

Spurenstoffentfernung aus weichen Brunnenwässern – Maximierung der Ausbeute und Minimierung der Einsatzmenge an Antiscalants beim Betrieb einer Umkehrosmoseanlage

Kurzfassung des Abschlussberichtes

***Dieses Projekt wurde durch den Innovationsfond Klima- und
Wasserschutz der badenova gefördert.***

Auftraggeber Offenburger Wasserversorgung GmbH

Auftragnehmer DVGW-Technologiezentrum Wasser

Bearbeiter Dipl.-Ing. D. Bethmann

Dr. Ing. U. Müller

Dr. Ing. G. Baldauf

Karlsruhe im Oktober 2012

Einleitung

Die Offenburger Wasserversorgung GmbH (OWV) stellt derzeit Überlegungen an, welche Maßnahmen hinsichtlich des Rohwassermanagements und/oder verfahrenstechnisch im Wasserwerk „Am Sägeteich“ erforderlich sind, um die Trinkwasserversorgung der Stadt Offenburg auch in Zukunft qualitativ und quantitativ sicher zu stellen. Eine umfassende Gefährdungsanalyse wurde bereits in dem Bericht „Gefährdungsabschätzung für das Wasserwerk „Am Sägeteich“, Offenburg und mögliche Konsequenzen für die Aufbereitung“ (TZW Karlsruhe, Oktober 2008) vorgenommen. Danach ist sowohl im Wasserschutzgebiet des Wasserwerks „Am Sägeteich“ als auch im Einzugsgebiet der Kinzig oberhalb von Offenburg eine Vielzahl von Gefährdungen für das Grundwasser vorhanden. Ferner können neben den bestehenden Gefährdungen künftige Risiken nicht außer Acht gelassen werden, bspw. durch bereits genehmigte bzw. planfestgestellte (Bau)-Vorhaben. Die Folgen dieser Risiken manifestierten sich bereits in den vergleichsweise hohen Konzentrationen an N,N-Dimethylsulfamid (DMS), einem PSM-Metaboliten, der seit 2007 in allen Brunnenwässern des Gewinnungsgebietes des Wasserwerkes „Am Sägeteich“ vorgefunden wird.

Im Bericht zur „Gefährdungsabschätzung für das Wasserwerk „Am Sägeteich“, Offenburg und mögliche Konsequenzen für die Aufbereitung“ wurden zwei Möglichkeiten skizziert, wie den Risiken begegnet werden könnte und die daher zur weiteren Untersuchung empfohlen worden sind. Bei Variante 1 wurde vorgeschlagen, die Spurenstoffe unter Beibehaltung des derzeitigen Brunnenmanagements durch Kornaktivkohlefiltration zu entfernen, sofern dies unter vertretbarem wirtschaftlichen Aufwand gelingt. Bei Variante 2 wurde die Behandlung der mikrobiell belasteten Grundwässer mittels Ultrafiltration empfohlen. Anschließend sollte das Rohwasser im Vollstrom einer Niederdruckumkehrosmose (LPRO) zur Spurenstoffentfernung unterzogen werden. Die Schwerpunkte des durchgeführten Projektes bestanden daher in Untersuchungen zur Spurenstoffentfernung durch Kornaktivkohle und LPRO. Da DMS in allen Brunnenwässern vorgefunden wird, wurde diese Substanz, die mit herkömmlichen Verfahren nur unzureichend aus dem Rohwasser eliminiert werden kann, als surrogate-Parameter betrachtet. Zur Erweiterung des analytischen Spektrums wurde zeitweise der Komplexbildner EDTA dotiert, eine Verbindung, die in Spuren im Rohwasser des Gewinnungsgebietes Sägeteich bereits nachgewiesen wurde.

Entfernung von Spurenstoffen mittels Kornaktivkohlefiltration

Die Untersuchungen zur Entfernung von vergleichsweise polaren Spurenstoffen mittels Kornaktivkohlefiltration unter Verwendung dreier in Frage kommenden Aktivkohlen F 300, CC 8 x 30 und GAC 1240 EN zeigten, dass weder DMS noch EDTA mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand zurückgehalten werden können. Wirtschaftlich vertretbar bedeutet, dass eine Beladung der Kohlen von mehr als 30 m³ Wasser pro kg Aktivkohle erreicht wird, bevor die Zielsubstanz im Filtrat durchbricht, d.h. analytisch nachweisbar ist. Bei den drei eingesetzten Aktivkohlen erfolgte der Durchbruch von DMS bereits nach 1-2 m³/kg, bei EDTA nach etwa 5 m³/kg, bei Verwendung der Aktivkohle CC 8 x 30 etwa 15 m³/kg. Beispielhaft ist in Abbildung 1 die Durchbruchkurve für DMS dargestellt.

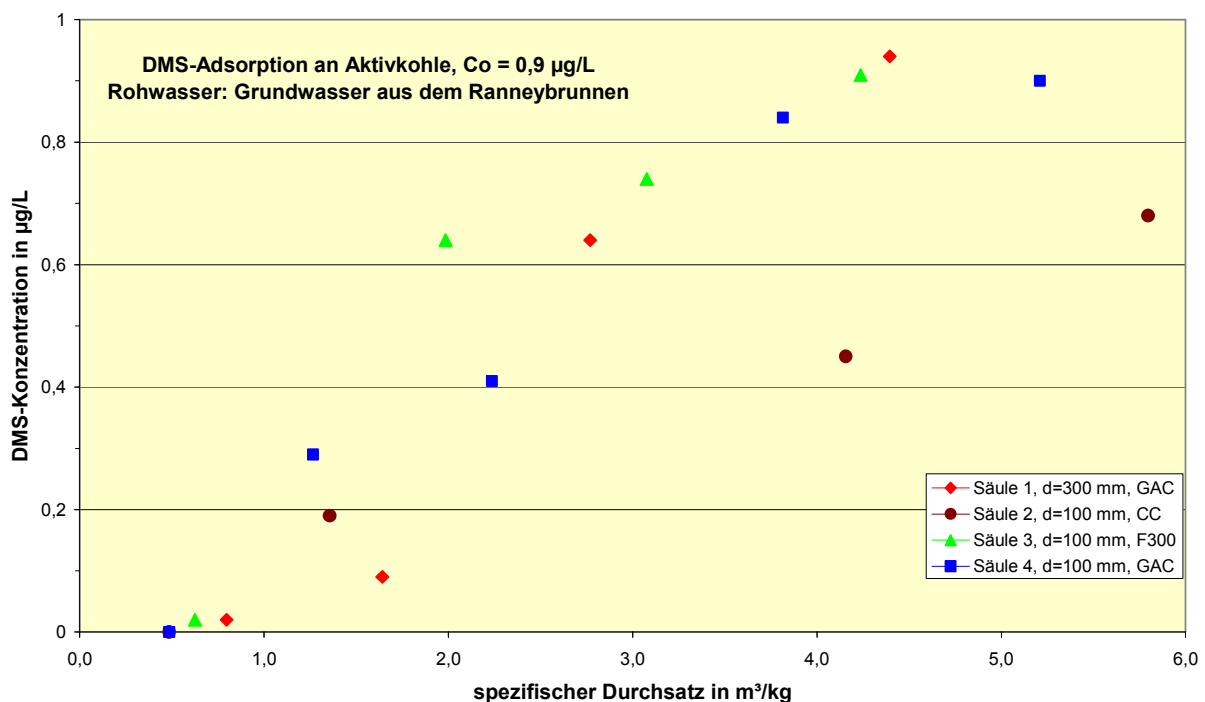


Abbildung 1: DMS-Konzentration im Ablauf verschiedener Aktivkohlefilter, Zulaufkonzentration = 0,9 µg/L DMS

Zur Prüfung, inwiefern diese schlechte Entfernbarekeit in erster Linie durch den organischen Hintergrund (DOC) im Rohwasser beeinflusst wird, wurde in einer weiteren Projektphase die Adsorbierbarkeit der beiden Zielsubstanzen untersucht, nachdem der DOC zuvor mittels Nanofiltration weitestgehend aus dem Rohwasser entfernt worden ist. Nach den erzielten Ergebnissen führt die Entfernung des DOC aus dem Wasser nicht zu einer Verlängerung der Filterlaufzeit bei der Adsorption von DMS. Hinsichtlich der

Adsorbierbarkeit von EDTA an Aktivkohle zeigte sich ein anderes Bild. Hier wurden nach DOC-Entfernung spezifische Beladungen von mehr als 50 m³/kg erzielt.

Aufgrund der begrenzten Projektlaufzeit konnten die maximal möglichen Beladungen nicht ermittelt werden. Dieses Ergebnis belegt, dass im Einzelfall eine Verfahrenskombination bestehend aus Nanofiltration und Aktivkohlefiltration zur Spurenstoffentfernung eingesetzt werden kann. Für die Offenburger Wasserversorgung kommt diese Verfahrenstechnik jedoch nicht in Frage.

Entfernung von Spurenstoffen mittels Niederdruckumkehrosmoseanlage

Die im Rahmen der zentralen Projektphase durchgeführten Untersuchungen zur Spurenstoffentfernung mittels LPRO zeigten, dass sowohl DMS als auch EDTA mit Wirkungsgraden deutlich > 90 % aus Wasser entfernt werden können. Dies gelang nahezu unabhängig von der Ausbeute, die zwischen 80 % und 90 % variiert wurde. Aufgrund des relativ weichen Wassers wurde angestrebt, den Betrieb der Umkehrosmoseanlage möglichst ohne Zugabe von Antiscalants zu realisieren, die häufig zur Komplexierung der Härtebildner erforderlich sind.

Für die vier folgenden Randbedingungen gelang ein stabiler Anlagenbetrieb über einen Zeitraum von 4 Wochen:

- ◆ Ausbeute = 80 %, ohne Dosierung von Säure oder Antiscalant
- ◆ Ausbeute = 85 %, mit Dosierung von ca. 50 mg/L CO₂ (pH = 6,15), ohne Antiscalant
- ◆ Ausbeute = 90 % mit Dosierung von Polycarboxylaten; 1,0 mg/L Wirkstoff (Handelsprodukt Osmotech 1200, Fa BKG)
- ◆ Ausbeute = 90 % mit Dosierung von Polyacrylsäure 0,8 mg/L Wirkstoff (Handelsprodukt RPI2100, Fa. Toray)

In einem nachfolgend durchgeführten Langzeitversuch gelang bei einer Ausbeute von 80 % ein stabiler Anlagenbetrieb über den gesamten Versuchszeitraum von 5 Monaten ohne einen Anstieg des Transmembrandruckes, wie Abbildung 1 zeigt.

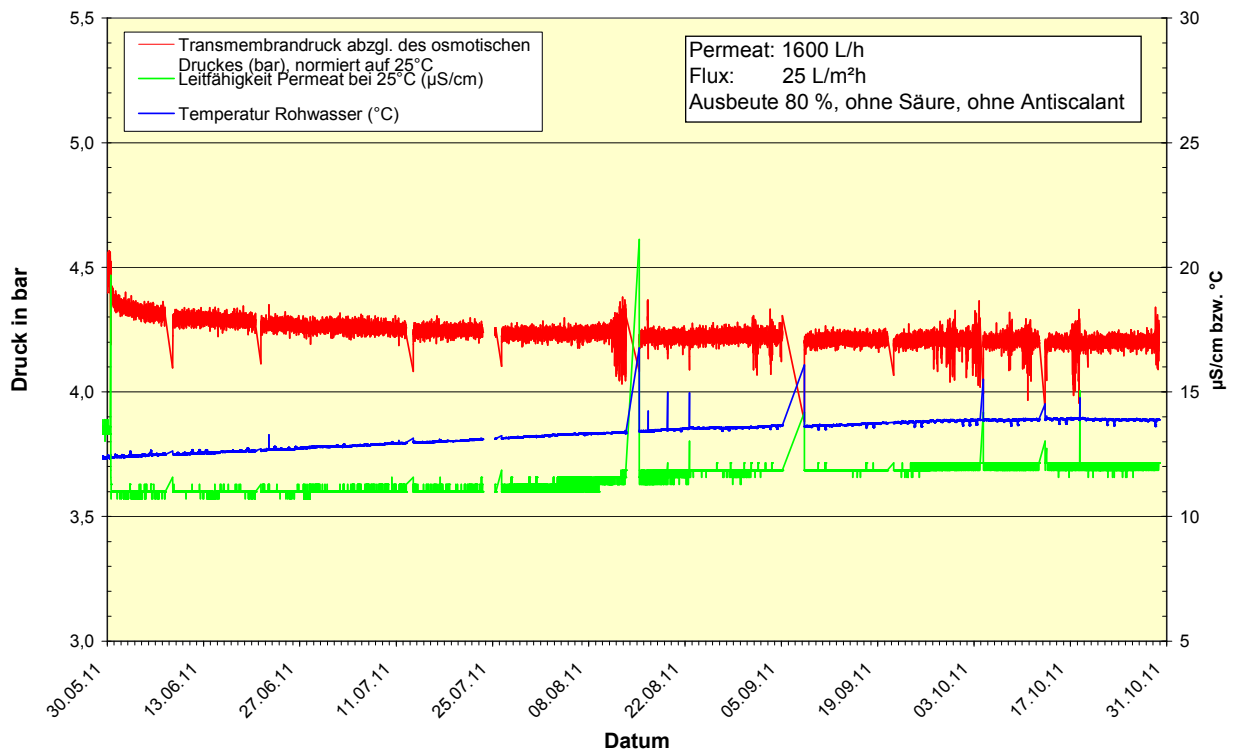


Abbildung 1: Transmembrandruck, Leitfähigkeit im Permeat und Rohwassertemp. über Versuchsdauer; Ausbeute = 80 %, ohne Zugabe von Säure oder Antiscalant

Allerdings wurden bei EDX-Untersuchungen der verwendeten Membrane silizium- und aluminiumhaltige Ablagerungen darauf festgestellt. Eine Extrapolation der anhand des fünfmonatigen Versuchslaufes auf die übliche Membranstandzeit von drei Jahren ist nicht ohne Weiteres möglich. Allerdings geben die Ergebnisse Anlass zu der Annahme, dass ein mehrjähriger Betrieb der LPRO Membrananlage mit 80 % Ausbeute ohne Dosierung von Zusatzstoffen möglich sein sollte, wobei hier eine halbjährliche chemische Reinigung zu empfehlen ist.

Bei der LPRO werden abgesehen von gasförmig gelösten Bestandteilen wie bspw. Kohlendioxid ungelöste sowie auch weitestgehend die gelösten, d.h. auch die ionischen Bestandteile wie Calcium, Magnesium und Neutralsalze aus dem Rohwasser entfernt.

Bevor das Permeat aus der LPRO als Trinkwasser verteilt werden kann, bedarf es daher einer Nachbehandlung. Im Wasserwerk „Am Sägeteich“ kommen zwei Verfahren in Frage: die Teilstrombehandlung über Calciumcarbonat mit nachfolgender mechanischer Entsäuerung (Variante 1) sowie die Vollstrombehandlung über dolomitischen Material (Variante 2).

Der wesentliche Unterschied besteht in den Calcium- und Magnesiumkonzentrationen. Während es sich bei Variante 1 um ein reines Calciumhydrogencarbonatwasser handelt,

enthält das Wasser der Variante 2 neben Calcium auch Magnesium. Ausgewählte Parameter der zu erwartenden Trinkwasserbeschaffenheit zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Trinkwasserbeschaffenheiten im WW Am Sägeteich nach LPRO und zwei verschiedenen Nachbehandlungen

		Variante 1	Variante 2
Parameter	Einheit		
pH-Wert (14 °C)	-	7,8	7,8
Säurekapazität bis pH = 4,3 (14 °C)	mmol/L	1,2	1,4
Basekapazität bis pH = 8,2 (14 °C)	mmol/L	0,04	0,04
Härte (Summe Ca- u. Mg-Ionen)	mmol/L	0,58	0,66
Härte	° dH	3,2	3,7
Calcitlösekapazität	mg/L	3-4	5
Calcium	mg/L	22	13
Magnesium	mg/L	< BG	8
Natrium	mg/L	1,8	1,8
Kalium	mg/L	< BG	< BG
Chlorid	mg/L	< BG	< BG
Nitrat	mg/L	0,8	0,8
Sulfat	mg/L	< BG	< BG
N,N-Dimethylsulfamid	µg/L	0,02	0,02
S1	-	0,01	0,01
S2	-	< 1	< 1
S3	-	> 1,5	>1,5

Die entstehenden Kosten für die Nachbehandlung sind vergleichbar. Für beide Nachbehandlungen können die im Wasserwerk Am Sägeteich vorhandenen Filter verwendet werden, ggf. muss die Verrohrung angepasst werden.

Die Ableitung des Konzentrates aus der LPRO kann in die Vorflut oder in den Kanal erfolgen. Die Ableitung in die Vorflut ist zu bevorzugen, da dies ohne zusätzliche Kosten erfolgen kann, sofern diese Vorgehensweise behördlich genehmigt wird. Für die Konzentratableitung in den Kanal würden je nach Anlagenausbeute Kosten zwischen 0,22 und 0,44 €/m³ Trinkwasser resultieren.

Bei Realisierung der LPRO zur Spurenstoffentfernung wird insgesamt folgende Vorgehensweise empfohlen:

Die LPRO-Anlage sollte bei der Vorplanung auf Ausbeuten bis zu 90 % ausgelegt und mit allen Vorrichtungen zur Dosierung von Antiscalant ausgestattet werden. Es sollte ein Antrag auf Einleiten des Konzentrates in die Vorflut (Mühlbach) für beide Betriebsweisen (80 % Ausbeute ohne Dosierung sowie 90 % Ausbeute mit Antiscalantdosierung) gestellt werden. Die entsprechende Behörde sollte im Hinblick auf das Genehmigungsverfahren möglichst frühzeitig eingebunden werden. Falls ein Betrieb mit Antiscalantdosierung nicht genehmigungsfähig sein sollte, kann die Anlage u.a. durch Veränderungen bei der Verrohrung auf eine Ausbeute von 80 % konzipiert werden.

Eine Kostenschätzung ergab, dass für die LPRO inkl. Nachbehandlung mit zusätzlichen Kosten im Bereich von 0,3 €/m³ Trinkwasser zu rechnen ist. Falls das Konzentrat in den Kanal abgeführt werden muss, erhöhen sich die Kosten weiter um mindestens 0,22 €/m³. Zur Sicherstellung einer zukunftssicheren Trinkwasserversorgung wurde zur Behandlung der mikrobiell verunreinigten Wässer aus den Brunnen C, D, G und H vor der Spurenstoffentfernung eine Ultrafiltration empfohlen. Für diese Ultrafiltrationsanlage werden Kosten in Höhe von ca. 0,1 €/m³ abgeschätzt.

Aufgrund der weitestgehenden DOC-Eliminierung durch LPRO ist es nicht auszuschließen, dass es nach einer Umstellung der Trinkwasserbeschaffenheit im Kaltwasser zu einer erhöhten Häufigkeit von Kupferkorrosion (Lochfraß) kommt. Dies kann in Hausinstallationen auftreten, in denen die Kupferinstallation nicht nach den Regeln der Technik erfolgte. Insgesamt weisen die Korrosionsparameter S1, S2 und S3 jedoch günstige Werte auf.

Fazit

Insgesamt ist festzustellen, dass die Aufbereitungstechnik im Wasserwerk Am Sägeteich so erweitert werden kann, dass die Trinkwasserversorgung der Stadt Offenburg auch zukünftig gewährleistet ist. Für diese Erweiterung entstehen dem Verbraucher zusätzliche Kosten in der Größenordnung von mindestens 0,4 €/m³.

Karlsruhe im Oktober 2012

gez. Baldauf
i.V. Dr. Ing. G. Baldauf

gez. Bethmann
i.A. Dipl.-Ing. D. Bethmann