

# ***Forschungsvorhaben W 4/03/12***

## ***Vorkommen und Bildung von Perchlorat bei der Aufbereitung von Trink- und Badebeckenwasser***

***Forum Wasseraufbereitung 2015***

***12.11.2015 in Mülheim an der Ruhr***

***Projektleitung: Wido Schmidt (TZW), Achim Rübel (IWW)***



IWW RHEINISCH-WESTFÄLISCHES INSTITUT FÜR WASSER  
BERATUNGS- UND ENTWICKLUNGSGESELLSCHAFT MBH

Institut an der

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN



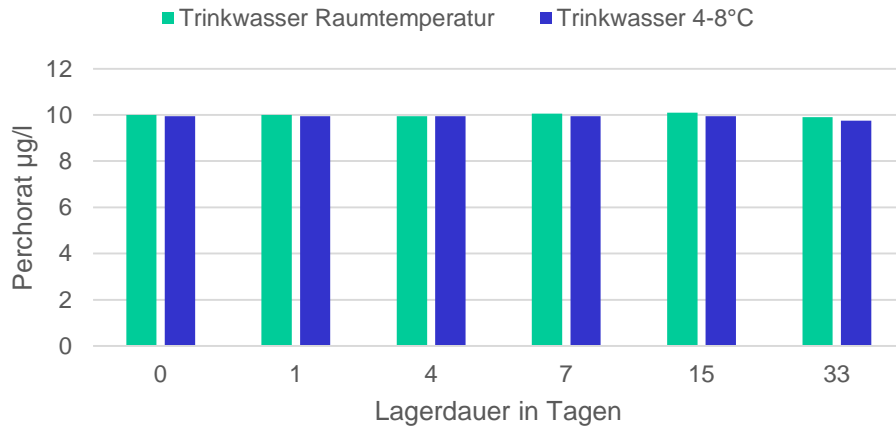
# Motivation

- **Literatur aus USA: Perchlorat in Trinkwasser**
- **TZW: Bildung von Perchlorat bei der Desinfektion (Chlorelektrolyse / Chlordioxid)**
- **IWW: Vorkommen von Perchlorat in Schwimm- und Badebeckenwässern**
- **In Deutschland keine umfassenden Informationen verfügbar über:**
  - **Vorkommen von Perchlorat in Trink-/Schwimmbeckenwasser**
  - **Eintrag über Ressource / Bildung bei Desinfektion**

<b>AP 1 - 4</b>	<b>Messprogramme:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Grund- / Oberflächenwässer / Kläranlagenabläufe</li><li>- Trinkwässer (desinfiziert) / Schwimmbeckenwässer</li></ul>
<b>AP 5 - 9</b>	<b>Bildung / Messprogramme:</b> <b>Desinfektions-Stammlösungen Trink-/Schwimmbeckenwässer</b> <b>Chlordioxid- / Hypochloritlösungen / Chlorelektrolyse</b>
<b>AP 10 - 11</b>	<b>Empfehlungen zur Vermeidung/Verminderung des</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Perchlorateintrags in Roh-,/Trink-/Schwimmbeckenwässer</li><li>- Perchlorateintrags in Desinfektions-Stammlösungen</li></ul>
<b>AP 12</b>	<b>Validierung der Analytik von Perchlorat in Desinfektions-Stammlösungen</b>

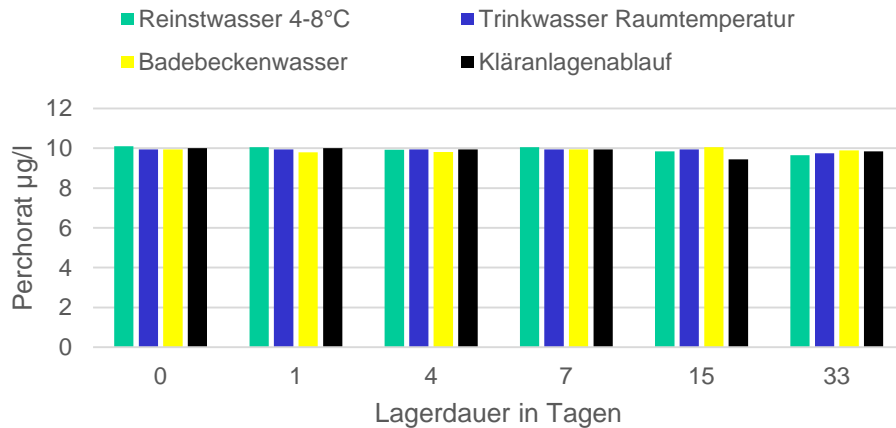
# Validierung der Analytik Perchlorat mit IC-Leitfähigkeitsdetektion „Wässrige Matrices“

Stabilität Perchlorat Dotierung 10 µg/l Perchlorat  
Variation Lagertemperatur



Stabil über 30 Tage unabhängig von Lagertemperatur (Raumtemperatur, 4-8°C)

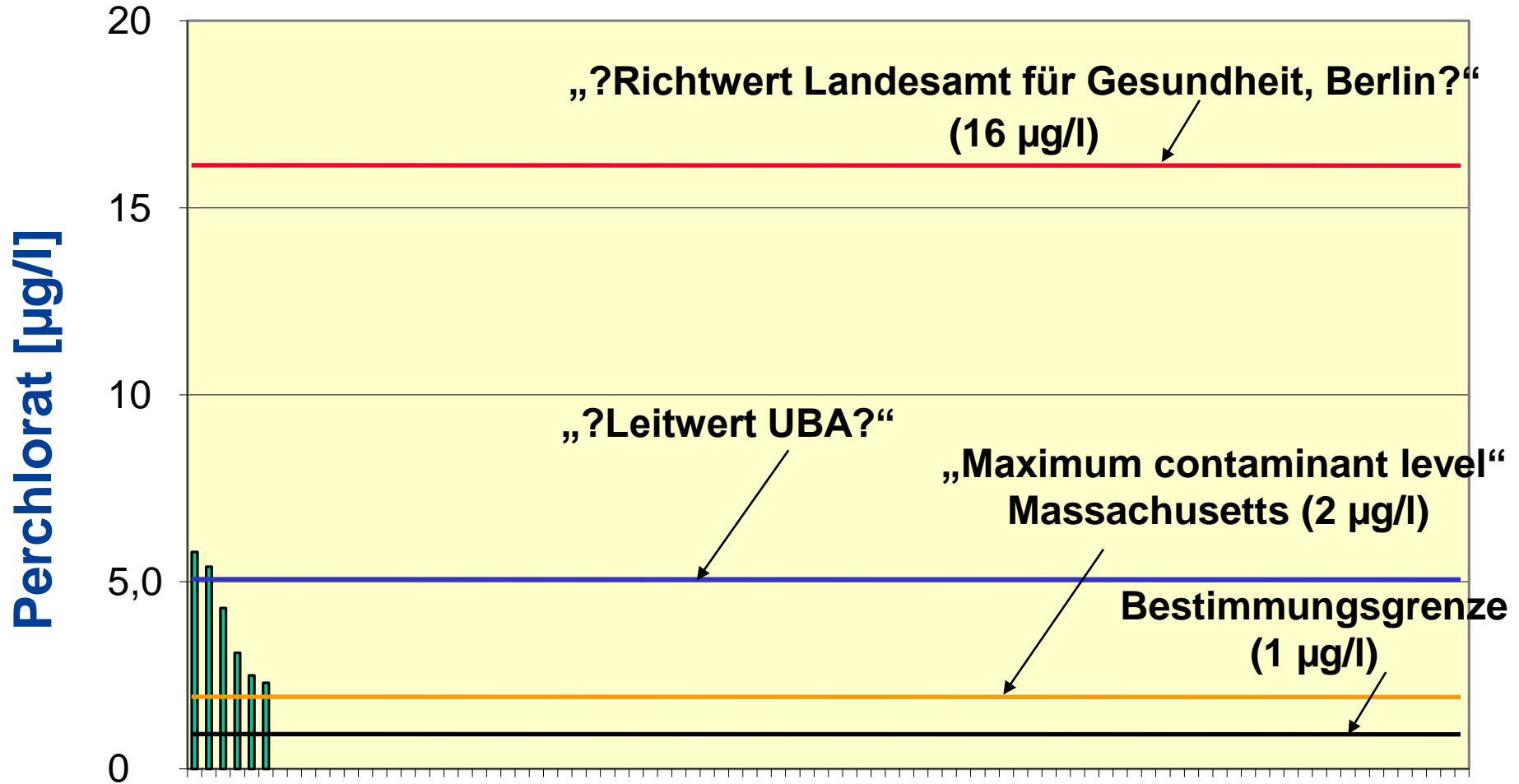
Stabilität Perchlorat Dotierung 10 µg/l Perchlorat  
Variation Wassermatrix (Lagerung 4-8°C)



Stabil über 30 Tage unabhängig von Wassermatrix (Reinstwasser/ Trink-/Schwimmbeckenwasser/ Kläranlagenablauf (0,45 µm Filtration))

# AP 1 Messprogramm für Grundwasser

## Grundwasserproben (Gesamtanzahl: > 90 PNS)



# AP 1 Messprogramm für Oberflächenwasser

## Perchlorat in Oberflächenwässern in µg/l

Probenahme (Stichproben monatlich)	Ruhr (bei Essen/ Mülheim)	Rhein (bei Düsseldorf)	Donau (bei Leipheim)		Fallstudie (TZW) (noch in Auswertung)	
Messwert 1	< 1 / < 1	< 1	< 1		max. 254	
Messwert 2	< 1 / < 1	< 1	< 1			
Messwert 3	< 1 / < 1	< 1	< 1			
Messwert 4	< 1 / < 1	< 1	< 1			
Messwert 5	< 1 / < 1	< 1	< 1			
Messwert 6	< 1 / < 1	< 1	< 1			
Messwert 7	< 1 / < 1	-	-			
Messwert 8	< 1 / < 1	-	-			

# AP 4 Messprogramm für Kläranlagenabläufe

## Perchlorat in Kläranlagenabläufen in µg/l

Probenahme (ca. monatlich)	Kläranlage 1, NRW Anteil Industrie- abwasser ca. 65 %	Kläranlage 2, NRW Anteil Industrie- abwasser ca. 50 %	Kläranlage 3, NRW Anteil Industrie- abwasser ca. 5 %	Kläranlage 4, NRW
Messwert 1	< 4	< 4	< 4	< 4
Messwert 2	< 4	11,2	< 4	< 4
Messwert 3	< 4	8,4	< 4	< 4
Messwert 4	< 4	< 4	< 4	< 4
Messwert 5	< 4	< 4	< 4	< 4
Messwert 6	< 4	< 4	< 5	< 5
Messwert 7	< 4	< 5	< 4	< 4
Messwert 8	< 4	< 4	< 4	< 4
Messwert 9	< 4	< 4	5,2	< 4
Messwert 10	< 4	< 4	-	< 4
Messwert 11	-	20	-	-

# AP 2 Messprogramm für desinfizierte Trinkwässer / Desinfektion mit Chlordioxid

## Perchlorat in Trinkwässern in µg/l

Probenahme (Stichproben monatlich)	WW 1, Ausgang NRW ClO <sub>2</sub> : 0,05-0,08 mg/l	WW 2, Ausgang NRW ClO <sub>2</sub> 0,06-0,07 mg/l)	WW 3, Ausgang NRW ClO <sub>2</sub> 0,05-0,11 mg/l)	WW 4, Ausgang NRW ClO <sub>2</sub> 0,05-0,09 mg/l	WW 5, Ausgang BaWü ClO <sub>2</sub> 0,15-0,18 mg/l			
Verfahren	Chlorit/ Säure	Chlorit/ Säure	Chlorit/ Säure	Chlorit/ Säure				
Messwert 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1			
Messwert 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1			
Messwert 3	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1			
Messwert 4	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1			
Messwert 5	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1			
Messwert 6	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1			
Messwert 7	< 1	< 1	< 1	-	< 1			
Messwert 8	< 1	< 1	< 1	-	-			
Messwert 9	-	< 1	< 1	-	-			





# AP 5 Messprogramm Chlordioxid-Stammlösung für Trinkwasser (WW 4)

## Perchlorat- / Chlorat in Chlordioxidstammlösungen (Batch Chlorit/Säure-Verfahren)

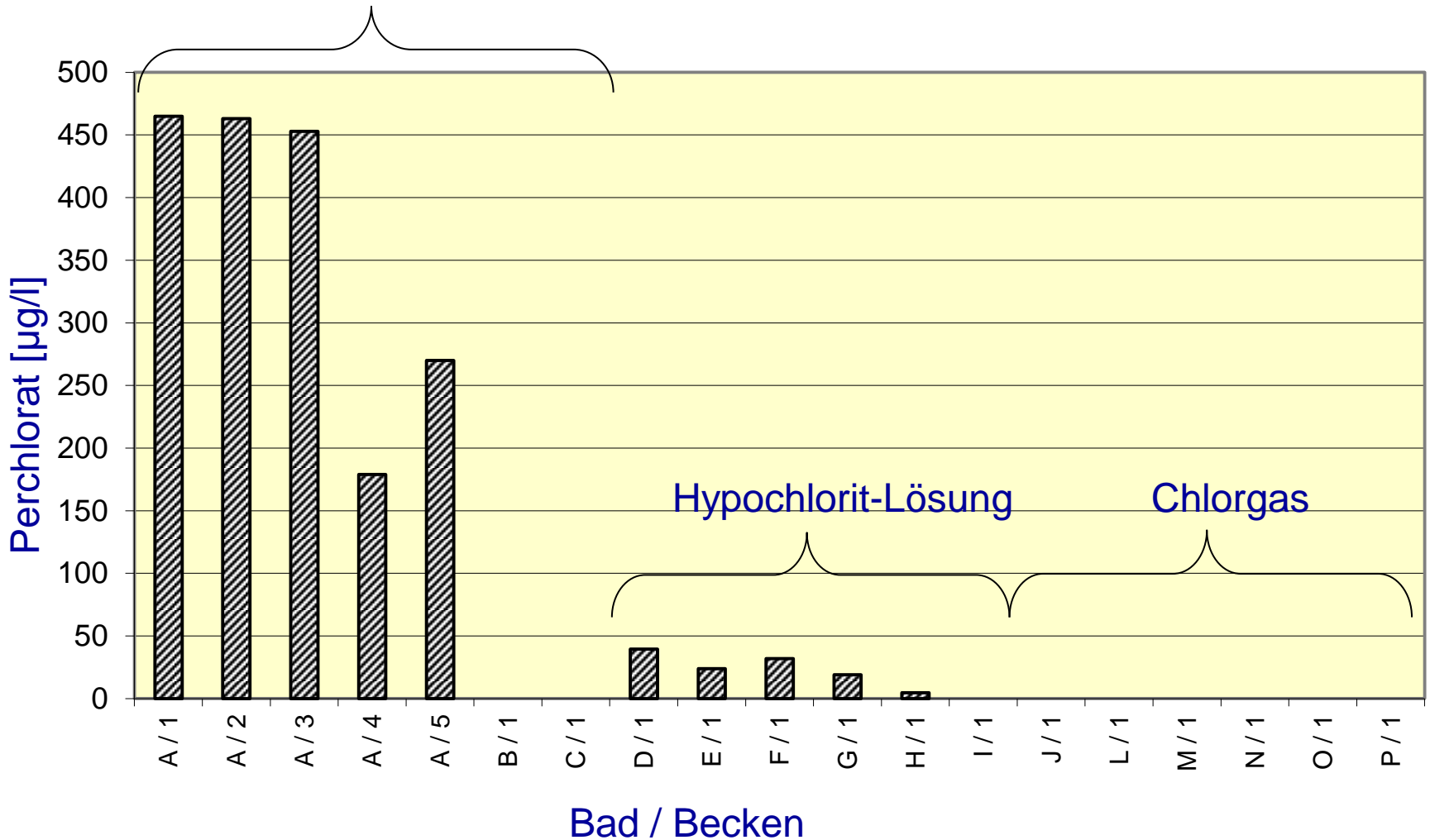
Stamm- lösung WW 4	Perchlorat $\mu\text{g/l}$	berechnet Perchlorat $\mu\text{g} / 0,4 \text{ mg}$ $\text{ClO}_2$	Chlorat $\text{mg/l}$	berechnet Chlorat $\mu\text{g} / 0,4 \text{ mg}$ $\text{ClO}_2$	Chlordioxid $\text{g/l}$
17.11.2014	145	0,03	438	97	1,8
10.12.2014	75	0,02	190	38	2,0
13.01.2015	40	0,009	270	64	1,7
10.02.2015	35	0,01	240	74	1,3
17.03.2015	68	0,02	507	110	1,8

# AP 3 Messprogramm für Schwimmbeckenwässer

- **Messwerte von mehr als 250 Schwimmbeckenwässern aus ca. 25 verschiedenen Bädern**
- **Auswertung in Bezug auf Desinfektions-/Aufbereitungsverfahren (noch i.B.)**
- **„Vereinfachte“ Aussage (s. auch nächste Folie)**
- **Onsite-Elektrolyse:**
  - **höchste Perchloratkonzentration (max. 980 µg/l)**
  - **aber z.T. < 2 µg/l**
- **Hypochlorit-Desinfektion:**
  - **Mittlere Perchloratkonzentrationen (ca 2 – 50 µg/l)**
- **Chlorgas:**
  - **Perchloratkonzentration < 2 µg/l**

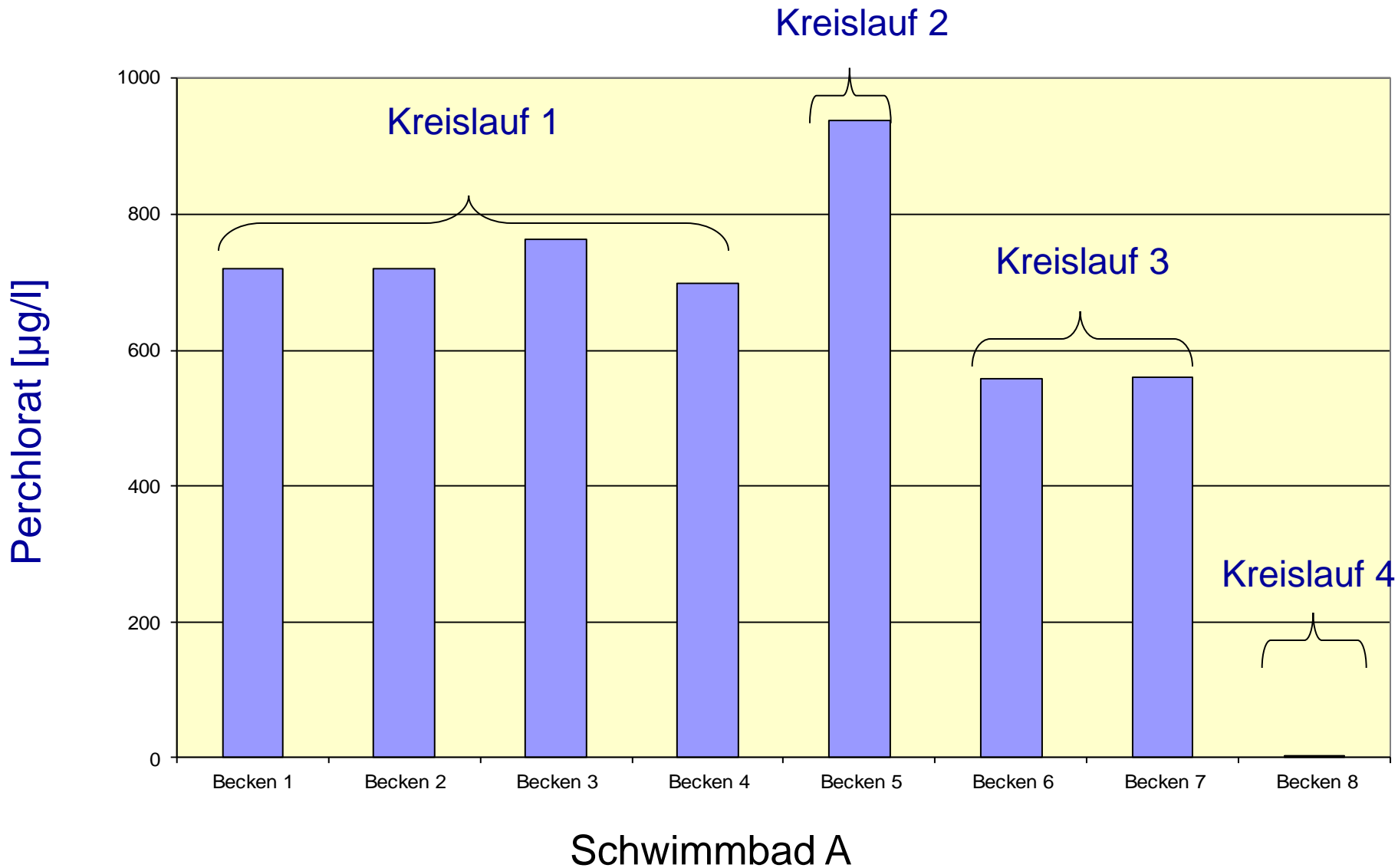
# AP 3 Messprogramm für Badebeckenwässer

Chlorelektrolyse

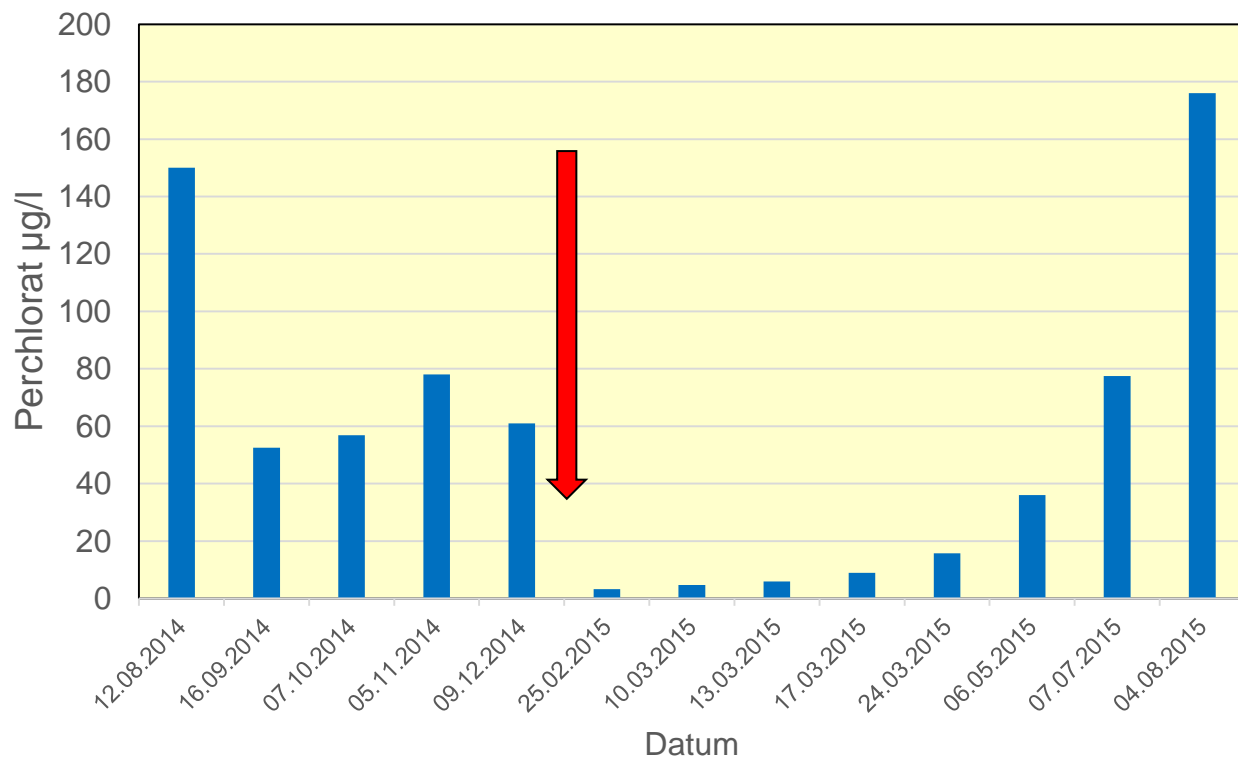
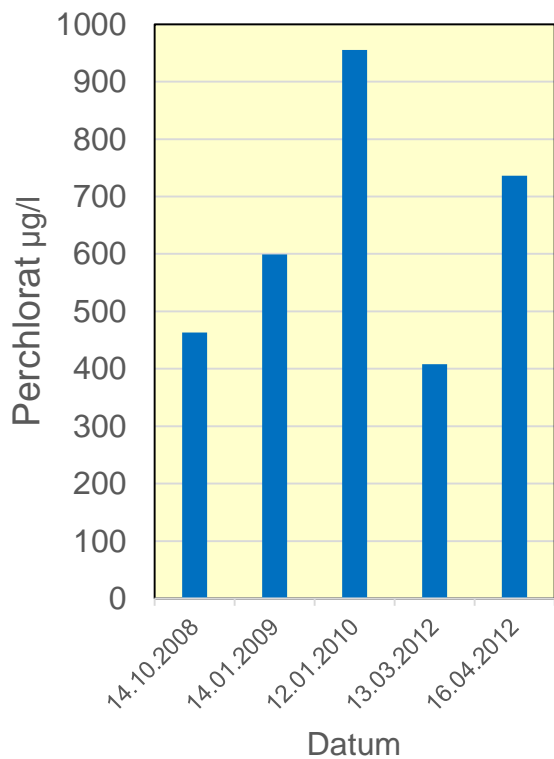


# AP 3 Messprogramm für Badebeckenwässer

## Räumliche Variabilität Kreisläufe



# AP 3 Messprogramm für Badebeckenwässer Zeitliche Variabilität



Schwimmbad A / Becken 1

# AP 6 Messprogramm Onsite-Chlorelektrolyse / Schwimmbeckenwässer

Perchlorat / Chlorat in Hypochloritlösungen (Vorlagebehälter)

Onsite-Elektrolyse

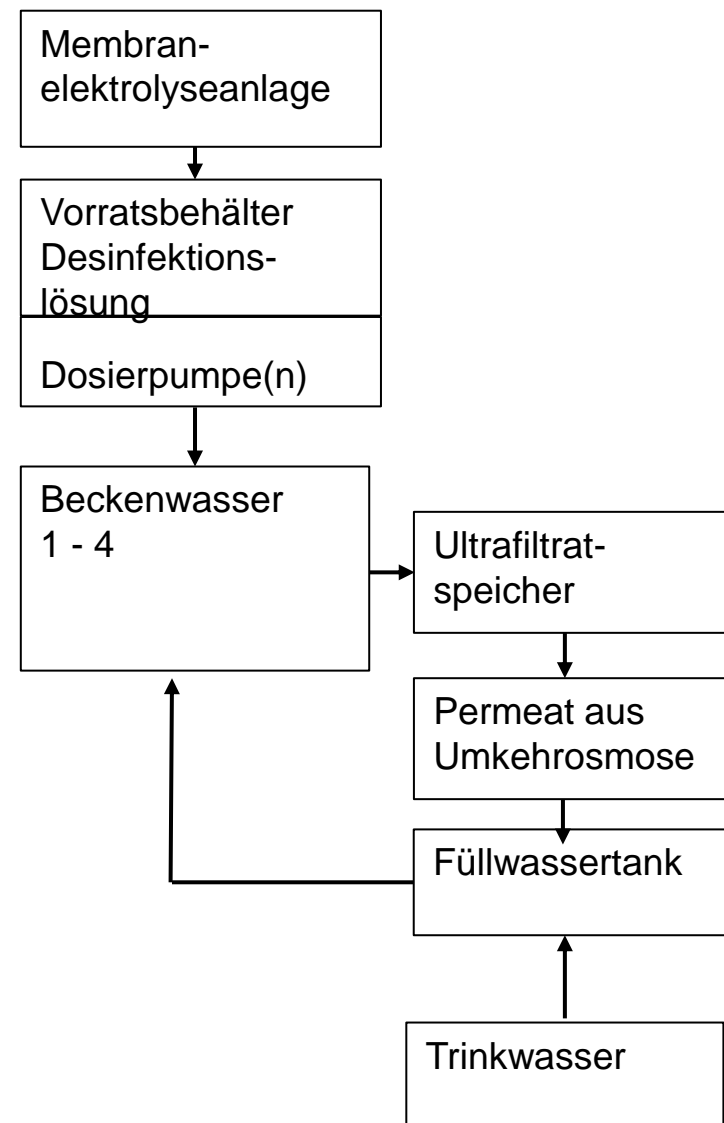
Stammlösung	Perchlorat µg/l	Perchlorat µg/mg Chlor	Chlorat mg/l	Chlorat µg/mg Chlor	Aktives Chlor g/l
Schwimmbad 1-1	131.000	7,3	22200	1230	18
Schwimmbad 1-2 (nach Wartung)	233.000	13	1220	68	17,9
Schwimmbad 2-1	24.000	1,3	3080	160	19,0
Schwimmbad 2-2	1.400	0,09	2880	186	15,5
Schwimmbad 3-1	150.000	5,5	4040	149	27,2
Schwimmbad 3-2	< 1.000	< 0,04	5140	202	25,5
Schwimmbad 4-1	40.000	2,6	1540	100	15,3
Schwimmbad 4-2	52.000	3,4	1540	102	15,1

# Zwischenfazit

Messprogramme	Ergebnisse
Grund- / Oberflächenwässer	Bei weitem überwiegende Anzahl an Proben: Perchlorat $< 1 \mu\text{g/l}$ Perchlorat <b>aber: 1 Fallstudie mit Perchlorat-Kontamination durch punktuellen Eintrag (z.T. <math>&gt; 100 \mu\text{g/l}</math> Perchlorat)</b>
Trinkwässer (desinfiziert)	Perchlorat nicht nachgewiesen: $< 1 \mu\text{g/l}$
Schwimmbeckenwässer	Perchlorat bei Desinfektion mit Hypochloritlsg. und v.a. Chlorelektrolyse Hohe Variabilität: $< 2 - 950 \mu\text{g/l}$ Perchlorat
Chlorelektrolyse-Desinfektionsmittel-Stamm-lösungen in Schwimmbädern	Perchlorat in Stammlösungen: Hohe Variabilität: $< 1.000 - 233.000 \mu\text{g} / \text{l}$ Perchlorat $< 0,04 - 13 \mu\text{g}$ Perchlorat / mg Aktivchlor

# AP 9 Bildung von Perchlorat bei der Onsite-Elektrolyse im Schwimmbad 4

Probe	Perchlorat µg/l	Chlorat mg/l	Aktives Chlor mg/l
Dosierpumpe Stammlösung	52.000	1540	15.100
Beckenwasser Kreislauf 1	410	14,9	0,48
Beckenwasser Kreislauf 2	310	9,7	0,54
Beckenwasser Kreislauf 3	380	12,1	0,43
Beckenwasser Kreislauf 4	430	15,0	0,46
Ultrafiltratspeicher	330	12	-
Permeat aus Umkehrosmose	17	1,0	-
Füllwassertank	13	0,77	-
Trinkwasser	< 1	< 0,1	-





# AP 9 Bildung von Perchlorat bei der Onsite-Elektrolyse im Schwimmbad 4

Probenahmestelle:

Direkt nach  
Membranelektrolyseanlage  
(= Zulauf zu Vorratsbehälter)

Hohe zeitliche  
Variabilität der  
Perchloratkonzentration

Steuernde Größen der  
Perchloratbildung?

Uhrzeit Probe- nahme	Perchlorat µg/l	Perchlorat µg / mg Chlor	Chlorat mg/l	Aktives Chlor mg/l
09:30	64.500	3,10	1610	20.800
09:40	8.100	0,39	284	21.000
09:50	6.400	0,33	250	19.600
10:00	6.200	0,31	252	20.200
10:10	4.800	0,24	218	20.400
10:20	5.900	0,30	248	19.800
10:30	6.800	0,35	262	19.400
10:50	7.800	0,40	2930	19.400
11:10	7.800	0,39	281	20.000
11:30	8.900	0,46	312	19.200
11:50	25.600	1,28	1650	20.000
12:10	8.100	0,41	316	19.600
12:30	6.900	0,34	275	20.400
12:50	29.000	1,48	2070	19.600
13:10	10.100	0,46	365	21.800
13:30	7.300	0,37	285	20.000
13:50	39.200	2,36	3180	16.600
14:10	9.400	0,44	342	21.400
14:20	7.600	0,38	286	20.200
14:30	6.300	0,31	278	20.600