

AB

Sonderdruck aus »gwf – Wasser / Abwasser« 141 (2000) Heft 6, Seiten 363 – 367

Entfernung von Schwermetallen bei der Schnellenthärtung/ -entkarbonisierung von Trinkwasser

Christine Mehling
Hans-Michael Schiffner
Jürgen Hahne
Horst Overath

Oldenbourg Industrieverlag GmbH · Rosenheimer Straße 145 · D – 81671 München
Telefon 089/45051-236 · Telefax 089/45051-331

Entfernung von Schwermetallen bei der Schnellenthärtung/-entkarbonisierung von Trinkwasser

Christine Mehling, Hans-Michael Schiffner, Jürgen Hahne und Horst Overath

Wasserversorgung, Wasseraufbereitung, Schnellentkarbonisierung, Schwermetall-entfernung, Kalkprodukte

Grundwasser ist in verschiedenen Regionen Deutschlands zunehmend mit Schwermetallen belastet. Die öffentliche Wasserversorgung fordert daher Aufbereitungsverfahren zur Entfernung von Schwermetallen, damit die Förderung von Grundwasser zur Trinkwassergewinnung auch künftig sichergestellt ist. In einem Forschungsvorhaben wurde nachgewiesen, dass das Verfahren der Schnellentkarbonisierung mit Kalkprodukten bei der Aufbereitung von Rohwasser hervorragend zur Entfernung von Nickel, Blei und Cadmium sowie von Eisen geeignet ist. Ein Großteil dieser Stoffe wird bereits im Reaktor in Calciumcarbonatpellets eingebunden und mit diesen zusammen entfernt.

In several regions of Germany the pollution of groundwater with heavy metals is increasing. Public water supply utilities therefore demand treatment processes for heavy metal removal so that the extraction of groundwater for the production of drinking water can be ensured also in the future. Within the scope of a research project, it has been demonstrated that the method of rapid lime softening during drinking water processing is exceedingly well suited for the removal of nickel, lead and cadmium as well as iron. A large proportion of these substances is bound in the calcium carbonate pellets early in the reactor and is jointly removed.

1. Einleitung

Wasserversorgungsunternehmen werden in zunehmendem Maße mit dem Problem konfrontiert, dass in manchen Grundwasserlandschaften die Gehalte von toxischen Schwermetallen in Rohwässern die in der Trinkwasserverordnung [1] für Trinkwasser festgesetzten Grenzwerte erreichen oder sogar überschreiten. Eine Ursache für die Erhöhung dieser Konzentrationen ist in der Mobilisierung von Metallen aus dem Boden anzusehen, so dass die Nutzung von Grundwasser zur Trinkwassergewinnung in manchen Gebieten gefährdet ist.

Ein dringender Handlungsbedarf ist auch durch die Novelle der EG-Trinkwasserrichtlinie gegeben, die für einige Metalle und Metalloide – im Vergleich zur derzeit noch gültigen Trinkwasserverordnung (siehe Klammer) – schärfere Grenzwerte fordert [2]. Dies betrifft:

Nickel:	20 µg/l (50 µg/l),
Blei:	10 µg/l (40 µg/l),
Kupfer:	2 mg/l (3 mg/l als Richtwert) und
Antimon:	3 µg/l (10 µg/l).

Die Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V. und das Rheinisch-Westfälische Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH haben gemeinsam mit der Deutschen Kalkindustrie im Rahmen dieses mit Mitteln des BMWi durch die AiF geförderten Forschungsvorhabens die Eignung des Schnellenthärtungs/-entkarbonisierungsverfahrens bei der Aufbereitung von Grundwasser zur Entfernung der toxischen Schwermetalle Nickel, Blei und Cadmium sowie von Eisen nachgewiesen (Kupfer und Antimon spielen im Grundwasser eine untergeordnete Rolle).

Während die Entfernung von Schwermetallen im industriellen Abwasserbereich Stand der Technik ist, stellt die Elimination von Schwermetallen aus kontaminierten Grund- und Oberflächenwässern die Trinkwasserversorgung weiterhin vor Probleme, weil die Ausgangskonzentrationen der Schwermetalle im zu behandelnden Wasser zumeist weit unter den Konzentrationen von bereits gereinigten industriellen Abwässern liegen und die zu behandelnden Wassermengen in der Trinkwasseraufbereitung sehr viel größer als in industriellen Abwasserreinigungsanlagen sind.

Das Verfahren der Schnellentkarbonisierung stellt eine bewährte Technik dar und bietet hervorragende Voraussetzungen dafür, dass die Schwermetalle zum überwiegenden Teil in den Calciumcarbonatpellets eingebunden werden und in einer gut zu entsorgenden Form anfallen.

Dipl.-Laborchem. *Christine Mehling* und Dr. rer. nat. *Hans-Michael Schiffner*, Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V., Annastraße 67-71, D-50968 Köln; Dipl.-Chem. *Jürgen Hahne* und Prof. Dr. rer. nat. *Horst Overath*, IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserversorgung gemeinnützige GmbH, Moritzstraße 26, D-45476 Mülheim/Ruhr.

2. Möglichkeiten zur Entfernung von Schwermetallen aus Wasser bei der Trinkwasseraufbereitung – State of the Art

In der Literatur werden eine Reihe von Verfahren beschrieben, mit denen Schwermetalle im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung entfernt werden können [3–8].

Bereits im Jahre 1989 hat das IWW (Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung, Mülheim/Ruhr) erstmals die Verfahrenstechnik für ein Wasserwerk zur Entfernung von Nickel aus einem Grundwasser auf der Grundlage von Versuchen im halbtechnischen Maßstab festgelegt [9–12]. Die Ergebnisse, die bisher mit dieser technischen Anlage nach dem Verfahrensprinzip der Schnellentkarbonisierung gewonnen wurden, können wie folgt zusammengefasst werden:

Die Nickelkonzentration im Rohwasser von ca. 60–80 µg/l wird im Schnellentkarbonisierungsreaktor – abhängig vom eingestellten pH-Wert – um bis zu 50% reduziert. Darüber hinaus wird beobachtet, dass unterhalb eines pH-Wertes von 10 die Leistung des Schnellentkarbonisierungsreaktors für die Elimination des Nickels deutlich sinkt. Während des Prozesses werden neben Nickel auch andere im Rohwasser befindliche Schwermetalle, wie Zink und Cobalt, weitgehend entfernt. Das im Schnellentkarbonisierungsreaktor nicht entfernte Nickel läßt sich in der anschließenden Filtration nahezu vollständig entfernen. Die Nickelkonzentrationen im Filtrat und damit im Trinkwasser liegen zwischen 5 und 10 µg/l.

Der Forschungsbedarf war sowohl mit einer Erweiterung der Gruppe der zu untersuchenden Schwermetalle (Nickel, Blei und Cadmium) als auch mit der Einbeziehung verschiedener Grundwassertypen gegeben. Auch der Einfluss des Eisengehaltes auf die Leistung des Schnellentkarbonisierungsverfahrens bei der Entfernung der oben genannten Schwermetalle war nicht bekannt.

tig der Überführung von Kalkmilch aus den Transportcontainern in das Silo. Auf der Druckseite dieser Zirkulationsleitung befindet sich eine Exzentrerschneckenpumpe, die frequenzgesteuert Kalkmilch zum Reaktor dosiert. Die Schwermetalle werden direkt dem Rohwasser vor Eintritt in den Reaktor mittels einer Pumpe zudosiert. Um eine homogene Verteilung der Schwermetalle im Rohwasserstrom sicherzustellen, wird der Reaktorablauf dreimal täglich beprobt und die Metallionenkonzentration bestimmt.

Die Messwerterfassung und Steuerung der verschiedenen Aggregate erfolgt über diverse Messgeräte, die in einem Schaltschrank zusammengefaßt sind. Der pH-Wert im Reaktorablauf wird im Normalbetrieb automatisch geregelt, d.h. konstant gehalten. Hierfür wird durch einen Regler die Drehzahl der Kalkmilchdosierpumpe über einen Frequenzrichter geändert.

3.2 Variation der Rohwasserbeschaffenheit

Für die Versuche standen die in der Tab. 1 beschriebenen Rohwässer zur Verfügung.

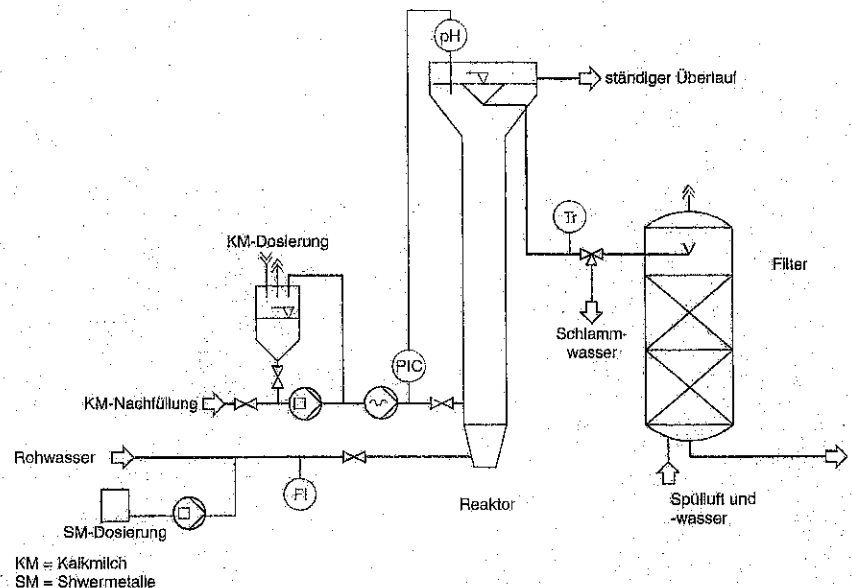


Bild 1. Schema der Entkarbonisierungsanlage.

3. Experimenteller Teil

3.1 Aufbau und Betrieb der halbtechnischen Versuchsanlage

Bild 1 zeigt schematisch die eingesetzte halbtechnische Versuchsanlage zur Schnellentkarbonisierung in einer Gesamtübersicht. Durch die Spitze des konischen Bodens des 1 m³ fassenden zylindrischen Kalkmilch-Silos wird die Kalkmilch mittels einer Exzentralschneckenpumpe im Kreis gefördert, um eine Sedimentation des Feststoffes zu verhindern. Diese Pumpe dient gleichzei-

Tabelle 1. Rohwasserbeschaffenheit.

Parameter	Dimension	Rohwasser 1	Rohwasser 2
Calcium	mg/l	160	50
Magnesium	mg/l	20	5
Gesamthärte	° dH	27	8
Karbonathärte	° KH	16,5	7,5
K _{S 4,3}	mmol/l	5,9	2,7
K _{B 8,2}	mmol/l	1,3	0,1
pH-Wert		6,9	7,9
Sauerstoff	mg/l	2,0/10,0	1,0
Eisen	mg/l	0/2/6/10	< 0,1
Nickel	µg/l	0/100	0/100
Cadmium	µg/l	0/10	0/10
Blei	µg/l	0/50	0/50

Tabelle 2. Charakterisierung der Versuchsreihen.

Parameter	Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2	Versuchsreihe 3
verwendetes Rohwasser	1	1	2
Sauerstoff [mg/l]	10	2/10	10
pH-Wert	9,0/9,6/10,0	9,0/10,0	9,0/9,6/10,0
Eisen [mg/l]	0	2/6/10	0
Nickel [$\mu\text{g/l}$]	0/100	0/100	0/100
Blei [$\mu\text{g/l}$]	0/50	0/50	0/50
Cadmium [$\mu\text{g/l}$]	0/10	0/10	0/10

3.3 Versuche

Die beiden verwendeten Rohwässer (s. Tab. 1) enthielten Eisen, Nickel, Blei und Cadmium in Konzentrationen unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen. Durch Zudosierung wurde

- die Eisenkonzentration auf 2, 6 oder 10 mg/l,
- die Nickelkonzentration auf 100 $\mu\text{g/l}$,
- die Bleikonzentration auf 50 $\mu\text{g/l}$ und
- die Cadmiumkonzentration auf 10 $\mu\text{g/l}$

eingestellt.

Die Leistung und Grenzen des Schnellenthärtungs- / -entkarbonisierungsverfahrens in Bezug auf die Elimination von Nickel, Blei und Cadmium wurden durch die in Tab. 2 beschriebenen Versuchsreihen aufgezeigt.

4. Ergebnisse

Bei der Darstellung der Ergebnisse wird stets unterschieden zwischen dem Wirkungsgrad der Elimination von Eisen, Nickel, Cadmium und Blei im Schnellentkarbonisierungsreaktor allein und im Gesamtprozess, also im Reaktor und in der nachfolgenden Filtrationsstufe zusammen. Bezüglich der Elimination der den Reaktor verlassenden, schwermetallhaltigen Partikel in der Filtrationsstufe wurden keine besonderen verfahrenstechnischen Anstrengungen getroffen, da im Rahmen dieses Projektes primär die Eliminationsleistung im Schnellentkarbonisierungsreaktor interessiert, denn angereicherte Pellets sind wesentlich leichter zu entsorgen als angereicherte Schlämme, die bei der Rückspülung von Filteranlagen anfallen.

Bild 2 enthält die Ergebnisse der Elimination von Nickel im Reaktor in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Gesamthärte im eisenfreien Rohwasser

bei einer Nickelkonzentration von 100 $\mu\text{g/l}$. Dabei ist festzustellen, dass

- bei konstanter Rohwasserhärte die Nickelelimination im Reaktor mit steigendem pH-Wert zunimmt,
- bei konstantem pH-Wert die Nickelelimination im Reaktor mit steigender Rohwasserhärte ebenfalls zunimmt,

da bei beiden Varianten mehr CaCO_3 ausgefällt wird. Der Wirkungsgrad

bezüglich der Schwermetallelimination ist also abhängig von der Rohwasserhärte und vom pH-Wert im Reaktorablauf.

Bild 3 zeigt die Ergebnisse für die Nickelelimination im Reaktor in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration und der Eisenkonzentration im Rohwasser 1. Schon ab einer Eisenkonzentration von 2 mg/l im Rohwasser sinkt die Nickelelimination im Reaktor auf ca. 30 % ab. Eine Steigerung

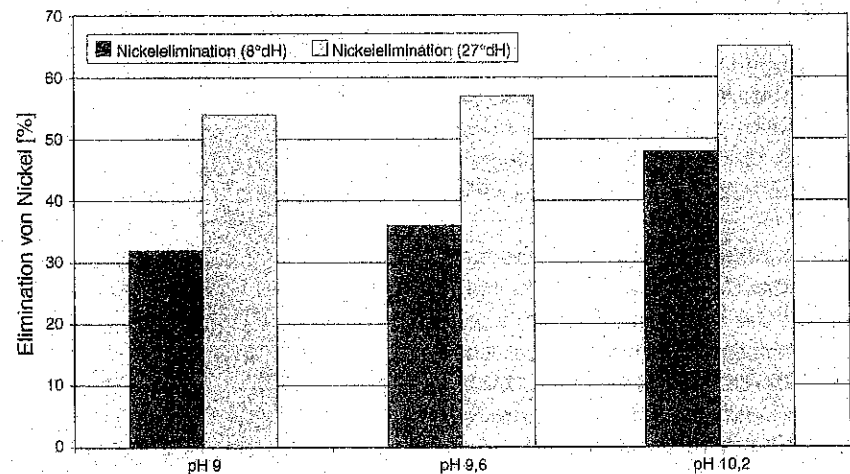


Bild 2. Nickelelimination im Reaktor in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Härte des Rohwassers.

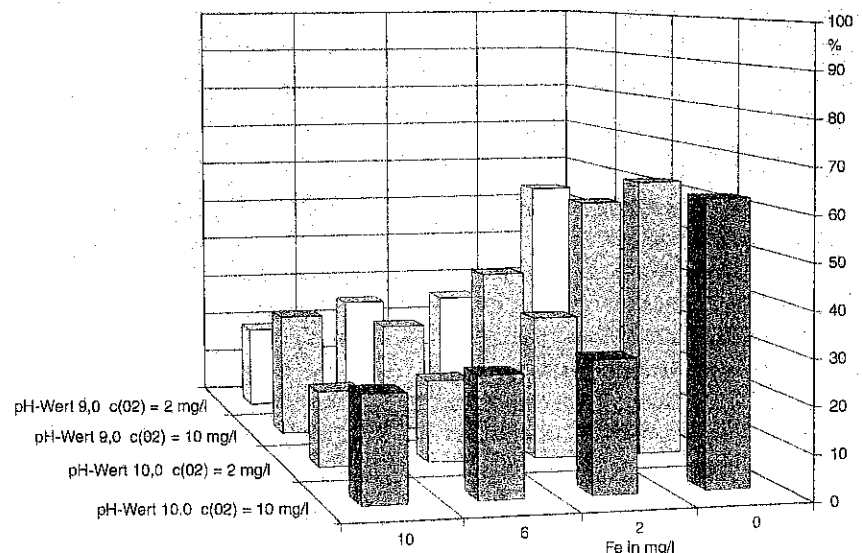


Bild 3. Nickelelimination im Reaktor in Abhängigkeit vom pH-Wert, der Sauerstoffkonzentration und der Eisenkonzentration im Rohwasser (GH = 27° dH).

des pH-Wertes bewirkt keine Verbesserung der Nickeleliminierung. Bei Eisenkonzentrationen von 6 und 10 mg/l verringert sich die Nickeleliminierung weiter. Die Anhebung der Sauerstoffkonzentration im Rohwasser von 2 mg/l auf 10 mg/l führt zu einer geringfügigen Verbesserung der Eliminationsleistung bei Nickel im Reaktor.

Für die Nickeleliminierung im Gesamtprozess (Bild 4) werden Eliminationsraten von 75–80% verzeichnet. Problematisch war allein die Elimination von Nickel bei hohen Eisenkonzentrationen im Rohwasser und/oder bei niedrigen pH-Werten. Offensichtlich entstehen bei hohen Eisenkonzentrationen eisen- und nickelhaltige CaCO_3 -Partikel, die sich – womöglich infolge ihres kolloidalen Charakters – schlecht filtrieren lassen. Der Einsatz eines Flockungshilfsmittels zeigte jedoch, dass hierdurch eine erhebliche Verbesserung der Abscheidung von nickelhaltigen Partikeln im Filter erzielt werden kann und Abscheideleistungen von > 95% erreicht werden können.

Bild 5 zeigt die Eliminationsleistung im Reaktor für Cadmium in Abhängigkeit von der Sauerstoff- und der Eisenkonzentration im Rohwasser bei einer Cadmiumkonzentration von 10 µg/l. Der Wirkungsgrad der Elimination wird hauptsächlich durch die Eisenkonzentration im Rohwasser beeinflusst. Eine Steigerung der Sauerstoffkonzentration und des pH-Wertes im Rohwasser bringt keine signifikante Erhöhung der Eliminationsleistung im Reaktor.

Aus Bild 6 ist zu ersehen, dass im Gesamtprozess aus Reaktorleistung und nachgeschalteter Filtrationsstufe Cadmium nahezu vollständig zurückgehalten wird. Die Eliminationsleistung des Gesamtprozesses ist damit als praktisch unabhängig von der Sauerstoff- und Eisenkonzentration anzusehen.

Die Eliminationsrate von Blei im Reaktor ist mit 60–70% deutlich unabhängiger von der Eisenkonzentration im Rohwasser und vom eingestellten pH-Wert, als dies bei Nickel und Cadmium gefunden wurde. Zwischen dem Wirkungsgrad der Elimination und der Sauerstoffkonzentration im Rohwasser kann nach den vorliegenden Versuchsergebnissen kein direkter Zusammenhang hergestellt werden.

Bild 7 verdeutlicht, dass im Gesamtprozess Blei nahezu vollständig aus dem Rohwasser entfernt wird und somit im Gesamtprozess keine Abhängigkeit von der Sauerstoff- und Eisenkonzentration zu erkennen ist.

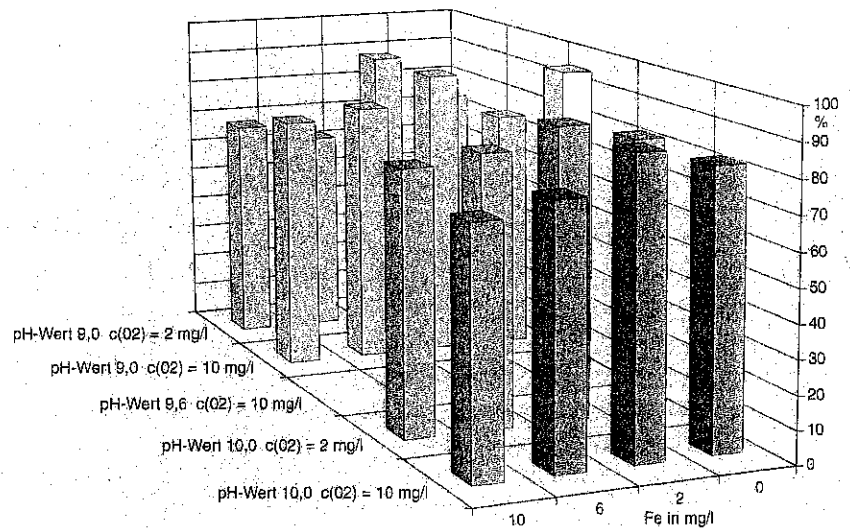


Bild 4. Nickeleliminierung im Gesamtprozess in Abhängigkeit vom pH-Wert, der Sauerstoffkonzentration und der Eisenkonzentration im Rohwasser (GH = 27° dH).

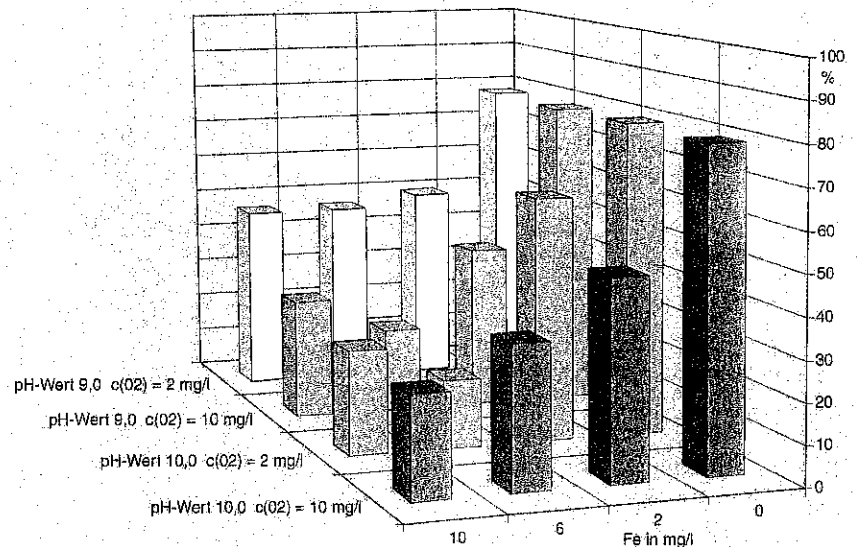


Bild 5. Cadmiumeliminierung im Reaktor in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration und der Eisenkonzentration im Rohwasser (GH = 27° dH).

5. Zusammenfassung

Kalkprodukte werden zur Verbesserung der Trinkwasserqualität mittels Enthärtung an verschiedenen Standorten in Deutschland eingesetzt. Die vielerorts ansteigenden Gehalte an toxischen Schwermetallen in den Grundwässern erfordern ein technisches Verfahren zur gezielten Entfernung dieser Spurenelemente aus dem Rohwasser. Die Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V. und das Rheinisch-Westfälische Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH haben gemeinsam mit der Deutschen Kalkindustrie im Rahmen dieses durch die AiF geförderten Forschungsvorhaben die Eignung des Schnellenthärtungs-/entkarbonisierungsverfahrens bei der Aufbereitung von Rohwässern zur Entfernung der toxischen Schwermetalle Nickel, Blei und Cadmium sowie von Eisen nachgewiesen.

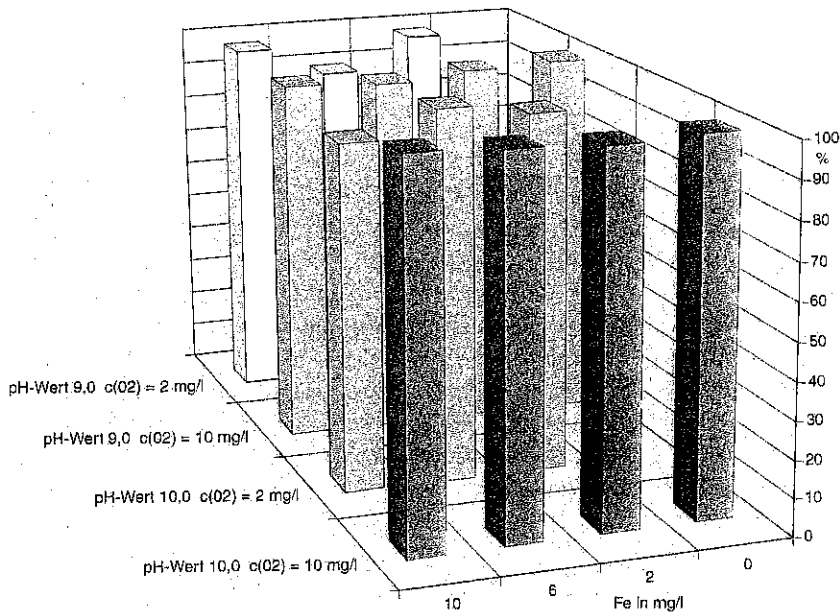


Bild 6. Cadmiumelimination im Gesamtprozess in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration und der Eisenkonzentration im Rohwasser (GH = 27° dH).

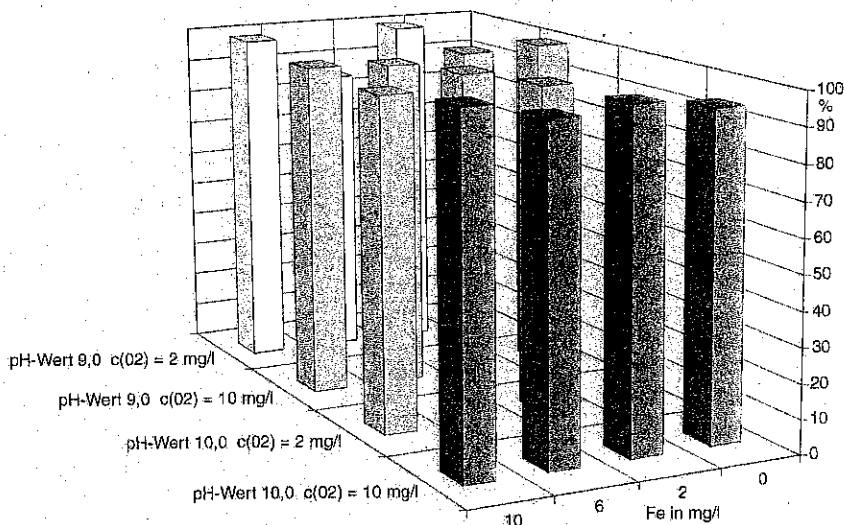


Bild 7. Bleielimination im Gesamtprozess in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration und der Eisenkonzentration im Rohwasser (GH = 27° dH).

Ein Großteil dieser Elemente wird bereits im Reaktor in die Pellets, die leicht zu entwässern sind, eingebunden. Die wesentlichen Ergebnisse des Forschungsprojektes zur Elimination dieser Schwermetalle im Reaktor und im Gesamtprozess wurden in Abhängigkeit von der im Reaktor entfernten Calciumhärte, vom pH-Wert im Reaktorablauf und von der Eisen- und Sauerstoffkonzentration im Rohwasser zusammengefaßt. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß mit dem Verfahren der Schnellenthärtung-/entkarbonisierung die in der Novelle der 2. EG-Trinkwasserrichtlinie geforderten niedrigen Grenzwerte für Nickel und Blei im Trinkwasser sicher eingehalten werden können.

Danksagung

Wir danken den Herren Dr. S. Luger und Dipl.-Ing. H.-G. Brendl, Schäfer Kalk, Dr. U. Giltzau, Kalkwerk Oetelshofen, L. Reinery und Dipl.-Ing. P. Schmidt, Rheinkalk GmbH & Co. KG sowie Prof. Dr. H. Overath und Dipl.-Chem. J. Hahne, IWW Mülheim, für ihre Mitarbeit im projektbegleitenden Ausschuß. Weiter danken wir dem Bundesminister für Wirtschaft, der dieses im Rahmen eines von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nummer 11236 durchgeführte Forschungsvorhaben gefördert hat.

Literatur

- [1] Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasser-Verordnung-TrinkwV). Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1990, Teil I, S. 2612–2629.
- [2] EG-Richtlinie 98/93 des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, vom 3.11.1998.
- [3] Jekel, M.: Die Entfernung von Spurenelementen bei der Wasseraufbereitung. DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 51 (1986), S. 259–272.
- [4] Jekel, M.: Spezifische Entfernung von anorganischen Spurenelementen bei der Trinkwasseraufbereitung. DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 62 (1989), S. 7–143.
- [5] Kasjanow, J.: Eliminierung von Nickel, Cobalt und Cadmium in Anwesenheit von Eisen und Mangan über die Verfahrensstufen Flockung und Filtration. Diplomarbeit IWW/Universität Duisburg, 1990.
- [6] Sorg, J.: Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics: Part 2, J. AWWA, Bd. 70., 6 (1978), S. 379–393.
- [7] Sorg, J.: Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics: Part 3, J. AWWA, Bd. 70, 12 (1978), S. 379–393.
- [8] Sorg, J.: Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics: Part 4, J. AWWA, Bd. 71 (1979), S. 454–466.
- [9] Overath, H.; Stetter, D. und Hahne, J.: Entfernung von Nickel, Cobalt und Cadmium aus Rohwasser zur Trinkwassergewinnung – das Kevelaer-Verfahren. bbr 10 (1998), S. 46–49.
- [10] Stetter, D. und Overath, H.: Stand und neue Entwicklungen bei der zentralen chemischen Enthärtung von Trinkwasser. GWA Schriftenreihe des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, 1995.
- [11] Hahne, J.: Begleitung der Inbetriebnahme sowie die Optimierung der Entkarbonisierungs/Entnickelungsanlage im Wasserwerk Kevelaer unter verschiedenen Betriebsbedingungen. Diplomarbeit IWW/Universität Duisburg, 1994.
- [12] Bogdan, A.: Untersuchungen zum Chemismus der Entfernung von Schwermetallen aus Rohwässern für die Trinkwassergewinnung durch Erhöhung des pH-Wertes in Anwesenheit von Calcium- und Karbonationen. Diplomarbeit IWW/Universität Duisburg, 1990.