

Ohne uns läuft nix.



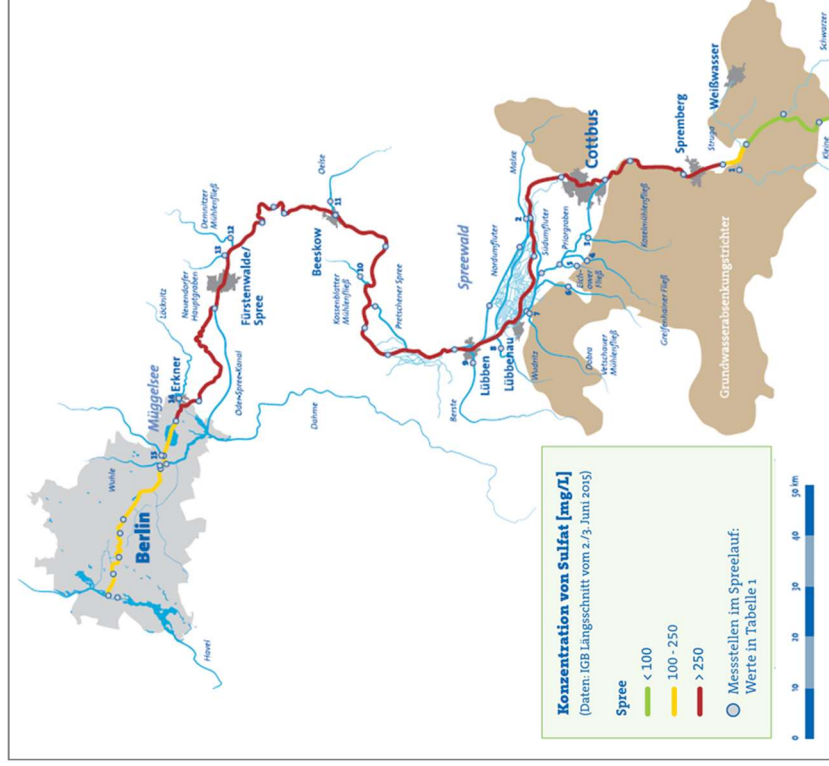
Vergleich von Verfahrensoptionen für die Sulfatentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung

Dr. A. Sperlich¹, L. Conzelmann², Dr. C. Remy², P. Benne¹, J. Jährig², Dr. M. Schulz¹, R. Gnirß¹

¹Berliner Wasserbetriebe ²Kompetenzzentrum Wasser Berlin

Hintergrund

Konzentration von Sulfat in der Spree



verändert nach Gelbrecht et al., 2016

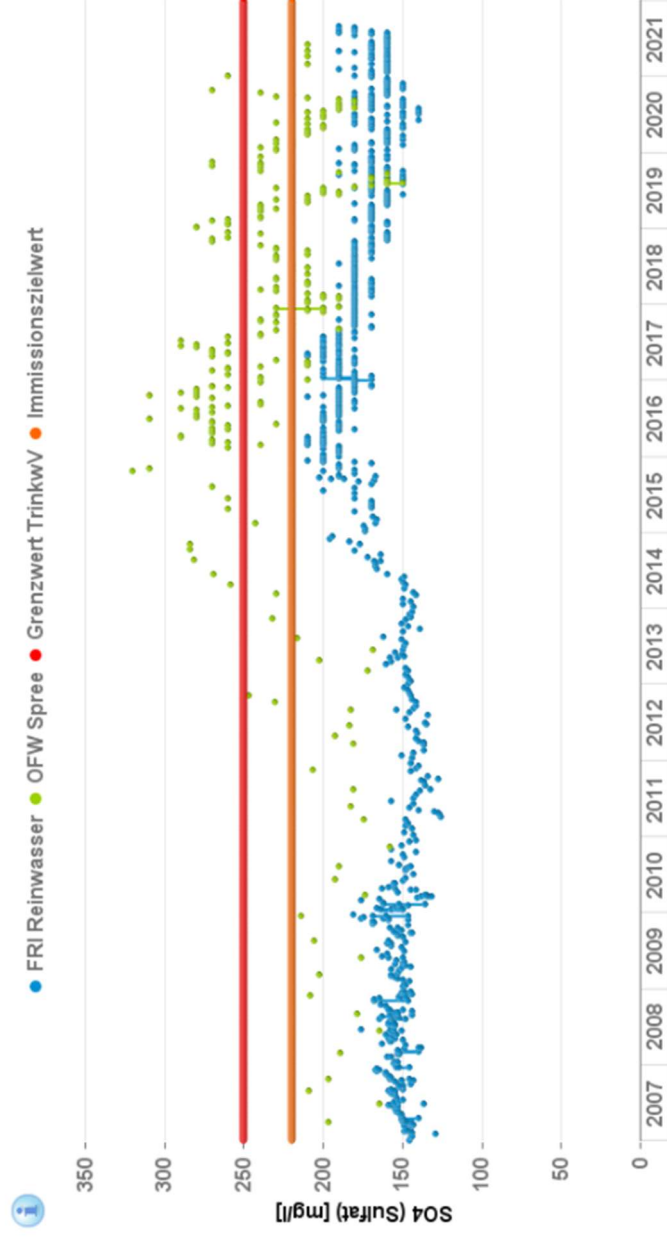
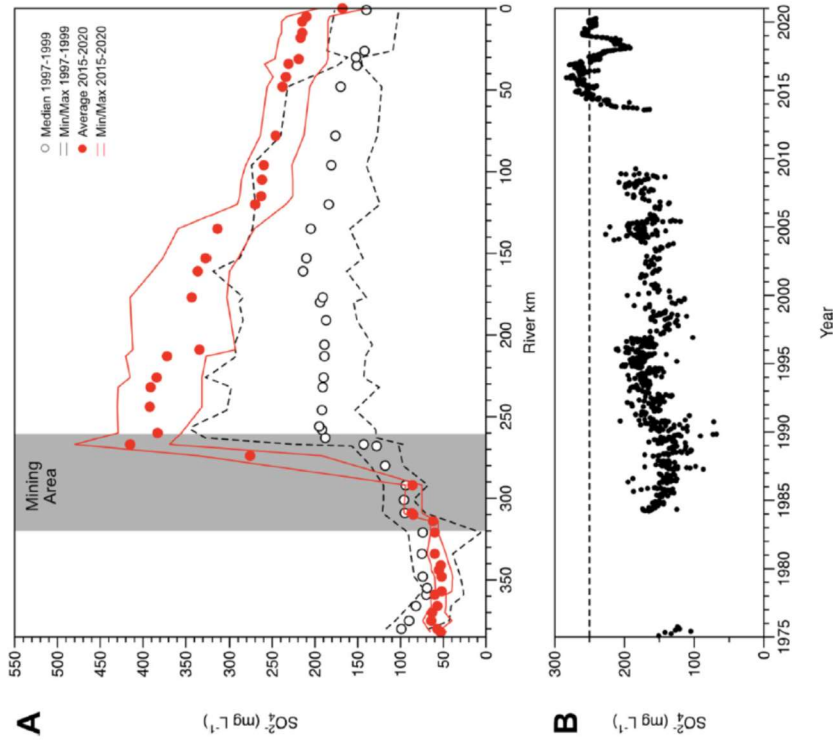


Quellen des Sulfats:

- Absenkung des Grundwassers durch Braunkohletagebau in der Lausitz
- Oxidation von Pyrit (FeS_2) → Sulfat-Bildung
- Einstellung des Braunkohleabbaus und Wiederanstieg des Grundwasserspiegels
- SO_4^{2-} -Eintrag in oberströmige Oberflächengewässer

Hintergrund

Konzentration von Sulfat in der Spree

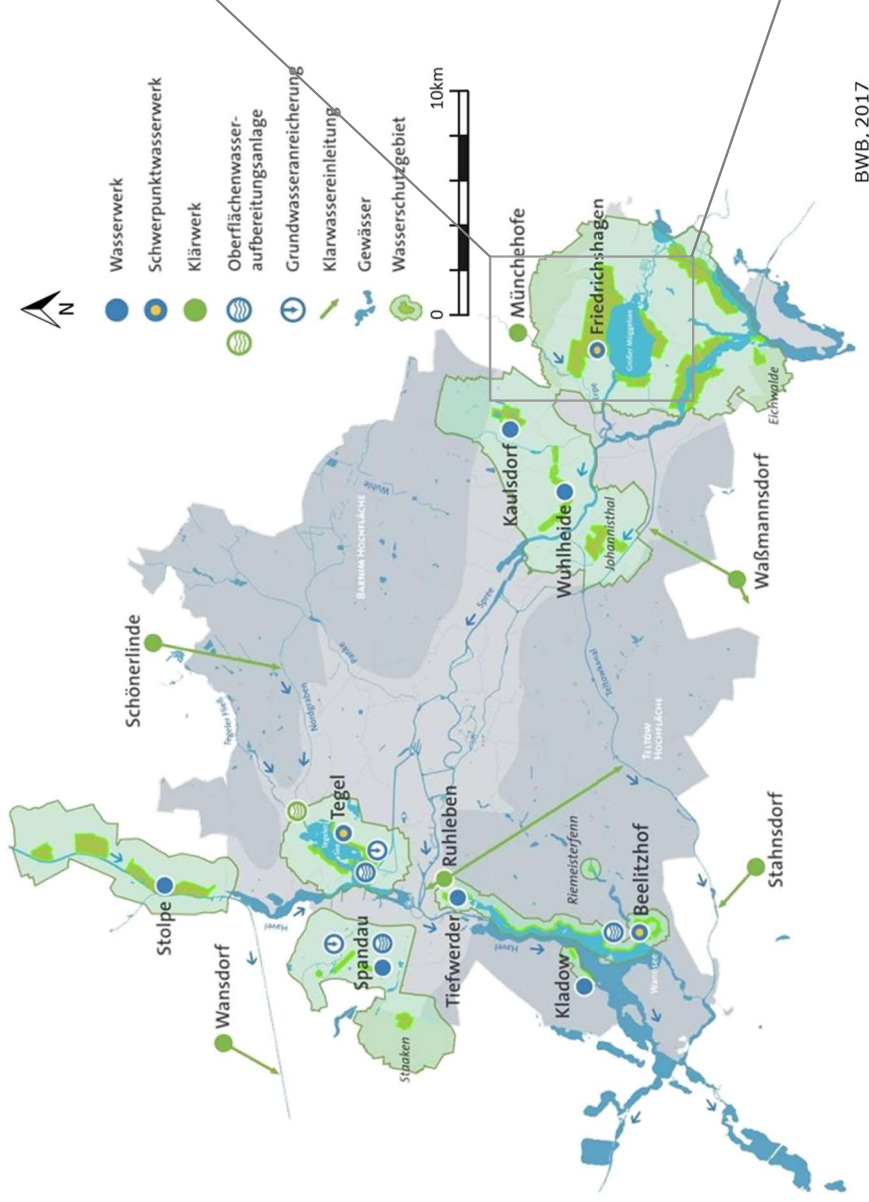


Berliner Wasserbetriebe
Wasserversorgung/Wasserwirtschaft

Stand: 09.09.21

Hintergrund

Wasserversorgung Berlins



Trinkwasserversorgung Berlin

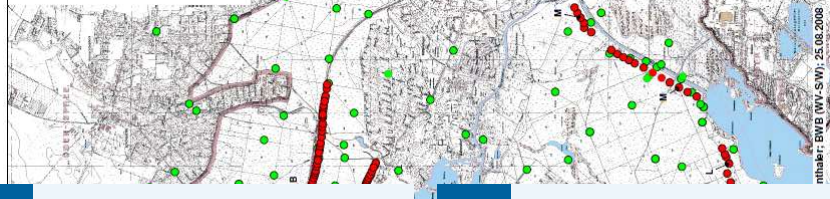
Wasserverkauf:

210,0 Mio. m³

7.917 km Rohrnetz

9 Wasserwerke

700 Brunnen



WW Friedrichshagen

Eines von drei

Schwerpunktwerken

max. 230.000 m³/d

215 Brunnen

bis zu 80 % Uferfiltratanteil

FE-Projekt SULEMAN



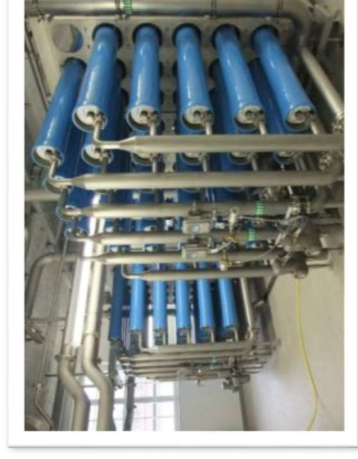
Hintergrund

- Maßnahmen zur Einhaltung des TrinkwV-Grenzwertes für Sulfat
 - Verringerung des Sulfateintrags in die Spree an der „Quelle“
 - Anpassung des Brunnen- und Fördermanagements
 - Einsatz von zusätzlichen Aufbereitungsschritten zur Entfernung von Sulfat während der Trinkwasseraufbereitung

CARIX-Verfahren
(Ionenaustausch)



Niederdruckumkehrosiose
(Membranverfahren)



Gefördert durch:

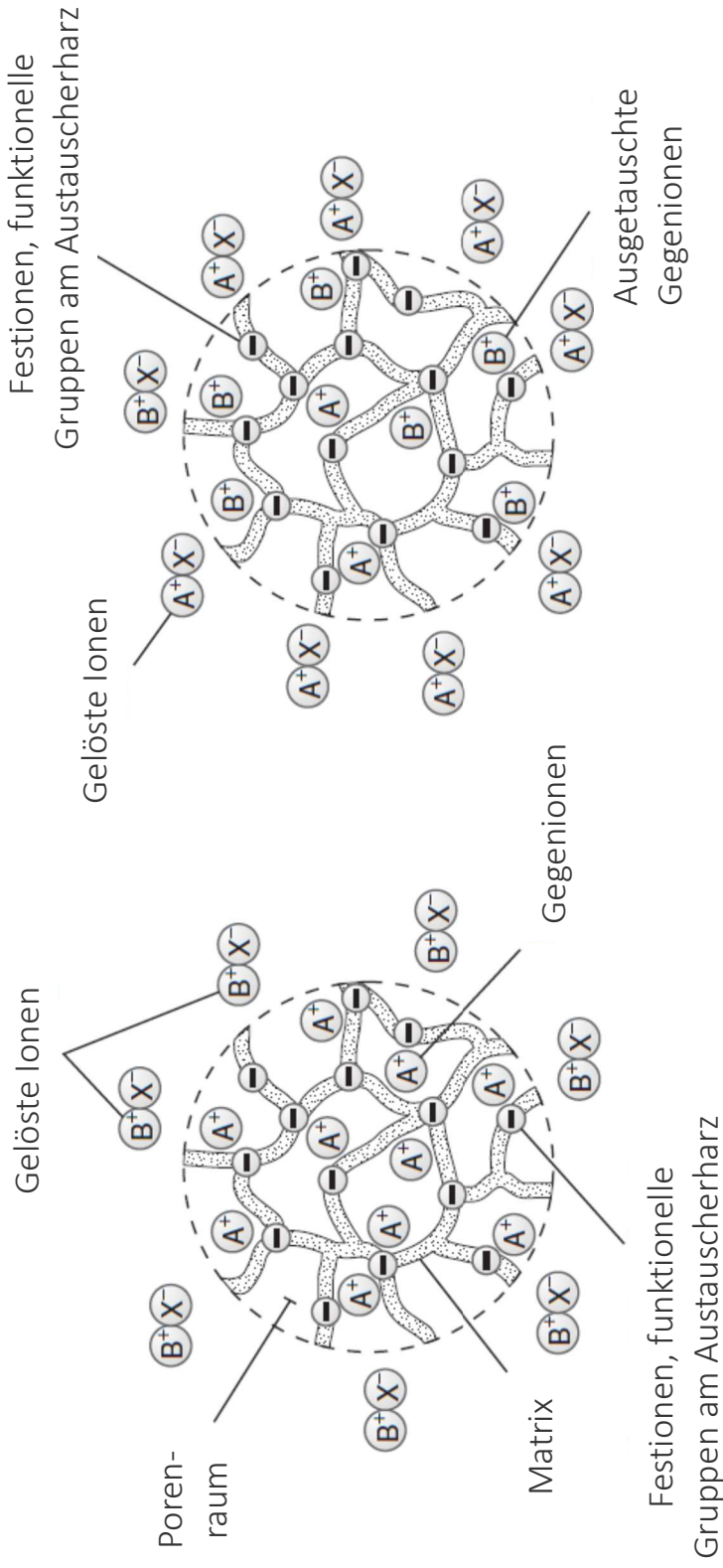


Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Ionenaustausch

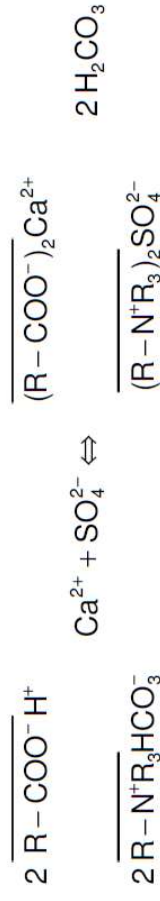
Prinzip



Ionenaustausch

CARIX-Verfahren

- Mischbett: schwach saurer Kationenaustauscher in H⁺-Form & stark basischer Anionenaustauscher in HCO₃⁻-Form
- Regeneration mit Kohlensäure (CO₂)
→ Carbon dioxide Regenerated Ion exchanger



- Salzgehalt im Ablauf erhöht sich nicht
- Bei der Regeneration fallen im Abwasser lediglich die Inhaltsstoffe an, die während der Teilentsalzung aufgenommen wurden



Partial demineralisation of drinking water using carbon dioxide regenerated ion exchangers

W.H. Höll* and K. Hagen**

*Forschungszentrum Karlsruhe, Institute for Technical Chemistry, Section WGT, P.O. Box 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany

**VA TECH-WABAG GmbH, Kullmbach, P.O. Box 2049, D-95312 Kullmbach, Germany

Abstract CARIX is an ion exchange process which usually applies a mixed bed consisting of a weakly acidic and a strongly basic exchanger material. Carbon dioxide is applied as the only chemical for regeneration of the exchangers. As a consequence, the effluent contains only the amount of salt eliminated during the service cycle. CARIX allows a combined partial softening/demineralisation/nitrate/nitrite of drinking water. A modification of the process uses exclusively a weakly acidic cation exchanger and allows a softening/demineralisation. The process has been realised for drinking water treatment in five full-scale plants in Germany. Results of operation demonstrate that an excellent water quality is provided at fairly low cost.

Keywords CARIX process; demineralisation; nitrate removal; softening; sulfate removal

Introduction

During its natural circulation through the atmosphere, surface and underground water takes part in a variety of chemical, physical, and biological reactions. As a consequence, it contains a large number of dissolved organic and inorganic substances. Various components of natural waters might be unfavourable with respect to its use. The most important requirement to be fulfilled is that the concentrations of contaminants detrimental for health such as heavy metals have to be below set standards. Further undesirable components are nitrate and to a certain extent also sulphate. Water acceptable regarding health aspects may still contain alkaline earth ions and hydrogen carbonate at concentrations that are sufficient to cause troublesome effects.

In certain regions the geological conditions lead to ground waters which contain alkaline earth species, carbonic acid species and sulphate at elevated concentrations. Total hardness levels exceed 400 mg/L (as CaCO₃) at many places. However, analyses of many drinking waters over the last 20 years exhibit a considerable increase of hardness and hydrogen

Pilotversuche

Vergleich von Ionenaustausch- und Membranverfahren



CARIX-Pilotanlage

- Pilotierung 01/19-01/20 abgeschlossen
- Variation der Beladungs- und Regenerierzyklen



Niederdruckumkehrosmose

- Pilotbetrieb (KWB) Q4/2020 abgeschlossen
- Variation Permeatflächenleistung (Flux), Ausbeute, Antiscalant-Dosierung



Ergebnisse CARIX-Pilotierung

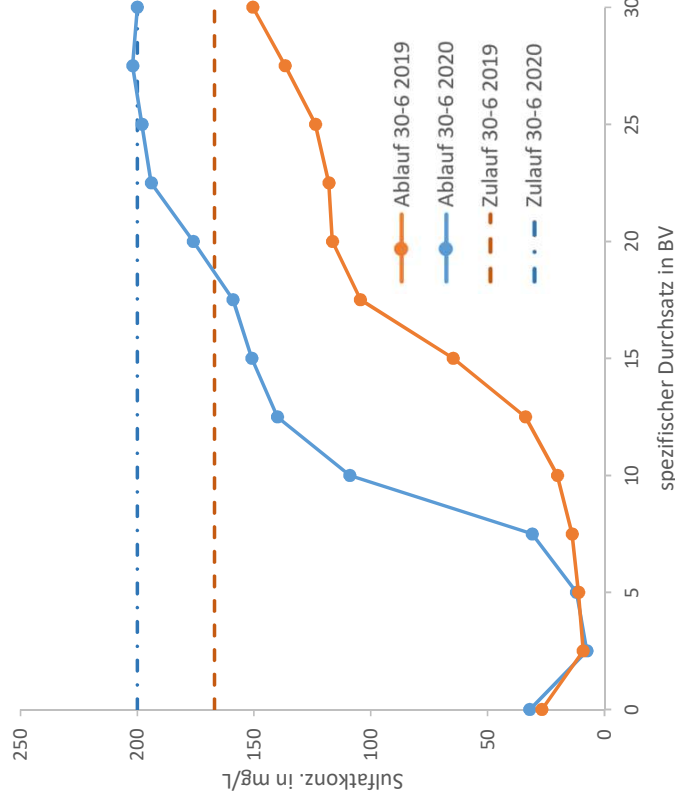
Vergleich Durchbruchskurven Pilotierungsbeginn und -ende

Versuchsreihe	30-6.1	30-5	30-4	45-6	15-4	30-6.2
Beladungszyklus	12 m ³ 30 BV	12 m ³ 30 BV	12 m ³ 30 BV	18 m ³ 45 BV	6 m ³ 15 BV	12 m ³ 30 BV
Regenerationszyklus	2,4 m ³ 6 BV	2,0 m ³ 5 BV	1,6 m ³ 4 BV	2,4 m ³ 6 BV	1,6 m ³ 4 BV	2,4 m ³ 6 BV
Sulfatentfernung $\Delta c(\text{SO}_4^{2-})$ in mg/L	99	93	94	72	96	76

- Zulauf-Sulfatkonzentration $c_0(\text{SO}_4^{2-}) = 169 \pm 9 \text{ mg/L}$
(min: 152 mg/L; max: 200 mg/L)

- Verschlechterung der Sulfatentfernung 30-6.1 vs. 30-6.2, verursacht vermutlich durch 15% geringere Säurekapazität (2,9 mmol/L)

- nutzbare Volumenkapazität (NVK) des Anionentauschers nahm um 35% im Vgl. zu 30-6.1 ab



Pilotversuche

Vergleich von Ionenaustausch- und Membranverfahren



CARIX-Pilotanlage

- Stabiler Betrieb
- Wahl des Beladungszyklus mit 30 BV und Regenerierzyklus mit 6 BV sind geeignet
- Gute Sulfatentfernung (76-99 mg/L)
- Entfernung von Härte etwa 75 %
- Je höher die Zulauf-Karbonathärte, desto besser die Sulfatentfernung

Niederdruckumkehrosmose

- Stabiler Betrieb
- Betriebsparameter Flux 20 L /m² h und Ausbeute 75-85 % kann angewendet werden
- Sehr gute Sulfatentfernung (ca. 96 %)
- Entfernung von Härte etwa 50 %

Analyse der Wasserqualitätsdaten des Trinkwasserverteilungsnetzes und insbes. des WW Friedrichshagen

- untere Grenzkonzentration für Säurekapazität $K_{S4,3} = 2,9$ mmol/L, die bei Aufbereitung nicht unterschritten werden darf, wenn das Trinkwasser ohne Einschränkungen verteilt werden soll
- Begrenzung des behandelbaren Teilstroms oder zusätzliche Entsäuerung nach CARIX bzw. Niederdruckumkehrosmose notwendig

Vorgehen und Szenarien

Rohwasserqualität bei steigenden Sulfatkonzentrationen

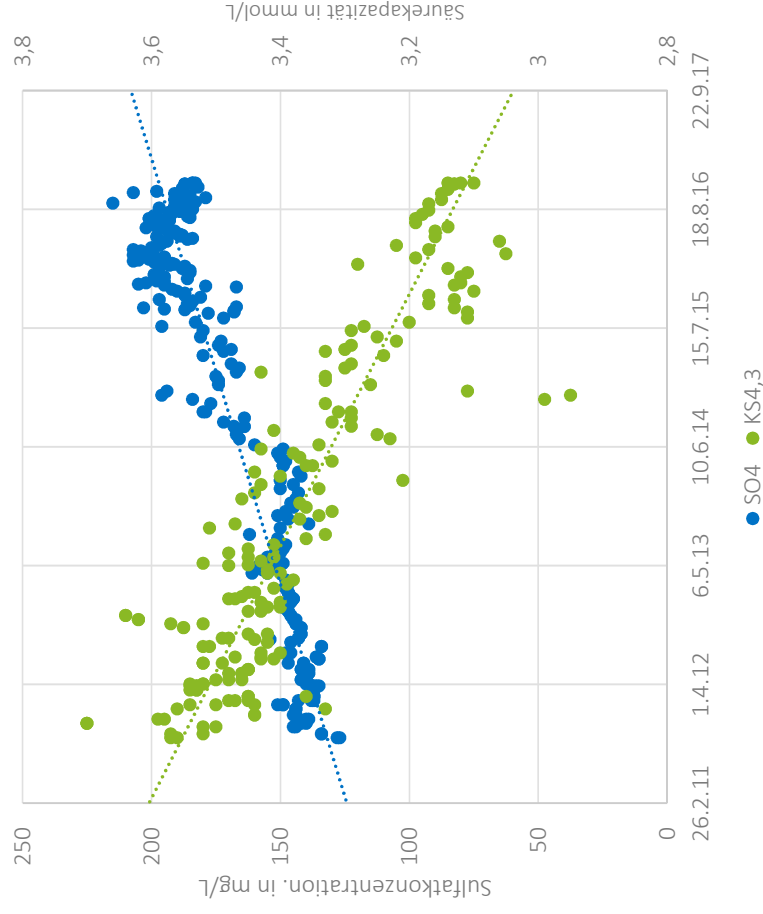
Parameter	Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3
SO ₄ in mg/L	250	300	350
K _{S4,3} in mmol/L	3	2,75	2,5
Gesamthärte in °dH	21,5	23,7	25,9
Karbonathärte in °dH	8,4	7,7	7
SO ₄ -Zielwert in mg/L	220	220	220

Vorgehen Verfahrensbewertung

- Abstimmung Zielwert Sulfat und Szenarien
- Eingangsdaten für Kostenschätzung und Ökobilanz aus Planungsdaten, Herstellerangaben, Recherche
- Dimensionierung der Aufbereitung anhand der Pilotergebnisse von CARIX und LPRO
- BWB-Kostenansätze für Rohrleitungen, Brunnen, Zinnsätze, Abschreibungszeiträume



Korrelation c (SO₄²⁻) und K_{S4,3}
im Reinwasser WW Friedrichshagen

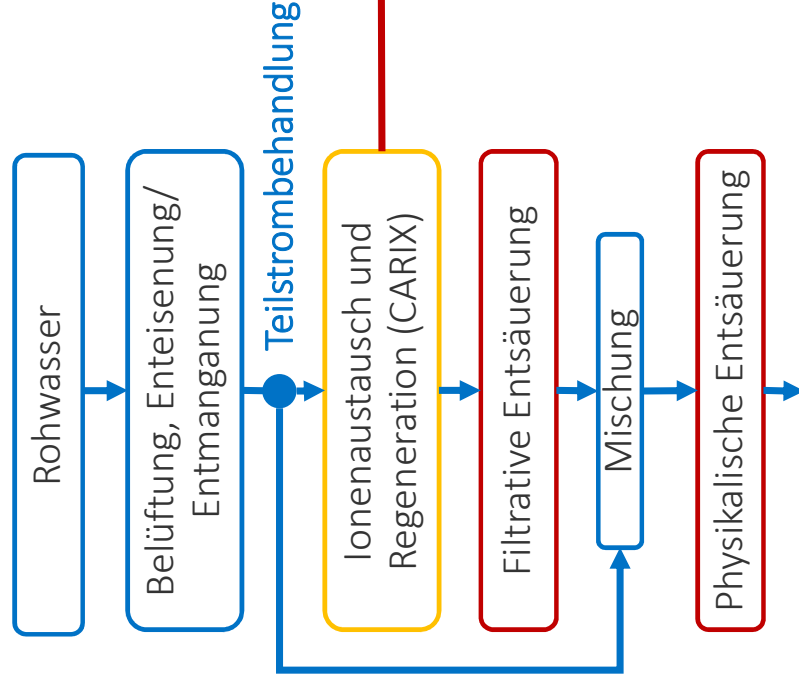


Auslegung grobstechnische Realisierung

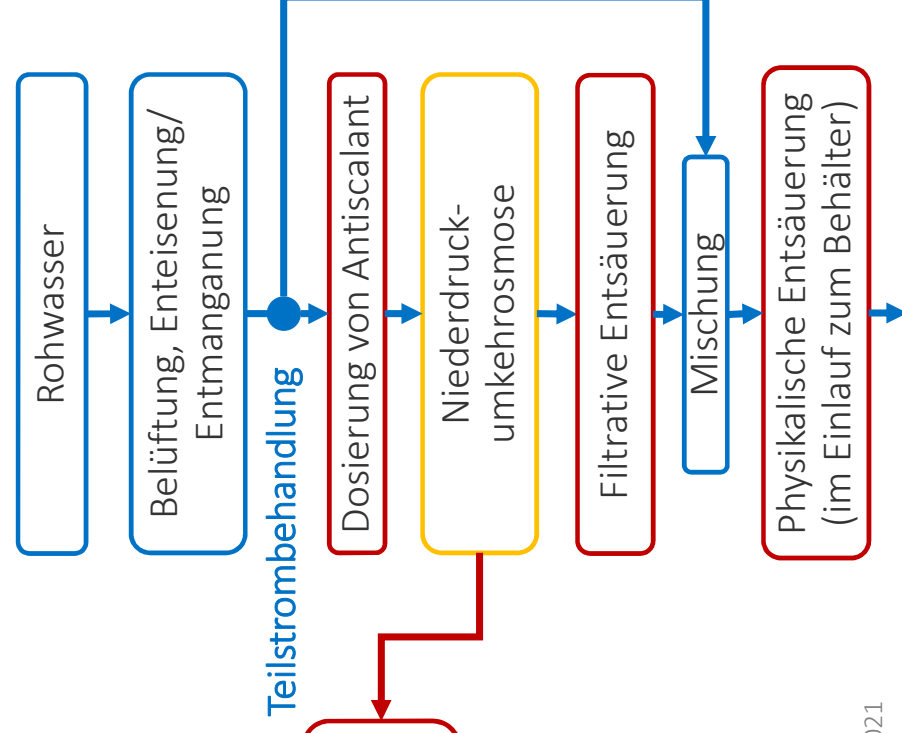
Verfahrensschema



CARIX



Niederdruckumkehrosmose



Entsorgung von Eluat
(CARIX, ca. 15%)* bzw.
Retentat (15-25%)*

*bezogen auf den behandelten Teilstrom

Auslegung grobstechnische Realisierung



Parameter	Grund-zustand	Szenario 1		Szenario 2		Szenario 3	
		CARIX-250	LPRO-250	CARIX-300	LPRO-300	CARIX-350	LPRO-350
SO ₄ in mg/L	150-200	250	250	300	300	350	350
K _{S4,3} in mmol/L	2,9-3,5	3	3	2,75	2,75	2,5	2,5
SO ₄ -Zielwert in mg/L	-	220	220	220	220	220	220
Volumenströme		CARIX-250	LPRO-250	CARIX-300	LPRO-300	CARIX-350	LPRO-350
Reinwasser		100%, Spitzenlast 250.000 m ³ /d, mittlere Produktion 188.000 m ³ /d					
Teilstrom Teilentzsalzung*	-	38%	13%	100%	28%	--	39%
Abwasser Teilentzsalzung	-	8%	3%	vom CARIX-Anbieter nicht empfohlen		vom CARIX-Anbieter nicht empfohlen	
Rohwasser	102%	110%	105%	109%	10%	112%	

*bezogen auf den Reinwasservolumenstrom

Schätzung Invest- und Betriebskosten

Grundlagen

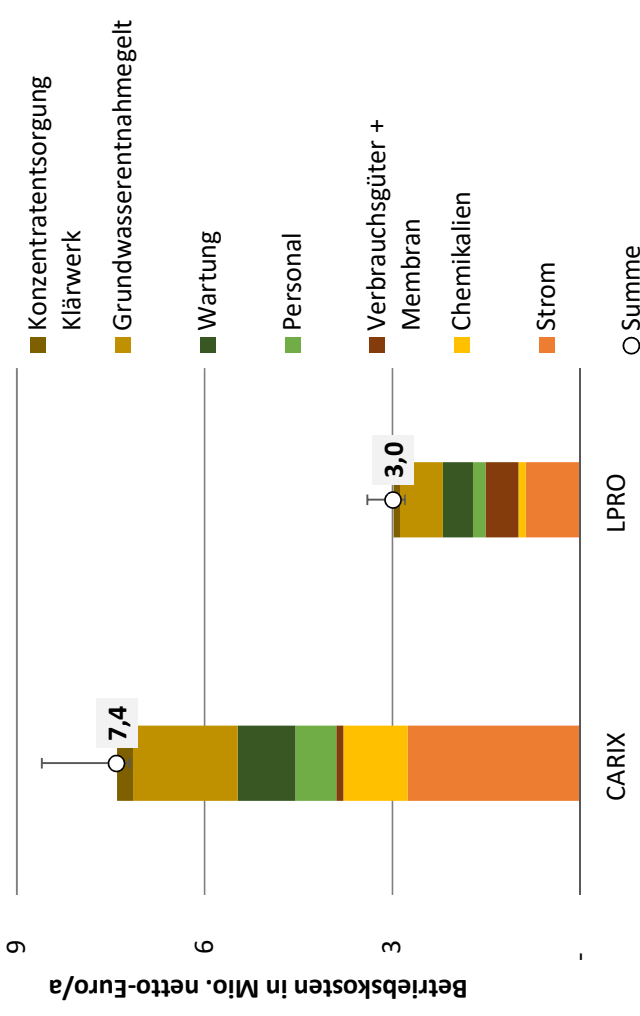
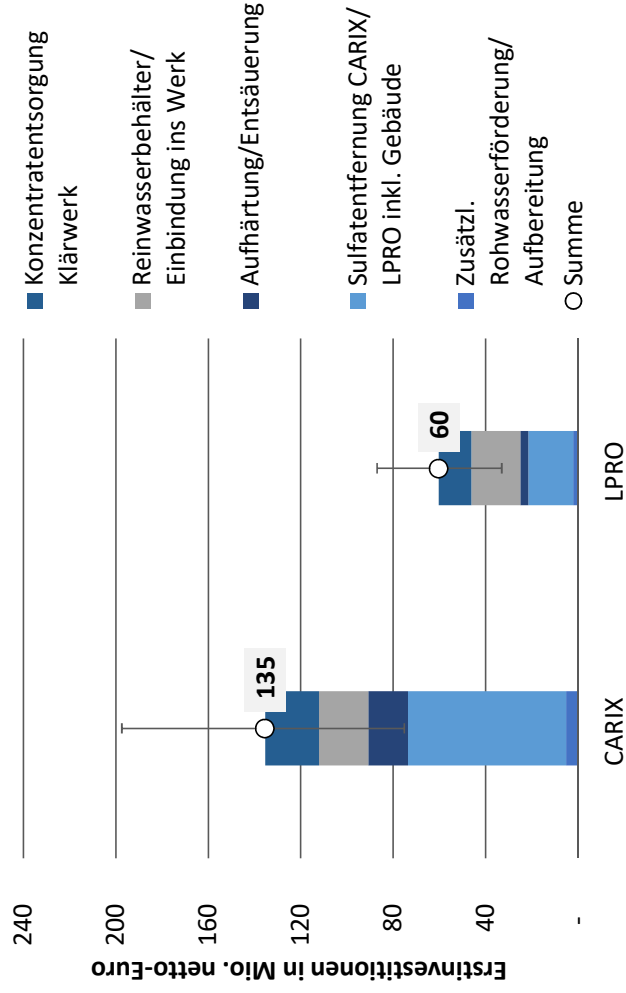
- Alle Kosten sind netto (exkl. MwSt)
- Bezugsjahr CAPEX: 2020 (+2,5%/ Jahr)
- Zinssatz: 3%
- Planung und Engineering: 25% der Investitionskosten
- Abschreibung / Wartung
 - Bautechnik: 50a/ 0,5%
 - Maschinenteknik 15a/ 2,5%
 - Elektro + MSR: 15a/ 2,5%
 - Rohre/ Behälter: 30a/ 1%
 - Brunnen: 12a/ 1%



Parameter	Einheit	Preis (netto)
Strom	Cent/kWh	20
CO ₂	Euro/t	100
Halbgebr. Dolomit	Euro/t	200
Antiscalant (phosphorhaltig)	Euro/t	4.250
NaOH (32%)	Euro/t	200
HCl (25%)	Euro/t	250
Grundwasser-entnahmeentgelt	Cent/m ³	31
Membran (Lebensdauer: 4a)	Euro/m ²	30

Schätzung Invest- und Betriebskosten

Szenario 1: Rohwasser 250 mg/L Sulfat, $K_{S 4,3} = 3 \text{ mM}$

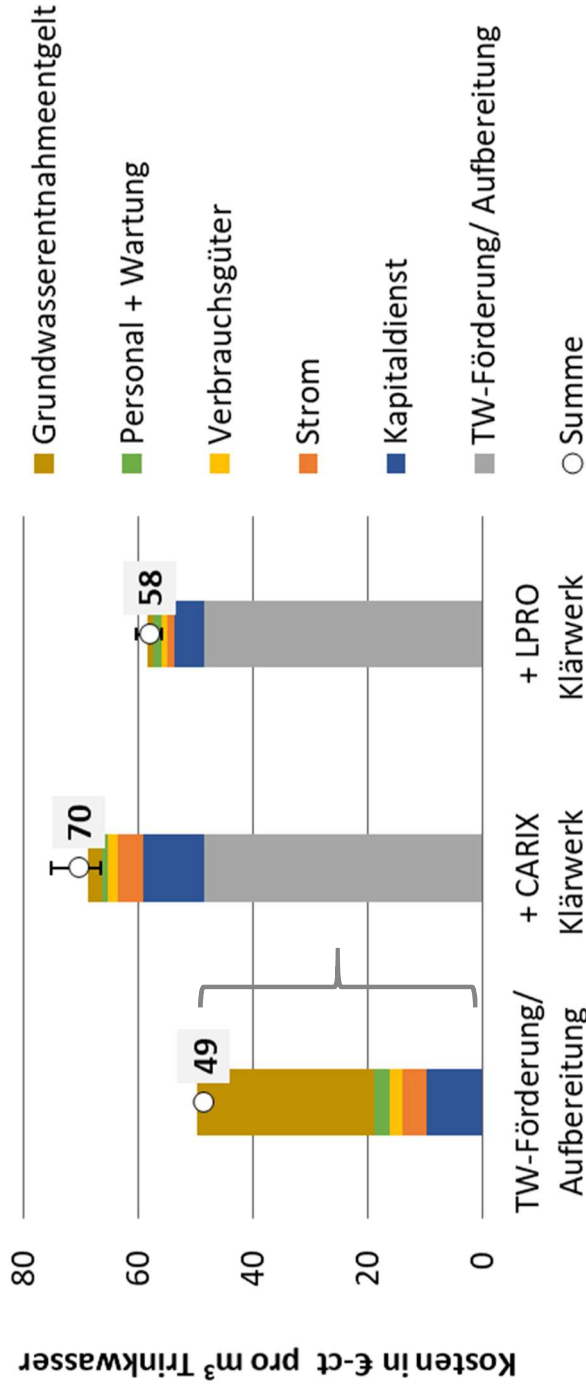


Inklusive Konzentrationsentsorgung im Klärwerk

Unsicherheit: Monte-Carlo-Analyse für Verbrauchs- und Preisspannen

Schätzung Jahreskosten

Szenario 1: Rohwasser 250 mg/L Sulfat, $K_{S\ 4,3} = 3\text{ mM}$

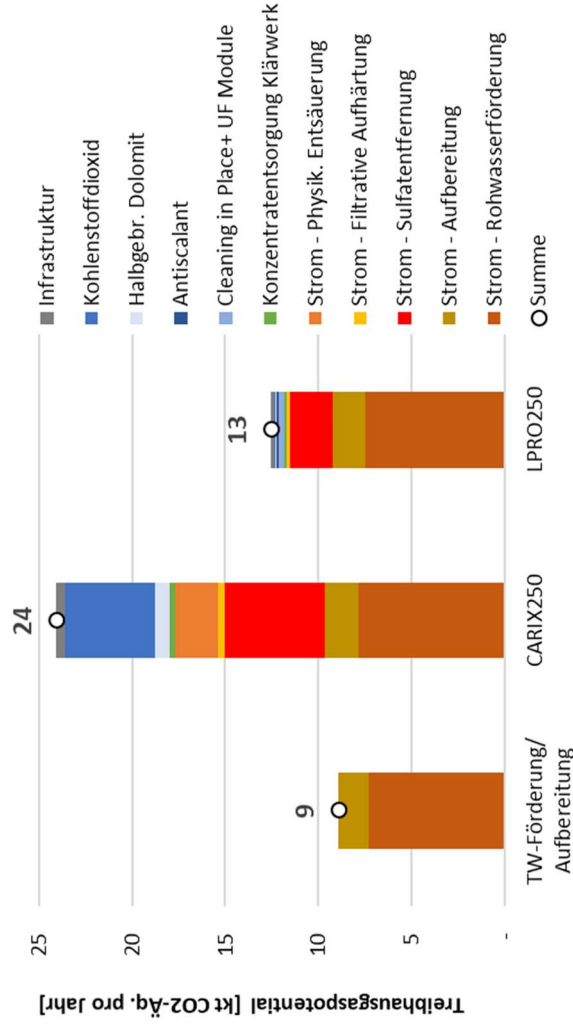


Inklusive Konzentrationsentsorgung im Klärwerk

Unsicherheit: Monte-Carlo-Analyse für Verbrauchs- und Preisspannen

Ökobilanzieller Vergleich

Szenario 1: Rohwasser 250 mg/L Sulfat, $K_{S\ 4,3} = 3\text{ mM}$



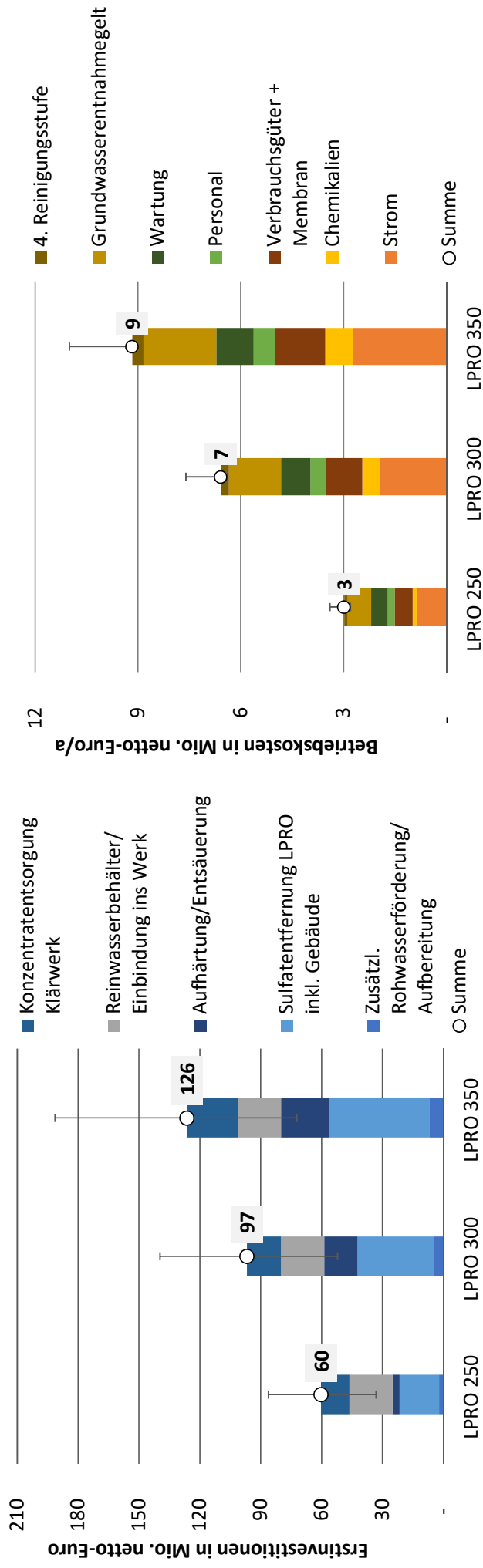
Energiekennzahl	[kWh/m ³]
Rohwassergew.	0,17
existierende Aufbereitung	0,04
CARIX	0,3-0,4
LPRO	ca. 0,40
filtrative Entsäuerung	ca. 0,02
physikalische Entsäuerung	ca. 0,05

Unsicherheit: Monte-Carlo-Carlo-Analyse für Verbrauchsspannen

Sulfatentfernung steigert den CO₂-Fußabdruck um 40-170% (3.600-15.200 t CO₂-eq/a)

Schätzung Invest- und Betriebskosten

Szenarien steigender Sulfatkonzentration im Oberflächenwasser

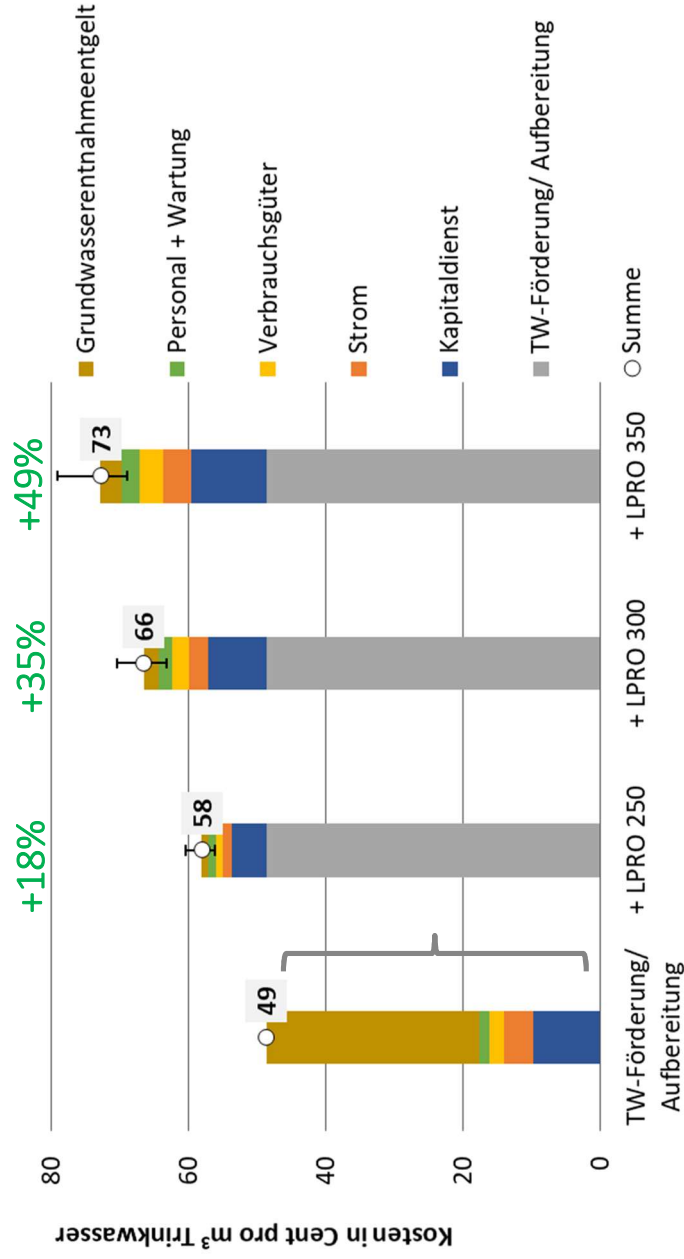


Inklusive Konzentrationsversorgung im Klärwerk

Unsicherheit: Monte-Carlo-Analyse für Verbrauchs- und Preisspannen

Schätzung Jahreskosten

Szenarien steigender Sulfatkonzentration im Oberflächenwasser



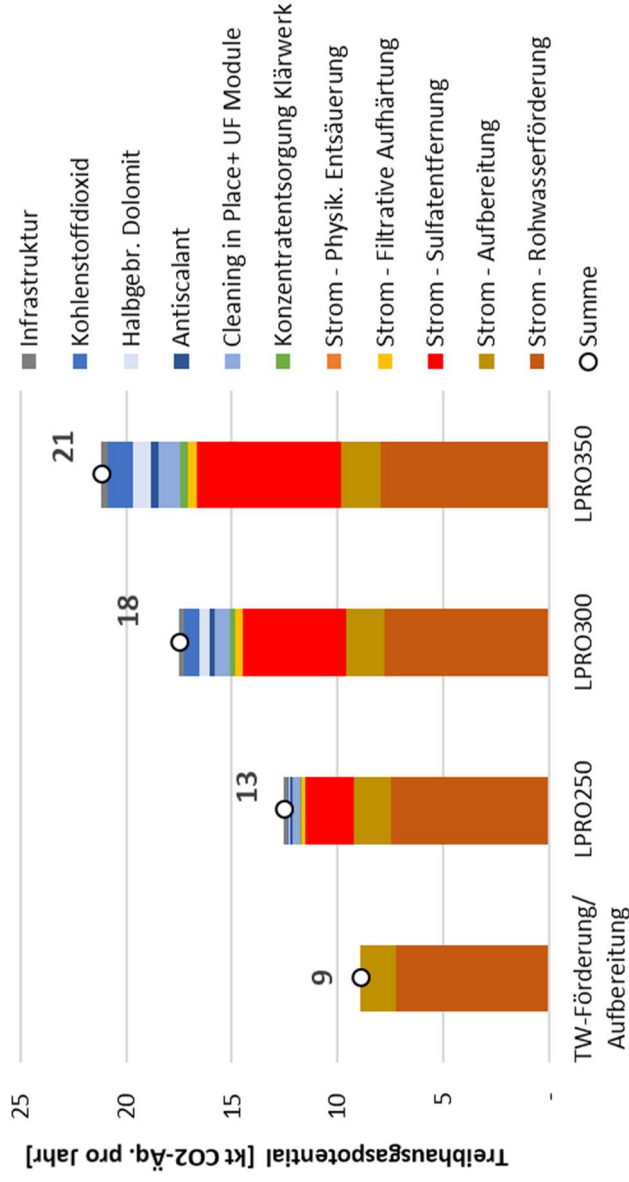
Inklusive Konzentrationsorgung im Klärwerk

Unsicherheit: Monte-Carlo-Analyse für Verbrauchs- und Preisspannen

Parameter	Szen. 1	Szen. 2	Szen. 3
SO ₄ in mg/L	250	300	350
K _{S4,3} in mmol/L	3	2,75	2,5
Gesamthärte in °dH	21,5	23,7	25,9
Karbonathärte in °dH	8,4	7,7	7
SO ₄ -Zielwert in mg/L	220	220	220

Ökobilanzieller Vergleich

Szenarien steigender Sulfatkonzentration im Oberflächenwasser



Parameter	Szen. 1	Szen. 2	Szen. 3
SO ₄ in mg/L	250	300	350
K _{S4,3} in mmol/L	3	2,75	2,5
Gesamthärte in °dH	21,5	23,7	25,9
Karbonathärte in °dH	8,4	7,7	7
SO ₄ -Zielwert in mg/L	220	220	220

Sulfatentfernung steigert den CO₂-Fußabdruck um 40-170% (3.600-15.200 t CO₂-eq/a)

Fazit



- Sulfatentfernung mittels Ionenaustausch mit CO₂-Regeneration (CARIX) und Niederdruckumkehrosmose (LPRO) ist technisch möglich; Leistung in Pilotversuchen getestet
- Deutlich höhere Sulfatentfernung durch die Niederdruckumkehrosmose bedingt kleinere zu behandelnde Teilströme, um den Zielwert von 220 mg/L zu erreichen.
- für Rohwasserkonzentrationen > 300 mg/L Sulfat im Rohwasser ist eine Aufbereitung durch CARIX am Standort nicht möglich → LPRO oder Hybridverfahren notwendig
- Neben der Sulfatentfernung wären zusätzliche Verfahrensstufen zur Entsäuerung notwendig, damit das aufbereitete Trinkwasser ohne Einschränkungen im Berliner Trinkwassernetz verteilt werden kann
- Hohe zusätzliche Kosten von 9-24 ct/m³ Trinkwasser je nach Sulfatkonzentration
- Erhöhung des CO₂-Fußabdrucks um 40-170%
- zusätzlicher hoher Rohwasserbedarf und hoher Abwasseranfall (Konzentrat/ Eluat), Genehmigungsfähigkeit unklar

Ohne uns läuft nix.



Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!

Dr.-Ing. Alexander Sperlich
Berliner Wasserbetriebe, Neue Jüdenstraße 1, 10179 Berlin
030/8644-62057 • alexander.sperlich@bwb.de

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Förderkennzeichen 03ET1574C
Verbundvorhaben 01183204/1 –Suleman