

Modell zur Beschreibung des Einflusses von Veränderungen im Rohwasser auf den Flockungsmittelbedarf und die Produktivität bei der Trinkwasseraufbereitung

Produkt 3.2.3b

Datum: 20. Dezember 2012

TP 3.2.3 - Wasserversorgung

TP-Leiter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Uhl
Professur Wasserversorgung
Institut für Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft
Technische Universität Dresden

Bearbeiter: Dr.-Ing. Irene Slavik
Professur Wasserversorgung
Institut für Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft
Technische Universität Dresden

Kontakt: Dr.-Ing. Irene Slavik
Professur Wasserversorgung
Institut für Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft
Technische Universität Dresden
01062 Dresden
Tel.: 0351-463 34687
Fax: 0351-463 42546
E-Mail: irene.slavik@tu-dresden.de

REGKLAM

Entwicklung und Erprobung eines Integrierten Regionalen Klimaanpassungsprogramms für die Modellregion Dresden

Gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung
Förderkennzeichen: 01 LR 0802

Koordination: Leibniz-Institut für ökologische Raumentwicklung e. V. (IÖR)
Weberplatz 1, 01217 Dresden
Projektleiter: Prof. Dr. Dr. h. c. Bernhard Müller

www.regklam.de

Inhaltsverzeichnis

1. Problemstellung und Zielsetzung	3
2. Material und Methoden	4
3. Ergebnisse und Diskussion	6
4. Schlussfolgerungen	8
Literatur	9

1. Problemstellung und Zielsetzung

Etwa seit Beginn der 1990er Jahre ist in europäischen Oberflächengewässern ein Anstieg an natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen (NOM) zu verzeichnen. Diese steigenden Gehalte organischer Substanzen werden unter anderem auf klimatische Veränderungen zurückgeführt. So wird von einer verstärkten Biomassebildung aufgrund verlängerter Vegetationsperioden und sich verringernder Anzahl an Frosttagen als Folge der globalen Erderwärmung ausgegangen. Aufgrund der ebenfalls prognostizierten Zunahmen hydrologischer Extremsituationen, wie z. B. Starkregenereignisse nach Hitze- und Trockenperioden, kann es durch Abspülungen und Ausschwemmungen zu verstärkten Einträgen dieser organischen Stoffe in Oberflächengewässer kommen.

Als Folge veränderter Rohwasserbeschaffenheit ergeben sich weitreichende Konsequenzen für die Trinkwasseraufbereitung und -verteilung. So können steigende Gehalte und Veränderungen in der Zusammensetzung natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe die Flockung und Filtration erheblich beeinträchtigen. Zunahmen der organischen Belastung erfordern deutliche Steigerungen bei der Flockungsmitteldosierung, um auch weiterhin eine Überführung gelöster, fein suspendierter und kolloidal vorliegender Wasserinhaltsstoffe in eine abscheidbare Form zu gewährleisten. Ansteigende Flockungsmittelzugabemengen haben wiederum zur Folge, dass sich Filterlaufzeiten und somit Spülintervalle verkürzen, resultierend in Zunahmen der benötigten Spülwasser- und anfallenden Schlammengen. Darüber hinaus kann die Aufbereitung durch eine verschlechterte Flockenbildung und eine höhere Scheranfälligkeit der Flocken als Folge steigender Konzentrationen gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe beeinträchtigt werden. Nimmt die Aufbereitungsleistung ab, so erhöhen sich der Bedarf an Desinfektionsmitteln, die Bildungspotenziale für unerwünschte Desinfektionsnebenprodukte und die Wiederverkeimungsneigung im Wasserverteilungsnetz.

Aufgrund dieser Sachverhalte sehen sich Wasserversorger verstärkt mit einem Anstieg der Betriebs- und Entsorgungskosten sowie mit einer sowohl kurzzeitig auftretenden als auch längerfristigen Verschlechterung der Trinkwasserqualität konfrontiert. Um auf klimabedingte Schwankungen in der Rohwasserqualität zeitnah und in ausreichendem Maße reagieren zu können ist eine Anpassung der Wasseraufbereitung unumgänglich. Dafür gilt es, Anpassungsstrategien zu entwickeln, die es Wasserversorgungsunternehmen ermöglichen, die Auswirkungen der erwarteten klimatisch bedingten Veränderungen zu kompensieren und die Trinkwasserversorgung ohne Qualitätsminderung bei minimalem Kostenaufwand abzusichern.

Um die Aufbereitungsleistung hinsichtlich Entfernung organischer Wasserinhaltsstoffe (als DOC) erfassen, beschreiben und bewerten zu können, wurde im Rahmen des REGKLAM-Teilprojekts 3.2.3 „Wasserversorgung“ das Produkt 3.2.3b entwickelt. Dieses beinhaltet ein semi-empirisches Modell zur Berechnung des Restgehaltes an DOC bzw. des DOC-Entfernungsgrades für die Aufbereitung mittels Flockung. Das Produkt soll als Entscheidungshilfe dienen, mit der die Prozessführung von Flockung und Filtration dahingehend unterstützt werden kann, dass für einen gegebenen Rohwasser-DOC in Abhängigkeit von Flockungs-pH-Wert und Flockungsmitteldosis die resultierende DOC-Restkonzentration vorausberechnet werden kann.

2. Material und Methoden

Konzentration und Zusammensetzung der gelösten organischen Stoffe (DOC) wurden mittels Flüssigchromatographie mit Kohlenstoffdetektion (LC-OCD) bestimmt. Bei dieser Methode können durch chromatographische Trennung nach Molekülgröße die DOC-Fractionen Biopolymere, Huminstoffe, Building Blocks, niedermolekulare Neutralstoffe und niedermolekulare Säuren quantifiziert werden (Huber et al., 2011, Huber & Frimmel, 1991).

Die für die Produktentwicklung erforderlichen Untersuchungen wurden mit Rohwasser der Elbe durchgeführt, das zum Teil aufkonzentriert wurde, um zukünftige durch den Klimawandel bedingte Veränderungen der Rohwasserqualität betrachten zu können. Die Aufkonzentrierung erfolgte mit einer Nanofiltrations-Anlage um einen Faktor von ca. zwei (DOC des Elbewassers ca. 4 mg/L, DOC des aufkonzentrierten Wassers ca. 8,5 mg/L). Mittels LC-OCD-Analytik konnte gezeigt werden, dass sich die Zusammensetzung des DOC durch die Aufkonzentrierung nicht verändert hat, da die Anteile der jeweiligen DOC-Fractionen nahezu konstant geblieben sind (Bild 1). Der DOC des aufkonzentrierten Rohwassers bestand zu 1,6 % aus Biopolymeren, zu 62 % aus Huminstoffen, zu 12,5 % aus Building Blocks, zu 17,5 % aus niedermolekularen Neutralstoffen und zu 0,4 % aus niedermolekularen Säuren.

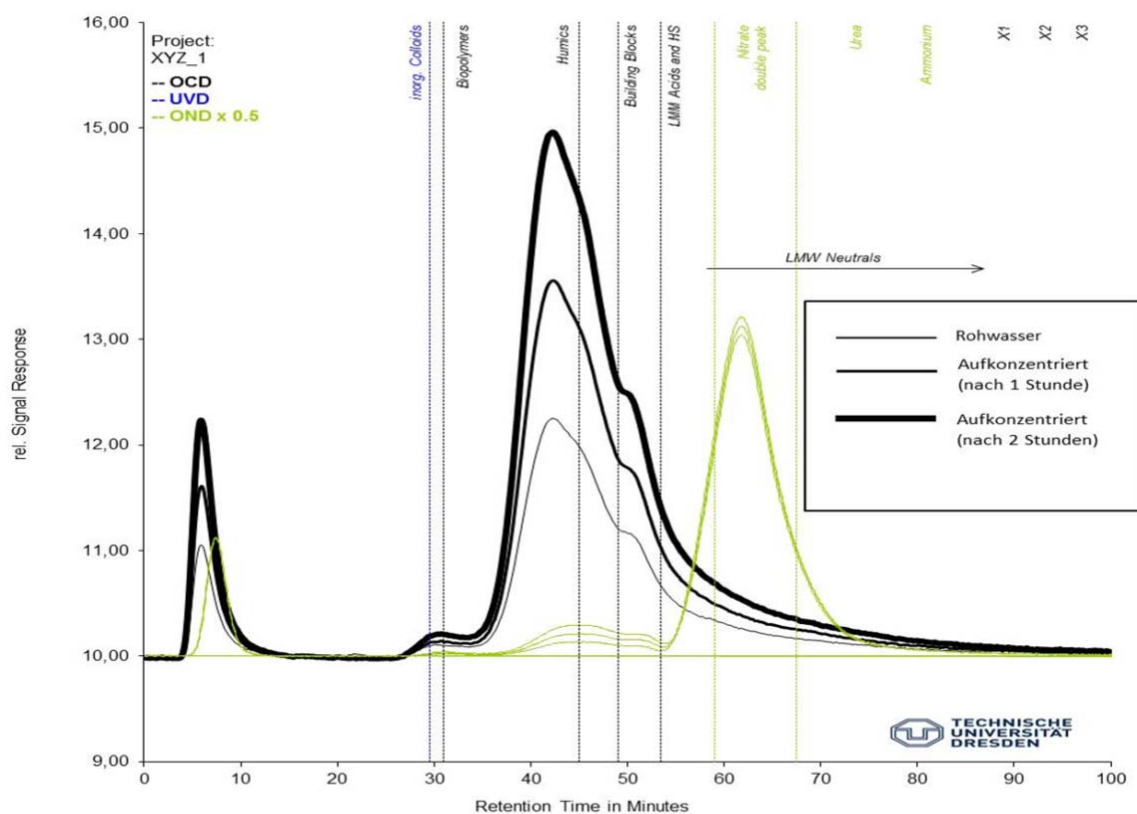


Bild 1: LC-OCD-Chromatogramm des Rohwassers vor, während und nach der Aufkonzentrierung.

Um die DOC-Entfernung durch Flockung zu untersuchen, wurden modifizierte Jar-Tests nach DVGW Arbeitsblatt W 218 [DVGW 1998] mit Elbewasser (DOC ca. 4 mg/L) und aufkonzentriertem Elbewasser (DOC ca. 8,5 mg/L) durchgeführt. Als Flockungsmittel kam Aluminiumsulfat ($Al_2(SO_4)_3$) zum Einsatz. Die Randbedingungen der Flockungsversuche sind in Tabelle 1 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 1: Untersuchte Flockungsmitteldosen und pH-Werte.

Flockungsmitteldosis [mmol/L]	0,10	0,185	0,20	0,40	0,60	0,80	1,0
pH-Wert	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0

Für die Berechnung der DOC-Entfernung wurde ein von Edwards (1997) entwickeltes Modell verwendet. Da die Adsorption der Hauptmechanismus für die Entfernung gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe ist, basiert das Modell auf der Adsorptionsisothermengleichung von Langmuir (Gleichung (1)), wobei der Gesamt-DOC aus einem an den Metallhydroxidflocken adsorbierbaren und nicht adsorbierbaren Anteil bestehend betrachtet wird. Die DOC-Restkonzentration nach der Flockung setzt sich aus dem nicht adsorbierbaren Anteil und dem Anteil des adsorbierbaren DOC zusammen, der bei der Flockung nicht entfernt wurde (Gleichung (2)). Der nicht adsorbierbare Anteil berechnet sich aus einer empirischen Gleichung, in die die DOC-Konzentration des aufzubereitenden Rohwassers und das Verhältnis von SAK (Spektraler Absorptionskoeffizient) und DOC eingehen (Gleichung (3)). Darüber hinaus ist die Gleichgewichtsbeladung der Hydroxidflocken mit gelösten organischen Verbindungen eine Funktion des Flockungs-pH-Wertes (Gleichung (4)). Wird die Gleichgewichtsbeladung q als Menge des vom adsorbierbaren Anteil adsorbierten DOC pro Stoffmenge Metallionen betrachtet und für die Sättigungsbeladung der empirisch ermittelte Ansatz aus Gleichung (4) eingesetzt, ergibt sich Gleichung (5), mit der die Gleichgewichtskonzentration des adsorbierbaren DOC c_{eq} berechnet werden kann. Aus dieser und dem Anteil des nicht adsorbierbaren DOC ergibt sich letztendlich die nach Flockung verbleibende DOC-Restkonzentration (Gleichung (6)).

$$q = \frac{Q_m \cdot b \cdot c_{eq}}{1 + b \cdot c_{eq}} \quad (1)$$

$$DOC_{\text{remaining after coagulation}} = DOC_{\text{adsorbable, remaining after coagulation}} + DOC_{\text{nonsorbable}} \quad (2)$$

$$DOC_{\text{nonsorbable}} = [K_1 \cdot SUVA_{\text{raw water}} + K_2] \cdot DOC_{\text{raw water}} \quad (3)$$

$$Q_m = X_3 \cdot pH^3 + X_2 \cdot pH^2 + X_1 \cdot pH \quad (4)$$

$$\frac{[1 - K_1 \cdot SUVA_{\text{raw water}} - K_2] \cdot DOC_{\text{raw water}} - c_{eq}}{M} = \frac{(X_3 \cdot pH^3 + X_2 \cdot pH^2 + X_1 \cdot pH) \cdot b \cdot c_{eq}}{1 + b \cdot c_{eq}} \quad (5)$$

$$DOC_{\text{remaining after coagulation}} = c_{eq} + DOC_{\text{nonsorbable}} \quad (6)$$

- q...Gleichgewichtsbeladung in mg DOC/g Metallhydroxid
- Q_m...Sättigungsbeladung in mg DOC/g Metallhydroxid
- c_{eq}...Gleichgewichtskonzentration des adsorbierbaren DOC in mg/L
- b...Langmuirkoeffizient
- K₁, K₂, X₁, X₂, X₃...Konstanten
- M...Flockungsmitteldosis als Stoffmenge Metallionen in mmol/L

3. Ergebnisse und Diskussion

Die höchste DOC-Entfernung (ca. 55 %) wurde sowohl für das Elbewasser als auch für das aufkonzentrierte Elbewasser in einem pH-Bereich zwischen pH 5 und 6 erreicht. Die dazugehörige optimale Flockungsmitteldosis lag bei den Versuchen mit Elbewasser jedoch mit 0,25 bis 0,3 mmol/L deutlich unter der von 1,0 mmol/L, die für die Aufbereitung des aufkonzentrierten Elbewassers erforderlich war. Folglich ist bei Verdoppelung der DOC-Konzentration die vierfache Menge an Flockungsmittel erforderlich, um die gleiche DOC-Entfernungsleistung erzielen zu können. Diese Ergebnisse unterstreichen die große Herausforderung für Wasserversorger hinsichtlich der Kompensierung von Veränderungen in der Rohwasserqualität und Absicherung der Trinkwasserversorgung ohne Qualitätsminderung bei minimalem Kostenaufwand.

Mittels LC-OCD-Analytik konnte gezeigt werden, dass vor allem die hochmolekularen Fraktionen des DOC (Biopolymere und Huminstoffe) mittels Flockung entfernt wurden. Dagegen erfolgte eine nur sehr geringfügige Entfernung der Building Blocks, während die niedermolekularen Verbindungen so gut wie gar nicht entfernt wurden. Diese Ergebnisse entsprechen den aus der Literatur bekannten Erkenntnissen zur Entfernung von DOC-Fractionen mittels Flockung (z. B. Slavik et al. 2012, van Leeuwen et al. 2005, Ødegaard et al. 1999, Dennet et al. 1996, Collins et al. 1986).

Von großer Bedeutung ist die Tatsache, dass die hochmolekulare Fraktion der Huminstoffe nicht vollständig entfernt wurde. Das heißt, dass sich diese Fraktion aus einem an Metallhydroxidflocken adsorbierbaren und einem nicht adsorbierbaren Anteil zusammensetzt. Das gleiche gilt für die Fraktion der Building Blocks, wobei der adsorbierbare Anteil im Vergleich zur Huminstofffraktion deutlich geringer ist.

Diese Erkenntnis ist äußerst relevant für die Anwendung des semi-empirischen Modells nach Edwards (1997), da dieses eine Aufteilung des DOC in einen adsorbierbaren und einen nicht adsorbierbaren Anteil beinhaltet. So können die Fraktionen der Biopolymere und der niedermolekularen Stoffe eindeutig dem adsorbierbaren bzw. nicht adsorbierbaren Anteil zugeordnet werden, während die DOC-Fractionen Huminstoffe und Building Blocks jeweils nur anteilig in diesen beiden Bestandteilen des DOC enthalten sind.

Dass für die Berechnung der DOC-Restkonzentration mittels semi-empirischen Modells eine korrekte Zuordnung der adsorbierbaren und nicht adsorbierbaren Anteile entscheidend ist, zeigen Ergebnisse von Untersuchungen, bei denen die Fraktionen der Biopolymere und der Huminstoffe als adsorbierbarer Anteil und die Fraktionen der Building Blocks und der niedermolekularen Stoffe als nicht adsorbierbarer Anteil definiert wurden. Die Anwendung des Modells ergab, wie in Bild 3 exemplarisch dargestellt, dass sich die DOC-Entfernung für niedrige Flockungsmitteldosen recht gut beschreiben lässt. Für höhere Flockungsmitteldosen wurden jedoch im Vergleich zu experimentellen Untersuchungen bessere Entfernungsleistungen simuliert. Das heißt, dass der adsorbierbare Anteil des DOC tatsächlich geringer ist als mittels Modell vorhergesagt. Folglich bedarf es einer Kalibrierung des Modells dahingehend, dass nicht der gesamte Anteil der höhermolekularen Fraktionen des DOC, Biopolymere und Huminstoffe, als adsorbierbarer Anteil des DOC betrachtet werden kann, sondern diese Fraktionen nur anteilig in diese Größe eingehen dürfen.

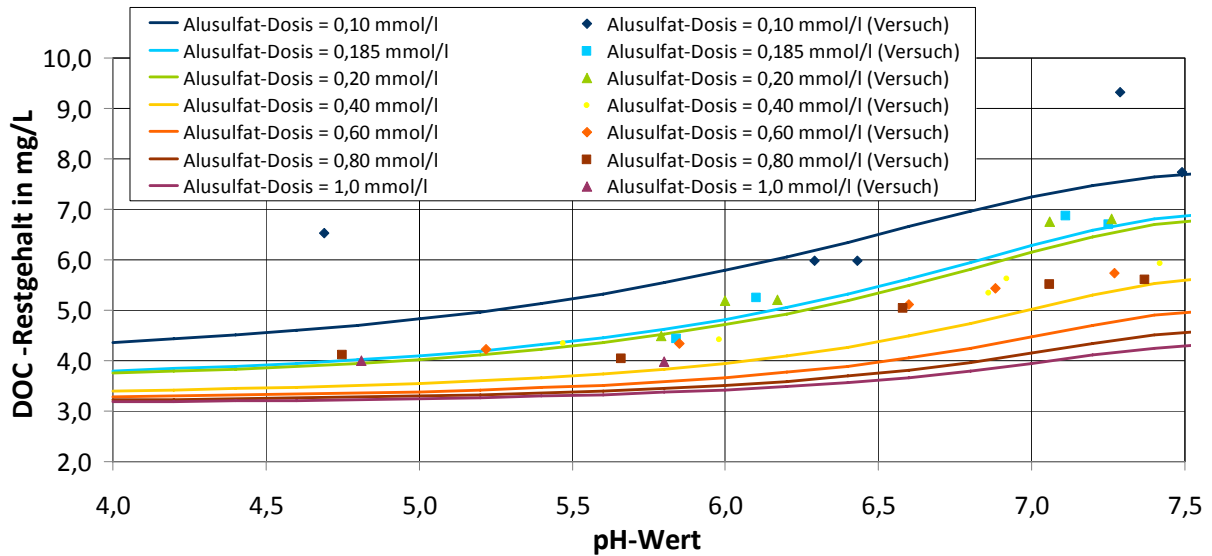


Bild 2: DOC-Restkonzentration aus Versuchen mit aufkonzentriertem Elbewasser und aus Modellrechnungen.

Bild 3 zeigt die Ergebnisse nach verbesserter Zuordnung der adsorbierbaren und nicht adsorbierbaren Anteile des Gesamt-DOC. Die Datenpunkte für die Untersuchungen mit hohen Flockungsmitteldosen liegen jetzt deutlich näher an den mittels Modell berechneten Kurven.

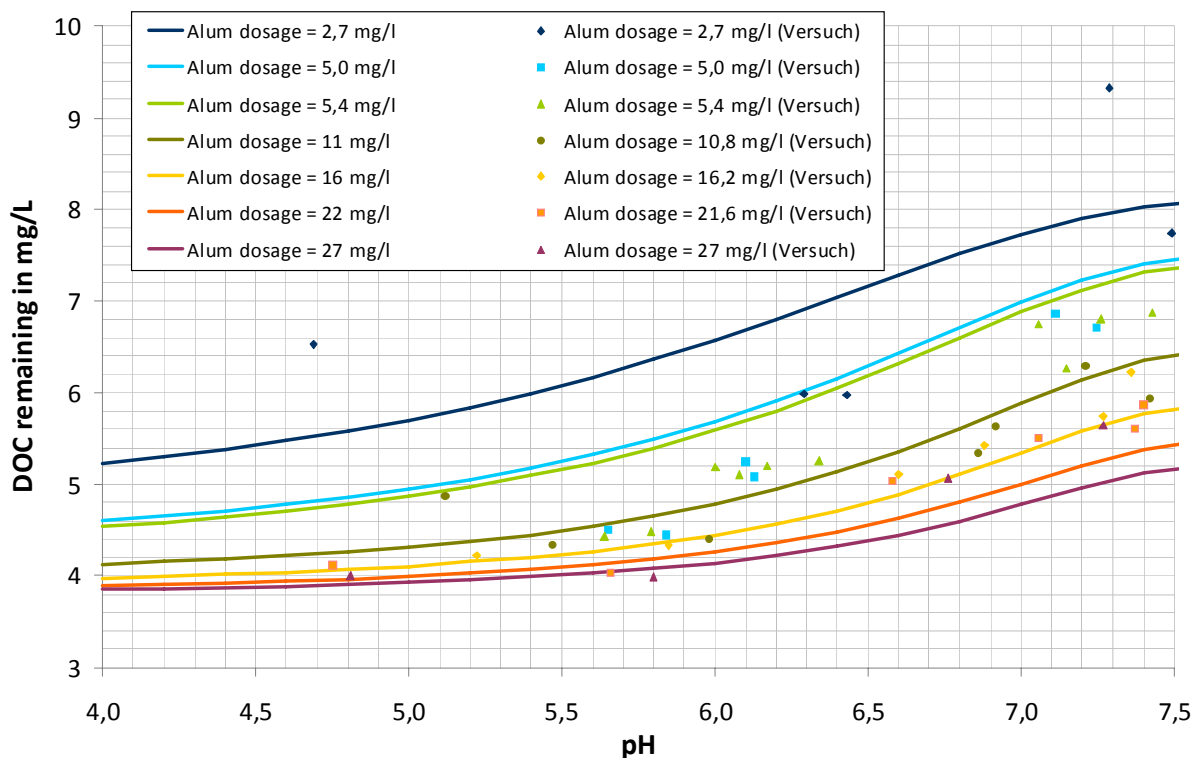


Bild 3: DOC-Restkonzentration aus Versuchen mit aufkonzentriertem Elbewasser und aus Modellrechnungen nach veränderter Zuordnung der adsorbierbaren und nicht adsorbierbaren Anteile.

4. Schlussfolgerungen

Der DOC teilt sich in einen an Metallhydroxide adsorbierbaren Anteil, der mittels Flockung entfernt werden kann, und in einen nicht adsorbierbaren Anteil, der der Restkonzentration des DOC bei hohen Flockungsmitteldosen entspricht.

Den adsorbierbaren Anteil bilden hauptsächlich die DOC-Fractionen Biopolymere und Huminstoffe, jedoch nicht zu 100 %.

Die Restkonzentration des DOC kann unter Verwendung eines semi-empirischen Modells berechnet werden, wobei eine möglichst genaue Zuordnung der DOC-Fractionen zum adsorbierbaren und nicht adsorbierbaren Anteil erforderlich ist. Dies kann mittels LC-OCD-Analytik erreicht werden.

Die Kenntnis des erreichbaren DOC-Entfernungsgrades kann Entscheidungen zur Anpassung der Aufbereitungstechnologie unterstützen. So sollten beispielsweise Restkonzentrationen unter 2,5 mg/L DOC liegen, damit die durch die TrinkwV vorgegebenen Grenzwerte für Desinfektionsnebenprodukte (als Trihalogenmethane – THM) eingehalten werden können. Können diese DOC-Konzentrationen im Reinwasser durch Anpassung des pH-Wertes und der Flockungsmitteldosis nicht eingehalten werden, sind weitergehende Anpassungsmaßnahmen in Betracht zu ziehen. Diese können die Integration von Sedimentationsstufen, den Einsatz von Mess-, Steuer- und Regeltechnik zur Steuerung des Flockenbildungsprozesses oder ergänzende Aufbereitungsstufen zur Entfernung von DOC-Restgehalten (wie z. B. Ozonung in Kombination mit biologischen Aufbereitungsstufen, Aktivkohleadsorption) beinhalten.

Literatur

- DVGW, 1998. Flockung in der Wasseraufbereitung – Flockungstestverfahren. DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., Technische Regel Arbeitsblatt W 218, November 1998, ISSN 0176-3504.
- Collins, M. R., Amy, G. L., Steelink, C., 1986. Molecular Weight Distribution, Carboxylic Acidity, and Humic Substances Content of Aquatic Organic Matter: Implications for Removal during Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 20, 1028-1032.
- Dennett, K. E., Amirtharajah, A., Moran, T. F., Gould, J. P., 1996. Coagulation: its effect on organic matter. *J. – Am. Water Works Assoc.* 84 (4), 129-142.
- Edwards, M., 1997. Predicting DOC Removal during Enhanced Coagulation. *J. – Am. Water Works Assoc.* 89 (5), 78-89.
- Huber, S. A., Frimmel, F. H., 1991. Flow injection analysis of organic and inorganic carbon in the low ppb-range. *Anal. Chem.* 63, 2122-2130.
- Huber, S. A., Balz, A., Abert, M., Pronk, W., 2011. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Res.* 45 (2), 879-885.
- Ødegaard, H., Eikebrokk, B., Storhaug, R., 1999. Processes for the removal of humic substances from water – an overview based on Norwegian experiences. *Wat. Sci. Technol.* 40 (9), 37-46.
- Slavik, I., Müller, S., Mokosch, R., Abanga, J., Uhl, W., 2012. Impact of increased shear and pH on floc size and the release of organic matter after coagulation. *Water Res.* 46, 6543-6553.
- van Leeuwen, J., Daly, R., Holmes, M., 2005. Modeling the treatment of drinking water to maximize dissolved organic matter removal and minimize disinfection by-product formation. *Desalination* 176 (1-3), 81-89.