

Wasseraufbereitung

# Auftreten und Entfernung toxischer Schwermetalle bei der Gewinnung und Aufbereitung von Grundwasser



Dipl.-Chem. Jürgen Hahne, IWW Mülheim/Ruhr



Dipl.-Laborchem. Christine Mehling, Forschungsgem. Kalk und Mörtel e.V., Köln



Dr. rer. nat. Hans-Michael Schiffner, Forschungsgem. Kalk und Mörtel e.V., Köln



Prof. Dr. Horst Overath, IWW Mülheim/Ruhr

In der EG-Trinkwasserrichtlinie vom 3. November 1998 wurde für die Nickelkonzentration im Trinkwasser ein Grenzwert von 20 µg/l festgesetzt, der in deutsches Recht übernommen werden muss. Dieser Wert liegt deutlich unter dem derzeit noch gültigen Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 50 µg/l Nickel. Außerdem wird stufenweise die höchstzulässige Bleikonzentration im Trinkwasser von derzeit 40 µg/l über 25 bis auf 10 µg/l gesenkt. Treten im Grundwasser die toxischen Schwermetalle Nickel, Blei und ggf. auch Cadmium in erhöhten Konzentrationen auf, benötigt die Wasserversorgung Verfahren, um diese Schwermetalle wirksam zu entfernen. Nach der Schilderung der Ursachen für das Auftreten toxischer Schwermetalle in Grundwässern werden die Möglichkeiten und Grenzen verschiedener Verfahrenstechniken zur Entfernung dieser Schwermetalle aus Grundwasser beschrieben, wobei schwerpunktmäßig auf das Verfahren der Schnellentkarbonisierung und auf die Möglichkeiten der Entsorgung von Wasserwerksrückständen mit toxischen Schwermetallen unter Berücksichtigung der geltenden Rechtslage eingegangen wird. Abschließend werden Empfehlungen dafür gegeben, wie das Auftreten toxischer Schwermetalle im Grundwasser von Wassereinzugsgebieten rechtzeitig erkannt wird.

## 1. Einleitung

In der EG-Trinkwasserrichtlinie vom 3. November 1998 [1] wurde für die Nickelkonzentration im Trinkwasser ein Grenzwert von 20 µg/l festgesetzt, der in deutsches Recht übernommen werden muss. Dieser Wert liegt deutlich unter dem derzeit noch gültigen Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 50 µg/l Nickel [2]. Außerdem wird stufenweise die höchstzulässige Bleikonzentration im Trinkwasser von derzeit 40 µg/l über 25 bis auf 10 µg/l gesenkt. Treten im Grundwasser die toxischen Schwermetalle Nickel, Blei und ggf. auch Cadmium in erhöhten Konzentrationen auf, benötigt die Wasserversorgung Verfahren, um diese Schwermetalle wirksam zu entfernen.

## 2. Auftreten von toxischen Schwermetallen in Grundwässern

Für das Auftreten erhöhter Konzentrationen von toxischen Schwermetallen in Grundwässern gibt es zwei Hauptursachen:

a) In der Vergangenheit wurden in manchen Grundwassereinzugsgebieten die Böden

mit staubförmigen Emissionen von nahe gelegenen Metall herstellenden und verarbeitenden Industriebetrieben und/oder mit Klärschlämmen belastet, die toxische Schwermetalle enthielten. Infolge einer Versauerung des Niederschlags- und Sickerwassers können sie mobilisiert werden und ins Grundwasser gelangen. Bild 1

zeigt die gegenläufige Entwicklung von pH-Wert und Nickelkonzentration in einem Grundwasser mit zunehmender Tiefe [3].

b) Durch die häufig intensive Bodennutzung in Grundwassereinzugsgebieten durch Landwirtschaft und Gartenbau wird Nitrat und – in dessen Gefolge – Sauerstoff in immer tiefere Sicker- und Grundwasserhorizonte verlagert. Liegen dort toxische Schwermetalle geogenen Ursprungs, z. B. in Form schwer löslicher Sulfide, vor, so können diese durch mikrobiell katalysierte Redoxreaktionen mit Nitrat und/oder Sauerstoff als Oxidationsmittel in z. B. leicht lösliche Sulfate umgewandelt werden. Bild 2 zeigt als Beispiel hierfür die Entwicklung des Nickel- und Sulfatgehaltes eines Grundwassers, das aus einem in 50 m Tiefe verfilterten Brunnen gefördert wird.

Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass die beiden oben genannten Ursachen, nämlich die Änderung des pH-Werts

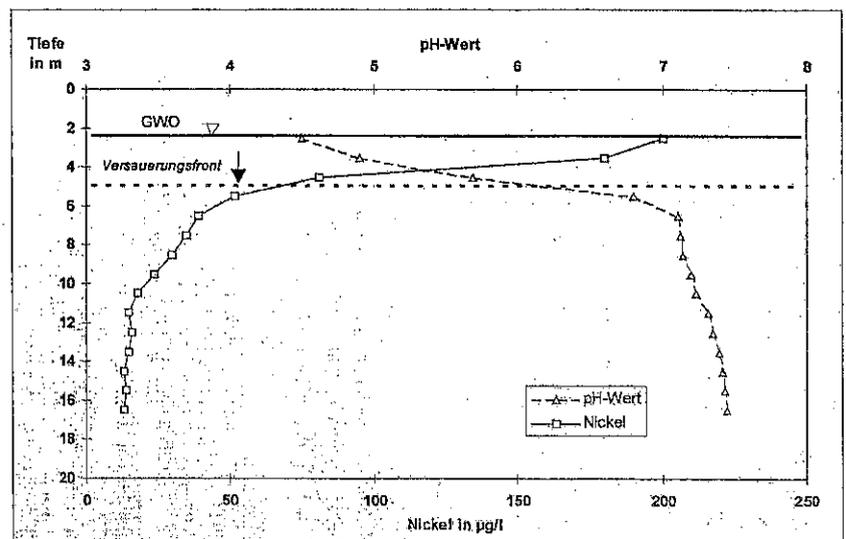


Bild 1: pH-Wert und Nickelkonzentration in einem Grundwasser in Abhängigkeit von der Tiefe

und/oder der Redoxverhältnisse, im Sicker- und Grundwasser z. B. zu Nickelkonzentrationen von bis zu 200 µg/l sowohl in oberflächennahen als auch in Tiefengrundwässern führen können. Je nach Art der Depositionen auf dem Boden und der geochemischen Zusammensetzung des Sicker- und Grundwasserleiters werden jedoch im Grundwasser ggf. auch andere toxisch relevante Metalle,

bereiten, wenn zugleich Mangan vorliegt. Wird dieses bei einem pH-Wert  $\geq 8,2$  oxidiert, wird Nickel an den gebildeten Manganoxiden sorbiert [4] und kann bei der anschließenden Filtration mit entfernt werden.

Vorerst fehlen gesicherte Erkenntnisse darüber, in welcher Konzentration Mangan in einem Rohwasser vorliegen muss, um im Zuge der Entmanganung eine gegebene Nickel-

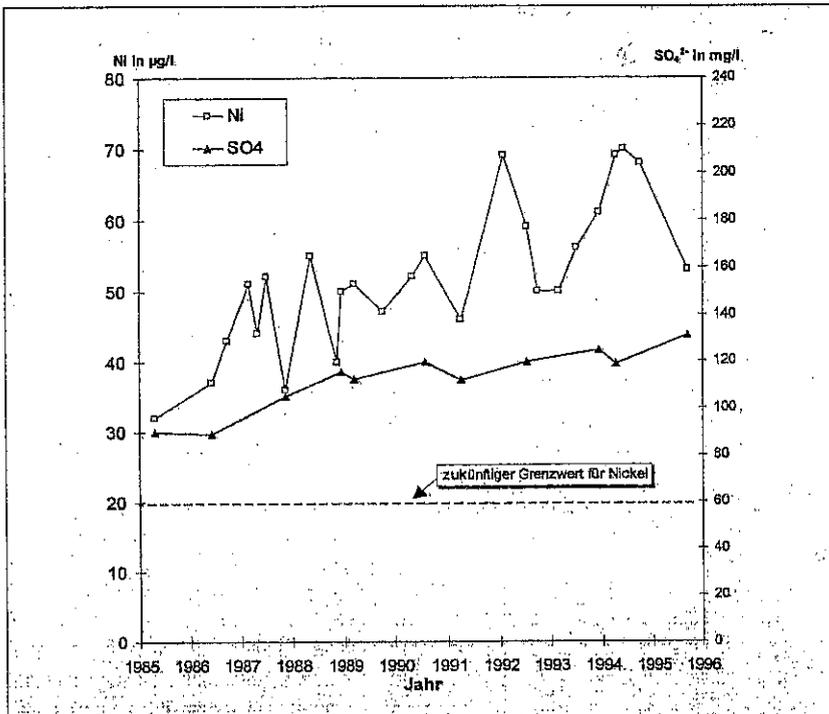


Bild 2: Entwicklung der Nickel- und Sulfatkonzentration in einem Tiefengrundwasser

wie z. B. Cadmium und Blei, gemessen. Da deren Verbindungen jedoch eine im Vergleich zu den Nickelverbindungen deutlich geringere Mobilität besitzen, sind die beobachteten Konzentrationen von Cadmium und Blei in der Regel deutlich niedriger als die von Nickel.

### 3. Verfahren zur Entfernung toxischer Schwermetalle aus Grundwasser bei der Trinkwassergewinnung

Bei der Behandlung industrieller Abwässer werden seit vielen Jahren Verfahren zur Entfernung von Nickel und anderen Schwermetallen erfolgreich eingesetzt. Diese Verfahren sind jedoch nur bedingt für die Trinkwasseraufbereitung einsetzbar, da hier die zu behandelnden Volumenströme wesentlich größer, die Schwermetallkonzentrationen im aufzubereitenden Wasser hingegen wesentlich niedriger sind und überdies deutlich geringere Restkonzentrationen erzielt werden müssen.

Die Erfahrung lehrt, dass z. B. erhöhte Nickelkonzentrationen in Grundwässern bei der Aufbereitung meist dann keine Probleme

konzentration ausreichend zu reduzieren. Sollte jedoch in einem nickel- und zugleich manganhaltigen Grundwasser der Wirkungsgrad der Aufbereitungsanlage bezüglich der Nickelelimination nicht zufrieden stellend sein, so ist zu prüfen, ob dieser – zumindest vorübergehend – durch eine künstliche Erhöhung der Mangankonzentration im Rohwasser gesteigert werden kann.

Liegt im Rohwasser wenig oder kein Mangan vor, dann ist für die Wahl der geeigneten Verfahrenstechnik zur Entfernung von Nickel zwischen weichen und weniger weichen Grundwässern zu unterscheiden.

Liegt ein saures, sehr weiches Rohwasser mit einem pH-Wert der Calciumcarbonatsättigung von  $\geq 8,8$  vor, kann Nickel zumindest teilweise auch entfernt werden, wenn das Wasser zuerst im Rahmen der technischen Möglichkeiten physikalisch entsäuert und anschließend über halb gebrannten Dolomit filtriert wird. Wird das Filter regelmäßig gespült, besteht – nicht zuletzt auch wegen der geringen Gesamt- und Carbonathärte des

## BRUNNEN-SERVICE

Professionell und  
mit System  
Brunnenregenerierung

Hydrantbohrer, Wasser mit Chemieunterstützung, mechanische Reinigung mit saubere Gerät

### Brunneninspektion

TV-Color Brunnenkamera, vertikal und horizontal blickend, nach neuesten Stand der Technik.

### Brunnenpflege

Nach neuesten, patentierten System.  
Pflege des Brunnens mit allen Einbauten ohne Demontage

### Brunnenentwicklung

und Entsandung, hydromechanisch mit Kiesel-schüttungswächse bei gleichzeitigem abpumpen.

### Reparatur

defekter Brunnen, punktuell mit Edelstahl-reparaturstreife

### Pumpen

Lieferung, Reparatur, Montage aller Fabrikate

### Edelstahl

Anfertigung, Fertigung, Montage von Brunnen-köpfen, Stützvorrichtungen, Stützhaus-rüstungen, Verrohrungen, Einbauten und Sonder-anfertigungen

### AQUA-WELL-SOFT

Einige Brunnensoftware für den Techniker, Selbstentwicklung und geschützt.  
Zur Überwachung und Dokumentation der natürlichen Brunnenalterung, mit Pumpen-registrierungen, Statistiken, Grafiken und vielem mehr

### Fordern Sie uns an !

Tel. 02234 - 81844  
Fax. 02234 - 82938  
eMail BRK-GmbH@t-online.de

BRUNNEN- UND PUMPEN-SERVICE Partner bei KÖLN GmbH  
Mühlenstraße 2a  
50259 Pulheim

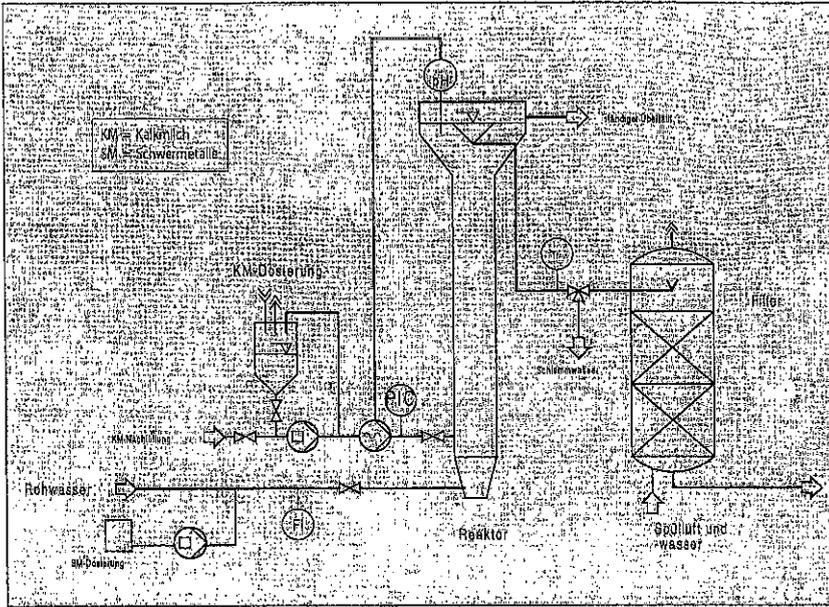


Bild 3: Schema der halbtechnischen Schnellentkarbonisierungsanlage

Wassers – nur eine geringe Gefahr der Verbackung des Filtermaterials. Im konkreten Fall wird empfohlen, durch Vorversuche im halbtechnischen Maßstab zu prüfen, ob im aufbereiteten Wasser die gewünschte Nickelkonzentration erreicht werden kann.

Viel versprechend sind auch Ionenaustauschverfahren, da sie Nickel und andere unerwünschte Schwermetalle, wie z. B. Cadmium und Blei, *selektiv* entfernen können. Für den Einsatz im Trinkwasserbereich befinden sie sich jedoch noch im Stadium der Entwicklung und sind im technischen Maßstab voraussichtlich erst in zwei bis drei Jahren verfügbar [5, 6, 7, 8, 9].

Liegt ein Rohwasser vor, dessen pH-Wert der Calciumcarbonatsättigung unter 9,0 liegt, kann Nickel auch durch Ausfällen gemeinsam mit Calciumcarbonat eliminiert werden, wenn der pH-Wert des Wassers vorzugsweise mit Calciumhydroxid angehoben wird. Eine technische Anlage, die nach dem Schnellentkarbonisierungsverfahren arbeitet, hat sich seit vielen Jahren zur Nickelentfernung bewährt [10]. Grundsätzlich eignet sich hierfür auch das Langsamentkarbonisierungsverfahren.

Das Schnellentkarbonisierungsverfahren hat gegenüber dem Ionenaustauschverfahren den Vorteil, dass das Nickel fest gebunden in leicht entwässerbaren Pellets aus Calciumcarbonat anfällt. Wichtig ist, dass die der Entkarbonisierungsstufe nachgeschaltete Filtrationsstufe zur vollständigen Abscheidung ggf. noch nickelhaltiger Partikel bei einem erhöhten pH-Wert betrieben und der pH-Wert der Calciumcarbonatsättigung erst anschließend, z. B. durch den Einsatz von Kohlenstoffdioxid, eingestellt wird.

Im Rahmen weiterer Forschungsarbeiten konnte inzwischen gezeigt werden, dass mit dem Schnellentkarbonisierungsverfahren außer Nickel sehr gut auch Cadmium und Blei aus Grundwasser entfernt werden können. Darüber soll im Folgenden ausführlicher berichtet werden [11].

### 3.1 Leistung des Schnellentkarbonisierungsverfahrens zur Entfernung von Nickel, Blei und Cadmium

#### 3.1.1 Aufbau und Betrieb einer halbtechnischen Versuchsanlage

Bild 3 zeigt schematisch die eingesetzte halbtechnische Versuchsanlage zur Schnellentkarbonisierung in einer Gesamtübersicht. Durch die Spitze des konischen Bodens des 1 m<sup>3</sup> fassenden zylindrischen Kalkmilch-Silos wurde die Kalkmilch mittels einer Exzentralpumpe im Kreis gefördert, um eine Sedi-

mentation nicht gelösten Calciumhydroxids zu verhindern. Auf der Druckseite dieser Zirkulationsleitung befand sich eine Exzentrerschneckenpumpe, die frequenzgesteuert Kalkmilch in den Schnellentkarbonisierungsreaktor dosierte. Die Schwermetalle wurden dem Rohwasser vor Eintritt in den Reaktor mittels einer Pumpe zudosiert.

Die Messwerterfassung und Steuerung der verschiedenen Aggregate erfolgte über diverse Messgeräte, die in einem Schaltschrank zusammengefasst waren. Der pH-Wert im Reaktorablauf wurde automatisch geregelt, d. h. konstant gehalten.

#### 3.1.2 Variation der Rohwasserbeschaffenheit

Für die Versuche standen die in der Tabelle 1 beschriebenen Rohwässer zur Verfügung. Sie enthielten Eisen, Nickel, Blei und Cadmium in Konzentrationen unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen. Durch Dosierung entsprechender Lösungen wurde im Rohwasser

- die Eisenkonzentration auf 2, 6 oder 10 mg/l
- die Nickelkonzentration auf ca. 100 µg/l
- die Bleikonzentration auf ca. 50 µg/l und
- die Cadmiumkonzentration auf ca. 10 µg/l eingestellt.

Um den Einfluss des pH-Wertes auf die Leistung des Verfahrens bezüglich der Entfernung toxischer Schwermetalle zu ermitteln, wurde im Ablauf des Schnellentkarbonisierungsreaktors der pH-Wert auf konstant 9,0, 9,6 bzw. 10,0 eingestellt. Mit dem gleichen Ziel wurde die Eisenkonzentration im Rohwasser variiert, wobei diese immer um mindestens das 10fache über den Gehalten an Nickel, Blei bzw. Cadmium lag.

#### 3.1.3 Ergebnisse

Bei der nachfolgenden Darstellung der Ergebnisse wurde 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. Das Hauptziel der Untersuchungen bestand darin, einen möglichst großen Teil der Schwermetalle im Schnellentkarbonisierungsreaktor zu binden, denn mit Schwermetallen angereicherte Pellets sind wesentlich leichter zu entsorgen als schwermetallhaltige Feststoffe von Filterrückspülwässern.

Tabelle 1: Rohwasserbeschaffenheit

Parameter	Dimension	Rohwasser	Rohwasser <sup>1)</sup>
Calcium	mg/l	160	50
Magnesium	mg/l	20	5
Gesamthärte	° dH	27	8
Karbonathärte	° dH	16,5	7,5
K <sub>B 8,2</sub>	mmol/l	1,3	0,1
pH-Wert	–	6,9	7,9
Sauerstoff	mg/l	2,0/10,0	10,0
Eisen <sup>1)</sup>	mg/l	<0,1/2/6/10	<0,1
Nickel <sup>1)</sup>	µg/l	100	100
Blei <sup>1)</sup>	µg/l	50	50
Cadmium <sup>1)</sup>	µg/l	10	10

1) Einstellung durch Zugabe entsprechender Lösungen zum Rohwasser

Bild 4 zeigt den Wirkungsgrad der Nickerlelimination im Schnellentkarbonisierungsreaktor bei steigendem pH-Wert für die beiden Rohwässer (mit unterschiedlicher Gesamthärte, Tabelle 1), wobei die Eisenkonzentration  $< 0,1 \text{ mg/l}$  und die Nickelkonzentration ca.  $100 \mu\text{g/l}$  betrug. Man erkennt, dass der Wirkungsgrad der Nickerlelimination im Schnellentkarbonisierungsreaktor

- bei gegebener Gesamthärte mit steigendem pH-Wert und
- bei gegebenem pH-Wert mit steigender Gesamthärte

zunahm, da in beiden Fällen die Menge an im Schnellentkarbonisierungsreaktor ausgefallenen Calciumcarbonat anstieg. Der Wirkungsgrad der Nickerlelimination im Reaktor hängt somit von der Gesamthärte des Rohwassers und von dem im Ablauf des Reaktors eingestellten pH-Wert ab.

Bild 5 zeigt die Ergebnisse der Versuche zur Nickerlelimination im Schnellentkarbonisierungsreaktor in Abhängigkeit von der Sauerstoff- und der Eisenkonzentration des Rohwassers 1 ( $\text{GH} = 27^\circ\text{dH}$ ) und des pH-Wertes im Reaktorablauf. Bei steigender Eisenkonzentration sank die Nickerlelimination von ca. 60 % ( $c_0(\text{Fe}) < 0,1 \text{ mg/l}$ ) auf unter 20 % ( $c_0(\text{Fe}) \approx 10 \text{ mg/l}$ ). Eine Steigerung des pH-Wertes im Reaktorablauf von 9,0 auf 10,0 führte zu keiner wesentlichen Verbesserung der Nickerlelimination, wenn sich im Rohwasser Eisen befand (vgl. mit Bild 4). Allerdings konnte durch Anhebung der Sauerstoffkonzentration von 2 auf  $10 \text{ mg/l}$  die Nickerlelimination im Reaktor geringfügig verbessert werden.

Bild 6 zeigt, dass unter denselben Bedingungen im Gesamtprozess eine Nickerleliminationsrate von 70 bis 85 % erzielt werden konnte. Die Eliminationsraten von nur ca. 70 % zeigten sich erwartungsgemäß bei hohen Eisenkonzentrationen im Rohwasser und/oder bei niedrigen pH-Werten im Reaktorablauf. Offensichtlich entstehen im Reaktor bei hohen Eisenkonzentrationen im Rohwasser nickelhaltige Partikel, die sich – womöglich infolge ihres kolloidalen Charakters – in der anschließenden Filtrationsstufe schlecht entfernen lassen. Der Einsatz eines Flockungshilfsmittels zeigte jedoch, dass hierdurch eine erhebliche Verbesserung der Abscheideleistung dieser Partikel im Filter erzielt werden konnte, so dass im Gesamtprozess Nickerleliminationsraten von über  $> 95\%$  erreicht wurden.

Bild 7 zeigt die Eliminationsleistung des Reaktors für Cadmium ( $c_0 \approx 10 \mu\text{g/l}$ ) bei unterschiedlicher Sauerstoff- und Eisenkonzentration im Rohwasser 1 und bei pH-Werten von 9,0 und 10,0 im Reaktorablauf. Es zeigte sich eine ähnliche Abhängigkeit von den variierten Parametern wie im Falle der Nickerleli-

mination. Im Gesamtprozess ist jedoch die Eliminationsleistung für Cadmium – wenn auf den Einsatz von Flockungshilfsmittel verzichtet wird – besser als die für Nickel, denn sie liegt stets  $> 90\%$  (Bild 8).

Bild 9 zeigt abschließend, dass mit dem Schnellentkarbonisierungsverfahren im Gesamtprozess auch Blei ( $c_0 \approx 40 \mu\text{g/l}$ ) hervorragend entfernt werden kann. Die Eliminationsrate lag – unabhängig von der im Rohwasser gewählten Eisen- und Sauerstoffkonzentration und bei pH-Werten von 9,0 und 10,0 im Reaktorablauf – stets über 90 %.

### 3.1.4 Zusammenfassung

Die Versuche zum Schnellentkarbonisierungsverfahren im halbtechnischen Maßstab mit Kalkmilch als Base haben eindrucksvoll gezeigt, dass es sich hier um eine leistungsfähige Verfahrenstechnik handelt, mit der im Bedarfsfall auch Schwermetalle wie Blei, Cad-

oben genannten toxischen Schwermetalle bei mindestens 90 %, wobei zur Erzielung dieses hohen Wirkungsgrades lediglich im Falle von Nickel (I) vor der Filtration ein Flockungshilfsmittel (in allerdings niedriger Konzentration) eingesetzt werden muss.

## 4. Entsorgung von Wasserwerksrückständen mit toxischen Schwermetallen

Bei der Entsorgung von Rückständen aus der Trinkwasseraufbereitung ist das DVGW-Arbeitsblatt W 221, Teile 1 bis 3 zu beachten [12].

Generell gilt gemäß den Vorgaben des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes [13] die Prioritätenfolge Vermeidung vor Verwertung und Verwertung vor Beseitigung von Abfällen. Für nicht vermeidbare Abfälle müssen die Möglichkeiten der Verwertung geprüft werden.

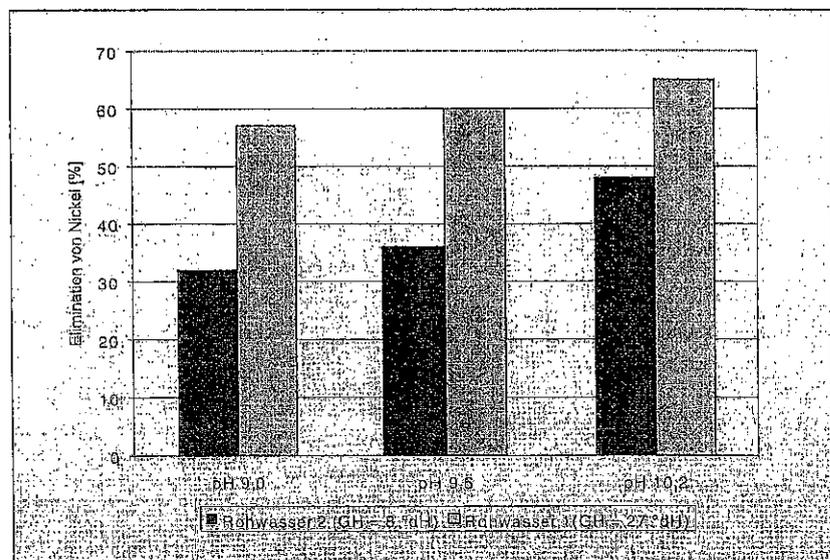


Bild 4: Nickerlelimination im Reaktor in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Härte des Rohwassers

mium und Nickel aus Rohwässern entfernt werden können. Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens steigt – bei gegebenem pH-Wert im Schnellentkarbonisierungsreaktorablauf – mit der Gesamt- und Karbonathärte des Rohwassers und – bei gegebener Gesamt- und Karbonathärte des Rohwassers – mit dem pH-Wert im Reaktorablauf. Ist das Rohwasser praktisch frei von Eisen, liegt der Wirkungsgrad für die Elimination der oben genannten toxischen Schwermetalle bereits im Reaktor bei mindestens 60 %. Die Eliminationsleistung dieser Verfahrensstufe wird allerdings durch Eisen in Konzentrationen ab ca.  $2,0 \text{ mg/l}$  im Rohwasser geschwächt. Davon unbeeinflusst ist die Eliminationsleistung des Gesamtprozesses, d. h. des Schnellentkarbonisierungsreaktors und der Filtrationsstufe gemeinsam: Sie liegt für die Elimination der

- Für die Verwertung der Rückstände sind die Vorgaben des jeweiligen Verwerterers maßgebend, die sich in der Regel aus den Anforderungen der zuständigen Genehmigungs- und Überwachungsbehörde ableiten. Die bekannten möglichen Verwertungswege sind im DVGW-Arbeitsblatt W 221/III [12] dargestellt. In dem oben beschriebenen Fall, in dem Nickel und andere toxische Schwermetalle aus einem Grundwasser mit Hilfe des Schnellentkarbonisierungsverfahrens entfernt werden, werden die Pellets und der Schlamm von der Filtrerrückspülung von dem Kalklieferanten abgenommen [10].
- In rechtlichen Regelungen für die Verwertung im Bereich der Landwirtschaft werden

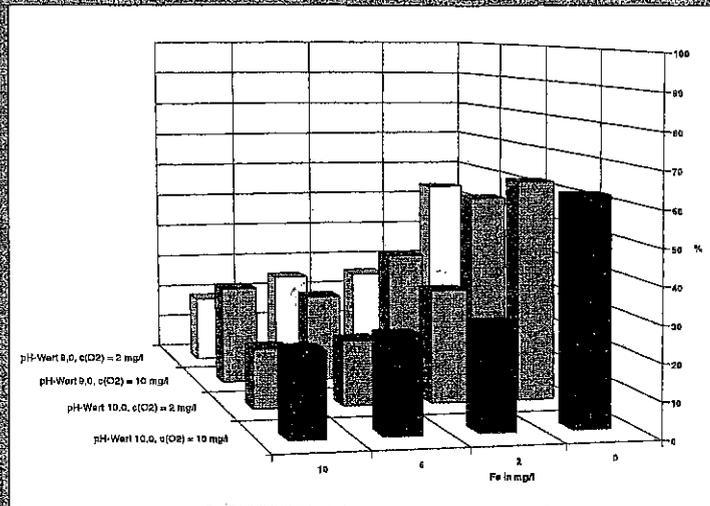


Bild 4: Nickeleliminierung im Reaktor für verschiedene Eisenkonzentrationen im Rohwasser und unterschiedlichen Sauerstoff- und pH-Konzentration im Rohwasser (siehe Tabelle 1) (siehe Reaktorablauf)

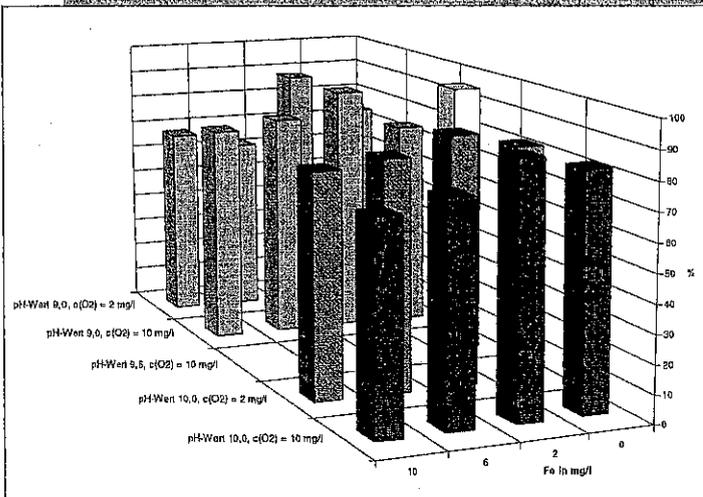


Bild 5: Nickeleliminierung im Gesamtprozess (Versuchsbedingungen siehe Bild 4)

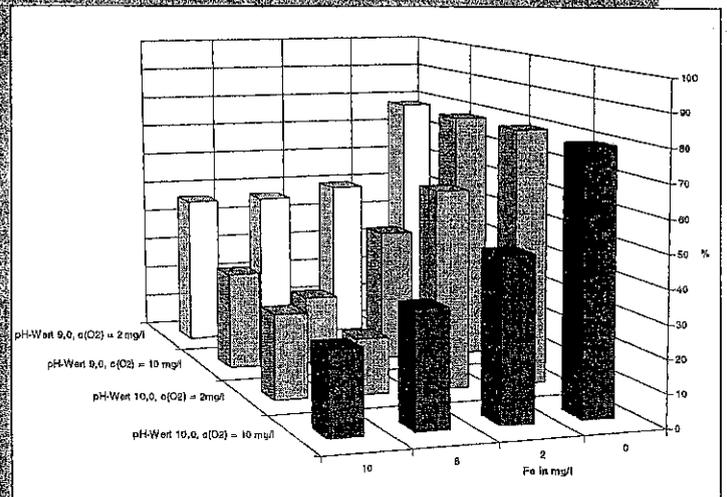


Bild 6: Cadmiumeliminierung im Reaktor (Versuchsbedingungen siehe Bild 5)

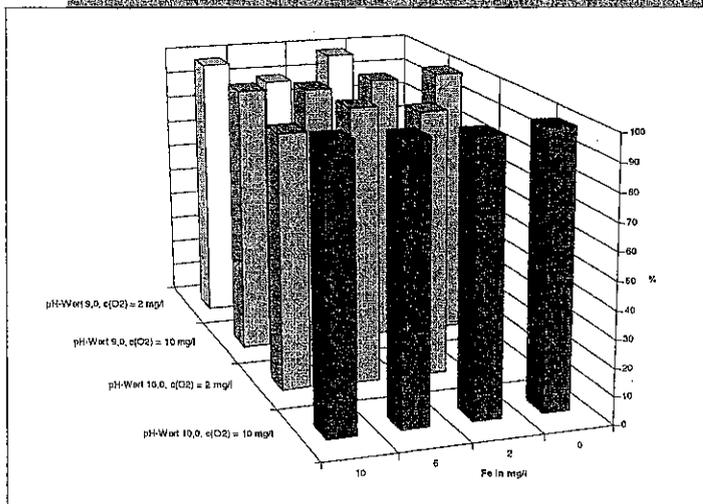


Bild 7: Cadmiumeliminierung im Gesamtprozess (Versuchsbedingungen siehe Bild 5)

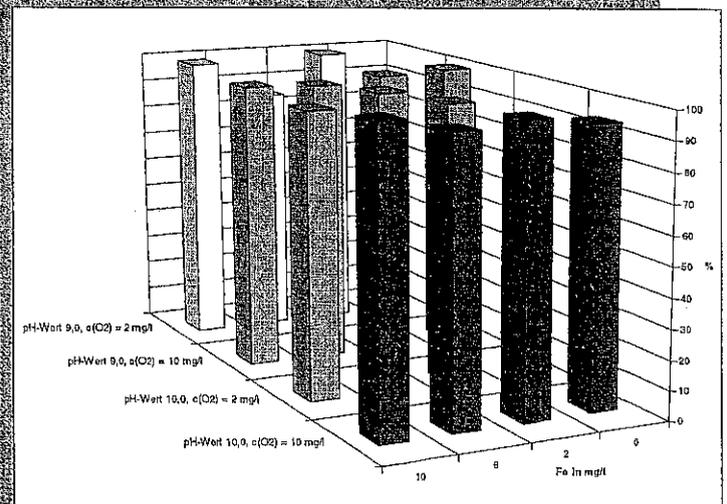


Bild 8: Strontiumeliminierung im Gesamtprozess (Versuchsbedingungen siehe Bild 5)

