

**bbr**

Wasser und Rohrbau

Sonderdruck aus Ausgabe 9/1999

# Wechselwirkungen der Nebenbestandteile in Kalkprodukten bei der Enthärtung von Trinkwasser

Hans-Michael Schiffner, Brendan Herbst, Christine Mehling



Rudolf Müller

# Wechselwirkungen der Nebenbestandteile in Kalkprodukten bei der Enthärtung von Trinkwasser



Hans-Michael Schiffner, Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.



Brendan Herbst, Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e.V.



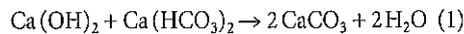
Christine Mehling, Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.

Die Aufbereitung von Trinkwasser durch Schnellentcarbonisierung hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Dabei stellt sich die Frage nach dem Verbleib der Nebenbestandteile und toxischen Spurenelemente aus den verwendeten Kalkprodukten. Im Rahmen eines Forschungsvorhabens zu dieser Fragestellung wurde festgestellt, daß die Grenzwerte der betreffenden Stoffe nach Trinkwasserverordnung und EG-Richtlinie im aufbereiteten Trinkwasser deutlich unterschritten werden.

## 1. Einleitung

Der Wunsch der Bürger nach gebrauchsgerechtem Trinkwasser erfordert von der Wasserwirtschaft die Aufbereitung der Rohwässer. Zunehmend wird die Schnellentcarbonisierung mit Kalkprodukten für die Verringerung der Wasserhärte eingesetzt.

Bei den Verfahren der chemischen Enthärtung und Entcarbonisierung [1, 2] wird der pH-Wert des harten Rohwassers durch Zusatz von Calciumhydroxid [3-8] erhöht. Das im Rohwasser vorhandene Calcium wird als Calciumcarbonat aus dem Prozeß entfernt (Gleichung 1).



Gleichzeitig wird die Konzentration an Hydrogencarbonationen verringert (Entcarbonisierung). Bild 1 zeigt das Fließbild einer technischen Anlage für die Schnellentcarbonisierung.

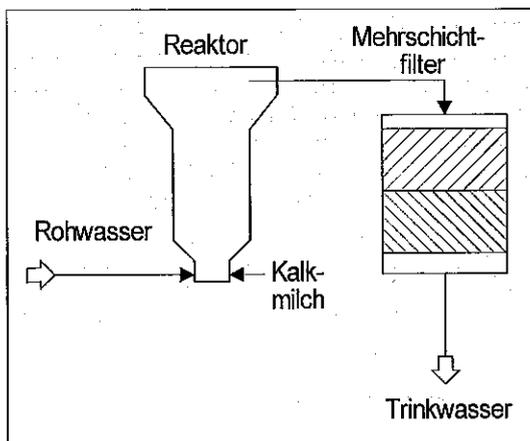


Bild 1: Schematische Darstellung einer Schnellentcarbonisierungsanlage

Aus Vorsorgegesichtspunkten werden in der Trinkwasserverordnung (TVO) [9] und in der EG-Richtlinie [10] Grenzwerte für toxische und nicht toxische Stoffe festgelegt, die nach der Aufbereitung im Trinkwasser nicht überschritten werden dürfen. Dies schließt auch Kalkprodukte zur Behandlung von Rohwasser ein. Nach jetzigem deutschem Recht müssen die eingesetzten Chemikalien der Zusatzstoffverkehrsverordnung [11] entsprechen und dürfen die in Tabelle 1 aufgeführten Schwermetallgehalte nicht überschreiten.

In Rahmen der europäischen Normungsarbeiten »Chemikalien für die Aufbereitung von Trinkwasser« [12] wurde dieses Anforderungsprofil für toxische Stoffe u. a. um Cadmium, Nickel, Antimon und Selen erweitert; Kupfer und Zink wurden wegen geringer Toxizität ausgeklammert. Zusätzlich wurde eine Abstufung der Grenzwerte durch die Einteilung in zwei Typklassen A und B vorgenommen [13].

Weiterhin sind in der Anlage 4 zur Trinkwasserverordnung [9] Grenzwerte für nicht toxische Stoffe aufgeführt, die beim Einsatz von Kalkprodukten bei unterschiedlichen pH-Werten beachtet werden müssen. Dies gilt insbesondere für Aluminium, Eisen, Magnesium und Mangan, die in die europäische Norm (Tabelle 2) aufgenommen wurden.

Die zentrale Enthärtung wird zukünftig aus ökologischen und ökonomischen Gründen eine ständig wachsende Be-

deutung erlangen. Die Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V. hat im Rahmen eines von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) und dem Bundesminister für Wirtschaft (BMWi) geförderten Forschungsvorhabens (Nr. 10345N) gesicherte Daten über den Verbleib der Neben- und Spurenelemente beim Einsatz verschiedener Kalkprodukte zur Enthärtung gewonnen. Die Versuchsergebnisse aus dem labortechnischen Maßstab wurden in Aufbereitungsanlagen für Trink- bzw. Brauchwasser überprüft. Weiterhin sollten Auswirkungen

Tabelle 1: Grenzwerte für Spurenelemente nach Zusatzstoffverkehrsverordnung und Europäischer Normung

Parameter	Grenzwerte in mg/kg Zusatzstoffverkehrs-V.	prEN 12518 (Weißkalk)	
		Typ A	Typ B
Pb	10	25	50
Cd	--	2	2
Cr	--	20	20
Ni	--	20	20
As	3	5	20
Sb	--	4	4
Se	--	4	4
Hg	--	0,3	0,5
Zn	25	--	--
Cu + Zn	50	--	--

der Verfahren auf die Entfernung anderer im Rohwasser relevanter Schadstoffe, wie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe sowie polychlorierte Verbindungen, festgestellt werden.

## 2. Elutionsversuche

Im ersten Schritt war das Lösungsverhalten der in Weißkalkhydraten enthaltenen Nebenbestandteile und Spurenelemente bei einem pH-Wert > 12 zu klären. Hierzu wurden Elutionsversuche mit Kalkhydrat-Wassermischungen mit einer Konzentration von 5 g/l durchgeführt, um sicherzustellen, daß die Sät-

tigungskonzentration an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  von ca. 1,6 g/l erreicht war. Die Kalkwässer wurden mit  $\text{CO}_2$ -freiem Wasser hergestellt, eine Stunde durch Über-Kopf-Schütteln eluiert und anschließend 30 Minuten ruhiggestellt, um die Feststoffe absetzen zu lassen. Etwa 100 ml der überstehenden Lösung wurden abfiltriert. In den Filtraten wurden Calcium und Nebenbestandteile nach gängigen Analysenverfahren bestimmt. Dieses Verfahren wurde gewählt, damit viele Kalkwässer unter gleichen Bedingungen mit geringem Zeitaufwand hergestellt werden konnten.

In Tabelle 3 sind die Calciumgehalte sowie die Gehalte an Nebenbestandteilen im Filtrat nach einer Stunde Elution für die Proben 1 bis 10 aufgeführt. Bei den Proben handelt es sich um eine repräsentative Auswahl verschiedener deutscher Kalkhydrate und Kalkmilchprodukte, deren Zusammensetzung bekannt ist. Die erste Zeile gibt die jeweiligen Konzentrationen der entsprechenden Elemente im abfiltrierten Kalkwasser in mg/l an. Die jeweils zweite Zeile gibt den gelösten Anteil in Prozent vom Gesamtgehalt an.

Aus den Werten der Tabelle 3 läßt sich ablesen, daß die Natriumgehalte in den Filtraten zwischen 1 und 70 % der Gesamt-Na-Gehalte der eingesetzten Produkte nach einstündiger Elution bei pH-Werten > 12 schwanken. Relativ hohe Löslichkeiten bei den Proben 5, 8 und 9 resultieren aus Materialeigenschaften, da geringe Lösezeiten sowie feinteiliger Kornaufbau die relative Löslichkeit von Natrium erhöhen. Vom Gesamtkaliumgehalt der Hydrate finden

Tabelle 2: Nebenbestandteile in Weißkalk, EN-Entwurf

Max. Gehalt an Nebenbestandteilen	Grenzwerte – Massenanteil in %		
	Trockensubstanz des Produktes		
	Klasse 1	Klasse 2	Klasse 3
$\text{SiO}_2$	2,0	3,0	4,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5	1,0	2,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,5	1,0	1,5
$\text{MnO}_2$	0,05	0,4	0,5

sich in absoluten Zahlen ausgedrückt weniger als 1 mg/l gelöst wieder.

Die Löslichkeiten von Aluminium liegen zwischen 0,6 und 3 % des Gesamtaluminiumgehaltes. Probe 10 weist mit 3 % die höchste Löslichkeit auf. Die feinteiligen Produkte 5, 8 und 9 zeigen die niedrigsten Aluminiumgehalte im Filtrat.

In den Filtraten der Proben 1 bis 5 ließ sich kein Silicium nachweisen. Der prozentual gelöste Anteil vom Gesamtsiliciumgehalt liegt bei den Filtraten der Proben 6 bis 10 zwischen 0,1 und 2,8 %. Die Löslichkeit von Eisen bei pH-Werten > 12 beträgt maximal 0,2 % vom Gesamteisengehalt. Die Löslichkeiten von Sulfat liegen zwischen 20 und 100 % vom Gesamtsulfatgehalt der Produkte.

Tabelle 3: Löseverhalten von Calcium und Nebenbestandteilen bei 10 Proben nach einer Elutionsdauer von 1 Stunde

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na [mg/l]	0,23	0,18	0,03	0,01	0,69	<0,01	0,06	1,81	1,19	0,35
Na [%]	15,3	12,0	3,0	1,0	34,5	--	6,0	72,4	59,5	35,0
K [mg/l]	0,06	0,23	0,11	0,09	0,13	0,03	0,06	0,06	0,03	0,88
K [%]	3,0	5,1	3,1	2,3	5,2	3,0	4,0	6,0	7,5	44,0
Al [mg/l]	0,15	0,15	0,18	0,09	0,10	0,06	0,07	<0,01	<0,01	0,11
Al [%]	1,6	1,2	1,6	0,6	0,8	1,2	1,4	--	--	3,1
Si [mg/l]	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,02	0,02	0,06	0,28
Si [%]	--	--	--	--	--	0,1	0,1	0,3	1,7	2,8
Fe [mg/l]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Fe [%]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	--	--	--	--	--
$\text{SO}_4$ [mg/l]	3,06	2,75	2,69	3,01	2,87	12,8	4,3	0,79	0,82	1,15
$\text{SO}_4$ [%]	38	34	32	33	30	85	54	23	82	100
Ca [g/l]	0,99	0,99	0,98	0,98	0,99	0,95	0,96	0,90	0,86	0,93
Ca [%]	38	38	38	38	39	36	37	34	32	35

Die Ca-Gehalte der Filtrate liegen mit Ausnahme der schnell löslichen Kalkmilchsorten 8 und 9 über der Sättigungskonzentration von 1,65 g/l für chemisch reines  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Die Löslichkeit von Calciumhydroxid wird von zahlreichen anorganischen Verbindungen beeinflusst. Technische Hydrate sind daher um etwa 5 bis 10 % löslicher als chemisch reines Calciumhydroxid [14].

Die Ergebnisse von 24stündigen Elutionsversuchen weichen so geringfügig von denen der einstündigen Elutionsversuche ab, daß sie nicht differenziert betrachtet werden.

### 3. Entcarbonisierungsversuche

#### 3.1 Material und Methoden

Mit einer Auswahl der Kalkprodukte wurden Entcarbonisierungsversuche im labortechnischen Maßstab durchgeführt. Mit diesen Produkten soll die Frage nach dem Reaktionsverhalten der Nebenbestandteile einschließlich der toxischen Stoffe bei der Entcarbonisierung beantwortet werden. Die Untersuchungen sollen Aufschluß darüber geben, inwieweit die relevanten Trinkwasserparameter durch Entcarbonisierung mit Kalk beeinflusst werden. Die Versuche wurden mit drei

verschiedenen Modellwässern durchgeführt. Deren Zusammensetzungen sowie der jeweils berechnete Kalkhydratbedarf für die Versuche sind in Tabelle 4 angegeben.

#### 3.2 Durchführung der Messungen

In einem Becherglas wurden 1,5 l Modellwasser angesetzt. Die Kalkhydratprobe wurde unter Rühren in kleinen Mengen zudosiert, bis sich ein pH-Wert von 10,3 einstellte. Das so entcarbonisierte Modellwasser wurde über ein Membranfilter der Porenweite 0,45  $\mu\text{m}$  abfiltriert und der Rückstand bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Schlammmenge wurde durch Wägung bestimmt.

Aus diesen Analysendaten und aus den Ergebnissen der chemischen Analyse der verwendeten Hydrate sowie aus den bekannten Mengen an eingesetztem Hydrat und anfallendem Schlamm läßt sich eine Verteilung von Nebenbestandteilen und Spurenelementen auf Schlamm und Filtrat berechnen. In Tabelle 4 sind die gemittelten, verbrauchten Mengen an Kalkhydrat und die gemittelten, abfiltrierten Mengen an Schlamm, bezogen auf 1 l Modellwasser, aufgeführt.

In Bild 2 ist die Verteilung einiger Elemente auf Filtrat und Schlamm beispielhaft für Modellwasser I aufgeführt. Als Einheit wurden die Massenanteile des jeweiligen Elements im eingesetzten Hydrat gewählt.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Modellwässer, Kalkbedarf und Schlamm-anfall bei den Entcarbonisierungsversuchen

	Gesamthärte [mmol/l]	$K_S$ [mmol/l]	Kalkhydratverbrauch [mg/l]	Schlamm [mg/l]
Modellwasser I	7,14	7,14	290	700
Modellwasser II	7,14	10,7	450	1050
Modellwasser III	7,14	14,3	610	1460

Tabelle 5: Verteilung der Aluminiumgehalte auf Filtrat und Schlamm nach Entcarbonisierung der Modellwässer

	Modellwasser I ( $K_s = 7,14 \text{ mmol/l}$ )		Modellwasser II ( $K_s = 10,7 \text{ mmol/l}$ )		Modellwasser III ( $K_s = 14,3 \text{ mmol/l}$ )	
	Filtrat [%]	Schlamm [%]	Filtrat [%]	Schlamm [%]	Filtrat [%]	Schlamm [%]
Probe 1	0,13	0,7	0,12	0,09	0,09	0,12
Probe 4	0,19	0,14	0,16	0,17	0,12	0,17
Probe 11	--	--	0,1	1,03	0,16	1,05
Probe 12	--	--	0,06	0,06	0,05	0,06

Nach der Entcarbonisierung finden sich von den durch Kalkhydrate eingetragenen Aluminiumgehalten folgende Anteile in den Modellwässern wieder:

- Modellwasser I: 80 %
- Modellwässer II und III:  $\leq 45\%$

Der Vergleich der Verteilung der Aluminiumgehalte einzelner Proben auf Schlamm und Filtrat in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Wasserqualitäten der Modellwässer offenbart eine Abnahme der Aluminiumgehalte im Filtrat mit zunehmender Säurekapazität (Tabelle 5).

Eisen wird nach Entcarbonisierung aller drei Wässer ausschließlich im Schlamm gefunden. Magnesium verhält sich ähnlich wie Aluminium und zeigt eine verminderte Löslichkeit mit zunehmender Säurekapazität. Die Konzentration von Magnesium liegt stets unter 1 mg/l. Die Mangangehalte der Kalkhydrate befinden sich zu 100 % im Schlamm. Die Siliciumgehalte der Kalkhydrate werden bei Modellwasser I bis zu 80 %, bei Modellwasser II bis zu 75 % und bei Modellwasser III bis zu 55 % im Filtrat ermittelt.

Die Ergebnisse der Entcarbonisierungsversuche hinsichtlich der Verteilung der Schwermetalle auf Schlamm und Filtrat machen deutlich, daß sich die Kupfer-, Nickel- und Bleigehalte der eingesetzten Hydrate unabhängig von der Säurekapazität der Modellwässer vollständig im Schlamm wiederfinden. Die Chromgehalte der Kalkhydrate lösen sich bis zu 70 % während der Entcarbonisierung, zeigen aber keine Abhängigkeit von der Wasserqualität. Dabei bewegen sich die Analysenwerte für Chrom von 0,2  $\mu\text{g/l}$  bis 1,2  $\mu\text{g/l}$ .

### 3.3 Versuche bei unterschiedlichen pH-Werten

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Löslichkeit der Nebenbestandteile in Abhängigkeit vom angestrebten pH-Wert des entcarbonisierten Wassers getestet. Es wurden sechs Entcarbonisierungsversuche mit Modellwasser II und der Kalkprobe 7 bei pH-Werten zwischen pH 8 und pH 10,5 durchgeführt.

Die Verteilung der Nebenbestandteile auf Filtrat und Schlamm zeigt Bild 3.

Die Löslichkeit von Aluminium ist abhängig vom pH-Wert des entcarbonisierten Wassers. Sie erhöht sich von 35 % bei pH 8,0 auf 50 % bei pH 10 bzw. pH 10,5. Von pH 8 bis pH 9 lösen sich ca. 5 % des Eisengehaltes des eingesetzten Hydrates. Ab pH 9,5 geht Eisen zu 100 % in den Schlamm über. Die Löslichkeit

von Magnesium verringert sich ebenfalls mit zunehmendem pH-Wert von 75 % bei pH 8,0 auf 15 % ab pH 9,5 bis pH 10,5. Mangan wird, unabhängig vom pH-Wert der Entcarbonisierung, komplett im Schlamm fixiert.

## 4. Großtechnische Versuche

### 4.1 Beschreibung der Wasserwerke

Die großtechnischen Versuche wurden an drei Wasserwerken am Niederrhein durchgeführt.

Das Wasserwerk I bereitet Brauchwasser auf. Die Entcarbonisierung erfolgt bei einem pH-Wert von 9,8, der aufgrund des Korrosionsschutzes erwünscht ist. Die Wasserwerke II und III bereiten Trinkwasser auf.

In Wasserwerk II wird die Entcarbonisierung nicht nur zur Verringerung der Härte, sondern vielmehr zur Senkung der Nickelkon-

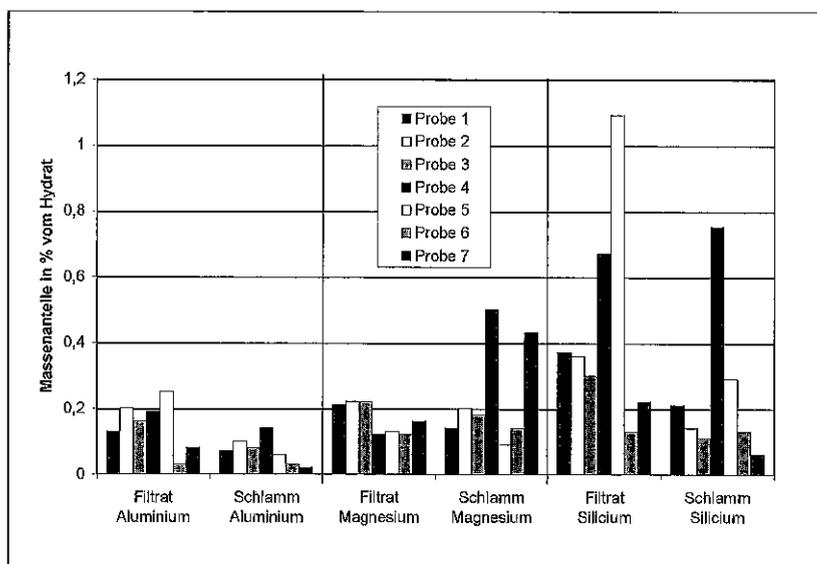


Bild 2: Verteilung der Nebenbestandteile bei Entcarbonisierung von Modellwasser I

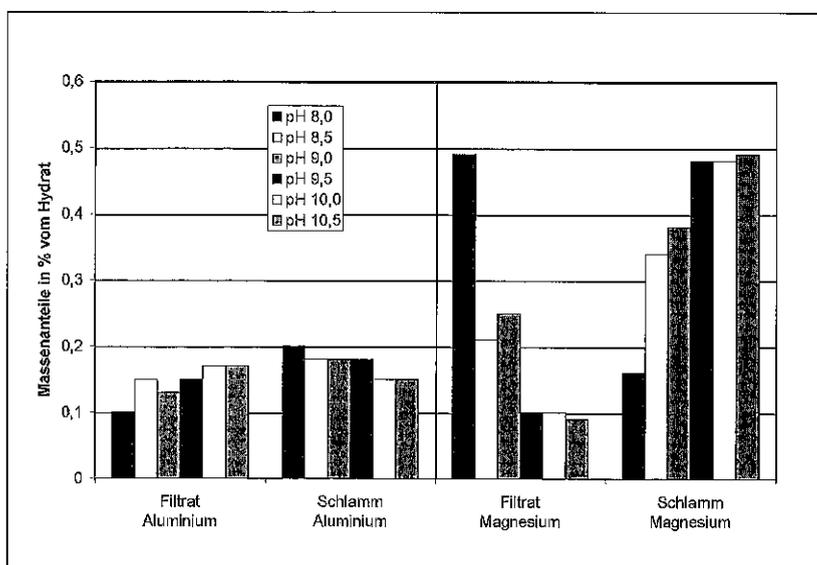


Bild 3: Verteilung von Aluminium und Magnesium bei der Entcarbonisierung mit unterschiedlichen pH-Werten

(Grafik: Bundesverband Dt. Kalkindustrie)

(Grafik: Bundesverband Dt. Kalkindustrie)

Tabelle 6: Kenndaten der drei Wasserwerke

Kenndaten	Wasserwerk I	Wasserwerk II	Wasserwerk III
GH Zulauf (mmol/l)	2,0	2,7	5,0
GH Ablauf (mmol/l)	0,6	2,0	3,5
K <sub>S</sub> Zulauf (mmol/l)	4,0	2,6	6,7
K <sub>S</sub> Ablauf (mmol/l)	1,2	1,0	3,7
K <sub>B</sub> Zulauf (mmol/l)	--	1,4	1,3
K <sub>B</sub> Ablauf (mmol/l)	--	--	0,2
pH-Wert Zulauf	7,1	5,9	7,0
pH-Wert Ablauf	9,8	9,4	7,7
Reaktordurchsatz (m <sup>3</sup> /h)	70	190-200	250-500

GH = Gesamthärte, K<sub>S</sub> = Säurekapazität, K<sub>B</sub> = Basekapazität

zentration im Rohwasser durchgeführt. Vorliegende Versuchsergebnisse [15] aus Wasserwerk II zeigen, daß bei pH-Werten von 9,0 bis 9,5 eine Abnahme der Nickelkonzentration im Wasser um bis zu 90 % zu erreichen ist.

In Wasserwerk III wird das entcarbonisierte Wasser nach Verlassen des Reaktors mit Sauerstoff angereichert. Der pH-Wert wird anschließend durch CO<sub>2</sub>-Anreicherung abgesenkt. Die Kenndaten der drei Wasserwerke sind in Tabelle 6 beschrieben.

#### 4.2 Bilanzierung

Im Rahmen der großtechnischen Versuche wurden in den einzelnen Wasserwerken folgende Proben entnommen: Rohwasser vor Eintritt in den Reaktor, Reinwasser nach dem Filter, Schlamm nach der Filterspülung, Pellets aus dem laufendem Betrieb sowie Kalkmilch. Die Bilanzierung des Prozesses erfolgte durch die Berechnung der Kalkhydratzugabe. In die stöchiometrische Reaktionsgleichung gehen die K<sub>S</sub>- und K<sub>B</sub>-Werte des Rohwassers und Reinwassers ein. Die Schlamm- und Pel-

letmengen wurden anhand der statistischen Jahresdaten ermittelt.

Da das eingesetzte Kalkhydrat zur Neutralisation der freien Kohlensäure und zur Bindung der Hydrogencarbonationen verbraucht wird, läßt sich der Verbrauch von Kalkhydrat aus den K<sub>S4,3</sub>-Werten und den K<sub>B8,2</sub>-Werten wie folgt berechnen:

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{ [mg/l]} = (\text{K}_{\text{B8,2}}(\text{Rohwasser}) - \text{K}_{\text{B8,2}}(\text{Reinwasser}) + (\text{K}_{\text{S4,3}}(\text{Rohwasser}) - \text{K}_{\text{S4,3}}(\text{Reinwasser}))/2) \cdot 74,08 \text{ [mg/mmol]}$$

K<sub>B8,2</sub> Basekapazität bis pH 8,2 in mmol/l

K<sub>S4,3</sub> Säurekapazität bis pH 4,3 in mmol/l

Die Bilanz über das komplette System erfolgt über die Roh- und Trinkwasseranalyse.

Zur Bilanzierung der Nebenbestandteile wird der Gehalt an Nebenbestandteilen und Spurenelementen in Kalk, Rohwasser und Reinwasser bestimmt. Die Summe aus den Gehalten des Rohwassers und der durch den Kalk eingetragenen Menge an Nebenbestandteilen und Spurenelementen wird den Gehalten im Trinkwasser gegenübergestellt. Die Differenz

aus diesen beiden Werten entspricht dem Gehalt an Nebenbestandteilen und Spurenelementen, die den Pellets bzw. dem Filterschlamm zuzuordnen sind.

Die Verteilung der Nebenbestandteile und Spurenelemente auf Trinkwasser, Schlamm und Pellets der drei Wasserwerke zeigt Tabelle 7.

Beim Lösungsverhalten von Eisen, Mangan und Silicium werden ähnliche Resultate wie in den Laborversuchen verzeichnet. Die durch die Kalkhydrate eingebrachten Mengen dieser Elemente gehen vollständig in den Schlamm über.

Bei Magnesium und Sulfat gestaltet sich die Betrachtung in bezug auf die Löslichkeit während der Entcarbonisierung schwierig, da die Gehalte im Rohwasser die durch das Kalkhydrat eingetragenen Mengen sehr deutlich übersteigen.

Die Gehalte an den toxischen Elementen Nickel, Kupfer, Chrom und Blei, die durch die Kalkmilch eingetragen werden, gehen nach den Messungen in den Wasserwerken vollständig in Schlamm und Pellets über. Daher ist es möglich, mit dem Verfahren der Schnellentcarbonisierung diese Elemente aus dem Wasser zu entfernen.

Die Bilanzen für Arsen von Wasserwerk I und II lassen erkennen, daß sich das in das System durch Kalkmilchzugabe eingetragene Arsen zu 100 % in Schlamm und Pellets wiederfindet. Gleiche Ergebnisse konnten auch durch die Laborversuche bestätigt werden. Beim Wasserwerk III wurde die Arsen-Konzentration geringfügig auf 0,3 µg/l (Grenzwert TVO 10 µg/l) erhöht. Möglicherweise hat hier der niedrige pH-Wert des Reinwassers zur Erhöhung der Löslichkeit von Arsen beigetragen.

#### 5. PAK- und PCB-Messungen

Die Trinkwasserverordnung [9] sowie die EG-Trinkwasserrichtlinie [10] schreiben für die Summenparameter polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bzw. polychlorierte Biphenyle (PCB) Höchstwerte von 0,2 mg/m<sup>3</sup> bzw. 0,5 mg/m<sup>3</sup> Trinkwasser vor. Um auszuschließen, daß diese Stoffe mit Kalkprodukten in das Trinkwasser gelangen, wurden insgesamt 10 Proben untersucht.

In verschiedenen Proben (Wasserproben, Schlamm, Pellets) konnten keine nachweisbaren Konzentrationen ermittelt werden. Die Bestimmungsgrenzen lagen in Feststoffen für PCB bei 0,01 mg/kg und für PAK bei 0,02 mg/kg sowie bei 0,05 mg/m<sup>3</sup> bei Wasserproben.

Tabelle 7: Bilanzierung der Stoffströme in den drei Wasserwerken

Parameter	Wasserwerk I		Wasserwerk II		Wasserwerk III	
	Eintrag Kalkmilch [%]	Austrag Schlamm/ Pellets [%]	Eintrag Kalkmilch [%]	Austrag Schlamm/ Pellets [%]	Eintrag Kalkmilch [%]	Austrag Schlamm/ Pellets [%]
Mg	4,5	0,3	1,9	0	7,1	16
Al	85	52	57	57	96	100
Si	7,3	3,7	2,2	4,4	16	14
Fe	63	83	12	100	22	100
SO <sub>4</sub>	0,5	0	0,04	0	0,5	1,9
Mn	60	60	8,3	100	6,0	100
Hg	0	100	0	0	-	-
As	26	26	4,8	40	46	14
Zn	-	-	95	100	100	97
Pb	4,2	42	17	54	100	100
Cd	0	0	0	100	0	100
Ni	100	100	0,3	73	27	44
Cu	6,1	100	0,3	15	38	70
Cr	22	42	11	100	100	100

## 6. Zusammenfassung

Die Aufbereitung von Trinkwasser durch Schnellentcarbonisierung hat in den vergangenen Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen und erfordert qualitativ hochwertige Kalkprodukte. Die Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V. hat gemeinsam mit der Deutschen Kalkindustrie im Rahmen dieses durch die AiF geförderten Forschungsvorhabens den Verbleib der Nebenbestandteile und der toxischen Spurenelemente aus Kalkprodukten für die Trinkwasseraufbereitung überprüft und den Eintrag toxischer organischer Verbindungen untersucht.

An drei Modellwässern wurde in Laborversuchen das Lösungsverhalten von Nebenbestandteilen und Spurenelementen bei der Entcarbonisierung untersucht. Insbesondere gibt eine Bilanzierung unter Berücksichtigung der durch die Kalkprodukte eingebrachten Stoffe Aufschluß über die Verteilung in Filtrat und Schlamm.

Die Übertragung der in den Laborversuchen gewonnenen Erkenntnisse auf die Wasseraufbereitung durch Schnellentcarbonisierung im technischen Maßstab gelingt unter Festlegung auf bestimmte Bewertungsparameter und unter Beachtung der Betriebsweisen der untersuchten Wasserwerke.

Umfangreiche Untersuchungen an Kalkhydraten, Wasser- und Pelletproben aus den Wasserwerken zu möglichen PAK- und PCB-Belastungen des Trinkwassers zeigten keine nachweisbaren Konzentrationen dieser Substanzgruppen an.

## 7. Danksagung

Wir danken Dipl.-Ing. D. Stetter, IWW, sowie Dr. S. Luger und Dipl.-Ing. H.-G. Brendl, Schäfer Kalk, Dr. U. Giltzau, Kalkwerk Oetelshofen, L. Reinery, Rheinische Kalksteinwerke, und Dipl.-Ing. P. Schmidt, RWK Kalk AG, 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 10345N durchgeführte Forschungsvorhaben gefördert hat.

## Literaturhinweise

- [1] PESCHEN, N. (1985): Muß Trinkwasser hart sein? - Chemie-Technik, 14 (1985), Heft 6, S. 126-128
- [2] STETTER, D. & OVERATH, H. (1996): Stand und neuere Entwicklungen bei der zentralen chemischen Enthärtung von Trinkwasser. - *bbr Wasser und Rohrbau*, 03/96 und 04/96, Verlagsgesellschaft R. Müller, Köln
- [3] REINERY, L. (1995): Optimierte Schnellentcarbonisierung von Trink- und Brauchwasser mit gebrauchsfertiger »feindisperser« Kalkmilch. - Vortrag anlässlich Ausstellerseminar ENVITEC '95
- [4] BRENDL, H.-G. (1995): Optimierung einer Schnellentcarbonisierung in der Trinkwasseraufbereitung mit hochreaktiver Kalkmilch. - Vortrag anlässlich Ausstellerseminar ENVITEC '95
- [5] SCHIFFNER, H.-M., HERBST, B. & MEHLING, CH. (1999): Bestimmung der Reaktivität von Kalkprodukten für die Trinkwasseraufbereitung. - *bbr Wasser und Rohrbau*, 07/99, S. 26-31, Verlagsgesellschaft R. Müller, Köln
- [6] STETTER, D., BEFORTH, H., KEMOUGNE, D., FÖRSTER, E. & OVERATH, H. (1987): Sedimentationsstabile Kalkmilch - ein neuer Weg zur Trinkwasser-Entsäuerung. - *bbr Wasser und Rohrbau*, 11/87, S. 409-414, Verlagsgesellschaft R. Müller, Köln

- [7] BEFORTH, H. (1990): Feindisperse Kalkmilch - praktische Fortschritte zur Trinkwasseraufbereitung. - *bbr Wasser und Rohrbau*, 11/90, S. 556-562, Verlagsgesellschaft R. Müller, Köln
- [8] BEFORTH, H. (1994): Zentrale Trinkwasserenthärtung mittels Schnellentcarbonisierung mit Kalk. - *bbr Wasser und Rohrbau*, 08/94, S. 28-32, Verlagsgesellschaft R. Müller, Köln
- [9] Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe. (Trinkwasserverordnung- TrinkwV) vom 12.12.1990, BGBl, (1990) I, S. 2612-2629
- [10] Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (80/778/EWG). Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft Nr. L 229 vom 30. August 1980, S. 11-29
- [11] Verordnung über das Inverkehrbringen von Zusatzstoffen und einzelnen wie Zusatzstoffe verwendeten Stoffe. (Zusatzstoff-Verkehrsverordnung-ZVerkV) vom 10. Juli 1984 BGBl (1984), S. 897 ff.
- [12] prEN-12518: Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Weißkalk, 1997, Beuth Verlag, Berlin
- [13] HERBST, B. & SÖLTER, K. (1999): Neue Richtlinien, neue Normen - Trinkwasseraufbereitung mit Kalk. - Vortrag Essener Tagung, 8. März 1999, Aachen
- [14] WITTNEBEN, N. (1978): Untersuchungen zur Reaktionsfähigkeit und Viskosität wäßriger Kalksuspensionen. - Forschungsbericht Nr. 3/78, Forschungsgemeinschaft der Deutschen Kalkindustrie e.V., Köln
- [15] STETTER, D. & OVERATH, H. (1990): Einsatz von Fällung, Flockung und Filtration zur Entfernung von metallischen Spurenstoffen aus Wasser. - Fünftes Mühlheimer Wassertechnisches Seminar an der Gesamthochschule der Universität Duisburg am 6. Dezember 1990