

Entwicklung eines erweiterten Monitoringkonzepts zur Überwachung der Wasserqualität von RO/NF-Anlagen

DVGW-Forschungsvorhaben W 4-01-14

**DVGW Forum Wasseraufbereitung
am 12.11.2015 in Mülheim an der Ruhr**

Oliver Dördelmann, Stefan Panglisch, Dieter Stetter



Institut an der

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken



- **Hintergrund und Ziele des Forschungsvorhabens**
- **RO- und NF-Anlagen (Modellrechnungen)**
- **Indikatorparameter zur Überwachung von RO/NF-Prozessen**
- **(Online-) Detektionsmethoden**
- **Vorschlag für ein Monitoringkonzept**
- **Zusammenfassung und Ausblick**

Hintergrund

- Im Jahr 2014 wurde das DVGW Arbeitsblatt W 236 **als Entwurf (Gelbdruck)** veröffentlicht.
- Im Rahmen des Einspruchsverfahren wurde deutlich, dass noch Wissenslücken im Zusammenhang mit RO/NF-Verfahren bestehen, u. a. bezüglich der Überwachung der Intaktheit von RO/NF- Membranen
- Die Veröffentlichung des Arbeitsblatts W 236 wurde zurückgestellt, um zunächst die noch offenen Fragen zu klären.



Vermutung:

- Die Methode der Leitfähigkeitsmessung (LF) im Sammelpermeat ist nicht empfindlich genug, um an RO/NF-Anlagen sehr kleine Defekt-Volumenströme zu detektieren.

Fragen:

- Wie hoch ist die Empfindlichkeit der bisherigen Überwachungskonzepte?
- Gibt es alternative Überwachungskonzepte (Indikatorparameter / Messmethoden), mit denen RO/NF-Defekte eher erkannt werden können als mit einer LF-Messung ?

IWW-Forschungsvorhaben

■ Ziele:

- Entwicklung eines effektiven und praxistauglichen Monitoringkonzepts **zur kontinuierlichen Überwachung** der Intaktheit von RO/NF-Membranen. (→ Erhöhung der Sicherheit in der Wasserversorgung).
- **Detektion sehr kleiner Defekt-Volumenströme** im Permeat
- Anpassung **bestehender Analysen- und Monitoring-Methoden**, so dass sie aussagekräftige Informationen zur Rückhaltung von Stoffen durch Membranen möglichst in Echtzeit liefern.
- Aufbereitung und Präsentation der gewonnenen Erkenntnisse, damit sie den Anwendern in der Wasserversorgung zur Verfügung stehen (u.a. **Input für DVGW Arbeitsblatt W 236**)

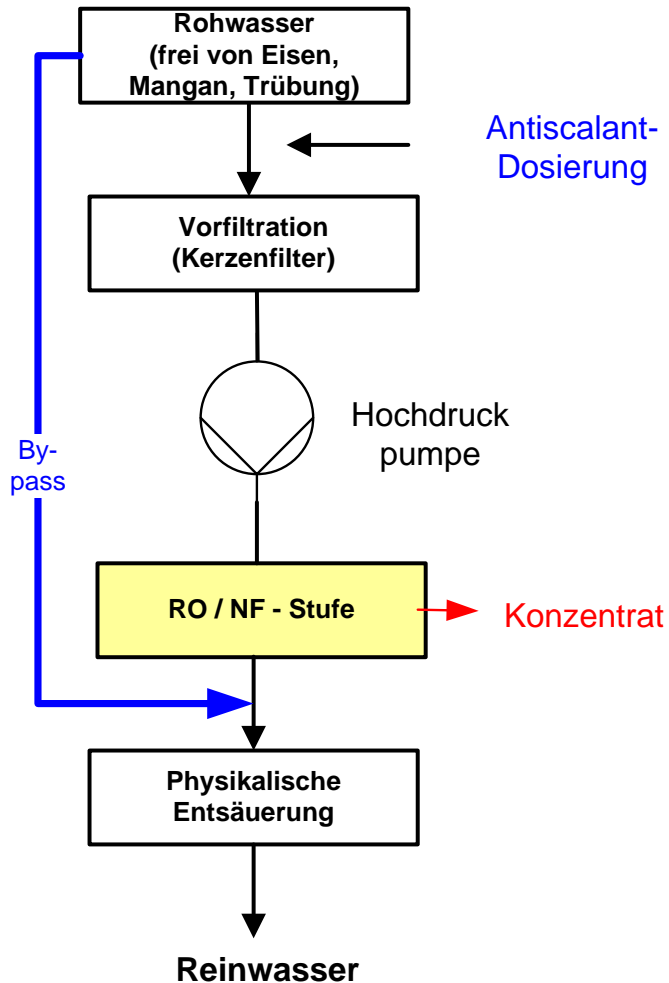
■ Arbeitspakete:

- Identifizierung von potenziell geeigneten Indikator-Parametern
- Recherche von geeigneten Detektionsmethoden
- Entwicklung eines praxistauglichen Online-Monitoringkonzepts

Situation in Deutschland

- **Derzeit existieren ca. 40 – 50 RO/NF-Anlagen im Bereich der öffentlichen Trinkwasserversorgung.**
- **Rohwässer:**
 - meist Grund- und Quellwässer (teilweise mit Anteil an Uferfiltrat)
- **Aufbereitungsziele:**
 - Enthärtung - **hauptsächlich**
 - Sulfatentfernung, Nitratentfernung, (Teil-) Entsalzung
 - Entfernung von DOC und/oder von organischen Mikroschadstoffen
- **Typisches Anlagen-Design:**
 - meist 2-stufig, Ausbeute 75 – 80 %
 - Dosierung von Antiscalants (u. a. Phosphonsäuren, Polycarbonsäuren)
 - Zulaufdruck: 5 – 15 bar
 - diverse RO- und NF-Membranen von unterschiedlichen Herstellern

Typisches Design eines RO-Prozesses



RO/NF-Stufe:

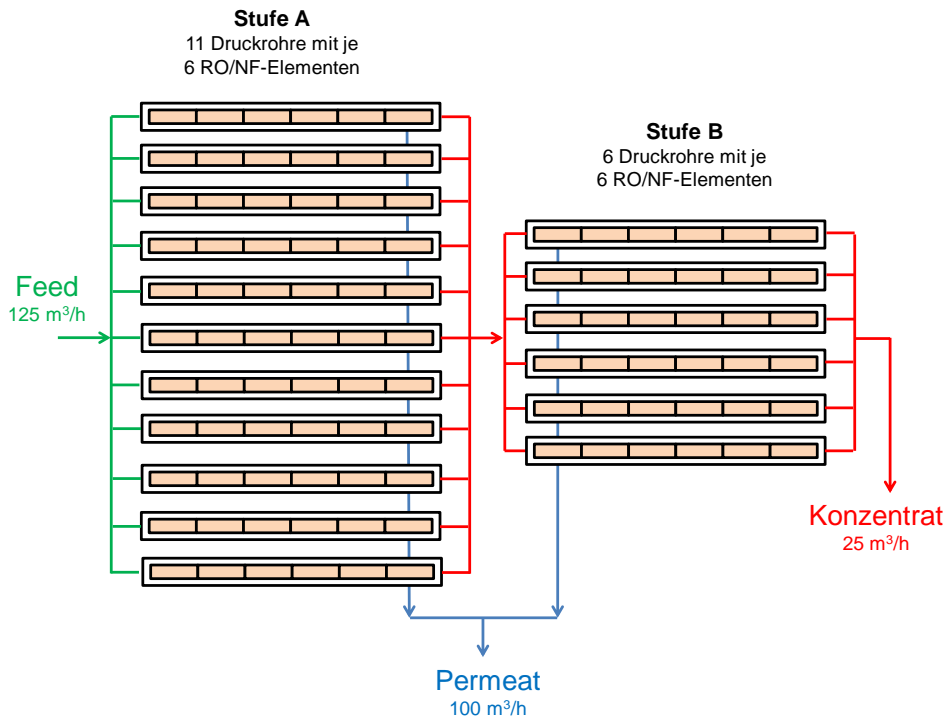


Beispiel: zwei (von elf) RO-Racks

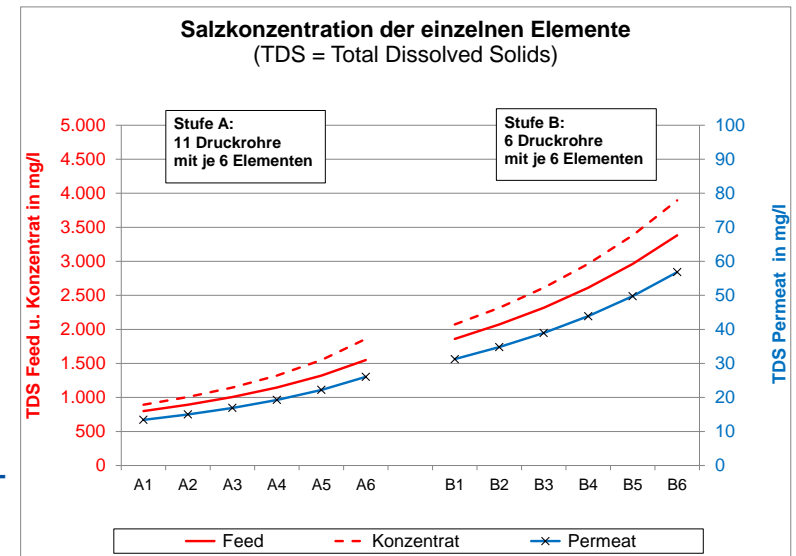
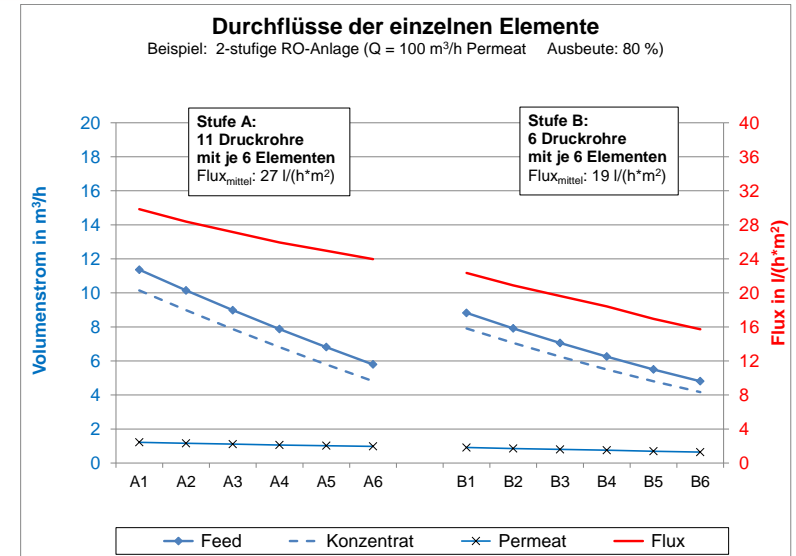
Stufe 1: 10 Druckrohre x 6 Elemente

Stufe 2: 5 Druckrohre x 6 Elemente

Modellrechnungen (intakte Membranen)



Die Modellrechnungen wurden u.a. mit Hilfe des Auslegungsprogramms „ROSA“ der Fa. DOW (Filmtec) durchgeführt.

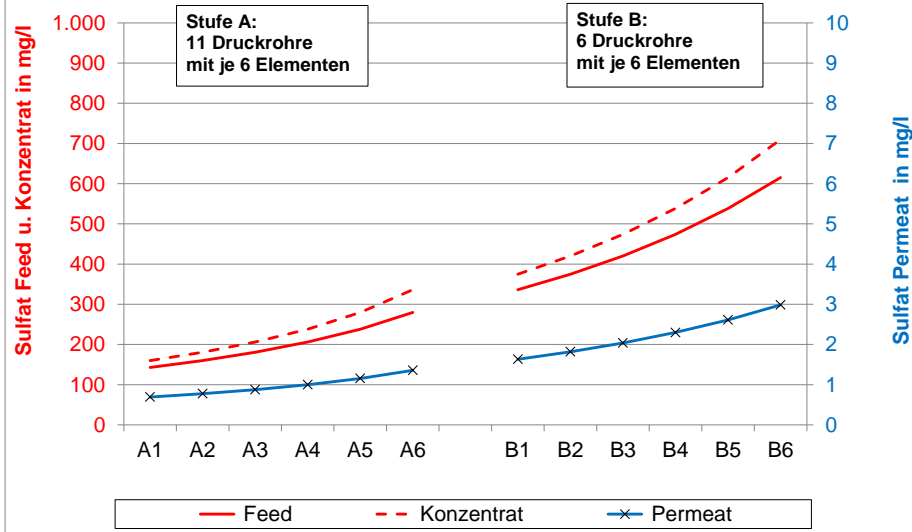


Modellrechnungen für Sulfat

Intakte Membranen:

Sulfatkonzentration der einzelnen Elemente

Beispiel: 2-stufige RO-Anlage (Q = 100 m³/h Permeat Ausbeute: 80 %)



Sulfat-Feed-Konzentration: 143 mg/l

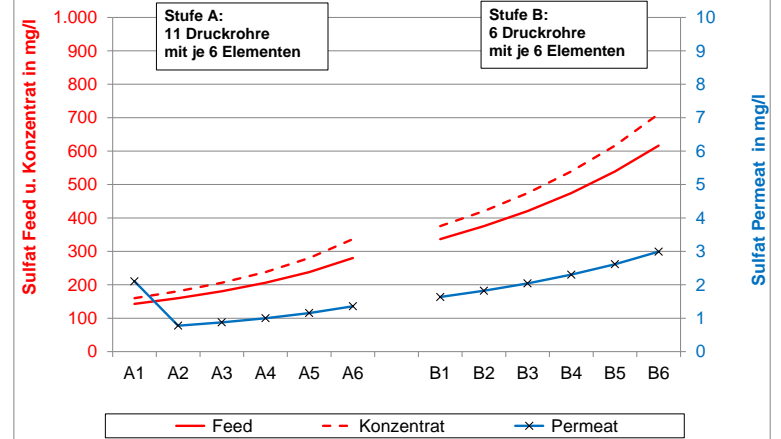
Sulfatkonzentrationen im Permeat:

Stufe A: Ø 1,0 mg/l

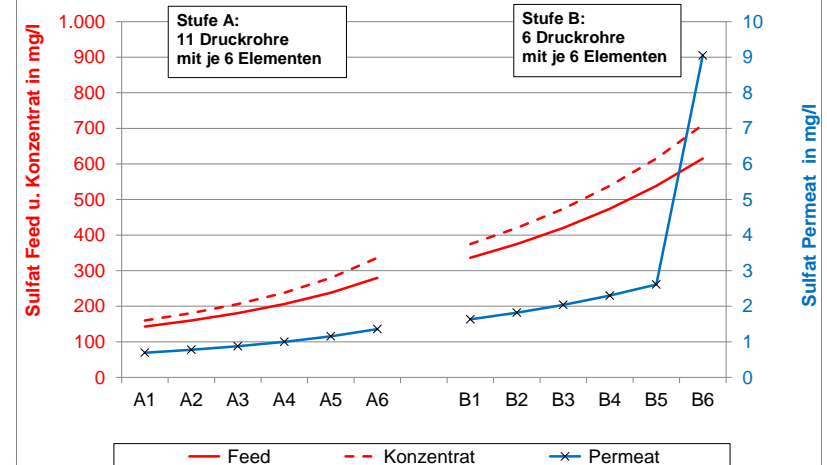
Stufe B: Ø 2,2 mg/l

Gesamtpermeat: 1,3 mg/l → Sulfat-Rückhaltung: > 99 %

Sulfatkonzentration berechnet für 1 % Defektvolumenstrom an Element A1



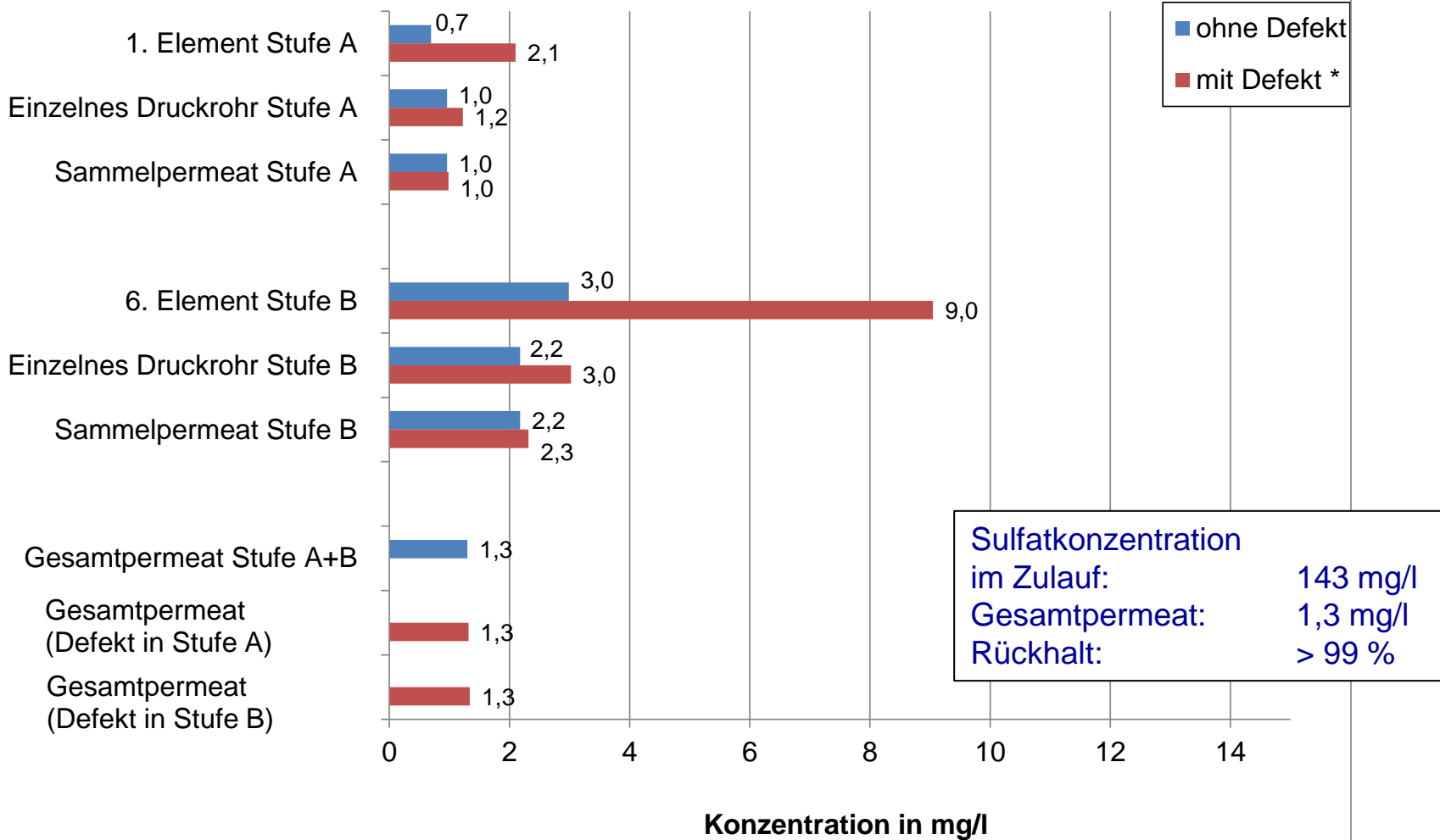
Sulfatkonzentration berechnet für 1 % Defektvolumenstrom an Element B6



Modellrechnungen für Sulfat

Sulfatkonzentration im Permeat an verschiedenen Stellen der Beispiel-RO-Anlage

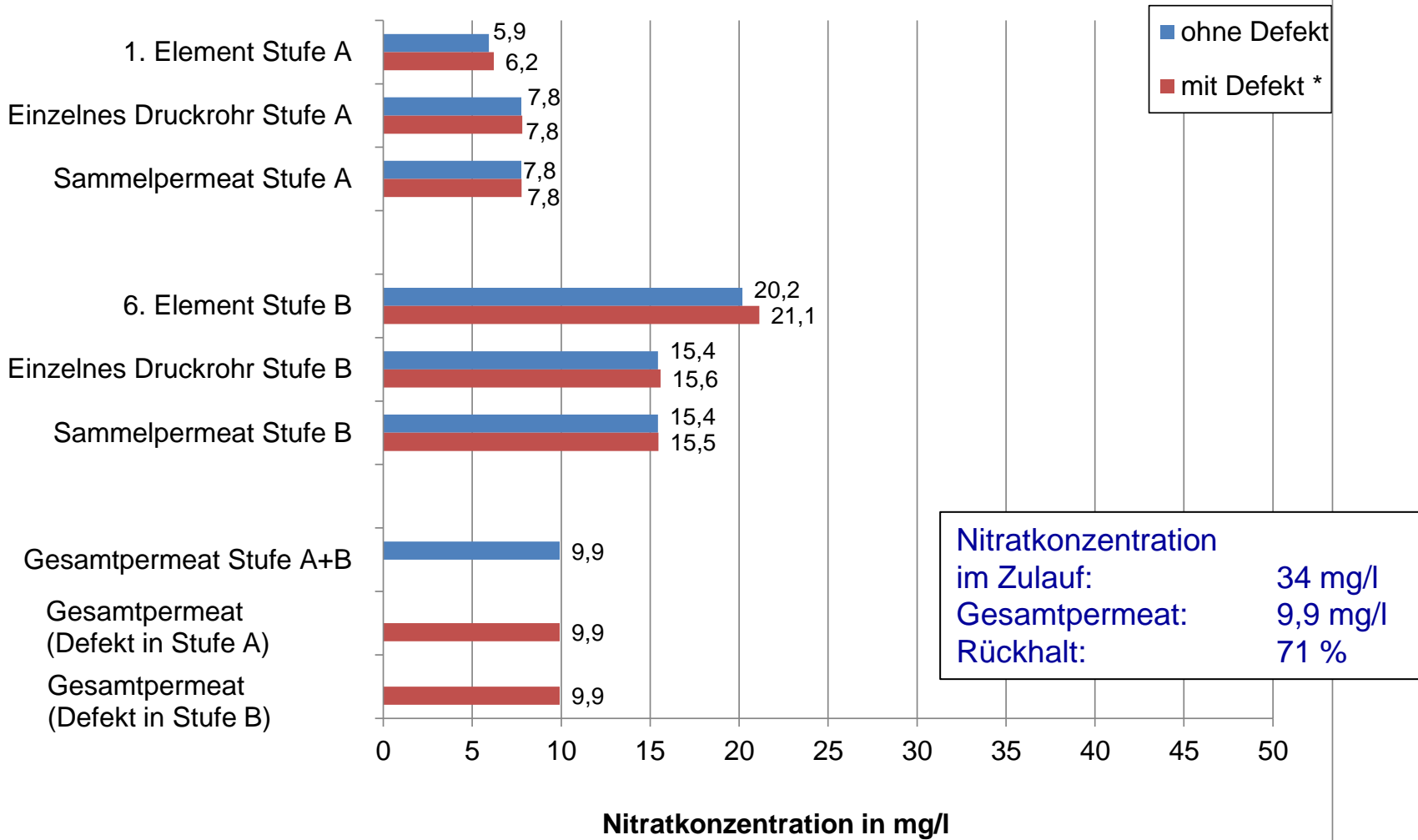
* Defektvolumen-Anteil:
1,0 % des Volumenstroms
eines einzelnen RO-Elements



Modellrechnungen für Nitrat

**Nitratkonzentration im Permeat
an verschiedenen Stellen der Beispiel-RO-Anlage**

* Defektvolumen-Anteil:
1,0 % des Volumenstroms
eines einzelnen RO-Elements



Erkenntnisse aus den Modellrechnungen

- Zur Detektion kleiner Defekt-Volumenströme kommen bevorzugt solche Wasserinhaltsstoffe bzw. Parameter in Frage, die von intakten RO/NF-Membran sehr gut zurückgehalten werden (z. B. Sulfat, Calcium).
- Wasserinhaltsstoffe bzw. Parameter, die nur mäßig oder schlecht von einer Membran zurückgehalten werden (z. B. Nitrat), sind hingegen weniger gut als Indikator geeignet.
- Um RO/NF-Anlagen mit einer hohen Empfindlichkeit zu überwachen, ist es sinnvoll, den Überwachungsparameter nicht erst im Gesamtpermeat ("hinten") sondern möglichst weit "vorne" zu messen – z. B. im Permeat der einzelnen Druckrohre.

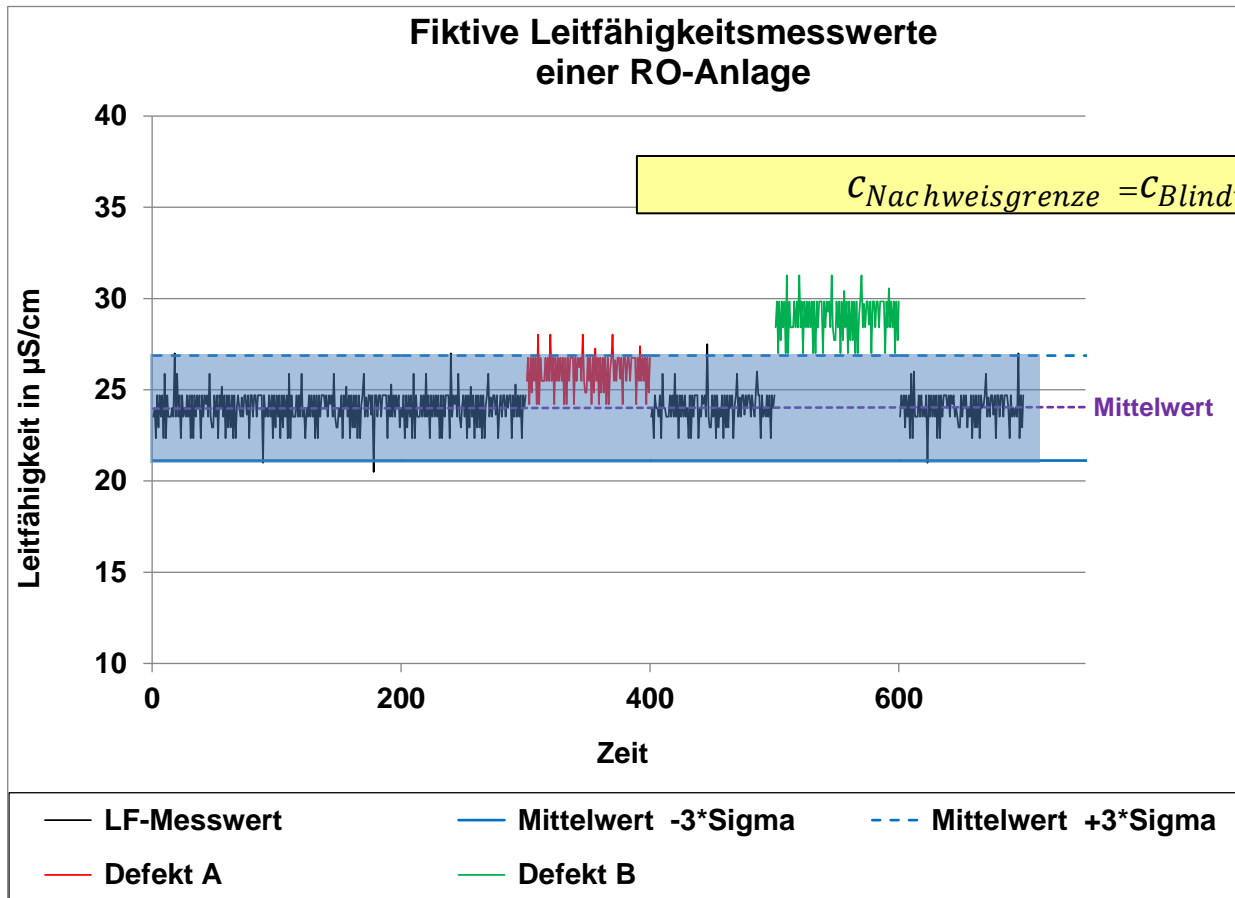
Geeignete Indikatorparameter

Parameter bzw. Wasserinhaltsstoffe	RO-Permeat	NF-Permeat *
Sulfat	++	++
Calcium, Magnesium (bzw. Härte)	++	+
Elektrische Leitfähigkeit **	+	0
Phosphor (Gesamt-P) ***	+	0
Gelöster org. Kohlenstoff (DOC)	+	0
SAK 254	+	0
Färbung (z.B. SAK 436)	+	0
Trübung	0	0
Partikel	0	0
Einwertige Ionen (Cl, HCO ₃ , NO ₃ , Na, K)	0	-
pH-Wert	--	--
* Bei Einsatz "offener" NF-Membranen (z.B. DOW "NF270" / Hydranautics "ESNA")		
** Derzeit üblicher Standardparameter		
*** falls ein P-haltiges Antiscalant dosiert wird		

- Zur Detektion von Membrandefekten sind vor allem solche Parameter potenziell gut geeignet, die von intakten Membranen sehr gut zurückgehalten werden und die im Rohwasser in möglichst hoher Konzentration enthalten sind.
- Die Parameter P-gesamt, DOC, SAK₂₅₄, SAK₄₃₆, Trübung und Partikelzahl könnten für die Überwachung von RO-Anlagen dann in Betracht kommen, wenn deren Feed-Konzentrationen vergleichsweise hoch sind.

■ Insbesondere bei "offenen" NF-Membranen (NaCl-Rückhaltung < 90 %), kann die Permeatqualität nur verhältnismäßig schlecht überwacht werden, weil fast alle Parameter (inkl. Leitfähigkeit) auf einen Defektvolumenstrom-Anteil weniger empfindlich reagieren als dies bei "dichten" RO-Membranen der Fall ist.

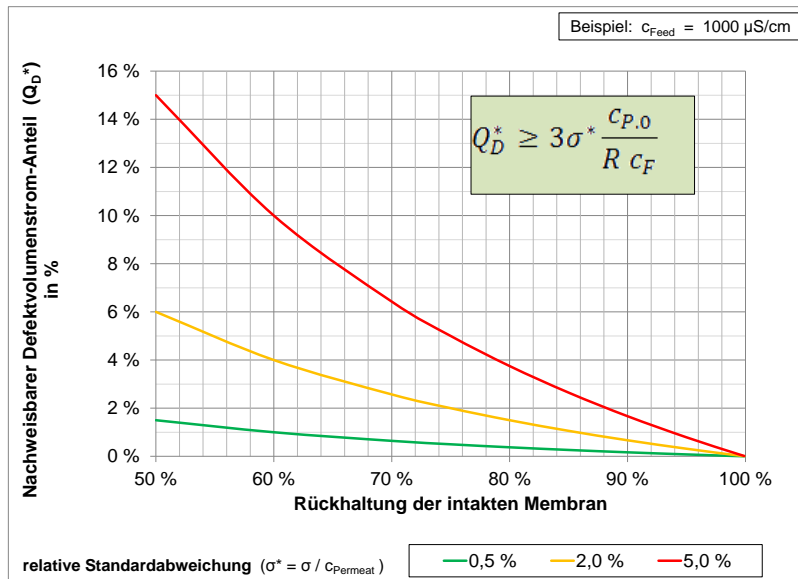
Nachweis eines Defekts



Definition:

Ein Defekt ist dann nachweisbar, wenn der Messwert den Blindwert (hier: Mittelwert) um den dreifachen Wert der Standardabweichung (Sigma bzw. σ) überschreitet.

Nachweisbarer Defektvolumenstrom-Anteil



σ : absolute Standardabweichung der Messwerte (z.B. $1 \mu\text{S/cm}$)

σ^* : relative Standardabweichung (z.B. 5 %)

$c_{P,0}$: Permeat-Konzentration des Indikator-Parameters bei intakter Membran

c_F : Feed-Konzentration des Indikator-Parameters

R : Rückhalt des Indikator-Parameters bei intakter Membran

Im Hinblick auf die Nachweisbarkeit eines Defektes ist es von Vorteil, wenn

- der Defekt-Volumenstrom groß ist,
- die Rückhaltung des Wasserinhaltsstoff durch die Membran hoch ist,
- Die Zulaufkonzentration des überwachte Wasserinhaltsstoff hoch ist,
- die relative Standardabweichung (Messwertschwankungen) des Messsignals klein und die Basislinie niedrig sind.

“Kritischer“ Defektvolumenstrom-Anteil

- Defekte an RO/NF-Anlagen können zu erhöhten Konzentrationen von unerwünschten Substanzen (z. B. Spurenstoffe) im Permeat führen.

Grundsätzlich gilt:

- Je höher ein Defektvolumenstrom (bzw. sein prozentualer Anteil an dem jeweiligen Permeat-Volumenstrom) ist, umso höher ist die Konzentration von potenziell unerwünschten Substanzen im Permeat.

Fragen:

- Ab welchem Defektvolumenstrom-Anteil ist eine Gefährdung der TW-Qualität durch eine Verunreinigung des Permeats zu befürchten?
- Welcher Defektvolumenstrom-Anteil sollte durch das Monitoringkonzept mindestens nachweisbar sein?

Verunreinigungen im Permeat

Bei einem Membran-Defekt ist die Konzentration einer Verunreinigung im Permeat (c_P) abhängig von:

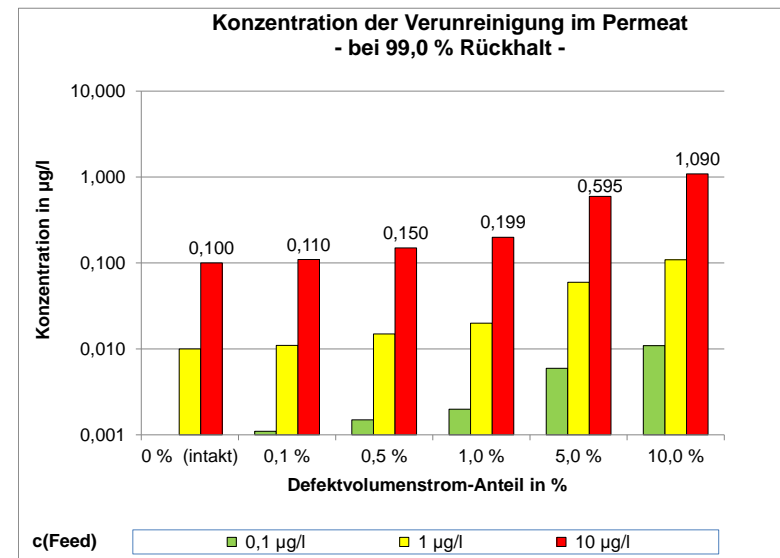
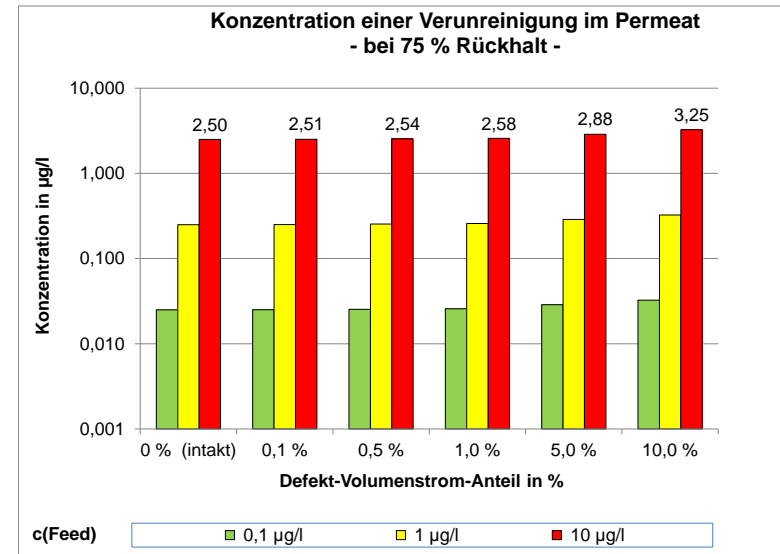
- Feed-Konzentration der Verunreinigung (c_F)
- Rückhaltung (R) der Verunreinigung bei intakter Membran
- Defektvolumenstrom-Anteil (Q_D^*)

$$c_P = c_F [(1 - R) (1 - Q_D^*) + Q_D^*]$$

Verhältnismäßig niedrigen Rückhaltungen (z. B. 75 %) führen zu hohen Konzentrationen im Permeat. In diesem Fall ist der Einfluss des Defektvolumenstrom-Anteils jedoch relativ gering.

Bei hohen Rückhaltungen (z.B. 99 %) hat der Defektvolumenstrom hingegen einen wesentlich stärkeren Einfluss auf die Konzentration der Verunreinigung - aber auf einem niedrigen Niveau.

IWW schätzt einen Defektvolumenstrom-Anteil von > 0,5 % als potenziell kritisch ein. Daher sollte dieser Anteil im Gesamtpermeat nachweisbar sein.



(Online-) Detektionsmethoden

Für die zuvor identifizierten Indikator Parameter werden im Wasserbereich derzeit diverse Online- bzw. quasi-Online-Messgeräte angeboten:

Parameter	Messmethoden
Sulfat	a) Ionenchromatographie b) Sulfatfällung mit anschließender Photometrie
Calcium, Magnesium (bzw. Härte)	a) Photometrie (nach Reaktion mit EDTA) b) Ionenchromatographie c) Potentiometrie (ionenselektive Elektrode)
Elektrische Leitfähigkeit	a) konduktometrisch b) induktiv
Phosphor (Gesamt-P)	Photometrie (Molybdänblau-Methode)
Gelöster org. Kohlenstoff (DOC)	a) Oxidation + anschließende CO ₂ -Detektion (NDIR) b) Spektralphotometrie (indirekt nach Kalibration)
SAK 254	Spektralphotometrie
Färbung (z.B. SAK 436)	Spektralphotometrie
Trübung	Nephelometrie (ggf. hochauflösend)
Partikelanzahl	a) Lichtblockung b) Laserbeugung

Hierzu wurden Detail-Informationen von 15 renommierten Herstellerfirmen zur Verfügung gestellt bzw. recherchiert. (Details: siehe Abschlussbericht)

(Online-) Detektionsmethoden

- Folgende Parameter und Messmethoden werden als geeignet für die Online-Überwachung der Wasserqualität von RO/NF-Permeaten eingeschätzt:

Nachweisbarer Defektvolumenstrom-Anteil *	Online-Messmethode	RO	"offene" NF *
Sulfat	Ionen-chromatographie	0,2 %	0,3 %
Elektrische Leitfähigkeit	konduktive Messung	0,3 %	3,0 %
Calcium	Titration + Photometrie	0,3 %	5,0 %

* nicht repräsentative Werte ! - basierend auf den in dieser Studie erläuterten Berechnungen

** NF-Membranen mit einer Salzurückhaltung < 90 % (z.B. DOW "NF 270", Hydranautics "ESNA")

Bei einigen Messmethoden ist derzeit hingegen noch unklar, ob bzw. unter welchen Randbedingungen sie zur Qualitätsüberwachung von RO/NF-Anlagen geeignet sind:

- Härtemessung mittels Potentiometrie (ionenselektive Elektrode)
- Phosphormessung mittels Photometrie (Molybdänblau-Methode)
- DOC-Messung mittels Oxidation und anschließender CO₂-Detektion (NDIR)
- Spektralphotometrische Messung der Parameter SAK₂₅₄, Färbung und DOC
- Trübungsmessung (hochauflösend)
- Messung der Partikelanzahl

Überwachung von RO/NF-Anlagen **bisher**

Neben Prozessparametern wie z.B. Druck und Durchfluss wird an RO/NF-Anlagen üblicherweise auch die Wasserqualität (kontinuierlich) überwacht.

Probenahmestellen	LF (online)	weitere Parameter (Labor)
Feed	(x) *	X
Konzentrat	(x) *	X
Sammelpermeat je Rack	X	X
Permeat Stufe 1, Stufe 2 (etc.) je Rack	(x) *	(x) *
Permeat einzelner Druckrohre	-	-
* in vielen Fällen		

Vorläufiges Konzept zur Überwachung

Für RO/NF-Anlagen **ohne besonderes Risiko** bzgl. der Wasserqualität wird vorgeschlagen:

	Kleine Racks 3 Druckrohre (2+1) ca. 20 m ³ /h Permeat	Mittelgroße Racks 9 Druckrohre (6+3) ca. 60 m ³ /h Permeat	Große Racks 15 Druckrohre (10+5) ca. 100 m ³ /h Permeat
RO / LPRO	LF-online Stufe 1 + 2	LF-online Stufe 1 + 2	LF-online Stufe 1 + 2
offene NF *	LF-online Einzel-Druckrohre + Sulfat im Sammelpermeat	LF-online Einzel-Druckrohre	LF-online Einzel-Druckrohre

* offenporige NF-Membranen mit einer nominellen Salzurückhaltung < 90 % (z.B. DOW "NF 270", Hydranautics "ESNA")

} ≤ 0,5 %

Nachweisbarer Defektvolumenstrom-Anteil (bezogen auf das Gesamt-Permeat)

Für RO/NF-Anlagen **mit einem besonderen Risiko** bzgl. der Wasserqualität wird vorgeschlagen:

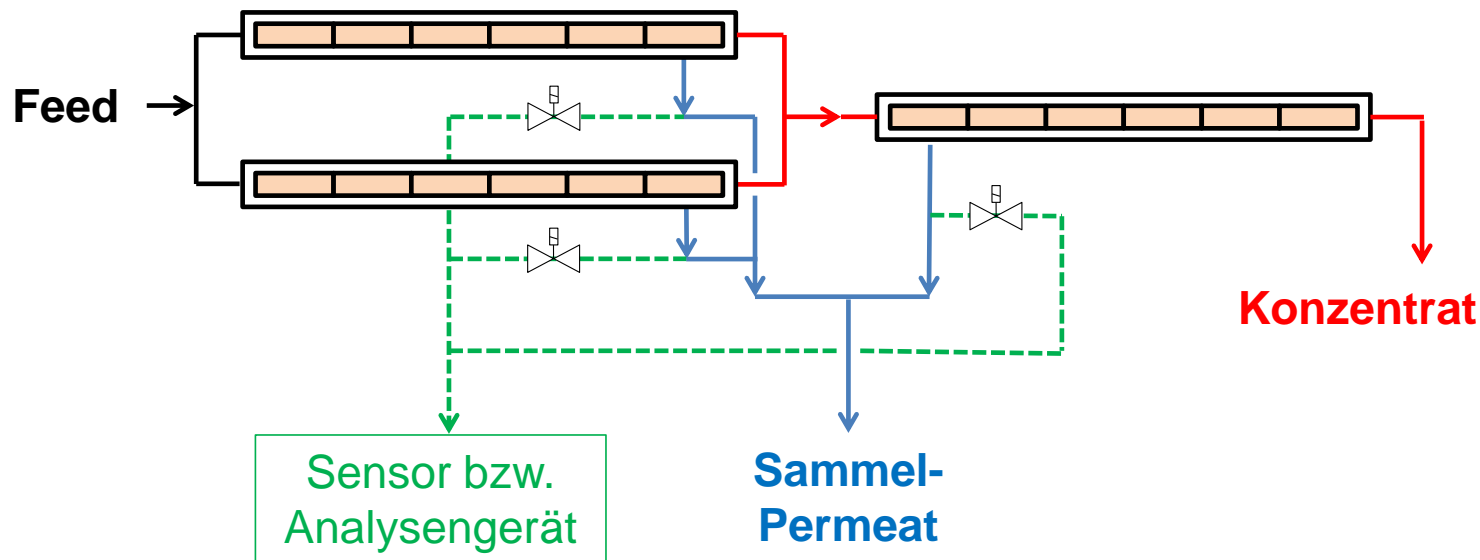
	Kleine Racks 3 Druckrohre (2+1) ca. 20 m ³ /h Permeat	Mittelgroße Racks 9 Druckrohre (6+3) ca. 60 m ³ /h Permeat	Große Racks 15 Druckrohre (10+5) ca. 100 m ³ /h Permeat
RO / LPRO	LF-online Einzel-Druckrohre	LF-online Einzel-Druckrohre	LF-online Einzel-Druckrohre
offene NF *	LF-online Einzel-Druckrohre + Sulfat Einzel-Druckrohre	LF-online Einzel-Druckrohre + Sulfat Einzel-Druckrohre	LF-online Einzel-Druckrohre + Sulfat Einzel-Druckrohre

* offenporige NF-Membranen mit einer nominellen Salzurückhaltung < 90 % (z.B. DOW "NF 270", Hydranautics "ESNA")

} ≤ 0,1 %

Vorläufiges Konzept zur Überwachung

Schema für eine Online-Überwachung von Einzeldruckrohren mit automatisierter Magnetventil-Umschaltung



Hinweis:

Die einzelnen Druckrohre besitzen in der Regel bereits Permeat-Probennahmehähne. Insofern ist hier eine Nachrüstung von Magnetventilen problemlos realisierbar.

Zusammenfassung und Ausblick

- Basierend auf Recherchen und Modellrechnungen wurde ein **vorläufiges** Monitoringkonzept zur Überwachung der Wasserqualität von RO/NF-Anlagen entwickelt.
- In Abhängigkeit von den verwendeten Membranen sowie der Anlagengröße wurden differenzierte Vorschläge zur Überwachung der Permeat-Qualität gemacht.
 - Für RO-Anlagen wird empfohlen, mindestens die Permeat-Leitfähigkeit der einzelnen Stufen kontinuierlich zu überwachen.
 - Bei Anlagen mit offenen NF-Membranen sollte mindestens die Permeat-Leitfähigkeit der einzelnen Druckrohre online überwacht werden. Für bestimmte Fälle wird ein Sulfat-Monitoring empfohlen.
- Es wurde deutlich, dass es noch einige Wissenslücken gibt, u. a. bezüglich der Eignung von weiteren Online-Analysenmethoden.
- IWW empfiehlt, die Eignung des empfohlenen Konzepts und der möglichen Alternativ-Messmethoden sowohl an technischen Anlagen als auch im Rahmen von Pilotversuchen zu verifizieren.

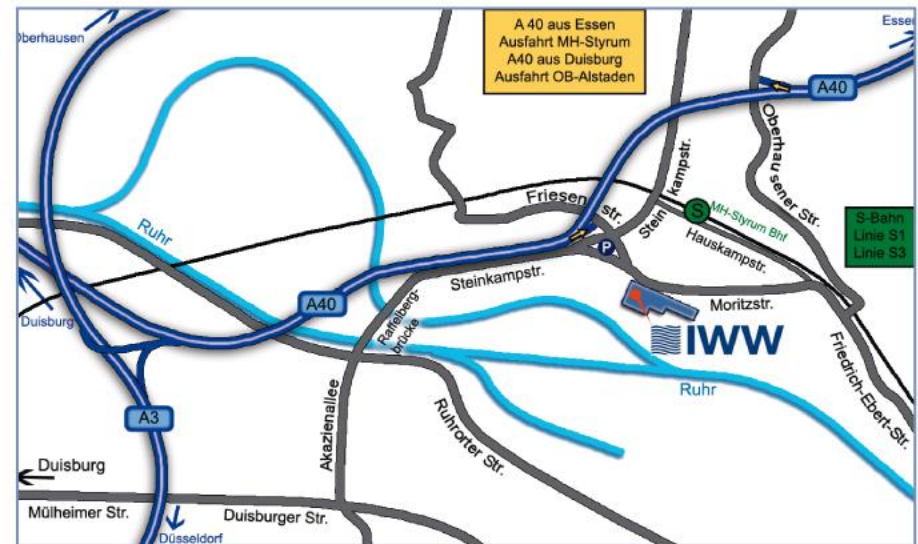
Wir bedanken uns beim DVGW für die Förderung dieses Forschungsvorhabens!



Oliver Dördelmann
o.doerdelmann@iww-online.de

Moritzstraße 26
45476 Mülheim an der Ruhr

Telefon | +49 (0)208-4 03 03-0
Fax | +49 (0)208-4 03 03-80
E-Mail | info@iww-online.de
Web | www.iww-online.de



IWW RHEINISCH-WESTFÄLISCHES INSTITUT FÜR
WASSERFORSCHUNG GEMEINNÜTZIGE GMBH

Institut an der

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

 Mitglied
im DVGW-
Institutsverbund

