

Projekt 2013-06

Keramische Membranen für die rückstandsminimierte Herstellung von Kalkwasser

Abschlussbericht



Ansprechpartner

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Dr. Uwe Müller, Hans-Jürgen Groß
bnNETZE GmbH
Klaus Rhode, Stefan Schalich

Erstellungsdatum

17.10.2016

Inhalt

1	<i>Projektüberblick</i>	5
1.1	Ausgangslage	5
1.2	Wissenschaftliche und technische Ziele	8
1.3	Herausforderungen Chancen und Risiken des Vorhabens	9
1.4	Vor- und Nachteile keramischer Membranen	9
2	<i>Aufbau der Pilotanlage</i>	11
2.1	Verfahrensübersicht	11
2.2	Umkehrosmose	12
2.3	Mechanische Entsäuerung	13
2.4	Einmisch- und Kontaktbehälter	14
2.5	Anlage zur Filtration über keramische Membranen	15
2.6	Anlage zur Filtration über Polymermembranen	17
2.7	Sedimentationsbehälter	18
3	<i>Laborversuche zur Lösekinetik von Calciumhydroxid</i>	20
3.1	Löslichkeit	20
3.2	Lösung von Kalkhydrat, Weißfeinkalk und Sediment in Wasser	20
4	<i>Ergebnisse beim Betrieb der Umkehrosmose</i>	24
4.1	Beschaffenheit von Rohwasser und Konzentrat	24
4.2	Druckverlustanstiege	25
5	<i>Ergebnisse mit keramischen Membranen</i>	29
5.1	Calciumhydroxid-Ausgangskonzentration im Feed	29
5.2	Filtrationsintervall	31
5.3	Flux	32
5.4	Druck und Transmembrandruck	32
5.5	Beschaffenheit von Kalkwasser und Klarwasser aus dem Einmisch- und Kontaktbehälter	33
5.6	Spülmedien	37
5.7	Praktische Folgerungen für den Einsatz von keramischen Membranen	39

6	<i>Ergebnisse mit Polymermembranen</i>	43
6.1	Betriebseinstellungen	43
6.2	Vorfiltration	44
6.3	Permeabilität im Dauerbetrieb	45
6.4	Unterschiede zwischen den Membranmodulen	48
6.5	Beschaffenheit von Kalkwasser und Klarwasser aus dem Einmisch- und Kontaktbehälter 51	
6.6	Praktische Folgerungen für den Einsatz von Polymermembranen	52
7	<i>Qualität und Quantität der Sedimente</i>	53
7.1	Qualität	53
7.2	Quantität	56
7.3	Folgerungen für den Sedimentanfall in der Großanlage	59
8	<i>Vorschläge für die großtechnische Umsetzung</i>	60
8.1	Allgemeines Verfahrensprinzip	60
8.2	Herstellung von Kalkmilch	61
8.3	Umkehrosmose mit Vorbehandlung	62
8.4	Membranen zur Partikelabtrennung	63
8.5	Umgang mit dem Sediment	64
8.6	Beispiel für Anlagendesign mit keramischen Membranen	65
8.7	Beispiel für Anlagendesign mit Polymermembranen	68
8.8	Membrananlage: Typ der Feedpumpe und Verrohrung	70
8.9	Einmischung von Kalkwasser in Rohwasser	71
8.10	Vor- und Nachteile der Kalkwasserherstellung mit Membrankreislaufverfahren im Vergleich zu konventionellen Verfahren	72
9	<i>Öffentlichkeitsarbeit</i>	75
10	<i>Zusammenfassung und Fazit</i>	76
11	<i>Anlage: Projekterkenntnisse</i>	78
12	<i>Projektkosten</i>	79
	<i>Dank</i>	80

1 Projektüberblick

1.1 Ausgangslage

Das 1873-76 entstandene Wasserwerk Ebnet versorgt heute die Stadt Freiburg mit 800 bis 1.000 m³/h Trinkwasser, was einer Jahresmenge von etwa 9,4 Mio. m³ Trinkwasser entspricht. Das Rohwasser wird aus zwei Rohwassersammlern und neun Tiefbrunnen gewonnen, wobei bei letzteren die Hungerbrunnen 1 und 2 ca. zwei Drittel des gesamten Rohwassers liefern. Das Rohmischwasser ist geogen bedingt gering mineralisiert und enthält relativ hohe Mengen an Kohlensäure. Im Wasserwerk erfolgt daher im Anschluss an die Desinfektion eine chemische Entsäuerung durch Zugabe von Kalkwasser. Dadurch wird das Wasser in den Zustand des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts versetzt. Das Kalkwasser wird über separate Dosierleitungen in Zwischenbehälter sowie in die Hauptversorgungsleitungen von Ebnet nach Freiburg zugegeben.

Tab. 1.1: Wasserbeschaffenheit vor und nach Zugabe von Kalkwasser

Parameter	Einheit	Rohwasser vor Kalkzugabe	Trinkwasser nach Kalkzugabe
pH-Wert		6,27 (10,9 °C)	8,06 (9,5 °C)
HCO ₃ ⁻	mmol/L	0,72	1,58
CO ₂	mmol/L	0,99	0,02
Calcitlösekapazität	mg/L	89	< 1
Härte	°dH	3,1	5,3
Calcium	mg/L	15,8	32,0

Für die Herstellung des Kalkwassers im Wasserwerk sind mehrere Etappen erforderlich. In der ersten Etappe erfolgt die Herstellung von Kalkmilch aus Calciumhydroxid (Kalkhydrat). Dazu wird Calciumhydroxid diskontinuierlich aus einer Kalksiloanlage über eine Förderschnecke in einen Ansetzbehälter gefördert. Der Ansetzbehälter wird mit Rohwasser gespeist. In der zweiten Etappe gelangt die Kalkmilch in sogenannte Kalkwassersättiger (Bild 1). Hierbei handelt es sich um zylindrokonusche Behälter. In diesen erfolgen eine Sättigung des Wassers mit Calciumhydroxid sowie eine Sedimentation von ungelösten Calciumhydroxidteilchen bzw. inerten Kalkbestandteilen. Dazu wird die Kalkmilch in den unteren Bereich der Kalkwassersättiger eingeleitet. Die Kalkmilchsuspension steigt mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit auf. Im oberen Teil bildet sich eine Klarwasserzone aus. Aus dieser wird relativ trübstoffarmes Kalkwasser abgezogen. Dessen Härte beträgt im vorliegenden Fall ca. 110 °dH, entsprechend 800 mg Ca²⁺/L bzw. 1.500 mg Ca(OH)₂/L. Das Kalkwasser weist somit eine ca. 90 %ige Sättigung von Calciumhydroxid in Wasser auf. Das Kalkwasser wird in das desinfizierte Rohwasser eingemischt.

Dem Wasserwerk Ebneth stehen jeweils drei Kalksilos, Ansetzbehälter und Kalkwassersättiger zur Verfügung. Diese produzieren insgesamt etwa 500 m³ Kalkwasser pro Tag.



Bild 1.1: Kalkwassersättiger (links) und Kalksilo (rechts) im Wasserwerk Ebneth

In den nächsten Jahren muss die Kalkwasseranlage technisch erneuert werden. Der Betrieb der Kalkwassersättiger gestaltet sich zudem aufwendig. Besonders nachteilig ist der Anfall von Sediment. Das Sediment besteht aus 3 Komponenten:

- im Prozess der Kalkwasserherstellung gebildetes Calciumcarbonat
- unlösliche Kalkbestandteile
- weniger reaktive und langsamer lösliche Calciumhydroxidpartikel.

Während des Prozesses der Kalkwasserherstellung kommt es in den Kalkwassersättigern zur Bildung von schwer löslichem Calciumcarbonat. Dieses entsteht dadurch, dass Kohlenstoffdioxid und Hydrogencarbonat des Rohwassers, das als Ansetzwasser verwendet wird, mit Calciumhydroxid reagiert:

- $\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca(HCO}_3)_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Bei der vorliegenden Rohwasserzusammensetzung entstehen aus der Reaktion mit Kohlenstoffdioxid etwa 100 mg/L CaCO₃ und aus der Reaktion mit Hydrogencarbonat etwa 70 mg/L CaCO₃. Wird beispielsweise von einer mittleren Kalkwasserproduktion von 20 m³/h ausgegangen resultiert aus diesen Reaktionen ein Anfall von Calciumcarbonat – Sediment von

$$- 20 \text{ m}^3/\text{h} * 24 \text{ h/d} * 365 \text{ d/a} * 170 \text{ g/m}^3 = 30 \text{ t/a.}$$

Jedes Kalkprodukt enthält unlösliche Bestandteile. Im Wasserwerk Ebnet wird das Handelsprodukt PRECAL56 eingesetzt. Die Jahresliefermenge betrug im Jahr 2015 etwa 379 t. Lösungsversuche im Labor mit PRECAL56-Proben aus dem Wasserwerk ergaben einen relativ geringen unlöslichen Anteil von etwa 1 % (Tab. 1.2). Dieser ist wesentlich geringer als im Datenblatt mit 2 % angegeben.

Tab. 1.2: Im Labor bestimmte unlösliche Bestandteile des eingesetzten Lieferkalks (PRECAL56)

Datum	Einwaage		Ca in g/L
02.09.13	1 g/L PRECAL56	unfiltriert	0,506
		filtriert	0,499
		unlöslich	1,4%
24.09.15	0,5 g/0,5 L PRECAL56	unfiltriert	0,514
		filtriert	0,511
		unlöslich	0,6%

Mit diesem Ansatz errechnet sich ein Feststoffanfall von:

$$- 379 \text{ t/a} * 0,01 = 4 \text{ t/a.}$$

Damit ist der Anteil aus unlöslichen Bestandteilen des Handelsproduktes (4 t/a) im Sediment etwa um siebenmal höher als der Anteil, der aus Komponenten des Rohwassers (30 t/a) entsteht.

Das Sediment aus den Kalkwassersättigern wird abgezogen und in Absetzbecken überführt. Beim Abzug des Sediments aus den Kalkwassersättigern gelangt technisch bedingt eine erhebliche Menge an Kalkwasser mit in die Absetzbecken, das als Abwasser zu entsorgen ist. Der Abzug aus den Kalkwassersättigern erfolgt, indem jeweils nach einer Produktion von 30 m³ Kalkwasser das Ablassventil der Sättiger für 45 s geöffnet wird. Mit einer seitens bnNETZE GmbH installierten Wasseruhr im Ablauf von Sättiger 1 wurden pro Abschlammszyklus 800 l Abwasser gemessen. Wird eine Kalkwasserproduktion von 500 m³/d angenommen, errechnet sich daraus folgende Jahresabwassermenge:

$$- 500 \text{ m}^3/\text{d} \text{ Kalkwasser} / 30 \text{ m}^3 \text{ Kalkwasser/Abschlammszyklus} = 17 \text{ Abschlammszyklen/d}$$

$$- 17 \text{ Abschlammszyk./d} * 365 \text{ d/a} * 0,8 \text{ m}^3 \text{ Abwasser/Abschlammszyk.} = 4.964 \text{ m}^3 \text{ Abwasser/a}$$

Diese Zahl stimmt gut mit den Betriebserfahrungen von bnNETZE GmbH überein, nach denen jährlich aus den Absetzbecken etwa 4.700 t als Klarwasserphase (ca. pH 12) abgesaugt und abgeleitet werden müssen. Das Sediment aus den Absetzbecken wird im Abstand von etwa 14 Tagen durch einen Tankwagen abtransportiert. Da vor dem Abtransport ein Teil Klarwasser bereits abgesaugt wurde, gelangt im Wesentlichen die sedimentierte Phase in den Tankwagen, die über die Straße abtransportiert

wird. Im Jahr 2015 wurden auf diesem Wege etwa 500 t Sediment mittels Tankwagen abgefahren. Wie oben beschrieben, wird ein Feststoffanfall von 34 t/a erwartet. Wird dieser Anteil auf die abtransportierte Schlammmenge bezogen ergibt sich rechnerisch ein TS-Gehalt von 34/500 bzw. ca. 7 %. Die Größenordnung des Wertes erscheint plausibel. Das bedeutet, dass etwa 93 % des mittels Tankwagen abtransportierten Sedimentes auf Wasser zurück zu führen ist. Aus diesem Grund ist die mittels Tankwagen abgefahrene Stoffmenge größer als das als Feststoff eingekaufte Kalkprodukt PRECAL 56 (379 t). Eine Zusammenstellung der erläuterten Annahmen zur Massenbilanz enthält Bild 1.2, wobei die Ordinate zur besseren Darstellung der unlöslichen Anteile logarithmisch eingeteilt wurde.

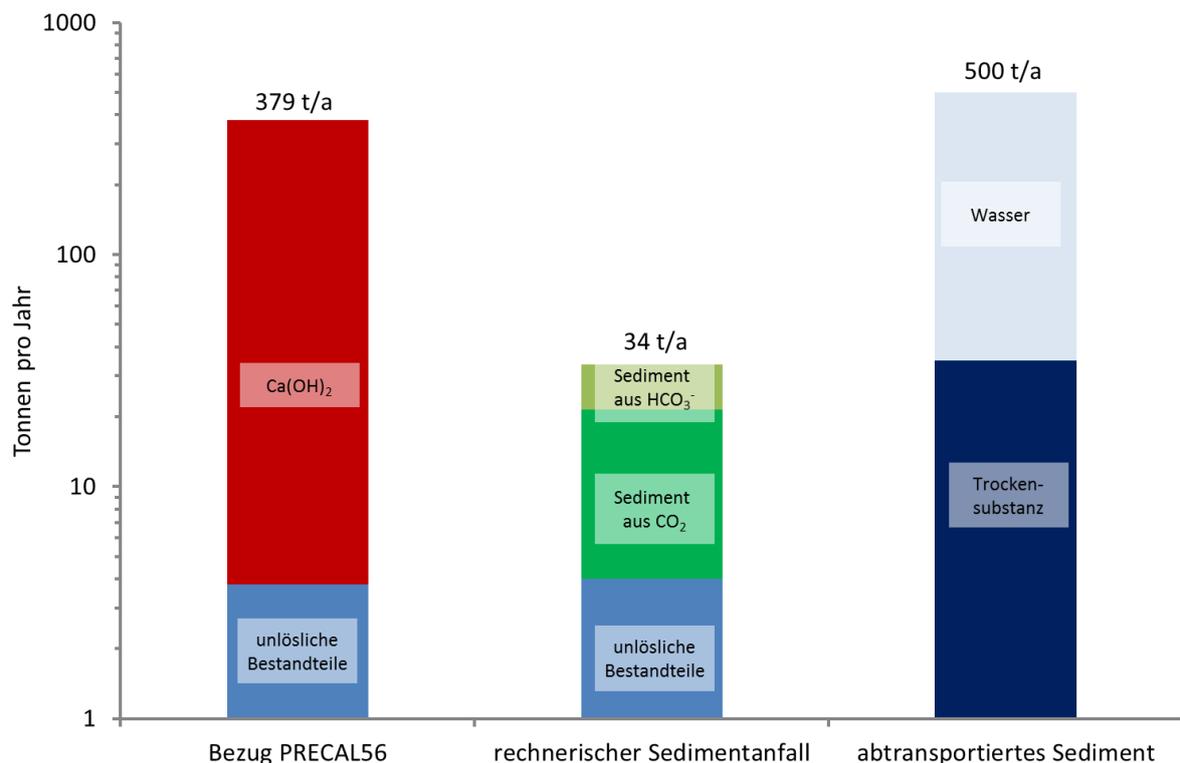


Bild 1.2: Modellvorstellung zur Massenbilanz des Sedimentes im Wasserwerk Ebnet

1.2 Wissenschaftliche und technische Ziele

Zur Minimierung des Sedimentanfalls wurden folgende Lösungsansätze fokussiert:

- (1) Verwendung von demineralisiertem Wasser aus einer zusatzstofffrei betriebenen Umkehrosmoseanlage als Lösewasser für Kalk, um die Bildung von Calciumcarbonat aus der Reaktion von Inhaltsstoffen des Rohwassers mit Calciumhydroxid zu vermeiden
- (2) Herstellung des Kalkwassers aus Weißfeinkalk (Calciumoxid) zu hochreaktiver Kalkmilch, um die Lösekinetik zu verbessern und den Anteil an ungelöstem Calciumhydroxid zu minimieren
- (3) Herstellung des Kalkwassers aus Kalkhydrat und Restpartikelabtrennung durch keramische Membranen zum Ersatz der bestehenden Kalkwassersättiger

- (4) Herstellung des Kalkwassers aus Kalkhydrat zur Restpartikelabtrennung durch Polymermembranen zum Vergleich der Versuchsergebnisse mit keramischen Membranen
- (5) Beim Einsatz von keramischen Membranen sowie besonders bei Polymermembranen fallen schlammhaltige Wässer aus der Spülung an. Hierbei sind geeignete technische Verfahren zu etablieren, um die Rückstände der Membranstufe zu minimieren.

1.3 Herausforderungen Chancen und Risiken des Vorhabens

Keramische Membranen für den Einsatz im Wasserwerk befinden sich in Europa derzeit noch in der Entwicklungsphase. Im Rahmen des Projektes werden Membrantypen eingesetzt, für die es keine Betriebserfahrungen für die Wasseraufbereitung gibt. Bei Projektbeginn war unbekannt, welche Leistung diese neuartigen Membranen im Praxisbetrieb tatsächlich aufweisen.

Bei einer Anlagenkonzeption zur Herstellung von Kalkwasser mit keramischen Membranen weichen die hydromechanischen und physikalisch-chemischen Parameter deutlich von dem bisherigen Wissenstand ab. Desweiteren kann der relativ hohe Partikelgehalt der Kalkmilch zu einem stärkeren Membranfouling führen als erwartet. Unter Umständen sind konstruktive bzw. verfahrenstechnische Modifikationen notwendig, um einen aus technischer und wirtschaftlicher Sicht zielführenden Betrieb zu ermöglichen.

Den erfolgreichen Einsatz von keramischen Membranen in der Wasserversorgung belegen Erfahrungen aus den Niederlanden und Japan. In den Niederlanden wurde im Jahr 2014 das Wasserwerk Andijk III mit einer Kapazität von 5.000 m³/h in Betrieb genommen. Das Wasserwerk verfügt u.a. über eine partikelabtrennende Stufe mit keramischen Membranen. In Japan werden bereits in 100 Anlagen ca. 486.000 m³ Trinkwasser pro Tag über keramische Membranen aufbereitet. In diesen Anlagen werden die keramischen Membranen zur Partikelentfernung aus Rohwässern verwendet.

Für die Kalkwasserherstellung sind keine Praxiserfahrungen mit keramischen Membranen bekannt. Bei einer Umsetzung im großtechnischen Maßstab wäre dies die erste Anwendung seiner Art in der öffentlichen Wasserversorgung. Erkenntnisse aus dem Versuchsbetrieb aus dem vorliegenden Vorhaben sind verallgemeinerbar, da im Wesentlichen die Herstellung von Kalkwasser behandelt wird. Damit sind Einflüsse der Rohwasserbeschaffenheit relativ gering. Dies erlaubt, die im Versuchsbetrieb gewonnenen Erfahrungen als Grundlage für Verfahrenskonzepte für andere Wasseraufbereitungsanlagen zu nutzen. Die Ergebnisse des Projektes können durch die badenova AG & Co. KG auf andere Wasserwerke im Versorgungsgebiet und darüber hinaus auf die gesamte Wasserversorgung in Deutschland übertragen werden.

1.4 Vor- und Nachteile keramischer Membranen

Keramische Membranen sind qualitativ hochwertige Produkte und bieten gegenüber den herkömmlichen Polymermembranen eine Reihe von Vorteilen. Dazu zählen insbesondere die Beständigkeit gegenüber mechanischen, chemischen und thermischen Einwirkungen, eine lange Lebensdauer sowie eine hydrophile Oberfläche. Die Eigenschaften der keramischen Membranen erlauben in Abhän-

gigkeit von der Feedbeschaffenheit deutlich höhere spezifische Flüsse im Vergleich zu Polymermembranen einzustellen. Alternativ kann eine höhere Ausbeute bei langen Filtrationsintervallen angestrebt werden. Im Vergleich zu Polymermembranen gestatten keramische Membranen eine deutlich effizientere Spülung. Bei der Spülung kann mit hohen Drücken von beispielsweise 5 bar gearbeitet werden, so dass sich entsprechend hohe Spülflüsse (z. B. 500 - 1.000 L/m²/h) einstellen im Vergleich zu etwa 250 L/m²/h bei Polymermembranen. Sollen diese Vorteile genutzt werden, sind allerdings entsprechende Materialanforderungen an die Peripherie wie Membrangehäuse, Rohrleitungen oder Spülwasserpumpen zu stellen. Das Handling keramischer Membranen gestaltet sich prinzipiell einfach. Im Gegensatz zu Polymembranen ist bei längerem Anlagenstillstand oder bei Lagerung keine Konservierung erforderlich. Maßnahmen zum Schutz vor Austrocknen, z.B. bei längeren Stillständen sind entbehrlich. Allerdings gelten keramische Membranen ähnlich wie Glas als bruchempfindlich, so dass diesbezüglich ein entsprechend sorgfältiger Umgang erforderlich ist. Aufgrund der hohen Festigkeit wird dauerhaft eine einwandfreie Integrität erwartet. Dies erlaubt, die Aufwendungen für die Überwachung zu minimieren. In Hinblick auf die chemische Beständigkeit gegenüber hohen pH-Werten sollen zwischen den verschiedenen Keramikmembrantypen Unterschiede bestehen. Eine vergleichsweise besonders gute chemische Beständigkeit wird von Membranen auf Basis von Siliziumcarbid erwartet.

Der Hauptnachteil der keramischen Membranen besteht in höheren Investitionskosten im Vergleich zu Polymermembranen. Diese beruhen auf den Membranmodulen an sich, auf der anspruchsvolleren Peripherie und der geringeren Membranfläche pro Modul. Oft sind keramische Membranen in Edelstahlgehäusen montiert. Dies ist aus Sicht der Korrosion zu berücksichtigen, wenn als Spül- bzw. Reinigungschemikalie Salzsäure verwendet werden soll. Bei der Ausführung der Spülung von keramischen Membranen hat sich der Aufbau des Spül drucks über Druckluft etabliert. Bei der Kalkwasserherstellung muss die Druckluft vorher von Kohlenstoffdioxid befreit werden, um die Bildung von Calciumcarbonat zu vermeiden. Alternativ kann der Spül druck auch über Pumpen analog dem Vorgehen bei Polymermembranen aufgebaut werden.

2 Aufbau der Pilotanlage

2.1 Verfahrensübersicht

Die Pilotanlage im Wasserwerk Ebnet wies mehrere Besonderheiten auf. Hierbei handelt es sich zunächst um das Verfahrenskonzept bei der Herstellung von Kalkwasser, das bisher in Wasserwerken nicht angewendet wird. Zudem wurde die Pilotanlage direkt in die großtechnische Anlage des Wasserwerks eingebunden. Dies führte zwar zu einem erheblichen Mehraufwand bei dem Betrieb von Pilot- und Großanlage, ergab dafür jedoch praxisrelevante Aussagen.

In der Pilotanlage wurde Rohwasser aus der Großanlage zuerst über eine Umkehrosmose geführt, wobei alle gelösten Salze, insbesondere Hydrogencarbonat, zurück gehalten werden. Lediglich Gase, wie Kohlenstoffdioxid (CO_2) passieren die Umkehrosmosemembranen. Um auch das CO_2 zu entfernen, gelangte das Permeat der Umkehrosmose in einen Riesler. Im Ablauf des Rieslers lag praktisch reines Wasser ohne Inhaltsstoffe vor. Ein Teil des Wassers wurde in der Großanlage als Lösewasser für die Kalkmilch- bzw. Kalkwasserherstellung für Sättiger 3 verwendet. Ein weiterer Teil des Wassers wurde für die Kalkwasserherstellung in der Pilotanlage verwendet. Überschüssiges Wasser wurde gemeinsam mit dem Konzentrat der Umkehrosmose während der Pilotversuche der Versickerung zugeführt (Bild 2.1).

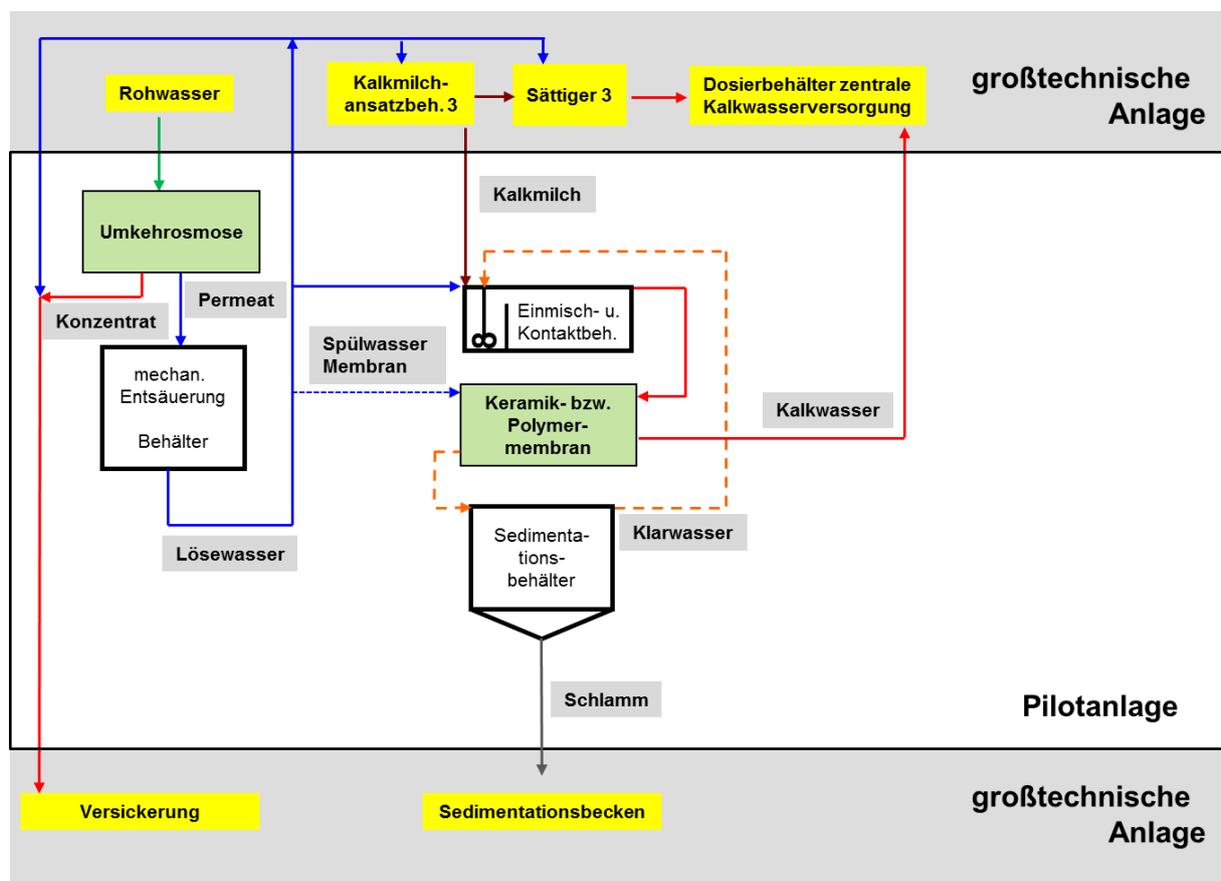


Bild 2.1: Verfahrensschema der Pilotanlage mit keramischen Membranen zur Kalkwasserherstellung und Schnittstellen zur Großanlage

Die Kalkmilch für die Pilotanlage wurde von der großtechnischen Anlage des Wasserwerks Ebnet bezogen. Hierbei wurde der Kalkmilchansatzbehälter von Sättiger 3 verwendet, da dieser mit entsäuertem Permeat der Umkehrosmose betrieben wurde. Im Einmisch- und Kontaktbehälter der Pilotanlage erfolgte eine Mischung zwischen Kalkmilch und Wasser vom Ablauf des Rieslers. Im Ablauf des Einmisch- und Kontaktbehälters lag trübstoffhaltiges Kalkwasser vor. Die Trübstoffe wurden durch eine keramische Mikrofiltrationsmembran abgetrennt. Als Filtrat entstand partikelfreies Kalkwasser. Dieses wurde in den großtechnischen Prozess eingespeist.

Das schlammhaltige Wasser aus der Spülung der keramischen Membran gelangte in einen Sedimentationsbehälter. In diesem sedimentierten unlösliche Kalkbestandteile. Dort konnten sich bislang nicht gelöste Bestandteile auflösen. Die Klarwasserphase wurde periodisch abgepumpt und in den Einmisch- und Kontaktbehälter zurückgeführt. Damit entstand ein geschlossener Kreislauf der flüssigen Phase. Als Senke diente dem Prozess allein der periodische Abzug von Sediment aus dem Sedimentationsbehälter.

In einem separaten Versuchslauf wurden anstelle der keramischen Membranen auch Polymermembranen eingesetzt. Die anderen Komponenten der Pilotanlage blieben davon unbeeinflusst.

Versuche zur Herstellung von Kalkwasser aus Weißfeinkalk wurden ausschließlich im Labormaßstab durchgeführt.

2.2 Umkehrosmose

Bei der Umkehrosmose der Pilotanlage handelte es sich um den Typ Sirion Mega RO 211x4, die komplett mit Vorfilter, Hochdruckpumpe und Regeleinheit bestückt war (Bild 2.2). Serienfertigung und der minimierte Ausstattungsgrad von diesem Anlagentyp wirken sich günstig auf die Investitionskosten aus. Beispielsweise war die Ausbeute über das Konzentratregelventil manuell einzuregulieren.

Als Vorfilter waren schmelzgesponnene Tiefenfilter mit einem Trenngrad von 5 µm installiert. Als maximal zulässiger Differenzdruck im Vorfilter wurde seitens des Anlagenbauers ein Wert von 0,7 bar eingestellt.

Die Umkehrosmoseanlage war dreistufig aufgebaut. Sie bestand aus 2 Druckrohren in der ersten Stufe und jeweils einem Druckrohr in der zweiten und dritten Stufe. Jedes Druckrohr enthielt 4 Niederdruckumkehrosmosemodule der Dimension 8" vom Typ TMH20A-440 C der Firma Toray, Japan. Jedes Modul weist eine Membranfläche von 40,9 m² auf. Somit waren in der Anlage 16 Module mit einer Gesamtfläche von 654 m² enthalten. Die Anlage wurde auf eine Permeatproduktion von 13 m³/h eingestellt, so dass ein relativ geringer Flux von 19,9 L/m²/h resultierte. Ein geringer Flux hat einen geringeren Feeddruck und damit einen niedrigen Energieverbrauch zur Folge.

Die hohe Calcitlösekapazität des Rohwassers erlaubte, die Anlage ohne Dosierung von Zusatzstoffen mit einer Ausbeute von 80 % zu betreiben.



Bild 2.2: Ansicht der Umkehrosmoseanlage, mittig manuell zu bedienendes Konzentratregelventil

2.3 Mechanische Entsäuerung

Permeat der Umkehrosmose beinhaltet das Kohlenstoffdioxid des Rohwassers. Dieses wurde in einer Füllkörperkolonne entfernt. Die Füllkörperkolonne mit Behälter (Bild 2.3) hatte einen Durchmesser von 800 bzw. 1.250 mm und eine Gesamthöhe von 5 m. Darin enthalten ist die Schütthöhe der Füllkörper mit 2 m.

Die Füllkörperkolonne wurde mit einem Permeatvolumenstrom von $13 \text{ m}^3/\text{h}$ und einem Luftstrom von $400 \text{ m}^3/\text{h}$ beschickt. Dies entspricht einem Wasser:Luft-Verhältnis von 1:30.

Die Basekapazität bis $\text{pH}8,2$ lag bei $0,02 \text{ mol}/\text{m}^3$ (Analytik 10.05.16). Bei einem K_B -Wert von $0,99 \text{ mol}/\text{m}^3$ im Zulauf ergibt sich ein Wirkungsgrad von 98 %.



Bild 2.3: Füllkörperkolonne zur mechanischen Entsäuerung

2.4 Einmisch- und Kontaktbehälter

Die Mischung von Kalkmilch aus der Großanlage und entsäuertem Permeat der Pilotanlage erfolgte in einem Behälter. Eine Mischung im Behälter wurde aus betrieblichen Gründen in Hinblick auf die Realisierung der Großanlage gegenüber einer Rohrmischung bevorzugt. Der Behälter hatte einen Durchmesser von 0,8 m und eine Höhe von 0,7 m. Daraus ergibt sich ein Nutzvolumen von ca. 0,26 m³. Der Behälter war unterteilt in einen Mischbereich und einen Kontaktbereich. In den Mischbereich wurden kontinuierlich entsäuertes Permeat und Kalkmilch sowie temporär das Klarwasser aus dem Sedimentationsbehälter in Kontakt gebracht. Die Durchmischung wurde mittels Rührer realisiert. Die gemischten Volumenströme flossen anschließend in den Kontaktbereich des Behälters und von dort aus der Membran zu.

Auf Grund der unterschiedlichen Volumenströme von Keramik- und Polymermembranen lag die Kontaktzeit bei den Versuchen mit Keramikmembranen bei ca. 15 min und bei Polymermembranen (2 Module in Betrieb) bei ca. 3 min.



Bild 2.4: Ansicht des Einmisch- und Kontaktbehälters

2.5 Anlage zur Filtration über keramische Membranen

Für die Versuche kam eine Mikrofiltrationsmembran vom Typ CeraMem mit Vertrieb über die Firma Veolia Water zum Einsatz. Das Modul weist die typische monolithische Bauweise auf (Bild 2.5). Es besteht aus einer Supportschicht von Siliciumcarbid und einer Trennschicht von Titaniumdioxid. Diese Materialauswahl gewährleistet eine bessere Beständigkeit gegenüber hohen pH-Werten im Vergleich zu anderen keramischen Membranen beispielsweise aus Aluminiumoxid (Tab. 2.1). Die Filtrationsrichtung ist innen nach außen. Das Modul befand sich in einem Edelstahlgehäuse. Eine Vorfiltration fand nicht statt.

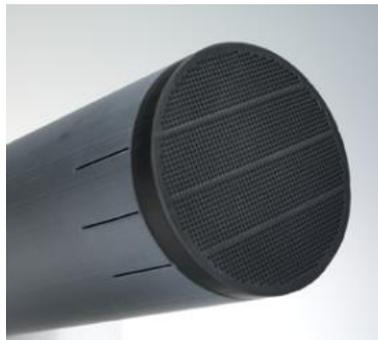


Bild 2.5: Ansicht des Membranmodul (Foto: Veolia Water)

Die Anlage war mit einer speziellen Spülvorrichtung ausgestattet. Hierbei wird das Spülwasser in einem Druckbehälter mit Druckluft vorgespannt auf ca. 5 bar. Bei der Spülung gelangt nach Öffnen eines Ventils das unter Druck stehende Spülwasser sofort in die keramische Membran. Dieses Vorgehen erlaubt einen hohen Spüldruck und vermindert den Spülwasserbedarf. Wahlweise ist eine Was-

erspülung, Wasser-Luft-Spülung oder eine reine Luftspülung möglich. Im vorliegenden Fall ist zu beachten, dass das in der Luft befindliche Kohlenstoffdioxid mit dem Calciumhydroxid reagiert. In einer Großanlage ist daher ein Arbeiten mit kohlenstoffdioxidfreier Druckluft empfehlenswert. Die Membran war in einem Edelstahlgehäuse eingebaut.

Tab. 2.1: Herstellerangaben der eingesetzten keramischen Membran

Membrantyp	CeraMem 0,1 µm Titania Membrane Element
Membranfläche	10,7 m ²
Dimensionen	D 144 mm, L 864 mm
Anzahl Filtratkanäle	1.750
Geometrie eines Filtratkanals	2 x 2 mm
Leergewicht Membranelement	13 kg
Leervolumen Filtratkanäle	6 L
Membranmaterial	Support: SiC, Trennschicht: TiO ₂
pH-Bereich	2 - 13



Bild 2.6: Ansicht der keramischen Membran im Druckrohr, im Hintergrund Spülwasserbehälter und Kompressoren

Die Spülung erfolgte mit entsäuertem Permeat. Die chemisch unterstützte Spülung (CEB, chemical enhanced backwash) wurde mit 31 %-iger Salzsäure ausgeführt, so dass im Spülwasser pH-Werte zwischen 1 und 2 vorlagen. Eine chemische Reinigung (CIP, cleaning in place) war während des Versuchsbetriebes nicht erforderlich.

Die Anlage verfügte über frei wählbare Steuerungsparameter und erlaubte einen vollautomatischen Betrieb.

2.6 Anlage zur Filtration über Polymermembranen

Für Polymermembranen wurden im Rahmen der Versuche beispielhaft Produkte der Firma Inge GmbH eingesetzt. Es wurden zwei Membranmodule getestet. Beide Module enthielten Ultrafiltrationsmembranen mit einem Trenngrad von $0,02\ \mu\text{m}$. Unterschiede bestanden im Kapillarinne Durchmesser der Membranen. Hierbei war von besonderem Interesse, ob der im Trinkwasserbereich eingesetzte Membrantyp mit einem Kapillarinne Durchmesser von $0,9\ \text{mm}$ möglicherweise bei Behandlung des Kalkwassers verblockt.

Tab. 2.2: Herstellerangaben der eingesetzten Polymermembranen

Modul	Typ	Membranfläche in m^2	Kapillardurchmesser in mm
1	XL09MB60W	60	0,9
2	XL15MB40W	40	1,5



Bild 2.7: $200\ \mu\text{m}$ Vorfilter für die Polymermembranen

Für den direkten Vergleich der Module standen zwei unabhängig betreibbare Straßen in einem Versuchscontainer zur Verfügung. Für die Vorfiltration wurden Scheibenfilter mit einem Trenngrad von 200 µm eingesetzt und deren automatische Spülung bei Versuchsbeginn auf einen Differenzdruck von 0,2 bar eingestellt (Bild 2.7). Dieser wurde im Laufe der Versuche auf 0,4 bar erhöht.

Analog dem Vorgehen bei den keramischen Membranen wurde mit entsäuertem Permeat gespült. Die Spülung erfolgte jedoch mit dem für Polymermembranen typischerweise eingesetzten Flüssigkeiten und Drücken. Die chemisch unterstützte Spülung (CEB) erfolgte mit 31 %-iger Salzsäure, um im Spülwasser etwa ein pH-Wert 1 bis 2 einzustellen. Eine chemische Reinigung (CIP) war während des Versuchsbetriebes nicht erforderlich.

Die Anlage verfügte über frei wählbare Steuerungsparameter und erlaubte einen vollautomatischen Betrieb.



Bild 2.8: Ansicht der Versuchsanlage mit Polymermembranen

2.7 Sedimentationsbehälter

Der Sedimentationsbehälter diente dazu, das schlammhaltige Wasser aus der Spülung der Membrananlage aufzunehmen. Unlösliche Bestandteile sedimentierten, während die Klarwasserphase in den Einmisch- und Kontaktbehälter zurückgeführt wurde. Dies erfolgte, indem höhen- und zeitgesteuert eine Pumpe betrieben wurde. Durch die Rückführung der flüssigen Phase entstand ein geschlossener Kreislauf. Als einzige Senke im Prozess verblieb damit das Sediment.

Der Sedimentationsbehälter hatte einen Durchmesser von 0,8 m und eine Höhe von 0,7 m. Das ergibt ein Nutzvolumen von 0,67 m³. Dieses Nutzvolumen wurde in drei Zonen aufgeteilt: Sedimentations-, Arbeits- und Klarwasserzone. Während des Testes mit Keramikmembranen lag die Aufenthaltszeit in der Klarwasserzone bei ca. 3 Stunden, während der versuche mit Polymermembranen bei ca. 1 Stunde.

Der Sedimentationsbehälter verfügt über einen Schrägboden. Über ein manuell zu öffnendes Ventil wurde das Sediment ausgespült.

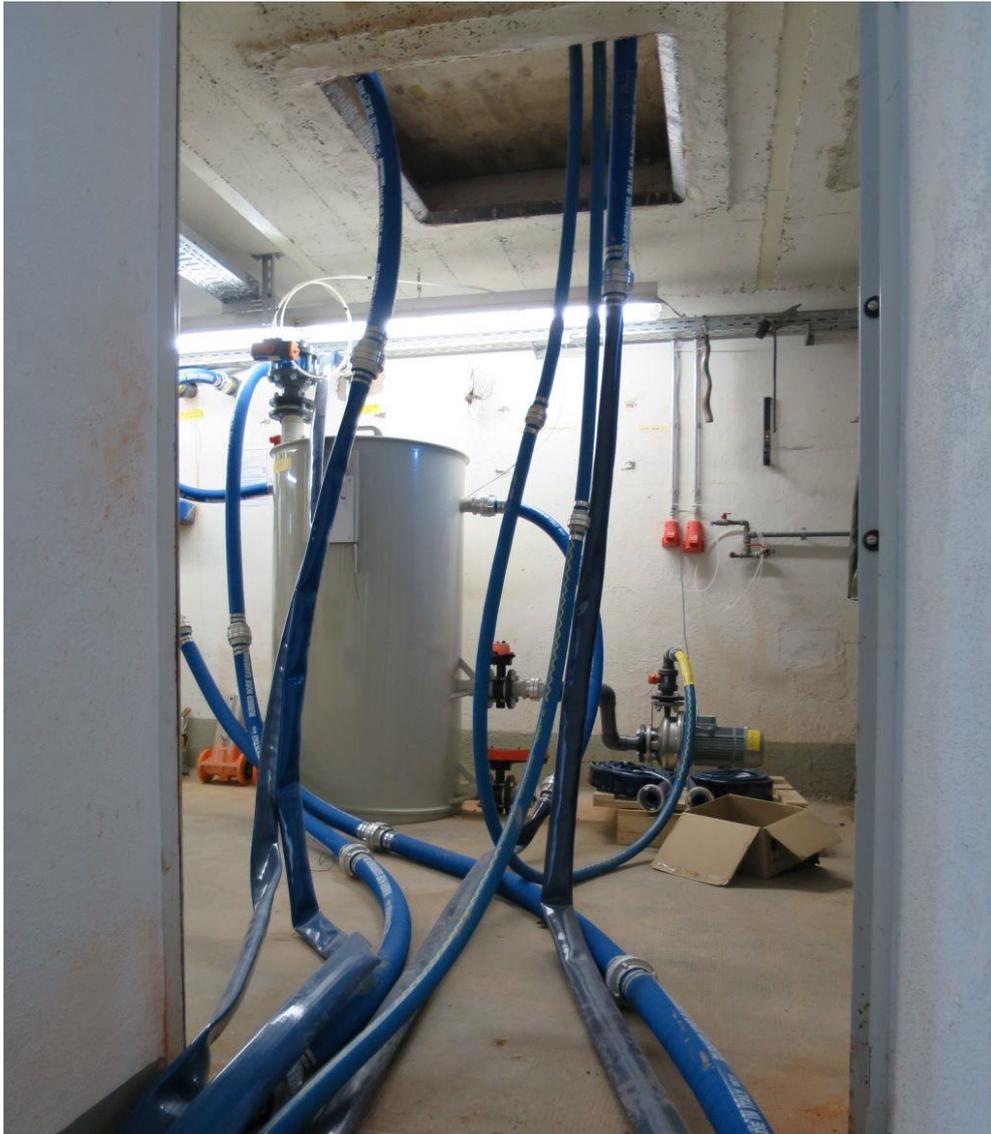


Bild 2.9: Sedimentationsbehälter

3 Laborversuche zur Lösekinetik von Calciumhydroxid

3.1 Löslichkeit

Über die Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liegen unterschiedliche Angaben vor. Die Angaben bewegen sich zwischen $1,2 \text{ kg/m}^3$ (25°C)¹ und $1,76 \text{ kg/m}^3$ (10°C) bzw. $1,64 \text{ kg/m}^3$ (20°C)². Im Weiteren wird von einer Kalksättigung von $1,64 \text{ kg/m}^3$ (10°C)³ ausgegangen.

3.2 Lösung von Kalkhydrat, Weißfeinkalk und Sediment in Wasser

Für die Bewertung der Kalkwasserherstellung aus Weißfeinkalk (CaO) im Labormaßstab wurde die Kalklöschanlage ersetzt durch den Bezug fertiger Kalkmilch (Precal 72) direkt vom Hersteller. Der Hersteller setzt zur Produktion dieser Kalkmilch die gleiche Anlagentechnik ein, wie sie auch im Wasserwerk installiert wird. Damit ist eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicher gestellt.

Bei Precal 56 handelt es sich um das großtechnisch im Wasserwerk Ebnet eingesetzte Produkt auf Basis von Kalkhydrat bzw. Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Dies wurde ebenfalls für die Laborversuche eingesetzt.

Weiterhin wurde Sediment aus Sättigern der Großanlage in die Versuche einbezogen. Dies sollte einen Vergleich erlauben, inwieweit eine weitere Nutzung des Sedimentes bei der Kalkwasserherstellung zielführend ist (Leaching).

Im Labor wurden mit den Handelsprodukten Precal 56 und Precal 72 Löseversuche in demineralisiertem Wasser durchgeführt. Aus Bild 3.1 ist ersichtlich, dass mit zunehmender Calciumhydroxidkonzentration die Trübung ansteigt. Der stärkste Anstieg ist dann zu verzeichnen, wenn die Löslichkeitsgrenze erreicht wird. Das weist darauf hin, dass bei der Kalkwasserherstellung eine Konzentration von ca. 70-80 % der Löslichkeitsgrenze technisch weniger aufwändig behandelt werden kann. Precal 72 zeigt bei einer gegebenen Calciumhydroxidkonzentration in der Tendenz eine etwas geringere Trübung im Vergleich zu Precal 56.

Ein deutlicher Vorteil für Precal 72 zeigt sich in Bild 3.2 bei der Lösegeschwindigkeit in demineralisiertem Wasser. Dargestellt ist die elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Zeit. Die Konstanz der elektrischen Leitfähigkeit zeigt den abgeschlossenen Lösevorgang an. Bei Precal 72 wird praktisch eine sofortige Lösung erreicht, während bei Precal 76 etwa 2 Minuten vergehen, bis die Leitfähigkeit konstant verläuft. Auch wenn Unterschiede zwischen beiden Produkten bestehen, erscheint im vorliegenden Fall der praktische nutzbare Vorteil von Precal 72 relativ gering, da für Precal 56 bereits eine Kontaktzeit von 2 min für die Einmischung einen akzeptablen Wert darstellt.

¹ Gordon, H.A.; Tristan, J.V.F.: Datensammlung Chemie in SI-Einheiten. 4. Aufl. WILEY-VCH Verlag Weinheim (2014), S. 32

² National Lime Association: LIME Fact Sheet. Arlington (2007). <http://www.lime.org>

³ DVGW Arbeitsblatt W629. Anlagen zum Herstellen und Dosieren von Kalkmilch und Kalkwasser. Bonn (2010) S. 21.

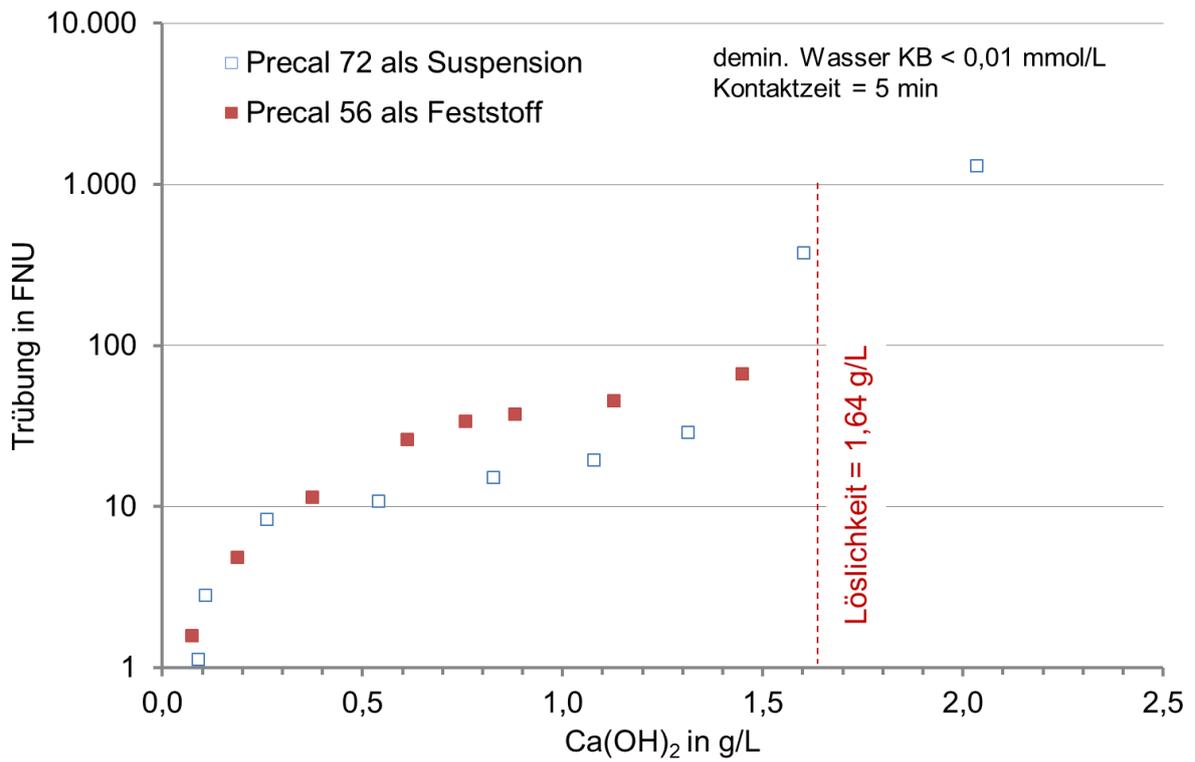


Bild 3.1: Trübungsanstieg bei Dosierung von verschiedenen Formen von Calciumhydroxid

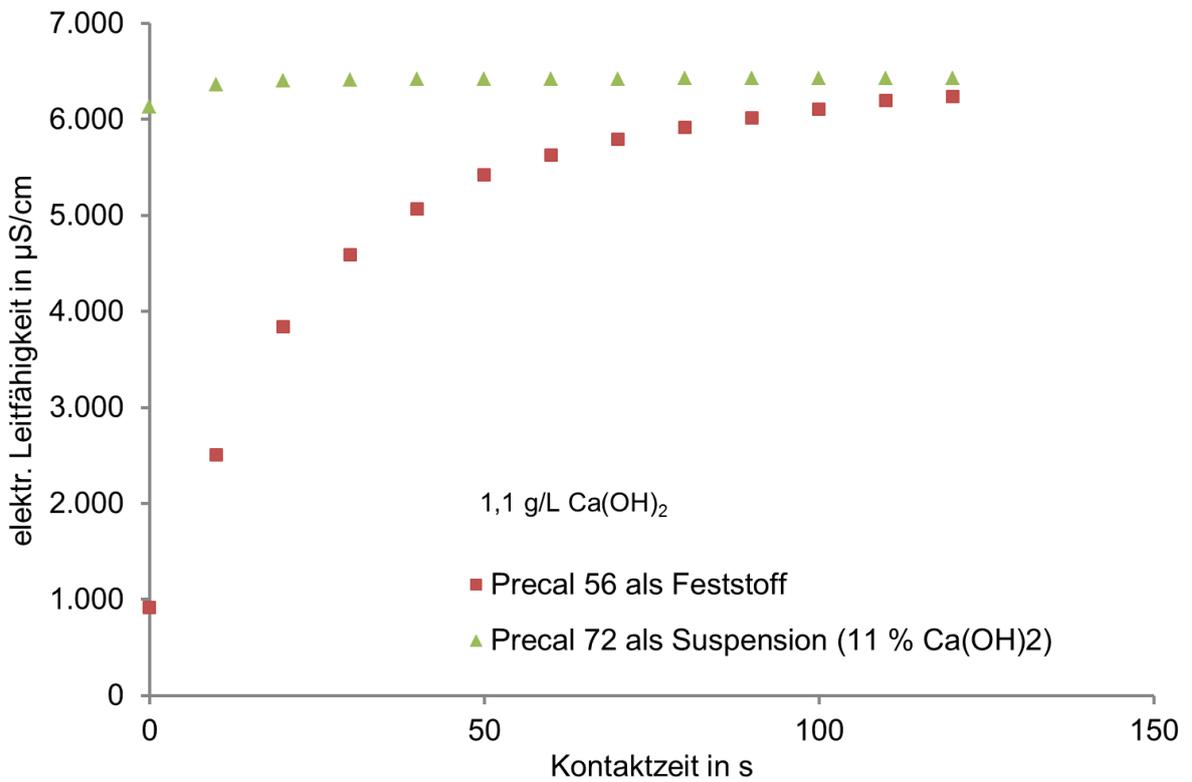


Bild 3.2: Lösekinetik von Precal 56 und 72 in demineralisiertem Wasser

Folgeversuche dienten dazu, die weitergehende Nutzung von Sediment der Großanlage zu betrachten. Hierbei ist der geringe Restgehalt an löslichem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im Sediment zu berücksichtigen, so dass entsprechend wenig heraus gelöst werden kann (Kap. 7). Wie Bild 3.3 zeigt, verursacht das Sediment selbst bei geringen Zugabemengen hohe Trübungswerte. Allerdings ist das Calciumhydroxid aus dem Sediment weiterhin schnell wasserlöslich. Dies ist am Beispiel des pH-Wertes bei einem Lösevorgang in Bild 3.4 dargestellt. Der theoretische pH-Wert wird bereits nach weniger als einer Minute erreicht.

Die Versuche haben gezeigt, dass bei der Kalkwasserherstellung aus Weissfeinkalk (Precal 72) gewisse Vorteile bestehen, diese jedoch im vorliegenden Fall in der Praxis nicht zum Tragen kommen. Zudem sind nach Angaben des Kalklieferanten Kalklöschanlagen erst ab Bedarfsmengen von etwa 500 t CaO/a wirtschaftlich, was deutlich den Bedarf des Wasserwerks Ebnet übersteigt. Ein Leaching des Sedimentes aus der Großanlage erscheint ebenfalls nicht Ziel führend. Demnach verbleibt als Vorzugsvariante die Kalkwasserherstellung aus Kalkhydrat.

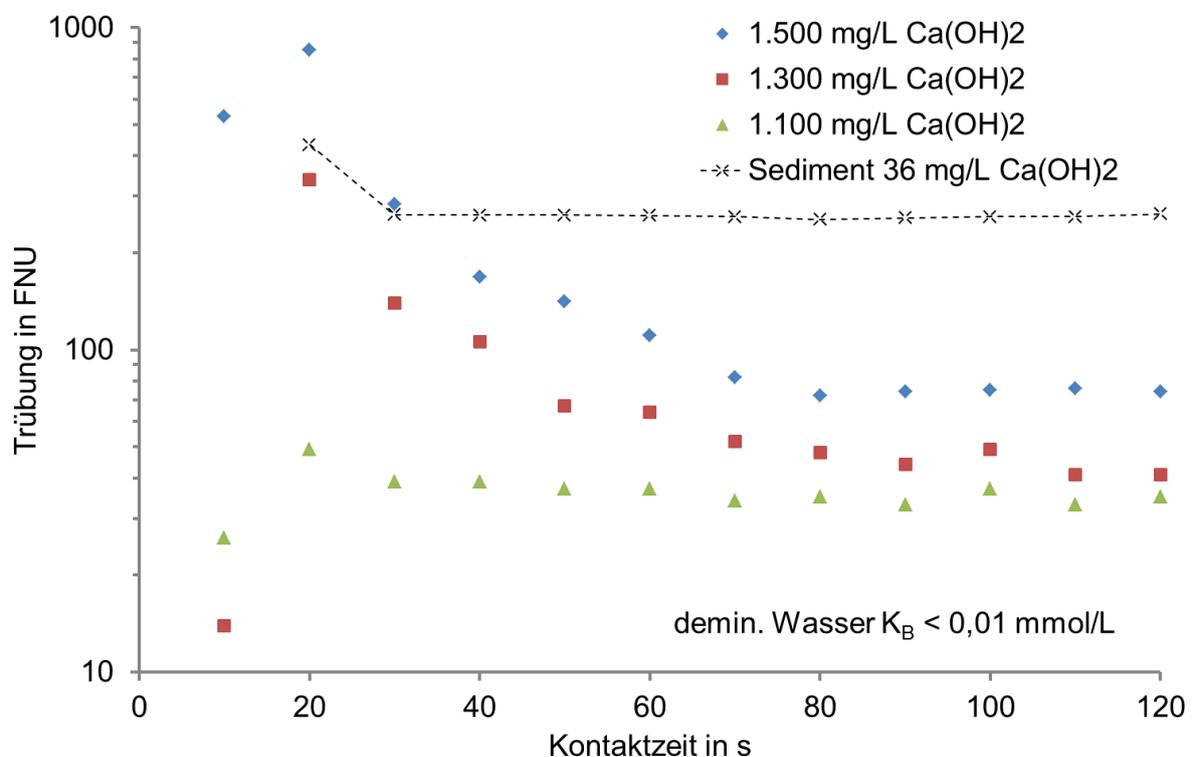


Bild 3.3: Trübung bei unterschiedlichen Konzentrationen an Calciumhydroxid aus Precal 56 sowie dem Sediment der Großanlage

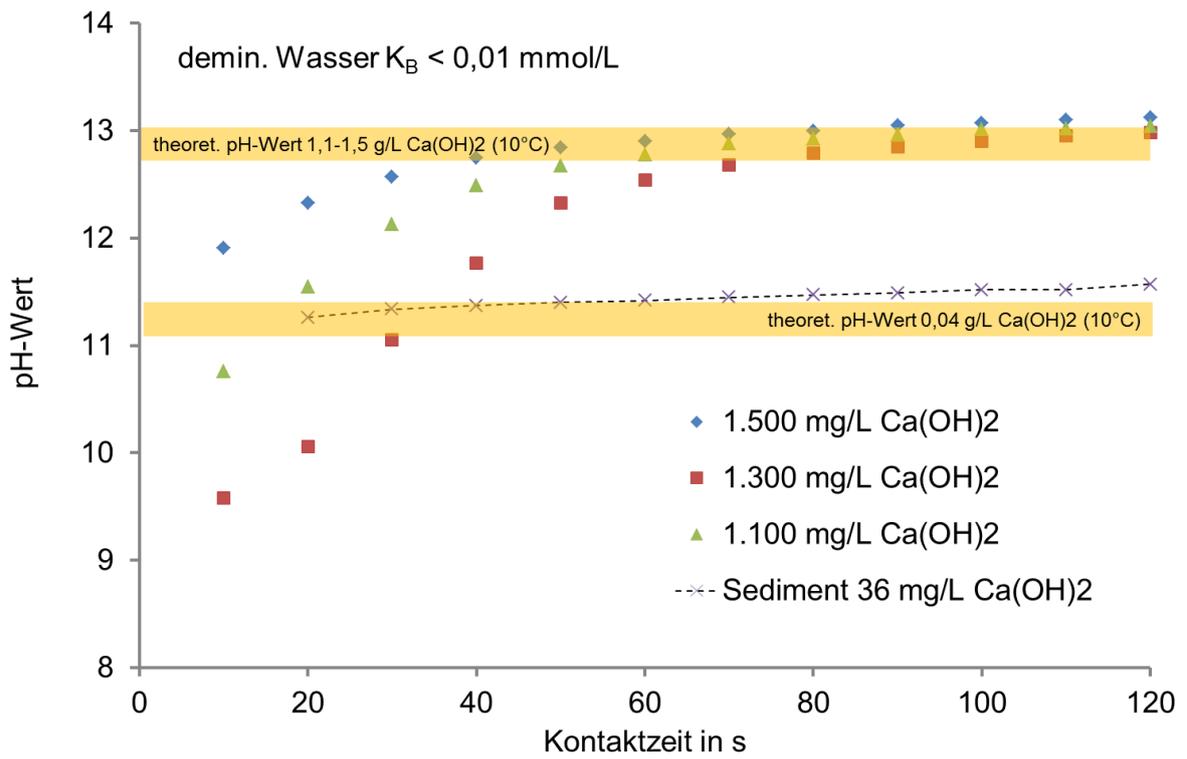


Bild 3.4: pH-Wert bei unterschiedlichen Konzentrationen an Calciumhydroxid aus Precal 56 sowie dem Sediment der Großanlage

4 Ergebnisse beim Betrieb der Umkehrosmose

4.1 Beschaffenheit von Rohwasser und Konzentrat

Rohwasser und Konzentrat der Umkehrosmose wurden bezüglich der Parameter des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes sowie auf Foulingbildner, z.B. Eisen, Mangan oder Huminstoffe, untersucht. Das Rohwasser wurde vor dem Vorfilter der Umkehrosmoseanlage entnommen. Die Wasserinhaltsstoffe des Konzentrates lagen nach Tab. 4.1 um etwa das Fünffache höher als im Rohwasser. Dies entspricht den Erwartungen bei einem Betrieb der Umkehrosmoseanlage mit 80 % Ausbeute.

Kohlenstoffdioxid wurde nicht zurück gehalten wie aus dem kaum veränderten Wert für die Basekapazität bis pH 8,2 hervorgeht. Das Konzentrat wies eine Calcitlösekapazität von 34 mg/L auf. Somit kann Calciumcarbonatscaling nicht auftreten, was die Dosierung eines Antiscalants entbehrlich macht.

Weder im Rohwasser noch im Konzentrat waren Foulingbildner wie Eisen und Mangan nachweisbar. Die TOC-Konzentration lag in einem Bereich, in dem organisches Fouling nicht erwartet wird. Auch bei einer weiteren Probenahme wurde weder Eisen noch Mangan im Konzentrat nachgewiesen (Tab. 4.2).

Tab. 4.1: Beschaffenheit von Zulauf (vor Vorfilter) und Konzentrat der Umkehrosmose vom 21.06.16

Datum		Zulauf	Konzentrat	Konzentrationsfaktor
Wassertemperatur	°C	10,2	10,2	-
El. Leitfähigkeit bei 25°C	µS/cm	580	581	
pH-Wert (FT)		6,46	7,05	-
Basekapazität pH 8,2	mmol/L	0,71	0,85	1,2
Säurekapazität pH 4,3	mmol/L	0,77	3,53	4,6
Härte	°dH	3,1	15,7	5,1
Calcium	mg/L	16,1	81,3	5,0
Magnesium	mg/L	3,7	18,7	5,1
Natrium	mg/L	8,7	40,7	4,7
Kalium	mg/L	1,8	8,4	4,7
Chlorid	mg/L	14,6	75,7	5,2
Nitrat	mg/L	12,7	64,8	5,1
Sulfat	mg/L	10,6	55,5	5,2
Calcitlösekapazität	mg/L	66	34	-
Eisen	mg/L	<0.01	<0.01	-
Mangan	mg/L	<0.005	<0.005	-
Organ. geb. Kohlenstoff (TOC)	mg/L C	0,42	1,7	4,0

Tab. 4.2: Analyse des Konzentrates der Umkehrosmose vom 10.05.16 auf Foulingbildner

Parameter	Einheit	Messwert
Eisen	mg/L	<0.01
Mangan	mg/L	<0.005
TOC	mg/L	1,5

An wenigen Tagen im Jahr können als Folge von Starkniederschlagsereignissen erhöhte Trübstoffgehalte im Rohwasser auftreten.

4.2 Druckverlustanstiege

Über den gesamten Versuchszeitraum wurde die Umkehrosmoseanlage, abgesehen von Vorfilterwechseln ohne Wartung betrieben. Bei einem Permeatfluss von $13 \text{ m}^3/\text{h}$, entsprechend einem Flux von $19,9 \text{ L/m}^2/\text{h}$, stellte sich ein Druck von 7,7 bis 8,1 bar im Feed bzw. 5,3 bis 5,8 bar im Konzentrat ein. Der Permeatdruck betrug bei der vorliegenden Konfiguration der Pilotanlage 1,2 bar. Dies stimmt gut mit dem vorausberechneten Wert für den Zulauf von 7,5 bar bzw. von 5,3 bar für das Konzentrat überein (Tab. 4.3). Für die Berechnung wurde das Designprogramm des Membranherstellers Toray DS2 verwendet und ein anlageninterner Druckverlust von 0,2 bar pro Stufe angenommen. Da das Rohwasser bereits mit einem Druck von ca. 4 bar ansteht, sinkt der für den Betrieb der Umkehrosmose erforderliche Energiebedarf von $0,37 \text{ kWh/m}^3$ (Annahme Wirkungsgrad Pumpe 77%, Wirkungsgrad Motor 93 %) auf ca. $0,2 \text{ kWh/m}^3$.

Tab. 4.3: Gemessene Drücke und Flüsse an der Umkehrosmoseanlage im Vergleich zur Rechnung

Datum	Rohwasser	nach VF	Zulauf UO	Zulauf Stufe 2	Zulauf Stufe 3	Konzentrat	Permeat	$Q_{\text{Rohw.}}$	Q_{Permeat}
	bar	bar	bar	bar	bar	bar	bar	m^3/h	m^3/h
21.09.15	4,2	4,0	4,8	4,2	3,5	3,0	0,6	<u>12,8</u>	<u>8,0</u>
28.10.15	5,1	4,7	7,7	6,9	6,1	5,8	1,2	16,1	12,9
15.12.15	4,1	3,8	7,7	7,0	6,1	5,8	1,2	16,2	12,9
21.12.15	5,1	4,8	7,7	6,9	6,1	5,7	1,2	16,4	13,1
27.01.16	4,2	3,8	7,9	7,1	6,2	5,8	1,2	16,3	13,0
11.02.16	4,0	3,5	7,8	6,9	6,0	5,6	1,2	16,2	12,9
06.03.16	4,2	3,7	7,5	6,6	5,7	5,3	1,2	16,1	13,0
21.06.16	5,1	4,5	7,4	6,6	5,7	5,3	1,2	16,3	13,0
07.07.16	5,0	4,7	7,7	6,8	5,8	5,4	1,2	16,4	13,0
Rechnung			7,5	6,7	5,8	5,4	1,2	16,3	13,0

Wird der Druckverlust über die gesamte Umkehrosmoseanlage während des Versuchszeitraumes betrachtet zeigt sich ein Anstieg von 1,9 bar auf 2,2 bar bei einem Zulaufvolumenstrom von 16 m³/h. Der Anstieg verlangsamte sich im letzten Betriebshalbjahr. In der Tendenz findet der Anstieg in der ersten beiden Stufe statt (Tab. 4.4).

Tab. 4.4: Anstieg der Druckverluste im Vorfilter und der Umkehrosmoseanlage

Datum	Δp Vorfilter	Δp UO gesamt	Δp UO Stufe 1	Δp UO Stufe 2	Δp UO Stufe 3
	bar	bar	bar	bar	bar
21.09.15	0,2	1,8	0,6	0,7	0,5
28.10.15	0,4	1,9	0,8	0,8	0,3
08.12.15	Wechsel				
15.12.15	0,3	1,9	0,7	0,9	0,3
21.12.15	0,3	2,0	0,8	0,8	0,4
27.01.16	0,4	2,1	0,8	0,9	0,4
11.02.16	0,5	2,2	0,9	0,9	0,4
03.03.16	Wechsel				
03.06.16	0,5	2,2	0,9	0,9	0,4
21.06.16	0,6	2,1	0,8	0,9	0,4
30.06.16	Wechsel				
07.07.16	0,3	2,3	0,9	1,0	0,4

Die weist darauf hin, dass partikuläres Fouling für den Anstieg des Druckverlustes ursächlich sein sollte. Hierbei scheiden sich partikuläre Stoffe aus dem Rohwasser, welche die Vorfilter durchdringen auf der Membranoberfläche ab. Die partikulären Stoffe müssen in größeren zeitlichen Abständen (z.B. jährlich) durch eine chemische Reinigung der Membranmodule (CIP) entfernt werden.

Einen deutlicheren Anstieg im Druckverlust zeigte der Vorfilter. Am 08.12.15 wurde bereits nach einer Betriebszeit von ca. 80 Tagen ein Wechsel der Vorfilter erforderlich. Erneute Wechsel erfolgten am 03.03.16 und 30.06.16. Die Wechsel wurden durch automatisches Abschalten der Anlage beim Erreichen eines Differenzdruckes von 0,7 bar ausgelöst. Demnach sind die Vorfilter etwa viermal pro Jahr zu wechseln.

Augenscheinlich waren die Vorfilter mit Eisenoxiden belegt (Bild 4.1). Um dies zu verifizieren wurde ein Vorfilter im sauren und basischen Milieu eluiert. Aus Bild 4.2 ist zu erkennen, dass der Filters außen am stärksten verfärbt war.



Bild 4.1: Mit Eisenoxiden belegte Vorfilter der Umkehrosmose nach ca. 80 Tagen Betriebszeit

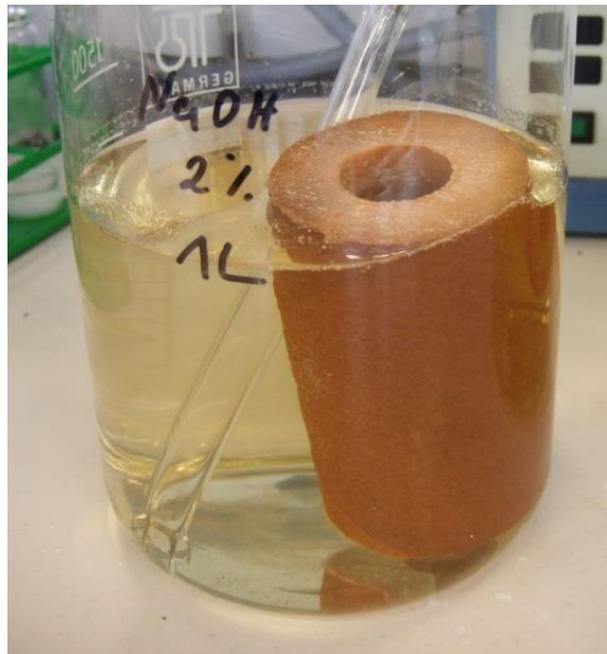


Bild 4.2: Teil des beladenen Vorfilters bei der Elution, stärkere Verfärbung des Außenbereiches

Die chemische Analyse des Eluats gemäß Tab. 4.5 zeigte einen erhöhten Gehalt an Eisen und Mangan. Dieses Ergebnis wurde zunächst nicht erwartet, da weder im Rohwasser noch im Konzentrat Eisen und Mangan nachgewiesen wurde wie im vorangegangenen Kapitel diskutiert. Es wird davon ausgegangen, dass Eisen sich im Vorfilter akkumuliert hat. Dies soll nachfolgendes Beispiel verdeutlichen: Es wird angenommen, dass alle drei Monate ein Filterwechsel erfolgt. Damit werden ca. 35.000 m³ Rohwasser behandelt. Weiterhin wird angenommen, dass die Eisenkonzentration um 50 % unter der Bestimmungsgrenze von 0,01 g/m³ liegt. Unter diesen Bedingungen könnten sich auf den Filtern etwa 180 g Eisen anreichern. Unter dieser Annahme erscheinen die Ergebnisse der Eluatbestimmung plausibel.

Tab. 4.5: Analyse des Eluats eines beladenen Vorfilters (Außenfläche 191 cm², Elutionsvolumen 1 L)

		Saurer Auszug mit HCl	Basischer Auszug mit NaOH
Eisen	mg/L	224	0,6
Mangan	mg/L	1,82	< BG
TOC	mg/L	11	(108 [#])

[#] Mittelwert aus 8 Messungen einschließlich Anteil aus Filtermaterial

Erhöhte TOC-Konzentrationen im sauren und basischen Auszug des Vorfilters deuten auf die Ablagerung von organischen Stoffen im Vorfilter und somit vermutlich auch auf den Membranen hin. Es ist nicht auszuschließen, dass kolloidale Verbindungen organischen Ursprungs des Rohwassers für den Anstieg des Druckverlustes mit verantwortlich sind. Den hohen TOC-Konzentrationen des basischen Auszugs lagen starke Streuungen der Messwerte bei der Analyse zugrunde und können teilweise auch durch das Filtermaterial bedingt sein.

5 Ergebnisse mit keramischen Membranen

5.1 Calciumhydroxid-Ausgangskonzentration im Feed

Bislang lagen keine Erfahrungen vor, mit welcher Konzentration an Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) ein kontinuierlicher Betrieb ohne Verblockung der Membran möglich ist. Aus diesem Grunde wurde die Ca(OH)_2 -Konzentration im Feed sukzessive erhöht. Hierbei wurde der Bereich zwischen 0,4 und 1,2 mg/L Ca(OH)_2 getestet.

Damit liegt der mit Membrantechnik getestete Konzentrationsbereich noch unterhalb der Löslichkeitsgrenze und ebenso unter dem Ca(OH)_2 -Gehalt des derzeit mit den Sättigern produzierten Kalkwassers. Die Begrenzung der maximalen Konzentration an Ca(OH)_2 im Zulauf der Membrananlage war für einen stabilen Betrieb erforderlich. Dies erfordert bei einer künftigen Großanlage mit Membrantechnik einen höheren Kalkwasservolumenstrom als bei Kalkwasserbereitung mit den bestehenden Sättigern, um die erforderliche Calciumfracht in das Trinkwasser einzubringen. Durch geringere Calciumkonzentrationen im Kalkwasser sollten sich Kalkablagerungen in der Aufbereitungsanlage in gewissem Umfang vermindern. Allerdings lassen sich Ablagerungen insbesondere an den Mischstellen auch bei der etwas geringeren Kalkwassersättigung nicht vermeiden.

Für die online-Überwachung des Calciumgehaltes im Feed der Membrananlage wurde die elektrische Leitfähigkeit bei 25 °C verwendet. Eine Ca(OH)_2 -Konzentration von 1,1 bis 1,2 kg/m³ entspricht einer elektrischen Leitfähigkeit von etwa 6.500 $\mu\text{S/cm}$ (Bild 5.1).

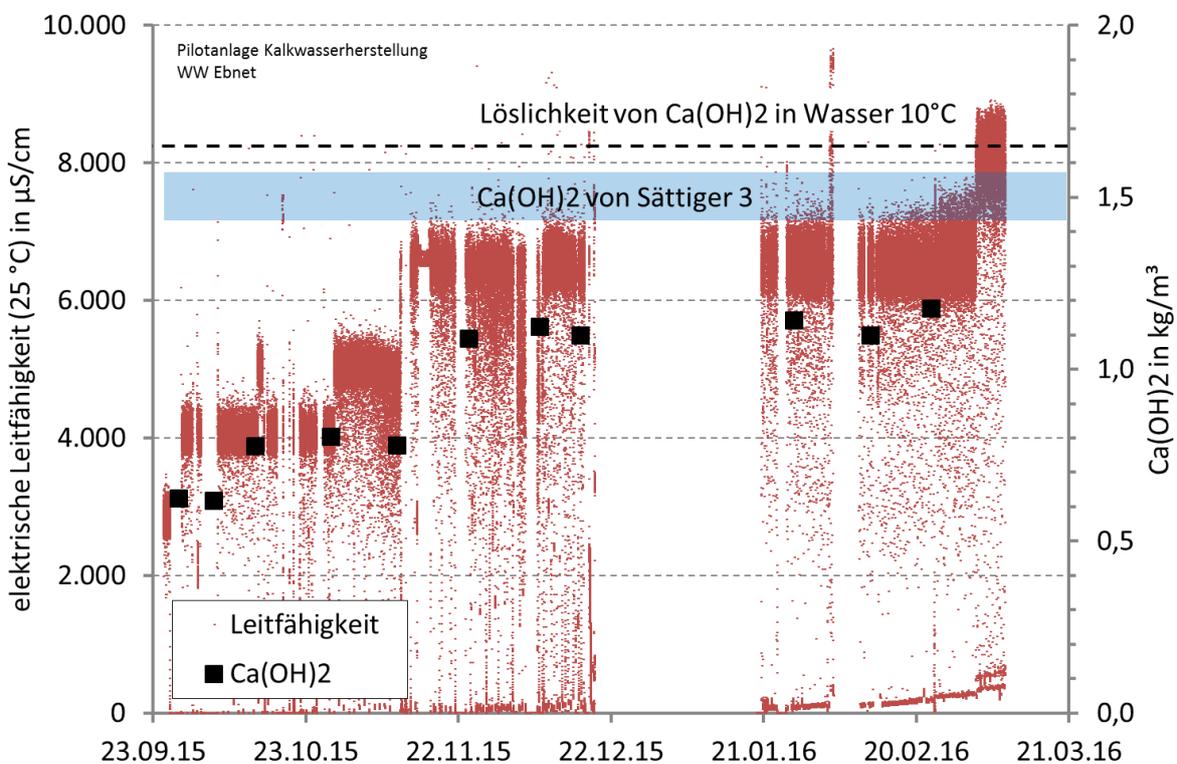


Bild 5.1: Calciumhydroxidkonzentrationen im Feed der Anlage mit keramischen Membranen während des Versuchszeitraumes

Die Permeabilität gibt den auf die Membranfläche und die transmembrane Druckdifferenz bezogenen Volumenstrom des Filtrates an. Damit lautet die Einheit der Permeabilität $L/m^2/h/bar$. Die Angabe ist typischerweise auf eine Temperatur von $20\text{ }^\circ\text{C}$ bezogen, da bei fallender Temperatur auf Grund der sich ändernden Viskosität des Wassers mehr Druck aufgewendet werden muss, um den gewünschten Filtratvolumenstrom zu produzieren.

Der Verlauf der Permeabilität (20°C) ist für eine Leitfähigkeit im Feed von $4.000\ \mu\text{S/cm}$, $5.000\ \mu\text{S/cm}$, $6.500\ \mu\text{S/cm}$ und $7.300\ \mu\text{S/cm}$ in Bild 5.2 zusammengestellt. Die Versuche wurden für jede Einstellung über einen Zeitraum von 2-4 Wochen im Dauerbetrieb gefahren. Dargestellt sind beispielhaft die Daten über 2 Tage, um wesentliche Effekte besser sichtbar zu machen. In jedem Bild sind Filtrationszyklen mit Permeatspülung und CEB zu erkennen. Der Flux wurde während dieser Versuche bei $100\ L/m^2/h$ konstant gehalten.

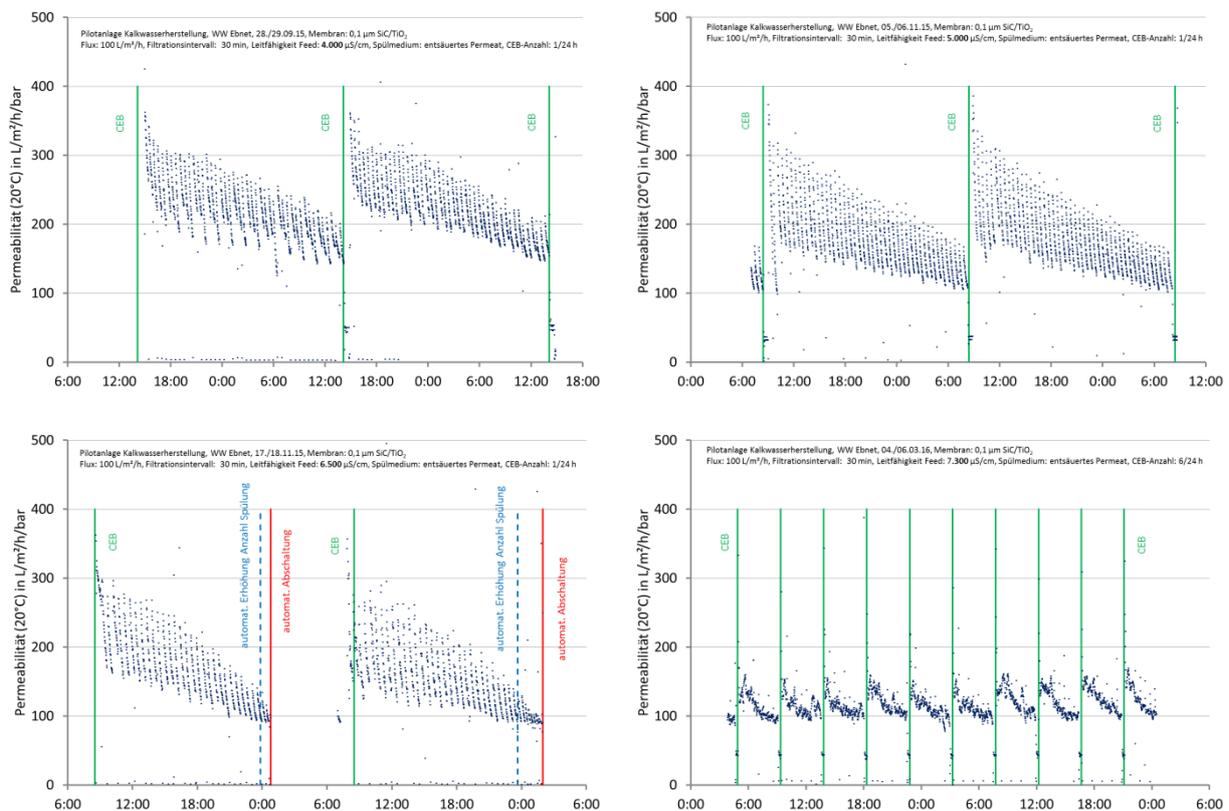


Bild 5.2: Verlauf der Permeabilität innerhalb am Beispiel von jeweils 2 Tagen Betriebszeit bei elektrischer Leitfähigkeit (25°C) im Feed von $4.000\ \mu\text{S/cm}$, $5.000\ \mu\text{S/cm}$, $6.500\ \mu\text{S/cm}$ und $7.300\ \mu\text{S/cm}$

Wie aus dem fallenden Verlauf der Permeabilität zu erkennen ist, reicht eine einfache Spülung mit Permeat (Filtrationsintervall 30 min) bereits bei einer Leitfähigkeit im Feed von $4.000\ \mu\text{S/cm}$ ($0,6\ \text{kg/m}^3\ \text{Ca(OH)}_2$) nicht aus, um einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten. Durch periodische Zugabe von Salzsäure in das Spülwasser (CEB: chemical enhanced backwash) erreicht die Permeabilität wieder ihren Ausgangswert. Zunächst wurde die CEB einmal täglich ausgeführt. Bei einer Feed-Leitfähigkeit von $4.000\ \mu\text{S/cm}$ bewegte sich die Permeabilität zwischen zwei CEB im Bereich von 150 und $300\ L/m^2/h/bar$. Bei $5.000\ \mu\text{S/cm}$ fiel bereits die Permeabilität auf $100\ L/m^2/h/bar$ ab. Bei weite-

rer Erhöhung der Ca(OH)_2 -Konzentration im Feed mit der sich eine Leitfähigkeit von $6.500 \mu\text{S/cm}$ einstellte, gelang mit einer täglichen CEB kein Betrieb mehr. Erst durch häufigere CEB-Spülungen wurde wieder eine kontinuierliche Kalkwasserproduktion erreicht. Als Folge der Erhöhung der Leitfähigkeit im Feed auf $7.300 \mu\text{S/cm}$ war nur noch mit 6 CEB pro Tag ein kontinuierlicher Betrieb möglich, wobei lediglich Permeabilitäten im Bereich von 100 bis $150 \text{ L/m}^2/\text{h}/\text{bar}$ erzielt wurden.

Die Versuche haben gezeigt, dass mit zunehmender Leitfähigkeit im Feed die Permeabilität abnimmt bzw. sich das Filtrationsverhalten verschlechtert. Für den Praxisbetrieb erscheint eine Kalkwasserproduktion mit einer Leitfähigkeit von ca. $6.500 \mu\text{S/cm}$ bei 3 CEB pro Tag und einem Flux im Bereich von $100 \text{ L/m}^2/\text{h}$ als empfehlenswert.

5.2 Filtrationsintervall

Um die Auswirkung des Filtrationsintervalls auf die Permeabilität zu verdeutlichen, wurde bei einem erhöhten Flux von $150 \text{ L/m}^2/\text{h}$ das Filtrationsintervall von 30 min auf 20 min verkürzt. Es wird deutlich, dass mit kürzerem Filtrationsintervall die Permeabilität ansteigt und somit mehr Wasser produziert werden kann (Bild 5.3). Nachteilig ist die damit verbundene Verminderung der anlageninternen Ausbeute von 97% auf 95% , da die Anzahl der Spülungen zunimmt bzw. die Anlagenverfügbarkeit sinkt. Ein Filtrationsintervall von 20 min erscheint für den Dauerbetrieb in der Praxis als zu kurz. Mit einer Verkürzung der Filterintervalle auf 20 min können allenfalls noch gewisse Kapazitätsreserven, beispielsweise für die Abdeckung von Bedarfsspitzen, genutzt werden.

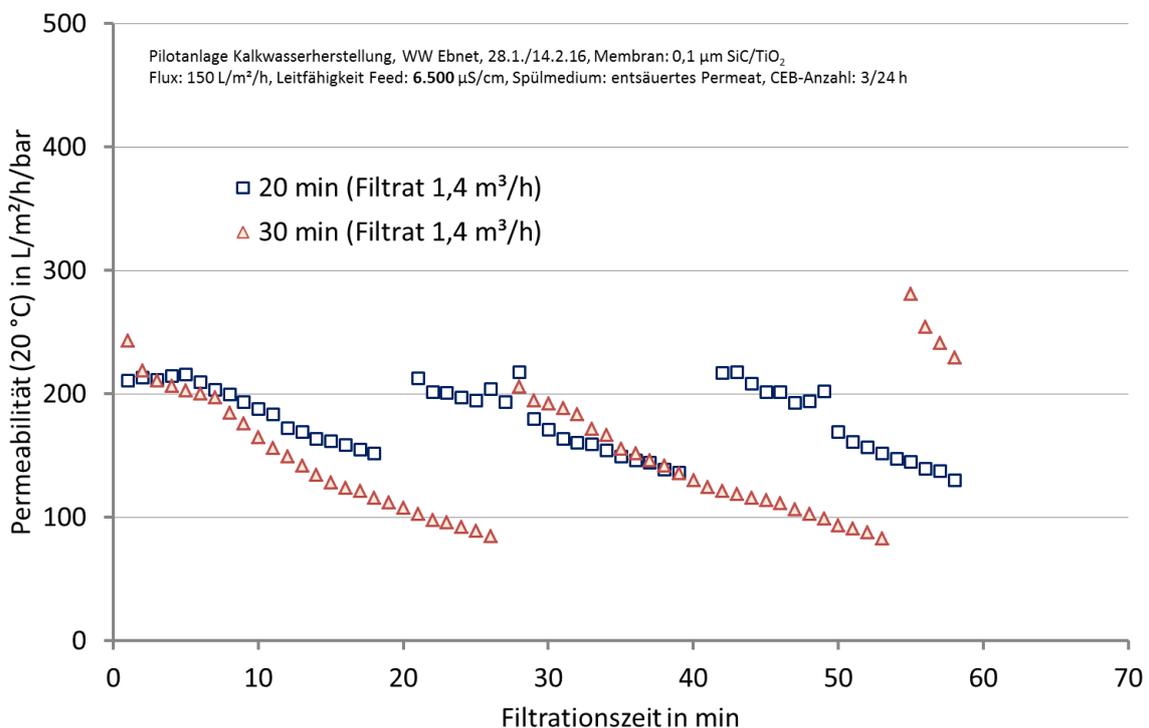


Bild 5.3: Permeabilität bei Filtrationsintervall von 20 und 30 min (Flux $150 \text{ L/m}^2/\text{h}$, Lf Feed $6.500 \mu\text{S/cm}$).

5.3 Flux

Für die Gestaltung eines wirtschaftlichen Prozesses wurden verschiedene Fluxwerte zwischen 100 und 200 L/m²/h im Pilotmaßstab getestet. Bei diesen Versuchen wurde der Gehalt an Calciumhydroxid konstant gehalten, so dass sich im Feed eine elektrische Leitfähigkeit von ca. 6.500 µS/cm einstellte. Das Filtrationsintervall wurde mit 30 min gewählt.

Aus Bild 5.4 ist ersichtlich, dass mit einem Flux von 100 L/m²/h eine CEB pro Tag nicht genügt. Wird die Anzahl der CEB erhöht, sind zudem höhere Flächenbelastungen möglich. Bei einem Flux von 150 L/m²/h und 3 CEB/d war ein konstanter Betrieb möglich, allerdings unter Inkaufnahme einer etwas geringeren Permeabilität. Die Erhöhung des Flux auf 170 L/m²/h zeigt zwar immer noch einen konstanten Betrieb an. Allerdings sinkt hier die Permeabilität bereits auf unter 100 L/m²/h/bar. Ein Flux von 200 L/m²/h gelang ebenfalls, wobei die Anzahl der CEB auf 6 pro Tag erhöht wurde.

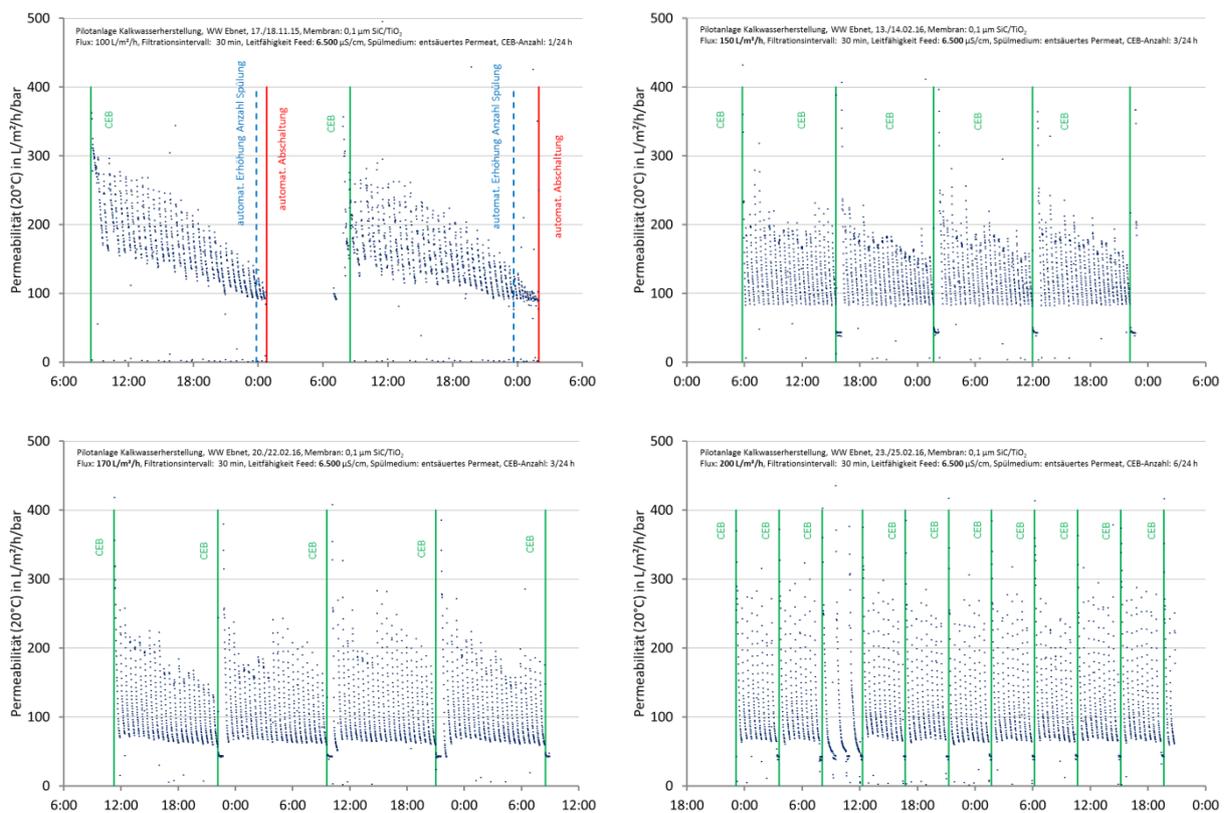


Bild 5.4: Verlauf der Permeabilität am Beispiel von jeweils 2 Tagen bei Flux von 100 L/m²/h, 150 L/m²/h und 200 L/m²/h (Filtrationsintervall 30 min, Leitfähigkeit im Feed 6.500 µS/cm)

5.4 Druck und Transmembrandruck

Die vorangegangenen Angaben basieren auf normalisierten Angaben, um verschiedene Betriebseinstellungen direkt miteinander vergleichen zu können. Gemessene Parameter für mehrere Filtrationszyklen zwischen zwei CEB stellt beispielhaft Bild 5.5 für den Feeddruck und die transmembrane Druckdifferenz dar. Diese Messwerte resultierten bei einem Flux von 100 L/m²/h und einer elektrischen Leitfähigkeit im Feed von 6.500 µS/cm. Demnach arbeiteten die keramischen Membranen bei einer

transmembranen Druckdifferenz von ca. 0,5 bar, wofür ein Druck im Feed von ca. 1 bar erforderlich war.

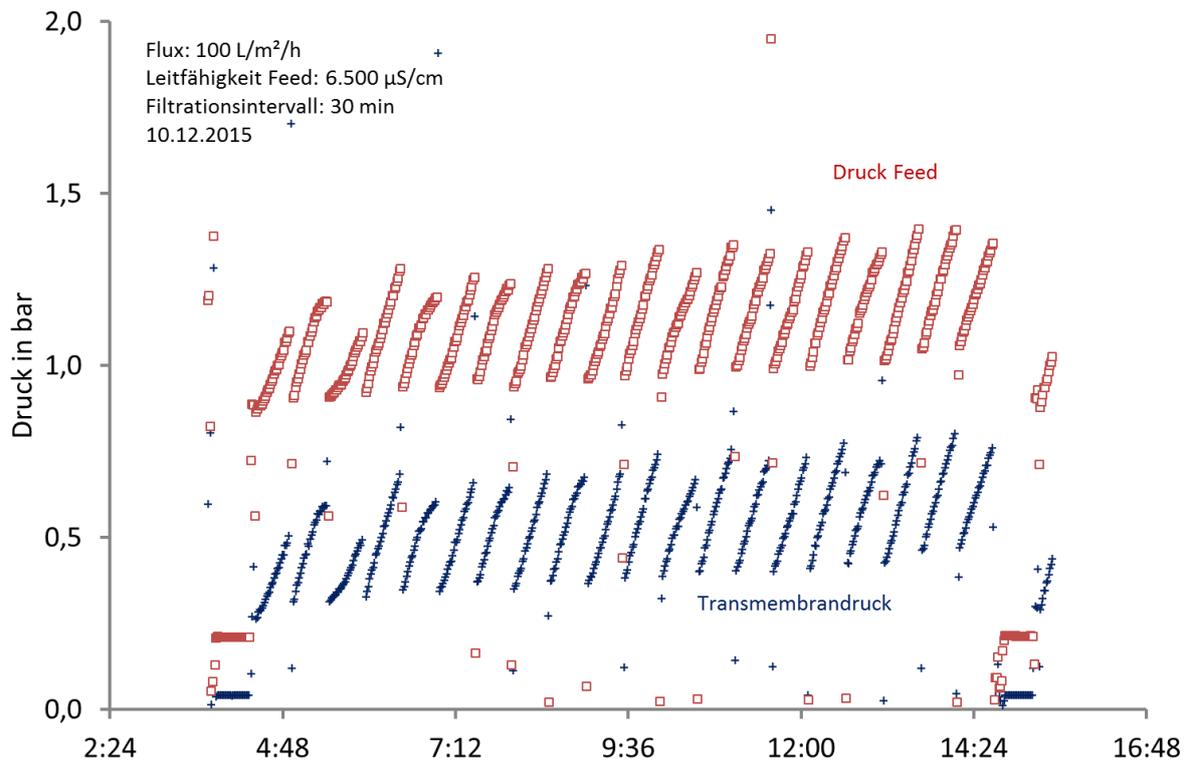


Bild 5.5: Beispiel für die Druckverhältnisse in der Anlage

5.5 Beschaffenheit von Kalkwasser und Klarwasser aus dem Einmisch- und Kontaktbehälter

Die Beschaffenheit des mit der keramischen Mikrofiltrationsmembran (MF) produzierten Kalkwassers wurde über Trübung, Leitfähigkeit, pH-Wert und Calciumkonzentration charakterisiert. Diese Parameter wurden auch auf den Feed der keramischen Membran, das Klarwasser des Sedimentationsbehälters und das großtechnisch produzierte Kalkwasser von Sättiger 3 angewandt.

Aus Bild 5.6 ist ersichtlich, dass mit der keramischen Membran ein Kalkwasser mit einer Trübung von ca. 0,1 NTU resultierte. Dies ist erheblich besser im Vergleich zum Kalkwasser aus dem Sättiger 3, bei dem die Trübung um etwa das 100-fache höher lag. Für die Kalkwasserherstellung genügt somit eine Mikrofiltration für eine ausreichende Partikelentfernung. Im Feed der keramischen Membran bewegte sich die Trübung im Bereich von 50 NTU. Die Werte unterlagen Schwankungen und wurden durch die Rückführung des Klarwassers aus dem Sedimentationsbehälter beeinflusst.

Eine noch höhere Trübung trat im Klarwasser des Sedimentationsbehälters auf. Zu den Zeitpunkten der Probenahme wurden zwischen 100 und 1.000 NTU bestimmt. Diese Schwankungen beruhen auf den Zyklen der Einleitung des schlammhaltigen Wassers aus der Spülung der keramischen Membran. Beispielsweise ist unmittelbar nach der Einleitung die Trübung am höchsten.

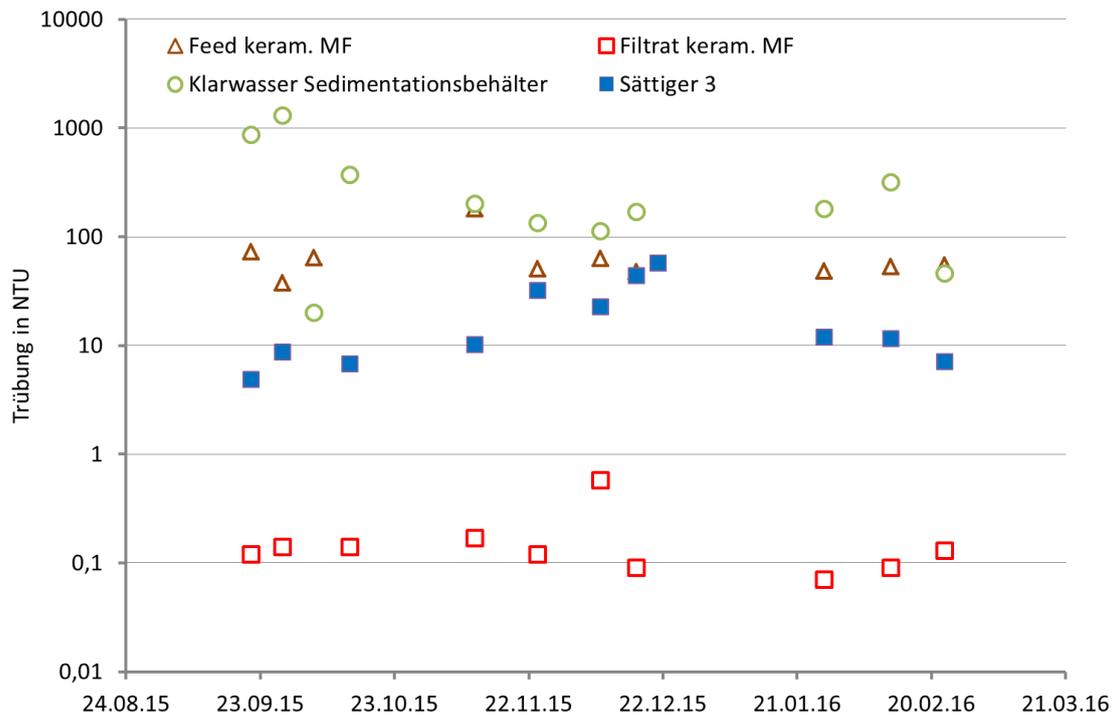


Bild 5.6: Einzelmessungen zur Trübung des in der Pilotanlage produzierten Kalkwassers im Vergleich zum Kalkwasser aus Sättiger 3 und zum Klarwasser aus dem Überstand des Sedimentationsbehälters

Um Trübungspeaks im Feed der keramischen Membran bedingt durch die Rückführung des Klarwassers aus dem Sedimentationsbehälter zu erfassen, wurde zeitweise ein kontinuierlich aufzeichnendes Trübungsmessgerät im Feed betrieben. In Bild 5.7 ist ersichtlich, dass bei Rückführung des Klarwassers aus dem Sedimentationsbehälter im Einmisch- und Kontaktbehälter periodisch über etwa eine halbe Stunde die Trübung auf ca. 300 FNU ansteigt. Dies stellt einen hohen Wert dar. Für den Filtrationsprozess mit der keramischen Membran erschien dies jedoch von untergeordneter Bedeutung, da Auswirkungen auf die Permeabilität nicht zu erkennen waren. Offensichtlich beeinflusst nicht nur die Höhe der Trübstoffbelastung sondern auch deren Zusammensetzung die Filtrierbarkeit.

Für einen effizienten Betrieb wurden über die Kalkmilchdosis die Gehalte an Calcium im Filtrat der keramischen Membran immer unter den entsprechenden Werten von Sättiger 3 eingestellt. Zwischen den Calciumkonzentrationen in Feed und Filtrat der keramischen Membran bestanden kaum Unterschiede. Demnach lagen die Calciumionen im Feed weitgehend in gelöster Form vor. Dies wurde durch zusätzliche Messungen untersetzt, bei denen Proben aus dem Feed vor der Analyse auf Calcium im Labor über Membranfilter mit 0,45 µm Porenweite geführt wurden. Im Klarwasser der Sedimentation waren die Calciumkonzentrationen am geringsten, da im Sediment Calciumhydroxid bereits weitgehend heraus gelöst war. Die gemessenen Calciumkonzentrationen sind in Bild 5.8 zusammengestellt. Die etwas niedrigeren Calciumkonzentrationen in der Pilotanlage zu Projektstart beruhen auf den anfänglich geringeren Kalkmilchdosen.

Die pH-Werte des Kalkwassers von Sättiger 3 lagen mit pH 12,5-13 auf Grund des höheren Calciumhydroxidgehaltes immer über den Werten des mit der keramischen Membran hergestellten Kalkwassers (Bild 5.9). Das Klarwasser aus dem Sedimentationsbehälter wies einen um etwa 2 pH-Einheiten verminderten Wert auf, wenn eine CEB erfolgte.

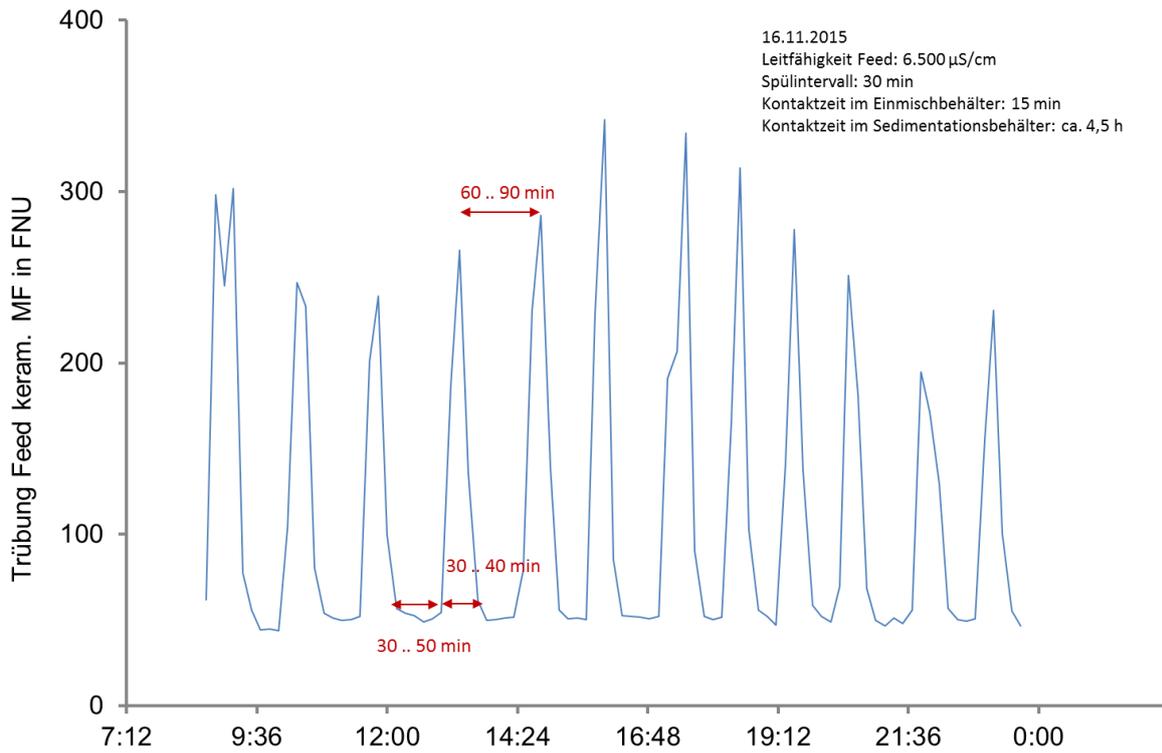


Bild 5.7: Online-Erfassung der Trübung im Feed der keramischen Membran

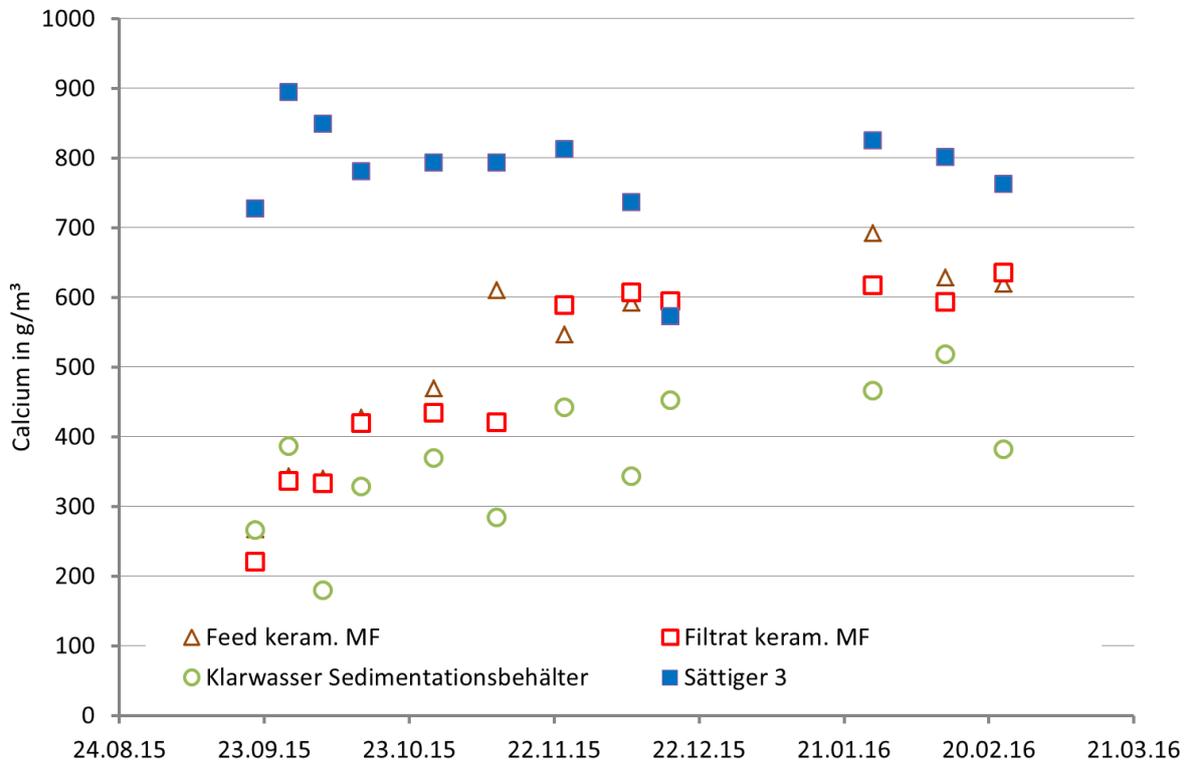


Bild 5.8: Calciumkonzentrationen des Filtrats der keramischen Membran im Vergleich zum Kalkwasser aus Sättiger 3 und zum Klarwasser aus dem Sedimentationsbehälter

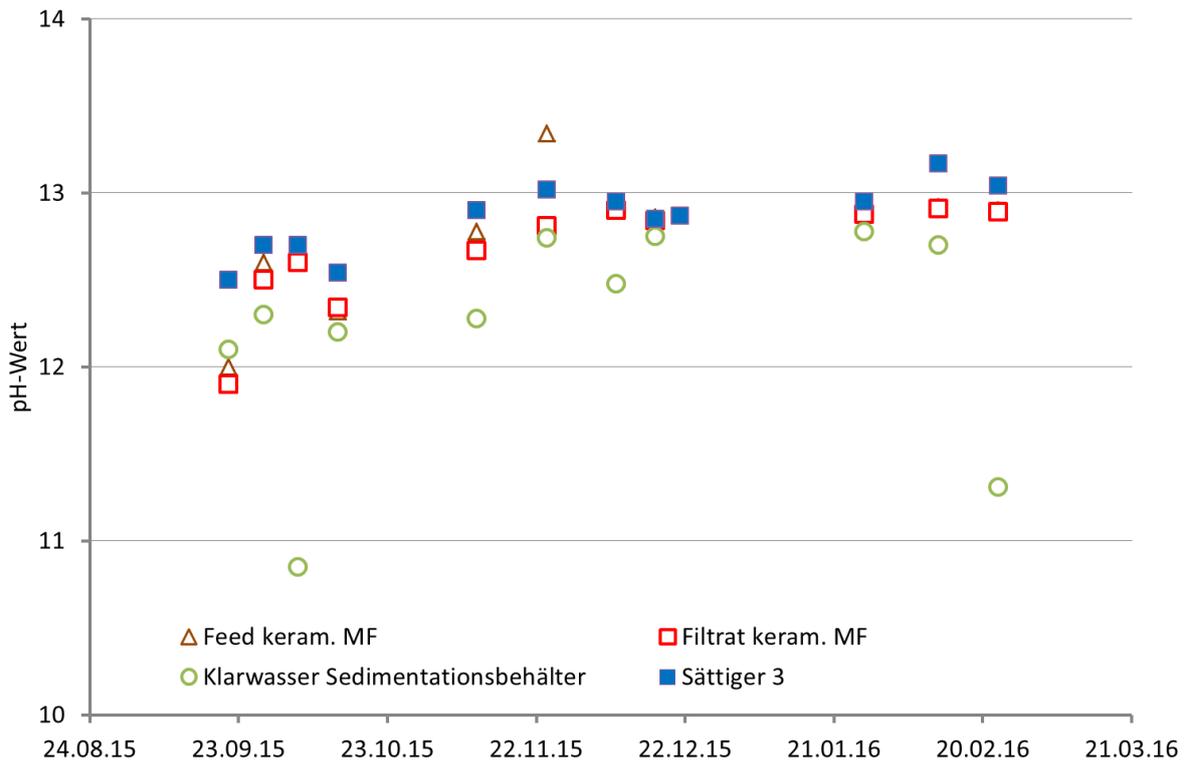


Bild 5.9: pH-Wert des Filtrats der keramischen Membran im Vergleich zum Kalkwasser aus Sättiger 3 und zum Klarwasser aus dem Sedimentationsbehälter

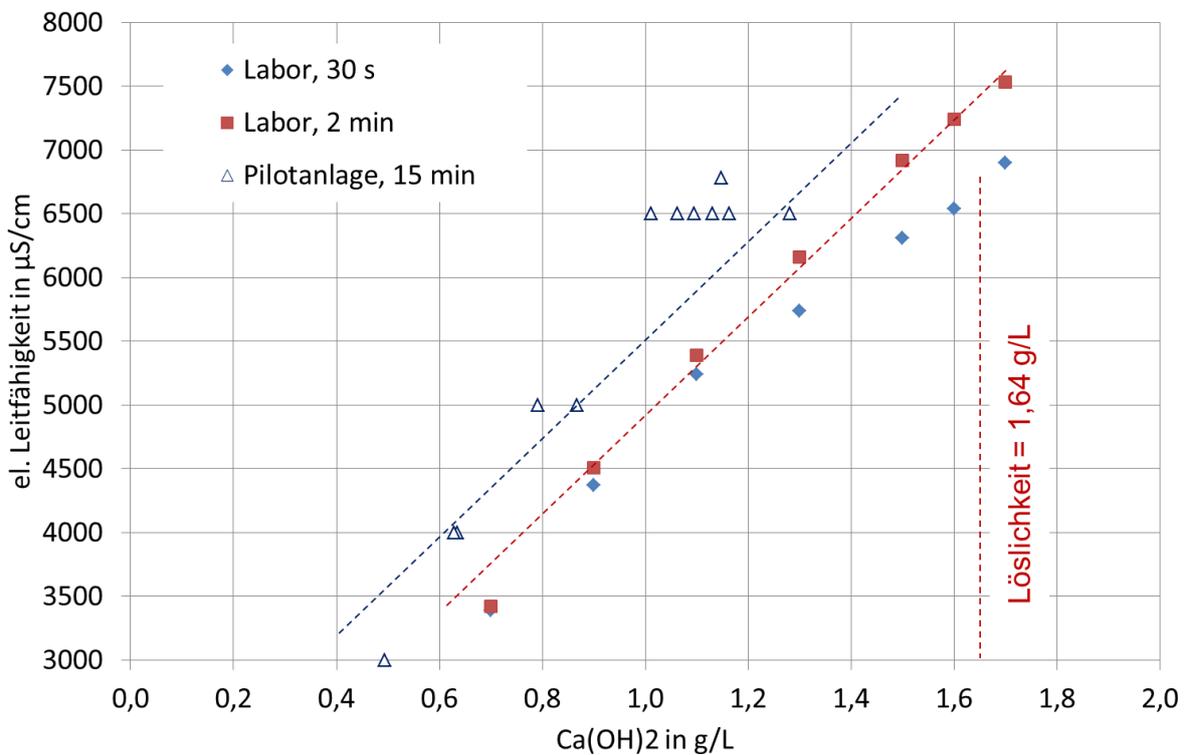


Bild 5.10: Korrelation zwischen Calciumhydroxidgehalt und elektrischer Leitfähigkeit für drei Systeme mit unterschiedlichen Kontaktzeiten

Korrelationen zwischen dem Gehalt an Calciumhydroxid und der elektrischen Leitfähigkeit können zur online-Überwachung der Dosierung von Calciumhydroxid genutzt werden. Allerdings ist die Korrelation abhängig der Kontaktzeit zwischen Wasser und Calciumhydroxid und damit für jedes System einmalig neu aufzunehmen (Bild 5.10).

5.6 Spülmedien

Ein Vorteil keramischer Membranen liegt darin, dass diese mit Wasser und Luft unter hohen Geschwindigkeiten gespült werden können. Davon wird insbesondere bei der Entfernung von partikulären Stoffen eine Verbesserung der Reinigungswirkung durch den kombinierten Luft-Wasser-Einsatz erwartet.

Inwieweit die Luft-Wasser-Spülung auch bei der Kalkwasserherstellung vorteilhaft ist war bisher unbekannt. Weiterhin ist zu beachten, dass die Verwendung von Umgebungsluft nachteilig sein kann, da diese Kohlenstoffdioxid enthält. Letzteres reagiert mit Calciumhydroxid zu unerwünschtem schwer löslichen Calciumcarbonat, das sich langfristig auf der Membran ablagern kann. Dementsprechend sollte in einer Großanlage kohlenstoffdioxidfreie Druckluft verwendet werden. In der Pilotanlage verwendeten die Kompressoren Umgebungsluft für die Druckluftherstellung.

Die Pilotversuche konzentrierten sich zunächst auf die Spülung mit entsäuertem Permeat. Danach wurde gezielt ein Zustand eingestellt, bei dem reproduzierbar kein kontinuierlicher Betrieb gelang. Bild 5.11 zeigt den Verlauf der Permeabilität nach einer CEB. In diesem Beispiel wurde nach ca. 18 Stunden Betrieb programmierte, anlageninterne Grenzwerte erreicht, worauf diese entsprechend ihrer Programmierung automatisch die Anzahl der Wasserspülung erhöhte. Dies zeigte sich jedoch als nicht ausreichend, so dass die Anlage nach ca. 3 Stunden weiteren Betriebes automatisch abschaltete.

Daraufhin wurde die Spülung mit entsäuertem Permeat durch eine kombinierte Luft-Wasser-Spülung ersetzt. Als Wasser wurde weiterhin entsäuertes Permeat verwendet. Unter diesen Bedingungen resultierte ein Permeabilitätsverlauf entsprechend Bild 5.12. In der Tendenz kann eine geringfügig höhere Permeabilität insbesondere unmittelbar nach der CEB vermutet werden. Allerdings war der Effekt zu gering, um den Filterlauf nachhaltig zu verändern. Auch mit der kombinierten Luft-Wasser-Spülung wurde nach ca. 18 h Betriebszeit die Spülfrequenz automatisch erhöht. Im weiteren Verlauf schaltete die Anlage ab, da die vorab programmierte Mindestpermeabilität nicht mehr eingehalten werden konnte.

Diese Versuche haben gezeigt, dass unter den vorliegenden Versuchsbedingungen durch die kombinierte Luft-Wasser-Spülung keine nutzbaren Vorteile gegenüber der alleinigen Spülung mit Wasser erzielt werden konnten. In den weiteren Versuchen wurde daher nur die Spülung mit Wasser angewandt.

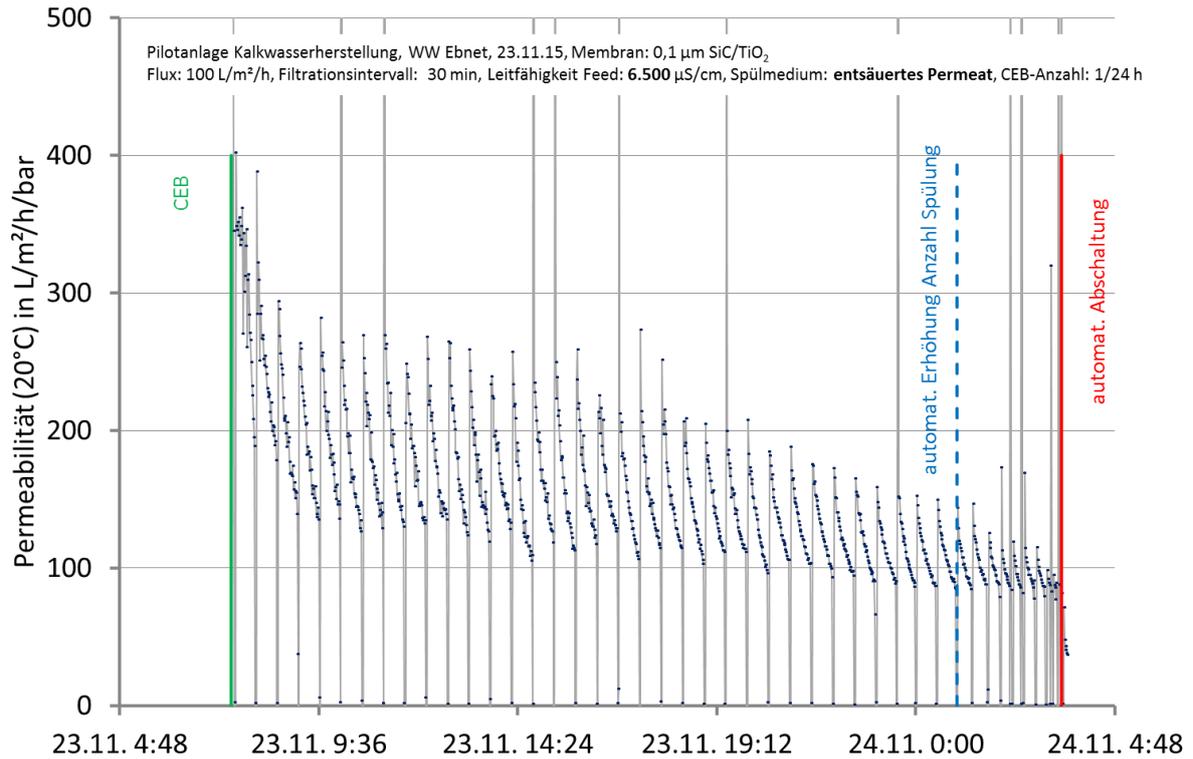


Bild 5.11: Spülung mit entsäuertem Permeat

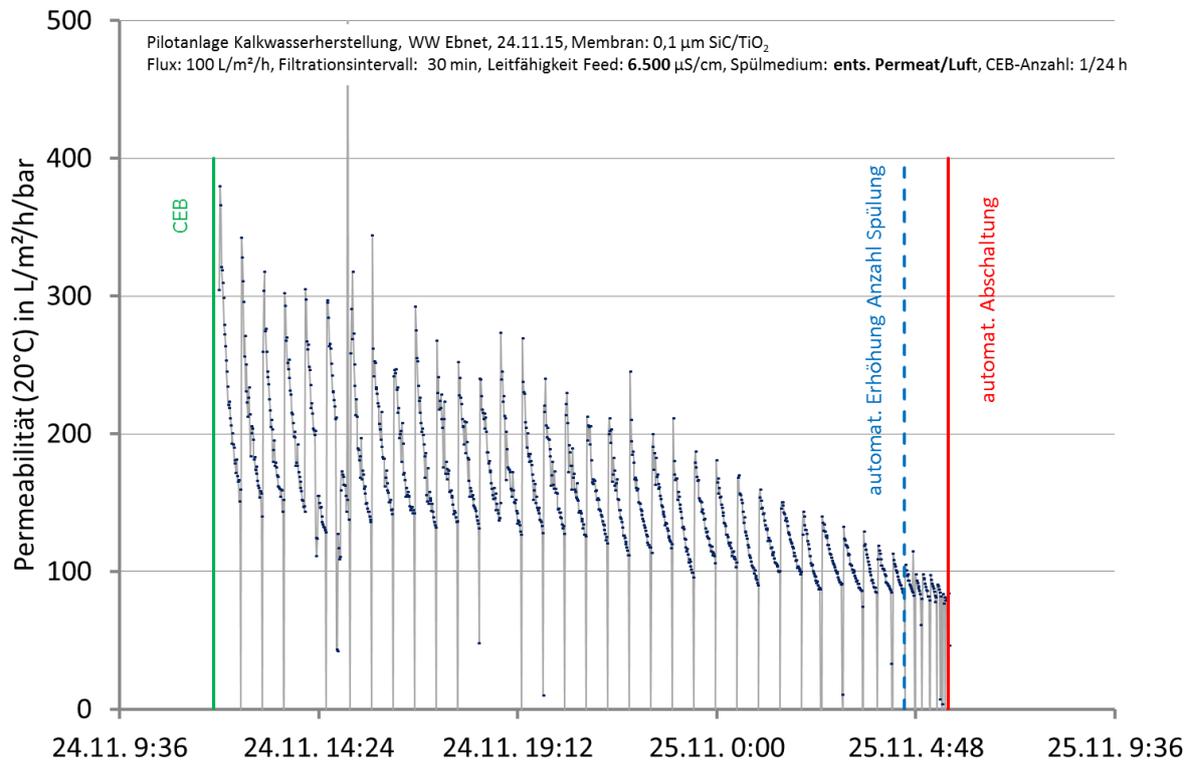


Bild 5.12: Spülung mit entsäuertem Permeat in Kombination mit Luft

5.7 Praktische Folgerungen für den Einsatz von keramischen Membranen

Pilotversuche zur Herstellung von Kalkwasser mit keramischen Membranen wurden im Zeitraum vom 16.09.15 bis 08.03.16 durchgeführt. In diesem Zeitraum von 174 Tagen war die Anlage an 97 Tagen in Betrieb (Bild 5.13).

Während der Betriebstage wurde im Dauerbetrieb hochwertiges Kalkwasser mit einer geringen Trübung von $< 0,1$ bis $0,2$ FNU und einer elektrischen Leitfähigkeit (25 °C) von ca. $6.500\text{ }\mu\text{S/cm}$, entsprechend einem Ca(OH)_2 -Gehalt von $1,1$ bis $1,2\text{ kg/m}^3$ produziert. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass eine unbeabsichtigte Erhöhung des pH-Wertes im Kalkwasser, wie es bei den klassischen Sättigern nicht auszuschließen ist, vermieden wird. Zudem kann die Kalkwasserproduktion mittels Membrantechnik ohne Zeitverzögerungen an aktuelle Betriebsbedingungen angepasst werden.

Nach den Betriebserfahrungen mit der Pilotanlage steigt mit zunehmendem Ca(OH)_2 -Gehalt im Feed und zunehmendem Flux die erforderliche Anzahl der Spülungen unter Zusatz von Salzsäure (CEB), um einen kontinuierlichen Betrieb der Membrananlage zu gewährleisten. Allerdings können die häufigeren CEB einen Rückgang der Permeabilität in Folge eines zunehmenden Flux bzw. zunehmenden Ca(OH)_2 -Gehaltes im Feed nicht verhindern. Der Zusammenhang zwischen der Feedkonzentration, Flux und Anzahl der CEB wurde in einer Matrix gemäß Bild 5.14 dargestellt. Mehr als 3 CEB pro Tag werden als nicht zielführend eingeschätzt. Für eine großtechnische Umsetzung mit der hier getesteten keramischen Membran werden folgende Betriebsparameter empfohlen:

- Flux Normalbetrieb: $100\text{ L/m}^2/\text{h}$
- Flux Spitzenlast: $150\text{ L/m}^2/\text{h}$
- Filtrationsintervall: 30 min
- Anzahl CEB: bis $3/\text{d}$ in Abhängigkeit vom Flux

Ablagerungen von Calciumcarbonat an Anlagenbauteilen traten insbesondere beim Ansatz- und Kontaktbehälter auf, wo Kalkmilch und entsäuertes Permeat gemischt werden. Entsprechende Ablagerungen an Behälterwänden und Sensoren zeigt Bild 5.15 nach einer Betriebszeit von ca. 4 Monaten. Die Calciumcarbonatablagerungen wurden möglicherweise durch den Kohlenstoffdioxidgehalt der Luft begünstigt, obwohl während des Betriebes der Behälter mit einem Deckel verschlossen war. Bei der Gestaltung des Ansatz- und Kontaktbehälters für die Großanlage erscheint neben einer einfachen Reinigung der Ausschluss von Umgebungsluft bzw. deren vorhergehende Behandlung zu Eliminierung von Kohlenstoffdioxid empfehlenswert.

Der Sedimentationsbehälter war hingegen weitgehend frei von Ablagerungen, obgleich dieser auch mit Umgebungsluft in Berührung kam.

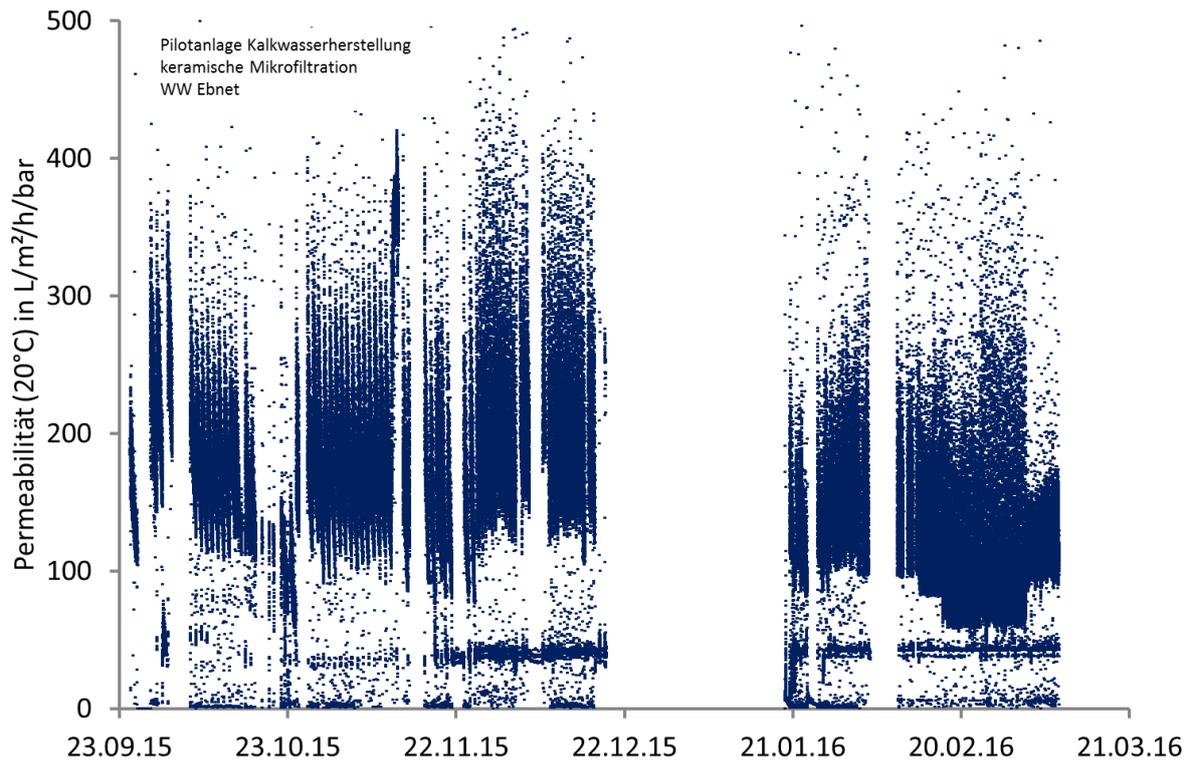


Bild 5.13: Permeabilitäten mit keramischen Membranen im Dauerbetrieb mit kurzzeitigen Betriebsunterbrechungen

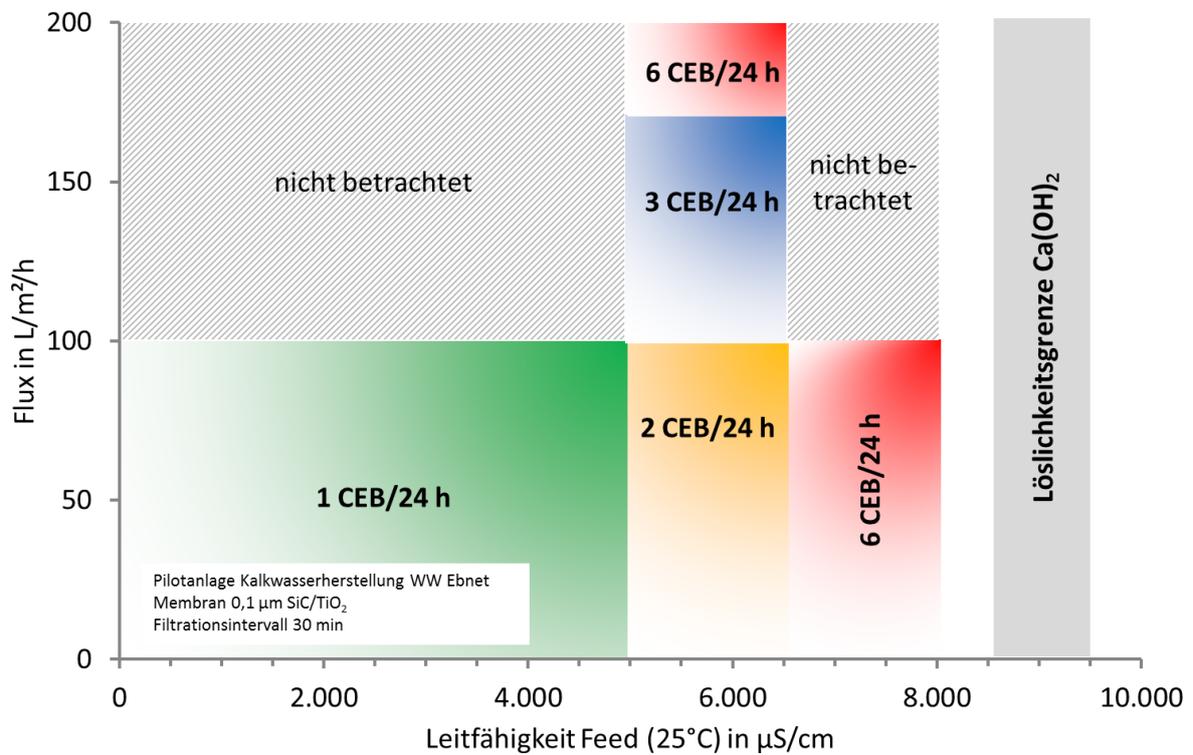


Bild 5.14: Matrix zur Ermittlung der Häufigkeit der CEB in Abhängigkeit von Flux und der Feedkonzentration bei der Kalkwasserproduktion mit keramischen TiO₂/SiC-Membranen (Filtrationsintervall 30 Minuten)



Bild 5.15: Calciumcarbonatablagerungen im Ansatz- und Kontaktbehälter

Das keramische Filterelement wurde ohne Vorfilter betrieben. Nach Versuchsende wurde das Gehäuse auf der Feedseite geöffnet und das im Gehäuse befindliche Modul im Zulaufbereich einer Sichtprüfung unterzogen. Demnach waren 1 bis 2 % der Feedkanäle verstopft (Bild 5.16). Da sich die Verstopfungen mit einem Draht entfernen ließen wird nur eine oberflächliche Verstopfung vermutet. Von einer Autopsie wurde auf Grund der hohen Kosten des Keramikmoduls abgesehen.

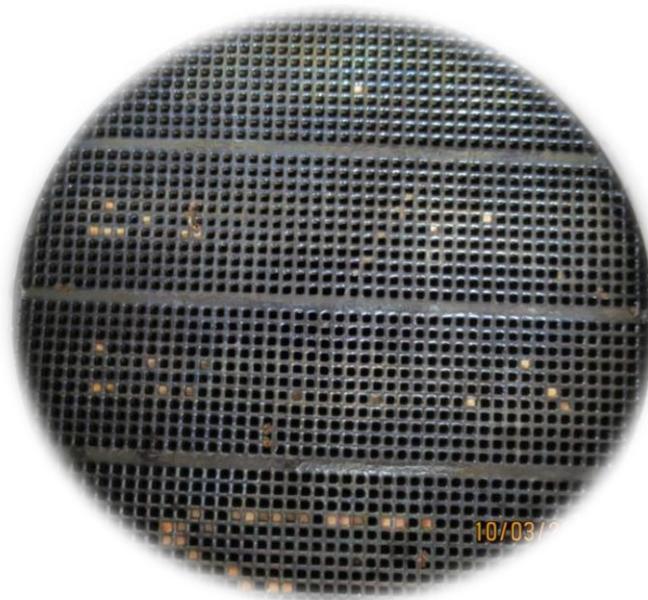


Bild 5.16: Feedseite der keramischen Membran bei Versuchsende, 1-2 % der Kanäle mit Verstopfungen

In einer Großanlage können keramische Membranen durch spülbare Vorfilter (z.B. 200 µm) vor großen Partikeln geschützt werden. In jedem Fall sind diese planerisch vorzusehen. Wie im Folgenden bei den Polymermembranen noch gezeigt wird, besitzen die Vorfilter bei der Kalkwasserproduktion auch Nachteile.

Eine chemische Reinigungsstation soll planerisch vorsorglich vorgesehen werden, auch wenn chemische Reinigungen (CIP) während des Pilotversuches nicht erforderlich waren.

Das Leervolumen des hier betrachteten Membranmoduls beträgt ca. 6 L. Um großtechnisch 50 m³/h Kalkwasser herzustellen beispielsweise 42 Module erforderlich. Bei drei CEB pro Tag werden jährlich

$$0,00605 \text{ m}^3 / \text{Modul} * 42 \text{ Module} * 3 \text{ CEB/Tag} * 365 \text{ d/Jahr} = 280 \text{ m}^3$$

CEB-Spülwasser benötigt. Für die Einstellung des pH-Wertes im CEB-Spülwasser sind etwa 3,3 t Salzsäure (31%) jährlich erforderlich. Hinzu kommt ein Zuschlag für das Volumen der Verrohrung und ggf. ein Abschlag durch Einsparungen durch Anheben des pH-Wertes im CEB-Spülwasser. Rückstände fallen durch die Verwendung von Salzsäure nicht an, da Salzsäure mit Kalkbestandteilen zu löslichem Calciumchlorid reagiert. Dieses liegt gelöst im Klarwasser des Sedimentationsbehälters vor. Bedingt durch die Rückführung erhöht sich dadurch die Chloridkonzentration im produzierten Kalkwasser geringfügig auf 2-3 mg/L. Weitere Zusatzstoffe sind nicht erforderlich.

Obleich im Zeitraum der Pilotierung alle CEB mit Salzsäure durchgeführt wurden, war visuell am Modulgehäuse keine Korrosion zu beobachten. Dies ist jedoch nicht ohne weiteres auf längere Zeiträume übertragbar, so dass die Auswahl des Materials für das Membrangehäuse auch aus korrosionschemischer Sicht bei der Detailplanung abzuklären ist.

Insgesamt haben die Versuche gezeigt, dass die hier verwendete keramische Membran für die Partikelabtrennung aus Kalkwasser unter Wasserwerksbedingungen eingesetzt werden kann.

6 Ergebnisse mit Polymermembranen

6.1 Betriebseinstellungen

Basierend auf den Erfahrungen mit der Kalkwasserherstellung mit keramischen Membranen wurde bei beiden parallel betriebenen Polymermembranen ein Flux von 50 L/m²/h eingestellt. Daraus ergeben sich folgenden Kalkwasservolumenströme:

- Modul XL09MB60W: 3 m³/h
- Modul XL15MB40W: 2 m³/h

Die elektrische Leitfähigkeit (25 °C) im Feed betrug ca. 6.500 µS/cm. Dies entspricht Kalkwasser mit einem Gehalt von ca. 1,1 kg/m³ Ca(OH)₂. Flux und Ca(OH)₂-Gehalt im Feed blieben im Versuchszeitraum unverändert.

Das Filtrationsintervall wurde zunächst auf 60 min eingestellt. Daraus resultierte eine anlageninterne Ausbeute von ca. 95 %. Damit wird die gleiche Ausbeute wie bei vorangegangenen Versuchen mit keramischen Membranen erreicht. Am Ende der Versuche wurde das Filtrationsintervall auf 30 min verkürzt, so dass die anlageninterne Ausbeute auf ca. 90 % sank. Der Betrieb erfolgte im dead-end, während Anwendungen in der Getränkeindustrie auf den energieintensiveren cross-flow-Betrieb orientieren⁴. Bei Inbetriebnahme wurde die Häufigkeit der CEB-Spülung unter Zusatz von Salzsäure auf 1 pro Tag eingestellt. Nach Anlagenstillständen wurde die CEB temporär auf 2 pro Tag erhöht. Das Modul XL09MB60W wurde ab 18.06.16 kontinuierlich mit 2 CEB/Tag betrieben (Tab. 6.1).

Tab. 6.1: Übersicht der Betriebseinstellungen im Untersuchungszeitraum (elektrische Leitfähigkeit im Feed 6.500 µS/cm, Flux 50 L/m²/h)

Modultyp	XL09MB60W		XL15MB40W	
	Filtrationsintervall	CEB-Intervall	Filtrationsintervall	CEB-Intervall
	min	n pro Tag	min	n pro Tag
17.03.-12.05.16	60	1	60	1
12.05.-17.05.16	60	2	60	2
17.05.-08.06.16	60	1	60	1
08.06.-18.07.16	60	2	60	1
18.07.-26.07.16	30	2	30	1

Bei Parallelbetrieb beider Module und 60 min Filtrationsintervall lag die Aufenthaltszeit im Einmisch- und Kontaktbehälter lediglich bei 3 min. Die Sedimentationszeit im Sedimentationsbehälter betrug im Tagesmittel etwa 20 min.

⁴ Eumann, M.: Patentschrift DE 10 2010 044 966 B4 2012.11.15. Deutsches Patent- und Markenamt

Zeitweise Stillstände der Pilotanlage über einen Zeitraum von wenigen Tagen waren im Wesentlichen auf Defekte an Bauteilen der Pilotanlage (z.B. Ausfall der CEB-Pumpe, verklemmter Schwimmer im Sedimentationsbehälter) oder auf Wartungsmaßnahmen an der Großanlage zurück zu führen. Es gab im Untersuchungszeitraum keinen Ausfall der Membrananlage, die auf den Filtrationsprozess an sich zurückzuführen war. Vor planmäßigen Außerbetriebnahme n wurden die Module der Pilotanlage mit entsäuertem Permeat gespült, um den Ausfall von Sediment im Modul zu vermeiden.

Die Versuche mit Polymermembranen wurden vom 17.03. bis 26.07.16 durchgeführt. Während des viermonatigen Zeitraumes wurden mit dem Modul XL09MB60W 6.336 m³ Kalkwasser, entsprechend 106 m³ Kalkwasser pro m² Membranfläche behandelt. Das zweite Modul produzierte 3.382 m³ Kalkwasser. Das entspricht nur 85 m³ Kalkwasser pro m² Membranfläche, da diese Straße häufiger abgeschaltet werden musste, um Anlagenkomponenten zu reparieren.

6.2 Vorfiltration

Die beiden Polymermembranmodule wurden durch jeweils einen automatisch spülenden Scheibenfilter mit einer Trenngrenze von 0,2 mm vor abrasiv wirkenden Partikeln geschützt. Die Spülung wurde zu Versuchsbeginn beim Überschreiten eines Differenzdruckes von 0,2 bar ausgelöst. Einen Ausschnitt aus den Betriebsdaten des Vorfilters zeigt Bild 6.1. Dargestellt ist die kumulative Anzahl der Spülungen des Vorfilters vor dem Modul XL09MB60W über die Betriebszeit. Demnach waren mit zunehmender Betriebszeit immer mehr Spülungen erforderlich, um den vorgegebenen Differenzdruck aufrecht zu erhalten.

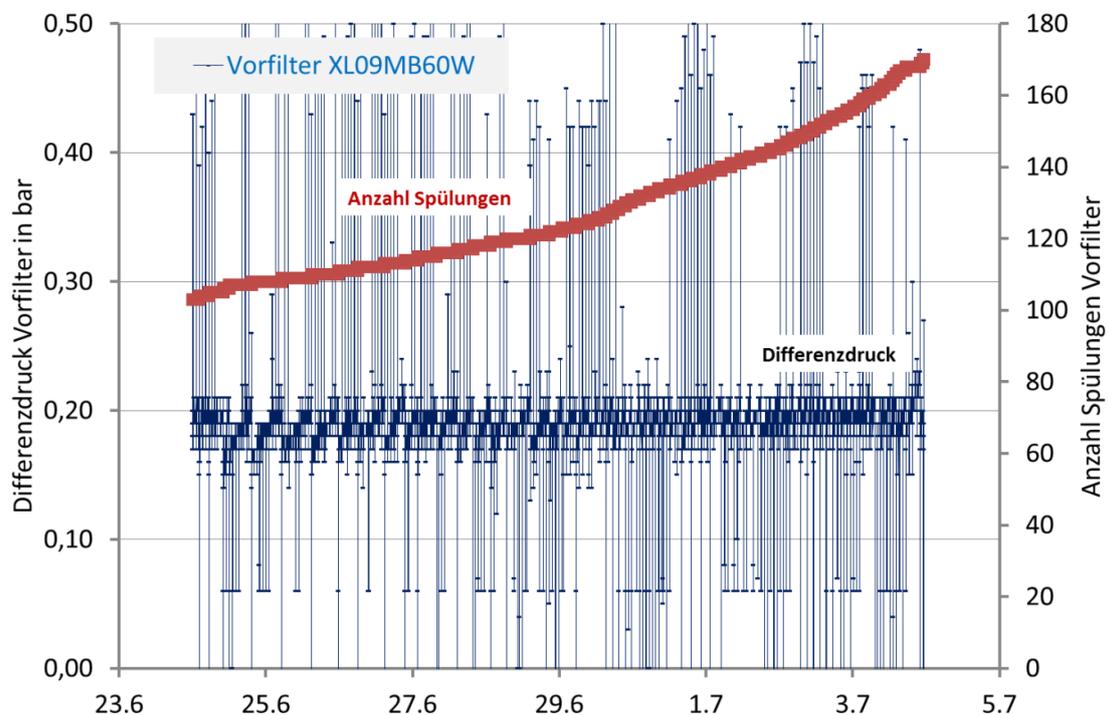


Bild 6.1: Zunahme der Anzahl der Spülungen des Vorfilters vor dem Modul XL09MB60W zur Gewährleistung eines Differenzdruckes von 0,2 bar mit zunehmender Laufzeit



Bild 6.2: Calciumcarbonat-Ablagerungen im oberen Teil des Vorfilters nach einer Behandlung von 5.000 m³ Kalkwasser

Aus weiteren Betriebsdaten geht hervor, dass Anfang Juni entsprechend einer kumulativ aufbereiteten Kalkwassermenge seit Inbetriebnahme von ca. 3.800 m³, eine Spülung für die Produktion von 30 m³ Kalkwasser ausreichte. Anfang Juli, nach einer Behandlung von kumulativ 5.000 m³ Kalkwasser, konnten mit einer Spülung nur noch 10 m³ Kalkwasser behandelt werden. Dieses Ergebnis überrascht insofern, da Partikel mit Durchmessern größer als die Trenngrenze des Vorfilters nicht im größeren Umfang im zu behandelnden Kalkwasser vorliegen. Es ist daher davon auszugehen, dass Calciumcarbonat in den Vorfiltern ausfällt. Ursächlich dafür wird eine Reaktion von Calciumhydroxid mit Kohlenstoffdioxid der Umgebungsluft angesehen. Dies fand Bestätigung bei einer visuellen Kontrolle des Vorfilters. Bild 6.2 zeigt im oberen Teil des Vorfilters eine Verblockung durch Calciumcarbonat. Um den Versuchsbetrieb weiterzuführen wurde der zulässige Differenzdruck nach Absprache mit dem Anlagenbauer auf 0,4 bar angehoben. Mit dieser Einstellung konnten die Versuche abgeschlossen werden.

6.3 Permeabilität im Dauerbetrieb

Im fabrikneuen Zustand erreichten beide Polymermodule relativ hohe Permeabilitätswerte von über 200 L/m²/h/bar. Mit der getesteten keramischen Membran unterschritt die Permeabilität i.d.R. 200 L/m²/h/bar. Dies bedeutet, dass die Filtration von Kalkwasser bei den Polymermembranen mit einem geringeren Membranwiderstand erfolgte. Die Ursache dafür ist neben dem unterschiedlichen Flux (Keramik: 100-200 L/m²/h, Polymer 50 L/m²/h) vermutlich in dem hier verwendeten keramischen Modultyp zu suchen, der im Wesentlichen für den industriellen Bereich in relativ kleinen Stückzahlen gefertigt wird. Im Bereich der Wasseraufbereitung finden sich bisher keramische Membranen aus Aluminiumoxid, die geringere Membranwiderstände aufweisen. Diese wurden jedoch im vorliegen-

den Projekt u.a. auf Grund offener Fragen zur Stabilität gegenüber dauerhaft hohen pH-Werten nicht betrachtet.

Unmittelbar nach Inbetriebnahme der Polymermembranen trat ein Defekt bei der Pumpe für die Säuredosierung für die CEB auf mit der Folge, dass die CEB nicht mehr ausgeführt wurde. Wie im oberen Teil von Bild 6.3 zu erkennen ist, sank bereits ein Tag ohne CEB die Permeabilität stark ab. Nach drei Tagen ohne CEB war ein Weiterbetrieb der Anlage praktisch nicht mehr möglich. Dies entspricht den Erfahrungen mit keramischen Membranen, nach denen ein Betrieb ohne CEB bei einer elektrischen Leitfähigkeit im Feed von 6.500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nicht möglich ist. Nach Wiederinbetriebnahme gelang es durch Erhöhung der CEB-Häufigkeit auf 2 CEB/Tag die Permeabilität wieder auf das Niveau bei Erstinbetriebnahme zu heben, wie das im folgenden Bild der Grafik dargestellt ist.

Nach Rücknahme der CEB-Frequenz auf eine CEB pro Tag stellte sich bei beiden Modulen zunächst eine stabile Permeabilität ein, allerdings auf einem tieferen Niveau. Im weiteren Betriebsverlauf zeigte sich zuerst bei Modul XL09MB60W ein beginnender Abfall der Permeabilität. Ab Anfang Juni wurden Werte von 200 $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}/\text{bar}$ am Ende eines Filtrationszyklus unterschritten. Aus diesem Grund wurde bei Modul XL09MB60W die Häufigkeit der CEB auf 2/d am 08.06. erhöht. Dadurch gelang es nur kurzfristig, den Abfall der Permeabilität zu stoppen. Bereits etwa 3 Wochen später unterschritt am Ende eines Filtrationszyklus die Permeabilität erneut 200 $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}/\text{bar}$. Das Modul XL15MB40W wurde weiterhin mit einer CEB/Tag betrieben. Anfang Juli wurde auch bei dem Modul XL15MB40W ein Abfall der Permeabilität deutlich.

Als Gegenmaßnahme wurde die Einwirkzeit der CEB von 30 min auf 4 h erhöht, was im unteren Teil von Bild 6.3 dargestellt ist. Eine signifikante Verbesserung resultierte daraus jedoch nicht. Eine Kontrolle des pH-Wertes des CEB-Abwassers am 07.07.16 ergab einen pH-Wert $> 3,85$. Dies weist auf Reaktionen zwischen der Säure aus dem CEB-Spülwasser mit Ablagerungen in den Modulen hin. Zu diesem Zeitpunkt wies die CEB-Dosierpumpe vom Typ Alldos Primos DMX 16-10 folgende Einstellungen auf:

Hubfrequenz	1/min	120
Hub		50%
Q ist	L/h	8
Q ist	mL/s	2,22
Dosierdauer	s	55
Dosiervolumen	mL	122,22
Dichte HCl30%	g/cm^3	1,18
Dosierung HCl30%	g	144,22

Unter diesen Bedingungen resultiert im Spülwasser etwa pH 2. Um eine höhere Säuremenge einzutragen wurde am 08.07.16 der Hub auf 100 % gestellt und somit die Dosis auf ca. 300 g HCl 31 % pro CEB verdoppelt. Dadurch sinkt der pH-Wert von 2 auf 1,65. Im CEB-Abwasser wurden daraufhin pH-Werte $>2,2$ gemessen, so dass weiterhin von Reaktionen mit Ablagerungen im Modul auszugehen war. Die Auswirkungen der erhöhten Säurezugabe ließen sich nicht eindeutig quantifizieren, da unmittelbar nach Erhöhung der Säuredosierung die Pilotanlage aus betrieblichen Gründen außer Betrieb genommen werden musste.

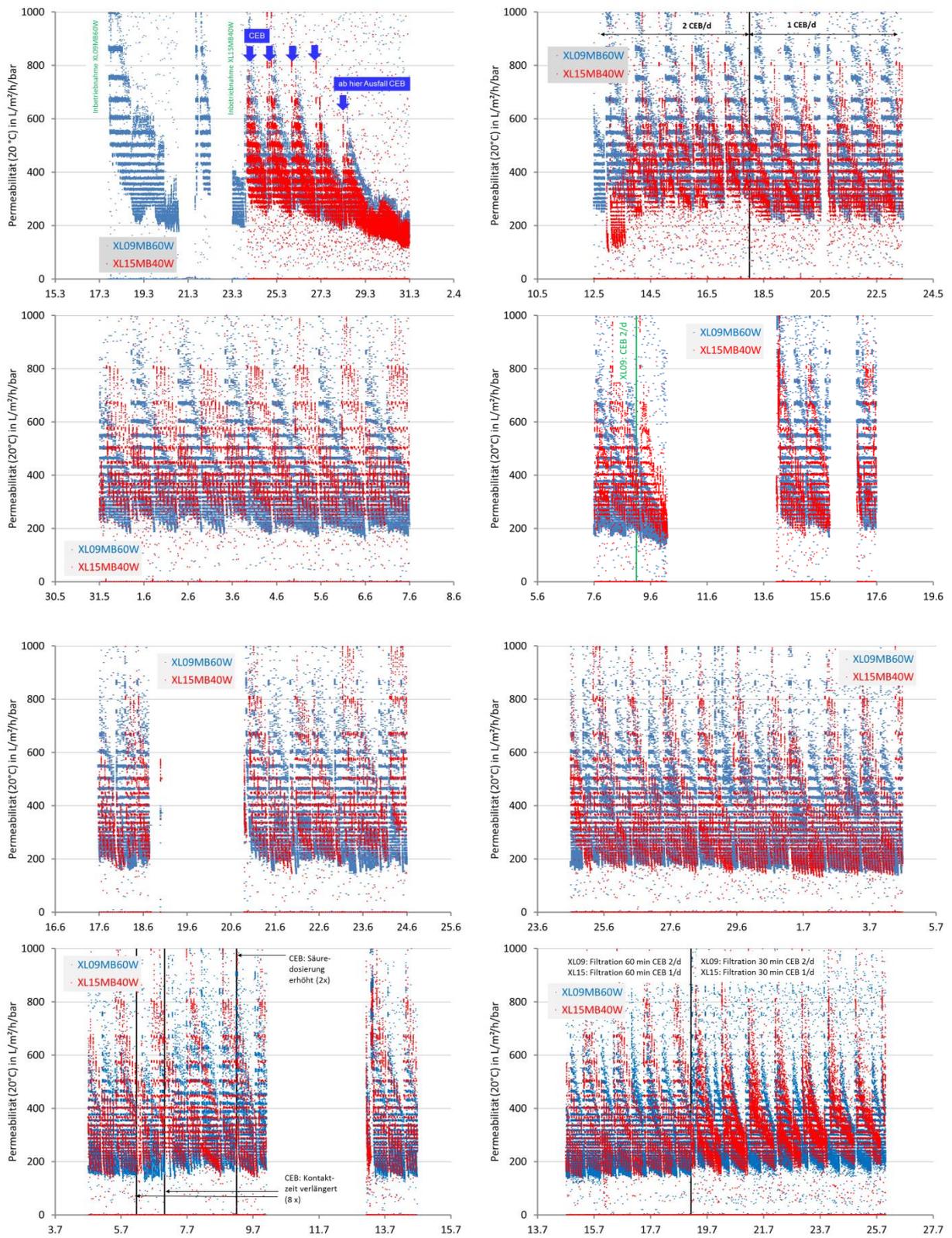


Bild 6.3: Permeabilitätsverlauf der beiden parallel betriebenen Polymermembranen

Um weitere Möglichkeiten der Wiederherstellung der Permeabilität zu testen, wurde am 18.07.16 das Filtrationsintervall halbiert. Im Ergebnis aller Maßnahmen war wieder ein Anstieg der Permeabilität zu erkennen, wie aus der letzten Grafik von Bild 6.3 hervor geht.

Bei Versuchsende wurde vor dem Abschalten der Pilotanlage die Anlage für etwa einen Tag ohne Kalkdosierung betrieben. Entsprechend Bild 6.4 war daraufhin ein erheblicher Anstieg der Permeabilität an beiden Modulen auf Werte $>1.000 \text{ L/m}^2/\text{h}/\text{bar}$ zu erkennen. Dies wird als Anzeichen dafür gewertet, dass beide Module nach dem viermonatigem Betrieb nicht maßgeblich verblockt waren. Um diese Aussage zu untersetzen, werden weitergehende Untersuchungen der Module, wie beispielsweise Spülversuche oder Modulautopsien, empfohlen.

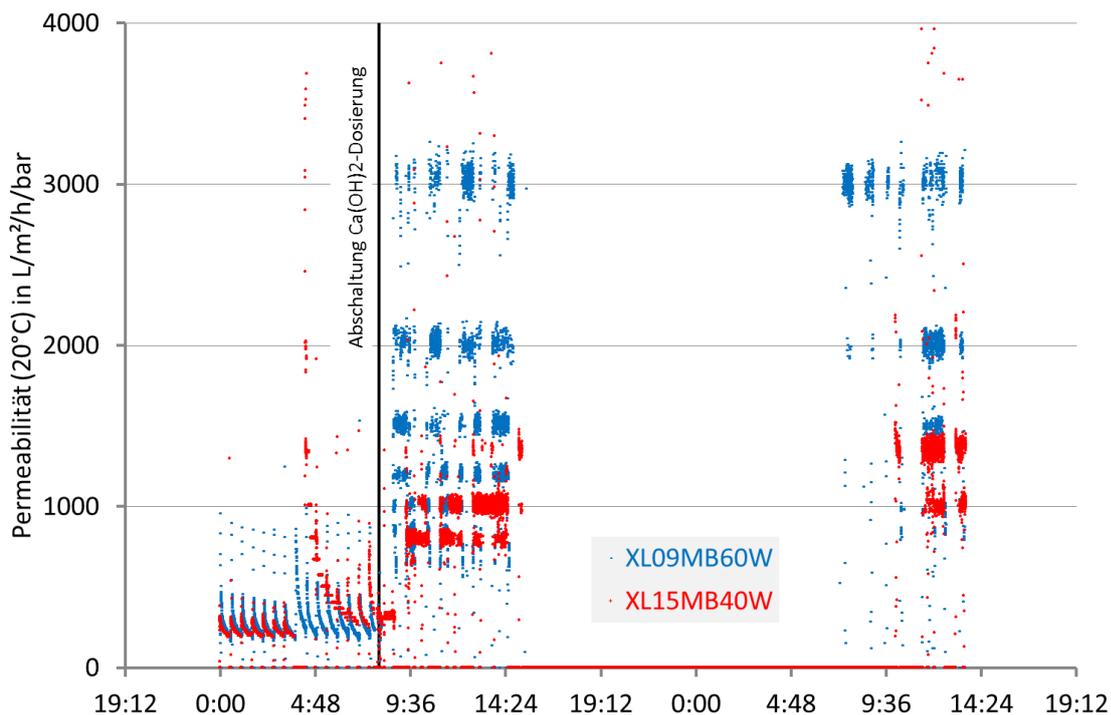


Bild 6.4: Permeabilität bei Versuchsende bei Betrieb mit entsäuertem Permeat ohne Zugabe von Kalk

6.4 Unterschiede zwischen den Membranmodulen

Die verschiedenen Kapillardurchmesser der beiden Module von 0,9 bzw. 1,5 mm bedingen naturgemäß Unterschiede bei den Betriebsparametern. Bei der hier betrachteten Konfiguration bewegte sich der Feeddruck des Moduls mit 1,5 mm Kapillarinndurchmesser im Bereich von 0,5 bis 0,7 bar, während beim dem Modul mit 0,9 mm Kapillarinndurchmesser die Drücke um etwa 0,2 bar höher lagen (Bild 6.5).

Der Differenzdruck erreichte beim dem Modul mit 0,9 mm Kapillarinndurchmesser mit 0,2 bis 0,4 bar höhere Werte im Vergleich zum anderen Modul, bei dem die entsprechenden Werte um ca. 0,2 bar tiefer lagen (Bild 6.6).

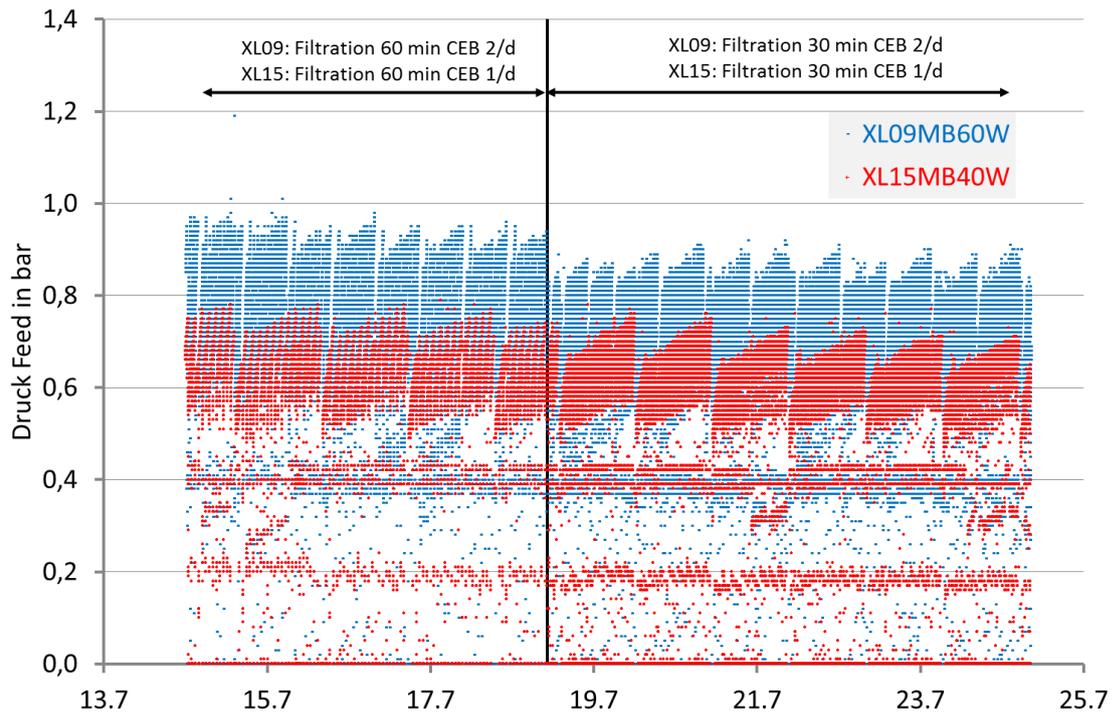


Bild 6.5: Druck im Feed der Module XL09 und XL15 nach etwa viermonatigem Betrieb (Leitfähigkeit Feed: 6.500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Flux 50 $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$)

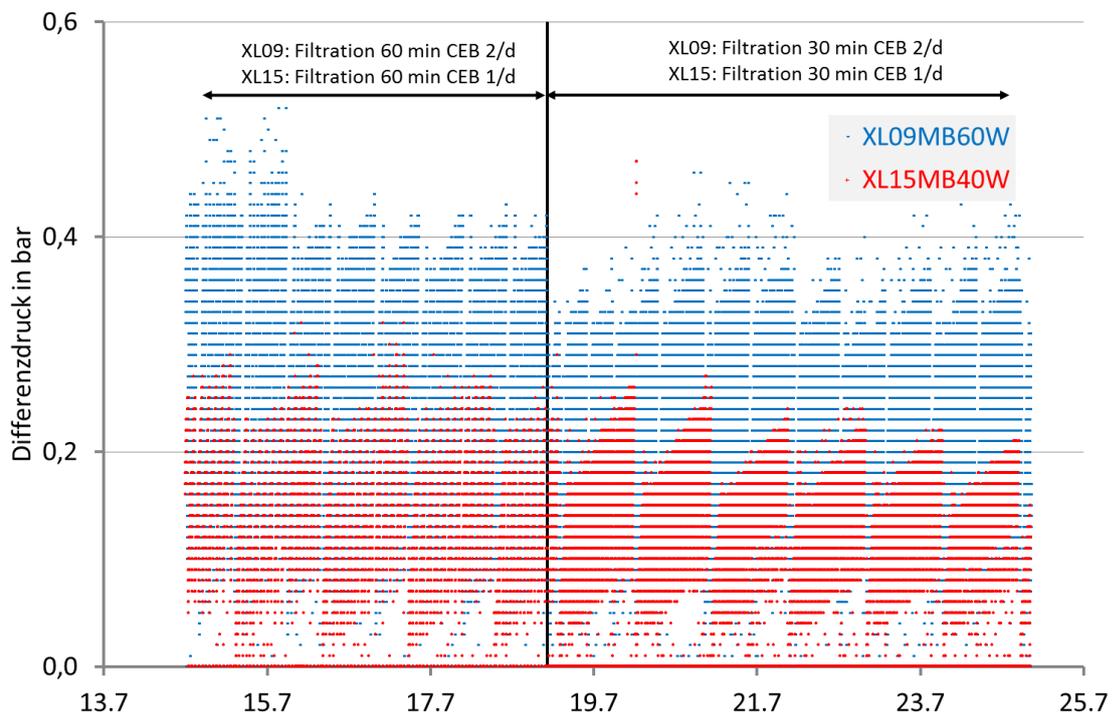


Bild 6.6: Differenzdruck beim Betrieb der Module XL09 und XL15 nach etwa viermonatigem Betrieb (Leitfähigkeit Feed: 6.500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Flux 50 $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$)

Bei beiden Modulen trat Fouling bei der Filtration von Kalkwasser auf. Bild 6.7 zeigt die Permeabilität für ausgewählte Filtrationszyklen nach unterschiedlichen Betriebszeiten. Mit relativ neuen Modulen, entsprechend einer Kalkwasserproduktion von 30 bis 40 m³ pro m² Membranfläche wurden bei beiden Modulen Permeabilitätswerte deutlich über 200 L/m²/h erzielt. Unmittelbar nach der CEB traten noch deutlich höhere Permeabilitätswerte auf. Nach etwa 60 m³ Kalkwasser/m² Membranfläche sanken die Permeabilitätswerte bei beiden Modulen bis etwa 200 L/m²/h ab. Im weiteren Betrieb wies das Modul mit dem größeren Kapillarinndurchmesser etwas höhere Permeabilitätswerte auf, wie aus den letzten Grafiken von Bild 6.7 entnommen werden kann. Allerdings war dafür bei dem Modul mit 1,5 mm Kapillarinndurchmesser nur eine CEB/Tag erforderlich während das Modul mit dem kleineren Kapillarinndurchmesser mit zwei CEB/Tag betrieben wurde.

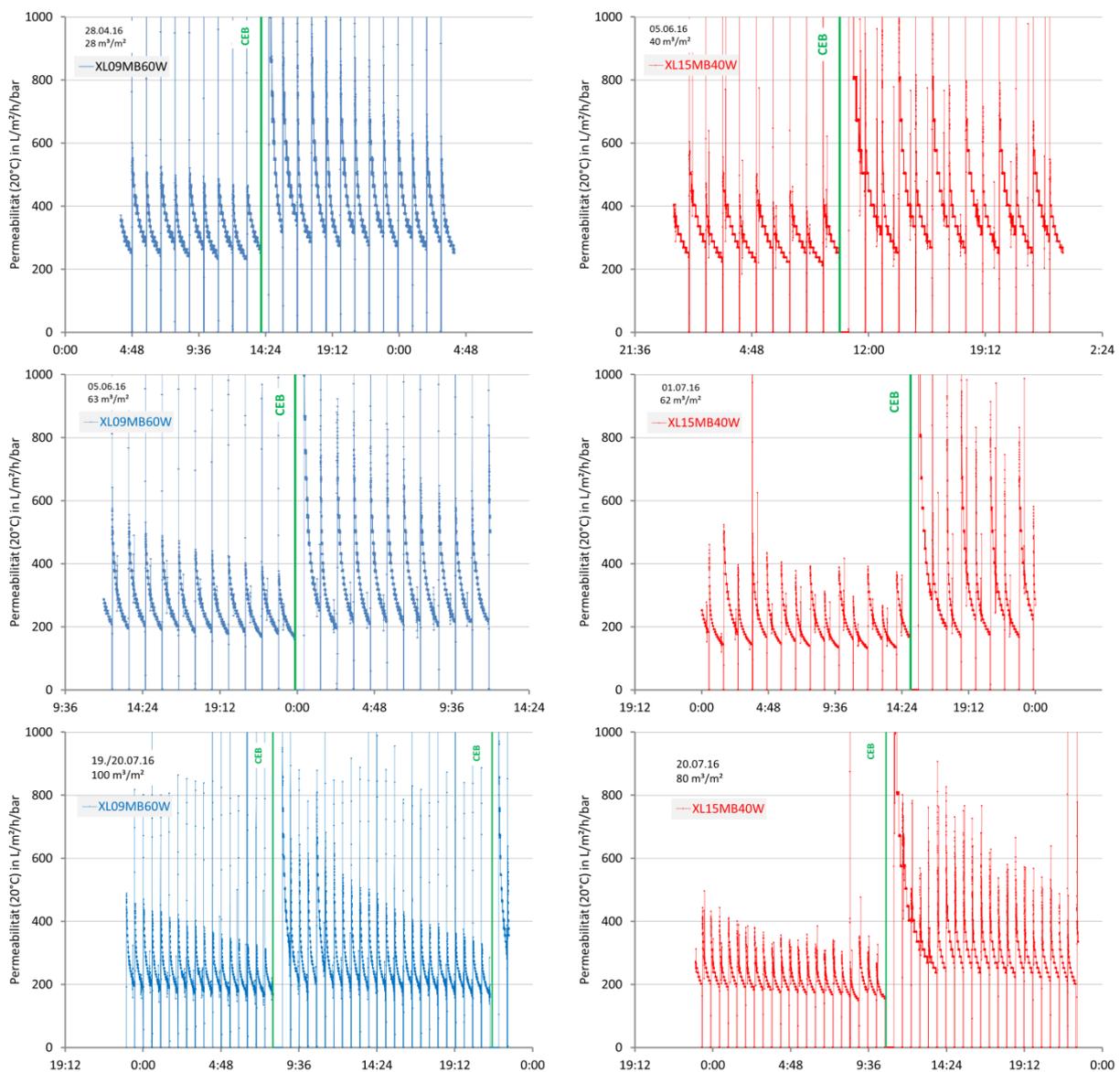


Bild 6.7: Fallende Permeabilität mit zunehmender Betriebszeit bei den Modulen XL09 und XL15

Zusammenfassen unterliegen zwar beide Module Fouling gegenüber Ca(OH)₂. Insgesamt erscheint jedoch das Modul mit 1,5 mm Kapillarinndurchmesser für den großtechnischen Betrieb als die bessere Alternative.

Wird ein Bedarf von ca. 300 g 30 %-ige Salzsäure pro Modul für eine CEB zugrunde gelegt, ist bei einer großtechnischen Herstellung von Kalkwasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 6.500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ von 50 m^3/h eine Membranfläche von mindestens 1.000 m^2 erforderlich. Dafür sind mindestens 25 Module á 40 m^2 mit einem Kapillarinne Durchmesser von 1,5 mm erforderlich. Bei einer CEB pro Tag werden somit

$$25 \text{ Module} * 1 \text{ CEB/Tag} * 365 \text{ Tage} * 300 \text{ g HCl30\%} = 2,7 \text{ t HCl 30 \% /Jahr}$$

benötigt. Hinzu kommt noch ein Zuschlag für zusätzliches Spülwasser bedingt durch die Verrohrung. Der für Polymermembranen ermittelte Verbrauch an Salzsäure für die CEB erreicht somit etwa die gleiche Größenordnung wie bei den keramischen Membranen.

In einer Großanlage sind auch die Vorfilter in die CEB einzubeziehen.

6.5 Beschaffenheit von Kalkwasser und Klarwasser aus dem Einmisch- und Kontaktbehälter

Nach den Angaben von Tab. 6.2 bis Tab. 6.4 waren die Ergebnisse bei Polymermembranen vergleichbar mit denen der keramischen Membran, obwohl es sich bei den Polymermembranen um Ultrafiltrationsmembranen (Trenngrenze 0,02 μm) handelte während die keramische Membran mit einem Trenngrad von 0,1 μm der Mikrofiltration zuzuordnen ist. Somit wird für die Interpretation der Daten auf die Ausführungen bei keramischen Membranen verwiesen.

Tab. 6.2: Calciumkonzentrationen bei Pilot- und Großanlage

		10.05.16	21.06.16
Feed UF	mg/L	591	627
Filtrat UF (Kalkwasser)	mg/L	587	622
Klarwasser Sedimentation	mg/L	356	326
Klarwasser Sättiger 1	mg/L	735	818
Klarwasser Sättiger 3	mg/L	606	809

Tab. 6.3: Trübung bei Pilot- und Großanlage

		10.05.16	21.06.16	07.07.16
Ansatzbehälter Mischteil	NTU	37,5	56,8	69,7
Feed UF (Ansatzbehälter Kontaktteil)	NTU	39,0	45,7	56,2
Filtrat UF (Kalkwasser)	NTU	0,26	0,13	0,14
Klarwasser Sedimentation	NTU	258	163	164
Klarwasser Sättiger 1	NTU	12,4	13,5	9,1
Klarwasser Sättiger 3	NTU	26,5	12,1	11,3

Tab. 6.4: pH-Wert bei Pilot- und Großanlage

Datum		10.05.16	21.06.16	07.07.16
Feed UF		12,96	12,99	12,98
Filtrat UF (Kalkwasser)		12,86	12,88	12,81
Klarwasser Sedimentation		12,73	12,60	12,31
Klarwasser Sättiger 1		12,91	13,05	12,89
Klarwasser Sättiger 3		12,89	12,96	12,77

6.6 Praktische Folgerungen für den Einsatz von Polymermembranen

Im großtechnischen Betrieb von Polymermembranen und einer elektrischen Leitfähigkeit im Feed von $6.500 \mu\text{S}/\text{cm}$ werden ein Flux von $50 \text{ L}/\text{m}^2/\text{h}$, ein Filtrationsintervall im Bereich von 30 bis 60 min und eine CEB/Tag empfohlen. Das Membranmodul mit 1,5 mm Kapillarinne Durchmesser sollte gegenüber dem Modul mit 0,9 mm Kapillarinne Durchmesser bevorzugt werden.

Polymermembranen reagieren empfindlich auf Druckstöße. Für das vorliegende Einsatzgebiet ist das insofern relevant, wenn als Feedpumpe keine Kreiselpumpe zum Einsatz kommen sollte.

Zusammenfassend haben die Versuche mit Polymermembranen gezeigt, dass diese prinzipiell im Wasserwerk für die Partikelabtrennung aus Kalkwasser eingesetzt werden können, sofern das hier entwickelte Verfahrenskonzept der Kreislaufführung angewandt wird. Allerdings beziehen sich diese Aussagen auf den Versuchszeitraum von ca. 4 Monaten. Langzeiterfahrungen liegen nicht vor. Vor diesem Hintergrund wird als Bedingung für den großtechnischen Einsatz genannt, dass seitens des Membranherstellers eine ausreichende Lebensdauer garantiert wird oder bereits bei der Planung angemessene Membranwechselzyklen zugrunde gelegt werden.

7 Qualität und Quantität der Sedimente

7.1 Qualität

Sedimentproben wurden aus dem Sedimentationsbehälter der Pilotanlage und den großtechnischen Sättigern 1 und 3 entnommen. Die Pilotanlage sowie Sättiger 3 nutzten entsäuertes Permeat der Umkehrosmose für die Kalkwasserherstellung. Sättiger 1 erhielt wie bisher üblich weiterhin das unbehandelte Rohwasser des Wasserwerks.

Das Sediment der Pilotanlage wies einen Trockenrückstand von ca. 18 % auf. Der Glühverlust betrug 13 %.

Visuell unterscheiden sich die Sedimentproben von Pilotanlage und Sättiger 3 einerseits und Sättiger 1 andererseits. Das Sediment von Sättiger 1 erschien als voluminöse, weiße Ansammlung von Material. Die Sedimente der Pilotanlage bzw. von Sättiger 3 lagen augenscheinlich in deutlich geringerer Menge vor und wiesen zudem eine dunklere Farbe auf (Bild 7.1).

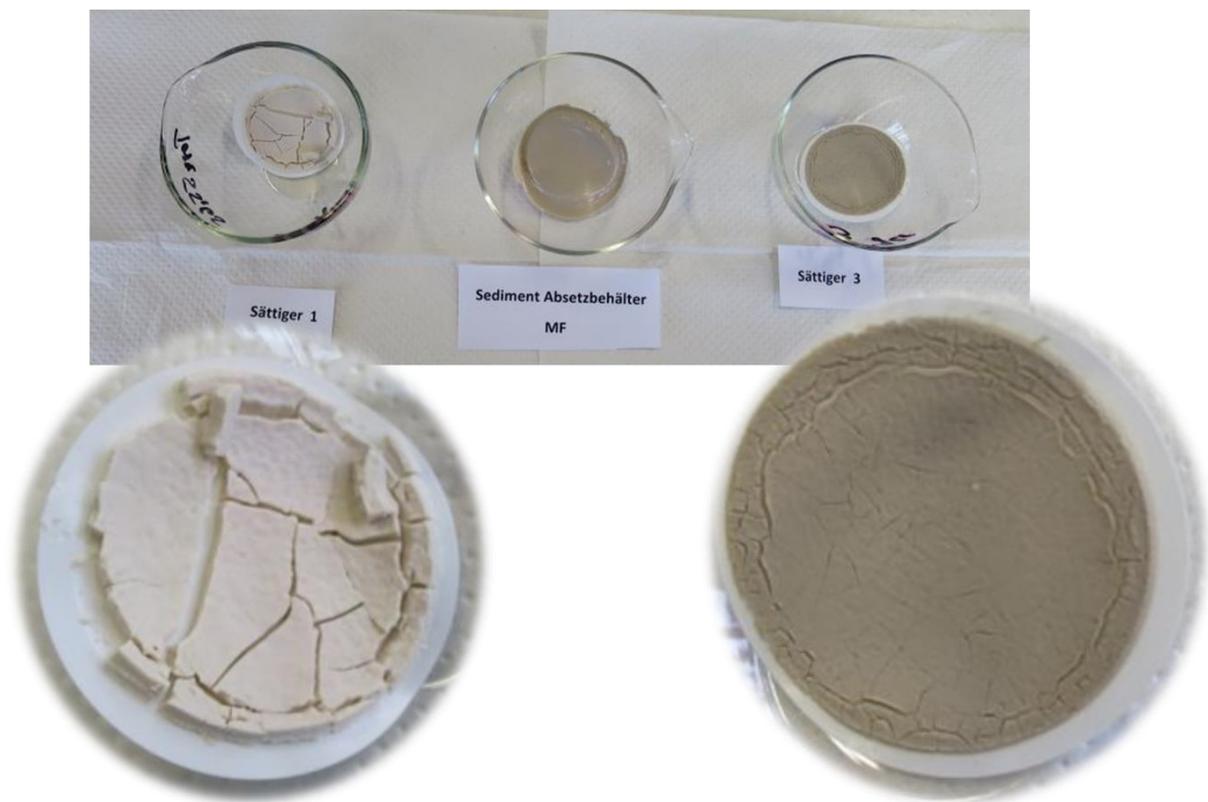


Bild 7.1: Getrocknete Sedimente der großtechnischen Sättiger 1 und 3 im Vergleich zum Sediment der Pilotanlage aus dem Absetzbehälter der keramischen Mikrofiltration

Zur Ermittlung der Zusammensetzung der Sedimente wurde zuerst ein wässriger Auszug vorgenommen, um die wasserlöslichen Bestandteile zu ermitteln. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um nicht gelöste $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Bestandteile. Der nicht in Wasser lösliche Anteil wurde danach mit Salzsäure aufgeschlossen. Bild 7.2 zeigt den farblichen Unterschied des Säureaufschlusses am Beispiel der Se-

dimente der Sättiger 1 und 3. Hierbei ist erkennbar, dass der saure Aufschluss von Sättiger 3 eine deutlich intensivere Farbe aufweist als die entsprechende Vergleichsprobe. Das gesamte Sediment war praktisch in Säure löslich, da nach Filtration über 0,45 µm Membranfilter abgesehen von einer Färbung des Filters kein wägbarer Rückstand verblieb.

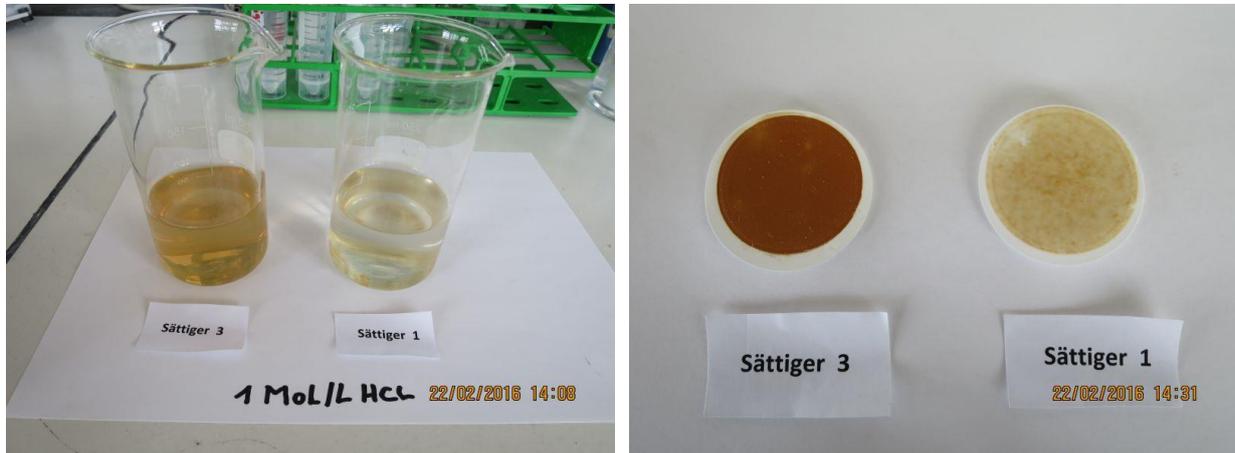


Bild 7.2: Sedimente der Sättiger 1 und 3 nach saurem Aufschluss (links) und nach Filtration über Membranfilter (rechts)

In den wässrigen und sauren Auszügen wurden Elemente, wie Calcium, Magnesium, Silicium, Eisen, Mangan und Aluminium bestimmt. Für die Erstellung einer Massenbilanz wurden diese Elemente Verbindungen zugeordnet. Beispielsweise wurde davon ausgegangen, dass Calcium unter den vorliegenden Bedingungen entweder löslich als Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) oder unlöslich als Calciumcarbonat (CaCO_3) vorliegt. Bei dem Säureaufschluss wurde bei Magnesium angenommen, dass es als Carbonat gebunden ist, während Silizium bzw. die Metalle in oxidierter Form vorliegen sollten.

Mit diesen Annahmen lassen sich gemäß Bild 7.3 die Sedimente einwaagen mit 91 % bzw. ca. 108 % relativ gut wieder finden. Somit sind die Ergebnisse der Aufschlüsse plausibel. Es ist ersichtlich, dass die Sedimente der Pilotanlage und von Sättiger 3 eine vergleichbare Zusammensetzung aufweisen. Deren Sedimente bestehen etwa zur Hälfte aus Calciumcarbonat und zu einem ähnlich hohen Anteil aus Magnesiumcarbonat. Calciumhydroxid sowie Oxide von Metallen umfassen lediglich einen Anteil von etwa 10 %. Das Sediment von Sättiger 1 besteht hingegen zu etwa 80 % aus Calciumcarbonat. Hierbei handelt es sich, wie einführend bereits erläutert, um im Prozess gebildetes Material. Diese Analyse stimmt gut mit dem visuellen Eindruck überein, nachdem das Sediment aus dem mit Rohwasser betriebenen Sättiger 1 eine deutlich hellere Farbe aufweist.

Der relative Anteil an löslichem Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) war bei allen Sedimenten vergleichbar. Da die absolute Sedimentmenge aus dem Sättiger 1 (Rohwasser) deutlich höher ist im Vergleich zu Sättiger 3 (entsäuertes Permeat) wie im folgenden Kapitel noch gezeigt wird, liegt im Sediment von Sättiger 1 die größte absolute Menge an nicht genutztem Calciumhydroxid vor. Dieser Anteil wird mit dem Sediment entsorgt und geht damit für die Kalkwasserproduktion verloren. Allerdings erscheint dieser Anteil als immer noch zu klein, um ihn für die Herstellung von Kalkwasser wirtschaftlich verwerten zu können.

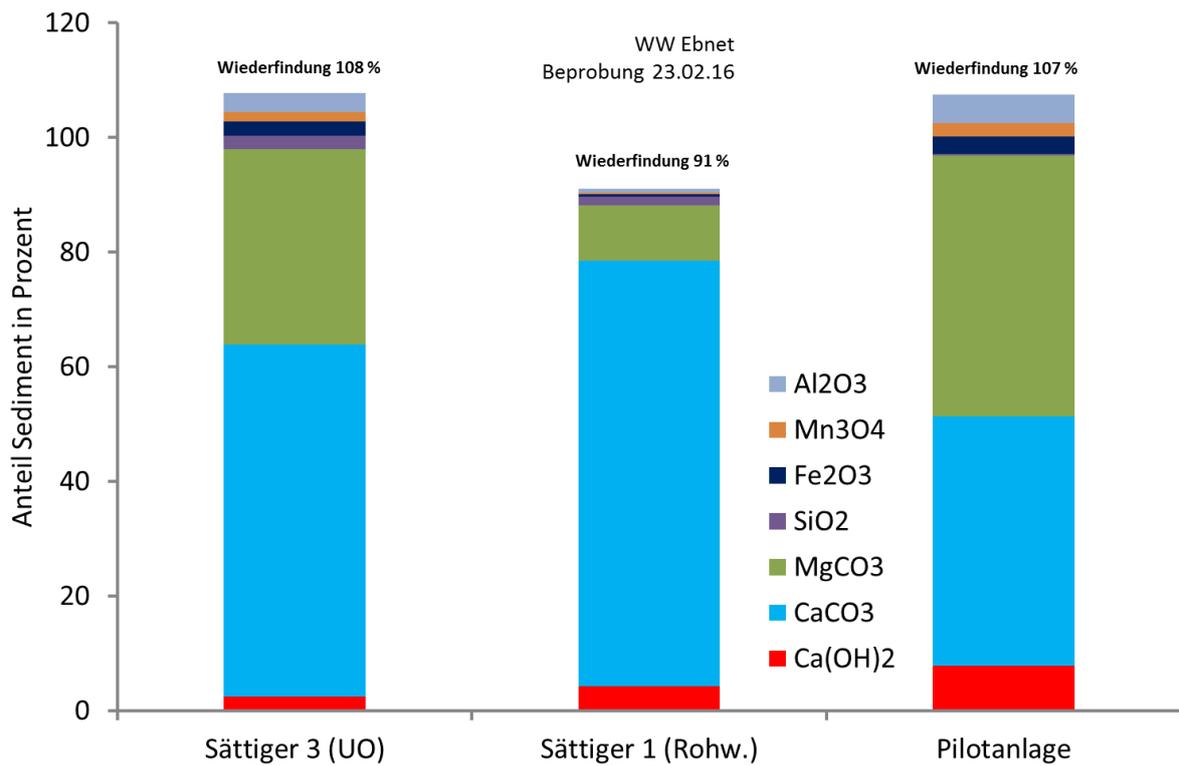


Bild 7.3: Komponenten des Sedimentes der großtechnischen Anlage im Vergleich zur Pilotanlage

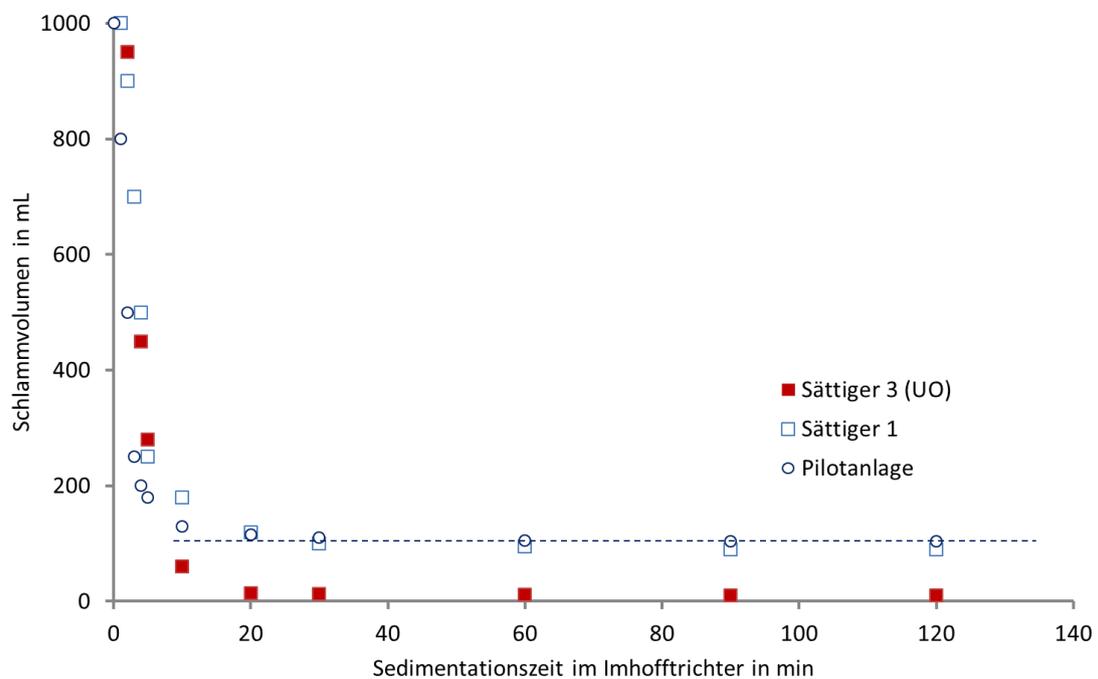


Bild 7.4: Absetzzeiten der Sedimente im Imhoff-Trichter

Das Sediment der Pilotanlage erwies sich als gut sedimentierbar. Demnach war nach ca. 10 min die Sedimentation weitgehend abgeschlossen (Bild 7.4). Bei der großtechnischen Umsetzung der Membrantechnik können somit beim Bau des Sedimentationsbehälters relativ kleine Volumina realisiert werden.

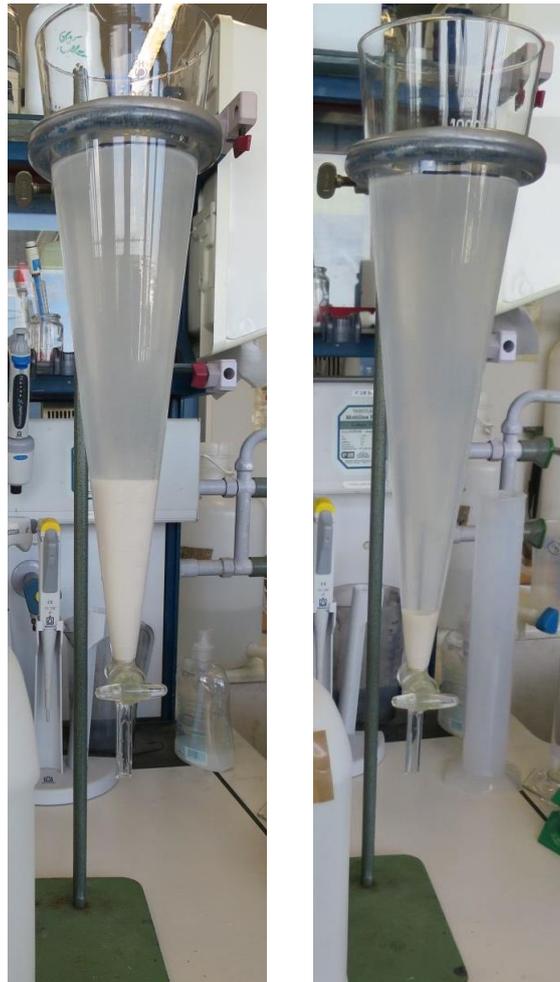
7.2 Quantität

Ein merklich geringerer Anfall von Sediment allein durch Vorbehandlung mittels Umkehrosmose und mechanischer Entsäuerung wurde bereits beim Betrieb mit den großtechnischen Sättigern des derzeitigen Anlagenbestandes beobachtet. Dies illustriert Bild 7.5. Es zeigt das Sediment, das während einer Probenahme beim Öffnen der Ablasshähne von Sättiger 1 bzw. 3 anfiel.



Bild 7.5: Sedimentanfall beim Abschlammen von Sättiger 3 (links) und 1 am 23.02.16

Hierbei wurde Sättiger 3 der Großanlage mit entsäuertem Permeat der Umkehrosmose beschickt, während Sättiger 1 wie bisher unbehandeltes Rohwasser erhielt. Demnach reicht bereits eine Vorbehandlung durch Umkehrosmose aus, um den Sedimentanfall deutlich zu vermindern. Dies entspricht den Erwartungen, wie aus den Ausführungen von Kapitel 1.1 hervorgeht. Um die Mengen zu quantifizieren, wurden am 21.06.16 weitere Proben aus dem Ablass der Sättiger 1 und 3 entnommen. Im Absetzversuch im Imhoff-Trichter lag im Sättiger 3 wiederum ein deutlich geringerer Sedimentgehalt vor (Bild 7.6).



Sättiger 1	Sättiger 3
8 % Sediment	1 % Sediment
5,5 % TS	9,7 % TS

Bild 7.6: Sediment der Sättiger 1 und 3 vom 21.06.16 im Imhofftrichter

Der folgenden Behandlung durch keramische Mikrofiltration oder Ultrafiltration mit Polymermembranen fällt als Aufbereitungsziel die Entfernung partikulärer Stoffe zu. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um unlösliche Stoffe aus dem Kalkprodukt aber auch um Carbonatpartikel, deren Bildung während des pilotechnisch durchgeführten Membranprozesses durch Reaktion mit dem Kohlenstoffdioxid der Umgebungsluft nicht ausgeschlossen werden konnte.

Während des Betriebes der Pilotanlage wurde der Anfall von Sediment durch Messen der Sedimenthöhe im Sedimentationsbehälter nach unterschiedlichen Betriebszeiträumen ermittelt. Aus der Sedimenthöhe wurde das Sedimentvolumen berechnet. Das Sedimentvolumen wurde auf die eingesetzte Menge des Zusatzstoffes (PRECAL56) bezogen. Damit wird ein anlagenunabhängiger Vergleichswert in m³ Sediment pro t zugegebenes PRECAL56 erhalten. Dies dient dazu, die Ergebnisse der Pilotanlage mit dem Sedimentanfall der Großanlage vergleichen zu können.

Bild 7.7 stellt den Sedimentanfall während der Pilotierung dar. Im Versuchszeitraum fielen zwischen 0 und 1,3 m³ Sediment pro t eingesetzten Lieferkalk als PRECAL56 an.

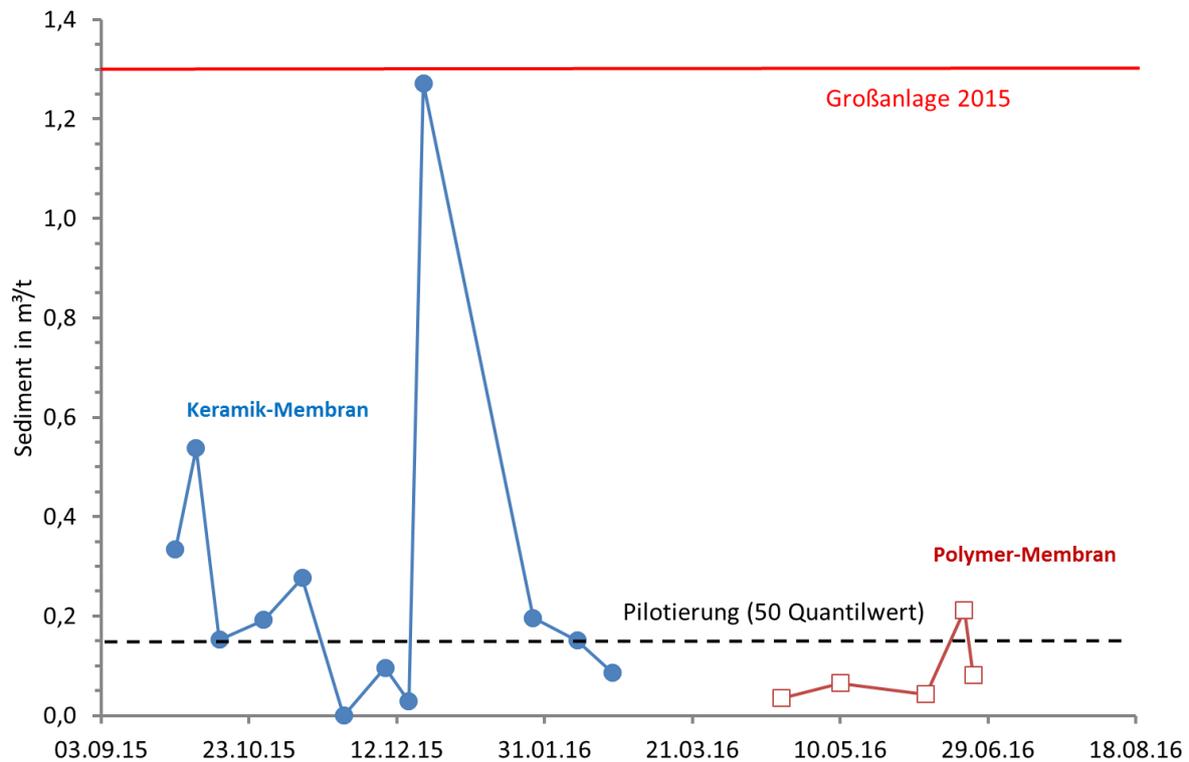


Bild 7.7: Schlammfall im Sedimentbehälter der Pilotanlage im Vergleich zum Sedimentationsbecken der Großanlage

Während der Startphase des Projektes war der Anfall von Rückständen etwas höher. Als ursächlich dafür werden weniger die keramischen Membranen sondern die Versuchsbedingungen angesehen. Zu Versuchsbeginn waren die Grenzbereiche des Verfahrens unbekannt. U.a. wurden geringere Kalkmengen dosiert, was die Werte des hier verwendeten spezifischen Sedimentanfalls erhöht. Zu zwei Zeitpunkten war der Sedimentanfall deutlich erhöht: am 21.12.15 mit 1,3 m³/t und am 21.06.16 mit 0,21 m³/t. Ursächlich war vermutlich häufiges An- und Abfahren der Pilotanlage mit Stillstandszeiten in Verbindung mit zeitlich erhöhter Anzahl von CEB. Ausgeschlossen werden kann nicht eine gewisse Bildung von Sediment beim Spülen der keramischen Membranen. Zur Einstellung des Spüldruckes für die keramischen Membran wurde kohlenstoffdioxidhaltige Druckluft eingesetzt, die mit Resten von Kalkwasser unlösliches Calciumcarbonat bildet. Bei den folgenden Versuchen mit Polymermembranen lagen Erfahrungen zur Kalkwasserfiltration vor. Das erlaubte, die Pilotanlage von Anfang an mit optimierten Parametern zu betreiben. Dadurch war ein gleichmäßiger Betrieb möglich, was zu einem geringeren Sedimentanfall im Vergleich zum Betrieb mit den keramischen Membranen führte.

Insgesamt wird davon ausgegangen, dass der Anfall von Sediment unabhängig von der eingesetzten Membran ist. Es wird daher im Weiteren mit einem mittleren Sedimentanfall während des Pilotierungszeitraumes gerechnet. Dieser betrug lediglich 0,15 m³ Sediment pro t dosiertes PRECAL56. Die im Pilotmaßstab ermittelte Sedimentmenge bezieht sich auf das im Sedimentationsbehälter ange-

sammelte Volumen. Wasservolumina, die beispielsweise dafür benötigt werden, um das Sediment auszuspülen oder zu transportieren sind bei der Planung einer Großanlage gesondert zu erfassen und zu den hier angegebenen Werten zu addieren.

In der Großanlage wurden im Jahr 2015 ca. 380 t PRECAL56 geliefert und ca. 500 m³ Sediment abgefahren. Der großtechnische Sedimentanfall bezieht sich somit auf das aus den Sättigern ausgespülte Sediment in den Sedimentationsbecken, aus denen es vom Tankwagen abgesaugt wurde. Er ergibt sich ein spezifischer Sedimentanfall von 1,3 m³ pro t dosiertes PRECAL56. Somit gelang es während der Pilotversuche selbst unter ungünstigen Bedingungen, den Sedimentanfall gegenüber dem derzeitigen großtechnischen Betrieb erheblich zu vermindern. Dies stimmt überein mit Erfahrungen im Wasserwerk Eich. Hier wurde bei der Herstellung von Kalkmilch aus Branntkalk durch Verwendung eines enthärteten, sulfatarmen Lösewassers eine verbesserte Reaktivität der Kalkmilch und ein verminderter Schlammfall beobachtet, was letztlich zum Einsatz der Umkehrosmose für die Herstellung des Lösewassers für Kalkmilch führte⁵.

7.3 Folgerungen für den Sedimentanfall in der Großanlage

Wird einer künftigen Großanlage zur Kalkwasserherstellung mit Membrantechnik unter Verwendung des hier entwickelten Kreislaufverfahrens eine mittlere Kalkwasserproduktion von beispielsweise 50 m³/h (1,1 kg/m³ Ca(OH)₂) unterstellt, sollten Rückstände in folgendem Umfang anfallen:

- Kalkwasserproduktion: $50 \text{ m}^3/\text{h} * 24 \text{ h/d} * 365 \text{ d/a} = 438.000 \text{ m}^3/\text{a}$
- Ca(OH)₂ im Kalkwasser: $438.000 \text{ m}^3/\text{a} * 1,1 \text{ kg/m}^3 = 482 \text{ t/a}$
- PRECAL56 Verbrauch: $482 \text{ t/a} * 1,02 \text{ (unlösliche Bestandteile)} = 492 \text{ t PRECAL56/a}$
- Schlammfall: $492 \text{ t PRECAL56 /a} * 0,15 \text{ m}^3/\text{t PRECAL56} = 74 \text{ m}^3 \text{ Schlamm/a}$
- Gesamtausbeute Membran: $1 - 74 \text{ m}^3 \text{ Schlamm} / 438.000 \text{ m}^3 \text{ Kalkwasser} = 99,98 \%$

Hierbei wird davon ausgegangen, dass der Schlamm aus dem Sedimentationsbehälter ohne zusätzliches Treibwasser direkt in Container abgelassen wird.

Durch die Rückführung des schlammhaltigen Wassers aus der Spülung der Membran gelingt es, einen nahezu geschlossenen Kreislauf zu entwickeln. Die Gesamtausbeute des Prozesses ist somit weitgehend unabhängig von der Ausbeute der Membran. Die Ausbeute der Membran liegt im Bereich von 90 bis 95 %. Die mittlere Gesamtausbeute des Prozesses erreicht jedoch einen sehr hohen Wert von 99,98 %.

⁵ Brendl, H.-G.: Optimierung einer Schnellentkarbonisierung in der Trinkwasseraufbereitung mit hochreaktiver Kalkmilch. gwf 136(1995)2, 78-84

8 Vorschläge für die großtechnische Umsetzung

8.1 Allgemeines Verfahrensprinzip

Für das Wasserwerk Ebnet steht zur Kalkwasserherstellung das Membrankreislaufverfahren zur Verfügung. Kernstück des Prozesses bildet die Membranfiltration und interne Kreislaufführung.

Bei dem Verfahren gemäß Bild 8.1 wird zunächst mit UV desinziertes Rohwasser einer Umkehrosmosebehandlung unterzogen. Die Umkehrosmoseanlage wird ohne Zusatzstoffe betrieben. Dies erlaubt, das Konzentrat in das Rohwasser zurück zu führen. Das Permeat der Umkehrosmose wird einer physikalischen Entsäuerung unterzogen. Das entsäuerte Permeat wird zum Ansetzen und zur Verdünnung von Kalkmilch benötigt. Die Mischung von Kalkmilch und entsäuertem Permeat erfolgt im Einmisch- und Kontaktbehälter. Anschließend wird das partikelhaltige Gemisch über die Membran gepumpt. Das partikelfreie Filtrat der Membran ist das gewünschte Kalkwasser mit einer Calciumhydroxidkonzentration von ca. $1,1 \text{ kg/m}^3$, das dem Trinkwasser zugegeben wird. Das schlammhaltige Wasser aus der Spülung der Membran wird in Sedimentationsbehälter eingeleitet. Das Klarwasser aus der Sedimentation wird in den Einmisch- und Kontaktbehälter zurückgeführt. Das Sediment wird periodisch abgezogen und abgefahren.

Prinzipiell können keramische Membranen aus Siliciumcarbid oder Polymermembranen zur Filtration des Kalkwassers eingesetzt werden. Entscheidungskriterien sind Garantiebedingungen und Kosten.

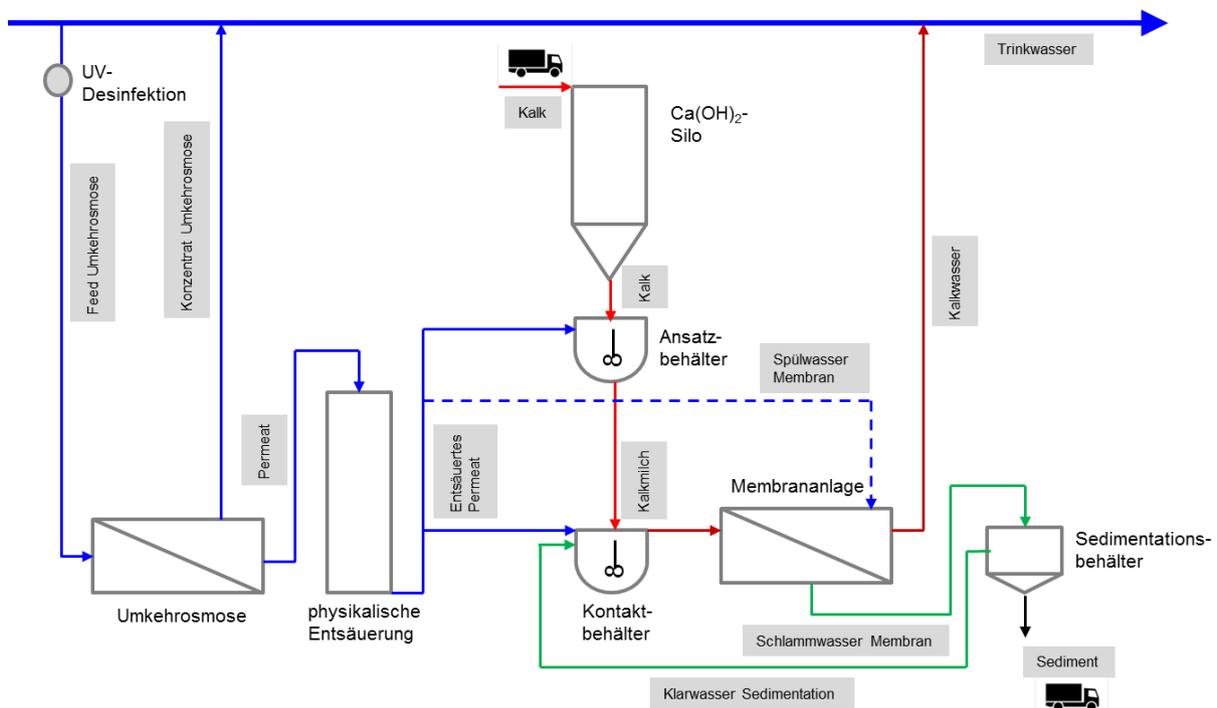


Bild 8.1: Verfahrensprinzip der Kalkwasserherstellung mit keramischen Membranen

8.2 Herstellung von Kalkmilch

Bisher erfolgte die Herstellung von Kalkmilch aus Kalkhydrat, wie in der Einführung beschrieben. Als Handelsprodukt für Kalkhydrat wird im Wasserwerk Ebnet PRECAL56 der Firma Schäferkalk eingesetzt, der einen hohen Anteil an Calciumhydroxid aufweist. Der Lieferkalk wird im Wasserwerk in Silos gespeichert.

Für die Menge des Sedimentanfalls ist die Reinheit des gelieferten Kalks ausschlaggebend. Es soll auch weiterhin ein Kalkprodukt mit einem hohen Gehalt an Calciumhydroxid (>98%) verwendet werden.

Die Kalkmilchherstellung soll weiterhin nach dem gleichen Vorgehen erfolgen, mit der Ausnahme, dass als Lösewasser entsäuertes Permeat anstelle Rohwasser eingesetzt wird. Damit wird künftig ein vergleichbarer Ca(OH)_2 -Gehalt der Kalkmilch von ca. 36 kg/m^3 erwartet (Tab. 8.1).

Tab. 8.1: Im Untersuchungszeitraum gemessene Ca(OH)_2 - Konzentrationen der Kalkmilch

	$\text{kg/m}^3 \text{ Ca}$	$\text{kg/m}^3 \text{ Ca(OH)}_2$
16.04.14	20,0	37,0
23.04.14	19,7	36,4
05.05.14	21,3	39,4
05.06.14	20,8	38,5
04.08.14	17,8	32,9
10.11.15	17,2	31,8
Mittelwert	19,5	36,0



Bild 8.2: Kalkablagerungen im Ansaugbereich der Luft für die mechanische Entsäuerung der Pilotanlage

Die Anlagenkomponenten für die Herstellung von Kalkmilch, insbesondere Kalksilo und Kalkansatz, sollten räumlich getrennt von anderen Anlagenbauteilen sein, um die Verbreitung von Kalkstaub über die Luft zu vermeiden. Im derzeitigen baulichen Zustand, bei dem Kalksilos und Sättiger in einem Raum untergebracht sind, setzt sich unvermeidlich Kalkstaub an Anlagebauteilen ab, was beispielhaft an der Pilotanlage bei der Bereitstellung von Luft für die mechanische Entsäuerung bereits nach einem Monat Betrieb gut zu beobachten war (Bild 8.2). Kalk in der Umgebungsluft würde langfristig auch Komponenten der Membrananlage von außen korrosiv schädigen. Die Abmessungen der Kalksilos sollten sich an der Bezugsmenge des Lieferkalks orientieren.

8.3 Umkehrosmose mit Vorbehandlung

Foulingbildner wie Partikel bzw. Kolloide als Folge von Niederschlagsereignissen oder selbst analytisch nicht erfassbare Eisen- und Mangangehalte des Rohwassers sammeln sich im Vorfilter aber auch auf den Membranen an. Dies führt zu einem Druckverlustanstieg. Beispielsweise kann ein extremes Witterungsereignis zu einer vollständigen Verblockung der Vorfilter führen, so dass ein Weiterbetrieb der Umkehrosmose nicht möglich ist. Es ist daher zu empfehlen, immer ausreichend Vorfiltermaterial im Wasserwerk vorrätig zu haben, um ohne Zeitverzug einen Wechsel der Vorfilter vornehmen zu können.

Darüber hinaus kann nach extremen Trübstoffbelastungen oder nach längerer Betriebsdauer, beispielsweise einem Jahr, eine chemische Reinigung der Membranen (CIP: cleaning in place) erforderlich werden. Dies kann durch den Anlagenbauer, einen Dienstleister oder den Betreiber selbst erfolgen. Im letzteren Fall muss eine entsprechende Reinigungsstation im Wasserwerk vorhanden sein. Ein standortangepasstes Konzept für die chemische Reinigung muss während der Planungsphase erarbeitet werden.

Ebenso denkbar für die Vorbehandlung zur Umkehrosmoseanlage ist eine Ultrafiltration. Damit kann auf Vorfilter in der Umkehrosmoseanlage verzichtet werden, was bei der Festlegung der Garantiebedingungen berücksichtigt werden sollte. Durch Ultrafiltration werden einige Foulingbildner von den Umkehrosmosemembranen fern gehalten, was zu längeren Betriebszeiten bis zur Erfordernis einer chemischen Reinigung führt. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass Mikroorganismen mit hohen Wirkungsgraden (z.B. 4 log) entfernt werden. Somit können auch im Konzentrat keine Mikroorganismen aus dem Rohwasser enthalten sein. Dies ist auch sicherzustellen, da das Konzentrat in das Rohwasser zurückgeführt wird. Voraussetzung für den Einsatz der Ultrafiltration ist, dass das sogenannte schlammhaltige Wasser aus der Spülung der Ultrafiltrationsanlage ohne zusätzlichen Aufwand in ein Fließgewässer abgeleitet werden kann. Ob dies im vorliegenden Fall möglich ist muss geprüft werden. Für die Einleitung ist eine Einleiterlaubnis erforderlich. Sofern eine Einleitung des schlammhaltigen Wassers der Ultrafiltration nicht möglich ist sollte von einer Ultrafiltration Abstand genommen werden. Das Rohwasser wäre in diesen Fall mittels UV zu desinfizieren und danach über Vorfilter zu führen, bevor das Wasser auf die Umkehrosmose gelangt.

Die Umkehrosmoseanlage wurde während des Pilotbetriebes im Wesentlichen mit einem mittleren Flux von $19,9 \text{ L/m}^2/\text{h}$, einer Ausbeute von 80 % ohne Dosierung von Antiscalants betrieben. Diese Einstellungen können auf den großtechnischen Betrieb übertragen werden. Es sind aber auch niedrigere oder höhere Fluxwerte möglich, was den Energiebedarf entsprechend beeinflusst. Eine Ausbeute von 80 % darf keinesfalls überschritten werden.

Einmal eingestellte Betriebsparameter sollten nur im Ausnahmefall geändert werden und nicht im täglichen Betrieb. Damit ergeben sich pro Straße der Umkehrosmoseanlage lediglich zwei Betriebszustände:

- Produktion einer vorgegebenen Permeatmenge
- außer Betrieb.

Die Außerbetriebnahme der Umkehrosmoseanlage ist auf 24 bis 48 Stunden beschränkt. Für längere Stillstandszeiten (Wochen, Monate) ist eine Konservierung der Membranmodule nach vorausgegangener Reinigung und periodischen Wechsel (z.B. monatlich) der Konservierungsflüssigkeit erforderlich.

Bei der Umkehrosmoseanlage muss im großtechnischen Betrieb mit folgenden Aufwendungen gerechnet werden:

- Wechsel der Vorfilter: viermal pro Jahr
- CIP der Umkehrosmose: einmal pro Jahr
- Ersatz der Membranmodule durch fabrikneue Module: alle 5 Jahre

Insbesondere die Wechselfrequenz der Vorfilter ist als hoch einzuschätzen. Die beladenen Vorfilter und die Membranmodule können über den Hausmüll entsorgt werden, da diese nicht mit Schadstoffen beladen sind. Eine weitergehende Vorbehandlung, beispielsweise durch Ultrafiltration, sollte die Wechselhäufigkeit der Vorfilter erheblich vermindern und auch die Reinigungszyklen für die Umkehrosmosemembranmodule verlängern.

8.4 Membranen zur Partikelabtrennung

Polymermembranmodule sind entsprechend dem bisher üblichen Vorgehen durch Vorfilter vor großen Partikeln zu schützen. Dafür kommen meist automatisch spülende Filter zum Einsatz. Bei der Kalkwasseraufbereitung neigen solche Vorfilter allerdings zu Verblockungen. Es sind daher Vorfilter einzusetzen, die nicht nur beständig gegenüber den hohen pH-Werten des Kalkwassers (pH 13) sind, sondern auch gegenüber niedrigen pH-Werten (pH 1-2) bei einer chemikalienunterstützten Spülung. Die Vorfilter müssen ebenso wie die Membranmodule regelmäßig unter Zugabe von Säure gespült werden.

Bei keramischen Membranen kann ggf. auf den Einsatz von Vorfiltern verzichtet werden, da von diesen ein ungünstiges Aufwand-Nutzen-Verhältnis erwartet wird. Allerdings sind diese planerisch vorzusehen. Damit können diese nachträglich installiert werden, sofern künftige Betriebserfahrungen dies als sinnvoll erscheinen lassen.

Auf Basis der Vorversuche erscheinen sowohl keramische Membranen als auch Polymermembranen für die Kalkwasserherstellung im Wasserwerk Ebnet einsetzbar. Bei keramischen Membranen soll ein Flux von 150 L/m²/h bei Spitzenlast nicht überschritten werden. Polymermembranen dürfen nicht mit mehr als 50 L/m²/h ausgelegt werden. Die elektrische Leitfähigkeit (25°C) im Feed soll bei etwa

6.500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ liegen und darf 7.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nicht überschreiten. Damit wird ein Kalkwasser mit einem Calciumhydroxidgehalt von 1,1 bis 1,2 g/L erhalten.

Die Spülung der Membranen soll ausschließlich mit entsäuertem Permeat bzw. periodisch mit Permeat unter Zugabe von Salzsäure (CEB) erfolgen. Die Zugabe anderer Säuren für die CEB erscheint nicht zielführend. Im CEB-Abwasser soll der pH 2 unterschritten werden. Die Säuredosierpumpe soll es erlauben, die entsprechende Säuremenge innerhalb von 30 Sekunden zu dosieren. Auf eine Luftspülung der Membranen ist zu verzichten.

Eine Zusammenstellung ausgewählter Parameter für den Betrieb der Membranen zur Partikelabtrennung findet sich in Tab. 8.2.

Tab. 8.2: Zusammenstellung von Betriebsparametern für keramische und Polymermembranen für die Kalkwasserherstellung

	Einheit	Keramische Membran	Polymermembran
Elektr. Leitfähigkeit Feed (25 °C)	$\mu\text{S}/\text{cm}$	6.500 - <7.000	6.500 - <7.000
Flux Dauerbetrieb	$\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$	ca. 100	50
Flux Spitzenlast	$\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$	ca. 150	50
Intervall Permeatspülung	min	30	30-60
Intervall CEB	h	8 - 12	12 - 24
Anlageninterne Ausbeute	%	95 - 98	90 - 95

Muss bei keramischen Membranen der Druckaufbau für die Wasserspülung mit Druckluft erfolgen, soll die Druckluft kein Kohlenstoffdioxid enthalten. Dies kann dadurch erreicht werden, indem die Ansaugluft für den Kompressor über entsprechende Kartuschen aufbereitet wird. Die keramischen Membranen müssen regelmäßig mit Salzsäure gespült werden. Dies ist u.a. bei der Materialauswahl der Gehäuse zu beachten.

8.5 Umgang mit dem Sediment

Das Sediment muss periodisch aus den Sedimentationsbehältern abgelassen werden, ohne zusätzliches Treib- bzw. Spülwasser zu verwenden.

Beispielsweise könnten Container direkt aus den Sedimentationsbehältern beschickt werden. In Entwässerungscontainern erreicht das Sediment einen TS-Gehalt von 15-20 %⁶. Entwässerungscontainer stehen z.B. mit Volumina von 10 m³ zur Verfügung. Somit wäre im Wasserwerk Ebnet alle ein bis zwei Monate der Inhalt eines 10 m³ Containers zu entsorgen, der mit marktüblichen Fahrzeugen transportiert werden kann. Entwässerungscontainer könnten im vorliegenden Fall einen Vorteil aufweisen, da das Sediment eine relativ hohe Absetzgeschwindigkeit aufweist. Zudem ist diese Lösung kostengünstig und vermeidet die Wartung bewegter Teile wie bei der maschinellen Entwässerung.

⁶ DVGW-Arbeitsblatt W221-2: Rückstände und Nebenprodukte aus Wasseraufbereitungsanlagen – Teil 2: Behandlung. Bonn April 2010

Höhere TS-Gehalte von 15-30 % (DVGW W221-2) werden durch Bandfilterpressen (z.B. Vakuumbandfilter) erreicht. Da das Sediment Restgehalte an Calciumhydroxid aufweist ist im intensiven Kontakt zwischen der Umgebungsluft und dem Sediment eine beschleunigte Verbackung der Filtertücher durch die Bildung von Calciumcarbonat nicht auszuschließen. Daher sind Versuche empfehlenswert. Eine regelmäßige saure Reinigung der Filtertücher wird erforderlich.

8.6 Beispiel für Anlagendesign mit keramischen Membranen

Seitens bnNETZE GmbH wurden für die Dimensionierung der Anlage zur Kalkwasserherstellung drei Lastfälle mit Trinkwasservolumenströmen von 1.000, 1.300 und 1.500 m³/h festgelegt, welche mit Kalkwasser in den Zustand der Calcitsättigung gebracht werden sollen.

Seitens bnNETZE GmbH wird gewünscht, dass wie in der Vergangenheit auch künftig der Calciumgehalt des Trinkwassers von 16 auf etwa 32 mg/L anzuheben ist. Im vorliegenden Dimensionierungsbeispiel wurde von einer Erhöhung des Calciumgehaltes im Trinkwasser um 20 mg/L ausgegangen.

Die verfahrenstechnische Umsetzung erfolgte am Beispiel einer Anlage mit 3 Straßen. Das Layout der Kalkwasserherstellung (ohne Kalkmilchbereitung) am Beispiel der keramischen Mikrofiltration enthält Bild 8.3. Bei den Dimensionierungsangaben handelt es sich um vorläufige Werte, die im Rahmen der Detailplanung zu prüfen sind.

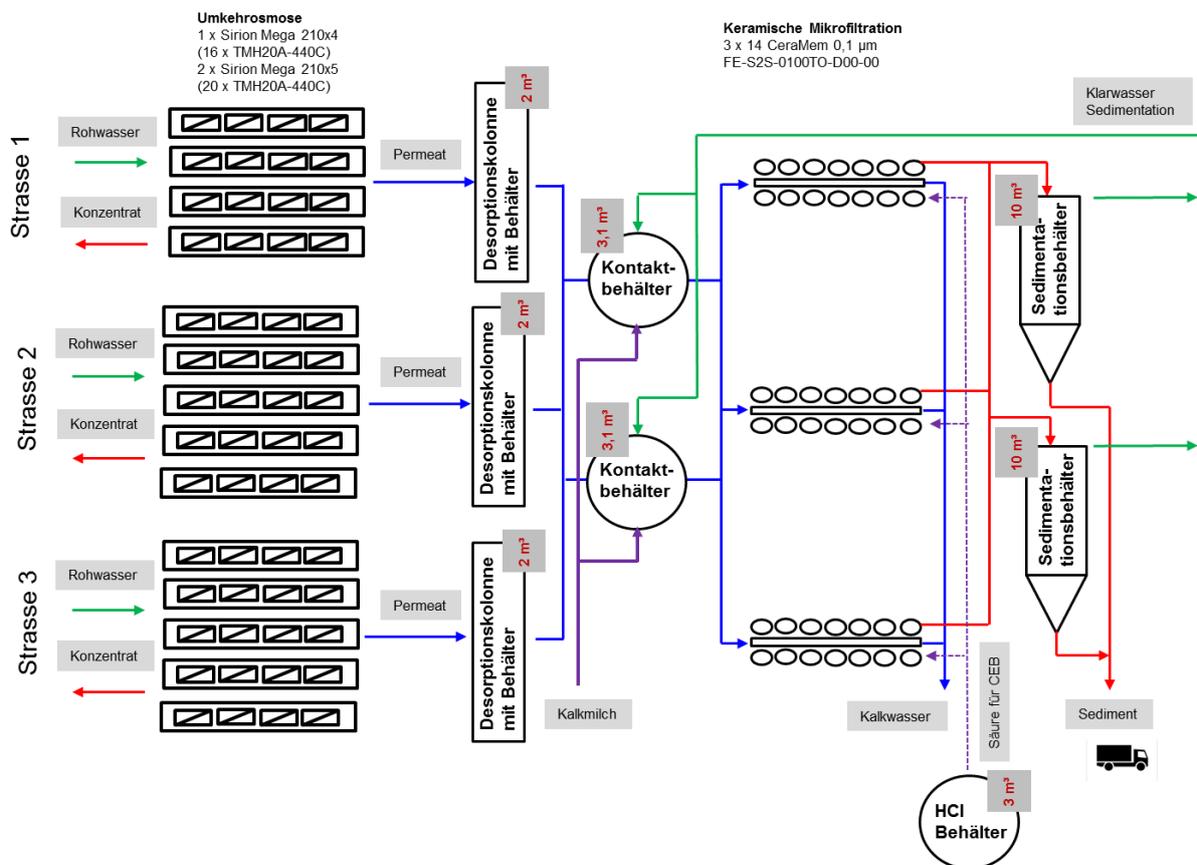


Bild 8.3; Layout der neuen Anlage zur Kalkwasserherstellung

Der Ansatz der Kalkmilch erfolgt mit PRECAL56 (oder vergleichbar) und entsäuertem Permeat. Auf Basis bisheriger Erfahrungswerte wird Kalkmilch in einer Konzentration von 19,5 kg/m³ als Calcium bzw. 36 kg/m³ Calciumhydroxid eingesetzt (Tab. 8.3). Je nach Lastfall ist eine Kalkmilchproduktion zwischen 1 und 1,5 m³/h erforderlich. Der Bedarf an PRECAL56 liegt zwischen 330 und 500 t/Jahr.

Tab. 8.3: Parameter der Kalkmilchherstellung

Trinkwasserproduktion	m ³ /h	1.000	1.300	1.500
	m ³ /a	8.760.000	11.388.000	13.140.000
Erforderliche Kalkfracht				
gewählte Calciumdosis	g/m ³ Ca	20	20	20
berechnete Fracht	kg/h Ca	20	26	30
berechnete Fracht	kg/h Ca(OH) ₂	37	48	56
berechneter PRECAL56-Bedarf + 2%	t/a	331	430	496
Kalkmilchproduktion				
gemessener Ca-Gehalt der Kalkmilch	kg/m ³ Ca	19,5	19,5	19,5
	kg/m ³ Ca(OH) ₂	36	36	36
berechnet Q Kalkmilch	m ³ /h	1,03	1,33	1,54

Für die Umkehrosiose steht bereits eine Anlage mit 16 Membranelementen der Dimension 8“ zur Verfügung. Diese wird weiterhin in einer Straße betrieben. Für die verbleibenden beiden Straßen werden Umkehrosioseanlagen mit einer größeren Kapazität benötigt, die jeweils wenigstens 4 zusätzliche Membranmodule enthalten sollten. Tab. 8.4 zeigt ein Dimensionierungsbeispiel der Umkehrosiose für 3 Straßen.

Tab. 8.4: Dimensionierung der Umkehrosiose mit variablem Permeatvolumenstrom

Straße		1	2	3
Anzahl Druckrohre/Anlage		4	5	5
Anzahl UO-Elemente		16	20	20
Fläche alle Elemente	m ²	654	818	818
Lastfall	m ³ /h	1.000		
mittlerer Flux	L/m ² /h	24	21	außer Betrieb
Permeat	m ³ /h	16	17	außer Betrieb
Permeat, kumulativ	m ³ /h	16	33	außer Betrieb
Lastfall	m ³ /h	1.300		
mittlerer Flux	L/m ² /h	15	20	20
Permeat	m ³ /h	10	16	16
Permeat, kumulativ	m ³ /h	10	26	42
Lastfall	m ³ /h	1.500		
mittlerer Flux	L/m ² /h	15	24	24
Permeat	m ³ /h	10	20	20
Permeat, kumulativ	m ³ /h	10	30	50

In diesem Beispiel wurde jedem Lastfall ein bestimmter Permeatfluss zugewiesen. Für den großtechnischen Betrieb wird unbedingt empfohlen, den Permeatfluss konstant zu halten. Mehr- oder Minderproduktion soll durch Zu- und Abschalten der Straßen erfolgen. Hintergrund für diese Empfehlung ist der vorgesehene Automatisierungsgrad der Umkehrosmosetechnik, bei der die Regelung der Volumenströme manuell vorgenommen werden muss. Ein Dimensionierungsbeispiel mit konstantem Permeatfluss enthält das folgende Kapitel.

Ein mittlerer Flux von 25 L/m²/h soll nicht überschritten werden, um den Umfang von Fouling auf den Membranen zu begrenzen.

Die Entsäuerung des Permeates erfolgt analog der Parametrierung und der Anlagentechnik bei der Pilotierung. Sofern die Umkehrosmose mit einem höheren Permeatvolumenstrom, beispielsweise 20 m³/h anstelle der 13 m³/h während der Pilotierung, beeinflusst das die folgende mechanische Entsäuerungsstufe. Es ist anlagentechnisch sicherzustellen, dass der Wirkungsgrad für die CO₂-Entfernung auch bei höheren Durchsätzen unverändert bleibt.

Tab. 8.5 zeigt ein Dimensionierungsbeispiel für die keramischen Membranen. Jede der drei Straßen besteht aus 14 Membranmodulen mit einer Fläche von jeweils 10,7 m². Der Flux liegt je nach Lastfall zwischen 95 und 113 L/m²/h.

Tab. 8.5: Dimensionierung der keramischen Membranen

Straße		1	2	3
Lf Feed	µS/cm	6.500	6.500	6.500
eingestellter Ca(OH) ₂ -Gehalt	g/L Ca	0,61	0,61	0,61
	g/L Ca(OH) ₂	1,12	1,12	1,12
	°dH	84	84	84
Feed/Filtrat MF	m ³ /h	33	43	50
gewählte Anzahl MF-Module		14	14	14
Lastfall	m³/h	1.000		
Flux	L/m ² /h	113	113	außer Betrieb
Feed/Filtrat MF	m ³ /h	17	17	außer Betrieb
Feed/Filtrat MF kumulativ	m ³ /h	17	34	außer Betrieb
berechnete Fracht, kumulativ	kg/h Ca(OH) ₂	19	38	
Lastfall	m³/h	1.300		
Flux	L/m ² /h	95	95	95
Feed/Filtrat MF	m ³ /h	14	14	14
Feed/Filtrat MF kumulativ	m ³ /h	14	28	43
berechnete Fracht, kumulativ	kg/h Ca(OH) ₂	16	32	48
Lastfall	m³/h	1.500		
Flux	L/m ² /h	113	113	113
Feed/Filtrat MF	m ³ /h	17	17	17
Feed/Filtrat MF kumulativ	m ³ /h	17	34	51
berechnete Fracht, kumulativ	kg/h Ca(OH) ₂	19	38	57

Als Zusatzstoff für die chemikalienunterstützte Spülung (CEB) wird 31%-ige Salzsäure eingesetzt. Für die Bevorratung ist ein Vorratsbehälter von ca. 3 m³ vorgesehen. Es wird erwartet, dass der Inhalt für

etwa ein Jahr reicht. Der Vorratsbehälter ist räumlich getrennt von der Membrananlage zu installieren.

Für die Mischung von Kalkmilch, Lösewasser sowie temporär dem Klarwasser aus der Sedimentation werden beispielsweise zwei zylindrische Behälter eingesetzt, die alle drei Straßen speisen. Die Kontaktzeit soll etwa 10 min nicht übersteigen. Mit der beispielhaften Dimensionierung gemäß Tab. 8.6 ergeben sich Kontaktzeiten im Bereich von 7 min (Lastfall 1.500 m³/h) bis 11 min (Lastfall 1.000 m³/h).

Tab. 8.6: Beispiel für Dimensionierung von 2 Mischbehältern zylindrische Ausführung

Radius	m	1,00
Höhe	m	1,00
Volumen	m ³	3,14
Anzahl	n	2

Für die Sedimentation wurden beispielhaft zwei Behälter gewählt, die aus einem zylindrischen Teil und einen Kreiskegel für Schlammstorage bzw. Schlammabzug bestehen (Tab. 8.7). Bei einer anlageninternen Ausbeute von 95 % und zwei leeren Behältern ergibt sich eine Aufenthaltszeit von 13 Stunden (Lastfall 1.000 m³/h) bzw. 8 Stunden (Lastfall 1.500 m³/h). Wird ein Sedimentanfall von 0,15 m³ Sediment pro t PRECAL56 zugrunde gelegt, sinkt nach einem Monat die Aufenthaltszeit auf 10 bzw. 6 Stunden. Damit bieten die Behälter noch ausreichend Reserve selbst, wenn die anlageninterne Ausbeute vermindert werden sollte. In keinem Fall darf die Kontaktzeit 0,5 Stunden unterschreiten.

Tab. 8.7: Sedimentationsbehälter, bestehend aus Zylinder mit Kreiskegel

Radius	m	1,25
zylindrischer Teil Höhe	m	2,00
zylindrischer Teil Volumen	m ³	9,81
Kreiskegel Höhe	m	0,50
Kreiskegel Volumen	m ³	0,82
Volumen eines Behälters	m ³	10,63
Anzahl	n	2

8.7 Beispiel für Anlagendesign mit Polymermembranen

Das Layout der Anlage mit Polymermembranen ähnelt dem der Anlage mit keramischen Membranen. Bei diesem Beispiel wurde bei der Dimensionierung der Umkehrosmose der Flux mit konstant 21 L/m²/h für die drei Lastfälle vorgegeben (Tab. 8.8). Minder- bzw. Mehrbedarf an Kalkwasser wird über die Betriebszeit der Umkehrosmose ausgeglichen. Diese Konfiguration kann auch mit keramischen Membranen zum Einsatz kommen. Auch bei diesem Beispiel sind die Umkehrosmoseanlagen der Straßen 2 und 3 etwas größer als die Umkehrosmoseanlage der Straße 1, um die bereits vorhandene Anlagentechnik weiter nutzen zu können.

Tab. 8.8: Dimensionierung der Umkehrosiose mit konstantem Permeatvolumenstrom

Straße		1	2	3
Anzahl Druckrohre/Anlage		4	5	5
Anzahl UO-Elemente		16	20	20
Fläche alle Elemente	m ²	654	818	818
Lastfall	m³/h	1.000		
mittlerer Flux	L/m ² /h	21	21	außer Betrieb
Permeat	m ³ /h	14	17	außer Betrieb
Permeat, kumulativ	m ³ /h	14	31	außer Betrieb
Lastfall	m³/h	1.300		
mittlerer Flux	L/m ² /h	21	21	21
Permeat	m ³ /h	14	17	17
Permeat, kumulativ	m ³ /h	14	31	48
Lastfall	m³/h	1.500		
mittlerer Flux	L/m ² /h	21	21	21
Permeat	m ³ /h	14	17	17
Permeat, kumulativ	m ³ /h	14	31	48

Tab. 8.9: Dimensionierung der Polymermembranen

Straße		1	2	3
Lf Feed	μS/cm	6.500	6.500	6.500
eingestellter Ca(OH) ₂ -Gehalt	g/L Ca	0,61	0,61	0,61
	g/L Ca(OH) ₂	1,12	1,12	1,12
	°dH	84	84	84
Feed/Filtrat UF	m ³ /h	33	43	50
gewählte Anzahl UF-Module		8	8	8
Lastfall	m³/h	1.000		
Flux	L/m ² /h	50	50	außer Betrieb
Feed/Filtrat UF	m ³ /h	16	16	außer Betrieb
Feed/Filtrat UF kumulativ	m ³ /h	16	32	außer Betrieb
berechnete Fracht, kumulativ	kg/h Ca(OH) ₂	18	36	
Lastfall	m³/h	1.300		
Flux	L/m ² /h	50	50	50
Feed/Filtrat UF	m ³ /h	16	16	16
Feed/Filtrat UF kumulativ	m ³ /h	16	32	48
berechnete Fracht, kumulativ	kg/h Ca(OH) ₂	18	36	54
Lastfall	m³/h	1.500		
Flux	L/m ² /h	50	50	50
Feed/Filtrat UF	m ³ /h	16	16	16
Feed/Filtrat UF kumulativ	m ³ /h	16	32	48
berechnete Fracht, kumulativ	kg/h Ca(OH) ₂	18	36	54

Eine beispielhafte Dimensionierung der Polymermembranstufe zeigt Tab. 8.9. Die Betrachtungen basieren auf dem Ultrafiltrationsmembranmodul XL15MB40W oder vergleichbar. Pro Straße sind 8 Module mit einer Membranfläche von 40 m² erforderlich. Alle Module wurden auf einen Flux von 50 L/m²/h ausgelegt. Wie bei der Umkehrosmose muss Minder- oder Mehrbedarf über die Betriebszeit angepasst werden.

Die Dimension der anderen Anlagenbauteile, wie Einmisch- und Kontaktbehälter oder Sedimentationsbehälter ist ähnlich denen mit keramischen Membranen. Da die anlageninterne Ausbeute bei Polymermembranen etwas geringer ausfallen kann als bei keramischen Membranen wird ein Sicherheitszuschlag auf die Volumina der Behälter empfohlen.

8.8 Membrananlage: Typ der Feedpumpe und Verrohrung

Die Pumpe zur Beschickung der Membrananlage muss das partikelhaltige Kalkwasser (pH 13) auf die Membran fördern. Kalkpartikel wirken abrasiv und neigen zu Abscheidungen beispielsweise in Kontakt mit Umgebungsluft oder auf Oberflächen. Die Eignung spezieller Kreiselpumpen, Exzentrerschneckenpumpen oder Drehkolbenpumpen mit gummierten Rotoren ist zu prüfen. Hierfür gibt es nach Firmenangaben Erfahrungen aus der Papierindustrie mit der Förderung von Kaolin (Aluminiumsilikat)-Schlamm in dem hier interessierenden Volumenstrombereich⁷. Polymermembranen reagieren empfindlicher als keramische Membranen auf Druckstöße, so dass bei Einsatz alternativer Pumpen ggf. Maßnahmen für den Druckausgleich erforderlich werden können.

Im Langzeitbetrieb sind Kalkabscheidungen in den kalkführenden Rohrleitungen nicht auszuschließen. Diese sollten jedoch einen vergleichsweise geringeren Umfang aufweisen als bei den bestehenden Kalkwassersättigern, da der Gehalt an Ca(OH)₂ im Kalkwasser bei Filtration mit Membranen niedriger ist. Bei der Demontage der Pilotanlage nach einem Betrieb über 8 Monate wurden seitens **bnNETZE** GmbH die Rohrleitungen hinsichtlich Ablagerungen visuell beurteilt. Kalkabscheidungen in geringem Ausmaß waren lediglich in der Leitung zwischen Ansetz- und Kontaktbehälter und der Mikro-/Ultrafiltrationsmembran, die unfiltriertes Kalkwasser transportierte, sichtbar. In den Leitungen nach der Membran, durch die filtriertes Kalkwasser floss, waren keine Ablagerungen zu erkennen (Bild 8.4). In einer großtechnischen Anlage muss daher insbesondere die Leitung zwischen dem Ansetz- und Kontaktbehälter und der Membran einfach demontier- und austauschbar sein.

Kostengünstige verklebte Verbindungen zwischen Rohrleitungen und dem Membranmodul (z.B. in vorgefertigten Membranracks bei Polymermembranen) erscheinen für den vorliegenden Einsatzzweck wenig geeignet, es sei denn anstelle des Modulwechsels wird das komplette Rack einschließlich Zuleitungen getauscht.

⁷ <https://pumpen.netzsch.com/de/materialien-applikationen/papierherstellung/> (Zugriff am 13.07.16)



Bild 8.4: Demontierte Leitungen der Pilotanlage nach 8 Monaten Betrieb, Kalkablagerungen lediglich in der Leitung mit unfiltriertem Kalkwasser zwischen Ansatzbehälter und Membran (vorn): Bild: bnNETZE GmbH (2016)

8.9 Einmischung von Kalkwasser in Rohwasser

Durch den verminderten Calciumhydroxidgehalt im Kalkwasser bei der Herstellung mit Membrantechnik wird prinzipiell ein Rückgang der Kalkabscheidungen an Anlagenteilen erwartet. Dies sollte insbesondere Anlagenbereiche betreffen, in denen der Zugang von Umgebungsluft ausgeschlossen ist. An Mischstellen von Kalk- und Rohwasser mit Kontakt zur Umgebungsluft werden hingegen auch weiterhin deutlich Abscheidungen erwartet (Bild 8.5). Dies war selbst an der Pilotanlage beispielsweise im Einmisch- und Kontaktbehälter zu erkennen (vgl. Kap. 5.7). Als Gegenmaßnahme wird eine Neugestaltung der Kalkwasser-Einmischstellen in das Rohwasser empfohlen. Dies kann mit einer numerischen Strömungssimulation erfolgen, um die Lage der optimalen Dosierstelle zu ermitteln. Dazu liegen Praxiserfahrungen in anderen Wasserwerken vor⁸.

⁸ Wricke, B.; Aigner, D.; Müller, N.: Optimierung der Kalkwassereinmischung im Wasserwerk Gottleuba. Energie Wasser Praxis 5/2014, 42-45



Bild 8.5: Calciumcarbonatablagerungen im Zentralsammler an der Behälterwand und am Rohr durch Einmischung von Kalkwasser und Rohwasser

8.10 Vor- und Nachteile der Kalkwasserherstellung mit Membrankreislaufverfahren im Vergleich zu konventionellen Verfahren

Die Herstellung von Kalkwasser erfolgt in Anlagen der öffentlichen Wasserversorgung bisher durch Kalkwassersättiger oder nach dem Prinzip der Mehrkammerflockung (Bild 8.6). In beiden Fällen wird Kalkmilch mit Lösewasser in Kontakt gebracht, um ein nahezu mit Calciumhydroxid gesättigtes Wasser herzustellen.

Bei den Sättigern handelt es sich um großvolumige Behälter, in denen bei einer ausreichenden Verweilzeit über mehrere Stunden Calciumhydroxid sich in Wasser löst und unlösliche Bestandteile des Lieferproduktes sedimentieren. Dieser Kalkschlamm wird periodisch abgezogen, in Kalkschlammbecken abgeleitet und von dort aus zur Entsorgung abtransportiert. Sättiger werden kontinuierlich betrieben. Sättiger weisen erhebliche Anlagenkubaturen auf, produzieren Kalkwasser mit einer gewissen Resttrübe und verursachen nicht unerhebliche Betriebsaufwendungen insbesondere beim An- und Abfahren, schwankenden Durchsätzen und bei der Reinigung. Anpassungen der Betriebsweise des Sättigers erfordern umfangreiche Betriebserfahrungen des Fachpersonals.

Wesentlich kürzere Lösezeiten werden in Kompaktanlagen mit Lamellenseparatoren erzielt. Bei der Mehrkammerflockung wird Kalkmilch und Lösewasser miteinander in Kontakt gebracht und mit optionaler Zugabe eines Flockungshilfsmittels über einen Lamellenseparator geführt. Die Kontaktzeit im

Prozess unterschreitet 20 min⁹. Unlösliche und ungelöste Verbindungen aus dem Kalkprodukt bzw. Magnesiumhydroxid fallen aus und werden aus einem Eindicker abgezogen. Es ist allerdings nicht bekannt, in welchen Umfang Sediment mit diesem Verfahren unter den Bedingungen im Wasserwerk Ebnet anfällt.

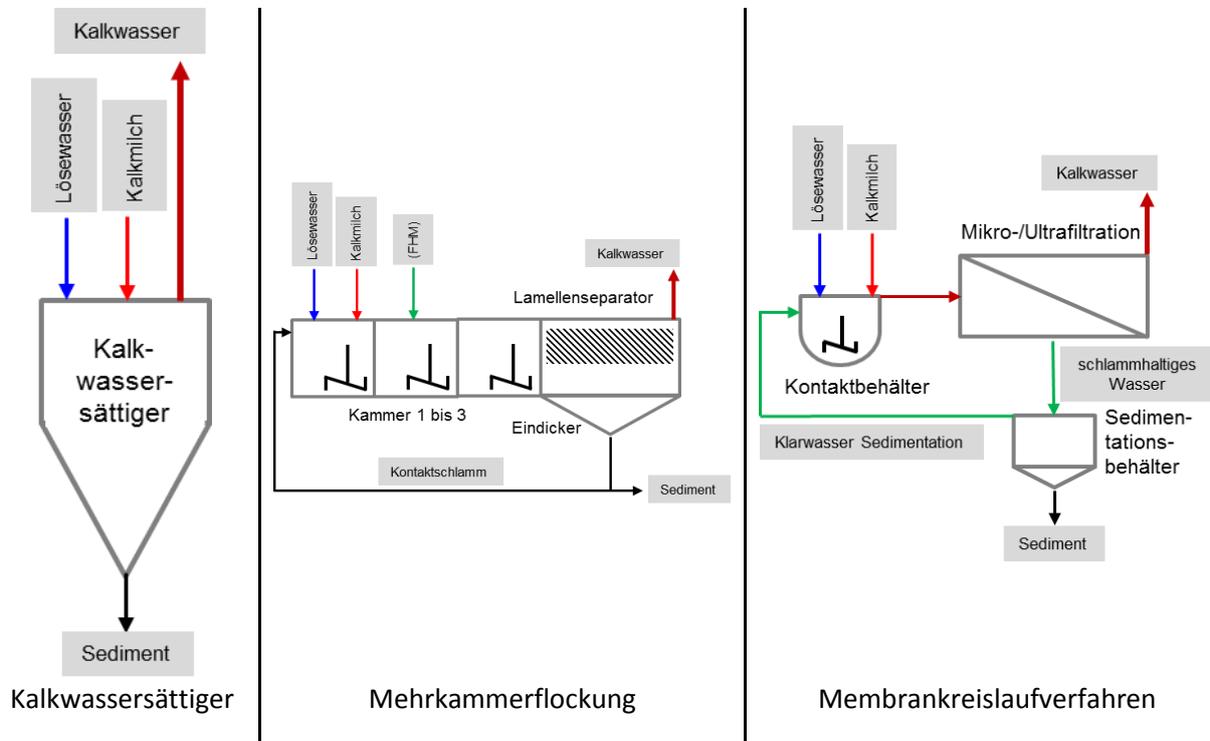


Bild 8.6: Verfahren der Kalkwasserherstellung

Im Wasserwerk Ebnet wurde die Kalkwasserherstellung mit dem Membrankreislaufverfahren im Pilotmaßstab getestet. Eine Mischung von Kalkmilch und Lösewasser wurde über eine Mikro- bzw. Ultrafiltrationsmembran geführt. Im Ergebnis lag ein partikelfreies Kalkwasser vor. Das schlammhaltige Wasser aus der Spülung der Membranen wurde einem Sedimentationsbehälter zurückgeführt. Das Klarwasser wurde in den Einmisch- und Kontaktbehälter zurückgeführt, das Sediment periodisch (z.B. monatlich) abgezogen. Im Wasserwerk Ebnet wurde zudem das Lösewasser mittels Umkehrosmose und mechanischer Entsäuerung aufbereitet. Dies stellt sicher, dass das Lösewasser praktisch aus reinem Wasser besteht und keine Inhaltsstoffe enthält, die mit Calciumhydroxid reagieren wie beispielsweise Hydrogencarbonat und Kohlenstoffdioxid. Das produzierte Kalkwasser ist partikelfrei. Die Menge kann jederzeit problemlos an schwankende Trinkwasserproduktionsmengen angepasst werden. Der Sedimentanfall beschränkt sich weitgehend auf die unlöslichen Bestandteile des Lieferproduktes.

Vor- und Nachteile der konventionellen Verfahren und des Membranverfahrens sind in Tab. 8.10 gegenübergestellt. Demnach liegen die Vorteile des Membranverfahrens in der Kompaktheit und der

⁹ DVGW-Arbeitsblatt W 629: Anlagen zum Herstellen und Dosieren von Kalkmilch und Kalkwasser. DVGW Bonn, Juli 2010, S. 33

hohen Flexibilität im Betrieb. Den konventionellen Verfahren liegen naturgemäß langjährige Betriebserfahrungen zugrunde.

Unabhängig vom gewählten Verfahren kann durch Vorbehandlung des Lösewassers mittels Umkehrosmose und Entsäuerung eine merkliche Verminderung der Menge an Wasserwerksrückständen erzielt werden. Dessen Umfang hängt im Einzelfall jedoch von der Zusammensetzung des jeweiligen Lösewassers und von der Reinheit des Lieferkalkes ab.

Tab. 8.10: Vor- und Nachteile der Verfahren der Partikelabtrennung bei der Kalkwasserherstellung

	Membrantechnik	Konventionelle Verfahren
Anlagenabmessungen	<ul style="list-style-type: none"> • Kompakt 	<ul style="list-style-type: none"> • Relativ großes Volumen an umbauten Raum
Zusatzstoffe	<ul style="list-style-type: none"> • Periodische Spülung der Membran mit Salzsäure (1 bis 3 mal täglich) 	<ul style="list-style-type: none"> • ggf. Zusatz von Flockungshilfsmittel zur Verbesserung der Sedimentation von Kalkpartikeln
Kalkwasserqualität	<ul style="list-style-type: none"> • Partikelfreies Kalkwasser (<0,2 NTU) • Verminderter Ca(OH)₂-Gehalt im Kalkwasser (1,1 g/L) <ul style="list-style-type: none"> ○ höherer Rohwasserbedarf ○ erfordert größere Kapazität der UO bei Vorbehandlung des Lösewassers 	<ul style="list-style-type: none"> • Je nach Verfahren partikelvermindertes oder partikelhaltiges Kalkwasser (< 1 bzw. ca. 10 NTU) • hoher Ca(OH)₂-Gehalt im Kalkwasser (1,5 g/L) <ul style="list-style-type: none"> ○ geringerer Rohwasserbedarf ○ erfordert geringere Kapazität der UO bei Vorbehandlung des Lösewassers
Betrieb	<ul style="list-style-type: none"> • schnelle Anpassung an wechselnde Produktionsmengen • Konstante Kalkwasserqualität • Überdosierung unwahrscheinlich • Hohe Automatisierbarkeit • anspruchsvolle Reinigung <ul style="list-style-type: none"> ○ Einmischbehälter ○ Sensoren ○ Feedpumpe ○ Kalkführende Leitungen • Bisher keine großtechnischen Erfahrungen im Dauerbetrieb 	<ul style="list-style-type: none"> • Träge Reaktionszeiten • teilweise schwankende Kalkwasserqualität • Betrieb erfordert umfangreiche Erfahrungen des Bedienpersonals • anspruchsvolle Reinigung <ul style="list-style-type: none"> ○ umfangreicher manueller Einsatz von Säure ○ Kalkablagerungen im Sedimentationsbereich • Langjährige, großtechnische Betriebserfahrungen
Rückstände	<ul style="list-style-type: none"> • weniger • frei von Zusatzstoffen 	<ul style="list-style-type: none"> • mehr • Bei Einsatz von Flockungshilfsmittel verbleibt dies im Schlamm

9 Öffentlichkeitsarbeit

Am 12.01.16 wurde im Rahmen eines Pressetermins die Pilotanlage der Öffentlichkeit vorgestellt. Dazu wurden Pressevertreter in das Wasserwerk Ebnet eingeladen. Dort bestand die Möglichkeit, detaillierte Einblicke in das innovative Verfahrenskonzept durch Fachleute von bnNETZE, vom Innovationsfonds Badenova und vom TZW zu erhalten. Über die Ergebnisse wurde in der Presse berichtet.

Die wissenschaftlich-technischen Ergebnisse des Vorhabens werden in der Fachzeitschrift gwf Wasser/Abwasser sowie in der DVGW-TZW-Schriftenreihe publiziert. Darüber hinaus werden die Ergebnisse in zwei Präsentationen beim DVGW-TZW-Kolloquium 2016 in Karlsruhe präsentiert.

10 Zusammenfassung und Fazit

Bei der Gewinnung von Trinkwasser für die Stadt Freiburg wird im Wasserwerk Ebnet Grundwasser durch Zugabe von Kalkwasser entsäuert. Die Herstellung des Kalkwassers erfolgt vor Ort. Nach Anlieferung von Calciumhydroxid als Feststoff wird nach klassischer Vorgehensweise aus Kalk und Rohwasser zunächst Kalkmilch und anschließend in Sättigern Kalkwasser hergestellt. Dabei fallen nicht unerhebliche Mengen an Sediment und Abwasser an. Diese betragen im Jahresdurchschnitt 500 m^3 Sediment und 4.700 m^3 Abwasser, das einem pH-Wert im Bereich zwischen 12 bis 13 aufweist. Da sich das Wasserwerk in einem Naturschutzgebiet befindet erfolgt der Abtransport der Rückstände über die Straße.

In den nächsten Jahren ist eine Erneuerung der Infrastruktur des Wasserwerks erforderlich. In diesem Zusammenhang wurde ein innovatives Verfahren auf Basis von Kreislaufführung und Membrantechnik erstellt und im Pilotmaßstab mit direkten Schnittstellen zur Großanlage über den Zeitraum von etwa 10 Monaten erprobt. Für die Herstellung von Lösewasser werden zuerst aus dem Rohwasser alle Bestandteile entfernt, die mit dem Lieferkalk schwer lösliche Verbindungen bilden. Diese Aufgabe übernimmt eine Umkehrosmose mit nachgeschalteter mechanischer Entsäuerung. Das Lösewasser wird sowohl zur Herstellung von Kalkmilch aus Lieferkalk als auch zur Verdünnung der Kalkmilch verwendet. Lösewasser und Kalkmilch werden im Einmisch- und Kontaktbehälter in Kontakt gebracht. Dafür sind nur wenige Minuten Kontaktzeit erforderlich. Ungelöste und unlösliche Bestandteile des Kalkwassers werden mit einer Mikro- oder Ultrafiltrationsmembrananlage entfernt. Als Filtrat wird partikelfreies Kalkwasser mit einer konstanten Beschaffenheit erhalten. Das schlammhaltige Wasser der Membranspülung gelangt in einen Sedimentationsbehälter. Dort sedimentieren unlösliche und ungelöste Partikel. Die guten Sedimentationseigenschaften erlauben ebenfalls geringe Behälterabmessungen. Das Sediment wird phasenweise abgezogen. Ungelöste Calciumhydroxidpartikel lösen sich auf und gehen in die Klarwasserphase über. Das Klarwasser wird in den Einmisch- und Kontaktbehälter zurückgeführt. Das Verfahrenskonzept erlaubt somit kompakte Anlagendimensionen und basiert auf Kreislaufführung, bei der lediglich Sedimente als Rückstand anfallen. In Pilotversuchen wurde der Anfall von Sediment um etwa 80 % gegenüber dem derzeitigen Zustand vermindert. Da Abwasser praktisch nicht mehr anfällt erreichte die Gesamtausbeute des neuen Verfahrens für die Kalkwasserherstellung im Pilotversuch etwa 99,98 %.

Während des Betriebes der Pilotanlage mit großtechnischen Modulen für Umkehrosmose, keramischen Mikrofiltrationsmembranen und Polymer-Ultrafiltrationsmembranen wurden verschiedene Betriebseinstellungen untersucht. Bei der Umkehrosmose wurde gezeigt, dass entsprechend den vorausgerechneten Werten ein Betrieb ohne Zusatz von Chemikalien gelingt. Allerdings war ein Wechsel der Schutzfilter der Umkehrosmoseanlage im Abstand von etwa 3 Monaten erforderlich. Für einen effizienten Betrieb der keramischen Mikrofiltrationsmembranen als auch der Polymer-Ultrafiltrationsmembranen sind sogenannte chemikalienunterstützte Spülungen (CEB, Chemical Enhanced Backwash) erforderlich. Deren Häufigkeit nimmt mit steigendem Flux oder steigender Calciumhydroxidkonzentration zu. Die CEB wird mit Salzsäure durchgeführt. Rückstände entstehen dadurch nicht. Zur Filtration von Kalkwasser können sowohl keramische Membranen als auch Polymermembranen eingesetzt werden. Über die Langzeitstabilität von Polymermembranen, wenn diese

durch das Kalkwasser dauerhaft pH-Werten im Bereich von 13 ausgesetzt sind, liegen bisher keine Erkenntnisse vor.

Mit dem im Wasserwerk Ebnet erprobten Kreislaufverfahren mit Membrantechnik wird ein trübstofffreies Kalkwasser mit konstanter Qualität bei einem Calciumhydroxidgehalt von 1,1-1,2 g/L erhalten. Dies ist etwas tiefer als die Calciumhydroxidkonzentration des Kalkwassers aus den großtechnischen Kalkwassersättigern mit ca. 1,5 g/L.

Das erprobte Verfahren weist neben dem geringen Rückstandsanfall eine Reihe von Vorteilen auf. Das Kalkwasser ist partikelfrei und von konstanter Qualität. Überdosierungen von Calciumhydroxid im Kalkwasser sind unwahrscheinlich. Die Kalkwasserproduktion ist gut automatisierbar und kann schnell an wechselnde Trinkwasserproduktionsmengen angepasst werden. Die Abmessungen der Anlage sind kompakt und benötigen somit wenig Raum.

Bisher wird Kalkwasser in der öffentlichen Wasserversorgung mit konventionellen Verfahren hergestellt. Dafür liegen umfangreiche Erfahrungen vor. Das im Wasserwerk Ebnet erprobte Verfahren erscheint prinzipiell auch unter Wasserwerksbedingungen einsetzbar und eröffnet eine neue Handlungsoption für eine zukunftsorientierte Wasseraufbereitung.

11 Anlage: Projekterkenntnisse

Darstellung drei wesentlicher Erkenntnisse aus dem Projekt.

(Je Punkt maximal 300 Zeichen.)

1.	Bei der Kalkwasserherstellung führt die Vorbehandlung des Lösewassers mit Umkehrosmose und mechanischer Entsäuerung zu einem deutlich geringeren Sedimentanfall gegenüber der derzeitigen Vorgehensweise mit unbehandeltem Rohwasser.
2.	Die Abtrennung unlöslicher Bestandteile aus dem Kalkwasser durch Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen erlaubt ein kompaktes Anlagendesign und einen hohen Automatisierungsgrad. Fouling wird begrenzt durch einen angepassten Flux und Spülungen mit Filtrat, teilweise unter Zugabe von Salzsäure.
3.	Das neuartige Verfahrenskonzept basiert auf Kreislaufführung und nutzt dadurch den angelieferten Kalk weitestgehend aus. Während der Pilotversuche wurde gegenüber dem derzeitigen großtechnischen Betrieb der Anfall von Sediment um 80 % und der Anfall von Abwasser um 100 % vermindert.

12 Projektkosten

Die Anbindung der Pilotanlage in die Großtechnik stellte praxisnahe Ergebnisse der Untersuchungen sicher. Damit verbunden waren entsprechende Aufwendungen, die wesentlich über die bewilligten Fördermittel hinausgingen und in Tab. 12.1 zusammengestellt sind. Um eine hohe Kosteneffizienz im Projekt zu erreichen, wurden soweit dies technisch zielführend erscheint die Komponenten der Pilotanlage so gewählt, dass diese auch in der Großtechnik dauerhaft implementiert werden können. Dies betrifft im Einzelnen folgende Bestandteile der Anlagentechnik:

- Umkehrosmoseanlage
- Riesler
- angepasste Anlagensteuerung

Diese Komponenten weisen einen Wert von ca. 166.000 Euro auf und werden auch nach Abschluss des Projektes dauerhaft im Wasserwerk Ebnet eingesetzt. Dadurch gelingt es bereits derzeit, die Kalkschlammmenge in der Großanlage des Wasserwerks Ebnet um etwa ein Drittel zu reduzieren.

Tab. 12.1: Zusammenstellung der Aufwendungen für das Projekt

Position	Kosten in €
Verfahrenstechnische Ausrüstung	410.000
Bauliche Anpassungen in der Bestandsanlage	2.500
Betrieb der Anlage während der Testphase	12.000
Versicherungen und Gebühren	9.000
Planung und Projektleitung	75.000
Wissenschaftliche Begleitung durch TZW, Karlsruhe	144.000
Gesamtkosten netto, ohne Fördermittel	652.500
abzüglich Fördermittel	-118.000
Kosten, netto nach Abzug der Fördermittel	534.500

Dank

Für die umfangreiche Vorbereitung, Durchführung und Nachbereitung des Projektes im Wasserwerk Ebnet danken wir den Mitarbeitern der bnNETZE GmbH, insbesondere den Herren Frank Bartmann, Markus Gremmelpacher und Matthias Lorenz.

Für die Förderung der Untersuchungen danken wir dem Innovationsfonds Klima- und Wasserschutz der badenova AG & Co.