Eine der sechs UO-Straßen zur Enthärtung und PFAS-Entfernung im Wasserwerk Sandweier der Stadtwerke Baden-Baden

PFAS-Entfernung mit Umkehrosmose und Aktivkohle

Erfahrungen aus fünf Jahren Praxisbetrieb

Mit der Novellierung der Trinkwasserverordnung sind künftig sehr strenge Anforderungen hinsichtlich PFAS (per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen) einzuhalten. Da diese Verbindungen seit Jahrzehnten in zahlreichen Produkten in Industrie, Gewerbe und Haushalt im Einsatz sind und biologisch kaum abgebaut werden, kommen sie in der Umwelt ubiquitär vor. Es ist davon auszugehen, dass in den nächsten Jahren viele Wasserversorger Anlagen zur PFAS-Entfernung nachrüsten müssen. Derzeit kommen hierfür lediglich Nano- bzw. Umkehrosmosemembranen oder Aktivkohle in Betracht. Der vorliegende Beitrag stellt Erfahrungen von der Verfahrenskonzeption bis zum mehrjährigen Betrieb einer Umkehrosmose- sowie einer Kornaktivkohleanlage zur PFAS-Entfernung bei den Stadtwerken Baden-Baden vor.

von: Dr. Stefan Stauder, Dr. Uwe Müller, Sebastian Egner (alle: TZW) & Peter Riedinger (Stadtwerke Baden-Baden)

Für die Trinkwasserversorgung in Baden-Baden und umliegenden Gemeinden ist das Wasserwerk Sandweier mit einem Grundwasserentnahmerecht von 4,5 Mio. m³/a von zentraler Bedeutung. Im Zusammenhang mit der Erneuerung der über 100 Jahre alten Sandfilteranlage haben die Stadtwerke Baden-Baden im Jahr 2018 eine Umkehrosmoseanlage (UO) installiert. Ursprüngliches Ziel war es, damit die Wasserbeschaffenheit an die des in höherliegenden Stadtteilen aus Schwarzwaldquellen bereitgestellten Trinkwassers anzupassen und im gesamten Versorgungsgebiet Trinkwasser mit gleicher sowie zeitlich gleichmäßiger Beschaffenheit zu verteilen. Während der Verfahrenskonzeption im Jahr 2013 wurden im Grundwasser PFAS festgestellt und daraufhin das Gesamtkonzept zu deren Entfernung angepasst. In der Rheinebene im Raum Mittelbaden sind in vielen Bereichen der Oberboden und das Grundwasser mit PFAS belastet. Es liegen konkrete Erkenntnisse vor, dass dies bedingt ist durch das Ausbringen von Papierschlamm/Kompost-Gemischen auf landwirtschaftlichen Nutzflächen in den Jahren 2004 bis 2008 [1]. Aufgrund behördlicher Auflagen musste auch das Retentat der UO-Anlage, in dem die aus dem Grundwasser entfernten PFAS enthalten sind, vor der Einleitung in den Vorfluter adsorptiv, d. h. mittels Aktivkohle, behandelt werden.

Aufbereitungstechnik

Das neue Verfahrenskonzept zur Trinkwasseraufbereitung im Wasserwerk Sandweier ist in **Abbildung 1** schematisch dargestellt. Es umfasst eine Schnellfilterstufe zur Enteisenung und Entmanganung (10 Druckfilter, Fläche je 12 m², Druckbelüftung im Zulauf), eine UO-Anlage zur Enthärtung und PFAS-Entfernung sowie eine Kreuzstrombelüftung zur Entsäuerung/pH-Einstellung. Die Nennleistung beträgt 1.350 m³/h, wobei der Anlagendurchsatz im Jahresverlauf erheblich schwankt. In den Wintermonaten wird die Anlage in der Regel nur wenige Stunden am Tag mit einem Durchsatz von rund 500 m³/h betrieben, während in den Sommermonaten bei geringer Quellschüttung und hohem Trinkwasserbedarf z. T. ein weitestgehend kontinuierlicher Betrieb mit über 1.000 m³/h erforderlich ist.

Die sechs zweistufigen UO-Straßen (je 114 Module TMH20A440C) werden jeweils mit einem Volumenstrom von 100 bis 125 m³/h enteisentem und entmangantem Grundwasser beaufschlagt. Bei der eingestellten Ausbeute von 80 Prozent ergibt sich somit ein Permeatvolumenstrom von bis zu 600 m³/h und ein Retentatvolumenstrom von maximal 150 m³/h. Das vollentsalzte und PFAS-freie UO-Permeat muss aus korrosionschemischen Gründen remineralisiert werden. Hierzu werden in vielen Fällen Filteranlagen mit körnigem Calciumkarbonat oder halbgebranntem Dolomit eingesetzt oder Alkalien dosiert (ggf. unter Zugabe von CO_2). Im vorliegenden Fall war es möglich, diesen zusätzlichen Aufwand einzusparen, da ein Teil der Brunnenwässer nicht bzw. nur sehr gering mit PFAS belastet ist. Dieser Teil wird separat enteisent und entmangant, im ▷

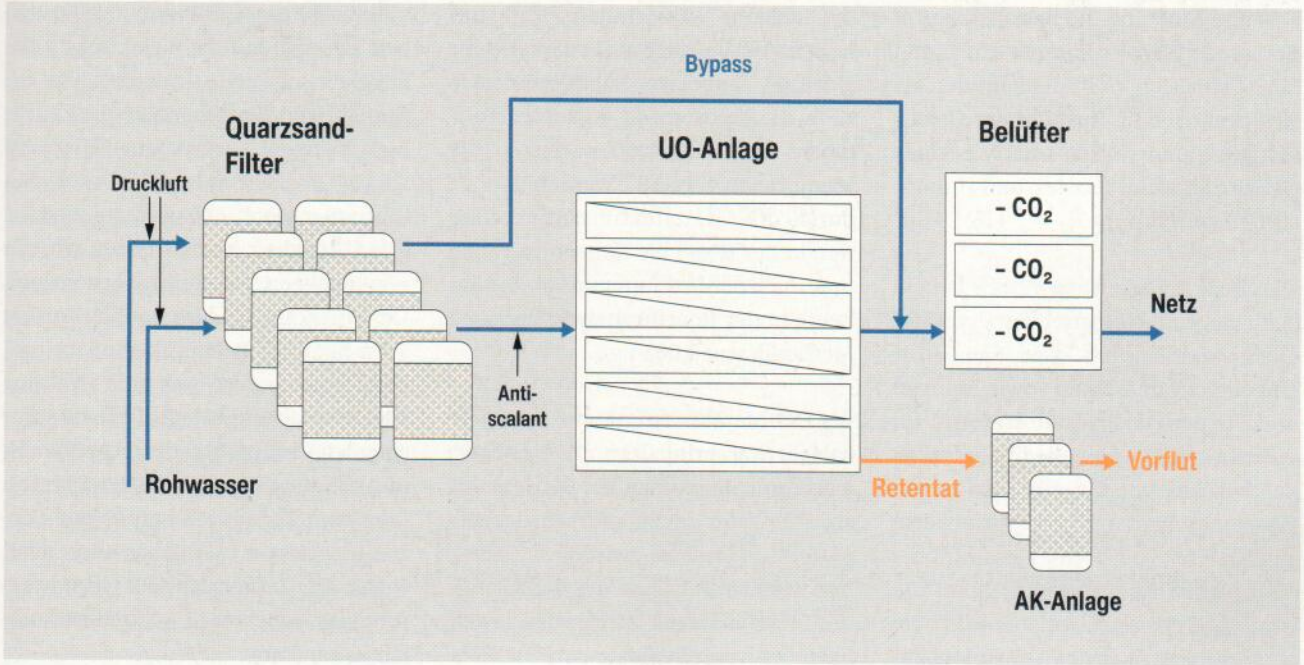

Abb. 1: Verfahrensschema der neuen Trinkwasseraufbereitung Sandweier

Quelle: TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser

Bypass zur UO-Anlage gefahren und dem Permeat der UO zur Re-Mineralisierung zugemischt. Der Bypassvolumenstrom entspricht im Mittel etwa 40 Prozent der Trinkwassermenge.

Das Mischwasser aus UO-Permeat und Bypass wird abschließend mechanisch entsäuert. Die Auslegung der drei hierzu installierten Kreuzstrombelüfter auf einen regelbaren CO_2-Austrag zwischen 60 und 90 Prozent erfolgte im Hinblick auf die variable Bypassmenge sowie die Mischung mit dem aufbereiteten, sehr weichen Quellwasser im Verteilungsnetz.

Der jährlich anfallende Volumenstrom an UO-Retentat von ca. 300.000 m³ wird aufgrund der behördlichen Vorgabe mit dem Ziel der Entfernung von PFAS über drei parallel geschaltete, mit Kornaktivkohle befüllte Druckfilterkessel behandelt. Diese haben jeweils eine Filterfläche von 8 m² und ein Aktivkohlefüllvolumen von 20 m³.

Wasserbeschaffenheit und PFAS-Elimination mittels UO

Die Brunnenrohwässer Sandweier haben eine für Grundwässer aus dem oberen Aquiferbereich des Rheingrabens typische Beschaffenheit. Sie sind sauerstoff- sowie nitratfrei und enthalten infolgedessen erhöhte Mengen an den reduzierten Verbindungen Fe^{2+} und Mn^{2+} (ca. 2,0 bzw. 0,2 mg/L). Bei einer Härte (Summe Ca^{2+} und Mg^{2+}) von 15 bis 21 °dH befinden sie sich praktisch im Zustand der Calcitsättigung und weisen relativ geringe Gehalte an Neutralsalzen und Huminstoffen auf.

Durch die Aufbereitung mittels Druckbelüftung und biologisch-katalytischer Quarzsandfiltration wird Sauerstoff eingebracht und Eisen sowie Mangan in Form der Oxidhydrate entfernt. Im Zulauf der UO liegen die in der linken Zahlenspalte von **Tabelle 1** gelisteten Wasserkenndaten vor (Mittelwerte aus 2018 bis 2023). Der Gesamtphosphor-Gehalt ist insbesondere auf die Dosierung eines Antiscalants auf Phosphonsäure-Basis in den UO-Zulauf zurückzuführen. Diese Zugabe erlaubt es, die UO-Anlage effizient zu betreiben. Nach den PFAS-Daten werden im Zulauf zur UO sowohl der ab 2026 gültige Grenzwert von 0,1 µg/L für die Summe PFAS-20 als auch der ab 2028 gültige Grenzwert von 0,02 µg/L für die Summe PFAS-4 (PFOA, PFNA, PFHxS, PFOS) deutlich überschritten [2].

Tabelle 1: Veränderung der Wasserbeschaffenheit durch UO-Behandlung

Messstelle		Zulauf UO	UO-Permeat	UO-Retentat
TOC (total organic carbon)	mg/L	1,1	0,2	5,0
Elektr. Leitfähigkeit, 25°C	µS/cm	540	20	2.200
Sauerstoff	mg/L	5,0	4,0	6,0
pH	-	7,3	6,0	7,8
Kohlenstoffdioxid	mg/L	28	20	50
Hydrogenkarbonat	mg/L	310	5	1.400
Calcitabscheidekapazität	mg/L	−5	−50	500
Härte	°dH	16	0,1	75
P-gesamt	mg/L	0,19	< 0,01	0,95
Perfluorbutanoat (PFBA)	µg/L	0,024	< 0,001	0,12
Perfluorpentanoat (PFPA)	µg/L	0,074	< 0,001	0,37
Perfluorhexanoat (PFHxA)	µg/L	0,076	< 0,001	0,38
Perfluorheptanoat (PFHpA)	µg/L	0,036	< 0,001	0,18
Perfluoroctanoat (PFOA)	µg/L	0,092	< 0,001	0,46
Summe PFAS-20	µg/L	0,32	< 0,001	1,6
Summe PFAS-4	µg/L	0,10	< 0,001	0,50

Quelle: TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser

Erwartungsgemäß entfernt die UO die meisten Wasserinhaltsstoffe mit hohem Wirkungsgrad. Lediglich sehr „kleine", unpolare Substanzen wie z. B. die gelösten Gase Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff passieren die Membranen. PFAS werden somit durch die UO effektiv zurückgehalten, in der Regel bis Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der heute in der Routineanalytik üblichen Methodik von 0,001 µg/L.

Bei UO-Membranen nimmt der Rückhalt für Wasserinhaltsstoffe typischerweise mit zunehmender Betriebszeit ab. Die Membranen müssen deshalb periodisch ersetzt werden. Ausmaß und Geschwindigkeit des Rückgangs des Salzrückhaltes ist von den jeweiligen örtlichen Bedingungen wie Rohwasserbeschaffenheit, Anlagendesign und Betriebszeit abhängig. Der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit im Permeat als Maß für die Abnahme des Salzrückhalts der Membranen in den sechs UO-Straßen bzw. „Racks" im Werk Sandweier ist in der linken Grafik von **Abbildung 2** dargestellt. Bei fabrikneuen UO-Membranen wurde im Permeat bei allen Straßen eine elektrische Leitfähigkeit (25 °C) von 10 µS/cm unterschritten (98 Prozent Salzrückhalt bezogen auf die elektrische Leitfähigkeit im Feed). Innerhalb des ca. fünfjährigen Betriebs stieg die Leitfähigkeit lediglich auf maximal 30 µS/cm an (94 Prozent Salzrückhalt). Dabei ist immer noch ein weitestgehender PFAS-Rückhalt gewährleistet, wie die regelmäßigen Wasseranalysen zeigen. Der Druck im Feed im Bereich von ca. 7 bar blieb seit Betriebsbeginn weitgehend unverändert, was eine effektive Voraufbereitung belegt. Den entsprechenden Verlauf zeigt die rechte Grafik in Abbildung 2, wobei in der Darstellung vom Feeddruck bereits der Permeatdruck von ca. 0,2 bar abgezogen wurde. Die Temperatur des Grundwassers liegt bei etwa 11 °C und ist langjährig konstant.

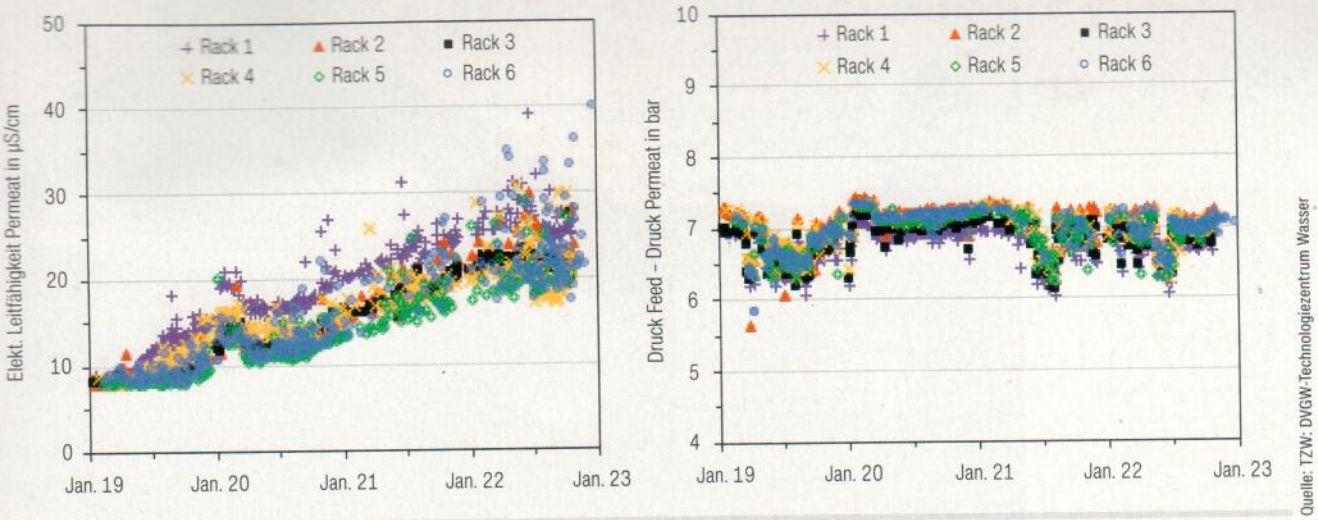

Abb. 2: Elektrische Leitfähigkeit der Permeate (links) und Druck im Feed abzüglich Druck im Permeat (rechts) der sechs UO-Straßen

Aus Betreibersicht läuft die Umkehrosmoseanlage im Grundwasserwerk Sandweier nach einer Feinabstimmungsphase (Anpassung Antiscalantdosierung, Betriebsweise der einzelnen Filter/UO-Racks) reibungslos. Der Hauptaufwand liegt im Bereich der elektrischen Anlage und den Messeinrichtungen (z. B. defekte Sensoren) bzw. resultiert aus dem Betrieb der nachgeschalteten Aktivkohlefilter-Stufe zur Retentatbehandlung.

PFAS-Elimination aus UO-Retentat mit Aktivkohle

Über die Anforderungen der Abwasserverordnung [3] sowie die allgemein anerkannten Regeln der Technik hinaus hat die zuständige Behörde für das Wasserwerk Sandweier eine PFAS-Entfernung aus dem UO-Retentat vor der Einleitung in den Vorfluter gefordert. Da bislang keine Referenzanlagen mit derart stark calcitabscheidendem Zulauf existierten, erfolgten zur Konzeption einer derartigen Anlage umfangreiche Voruntersuchungen, u. a. auch mit speziellen, potenziell zur PFAS-Elimination geeigneten Ionenaustauschharzen. Im Ergebnis wurde zur Einhaltung der 2015 von den Behörden vorgegebenen „Geringfügigkeitsschwellenwerte“ bei Einleitung in den Vorfluter (u. a. GFS für PFOA 0,3 µg/L) ein Konzept zur Behandlung des Retentats durch Kornaktivkohlefiltration erarbeitet und umgesetzt. Aufgrund einer Neubewertung der PFAS [4] waren jedoch nach Inbetriebnahme ab 2019 schärfere Einleitwerte (u. a. 0,1 µg/L PFOA) einzuhalten, sodass sich der Betriebsaufwand und die Kosten für die Retentatbehandlung deutlich erhöhten. Weitere Verschärfungen sind jederzeit möglich.

In der Regel ist einer der drei Aktivkohlefilter in Betrieb, sodass sich je nach Retentatvolumenstrom eine Empty Bed Contact Time (EBCT) im Bereich von 10 bis 24 Minuten ergibt. Eine ca. 1,8 km lange Druckrohrleitung transportiert das adsorptiv behandelte Retentat in den Vorfluter.

In **Abbildung 3** ist ein typischer Filterlauf aus der bisherigen ca. fünfjährigen Betriebszeit mit den Durchbruchskurven der in höheren Konzentrationen vorliegenden PFAS dargestellt. Aufgrund ihrer geringen Adsorbierbarkeit brechen alle PFAS relativ schnell durch, PFBA praktisch von Beginn an. Im vorliegenden Fall ist der Durchbruch von PFOA, bzw. das Erreichen einer Ablaufkonzentration von 0,1 µg/L PFOA, laufzeitbestimmend.

Der somit im Werk Sandweier derzeit erzielbare spezifische Durchsatz von ca. 7.000 m³/m³ bedeutet, dass das Einsatzvolumen von 20 m³ Aktivkohle nach einem Durchsatz ▷

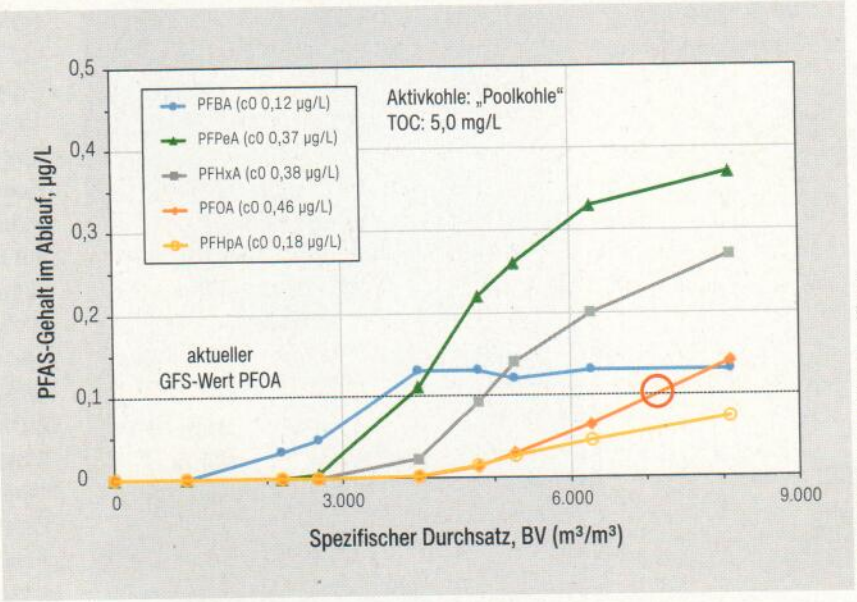

Abb. 3: PFAS-Durchbruch bei der Aktivkohlebehandlung von UO-Retentat

Quelle: TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser

Abb. 4: Aktivkohlewechsel

von ca. 140.000 m³ Retentat erneuert werden muss. Der gesamte Prozess eines Aktivkohletauschs mit Aus- und Eintrag, Wässern und Spülen dauert mehrere Tage (Kohleaustrag vgl. **Abb.** 4). Durch die redundante Konzeption der Aktivkohleanlage kann der Aufbereitungsbetrieb über einen anderen Aktivkohlefilter jedoch fortgesetzt werden.

Bei der Bewertung der im vorliegenden Fall sehr kurzen Aktivkohlestandzeit ist einerseits ein negativer Einfluss durch „Konkurrenz" natürlicher organischer Inhaltsstoffe um die für PFAS auf der Aktivkohleoberfläche zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze zu berücksichtigen (TOC, total organic carbon: 5 mg/L).

Abb. 5: Verbackungen in der Aktivkohleschüttung

Quelle: TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser

Andererseits konnte im Rahmen der Voruntersuchungen eine relativ kostengünstige „Poolkohle" ermittelt werden, die PFAS besser zurückhält, d. h. längere Laufzeiten ermöglicht als die ebenfalls getesteten, für Trinkwasser zugelassenen Aktivkohlen.

Beim ersten Aktivkohlewechsel zeigten sich Verbackungen in der Aktivkohleschüttung (**Abb. 5**). Dies war auf Calciumcarbonatausfällungen aufgrund der hohen Calcitabscheidekapazität des UO-Retentats zurückzuführen. Ein vollständiges Absaugen bzw. Ausspülen der Aktivkohle beim Wechsel war nicht ohne Weiteres möglich, sondern das verbackene Material musste durch den Einsatz einer Stechlanze und eines Bohrhammers aufgebrochen werden. Die Antiscalant-Zugabe in den UO-Feed wurde daraufhin bis auf den laut Einleiterlaubnis zulässigen P-Gehalt im Retentat von 1,0 mg/L nahezu verdoppelt. In der Folge treten lediglich noch geringe Verbackungen auf. Darüber hinaus ergab eine Kamerabefahrung der 1,8 km langen Retentatleitung nach vier Betriebsjahren im Rahmen des F&E-Projekts KonTriSol [5] keine Hinweise auf problematische Ablagerungen von Calciumcarbonat im Rohrinneren.

Zur Einhaltung der derzeitigen PFAS-Einleitgrenzwerte in der jährlich abzuleitenden Retentatmenge (300.000 m³/a) müssen im Mittel zweimal pro Jahr 20 m³ Aktivkohle in einem der Filter ausgetauscht werden. Dies ist vergleichsweise personalintensiv, sodass trotz des Einsatzes einer kostengünstigen und relativ effizienten Aktivkohle im vorliegenden Fall spezi-

fische Kosten von ca. 0,2 Euro pro m³ Retentat anfallen.

Fazit

Im Zusammenhang mit der Erneuerung der Enteisenungs- und Entmanganungsanlage haben die Stadtwerke Baden-Baden im Wasserwerk Sandweier eine UO-Teilstrombehandlung installiert. Hierdurch wird in ganz Baden-Baden weiches Trinkwasser mit zeitlich gleichmäßiger Beschaffenheit bereitgestellt. Das gesamte Aufbereitungskonzept wurde in der Planungsphase zur PFAS-Elimination modifiziert, nachdem eine Grundwasserkontamination mit derartigen Substanzen bekannt geworden war.

Zwischenzeitlich liegen aus fünf Jahren großtechnische Betriebserfahrungen vor. Erwartungsgemäß entfernen die UO-Membranen alle PFAS aus dem Wasser. Dem gegenüber stehen relativ hohe Aufwendungen für den Betrieb der UO-Anlage (Energie, Membranwechsel, Antiscalant u. a.). Die spezifischen Kosten für eine UO-Behandlung können bei derzeitigen Strompreisen zu etwa 0,4 Euro pro m³ Permeat abgeschätzt werden. Sofern der gesamte Rohwasservolumenstrom mittels UO behandelt werden muss, ist neben der Erweiterung der Membranfläche zusätzlich eine Aufbereitungsstufe für eine Re-Mineralisierung des (vollentsalzten) Permeats erforderlich.

Im vorliegenden Fall entstand ein erheblicher Mehraufwand dadurch, dass die zuständige Behörde eine Aufbereitung des bei der UO-Behandlung anfallenden PFAS-haltigen Retentatstromes (20 Prozent des UO-Zulaufs) vor der Einleitung in den Vorfluter forderte. Hierzu wurde nach umfangreichen Voruntersuchungen eine Kornaktivkohlefilteranlage errichtet. Der mehrjährige Betrieb zeigt, dass eine adsorptive Entfernung der toxikologisch relevanteren, längerkettigen PFAS wie z. B. PFOA und PFHpA aus Retentat bzw. Wasser möglich ist. Im Vergleich zu bisherigen Einsatzfeldern der Aktivkohleadsorption im Rahmen der Trinkwassergewinnung, wie z. B. die Pestizid- und LHKW-Entfernung, werden dabei jedoch deutlich größere Mengen an Aktivkohle verbraucht. Kurzkettige PFAS, wie z. B. PFBA und PFPA sind unter wasserwerksrelevanten Bedingungen nicht mit Aktivkohle beherrschbar. Dies bedeutet, dass bei Nichteinhaltung des ab 2026 gültigen Summengrenzwerts von 0,1 µg/L für die Summe PFAS-20 infolge erhöhter Gehalte an toxikologisch weniger relevantem PFBA oder PFPA u. U. kein geeignetes Aufbereitungsverfahren zur Verfügung steht.

Insgesamt verursacht eine PFAS-Elimination einen deutlich höheren Aufwand und „ökologischen Fußabdruck" als bisher in der Trinkwasseraufbereitung übliche Prozesse. Als problematisch wird auch die fehlende Planungssicherheit eingeschätzt, da Grenz- bzw. Richtwerte für PFAS im Trinkwasser sowie im ggf. abzuleitenden Retentat vermutlich weiter verschärft werden. ■

Literatur:

[1] https://rp.baden-wuerttemberg.de/rpk/abt5/ref541/stabsstelle-pfc/pfc-problematik-mittelbaden-mannheim/ (aufgerufen am 1.3.2024).

[2] Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, TrinkwV vom 20. Juni 2023 (BGBl. 2023 I Nr. 159).

[3] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung AbwV), Anhang 31 Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung, BGBl, 2004, 1147 - 1150.

[4] Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerte für das Grundwasser - Per- und polyfluorierte Substanzen (PFC). LAWA - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser, 28.07.2017.

[5] https://kontrisol.de/

Die Autoren

Dr. Stefan Stauder ist wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Wasserversorgung, Sachgebiet Struktur- und Technologiekonzepte am TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser.

Dr. Uwe Müller ist wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Wasserversorgung, Sachgebiet Struktur- und Technologiekonzepte am TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser.

Sebastian Egner ist wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Wasserversorgung, Sachgebiet Struktur- und Technologiekonzepte am TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser.

Peter Riedinger ist technischer Leiter Versorgung/Entsorgung bei den Stadtwerken Baden-Baden.

Kontakt:
Dr. Stefan Stauder
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Str. 84
76139 Karlsruhe
Tel.: 0721 9678-122
E-Mail: stefan.stauder@tzw.de
Internet: www.tzw.de

Quelle: TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser