Sulfatrückhalts. Ein stabiler Betrieb war somit bei einem Flux von 20 L/m<sup>2</sup>/h und einer Ausbeute von 80 % ohne die Zugabe von Antiscalant nicht möglich.

VP IV lieferte bei einer geringeren Ausbeute von 75% (Flux 20 L/m<sup>2</sup>/h, keine Antiscalant-Dosierung) vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich eines Verzichts der Antiscalant-Zugabe im großtechnischen Betrieb. Es wird trotzdem ausgeprägtes Scaling und dementsprechend eine Performanceabnahme erwartet. Eine Schädigung der Membran kann in diesem Fall nicht ausgeschlossen werden. Bei einem Verzicht der Antiscalant-Dosierung wird daher mit häufigeren Reinigungen und einer kürzeren Lebenszeit der Membranmodule gerechnet. Hierdurch ergeben sich erhöhte Kosten, die durch eine günstigere Konzentratentsorgung (durch bessere Konzentrat-Eigenschaften) jedoch ausgeglichen werden könnten.

#### *Einfluss der chemischen Reinigung (HW)*

Chemische Reinigungen erfolgten nach VP III aufgrund der Überschreitung der Reinigungskriterien (Entwicklung norm. Permeatfluss, Druckdifferenz  $\Delta p$ , norm. Salzdurchgang; deutliche Performanceabnahme durch Verzicht auf Antiscalant-Dosierung) sowie am Ende des Pilotbetriebs nach VP VI (Performanceabnahme durch erhöhten Flux). Durch zweistufige chemische Reinigungen mit Natriumhydroxidlösung und Phosphorsäure konnten Phosphor- und Eisenablagerungen sowie organisches Fouling effektiv entfernt werden. Um mögliches organisches Fouling lösen zu können, wurde erst eine basische Reinigung durchgeführt. Durch die basischen Stufen konnten Schwefel und organischer Kohlenstoff entfernt werden. Durch die sauren Stufen erfolgte zusätzlich ein Abtransport von Phosphor, Calcium, Eisen, Magnesium, Mangan, Barium und Aluminium. In beiden chemischen Reinigungen (nach VP III bzw. VP VI) wurde Eisen nur in der sauren Stufe gelöst. Die chemischen Reinigungen führten nicht zu einer Änderung des TMPs. Dies führte zu der Annahme, dass durch die gewählte Reinigung eine Entfernung von innerem Fouling nicht möglich war. Ein negativer Einfluss der chemischen Reinigungen auf den normierten Salzurückhalt wurde abschließend nicht festgestellt. Eine Performanceabnahme durch Barium- und/oder Calciumsulfat-Scaling war durch die Reinigung mit den gewählten, herkömmlichen Chemikalien nicht reversibel. Um Phosphat-Scaling zu vermeiden, kann es für den großtechnischen Betrieb abhängig von der Wassermatrix sinnvoll sein, eine andere, saure Reinigungschemikalie zu verwenden. In der Pilotanlage ergaben sich hierdurch keine negativen Auswirkungen.

#### II.4.4.3 Modulautopsie (HW)

Das erste und das letzte Membranmodul wurden nach Abschluss der Versuche (zweiwöchiger Betrieb im Anschluss an die chemische Reinigung nach VP VI) vom IWW Zentrum Wasser in Mühlheim an der Ruhr analysiert. Durch die Modulautopsie konnte anorganisches Fouling als dominanter Foulingtyp identifiziert werden.



**Abbildung 52** links – ausgebaute Membranmodule (links Modul 1) kurz nach Versuchsende; rechts – Nahaufnahme Modul 1 mit schleimigen Ablagerungen und bräunlichen Verfärbungen

Die häufigsten Elemente in der flächendeckenden Matrix waren Eisen, Calcium, Phosphor, Silizium und Kupfer (Bestimmung mittels ICP-OES). Zudem konnte auf dieser Matrix eindeutig Bariumsulfat nachgewiesen werden. Die EDX-Analyse ergab übereinstimmende Ergebnisse. In den untersuchten Membranbelägen ergab sich im ersten Modul ein Anorganik-Anteil von 77 %. Im letzten Modul der Anlage war der Anteil anorganischer Verbindungen noch weiter erhöht und lag bei 94 %. Der Anteil an Karbonaten war gering. Obwohl die Anforderungen an die Zulaufqualität bzgl. der AOC-Konzentration nicht erfüllt werden konnten, stellten organisches und Biofouling nur einen untergeordneten Foulingtyp dar. Zudem wurde kolloidales Fouling durch Eisenoxide und Eisenhydroxide sowie Silikate vermutet. Der Einsatz des Vorfilters konnte Eisenfouling und Silikatablagerungen vermutlich reduzieren und wird daher und zum Schutz der Membran als notwendig betrachtet. Weitere mögliche Scaling-Verbindungen stellen Calciumsulfat, Calciumphosphat und Calciumcarbonat dar.

Es wird davon ausgegangen, dass die Antiscalant-Zugabe eine Performanceabnahme durch Scaling minimieren konnte. Als Haupt-Foulingtyp konnten im aeroben Betrieb der LPRO anorganische Kolloide identifiziert werden. Hierzu zählten neben Silikaten auch Eisenablagerungen, trotz geringer Konzentrationen durch die vorherige Aufbereitung mittels Belüftung und Filtration.

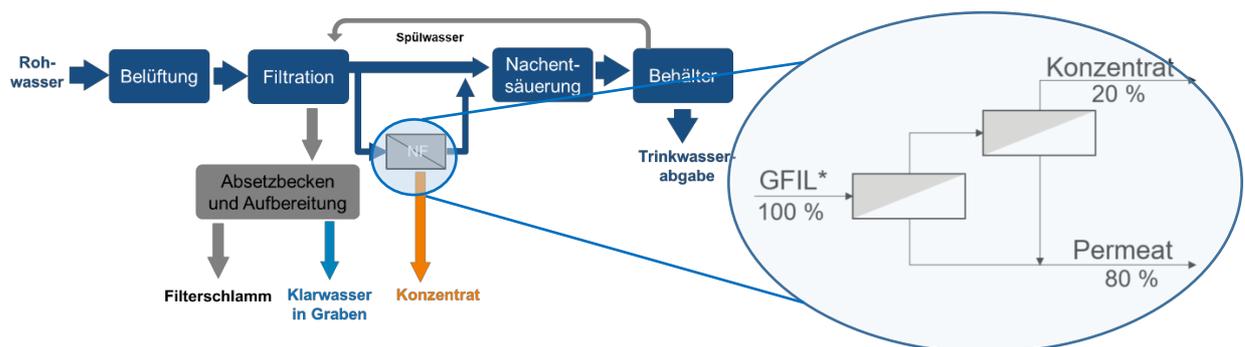
#### II.4.4.4 Betrachtung Großanlage (HW)

Analog zu den anaeroben Versuchen wurden die Prozesse während der Aufbereitung zusätzlich mittels eines reaktiven Stofftransportmodells (in PhreeqC, durchgeführt von der CONSULAQUA Hamburg Beratungsgesellschaft mbH) abgebildet.

Im Vergleich zur Wave-Simulation weist das PhreeqC-Modell eine höhere Flexibilität auf, wodurch eine Vielzahl von thermodynamischen Konstanten und verschiedener Wasserbeschaffenheiten einbezogen werden können. Die Wirkung von Antiscalanten ist mit PhreeqC nicht direkt prognostizierbar. Die Dimensionierung der Anlagen und der Einsatz von Antiscalanten muss weiterhin auf Pilotversuchen sowie Modellierungen basieren.

Der gewählte Versuchsaufbau stellt durch die Rezirkulation des Konzentrats im Vergleich zu einer großtechnischen Aufstellung eine erhöhte Membranbelastung dar, siehe Kapitel II.4.1.3.1. Unter dieser Berücksichtigung sind Ableitungen für eine Großanlage gut durchführbar.

Wie bereits beschrieben, war ein stabiler Betrieb bei einem Flux von  $20 \text{ L/m}^2/\text{h}$  und einer Ausbeute bis mindestens 80 % unter Zugabe von Antiscalant möglich. Es wird angenommen, dass ähnliche Betriebseinstellungen im großtechnischen Betrieb möglich sind. Aus den Ergebnissen der Pilotversuche wurden folgende Erkenntnisse für eine großtechnische Anlage abgeleitet. Unter den gegebenen Bedingungen müssten im Wasserwerk  $250 \text{ m}^3/\text{h}$  aufbereitet werden, um im Trinkwasser eine Sulfatkonzentration von  $220 \text{ mg/L}$  (Zielwert) zu erreichen. Insgesamt wäre hierfür eine Membranfläche von ca.  $10.250 \text{ m}^2$  nötig. Eine großtechnische Anlage wurde nach den Vorgaben des Membranherstellers mit Hilfe der Simulationssoftware WAVE (Water Application Value Engine, Version 1.81.814, DuPont) konzipiert. Der Anlagenaufbau ist in Abbildung 53 dargestellt. Aufgrund der gewählten Ausbeute ergibt sich entsprechend der Auslegungsvorschriften des Membranherstellers ein zweistufiger Aufbau. Eine Rezirkulation des Konzentrats ist nicht vorgesehen. Für die Auslegung einer großtechnischen Anlage wurden für die Sulfat-Konzentration im Permeat die Simulationsergebnisse aus WAVE herangezogen. Diese lagen mit  $15 \text{ mg SO}_4/\text{L}$  deutlich höher als die an der Pilotanlage gemessenen Konzentrationen und stellen daher einen konservativen Ansatz dar. Insgesamt konnten die Rückhalte, besonders für zweiwertige Ionen, gut mit der Simulationssoftware abgebildet werden.



**Abbildung 53** Blockscheema einer großtechnischen Integration der LPRO (= NF); links – Blockscheema der Aufbereitung im Wasserwerk inkl. möglicher LPRO; rechts – Blockscheema der zweistufigen LPRO, GFIL\* = Teilstrom des Gesamtfiltrats (HW)

Für mehr Flexibilität und Redundanz wurde die Großanlage mit zwei Straßen à  $125 \text{ m}^3/\text{h}$  Feed ausgelegt. Hierdurch ergeben sich ein größerer Flächenbedarf sowie höhere Investitionskosten. Die Nanofiltrationsanlage würde in die bisherige Aufbereitung des Brunnenwassers im Wasserwerk Stellungen integriert werden. Das Mischrohwasser der Brunnen würde dann weiterhin belüftet und filtriert werden. Anschließend würde ein Teilstrom des entstandenen Gesamtfiltrats (ca. 30%) im Bypass über die LPRO aufbereitet werden. Das Permeat würde mit dem nicht behandelten Gesamtfiltrat verschnitten werden.

Aufgrund der Wasserqualität des Gesamtfiltrats wird davon ausgegangen, dass ein stabiler Betrieb bei einem höheren Flux entsprechend der Angaben des Membranherstellers durchaus möglich ist. Der Design-Flux liegt nach den Auslegungsvorschriften des Membranherstellers zwischen  $27 \text{ L/m}^2/\text{h}$  und  $34 \text{ L/m}^2/\text{h}$ . Die Bewertung der stabilen Betriebseinstellungen, Flux von  $20 \text{ L/m}^2/\text{h}$  und Ausbeute von 80 %, wird aufgrund der Rezirkulation an der Versuchsanlage als konservativ betrachtet. Dies ergibt sich aus dem erhöhten Scaling- und Fouling-Potenzial durch die Rückführung des Konzentrats und betrifft auch die Wirkung der Antiscalants durch eine erhöhte Verweilzeit im System. Eine

Bewertung nur auf Grundlage der Pilotergebnisse ist jedoch aufgrund der verkürzten Versuchsdauer und der Konzentratrückführung nur eingeschränkt möglich. Bei einer Rezirkulation des Konzentrats war ein stabiler Betrieb bei einem höheren Flux nicht möglich. Eine Erhöhung des Flux ist aufgrund der Zulaufqualität des Gesamtfiltrats für eine Großanlage dennoch zu berücksichtigen und bei der Planung und Auslegung zu beachten (z.B. durch Simulation und Rücksprache mit dem Hersteller). Hierdurch würden das Anlagenvolumen und der Platzbedarf reduziert werden. Entsprechend der Herstellerangaben wird aufgrund der Wasserqualität erwartet, dass der Betrieb, großtechnisch ohne Konzentratrückführung, bei einem erhöhten Flux stabil sein könnte. Im großtechnischen Betrieb wird bei einer Antiscalant-Zugabe zudem eine konstante Sulfatkonzentration im Permeat erwartet.

#### II.4.4.5 Zusammenfassung zur aeroben LPRO, Standort Hamburg (HW)

Durch die Pilotversuche konnte die technische Machbarkeit der Sulfatentfernung mittels aerober LPRO gezeigt werden. Es wurden favorisierte Betriebsparameter herausgearbeitet und –erfahrungen gesammelt, welche als Grundlage für die Kostenabschätzung und Ökobilanz dienen. Ein stabiler Betrieb war bei einem Flux von 20 L/m<sup>2</sup>/h und einer Ausbeute bis mindestens 80 % unter Zugabe von Antiscalant technisch möglich (VP I, VP II und VP V). Sowohl durch das P-freie als auch durch das P-haltige Antiscalant konnten Scaling und möglicherweise weitere Foulingursachen inhibiert bzw. verzögert werden. Ein Verzicht der Antiscalant-Zugabe im großtechnischen Betrieb scheint bis zu einer Ausbeute von 75 % unter bestimmten Randbedingungen ebenfalls denkbar (Vgl. VP IV). Bei einem Verzicht auf die Antiscalant-Dosierung bei einer erhöhten Ausbeute von 80 %, sowie bei erhöhtem Flux von 24 L/m<sup>2</sup>/h war hingegen kein stabiler Betrieb möglich. Anorganische Wasserinhaltsstoffe stellten die Hauptfoulingursache dar. Eine zweistufige Reinigung mit Natronlauge und Phosphorsäure erwies sich bei überwiegend anorganischem Fouling als wirksam.

Es konnten alle Meilensteine erreicht werden:

	Inhalt Meilenstein	geplanter Abschluss	tatsächlicher Abschluss
M 3	Abstimmung Analyseprotokoll	Monat 3	9
M 4a	Wasserwerksversuche Hamburg abgeschlossen	Monat 33	40
M 4b	Wasserwerksversuche Berlin abgeschlossen	Monat 33	44
M 5	Daten für LCA und Kostenrechnung vorhanden	Monat 18	37

#### II.4.5 AP 4.5 Betrieb Kapillar-NF Stellingen, Friedrichshagen (DVGW-TUHH)

Für den Betrieb im Wasserwerk wurden Module mit 15 Fasern und einer Länge von 1,5 m verwendet. Die kleintechnische Anlage, siehe Abbildung 23, wurde zuerst im WW Stellingen, dann im WW Friedrichshagen mit dem dortigen Reinwasser betrieben. Wasserqualitäten im Zulauf zur Anlage sind in Tabelle 14 aufgeführt. Verlaufsdaten für den Transmembrandruck (TMP), den hydraulischen Druckverlust über die Membranlänge ( $\Delta p$ ) und Permeabilität sind über Stundenmittelwerte dargestellt. Permeabilität und TMP wurden auf eine Bezugstemperatur von 25 °C und Rückhalte auf die Feedkonzentration am Eingang des Membranmoduls bezogen. Zusätzlich wurde für die Permeabilität der osmotische Druck im Feed über die Korrelation der Leitfähigkeit mit dem TDS (total dissolved solids) abgeschätzt und einbezogen.

**Tabelle 14:** Ausgewählte Wasserqualitätsparameter im Zulauf zur Versuchsanlage

Parameter	Zulauf Stellingen			Zulauf Friedrichshagen		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/L]	269	± 17	(n > 50)	174	± 11	(n = 6)
TOC [mg/L]	0,9	± 0,1	(n = 3)	3,7	± 0,2	(n = 6)
TDS [mg/L]	696	± 31	(n > 50)	626	± 26	(n = 6)
Ks <sub>4,3</sub> [mmol/L]	2,8	± 0,1	(n > 50)	3,4	± 0,1	(n = 6)
Fe <sub>ges.</sub> [mg/L]	< 0,01		(n > 50)	< 0,03		(n = 6)
Mn <sub>ges.</sub> [mg/L]	< 0,05		(n = 50)	< 0,01		(n = 6)
Mg <sup>2+</sup> [mg/L]	9,1	± 1,9	(n > 50)	13,4	± 0,3	(n = 6)
SiO <sub>2</sub> [mg/L]	21	± 2	(n > 50)	16	± 1	(n = 6)
Ca <sup>2+</sup> [mg/L]	160	± 20	(n > 50)	116	± 1	(n = 6)
Ba <sup>2+</sup> [µg/L]	60	± 8	(n > 50)	91	± 1	(n = 6)

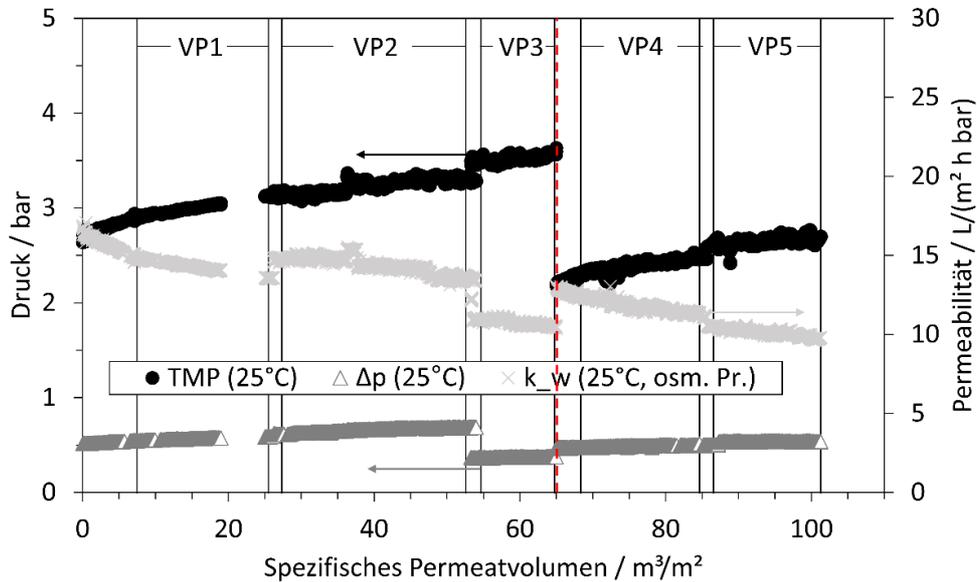
##### II.4.5.1 Ergebnisse WW Stellingen (DVGW-TUHH, HW)

In Tabelle 15 sind die Betriebsbedingungen während der fünf Versuchsphasen (VP) und die Konfiguration der Beschichtung für Straße 1 aufgeführt. Während der Versuche wurde durchgehend dasselbe Membranmodul verwendet. Als Antiscalant wurde das präferierte p-freie AS aus den aeroben Versuchen mit der kommerziellen NF verwendet.

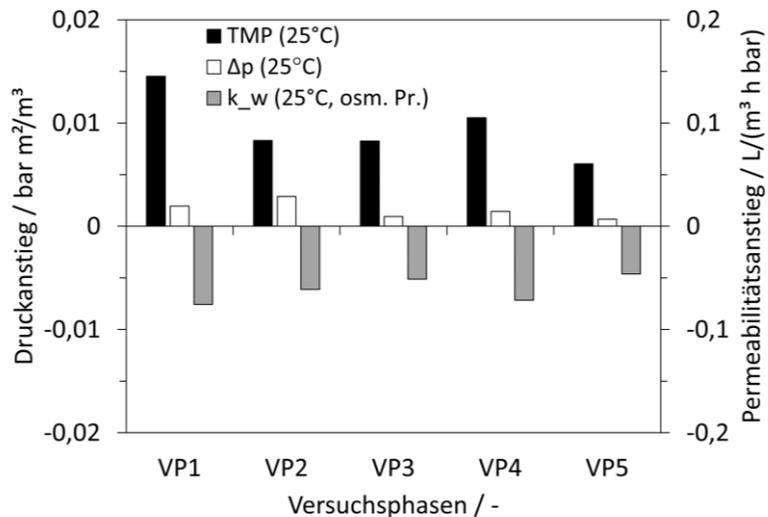
**Tabelle 15:** Betriebseinstellungen und Konfiguration der Beschichtung für Straße 1; unterstrichene Zahlen kennzeichnen veränderte Betriebsbedingungen der jeweiligen VP

Versuchsphase	1	2	3	4	5
Membrankonfiguration (DL <sub>kl.MW</sub> -DL <sub>gr.MW</sub> )	0-8				
Flux [L/(m <sup>2</sup> h)]	30	30	30	<u>20</u>	20
Ausbeute [%]	75	75	75	75	75
Strömungsgeschwindigkeit [m/s]	1	1	<u>0,6</u>	<u>0,8</u>	0,8
Hydraulische Rückspülung [1/d]	0	<u>2</u>	2	2	<u>0</u>
Antiscalantdosierung (P-frei) [mg/L]	0	0	0	0	<u>1,5</u>
Dauer der VP [d]	35	37	16	42	33

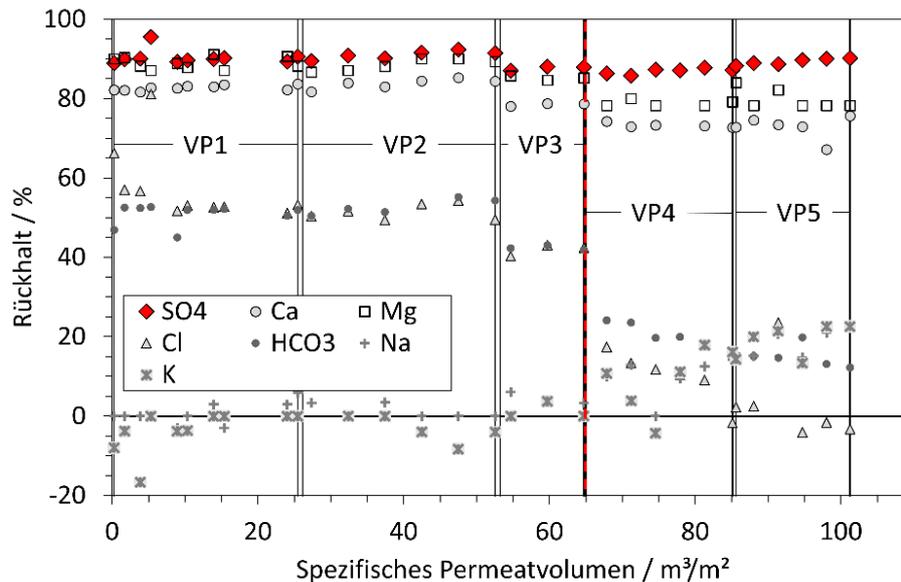
Abbildung 54 zeigt den Verlauf der Permeabilität, des TMP und des  $\Delta p$ . Zudem sind in Abbildung 55 die zugehörigen Steigungen einer linearen Regression über die einzelnen Versuchsphasen dargestellt. Rückhalte für unterschiedliche Ionen sind in Abbildung 56 aufgeführt.



**Abbildung 54:** Verlauf von Permeabilität, TMP und  $\Delta p$  über das spezifische Permeatvolumen ( $\text{m}^3$  Permeat/ $\text{m}^2$  Membranfläche), Straße 1; senkrechte schwarze Linien markieren den Bereich der Auswertungen der linearen Regressionen, die rote, gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt der CIP



**Abbildung 55:** Steigungen der linearen Regression für die Betriebsparameter in den Versuchsphasen bezogen auf das spezifische Permeatvolumen ( $\text{m}^3$  Permeat/ $\text{m}^2$  Membranfläche)



**Abbildung 56:** Rückhalte unterschiedlicher Ionen in den 5 Versuchsphasen der Straße 1; die rote gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt der CIP

Zunächst kam es in VP1 zu einer deutlichen Abnahme der Permeabilität und einem deutlichen Anstieg des TMP. Diese Veränderungen sind etwas stärker als für die kommerzielle NF, was auf stärkeres anorganisches Fouling durch fehlende Gegenmaßnahmen (AS-Dosierung, hydr. BW) zurückzuführen ist.  $\Delta p$  steigt in dieser VP leicht an, liegt aber durch den größeren Feedkanal in einem geringeren Bereich als bei den Versuchen der kommerziellen NF, siehe Kapitel II.4.1.3. In der VP 1 wurde ein hoher Sulfatrückhalt von ca. 90 % erreicht.  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  werden ebenfalls weitgehend zurückgehalten (82 % bzw. ca. 90 %), sodass als Nebeneffekt zur Sulfatentfernung eine Enthärtung erfolgt. Im Gegensatz zur kommerziellen NF zeigten einwertige Anionen ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) Rückhalte von ca. 50 %, wohingegen einwertige Kationen fast keinen oder sogar negativen Rückhalt aufwiesen.

In VP 2 wurde die Membran intervallhaft hydraulisch zurückgespült, wodurch eine stabilere Permeabilität und geringere Zunahme des TMP erreicht werden konnte (Abbildung 55). Die hydr. Rückspülung hatte keinen wesentlichen Effekt auf  $\Delta p$ . Diese Ergebnisse zeigen, dass hydraulisches Rückspülen den Betrieb der Membran stabilisieren und Anlagerungen auf der Membranoberfläche vermindern kann. Die Rückhalte blieben vergleichbar zu VP 1, sodass die Stabilität gegenüber hydr. Rückspülung bei einem Rückspülflux von  $50 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$  auch im Praxisbetrieb bestätigt wurde.

Durch die Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit in VP 3 gegenüber VP 2 kam es zu einem sprunghaften Anstieg des TMP, welcher durch eine Zunahme des osmotischen Drucks in Folge zunehmender CP zu erklären ist (Abbildung 54).  $\Delta p$  hingegen nahm durch Verringerung der Reibungs- und Strömungsverluste sprunghaft ab. Außerdem ist bei verringerter Strömungsgeschwindigkeit der Rückhalt für zweiwertige Ionen und einwertige Anionen etwas schlechter, der Grund ist die zunehmende CP. Die Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit führt einerseits zu einem reduzierten Rezirkulationsvolumenstrom, verringertem  $\Delta p$  und somit reduzierten spezifischen Energiebedarf für die Rezirkulation. Andererseits muss ein erhöhter Betriebsdruck aufgebracht werden, was sich negativ auf den spezifischen Energiebedarf auswirkt. Zudem führt die Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit zu geringeren resultierenden Ionenrückhalten, sodass im Prozess mehr Wasser im Teilstrom behandelt werden müsste, um ein vergleichbares Aufbereitungsziel zu erreichen.

Nach der VP 3 wurde eine CIP durchgeführt. Hierfür wurde zunächst NaOH (pH 12) bei erhöhter Temperatur (ca.  $33 \text{ }^\circ\text{C}$ ) für ca. 60 min über das Membranmodul zirkuliert, bevor die Membran mit

Wasser gespült wurde. Danach wurde  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (pH 2,5) ebenfalls bei erhöhter Temperatur (ca. 30 °C) für ca. 60 min durch das Membranmodul zirkuliert und anschließend gespült.

Nach der CIP wurde die Strömungsgeschwindigkeit in VP 4 auf einen mittleren Wert von 0,8 m/s erhöht und der Flux auf 20 L/(m<sup>2</sup> h) verringert, sodass ein verringerter Betriebsdruck ausreichte. Im Verlauf stieg der TMP jedoch zunächst stark an und flachte über die Dauer etwas ab, was ähnlich auch in VP 1 (Abbildung 54) zu beobachten war und auf ein stärkeres Fouling gereinigter oder neuer Membranen hinweist. Trotz der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit in VP 4 gegenüber VP 3 konnte keine Erhöhung des Sulfatrückhalts beobachtet werden. Der Rückhalt für  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und einwertige Anionen sank sogar etwas, wobei der Grund für den verringerten Rückhalt nicht abschließend geklärt ist. Ein möglicher Faktor ist der verringerte Flux, was in einen verringerten Wasserfluss bei stabilem Salzfluss resultiert (Lösungs-Diffusions-Ansatz). Wahrscheinlicher ist jedoch eine Beeinflussung der Membranbeschichtung durch die CIP. In Laborergebnissen zeigten die Membranen zwar eine hohe Stabilität gegenüber  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (pH 2) und NaOH (pH 12) bei Raumtemperatur auch über Nacht, die CIP im Wasserwerk wurde jedoch bei erhöhter Temperatur durchgeführt, was sich ggf. auf die PE-Beschichtung auswirken kann. Durch die gelartige Struktur der PE-Beschichtung kann auch das Ablösen von Ausfällungen von der Membranoberfläche die PE-Struktur beeinflussen und so die Veränderung der Membranperformance hervorrufen.

Durch die AS-Dosierung statt hydr. Rückspülung in VP 5 konnte der TMP-Anstieg deutlich verringert werden, wohingegen  $\Delta p$  nicht beeinflusst wurde (Abbildung 55). Damit führte die AS-Dosierung zu einem etwas stabileren Betrieb als hydr. Rückspülung bei dem betrachteten Wasser mit Scaling als Haupt-Foulingursache. Der Sulfatrückhalt stieg über die Versuchsphasen leicht an, wohingegen der Rückhalt einwertiger Ionen abnahm. Die Gründe für die Veränderung der Rückhalteigenschaften der Membran im Verlauf der kleintechnischen Versuche (Wechselwirkung der Beschichtung mit Ausfällungen, Einfluss chemischer Reinigung bei unterschiedlichen Temperaturen) konnten nicht abschließend geklärt werden. Der Rückhalt für die Zielkomponente Sulfat liegt aber durchgängig bei > 85% (Max. 92 %).

Tabelle 16 führt Betriebsbedingungen und Konfiguration der Beschichtung für Straße 2 auf. Für VP 1 - 3 und VP 4 - 5 wurden jeweils eine Membran verwendet.

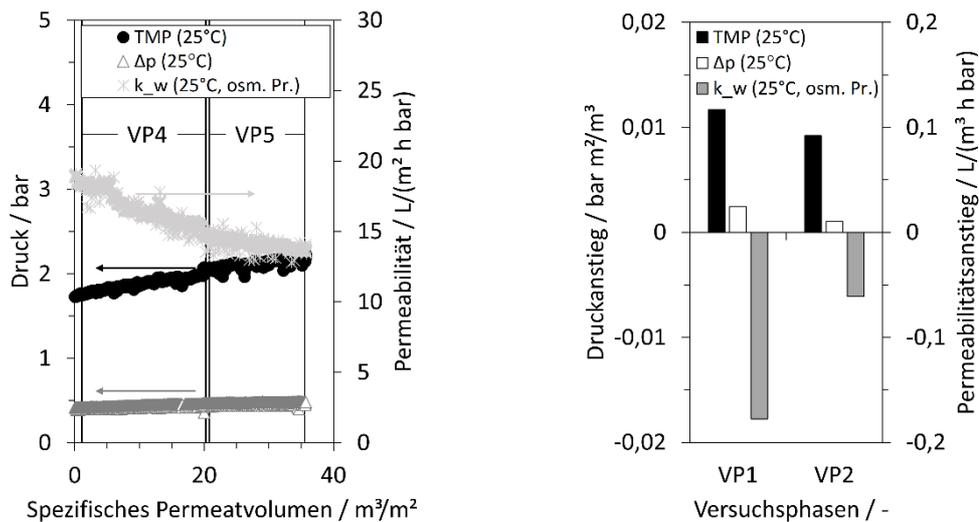
**Tabelle 16:** Betriebseinstellungen und Konfiguration der Beschichtung für Straße 2, unterstrichene Zahlen kennzeichnen veränderte Betriebsbedingungen der jeweiligen VP

Versuchsphase	1	2	3	4	5
Membrankonfiguration (DL <sub>kl.MW</sub> -DL <sub>gr.MW</sub> )	1-8			<u>0-8</u>	
Flux [L/(m <sup>2</sup> h)]	30	30	30	<u>20</u>	20
Ausbeute [%]	75	75	75	75	<u>80</u>
Strömungsgeschwindigkeit [m/s]	1	1	<u>0,6</u>	<u>0,8</u>	0,8
Hydraulische Rückspülung [1/d]	0	<u>2</u>	2	2	2
Antiscalantdosierung [mg/L]	0	0	0	0	0

Zunächst wurde eine Membran verwendet (VP 1 – VP 3), die zusätzlich zu den 8 DL, als erste DL mit PE mit geringem Molekulargewicht ( $\text{MW}_{\text{PDADMAC}} < 100 \text{ kDa}$ ,  $\text{MW}_{\text{PSS}} \sim 70 \text{ kDa}$ ) beschichtet wurde. Da die Molekulargewichte der Polyelektrolyte geringer gewählt wurden als der MWCO der Membran, erfolgt zunächst eine Beschichtung innerhalb der porösen Membranstruktur, statt vorwiegend oberhalb der aktiven Schicht [28]. Ziel dieser speziellen 1-8 Beschichtung war die Verbesserung der Wechselwirkungen zwischen Membranoberfläche und Beschichtung und damit eine erhöhte Rückspülstabilität.

Die Membranen zeigten jedoch entgegen der Erwartungen einen geringeren TMP und deutlich geringere Ionenrückhalte bei vergleichbaren Betriebseinstellungen (80-85 % Sulfatrückhalt in VP 1 und 2). Auch die Rückspülstabilität war nicht verbessert. Insgesamt wird der Mehraufwand dieser Beschichtung nicht als angemessen bewertet und daher nicht näher auf die Ergebnisse eingegangen.

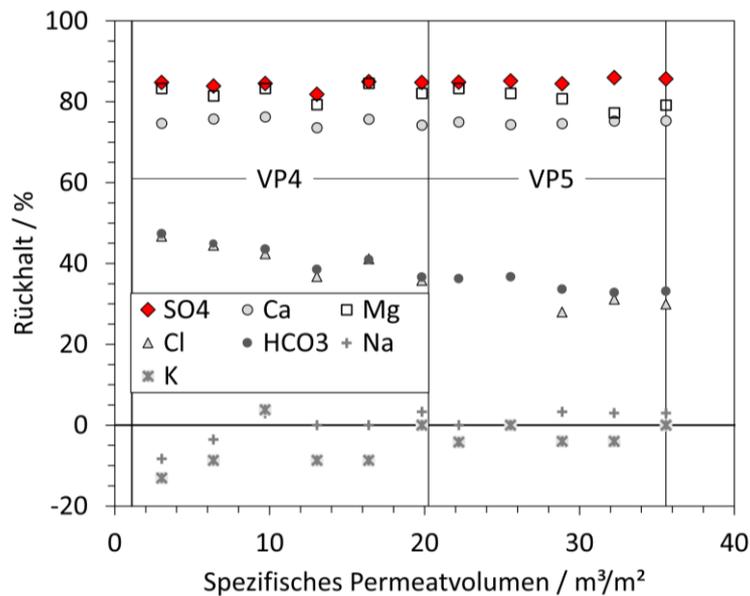
Für VP4 und VP5 wurde die Membran getauscht und eine Membran mit 8 DL vergleichbar zu der Membran in Straße 1 verwendet. Abbildung 57 (links) zeigt den Verlauf der Permeabilität, des TMP und des  $\Delta p$ . Zudem sind in Abbildung 57 (rechts) die zugehörigen Steigungen über die Versuchsphasen dargestellt. Rückhalte für unterschiedliche Ionen zeigt Abbildung 58.



**Abbildung 57:** links: Verlauf von Permeabilität, TMP und  $\Delta p$  über das spezifische Permeatvolumen ( $\text{m}^3$  Permeat/ $\text{m}^2$  Membranfläche) in Straße 2; senkrechte Linien markieren den Bereich der linearen Regressionen der einzelnen Versuchsphasen; rechts: Wert der Steigungen der linearen Regression für die Betriebsparameter bezogen auf das spezifische Permeatvolumen

Die neu eingesetzte Membran zeigte mit ca. 20  $\text{L}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$  eine vergleichbar hohe Ausgangspermeabilität wie die Membran aus Straße 1. Auch hier kam es in VP4 zu einem starken TMP-Anstieg über die VP (Abbildung 57 b), welcher jedoch etwas geringer ausfiel als der TMP-Anstieg der zuvor ungenutzten Membran in VP1 der Straße 1 (Abbildung 55). Dies wird dem geringeren Flux und der intervallhaften hydraulischen Rückspülung zugeschrieben. Trotz gleicher Betriebseinstellung zeigte die Membran jedoch einen höheren TMP-Anstieg als die Membran in Straße 1 in VP 4. Grund hierfür ist, dass die Membran neu eingebaut und zuvor nicht verwendet wurde.

Die Rückhalte für zweiwertige Ionen lagen im Bereich der Membran aus Straße 1 (VP 4, vergleichbare Betriebseinstellungen). Der Rückhalt einwertiger Anionen hingegen lag etwas höher, wobei auch hier der Rückhalt der einwertigen Anionen über die VP sukzessive abnahm. Auch diese Membran zeigte keinen bis negativem Rückhalt der einwertigen Kationen (Abbildung 58). Damit ist die generelle Rückhaltecharakteristik der beiden Membranen gleich, aber die absolut erzielten Rückhalte weichen ab. Die Gründe dieser Abweichungen können in unterschiedlichen Laufzeiten der Membranen, Schwankungen in der Temperatur und Zulaufzusammensetzung des Wassers oder einer unregelmäßige Membranbeschichtung bzw. Einflüssen durch die CIP liegen.



**Abbildung 58:** Rückhalte in den Versuchsphasen 4 und 5 der Straße 2

Durch die Erhöhung der Ausbeute von 75 auf 80 % von VP 4 zu VP 5 kam es zu keiner wesentlichen Veränderung. Zwar waren die Steigungen für TMP,  $\Delta p$  und Permeabilität geringer (Abbildung 57), jedoch wird dies eher darauf zurückgeführt, dass die Membran nicht mehr neu war und zusätzliches Fouling einen geringeren Effekt auf den Betrieb der Membran hatte. Auch der Rückhalt zeigte keine wesentliche Beeinflussung durch die Erhöhung der Ausbeute, sodass ein Betrieb auch bei erhöhter Ausbeute möglich ist.

Insgesamt kam es bei allen Betriebseinstellungen generell zu einem größeren TMP-Anstieg und Permeabilitätsabnahme als im Betrieb der kommerziellen NF, sodass im WW Stellingen ein stabilerer Betrieb mit der kommerziellen NF als mit der Kapillar-NF erreicht wurde. Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass die entwickelte Kap.-NF generell erfolgreich zur Sulfatentfernung eingesetzt werden kann.

#### II.4.5.2 Ergebnisse WW Friedrichshagen (DVGW-TUHH, KWB)

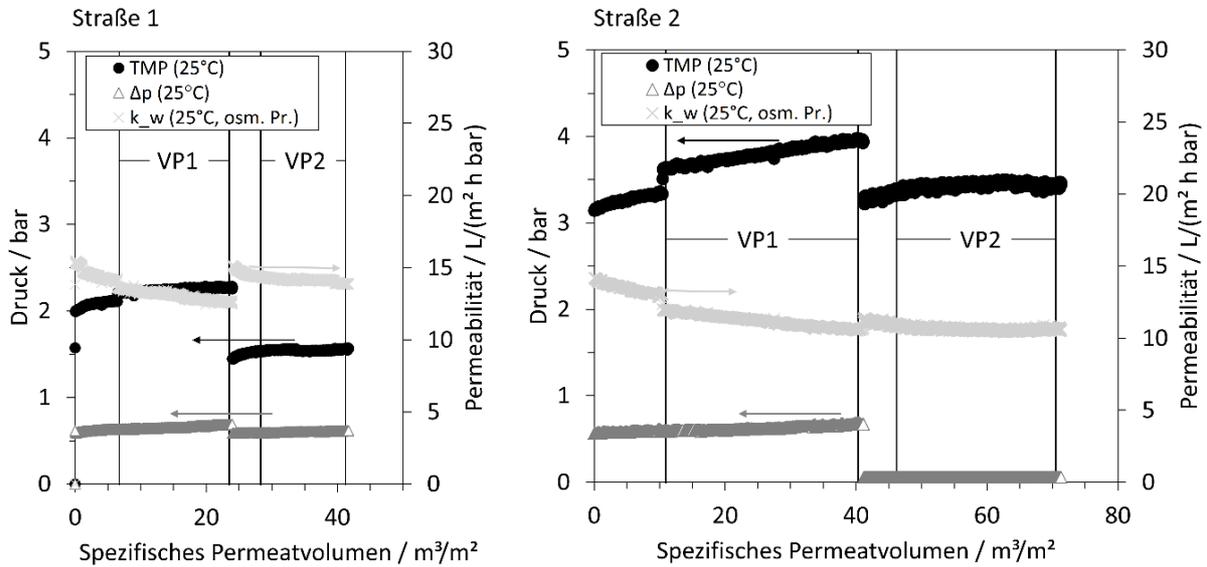
Die Pilotanlage wurde im Wasserwerk Friedrichshagen an das Reinwasser angeschlossen. Eine Übersicht einzelner Parameter der Zulaufqualität zeigt Tabelle 14.

**Tabelle 17:** Betriebseinstellungen und Konfiguration der Beschichtung im WW Friedrichshagen; unterstrichene Zahlen kennzeichnen veränderte Betriebsbedingungen der jeweiligen VP

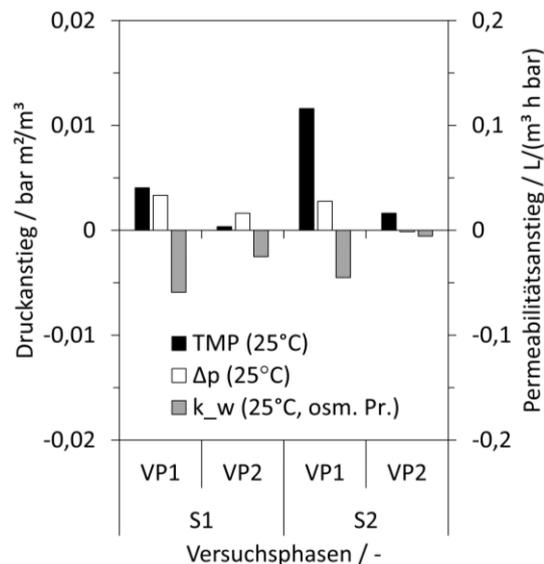
Straße	1		2	
	1	2	1	2
Versuchsphase	1	2	1	2
Membrankonfiguration (DL <sub>kl.MW</sub> -DL <sub>gr.MW</sub> )	0-8			
Flux [L/(m <sup>2</sup> h)]	20	20	35	35
Ausbeute [%]	75	75	75	<u>100*</u>
Strömungsgeschwindigkeit [ m/s]	1	1	1	<u>0</u>
Hydraulische Rückspülung [1/d]	0	<u>2</u>	2	<u>12</u>
Antiscalantdosierung (RPI4000) [mg/L]	1,5	<u>0</u>	0	0
Dauer der VP [d]	48	36	48	36

\* Dead-End Betrieb

Betriebsbedingungen und Konfiguration der Beschichtung für beide Straßen im WW Friedrichshagen sind in Tabelle 17 aufgeführt. Für jede VP wurden neue Membranmodule verwendet. Abbildung 59 zeigt den Verlauf von Permeabilität, TMP und  $\Delta p$  für beide VP beider Straßen. Zudem sind in Abbildung 60 die zugehörigen Steigungen einer linearen Regression über die einzelnen Versuchsphasen dargestellt. Die Rückhalte für die unterschiedlichen Ionen zeigt Abbildung 61.



**Abbildung 59:** Verlauf von Permeabilität, TMP und  $\Delta p$  über das spezifische Permeatvolumen beider Straßen im WW Friedrichshagen; senkrechte Linien markieren den Bereich der Auswertungen der linearen Regressionen der einzelnen Versuchsphasen



**Abbildung 60:** Steigungen der linearen Regression für die Betriebsparameter bezogen auf das spezifische Permeatvolumen

In VP 1 der Straße 1 wurde die Membran zunächst bei vergleichbaren Filtrationsbedingungen zu der favorisierten Einstellung der kommerziellen NF betrieben, mit Dosierung des P-haltigen Antiscalants. Auch hier kam es über die gesamte VP 1 zwar zu einem TMP- und  $\Delta p$ -Anstieg und einer

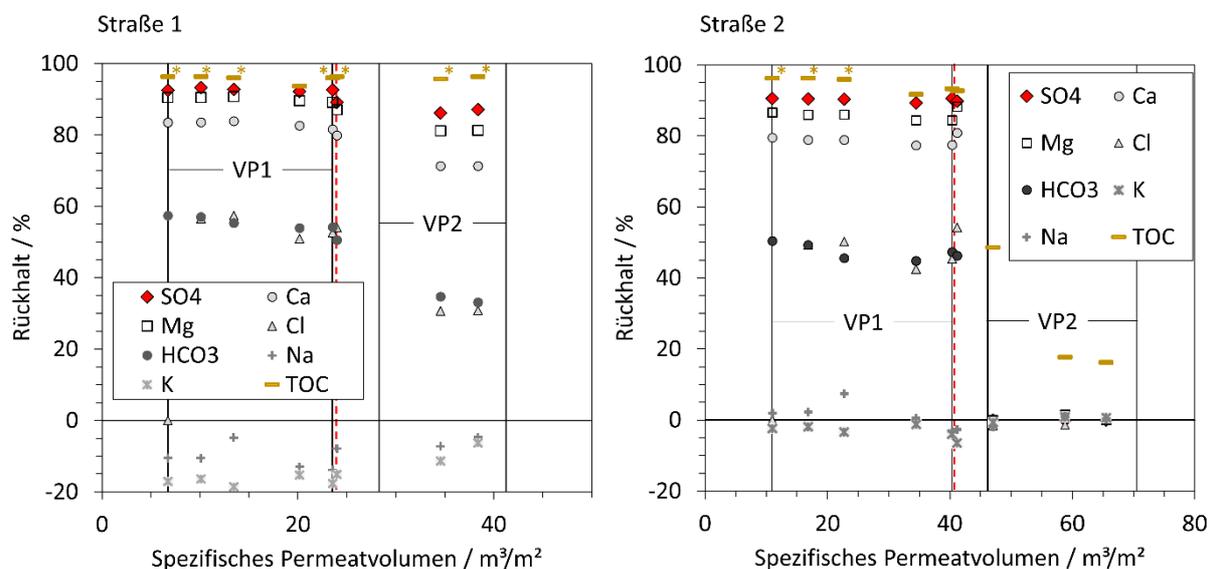
Permeabilitätsabnahme, jedoch in einem geringeren Maße als bei der kommerziellen NF. Ein möglicher Grund kann sein, dass die Organik, welche als Hauptfoulingursache beim Betrieb der kommerziellen NF ausgemacht wurde, weniger Wechselwirkungen mit der modifizierten Membranoberfläche eingeht. Damit zeigte die Kapillar-NF im WW Friedrichshagen einen stabileren Betrieb als die kommerzielle NF, im Gegensatz zum WW Stellingen.

Der TMP in VP 2 lag bei gleichem Flux deutlich geringer als in VP 1, was auf Defekte in der Beschichtung der Membran hinweisen könnte. Zudem wurde in der VP 2 der Straße 1 die Membran intervallhaft hydr. zurückgespült anstatt AS zu dosieren. Der TMP-Anstieg war in VP 2 deutlich geringer als in VP 1. Dies lässt darauf schließen, dass eine hydr. Rückspülung statt AS-Dosierung eingesetzt werden kann, sofern organisches Fouling die Hauptfoulingursache ausmacht.

Die Membran in Straße 2 zeigte in VP 1 einen deutlich höheren TMP-Anstieg als die Membranen in Straße 1, was auf den deutlich höheren Flux zurückzuführen ist. Der TMP-Anstieg war jedoch nach wie vor geringer als bei der kommerziellen NF mit geringer eingestelltem Flux. Auch hier zeigte sich also ein stabilerer Betrieb, trotz hydr. Rückspülung anstatt AS-Dosierung und höherem Flux.

Insgesamt waren die Permeabilitätsabnahmen über die einzelnen VP im WW Friedrichshagen geringer als die Permeabilitätsabnahmen im WW Stellingen. Die Kapillar-NF zeigte damit einen stabileren Betrieb bei der Wassermatrix mit höherem TOC und geringerem Scaling-Potential.

Trotz des Dead-End-Betriebs kam es bei der Membran in Straße 2, VP 2 nur zu einem sehr geringen TMP-Anstieg über die VP.



**Abbildung 61:** Rückhalte der Kapillar-NF in beiden Straßen der Versuchsanlage im WW Friedrichshagen; senkrechte Linien markieren die jeweiligen VP; \*TOC-Permeatkonzentration < 0,5 mg/L

Die Membranen in beiden Straßen in VP 1 zeigten ein vergleichbares Rückhalteverhalten wie die Membran der Straße 1 im WW Stellingen. Der Sulfatrückhalt lag mit ca. 92 % sogar etwas höher. Die Membran in Straße 1 zeigte hingegen in VP 2 etwas geringere Ionenrückhalte, was wie oben angesprochen auf eine fehlerhafte Beschichtung der Membran hinweist.

Zusätzlich zu den Ionenrückhalten sind in Abbildung 61 die TOC-Rückhalte dargestellt. Bei Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze wurde mit dem Wert der Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/L als Permeatkonzentration gerechnet. Wie auch im Labormaßstab konnten im Cross-Flow-

Betrieb sehr hohe TOC-Rückhalte bis > 96 % erreicht werden. Somit zeigte auch der Betrieb im WW das große Potential der Kapillar-NF für die TOC-Entfernung.

Im Dead-End-Betrieb (Straße 2, VP 2) wird kein Ionenrückhalt erreicht. Der TOC-Rückhalt lag bei Versuchsbeginn noch bei ca. 50 %, nahm jedoch über die Dauer der VP ab. Dies kann entweder auf eine Beschädigung der Membranbeschichtung durch Überschreiten der mechanischen Stabilität durch sehr häufige Rückspülung (alle 2 h), oder durch die hohe Ionenkonzentration durch CP innerhalb der Kapillaren hinweisen (siehe Stabilität bei hoher Ionenstärke Kapitel II.3.4). Diese Versuche zeigen, dass für die Anwendung der Kapillar-NF zur TOC-Entfernung, die über den Projektrahmen hinausgeht, noch weitere Untersuchungen zum Betrieb der Membranen im Dead-End oder alternativ bei sehr hohen Ausbeuten (Bsp. > 95 %) notwendig wären.

#### *II.4.5.3 Fazit der Versuche zur Kapillar-NF im Wasserwerk*

Insgesamt zeigte sich während des mehrmonatigen Betriebs in den Wasserwerken, dass die LbL-beschichteten Membranen auch mit einer realen Wassermatrix über einen längeren Zeitraum stabil betrieben werden können. Es konnte bei entsprechenden Betriebseinstellungen hohe Sulfatrückhalte von > 90 % erreicht werden. Auch Magnesium und Calcium zeigten hohe Rückhalte, sodass neben der Sulfatentfernung zusätzlich eine Enthärtung stattfindet. Das Trennverhalten einwertiger Ionen unterscheidet sich bei der Kap.-NF von dem der kommerziellen NF. Der Chloridrückhalt der Kapillar-NF lag bei ca. 50 % anstatt einem nahezu vollständigem Durchgang von Chlorid durch die kommerzielle NF.

Auch im WW zeigten die Ionenrückhalte eine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, mit höheren Rückhalten bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten. Zusätzlich konnten im CF-Betrieb sehr hohe TOC-Rückhalte erreicht werden.

Generell wirkte sich die hydr. Rückspülung positiv auf die Betriebsstabilität aus. Abhängig von der Wasserzusammensetzung bewirkte die hydr. Rückspülung sogar einen stabileren Betrieb als AS-Dosierung, auf die dadurch im WW Friedrichshagen ggf. verzichtet werden könnte.

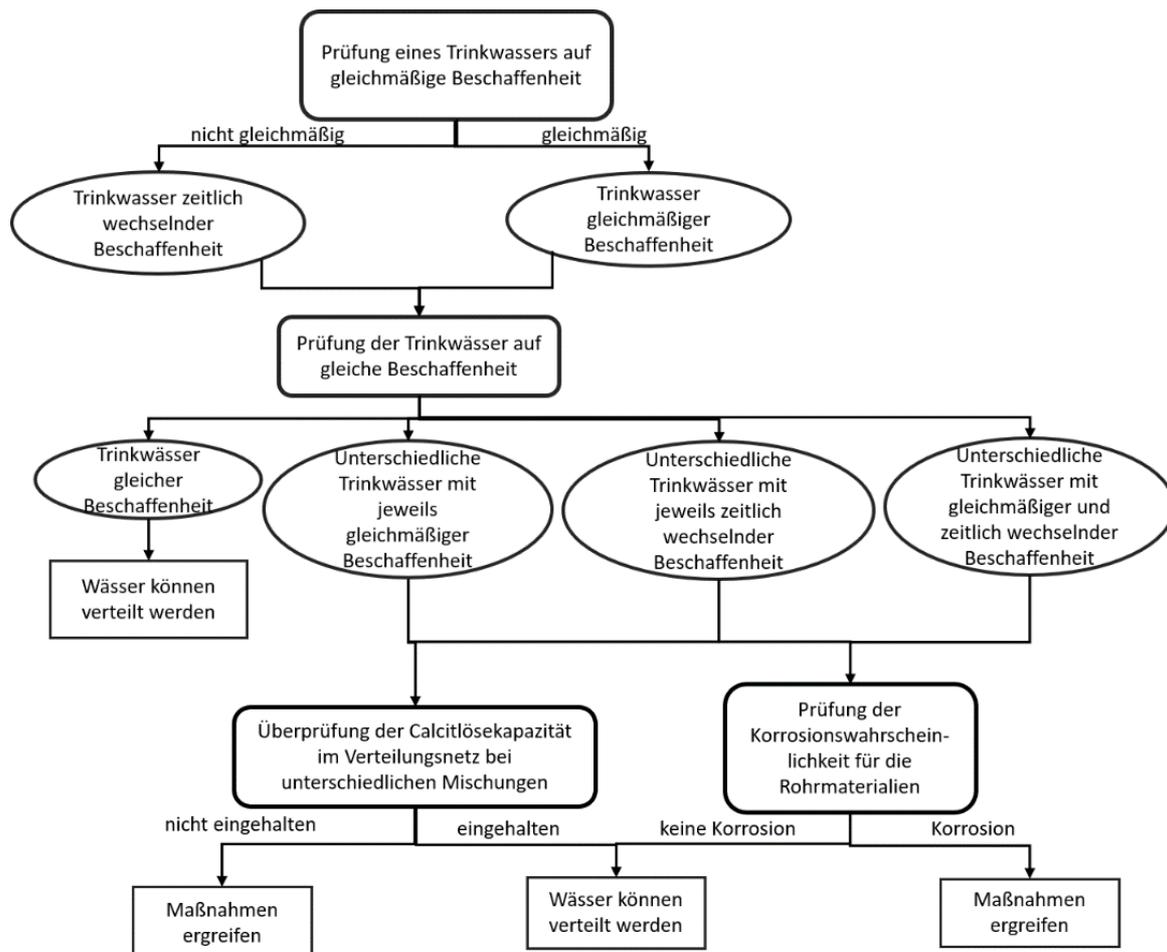
Im WW Friedrichshagen konnte die Kapillar-NF stabiler betrieben werden als die kommerzielle NF (geringere Permeabilitätsabnahme), trotz höherem TOC-Gehalt im Reinwasser des WW Friedrichshagen. Im WW Stellingen war der Betrieb der kommerziellen NF stabiler. Durch den stabileren Betrieb und dem hohen TOC-Rückhalt zeigen die Membranen also auch im WW-Betrieb ein sehr großes Potential zur Aufbereitung von Wässern mit hohem TOC-Gehalt.

Die kleintechnischen Versuche im WW lieferten insgesamt vielversprechende Ergebnisse für den Einsatz der Kapillar-NF im Wasserwerk. Für den großtechnischen Einsatz sind noch weitere Untersuchungen in Bezug auf die chemische Reinigung der Membranen bei erhöhter Temperatur, zur Reproduzierbarkeit der Beschichtung im kommerziellen Maßstab, und zum Betrieb im Dead-End notwendig.

## II.5 Ergebnisse AP 5: Matrixeffekte / Mischbarkeit

### II.5.1 AP 5.1 Mischungsberechnungen bei resultierenden Qualitäten (BWB)

Um bei einem potentiellen Verfahrenseinsatz zur Sulfatentfernung am Standort Berlin-Friedrichshagen eine unbedenkliche Verteilung des resultierenden Reinwassers im Berliner Trinkwasserverteilungsnetz sicherzustellen, wurde eine wasserchemische Analyse der Wässer aller neun am Verteilungsnetz angeschlossenen Wasserwerke nach DVGW-Regelwerk W 216 durchgeführt. Bei dieser Analyse wurden für die Zeiträume 2009-2013 und 2014-2019 die Trinkwässer der Wasserwerke zunächst auf ihre gleichmäßige Beschaffenheit geprüft. Anschließend erfolgte die Prüfung der gleichen Beschaffenheit der im Verteilungsnetz gemischten Trinkwässer. Sofern die Prüfung ergab, dass unterschiedliche Trinkwässern mit jeweils gleichmäßiger Beschaffenheit, zeitlich wechselnder Beschaffenheit oder mit gleichmäßiger und zeitlich wechselnder Beschaffenheit vorlagen, wurde die Calcitlösekapazität im Verteilungsnetz und die Korrosionswahrscheinlichkeit für die Rohrmaterialien bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen überprüft (Mischung von bis zu sechs Wässer gleichzeitig möglich, Variation in 10% Schritten). Bei eingehaltener Calcitlösekapazität und geringer Korrosionswahrscheinlichkeit wurde die Verteilung und Mischung der Wässer als unbedenklich eingestuft. Alternativ sind Maßnahmen empfohlen. Eine schematische Darstellung des Vorgehens ist Abbildung 62 zu entnehmen.



**Abbildung 62** Schema des Vorgehens bei der wasserchemischen Analyse des Verteilungsnetzes [44]

Die Korrosionswahrscheinlichkeit wurde für die unterschiedlichen Rohrmaterialien mit den DIN Normen DIN 50930-6 und DIN EN 12502-3, -4 und -5 ermittelt. Anhand der wasserchemischen Analyse des Trinkwasserverteilungsnetzes für den Zeitraum 2014-2019 wurden minimale und maximale Grenzkonzentrationen ermittelt, deren Einhaltung bei einer weiterführenden Aufbereitung im Wasserwerk Friedrichshagen als hinreichende Bedingung zur unbedenklichen Verteilung eines neuen Trinkwassers mit geringer Sulfatkonzentration gilt. Die Grenzkonzentrationen zeigt Tabelle 18.

**Tabelle 18** Grenzkonzentrationen für die Aufbereitung im WW Friedrichshagen

		Min. Grenzkonz.	Max. Grenzkonz.
Cl <sup>-</sup>	in mg/L	24,0	-
K <sub>S4,3</sub>	in mmol/L	2,92	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	in mg/L	0	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	in mg/L	49,0	-
TOC	in mg/L	2,0	
Anionenquotient S <sub>1</sub>	-	-	1,83

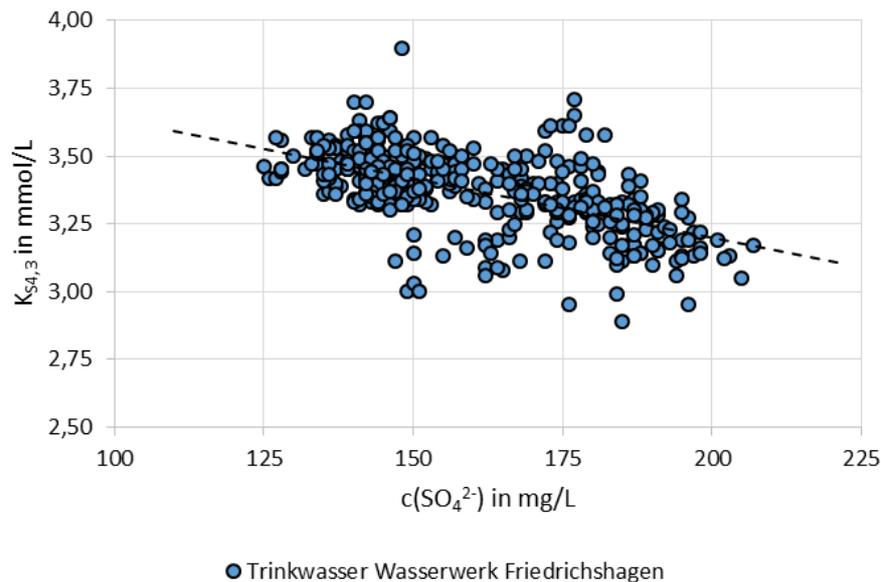
Die minimale Phosphat-Grenzkonzentration von 0 mg/L bedeutet, dass selbst durch eine vollständige Entfernung das Bewertungsmaß nicht unterschritten werden kann. Für die Bewertung und Auslegung einer Verfahrensstufe stellt die Säurekapazität K<sub>S4,3</sub> den einzigen relevanten Parameter dar, da alle weiteren Parameter durch die Verfahrensstufe zur Sulfatentfernung nicht unter- bzw. überschritten werden können. Im Folgenden wurde daher besonderes Augenmerk auf die Definition zukünftiger Szenarien für die Säurekapazität im zu behandelnden Rohwasser gelegt und zusätzliche Verfahrensstufen zur Aufhärtung berücksichtigt.

## II.5.2 AP 5.2 Evaluierung der Matrixeffekte CARIX (BWB)

### II.5.2.1 Zusammenhang der Sulfatkonzentration und der Säurekapazität (BWB)

Da mit dem Vergleich der CARIX-Versuchsreihen 30-6.1 und 30-6.2 gezeigt werden konnte, wie stark der Einfluss der Säurekapazität auf die Verfahrensleistung ist, wurde anhand der Reinwasserdaten des WW Friedrichshagen im Zeitraum 2010-2020 ausgewertet, ob die Säurekapazität mit der Sulfatkonzentration korreliert. Das Ergebnis (siehe Abbildung 63) ist, dass mit zunehmender Sulfatkonzentration die Säurekapazität ungefähr 0,25 mmol/L pro 50 mgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L abnimmt.

Dieser Zusammenhang findet sich ebenso im Oberflächenwasser der Spree und ist plausibel, da die durch den Bergbau in die Spree eingetragene Schwefelsäure den Carbonatpuffer verringert. Bei der durch den Tagebau im Lausitzer Revier verursachten Pyritoxidation bildet sich Schwefelsäure, welche durch Kontakt mit Mineralien wie hauptsächlich Calcit und teilweise auch Silikate neutralisiert werden kann. Diese Mineralien sind gleichermaßen auch Ursprung der Pufferkapazität des Berliner Trinkwassers, das sich trotz einer hohen Gesamthärte durch eine kleine Pufferkapazität auszeichnet. Da die brandenburgischen Böden eine grundsätzlich äußerst niedrige wie heterogen verteilte Pufferkapazität aufweisen, ist diese natürliche Pufferkapazität nicht in der Lage, den Schwefelsäureeintrag im ausreichenden Maße aufzufangen, wodurch sich mit zunehmender Sulfatkonzentration im Berliner Trinkwasser für das CARIX-Verfahren fortschreitend nachteilige Randbedingungen ergeben würden.



**Abbildung 63**  $K_{S4,3}$  in mmol/L über  $c(\text{SO}_4^{2-})$  in mg/L im Trinkwasser des Wasserwerks Friedrichshagens von 2010-2020 (BWB)

Um diesen Zusammenhang in die vergleichende Verfahrensbewertung einfließen zu lassen, wurden drei Szenarien ausgehend von drei Zulauf-Sulfatkonzentrationen – 250, 300 und 350  $\text{mgSO}_4^{2-}/\text{L}$  – entwickelt (siehe Tabelle 19). Mit zunehmender Sulfatkonzentration wurde neben einer abnehmenden Säurekapazität wegen der Reaktion mit Calcit ein Anstieg der Härte angenommen. Für alle Szenarien wurde ein Zielwert von 220  $\text{mgSO}_4^{2-}/\text{L}$  für die Aufbereitung festgelegt.

**Tabelle 19** Angenommene Zulauf-Wasserqualitäten für Szenarien mit 250, 300 und 350  $\text{mgSO}_4^{2-}/\text{L}$

		Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3
$\text{SO}_4^{2-}$	in mg/L	250	300	350
$\text{Ca}^{2+}$	in mg/L	125,4	136,3	147,1
$\text{Mg}^{2+}$	in mg/L	17,0	20,0	23,0
Härte	in mmol/L	3,83	4,22	4,62
	in °dH	21,5	23,7	25,9
$K_{S4,3}$	in mmol/L	3,00	2,75	2,50
$K_{B8,2}$	in mmol/L	0,27	0,25	0,22
$\text{NO}_3^-$	in mg/L	5	5	5
$\text{Cl}^-$	in mg/L	61	61	61
$\text{K}^+$	in mg/L	7	7	7
$\text{Na}^+$	in mg/L	50	50	50
pH		7,4	7,4	7,4
$\text{SO}_4^{2-}$ Ziel	in mg/L	220		

Anhand der Pilotversuchsergebnisse wurde für die Auslegung einer großtechnischen CARIX-Anlage für das Szenario 1 angenommen, dass diese im Mittel in der Lage ist, 80  $\text{mgSO}_4^{2-}/\text{L}$  zu entfernen. Um den Aufbereitungszielwert von 220  $\text{mgSO}_4^{2-}/\text{L}$  zu erreichen, ergibt sich eine aufzubereitender Teilstrom von 37,5%. Für die Szenarien 2 und 3 wurde ein CARIX-Einsatz aufgrund einer nicht ausreichenden Sulfatentfernung ausgeschlossen. Da die Säurekapazität in der Mischung mit ungefähr 2,25 mmol/L (Tabelle 20) unter der geforderten Grenzkonzentration von 2,91 mmol/L liegt, ist für dieses Szenario

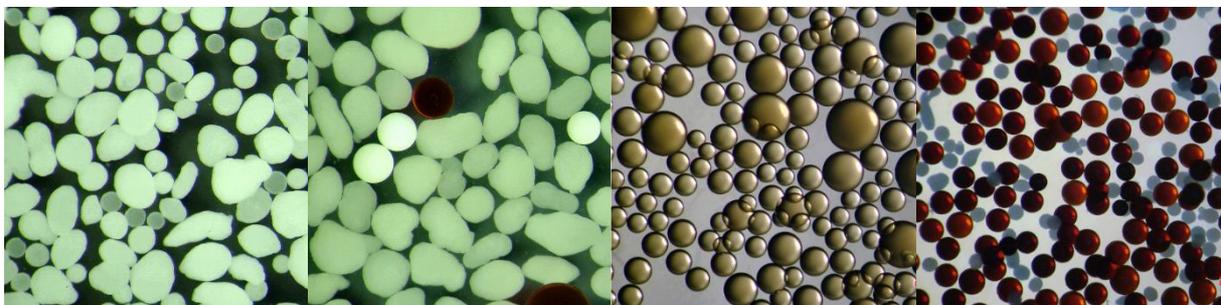
eine chemische Aufhärtung im Teilstrom gefolgt von einer physikalischen Entsäuerung im Vollstrom notwendig.

**Tabelle 20** Wasserqualität des aufbereiteten Teilstroms und der Mischung

		CARIX-Teilstrom	Mischung aus Teilstrom und Bypass
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	in mg/L	170	220
Ca <sup>2+</sup>	in mg/L	60,0	101,0
Mg <sup>2+</sup>	in mg/L	11,0	14,8
Härte	in mmol/L	1,96	2,52
	in °dH	11,0	17,5
K <sub>S 4,3</sub>	in mmol/L	1,0	2,25
K <sub>B8,2</sub>	in mmol/L	5,0	2,0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	in mg/L	3	5
Cl <sup>-</sup>	in mg/L	57	59,5
K <sup>+</sup>	in mg/L	6	6,6
Na <sup>+</sup>	In mg/L	50	49,9
pH		5,7	6,4

#### II.5.2.2 DOC Ablagerungen im Ionenaustauscherharz (BWB)

Aufgrund der in Kapitel II.4.2 angesprochenen kontinuierlichen DOC-Entfernung während der CARIX-Pilotierung wurden neue und pilotierte Ionenaustauscherharzproben analysiert. Bei der optischen Analyse (siehe Abbildung 64) weist der Kationenaustauscher nach der Pilotierung keine signifikante Veränderung auf, wohingegen der Anionenaustauscher sich stark verfärbt hat. Bei der Bestimmung der schwachsauren Totkapazität des Kationenaustauschers wurde eine leichte Veränderung von - 12% gemessen (siehe Tabelle 21). Der Anionenaustauscher verlor im Betrieb ungefähr 47% seiner starkbasischen Totkapazität, wobei ebenfalls ein abnehmender Quarternierungsgrad (90,1% → 72,0%) und eine Zunahme der schwachbasischen Totkapazität in OH<sup>-</sup>-Form (0,1 eq/L → 0,22 eq/L) gemessen wurde. Die pilotierten Ionenaustauscherproben enthielten aufgrund der Auftrennung der Mischbettprobe einen Restgehalt des jeweils anderen Ionenaustauschers, der zur Veränderung der gemessenen Kapazitäten beitragen kann (siehe Abbildung 64): die Kationenaustauscherprobe enthält 1% Anionenaustauscher, umgekehrt 2-3%. Es ist anzunehmen, dass ein Großteil der Kapazitätsabnahme des Anionenaustauschers auf das organische Fouling durch die DOC-Akkumulation zurückzuführen ist.



**Abbildung 64** Lichtmikroskop-Aufnahmen Ionenaustauscherproben – von links: Kationenaustauscher neu und pilotiert, Anionenaustauscher neu und pilotiert

Auch wenn laut Herstellerangaben beim CARIX-Verfahren bisher weder eine chemische Reinigung noch ein Austausch des Harzmaterials üblich sind, so deuten die Pilotergebnisse an, dass im Falle einer

Anwendung mit Berliner Trinkwasser beides notwendig sein würde. Da die Effekte eines Materialaustausches sowie einer chemischen Reinigung jedoch nicht untersucht wurden, lässt sich der Einfluss auf die Verfahrensleistung nicht eindeutig quantifizieren und die Lebensdauer des Mischbetts nicht abschätzen. Eine Harzbettlebensdauer von mehreren Jahrzehnten, wie zum Beispiel bei den CARIX®-Anlagen in Bad Rappenau oder Poltringen, erscheint in Berlin angesichts dieser Untersuchungsergebnisse nicht plausibel.

**Tabelle 21** Totalkapazität eines neuen und pilotierten Kationen- und Anionenaustauschers

Kationenaustauscher		Anionenaustauscher	
Schwachsauren Totalkapazität in H <sup>+</sup> -Form in eq/L		Starkbasische Totalkapazität in Cl <sup>-</sup> -Form in eq/L	
Neu	Pilotiert	Neu	Pilotiert
4,32	3,79	1,03	0,55
Veränderung			
-12%		-47%	

## II.5.3 AP 5.3 Evaluierung der Matrixeffekte LPRO (HW, KWB)

### II.5.3.1 Wassermatrix und Foulingursachen (HW, KWB)

Die Wassermatrix des aufzubereitenden Wassers hat Einfluss auf das Fouling und somit auf den Betrieb der Membrananlage. Bereits vor Durchführung der Pilotversuche wurde mittels Software zu Scaling-Berechnungen die jeweilige Scaling-Wahrscheinlichkeit abgeschätzt und eine Antiscalant-Dosierung berechnet. Eine Gegenüberstellung wesentlicher Parameter der Wassermatrix der verschiedenen Zulaufwässer stellt Tabelle 22 dar. Der wesentliche Unterschied zwischen den Standorten ist der hohe TOC (~4 mg/L) in Berlin, im Gegensatz zum niedrigen Wert (~1 mg/L) in Hamburg für beide Aufstellungen (aerobe, anaerob).

**Tabelle 22** Auszug Wassermatrix der Zulaufwässer zu den Versuchsanlagen: Hamburg, Wasserwerk Stellingen (anaerob: Rohwasser; aerob: Reinwasser) und Berlin, Wasserwerk Friedrichshagen (aerob: Reinwasser)

Parameter	Einheit	HH anaerob		HH aerob		B aerob	
Sulfat	mg/L	548 ± 5	(n = 15)	300 ± 11	(n = 7)	164 ± 9,0	(n = 36)
Härte	°dH	37,9 ± 0,2	(n = 15)	26,5 ± 0,9	(n = 7)	19,3 ± 0,4	(n = 17)
TOC	mg/L	1,0 ± 0,2	(n = 15)	1,2 ± 0,1	(n = 7)	3,7 ± 0,2	(n = 35)
Eisen (II)	mg/L	0,88 ± 0,03	(n = 17)	< 0,01	(n = 7)	< 0,03	(n = 16)
Mangan	mg/L	0,30 ± 0,02	(n = 17)	0,016 ± 0,012	(n = 7)	< 0,005	(n = 16)

Mittels der LPRO-Pilotversuche inkl. Membranautopsie und Analyse der Reinigungslösungen konnte die Fouling-Charakteristik der verschiedenen LPRO-Aufstellungen identifiziert werden. Einen vergleichenden Überblick mit den als favorisierte Betriebseinstellungen identifizierten Versuchsphasen inklusive der Foulingursachen liefert Tabelle 23 für alle drei LPRO-Aufstellungen (anaerob Hamburg, aerob Hamburg, aerob Berlin).

**Tabelle 23** Vergleich der Verfahrensoptionen mit favorisierten Betriebseinstellungen

	HH anaerob	HH aerob	B aerob
Flux	20 L/m <sup>2</sup> h	20 L/m <sup>2</sup> h	20 L/m <sup>2</sup> h
Ausbeute	75 % mit Antiscalant	80 % mit Antiscalant	75 / 80 %, mit Antiscalant
Antiscalant	P-haltig	P-haltig, P-frei	P-haltig
Vorfilter	Ja	Ja	Ja
Fouling	Organisch: nat. org. Substanzen und zweiwertige Kationen; (Aluminosilikate, Eisen- sulfid, Phosphat) <i>Bei (zu) geringer AS- Dosierung: CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub></i>	Anorganisch: kolloidales Fouling (Fe- Ablagerungen Si-Ablagerungen), CaPO <sub>4</sub> <i>Bei (zu) geringer AS- Dosierung: CaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub></i>	Organisch: mit Strukturen von Bakterien, einzelne BaSO <sub>4</sub> -Kristalle, Calcium- und Eisenablagerungen
Empfohlene Reinigung	Zweistufig: NaOH H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Zweistufig: NaOH H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Zweistufig: Mem Y (+ NaOH) HCl

#### Zusammenfassung zu Fouling und Scaling bei LPRO an Standorten Hamburg und Berlin

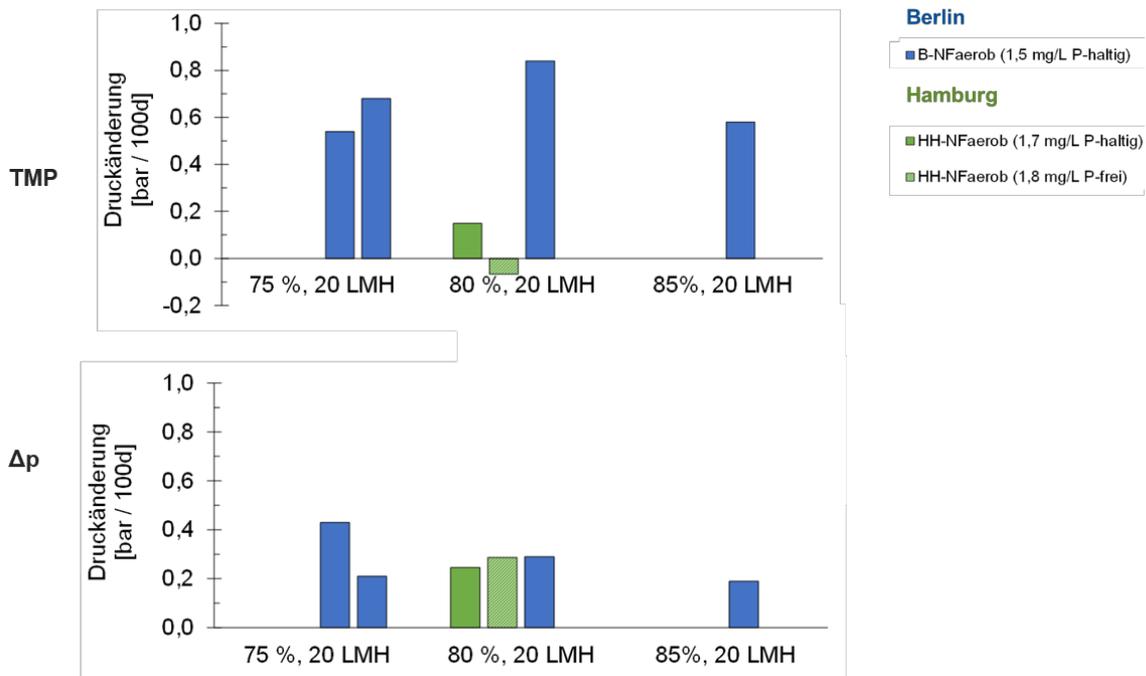
Im anaeroben Betrieb in Hamburg, welcher durch überwiegend organisches Fouling geprägt war, bildet sich bei zu wenig bzw. keiner Antiscalant-Zudosierung auch irreversibles Scaling (vgl. Tabelle 23). Bei einer ausreichenden Zudosierung von P-haltigem Antiscalant ließ sich ein stabiler Betrieb beobachten und gute Reinigungserfolge (reversibles Fouling) erzielen. Bei einer Zudosierung von P-freiem Antiscalant hingegen zeigten sich keine guten Reinigungserfolge, sowie ein weniger stabiler Betrieb, weshalb das P-freie Antiscalant für Wasser mit einer Wassermatrix und einem überwiegend organischem Fouling entsprechend der Aufstellung HH anaerob nicht empfohlen wird.

Ähnliches ließ sich auch für die Berliner Aufstellung (B aerob) beobachten: Bei einem überwiegend organisch geprägtem Fouling erwies sich eine Zudosierung von P-haltigem Antiscalant stabilisierend auf den Betrieb. Bei Einsatz des P-freien Antiscalants wurde sogar ein stärkeres Fouling als ohne Antiscalant beobachtet. Hier wird Biofouling vermutet, welches begünstigt durch Wechselwirkungen mit der Membranoberfläche und die dispergierenden Eigenschaft des P-freien Antiscalants auftritt.

Der aerobe Betrieb in der Hamburger Aufstellung war geprägt von überwiegend anorganischem Fouling. Sowohl mit P-haltigem als auch P-freien Antiscalant ließen sich stabile Versuche fahren und gute Reinigungserfolge erzielen.

Wenn man die Performance der aeroben Versuchsphasen mit den favorisierten Betriebseinstellungen gegenüberstellt, lassen sich deutliche Unterschiede bei der TMP-Entwicklung beobachten, vgl. Abbildung 65. Es wird gefolgert, dass der deutlich stärkere TMP-Anstieg in Berlin durch organisches Fouling verursacht wird, überwiegend bedingt durch eine Wassermatrix mit hohem TOC. Die Entwicklung des hydraulischen Druckverlusts entlang des Feedkanals ist für beide Standorte ähnlich.

Es lässt sich zusammenfassen, dass auch mit hohem TOC im Rohwasser unter Zusatz eines geeigneten Antiscalanten (P-haltig) ein stabiler LPRO-Betrieb möglich war, wohingegen sich bei wenig Organik und überwiegend anorganischem Fouling (HH-NFaerob) sowohl das P-freie als auch P-haltige Antiscalant als wirksam erwiesen.

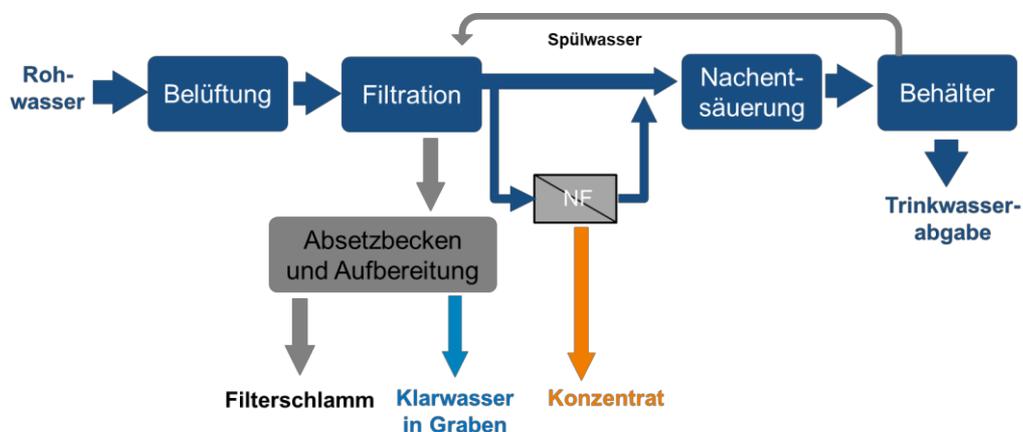


**Abbildung 65** aerobe LPRO Berlin und Hamburg Performancevergleich der Versuchsphasen mit favorisierten Betriebseinstellungen (75-85% Ausbeute, 20 L/m<sup>2</sup>h Flux, mit Antiscalant-Dosierung)

Die Wassermatrix und möglichst genauere Kenntnisse zur Fouling-Charakteristik sind bei der Wahl und Menge der Antiscalant-Zugabe, sowie für die Durchführung und Wahl der Chemikalien für die Chemische Reinigung (CIP) zu berücksichtigen.

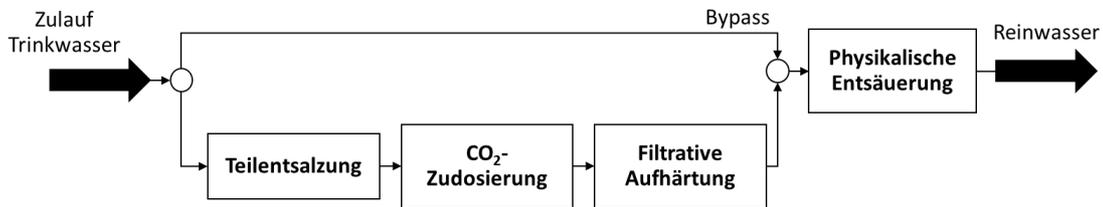
### II.5.3.2 Nachaufbereitung, Entsäuerung, Aufhärtung (HW, BWB, KWB)

Mittels der gesammelten Daten aus den Pilotversuchen, sowie Simulationen der Großanlage wurde die Permeatqualität ermittelt und für Mischungsberechnungen zur Verschneidung mit dem Hauptwasserstrom im Wasserwerk berücksichtigt. Aufgrund der LPRO-Charakteristik, Härtebildner zurückzuhalten, ist bei der Betrachtung des Permeats und seiner Vermischung mit dem Hauptwasserstrom insbesondere auf seine Calcitlösekapazität zu achten.



**Abbildung 66** Einbindung der LPRO aerob ins Werk mit nachgeschalteter Entsäuerung, Standort Hamburg (HW)

Für Hamburg hat sich diesbezüglich für die zentrale Aufstellung eine Calcitlösekapazität größer als der Grenzwert der TrinkwV (10 mg/L nach Mischung von Trinkwasser aus zwei oder mehr Wasserwerken) ergeben, was eine filtrative Aufhärtung bzw. Entsäuerung vor der Einspeisung ins Trinkwassernetz nötig macht, siehe Abbildung 66. Eine Entsäuerung (mittels feinblasigem Lufteintrag) des Reinwassers ist im Wasserwerk bereits vorgesehen und kann bei einer Zumischung von Permeat geregelt werden.



**Abbildung 67:** Einbindung der Verfahrensstufe zur Sulfatentfernung (Teilentsalzung, CARIX oder LPRO) mit nachgeschalteter Teilstrom-Aufhärtung und Vollstrom-Entsäuerung, Standort Berlin (BWB, KWB)

Das Ergebnis in Berlin gesammelter Pilotversuchsdaten und durchgeführter Mischungsberechnungen ist sowohl für CARIX als auch für die LPRO, dass die geforderte Grenzkonzentration der Säurekapazität von 2,9 mmol/L im Reinwasser (siehe Kapitel I.5.1) ohne weitere Verfahrensstufen nicht erreicht werden kann. Das macht für beide Verfahren eine filtrative Aufhärtung im Teilstrom erforderlich (siehe Abbildung 67). Um eine ausreichende Menge kalkhaltiges Filtermaterial im Permeat der LPRO zu lösen, ist zudem bei diesem Verfahren eine CO<sub>2</sub>-Zudosierung zur Erhöhung der Löslichkeit notwendig. Das CARIX-Verfahren liefert hier aufgrund seines Verfahrensprinzip selbst ausreichend CO<sub>2</sub>. Zur Einhaltung des TrinkwV-Grenzwerts der Calcitlösekapazität ist bei beiden Verfahren eine physikalische Entsäuerung im Vollstrom erforderlich.

#### II.5.4 AP 5.4 Software-tools zur Abbildung der Matrixeffekte

Bei Antragstellung wurde vorgesehen, die Möglichkeit der Integration von Matrixeffekten in softwarebasierte Entwicklungstools zu prüfen. Nach jetzigem Kenntnisstand sind die oben dargestellten Matrixeffekte jedoch nicht sinnvoll in Entwicklungstools einzubinden, da:

- der Zusammenhang der Sulfatkonzentration und der Säurekapazität beim CARIX-Verfahren mit einer einfachen linearen Korrelation für verschiedene LCA Szenarien berechnet werden kann,
- der Einfluss des DOC (Anlagerung an Ionenaustauscherharz, Fouling in LPRO) sich kaum quantifizieren lässt und
- die parallel zur Sulfatentfernung erfolgte Enthärtung für die Mischung des behandelten Trinkwassers mit anderem Trinkwasser durch konventionelle Mischungsrechnung berücksichtigt werden kann (DVGW Arbeitsblatt W 216 „Versorgung mit unterschiedlichen Trinkwässern [60] bzw. Carbonic Acid System (CAS) Software v. PD Dr. K. Johannsen).

## II.6 Ergebnisse AP 6: Vergleichende Bewertung über den Lebenszyklus

Entsprechend der Projektplanung wurde in AP 6 eine vergleichende Bewertung der ökologischen und ökonomischen Aspekte der Verfahren zur Sulfatentfernung durchgeführt. Dabei werden die ökologischen Aspekte mit einer Lebenszyklusanalyse (engl. Life Cycle Assessment) durch die Methodik der Ökobilanz (ISO 14040/44) abgebildet, welche die Umweltauswirkungen aller relevanten Prozesse (u.a. Bereitstellung von Strom, Chemikalien, Material für Infrastruktur) erfasst und über ausgewählte Umweltindikatoren mit Fokus auf Primärenergieverbrauch und die Emission von Treibhausgasen bewertet. Für die Bewertung der ökonomischen Aspekte wurde eine detaillierte Kostenschätzung durchgeführt, die neben den voraussichtlichen Investitionskosten auch die entstehenden laufenden Kosten für Betrieb und Wartung der Anlagen mit einschließt.

Für das WW Friedrichshagen und das WW Stellingen wurde jeweils eine konkrete Fallstudie durchgeführt, welche auf den Ergebnissen der dortigen Pilotuntersuchungen basieren und damit den örtlichen Gegebenheiten angepasst wurden. In der Fallstudie 1 (WW Friedrichshagen) wurden die Verfahren LPRO und CARIX verglichen sowie für die LPRO der Effekt von unterschiedlichen Sulfatkonzentrationen im Zulauf der Anlage (250, 300 und 350 mg/L). Fallstudie 2 (WW Stellingen) betrachtet die LPRO in unterschiedlichen Betriebsweisen (zentraler aerober Betrieb im Wasserwerk gegenüber dem dezentralen anaeroben Betrieb an einem stark Sulfat-belasteten Brunnen). Die bewerteten Systeme in den Fallstudien umfassen neben den Technologien zur Sulfatentfernung (CARIX/ LPRO) auch alle zusätzlich notwendigen vor- und nachgelagerten Verfahrensstufen bis zur Bereitstellung des Trinkwassers sowie die Konzentratentsorgung. Das innovative Verfahren der Kapillar-NF wurde vereinfacht anhand des Stromverbrauchs mit dem LPRO-Verfahren verglichen (Fallstudie 3).

Für die Ökobilanz wurde eine Sensitivitätsanalyse hinsichtlich absehbarer Veränderungen im Strommix in Deutschland für 2030 bzw. 2050 durchgeführt, da dieser Faktor einen erheblichen Einfluss auf die Emission von Treibhausgasen („CO<sub>2</sub>-Fußabdruck“) hat.

Die konkrete technische Umsetzung der Verfahren und ihre Einbindung ins jeweilige WW wurden mit den Betreibern (HW, BWB) entwickelt und validiert. Daraus wurde die Sachbilanz für die ökologische und ökonomische Betrachtung aufgestellt.

### II.6.1 AP 6.1 Aufstellung der Szenarien für die Fallstudien WW Friedrichshagen und WW Stellingen (KWB, BWB, HW)

In diesem Kapitel werden die Fallstudien erläutert und die Szenarien definiert. Die Sachbilanz mit allen Eingabedaten für die Bewertung ist im Anhang zu finden.

#### II.6.1.1 Fallstudie 1 WW Friedrichshagen (KWB, BWB)

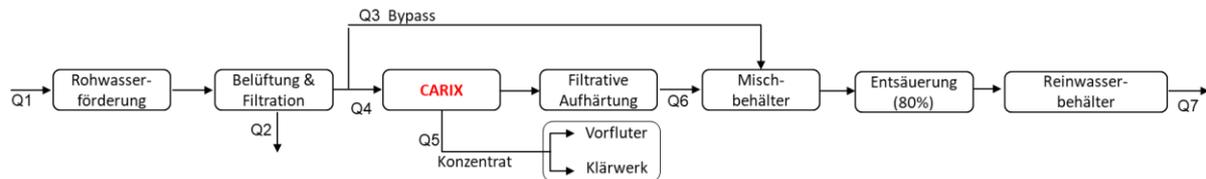
Fallstudie 1 betrachtet die Sulfatentfernung am WW Friedrichshagen in Berlin. Das WW produziert im Jahresmittel 188.000 m<sup>3</sup>/d Trinkwasser und erreicht eine Spitzenlast von 250.000 m<sup>3</sup>/d (Betriebsdaten 2020). Die Sulfatkonzentration im Trinkwasser soll einen Zielwert von maximal 220 mg/L Sulfat erreichen, um den TrinkwV-Grenzwert von 250 mg/L Sulfat in jedem Fall zu unterschreiten. Für die ökologische und ökonomische Betrachtung im WW Friedrichshagen wurden zwei verschiedene Szenarien entwickelt.

In **Szenario 1** wird ein Technologievergleich zwischen den Verfahren CARIX und LPRO durchgeführt. Dabei soll die angenommene Sulfatkonzentration von 250 mg/L im Rohwasser auf den Zielwert von 220 mg/L im Trinkwasser mit den oben genannten Verfahren reduziert werden. Damit das abgegebene Trinkwasser problemlos in die Berliner Trinkwassernetze eingespeist werden kann, sind nach der

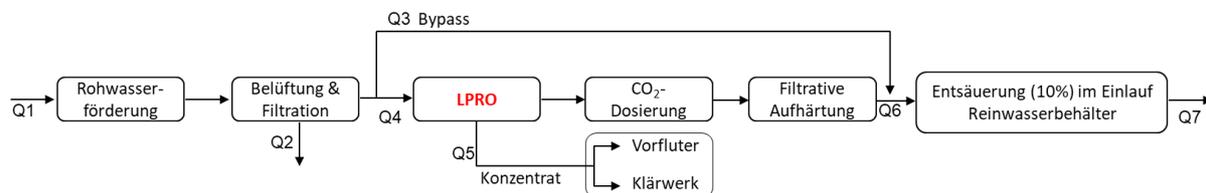
Sulfatentfernung weitere Behandlungsschritte zur Erhöhung der Säurekapazität (Minimalwert 2,9 mmol) notwendig (siehe Kapitel II.5.2).

Deshalb vergleicht Szenario 1 folgende Varianten der Sulfatentfernung miteinander:

- **CARIX 250:** CARIX + Aufhärtung + Entsäuerung (siehe Abbildung 68)
- **LPRO 250:** LPRO + CO<sub>2</sub>-Dosierung + Aufhärtung (siehe Abbildung 69)



**Abbildung 68:** Fließbild der CARIX-Variante am WW Friedrichshagen (KWB)



**Abbildung 69:** Fließbild der LPRO-Variante am WW Friedrichshagen (KWB)

In **Szenario 2** werden steigende Sulfatkonzentrationen von 250 mg/L, 300 mg/L und 350 mg/L im Rohwasser betrachtet. Analog zu Szenario 1 wurde ein Zielwert von 220 mg/L Sulfat im Trinkwasser festgelegt. CARIX kann diesen Zielwert bei hohen Sulfatkonzentrationen im Rohwasser nicht erreichen, (vgl. Kapitel II.5.2). Der CARIX-Anbieter schlägt für diesen Anwendungsfall ein Hybridverfahren CARIX/LPRO (Gebrauchsmuster, Veolia 2021 [15]) vor. Allerdings wurde dieses Hybridverfahren noch nicht großtechnisch umgesetzt und es sind daher keine Daten für die ökologische und ökonomische Bewertung vorhanden.

Vor diesem Hintergrund wird in Szenario 2 ausschließlich die Sulfatentfernung durch die LPRO betrachtet mit den Varianten LPRO 250, LPRO 300 und LPRO 350.

#### *Technische Auslegung und Einbindung ins Wasserwerk*

Ziel ist es, die abgegebene Trinkwassermenge von 188.000 m<sup>3</sup>/d im Jahresmittel weiterhin aufrechtzuerhalten. Wasserverluste in der Aufbereitung durch den Anfall von Konzentraten müssen daher durch erhöhte Rohwasserförderung und -aufbereitung ausgeglichen werden. Deshalb wurden in den Szenarien alle Aufbereitungsschritte von der Rohwasserförderung über die Sulfatentfernung bis zum Reinwasserbehälter bilanziert (siehe Abbildung 68, Abbildung 69). Alle Änderungen in dieser Verfahrenskette gegenüber dem bestehenden Wasserwerk als Referenz wurden der Sulfatentfernung zugeschrieben. In beiden Szenarien muss zur Erreichung des Sulfat-Zielwerts nur ein Teilstrom mittels CARIX oder LPRO aufbereitet werden, während ein Teil des Wassers nicht behandelt wird („Bypass“). Der behandelte Anteil ist abhängig von der Sulfatkonzentration im Rohwasser und dem Sulfatrückhalt des Aufbereitungsverfahrens (siehe Wasserbilanz).

Bei der CARIX-Variante ist nach der Sulfatentfernung eine filtrative Aufhärtung mit halbgebranntem Dolomit für den CARIX-Teilstrom sowie nach der Mischung mit dem Bypass-Teilstrom eine physikalische Entsäuerung des gesamten Volumenstroms über Rieslerkolonnen vorgesehen. Bei der

LPRO-Variante wird vor der filtrativen Aufhärtung eine CO<sub>2</sub>-Dosierung vorgeschaltet. Die notwendige Entsäuerung des gesamten Wasserstroms findet ohne besonderen Verfahrensaufwand im Einlass des Reinwasserbehälters statt.

Für die Entsorgung des anfallenden Konzentrats wurden zwei Optionen berücksichtigt: zum einen die Direkteinleitung in den Vorfluter und zum anderen die Indirekteinleitung in ein Klärwerk. In beiden Varianten wird das entfernte Sulfat letztlich zurück in ein Oberflächengewässer geleitet und damit dem Wasserkreislauf nicht dauerhaft entzogen. Für die Direkteinleitung wurden Bau und Betrieb einer Druckleitung zum Vorfluter (6 km) erfasst. Für die zweite Variante wurde aufgrund der weitgehend unproblematischen Zusammensetzung des Konzentrats (vor allem Sulfat und Phosphorverbindungen) die Einleitung in eine nachgeschaltete Flockungsfiltration des Klärwerks („4. Reinigungsstufe“) über Bau und Betriebsmittel wie Strom und Flockungsmittel berücksichtigt. Auch hier ist eine eigene Druckleitung zum Klärwerk vorgesehen (6 km). Aus Sicht des Betreibers erscheint die Entsorgung im Klärwerk eher genehmigungsfähig, so dass diese Option die Basisvariante bildet. Als Alternative wird dazu die Direkteinleitung bewertet.

Zusätzlich ist der Neubau von weiteren Rohwasserbrunnen vorgesehen, um den erhöhten Rohwasserbedarf aufgrund der Verluste über das Konzentrat abzudecken. Zudem ist der Neubau eines neuen Reinwasserbehälters (25.000 m<sup>3</sup>) für beide Varianten vorgesehen.

Die detaillierten Annahmen für die Auslegung aller notwendigen Verfahren und Neubauten und die entsprechenden Betriebsmittel sind im Anhang, Kapitel III.1.1 bis III.1.6, aufgeführt.

#### Wasserbilanz

Basierend auf der Leistungsfähigkeit der Verfahren zur Sulfatentfernung aus den Versuchsergebnissen aus AP 4 und den definierten Sulfatkonzentrationen im Rohwasser und Reinwasser ergeben sich die in Tabelle 24 dargestellten Wasserbilanzen. Sie wurden relativ zur abgegebenen Jahreswassermenge (188.000 m<sup>3</sup>/d = 100%) ermittelt. Daraus resultierend wurden die notwendigen Wassermengen für die Rohwasserförderung, Aufbereitung und Teilentsalzung berechnet.

**Tabelle 24:** Wasserbilanz für alle Szenarien am WW Friedrichshagen

	Menge in %	Grund- zustand	CARIX 250	LPRO 250	LPRO 300	LPRO 350
Q1	Rohwasser	102	110	105	109	112
Q2	Spülwasser Wasserwerk	2	2	2	2	2
Q3	Bypass	-	63	87	72	62
Q4	Teilstrom Sulfatentfernung	-	45	16	35	49
Q5	Konzentrat Sulfatentfernung	-	8	3	7	10
Q6	Reinwasser Teilentsalzung	-	38	13	28	39
Q7	Trinkwasserabgabe	100	100	100	100	100

In **Szenario 1** wird CARIX mit der LPRO verglichen. Der Teilstrom Sulfatentfernung beträgt für CARIX 45% (entspricht ca. 85.000 m<sup>3</sup>/d) und für die LPRO 16% (entspricht ca. 30.000 m<sup>3</sup>/d). Dieser große Unterschied lässt sich auf den deutlich unterschiedlichen Sulfatrückhalt der Verfahren (CARIX: 32% und LPRO: 98%) zurückführen. Die Ausbeute liegt bei CARIX bei 83% und bei der LPRO bei 80%. Bezogen auf das gesamte abgegebene Trinkwasser (100%) resultiert daraus eine Konzentratmenge von 8% (ca.

14.000 m<sup>3</sup>/d) für CARIX und 3% (6.000 m<sup>3</sup>/d) für die LPRO. Der Rohwasserbedarf liegt damit für die LPRO-Variante bei 105% und für die CARIX-Variante bei 110%, im Vergleich zum Grundzustand mit 102% (>100 % aufgrund des Spülwasserbedarfs des WW)

**Szenario 2** stellt die Aufwendungen der Teilentsalzung mit einer LPRO bei steigender Sulfatkonzentration dar. Der Teilstrom Teilentsalzung beträgt für die LPRO 250 16% und steigt auf 35% (LPRO 300) bzw. 49% (LPRO 350). Die Ausbeute (80%) und der Sulfatrückhalt (98%) der LPRO sind analog zu Szenario 1. Die Konzentratmenge steigt dementsprechend von 3% (entspricht ca. 6.000 m<sup>3</sup>/d) auf 7% (ca. 13.000 m<sup>3</sup>/d) bzw. 10% (ca. 18.000 m<sup>3</sup>/d).

#### II.6.1.2 Fallstudie 2 WW Stellingen (KWB, HW)

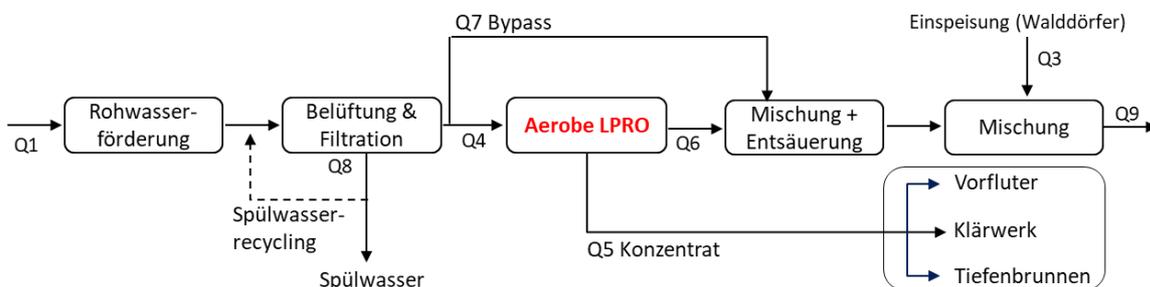
Die Fallstudie WW Stellingen vergleicht die LPRO im zentralen aeroben Betrieb im WW mit dem dezentralen anaeroben Betrieb an dem stark mit Sulfat belasteten Brunnen 18. Das zukünftige WW Stellingen speist nach dem geplanten Ausbau bis zu 18.960 m<sup>3</sup>/d TW in das Hamburger Trinkwassernetz ein.

Das Rohwasser im WW weist in der Mischung eine Sulfatkonzentration von 280 mg/L und am stark belasteten Brunnen 18 von 550 mg/L auf. Der Zielwert der Sulfatkonzentration im abgegebenen Trinkwasser liegt bei 220 mg/L. Das Stellingener Reinwasser wird mit Trinkwasser aus dem Hamburger Norden („Walddörfer“, 1.680 m<sup>3</sup>/d, 10 mg/L Sulfat) vermischt, um die Zielwerte der Trinkwasserversorgung für Calcitlösekapazität sowie für Sulfat sicher zu erreichen. Dies ist in der Auslegung der Sulfatentfernung berücksichtigt.

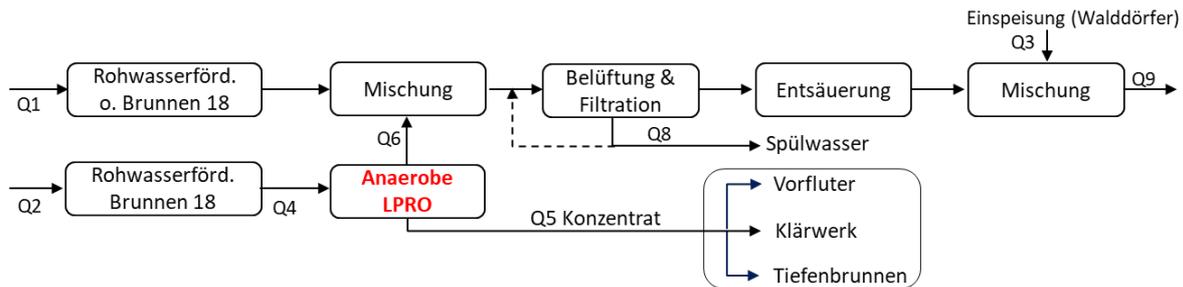
In dieser Fallstudie wurde das CARIX-Verfahren nicht betrachtet, da im Vorfeld keine CARIX-Pilotversuche am Standort Stellingen durchgeführt wurden. Der Einfluss der Wasserqualität auf die Leistung des CARIX wird als groß eingeschätzt. Deshalb ist die Übertragung der Pilotergebnisse aus Berlin nur schwer möglich. Aus diesem Grund werden hier nur die Membrananlagen verglichen, die auch am Standort Stellingen pilotiert wurden.

#### Technische Auslegung der Verfahren und der Einbindung ins Werk

Analog zur Fallstudie Friedrichshagen ist es das Ziel, die abgegebene Trinkwassermenge von 18.960 m<sup>3</sup>/d aufrechtzuerhalten. Deshalb wird die komplette Aufbereitung von der Rohwasserförderung über die Sulfatentfernung bis zur Trinkwasserabgabe bilanziert (Abbildung 70 und Abbildung 71). Analog zu Fallstudie WW Friedrichshagen werden alle Änderungen gegenüber dem WW Stellingen (Referenz) der Sulfatentfernung zugeschrieben.



**Abbildung 70:** Fließbild der LPRO im Wasserwerk Stellingen (KWB, HW)



**Abbildung 71:** Fließbild der LPRO am Brunnen 18 des WW Stellingen (KWB, HW)

Da die Rohwasserfördermenge durch den Wasserverlust über das Konzentrat ansteigt, müssen neue Brunnen gebaut und betrieben werden. Ein Ausbau der bestehenden Aufbereitung im WW ist hier durch Kapazitätsreserven nicht notwendig, allerdings steigt der Stromverbrauch. Um die Ziel-Sulfatkonzentration im TW zu erreichen, muss für die aerobe LPRO nur ein Teil des geförderten Wassers aufbereitet werden, während ein anderer Teil als „Bypass“ an der LPRO vorbeifließt. In der Variante mit der anaeroben LPRO wird das geförderte Wasser von Brunnen 18 direkt vor Ort aufbereitet (Abbildung 71). Im Spitzenlastfall des WW, wird die Rohwasserfördermenge und gleichzeitig die Wassermenge aus Walddörfer und nicht der Teilstrom der LPRO vergrößert. Das heißt die LPRO-Anlagen bereiten im Grund- und Spitzenlastfall die gleiche Wassermenge auf.

Nach Mischung der Teilströme ist eine Entsäuerung des Vollstroms vorgesehen, diese ist jedoch unabhängig von der Sulfatentfernung bereits vorhanden und muss daher nicht ausgebaut werden. Für die Entsorgung des Konzentrats werden drei Varianten betrachtet. Die Entsorgung über einen Tiefenbrunnen und Verpressung ins Tiefengrundwasser ist die Vorzugsvariante von HW. Für diese Variante werden Bau und Betrieb des Tiefenbrunnens, eines Pumpwerks und 1 km Konzentratleitung betrachtet. Die zweite Variante wäre eine Indirekteinleitung über die Kanalisation in ein Klärwerk. Dafür wird eine Gebühr für Indirekteinleiter (Kostenschätzung) bzw. der Stromverbrauch im Klärwerk (Ökobilanz) berücksichtigt. Zusätzlich wird die Direkteinleitung in den Vorfluter und damit der Bau und Betrieb einer 11 km langen Vorfluterleitung betrachtet (Variante 3).

Die detaillierten Annahmen für die Auslegung aller notwendigen Verfahren und Neubauten und die entsprechenden Betriebsmittel sind im Anhang aufgeführt.

### Wasserbilanz

Die in Tabelle 25 dargestellten Wasserbilanzen ergeben sich aus den definierten Sulfatkonzentrationen im Roh- und Trinkwasser und der Leistungsfähigkeit der untersuchten LPRO-Varianten. Alle notwendigen Wassermengen für Rohwasserförderung, Aufbereitung und Sulfatentfernung wurden relativ zur abgegebene Trinkwassermenge ( $18.960 \text{ m}^3/\text{d} = 100\%$ ) berechnet.

Der Teilstrom Sulfatentfernung beträgt für die aerobe LPRO 17% (entspricht ca.  $3.220 \text{ m}^3/\text{d}$ ) und für die anaerobe LPRO 7% (entspricht ca.  $1.440 \text{ m}^3/\text{d}$ ). Der Sulfatrückhalt liegt für beide LPRO bei über 97%, allerdings muss die anaerobe LPRO durch die selektive Behandlung des höchsten Sulfateintragspfads einen deutlich geringeren Teilstrom aufbereiten. Die Ausbeute ist bei der aeroben LPRO mit 80% etwas höher als bei der anaeroben LPRO mit 75%. Bezogen auf das gesamte abgegebene Trinkwasser ( $18.960 \text{ m}^3/\text{d}$ ) resultieren daraus Konzentratmengen von 3% (ca.  $640 \text{ m}^3/\text{d}$ ) für die aerobe LPRO und 2% (ca.  $360 \text{ m}^3/\text{d}$ ) für die anaerobe LPRO. Der Rohwasserbedarf liegt damit für die aerobe LPRO-Variante bei 104% (Grundzustand: 100%) und für die anaerobe LPRO-Variante bei 102%. Anders als bei der Fallstudie Friedrichshagen ist hier die abgegebene TW-Menge fast identisch mit der geförderten Menge Rohwasser. Das liegt daran, dass das Spülwasser der Aufbereitung im WW recycelt wird und damit der Spülwasserverlust (0,28%) vernachlässigbar ist.

**Tabelle 25:** Wasserbilanz für alle Szenarien

	Menge in %	Grundzustand	LPRO im Wasserwerk	LPRO am Brunnen
	Summe Rohwasser (Stellingen + Walddörfer)	100	104	102
Q1	Rohwasser Stellingen	91	95	86
Q2	Rohwasser Brunnen 18	-	-	8
Q3	Rohwasser (Walddörfer)	9	9	9
Q4	Teilstrom Sulfatentfernung	-	17	8
Q5	Konzentrat Sulfatentfernung	-	3	2
Q6	Reinwasser Entsalzung	-	14	6
Q7	Bypass	-	78	-
Q8	Spülwasser Wasserwerk	<1	<1	<1
Q9	Trinkwasser	100	100	100

#### II.6.1.3 Fallstudie 3 Kapillar NF (KWB, DVWG-TUHH)

Der Vergleich der Membranverfahren Kapillar-NF und LPRO wurde anhand der Grunddaten der Fallstudie 2 (WW Stellingen) durchgeführt. Dabei wurde direkt der spezifische Stromverbrauch der Kapillar-NF und LPRO verglichen und daraus vereinfacht der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck berechnet. Für diese Fallstudie wurde keine Kostenbetrachtung aufgestellt, da u.a. die Modulkosten für die innovative Kapillar-NF nicht belastbar abzuschätzen sind.

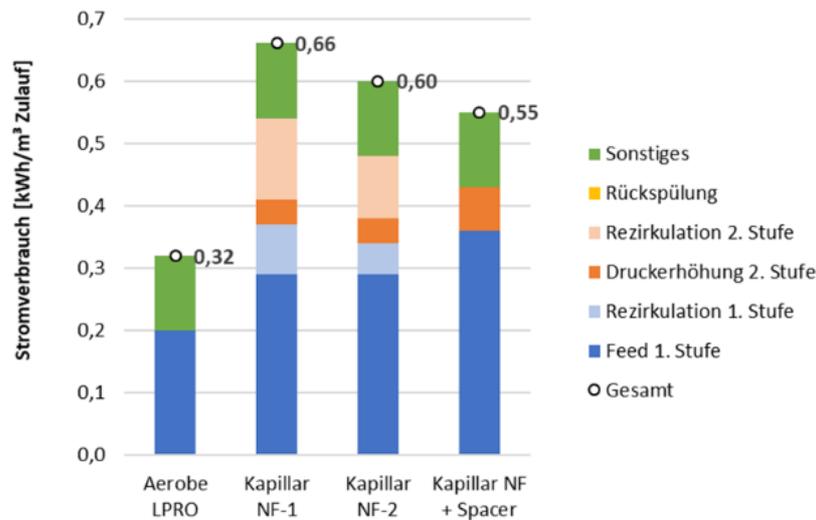
Die Kapillar-NF wird mit Rückspülung betrieben, deshalb wird ein Betrieb ohne Antiscalant angenommen. Es werden drei mögliche Ausführungen der Kapillar NF untersucht (Tabelle 26). In allen drei Fällen ist der Sulfatrückhalt (LPRO: 98%; Kapillar NF: 65-80%) und die Ausbeute der Kapillar NF (75%) geringer als bei der LPRO (80%). Daraus folgt bei gleichem Aufbereitungsziel ein größerer zu behandelnder Teilstrom und folglich eine größere Konzentratmenge für die Kapillar-NF.

**Tabelle 26:** Relevante Eingangsparameter für den Vergleich LPRO mit Kapillar-NF

	Einheit	LPRO	Kapillar NF-1	Kapillar NF-2	Kapillar NF + Spacer
Sulfatrückhalt (Gesamtprozess)	%	98	65	75	80
Ausbeute	%	80	75	75	75
Teilstrom Sulfatentfernung	%	17	31	25	23
Betriebsdruck	bar	5,0	7,2	7,2	9,0
Stromverbrauch Membranstufe	kWh/m <sup>3</sup> Zulauf	0,32	0,66	0,60	0,55

Zudem zeigt die Kapillar NF einen deutlich höheren spezifischen Stromverbrauch als die LPRO (Abbildung 72). Das ist auf den höheren Betriebsdruck (LPRO: 5,0 bar/ Kap. NF: 7,2 – 9,0 bar) sowie auf

die notwendige Rezirkulation in der 1. und 2. Stufe zurückzuführen. Die Rezirkulation ist notwendig, um die gewünschte Überströmgeschwindigkeit zu erreichen, siehe Kapitel II.3.2. Kapillar NF-1 stellt den aktuellen Entwicklungsstand und Kapillar NF-2 eine zukünftige optimierte Kapillar-NF dar. Es gibt zudem die Möglichkeit eine Kapillar-NF mit Spacern zu entwickeln, um die Turbulenzen an der Membranoberfläche zu erhöhen und dadurch die benötigte Überströmgeschwindigkeit zu verringern. Diese Möglichkeit wird in Kapillar NF + Spacer dargestellt. Der Stromverbrauch der Rückspülung ist nicht relevant. Alle Daten beruhen auf den Pilotversuchen der DVGW-TUHH in AP 4 und wurden in enger Zusammenarbeit mit der DVGW-TUHH aufgestellt und verifiziert.



**Abbildung 72:** Aufteilung des spezifischen Stromverbrauchs für LPRO und Varianten der Kapillar-NF pro m<sup>3</sup> Zulauf

#### II.6.1.4 Datenquellen für Fallstudie WW Friedrichshagen und WW Stellingen (KWB, BWB, HW)

Die technische Umsetzung der Verfahren und ihre Einbindung ins WW wurde in Zusammenarbeit mit den Betreibern BWB und HW entwickelt und validiert. Tabelle 27 gibt einen Überblick über die Datenquellen für die wichtigsten Eingabedaten. Die Erhebung der Wasserbilanz erfolgte auf Grundlage der in AP 4 durchgeführten Pilotversuche sowie der Analyse der bestehenden WW. Hinsichtlich der spezifischen Verbräuche an elektrischem Strom und Chemikalien (u.a. CO<sub>2</sub>, Antiscalant, CIP-Reinigung) wurde auf verfügbare Literatur, Herstellerangaben sowie auf die Pilotversuche zurückgegriffen.

Zur Plausibilisierung aller relevanten Verbräuche (z.B. Stromverbrauch Sulfatentfernung) wurde auch auf Literatur zurückgegriffen. Die wichtigsten Auslegungsparameter und Verbräuche sind im Anhang, Kapitel III.1.6, zu finden.

**Tabelle 27:** Datenquellen für Fallstudie 1 und 2

	Kosten und Materialien für Neubau/Umbau	Chemikalien- und Stromverbrauch	Sonstiges (Wartung, Personal, Gebühren)
CARIX	Sauer und Hermann 2019 [45]	Sauer und Hermann 2019 [45], BWB	BWB, HW, KWB
LPRO	KWB/ HW, Urban (H2U) 2020 [46], Müller, Baldauf et al. 2009 [48], Götz and Hörsken 2010 [49], Dupont 2019 [41]	KWB, HW, Stetter 2021 [47], Müller, Baldauf et al. 2009 [48], Dupont 2019 [41], TORAY MEMBRANE EUROPE	Müller, Baldauf et al. 2009 [48]

Gebäude	Götz and Hörsken 2010 [49]	keine	BWB, HW, KWB
Sonstige Behandlungsschritte + Einbindung ins Werk	BWB, HW, Ruhland 2004 [50]	BWB, HW, Ruhland 2004 [50]	BWB, HW, KWB
Konzentratentsorgung	KWB, HW	KWB	BWB, HW, KWB
Hintergrunddaten Ökobilanz	ecoinvent v3.6, Burhan, Srocka et al. 2019 [51]	ecoinvent v3.6, Burhan, Srocka et al. 2019 [51]	keine
Hintergrunddaten Kostenschätzung (Preise, Zinssatz, Planung)	BWB, HW	BWB, HW	BWB, HW

## II.6.2 AP 6.2 Wirkungsabschätzung / Ökobilanzierung (KWB)

Die Bilanzierung des Treibhauspotentials (GWP) wurde in Anlehnung an die Ökobilanzmethodik (ISO 14040 [52]) durchgeführt. Das GWP berücksichtigt die Emission von Treibhausgasen (THG) (u.a. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) mit den Wirkfaktoren der IPCC über 100 Jahre [53] und entspricht dem CO<sub>2</sub>-Fußabdruck. Zusätzlich wurde der Verbrauch von nicht-erneuerbaren Energieträgern mit dem Wirkungsindikator „nicht-erneuerbarer kumulierter Primärenergieaufwand (KEA)“ (VDI 2012 [54]) aufgezeigt, der einen direkten Bezug zum Energieverbrauch der Systeme hat.

Es wurde der Aufwand für die Herstellung der Betriebsmittel und Baumaterial betrachtet. Beide Verfahren verursachen im Regelbetrieb keine verfahrensbedingten, relevanten Direktemissionen von THG. Die Emissionen bei der Direkteinleitung des Konzentrats („kg P ins Gewässer“ bzw. „kg SO<sub>4</sub> ins Gewässer“) in den Vorfluter wurden separat bilanziert.

Im Folgenden werden die Ergebnisse des CO<sub>2</sub>-Fußabdrucks und der Verbrauch von nicht-erneuerbaren Energieträgern auf Basis der zuvor beschriebenen Eingangsdaten diskutiert. Die Ergebnisse werden in aggregierter Form pro m<sup>3</sup> Trinkwasser dargestellt.

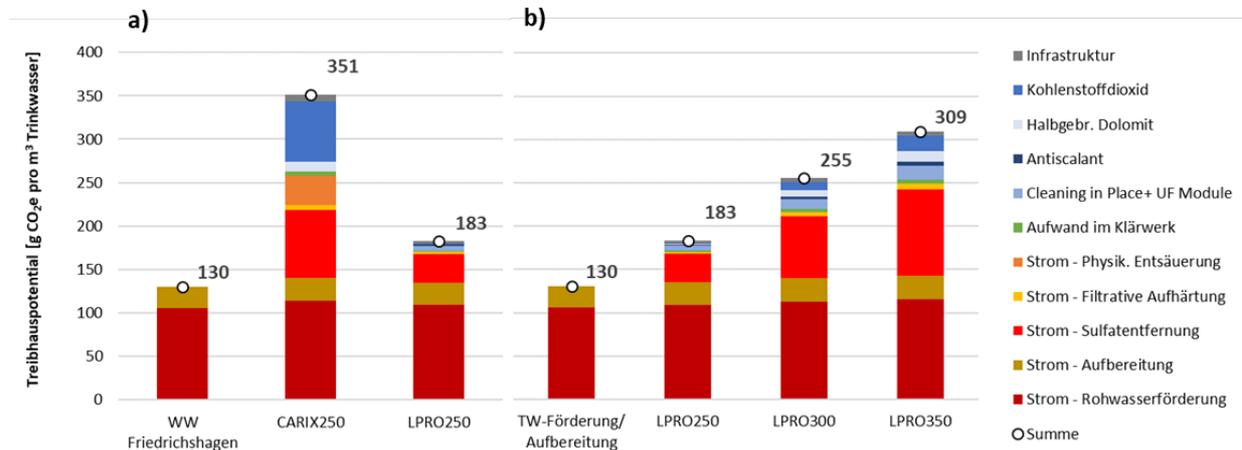
### II.6.2.1 Fallstudie 1 WW Friedrichshagen - CO<sub>2</sub>-Fußabdruck/ Treibhauspotential (KWB, BWB)

Abbildung 73 zeigt den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck des aktuellen WW-Betriebs im Vergleich zu einem Betrieb mit Sulfatentfernung. Die Konzentratbehandlung findet in dieser Auswertung über die 4. Reinigungsstufe eines Klärwerks statt.

Bei einer Sulfatentfernung von 250 mg/L auf 220 mg/L erhöht die Implementierung von CARIX das GWP von 130 CO<sub>2</sub>e/m<sup>3</sup> TW im bestehenden Wasserwerk auf 351 CO<sub>2</sub>e/m<sup>3</sup> TW und die LPRO auf 183 CO<sub>2</sub>e/m<sup>3</sup> TW. Das entspricht einer Steigerung von +170% bzw. +40%. Der Stromverbrauch stellt in allen Szenarien den größten Anteil am GWP dar. Der vergleichsweise hohe Stromverbrauch der CARIX-Variante ist auf die 3-mal so große Wassermenge und die Nachbehandlung (Entsäuerung) des gesamten Trinkwassers zurückzuführen. Der spezifische Stromverbrauch ist bei beiden Varianten ähnlich. Für die CARIX-Variante ist zudem ein deutlicher Anstieg des GWP durch die Bereitstellung von flüssigen CO<sub>2</sub> zu erkennen. Dabei wird das eingesetzte CO<sub>2</sub> nicht als treibhauswirksam bilanziert, da es als Abfallprodukt bei anderen Industrieprozessen anfällt. Das zusätzliche GWP entsteht durch Energieverbrauch und Emissionen bei dessen Bereitstellung (u.a. Reinigung, Verpressen, Transport). Das eingesetzte CO<sub>2</sub> verbleibt nur kurzfristig im Wasser, daher kann das CARIX-Verfahren nicht als

dauerhafte CO<sub>2</sub>-Senke angesehen werden. Eine ausführliche Erläuterung zur Bilanzierung des eingesetzten CO<sub>2</sub> im CARIX-Verfahren ist im Anhang zu finden.

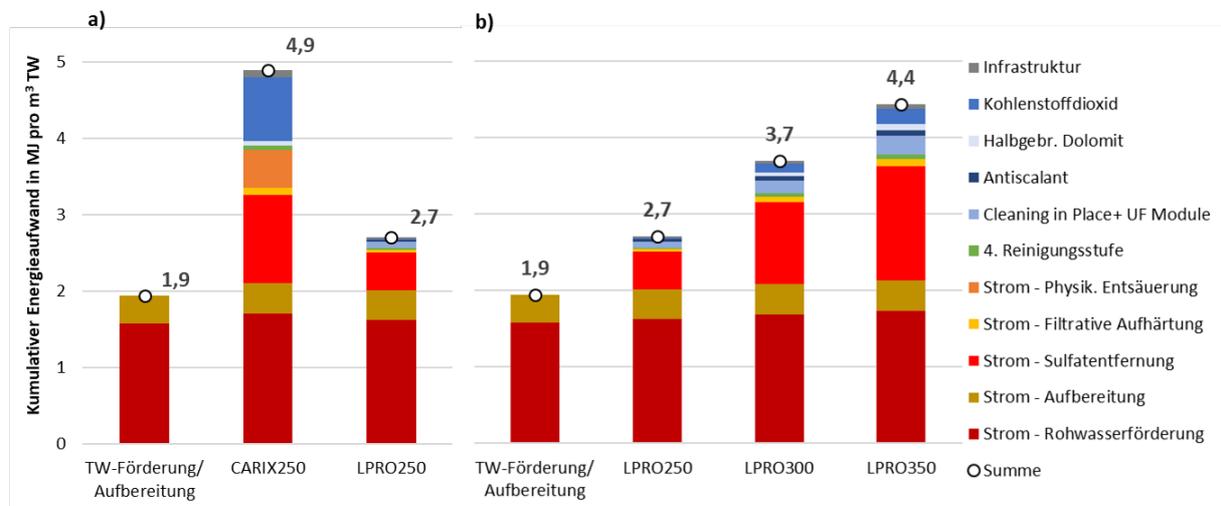
Bei steigender Sulfatkonzentration im Rohwasser (300 mg/L bzw. 350 mg/L) vergrößert sich die Menge an zu behandeltem Wasser und folglich auch der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck um 90% auf 255 CO<sub>2</sub>e/m<sup>3</sup> TW (LPRO 300) bzw. um knapp +130% auf 309 CO<sub>2</sub>e/m<sup>3</sup> TW (LPRO 350). Für die LPRO 300/ 350 steigt zudem der Chemikalienbedarf für die Nachbehandlung überproportional und liegt bei um die 30%.



**Abbildung 73:** Treibhauspotential pro m<sup>3</sup> Trinkwasser des WW Friedrichshagen und verschiedener Varianten der Sulfatentfernung a) Szenario 1: CARIX vs. LPRO, b) Szenario 2: LPRO bei steigender Sulfatkonzentration im Rohwasser

Die 4. Reinigungsstufe entfernt das abgeschiedene Sulfat nicht. Dadurch werden in Szenario 1 bis zu 2.800 t SO<sub>4</sub>/a und in Szenario 2 bis zu 12.200 t SO<sub>4</sub>/a zurück in das Gewässer geleitet und damit dem Wasserkreislauf nicht dauerhaft entzogen. Das LPRO-Konzentrat hat aufgrund der Nutzung von p-haltigen Antiscalant eine TP-Konzentration von 0,65 mg/L. Das TP kann durch die Flockungsfiltration der 4. Reinigungsstufe um etwa den Faktor 10 reduziert werden. Trotzdem wird dem Gewässer jährlich etwa 150 kg P/a (LPRO 250) bis 520 kg P/a (LPRO 350) zugeführt.

### II.6.2.2 Fallstudie 1 WW Friedrichshagen - Verbrauch von nicht-erneuerbaren Energieträgern (KWB, BWB)



**Abbildung 74:** Nicht-erneuerbarer kumulierter Primärenergieaufwand pro m<sup>3</sup> Trinkwasser des WW Friedrichshagen und verschiedener Varianten der Sulfatentfernung a): CARIX vs. LPRO, b): LPRO bei steigender Sulfatkonzentration im Rohwasser

Abbildung 74 zeigt den nicht-erneuerbaren kumulierten Primärenergieaufwand des aktuellen WW-Betriebs im Vergleich zu einem Betrieb mit Sulfatentfernung. Die Konzentratbehandlung findet in dieser Auswertung über die 4. Reinigungsstufe eines Klärwerks statt. Bei einer Sulfatentfernung von 250 mg/L auf 220 mg/L erhöht die Implementierung von CARIX den KEA von 1,9 MJ/m<sup>3</sup> TW im bestehenden Wasserwerk auf 4,9 MJ/m<sup>3</sup> TW (+158%) und die LPRO auf 2,7 MJ/m<sup>3</sup> TW (+42%). Analog zum GWP stellt der Stromverbrauch in alle Szenarien den größten Anteil am KEA dar.

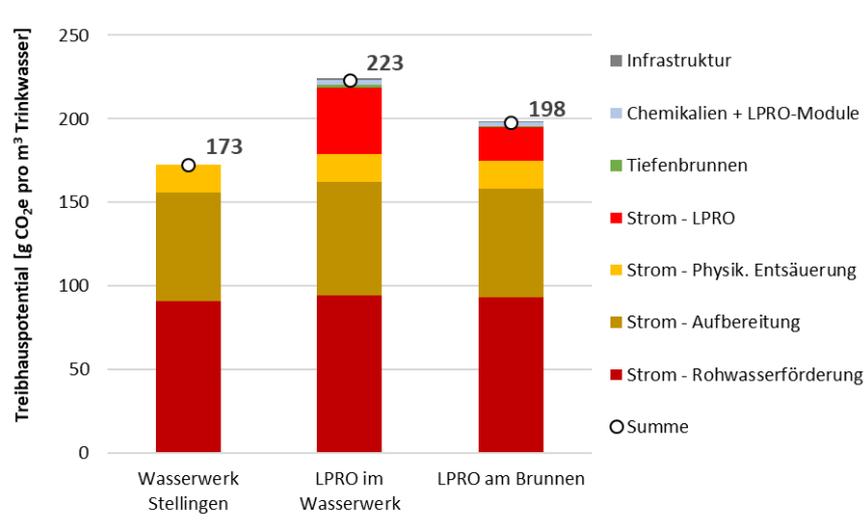
### II.6.2.3 Fallstudie 2 WW Stellingen - CO<sub>2</sub>-Fußabdruck/ Treibhauspotential (KWB, HW)

Der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck des aktuellen WW-Betriebs im Vergleich zu einem Betrieb mit Sulfatentfernung im WW oder am Brunnen ist in Abbildung 75 aufgezeigt. Das Konzentrat wird hierbei über einen Tiefenbrunnen entsorgt.

Der zusätzliche CO<sub>2</sub>-Fußabdruck der anaeroben LPRO am Brunnen liegt mit +25 g CO<sub>2</sub>e/m<sup>3</sup> (+15%) unter der aeroben LPRO im Wasserwerk mit +50 g CO<sub>2</sub>e/m<sup>3</sup> (+30%). Der Stromverbrauch ist dafür der entscheidende Faktor, und mit der höheren behandelten Wassermenge der zentralen LPRO steigt auch der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck an. Der spezifische höhere Verbrauch an Verbrauchsgütern (Chemikalien und Membranmodule) der anaeroben LPRO ist für die Ökobilanz nicht relevant.

Das WW Stellingen (Grundzustand) weist einen höheren CO<sub>2</sub>-Fußabdruck als WW Friedrichshagen. Das liegt u.a. daran, dass die Entsäuerung der Wasseraufbereitung und nicht der Sulfatentfernung zugeschrieben wird, da diese unabhängig von der Sulfatentfernung bereits im vorhandenen Werk notwendig ist.

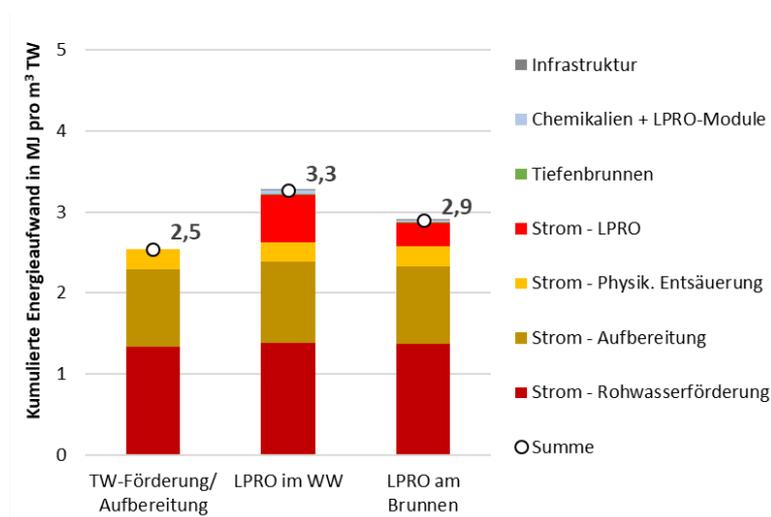
Durch die Sulfatentfernung und anschließende Konzentratentsorgung im Tiefenbrunnen gelangen jedes Jahr 5 kg P und 14 t SO<sub>4</sub> ins Tiefengrundwasser.



**Abbildung 75:** Treibhauspotential pro m<sup>3</sup> Trinkwasser des WW Stellingen und verschiedenen Betriebsweisen der LPRO

#### II.6.2.4 Fallstudie 2 WW Stellingen - Verbrauch von nicht-erneuerbaren Energieträgern (KWB, BWB)

Abbildung 76 zeigt den KEA der Fallstudie WW Stellingen. Die Konzentratbehandlung findet in dieser Auswertung im Tiefenbrunnen statt. Die Implementierung der Sulfatentfernung erhöht den KEA von 2,5 MJ/m<sup>3</sup> TW im bestehenden Wasserwerk Stellingen auf 3,3 MJ/m<sup>3</sup> TW (+32%) bei zentraler Aufstellung im WW und auf 2,9 MJ/m<sup>3</sup> TW (+16%) bei dezentraler Aufstellung am Brunnen.

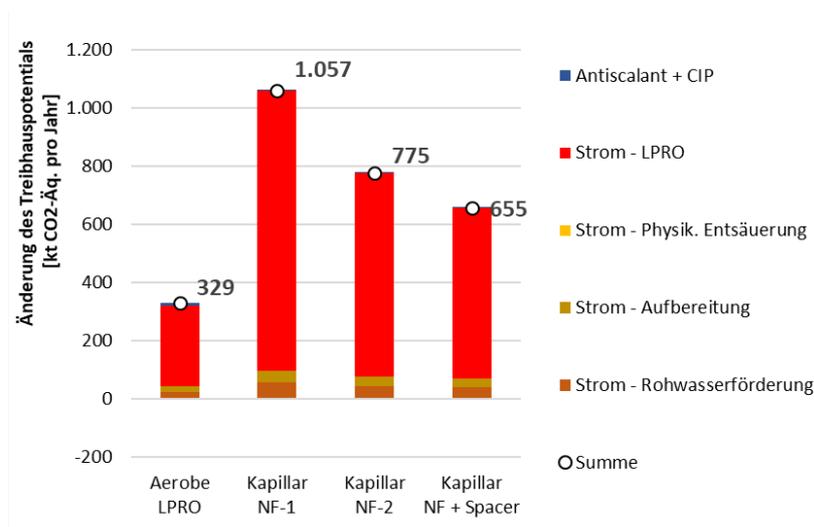


**Abbildung 76:** Nicht-erneuerbarer kumulierter Primärenergieaufwand pro m<sup>3</sup> Trinkwasser des WW Stellingen und verschiedener Varianten der Sulfatentfernung

#### II.6.2.5 Fallstudie 3 Kapillar NF - CO<sub>2</sub>-Fußabdruck/ Treibhauspotential (KWB, DVGW-TUHH)

Abbildung 77 zeigt den zusätzlichen Beitrag der Sulfatentfernung mittels Kapillar-NF zum CO<sub>2</sub>-Fußabdruck im Vergleich zum WW Stellingen ohne Sulfatentfernung. Nach heutigem Entwicklungsstand hat die Variante Kapillar NF-1 einen etwa 3-fach höheren CO<sub>2</sub>-Fußabdruck pro m<sup>3</sup> TW als die LPRO. Das ist auf den höheren spezifischen Stromverbrauch (u.a. durch Rezirkulation und hohen Betriebsdruck), aber auch auf die größere zu behandelnde Wassermenge aufgrund eines geringeren Sulfatrückhalts zurückzuführen. Eine Optimierung des spezifischen Stromverbrauchs und

des Sulfatrückhalts kann den CO<sub>2</sub>-Fußabdrucks der Kapillar NF um 27% reduzieren (Variante Kapillar NF-2). Der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck könnte durch das Einbringen von Spacern weiter reduziert werden, ist jedoch auch dann noch weit über dem der LPRO.



**Abbildung 77:** Zusätzliches Treibhauspotential durch LPRO und Kapillar-NF pro m<sup>3</sup> TW

Die Rückspülbarkeit der Kapillar-Membran hat für den Betrieb den Vorteil, dass evtl. kein (P-haltiges) Antiscalant eingesetzt werden muss. Dadurch werden Betriebskosten gespart und das Konzentrat ist möglicherweise einfacher zu entsorgen, da es keine relevanten Mengen an P enthält.

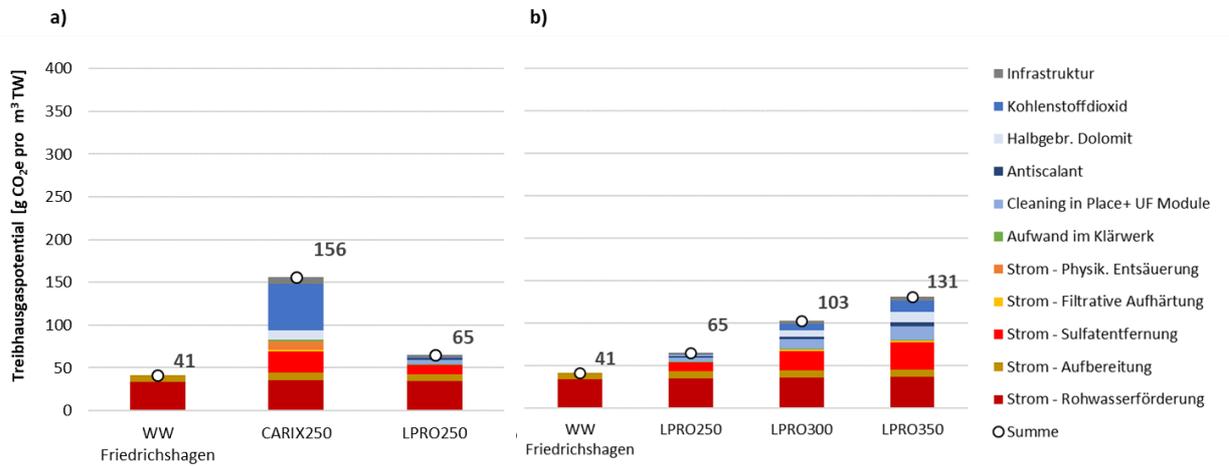
### II.6.3 AP 6.3 Sensitivitätsanalyse Energiemix 2030 / 2050 (KWB)

Der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck wurde anhand von Prognosemodellen für 2030/2050 abgeschätzt (Fritsche und Greß 2018 [55]). In der Studie wird berechnet, dass die THG-Emissionen im Jahr 2030 195 g CO<sub>2</sub>e/kWh<sub>el</sub> und im Jahr 2050 22 g CO<sub>2</sub>e/kWh<sub>el</sub> betragen werden. Die in dieser Studie verwendete Datenbank „ecoinvent 3.6“ setzt für den Strommix 612 g CO<sub>2</sub>e/kWh<sub>el</sub> an (Stand 2014). Allerdings hat der heute produzierte Strom einen CO<sub>2</sub>-Fußabdruck von etwa 390 g CO<sub>2</sub>e/kWh<sub>el</sub> [56].

In diesem Kapitel werden die Technologien mit den prognostizierten THG-Emissionen für 2030 verglichen und die Ergebnisse aufgezeigt. Da sich die Kernaussagen für 2050 nicht verändern, sind diese Ergebnisse dem Anhang zu entnehmen.

#### II.6.3.1 Fallstudie 1 WW Friedrichshagen (KWB, BWB)

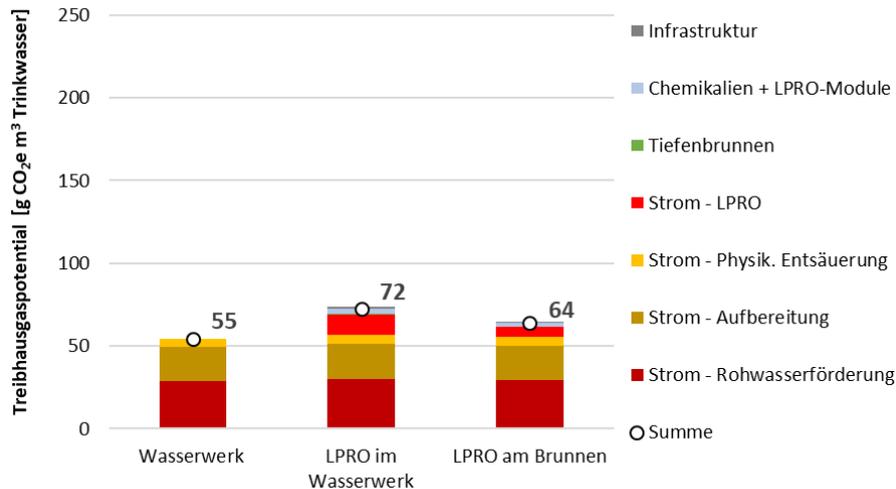
Abbildung 78 zeigt, dass der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck aller Varianten im Jahr 2030 durch den steigenden Anteil von Grünstrom deutlich geringer wird. Allerdings bleiben die relativen Aussagen des Vergleichs weiter bestehen. Die Sulfatentfernung steigert auch in 2030 den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck des bestehenden Wasserwerks deutlich um den Faktor 1,7 – 2,8. Der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck des Chemikalienverbrauchs nimmt in diesem Fall einen größeren Anteil an den Gesamtemissionen ein, gerade für das CARIX-Verfahren mit hohem CO<sub>2</sub>-Bedarf.



**Abbildung 78:** Treibhauspotential pro m<sup>3</sup> Trinkwasser mit Grünstrom (Strommix 2030) des WW Friedrichshagen und verschiedener Varianten der Sulfatentfernung a): CARIX vs. LPRO, b): LPRO bei steigender Sulfatkonzentration im Rohwasser

### II.6.3.2 Fallstudie 2 WW Stellingen (KWB, HW)

Auch in Stellingen wird der absolute CO<sub>2</sub>-Fußabdruck durch die Nutzung von Grünstrom im Jahr 2030 deutlich geringer (Abbildung 79). Die relativen Steigerungen durch die zusätzliche Sulfatentfernung mit LPRO bleiben aber bestehen (etwa +15 bis +30%).



**Abbildung 79:** Treibhauspotential pro m<sup>3</sup> Trinkwasser mit Grünstrom (Strommix 2030) des WW Stellingen und verschiedener Betriebsweisen der LPRO

### II.6.4 AP 6.4 Investitions- und Betriebskostenanalyse (KWB)

Ziel dieses AP war die Kostenschätzung für die Sulfatentfernung am Standort WW Friedrichshagen und WW Stellingen. Dafür wurden die jährliche Abschreibung der Investitionsausgaben sowie die laufenden Energiekosten, Materialkosten, Personalkosten, Wartung, Grundwasserentnahmeentgelt und die Entsorgung des Konzentrats berücksichtigt. Die Investitionskosten wurden über Zeiträume zwischen 12 und 50 Jahren je nach Bauteil linear abgeschrieben (Zinssatz: 3%) und zu den Betriebskosten aggregiert. Damit folgt die Kostenschätzung im Wesentlichen den „Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien)“ nach (LAWA 2005 [57]). Alle

Kosten werden hier netto mit Stand 2020 (+2,5%/ Jahr pro Jahr für Angleichungen von älteren Daten) berichtet.

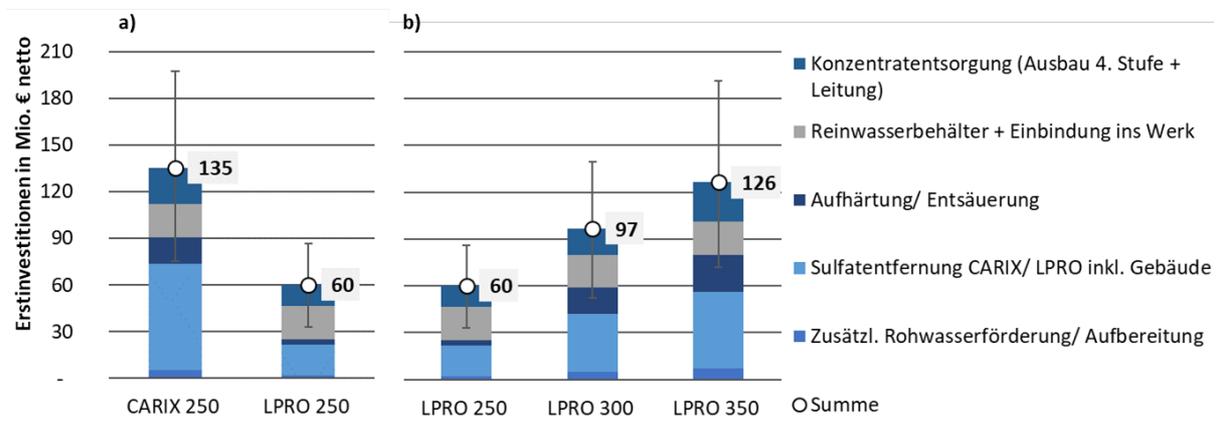
Zur Darstellung der Unsicherheiten in der Kostenschätzung wurden Annahmen für Schwankungsbreiten der Eingangsdaten (spezifische Verbräuche, Investitionskosten, Personalkosten, Wartung), Kostenfaktoren der Betriebsmittel sowie der jeweiligen Form der Wahrscheinlichkeitsverteilung (z.B. Normalverteilung, Gleichverteilung) getroffen und über eine Monte-Carlo-Simulation statistisch ausgewertet.

Im Anhang werden die getroffenen Annahmen für die Kostenschätzung detailliert aufgeführt.

#### II.6.4.1 Fallstudie 1 WW Friedrichshagen (KWB, BWB)

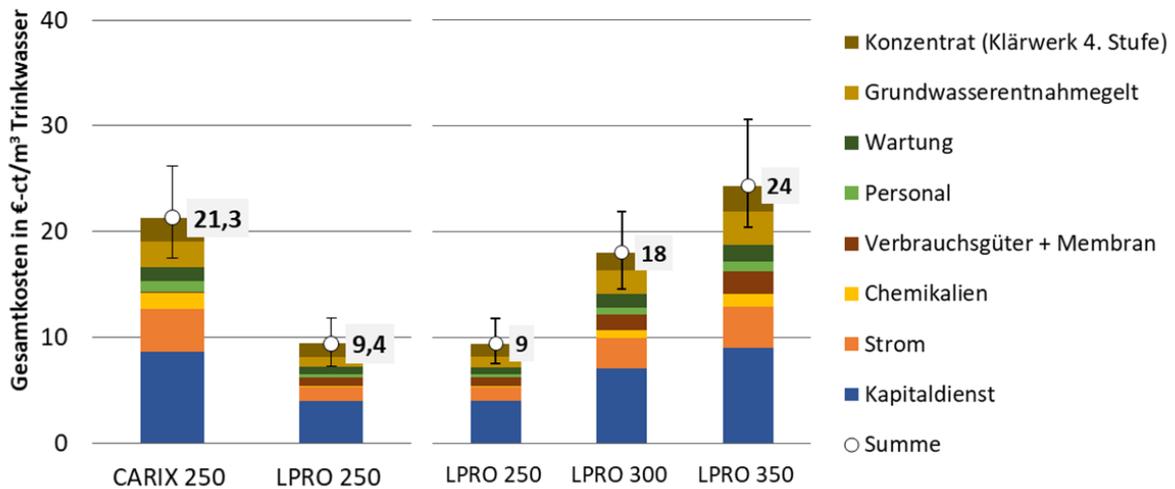
Bei niedrigem Sulfatgehalt im Rohwasser liegen die Investitionskosten bei 135 Mio. € für das CARIX-Verfahren bzw. 60 Mio. € für die LPRO (Abbildung 80 a). Dabei entstehen durch den Neubau der Verfahrenstechnik zur Sulfatentfernung (CARIX: 68 Mio. €, LPRO: 19 Mio. €) nur ein Teil der Investitionskosten. Einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an den Gesamtkosten (50-70%) haben die ebenfalls notwendigen Aufbereitungsstufen für die Entsäuerung und Stabilisierung, die Einbindung in das bestehende Wasserwerk mit neuem Reinwasserbehälter sowie die Baukosten für die Entsorgung von anfallendem Konzentrat. Da in der Fallstudie das CARIX-Verfahren einen etwa 3-fach größeren Teilstrom aufbereiten muss, ist die CARIX-Anlage auch deutlich größer als die LPRO und damit teurer. Im Gegensatz zur LPRO ist zudem der Neubau einer Entsäuerung im Vollstrom für 8,3 Mio. € notwendig, da das gesamte Trinkwasser entsäuert werden muss.

Mit steigendem Sulfatgehalt im Rohwasser steigen auch die Investitionskosten der LPRO auf 97 Mio. € bzw. 126 Mio. € (Abbildung 80 b). Hierbei steigen neben der LPRO selbst auch die Kosten für die filtrative Aufhärtung (inkl. Gebäude) von 1,3 Mio. € (LPRO 250) auf 18,3 Mio. € (LPRO 350) an. Die Unsicherheit der Investitionskosten wurde pauschal mit  $\pm 50\%$  angenommen.



**Abbildung 80:** Investitionskosten für verschiedene Varianten der Sulfatentfernung a): CARIX vs. LPRO, b): LPRO bei steigender Sulfatkonzentration im Rohwasser

Abbildung 81 zeigt die Gesamtkosten der Sulfatentfernung bezogen auf die abgegebene Trinkwassermenge. Dafür wurden die jährlichen Betriebskosten und der jährlicher Kapitaldienst aggregiert und anschließend auf die produzierte Jahreswassermenge in  $\text{m}^3$  Trinkwasser bezogen. Die Unsicherheitsbalken in Abbildung 81 repräsentieren das 95%-Konfidenzintervall aus der Monte-Carlo-Simulation.



**Abbildung 81:** Gesamtkosten der Sulfatentfernung pro m<sup>3</sup> Trinkwasser der verschiedenen Varianten der Sulfatentfernung a): CARIX vs. LPRO, b): LPRO bei steigender Sulfatkonzentration im Rohwasser

Die Gesamtkosten steigen von 49 €-ct/ m<sup>3</sup> TW (Ist-Zustand WW Friedrichshagen) um 9-21 €-ct/ m<sup>3</sup> TW, das entspricht einer Kostensteigerung von 18% bis 43%. Das CARIX-Szenario verursacht auch im Betrieb deutlich höhere Kosten als das LPRO-Szenario.

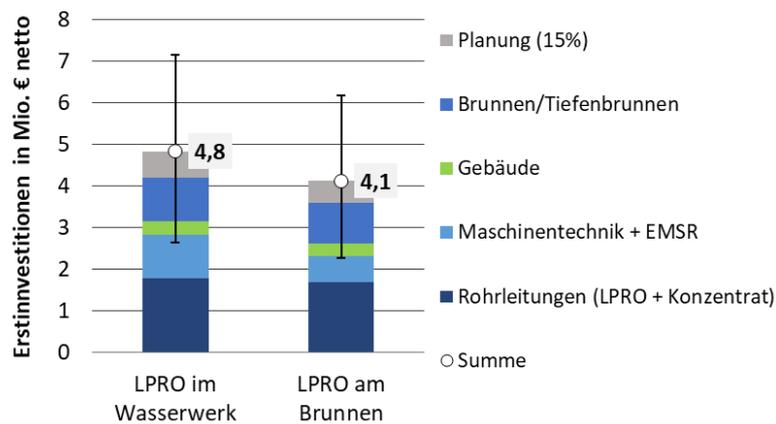
Bei steigenden Sulfatwerten im Rohwasser erhöhen sich die Kosten für die Trinkwasserbereitstellung um 9-28 €-ct/ m<sup>3</sup> TW. Dabei steigen die Investitions- und Betriebskosten fast linear zur Ausbaugröße der LPRO.

Die Variante der Direkteinleitung des Konzentrats in den Vorfluter anstelle der Einleitung ins Klärwerk würde die jährlichen Investitions- und Betriebskosten der Konzentratentsorgung nur geringfügig verringern: von 2,2 auf 1,6 €-ct/ m<sup>3</sup> TW für das CARIX-Verfahren und von 1,2 auf 1,0 €-ct/ m<sup>3</sup> TW für die LPRO. Die Kosten für die Konzentratentsorgung sowohl im Vorfluter und als auch im Klärwerk sind zu einem großen Teil auf den Bau der Konzentratleitung zurückzuführen, die in beiden Varianten in vergleichbarer Länge erforderlich ist.

Für die Variante LPRO wurde zudem mit einer Sensitivitätsanalyse untersucht, wie sich die gewählte Ausbeute und Flux auf die Gesamtkosten auswirken. Sowohl die Variation der Ausbeute (80% ± 5%), also auch die Veränderung des Flux (20 L/(m<sup>2</sup> h) ± 5 L/(m<sup>2</sup> h)) führt zu Veränderung der Gesamtkosten von maximal ±5% und ist damit nicht entscheidend für die Gesamtkosten der LPRO.

#### II.6.4.2 Fallstudie 2 WW Stellingen (KWB, HW)

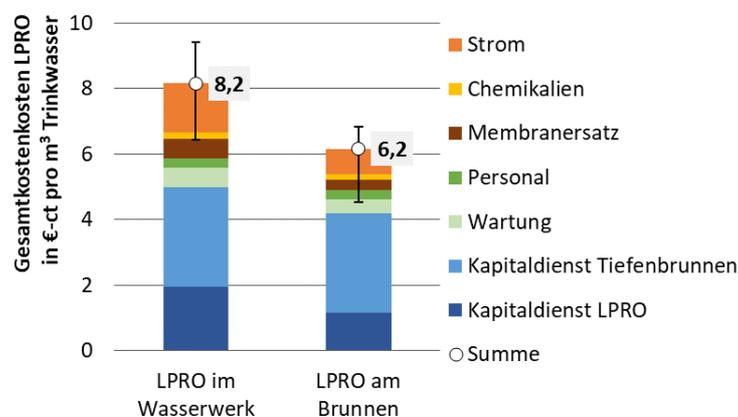
Die Investitionskosten liegen für die zentrale Aufstellung bei 4,8 Mio. € und für die dezentrale Aufstellung bei 4,1 Mio. € (Abbildung 82), wenn das Konzentrat im Tiefenbrunnen entsorgt wird. Die zentrale Aufstellung ist etwas teurer, da ein größerer Teilstrom behandelt werden muss und die LPRO-Anlage damit größer ausfällt. In beiden Varianten entstehen alleine durch die Konzentratentsorgung Investitionskosten in Höhe von 3 Mio. € (Anteil: 60-70%). Diese Kosten setzen sich aus dem Neubau einer Konzentratleitung (1,5 Mio. €) und eines Tiefenbrunnens (1,5 Mio. €) zusammen, die unabhängig von der Konzentratmenge entstehen. Die Unsicherheit der Investitionskosten wurde pauschal mit ± 50% angenommen.



**Abbildung 82:** Investitionskosten für verschiedene Betriebsweisen der LPRO im WW Stellingen

Abbildung 83 zeigt die Gesamtkosten der Sulfatentfernung bezogen auf die abgegebene Trinkwassermenge. Analog zur Fallstudie WW Friedrichshagen wurden die jährlichen Betriebskosten und der jährlicher Kapitaldienst addiert und auf die produzierte Jahreswassermenge in  $\text{m}^3$  Trinkwasser bezogen. Die Unsicherheitsbalken zeigen das 95%-Konfidenzintervall der Monte-Carlo-Simulation auf.

Die Gesamtkosten der Sulfatentfernung liegen bei  $8,2 \text{ €-ct/ m}^3 \text{ TW}$  für die LPRO im WW und bei  $6,2 \text{ €-ct/ m}^3 \text{ TW}$  für die LPRO am Brunnen, wenn das Konzentrat im Tiefenbrunnen entsorgt wird. Das entspricht jährlichen Gesamtkosten von  $426.000 - 564.000 \text{ €/a}$ . Die bisherigen Aufbereitungskosten des WW Stellingen belaufen sich auf etwa  $82 \text{ €-ct/ m}^3 \text{ TW}$ .



**Abbildung 83:** Gesamtkosten der Sulfatentfernung pro  $\text{m}^3$  Trinkwasser für verschiedene Betriebsweisen der LPRO im WW Stellingen

Die LPRO im WW ist auch im Betrieb durch den höheren Volumenstrom etwas teurer als die LPRO am Brunnen. Das betrifft u.a. den Stromverbrauch (LPRO im WW:  $1,5 \text{ €-ct/ m}^3 \text{ TW}$ , LPRO am Brunnen:  $0,8 \text{ €-ct/ m}^3 \text{ TW}$ ) und den Membranersatz (LPRO im WW:  $0,6 \text{ €-ct/ m}^3 \text{ TW}$ , LPRO am Brunnen:  $0,3 \text{ €-ct/ m}^3 \text{ TW}$ ). Der Chemikalienverbrauch ist ähnlich (LPRO im WW:  $0,17 \text{ €-ct/ m}^3 \text{ TW}$ , LPRO am Brunnen:  $0,15 \text{ €-ct/ m}^3 \text{ TW}$ ), da die LPRO am Brunnen einen höheren spezifischen Verbrauch hat. Für die Gesamtkosten der Sulfatentfernung ist, analog zu Fallstudie 1, vor allem die zu behandelnde Teilstrommenge entscheidend, weshalb die LPRO am Brunnen etwas besser abschneidet.

Die Konzentratentsorgung im Tiefenbrunnen verursacht  $40-50\%$  der Gesamtkosten ( $3,2 \text{ €-ct/ m}^3 \text{ TW}$ ), obwohl es sich um die günstigste der betrachteten Varianten handelt. Die Konzentratentsorgung im

Vorfluter kostet 11,1 €-ct/ m<sup>3</sup> TW. Die Kosten sind zum größten Teil auf den Bau der langen Leitung zum Vorfluter (11km) zurückzuführen. Bei der Entsorgung im Klärwerk entstehen Kosten von 7,3 bzw. 4,3 €-ct/ m<sup>3</sup> TW, da für das Konzentrat der Gebührensatz des Klärwerks für Indirekteinleiter bezahlt wird.

Die LPRO am Brunnen ist 23% günstiger als die LPRO im WW, bietet aber weniger Flexibilität im Betrieb.

Auch in dieser Fallstudie wurde mit einer Sensitivitätsanalyse untersucht, wie sich die gewählte Ausbeute auf die Gesamtkosten auswirkt. Die Variation der Ausbeute (80% ± 5) führt zu Veränderung ±2% für beide LPRO-Varianten bei einer Konzentratentsorgung im Tiefenbrunnen. Allerdings vergrößert sich die Sensitivität der Ausbeute deutlich, wenn die Konzentratentsorgungskosten abhängig von der Konzentratmenge sind. Wird das Konzentrat z.B. in ein Klärwerk geleitet, verändern sich mit der Ausbeute die Gesamtkosten um ±20% bei der zentralen Aufstellung im WW und um ±11% bei dezentraler Aufstellung am Brunnen.

#### II.6.4.3 Zusammenfassung AP 6

##### Fallstudie 1: Kosten und Ökobilanz der Sulfatentfernung im WW Friedrichshagen

- Die Sulfatentfernung steigert den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck der Trinkwassergewinnung um +40% bis +170%, abhängig von der Verfahrenswahl und dem Sulfatgehalt im Rohwasser.
- Der Stromverbrauch stellt für alle Verfahren den größten Anteil am CO<sub>2</sub>-Fußabdruck dar. Durch Nutzung von Grünstrom kann allerdings auch keine Klimaneutralität erreicht werden. Damit steht der zusätzliche Aufwand der Sulfatentfernung dem Ziel eines klimaneutralen Wasserwerkbetriebs entgegen.
- Durch die Konzentratentsorgung gelangen hohe Sulfatfrachten wieder zurück in die Gewässer und werden damit dem Wasserkreislauf nicht dauerhaft entzogen.
- Die Sulfatentfernung kostet 9-24 €-ct/m<sup>3</sup> je nach Sulfatgehalt im Rohwasser und Verfahrenswahl (Kosten bezogen auf m<sup>3</sup> produziertes Trinkwasser, nicht auf behandelten Teilstrom).
- CARIX ist hier deutlich teurer als LPRO (CARIX: 21 €-ct/m<sup>3</sup>, LPRO: 9 €-ct/m<sup>3</sup>). Hauptgrund dafür ist der geringere Sulfatrückhalt (CARIX: 32%, LPRO: 98%), folglich muss eine 3-fach größere Wassermenge aufbereitet werden.
- Ein deutlicher Kostenbeitrag entsteht für beide Verfahren durch den Neubau und Betrieb der notwendigen Peripherie (neue Brunnen, Entsäuerung, Reinwasserbehälter, Gebäude).

##### Fallstudie 2: Kosten und Ökobilanz der Sulfatentfernung im WW Stellingen

- Der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck der Wasseraufbereitung steigt um 15% bis 30% durch den Betrieb einer LPRO am Brunnen oder im Wasserwerk.
- Auch in Stellingen ist der Stromverbrauch der entscheidende Faktor. Mit der höheren behandelten Wassermenge der LPRO im Wasserwerk steigt der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck gegenüber dem dezentralen Betrieb am Brunnen an.
- Die Sulfatentfernung kostet im WW Stellingen 3-5 €-ct/m<sup>3</sup> und ist damit spezifisch günstiger als in Berlin, da weniger zusätzliche Peripherie für die Sulfatentfernung notwendig ist.
- Die Behandlung am Brunnen ist 23% günstiger als zentral im WW, bietet aber weniger Flexibilität im Betrieb.
- Die Konzentratentsorgung im Tiefenbrunnen verursacht 40-50% der Gesamtkosten (3,2 €-ct/m<sup>3</sup> TW). Wird das Konzentrat in den Vorfluter oder in die Kläranlage eingeleitet, entstehen deutlich höhere Kosten.

##### Fallstudie 3: Neues Verfahren für Sulfatentfernung: Kapillar-NF

- Mit heutigem Entwicklungsstand hat die Kapillar-NF einen 3-fach höheren CO<sub>2</sub>-Fußabdruck als die LPRO, da spezifisch deutlich mehr Strom verbraucht wird und zudem durch den geringeren Sulfatrückhalt eine höhere Teilstrommenge behandelt werden muss.
- Durch die Optimierung des Betriebsdrucks, der Rezirkulation und/oder des Sulfatrückhalts könnte der Stromverbrauch der Kapillar-NF deutlich gesenkt werden.
- Die Rückspülbarkeit der Kapillar-NF hat für den Betrieb Vorteile. Evtl. ist es dadurch möglich, auf den Einsatz von Antiscalanten zu verzichten bzw. geringere Dosierungen zu wählen. Dies wäre ein deutlicher Vorteil im Vergleich zu konventionellen LPRO Membranverfahren.

## II.7 Ergebnisse AP 7: Projektmanagement – Handlungsempfehlungen

Die Arbeitspakete 7.1. und 7.2. haben Abstimmungsgespräche und Projekttreffen beinhaltet und werden daher hier nicht weiter erläutert. Das Arbeitspaket 7.4. hat Konferenzbeiträge und Publikationen zum Inhalt. Diese sind in Kapitel II.10 dargestellt.

### II.7.1 AP 7.3 Gremienarbeit (DVGW-TUHH)

Das Teilprojekt der DVGW-TUHH wurde finanziell auch vom DVGW unterstützt. In diesem Zusammenhang wurden die Projektarbeiten und –ergebnisse mehrmals im den zuständigen Gremien des DVGW vorgestellt (NA 119-07-14 „Wasseraufbereitungsverfahren“, Forschungsbeirat Wasser, Verbindungsausschuss Wasser). Weiterhin wurden kostenfreie Online-Seminare zum Thema angeboten. Auch die Netzwerke der Partner BWB und HW wurden mit SULEMAN Projektergebnissen versorgt.

### II.7.2 AP 7.5 Reporting/Handlungsempfehlungen (DVGW-TUHH, HW, BWB, KWB)

Die Projektpartner haben die Ergebnisse des SULEMAN-Projektes in diesem Kapitel zusammenfassend als Handlungsempfehlungen für deutsche Wasserversorgungsunternehmen und Industrieunternehmen im Bereich Trinkwasser zusammengestellt, entsprechend dem Projekt-Meilenstein 6:

	Inhalt Meilenstein	geplanter Abschluss	tatsächlicher Abschluss
M 6	Wasserinformation / Handlungsempfehlung erstellt	Monat 36	Monat 45

Das Ziel war es, technische Aufbereitungsverfahren zum Erreichen einer verringerten Sulfatkonzentration im Trinkwasser auf Basis ihrer Energiebedarfe zu vergleichen und weiter zu entwickeln, um den Grenzwert der TrinkwV von 250 mg/L  $\text{SO}_4^{2-}$  einzuhalten. Die Basis der Empfehlungen bilden die durchgeführten Fallstudien, deren Ergebnisse dort wo möglich verallgemeinert wurden.

Vorzustellen ist, dass wegen des resultierenden hohen Energie- und Kostenaufwands zunächst eine Prüfung anderer Möglichkeiten erfolgen sollte, um die Sulfatkonzentration im Rohwasser der Trinkwasseraufbereitung bzw. im Trinkwasser zu senken. Hier sind vor allem folgende Möglichkeiten zu nennen:

- Verzicht auf sulfathaltige Rohwässer/Brunnen,
- Eintragsverringern von Sulfat in Rohwässer, z.B. Immissionsbegrenzung in die betroffenen Oberflächengewässer,
- Mischung des aufbereiteten Trinkwassers mit sulfatarmem Trinkwasser.

Wenn diese Möglichkeiten nicht bestehen und ein geeignetes energieeffizientes Aufbereitungsverfahren zur Entfernung von Sulfat notwendig wird, sind folgende Schritte empfehlenswert:

- I. Auswahl von Verfahrensoptionen anhand der Wasserqualität: Anforderungen der Verfahren an die Rohwasserqualität beachten;
- II. Auswahl eines bevorzugten Verfahrens anhand der Vor-/Nachteile der jeweiligen Verfahren;
- III. Abschätzung der Mischbarkeit des Wassers nach Sulfatentfernung im Teilstrom auf Basis typischer Ausbeuten und Sulfatentfernungsraten der jeweiligen Verfahren;

- IV. Abschätzung benötigter Nachbehandlungsschritte (Kosten, Energieaufwand);
- V. Auswahl eines Verfahrens zur Pilotierung, Bestätigung der Verfahrensleistung und -eignung in Pilotversuchen.

Zu diesen Schritten werden unter Einbeziehung des bestehenden Regelwerks des DVGW im Folgenden Empfehlungen gegeben. Die Empfehlungen basieren auf den SULEMAN-Fallstudien, in denen die Aufbereitung (I) von Grundwasser am Einzelbrunnen (anaerob), (II) von Reinwasser (aerob) und (III) von oberflächenbeeinflusstem Grundwasser (Uferfiltratanteil) untersucht wurden. Die Übertragbarkeit ist umso besser, je näher die betrachtete Wasserqualität an der in den Fallstudien liegt, siehe Tabelle 31 und Tabelle 33 im Anhang.

### Verfahrensoptionen

Die kommerziell verfügbaren Verfahrensoptionen sind die Niederdruckumkehrosmose LPRO und das Ionenaustauschverfahren CARIX. Beide Verfahren sind im DVGW-Regelwerk für die zentrale Enthärtung in der Trinkwasseraufbereitung beschrieben (Arbeitsblatt W235-1 [61], Tabelle 28), nehmen die Randbedingungen für hohe Sulfatkonzentrationen im Rohwasser bisher aber nicht auf.

**Tabelle 28:** Anforderung der Enthärtungsverfahren an das Rohwasser, aus W 235-1 Arbeitsblatt (Oktober 2009) „Zentrale Enthärtung von Wasser in der Trinkwasserversorgung - Teil 1: Grundsätze und Verfahren“, unverändert entnommen für Ionenaustauschverfahren und Membranverfahren, Fußnoten a und d gekürzt

Bewertungskriterien		Ionenaustauschverfahren <sup>a</sup>	Membranverfahren NF/UO
Rohwasserseitige Anforderungen	Fe <sup>2+</sup>	< 0,1 mg/L	< 0,05 mg/L <sup>c</sup>
	Fe <sup>3+</sup>	< 0,1 mg/L	< 0,05 mg/L <sup>d</sup>
	Mn <sup>2+</sup>	< 0,1 mg/L	< 0,02 mg/L <sup>c, d</sup>
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	< 1 mg/L	-
	Trübung	< 5 FNU	< 1 FNU
	TOC bzw. DOC	< 3 mg/L	-
	Al <sup>3+</sup>	möglichst gering	möglichst gering <sup>d</sup>
	Sr <sup>2+</sup>	-	möglichst gering <sup>d</sup>
	Ba <sup>2+</sup>	-	möglichst gering <sup>d</sup>
	Silikate	-	möglichst gering <sup>d</sup>
	K <sub>S4,3</sub>	-	-
	K <sub>S4,3</sub> /Ca <sup>2+</sup>	-	-
	SDI	-	< 3

<sup>a</sup> hier: schwach saure Kationenaustauscher, die mit einem stark basischen Anionenaustauscher kombiniert und als Mischbett betrieben werden (in der Literatur als CARIX-Prozess bezeichnet)

<sup>c</sup> Sauerstoffreies Wasser kann mit vergleichsweise höherer Konzentration an Eisen(II), Mangan(II) und DOC aufbereitet werden.

<sup>d</sup> Wenn das Wasser diesen verfahrenstypischen Anforderungen nicht entspricht, muss eine Voraufbereitung zur Entfernung dieser Stoffe erfolgen, oder es müssen zur Vorbeugung einer Membranverblockung (Scaling) Kristallisationsinhibitoren (Antiscalants) eingesetzt werden.

### Verfahrensoption CARIX

Die Übersicht aus dem DVGW-Arbeitsblatt enthält keinen Hinweis darauf, dass das CARIX-Verfahren bei niedriger Alkalinität (bestimmt als  $K_{S4,3}$ , Säurekapazität bis pH 4,3) nicht eingesetzt werden kann. Dies ist ein entscheidendes Ergebnis aus den CARIX-Praxisversuchen des SULEMAN-Projekts. In der untersuchten Fallstudie lag die Alkalinität mit 2,9-3,5 mmol/L deutlich unter den im DVGW-Regelwerk (W 235-3 [12]) benannten Praxisbeispielen (4,2-9,5 mmol/L). Dabei zeigte sich, dass mit abnehmender Alkalinität im Rohwasser auch eine Verschlechterung der Sulfatentfernung einhergeht (siehe Kapitel II.4.2). Das ist durch das Verfahrensprinzip des Ionenaustausches im Mischbett bedingt. Beim Anionenaustausch wird Hydrogencarbonat freigesetzt, das mit dem beim Kationenaustausch freigesetzten  $H^+$ -Ionen zu Kohlensäure reagiert. Dadurch unterstützen sich An- und Kationenaustauscher gegenseitig. Bei geringerer Alkalinität im Rohwasser steigt der Anteil der für den Prozess benötigten Alkalinität, die durch den Anionenaustauscher bereitgestellt wird und nicht bereits im Rohwasser vorhanden ist. Die Auswertung der Pilotierungsergebnisse zeigt, dass im Alkalinitätsbereich von 2,9-3,5 mmol/L Sulfatentfernung und Teilenthärtung sehr stark von der Alkalinität im Rohwasser abhängen. Durch den Vergleich mit Referenzdaten von CARIX-Anlagen, die bei höherer Alkalinität im Rohwasser betrieben wurden (DVGW W 235-3 [12]), konnten auf Grundlage der wasserchemischen Gleichgewichtsbeziehungen Korrelationen zwischen Teilenthärtung, Anionenentfernung und Alkalinität für die praktische Anwendung formuliert werden (Benne et al. (in press)).

Der starke Zusammenhang der Verfahrensleistung mit der Alkalinität im Rohwasser gilt grundsätzlich auch für die Teilenthärtung. Die hier untersuchten Wässer sind insofern besonders, dass sie hart (6,5-6,8 meq/L), aber nur gering durch Carbonat gepuffert sind (Säurekapazität bis pH 4,3: 2,9-3,5 meq/L) und gleichzeitig hohe Sulfatkonzentrationen (3,5-3,8 meq/L, entspricht 170 – 180 mg/L) aufweisen. In der Ladungsbilanz wird die Calcium- und Magnesiumhärte also nicht überwiegend durch Alkalinität als Anion, sondern zu einem großen Teil durch Sulfatanionen kompensiert. Auf Basis der Erfahrung aus dem SULEMAN-Projekt ist das CARIX-Verfahren für diese Wässer weniger geeignet.

### Verfahrensoption LPRO (anaerob/aerob)

Im DVGW-Arbeitsblatt W 235-1 wird für LPRO auch die Variante der anaeroben Aufbereitung erwähnt (Anmerkung <sup>c</sup>: „Sauerstofffreies Wasser kann auch mit höherer Konzentration an Eisen(II), Mangan (II) und DOC aufbereitet werden“). Die anaerobe Aufbereitung wird aber im Arbeitsblatt nicht weiter beschrieben.

Die anaerobe Aufbereitung wurde im SULEMAN-Projekt in Praxisversuchen mit einem sulfathaltigen reduzierten (sauerstofffreien) Grundwasser ( $O_2 < 0,1$  mg/L,  $Fe_{ges} \sim 0,9$  mg/L) untersucht. Der Versuchsbetrieb über 10 Monate hat gezeigt, dass diese Verfahrensoption stabil zu betreiben ist. Beim anaeroben Betrieb muss die Anwesenheit von freiem Sauerstoff unbedingt vermieden werden, weil es sonst zu Ausfällungen von Eisenhydroxid im Membranmodul kommen kann. Dies bedeutet konkret für den Anlagenbetrieb der anaeroben LPRO:

- Reinigung: Um Kontakt des anaeroben Brunnenwassers mit sauerstoffreicher Reinigungslösung und damit einhergehende Ausfällungen zu vermeiden, können folgende Maßnahmen getroffen werden:
  - 1) Bei Verwendung von sauerstoffhaltigem Permeat oder Trinkwasser für die CIP (Cleaning In Place) kann nach Durchführung des letzten Reinigungsschrittes eine Spülung mit Natriumbisulfit erfolgen, um bei der Reinigung eingetragenen Sauerstoff abreagieren zu lassen.

- 2) Bei Verwendung des Permeats für die CIP kann die Sammlung des Permeats in einem flexiblen Tank (Kissenbehälter) stattfinden, um den Kontakt mit Sauerstoff an einer freien Wasseroberfläche zu vermeiden.
- Antiscalant-Dosierung: Die Antiscalant-Lösung (Verdünnung 1:50) wurde für die Pilotversuche regelmäßig (einmal pro Woche) neu angesetzt. Ein expliziter Ausschluss von Sauerstoff hat sich nicht als erforderlich erwiesen.
- Überwachung des anaeroben Zustands: Eine regelmäßige Vor-Ort-Messung der Sauerstoff-Konzentration bzw. Messung des Redoxpotential in allen Anlagenströmen wird zur Überwachung empfohlen.

Die jeweiligen Vorteile einer zentralen Aufstellung der LPRO (Behandlung des aeroben Reinwassers), sowie der dezentralen Aufstellung direkt am Brunnen (Behandlung von anaeroben Rohwasser) können folgendermaßen zusammengefasst werden:

#### Vorteile dezentrale Aufstellung (anaerob)

- I.d.R. weitgehend konstante Zulaufqualität
- i.d.R. deutlich kleinere Anlage im Vergleich zum aeroben Betrieb. Dies gilt nur, wenn das Verhältnis von Aufbereitungsmengen der sulfatbelasteten Brunnen zu sonstigen Rohwasserbrunnen, die  $\text{SO}_4^{2-} < 250 \text{ mg/L}$  einhalten, klein ist ( $\ll 50\%$ )
- Durch entsprechend kleinere Anlagen resultieren i.d.R. Einsparungen bei den Investitions- und Betriebskosten und deutlich geringere zu entsorgende Konzentratmengen

#### Vorteile zentrale Aufstellung (aerob)

- Kein Verblockungsrisiko bei Sauerstoffeintrag (höhere Prozessstabilität)
- Flexibilität bzgl. möglicher zukünftiger Entwicklungen der Zulaufqualität, bspw. bei der Aufbereitung von Wasser neuer, teilversalzener Brunnen. Ebenso Flexibilität bei Pumpenausfall an einzelnen Brunnen oder auch Rückgang der Brunnenergiebigkeit
- Peripherie der Elektrik, Rohrleitungen und Bausubstanz des zentralen Wasserwerkes können mit genutzt werden
- Flexibilität bzgl. der Wahl von Antiscalanten (SULEMAN Ergebnisse deuten auf Nichteignung von P-freien Antiscalanten im anaeroben Betrieb hin)

#### *Mischung mit anderen Wässern*

Beide Verfahren bewirken als Nebeneffekt eine Teilenthärtung bzw. -entcarbonisierung. Daher ist grundsätzlich eine Entsäuerung des resultierenden Calcit-lösenden Wassers notwendig. Bei der Planung einer solchen Aufbereitung ist zusätzlich zu prüfen, ob das resultierende Reinwasser für die Trinkwasserverteilung mit den anderen vorliegenden Trinkwässern gemischt werden kann. Dazu muss das DVGW-Arbeitsblatt W216 [60] „Versorgung mit unterschiedlichen Trinkwässern“ beachtet werden. Die Prüfung ist u.a. wesentlich abhängig von der Struktur und Größe des Trinkwasserverteilungsnetzes. Im Rahmen der untersuchten Fallstudie wurden ausgehend vom DVGW-Regelwerk Grenzkonzentrationen abgeleitet, die bei einer Aufbereitung in nur einem Wasserwerk innerhalb des Verbundes im Trinkwasserverteilungsnetz nicht unterschritten werden dürfen, damit die Wässer mischbar bleiben. Neben DVGW-Arbeitsblatt W 216 sind dabei auch die Normen zur Korrosionswahrscheinlichkeit von Rohrmaterialien (DIN EN 50930-6 und DIN EN 12502-3,-4 und -5) zu beachten. Im untersuchten Fall war die Säurekapazität bis pH 4,3 der einzige relevante Parameter, der durch die Verfahrensstufen zur Sulfatentfernung beeinflusst wurde. Die nach W 216 zu prüfenden Parameter umfassen weiterhin Chlorid, Phosphat, Sulfat, TOC und den Anionenquotient.

### Verfahrensauswahl

Das Arbeitsblatt W235-1 enthält ebenfalls einen tabellarischen Vergleich wesentlicher Auswahlkriterien bei den zentralen Enthärtungsverfahren. Diese gelten prinzipiell auch für den Einsatz der Verfahren zur Sulfatentfernung in der Trinkwasseraufbereitung, mit Ausnahme der Fällungsverfahren zur Enthärtung, die daher hier nicht aufgeführt sind, siehe Tabelle 29.

**Tabelle 29:** Auswahlkriterien der Enthärtungsverfahren, aus Arbeitsblatt W 235-1 [61] „Zentrale Enthärtung von Wasser in der Trinkwasserversorgung - Teil 1: Grundsätze und Verfahren“, unverändert entnommen für Ionenaustauschverfahren und Membranverfahren, Fußnote gekürzt

	Ionenaustauschverfahren <sup>a</sup>	Membranverfahren NF/UF
Aufbereitungsziele	Enthärtung und Entcarbonisierung; Senkung Nitrat- u. Sulfatkonzentration	Senkung der Konzentration aller Ionen; DOC-Entfernung; Spurenstoffentfernung
Zusatzstoffe	CO <sub>2</sub> , ggf. Fällungsinhibitor für Eluat	Säure (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl) oder CO <sub>2</sub> , ggf. Antiscalant, NaOH (zur Reinigung)
Vorbehandlung des Wassers	Ggf. Trübstofffiltration, ggf. Fe/Mn-Filtration	Trübstofffiltration, ggf. Fe/Mn-Filtration (nicht bei reduzierten Wässern)
Nachbehandlung des Wassers	pH-Wert-Korrektur, Verschnitt, Volumenpufferung wegen schwankender Ablaufparameter	pH-Wert-Korrektur, Verschnitt, ggf. Ca- und Mg-Zufuhr
Korrosions- chemische Aspekte	Erhöhung des pH <sub>C</sub> -Wertes: verminderte Flächenkorrosion (bei Cu, Zn-Fe)  in der Regel verringerte Wahrscheinlichkeit für Muldenkorrosion und Rostwasserbildung bei eisenhaltigen Werkstoffen durch Entnahme von Neutralsalzanionen	
Anfall von Rückständen bzw. Konzentraten → Verwertung/ Entsorgung	Eluat mit den abgetrennten Salzen → ggf. Direkteinleitung, Eluat nur in geeignete Vorfluter	Konzentrat mit den abgetrennten Salzen und (meist) Antiscalants → ggf. Direkteinleitung, Konzentrat nur in geeignete Vorfluter
Ausbeute	80 % - 95 %	75 % - 85 %
Betreuungs- aufwand	gering	gering
Energiebedarf	hoch	hoch
Platzbedarf	hoch	gering

<sup>a</sup> hier: schwach saure Kationenaustauscher, die mit einem stark basischen Anionenaustauscher kombiniert und als Mischbett betrieben werden (in der Literatur als CARIX-Prozess bezeichnet)

Auf Basis der Ergebnisse des SULEMAN-Projekts können diese Auswahlkriterien folgendermaßen für die Sulfatentfernung konkretisiert werden, siehe Tabelle 30. Dabei erfolgt auch eine separate Beschreibung für die anaerobe und aerobe LPRO. Die Angaben in der Tabelle beruhen auf den Erfahrungen aus den Fallstudien des Projekts. Angaben, die nur für die Wasserqualität der Fallstudien gelten, sind entsprechend mit den Nummern der Fallstudien 1 und 2 gekennzeichnet.

**Tabelle 30:** Konkretisierung der Auswahlkriterien zur Verfahrensauswahl für die Sulfatentfernung für die Trinkwasseraufbereitung auf Basis der Ergebnisse der Praxisversuche im SULEMAN-Projekt

	<b>Ionenaustausch CARIX</b>	<b>LPRO anaerob</b>	<b>LPRO aerob</b>
Integration in Wasseraufbereitung	Zentrale Teilstrom-Behandlung des Reinwassers (nach Enteisung/Entmanganung)	Dezentrale Teilstrom-Behandlung von Rohwasser z.B. eines Brunnens	Zentrale Teilstrom-Behandlung des Reinwassers (nach Enteisung/Entmanganung)
Einsatzbereich für die Sulfatentfernung	In Fallstudie zeigt sich bei $K_{S_{4,3}} < 3,5$ mmol/L und hoher Härte eine abnehmende Sulfatentfernung mit sinkender $K_{S_{4,3}}$  Zulaufkonzentration < 400 mg/L Sulfat (aus wirtschaftl. Gründen) <sup>a</sup>	In Fallstudie anaerob gezeigt für < 600 mg/L Sulfat,  Angabe der max. Zulaufkonzentration Sulfat noch nicht möglich	In Fallstudie aerob gezeigt für 300 mg/L Sulfat,  Max. Zulaufkonzentration ca. <1500 mg/L Sulfat (rechnerisch abgeschätzt) <sup>b</sup>  begrenzt durch CaSO <sub>4</sub> -Scaling trotz Antiscalant, abhängig von der Wassermatrix anderes Scaling auch zu prüfen
Sulfatentfernung im behandelten Teilstrom	60 – 100 mg/L <sup>1</sup> (entspricht 36-60 %)	> 97 % <sup>2</sup>	> 97 %
Ausbeute Gesamtanlage	80 % - 95 %	75 – 80 % <sup>2</sup>	75 – 85 %
Zusatzstoffe, u.a. Antiscalants	CO <sub>2</sub>	P-haltiges Antiscalant (P-freies wg. Foulingpotential nicht einsetzbar) <sup>2</sup>  Membran-Reinigungschemikalien: NaOH, HCl, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Membranreiniger <sup>2</sup>	P-freies oder P-haltiges Antiscalant möglich <sup>2</sup>  Membran-Reinigungschemikalien: NaOH, HCl, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Membranreiniger
Benötigte Nachbehandlungsschritte	Aufhärtung, Entsäuerung, Volumenpufferung	physikalische Entsäuerung	physikalische Entsäuerung
Konzentratanfall	Eluat mit den abgetrennten Salzen	Konzentrat mit den abgetrennten Salzen sowie ggf. Antiscalants	Konzentrat mit den abgetrennten Salzen sowie ggf. Antiscalants
<i>Folgende Angaben gelten für</i>	<i>Fallstudie 1 WW Friedrichshagen Szenario 1 (250 mg/L Sulfat im Rohwasser)</i>	<i>Fallstudie 2 WW Stellingen</i>	<i>Fallstudie 1 Fallstudie 2</i>
Zu behandelnder Teilstrom in der Fallstudie in %	38%	8%	13% 17%
Energiebedarf spezifisch pro behandelten m <sup>3</sup> des Teilstroms, für Sulfatentfernung <sup>c</sup>	0,18 – 0,32 kWh/m <sup>3</sup>	0,37 – 0,45 kWh/m <sup>3</sup>	0,31 – 0,39 kWh/m <sup>3</sup>

Investitionskosten (inkl. Planung und Gebäude, ohne Konzentratentsorgung) spezifisch pro behandelten m <sup>3</sup> des Teilstroms, nur für Sulfatentfernung	6 – 14 Ct <sup>d</sup>	8 – 25 Ct <sup>d</sup>	7 – 22 Ct <sup>d</sup> 5 – 18 Ct <sup>d</sup>
Investitionskosten pro produzierten m <sup>3</sup> Trinkwasser des WW (mit Stabilisierung, zus. Rohwasserförderung, Behältern, Konzentratentsorgung etc.)	2 – 7 Ct <sup>d</sup> für Sulfatentfernung + 2 – 6 Ct <sup>d</sup> für weitere Behandlung	0,5 – 1,4 Ct <sup>d</sup> für Sulfatentfernung + 0,1 – 0,3 Ct <sup>d</sup> für weitere Behandlung	7 – 23 Ct <sup>d</sup> für Sulfatentfernung + 1– 3 Ct <sup>d</sup> für weitere Behandlung  0,8 – 2,4 Ct <sup>d</sup> für Sulfatentfernung + 0,2– 0,5 Ct <sup>d</sup> für weitere Behandlung
Betriebskosten inkl. Wartung spezifisch pro behandelten m <sup>3</sup> des Teilstroms, nur für Sulfatentfernung	12 – 14 Ct <sup>d</sup> für Sulfatentfernung  +13 – 15 Ct <sup>d</sup> für weitere Behandlung	25 – 32 Ct <sup>d</sup> für Sulfatentfernung  + 2,1 – 2,7 Ct <sup>d</sup> für weitere Behandlung	18 – 22 Ct <sup>d</sup> für Sulfatentfernung + 11 – 13 Ct <sup>d</sup> für weitere Behandlung  11 – 13 Ct <sup>d</sup> für Sulfatentfernung + 1,6 – 2,0 Ct <sup>d</sup> für weitere Behandlung
Betriebskosten pro produzierten m <sup>3</sup> Trinkwasser des WW (mit Stabilisierung, zus. Rohwasserförderung, Konzentratentsorgung etc.)	4 – 5 Ct <sup>d</sup> für Sulfatentfernung  +5 – 6 Ct <sup>d</sup> für weitere Behandlung	1,5 – 1,8 Ct <sup>d</sup> für Sulfatentfernung  + 0,1 – 0,2 Ct <sup>d</sup> für weitere Behandlung	2,3 – 2,8 Ct <sup>d</sup> für Sulfatentfernung + 1,4 – 1,7 Ct <sup>d</sup> für weitere Behandlung  1,5 – 1,8 Ct <sup>d</sup> für Sulfatentfernung + 0,2 – 0,3 Ct <sup>d</sup> für weitere Behandlung
Treibhausgaspotential pro produzierten m <sup>3</sup> Trinkwasser des WW	350 g CO <sub>2</sub> -Äquivalente <sup>e</sup>	200 g CO <sub>2</sub> -Äquivalente <sup>e</sup>	180 g CO <sub>2</sub> -Äquivalente <sup>e</sup> 220 g CO <sub>2</sub> -Äquivalente <sup>e</sup>

<sup>a</sup> aus Arbeitsblatt W 235-3 (2012-04) „Zentrale Enthärtung in der Trinkwasserversorgung – Ionenaustauschverfahren“ [12]

<sup>b</sup> Rechnung mittels RPI Calculator, frei zugänglich unter <https://ropur.com/rpi-calculator/>. Es wurde abgeschätzt, ab welcher Sulfatkonzentration das Gipsscaling auch mit Antiscalants nicht mehr beherrschbar ist. Bei der Sulfatentfernung in der Trinkwasseraufbereitung liegen die Sulfatkonzentrationen typischerweise deutlich unter 1000 mg/L.

<sup>c</sup> Bandbreite aus Literatur

<sup>d</sup> Spanne aus Monte Carlo Simulation, siehe Kapitel „Unsicherheiten mit Monte-Carlo-Simulation“ im Anhang

<sup>e</sup> Annahme: 612 g CO<sub>2</sub>-Äquivalente/kWh Strom

### *Empfehlungen zur Durchführung und Auswertung von Pilotversuchen*

Die Ergebnisse der Pilotversuche im SULEMAN-Projekt haben gezeigt, in welchem Umfang durch diese Versuche zusätzliche Informationen im Vergleich zu Literatur- oder Herstellerangaben gewonnen werden können. So wurde die Vorab-Einschätzung der Verfahren durch die Pilotversuche zum Teil widerlegt. Pilotversuche werden daher dringend vor der Realisierung einer Großanlage empfohlen. Es können daraus insbesondere folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- Erreichbarkeit der typischen Ausbeute und Sulfatentfernung bei der spezifischen Wassermatrix, damit Nachschärfen der Auslegung möglich
- Erkennen spezifischer Foulingprobleme und Auswahl geeigneter Antiscalants

### *Empfehlungen für die Datenerfassung bei Carix-Pilotversuchen*

Eine kontinuierliche Datenerfassung von Druck, Volumenströmen, Leitfähigkeit und pH-Wert wird empfohlen, um den Prozess zu überwachen und ist notwendig, um die regelmäßige Regeneration automatisch zu steuern. Die genannten Parameter sollten für Rohwasser, Reinwasser und Eluat gleichermaßen erfasst werden. Für die Aufnahme des dynamischen Durchbruchverhaltens der Festbettfilter (Durchbruchkurven) bietet sich die Installation eines automatischen Probennehmers im Ablauf an.

Nach (und ggf. auch vor) Durchführung von Pilotversuchen können die Ionenaustauscherharze untersucht werden. Mittels Titration kann für jeden Harztyp die volumenbezogene Totkapazität ermittelt werden. Da beim CARIX-Verfahren nur ein geringer Teil der Totkapazität genutzt wird, lassen sich hieraus jedoch keine direkten Schlussfolgerungen für die Leistung der Harze ableiten. Zusätzlich lassen sich die Harze visuell (mikroskopisch, Korngrößenbereich und Bruchanteil) begutachten. Hierdurch können Verfärbungen als Hinweis auf Fouling bzw. Alterung des Materials festgestellt werden.

### *Empfehlungen für die Datenerfassung bei LPRO-Pilotversuchen*

Eine kontinuierliche Datenerfassung von Druck, Temperatur und Leitfähigkeit wird empfohlen, um die Membranleistung vollständig erfassen und Fouling frühzeitig erkennen zu können. Hierbei sollte die Aufzeichnung für Feed, Permeat und Konzentrat gleichermaßen erfolgen. Eine kontinuierliche pH-Wert-Erfassung erwies sich als nicht zwingend notwendig. Zur Lokalisierung von Foulingursachen wird bei mehrstufigen Anlagen die Erfassung der Daten für jede Stufe empfohlen. Zudem ist eine Laboranalyse aller Ströme von Vorteil. Probenahmeohre müssen entsprechend so platziert sein, dass sie Regelgrößen wie z.B. den Permeatfluss und Überwachungsparameter (z.B. Druck) nicht beeinflussen.

Da die Temperatur die Betriebsparameter Permeabilität und Betriebsdruck der LPRO-Anlage stark beeinflusst, sollte die Pilotanlage insbesondere bezüglich des Parameters Temperatur die Bedingungen einer großtechnischen Anlage widerspiegeln. Im Normalfall liegen konstante Temperaturen für den Zulauf und die Umgebungstemperatur der Großanlage vor (hohe Wasserströme, Aufstellung in Innenräumen). Die Pilotanlage und ihre Zulaufleitungen, deren Wasserströme meist wesentlich kleiner sind und sich deshalb leichter durch die Umgebungstemperatur beeinflussen lassen, sollten dementsprechend gut isoliert und Versuchscontainer beschattet oder in Gebäuden aufgestellt werden.

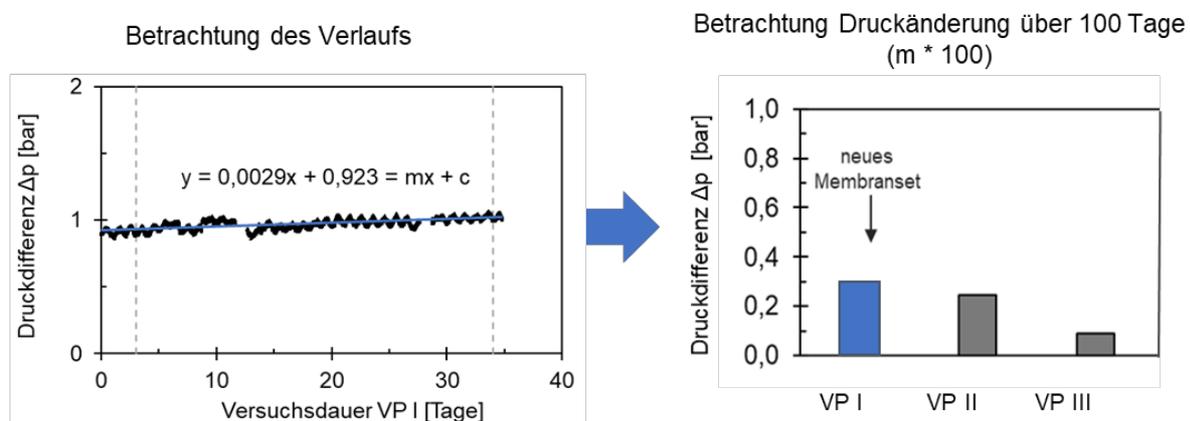
Um während des Betriebs detaillierte Hinweise auf Foulingcharakteristika und Reinigungserfolge zu sammeln wird empfohlen, sowohl Rückstände auf dem Vorfilter auf Scalingbildner, abhängig vom Material auch auf Organik zu analysieren, als auch die Reinigungslösungen auf Scalingbildner und Organik zu analysieren. Eine Modulautopsie (z.B. erstes und letztes Modul) am Ende der Versuche ist

notwendig, um ausführliche Informationen zu Ablagerungen auf der Membran zu erhalten und die Daten zu den Foulingcharakteristika zu vervollständigen.

#### Auswertung LPRO mittels Regressionsgeraden

Meist wird für die Bewertung der Performance von Versuchsphasen der Verlauf der Parameter, u. A. TMP und  $\Delta p$ , visuell in Hinblick auf die Stabilität beurteilt. Bei einer größeren Anzahl von Versuchsphasen mit z.T. unterschiedlichen Betriebseinstellungen sowie unterschiedlichen Membranflächen ist diese Darstellung nicht mehr übersichtlich und der Vergleich erschwert. Als quantifizierbares Kriterium wurde im SULEMAN-Projekt stattdessen der Anstieg der Regressionsgeraden der relevanten Parameter verwendet. Die Darstellung kann beispielweise über die Zeit (bei ähnlichen Fluxen) oder über das spezifische Permeatvolumen [Permeatvolumen / Membranfläche] (bei unterschiedlichen Fluxen) erfolgen. Im SULEMAN-Projekt dauerten die Versuchsphasen min. 35 bis max. 90 Tage. Um sie vergleichend gegenüberzustellen, wurden die Druckanstiege mit der Annahme eines linearen Verlaufs mit konstantem Anstieg auf 100 Tage hochgerechnet.

In Abbildung 84 ist die Herleitung der Gegenüberstellung der Performance verschiedener Versuchsphasen dargestellt: Aus dem Verlauf des Performance-Parameters (z.B. TMP oder  $\Delta p$  über die Zeit) wird eine Regressionsgerade ermittelt (Bestimmtheitsmaß  $R^2$  berücksichtigen). Mit Hilfe der Steigung der Regressionsgerade kann auf ein plausibles Zeitintervall (z.B. 100 Tage) oder Permeatvolumen hochgerechnet werden und die Druckänderung z.B. als Balken anderen Versuchsphasen gegenübergestellt werden.



**Abbildung 84:** Gegenüberstellung der Performance verschiedener Versuchsphasen mittels Steigung der Regressionsgeraden. Links: Verlauf über die Zeit inkl. Regressionsgerade für eine Beispielversuchsphase. Rechts: Druckänderung über 100 Tage (Darstellung der Steigung pro 100 Tage als Balken) drei beispielhafter Versuchsphasen (VP)

Bei der Darstellung stehen der Vergleich und die Auswertung der Versuchsphasen im Vordergrund. Eine Übertragbarkeit des absoluten Druckanstiegs über das Zeitintervall oder Permeatvolumen des Betriebs einer Großanlage ist nicht Ziel der Darstellung. Zur vollständigen Bewertung müssen neben Druckanstiegen weiterhin u.A. der Ionen-Rückhalt, sowie die Permeabilität der Versuchsphasen berücksichtigt werden.

## II.8 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinnes des fortgeschriebenen Verwertungsplans

### II.8.1 Hamburger Wasserwerke

Der Wasserversorger Hamburgs ist hinsichtlich der Sicherung der Trinkwasserversorgung der Stadt weiterhin herausgefordert. Die Stadt wächst vor dem Hintergrund guter wirtschaftlicher Randdaten kräftig, aber die Menge des nachhaltig verfügbaren Wasserdargebotes musste in den vergangenen Jahren tendenziell nach unten korrigiert werden. Gleichzeitig sind Grundwasserressourcen durch Versalzung von Tiefenwässern bedroht. Dieser Herausforderung wird mit parallelen Strategien entgegnet: Mittelfristig bezieht die Stadt Trinkwasser aus Niedersachsen (i); wo möglich, werden im Stadtgebiet zusätzliche nachhaltig nutzbare Brunnen erschlossen (ii) und weiterhin plant man energieeffiziente technische Lösungen zur Aufbereitung salzbelasteter (insbesondere Sulfat-belasteter) Rohwässer (iii). Die derzeitige Strategie setzt dabei auf den Einsatz von Niederdruck-Lösungs-Diffusionsmembranen (LPRO), wozu bei HW bisher kaum praktische Erfahrungen vorliegen.

HW hat im SULEMAN-Projekt Ergebnisse mit LPRO sowie Erfahrungen bzgl. CARIX mit den anderen Projektbeteiligten gesammelt, um für verschiedene mögliche Standorte in der Stadt Bewertungsszenarien (Energiebedarf, Umsetzbarkeit, Wartungsaufwand, Akzeptanz, etc.) durchführen zu können. Die untersuchten Verfahren (aerobe und anaerobe LPRO) sind technisch realisierbar und für den großtechnischen Einsatz geeignet. Seitens HW wird eine zentral im Wasserwerk aufgestellte aerobe LPRO favorisiert, sollten die betrieblichen Rahmenbedingungen zukünftig den Einsatz des LPRO Verfahrens erforderlich machen. Teilergebnisse des Projektes werden direkt in Hamburg verwertet und bei der Planung zum Umbau des Wasserwerks Stellingen und für Zukunftsszenarien berücksichtigt. Die in SULEMAN gesammelten experimentellen Erfahrungen, sowie Abschätzungen zu den Lebenszykluskosten fließen auch nach Projektende in die Planung einer bedarfsgerechten Trinkwasserversorgung der Stadt Hamburg mit ein.

### II.8.2 Berliner Wasserbetriebe

Die Wasserversorgung Berlins basiert auf Uferfiltration. Die Rohwässer der Trinkwasserversorgung haben daher relativ geringe Aufenthaltszeit im Bodenkörper und sind stärker von der Oberflächenwasserqualität beeinflusst, als dies in Hamburg der Fall ist. Darin liegt auch der Grund für die steigenden Sulfat-Konzentrationen in den Rohwässern, denn die Frachten kommen aus Auslaugungen ehemaliger Braunkohletagebaugebiete mit der Spree in die Stadt. Das Uferfiltrat hat zudem recht hohe Konzentrationen von gelöster Organik (DOC), die beim Einsatz von Membranverfahren zu organischem bzw. kolloidalem Fouling (Deckschichtbildung) führen können.

Im SULEMAN-Projekt wurden daher im Berliner Wasserwerk Friedrichshagen die kommerziell verfügbaren Verfahren CARIX und LPRO in Pilotversuchen untersucht. Beide Verfahren sind prinzipiell technisch realisierbar, aber unter den gegebenen Randbedingungen für den großtechnischen Einsatz nur bedingt geeignet. Neben der Sulfatentfernung wären weitere zusätzliche Verfahrensstufen zur Entsäuerung notwendig, damit das aufbereitete Trinkwasser ohne Einschränkungen im Berliner Trinkwassernetz verteilt werden kann. Bei beiden Verfahren fällt viel Abwasser an. Dadurch entsteht ein zusätzlicher Bedarf an zu förderndem Grundwasser, der unter Maßgabe des erneuerbaren Wasserdargebotes eigentlich nicht zur Verfügung steht. Weiterhin ist die Entsorgung der bei beiden Verfahren anfallenden Konzentrate/Eluate ist nicht geklärt. Nicht zuletzt ist die Entfernung von Sulfat bei der Trinkwasseraufbereitung mit einem hohen zusätzlichen Energieaufwand und hohen CO<sub>2</sub>-Emissionen verbunden. Das Problem steigender Sulfatkonzentration sollte daher an der Quelle gelöst werden. Die im Projekt durchgeführten Pilotversuche, die Kostenschätzung und Ökobilanz haben

hierzu erstmals belastbare, quantitative Ergebnisse geliefert, die als Entscheidungsgrundlage für strategische Investitionsentscheidungen der Berliner Wasserbetriebe, aber auch für Anstrengungen zur Begrenzung der Sulfatkonzentration in der Spree dienen.

### II.8.3 Inge GmbH

Die Firma Inge in Greifenberg fertigt seit mehr als 15 Jahren poröse Ultrafiltrationsmembranen auf Basis von Hohlfasern. Das zentrale Produkt, das in verschiedenen Typausführungen am Markt angeboten wird, hat sich in den vergangenen Jahren international sehr gut behauptet; Inge ist ein weltweit führender Hersteller von UF Membranen für die Trinkwasseraufbereitung. Das Material ist aufgrund der Eigenschaften des Basispolymers und der Geometrie sehr robust; Membrandefekte, wie Brüche, oder ein Bersten oder Kollabieren der Membran sind ausgesprochen selten. Die mechanische Festigkeit ist eine hervorragende Basis, um die UF Filtrationsmembran als Stütz- und Supportmembran für eine Beschichtung einzusetzen.

Die Ergebnisse des SULEMAN-Projektes werden nicht nur von Inge GmbH, sondern auch vom Mutterkonzern Dupont als interessant und wegweisend eingeordnet. Die Kapillar-NF zeigt in ihren Leistungsmerkmalen eine Performance, die im Bereich einer NF liegt und dabei die Vorteile einer UF vereint. Auch wenn im SULEMAN-Projekt die Kapillar-NF zur Teilentsalzung höhere Energiebedarfe zeigte, konnte durch Literaturrecherche und weitere Erfahrungen in einem anderen geförderten Forschungsprojekt (Sign2; BMBF client) der Bereich der DOC- und Spurenstoffelimination als weitere vielversprechende Anwendung der Kapillar-NF aufgezeigt werden. Die steigenden Anforderungen und strengeren Regularien für Trink- und Abwasser werden in Zukunft wohl eine weitere Aufreinigung erfordern. Für das Entfernen von Spurenstoffen wie Medikamentenrückstände oder PFAS aus Trinkwasserquellen werden neue Verfahren benötigt. Die LbL-Technologie bietet die Option, gerade mit Organik (Spurenstoffe, DOC) belastete Wässer erfolgreich aufzubereiten.

Da die Membranbeschichtung auch in Grenzen chlortolerant ist, kann im Vergleich zu NF Flachmembranen auf eine Vorbehandlung durch Flockung und UF Filtration zum Entfernen von Organik verzichtet werden. Eine LbL-Membran kann somit als „Direct-Feed“ Installation in Betrieb genommen werden. Die Anlagenauslegung umfasst somit nur einen Aufbereitungsschritt, während bei einem Betrieb von Flachmembran NF in einer zweiten Anlage, im UF Betrieb mit Flockung, eine Vorbehandlung des Feedwassers erfolgen muss. Für Kunden bietet diese Betriebsweise eine enorme Kostenersparnis, sowohl bei der Investition als auch bei dem Betrieb der Anlagen. Auch der Platzbedarf der neuen Wasseraufbereitung ist deutlich geringer. Weiterhin konnte im SULEMAN-Projekt gezeigt werden, dass ein stabiler Filtrationsbetrieb auch ohne die Dosierung von Antiscalant möglich ist. Antiscalanten können in geringen Mengen eine NF Membran passieren und es sind Regularien im Gespräch, die den Einsatz vor allen von phosphorhaltigen Hilfschemikalien einschränken werden.

Die Wasserbehandlung mit der LbL-Technologie ist ein weiterer wichtiger Baustein für eine optimierte, nachhaltige und Ressourcen schonende Aufbereitung. Die Kapillar-NF kann somit das Portfolio von Dupont als zusätzliches Produkt ergänzen. Dupont wird das Projekt Cap NF als eigenfinanziertes Innovationsprojekt weiterverfolgen. Inge GmbH hat dafür bereits Beschichtungssysteme für Labor- und Technikmodules in Betrieb genommen und erste Filtrationsversuche durchgeführt. In den nächsten Monaten ist geplant, weitere Tests durchzuführen. Der Fokus wird das Herausarbeiten der Vorteile der Kapillar-NF, wie Chlorstabilität und Reinigungsmöglichkeit durch im Backwash, auch unterstützt mit Reinigungschemikalien, sein. Nach ersten erfolgreichen Labortests werden dann Langzeitstudien mit Testanlagen folgen. Für eine gesicherte Datenlage ist ein Betrieb über mindestens 6 Monate an mehreren Standorten notwendig. Parallel dazu wird in Loadingcycle-Tests die Stabilität der Beschichtung getestet. Der Test simuliert mit Filtration und Rückspülung den Filtrationsbetrieb

von mehreren Jahren innerhalb von wenigen Wochen und gibt Aufschluss über die mögliche planbare Lebensdauer der Beschichtung. Die Grenzen für Rückspülung, auch chemisch unterstützt (CEB, chemical enhanced backwash) und Reinigung der Kapillar-NF können so ermittelt werden.

Des Weiteren wurden erste Kostenschätzungen zur Modulproduktion, auch im Vergleich zu NF-Modulen, durchgeführt. Eine Marktanalyse, die die potenziellen Anwendungsgebiete und die daraus folgenden zu erwartenden Stückzahlen ermittelt, wurde ebenso gestartet.

Die durch das SULEMAN-Projekt gewonnen Erkenntnisse haben es ermöglicht, einen neuen Bereich der Membranentwicklung zu eruieren. Die sehr gute Zusammenarbeit der Projektpartner verbunden mit der finanziellen Unterstützung im Rahmen des Forschungsvorhabens führten zu interessanten und zukunftsweisenden Ergebnissen. Dupont mit inge GmbH konnte nun eine Innovation platzieren und vorantreiben. Diese Innovationen sind enorm wichtig, um auch in Zukunft Lösungen für ein nachhaltiges Wassermanagement zu finden und um sich als Anbieter von Membrantechnologie weiterhin zu positionieren.

#### II.8.4 Surflay Nanotec GmbH

Durch die erfolgreiche Beschichtung von PES-Membranen wurde deren Filtrationsbereich vom Ultrafiltrations- in den Nanofiltrationsbereich erweitert. Dies konnte durch den Rückhalt von Magnesiumsulfat an den Membranen gezeigt werden. Da SURFLAY ein Unternehmen ist, welches Auftragsforschung betreibt, erweitern die detaillierten Erkenntnisse aus dem SULEMAN-Projekt das Know-How der Firma wesentlich.

Speziell betrifft das die in dem Projekt getestete Vielzahl von Beschichtungen und Beschichtungsparametern, deren Beherrschung in Verbindung mit dem breiten Erfahrungen zu LbL-Beschichtungen Surflay zu einem der ersten Ansprechpartner für weitere Optimierungen von Nanofiltrationsmembranen für weitere, evtl. selektiv zu entfernende Substanzen macht. Das wird für neue Projekte und auch Aufträge aus der Industrie und Wirtschaft genutzt werden.

Die Tests mit verschiedenen Polyelektrolyt-Systemen erweitern auch den Einsatzbereich der beschichteten Membranen. Diese sind nicht nur für den Einsatz zur Sulfat-Entfernung denkbar, sondern auch zur Entfernung von Mikroschadstoffen wie Weichmachern oder Medikamenten aus Trink- und Abwasser. In weiteren, internen Projekten konnte dieses Know-How bereits genutzt werden und nachgewiesen werden.

Die LbL-Beschichtung ist mit kleinen Modifikationen auf einer Vielzahl von unterschiedlichen Membranmaterialien (auch Keramik) einsetzbar. Des Weiteren können selektive LbL-Schichten beispielsweise auch in der Verkapselung von Wirkstoffen oder in funktionalen Oberflächenbeschichtungen eingesetzt werden. Im Bereich der LbL-Beschichtung der unterschiedlichsten Oberflächen hat SURFLAY diverse Aufträge aus der Industrie erfolgreich bearbeitet und konnte auch hier gewonnenes Wissen aus dem Projekt einfließen lassen und erfolgreich verwerten.

Im Rahmen des Projektes wurden zwei Bachelorarbeiten und mehrere Praxisberichte durch duale Studenten der staatlichen Studienakademie Riesa (BA Riesa) angefertigt. Die Studenten haben sich intensiv in das Gebiet der Trinkwassergewinnung und –Reinigung eingearbeitet und wurden für die Thematik der energieeffizienten Wasseraufbereitung sensibilisiert.

Im SULEMAN-Projekt wurden verschiedene Ansätze auf der Basis weiterer Polyelektrolyte und Beschichtungsparameter gefunden und erarbeitet, die vielversprechend für eine aufbauende weitere Entwicklung, speziell im Hinblick auf spezifischere Membranen für definierte Anwendungen sind, wie z.B. die Entfernung von Schwermetallen, radioaktiven Substanzen, perfluorierten Alkanen oder auch

hydrophoben Verunreinigungen im Wasser. Auch Ideen zur Regeneration der Membranen, leichteren Herstellbarkeit sowie Erhöhung der Permeabilität bei gleichbleibender Retention liegen vor. Diese für eine wirtschaftliche Verwertung der Technologie im großen Maßstab wichtigen Verbesserungen sollen in einem Anschlussprojekt adressiert werden.

#### II.8.5 KompetenzZentrum Wasser Berlin gGmbH

Die gemeinnützige GmbH KWB, die vor 20 Jahren aus der Teilprivatisierung der Berliner Wasserbetriebe entstanden ist, hat sich regional, national und international als forschungsstarke Institution etabliert. Es bestehen hervorragende Verbindungen zu Unternehmen der Trink- und Abwasserbranche sowie zu Behörden, politischen Vertretern und den Verbänden. KWB hat sich neben anderen Feldern in der Wassersparte (wie z.B. der Energieeffizienz im Bereich der Abwassertechnik) besonders mit Expertise im Bereich der Ökobilanzierung von technischen Aufbereitungsvarianten hervorgetan. Durch den umfassenden Vergleich der im SULEMAN-Projekt untersuchten Technologien und das Zusammenspiel von Versorgern, Forschungs- und Industrieunternehmen hat KWB Zugriff auf alle notwendigen Rohdaten, um qualitativ hochwertige Vergleichsbilanzen durchführen zu können. Die kommerzielle Verwertung steht in Folge weniger im Zentrum, als die wissenschaftliche. Durch das gute Netzwerk wird KWB sehr unterstützen, die energetischen Aspekte des SULEMAN-Projektes bundesweit und auch international zu kommunizieren, was einer wirtschaftlichen Verwertung letztlich sehr zu Gute kommt.

Die Daten und Ergebnisse der Lebenszyklusbewertung bieten eine sehr gute Grundlage zur Beratung von Wasserversorgern hinsichtlich der ökonomischen und ökologischen Auswirkungen der betrachteten Technologien. Zudem können, durch die ganzheitliche Betrachtung der Technologien, Nebeneffekte der Sulfatentfernung und Einsparpotentiale aufgezeigt werden. Die gewonnenen Informationen zum Verbleib oder zur Behandlung des Konzentrates tragen ebenfalls dazu bei.

In Zukunft kann vom KWB eine Pilotierung zur LPRO angeboten werden, um den Einfluss der spezifischen Rohwasserbeschaffenheit auf das Verfahren praktisch zu testen.

Die Technologien bieten weitere Entwicklungsmöglichkeiten zur Entfernung bzw. Reduktion anderer Zielstoffe wie z.B. gelöste Organik oder Spurenstoffe. Hier weisen die Ergebnisse der Laboranalytik auf weitere Einsatzmöglichkeiten hin, z.B. den Bereich der Abwasserbehandlung. Darauf aufbauend können weitere Projekte entwickelt werden.

#### II.8.6 DVGW-Forschungsstelle TUHH

Die DVGW-Forschungsstelle TUHH hat als gemeinnützige Einrichtung keine unmittelbaren kommerziellen Interessen zur Verwertung der Projektergebnisse. Als Institution, die u.a. technisch-wissenschaftlich Beratung von WVU durchführt, sind die Projektergebnisse jedoch sehr wertvoll, ebenso für die Ausbildung wissenschaftlichen Nachwuchses über die Anbindung der DVGW-Forschungsstelle TUHH an die TU Hamburg.

An der DVGW-Forschungsstelle wurden Methoden für eine erfolgreiche LbL-Beschichtung von Membranen sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab entwickelt, die über das Projekt hinaus verwertet werden können. Für die zukünftige Anwendung von LbL-beschichteten Membranen haben sich folgende Ansätze ergeben:

- Potentielle Sulfatentfernung mittels Kapillar-NF ohne Zusatz von Antiscalants, abhängig von der Wasserzusammensetzung,

- Direkte Entfernung von Sulfat oder anderen mehrwertigen Ionen aus partikelhaltigem Wasser mittels Kapillar-NF ohne energieaufwändige Vorfiltration,
- Entfernung von Organik mittels Kapillar-NF. Hier wird derzeit das größte Potential gesehen, sowohl für natürliche Organik (NOM), als auch für die bisher nicht umfassend untersuchte Spurenstoffentfernung.

Die DVGW-Forschungsstelle wird auch die Ergebnisse aus der Bewertung der kommerziellen Verfahren für die Sulfatentfernung im Rahmen ihrer wissenschaftlichen Beratungstätigkeit nutzen. Diese Resultate sind für Wasserbehörden, Wasserversorgungsunternehmen (WVU), Ingenieurbüros und Forschungseinrichtungen relevant. Hier ist u.a. der erfolgreiche Test der anaeroben LPRO zur Sulfatentfernung zu nennen. Während des Projektverlaufs wurde durch Kontaktaufnahmen von Seiten verschiedener WVU bestätigt, dass die Sulfatentfernung bei vielen WVU eine zunehmend wichtige Fragestellung ist.

Die Ergebnisse des Verbundprojektes werden u.a. über die Einbindung der Forschungsstelle in verschiedene Gremien des DVGW weiter verbreitet. U.a. wurde über die berufliche Bildung des DVGW ein kostenloses Online-Seminar organisiert, in dem die Forschungsstelle die Projektergebnisse nochmals vorstellen konnte. Hierzu wurden die Kommunikationskanäle des DVGW genutzt. Mitarbeiter der DVGW-Forschungsstelle TUHH sind persönlich in DVGW-Gremien aktiv, die das Regelwerk und technische Merkblätter für die Unternehmen der deutschen Wasserwirtschaft entwickeln und regelmäßig aktualisieren. Damit ist der Zugang zu allen Multiplikatoren (WVU, Industrieunternehmen, DVGW-eigene Forschungsinstitute) gesichert. Zugang zu weiteren wissenschaftlichen Netzwerken gibt es durch das Mitwirken von Mitarbeitern der DVGW-Forschungsstelle TUHH im „Water Innovation Cycle (WIC)“ in Kooperation mit dem Verband der Abwasserwirtschaft (DWA).

Ein weiterer Weg der Ergebnisverwertung besteht über die Anbindung der Forschungsstelle an das Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung der TUHH. Die Projekterkenntnisse gehen direkt in entsprechende Lehrveranstaltungen ein. Es wurden im Rahmen von SULEMAN rund 15 studentische Arbeiten (Projektarbeiten, Bachelorarbeiten und Masterarbeiten) durchgeführt. Aktuell arbeiten zwei ehemalige wissenschaftliche Mitarbeiter des SULEMAN-Projektes an ihren Promotionen, die vermutlich noch in 2022 eingereicht werden.

## II.9 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Bearbeitung des Vorhabens gab es keine vergleichbare Kooperation zur Sulfatentfernung in Deutschland. Die wissenschaftlichen Fortschritte bei einzelnen Verfahren wurden bei der Bearbeitung berücksichtigt und sind im Kapitel „Stand von Wissenschaft und Technik“ dargestellt und diskutiert.

Im CLIENT II Programm des BMBF läuft noch bis 08/2022 das Projekt SIGN-2 (02WCL1471A), Deutsch-chinesische Zusammenarbeit für sauberes Trinkwasser von der Quelle bis zum Verbraucher. In diesem Projekt wird die Aufbereitung von Seewasser zu Trinkwasser untersucht, u.a. mittels LbL-beschichteter Membranen. Weiterhin wird hier der Rückhalt von Antibiotikaresistenzgenen untersucht. Das BMBF-Projekt ist damit komplementär zu SULEMAN aufgestellt, denn Oberflächenwasser ist eine ganz andere Wassermatrix als die hier untersuchten Grundwässer.

### *Fortschritt auf dem Gebiet des Sulfateintrags in Oberflächengewässer*

Eine Ursache erhöhter Sulfatkonzentrationen in zur Trinkwassergewinnung genutzten Ressourcen ist der durch den Braunkohletagebau verursachte Eintrag von Sulfat in Oberflächengewässer, wie in die Spree im Lausitzer Revier. Im Einzugsgebiet der Spree erfolgt die Wasserbewirtschaftung durch die Abstimmung der Bundesländer Sachsen, Brandenburg, Berlin, den Bund und die bergbautreibenden Unternehmen. Neben der Mengenbewirtschaftung u.a. zur Sicherung von Wassernutzungen und Mindestabflüssen wird auch die Sulfatkonzentration gesteuert. Es existieren Immissionsrichtwerte für die verschiedenen Spreeabschnitte [62] (für den Pegel Rahnsdorf 220 mg/L). Grundlage für die Immissionsrichtwerte ist ein Sulfatprognosemodell, das im Auftrag des Landes Brandenburg entwickelt und 2019 veröffentlicht wurde [63].

Mit Auftreten des Niedrigwasserereignisses von 2018/2019 wurde eine Ad-hoc-Arbeitsgruppe „Extremsituation“ der beteiligten Akteure eingerichtet. Diese Arbeitsgruppe legt die weitere Vorgehensweise zur Mengen- und Sulfatsteuerung fest. Die Entscheidungen und Maßnahmen dieses operativen Entscheidungsgremiums umfassten u.a. auch eine temporäre Anhebung des Immissionsrichtwerts für Sulfat in Spremberg-Wilhelmsthal und die Reduzierung der Einleitung sulfatreichen Grubenwassers. Eine Analyse der Folgen wurde länderübergreifend und für das Land Berlin im Jahr 2021 veröffentlicht [64].

Insgesamt bleibt die wasserwirtschaftliche Situation angespannt und es bestehen eine Reihe offener Fragen, welche wasserwirtschaftlichen Folgen Klimawandel und der beschlossene Braunkohleausstieg für die Region haben werden und welche wasserwirtschaftlichen Maßnahmen notwendig sind. Aus diesem Grund wurden innerhalb der Projektlaufzeit von SULEMAN mehrere Projekte gestartet, die sich diesem Thema widmen:

- Wasserwirtschaftliche Folgen des Braunkohleausstiegs in der Lausitz ([65], gefördert durch BMU/UBA, FKZ 3720 24 202 0, bearbeitet durch ARGE WaFL)
- SpreeWasser:N – Adaption an Wasser-Extremereignisse: Dürremanagement, integrierte Wasserbewirtschaftungskonzepte und verbesserte Wasserspeicherung in der Region Berlin-Brandenburg ([66], gefördert durch BMBF, Verbundforschungscoordination durch TU Berlin)

Anders als SULEMAN, fokussieren die o.g. Aktivitäten und Projekte nicht auf die technischen Möglichkeiten und Grenzen der Sulfatentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung, sondern befassen sich mit einem integrierten Wasserressourcenmanagement und der Steuerung von Wassermenge und –qualität. Damit sind die in SULEMAN erarbeiteten Ergebnisse wichtige Grundlage für weitere wasserwirtschaftliche Planungen.

## II.10 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

### II.10.1 Begutachtete Publikationen

Stumme, J.; Ashokkumar, O.; Dillmann, S.; Niestroj-Pahl, R.; Ernst, M. Theoretical Evaluation of Polyelectrolyte Layering during Layer-by-Layer Coating of Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes. *Membranes* 2021, 11, 106. <https://doi.org/10.3390/membranes11020106>

### II.10.2 Nicht begutachtete Publikationen

Mergel, D.; Ernst, S.; Jacki, E.; Claasen, L. M.; Stumme, J.; Wendler, B.: Sulfathaltige Grundwässer durch Nanofiltration nutzbar machen – aerobe und anaerobe Verfahrensvarianten. *energie|wasser-praxis* 3/2021, S. 42-49

### II.10.3 Vorträge auf Tagungen

Stumme, J.; Wendler, B.; Ernst, M. (2020): Stability of LbL coated membranes against high ionic strength solutions, Melpro, Prag Online Conference, Oral Presentation and Conference Proceedings

Benne, P.; Schulz, M.; Ernst, M.; Sperlich, A.: Untersuchung eines mit CO<sub>2</sub> regenerierten Ionenaustauschermischbetts zur Sulfatentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft 2021, Vortrag und Beitrag im Tagungsband

Mergel, D.: Sulfatentfernung aus Grundwasser mittels Nanofiltration. 25. Trinkwasserkolloquium (Sep. 2021, Hamburg), Vortrag

Stumme, J.: Chancen und Limits innovativer LbL Hohlfasermembranen als Alternative zu kommerzieller NF. 25. Trinkwasserkolloquium (Sep. 2021, Hamburg), Vortrag

Sperlich, A.; Conzelmann, L.; Remy, C.; Benne, P.; Jähig, J.; Schulz, M.; Gnirß, R.: Vergleich von Verfahrensoptionen für die Sulfatentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung. 25. Trinkwasserkolloquium (Sep. 2021, Hamburg), Vortrag

Jähig, J.; Benne, P.; Conzelmann, L. et al. (2021): Pilotierung von Verfahrensoptionen für die Sulfatentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung: Niederdruckumkehrosmose mit Wickel- bzw. Hohlfasermodulen und Ionenaustausch. 14. Aachener Tagung Wassertechnologie, 02.-03.11.2021 online, Vortrag und Beitrag im Tagungsband

Sperlich, A.; Conzelmann, L.; Remy, C. et al. (2021). Vergleich von Verfahrensoptionen für die Sulfatentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung. 14. Aachener Tagung Wassertechnologie, 02.-03.11.2021 online, Vortrag und Beitrag im Tagungsband

Stumme, J.; Wendler, B.; Ernst, M.: Layer-by-Layer modifizierte Hohlfasermembranen als Alternative zur kommerziellen Nanofiltration bei der Aufbereitung von Trinkwasser. 14. Aachener Tagung Wassertechnologie, 02.-03.11.2021 online, Vortrag und Beitrag im Tagungsband

Mergel, D.: „Sulfatentfernung aus Grundwasser mittels Nanofiltration“, DVGW-Arbeitssitzung Trinkwasser, Nov. 2021, Itzehoe, Vortrag

Mergel, D.; Jählig, J. (2022): Nanofiltration zur Sulfatentfernung – Pilotergebnisse. IWW-Kolloquium 2022. Online-Kolloquium „Aufbereitung nitrat- und sulfathaltiger Rohwässer“, Apr. 2022, Mühlheim/Ruhr, Vortrag

Sperlich, A.; Benne, P.; Schulz, M.; Gnirß, R.: SULEMAN: Ergebnisse einer CARIX®-Pilotierung zur Sulfatentfernung. IWW-Kolloquium 2022. Online-Kolloquium „Aufbereitung nitrat- und sulfathaltiger Rohwässer“, Apr. 2022, Mühlheim/Ruhr, Vortrag

Stumme, J.; Guthmann, B.; Wendler, B.; Ernst, M.: Auswirkungen NaCl-induzierten Schwellens auf die Performance von LbL-modifizierten Hohlfasermembranen. GDCh Tagung „Wasser 2022“ - Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft (Mai 2022), Vortrag und Beitrag im Tagungsband

Benne, P.; Neubert, L.; Schulz, M.; Gnirß, R.; Ernst, M.; Sperlich, A.: CARIX®-Prozess: Vergleichende Untersuchung zur Sulfatentfernung vom Labormaßstab bis zur großtechnischen Anlage. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft 2022, Poster und Beitrag im Tagungsband

Stumme, J.; Murali, S.H.; Sharma, P.; Wendler, B.; Ernst, M.: Einfluss der Strömungsbedingungen auf den Rückhalt modifizierter NF- Hohlfasermembranen. Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Extraktion, Phytoextrakte und Membrantechnik (Mai 2022), Vortrag und Beitrag im Tagungsband

Ernst, M.; Benne, P.; Claasen, L.M.; Conzelmann, L.; Gnirß, R.; Jählig, J.; Mergel, D.; Remy, C.; Sperlich, A.; Stumme, J.; Wendler, B.: Effiziente Trinkwasseraufbereitung bei steigenden Sulfatbelastungen. Vortrag Essener Tagung 2022

#### II.10.4 Geplante Veröffentlichungen

Benne, P.; Neubert, L.; Sperlich, A.; Ernst, M.: Application of a carbon dioxide regenerated ion exchange process for removing sulphate from drinking water: a simple approach to estimate process performance. in Vorbereitung

Stumme, J.; Ernst, M.; et al: Influence parameters and potential of Layer-by-Layer modified hollow fiber NF membranes for removal of ions and NOM. in Vorbereitung

Ernst, M.; Benne, P.; Claasen, L.M.; Conzelmann, L.; Gnirß, R.; Jählig, J.; Mergel, D.; Remy, C.; Sperlich, A.; Stumme, J.; Wendler, B.: Effiziente Trinkwasseraufbereitung bei steigenden Sulfatbelastungen. gwf Wasser | Abwasser, in Vorbereitung

### III. Anhang

#### III.1 Ergänzende Tabellen und Abbildungen

**Tabelle 31** Ausgewählte Parameter im Zulauf der LPRO (aerob und anaerob) in Hamburg

Parameter	Zulauf anaerobe LPRO			Zulauf aerobe LPRO		
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [mg/L]</b>	<b>548</b>	<b>± 5</b>	<b>(n = 15)</b>	<b>300</b>	<b>± 11</b>	<b>(n = 7)</b>
<b>Härte [°dH]</b>	<b>37,9</b>	<b>± 0,2</b>	<b>(n = 15)</b>	<b>26,5</b>	<b>± 0,9</b>	<b>(n = 7)</b>
<b>TOC [mg/L]</b>	<b>1,0</b>	<b>± 0,2</b>	<b>(n = 15)</b>	<b>1,2</b>	<b>± 0,1</b>	<b>(n = 7)</b>
Ks <sub>4,3</sub> [mmol/L]	3,4	± 0,03	(n = 15)	2,95	± 0,02	(n = 7)
Fe (II) [mg/L]	0,88	± 0,03	(n = 17)	< 0,01		(n = 7)
Fe (III) [mg/L]	0,03	± 0,01	(n = 12)	< 0,01		(n = 7)
Mn [mg/L]	0,30	± 0,02	(n = 17)	0,016	± 0,012	(n = 7)
K [mg/L]	6,4	± 0,3	(n = 16)	2,8	± 0,1	(n = 7)
Mg <sup>2+</sup> [mg/L]	20,0	± 0,2	(n = 15)	10,1	± 0,6	(n = 7)
SiO <sub>2</sub> [mg/L]	16,9	± 0,9	(n = 16)	22,9	± 2,2	(n = 7)
Ca <sup>2+</sup> [mg/L]	238,0	± 1,6	(n = 15)	173,3	± 5,9	(n = 7)
Ba <sup>2+</sup> [µg/L]		< 50	(n = 16)	60	± 0,0	(n = 7)

**Tabelle 32:** Rückhalte für TOC und SAK<sub>254</sub> während Dead-End-Filtration mit Kapillar-NF

SAHA									
Filtrationsdauer	min	4	41	78	117				
TOC-Rückhalt	%	95.1	+/- 0.6	94.5	+/- 0.1	93.7	+/- 0.1	93.1	+/- 0.4
SAC <sub>254</sub> -Rückhalt	%	98.9	+/- 0.3	98.6	+/- 0.3	98.6	+/- 0.4	97.6	+/- 1.0

HSNOM									
Filtrationsdauer	min	3	41	80	119				
TOC-Rückhalt	%	90.1	+/- 2.5	87.8	+/- 2.3	85.9	+/- 2.3	84.9	+/- 2.1
SAC <sub>254</sub> -Rückhalt	%	94.2	+/- 0.6	93.5	+/- 1.1	92.6	+/- 1.5	92.2	+/- 1.4

**Tabelle 33:** Mittlere Zulauf- und Ablaufwasserqualität, sowie  $\text{SO}_4^{2-}$ -, Härte- und  $\text{K}_{\text{S}4,3}$ -Entfernung der Pilot-Versuchsreihen

	30-6.1		30-5		30-4		45-6		15-4		30-6.2	
	Zulauf	Ablauf										
$\text{Ca}^{2+}$ in mg/L	116	37	115	41	115	44	117	48	113	36	111	51
$\text{Mg}^{2+}$ in mg/L	13,1	4,4	13,0	4,8	13,6	5,3	13,4	5,9	13,0	4,2	14,0	6,7
Härte in mmol/L	3,42	1,11	3,41	1,23	3,42	1,31	3,46	1,43	3,35	1,07	3,34	1,55
Härte in °dH	19,2	6,2	19,1	6,9	19,2	7,3	19,4	8,0	18,8	6,0	18,8	8,7
$\text{K}_{\text{S}4,3}$ in mmol/L	3,45	1,00	3,45	1,20	3,40	1,29	3,42	1,13	3,42	1,03	2,91	0,75
$\text{SO}_4^{2-}$ in mg/L	168,0	68,3	166,1	73,0	169,0	73,0	162,0	89,7	165,0	69,0	181,3	119,3
$\text{NO}_3^-$ in mg/L	5,2	4,5	5,1	4,6	4,8	4,4	5,3	4,5	5,2	4,2	2,3	1,6
$\text{Cl}^-$ in mg/L	65,9	59,4	65,8	59,1	66,8	60,6	68,0	59,4	69,0	54,0	75,4	71,0
pH	7,4	5,7	7,4	6,0	7,4	6,2	7,3	6,2	7,4	6,0	7,5	6,0
DOC in mg/L	3,45	1,5	3,6	1,8	4,1	1,9	3,4	1,9	3,6	1,6	4,3	2,4
$\text{SAK}_{254}$ in 1/m	8,2	2,2	8,2	2,3	8,4	2,4	8,3	2,8	8,2	2,3	9,1	3,4
$\Delta\text{SO}_4^{2-}$ in %	59,3		56,1		56,8		44,6		58,2		35,5	
$\Delta\text{SO}_4^{2-}$ in mg/L	99,7		93,1		94,4		72,3		96,0		62,0	
$\Delta\text{Härte}$ in %	67,5		64,2		61,7		60,0		68,1		53,6	
$\Delta\text{Härte}$ in °dH	13,0		12,2		11,9		11,4		12,8		10,1	
$\Delta\text{K}_{\text{S}4,3}$ in mmol/L	2,60		2,25		2,11		2,29		2,39		2,17	

## III.1.1 Anhang zur Sachbilanz

Eine Übersicht der relevanten Energie- und Chemikalienverbräuche ist in Tabelle 34 und Tabelle 35 dargestellt. Die Jahresmengen an Energie und Chemikalien beziehen sich auf den jeweiligen Zulaufvolumenstrom der einzelnen Verfahrensstufen. Die Daten für die Rohwasserförderung und Aufbereitung stammen von Messungen am WW Friedrichshagen und WW Stellingen und geben den durchschnittlichen jährlichen Verbrauch an. Für den Chemikalienverbrauch der Sulfatentfernung (LPRO/CARIX) wurden Daten aus den im SULEMAN-Projekt durchgeführten Pilotversuchen und in Absprache mit den jeweiligen Herstellern angenommen. Der Energieverbrauch (LPRO/ CARIX) wurde aus der Literatur entnommen, da eine Übertragung von Pilotanlagen auf großtechnische Anlagen nicht möglich ist. Für die Fallstudie WW Friedrichshagen hat BWB die Aufhärtung und Entsäuerung nach den DVGW Arbeitsblätter 626 und 214 [58], [59] ausgelegt und daraus den Strom- und Chemikalienverbrauch berechnet.

**Tabelle 34:** Sachbilanz des Energie- und Chemikalienverbrauchs für das WW Friedrichshagen. Alle Größen sind auf den Zulaufstrom des zugehörigen Behandlungsschrittes bezogen.

Parameter	Einheit	CARIX	LPRO250	LPRO300	LPRO350	Bemerkungen
Sulfatgehalt im Rohwasser	mg/L	250	250	300	350	Schätzung zukünftiger Sulfatkonz. (BWB)
Zusätzliche Rohwasserförderung	m <sup>3</sup> /a	5.374.000	2.203.000	4.902.000	6.836.000	
Elektr. Strom	kWh/m <sup>3</sup>	0,17	0,17	0,17	0,17	Mittelwert WW
	kWh/a	914.000	374.000	833.000	1.162.000	
Aufbereitung (zusätzlich)	m <sup>3</sup> /a	5.374.000	2.203.000	4.902.054	6.836.000	
Elektr. Strom	kWh/m <sup>3</sup>	0,04	0,04	0,04	0,04	Mittelwert WW
	kWh/a	215.000	88.000	196.000	273.000	
Sulfatentfernung	m <sup>3</sup> /a	30.994.000	10.798.000	24.030.000	33.511.000	
Elektr. Strom (CARIX/LPRO)	kWh/m <sup>3</sup>	0,26	0,32	0,32	0,32	Literaturwerte KWB/ BWB
Elektr. Strom (Pumpen)	kWh/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,02	0,02	Schätzung BWB
	kWh/a	8.672.000	3.650.000	8.122.000	11.327.000	
Kohlenstoffdioxid	kg/m <sup>3</sup>	0,27	-	-	-	Pilotversuche BWB
	kg/a	6.946.000	-	-	-	
Antiscalant (P-haltig)	g/m <sup>3</sup>	-	1,9	1,9	1,9	Pilotversuche KWB
	kg/a	-	21.000	46.000	65.000	
Membranersatz (Lebensdauer 4a)	m <sup>2</sup>	-	64.000	128.000	176.000	Schätzung aus Literatur
Salzsäure 25% (CIP)*	kg/a	-	900	2.000	2.800	Pilotversuche KWB
Natriumhydroxid 35% (CIP)*	kg/a	-	400	1.000	1.300	Pilotversuche KWB
CO <sub>2</sub> -Dosierung	m <sup>3</sup> /a	-	8.639.000	19.224.000	26.810.000	
Elektr. Strom	kWh/m <sup>3</sup>	-	0,003	0,003	0,003	Berechnung BWB
	kWh/a	-	22.000	58.000	80.000	
Kohlenstoffdioxid	g/m <sup>3</sup>	-	10	53	68	Berechnung BWB
	kg/a	-	86.000	1.015.000	1.815.000	
Aufhärtung	m <sup>3</sup> /a	25.725.000	8.639.000	19.224.000	26.810.000	

Elektr. Strom	kWh/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,02	0,02	Berechnung BWB
	kWh/a	579.000	217.000	483.000	673.000	
Halbgebrannter Dolomit	g/m <sup>3</sup>	60	10	55	68	Berechnung BWB
	kg/a	1.667.000	86.000	1.057.000	1.831.000	
<b>Entsäuerung</b>	<b>m<sup>3</sup>/a</b>	<b>68.600.000</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	
Elektr. Strom (Luftgebläse)	kWh/m <sup>3</sup>	0,05	-	-	-	Berechnung BWB
	kWh/a	3.396.000	-	-	-	

\*) Berechnet wurden 3 Cleaning-in-place (CIP)-Reinigungen pro Jahr

**Tabelle 35:** Sachbilanz des Energie- und Chemikalienverbrauchs für das WW Stellingen. Alle Größen sind auf den Zulaufstrom des zugehörigen Behandlungsschrittes bezogen.

Parameter	Einheit	LPRO im Wasserwerk	LPRO am Brunnen	Bemerkungen
Sulfatgehalt im Rohwasser	mg/L	280	550 (Brunnen 18)	Messungen HW
<b>Zusätzliche Rohwasserförderung</b>	<b>m<sup>3</sup>/a</b>	<b>235.000</b>	<b>132.000</b>	
Elektr. Strom	kWh/m <sup>3</sup>	0,163	0,163	Mittelwert WW Stellingen
	kWh/a	38.000	21.500	
<b>Aufbereitung (zusätzlich)</b>	<b>m<sup>3</sup>/a</b>	<b>5.374.000</b>	<b>2.203.000</b>	
Elektr. Strom	kWh/m <sup>3</sup>	0,117	0,117	Mittelwert WW Stellingen
	kWh/a	28.000	15.000	
<b>Sulfatentfernung</b>	<b>m<sup>3</sup>/a</b>	<b>1.174.000</b>	<b>526.000</b>	
Elektr. Strom LPRO	kWh/m <sup>3</sup>	0,32	0,37	Literatur
Elektr. Strom (Zulaufpumpen)	kWh/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	Schätzung BWB
Elektr. Strom (Permeatpumpen)	kWh/m <sup>3</sup>	0,05	-	Berechnung HW
	kWh/a	446.000	230.000	
Antiscalant (p-haltig)	g/m <sup>3</sup>	1,8	3,5	Ergebnisse Pilotversuche HW *
	kg/a	2.110	1.840	
Membranersatz	m <sup>2</sup>	5.500 (Lebensdauer 4a)	2.220 (Lebensdauer 3a)	
P-Säure 85% (CIP) <sup>+</sup>	kg/a	4,4	2,0	
Natriumhydroxid 50% (CIP) <sup>+</sup>	kg/a	2,8	2,6	

\*) Die Pilotierung hat gezeigt, dass für die LPRO im WW sowohl p-haltiges als auch p-freies Antiscalant geeignet wäre, während für die LPRO am Brunnen nur p-haltiges Antiscalant geeignet ist. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde in dieser Berechnung für beide Szenarien das p-haltige Antiscalant berücksichtigt.

<sup>+</sup>) Berechnet wurden 2 CIP pro Jahr.

### III.1.2 Anhang Infrastrukturelle Aufwendungen

Die aggregierten Daten der infrastrukturellen Aufwendungen sind in Tabelle 36 und Tabelle 37 dargestellt. Für alle Materialien wurde vereinfacht eine Lebensdauer von 30 Jahren angenommen.

Für die Rohwasserförderung wurden vom Betreiber BWB die benötigten Materialien für neue Brunnen abgeschätzt. Die Rohwasseraufbereitung muss in beiden WW nicht erweitert werden, daher entstehen in diesem Behandlungsschritt keine infrastrukturellen Aufwendungen. Die benötigten Materialien für

die LPRO wurden aus der Literatur entnommen (KWB). Die benötigten Materialien für die Gebäude (Leichtbauhalle) wurden über die Gebäudegröße (Kubatur) abgeschätzt. Die Größe der filtrativen Aufhärtung und Entsäuerung (Fallstudie WW Friedrichshagen) wurde über den jeweiligen Volumenstrom nach [50] ausgelegt und anschließend der Materialaufwand abgeschätzt. Der Materialaufwand für die Reinwasserbehälter, die Einbindung ins Werk sowie die Konzentratleitung wurden von den Betreibern BWB und HW berechnet. Die Erweiterung der 4. Reinigungsstufe im Klärwerk zur Konzentratentsorgung für das WW Friedrichshagen beruhen auf einer Vorplanung von BWB aus dem Oxeram-Projekt [67].

**Tabelle 36:** Schätzung der infrastrukturellen Aufwendungen für die Sulfatentfernung im WW Friedrichshagen

Parameter	Einheit	CARIX	LPRO250	LPRO300	LPRO350	Bemerkungen
<b>Brunnen</b>						
Anzahl	St.	12	5	11	16	
Edelstahl (Rohr)	t	30,0	12,5	27,5	37,5	40 m Rohrleitung/Brunnen (DN 400)
Kies (Verfüllung)	t	264,0	110,0	242,0	330,0	
Ton (Verfüllung)	t	96,0	40,0	88,0	120,0	
<b>Aufbereitung</b>						
-	-	-	-	-	-	
<b>Sulfatentfernung</b>						
GFK (Druckrohr + Kleinteile)	t		20,2	40,4	56,6	Literatur
Edelstahl (Verrohrung)	t		9,0	18,0	24,7	Literatur
Stahl	t	297,8				
Beton	t	25,0				
IEX-Material (Kation)	t	763,0				
IEX-Material (Anion)	t	955,0				
<b>Gebäude für Sulfatentfernung, physikalische Entsäuerung, filtrative Aufhärtung</b>						
Kubatur	m <sup>3</sup>	64.000	22.500	49.000	69.000	
Stahl	t	1.077,4	473,4	774,8	984,0	
Stahl Bewehrung	t	1.152,0	414,0	771,3	1.032,8	Betonstahlanteil: 180 kg/m <sup>3</sup>
Beton	t	6.400,0	2.300,0	4.284,9	5.738,0	1 m Betonsockel
<b>Reinwasserbehälter/ Einbindung ins Werk</b>						
Stahl Bewehrung	t	972,7	972,7	972,7	972,7	Betonstahlanteil 233 kg/m <sup>3</sup>
Beton	t	4.166,7	4.166,7	4.166,7	4.166,7	Faktor Bruttorauminhalt / Masse Beton ~ 6
<b>Filtrative Aufhärtung</b>						
Auslegung (Höhe x Durchmesser)	m	7,1 x 4	5,7 x 4	5,7 x 4	5,7 x 4	Wandstärke: 4 mm
Anzahl	St.	16	6	30	46	
Stahl	t	172,4	54,7	273,4	419,3	
<b>Entsäuerung</b>						
Anzahl	St.	16	-	-	-	
GFK	t	277,3	-	-	-	HxD: 5x4 m, Wandstärke: 8mm
<b>Konzentratleitung</b>						
Länge	km	4 (DN600)	4 (DN400)	4 (DN400)	4 (DN600)	

Stahl	t	372,0	248,0	248,0	372,0
<b>4. Reinigungsstufe KW</b>					
Durchsatz	m <sup>3</sup> /h	601	247	549	765
Edelstahl	t	15	4,9	10,8	15,1
Stahl Bewehrung	t	624,4	209,7	466,6	650,7
Beton	t	3.468,7	1.164,8	2.592,1	3.614,8
GFK	t	0,7	0,2	0,5	0,8

**Tabelle 37:** Schätzung der infrastrukturellen Aufwendungen für die Sulfatentfernung im WW Stellingen

Parameter	Einheit	LPRO im Wasserwerk	LPRO am Brunnen	Bemerkungen
<b>Brunnen</b>				
Anzahl	St.	0,3	0,15	
Edelstahl (Rohr)	t	2,0	1,1	120 m Rohrleitung/Brunnen (DN 400)
Kies (Verfüllung)	t	5,9	3,3	
Ton (Verfüllung)	t	2,2	1,2	
<b>Aufbereitung (zusätzlich)</b>				
-	-	-	-	-
<b>LPRO</b>				
GFK (Druckrohr + Kleinteile)	t	1,8	0,7	Literatur
Edelstahl (Verrohrung)	t	0,8	0,3	Literatur
<b>Gebäude</b>				
Fläche x Höhe	m <sup>2</sup> x h	150 x 4	100 x 4	
Beton (Fundament)	t	150,0	100,0	1 m Betonsockel
Stahl (Stahlbau)	t	38,8	29,2	
Stahl Bewehrung	t	27,0	18,0	Betonstahlanteil: 180 kg/m <sup>3</sup>
<b>Einbindung ins Werk/ Brunnen</b>				
Länge Rohrleitung	m	90 (DN200)	10 (DN100)	
Edelstahl	t	4,0	0,3	
<b>Tiefenbrunnen</b>				
Länge Konzentratleitung	km	1,5 (DN100)	1,5 (DN100)	
Edelstahl	t	41,0	41,0	

### III.1.3 Hintergrundsprozesse LCA

Hintergrundsprozesse werden mit Datensätzen aus der ecoinvent-Datenbank v3.6 [51] modelliert. Die Datensätze beziehen sich auf den globalen Markt [GLO], den europäischen Markt [RER] den deutschen Markt [D] oder den schweizer Markt [CH]. Sofern es möglich war, wurden sog. „market“-Datensätze verwendet, die die durchschnittliche Marktsituation hinsichtlich Produktionsrouten und Transportentfernungen abbildet. Für den Fall, dass diese nicht plausibel oder nicht verfügbar sind, wurden Datensätze bezüglich der Produktion verwendet sowie ein zusätzlicher Transport via LKW über 200 km angenommen.

**Tabelle 38:** Datensätze für Hintergrunddaten

Material	Ecoinvent 3.6 Datensatz	Bemerkung
Strom	market for electricity, medium voltage [D]	entspricht 612 g CO <sub>2</sub> -Äquivalente/kWh Strom (Stand 2014)
Cleaning in Place für Fallstudie Friedrichshagen	- market for hydrochloric acid, without water, in 30% solution state [RER] - market for sodium hydroxide, without water, in 50% solution state [GLO]	Ein CIP Vorgang besteht aus Salzsäure und Natriumhydroxid, Menge siehe Sachbilanz
Cleaning in Place für Fallstudie Stellingen	- market for phosphoric acid, industrial grade, without water, in 85% solution state [GLO] - market for sodium hydroxide, without water, in 50% solution state [GLO]	Ein CIP Vorgang besteht aus Phosphorsäure und Natriumhydroxid, Menge siehe Sachbilanz
Antiscalant (p-haltig)	- organophosphorus-compound production, unspecified [RER] - dichloromethane production [RER]	Verhältnis 1:1
Halbgebrannter Dolomit	- market for dolomite [RER] - market for heat, district or industrial, natural gas [RER]	Dolomit: 1,28 kg Dolomit für 1 kg halbgebr. Dolomit, Gas: 2,55 MJ/kg halbgebr. Dolomit, CO <sub>2</sub> aus Dolomit wurde berücksichtigt
Membran	ultrafiltration module production, hollow fiber [GLO]	UF-Module für LPRO
Kohlenstoffdioxid	market for carbon dioxide, liquid [RER]	Für CARIX-Regeneration oder CO <sub>2</sub> -Dosierung vor filtrativer Aufhärtung
Beton	market for concrete, for deicing salt contact [CH]	Infrastruktur
Bewehrungsstahl	reinforcing steel production [RER]	Infrastruktur
Edelstahl	market for steel, chromium steel 18/8 [GLO]	Infrastruktur
PE	polyethylene production, low density, granulate [RER]	Infrastruktur
GFK	glass fibre reinforced plastic production, polyester resin, hand lay-up [RER]	Infrastruktur
Kies	gravel production, crushed [CH]	Infrastruktur
Material für Ionentauscher	- market for cationic resin [RER] - market for anionic resin [RER]	CARIX-Füllmaterial
LKW Transport	transport, freight, lorry 16-32 metric ton, EUROS [RER]	

### III.1.4 Bilanzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Sulfatentfernung mit dem CARIX-Verfahren

Beim CARIX Verfahren wird CO<sub>2</sub> eingesetzt, um den Ionentauscher zu regenerieren. Für die Treibhausgasbilanz dieses Verfahrens ist es daher wichtig, ob die entstehenden CO<sub>2</sub>-Emissionen als klimaschädlich anzurechnen sind oder nicht. Dabei sind zwei verschiedene Emissionsquellen zu berücksichtigen:

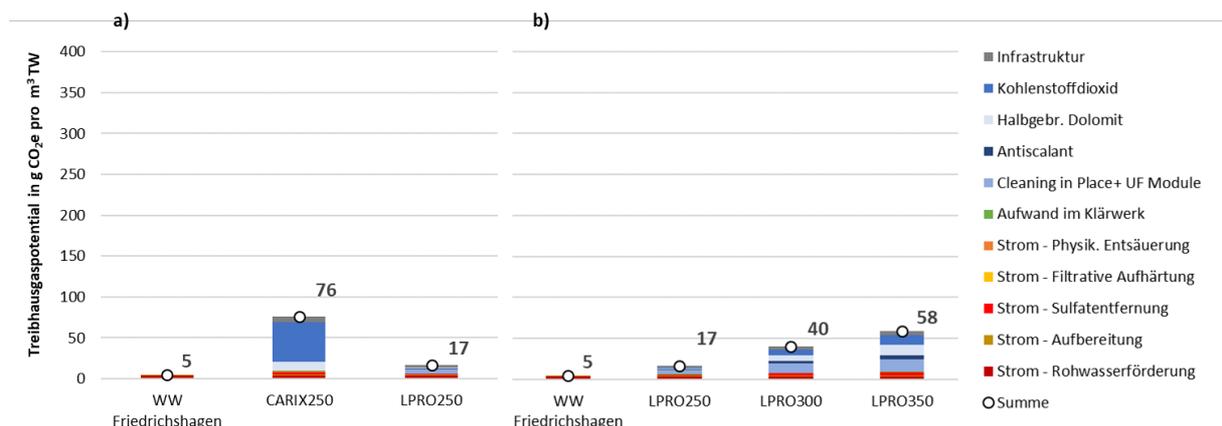
- **CO<sub>2</sub>-Emissionen durch CO<sub>2</sub>-Strippung aus dem mit CARIX behandelten Wasser:** Das behandelte Wasser wird nach der Sulfatentfernung und Mischung mit dem nicht aufbereiteten Teilstrom entsäuert, um das Kalk-Kohlenstoff-Gleichgewicht wiederherzustellen. Dabei wird das im behandelten Wasser gelöste CO<sub>2</sub> über eine physikalische Entsäuerung gestrippt und entweicht in die Atmosphäre. Bei der Frage, ob dieses CO<sub>2</sub> für den anthropogen beeinflussten Klimawandel und folglich für den Indikator Treibhauspotential angerechnet werden muss, ist eine genauere Betrachtung des Kohlenstoffkreislaufes entscheidend. Das IPCC unterscheidet zwischen einem langsamen langfristigen Bereich des Kohlenstoffkreislaufs („slow domain of carbon cycle“), in dem die Umsatzzeiten von 10.000 Jahren überschritten werden (z.B. Bildung fossiler Brennstoffe vor >> Mio Jahren), und dem schnellen kurzfristigen Bereich (i.e. Atmosphäre, Ozean, Vegetation und Boden), wobei Vegetation und Bodenkohlenstoff Umsatzzeiten in der Größenordnung von 1 bis 100 bzw. 10 bis 500 Jahren haben. Fossile Brennstoffe übertragen Kohlenstoff aus dem langfristigen Bereich in den kurzfristigen Bereich, während z.B. erneuerbare Energiesysteme den Kohlenstoff innerhalb des kurzfristigen Bereichs umsetzen [68]. Die Ökobilanz nutzt für die Berechnung des Treibhauspotentials das Modell der IPCC, in dem nur CO<sub>2</sub> aus fossilen Quellen bzw. aus dem langfristigen Bereich angerechnet wird (ISO 14040 2006 [52]). Die Strippung von im Wasser gelöstem CO<sub>2</sub> als Aufbereitungsschritt in der Trinkwasseraufbereitung ist innerhalb des kurzfristigen Kohlenstoffkreislaufs zu verorten, deshalb wird überschüssiges CO<sub>2</sub> aus der Strippung in der vorliegenden Ökobilanz nicht im Indikator Treibhauspotential berücksichtigt.
- **CO<sub>2</sub>-Emissionen durch den Einsatz von flüssigem CO<sub>2</sub> im CARIX-Verfahren:** Für die Regeneration der Ionentauscher im CARIX-Verfahren wird flüssiges CO<sub>2</sub> eingesetzt, welches danach in Teilen wieder zurück in die Atmosphäre gelangt. Das CO<sub>2</sub> wird i.d.R. aus dem Abgas der Ammoniakherstellung als Nebenprodukt gewonnen. Daher werden bilanziell 100% der entstehenden CO<sub>2</sub>-Emissionen aus der Ammoniakherstellung (u.a. Erdöloxidation) dem Hauptprodukt Ammoniak angelastet. Für das rückgewonnene CO<sub>2</sub> aus dem Abgasstrom werden dem Ammoniakprodukt keine Gutschriften gegeben. Damit ist dieses im Ursprung „fossile“ CO<sub>2</sub> bilanziell der Ammoniakherstellung zuzuschreiben und in der Weiterverwendung klimaneutral. Dem flüssigen CO<sub>2</sub> werden ausschließlich die Umweltlasten der Weiterverarbeitung bzw. Aufbereitung angerechnet, u.a. Wärme- und Strombedarf, Transportaufwand, Einsatzstoffe wie Monoethanolamine [69]. Daher beinhaltet der THG-Fußabdruck des eingesetzten CO<sub>2</sub> beim CARIX Verfahren nicht das CO<sub>2</sub> selbst, sondern nur den Aufwand für die Aufbereitung. Gelangt dieses CO<sub>2</sub> im Rahmen des CARIX-Verfahrens wieder in die Atmosphäre, so werden dem CARIX-Verfahren dafür auch keine CO<sub>2</sub>-Gutschriften angerechnet (siehe oben), da das CO<sub>2</sub> bereits der Ammoniakherstellung zugeschrieben wurde und hier klimaneutral ist. Analog dazu wird für den Teil des CO<sub>2</sub> aus der Abgasreinigung, welches ggf. durch den CARIX Prozess im Wasser langfristig gebunden wird, auch keine Gutschrift zugeschrieben. Das CO<sub>2</sub> wird im Wasser nicht langfristig gespeichert (>10.000 Jahre), da es durch die direkte oder indirekte Einleitung in ein Oberflächengewässer wieder in den Austausch mit der Atmosphäre gelangt. Damit findet kein Übergang von CO<sub>2</sub> vom kurzfristigen in den langfristigen Bereich des Kohlenstoffkreislaufs nach Definition des IPCC statt (siehe oben). Sonst wäre die Einleitung von CO<sub>2</sub> in Wasser als langfristige Kohlenstoffsene („Carbon capture and storage“ oder CCS-Technologie) anzusehen, was offensichtlich nicht der Fall ist.

Zusammenfassend wird in der THG-Bilanz also nur der Aufwand zur Aufbereitung des CO<sub>2</sub> dem CARIX-Verfahren angelastet. Das eingesetzte CO<sub>2</sub> selbst ist bilanziell klimaneutral (GWP = 0), d.h. weder wird es bei der Freisetzung klimawirksam, noch kann durch die Bindung von CO<sub>2</sub> im Wasser eine Gutschrift in der THG-Bilanz entstehen.

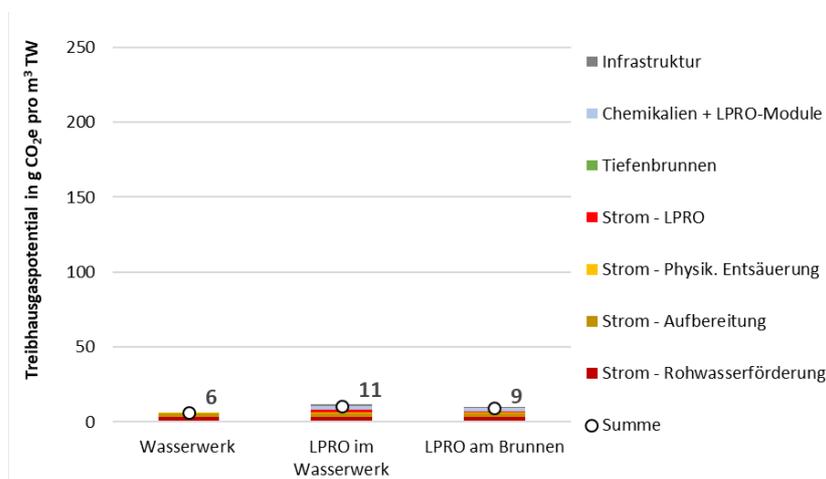
### III.1.5 Anhang Sensitivitätsanalyse Energiemix 2030 / 2050

In Abbildung 85 und Abbildung 86 werden die THG-Emissionen für alle Szenarien im Jahr 2050 aufgezeigt. Es wird dabei angenommen, dass sich der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck pro kWh Strom im Mittel von 195 g CO<sub>2</sub>e/kWh<sub>el</sub> (2030) auf 22 g CO<sub>2</sub>e/kWh<sub>el</sub> (2050) verringert. Im Vergleich zu den Emissionen in 2020/2030 verringern sich die spezifischen THG-Emissionen der Wasseraufbereitung erheblich, da der Stromverbrauch einen Großteil des CO<sub>2</sub>-Fußabdrucks ausmacht.

Die Sulfatentfernung steigert in 2050 den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck des bestehenden Wasserwerks um den Faktor 2,4 bis 14,2. Der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck des Chemikalienverbrauch nimmt in diesem Fall den entscheidenden Anteil an den Gesamtemissionen ein. Besonders der CO<sub>2</sub>-Bedarf des CARIX-Verfahrens bringt dann erhebliche CO<sub>2</sub>-Emissionen mit sich, obwohl hier auch die CO<sub>2</sub>-Gewinnung zur Regeneration des CARIX-Ionenauschers mit Grünstrom angenommen wird.



**Abbildung 85:** Treibhauspotential pro m<sup>3</sup> Trinkwasser mit Grünstrom (Strommix 2050) des WW Friedrichshagen und verschiedener Varianten der Sulfatentfernung a): CARIX vs. LPRO, b): LPRO bei steigender Sulfatkonzentration im Rohwasser



**Abbildung 86:** Treibhauspotential pro m<sup>3</sup> Trinkwasser mit Grünstrom (Strommix 2050) des WW Stellingen und verschiedener Varianten der Sulfatentfernung

### III.1.6 Anhang Investitions- und Betriebskostenanalyse

#### Grundlagen der Kostenrechnung

Die gesamten Kapitalkosten setzen sich aus Anlagen- und Planungskosten zusammen. Die Anlagenkosten setzen sich aus verschiedenen Investitionsgütern (Bautechnik, Maschinenteknik, Elektro + MSR und Rohre/Behälter) zusammen, denen jeweils eine Abschreibungsdauer nach BMF 1995 [70] zugeordnet wurde (Tabelle 39). Der Kapitaldienst wird linear über die gesamten Kapitalkosten und die Abschreibungsdauer nach LAWA 2005 [57] berechnet. Dafür wurde ein Zinssatz von 3% einbezogen. Die Wartungskosten beziehen sich auf die Investitionssumme und fallen jährlich an.

**Tabelle 39:** Abschreibungsdauern und Wartungskosten der getätigten Investitionen

Investitionsgüter	Abschreibungsdauer	Wartung
Bautechnik	50a	jährlich 0,5% vom Invest
Maschinenteknik	15a	jährlich 2,5% vom Invest
Elektro + MSR	15a	jährlich 2,5% vom Invest
Rohre/ Behälter	30a	jährlich 1,0% vom Invest
Brunnen	12a	jährlich 1,0% vom Invest

Die angesetzten Nettopreise für Energie, Verbrauchsmaterialien und Personal sind in Tabelle 40 angegeben.

**Tabelle 40:** Preise für Strom und Chemikalien sowie Gebühren für Grundwasserentnahme

Parameter	Einheit	Preis (netto)	Bemerkung
Strom	Cent/kWh	20	Schätzung zukünftiger Preis (BWB)
CO <sub>2</sub>	Euro/t	100	Schätzung BWB
Halbgebrannter Dolomit	Euro/t	200	Schätzung BWB
Antiscalant (phosphorhaltig)*)	Euro/t	4.250	Toray (Hersteller)
NaOH (32%)	Euro/t	200	Schätzung KWB
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (70%)	Euro/t	800	Schätzung KWB
HCl (25%)	Euro/t	250	Schätzung KWB
Grundwasserentnahmeentgelt <sup>+</sup> )	Cent/m <sup>3</sup>	31	Aktueller Preis BWB
Membranmodul	Euro/m <sup>2</sup>	30	Schätzung KWB

\*) Die Pilotierung hat gezeigt, dass für die LPRO im WW sowohl p-haltiges als auch p-freies Antiscalant geeignet wäre, während für die LPRO am Brunnen nur p-haltiges Antiscalant geeignet ist. Für die Vergleichbarkeit wurde in dieser Berechnung für beide Szenarien das p-haltige Antiscalant berücksichtigt. Der Preis für das p-freie Antiscalant ist höher (9.280 €/t), allerdings ist die Konzentratentsorgung ggf. günstiger, da kein zusätzliches P dem Konzentrat zugeführt wird.

+) Das Grundwasserentnahmeentgelt wird in der Fallstudie WW Stellingen nicht betrachtet, da die Kosten sich auf das Wasserrecht beziehen und nicht für die reale Fördermenge auflaufen. Deshalb sind die Kosten für die Grundwasserentnahme im WW Stellingen in allen Szenarien identisch und daher vom Vergleich ausgeschlossen.

### Personalkosten

Die Personalkosten der einzelnen Verfahren sind in Tabelle 41 für das WW Friedrichshagen und in Tabelle 42 für das WW Stellingen aufgeführt. Der Personalbedarf (inkl. Wartung) in €-ct m<sup>3</sup> Wasser wurde in enger Zusammenarbeit mit den Betreibern BWB und HW abgeschätzt. Für Verfahren mit einem niedrigen Personalaufwand wurden Kosten von 0,2 ct/m<sup>3</sup>, mit mittlerem Personalaufwand von 0,5 ct/m<sup>3</sup> und mit hohem Personalaufwand von 1,0 ct/m<sup>3</sup> angenommen.

Das CARIX-Verfahren weist im Vergleich zur LPRO 250 dreifach höhere Personalkosten auf. Diese sind einerseits auf den großen zu behandelnden Teilstrom und andererseits auf die benötigte nachgeschaltete Entsäuerung des Vollstrom zurückzuführen.

**Tabelle 41:** Personalkosten für das WW Friedrichshagen

Aufbereitungsschritte	Spez. Preis €-ct/m <sup>3</sup>	CARIX 250		LPRO 250		LPRO 300		LPRO 350	
		m <sup>3</sup> /h	1000 €/a						
Rohwasserförderung	1,0	614	54	250	22	560	50	780	68
Aufbereitung	0,5	614	26	250	11	560	25	780	34
CARIX/LPRO	1,0	3.540	310	1.230	108	2.740	240	3.830	335
CO <sub>2</sub> -Dosierung	0,2	-	-	990	17	2.190	38	3.060	54
Aufhärtung	0,5	2.940	129	990	43	2.190	96	3.060	134
Entsäuerung	0,2	3.540	137	-	-	-	-	-	-
<b>Summe Personal</b>			<b>656</b>		<b>201</b>		<b>448</b>		<b>625</b>

Die LPRO im Werk (WW Stellingen) weist spezifisch geringe Personalkosten auf (1,5 €-ct/m<sup>3</sup>) also die LPRO am Brunnen (3,5 €-ct/m<sup>3</sup>), da sie als wartungsärmer angenommen wird. Allerdings muss ein deutlich größerer Volumenstrom aufbereitet werden, sodass die jährlichen Personalkosten für beide LPRO-Varianten fast identisch sind.

**Tabelle 42:** Personalkosten für das WW Stellingen

Aufbereitungsschritte	Spez. Preis €-ct/m <sup>3</sup>	LPRO im Werk		LPRO am Brunnen	
		m <sup>3</sup> /h	€/a	m <sup>3</sup> /h	€/a
Rohwasserförderung	1,0	27	2.350	15	1.320
Aufbereitung	0,5	27	1.180	15	760
LPRO im Werk	1,5	134	17.610	-	-
LPRO am Brunnen	3,5	-	-	60	18.400
<b>Summe Personal</b>			<b>21.140</b>		<b>20.370</b>

### Investitionskosten

Die benötigte Infrastruktur und damit auch die Investitionskosten wurden jeweils auf die zu behandelnde Spitzenlast im Wasserwerk ausgelegt. Das entspricht einer Aufbereitungskapazität von 10.400 m<sup>3</sup>/a im WW Friedrichshagen. Die Kosten für die LPRO-Anlagen wurden über die Investitionskosten bestehender großtechnische Anlagen in der Trinkwasseraufbereitung abgeschätzt [48], [45], [46], wobei ältere Angaben mit linearer Preissteigerung von 2,5% pro Jahr auf den Betrachtungszeitraum umgerechnet wurden. LPRO-Anlagen mit geringerer Aufbereitungskapazität sind spezifisch etwas teurer als mit höherer Kapazität.

**Tabelle 43:** Investitionskosten für das WW Friedrichshagen

Parameter	CARIX 250 € (netto)	LPRO 250 € (netto)	LPRO 300 € (netto)	LPRO 350 € (netto)	Bemerkung
Zusätzliche Brunnen mit je 67 m <sup>3</sup> /h Förderleistung	4,2 Mio. (12 Brunnen)	1,8 Mio. (5 Brunnen)	3,9 Mio. (11 Brunnen)	5,6 Mio. (16 Brunnen)	Berechnung BWB
Aufbereitung	Keine Erweiterung der bestehenden Wasserwerksinfrastruktur notwendig				BWB
CARIX <sup>+</sup> / LPRO	37 Mio. (3.900 m <sup>3</sup> /h Produkt)	9 Mio. (1.300 m <sup>3</sup> /h Permeat; 7.900 €/m <sup>3</sup> /h)	15 Mio. (2.900 m <sup>3</sup> /h Permeat; 7.000 €/m <sup>3</sup> /h)	39 Mio. (4.000 m <sup>3</sup> /h Permeat; 6.900 €/m <sup>3</sup> /h)	Abschätzung Literatur, KWB, Veolia
Gebäude (280 €/m <sup>3</sup> exkl. Planung)	17,9 Mio. (64.000 m <sup>3</sup> Kubatur)	6,3 Mio. (23.500 m <sup>3</sup> Kubatur)	13,8 Mio. (49.400 m <sup>3</sup> Kubatur)	19,4 Mio. (49.400 m <sup>3</sup> Kubatur)	Dinslaken/ Veolia
Reinwasserbehälter (25.000 m <sup>3</sup> )	15 Mio.				Berechnung BWB
Pumpen (20 Euro/m <sup>3</sup> /h)	381.000%	59.000	131.000	183.000	Berechnung BWB
Filtrative Aufhärtung	5,1 Mio. (16 Filter)	2,6 Mio. (6 Filter)	12,6 (30 Filter)	18,3 (43 Filter)	Berechnung BWB
Physikalische Entsäuerung (800 Euro/m <sup>3</sup> /h)	8,3 Mio.	Keine zusätzlichen Kosten (Entsäuerung am Einlass des Reinwasserbehälters)			Berechnung BWB
Einbindung ins Werk (pauschal)	2 Mio.				Schätzung BWB

+) CARIX inkl. CO<sub>2</sub>-Technik + Lagerung

\*) Gebäude für Sulfatentfernung, Aufhärtung und Entsäuerung

%) Pumpen für CARIX-Variante inkl. Pumpen für Entsäuerung, diese fallen bei LPRO-Varianten weg

**Tabelle 44:** Investitionskosten für das WW Stellingen

Parameter	LPRO im Werk € (netto)	LPRO am Brunnen € (netto)	Bemerkung
Zusätzliche Brunnen mit je 100 m <sup>3</sup> /h Förderleistung	141.000 (anteilig 0,27 Brunnen)	80.000 (anteilig 0,15 Brunnen)	Berechnung HW
Aufbereitung	Keine Erweiterung der bestehenden Wasserwerksinfrastruktur notwendig		HW
LPRO	1,3 Mio. (10.100 €/m <sup>3</sup> /h)	0,8 Mio. (10.100 €/m <sup>3</sup> /h)	KWB, Literatur

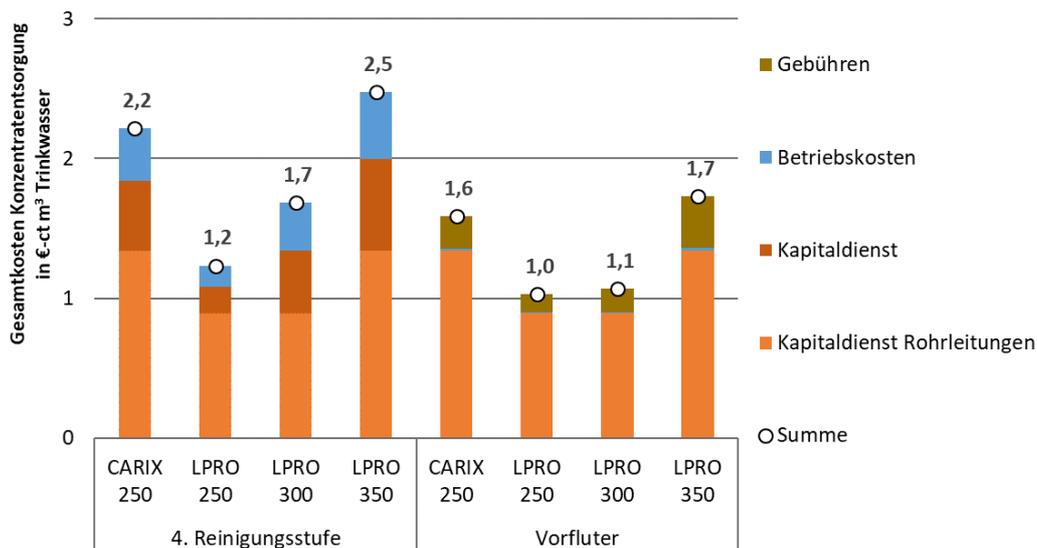
Gebäude (280 €/m <sup>3</sup> exkl. Planung)	168.000 (600 m <sup>3</sup> Kubatur)	112.000 (400 m <sup>3</sup> Kubatur)	Dinslaken/ Veolia
Einbindung ins Werk/ Brunnen	120.000 90 m Leitung + 3 Armaturen	90.000 Redundanzleitung	Schätzung HW

### Konzentratentsorgung

In Tabelle 45 und Abbildung 87 werden die zwei Varianten der Konzentratentsorgung und die zugehörigen Investitions- und Betriebskosten für das WW Friedrichshagen aufgeführt. Eine 6 km Konzentratleitung zum Klärwerk oder Vorfluter muss in jedem Fall gebaut werden. Die Genehmigungsfähigkeit ist für beide Varianten nicht gesichert. Die favorisierte Variante ist die Indirekteinleitung in die 4. Reinigungsstufe ins KW, dort ist die Entsorgung etwas teurer als die Direkteinleitung in den Vorfluter.

**Tabelle 45:** Investitions- und Betriebskosten in € (netto) exklusiv Planung für die verschiedenen Varianten der Konzentratentsorgung (WW Friedrichshagen)

Varianten	Investitionskosten	Betriebskosten	Quelle
1) Indirekteinleitung in 4. Reinigungsstufe Klärwerk	Erweiterung 4. Reinigungsstufe: - CARIX: 4,3 Mio. € - LPRO 250: 1,6 Mio. € - LPRO 300: 3,9 Mio. € - LPRO 350: 5,6 Mio. € + Rohrleitungen (siehe unten)	Verbrauch von Strom, Flockungsmittel, Personal, Wartung, Schlamm Entsorgung - CARIX: 0,3 Mio. €/a - LPRO 250: 0,1 Mio. €/a - LPRO 300: 0,2 Mio. €/a - LPRO 350: 0,3 Mio. €/a	Schätzung KWB, [67]
2) Direkteinleitung in Vorfluter	Nur Rohrleitungen (siehe unten)	Einleitegebühren nach AbwAG für CSB + P: 18 €/Schadeinheit (ermäßigter Satz) - CARIX: 252.000 €/a - LPRO 250: 90.000 €/a - LPRO 300: 114.00 €/a - LPRO 350: 252.000 €/a  Strom: 0,01 kWh/m <sup>3</sup>	Berechnung KWB/BWB
Rohrleitungen zum Klärwerk (V1) bzw. Vorfluter (V2)	- CARIX/ LPRO 350: 14,4 Mio. € für 6 km DN600 Rohrleitung - LPRO 250/ LPRO 300: 9,6 Mio. € für 6 km DN400 Rohrleitung - Pumpen (20 €/m <sup>3</sup> /h)	Strom für Pumpe (15 m Höhe + Rohr widerstand): - CARIX: 83.500 €/a - LPRO 250: 34.200 €/a - LPRO 300: 76.100 €/a - LPRO 350: 106.100 €/a	Berechnung BWB

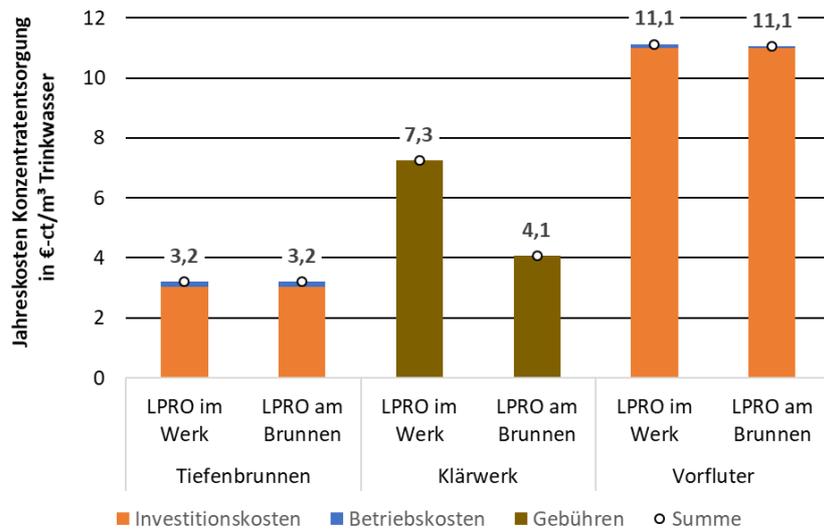


**Abbildung 87:** Gesamtkosten pro m<sup>3</sup> Trinkwasser der verschiedenen Varianten der Sulfatentfernung (WW Friedrichshagen)

Tabelle 46 und Abbildung 88 zeigen die Konzentratentsorgungskosten für das WW Stellingen. Die Konzentratentsorgung im Tiefenbrunnen ist die favorisierte Variante von HW und die günstigste Variante. Die Entsorgung im Klärwerk ist aufgrund der Gebühren im Klärwerk und die Direkteinleitung im Vorfluter aufgrund der hohen Investitionskosten für die lange Rohrleitung deutlich kostenintensiver.

**Tabelle 46:** Investitions- und Betriebskosten für die verschiedenen Varianten der Konzentratentsorgung (WW Stellingen)

Varianten	Investitionskosten	Betriebskosten	Kommentar
1) Verpressung in Tiefenbrunnen	Brunnen: 1,15 Mio. Rohrleitung (1,5 km, DN 100): 1,5 Mio. €	Strom für Pumpe (42 m Förderhöhe): - LPRO im Werk: 1.700 €/a - LPRO am Brunnen: 910 €/a	Berechnung HW
2) Direkteinleitung in Vorfluter	Rohrleitungen (9 km, DN225) + Pumpen: 12,8 Mio. €	Einleitegebühren nach AbwAG Strom für Pumpe (42 m Förderhöhe): - LPRO im Werk: 9.860 €/a - LPRO am Brunnen: 5.520 €/a	Berechnung HW
3) Indirekteinleitung in Klärwerk	Direkteinleitung in Kanal (keine zusätzlichen Kosten)	2,14 Euro/ m <sup>3</sup> (Gebühr nach SAG)	Berechnung HW



**Abbildung 88:** Gesamtkosten pro m<sup>3</sup> Trinkwasser der verschiedenen Varianten der Sulfatentfernung (WW Stellingen)

#### Unsicherheiten mit Monte-Carlo-Simulation

Die Berechnung der Unsicherheitsbereiche für die Investitions- und Betriebskostenanalyse wurde mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation (MCS) durchgeführt. Die Berechnung in der MCS findet anhand von Zufallsstichproben statt, wobei jedes Mal ein anderer Satz von Zufallszahlen zwischen dem minimalen und dem maximalen Wert in Abhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsverteilung verwendet wird. In dieser MCS wurde die Berechnung 10.000 Mal wiederholt, um eine große Anzahl von wahrscheinlichen Ergebnissen (in diesem Fall jährlichen Kosten) zu erzeugen und eine Verteilung aufzustellen.

Die Vorteile der MCS sind i.d.R. präzisere Unsicherheitsbereiche (= kürzere Unsicherheitsbalken) als bei pauschal getroffenen Unsicherheiten, da die einzelnen Faktoren wie Preisspannen von Strom und Chemikalien im Einkauf, Verbrauchsspannen von Strom und Chemikalien sowie Kostenspannen für Personal, Wartung und Kapitaldienst individuell angenommen werden können.

Die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation treffen nur dann zu, wenn die Spannen der Eingangsparameter richtig gewählt wurden. Deshalb wurden diese Parameter zusammen mit den Betreibern und mit einer Literaturrecherche verifiziert.

Für den Einkaufspreis von Chemikalien und Strom ist eine mögliche Preissteigerung von +20% bis +30% (maximaler Wert) bei fast allen Produkten und keine Preisreduktion (Mittelwert = minimaler Wert) angenommen. Ausnahmen bilden hier Strom und Kohlenstoffdioxid, für die aktuelle Preise vorlagen und als Minimalpreis angenommen wurden (Tabelle 47).

Für den Strom- und Chemikalienverbrauch wurde eine Schwankung von  $\pm 30\%$  um den in der Kostenanalyse angenommenen Verbrauchsfaktor berücksichtigt, wenn keine individuellen Annahmen aus anderen Quellen getroffen werden konnten (Tabelle 48 und Tabelle 49). Personalkosten, Wartungskosten und der Kapitaldienst werden pauschal um  $\pm 50\%$  variiert und als minimaler und maximaler Wert der Kostenverteilung angenommen.

Für die Simulation wurden zusätzlich zu den minimalen und maximalen Werten die Form der Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Eingangsparameter definiert. Für Strom- und Chemikalienpreise und Personal- und Investitionskosten wurde eine „Uniform-Verteilung“ angenommen, d.h. alle Werte

zwischen den minimalen und maximalen Werten werden als gleich wahrscheinlich angenommen. Die Verbräuche gehen dagegen mit einer Normalverteilung in die Simulation ein, die auf das 95% Intervall begrenzt wurde. Die Standardabweichung kann in beiden Richtungen unterschiedlich sein und wird berechnet aus  $(\text{Mittelwert} - \text{minimaler Wert})/1.96$  bzw.  $(\text{maximaler Wert} - \text{Mittelwert})/1.96$ .

**Tabelle 47:** Mittlere, minimale und maximale Werte der Energie- und Chemikalienpreise

Parameter	Einheit	Mittelwert	minimaler Wert	maximaler Wert	Kommentar
Strom	Cent/kWh	20	17	24	Min.: 17 €-cent aktueller Wert (BWB) Max.: +20% Preissteigerung
CO <sub>2</sub>	Euro/t	100	90	120	Min.: 90 €/t aktueller Wert (BWB) Max.: +20% Preissteigerung
Halbgebr. Dolomit	Euro/t	200	200	260	
Antiscalant (p-haltig)	Euro/t	4,25	4,25	5,53	
NaOH (32%)	Euro/t	128	128	166	Mittelwert.: aktueller Preis Min.: keine Preissenkung erwartet
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (70%)	Euro/t	800	800	1040	Max.: +30% Preissteigerung
HCl (25%)	Euro/t	500	500	650	
Grundwasser-entnahmeentgelt	Cent/m <sup>3</sup>	31	31	31	keine Änderung erwartbar

**Tabelle 48:** Minimaler und maximaler Energie- und Chemikalienverbrauch (WW Friedrichshagen). Alle Größen sind auf den Zulaufstrom des zugehörigen Behandlungsschrittes bezogen.

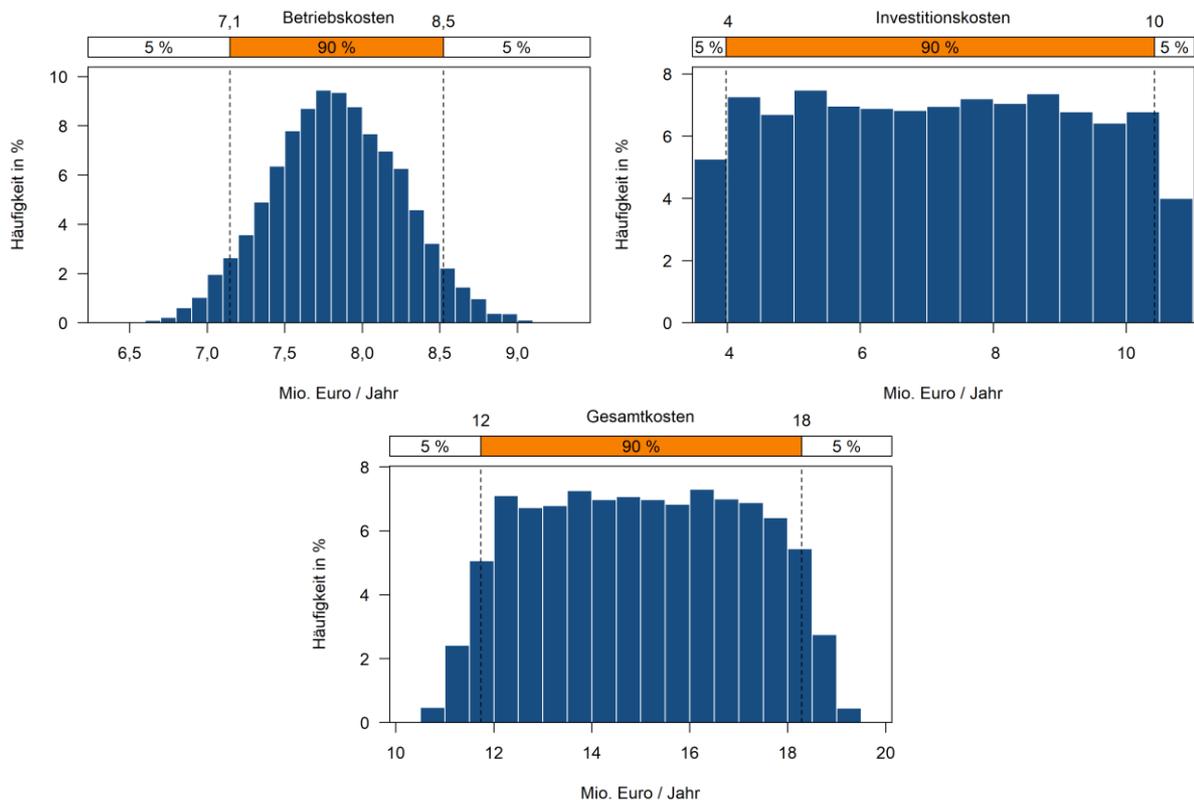
Aufbereitungsschritt	Einheit	Mittelwert	minimaler Wert	maximaler Wert	Kommentar
CARIX	kWh/m <sup>3</sup>	0,26	0,18	0,32	Abschätzung BWB
	kg CO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	0,22	0,20	0,35	Min.: Sauer 2015 [71] Max.: Sauer und Hermann 2019 [45]
LPRO	kWh/m <sup>3</sup> Permeat	0,32	0,31	0,39	Min.: Stetter 2021 [47] Max.: Ruhland 2004 [50]
	g Antiscalant/m <sup>3</sup>	1,9	1,33	2,47	±30% Variation, Dosierempfehlung Hersteller und KWB Pilotversuche
Aufhärtung	kWh/m <sup>3</sup>	0,02	0,02	0,03	+50%
	CARIX g Dolomit/m <sup>3</sup>	65	46	85	±30%
	LPRO g Dolomit /m <sup>3</sup>	16	12	19	±30%
Entsäuerung	CARIX kWh/m <sup>3</sup>	0,05	0,05	0,075	+50%
	LPRO kWh/m <sup>3</sup>	0,04	0,03	0,05	±30%

**Tabelle 49:** Minimaler und maximaler Energie- und Chemikalienverbrauch (WW Stellingen). Alle Größen sind auf den Zulaufstrom des zugehörigen Behandlungsschrittes bezogen.

Parameter	Einheit	Mittelwert	minimaler Wert	maximaler Wert	Kommentar
LPRO im Werk	kWh/m <sup>3</sup> Permeat	0,32	0,31	0,39	Min.: Stetter 2021 [47] Max.: Ruhland 2004 [50]
	g Antiscalant/m <sup>3</sup>	1,9	1,33	2,47	±30% Variation, Dosierempfehlung Hersteller und HW Pilotversuche

LPRO am Brunnen	kWh/m <sup>3</sup>	0,37	0,36	0,45	Prozentuale Variation analog zu LPRO im Werk
	g Antiscalant/m <sup>3</sup>	3,5	2,45	4,55	±30% Variation, Dosierempfehlung Hersteller und HW Pilotversuche

Die detaillierten Ergebnisse der MCS werden beispielhaft für das CARIX-Verfahren in Abbildung 89 aufgezeigt. Dabei fällt auf, dass die Betriebskosten einer Normalverteilung gleichen und die Werte um den Mittelwert deutlich häufiger vorkommen und damit wahrscheinlicher sind. Nach der Berechnung liegen die jährlichen Betriebskosten für das CARIX-Verfahren mit einer Wahrscheinlichkeit von 90% innerhalb 7,1 und 8,5 Mio. €/a (90%-Perzentil). Der jährliche Kapitaldienst der Investitionskosten weist eine Uniform-Verteilung auf und liegen mit einer Wahrscheinlichkeit von 90% innerhalb 4 und 10 Mio. €/a. Die Gesamtkosten resultieren aus den Betriebs- und Investitionskosten mit den entsprechenden Unsicherheitsbereichen und liegen mit einer Wahrscheinlichkeit von 90% zwischen 12 und 18 Mio. €/a.



**Abbildung 89:** Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation - Verteilung der jährlichen Investitions-, Betriebs- und Gesamtkosten am Beispiel des CARIX-Verfahrens am Standort WW Friedrichshagen

Alle Unsicherheitsbalken in den verschiedenen Diagrammen der Kostenrechnung wurden über eine detaillierte MCS errechnet und stellen somit eine statistisch abgesicherte Bestimmung der Unsicherheit unter Berücksichtigung der oben angegebenen Spannen der Eingangsdaten dar.

## III.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gebiete mit erhöhten Konzentrationen an Chlorid, Eisen/Mangan und Sulfat (links, violett schraffiert), Härtebereiche im Grundwasser (rechts), (Bundesanstalt für Gewässerkunde bfg, Hydrologischer Atlas Deutschland, frei zugänglich auf der Website der bfg [8]).....	7
Abbildung 2 Sulfatkonzentration in mg/L für 2010-2020 im Oberflächenwasser und aufbereiteten Trinkwasser (Berliner Wasserbetriebe) ..	8
Abbildung 3: Arbeitspakete des SULEMAN Projektes .....	11
Abbildung 4: Beladung und Regeneration beim CARIX Verfahren (DVGW-Arbeitsblatt W 235-3 [12]).....	12
Abbildung 5: Layer-by-Layer Technologie zur Nanobeschichtung von porösen, kapillaren Ultrafiltrationsmembranen (Schema DVGW-TUHH, nach [20]) .....	14
Abbildung 6: Querschnitte und Kapillardurchmesser der inge UF Multikanal-Hohlfasermembranen (inge) .....	15
Abbildung 7: Foto einer Kapillarmembran und Schema der In-Out-Filtration (inge).....	15
Abbildung 8: Hohlfasermembranen mit variiertem Durchmesser der Kapillaren (inge) .....	18
Abbildung 9: Permeabilitäten und Sulfatrückhalte der modifizierten Membranen mit unterschiedlichen Chlorexpositionen bei der Membranherstellung.....	20
Abbildung 10: Der von Surflay entwickelte NanoCoater zur automatisierten Beschichtung von Hohlfasermembranen (Surflay) .....	22
Abbildung 11: Aufbau der Beschichtungsanlage mit dem NanoCoater (Surflay) .....	22
Abbildung 12: Permeabilität und Rückhalt von Membranen mit Lbl-Beschichtung aus 6 Doppelschichten PAH/PSS; die Beschichtungslösungen wurden auf pH 5,6 oder pH 10 gepuffert, Salzgehalt in der Beschichtungslösung 0,1 M NaCl .....	23
Abbildung 13: Permeabilität und Rückhalt von Membranen mit Beschichtung aus PAH und PMAA, Beschichtung erfolgte bei unterschiedlichen pH Werten.....	24
Abbildung 14: Strukturformeln von PDADMAC und PSS .....	24
Abbildung 15: Permeabilität und Rückhalt beschichteter Membranen in Abhängigkeit der Schichtzahl, bei Layer 8,5 (äußere Schicht PDADMAC) wurde eine zusätzliche Messung durchgeführt .....	25
Abbildung 16: Permeabilität und Rückhalt für Membranen mit Kompositbeschichtung .....	25
Abbildung 17: Permeabilität und Rückhalt von Membranen mit (PAH/PSS) <sub>4</sub> Beschichtung mit Crosslinking durch Glutaraldehyd, Abhängigkeit von der GA-Konzentration (Inkubationszeit: 1h bei Raumtemperatur) .....	26
Abbildung 18: Permeabilität und Rückhalt beschichteter Membranen in Abhängigkeit vom Salzgehalt in der Beschichtungslösung, die Beschichtung besteht aus 8 Doppelschichten PDADMAC/PSS.....	27
Abbildung 19: Permeabilität und Rückhalt der konservierten Membranen vor und nach 4 Wochen trockener Lagerung, Membranen mit 8 Doppelschichten und 0,1 M NaCl beschichtet .....	27
Abbildung 20: Einzelfaser-Modul, hergestellt von inge, für Beschichtungs- und Filtrationsversuche im Labormaßstab .....	29
Abbildung 21: Geometrie eines Moduls für Technikumsversuche, hergestellt von inge .....	29
Abbildung 22: Schematische Darstellung der Versuchsanlage im Labormaßstab (DVGW-TUHH).....	31
Abbildung 23: Schematische Darstellung der Anlage im Technikumsmaßstab (DVGW-TUHH).....	32
Abbildung 24: MgSO <sub>4</sub> -Rückhalt vs. Permeabilität der Lbl modifizierten Kap.-NF („SULEMAN“, rot eingekreist) im Vergleich mit kommerziell verfügbaren NF-Membranen.....	33
Abbildung 25: Links: Verlauf der relativen Signalstärke der Feedlösung und der Permeatlösungen nach Filtration einer PEG-Mischung mit PEGs mit unterschiedlichem Molekulargewicht; Rechts: Errechneter PEG-Rückhalt zu den relativen Laufzeitpunkten des Peakmaximums aus der PEG-Einzelpeakbestimmung; gestrichelte Linien dienen nur zur visuellen Erfassung .....	34
Abbildung 26: Links: Abhängigkeit des MgSO <sub>4</sub> -Rückhalts von der Strömungsgeschwindigkeit für zwei 30 cm - Labormodule; Rechts: Abhängigkeit des MgSO <sub>4</sub> -Rückhalts von der Strömungsgeschwindigkeit über die Membranlänge eines segmentierten Moduls; 4 Segmente à 30 cm, Versuche bei einem Flux von 35 – 40 L/(m <sup>2</sup> h) und Raumtemperatur .....	35
Abbildung 27: Auswirkung der Strömungsgeschwindigkeit auf den LC-OCD-Verlauf bei der Filtration einer PEG-Mischlösung; Filtrationsparameter: Flux: 37 L/(m <sup>2</sup> h), Ausbeute: < 10 %, Raumtemperatur .....	36
Abbildung 28: Relative Werte der Permeabilität und des MgSO <sub>4</sub> -Rückhalts mit steigendem hydraulischem Rückspülflux bezogen auf Ausgangswerte vor dem ersten Rückspülzyklus; $k_{w,0} = 14,0 \pm 0,3 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ , $R_{\text{MgSO}_4,0} = 91,5 \pm 0,9 \%$ .....	37
Abbildung 29: Verlauf der Permeabilität (links) und des Sulfatrückhalts (rechts) über die Filtrationsdauer mit CaSO <sub>4</sub> für die unterschiedlichen Scalingversuche, jeweils Mittelwert aus Versuchen mit zwei Membranen.....	39
Abbildung 30: Verlauf der Permeabilität über die Filtrationsdauer während der Dead-End-Filtration mit SAHA und HSNOM .....	40
Abbildung 31: Permeabilität und SAK <sub>254</sub> -Rückhalt während der DE-Filtration mit hydr. BW .....	40
Abbildung 32: Permeabilität und SAK <sub>254</sub> -Rückhalt bei der Dead-End-Filtration mit anschließendem CEB .....	41
Abbildung 33: Verfahrensschema Wasserwerk Stellingen (HW) .....	42
Abbildung 34 Anaerobe LPRO - Verfahrensschema im großtechnischen Aufbau (HW) .....	43
Abbildung 35 Fließschema der LPRO Pilotanlage bei HW (Zeichnung: KWB) .....	43
Abbildung 36 Auf Feed und Zulauf bezogene Rückhalte; der Feedstrom ergibt sich aus dem Brunnenwasser (Zulauf) und der Rezirkulation des Konzentrats .....	45
Abbildung 37 Druckveränderung der verschiedenen Versuchsphasen (Darstellung der Steigung der Regressionsgeraden über 100 Tage), TMP- Transmembrandruck; $\Delta p$ – hydraulischer Druckverlust .....	47
Abbildung 38 CARIX®-Pilotanlage im Wasserwerk Friedrichshagen, Berlin: Foto der Anlage (links, BWB) und Verfahrensschema (rechts, BWB).....	50
Abbildung 39 Durchbruchkurven der vom Kationenaustauscher entfernten Kationen (A), vom Anionenaustauscher entfernten Anionen (B) und Konzentrationsverlauf der Säurekapazität ( $K_{s4,3}$ ) für 30-6.1, 30-5 und 30-4, $c_0$ = Zulaufkonzentrationen.....	52
Abbildung 40 Normierte Konzentrationsverläufe von Kationen (A) und Anionen (B) im Ablauf beispielhaft für Versuchreihe 30-5.....	53
Abbildung 41 Durchbruchkurven der vom Kationenaustauscher entfernten Kationen (A), vom Anionenaustauscher entfernten Anionen (B) und Konzentrationsverlauf der Säurekapazität (C) für 30-6.1, 45-6 und 15-4 .....	54

Abbildung 42 Durchbruchskurven vom Kationenaustauscher entfernter Kationen (A), vom Anionenaustauscher entfernter Anionen (B) und Verlauf der Säurekapazität (C) für 30-6.1 und 30-6.2 .....	56
Abbildung 43 DOC-Durchbruchskurven (A) und Zulauf-DOC-Fracht sowie adsorbierte und desorbierte DOC-Frachten (B) der CARIX®-Pilotversuchsreihen .....	57
Abbildung 44 Nutzbare Volumenkapazität der Ionenaustauscher für jede Versuchsreihe .....	58
Abbildung 45: LPRO-Anlage im Wasserwerk Friedrichshagen, Berlin: Foto der Anlage (links, BWB/KWB) und Verfahrensschema (rechts, KWB).....	59
Abbildung 46: Steigung der Regressionsgeraden des temperaturkorrigierten Transmembrandrucks, des temperaturkorrigierten hydraulischen Druckverlustes und der normalisierten Permeabilität über 100 Tage für verschiedene Betriebseinstellungen	61
Abbildung 47: Rückhalt der Anlage (schwarz, berechnet mit gemessenen Zulauf- und Permeatwerten) und Rückhalt der Membran (blau, berechnet aus Mischwasser Rezirkulation + Zulauf und Permeatwerten) wichtiger Parameter, zusammengefasst für verschiedene Betriebseinstellungen .....	64
Abbildung 48: Schema einer möglichen großtechnischen Einbindung der LPRO-Anlage (KWB) .....	66
Abbildung 49 Aerobe LPRO - Verfahrensschema im möglichen großtechnischen Aufbau (HW).....	67
Abbildung 50 Auf Feed und Zulauf bezogene Rückhalte; der Feedstrom ergibt sich aus dem Gesamtfiltrat und der Rezirkulation des Konzentrats .....	69
Abbildung 51 Druckveränderung der verschiedenen Versuchsphasen (Darstellung der Steigung der Regressionsgeraden über 100 Tage), TMP- Transmembrandruck; $\Delta p$ – hydraulischer Druckverlust .....	70
Abbildung 52 links – ausgebaute Membranmodule (links Modul 1) kurz nach Versuchsende; rechts – Nahaufnahme Modul 1 mit schleimigen Ablagerungen und bräunlichen Verfärbungen.....	72
Abbildung 53 Blockschema einer großtechnischen Integration der LPRO (= NF); links – Blockschema der Aufbereitung im Wasserwerk inkl. möglicher LPRO; rechts – Blockschema der zweistufigen LPRO, GFIL* = Teilstrom des Gesamtfiltrats (HW).....	73
Abbildung 54: Verlauf von Permeabilität, TMP und $\Delta p$ über das spezifische Permeatvolumen ( $m^3$ Permeat/ $m^2$ Membranfläche), Straße 1; senkrechte schwarze Linien markieren den Bereich der Auswertungen der linearen Regressionen, die rote, gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt der CIP .....	76
Abbildung 55: Steigungen der linearen Regression für die Betriebsparameter in den Versuchsphasen bezogen auf das spezifische Permeatvolumen ( $m^3$ Permeat/ $m^2$ Membranfläche) .....	76
Abbildung 56: Rückhalte unterschiedlicher Ionen in den 5 Versuchsphasen der Straße 1; die rote gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt der CIP .....	77
Abbildung 57: links: Verlauf von Permeabilität, TMP und $\Delta p$ über das spezifische Permeatvolumen ( $m^3$ Permeat/ $m^2$ Membranfläche) in Straße 2; senkrechte Linien markieren den Bereich der linearen Regressionen der einzelnen Versuchsphasen; rechts: Wert der Steigungen der linearen Regression für die Betriebsparameter bezogen auf das spezifische Permeatvolumen .....	79
Abbildung 58: Rückhalte in den Versuchsphasen 4 und 5 der Straße 2 .....	80
Abbildung 59: Verlauf von Permeabilität, TMP und $\Delta p$ über das spezifische Permeatvolumen beider Straßen im WW Friedrichshagen; senkrechte Linien markieren den Bereich der Auswertungen der linearen Regressionen der einzelnen Versuchsphasen .....	81
Abbildung 60: Steigungen der linearen Regression für die Betriebsparameter bezogen auf das spezifische Permeatvolumen .....	81
Abbildung 61: Rückhalte der Kapillar-NF in beiden Straßen der Versuchsanlage im WW Friedrichshagen; senkrechte Linien markieren die jeweiligen VP; *TOC-Permeatkonzentration < 0,5 mg/L.....	82
Abbildung 62 Schema des Vorgehens bei der wasserchemischen Analyse des Verteilungsnetzes [44].....	84
Abbildung 63 $K_{s4,3}$ in mmol/L über $c(SO_4^{2-})$ in mg/L im Trinkwasser des Wasserwerks Friedrichshagens von 2010-2020 (BWB).....	86
Abbildung 64 Lichtmikroskop-Aufnahmen Ionenaustauscherproben – von links: Kationenaustauscher neu und pilotiert, Anionenaustauscher neu und pilotiert .....	87
Abbildung 65 aerobe LPRO Berlin und Hamburg Performancevergleich der Versuchsphasen mit favorisierten Betriebseinstellungen (75-85% Ausbeute, 20 L/ $m^2$ h Flux, mit Antiscalant-Dosierung).....	90
Abbildung 66 Einbindung der LPRO aerob ins Werk mit nachgeschalteter Entsäuerung, Standort Hamburg (HW) .....	90
Abbildung 67: Einbindung der Verfahrensstufe zur Sulfatentfernung (Teilentfaltung, CARIX oder LPRO) mit nachgeschalteter Teilstrom-Aufhärtung und Vollstrom-Entsäuerung, Standort Berlin (BWB, KWB) .....	91
Abbildung 68: Fließbild der CARIX-Variante am WW Friedrichshagen (KWB).....	93
Abbildung 69: Fließbild der LPRO-Variante am WW Friedrichshagen (KWB).....	93
Abbildung 70: Fließbild der LPRO im Wasserwerk Stellingen (KWB, HW).....	95
Abbildung 71: Fließbild der LPRO am Brunnen 18 des WW Stellingen (KWB, HW).....	96
Abbildung 72: Aufteilung des spezifischen Stromverbrauchs für LPRO und Varianten der Kapillar-NF pro $m^3$ Zulauf.....	98
Abbildung 73: Treibhauspotential pro $m^3$ Trinkwasser des WW Friedrichshagen und verschiedener Varianten der Sulfatentfernung a) Szenario 1: CARIX vs. LPRO, b) Szenario 2: LPRO bei steigender Sulfatkonzentration im Rohwasser .....	100
Abbildung 74: Nicht-erneuerbarer kumulierter Primärenergieaufwand pro $m^3$ Trinkwasser des WW Friedrichshagen und verschiedener Varianten der Sulfatentfernung a) CARIX vs. LPRO, b) LPRO bei steigender Sulfatkonzentration im Rohwasser .....	101
Abbildung 75: Treibhauspotential pro $m^3$ Trinkwasser des WW Stellingen und verschiedenen Betriebweisen der LPRO.....	102
Abbildung 76: Nicht-erneuerbarer kumulierter Primärenergieaufwand pro $m^3$ Trinkwasser des WW Stellingen und verschiedener Varianten der Sulfatentfernung .....	102
Abbildung 77: Zusätzliches Treibhauspotential durch LPRO und Kapillar-NF pro $m^3$ TW.....	103
Abbildung 78: Treibhauspotential pro $m^3$ Trinkwasser mit Grünstrom (Strommix 2030) des WW Friedrichshagen und verschiedener Varianten der Sulfatentfernung a) CARIX vs. LPRO, b) LPRO bei steigender Sulfatkonzentration im Rohwasser .....	104
Abbildung 79: Treibhauspotential pro $m^3$ Trinkwasser mit Grünstrom (Strommix 2030) des WW Stellingen und verschiedenen Betriebweisen der LPRO.....	104
Abbildung 80: Investitionskosten für verschiedene Varianten der Sulfatentfernung a) CARIX vs. LPRO, b) LPRO bei steigender Sulfatkonzentration im Rohwasser.....	105

Abbildung 81: Gesamtkosten der Sulfatentfernung pro m<sup>3</sup> Trinkwasser der verschiedenen Varianten der Sulfatentfernung a): CARIX vs. LPRO, b): LPRO bei steigender Sulfatkonzentration im Rohwasser ..... 106

Abbildung 82: Investitionskosten für verschiedene Betriebsweisen der LPRO im WW Stellingen ..... 107

Abbildung 83: Gesamtkosten der Sulfatentfernung pro m<sup>3</sup> Trinkwasser für verschiedene Betriebsweisen der LPRO im WW Stellingen ..... 107

Abbildung 84: Gegenüberstellung der Performance verschiedener Versuchsphasen mittels Steigung der Regressionsgeraden. Links: Verlauf über die Zeit inkl. Regressionsgerade für eine Beispielversuchsphase. Rechts: Druckänderung über 100 Tage (Darstellung der Steigung pro 100 Tage als Balken) drei beispielhafter Versuchsphasen (VP)..... 118

Abbildung 85: Treibhauspotential pro m<sup>3</sup> Trinkwasser mit Grünstrom (Strommix 2050) des WW Friedrichshagen und verschiedener Varianten der Sulfatentfernung a): CARIX vs. LPRO, b): LPRO bei steigender Sulfatkonzentration im Rohwasser ..... 135

Abbildung 86: Treibhauspotential pro m<sup>3</sup> Trinkwasser mit Grünstrom (Strommix 2050) des WW Stellingen und verschiedener Varianten der Sulfatentfernung ..... 135

Abbildung 87: Gesamtkosten pro m<sup>3</sup> Trinkwasser der verschiedenen Varianten der Sulfatentfernung (WW Friedrichshagen)..... 140

Abbildung 88: Gesamtkosten pro m<sup>3</sup> Trinkwasser der verschiedenen Varianten der Sulfatentfernung (WW Stellingen) ..... 141

Abbildung 89: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation - Verteilung der jährlichen Investitions-, Betriebs- und Gesamtkosten am Beispiel des CARIX-Verfahrens am Standort WW Friedrichshagen ..... 143

### III.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Resultierende Rückhalte und Permeabilitäten beschichteter Membranen mit unterschiedlichem Kapillardurchmesser ..... 18

Tabelle 2: Membranen mit veränderten Trenneigenschaften für die Beschichtungstests, inge UF Standardmembran: 100 kD ..... 19

Tabelle 3: Membranen mit veränderten Filtrationseigenschaften und veränderter Hydrophilie, inge UF Standardmembran: Chlorkontaktzeit 1040 ppm\*h ..... 20

Tabelle 4 Anaerobes Untersuchungsprogramm mit den Betriebseinstellungen der relevanten Versuchsphasen; geänderte Einstellungen im Vergleich zur vorherigen Versuchsphase unterstrichen. .... 45

Tabelle 5 Anlagen- und Betriebsparameter der CARIX®-Pilotanlage ..... 51

Tabelle 6 Absolute und spezifische Durchsätze der einzelnen Prozessphasen in m<sup>3</sup> bzw. BV und berechnete Ausbeute in % für alle Versuchsreihen ..... 51

Tabelle 7 Technische Daten LPRO-Pilotanlage Berlin ..... 59

Tabelle 8 Getestete Betriebseinstellungen und aufgenommene Daten während der Pilotierung ..... 60

Tabelle 9 Kriterien zur Durchführung einer chemischen Reinigung nach Dupont und DVGW W 236 (A) ..... 62

Tabelle 10 Zusammensetzung des Zulaufs zur Anlage (Reinwasser Wasserwerk und des Zulaufs zur Membran (Zulauf+Rezirkulation) ..... 63

Tabelle 11 Zusammensetzung des Konzentrates, Analyseergebnisse (Mittelwert) während Betrieb mit phosphonathaltigem Antiscalant, verschiedene Betriebseinstellungen ..... 64

Tabelle 12 Vergleich der Konzentratqualität mit den AbwAG-Vorgaben für Direkteinleitung in Vorfluter ..... 65

Tabelle 13 Aerobes Untersuchungsprogramm mit den Betriebseinstellungen der Versuchsphasen; geänderte Betriebseinstellungen im Vergleich zur vorherigen Versuchsphase unterstrichen. .... 68

Tabelle 14: Ausgewählte Wasserqualitätsparameter im Zulauf zur Versuchsanlage ..... 75

Tabelle 15: Betriebseinstellungen und Konfiguration der Beschichtung für Straße 1; unterstrichene Zahlen kennzeichnen veränderte Betriebsbedingungen der jeweiligen VP ..... 75

Tabelle 16: Betriebseinstellungen und Konfiguration der Beschichtung für Straße 2, unterstrichene Zahlen kennzeichnen veränderte Betriebsbedingungen der jeweiligen VP ..... 78

Tabelle 17: Betriebseinstellungen und Konfiguration der Beschichtung im WW Friedrichshagen; unterstrichene Zahlen kennzeichnen veränderte Betriebsbedingungen der jeweiligen VP ..... 80

Tabelle 18 Grenzkonzentrationen für die Aufbereitung im WW Friedrichshagen ..... 85

Tabelle 19 Angenommene Zulauf-Wasserqualitäten für Szenarien mit 250, 300 und 350 mgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L..... 86

Tabelle 20 Wasserqualität des aufbereiteten Teilstroms und der Mischung ..... 87

Tabelle 21 Totalkapazität eines neuen und pilotierten Kationen- und Anionenaustauschers ..... 88

Tabelle 22 Auszug Wassermatrix der Zulaufwässer zu den Versuchsanlagen: Hamburg, Wasserwerk Stellingen (anaerob: Rohwasser; aerob: Reinwasser) und Berlin, Wasserwerk Friedrichshagen (aerob: Reinwasser) ..... 88

Tabelle 23 Vergleich der Verfahrensoptionen mit favorisierten Betriebseinstellungen ..... 89

Tabelle 24: Wasserbilanz für alle Szenarien am WW Friedrichshagen ..... 94

Tabelle 25: Wasserbilanz für alle Szenarien ..... 97

Tabelle 26: Relevante Eingangsparameter für den Vergleich LPRO mit Kapillar-NF..... 97

Tabelle 27: Datenquellen für Fallstudie 1 und 2 ..... 98

Tabelle 28: Anforderung der Enthärtungsverfahren an das Rohwasser, aus W 235-1 Arbeitsblatt (Oktober 2009) „Zentrale Enthärtung von Wasser in der Trinkwasserversorgung - Teil 1: Grundsätze und Verfahren“, unverändert entnommen für Ionenaustauschverfahren und Membranverfahren, Fußnoten a und d gekürzt..... 111

Tabelle 29: Auswahlkriterien der Enthärtungsverfahren, aus Arbeitsblatt W 235-1 [60] „Zentrale Enthärtung von Wasser in der Trinkwasserversorgung - Teil 1: Grundsätze und Verfahren“, unverändert entnommen für Ionenaustauschverfahren und Membranverfahren, Fußnote gekürzt ..... 114

Tabelle 30: Konkretisierung der Auswahlkriterien zur Verfahrensauswahl für die Sulfatentfernung für die Trinkwasseraufbereitung auf Basis der Ergebnisse der Praxisversuche im SULEMAN-Projekt ..... 115

Tabelle 31 Ausgewählte Parameter im Zulauf der LPRO (aerob und anaerob) in Hamburg ..... 127

Tabelle 32: Rückhalte für TOC und SAK<sub>254</sub> während Dead-End-Filtration mit Kapillar-NF ..... 127

Tabelle 33: Mittlere Zulauf- und Ablaufwasserqualität, sowie SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-, Härte- und K<sub>54,3</sub>-Entfernung der Pilot-Versuchsreihen ..... 128

Tabelle 34: Sachbilanz des Energie- und Chemikalienverbrauchs für das WW Friedrichshagen. Alle Größen sind auf den Zulaufstrom des zugehörigen Behandlungsschrittes bezogen. ....	129
Tabelle 35: Sachbilanz des Energie- und Chemikalienverbrauchs für das WW Stellingen. Alle Größen sind auf den Zulaufstrom des zugehörigen Behandlungsschrittes bezogen. ....	130
Tabelle 36: Schätzung der infrastrukturellen Aufwendungen für die Sulfatentfernung im WW Friedrichshagen.....	131
Tabelle 37: Schätzung der infrastrukturellen Aufwendungen für die Sulfatentfernung im WW Stellingen .....	132
Tabelle 38: Datensätze für Hintergrunddaten.....	133
Tabelle 39: Abschreibungsdauern und Wartungskosten der getätigten Investitionen .....	136
Tabelle 40: Preise für Strom und Chemikalien sowie Gebühren für Grundwasserentnahme .....	136
Tabelle 41: Personalkosten für das WW Friedrichshagen .....	137
Tabelle 42: Personalkosten für das WW Stellingen.....	137
Tabelle 43: Investitionskosten für das WW Friedrichshagen .....	138
Tabelle 44: Investitionskosten für das WW Stellingen .....	138
Tabelle 45: Investitions- und Betriebskosten in € (netto) exklusiv Planung für die verschiedenen Varianten der Konzentratentsorgung (WW Friedrichshagen) .....	139
Tabelle 46: Investitions- und Betriebskosten für die verschiedenen Varianten der Konzentratentsorgung (WW Stellingen) .....	140
Tabelle 47: Mittlere, minimale und maximale Werte der Energie- und Chemikalienpreise.....	142
Tabelle 48: Minimaler und maximaler Energie- und Chemikalienverbrauch (WW Friedrichshagen). Alle Größen sind auf den Zulaufstrom des zugehörigen Behandlungsschrittes bezogen. ....	142
Tabelle 49: Minimaler und maximaler Energie- und Chemikalienverbrauch (WW Stellingen). Alle Größen sind auf den Zulaufstrom des zugehörigen Behandlungsschrittes bezogen. ....	142

### III.4 Literaturverzeichnis

- [1] Zak, D.; Goldhammer, T.; Cabezas, A.; Hupfer, M.; Rossoll, T.; Tittmann, A.; Gelbrecht, J. (2016): Sulfatbelastung nordostdeutscher Binnengewässer. *Wasserwirtschaft - Wassertechnik* (9), S. 22–26.
- [2] BUND: Rettet unser Wasser. BUND, Umweltzeitung für Berlin und Brandenburg 2017 (März 2017), S. 1–3.
- [3] Leibniz-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei (Hg.) (2016): IGB Dossier. Sulfatbelastung der Spree, Berlin.
- [4] Cremer, Nils (2015): Nitrat im Grundwasser. Erftverband.
- [5] Reyer, D.; Schöner, R. (2016): Eine neue Karte zur Sulfatgesteinsverbreitung in Niedersachsen. Mehr Sicherheit bei Erdwärmebohrungen. In: *bbr. Leitungsbau, Brunnenbau, Geothermie* 67 (2), S. 22–67.
- [6] Bannick, C.; Engelmann, B.; Fendler, R.; Frauenstein, J.; Ginzky, H.; Hornemann, C.; Ilvonen, O.; Kirschbaum, B.; Penn-Bressel, G.; Rechenberg, J.; Richter, S.; Roy, L.; Wolter, R. (2008): Grundwasser in Deutschland. In: *Reihe Umweltpolitik - BMU*, S. 1–72.
- [7] Bundesministerium für Gesundheit: Trinkwasserverordnung. TrinkwV, Änderung 2021. Online: <https://www.bundesgesundheitsministerium.de/service/begriffe-von-a-z/t/trinkwasser.html>, letzter Zugriff 29.08.2022
- [8] Bundesanstalt für Gewässerkunde, Hydrologischer Atlas Deutschland. Online: <https://geoportal.bafg.de/mapapps/resources/apps/HAD/index.html?lang=de>, letzter Zugriff 29.08.2022
- [9] Silva, R.; Cadorin, L.; Rubio, J. (2010): Sulphate ions removal from an aqueous solution. I. Co-precipitation with hydrolysed aluminum-bearing salts. In: *Minerals Engineering* 23 (15), S. 1220–1226. DOI: 10.1016/j.mineng.2010.08.016.
- [10] Coustet, M.; Irigoyen, J.; Garcia, T.A.; Murray, R. A.; Romero, G.; Susana Cortizo, M. et al. (2014): Layer-by-layer assembly of polymersomes and polyelectrolytes on planar surfaces and micro-sized colloidal particles. In: *Journal of colloid and interface science* 421, S. 132–140. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.01.038.
- [11] Dördelmann, O; Koch, T; Rosentreter, G. (2015): Enthärtung von 50°C hartem Trinkwasser. *Energie Wasser Praxis* (11), S. 24–29.
- [12] DVGW: W 235-3 (A) 2012, Zentrale Enthärtung in der Trinkwasserversorgung - Teil 3: Ionenaustauschverfahren. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches.
- [13] DVGW, 2017. Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren. DVGW Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Band 6, 2017. 2. Auflage. München: Deutscher Industrieverlag. ISBN 3835673203.
- [14] Hagen, K.; Höll, W. (2009): Das CARIX-Verfahren – eine langjährig erprobte Technologie. *GWF* 150.
- [15] Veolia (2021). Vorrichtung zur Wasseraufbereitung mit Ionenaustauschern und nachgeschalteter Membranentsalzung und Regeneration im Kreislaufverfahren. Veolia Water Technologies Deutschland GmbH. D. P.-u. Markenamt. Deutschland. EP21 18 3670.5.
- [16] Lipp, P.; Gronki, T.; Lanfervoss, A.; Baldauf, G. (2011): Sulphate Removal from Ground Water - A Case Study. *GWF International* (1), S. 46–51.
- [17] Peyratout, C.; Dähne, L. (2004): Tailor-Made Polyelectrolyte Microcapsules: From Multilayers to Smart Containers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, S. 3762–3783.

- [18] Ahmadiannamini, P.; Li, X.; Goyens, W.; Meesschaert, B.; Vanderlinden, W.; De Feyter, S.; Vankelecom, I.F.J. (2012): Influence of polyanion type and cationic counter ion on the SRNF performance of polyelectrolyte membranes. *Journal of Membrane Science* 403-404, S. 216–226. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.02.052.
- [19] Menne, D. et al. 2016. Regenerable polymer/ceramic hybrid nanofiltration membrane based on polyelectrolyte assembly by layer-by-layer technique. *Journal of Membrane Science* 520, 924-932. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.048>
- [20] Stumme, J.; Ashokkumar, O.; Ernst, M.: Evaluation of PE layering of step by step LbL-coated hollow fiber membranes. *Tagungsband GDCh Tagung Wasser 2021*
- [21] Dizge et al. 2018. Biocatalytic and salt selective multilayer polyelectrolyte nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science* 549, 357-365. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.026>
- [22] De Grooth, J. et al. 2015. The role of ionic strength and odd–even effects on the properties of polyelectrolyte multilayer nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 475, 311-319. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.044>
- [23] Malaisamy, R.; Bruening, M. L. 2005. High-Flux Nanofiltration Membranes Prepared by Adsorption of Multilayer Polyelectrolyte Membranes on Polymeric Supports. *Langmuir* 2005, 21, 23, 10587–10592. DOI: 10.1021/la051669s
- [24] Ghostine, R.A. et al. 2013. Asymmetric Growth in Polyelectrolyte Multilayers. *J. Am. Chem. Soc.* DOI: <dx.doi.org/10.1021/ja401318m>
- [25] De Grooth, J. et al. 2015. Long term physical and chemical stability of polyelectrolyte multilayer membranes. *Journal of Membrane Science* 489, 153-159. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.031>
- [26] Gregurec, D. et al. 2015. Stability of polyelectrolyte multilayers in oxidizing media: a critical issue for the development of multilayer based membranes for nanofiltration. *Colloid and Polymer Science* 293, 381–388. DOI: 10.1007/s00396-014-3423-5
- [27] Scopus Datenbank, Online: <https://www.scopus.com> , abgerufen am 05.05.2022
- [28] Stumme, J.; Ashokkumar, O.; Dillmann, S.; Niestroj-Pahl, R.; Ernst, M.: Theoretical Evaluation of Polyelectrolyte Layering during Layer-by-Layer Coating of Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes. *Membranes* 2021, 11, 106. <https://doi.org/10.3390/membranes11020106>
- [29] Mergel, D.; Ernst, S.; Jacki, E.; Claasen, L. M.; Stumme, J.; Wendler, B.: Sulfathaltige Grundwässer durch Nanofiltration nutzbar machen – aerobe und anaerobe Verfahrensvarianten. *energie|wasser-praxis* 3/2021, S. 42-49
- [30] Stumme, J., Wendler, B.; Ernst, M. (2020): Stability of LbL coated membranes against high ionic strength solutions, Melpro, Prag Online Conference, Conference Proceedings
- [31] Höll, W.H.; Feuerstein, W. 1986: Partial demineralization of water by ion exchange using carbon dioxide as regenerant part III: field tests for drinking water treatment [online]. *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, 4(2), 147-153. ISSN 01676989. DOI:10.1016/0167-6989(86)90009-7
- [32] Höll, W.H.; Hagen, K. 1992: Municipal Drinking Water Treatment by the CARIX Ion Exchange Process [online], 136-143. DOI: 10.1007/978-94-011-2864-3\_18
- [33] Höll, W.H.; Hagen, K. 2002: Partial demineralisation of drinking water using carbon dioxide regenerated ion exchangers [online]. *Water Supply*, 2(1), 57-62. ISSN 1606-9749. DOI: 10.2166/ws.2002.0007

- [34] Greenleaf, J.E.; SenGupta, A.K. 2012: Carbon Dioxide Regeneration of Ion Exchange Resins and Fibers: A Review [online]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 30(4), 350-371. ISSN 0736-6299. DOI: 10.1080/07366299.2012.686859
- [35] Höll, W.H., 1985. Entwicklung und Grundlagen eines neuen Verfahrenskonzepts zur Teilentsalzung von Wasser mit Ionenaustauschern unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid als Regenerierchemikalie. Habilitation. Karlsruhe.
- [36] Wilson, A.L., 1959. Organic fouling of strongly basic anion-exchange resins [online]. *Journal of Applied Chemistry*, 9(7), 352-359. ISSN 00218871. DOI: 10.1002/jctb.5010090702
- [37] Abrams, I.M., 1982. Organic Fouling of ion Exchange Resins. In: *Physicochemical Methods for Water and Wastewater Treatment, Proceedings of the Third International Conference*, Elsevier, S. 213-224. ISBN 9780444420671.
- [38] Gönder, Z.B.; Kaya, Y.; Vergili, I.; Barlas, H. 2006: Capacity loss in an organically fouled anion exchanger [online]. *Desalination*, 189(1-3), 303-307. ISSN 00119164. DOI: 10.1016/j.desal.2005.07.012
- [39] Rokicki, C.A., 2013. The regeneration and fouling of bicarbonate-form anion exchange resins. Dissertation. Florida.
- [40] Sun, J.; Li, X.; Quan, Y.; Yin, Y.; Zheng, S. 2015: Effect of long-term organic removal on ion exchange properties and performance during sewage tertiary treatment by conventional anion exchange resins [online]. *Chemosphere*, 136, 181-189. Chemosphere. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.05.002
- [41] Dupont (2019). FilmTec™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual.
- [42] DVGW (2014). W 236 (A) - Nanofiltration und Niederdruckumkehrosmose in der zentralen Trinkwasseraufbereitung. ENTWURF Technische Regel Arbeitsblatt. Bonn, Germany, DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
- [43] AbwAG. Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer in der Fassung der Bekanntmachung vom 18. Januar 2005 (BGBl. I S. 114), zuletzt geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 22. August 2018 (BGBl. I S. 1327)
- [44] Kumm, A., 2020. Wasserchemische Analyse des Trinkwasserverteilungsnetzes der BWB und Ermittlung von Grenzkonzentrationen für die weitergehende Aufbereitung durch eine Sulfatentfernung bzw. Teilenthärtung. Masterarbeit an der Technischen Universität Berlin, Fachgebiet Wasserreinhaltung, Institut für Technischen Umweltschutz.
- [45] Sauer, U.; Hermann G. (2019). "Das Wasserwerk Moos." *wwt Wasserwirtschaft Wassertechnik* 6/2019.
- [46] Urban (H2U), F. (2020). E-Mail Kontakt.
- [47] Stetter, D. (2021). E-Mail Kontakt. Berlin.
- [48] Müller, U.; Baldauf, G.; Osmera, S.; Götsche, R. (2009): Erfassung und Bewertung von Nanofiltrations und Niederdruckumkehrosmoseanlagen in der öffentlichen Wasserversorgung in Deutschland. Karlsruhe, Germany, DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (TZW). Band 39.
- [49] Götz, T.; Hörsken, M. (2010). "Nanofiltrationsanlage sichert Qualität - Inbetriebnahme im Teillastbetrieb: Das Nanofiltrationsverfahren im Wasserwerk Löhnen – größte kommunal genutzte Anlage Deutschlands." *wwt Wasserwirtschaft Wassertechnik* 12/2010.

- [50] Ruhland, A. (2004). Entscheidungsunterstützung zur Auswahl von Verfahren der Trinkwasseraufbereitung an den Beispielen Arsenentfernung und zentrale Enthärtung, Technische Universität Berlin.
- [51] Burhan, S.; Srocka, M.; Ciroth, A.; Recanati, F. (2019): Life Cycle Inventories of Chemicals. ecoinvent 3 (v. 3.6 Ecoinvent 3 Master Data Base). Dübendorf, Swiss Centre for Life Cycle Inventories.
- [52] ISO 14040 (2006). Environmental management - Life Cycle Assessment - Principles and framework. Geneva, Switzerland, International Standardisation Organisation.
- [53] IPCC (2014). Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Geneva, IPCC.
- [54] VDI (2012). Kumulierter Energieaufwand - Begriffe, Berechnungsmethoden VDI 4600:2012-01. V. D. I. e.V. Berlin, Beuth Verlag GmbH.
- [55] Fritsche, U.; Greß H.-W. (2018): Der nichterneuerbare kumulierte Energieverbrauch und THG-Emissionen des deutschen Strommix im Jahr 2016 sowie Ausblicke auf 2020 bis 2050. Darmstadt, Internationales Institut für Nachhaltigkeitsanalysen GmbH.
- [56] Icha, P.; Lauf, T. (2022). Entwicklung der spezifischen Treibhausgas-Emissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990 - 2021. Dessau-Roßlau, Umweltbundesamt. 15/2022.
- [57] LAWA (2005). Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien). Berlin, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser.
- [58] DVGW (2000). Arbeitsblatt W 626: Dosieranlagen für Natriumhydroxid. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches.
- [59] DVGW (2018). Arbeitsblatt W 214-5 (A ). Teil 5: Planung und Betrieb von Anlagen zu Ausgasung von Kohlenstoffdioxid. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches.
- [60] DVGW (2004). Arbeitsblatt W 216 2004: Versorgung mit unterschiedlichen Trinkwässern. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches.
- [61] DVGW (2009) Arbeitsblatt W 235-1: Zentrale Enthärtung von Wasser in der Trinkwasserversorgung - Teil 1: Grundsätze und Verfahren. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches.
- [62] Ministerium für Ländliche Entwicklung, Umwelt und Landwirtschaft Land Brandenburg 2019: Bewirtschaftungserlass Sulfat (Spree). Online: <https://mluk.brandenburg.de/sixcms/media.php/9/Bewirtschaftungserlass-Sulfat.pdf> abgerufen am 24.07.2022
- [63] Landesamt für Umwelt Brandenburg 2019: Ermittlung von Zielwerten für die Spree für den Parameter Sulfat. Abschlussbericht. Online: <https://mluk.brandenburg.de/sixcms/media.php/9/Endbericht-Sulfatprognosemodell-Spree.pdf> abgerufen am 24.07.2022
- [64] Land Brandenburg 2021: Niedrigwasser 2018 und 2019 in den Flussgebieten Schwarze Elster, Spree und Lausitzer Neiße. Online: <https://lfu.brandenburg.de/sixcms/media.php/9/Lfu-Niedrigwasserbericht2021.pdf> abgerufen am 24.07.2022
- [65] Arbeitsgemeinschaft "Wasserwirtschaftliche Folgen des Braunkohleausstieges in der Lausitz" Online: [www.kohleausstieg-lausitz.de](http://www.kohleausstieg-lausitz.de) abgerufen am 24.07.2022
- [66] SpreeWasser:N, BMBF-Projekt. Online: [www.spreewasser-n.de](http://www.spreewasser-n.de) abgerufen am 24.07.2022

- [67] Remy, C. (2013). Life Cycle Assessment and Life Cycle Costing of tertiary treatment schemes  
Project acronym: OXERAM 2. Berlin, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH.
- [68] Ciais, P.; Sabine, C. et al (2013): Carbon and Other Biogeochemical Cycle. Climate Change 2013:  
The Physical Science Basis. Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate  
Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [69] Althaus, H.-J.; Chudacoff, M.; Hischier, R.; Jungbluth, N.; Osses, M.; Primas, A. (2007). Life Cycle  
Inventories of Chemicalsecoinvent report No. 8, v2.0. Dübendorf, Schweiz, EMPA Dübendorf,  
Swiss Centre for Life Cycle Inventories.
- [70] BMF (1995). AfA-Tabelle für den Wirtschaftszweig "Energie- und Wasserversorgung". § 193ff  
AO, § 7 Abs 1 EStG, § 193 AO. J. GmbH. Berlin.
- [71] Sauer, U. (2015). CARIX® / LPRO - Friedrichshagen. Bayreuth, Veolia Water Technologies  
Deutschland GmbH.

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel Aufbereitung von Grundwässern mit erhöhtem Sulfatgehalt: Innovative Optionen und Grenzen eines ressourcen- und insbesondere energieeffizienten Trinkwassermanagements	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Dr. Wendler, Barbara Stumme, Jakob Prof. Ernst, Mathias Dr. Sperlich, Alexander Benne, Paul Gnirß, Regina Mergel, Dorothea Ernst, Sebastian Jährig, Jeannette Conzelmann, Lea Dr. Remy, Christian Dr. Miehe, Ulf Niestroj-Pahl, Robert Dr. habil. Dähne, Lars Krug, Michaela Heijnen, Martin	5. Abschlussdatum des Vorhabens Februar 2022
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation Bericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) DVGW-Forschungsstelle TUHH, Am Schwarzenberg-Campus 3, 21073 Hamburg Berliner Wasserbetriebe AöR, Neue Jüdenstraße 1, 10179 Berlin Hamburger Wasserwerke GmbH, Billhorner Deich 2, 20539 Hamburg Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, Cicerostr. 24, 10709 Berlin Surflay Nanotec GmbH, Max-Planck-Str. 3, 12489 Berlin Inge GmbH, Flurstraße 27, 86926 Greifenberg	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03ET1574 A bis F
	11. Seitenzahl 152
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 53107 Bonn	13. Literaturangaben 71
	14. Tabellen 49
	15. Abbildungen 89
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	

## 18. Kurzfassung

Das Verbundvorhaben SULEMAN wurde vor dem Hintergrund steigenden Wasserbedarfs in verschiedenen Regionen/ Ballungsgebieten in Deutschland und der Notwendigkeit der Nutzung von Sulfat-haltigen Grundwässern zur Trinkwasseraufbereitung durchgeführt. Zur Verringerung der Sulfatkonzentration (Grenzwert TrinkwV < 250 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L) bei der Aufbereitung von Grundwasser zu Trinkwasser sind grundsätzlich zwei kommerziell verfügbare Verfahren geeignet, die Niederdruck-Umkehrosmose (LPRO) und das Ionenaustauschverfahren CARIX®. Beide Verfahren haben einen hohen spezifischen Energiebedarf (hohe Betriebsdrücke, Reinigungszyklen, Überströmgeschwindigkeiten, etc.). Die zukünftige Entfernung von Sulfat wird also den Energieverbrauch der Trinkwasseraufbereitung an den betroffenen Standorten deutlich erhöhen. Im Sinne der Optimierung des Energieeinsatzes in Deutschland ist es daher wichtig, dass Wasserversorgungsunternehmen (WVU) über die energieeffizienteste Lösung informiert sind.

Für beide genannte Technologien bestanden bei Projektbeginn Wissenslücken bei der Anwendung zur Sulfatentfernung. Es war unklar, welches Verfahren in Abhängigkeit der Rohwasserbeschaffenheit (Redoxpotential, Säurekapazität, DOC-Gehalt, Ionenstärke, etc.) energieeffizient und wirtschaftlich eingesetzt werden kann. Die Verfahren wurden daher in den Wasserwerken der Berliner Wasserbetriebe und Hamburg Wasser in Pilotanlagen mit variablen Betriebsvarianten getestet und optimiert. Zum Einsatz kam auch die bisher in Deutschland nicht etablierte anaerobe LPRO-Teilstrombehandlung. Die generierten Daten gingen schließlich in eine vergleichende Ökobilanz (Life Cycle Assessment) ein, bei der auch die Lebens-Zyklus-Kosten, u.a. Energiekosten, berücksichtigt wurden.

Neben diesen „State of the Art“ Technologien wurde das Potenzial eines innovativen Membranverfahrens (Kapillar-NF) untersucht. Bei diesem Ansatz wird eine Hohlfaser UF-Membran mittels Layer-by-Layer (LbL) mit Polyelektrolyten beschichtet. Das neue Verfahren wurde in kleintechnischen Versuchen in zwei Wasserwerken getestet. Übergreifendes Projektziel war weiterhin die Entwicklung einer Handlungsempfehlung für die deutsche Wasserwirtschaft zur energieeffizienten Sulfatentfernung aus Rohwässern der Trinkwasserversorgung.

Im SULEMAN-Projekt wurden erstmals zwei industriell verfügbare Trinkwasser-Aufbereitungsverfahren mit dem Ziel der energieeffizienten Sulfatentfernung aus Grundwasser unter verschiedenen Rohwasserqualitäten (Standort Stellingen, Hamburg und Friedrichshagen, Berlin) evaluiert. Sowohl die LPRO als auch CARIX® sind grundsätzlich zur Sulfatentfernung geeignet. Die LPRO kann dabei sowohl mit anaeroben Grundwasser direkt am Brunnen als auch aerob nach der konventionellen Enteisung/Entmanganung im Wasserwerk betrieben werden. Auf Basis der Pilotversuche zeigte sich eine höhere Stabilität und auch Flexibilität des LPRO-Verfahrens im aeroben Betrieb im Vergleich zum anaeroben Betrieb. Bei ersterem konnten Ausbeuten von ≥ 80% mit phosphathaltigen oder phosphatfreien Antiscalanten (AS) erzielt werden. Hinsichtlich des LPRO-Fouling ergaben sich in Hamburg im aeroben Betrieb bei vorwiegend anorganischem Fouling keine Unterschiede was die Wahl des AS anging. In der anaeroben LPRO zeigten sich hingegen Vorteile für das phosphathaltige AS. Beim phosphatfreien AS im anaeroben Betrieb ergaben sich Hinweise auf verstärktes, organisches Fouling bzw. Biofouling; gleiches gilt für höhere Zulaufkonzentrationen von natürlicher Organik (NOM) auch im aeroben Betrieb in Berlin.

Der LPRO-Rückhalt für Sulfat liegt für beide Betriebsarten (aerob/anaerob) bei >98%, wohingegen mit CARIX® bei der vorliegenden Wasserqualität max. 60% Rückhalt möglich waren; die maximal erreichbaren Ausbeuten liegen unter den gewählten Versuchsbedingungen für beide Verfahren bei etwa 80%. Durch die Praxisversuche im Berliner WW Friedrichshagen wurde die positive Korrelation zwischen der Zulaufkonzentration an Hydrogencarbonat (K<sub>s4,3</sub>-Wert) und der zu erreichenden Sulfatentfernung für das CARIX®-Verfahren offenbar. U.a. limitiert dies den Einsatz einer ausschließlichen CARIX®-Stufe in Berlin auf maximale Sulfat-Zulaufkonzentrationen von < 300 mg/L. Beide Verfahren entfernen neben Sulfat auch Härte sowie andere Wasserinhaltsstoffe. Auch deshalb wird eine nachgeschaltete physikalische Entsäuerung bzw. Aufhärtung nötig.

Im direkten Vergleich des Life-Cycle-Assessment ergeben sich Vorteile hinsichtlich der Emission von Treibhausgasen sowie der spezifischen Kosten für die LPRO. Das Treibhauspotential wird vorwiegend durch den Strombedarf verursacht. Dieser steigt im Vergleich zur bisherigen Wasseraufbereitung bei der Sulfatentfernung durch CARIX® auf etwa das Doppelte (einschließlich der benötigten nachgeschalteten Schritte Aufhärtung und Entsäuerung), bei der Sulfatentfernung durch LPRO um etwa ein Viertel (einschließlich physikalische Entsäuerung). Diese Aussage gilt für gleiche Zulaufkonzentrationen von Sulfat (250 mg/L) mit dem Ziel der Senkung auf 220 mg/L und berücksichtigt keine resultierenden, ggf. positiven Auswirkungen der Verfahren auf andere Wasserinhaltsstoffe. Die Säurekapazität des Berliner Rohwassers ist mit K<sub>s4,3</sub> = 3 mmol/L vergleichsweise niedrig, was die Leistung des CARIX®-Verfahrens für diesen Anwendungsfall begrenzt.

Für das neue Verfahren der Kapillar-NF konnte die LbL-Membranbeschichtung auf den technischen Modulmaßstab übertragen werden und eine entsprechende kleintechnische Anlage an zwei Wasserwerksstandorten über einen längeren Zeitraum (mehrere Wochen bzw. Monate) stabil betrieben werden. Der Energiebedarf des neuen Verfahrens ist zurzeit noch höher als bei der konventionellen NF. Dies ist der Modulform (Hohlfasermembranen) geschuldet, die für höhere Sulfatrückhalte mit einer hohen Überströmgeschwindigkeit betrieben werden muss, was entsprechenden Energiebedarf zur Folge hat. Eine Weiterentwicklung der Kapillar-NF-Technik mit integrierten Spacern könnte den Energiebedarf für die Sulfatentfernung senken. Die LbL-Membranen zeigen klare Vorteile gegenüber der konventionellen LPRO. Durch die Rückspülbarkeit, die bei konventioneller LPRO nicht gegeben ist, kann der Deckschichtbildung bspw. durch organische Wasserinhaltsstoffe effektiv entgegengewirkt werden. Weiterhin scheint bei gewissen Wasserqualitäten ein Betrieb auch ohne Antiscalanten möglich.

## 19. Schlagwörter

Grundwasser, Sulfat, Trinkwasser, Anaerobe Aufbereitung, Niederdruck-Umkehrosmose, Nanofiltration, Membranmodifikation, Ionenaustausch, CARIX, Ökobilanz, Life Cycle Assessment

## 20. Verlag

## 21. Preis

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN planned	2. type of document (e.g. report, publication) final report
3. title Treatment of groundwater with increased sulfate concentration: Innovative options and limits of a resource and energy efficient drinking water management system	
4. author(s) (family name, first name(s)) Dr. Wendler, Barbara Stumme, Jakob Prof. Ernst, Mathias Dr. Sperlich, Alexander Benne, Paul Gnirß, Regina Mergel, Dorothea Ernst, Sebastian Jährgig, Jeannette Conzelmann, Lea Dr. Remy, Christian Dr. Miehe, Ulf Niestroj-Pahl, Robert Dr. habil. Dähne, Lars Krug, Michaela Heijnen, Martin	5. end of project February 2022
	6. publication date
	7. form of publication Report
8. performing organization(s) (name, address) DVGW-Forschungsstelle TUHH, Am Schwarzenberg-Campus 3, 21073 Hamburg Berliner Wasserbetriebe AöR, Neue Jüdenstraße 1, 10179 Berlin Hamburger Wasserwerke GmbH, Billhorner Deich 2, 20539 Hamburg Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, Cicerostr. 24, 10709 Berlin Surflay Nanotec GmbH, Max-Planck-Str. 3, 12489 Berlin Inge GmbH, Flurstraße 27, 86926 Greifenberg	9. originator's report no.
	10. reference no. 03ET1574 A to F
	11. no. of pages 152
12. sponsoring agency (name, address)  Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) 53107 Bonn	13. no. of references 71
	14. no. of tables 49
	15. no. of figures 89
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	

18. abstract

The background of the joint project SULEMAN is the increasing water demand in various regions and urban agglomerations in Germany and the need to use sulfate-containing groundwater for drinking water production. In principle, two commercially available processes are suitable for the reduction of sulfate concentration (limit value in drinking water < 250 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L) during production of drinking water from groundwater: low-pressure reverse osmosis (LPRO) and the ion exchange process CARIX®. Both processes have a high specific energy requirement due to high operating pressures, cleaning cycles, flow rates, etc. The removal of sulfate will significantly increase the energy consumption of drinking water production at the affected sites. In terms of optimizing energy use, it is therefore important that water supply companies get information about the most energy-efficient treatment.

At the project start, knowledge gaps existed for both of the above-mentioned technologies concerning sulfate removal. It was unclear which process could be used in an energy-efficient and economical way, dependent on raw water quality (redox potential, acid capacity, concentration of dissolved organic carbon, ionic strength, etc.). Different operation variants of both processes were, therefore, tested and optimized in pilot plants at the waterworks of the German water suppliers - Berliner Wasserbetriebe and Hamburg Wasser. The anaerobic LPRO partial flow treatment, not previously established in Germany, was also investigated. The data generated was finally used for a comparative life cycle assessment, in which the life cycle costs, including energy costs, were taken into account.

In addition to these "state of the art" technologies, the potential of a new membrane process (capillary NF) was examined. In this approach, a hollow-fiber UF membrane is coated with polyelectrolytes using layer-by-layer technology (LbL). The new process was tested in technical scale trials in two waterworks. The overarching project goal was the development of recommendations for water suppliers and related companies for energy-efficient sulfate removal in drinking water production.

In the SULEMAN project, two commercially available drinking water treatment processes were evaluated for the first time, regarding energy-efficient sulfate removal from groundwater with different raw water qualities (locations Stellingen, Hamburg and Friedrichshagen, Berlin). Both LPRO and CARIX® are, in general, suitable for sulfate removal. LPRO can be operated both with anaerobic groundwater directly at the groundwater well and aerobically after conventional iron/manganese removal in the waterworks. Based on the pilot tests, a higher stability and flexibility of the LPRO process in aerobic operation was shown compared to anaerobic operation. In aerobic operation, yields of ≥ 80% could be achieved with phosphate-containing and phosphate-free antiscalants (AS). During aerobic operation in Hamburg, with predominantly inorganic fouling in the LPRO, no difference was observed regardless of the choice of AS. Conversely, in anaerobic LPRO, advantages were shown for the phosphate-containing AS. In the case of phosphate-free AS during anaerobic operation, there were indications of increased organic fouling or biofouling; the same case of biofouling applies to aerobic operation in Berlin with higher concentrations of natural organic matter (NOM).

Sulfate retention in LPRO is >98% for both operating variants (aerobic/anaerobic), whereas with CARIX® a maximum retention of 60% was possible with the given water quality; the maximum achievable yields are about 80% under the given experimental conditions for both processes. The tests in the Berlin waterworks Friedrichshagen revealed a positive correlation between the feed concentration of hydrogen carbonate (acid capacity, K<sub>s4,3</sub>) and the sulfate removal achieved in the CARIX® process. Among other things, this limits the use of an exclusive CARIX® stage in Berlin to maximum sulfate feed concentrations of < 300 mg/L. In addition to sulfate, both processes also remove hardness and other water constituents. This is one of the reasons why a subsequent physical deacidification or hardening is necessary.

In a direct comparison via life cycle assessment, LPRO shows advantages in terms of greenhouse gas emissions and specific costs. The global warming potential is primarily controlled by the electricity demand. Compared to the existing water treatment without sulfate removal, this is doubled with sulfate removal by CARIX® (including the required subsequent steps of hardening and deacidification), and increases by about a quarter with sulfate removal by LPRO (including physical deacidification). This result applies to equal feed concentration of sulfate (250 mg/L) with the aim of reducing it to 220 mg/L and does not take into account any resulting, possibly positive, effects of the process on other water constituents. The acid capacity of the Berlin raw water is comparatively low at K<sub>s4,3</sub> = 3 mmol/L, thereby limiting the performance of the CARIX® process for this application.

For the new membrane process (capillary NF), the LbL membrane coating could be transferred to the technical module scale. A corresponding technical scale system has shown stable operation at two waterworks locations over a relevant period of time (several weeks / months). The energy requirement of the new process is currently still higher than that of conventional NF. This is due to the geometry of the membrane module (hollow fiber membranes), which must be operated at a high crossflow velocity to obtain high sulfate retention, which results in corresponding high energy demand. A future development of the capillary NF including integrated spacers could reduce the energy demand for sulfate removal. The LbL membranes show clear advantages over the conventional LPRO. Due to the fact that it can be backwashed, which is not the case with conventional LPRO, the formation of a fouling layer e.g. caused by organic substances in the water, can be effectively counteracted. Furthermore, with certain water qualities, operation without antiscalants seems possible.

19. keywords

Groundwater, sulfate, drinking water, anaerobic treatment, low pressure reverse osmosis, nanofiltration, membrane modification, ion exchange, CARIX, life cycle assessment

20. publisher

21. price