

ABSCHLUSSBERICHT:

Aufbereitung von mit Chrom belastetem Rohwasser für die öffentliche Trinkwasserversorgung

Zuweisungsempfänger:
UBA – Umweltbundesamt

Vorhabensbezeichnung:
**Aufbereitung von mit Chrom belastetem Rohwasser für die öffentliche Trinkwasser-
versorgung**

Förderkennzeichen:
GE20150313

Fachgebiet II 3.3 Trinkwasserressourcen und Wasseraufbereitung

Projektkoordinierung:	Projektleitung:	Techniker:	Laboranten:
Dr. Hartmut Bartel	Daniel Mahringer	Rocco Mudra	Christian Stützer Sofian Zerelli

Kontaktdaten:

Daniel Mahringer
Fachgebiet II 3.3
Schichauweg 58, 12307 Berlin

Email:daniel.mahringer@uba.de
Tel.:+49(0)30-8903-4184

Laufzeit des Vorhabens: **01. Juli 2015 bis 31. Dezember 2017**

Berichtszeitraum: **01. Juli 2015 bis 30. Juni 2016**

Fördersumme:
112.735,00 EUR

Danksagung

Dem BMG, namentlich Frau Dr. Mendel und Herrn Schmitt, danke ich für die Möglichkeit, das Forschungsprojekt durchgeführt haben zu dürfen.

Ein besonderer Dank geht an meinen Kollegen Herrn Dr. Dippon für die ertragreichen Diskussionen und insbesondere für das Modellieren und Anfertigen und die Hilfe bei den Stabilitätsdiagrammen.

Bei meinen Kollegen im Fachgebiet II 3.3 und Projektmitarbeitern Herrn Stützer, Herrn Zerelli, Frau Kretschmer, Herrn Mudra und Frau Kohn-Eberle bedanke ich mich für die erfolgreiche Zusammenarbeit.

Bei Frau Dr. Klitzke und Frau Pabst bedanke ich mich sehr herzlich für die ertragreichen Diskussionen und die Unterstützung bei den Aufschlüssen und bei Frau Frohnert für die Hilfe bei der Sequentiellen Extraktion!!

Bei Herrn Dr. Bartel und Frau Dr. Chorus bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Durchführung.

Bei Fachgebiet II 3.2, bei Herrn Dr. Kämpfe und Herrn Merdan für den fachlichen Austausch und die Unterstützung bei der Analytik mit der ICP-MS in Bad Elster.

Auch bedanke ich mich bei Fachgebiet III 2.5, bei Frau Bartz und Herrn Wischer für die Unterstützung mit der Analytik mit der ICP-OES in Marienfelde und bei Fachgebiet IV 2.5, bei Frau Kohls für die Zusammenarbeit die technischen Gase betreffend und bei Herrn Loth für die Hilfe beim Aufbau des Versuchswasserwerks.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei der Hessenwasser GmbH und CO. KG, bei Herrn Prof. Bauer und Herrn Schneider für die Messungen der Chromproben sowie für ihr Engagement bei der Weiterentwicklung der Analytik mit der IC-PCR-Methode.

Ebenfalls bedanke ich mich bei meinem Kollegen Herrn Fretschner, der im Zuge seiner Doktorarbeit ebenfalls Untersuchungen an der Pilotanlage gemacht hat und der mir freundlicher- und dankenswerterweise Daten zur Mikrobiologie zur Verfügung gestellt hat.

Ein besonderer Dank geht an die Kollegen aus dem Fachgebiet Z5, namentlich Herrn Eschrich und Herrn Rosenstrauch, die mit sehr viel Einsatz und Engagement und vor allem detaillierter Fachkenntnis bei Planung, Bau, Programmierung, Inbetriebnahme und Betrieb der Schalt- und Regelungstechnik der Pilotanlage federführend gearbeitet haben. Ohne diese kompetente Unterstützung wäre eine Durchführung in dieser Art nicht möglich gewesen.

Beim Fachgebiet „Wasserreinhaltung“ der TU Berlin, insbesondere bei den Herren Aschermann und Massa bedanke ich mich bei der Unterstützung mit den Messungen an der LC-OCD und bei der Methodenentwicklung zur Stabilisierung.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei Herrn Dr. Bussert der TU Berlin für die Unterstützung bei den XRD-Scans.

Zusammenfassung

Aufgrund neuer Erkenntnisse über das Vorkommen von Chrom (gesamt) und aktueller Überlegungen zur Begrenzung von Chrom VI im Trinkwasser sollte im Projekt „Aufbereitung von mit Chrom belastetem Rohwasser für die öffentliche Trinkwasserversorgung“ die Entfernungsleistung für Chrom VI des Aufbereitungsverfahrens der biologischen Enteisenung und Entmanganung anhand einer halbtechnischen Pilotanlage untersucht werden und damit die technische Machbarkeit als Voraussetzung einer Grenzwertsetzung erarbeitet werden.

Da im Projektverlauf klar wurde, dass eisenhaltiges Grundwasser aus Gründen der thermodynamischen Stabilität kein Chrom VI enthalten kann, wurde der Fokus des Projekts auf ein adaptiertes Verfahren der biologischen Enteisenung und Entmanganung gesetzt. Dazu wurde ein bereits etabliertes Verfahren, dem RCF (Reduction, Coagulation, Filtration)-Verfahren mit der biologischen Enteisenung ergänzend weiterentwickelt – im Folgenden als „bio-Fe RCF-Verfahren“ abgekürzt.“ Dazu wird Chrom VI-haltigem Rohwasser reduziertes Eisen (Eisen II) zugegeben. Dieses soll Chrom VI im Prozess reduzieren, wobei unlösliches Chrom III entsteht, welches im Folgenden Flocken ausbildet und dann im anschließenden Filtrationsprozess abgetrennt werden kann. Das überschüssige Eisen wird im Verfahren mithilfe der biologischen Enteisenung entfernt. Gegenüber dem RCF-Verfahren weist „bio-Fe RCF“ einige Vorteile auf: Die Eisenoxidation findet mikrobiologisch katalysiert und (unter-)stöchiometrisch erst nach Eintritt ins Filterbett statt. Somit wird die Kontaktzeit zwischen Eisen II und Chrom VI vor Filtereintritt optimiert, eben produziertes Chrom III wird nicht mit dem Überschuss an Sauerstoff zurück zu Chrom VI oxidiert, und die Konkurrenz zwischen Sauerstoff und Chrom VI um die Elektronen des reduzierten Eisens wird zugunsten Chrom VI verschoben.

Das Aufbereitungsverfahren erreicht betriebssicher Reinwasserkonzentrationen von unter 0,5 µg/L Chrom VI. Eine knappe Unterschreitung von 0,3 µg/L Chrom VI ist unter hohem Aufwand und Verfahrensoptimierung ebenfalls zu erreichen. Gegenüber der Variation von Randbedingungen wie pH-Wert, Filtrationsgeschwindigkeit oder Chrom VI-Anfangskonzentration ist das Verfahren sehr robust. Die Ausgangskonzentration an Eisen II erwies sich als wichtigster Parameter für den Aufbereitungserfolg.

Auch ein dauerhafter Betrieb mit den erzielten Entfernungsleistungen scheint großtechnisch realistisch, sollte aber in Pilotversuchen mit dem entsprechend realen Bedingungen vor Ort validiert werden. Selbst ein geringer Durchbruch von Chrom III (beispielsweise durch Komplexierung mit organischer Substanz) führt unweigerlich zu einer Oxidation zurück zu Chrom VI an der Mangandioxidoberfläche der anschließenden Entmanganungsstufe. Die Entsorgung des Rückspülschlammes über Indirekteinleitung ins Abwasser scheint problematisch, weil die Schwellenwerte der föderalen Gesetzgebung für Chrom mit den Konzentrationen der anfallenden Rückspülschlamm übertriften werden können; hierfür bedarf es noch der Entwicklung eines Lösungsweges. Chrom wird in dreiwertiger Form im Schlamm fest in die Mineralstruktur der Eisenablagerung eingebaut.

Die Ergebnisse der Pilotversuche zeigen, dass die Mischung von Chrom VI-haltigem, Eisen II-freiem mit Chrom VI-freiem und Eisen II-haltigem Rohwasser mit anschließender Aufbereitung mit der biologischen Enteisung und Entmanganung ein Verfahren mit hohem Potential für die Praxis ist.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	II
Zusammenfassung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	XIV
1 Einleitung: Hintergrund und Ziel des Projekts	1
2 Stand der Wissenschaft und Technik	3
2.1 Grundlagen zur Chromchemie	3
2.2 Verhalten von Chrom in der Umwelt	5
2.3 Aufbereitung von Chrom VI-haltigen Rohwässern	7
2.4 Aktuelle Rechtsprechung zu Chrom VI in Kalifornien	11
3 Material und Methoden	12
3.1 Die biologischen Enteisenung und Entmanganung	12
3.2 Versuchsaufbau und Durchführung	19
3.3 Probenaufbereitung	23
3.4 Analytik	29
4 Ergebnisse und Diskussion	33
4.1 Vergleich Chromentfernung: bio-Fe RCF vs. biologische Grundwasserenteisenung	33
4.2 bio-Fe RCF – Variation: Anfangskonzentration Chrom VI	44
4.3 bio-Fe RCF – Variation: Konzentration Eisen II	46
4.4 bio-Fe RCF – Variation: pH-Wert	49
4.5 bio-Fe RCF – Variation: Filtrationsgeschwindigkeit	52
4.6 bio-Fe RCF – Variation: Mischwasser	54
4.7 bio-Fe RCF – Filterbettinjektion	56
4.8 Chrom III-Dosierung	57
5 Gesamtbeurteilung und Schlussfolgerungen für die Praxisanwendung	60
Publikationsverzeichnis	63

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Rechnerisch mögliche Konzentrationserhöhungen von Chrom im Trinkwasser durch bei der Aufbereitung eingesetzte Aufbereitungsstoffe entsprechend der §-11-Liste und den gültigen Reinheitsanforderungen der Aufbereitungsstoffe bezüglich deren Wirkstoffnormen	10
Tabelle 2: Wasserparameter Betriebswasser (Versuchswasser)	20
Tabelle 3: Vorbereitung der Puffersysteme für die Stabilisierung der Chrom VI Proben in Anwesenheit von Eisen II	24
Tabelle 4: Sequentielle Extraktion nach Lewandowski et al. (1997).....	29
Tabelle 5: Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze mit der ICP-OES	30

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Links: $p\epsilon - pH$ – Diagramm eines aquatischen Systems mit wassertypischen redoxaktiven Wasserinhaltsstoffen ergänzt um das Redoxpaar Chrom VI und Chrom III; $pO_2 = 0,21$ atm; $T = 298,15$ K; $Cr_T = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L; $Fe_T = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $Mn_T = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_T, S_T, N_T =$ variable Konzentrationen Rechts: $p\epsilon - pH$ – Diagramm eines aquatischen Systems Cr - H₂O – CO₂; $Cr_T = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $C_T = 2 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $pO_2 = 0,21$ atm; $T = 298,15$ K (Modelliert mit PhreePlot, Database Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) Thermodynamic Database) 4
- Abbildung 2: Links: Löslichkeitsdiagramm für Chrom III. Helle Linie: Als Chromhydroxid (amorph) bei 0,03 atm für CO₂ (g) in abhängig vom pH-Wert logarithmisch dargestellt in mol/L. Die Darstellung ist mit thermodynamischen Daten von Rai et al. (2007) nachgezeichnet. Dunkle Linie: Chromkonzentration einer Zusammensetzung der Ausgangssuspension mit einem molaren Überschuss an Eisen gegenüber Chrom von 99:1 (Eisen zu Chrom), ermittelt unter Stickstoffatmosphäre mit dem Kopräzipitat $Cr_xFe_{(1-x)}(OH)_3$ (mit $x = 0,01$) gemäß Berechnung bis pH 6 von Sass und Rai (1987). Bei höheren pH-Werten ist die Löslichkeit noch geringer, aber das Modell von Sass und Rai nicht mehr gültig. Aufgrund des amphoteren Verhaltens der Hydroxokomplexe des Chrom III steigt die Löslichkeit bei noch höheren pH-Werten wieder an. Rechts: $p\epsilon - pH$ – Diagramm mit Festphasen, System Cr - H₂O – Fe – Mn - CO₂; $Cr_T = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $Fe_T = 5,4 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $Mn_T = 9,1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $C_T = 2 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $pO_2 = 0,21$ atm; $T = 298,15$ K (Modelliert mit PhreePlot, Database Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) Thermodynamic Database) 5
- Abbildung 3: Chromkreislauf; links: zwischen Reduktion und Oxidation und Eisen und Mangan (adaptiert von Kotaš und Stasicka (2000)); rechts: im aquatischen System (adaptiert von Richards und Bourg(1991)) 7
- Abbildung 4: $p\epsilon - pH$ –Diagramme; links: System mit $Fe_T = 5,4 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $pO_2 = 0,21$ atm; $T = 298,15$ K rechts: System mit $Mn_T = 9,1 \cdot 10^{-6}$ mol/L; $pO_2 = 0,21$ atm; $T = 298,15$ K (Modelliert mit PhreePlot, Database Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) Thermodynamic Database)..... 13
- Abbildung 5: Mikrobielle Verteilung auf Klassenebene im Rückspülschlamm eines Eisenfilters eines seit 40 Jahren betriebenen Wasserwerks mit der biologischen Enteisung und Entmanganung (Fretschner 2017, unpublizierte Daten). 14
- Abbildung 6: Fotos der Anlage von links nach rechts: Frontalansicht, schräg links vorne, schräg rechts hinten, hinten mit Belüftungsreaktoren 14
- Abbildung 7: Schematisches Verfahrensfließbild der Pilotanlage zu biologischen Enteisung und Entmanganung..... 15
- Abbildung 8: Verschiedene Bakterienklassen bestimmt anhand von DNA Sequenzen während der Einfahrphase der Anlage im November 2016; links: aus Rückspülschlamm der

Enteisungsstufe; recht: aus Rückspülschlamm der Entmanganungsstufe (Fretschner 2017 unpublizierte Daten); Datenaufbereitung von omics2view.consulting GbR	16
Abbildung 9: Mikroskopische Aufnahme einzelner Stalks des Rückspülschlammes der Enteisungsstufe, Aufnahme Mai 2017, bei 630-fache Vergrößerung; links: Hellfeldaufnahme; rechts: Fluoreszenzaufnahme desselben Bildausschnittes - Anfärbung der DNA Farbstoff SybrGreen (Aufnahmen: Till Fretschner)	17
Abbildung 10: Mikroskopische Aufnahme einer Manganflocke, des Rückspülschlammes der Entmanganungsstufe, Aufnahme Mai 2017, bei 630-fache Vergrößerung; links: Hellfeldaufnahme; rechts: Fluoreszenzaufnahme - Anfärbung der DNA Farbstoff SybrGreen (Aufnahmen: Till Fretschner)	17
Abbildung 11: Röntgenstrukturanalyse (XRD-Scan) verschiedener getrockneter Rückspülschlämme	18
Abbildung 12: Konzentrationsverläufe in Roh- und Reinwasser der Anlage; links: Konzentrationen Eisen II; rechts: Konzentrationen an Mangan II.....	18
Abbildung 13: Verläufe der Sauerstoffkonzentration und Redoxpotential bei Normalbetrieb der Anlage; Bedingungen: Rohwasser = Grundwasser (ca. 3 mg Eisen II), Sollwert des Redoxpotentials zwischen den Säulen = 50 mV, automatische Sauerstoffregelung, Q = 250 L/h.....	19
Abbildung 14: links. LC-OCD Chromatogramm des Rohwassers (Grundwasser), Filtrat der ersten Filterstufe, Reinwasser der Anlage und Betriebswasser am UBA-Standort Marienfelde, das Signal auf der Y-Achse ist in arbitrary units [A.U.] angegeben. Rechts: Beispielhaftes LC-OCD Chromatogramm mit verschiedenen gelösten organischen Fraktionen gemäß Huber et al. (2011).....	21
Abbildung 15: Vereinfachter Versuchsaufbau; Skizze des Wasserflusses, Dosier- (Dx) und Probenahmestellen (Px)	22
Abbildung 16: Stabilisierungsversuche mit unterschiedlichen Puffern und variierenden Probenahmebedingungen. Sauerstoff wurde definiert während der Probenahme zugegeben 20 ml _(Norm) /min (Norm-Milliliter pro Minute); damit soll die Enteisung während der Probenahme begünstigt werden. Die Vorlage einer Suspension aus Eisenhydroxid für die Autokatalyse soll zu einem schnelleren Elektronenübergang und damit zu einer schnelleren Enteisung führen.	25
Abbildung 17: Wiederfindung von Chrom VI in % als Zeitreihe von Stabilisierungsversuchen mit unterschiedlichen anorganischen Puffern und bei unterschiedlichen pH-Werten dargestellt über die Versuchsdauer in Tagen. Die Fehlerbalken zeigen die Minimal- und Maximalwerte der Messungen an.	26
Abbildung 18: Eisen II-Konzentration an Tag drei der Zeitreihe der Stabilisierungsversuche (dargestellt in der vorangegangenen Abbildung) in Abhängigkeit des pH-Wertes.....	27
Abbildung 19: pε – pH –Diagramme der Probenstabilisierung; System mit Fe _T = 5,4*10 ⁻⁵ mol/L; Mn _T = 9,1*10 ⁻⁶ mol/L; HPO ₄ ²⁻ = 27,27 mmol/L; K ⁺ = 27,27 mmol/L; Na ⁺ = 20	

mmol/L; $pO_2 = 0,21$ atm; $T = 298,15$ K (Modelliert mit PhreePlot, Database Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) Thermodynamic Database) – (Änderung $\log K$ für Vivianite auf -36 gemäß Minteq-Database 3.1) 28

Abbildung 20: Chrom (gesamt) Entfernung bei gleichzeitiger Eisenentfernung über 10 Tage Versuchsdauer (entsprechend 2.500 Bettvolumen) aufgetragen über die aufbereiteten Bettvolumen Versuchsbedingungen: Rohwasser = Grundwasser; ca. 2,5 mg/L Fe II; (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = ca. 50 $\mu\text{g/L}$; $Q = 250$ L/h, $\text{pH} = 7,0$ 34

Abbildung 21: Chrom (gesamt) Entfernung bei gleichzeitiger Eisen- und Manganentfernung über die Verweilzeit in der Anlage (Werte aus 10 Tagen Versuchsdauer) Versuchsbedingungen: Rohwasser = Grundwasser; ca. 2,5 mg/L Fe II; (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = ca. 50 $\mu\text{g/L}$; $Q = 250$ L/h, $\text{pH} 7,0$ Die Balken geben die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an (Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen). Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar.. 36

Abbildung 22: Vergleich Chromentfernungsrates mit Überschuss an Eisen zu Chrom über die Verweilzeit in der Anlage Versuchsbedingungen: Rohwasser = Grundwasser; ca. 2,5 mg/L Fe II; (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = ca. 50 $\mu\text{g/L}$; $Q = 250$ L/h, $\text{pH} = 7,0$. Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar. 37

Abbildung 23: Chrom (gesamt) Entfernung bei gleichzeitiger Eisenentfernung über 5 Tage Versuchsdauer mit RCF mit biol. Enteisung Versuchsbedingungen: Rohwasser = Betriebswasser; ca. 2 mg/L Fe II; (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = ca. 12 $\mu\text{g/L}$; $Q = 250$ L/h, $\text{pH} = 7,0$ Untere Abbildung: vergrößerter Ausschnitt..... 38

Abbildung 24: links: Chromkonzentration verschiedener Rückspülschlämme aus unterschiedlichen Versuchen mittels Vollaufschluss ermittelt rechts: Durch Rückspülung irreversible Chrombelastung des Filtermaterials. Betriebswasser_2: bio-Fe RCF bei $\text{pH} 7,0$; $Q = 250$ L/h; Cr VI = 12 $\mu\text{g/L}$; Fe II = 2 mg/L über fünf Tage Grundwasser_8: Rohwasser = Grundwasser bei $\text{pH} 7,0$; $Q = 250$ L/h; Cr VI = 50 $\mu\text{g/L}$; Fe II = 2,5 mg/L über fünf Tage 39

Abbildung 25: Im Rückspülschlamm gebundenes Chrom nach Bindungsstärke fraktionierend aufgeschlossen mittels Sequentieller Extraktion für vier Rückspülschlämme. Eisenschlamm A: aus bio-Fe RCF mit 12 $\mu\text{g/L}$ Cr VI & 3,5 mg/L Fe II (250 L/h über drei Tage); Eisenschlamm B: aus bio-Fe RCF mit 12 $\mu\text{g/L}$ Cr VI & 2 mg/L Fe II (250 L/h über fünf Tage); Eisenschlamm C: aus Grundwasser mit 2,5 mg/L Fe II gespikt mit 50 $\mu\text{g/L}$ Cr VI (250 L/h über zehn Tage); Manganschlamm: aus Grundwasser mit 2,5 mg/L Fe II gespikt mit 50 $\mu\text{g/L}$ Cr VI (250 L/h über zehn Tage)..... 40

Abbildung 26: Im Rückspülschlamm gebundenes Chrom nach Bindungsstärke fraktionierend aufgeschlossen mittels Sequentieller Extraktion für vier Rückspülschlämme. Die Fraktionen sind anteilig der gesamten Chromfracht je Schlamm dargestellt. Eisenschlamm A: bio-Fe RCF mit 12 $\mu\text{g/L}$ Cr VI & 3,5 mg/L Fe II (250 L/h über drei Tage); Eisenschlamm B: bio-Fe RCF mit 12 $\mu\text{g/L}$ Cr VI & 2,0 mg/L Fe II (250 L/h

über fünf Tage); Eisenschlamm C: aus Grundwasser mit 3,0 mg/L Fe II gespikt mit 50 µg/L Cr VI (250 L/h über zehn Tage); Manganschlamm: aus Grundwasser mit 3,0 mg/L Fe II gespikt mit 50 µg/L Cr VI (250 L/h über zehn Tage)..... 41

Abbildung 27: links: Chromkonzentration im Rückspülschlamm in mg/L für Versuch mittels Vollaufschluss ermittelt GW_4: Rohwasser = Grundwasser mit ca. 3 mg/L Fe II, Cr VI-Dosierung = 10 µg/L über drei Wochen mit Filterlaufzeiten zwischen aufeinanderfolgende Rückspülungen von sieben Tagen (Versuchsstart: 14.12.2016) rechts: Durch Rückspülung irreversible Chrombelastung des Filtermaterials in µg/g Die durch Balken dargestellte Variationsbreite (Maximal- und Minimalwerte der Messreihe) ergibt sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. 41

Abbildung 28: Provozierter Filterdurchbruch für Eisen II beim bio-Fe RCF-Verfahren durch die erste Filterstufe; Versuchsbedingungen: Rohwasser = Betriebswasser, Q = 250 L/h, Anfangskonzentration Eisen II = 4,8 mg/L, Anfangskonzentration Chrom VI = 13 µg/L, Versuchsdauer 3 Tage Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an. 42

Abbildung 29: Chrom- und Eisenentfernung bei provoziertem Filterdurchbruch mit Eisen II aufgetragen über die Verweilzeit der Anlage mit bio-Fe RCF; Versuchsbedingungen: Rohwasser = Betriebswasser, Q = 250 L/h, Anfangskonzentration Eisen II = 4,8 mg/L, Anfangskonzentration Chrom VI = 13 µg/L, Versuchsdauer drei Tage, wobei der Filter vorher mehrere Tage bis zum entsprechenden Durchbruch mit Eisen II konditioniert wurde. Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an. 43

Abbildung 30: Variation der gespikten Anfangskonzentration von Chrom VI zwischen 5 und 25 µg/L; (l.A. steht für linke Achse, r.A. für rechte Achse); Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, Q = 250 L/h, (Soll-)Anfangskonzentration Eisen II = 3 mg/L, pH = 7,0 links: Chrom VI-Entfernung; rechts: Chrom (gesamt)-Entfernung Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an..... 44

Abbildung 31: Chrom- und Eisenentfernung für verschiedene Anfangskonzentrationen an gespiktem Chrom VI aufgetragen über die Verweilzeit der Anlage mit bio-Fe RCF bis zum Ablauf der ersten Filterstufe (Anfangskonzentrationen Chrom VI waren 5, 12 und 24 µg/L); Versuchsbedingungen: Q = 250 L/h, Anfangseisenkonzentration 3 mg/L; Versuchsdauer jeweils drei Tage, Probennahme jeweils im Filtrationszyklus kurz nach Rückspülung und vor Rückspülung Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an. Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar. 45

- Abbildung 32: Chromentfernung mit dem bio-Fe RCF-Verfahren bei unterschiedlichen Eisen II Ausgangskonzentrationen (2, 3,5, 6 und 2x 3 mg/L). Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, Q = 250 L/h, (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = 12 µg/L, pH-Wert = 7,0, die Dosierung 2 x 3 mg/L gibt an, dass hier vor der Eisensäule und vor der Mangansäule Eisen II dosiert worden ist. links: Chrom VI-Entfernung; rechts Chrom (gesamt)-Entfernung Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an. 47
- Abbildung 33: Entfernung von Chrom VI mit dem bio-Fe RCF-Verfahren bei unterschiedlichen Eisen II- Ausgangskonzentrationen aufgetragen über die Verweilzeit in der Anlage; Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, Q = 250 L/h, (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = 12 µg/L, pH-Wert = 7,0, Dosierung 2 x 3 mg/L gibt an, dass vor der Eisensäule und vor der Mangansäule Eisen II dosiert wurde. Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar. 48
- Abbildung 34: Entfernung von Chrom (gesamt) mit dem bio-Fe RCF-Verfahren bei unterschiedlichen Eisen II- Ausgangskonzentrationen aufgetragen über die Verweilzeit in der Anlage; Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, Q = 250 L/h, (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = 12 µg/L, pH-Wert = 7,0, Dosierung 2 x 3 mg/L gibt an, dass vor der Eisensäule und vor der Mangansäule Eisen II dosiert wurde. Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar. 48
- Abbildung 35: Chromentfernung mit dem bio-Fe RCF- bei unterschiedlichen pH-Werten (6,3, 7,0, 7,5, 8,0) des Zulaufs; Versuchsbedingungen: Rohwasser = Betriebswasser, Versuchsdauer 3 Tage, Q = 250 L/h, (Soll-) Anfangskonzentration Chrom VI = 12 µg/L, (Soll-) Anfangskonzentrationen Eisen II = 3 mg/L, links: Chrom VI-Entfernung; rechts Chrom (gesamt)-Entfernung Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an. 49
- Abbildung 36: Entfernung von Chrom VI und Eisen II mit dem bio-Fe RCF-Verfahren bei unterschiedlichen pH-Werten des Zulaufs aufgetragen über die Verweilzeit in der Anlage bis zum Ablauf der Enteisungsstufe. Versuchsbedingungen: Rohwasser = Betriebswasser, Versuchsdauer 3 Tage, Q = 250 L/h, (Soll-) Anfangskonzentration Chrom VI = 12 µg/L, (Soll-) Anfangskonzentrationen Eisen II = 3 mg/L. Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an. Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar. 50
- Abbildung 37: Entfernung von Chrom (gesamt) und Eisen II mit dem bio-Fe RCF-Verfahren bei unterschiedlichen pH-Werten des Zulaufs aufgetragen über die Verweilzeit in der Anlage bis zum Ablauf der Enteisungsstufe. Versuchsbedingungen: Rohwasser =

Betriebswasser, Versuchsdauer 3 Tage, $Q = 250 \text{ L/h}$, (Soll-) Anfangskonzentration Chrom VI = $12 \mu\text{g/L}$, (Soll-) Anfangskonzentrationen Eisen II = 3 mg/L . Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an. Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar. 51

Abbildung 38: Entfernung von Chrom VI und Eisen II abhängig vom pH-Wert dargestellt. Auf der rechten Achse ist der Quotient aus Eisenentfernung pro Chrom VI-Entfernung aufgetragen. Eliminierung nach Aufenthaltszeit von 56 s in der Anlage (Anwesenheit von Eisen II und Chrom VI) an der ersten Probennahmestelle. Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an. 52

Abbildung 39: Chromentfernung mit bio-Fe RCF bei verschiedenen Filtrationsgeschwindigkeiten (7,5, 14, 20, 30 L/h); Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, pH-Wert = 7,0, (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = $12 \mu\text{g/L}$, (Soll-)Anfangskonzentration Eisen II = 3 mg/L , außer für 30 m/h, hier ist die Eisen II-Konzentration $1,5 \text{ mg/L}$ links: Chrom VI-Entfernung; rechts Chrom (gesamt)-Entfernung. Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an. 53

Abbildung 40: Entfernung von Chrom VI und Eisen II mit dem bio-Fe RCF-Verfahren bei verschiedenen Filtrationsgeschwindigkeiten aufgetragen über die Verweilzeit in der Anlage; Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, pH-Wert = 7,0, (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = $12 \mu\text{g/L}$, (Soll-)Anfangskonzentration Eisen II = 3 mg/L , außer für 30 m/h, hier ist die Eisen II-Konzentration $1,5 \text{ mg/L}$. Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an. Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar. 54

Abbildung 41: Chromentfernung über Mischung von Eisen II-haltigem Grundwasser mit Chrom VI-haltigem Betriebswasser in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (1:2 und 1:4 (GW:BW)) Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, pH-Wert = 7,0, $Q = 200 \text{ L/h}$; (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = $12 \mu\text{g/L}$; links: Chrom VI-Entfernung; rechts Chrom (gesamt)-Entfernung Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an. 55

Abbildung 42: Entfernung von Chrom und Eisen II durch Mischung von Eisen II-haltigem Grundwasser mit Chrom VI-haltigem Betriebswasser in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (1:2 und 1:4 (GW:BW)); Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, pH-Wert = 7,0, $Q = 200 \text{ L/h}$; (Soll-)Anfangskonzentration

Chrom VI = 12 µg/L; links: Chrom VI-Entfernung; rechts: Chrom (gesamt)-Entfernung Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an. Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar..... 56

Abbildung 43: Entfernung von Chrom bei Dosierung von Chrom VI mit Eisen II an derselben Stelle in die Anlage, wobei in einem Versuchsdurchlauf ins Filterbett (Hahn 6) ein anderes Mal unmittelbar davor (Hahn 4) dosiert wurde. Die Anfangskonzentration von Eisen II liegt bei 3 mg/L, (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = 10 µg/L, Q = 250 L/h, pH = 7,0, links: Chrom VI-Entfernung; rechts: Chrom (gesamt)-Entfernung. . 57

Abbildung 44: Chrom III-Entfernung und Chrom VI-Entstehung in der Mangansäule. Versuchsbedingungen: Rohwasser = Grundwasser, Q = 200 L/h, Dosierung Chrom III an Dosierstelle 4 (nach der Eisensäule) Grundwasser an dieser Stelle ohne Eisen II und ohne Sauerstoff, Anfangskonzentration Chrom III = 6,4 µg/L. Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an. Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar. 59

Abkürzungsverzeichnis

§-11-Liste	Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung
.....	
a.a.R.d.T.	Allgemein anerkannten Regeln der Technik
BG	Bestimmungsgrenze
BGR.....	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BMG.....	Bundesministerium für Gesundheit
BVA	Bundesverwaltungsamt
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EPS	Extrazelluläre Polymere Substanzen
D	Dosierstelle
DAKs.....	Deutschen Akkreditierungsstelle
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs
FG.....	Fachgebiet
ICP-MS.....	Massenspektrometrie mit induktiv-gekoppeltem Plasma
ICP-OES.....	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv-gekoppeltem Plasma
(l.A.)	linke Achse
LC-OCD	Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection
LLNL.....	Lawrence Livermore National Laboratory
NWG	Nachweisgrenze
PCR	post-column reaction
PET	Polyethylenterephthalat
P.....	Probennahmehahn
PP	Polypropylen
PVC-U.....	Polyvinylchlorid
(r.A.)	rechte Achse
SE	Sequentielle Extraktion
SPS	Speicherprogrammierte Steuerung
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
UBA	Umweltbundesamt
US EPA	United States Environmental Protection Agency
WHO	Weltgesundheitsorganisation
XRD	Röntgenstrukturanalyse

1 Einleitung: Hintergrund und Ziel des Projekts

Chrom ist ein geschmackloses und geruchloses metallisches Element. In der Natur liegt es ubiquitär verteilt vor, in Gesteinen, Böden, Pflanzen und Tieren. In der Umwelt kommt Chrom in zwei Oxidationsstufen vor. Die reduzierte Form ist das dreiwertige Chrom (Chrom III). In dieser Form kommt Chrom als Spezies der Chrom-Hydroxokomplexe beispielsweise Chromhydroxid vor. Die oxidierte Form bildet das sechswertige Chrom (Chrom VI), beispielsweise Chromate als Salze der Chromsäure (Bartlett, 1991; Kotaś und Stasicka, 2000).

Für Menschen wird Chrom III als gering toxisch eingestuft und bildet ein essentielles Spurenelement für den menschlichen Stoffwechsel. Chrom VI weist eine deutlich höhere Toxizität auf. Chrom ist in der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) mit einem Grenzwert für Chrom (gesamt) von 50 µg/L geregelt. Aufgrund der Annahme, dass in Deutschland über 80 % des Trinkwassers aus Grundwasser, künstlich angereichertem Grundwasser oder Uferfiltrat aufbereitet wird und dieses in den überwiegenden Fällen reduziert vorliegt, lag in Fachkreisen die Vermutung nahe, dass Chrom im Trinkwasser als Chrom III vorliegt. Diese Annahme musste nach neueren Erkenntnissen als überholt angesehen werden. Wie der DVGW (2013) ermittelte, liegt der überwiegende Teil des im Trinkwasser gemessenen Chroms als Chrom VI vor. Neuere Erhebungen zum Vorkommen in Deutschland zeigen (siehe Anhang), dass – je nach Gestein im Einzugsgebiet – im Rohwasser Konzentrationen von bis zu 10 µg/L und im Trinkwasser 5,5 µg/L und höher zu finden sind.

Um die Toxizität von Chrom VI bewerten zu können, wurde vom Umweltbundesamt (UBA) 2013 ein Gutachten in Auftrag gegeben. Das Gutachten kam zu dem Ergebnis, dass Chrom VI als gentoxisch und krebserregend einzustufen ist und die Konzentration von 0,3 µg/L dem für gentoxische Kontaminanten im Trinkwasser tolerierten Krebsrisiko von 10^{-6} entspricht. Die von der WHO (2008) als Grundlage vorgeschlagene und von Deutschland akzeptierte Ableitung definiert ein akzeptables Risiko für einen lebenslangen Konsum (rechnerisch 70 Jahre) von täglich zwei Litern Trinkwasser, das eine Konzentrationen des karzinogenen Stoffes des Grenzwertes aufweist, von einer zusätzlichen Krebserkrankung unter einer Million Exponierten auf deren gesamte Lebenszeit berechnet. Zum Vergleich würde damit in der Gesamtbevölkerung in Deutschland ein zusätzlicher Krebsfall pro Jahr auftreten, wenn die gesamte Bevölkerung zwei Liter Trinkwasser trinken würde, das die Konzentration eines toxikologisch abgeleiteten Grenzwertes aufweist.

Die Befunde aus der dem Gutachten zugrunde liegenden Studien werden in Fachkreisen kontrovers diskutiert (insb. im Hinblick auf die Unterschiede der pH-Verhältnisse im Magen von Nagetieren gegenüber Menschen). Derzeit finden weitere toxikologische Studien statt. Unabhängig von der toxikologischen Bewertung gilt das Minimierungsgebot, und Verfahren zur deutlichen Absenkung der Konzentration an Chrom VI in den betroffenen Gebieten sind daher erforderlich. Dabei dient die Konzentration von 0,3 µg/L als Zielgröße.

Erforderlich ist dazu die Klärung der technischen Machbarkeit bei der Trinkwasseraufbereitung, ob dieser Konzentrationsbereich sicher gewährleistet werden kann, denn derzeit gibt es

kein den allgemein anerkannten Regeln der Technik (a.a.R.d.T.) entsprechendes Verfahren, das eine Aufbereitung auf unter 0,3 µg/L Chrom (gesamt) oder Chrom VI beschreibt.

Als Zielstellung sollte im Projekt das Verfahren der biologischen Enteisenung und Entmanganung daraufhin untersucht werden, ob damit eine Aufbereitung auf unter 1 µg/L, aber bestenfalls unter 0,3 µg/L Chrom VI möglich ist. Dazu wurde eine halbtechnische Pilotanlage zur biologischen Enteisenung und Entmanganung erstellt und die Erreichbarkeit dieses Ziels untersucht.

Da im Projektverlauf klar wurde, dass eisenhaltiges Grundwasser aus Gründen der thermodynamischen Stabilität kein Chrom VI enthalten kann, wurde der Fokus des Projekts auf ein adaptiertes Verfahren der biologischen Enteisenung und Entmanganung gesetzt. Mit im Folgenden genannten „bio-Fe RCF“ wurde Chrom VI-haltigem Rohwasser reduziertes Eisen (Eisen II) zugegeben. Dieses soll Chrom VI im Prozess reduzieren, wobei unlösliches Chrom III entsteht, welches im Folgenden Flocken ausbildet und dann im anschließenden Filtrationsprozess abgetrennt werden kann. Das überschüssige Eisen wird im Verfahren mithilfe der biologischen Enteisenung entfernt. Weiter wurde die Leistungsfähigkeit zur Chromentfernung mit dem Verfahren der Reduction, Coagulation und Filtration (RCF) mit biologischer Enteisenung unter Variation folgender Prozessparameter untersucht.

- Anfangskonzentration Chrom VI
- Anfangskonzentration Eisen II
- pH-Wert
- Filtrationsgeschwindigkeit
- Durchbruchverhalten von Eisen
- Mischwasser (Eisen II-haltigem und Chrom VI-haltigem Rohwasser)
- Durchbruchkonzentration Chrom III

Um verschiedene real existierende Grundwässer zu simulieren wurde die Anfangskonzentrationen von Chrom VI variiert. Ferner wurden verschiedene Anfangskonzentrationen Eisen II in den Zulauf gespiked. Um herauszufinden, ob das Verfahren bei unterschiedlichen pH-Werten robust funktioniert, wurden diese variiert. Ein Vorteil der biologischen Enteisenung und Entmanganung stellen die vergleichsweise hohen Filtrationsgeschwindigkeiten dar. Ob diese auch beim bio-Fe RCF-Verfahren für die Chromentfernung Gültigkeit besitzen, wurde anhand der Variation von Filtrationsgeschwindigkeiten untersucht. Weiter wurden absichtlich herbeigeführte Durchbrüche von Eisen durch die Enteisenungsstufe provoziert, um die Auswirkung eines solchen Durchbruchs auf die Chromentfernung hin zu untersuchen. Darüber hinaus sind Mischwasserversuche aus Eisen II-haltigem und Chrom VI-haltigem Rohwasser durchgeführt worden, um zu klären, ob eine Aufbereitung ohne den Einsatz von Aufbereitungsstoffen prinzipiell möglich ist. Zudem wurden Erkenntnisse zur Rückoxidation von Chrom III zu Chrom VI in der Mangansäule gewonnen und das Konkurrenzverhalten der Oxidationsmittel Sauerstoff und Chrom VI gegenüber Eisen II analysiert.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

Im Folgenden wird auf die grundlegende Theorie der Chromchemie, die Spezierung, Mobilität in der Umwelt und im Anschluss auf Möglichkeiten zur Entfernung bei der Trinkwasseraufbereitung eingegangen.

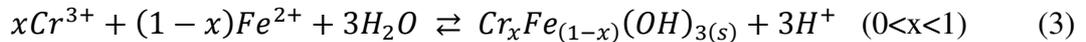
2.1 Grundlagen zur Chromchemie

Abbildung 1 zeigt jeweils unterschiedliche Stabilitätsdiagramme für Chrom im aquatischen System. Links ist das p_e -pH Diagramm für wassertypische Inhaltsstoffe dargestellt, wobei die Chromlinie als gestrichelte Linie ergänzt ist. Auf der Chromlinie existieren Chrom III und Chrom VI zu gleichen Anteilen, oberhalb der Linie existiert ein höherer Anteil an Chrom VI als Chrom III und umgekehrt. Dies gilt jeweils auch für die Oxidationsstufen der anderen Linien. Inwieweit sich die Verteilung der Anteile neben den Linien variiert, ist von Stoff zu Stoff unterschiedlich. Thermodynamisch können jeweils nur oxidierte Spezies einer Linie mit reduzierten Spezies einer weiter unten liegenden Linie reagieren. So ist beispielsweise eine Oxidation zwischen Sauerstoff und Eisen II möglich, wobei dabei Wasser und Eisen III entstehen. Die Chromlinie hat eine hohe negative Steigung, also nimmt das Standardelektronenpotential (als Oxidationskraft zu verstehen) von Chrom VI mit steigendem pH-Wert relativ zu beispielsweise Sauerstoff stark ab (siehe Kapitel 3.3.1). Die Chromlinie schneidet die Manganlinie im sauren pH-Bereich (ca. $pH = 2,6$). Das bedeutet, dass Mangandioxid ab dem Schnittpunkt als Oxidationsmittel für Chrom III dienen kann. Über den gesamten pH-Bereich liegt die Chromlinie oberhalb der Eisenlinie. Egal bei welchem pH-Wert wirkt Chrom VI also oxidierend auf Eisen II.

Abbildung 1 (rechts) zeigt das Stabilitätsdiagramm der einzelnen Chromspezies eines aquatischen Systems abhängig von Redoxpotential und pH-Wert. Als Randbedingungen wurde die Wassermatrix des Betriebswassers des UBA in Berlin, Marienfelde angenommen (aufbereitet vom UBA-eigenen Wasserwerk). Wie die gestrichelte Linie aus der Abbildung links trennt auch hier die diagonale Linie die Oxidationsstufen Chrom III (unten) und Chrom VI (oben). Zusätzlich sind für Chrom VI die Stabilitätsbereiche der Säurespezies der Chromsäure, Hydrogenchromat und Chromat eingezeichnet. Für Chrom III sind die unterschiedlich geladenen Ionen der Chrom III-Aquakomplexe dargestellt, wobei Chromhydroxid hier als aquatisch gelöste Phase dargestellt ist. In Abbildung 2 (rechts) dagegen werden im Stabilitätsdiagramm auch dominierenden Festphasen für Chrom abhängig von Redoxpotential und pH-Wert dargestellt.

Chromhydroxid, wie aus Abbildung 2 (links) deutlich wird, besitzt in genau in diesem neutralen pH-Bereich eine äußerst geringe Löslichkeit. Im neutralen pH-Bereich beträgt die Chrom III Löslichkeit auf $7,5 \mu\text{g/L}$ (Rai et al. 2007). Falls zusätzlich Eisen im System enthalten ist, bildet sich vorzugweise ein gemischter Chrom III/Eisen III-Komplex $\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}(\text{OH})_3$, dessen Löslichkeit nochmals deutlich niedriger ausfällt (Sass und Rai, 1987). Laut Sass und Rai (1987) dominiert die Bildung dieses Komplexes die Löslichkeit von Chrom III in der Natur. Diese Autoren kommen zu dem Ergebnis, dass die Löslichkeit dieses Komplexes mehrere Größenordnungen unterhalb der schon geringen Löslichkeit des Chromhydroxids liegt (vgl. Abbildung 2, links; dunkle Linie). Gemäß den Erkenntnissen von Sass und Rai (1987) liegt die Löslichkeit der

Chrom III/Eisen III-Komplexe im neutralen pH-Bereich bei einem molaren Überschuss (ähnlich jenen in den Versuchen dieses Projektes) bei unter 1×10^{-11} mol/L und damit im pg/L-Bereich. Aufgrund des amphoteren Verhaltens der Hydroxokomplexe des Chrom III steigt die Löslichkeit bei hohen pH-Werten wieder an. Die Redoxreaktion zur Co-Fällung dieses äußerst schwerlöslichen Komplexes beschreibt folgender Reaktionsgleichung (Gleichung 3, Langer u. a., 2017):



Die Löslichkeit für amorphes Chromhydroxid bei Normdruck und ohne Anwesenheit von Eisen ist in Abbildung 2; links (hellgraue Linie) dargestellt. Die dunkelgraue Linie zeigt die Gegenüberstellung der Löslichkeiten von Chromhydroxid und dem Chrom III/Eisen III-Komplex als Co-Fällung bis zu einem pH-Wert von 6 und einem in der Natur (und auch den Versuchsbedingungen in diesem Projekt) typischen molaren Überschuss von Eisen gegenüber Chrom (1 Teil Chrom, 99 Teile Eisen). Im neutralen pH-Bereich ist mit einer noch niedrigeren Löslichkeit des Co-Fällungsprodukt zu rechnen. Chrom VI hingegen weist eine sehr hohe Löslichkeit auf.

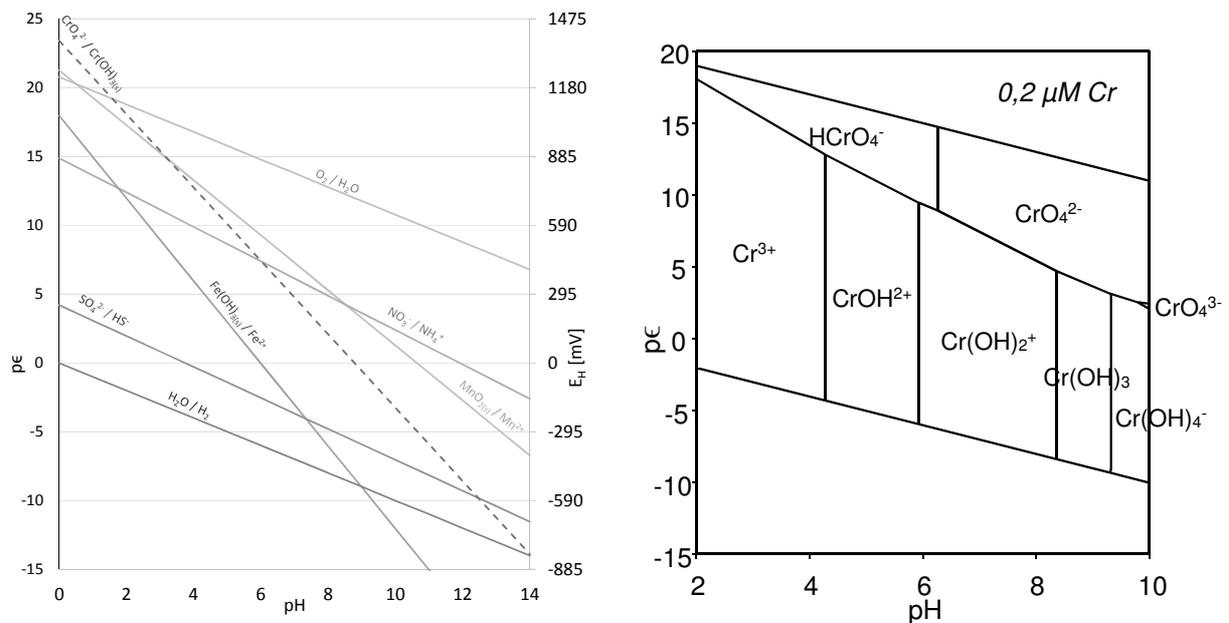


Abbildung 1: Links: pE - pH - Diagramm eines aquatischen Systems mit wassertypischen redoxaktiven Wasserinhaltsstoffen ergänzt um das Redoxpaar Chrom VI und Chrom III; $p\text{O}_2 = 0,21$ atm; $T = 298,15$ K; $C_{\text{T}} = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L; $F_{\text{E,T}} = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $M_{\text{N,T}} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{\text{T}}, S_{\text{T}}, N_{\text{T}} = \text{variable Konzentrationen}$ Rechts: pE - pH - Diagramm eines aquatischen Systems Cr - H₂O - CO₂; $C_{\text{T}} = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $C_{\text{T}} = 2 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $p\text{O}_2 = 0,21$ atm; $T = 298,15$ K (Modelliert mit PhreePlot, Database Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) Thermodynamic Database)

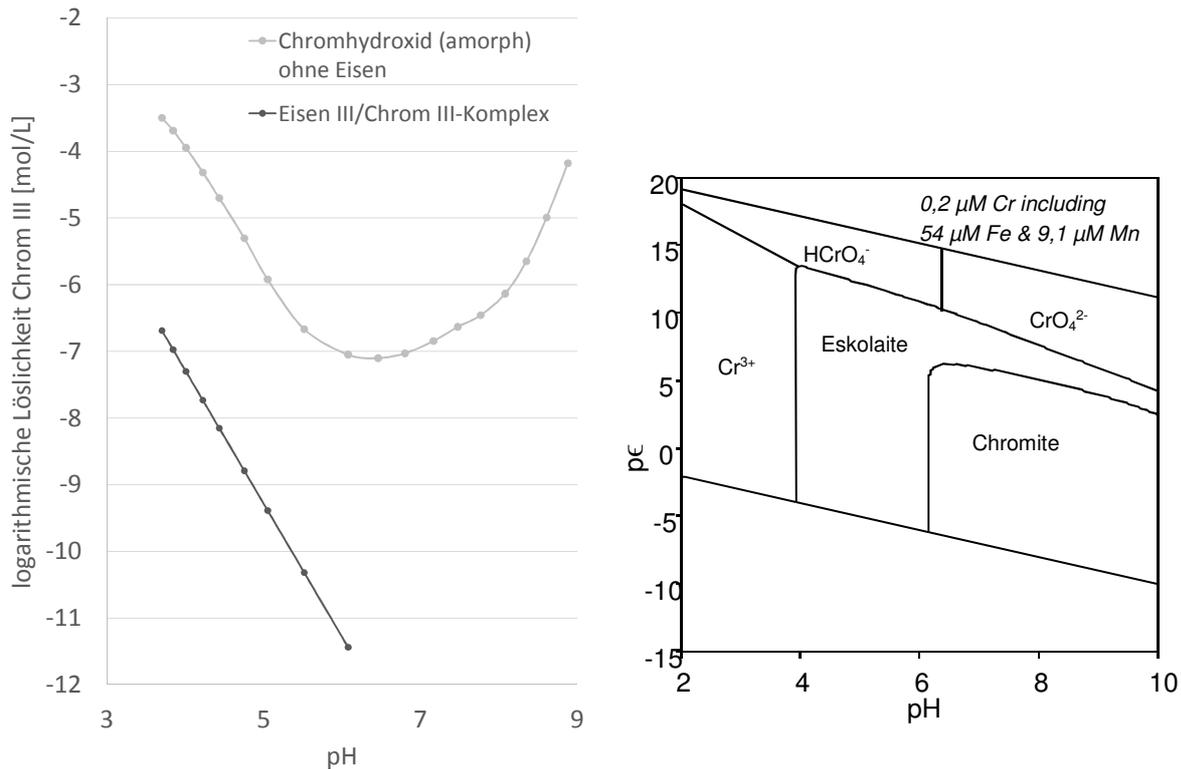


Abbildung 2: Links: Löslichkeitsdiagramm für Chrom III. Helle Linie: Als Chromhydroxid (amorph) bei 0,03 atm für CO₂ (g) in abhängig vom pH-Wert logarithmisch dargestellt in mol/L. Die Darstellung ist mit thermodynamischen Daten von Rai et al. (2007) nachgezeichnet. Dunkle Linie: Chromkonzentration einer Zusammensetzung der Ausgangssuspension mit einem molaren Überschuss an Eisen gegenüber Chrom von 99:1 (Eisen zu Chrom), ermittelt unter Stickstoffatmosphäre mit dem Kopräzipitat Cr_xFe_(1-x)(OH)₃ (mit x = 0,01) gemäß Berechnung bis pH 6 von Sass und Rai (1987). Bei höheren pH-Werten ist die Löslichkeit noch geringer, aber das Modell von Sass und Rai nicht mehr gültig. Aufgrund des amphoteren Verhaltens der Hydroxokomplexe des Chrom III steigt die Löslichkeit bei noch höheren pH-Werten wieder an.

Rechts: pε - pH - Diagramm mit Festphasen, System Cr - H₂O - Fe - Mn - CO₂; Cr_T = 1*10⁻⁶ mol/L, Fe_T = 5,4*10⁻⁵ mol/L, Mn_T = 9,1*10⁻⁶ mol/L, C_T = 2*10⁻⁷ mol/L, pO₂ = 0,21 atm; T = 298,15 K (Modelliert mit PhreePlot, Database Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) Thermodynamic Database)

2.2 Verhalten von Chrom in der Umwelt

Bartlett (1991) beschreibt das Verhalten von Chrom in der Umwelt, d. h. im Boden, Grundwasser und in natürlichen Gewässern. Der Chromkreislauf spielt sich zwischen den beiden Redoxzuständen des Chroms ab. Auf der einen Seite existiert das reduzierte immobile wenig reaktive Chrom III auf der anderen Seite das oxidierte, mobile und reaktive Chrom VI. Illustriert ist der vom Redoxpotential dominierte Chromkreislauf gemäß Bartlett (1991) in Abbildung 3 (links). Zwei weitere wichtige anorganische Vertreter im Chromkreislauf sind Eisen und Mangan, ebenfalls in ihrer oxidierten und reduzierten Form. Chrom VI ist im Boden sehr mobil und als Oxianion äußerst reaktiv. Der DVGW (2016) beschreibt, dass Chrom VI im Grundwasser erst ab einem Redoxpotential von ca. 100 mV zu finden ist. Dies entspricht im neutralen pH-Bereich dem Redoxpotential, bei dem Eisen II nicht mehr gelöst vorkommt (vgl. Abbildung 1 (links)). Wie in Abbildung 3 (links) dargestellt, wird Chrom VI von Eisen II, Sulfid oder organischer Substanz reduziert. Hierbei entsteht Chrom III als Chromhydroxid, -phosphat, -silikat, oder mittels Co-Fällung als Chrom III/Eisen III-Komplex, welche im neutralen pH-Bereich teils äußerst geringe Löslichkeiten aufweisen (vgl. Abbildung 2). Die Anwesenheit organischer Liganden (vor allem niedermolekularer organischer Säuren) können Chrom III komplexieren und

damit dessen Löslichkeit erhöhen, wodurch Chrom III mobil wird. Mangandioxid wirkt nun als Katalysator und Oxidationsmittel auf die erneute Oxidation des Chrom III zurück zu Chrom VI. Speziell unterstöchiometrisches Mangandioxid wirkt auf den Elektronenübergang als Mediator fördernd. Dies ist eine in der Natur sehr wahrscheinliche Reaktion weil Mangandioxid im Boden ubiquitär verteilt ist. Die einzelnen Mechanismen dieses Kreislaufs, die Bartlett (1991) beschreibt, sind äußerst komplex und in der hier gebotenen Kürze nicht darzustellen. Chromate können beispielsweise auch durch Adsorption an Eisenhydroxid Oberflächen mittels Ionenaustausch festgehalten werden. Hierbei sind vor allem saure Verhältnisse fördernd, weil die Festphasenoberfläche tendenziell positiv ist. Allerdings ist die Konkurrenz anderer Anionen (vor allem das dem Chromat sehr ähnliche Sulfat) und auch negativ geladener Organik um die Sorptionsplätze in einer natürlichen Wassermatrix stark ausgeprägt, so dass Chromat hier verdrängt wird und zurück in Lösung geht. Mit steigendem pH-Wert sinkt die Adsorption von Chromat an Eisenoxiden. In einer natürlichen Wassermatrix adsorbiert Chromat somit schlecht an Festphasen (Richard und Bourg, 1991). Auch das mobilisierte Chrom III wird an Manganoberflächen sorbiert und dort direkt oxidiert. Wird allerdings Mangan II an der Oberfläche des Mangandioxids sorbiert (um daran selbst oxidiert zu werden (Autokatalyse s.h. Kapitel 3.1)), wird die Oberfläche des Mangans erst einmal positiver geladen, was sich aufgrund der Ladungsverhältnisse auf die Sorption von Chrom III negativ auswirkt. Der Aufbau einer Manganoberfläche wirkt sich somit verlangsamernd auf die Oxidation von Chrom III aus. Chrom III sorbiert ebenfalls sehr gut und schnell an Eisenoxiden. Generell ist die Kinetik der Reduktion von Chrom VI langsamer als die Oxidation von Chrom III. Beide Reaktionen laufen jedoch sehr schnell ab, wodurch jede Oxidationsstufe für sich bei Änderungen der Randbedingungen sehr instabil ist (Richard und Bourg, 1991).

Abbildung 3 (rechts) zeigt den Chromkreislauf in der aquatischen Umwelt detaillierter. Daraus wird deutlich, dass Chrom III erwartungsgemäß kaum migrieren kann. Im neutralen pH-Bereich werden die schwerlöslichen Minerale ausgefällt, aufgrund der äußerst niedrigen Chrom III Löslichkeit. Im leicht Sauren dagegen adsorbiert Chrom III gut und wird auf diesem Wege immobilisiert. Die einzigen Mechanismen für die Chrom III Verlagerung ist entweder im sehr Sauren das Leaching oder im neutralen die Löslichkeitserhöhung über Komplexierung. Schließlich kann Chrom III auf diese Weise an Mangandioxid Oberflächen transportiert und dort zu Chrom VI oxidiert werden. Für Chrom VI wird die gute Verlagerbarkeit durch zwei Mechanismen eingeschränkt. Entweder durch die Reduktion beispielsweise durch Eisen II zu Chrom III mit der beschriebenen Immobilisierung, oder durch Adsorption an Eisenoxiden oder Manganoxiden, wobei die Adsorption erheblich durch konkurrierende meist in höherer Konzentration vorkommende Anionen eingeschränkt ist (Richard und Bourg, 1991).

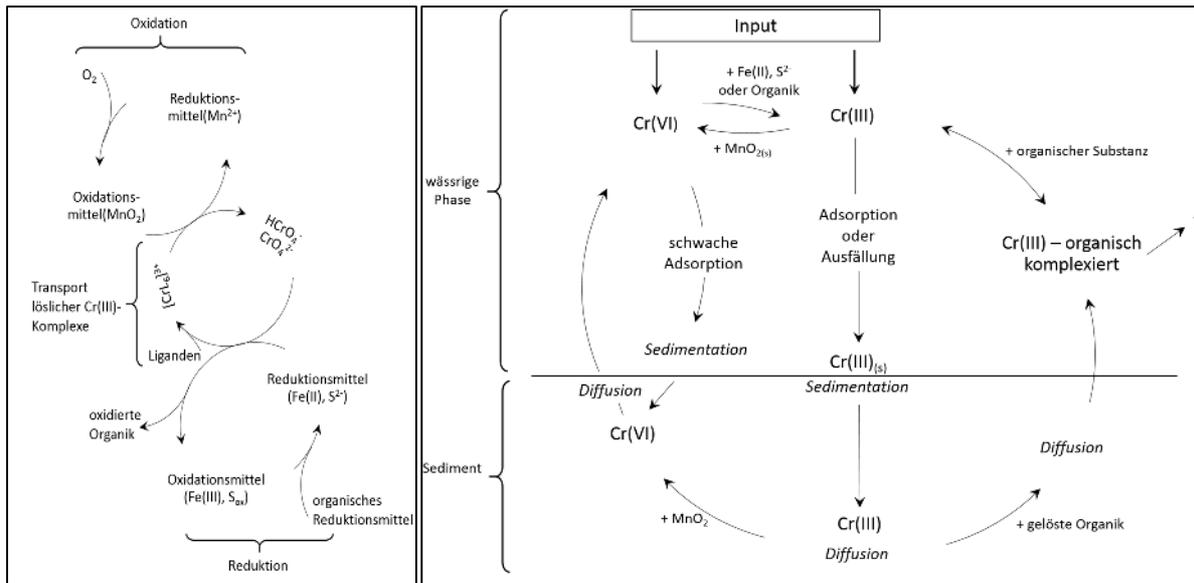


Abbildung 3: Chromkreislauf; links: zwischen Reduktion und Oxidation und Eisen und Mangan (adaptiert von Kotaš und Stasicka (2000)); rechts: im aquatischen System (adaptiert von Richards und Bourg(1991))

Insbesondere interessant für dieses Projekt jedoch ist, dass der Chromkreislauf sich zwischen den beiden Polen Eisen und Mangan abspielt – also genau den beiden Elementen, die mithilfe der Verfahrenstechnik der biologischen Enteisung und Entmanganung im untersuchten Prozess die zentralen Rollen einnehmen. Auf der einen Seite immobilisiert also Eisen und auf der Anderen mobilisiert Mangan das Chrom.

2.3 Aufbereitung von Chrom VI-haltigen Rohwässern

Der DVGW veröffentlichte 2016 eine Studie zum Vorkommen von Chrom und dessen Eliminierung bei der Trinkwasseraufbereitung (DVGW, 2016). Betroffene Wasserwerke mit natürlichen Aufbereitungsverfahren wie Langsandsfiltration, Uferfiltration oder Bodenpassage waren nicht in der Lage Chrom zu entfernen. Auch die Verfahren Flockung, Adsorption über Aktivkohle, Entsäuerung, Desinfektion und Ultrafiltration führten zu keinerlei Eliminierung von Chrom VI.

Der Bericht des DVGW zeigt, dass die bloße Belüftung von Chrom III-haltigem Rohwasser ausreicht, um Chrom III zu Chrom VI zu oxidieren (DVGW, 2016). Allerdings weisen Richard und Bourg (1991) darauf hin, dass die Oxidation von Chrom III mit Sauerstoff bei Raumtemperatur sehr langsam abläuft. Die Oxidation wird über Festphasen, vorzugsweise Mangandioxid als Mediator mit einer deutlich schnelleren Kinetik ermöglicht. Chrom III ist gegenüber katalytisch wirkenden Oberflächen sehr sensitiv und daher in Lösung äußerst instabil (Vgl. Kapitel 2.2).

Die Entfernung mit der Enteisung und Entmanganung zeigte in vereinzelt Wasserwerken Erfolg, jedoch ist dem Bericht nicht zu entnehmen, wie die Koexistenz von reduziertem Eisen und Chrom VI bei den Rohwässern dieses Wasserwerks zu erklären ist. Die anschließende Eliminierung folgt den in diesem Projekt untersuchten Mechanismus, die Reduktion von Chrom VI mit Eisen II. Auch eine mäßige Entfernung von Chrom VI mit frischer Aktivkohle mittels Adsorption scheint möglich, allerdings ist ein 50 %-Durchbruch schon nach 6.000 Bettvolumen

Durchsatz erreicht, was die Anwendung unwirtschaftlich macht. Ebenfalls wird die Entfernung von Chrom VI in einem Wasserwerk mittels einer Denitrifikationsstufe berichtet. Die Denitrifizierung wird dort durch eine reduktive Stufe realisiert, wodurch Chrom VI wohl ebenfalls reduziert wird und damit als schwerlösliches Chrom III abgetrennt werden kann. Auch die Nanofiltration ist dazu im Stande, Chrom VI zu eliminieren. Eine über 99 % Eliminierung mittels Niederdruck-Umkehrosmose-Membrane wurde von Dillmann (2016) festgestellt.

Eine analytische Vergleichsstudie im Labormaßstab, in der untersucht wurde welche Aufbereitungsverfahren prinzipiell in der Lage sein könnten Chrom VI zu entfernen, wurde von Brandhuber (2005) durchgeführt. Aufbauend auf die Versuche im Labormaßstab gibt er Handlungsoptionen vor, welche Verfahren im halbtechnischen Maßstab untersucht werden sollten. Er empfiehlt Ionenaustausch mit Anionenaustauscherharzen, wobei er einige Produkte vorschlägt. Weiter empfiehlt er Schwefel-modifizierte eisenhaltige Sorptionsmedien (bsp. Eisenhydroxidoxid) und Nano- und Umkehrosmosemembrane. Um Chrom III zu entfernen empfiehlt er Untersuchungen zur Flockung und Fällung.

Versuche des DVGW (2016) im halbtechnischen Maßstab zum Anionenaustausch zeigen, dass stark basische Anionenaustauscher prinzipiell geeignet sind um Chrom VI zu entfernen. Die untersuchten Harze zeigten ähnliches Durchbruchverhalten, d.h. Beladungszyklen von 15.000 Bettvolumen bis zu einem ersten leichten Durchbrechen. Allerdings ist die Wassermatrix ausschlaggebend für die Entfernungsleistung. Insbesondere Sulfat, ähnlich im Verhalten zu Chromat, wirkt bei der Sorption konkurrierend. Da Sulfat meist deutlich höher konzentriert als Chromat im Rohwasser vorliegt, schränkt dies die Sorption des Chromats deutlich ein. Dies zeigten Versuche an Standorten mit stark mineralisiertem Rohwasser, das zu deutlich kürzeren Filterlaufzeiten führte. Die Regeneration der Austauscherharze mit Kochsalzlösung war problemlos möglich. Auch eine Verschlechterung der Leistungsfähigkeit der Austauscherharze über mehrere Beladungszyklen war nicht zu beobachten. Schwach basische Anionenaustauscher sind dagegen nicht geeignet Chrom VI zu entfernen (DVGW, 2016).

Sacher et al. (2017) untersuchten im halbtechnischen Maßstab die Entfernung von Chrom VI mittels herkömmlichem RCF-Verfahren. Dieses Verfahren entspricht in weiten Teilen dem in diesem Projekt untersuchten Verfahren. Hierbei wird mittels Zugabe von Eisen II-Salzen Chrom VI zu Chrom III reduziert, welches dann als schwerlösliches Kopräzipitat $\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}(\text{OH})_3$ in einer anschließenden Filtrationsstufe abtrennbar ist. Die Ergebnisse von Sacher et al. (2017) zeigen, dass eine Entfernung von Chrom mit diesem Verfahren prinzipiell möglich ist. Aufgrund von betriebstechnischen Schwierigkeiten (Ausfall von Dosierpumpen der Eisen II-Lösung oder mangelnde Stabilität der Dosierlösung) gab es allerdings immer wieder Phasen minimaler oder ohne Chromrückhalt. Somit war es nicht möglich, über einen Zeitraum von vier Monaten stabile Betriebsbedingungen herzustellen. Auch die Bildung und Filtration der Chrom III-Flocken erwies sich in manchen Phasen als unzureichend. Sacher et al. (2017) geben als Ausblick, dass weitere Versuche zu Kontaktzeiten und Filteraufbau nötig sind. Ebenfalls seien weitere Versuche notwendig um Filtergeschwindigkeiten und Filterlaufzeiten zu untersuchen.

Die am UBA durchgeführten Versuche ergänzen die Ergebnissen des RCF-Verfahren von Sacher et al. (2017) zum Einen durch systematische Erprobung verschiedener Varianten der erfolgskritischen Parameter und zum anderen durch die Besonderheit, dass das überschüssige Eisen biologisch mittels der biologischen Enteisenung eliminiert wird, mit den in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Vorteilen.

Die Konzentration an Chrom VI kann bei der Trinkwasseraufbereitung durch den Einsatz von Aufbereitungschemikalien auch erhöht werden. Aufbereitungsstoffe der Liste für Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 TrinkwV weisen Verunreinigungen auf. Die jeweilige maximale Verunreinigung wird in der Norm zum jeweiligen Wirkstoff definiert. In Tabelle 1 sind die Aufbereitungsstoffe aufgeführt, deren Einsatz maximal zulässiger Zugabe und maximal erlaubter Verunreinigung rechnerisch eine Erhöhung von ca. 0,3 µg/L Chrom (gesamt) im Trinkwasser bedeuten würde. Diese Aufbereitungsstoffe erfüllen verschiedene Verwendungszwecke. Somit wäre bei einer Verschärfung des Grenzwertes für Chrom (gesamt) oder einer Einführung eines Grenzwertes für Chrom VI auch nötig, die erlaubte Reinheit der jeweiligen Wirkstoffnormen anzupassen, um mindestens die Einhaltung dieses Grenzwertes bei Einsatz der betroffenen Aufbereitungsstoffe nicht zu garantieren.

Insbesondere kalkhaltige Aufbereitungsstoffe zur chemischen Entsäuerung und Enthärtung wie auch eisenhaltige Flockungsmittel weisen hohe theoretische Verunreinigungen gemäß Wirkstoffnorm auf. Die Höhe einer in der jeweiligen Wirkstoffnorm festgelegten Verunreinigung bezüglich eines Stoffes richtet sich nach der sogenannten 10 %-Regel. Sie besagt, dass die Konzentration eines Stoffes mit einem gesundheitlich abgeleiteten Grenzwert durch die Aufbereitung um nicht mehr als 10 % des Grenzwertes erhöht werden darf. Die 10 %-Regel ist eine allgemein anerkannte Übereinkunft der Fachleute auf europäischer Ebene.

Wie der DVGW (2016) feststellt, fällt bei der praktischen Überprüfung auf, dass die maximale Verunreinigung gemäß den Normen in den Produkten in der Regel nicht ausgeschöpft wird. Dennoch stellen sich relevante Konzentrationserhöhungen durch deren Einsatz solcher Wirkstoffe im Betrieb ein.

Tabelle 1: Rechnerisch mögliche Konzentrationserhöhungen von Chrom im Trinkwasser durch bei der Aufbereitung eingesetzte Aufbereitungsstoffe entsprechend der §-11-Liste und den gültigen Reinheitsanforderungen der Aufbereitungsstoffe bezüglich deren Wirkstoffnormen

Aufbereitungsstoff	Verwendungszweck	Zulässige Zugabe gemäß §-11-Liste¹	Reinheitsanforderung gemäß DIN für Chrom (gesamt) [mg/kg]	rechnerische Konzentrationserhöhung bei maximaler Verunreinigung für Chrom (gesamt) [µg/L]
Aluminium-Salze	Flockung, Fällung	9 mg/L Al	30	0,27
Eisens (II) und (III)-Salze	Flockung, Fällung	6 mg/L Fe	100	0,6
Calciumchlorid	Einstellung des Calciumgehaltes	200 mg/L	5	1,0
Calciumoxid	Einstellung des pH-Wertes, des Salzgehaltes, des Calciumgehaltes, der Säurekapazität	100 mg/L	20	2,0
Calciumhydroxid		100 mg/L	20	2,0
		350 mg/L (Fällungsenthärtung)	20	7,0
Kaliumpermanganat	Oxidation	10 mg/L	50	0,5
Natriumcarbonat	Einstellung des pH-Wertes, des Salzgehaltes, der Säurekapazität	250 mg/L	2	0,5
Salzsäure		250 mg/L	3	0,75
Schwefelsäure	Regeneration von Sorbentien	240 mg/L	4	1,0
Calciumcarbonat Dolomit	Filtermaterial, Entfernung von Partikeln	100 mg/L CaCO ₃	10	1,0 1,5

¹: Bekanntmachung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung – 19. Änderung

2.4 Aktuelle Rechtsprechung zu Chrom VI in Kalifornien

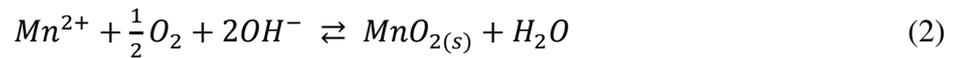
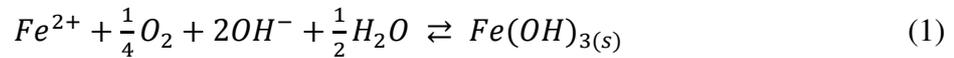
Unabhängig der kontroversen toxikologischen Diskussion und der Fragestellung zur technischen Machbarkeit erging unlängst ein Urteil des Kammergerichts Sacramento für den Bundesstaat Kalifornien, USA, das den dort seit 2014 gültigen Grenzwert für Chrom VI von 10 µg/L für ungültig erklärt. Dieses Urteil wird in der aktuellen Diskussion über einen Grenzwert für Chrom VI häufig falsch zitiert dahingehend, dass die Begründung eine fehlende technische Machbarkeit des niedrigen Grenzwertes sei. Da dies unzutreffend, jedoch für die aktuelle Diskussion auch in Deutschland relevant ist, wird hier kurz auf die tatsächlichen Hintergründe eingegangen:

Als Erklärung des Gerichts wurde die mangelnde Begründung des Bundesstaates zur ökonomischen Machbarkeit des Grenzwertes angeführt. Das Gericht entschied damit nicht über die technische oder ökonomische Machbarkeit des Grenzwertes selbst, lediglich die Begründung des Bundesstaates zur Machbarkeit sei mangelhaft (Superior Court of California, 2017). Geklagt hatte die California Manufactures and Technology Association. Die Umsetzung der Annullierung des Grenzwertes erfolgte im September 2017, damit gilt in Kalifornien nun weiterhin der schon vorher gültige Grenzwert von 50 µg/L Chrom (gesamt). Der für den Rest der USA gültige Grenzwert für Chrom (gesamt) der US Environmental Protection Agency (US EPA) beträgt 100 µg/L. Das kalifornische State Water Resources Control Board (verantwortlich für die bundesstaatliche Trinkwassergesetzgebung) teilt in einem Schreiben mit, dass es der Entscheidung des Gerichts nicht zustimmt, allerdings nicht dagegen in Berufung geht. Es kündigte aber an, schnellstmöglich einen neuen Grenzwert für Chrom VI für Kalifornien auf den Weg zu bringen und sieht dafür einen Zeitraum bis spätestens Ende 2019 vor (California Water Boards, 2017).

3 Material und Methoden

3.1 Die biologischen Enteisung und Entmanganung

Die Enteisung und Entmanganung folgt den Redoxreaktionen aus Gleichungen 1 und 2 (Grothe und Czekalla, 2004):



Mithilfe von Sauerstoff wird Eisen II und Mangan II oxidiert. Die Produkte sind dabei die Feststoffe Eisenhydroxid und Mangandioxid (Braunstein). Bei der Oxidation werden OH⁻-Ionen verbraucht, das bedeutet, dass der pH-Wert sowohl bei der Enteisung als auch der Entmanganung sinkt. Gleichzeitig ist aus den Reaktionsgleichungen abzulesen, dass gemäß dem Prinzip von Le Chatelier das Reaktionsgleichgewicht bei hohen pH-Wert auf die rechte Seite verlagert wird und damit sowohl Enteisung und Entmanganung begünstigt werden. Die beiden Feststoffe sind durch Tiefenfiltration abtrennbar. Abbildung 1 (links) zeigt ein aquatisches System mit Eisen und Mangan unter Normalbedingungen. Der Zwischenraum der Linien O₂/H₂O und H₂O/H₂ bildet den Stabilitätsbereich von Wasser ab. Die Linien MnO₂/Mn²⁺ und Fe(OH)₃/Fe²⁺ zeigen abhängig von Redoxpotential und pH-Wert die Bereiche an, an denen jeweils beide Oxidationsstufen zu gleichen Anteilen existieren. Oberhalb einer Linie existiert ein höherer Anteil der höheren Oxidationsstufe.

Abbildung 4 zeigt Stabilitätsdiagramme für Eisen und Mangan unter Randbedingungen, die beim untersuchten Rohwasser anzutreffen sind. Hierbei sind die Mineralphasen mit den jeweils gültigen minimalen Löslichkeiten abhängig von pH-Wert und Redoxpotential dargestellt. Ziel des Aufbereitungsverfahrens ist es, die Randbedingungen des eisen- und manganhaltigen Systems so zu ändern, dass Eisen und Mangan ausfallen. Diese Bereiche sind in Abbildung 4 dort anzutreffen, wo Eisenhydroxid und Mangandioxid als dominierende Spezies vorkommen.

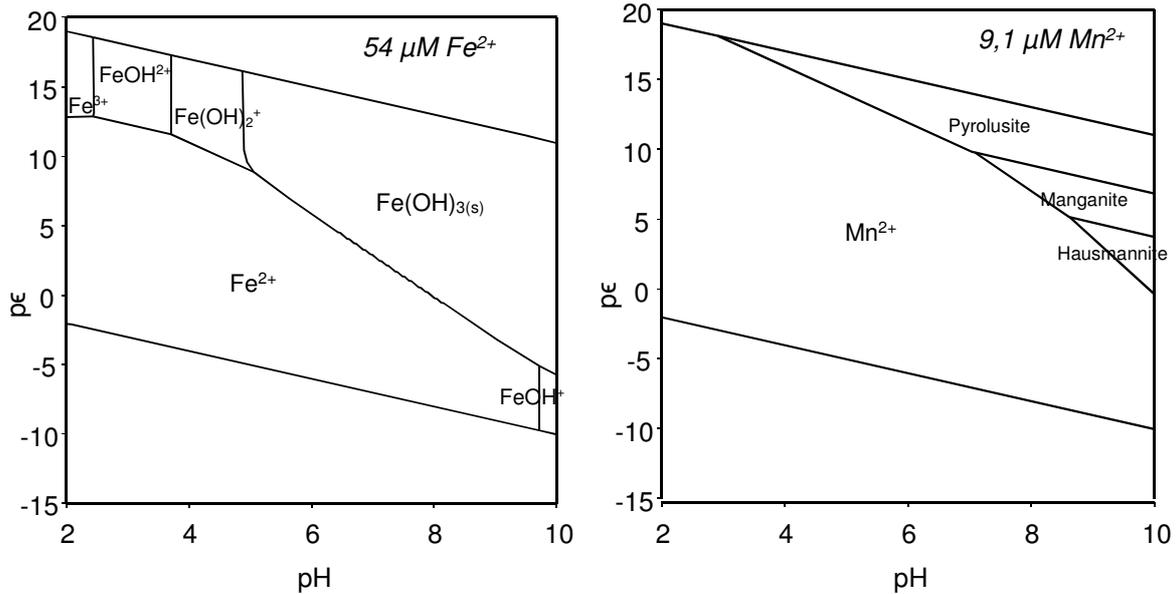


Abbildung 4: pE – pH –Diagramme; links: System mit $Fe_T = 5,4 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $pO_2 = 0,21$ atm; $T = 298,15$ K rechts: System mit $Mn_T = 9,1 \cdot 10^{-6}$ mol/L; $pO_2 = 0,21$ atm; $T = 298,15$ K (Modelliert mit PhreePlot, Database Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) Thermodynamic Database)

Die Besonderheit der biologischen Enteisenung und Entmanganung liegt darin, dass die Reaktionen aus Gleichung 1 und 2 mikrobiell katalysiert ablaufen. Die Mikroorganismen der Abteilung Proteobacteria, (hauptsächlich der Klasse Betaproteobacteria) (bsp.: Eisenbakterien: *Gallionella ferruginea*, *Leptothrix ochracea*; Manganbakterien: *Pseudomonas manganoxidans*, *Pedomicrobium manganicum*) wachsen auf dem Filtermaterial unter Bildung eines Biofilms auf und verstoffwechseln Eisen und Mangan chemolithotroph. Abbildung 5 zeigt Ergebnisse einer DNA-Sequenzierung des seit 40 Jahren betriebenen biologischen Enteisenungsfilter am Zentrum für Wasser- und Chemikalienforschung Berlin-Marienfelde (Next Generation Sequencing; Fretschner, 2017 unpublizierte Daten). Hierbei handelt es sich um die Ergebnisse einer dreifachbestimmung aus Rückspülschlammproben des Wasserwerks. Die mobilen wasserlöslichen Fe II-Ionen und Mn II-Ionen werden zur Oberfläche des Filtermaterials transportiert, wo sie am Eisen III-Oxidhydrat oder Manganoxidhydrat adsorbieren. Dort werden sie mikrobiell von den Mikroorganismen mit Sauerstoff oxidiert, wobei schwer lösliche oxidierte Reaktionsprodukte entstehen, die direkt auf der Oberfläche des Filtermaterials abgeschieden werden. Die Mikroorganismen scheiden die Eisen und Manganablagerungen spiralförmig (sog. Stalks) aus. Aufgrund der unterstöchiometrischen Oxidation des Eisens und Mangans weist die gebildete Mineraloberfläche Halbleiter-Eigenschaften auf. Dies führt zu einem verbesserten Elektronenübergang, weshalb im Folgenden die Kinetik der Umsetzung der Redoxreaktion beschleunigt wird (Autokatalyse). Diese Art der Filtration wird Kontaktfiltration genannt (Grothe und Czekała, 2004; DVGW, 2005). Die Vorteile gegenüber der chemischen Enteisenung und Entmanganung sind insbesondere die schnelleren Filtrationsgeschwindigkeiten und daraus folgend die kompaktere Bauweise der Filter.

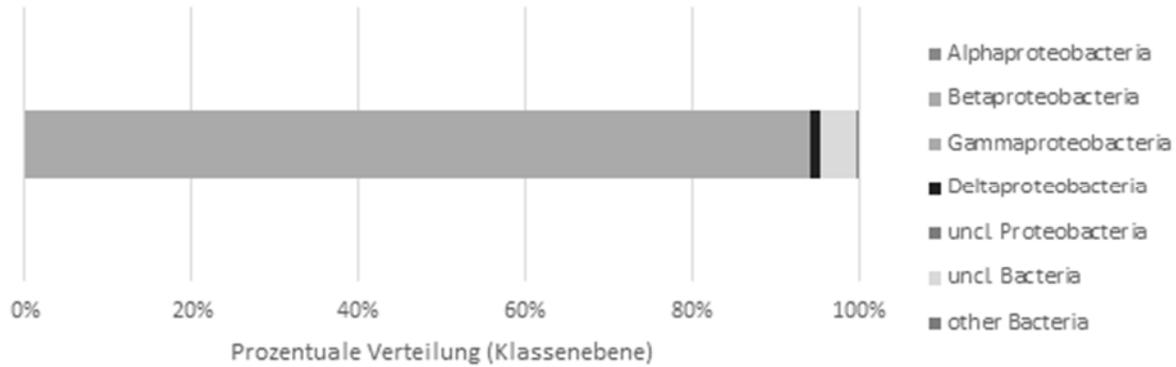


Abbildung 5: Mikrobielle Verteilung auf Klassenebene im Rückspülschlamm eines Eisenfilters eines seit 40 Jahren betriebenen Wasserwerks mit der biologischen Enteisenung und Entmanganung (Fretschner 2017, unpublizierte Daten).

3.1.1 Die Pilotanlage

Im Projekt wurden Planung, Bau und Betrieb einer halbtechnischen Pilotanlage (zukünftig nur „Anlage“) zur biologischen Einteisenung und Entmanganung als Teilziel I realisiert. In Abbildung 6 und Abbildung 7 ist die Anlage auf Fotos und als Verfahrensfliessbild dargestellt.



Abbildung 6: Fotos der Anlage von links nach rechts: Frontalansicht, schräg links vorne, schräg rechts hinten, hinten mit Belüftungsreaktoren

Im Normalbetrieb dient als Rohwasser für die Anlage Grundwasser, das auf dem Gelände des Zentrums für Wasser- und Chemikalienforschung Berlin-Marienfelde gefördert wird. Dort gibt

es drei Grundwasserbrunnen mit leicht voneinander abweichenden Eisen- und Mangankonzentrationen. Je nachdem wie die Brunnen geschaltet sind, ergeben sich daher leicht unterschiedliche Konzentrationen (siehe Abbildung 12).

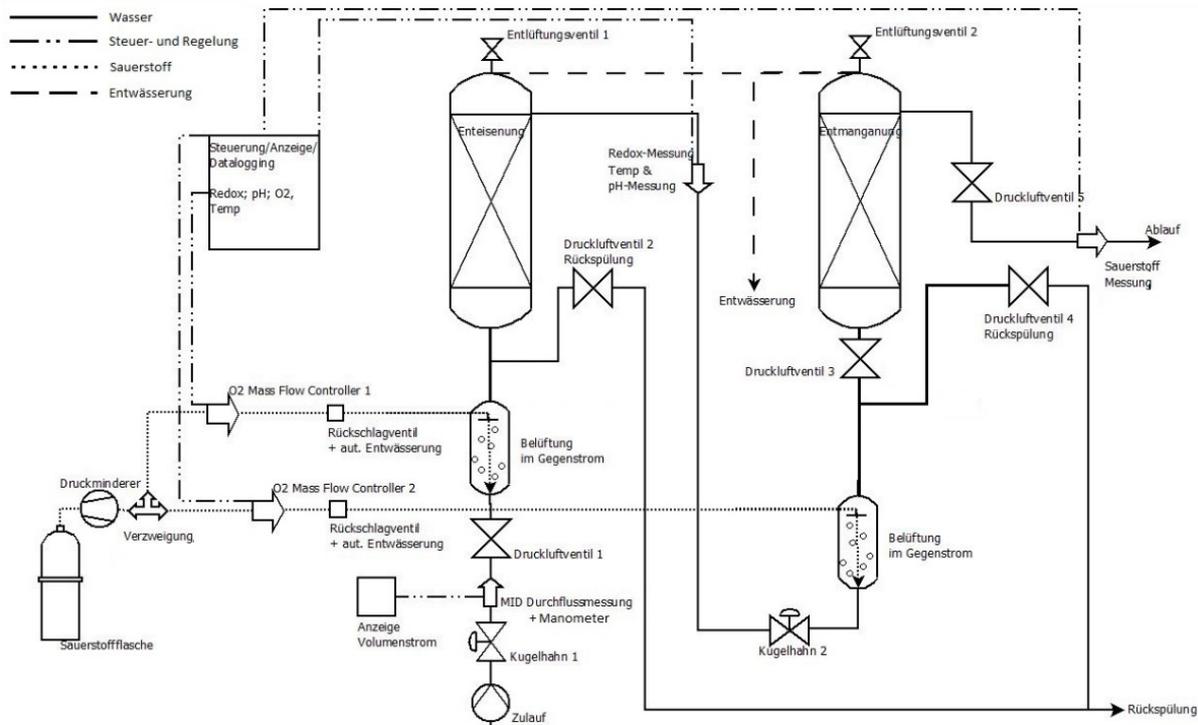


Abbildung 7: Schematisches Verfahrensfliessbild der Pilotanlage zu biologischer Enteisung und Entmanganung

Das Rohwasser durchfließt einen Belüftungsreaktor, in dem es mit Sauerstoff angereichert wird. Danach durchläuft es im Aufstrom die erste Filtersäule, die das Eisen bis auf eine geringe Restkonzentration eliminiert. Eine Restkonzentration an Eisen soll im Wasser verbleiben, so dass zwischen der Enteisungsstufe und der Entmanganungsstufe sichergestellt ist, dass noch kein Mangan ausfällt und gegebenenfalls Filterdüsen oder Armaturen verstopft. Nach dieser Stufe durchströmt das Wasser den zweiten Belüftungsreaktor und darauffolgend wieder im Aufstrom die zweite Filtersäule in der nun das Resteisen, Ammonium und Mangan eliminiert werden. Die Pilotanlage wurde so entwickelt, dass die Betriebsbedingungen variabel einstellbar sind, so dass unter verschiedenen Randbedingungen die Entfernung von Chrom untersucht werden kann. So sind die Konzentrationen an Chromspezies, Eisen, Mangan- und Sauerstoffgehalt, DOC, pH, Filtrationsgeschwindigkeit (5 – 30 m/h), Verweilzeit und Volumenstrom (ca. 100 – 500 L/h) variabel. Im Normalbetrieb wird die Anlage mit einem Volumenstrom von 250 L/h betrieben. Das entspricht einer Filtrationsgeschwindigkeit von 14 m/h.

Die Verrohrung der Anlage und auch die Filtersäulen wurden aus Polyvinylchlorid (PVC-U) gefertigt. Die Filtersäulen haben jeweils Innendurchmesser von 148 mm. Als Filtermaterial wurde Polystyrol (Aufstromfiltration) mit einem Durchmesser von 2 mm verwendet, wobei die Filterbetthöhen 1,2 m betragen. Bei Normalbetrieb beträgt die Verweilzeit von Wassereintritt in die Anlage bis zum Filterbett ca. 10 Minuten.

Eine verfahrenstechnische Besonderheit stellt die Steuer- und Regelungstechnik der Anlage dar. Zwischen der ersten und zweiten Filterstufe wird das Redoxpotential gemessen und geht

in die Steuerungslogik als Sollwert ein. Befindet sich dieses zwischen ca. 0 – 50 mV, ist noch ein geringer Eisengehalt im Wasser enthalten. Das Analogsignal dieses Wertes wird an die speicheprogrammierte Steuerung (SPS) übermittelt. Das Eingangssignal wird hier computerbasiert mit einem PID-Regler als Regelgröße für die Sauerstoffdosierung vor der ersten Filterstufe genutzt. Die Sauerstoffdosierung ist mit einem Massendurchflussregler der Firma Bronkhorst realisiert. Dieser ist in der Lage einen Sauerstoffvolumenstrom zwischen 0,04 – 20 ml_(Norm)/min zu dosieren. Auf diese Weise ist es möglich einen Redoxwert (bsp. 30 mV) als Sollwert vorzugeben, wobei daraufhin die Sauerstoffdosierung so geregelt wird, dass sich nach einer gewissen Betriebszeit dieser Wert einstellt. Somit wird die zu frühe Manganausfällung unterbunden.

Mithilfe der DNA-Sequenzierung wurde der Rückspülschlamm der beiden Filtersäulen während der Einfahrphase im November 2016 untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8 dargestellt. Links ist die Zusammensetzung der Mikroorganismen aus Rückspülschlamm der Enteisungsstufe dargestellt. Zu den darin vorkommenden Betaproteobakterien zählen beispielsweise *Nitrosomonadales Gallionellacea*, welche in der Lage sind Eisen zu oxidieren. Wie aus Abbildung 12 (links) hervorgeht, ist die Einfahrphase der Enteisungsstufe schnell abgeschlossen, d.h. die Eisenbakterien etablieren sich rasch. Aufgrund der hohen Konzentration an Ammonium im Grundwasser (bis zu 0,4 mg/L) etablieren sich auch Nitrifizierer wie *Nitrospira*. Diese treten vor allem in der Einfahrphase der Entmanganungsstufe dominierend auf (Abbildung 8, rechts). Nachdem kein, oder kaum Eisen in der Entmanganungsstufe zur Verfügung steht, müssen sich zuerst die Nitrifikanten etablieren, bevor die manganoxidierenden Bakterien wachsen können. Da bei der Oxidation von Ammonium nur sehr wenig Energie für den Anabolismus und Katabolismus zur Verfügung stehen, wachsen die Nitrifikanten recht langsam. Auch die Manganbakterien wachsen sehr langsam wie aus Abbildung 12 (rechts) hervorgeht.

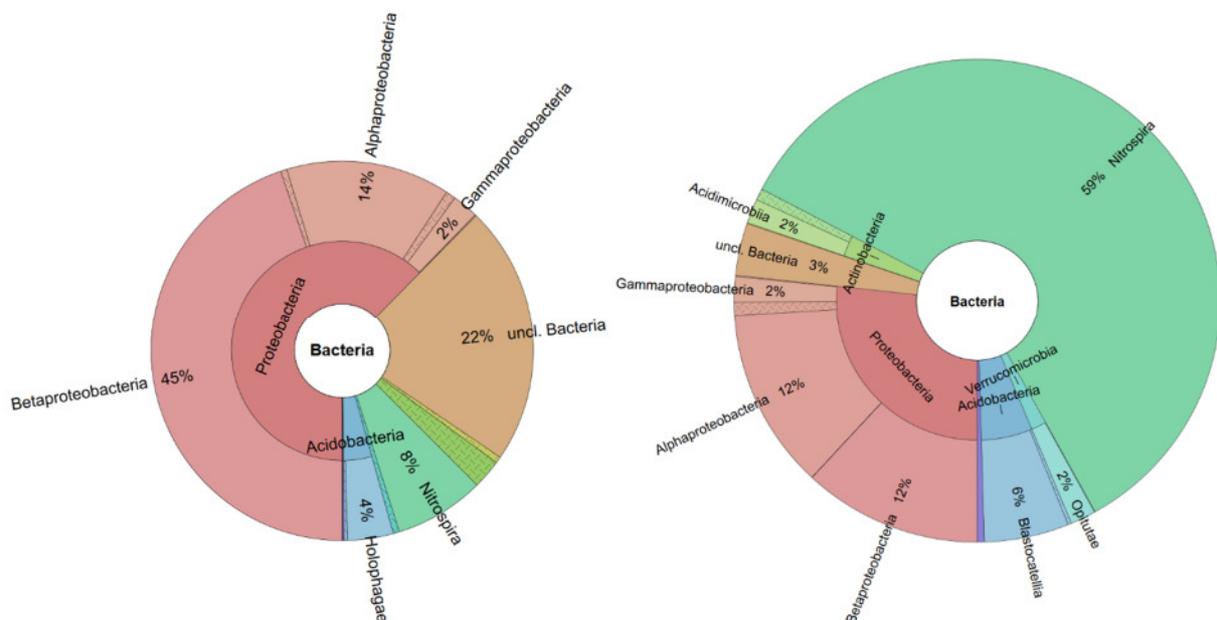


Abbildung 8: Verschiedene Bakterienklassen bestimmt anhand von DNA Sequenzen während der Einfahrphase der Anlage im November 2016; links: aus Rückspülschlamm der Enteisungsstufe; recht: aus Rückspülschlamm der Entmanganungsstufe (Fretschnr 2017 unpublizierte Daten); Datenaufbereitung von omics2view.consulting GbR

Abbildung 9 zeigt Eisenschlamm. Bei den bräunlichen Ausfällungen handelt es sich um die spiralförmigen Eisenausscheidungen, den sog. Stalks, der Eisenbakterien. Die Fluoreszenzaufnahme zeigt die angefärbte DNA der Bakterien, welche jeweils am Ende der Stalks als kleine grüne Punkte zu erkennen sind.

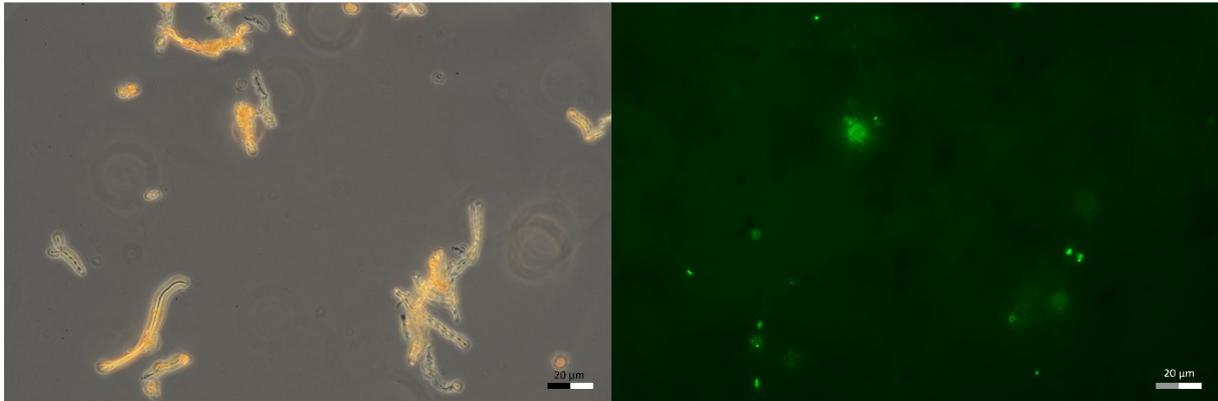


Abbildung 9: Mikroskopische Aufnahme einzelner Stalks des Rückspülschlammes der Enteisungsstufe, Aufnahme Mai 2017, bei 630-fache Vergrößerung; links: Hellfeldaufnahme; rechts: Fluoreszenzaufnahme desselben Bildausschnittes - Anfärbung der DNA Farbstoff SybrGreen (Aufnahmen: Till Fretschner)

In Abbildung 10 ist eine Flocke des Rückspülschlammes der Entmanganungsstufe abgebildet. Die Fluoreszenzaufnahme verdeutlicht den engen Bewuchs der Flocke im Biofilm. Die fluoreszierende „Wolke“ wird als extrazelluläre Polymere Substanzen (EPS) gedeutet.

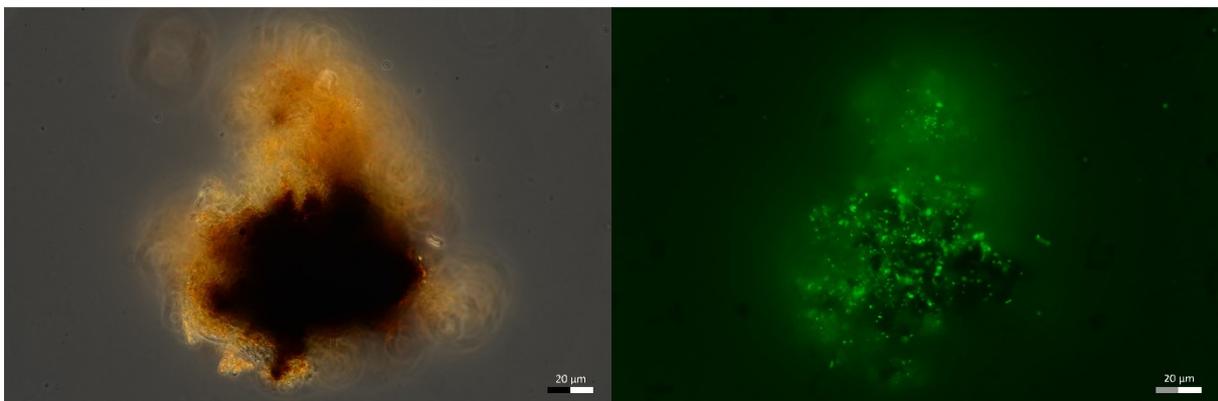


Abbildung 10: Mikroskopische Aufnahme einer Manganflocke, des Rückspülschlammes der Entmanganungsstufe, Aufnahme Mai 2017, bei 630-fache Vergrößerung; links: Hellfeldaufnahme; rechts: Fluoreszenzaufnahme - Anfärbung der DNA Farbstoff SybrGreen (Aufnahmen: Till Fretschner)

Die genauere physikalisch-chemische Untersuchung des Filterschlammes mit der Röntgenstrukturanalyse (XRD-Scan, Abbildung 11) hat ergeben, dass es sich sowohl beim Eisen- als auch Manganschlamm um röntgenamorphe bzw. nichtkristalline Strukturen handelt. In der Literatur ist zwar nachzulesen, dass es sich bei den Eisenausfällungen bei der biologischen Enteisung meist um schwach hydratisierte Eisenoxide handelt, insbesondere Lepidokrokit (γ -FeO(OH)) oder manchmal Goethit (α -FeO(OH)) (Katsoyiannis u. a., 2002). Dies konnte anhand der in Abbildung 11 dargestellten XRD-Scan nicht bestätigt werden. Es ist keinerlei kristalline Struktur erkennbar.

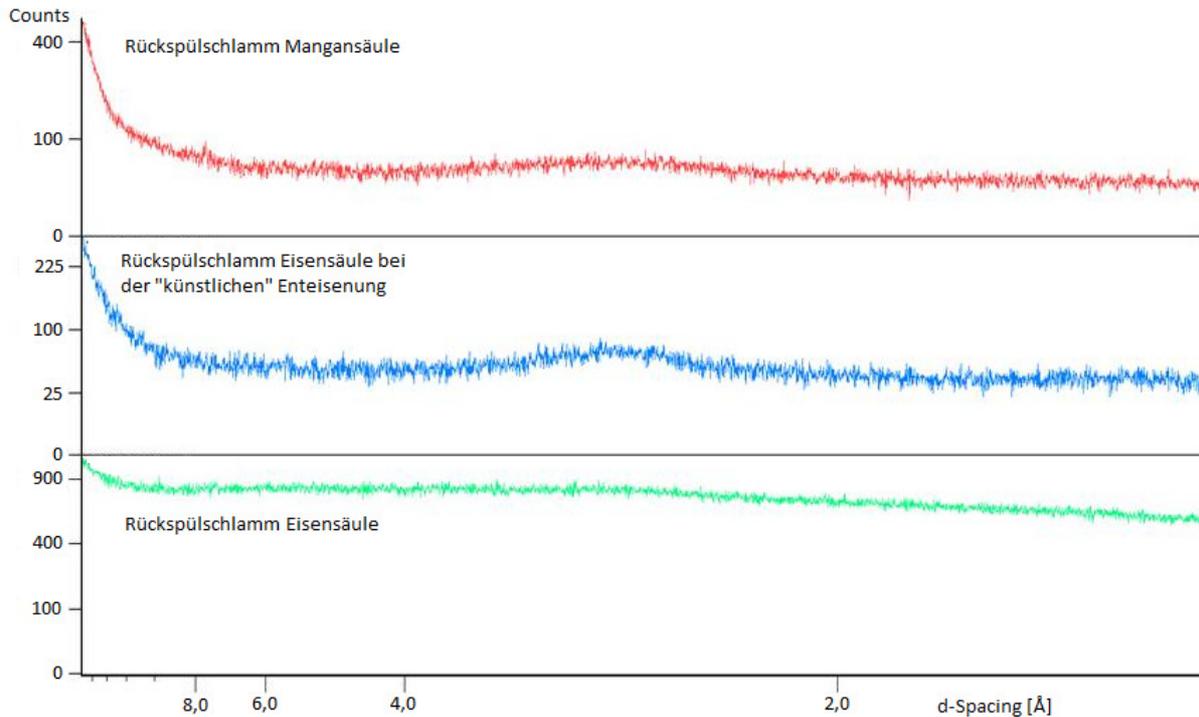


Abbildung 11: Röntgenstrukturanalyse (XRD-Scan) verschiedener getrockneter Rückpülschlämme

Als Teilziel I wurde formuliert, dass die Eisen- und Mangankonzentrationen im Reinwasser unter den Indikatorparametern der TrinkwV liegen sollen. Abbildung 12 (links: Eisen; rechts, Mangan) zeigt, dass die dort festgeschriebenen Grenzwerte von 0,2 mg/L für Eisen und 0,05 mg/L für Mangan nach der Einfahrphase sicher unterschritten werden.

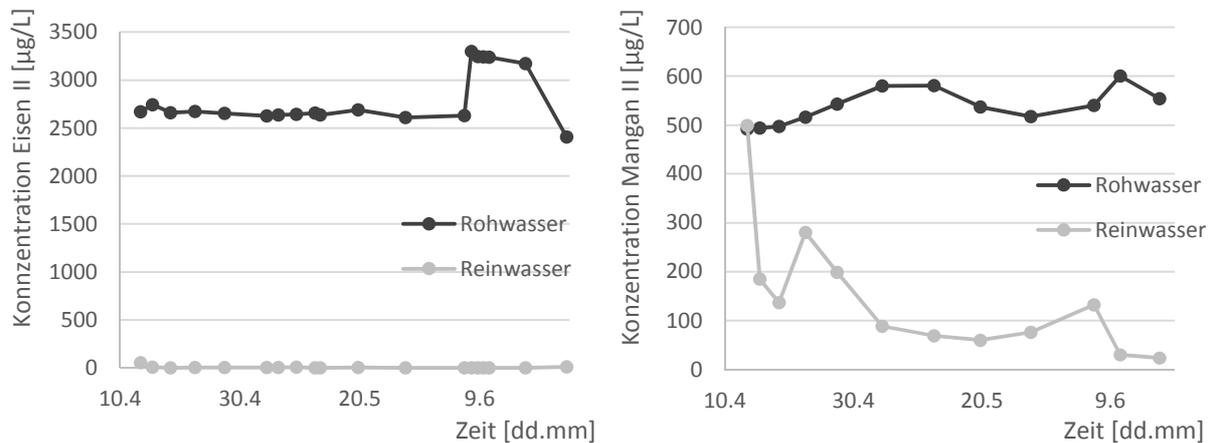


Abbildung 12: Konzentrationsverläufe in Roh- und Reinwasser der Anlage; links: Konzentrationen Eisen II; rechts: Konzentrationen an Mangan II

Abbildung 13 zeigt exemplarisch die Verläufe von Sauerstoffkonzentration und Redoxpotential bei Normalbetrieb der Anlage. Die Steuerungs- und Regelungstechnik war hierbei auf einen Sollwert für das Redoxpotential zwischen den Filtersäulen (Verweilzeit ca. 1600 s) auf 50 mV eingestellt. Danach richtet sich durch die Steuerung die unterstöchiometrische Sauerstoffzufuhr für die Eisenoxidation.

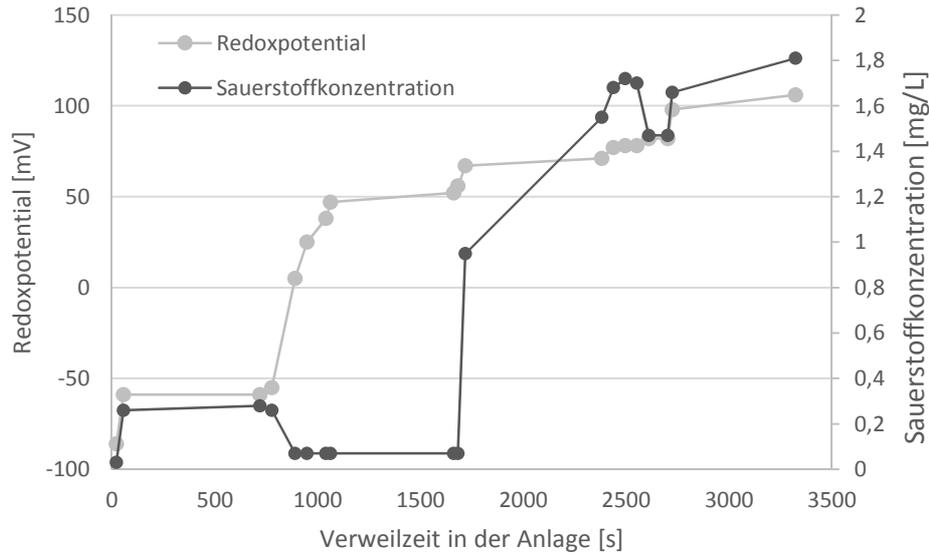


Abbildung 13: Verläufe der Sauerstoffkonzentration und Redoxpotential bei Normalbetrieb der Anlage; Bedingungen: Rohwasser = Grundwasser (ca. 3 mg Eisen II), Sollwert des Redoxpotentials zwischen den Säulen = 50 mV, automatische Sauerstoffregelung, $Q = 250 \text{ L/h}$

3.2 Versuchsaufbau und Durchführung

3.2.1 Reduction, Coagulation und Filtration (RCF) mit biol. Enteisenung (bio-Fe RCF)

Aufgrund der in Kapitel 2.1 beschriebenen chemischen Grundlagen zur Chromchemie war davon auszugehen, dass ein reduziertes eisenhaltiges Grundwasser kein Chrom VI enthalten kann. Dies wurde anhand von Versuchen, bei denen Chrom VI ins Rohwasser (Grundwasser) der Anlage gespiket wurde, überprüft und bewiesen. Daher war es notwendig realistische Randbedingungen zu schaffen unter denen Chrom VI im Rohwasser zu finden sein würde, um davon ausgehend die Eliminierung untersuchen zu können. Daher wurde für die Versuchsdurchführung nicht eisenhaltiges Grundwasser, sondern Betriebswasser als Rohwasser für die Anlage verwendet. Bei Betriebswasser handelt es sich um Wasser, das im UBA-eigenen Wasserwerk am Zentrum für Wasser- und Chemikalienforschung Berlin-Marienfelde aufbereitet wird. Es enthält nach der Aufbereitung kaum Sauerstoff und hält die Parameter der TrinkwV ein (siehe Tabelle 2). Damit war es möglich in diesem Rohwasser die Chrom VI-Konzentration künstlich zu erhöhen, welche dann stabil blieb. Wie in Kapitel 4 beschrieben wird, bricht Chrom VI in Betriebswasser gelöst zu nahezu 100 % durch die beiden Filterstufen der biologischen Enteisenung und Entmanganung durch.

Daher wurde die Fragestellung des Projekts dahingehend angepasst, dass nicht mehr die biologische Enteisenung und Entmanganung untersucht wurde, sondern das „bio-Fe RCF-Verfahren“. Hierbei wurde Eisen II in das Chrom VI-haltige Rohwasser (Betriebswasser) der Anlage gespiket. Als Arbeitshypothese galt nun zu prüfen, ob Eisen II als Reduktionsmittel für Chrom VI dienen könnte, um dieses zu Chrom III zu reduzieren und durch Tiefenfiltration der Eisenstufe zu entfernen. Als Eisen II-salz wurde Eisen II-Sulfat (CAS: 7782-63-0) verwendet, welches nach der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 TrinkwV (§-11-Liste) als Aufbereitungsstoff für den Verwendungszweck Flockung und Fällung zugelassen ist. Damit wird der Verwendungszweck der erwünschten Chrom VI-Fällung durch die §-

11-Liste abgedeckt. In den Versuchen wurde unter anderem die maximal zulässige Zugabe von 6 mg/L Eisen ausgeschöpft. Dieses Verfahren ist dem von Sacher et al. (2017) untersuchten herkömmlichen RCF-Verfahren ähnlich, jedoch wird der Überschuss an Eisen II mit unterstöchiometrischer Sauerstoffzufuhr aus dem Wasser entfernt. Das hat den Vorteil, dass kein Sauerstoff für die Rückoxidation von eben produziertem Chrom III zu Chrom VI zur Verfügung steht. Des Weiteren wird die Konkurrenz der Oxidationsmittel Sauerstoff und Chrom VI um die Elektronen von Eisen II zugunsten Chrom VI beeinflusst. Wie der Abschlussbericht des DVGW (2016) zeigt, kann bei der bloßen Belüftung von Chrom III-haltigem Wasser dieses fast vollständig zu Chrom VI oxidiert werden, welches dann eine Filterstufe ungehindert passieren kann.

Die Dosierlösung für Eisen II wurde während Versuchen kontinuierlich mit Stickstoff ausgegast, so dass die Konzentration an Eisen II darin konstant bleibt. Für einen Großtechnischen Dauerbetrieb scheint diese Art der Eisen II-Stabilisierung im Dosierbehälter aufwendig, daher wird empfohlen die Dosierlösung im Dauerbetrieb anzusäuern. Wie Aust (2014) beschreibt, sinkt die Oxidationskinetik für die Eisen II-Oxidation im Säuren soweit ab, dass die Eisen II-Konzentration als konstant angenommen werden kann.

Tabelle 2: Wasserparameter Betriebswasser (Versuchswasser)

Allg. Parameter	Leitfähigkeit μS/cm	pH	Trübung FNU	Färbung (SAK) 436 l/m	Temperatur °C	CSB mg/L	Säurekapazität mmol/L	TOC mg/L
Werte	1278	7,2	< 0,05	< 0,1	23,9	0,9	5,97	3,0
Anionen	Br ⁻	Cl ⁻	CN ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻
mg/L	< 0,01	108	< 0,005	0,2	0,54	245	< 0,1	< 0,005
Kationen	Fe	Mn	NH ₄ -N	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
mg/L	< 0,01	< 0,003	0,008	2,6	50,1	186,2	23,7	
Anorganische Spuremetalle	Al	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb
μg/L	< 5	< 1	< 0,1	< 1	< 1	< 0,1	< 1	< 1
Anorganische Spuremetalle	Sb	Se	U	Zn				
μg/L	< 1	< 1	< 0,2	< 1				

Abbildung 14 zeigt Chromatogramme einer Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection (LC – OCD) mithilfe der gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) einer Wasserprobe fraktionierbar ist. In Abbildung 14 (rechts) werden in einem beispielhaften typischen Chromatogramm die Fraktionen gemäß ihrer Elutionszeit und Signalstärke charakterisiert (gemäß Huber u. a., 2011). Abbildung 14 (links) zeigt Ergebnisse von Zulauf, Filtrat der ersten Filterstufe und Ablauf der Anlage. Zudem ist noch Betriebswasser als Reinwasser des UBA-eigenen Wasserwerks dargestellt. Lediglich die Kategorie D (niedermolekulare organische Säuren; vgl. Abbildung 14 (rechts)) wird über die Enteisungs- und Entmanganungstufe verringert. Diese Fraktion scheint als Kohlenstoffquelle für die Mikroorganismen zu dienen. Der DOC verändert sich allerdings kaum und verbleibt in allen vier Wässern auf einem Niveau von 3 mg/L. Insbesondere die Fraktion D kommen als Ligand für die Komplexierung von Chrom III infrage (vgl. Bartlett, 1991). Wie aus Abbildung 14 (links) ersichtlich, ist diese Fraktion in den Wässern

enthalten, wodurch eine Löslichkeitserhöhung von Chrom III durch die Komplexierung im betrachteten System wahrscheinlich ist.

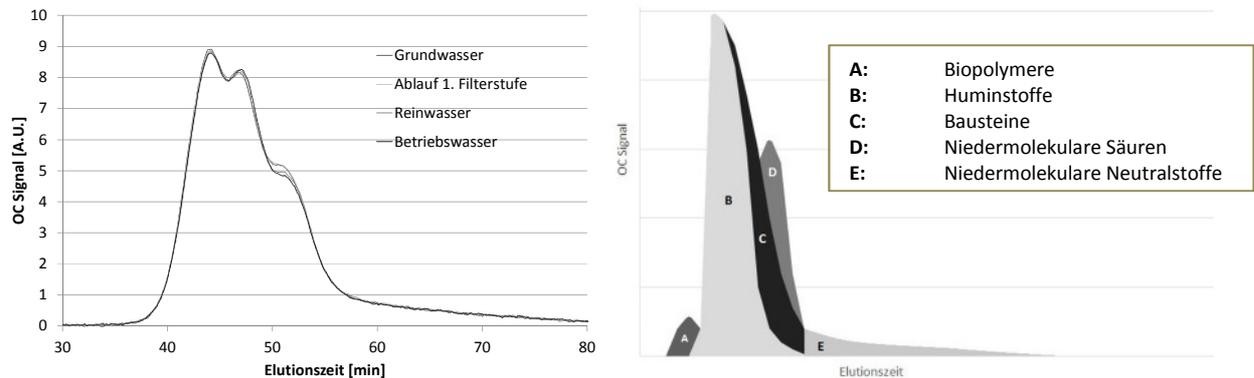


Abbildung 14: links. LC-OCD Chromatogramm des Rohwassers (Grundwasser), Filtrat der ersten Filterstufe, Reinwasser der Anlage und Betriebswasser am UBA-Standort Marienfelde, das Signal auf der Y-Achse ist in arbitrary units [A.U.] angegeben. Rechts: Beispielhaftes LC-OCD Chromatogramm mit verschiedenen gelösten organischen Fraktion gemäß Huber et al. (2011).

3.2.2 Versuchsaufbau

In Abbildung 15 ist schematisch der Versuchsaufbau dargestellt, einschließlich Wasserfluss durch die Anlage, vier Dosierstellen und 20 Probennahmestellen. Im Normalfall wurde an Dosierstelle 1 Chrom VI in den Volumenstrom der Anlage dosiert. An Dosierstelle 2 konnte beispielsweise mit Dosierung von Säure oder Lauge der pH-Wert variiert werden. Nach guter Durchmischung ist die Anlage so an Probennahmestelle 1 auf den c_0 -Wert für Chrom VI zu beproben. An Dosierstelle 3 wird nun zum Zwecke des bio-Fe RCF-Verfahrens Eisen II dosiert und an Probennahmestelle 2 kann der c_0 -Wert für Eisen II bestimmt werden. Die Probennahmestellen der Filterbetten sind in gleichen Abständen, also zeitproportional zum Volumenstrom angeordnet. Nach der ersten Filterstufe befindet sich Dosierstelle 4. Hier kann beispielsweise ein Durchbrechen der ersten Filterstufe von Chrom VI oder Chrom III simuliert werden, wobei der entsprechende c_0 -Wert an Probennahmestelle 11 aufgenommen wird.

Bei einem Volumenstrom von 250 L/h beträgt die Verweilzeit von Dosierstelle 1 (Dosierstelle Chrom VI-Lösung) bis zum Filterbetteintritt der Enteisungsstufe an Probennahmestelle 5 nach Tracermessungen ca. 800 Sekunden. Bis zum Ende des Filterbetts an Probennahmestelle 9 beträgt sie ca. 1.000 s und bis zur Probennahmestelle 10, (erste Probennahmestelle nach der Enteisung) ca. 1.600 s. Bis zum Filterbetteintritt der Entmanganungsstufe beträgt die Verweilzeit ca. 2.400 s und bis zum Ende des Filterbetts (Probennahmestelle 19) ca. 2.700 s. An der letzten Probennahmestelle 20 beträgt die Verweilzeit ca. 3.300 s, somit ist das Wasser fast eine Stunde in der Anlage unterwegs.

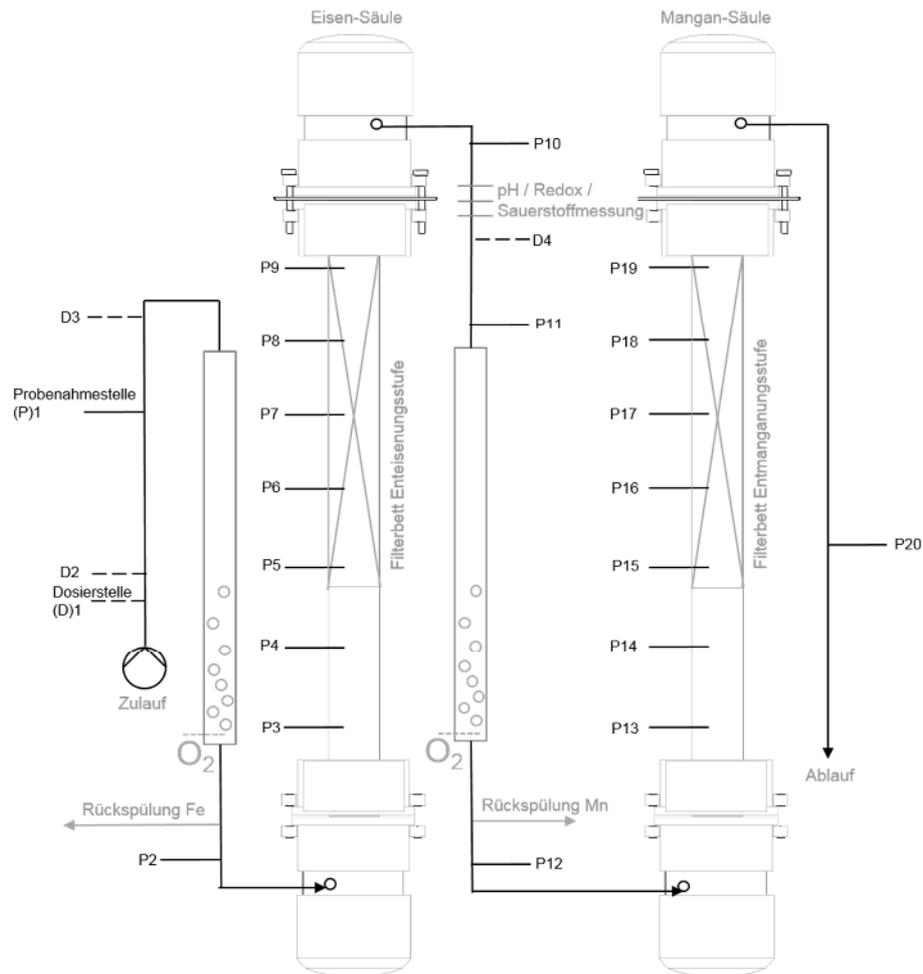


Abbildung 15: Vereinfachter Versuchsaufbau; Skizze des Wasserflusses, Dosier- (Dx) und Probenahmestellen (Px)

3.2.3 Probennahme und Verarbeitung

Die Probenahmestellen der Anlage laufen an einem zentralen Probenahmehahn zusammen. Die volumengenaue Probennahme erfolgte mittels einer Laborwaage, auf die die Probenahmegefäße gestellt wurden. Aufgrund der 3 bar Betriebsdruck der Anlage war es möglich mittels direkter Verknüpfung von Spritzenaufsatzfilter mit dem Probenahmehahn die Proben direkt bei Probennahme über einen 45 μm Polyethylenterephthalat (PET)-Aufsatzfilter zu filtrieren. Wie in einer Studie des DVGW (2013) beschrieben, wurden 50 ml Polypropylen (PP)-Zentrifugenröhrchen zur Probenlagerung verwendet. Probenvolumen war für die Chrom (gesamt)-Proben jeweils 50 ml, wobei diese mit 291 μL 65 % - Salpetersäure SupraPur angesäuert wurden, um einer Sorption von Chrom an der Gefäßwand vorzubeugen. Die Probennahme der Chrom VI-Proben erfolgte in 120 ml-Probennahmegefäße aus high-density PET. Hier wurde zur Stabilisierung (siehe Kapitel 3.3.1) 450 μL 5 M NaOH und 1,5 ml 2 M K_2HPO_4 vorgelegt, wobei 110 ml Probe genommen wurde. So war es möglich die Chrom VI-Proben direkt bei der Probennahme zu filtrieren und gleichzeitig zu stabilisieren. Zudem wurde die Probennahme oberhalb der Wasseroberfläche der Proben durchgeführt, also mit einem Wasserstrahl in die Probe. So wird das Wasser bei der Probennahme mit Sauerstoff angereicht, was dazu führt, dass die Enteisung bei der Probennahme zusätzlich beschleunigt wird (Beschreibung siehe Kapitel 3.3.1). Aufgrund des Calciumgehaltes fällt bei der Stabilisierungsmethode bei einem hohen pH-

Wert Kalk aus. Die Probe wurde daher über 0,45 µm *Regenerated Cellulose Membrane Filters* vom Type 18406 der Firma Sartorius filtriert. Auf die Zehrung von Chrom VI durch die Cellulose wurde getestet; dies war nicht der Fall.

3.3 Probenaufbereitung

3.3.1 Stabilisierung Chrom VI-Proben

In Vorversuchen wurde deutlich, dass Chrom VI-haltige Proben in Anwesenheit von Eisen II nicht stabil sind. Gelöstes Eisen II wird sehr zügig Chrom VI reduzieren, welches dann nicht mehr nachweisbar ist. Bei einfachen Batchexperimente, bei welchen Chrom VI in Grundwasser gespiked wurde, war innerhalb von Minuten kein Chrom VI nachweisbar (photometrische Bestimmung). Daher musste eine Methode entwickelt werden, um Chrom VI in Anwesenheit von Eisen II zu stabilisieren.

Versuche mit organischen Komplexbildnern wie Bipyredin, Phenantrolin, EDTA oder Citrat, die die Eisen II-Kationen maskieren sollten, erwiesen sich als nicht zielführend. Die Farbkomplexe von Eisen II mit Bipyredin oder Phenantrolin selbst sind in Anwesenheit von Chrom VI nicht stabil. Bei Zugabe von Chrom VI zu einem gesättigten Fe-Bipyredin- oder Fe-Phenantrolin-Komplex nimmt die Absorption der Komplexe ab. Das Chrom VI scheint das komplexierte Eisen weiter zu oxidieren. Auch Wechselwirkungen zwischen Chrom VI und den Komplexbildnern selbst in Proben ohne Eisen II waren zu messen. Rivero-Huguet und Marshall (2009) beschreiben den Einfluss organischer Moleküle auf die Reduktion von Chrom VI mit Eisen 0. EDTA und Citrat wurden dort auch erfasst und zeigten eine schnelle Abnahme der Chrom VI-Konzentration. Organische Puffer schieden aufgrund dieser Ergebnisse zur Methodenentwicklung aus. Auf die Untersuchung von Cyanid als starken Komplexbildner mit Eisen II wurde aus Gründen der Arbeitssicherheit verzichtet.

Ezebuio et al. (2012) untersuchten die optimale Probenstabilisierung von Chrom VI in Trinkwasserproben, allerdings in Abwesenheit von reduziertem Eisen, und fanden eine optimale Stabilisierung durch ein Puffersystem bestehend aus Ammonium und Ammoniak. Unter anderem wurde dieses Puffersystem bei der Methodenentwicklung berücksichtigt. Zudem wurden die anorganischen Puffer Hydrogencarbonat und Hydrogenphosphat untersucht. Die Stabilisierung von Chrom VI-haltigen Proben mit einem Hydrogenphosphatpuffer wird in DIN 38405 - Teil 24 (1987) beschrieben. Hydrogencarbonat wurde zusätzlich gewählt, weil es sich um das anorganische Puffersystem mit dem höchsten Gleichgewichts-pH-Wert handelt.

Wie aus dem pE -pH Diagramm von Chrom hervorgeht (Abbildung 1, links) sinkt das Standard-elektronenpotential von Chrom VI mit steigendem pH Wert stark ab (Steigung von $-8/3$ pH)). Somit schwindet die Oxidationskraft von Chrom VI mit steigendem pH-Wert. Daher wurden die anorganischen Puffersysteme in Natronlauge vorgelegt, um in der Probe einen hohen pH-Wert zu erreichen, damit Chrom VI nicht mehr als Oxidationsmittel wirken kann.

Da bei Probennahme Eisen II im System enthalten sein kann, soll dieses bestenfalls bei der Probennahme direkt entfernt werden. Auch hierzu ist ein hoher pH-Wert günstig. Bei hohen

pH-Werten nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Enteisung zu. Die jeweiligen Puffersysteme sollen dazu dienen, den pH-Wert auch durch die Verdünnung bei der Probennahme auf einem hohen Niveau zu halten. Der hohe pH-Wert soll also zweierlei Aufgaben erfüllen: Zum einen soll die Oxidationskraft von Chrom VI gesenkt werden. Zum anderen soll die Enteisung bei Probennahme schnellstmöglich abgeschlossen sein. Wie aus Abbildung 1 (links) deutlich wird sinkt neben der Oxidationskraft von Chrom VI mit steigendem pH-Wert auch die Oxidationskraft von Sauerstoff ab. Allerdings geschieht dies in einem viel geringeren Ausmaß als das bei Chrom VI der Fall ist. Somit wird die Konkurrenz des wirksamen Oxidationsmittels zwischen Chrom VI und Sauerstoff bei hohen pH-Werte zugunsten des Sauerstoffs verschoben.

Die Versuche wurden derart durchgeführt, dass Chrom VI in den Puffer mit vorgelegt wurde und dann ein 100 ml-high-density-PET-Fläschchen mit Grundwasser mit einer Konzentration von ca. 3 mg/L Eisen II aufgefüllt wurde. Insgesamt wurden in den Vorlagen unterschiedliche pH-Werte eingestellt. Die Herstellung der Puffersysteme ist Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3: Vorbereitung der Puffersysteme für die Stabilisierung der Chrom VI Proben in Anwesenheit von Eisen II

Puffersystem	Chemische Zusammensetzung	Ursprünglicher pH	Volumen 5 M NaOH [μ L]	pH der Probe
Ammonium/Ammoniak	4 ml 0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 16,25 ml/L NH_4OH (27 %) auf 100 ml Grundwasser	10	15	9,3
		11	100	9,6
		12	200	9,7
Hydrogencarbonat	4 ml 0,5 M NaHCO_3 auf 100 ml Grundwasser	10	15	9,7
		11	100	10,2
		12	200	10,3
Hydrogenphosphat	4 ml 0,5 M K_2HPO_4 auf 100 ml Grundwasser	10	15	9,6
		11	100	10,2
		12	200	10,3

Die Ergebnisse der Methodenentwicklung sind in Abbildung 16 und Abbildung 17 dargestellt. Für Abbildung 16 wurden die drei Puffersysteme jeweils über einen breiten pH-Bereich untersucht. Dabei wurden die Probennahmebedingungen variiert. Die Probennahme wurde mit und ohne Sauerstoffdosierung untersucht. Sauerstoff wurde der Probe während der Probennahme mit einem definierten Volumenstrom von 20 ml_(Norm)/min zugeführt, um die Enteisung weiter zu beschleunigen und zudem als konkurrierendes Oxidationsmittel zum Chrom VI zu wirken. Die Probennahme wurde mit und ohne Vorlage einer Suspension von Eisenhydroxid untersucht. Das Eisenhydroxid soll als Katalysator dienen, um mithilfe der Kontaktenteisung (genaue Beschreibung siehe Kapitel 3.1) die Enteisung schneller ablaufen zu lassen. Die Ergebnisse in Abbildung 16 stellen Messungen dar, die unmittelbar nach der Probennahme erfolgte.

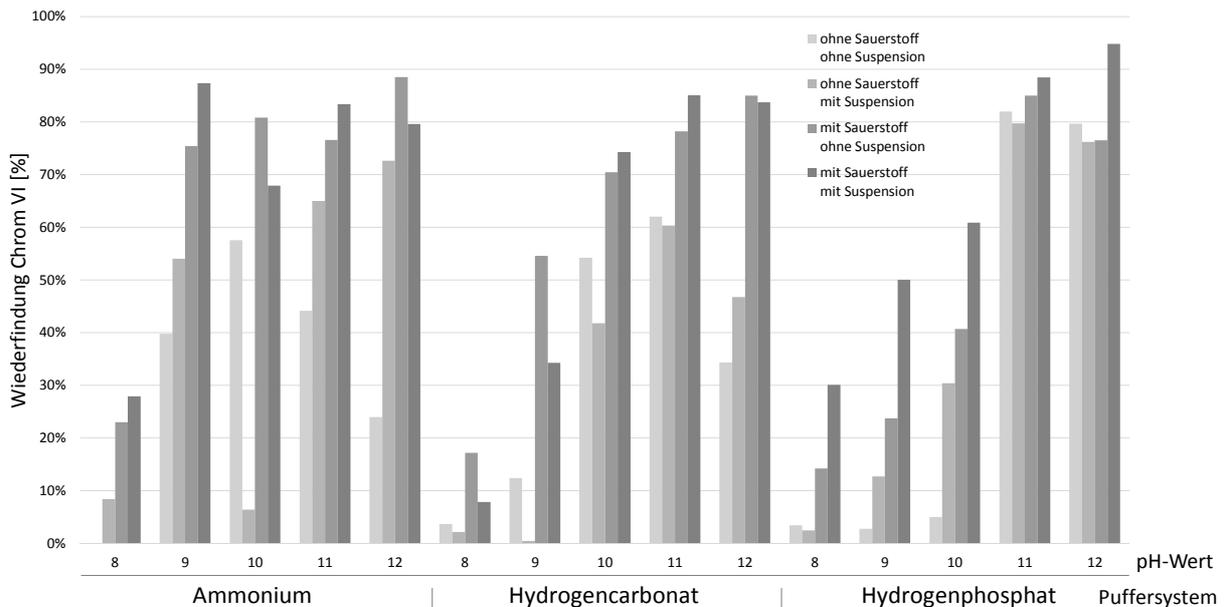


Abbildung 16: Stabilisierungsversuche mit unterschiedlichen Puffern und variierenden Probennahmebedingungen. Sauerstoff wurde definiert während der Probennahme zugegeben 20 ml_(Norm)/min (Norm-Milliliter pro Minute); damit soll die Enteisung während der Probennahme begünstigt werden. Die Vorlage einer Suspension aus Eisenhydroxid für die Autokatalyse soll zu einem schnelleren Elektronenübergang und damit zu einer schnelleren Enteisung führen.

Abbildung 16 zeigt, dass der pH-Wert für die Stabilität ausschlaggebend ist. Für jedes Puffersystem steigt die Wiederfindung mit steigendem pH-Wert an. Ab einem pH-Wert von 11 erzielt eine weitere Anhebung des pH-Wertes keine höhere Wiederfindung. Die Kombination aus der Vorlage einer Eisenhydroxidsuspension und zusätzlicher Belüftung mit Sauerstoff führt insbesondere bei tiefen pH-Werten zu den höchsten Wiederfindungen von Chrom VI. Beim Hydrogenphosphatpuffer führt die Dosierung von Sauerstoff während der Probennahme zu einer höheren Wiederfindung als die Vorlage der Eisenhydroxidsuspension. Dies ist damit zu erklären, dass die reaktionsbeschleunigende Wirkung aus zusätzlichem Sauerstoff und Festphase vor allem bei tiefen pH-Werten ihre Wirkung entfalten kann. Eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit der Enteisung ist bei hohen pH-Werten durch den hohen pH-Wert selbstbedingt. Bei hohen pH-Werten scheint also die zusätzliche Belüftung und Festphase überflüssig. Die besten Ergebnisse aller Puffersysteme bewegen sich auf einem Niveau von 80 – 90 % Wiederfindung von Chrom VI.

Aufbauend auf diesen Versuchen wurde eine Zeitreihe mit allen Puffersystemen untersucht und sich dabei auf den pH-Bereich zwischen 10 bis 12 beschränkt (Abbildung 17). Die Messwerte wurden photometrisch bestimmt. Die Versuchsdurchführung sah drei parallele Messreihen vor, wobei die Messwerte einfach bestimmt wurden.

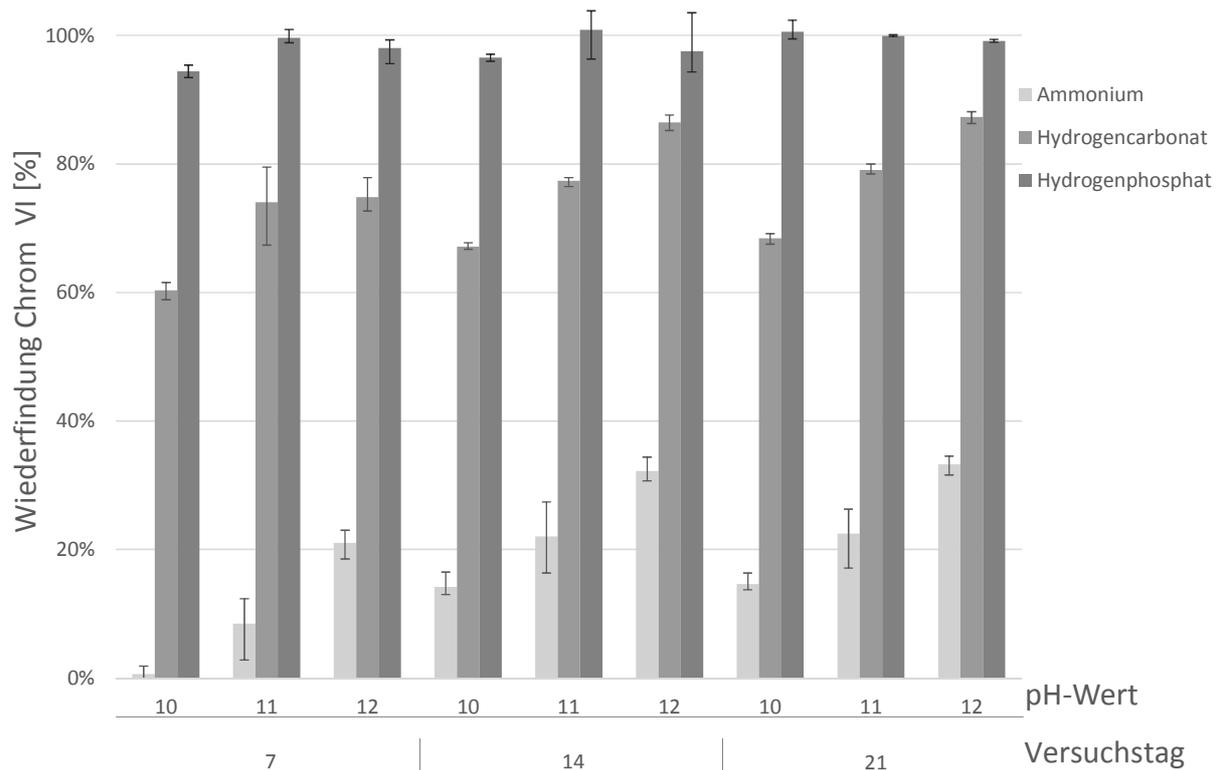


Abbildung 17: Wiederfindung von Chrom VI in % als Zeitreihe von Stabilisierungsversuchen mit unterschiedlichen anorganischen Puffern und bei unterschiedlichen pH-Werten dargestellt über die Versuchsdauer in Tagen. Die Fehlerbalken zeigen die Minimal- und Maximalwerte der Messungen an.

Auch in Abbildung 17 ist die pH-Abhängigkeit der Stabilisierung für jedes Puffersystem deutlich erkennbar. Generell steigt die Wiederfindung vom Ammonium-, über den Hydrogencarbonat- hin zum Hydrogenphosphatpuffer an. Somit wurde im Folgenden die Probennahme gemäß dieser Methode mit dem Puffersystem Hydrogenphosphat, angelehnt an die DIN 38405 - Teil 24 (1987) durchgeführt. Abbildung 17 zeigt, dass mit dieser Methode Chrom VI in Anwesenheit von Eisen II zur Probennahme quantitativ bestimmbar ist und mindestens über einen Zeitraum von 3 Wochen stabil bleibt.

In Abbildung 18 ist die Eisen II-Konzentration der Zeitreihe dargestellt, die am dritten Tag gemessen wurde. Die Puffersysteme weisen bei den unterschiedlichen pH-Werten jeweils ähnliche Restkonzentrationen an Eisen II auf. Lediglich bei pH 10 sind größere Unterschiede zu verzeichnen. Die Eisen II-Konzentration nimmt mit steigendem pH-Wert ab, was die Wirksamkeit der schnellen Enteisung bei hohen pH-Werten belegt. Auch die erhöhte Wiederfindung von Chrom VI bei hohen pH-Werten, insbesondere für Ammonium und Hydrogencarbonat (Abbildung 17) ist aufgrund des niedrigen Eisengehalts in Einklang zu bringen.

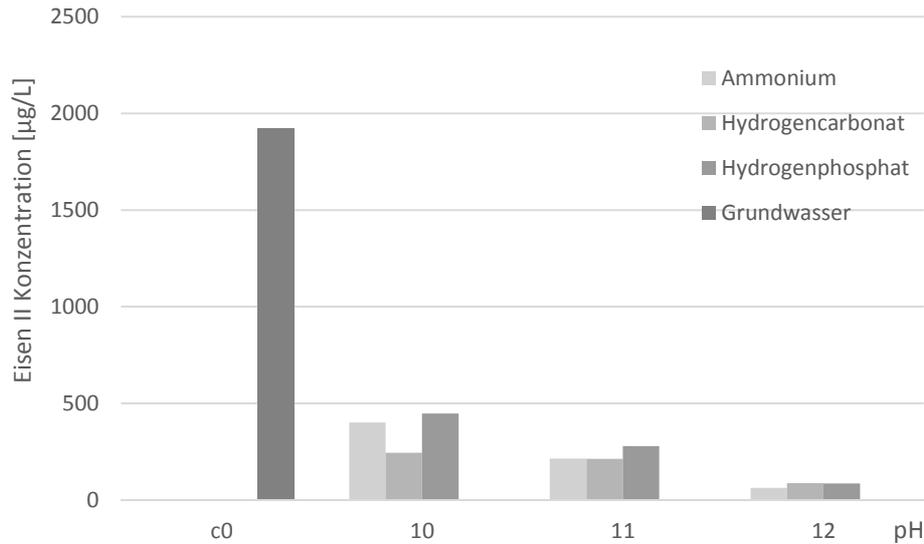


Abbildung 18: Eisen II-Konzentration an Tag drei der Zeitreihe der Stabilisierungsversuche (dargestellt in der vorangegangenen Abbildung) in Abhängigkeit des pH-Wertes

Folgende Gründe sind plausibel für die gute Wirkung des Hydrogenphosphatpuffers: Zwar führen die in der Probe eingestellten Randbedingungen dazu, dass Eisen in Form eines Eisen III-Fällungsprodukt dominiert ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder Strengit). Dennoch herrscht auch hier ein Gleichgewicht zwischen Eisen II und Eisen III, wobei nur äußerst wenig Eisen II in Lösung verbleibt. Dieser geringe Anteil an Eisen II ist aber reaktiv und kann Chrom VI reduzieren. Selbst wird das Eisen II bei dieser Reaktion zu unreaktivem Eisen III oxidiert, das Gleichgewicht kippt aber immer wieder zurück in Richtung dem geringen Anteil reaktiven Eisen II. Das würde dazu führen, dass nach und nach das gesamte Chrom VI reduziert wird. Phosphat fällt Eisen III auch als Strengit ($\text{Fe}(\text{III})\text{PO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$), und damit wird das Gleichgewicht zwischen Eisen II und III weiter auf die Seite von Eisen III verschoben. Die hohe Konzentration von Phosphat führt zudem dazu, dass Redox-abhängig auch das Löslichkeitsgleichgewicht vom Eisen II-Fällungsprodukt Vivianit ($\text{Fe}(\text{II})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) überschritten wird, was dazu führt, dass Eisen II zusätzlich nicht zur Reaktion mit Chrom VI zur Verfügung steht. Wie aus Abbildung 19 hervorgeht, fällt Vivianit über den gesamten pH-Bereich mit den bei der Probenstabilisierung eingestellten Randbedingungen als dominierende Festphase aus. Oberhalb des Vivianit-Minerals dominiert im neutralen pH-Bereich Strengit. Im Gegensatz zu Abbildung 4 (links) verschiebt sich die Trennlinie zwischen den Eisen II- und Eisen III-Spezies nach oben. Diese Veränderung ist so zu interpretieren, dass durch das Überangebot an Phosphat im System, die Stabilität von Eisen II über den gesamten pH-Bereich in einen höheren Redoxpotential-Bereich verschoben wird. Da die Stabilität aber als dominierende Spezies eine Festphase ausweist, ist das Eisen II nicht reaktiv, was dazu führt, dass Chrom VI nicht mit Eisen II reagiert. Somit wird die Anwesenheit von Eisen II maßgeblich von den beiden Löslichkeitsprodukten der Eisen-Phosphat Fällungsprodukte definiert. Zudem gehen aus Tabelle 3 die pH-Werte der gelagerten Proben hervor. Sie unterscheiden sich zwischen Hydrogencarbonat und Hydrogenphosphat nicht.

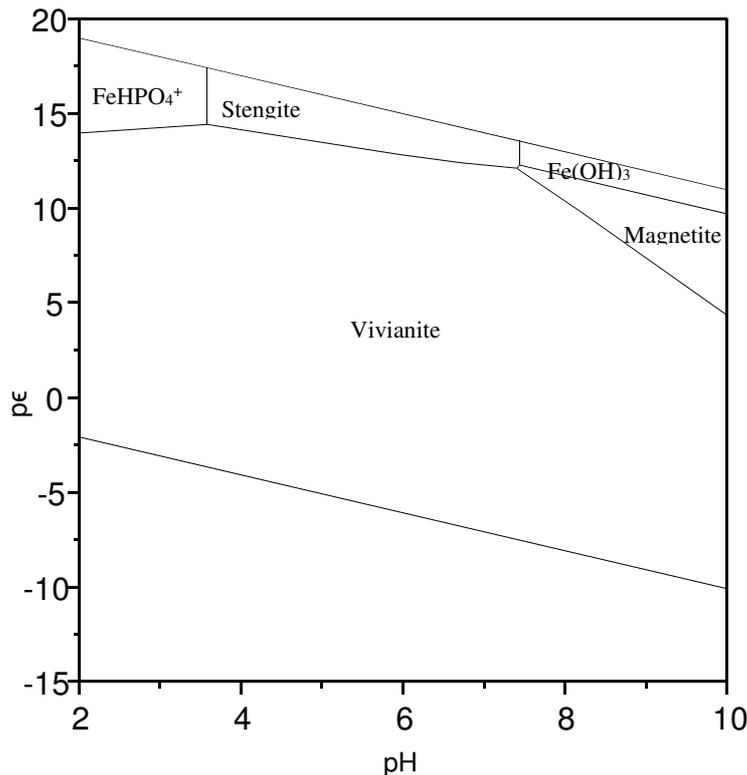


Abbildung 19: pE – pH –Diagramme der Probenstabilisierung; System mit $Fe_T = 5,4 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $Mn_T = 9,1 \cdot 10^{-6}$ mol/L; $HPO_4^{2-} = 27,27$ mmol/L; $K^+ = 27,27$ mmol/L; $Na^+ = 20$ mmol/L; $pO_2 = 0,21$ atm; $T = 298,15$ K (Modelliert mit PhreePlot, Database Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) Thermodynamic Database) – (Änderung log K für Vivianite auf -36 gemäß Minteq-Database 3.1)

Die Proben lassen sich also mit einer Vorlage aus 1,5 ml 2 M K_2HPO_4 und 450 μ L 5 M NaOH zur pH-Wert Einstellung für 110 ml Probe ausreichend gut stabilisieren um einen quantitativen Nachweis für Chrom VI zu ermöglichen.

3.3.2 Königswasseraufschluss

Für Vollaufschlüsse wurden getrocknete Rückspülschlammproben per Königswasseraufschluss (KWA) aufgeschlossen. Der KWA wurde in Anlehnung an die DIN EN 16173 (2012) durchgeführt, wobei ein Mikrowellenaufschluss angewendet wurde. Der Mikrowellenaufschluss wurde bei 15 Minuten bei 1200 W, 24,16 bar und 160 °C durchgeführt. Dabei wurde mit einem Säureverhältnis HCl/HNO₃ 3:1 v/v (6 ml HCl (32 – 37 %) + 2 ml HNO₃ (65 %)) gearbeitet. Der Aufschluss wurde mittels Filtration über Cellulose-Faltenfilter (Sorte 595 ½, Durchmesser 150 mm) in 50 ml Kolben überführt, mit der o.g. Säure nachgespült und schließlich mit Millipore auf 50 ml aufgefüllt mit anschließender Überführung in PP-Zentrifugenröhrchen. Einwaagen an Rückspülschlamm variierten zwischen 0,1 – 0,5 g.

3.3.3 Sequenzielle Extraktion

Die sequenzielle Extraktion stammt ursprünglich aus den Bodenkundwissenschaften und wird dort eingesetzt, um durch die Behandlung des Bodens mit verschiedenen Extraktionsmitteln dessen Schwermetalle entsprechend deren Bindungsformen getrennt zu erfassen. Im Projekt wurde die sequenzielle Extraktion untypischerweise für die Untersuchung von Eisen- und Mangan-

schlamm angewandt, um herauszufinden, an welcher Fraktion des Schlammes das Chrom gebunden wird und somit auch wie fest das Chrom im Schlamm festgelegt ist. Dazu wurde teilweise getrockneter Rückspülschlamm hintereinander mit stärker wirkenden Extraktionsmitteln beaufschlagt. Somit werden Schwermetalle entsprechend ihren Bindungsformen in Lösung gebracht, um sie so getrennt zu erfassen. Mit zunehmender Extraktionsstärke gehen der Reihe nach unterschiedliche Fraktionen der Probe in Lösung und somit auch die daran gebundenen Schwermetalle. Die SE gibt somit Auskunft darüber, welcher Gehalt an Schwermetallen an einer bestimmten Fraktion der Festphase gebunden ist.

Im Projekt wurde sich an die SE gemäß Lewandowski et al. (1997) orientiert, welche sich wiederum an der optimierten SE von Zeien und Brümmer (1991) orientiert (siehe Tabelle 4 für Details). Diese Methode sieht eigentlich vor, die Eisenfraktion mittels zwei weiteren Extraktionsschritten ebenfalls sequentiell zu extrahieren. Im Projekt bildet Schritt 6 mit Oxalat und Salzsäure allerdings den letzten Extraktionsschritt und kommt damit einem Vollaufschluss gleich.

Tabelle 4: Sequentielle Extraktion nach Lewandowski et al. (1997)

Fraktion	Extraktionsmittel	Schüttel-dauer	Zu extrahierende Fraktionen
Flüssiger Schlammanteil nach Sedimentation	Betriebswasser	3 Tage	In der wässrigen Phase (nach Sedimentation des Schlammes) enthaltenes Chrom
Mobile Fraktion	Ammoniumnitrat (NH_4NO_3)	50 Minuten	Mittels Ionenaustausch leicht sorbiertes Chrom an Schlammoberfläche
Leicht nachlieferbare Fraktion	Ammoniumacetat ($\text{CH}_3\text{COO-NH}_4$)	50 Minuten	Mittels Ionenaustausch fester sorbiertes Chrom an Schlammoberfläche
In Manganoxiden okkludierte ¹ Fraktion	Hydroxylammoniumchlorid ($\text{NH}_2\text{OH-HCl}$) und Ammoniumacetat	10 Minuten	An Mangan gebundenes Chrom
In Eisenoxiden okkludierte Fraktion	Oxalat und Salzsäure	7 Tage	An Eisen gebundenes Chrom

¹: okkludiert – Einschluss in Hohlräume von Kristallgittern

3.4 Analytik

Aufgrund des Ausfalls der ICP-MS des UBA wurden Chrom (gesamt)-Proben mittels ICP-OES im Fachgebiet III 2.5 und mittels ICP-MS bei der Hessenwasser GmbH gemessen. Die Chrom VI-Proben wurden mit der IC-PCR bei der Hessenwasser GmbH gemessen.

3.4.1 Bestimmung von Chrom (gesamt) mit der ICP-OES

Chrom (gesamt) wurde gemäß der DIN EN ISO 19885 (2009) gemessen. Die Grundlage des Verfahrens ist die Messung einer Lichtemission mittels einer optischen spektroskopischen Technik. Bei der ICP-OES handelt es sich um Optima 8300 der Firma Perkin Elmer.

Die Festlegung der Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) (Tabelle 5) erfolgte gemäß DIN 32645 (2008). Chrom wurde bei drei Wellenlängen bestimmt, wobei die NWG und BG bei den verschiedenen Wellenlängen und an verschiedenen Messtagen) variierten. Liegen alle Messwerte oberhalb der BG der entsprechenden Wellenlänge und wichen die Messwerte weniger als 10 % voneinander ab, wurde der Mittelwert der Messwerte ermittelt. Es wurden pro Probe jeweils Duplikate gemessen und aus den Messergebnissen Mittelwerte bestimmt. Liegen Messwerte einer oder mehrerer Wellenlängen zwischen NWG und BG wurden die Duplikate als Replikate nachgemessen.

Tabelle 5: Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze mit der ICP-OES

Wellenlänge [nm]	NWG [$\mu\text{g/L}$]	BG [$\mu\text{g/L}$]
267,72	0,2 – 0,3	0,6 – 0,9
206,16	0,3 – 0,5	1,1 – 2,0
205,56	0,3 - 0,4	0,6 – 1,4

Falls eine Quantifizierung nur noch bei ein oder zwei Wellenlängen möglich war, wurden diese zur Auswertung herangezogen, wobei hierbei die Sicherheit der Aussage abnimmt. Bei Messwerten die zwischen der tiefsten BG und NWG lagen, wurde die halbe BG der Wellenlänge mit der tiefsten BG als Analysewert postuliert. Bei Messwerten unterhalb der NWG wurde die NWG der Wellenlänge mit der tiefsten BG als Analysewert postuliert.

3.4.2 Bestimmung von Chrom (gesamt) mit ICP-MS

Bei der Hesseswasser GmbH wurde Chrom (gesamt) nach DIN EN ISO 17294-1 und 2 (2007; 2017) ferner mit einer ICP-MS (NexION 300 D der Firma Perkin Elmer) gemessen. Das Labor ist nach der Deutschen Akkreditierungsstelle (DAKks) für die Methode akkreditiert.

Es wird messtäglich eine 10 Punkt Kalibrierung vorgenommen. Zu Qualitätssicherung wird messtäglich am Anfang und Ende der Probenmessung jeweils Kontrollstandards gemessen. Außerdem nimmt das Labor an Ringversuchen teil. Die BG der ICP-MS-Methode liegt bei 0,05 $\mu\text{g/L}$ und die Messunsicherheit bei der BG bei ca. 30 %, bei Konzentrationen über 2 $\mu\text{g/l}$ erreicht sie ca. 15%. Für die Auswertung wurde für Messwerte unterhalb der BG die halbe BG als Analysewert postuliert. Als interner Standard wurde Rhodium verwendet.

3.4.3 Bestimmung von Chrom VI mit der PCR mit VIS-Detektion

Die Analysen zur Chrom VI Bestimmung wurde vom Zentrallabor der Hesseswasser GmbH in Anlehnung an die US EPA Methode 218.7 (2011) durchgeführt. Das Labor ist nach der DAKks für die Hausmethode zur Chrom VI Bestimmung akkreditiert.

Die Grundlage des Verfahrens ist die Trennung von Chromat von Chrom III und anderen Anionen und die anschließende Bildung eines Farbkomplexes mit Chromat, der dann mittels photometrischer Detektion quantifizierbar ist. Verwendet werden als Trennsäule die A-SUPP 5 150/4, als Vorsäule die A-SUPP 4/5 Guard, eine mobile Phase aus Natriumsulfat / Natronlauge ($c = 15 \text{ mmol/l} / 0,5 \text{ mmol/l}$), als Nachsäulenreagenz 2 mmol/l Diphenylcarbazid + 5% Methanol + $0,5 \text{ mol/l}$ H_2SO_4 ; es entsteht im sauren Mileau ein pinkfarbener Komplex von Chromat mit Diphenylcarbazid, der mittels VIS Detektor bei einer Wellenlänge von 530 nm und einer Referenzwellenlänge von 650 nm detektiert wird. Das Kompaktgerät der Firma Metrohm besteht aus dem Autosampler 919 IC Plus, dem Ionenchromatographen 881 Compact IC pro, dem UV VIS Detektor 819 und der Dosiereinheit Dosino 800.

Zu Beginn jeder Messserie wird eine Blindprobe gemessen. Wöchentlich erfolgt eine Kalibrierung mit fest definierten Standards, wobei messtäglich Kontrollproben gemessen werden. Nach ungefähr 15 Proben werden ebenfalls Kontrollproben bestimmt. Zudem nimmt das Labor an Ringversuchen teil.

Zur Bestimmung der NWG und BG wird nach der 10 Punkt-Kalibrierung gemäß DIN 32645 (2008) vorgegangen. Im Normalbetrieb ergibt sich eine BG von $0,02 \text{ }\mu\text{g/L}$ Chrom VI mit einer Messunsicherheit von 40% an der BG und einer Messunsicherheit von 10% bei Konzentrationen über $0,2 \text{ }\mu\text{g/L}$. Aufgrund der notwendigen Stabilisierung bei einem pH Wert zwischen 10 und 11 und hohen Gehalten an Phosphat ($0,027 \text{ M}$) mussten die Proben kurz vor der Analyse neutralisiert und im Verhältnis 1:10 verdünnt werden. Damit ergibt sich für die stabilisierten Proben eine BG von $0,2 \text{ }\mu\text{g/L}$ mit einer Messunsicherheit von 40% und ab einer Konzentration über $2 \text{ }\mu\text{g/L}$ eine Messunsicherheit von 10% . Für die Auswertung wurde für Messwerte unterhalb der BG die halbe BG als Analysewert postuliert.

3.4.4 Photometrische Bestimmung von Eisen, Mangan und Chrom VI

Die photometrische Bestimmung (UV/VIS Spektrometer Lambda 35 der Firma Perkin Elmer; 10 mm Quarzglaszuvette im Durchfluss) von Eisen erfolgte mit einem Eisen-Test (Merck, 1.14761.0001) durch photometrische Messung eines Farbkomplexes aus Eisen (II) und Triazin. Zuerst werden hierbei alle vorhandenen Eisen-Ionen mit Ammoniumthioglycolat zu Eisen(II)-Ionen reduziert. Diese bilden in dem thioglycolatgepuffertem Medium mit einem Triazin-Derivat einen rotvioletten Komplex, der photometrisch quantifizierbar ist. Die Bestimmung wird bei einer Wellenlänge von 510 nm durchgeführt. Der Test erfasst zwei- und dreiwertiges Eisen in gelöster Form sowie frisches kolloidales Eisen(III)-hydroxid.

Die Proben wurden sofort nach der Probennahme analysiert. Da bei der Probennahme direkt über einen ($45 \text{ }\mu\text{m}$) PET-Aufsatzfilter der Firma Chromafil filtriert wurde, ist davon auszugehen, dass sich in der Probe zum Zeitpunkt der Probennahme ausschließlich Eisen (II)-Ionen befinden. Partikuläres Eisen III in Form von Eisenhydroxid kann den Filter nur in sehr geringem Maße passieren. Daher wird davon ausgegangen, dass bei der Analytik, auch wenn dabei Eisen (III) mit erfasst wird, lediglich die Eisen (II)-Konzentration zum Zeitpunkt der Probennahme bestimmt wird.

Zur Qualitätssicherung wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt und nach jeder Messreihe ein selbst angesetzter Qualitätsstandard gemessen. Der Kalibrierbereich erstreckt sich von 0,001 bis 3,5 mg/L mit einer Regression von 0,99. Es wird regelmäßig an Ringversuchen teilgenommen.

Die photometrische Bestimmung von *Mangan* erfolgte mit dem Mangan-Test (Merck, 1.14770.0001) in Anlehnung an DIN 38406-2 durch photometrische Messung (UV/VIS Spektrometer Lamda 35 der Firma Perkin Elmer; 10 mm Quarzglasküvette im Durchfluss) eines Farbkomplexes aus Mangan (II) mit Formaldoxim bei einer Wellenlänge von 450 nm. Die Mangan(II)-Ionen bilden im durch Ammoniak in wässriger Lösung gepufferte mit dem Oxim einen orangeroten Komplex, der photometrisch quantifizierbar ist. Der Test erfasst zweiwertiges Mangan in gelöster Form.

Die Proben wurden sofort nach der Probennahme analysieren. Da bei der Probennahme direkt über einen (45 µm) PET-Aufsatzfilter der Firma Chromafil filtriert wurde, ist davon auszugehen, dass sich in der Probe zum Zeitpunkt der Probennahme ausschließlich Mangan (II)-Ionen befinden. Partikuläres Mangan in Form von Braunstein kann den Filter nur in sehr geringem Maße passieren. Daher wird davon ausgegangen, dass bei der Analytik, auch wenn dabei Braunstein mit erfasst wird, lediglich die Mangan (II)-Konzentration zum Zeitpunkt der Probennahme bestimmt wird.

Der Kalibrierbereich erstreckt sich von 0,001 bis 1 mg/L mit einer Regression von 0,99. Zudem wird regelmäßig an Ringversuchen teilgenommen.

Zur Methodenentwicklung der Probenstabilisierung von *Chrom VI* in Anwesenheit von Eisen II wurde Chrom VI photometrisch bestimmt. Hierbei wurde nach der DIN EN ISO 18412 (2007) mit dem o.g. Gerät vorgegangen. Chrom VI reagiert mit 1,5 Diphenylcarbazid zu einem rotvioletten Komplex (Carbazon). Die Extinktion dieses Komplexes ist äquivalent zur Chrom VI-Konzentration und kann somit photometrisch bei einer Wellenlänge von 540 nm quantifiziert werden. Der Kalibrierbereich erstreckt sich von 5 bis 50 µg/L mit Regressionen um 0,96. Als Analysengerät wird der UV/VIS Spektrometer Lamda 25 der Firma Perkin Elmer verwendet. Zur Messung wurde eine 50 mm Quarzglasküvette im Durchfluss genutzt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse zur Chromentfernung bei der biologischen Eisenentfernung aus Grundwasser mit dem „bio-Fe RCF-Verfahren“ vergleichend dargestellt. Weiter wurde die Leistungsfähigkeit zur Chromentfernung mit bio-Fe RCF unter Variation einiger Prozessparameter untersucht. Anfangskonzentrationen von Chrom VI und Eisen II, pH-Wert des Rohwassers, Filtrationsgeschwindigkeiten und provozierte Durchbrüche der Eisensäule mit Eisen wurden variiert. Darüber hinaus sind Mischwasserversuche aus Eisen II-haltigem und Chrom VI-haltigem Rohwasser durchgeführt worden, um zu klären, ob eine Aufbereitung ohne den Einsatz von Aufbereitungsstoffen prinzipiell möglich ist. Zudem wurden Erkenntnisse zur Rückoxidation von Chrom III zu Chrom VI in der Mangansäule gewonnen und das Konkurrenzverhalten der Oxidationsmittel Sauerstoff und Chrom VI gegenüber Eisen II analysiert.

4.1 Vergleich Chromentfernung: bio-Fe RCF vs. biologische Grundwasserenteisnung

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Zugabe von Chrom VI in Rohwasser (Grundwasser) mit einer Eisen II-Konzentration von ca. 3 mg/L mit dem „bio-Fe RCF-Verfahren“, bei der Chrom VI in Rohwasser (Betriebswasser), dessen Eisen II-Gehalt nach der Chromdosierung auf ca. 2 mg/L eingestellt wurde, auf deren Leistungsfähigkeit zur Chromentfernung verglichen. Abbildung 20 zeigt die Eliminierungsleistung der Anlage für Chrom (gesamt) bei einer gespikten Konzentration von 50 µg/L Chrom VI. Dies repräsentiert eine Chromkonzentration, die fünffach höher liegt als die höchsten in Deutschland gemessenen Chromkonzentrationen im Rohwasser. Somit stellt der Versuch extreme Randbedingungen für die Chromentfernung dar. Wie Abbildung 20 zeigt, wird trotz dieser Randbedingungen Chrom (gesamt) nach der Enteisenungsstufe beinahe vollständig entfernt. Eine Ablaufkonzentration nach der ersten Filterstufe unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) der ICP-OES stellt sich ein. Die untere Darstellung in Abbildung 20 zeigt Chrom (gesamt)-Konzentrationen der Abläufe höher aufgelöst.

Die Ablaufkonzentrationen bewegen sich in einer Größenordnung von 0,5 µg/L Chrom (gesamt), dies entspricht der BG der ICP-OES. Lediglich direkt nach der Rückspülung steigt die Ablaufkonzentration auf fast 2 µg/L an. Wobei hier wie an der Eisen II-Linie zu sehen ist, die Filterleistung noch nicht vollends wieder hergestellt ist und die Messwerte daher eher als Teil der Einfiltrierung zu verstehen sind und somit dieses Wasser eigentlich abgeschlagen werden müsste. Auch die Eliminierung von Eisen II erfolgt über den gesamten Versuchszeitraum vollständig.

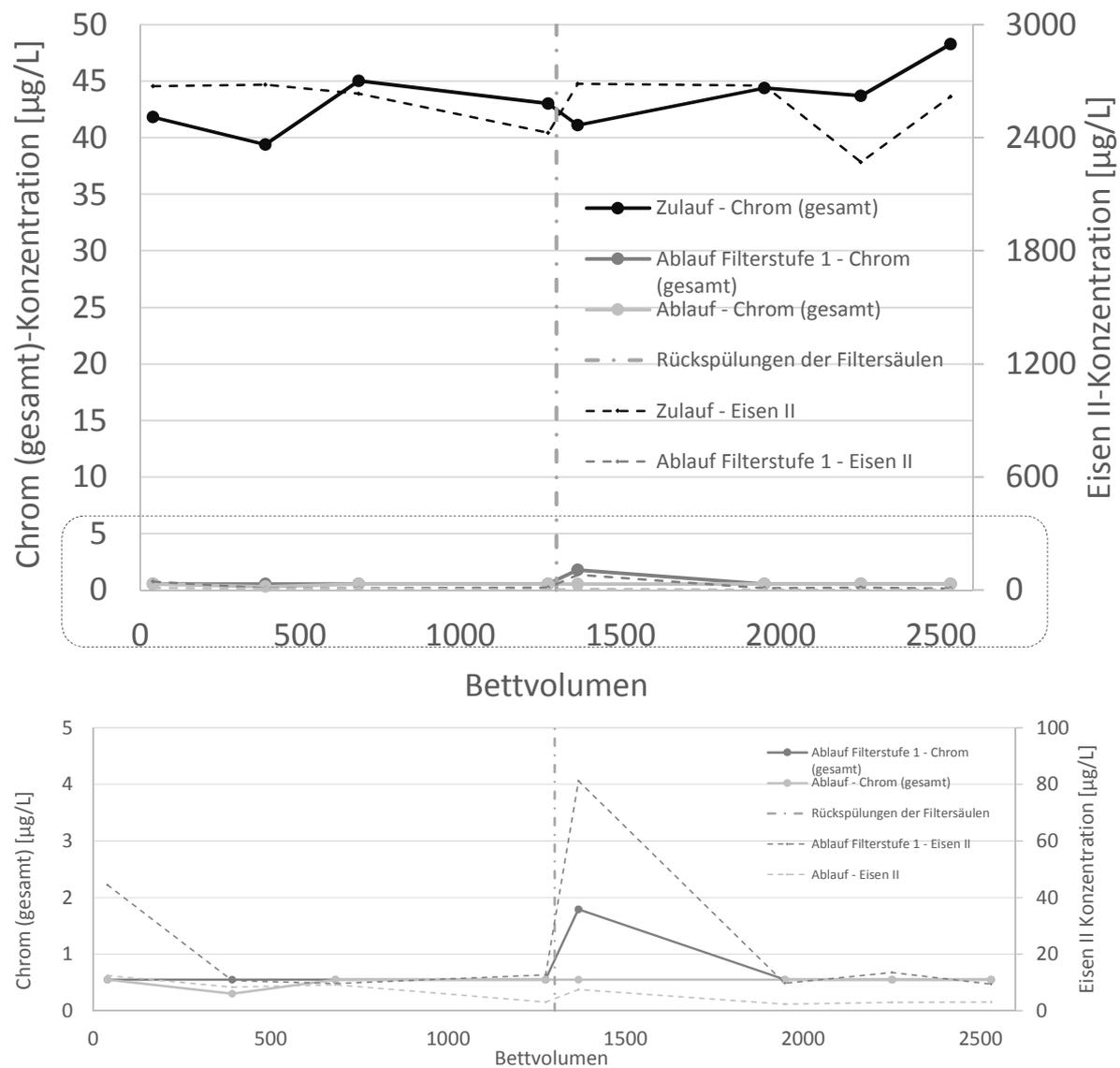


Abbildung 20: Chrom (gesamt) Entfernung bei gleichzeitiger Eisenentfernung über 10 Tage Versuchsdauer (entsprechend 2.500 Bettvolumen) aufgetragen über die aufbereiteten Bettvolumen
Versuchsbedingungen: Rohwasser = Grundwasser; ca. 2,5 mg/L Fe II; (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = ca. 50 µg/L; Q = 250 L/h, pH = 7,0

In Abbildung 21 wird die Aufbereitung über die Verweilzeit in der Anlage detaillierter beschrieben. Hierbei ist zu sehen, dass die Enteisung erst bei Eintritt in den Filter beginnt, obwohl die Belüftung schon nach wenigen Sekunden erfolgt. Eisen II und Sauerstoff liegen also schon nach wenigen Sekunden nebeneinander im Rohwasser gelöst vor. Bis zum Eintritt in das Filterbett allerdings reagiert der Sauerstoff nur in sehr geringem Maße mit Eisen II. Zum einen liegt das daran, dass der Sauerstoff bei der biologischen Enteisung unterstöchiometrisch zugegeben wird (vgl. Abbildung 13). Zum anderen liegt im Überstau des Filters keine Festphase an Eisenhydroxid vor, die zur Kontaktenteisung dienen könnte. Lediglich die Rohrinnenseite ist mit Eisenhydroxid belegt. Diese Oberfläche reicht nicht aus, um die Enteisung in Gang zu bringen. Erst bei Eintritt ins Filterbett und Anwesenheit einer sehr großen Oberfläche unterstöchiometrisch oxidierten Eisenhydroxids im Tiefenfilter reagieren Eisen II und Sauerstoff miteinander und die Enteisung beginnt. Der Grund dafür liegt daran, dass Sauerstoff zwar ein hohes Standardelektronenpotential aufweist (vgl. Abbildung 1, links), dieses aber gelöst in

Wasser nicht frei entfalten kann. Durch die π -Doppelbindung des Sauerstoffmoleküls weißt dieses eine zu hohe Aktivierungsenergie auf, um als Oxidationsmittel zu fungieren. Steht allerdings ein Katalysator in Form beispielsweise unterstöchiometrisch oxidierten Eisenhydroxids zur Verfügung, bilden sich an dieser Oberfläche Superoxid-Radikale aus, welche dann hochreaktiv sind und Elektronen aufnehmen. Die Enteisung ist somit nach kurzer Fließstrecke im Filterbett (vgl. Kontaktenteisung, Autokatalyse) abgeschlossen. Das System wird also durch die Belüftung in einen instabilen Zustand versetzt, allerdings ist das System zu träge, um mit den eingestellten Randbedingungen seinen neuen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Nötig dafür ist die Katalyse der Kontaktenteisung, also der Kontakt mit dem eisenummantelten Filterkorn des Filterbetts selbst.

In dem Zeitraum, in dem Eisen II und Sauerstoff im Überstau des Filters noch nicht miteinander reagieren können, ist Chromat als konkurrierendes Oxidationsmittel in der Lage sukzessive Eisen II zu oxidieren. Das Chromat als kovalent gebundenes anionisches Molekül braucht im Gegensatz zum Sauerstoff keinen Katalysator und kann in der freien Wasserphase sein Oxidationspotential entfalten. Dabei entsteht gemäß Abbildung 2 beim Überangebot von Eisen II und Eisen III ein schwerlösliche Eisen III/Chrom III-Komplex, der mittels Tiefenfiltration der Enteisungsstufe abtrennbar ist.

Der Eintritt ins Filterbett ist nach einer Verweilzeit in der Anlage von ca. 800 s erreicht. Bis zu diesem Punkt nimmt die Chrom (gesamt)-Konzentration durch Ausfällung und Bildung dieses schwerlöslichen Komplexes stark ab. Solange noch ein Resteisengehalt als Eisen II vorliegt, wird Chrom VI weiter reduziert und als Fällungsprodukt im Filter abgelagert. Zeitgleich ist sowohl die Enteisung als auch die Chromentfernung abgeschlossen.

Eisen bricht nach der Belegung der ersten Schichten des Tiefenfilters über einen Filtrationszyklus immer weiter in das Filterbett durch. Die Balken verdeutlichen diesen Sachverhalt; sie geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an. Diese Schwankungsbreite ergibt sich durch Messwerte an unterschiedlichen Probennahmetagen an denselben Probennahmestellen.. Die Balken im Filterbett sind daher am größten, weil dort die größte Veränderungsrate bei der Enteisung anzutreffen ist. Mangan wird erst bei Eintritt ins Filterbett der Mangansäule eliminiert.

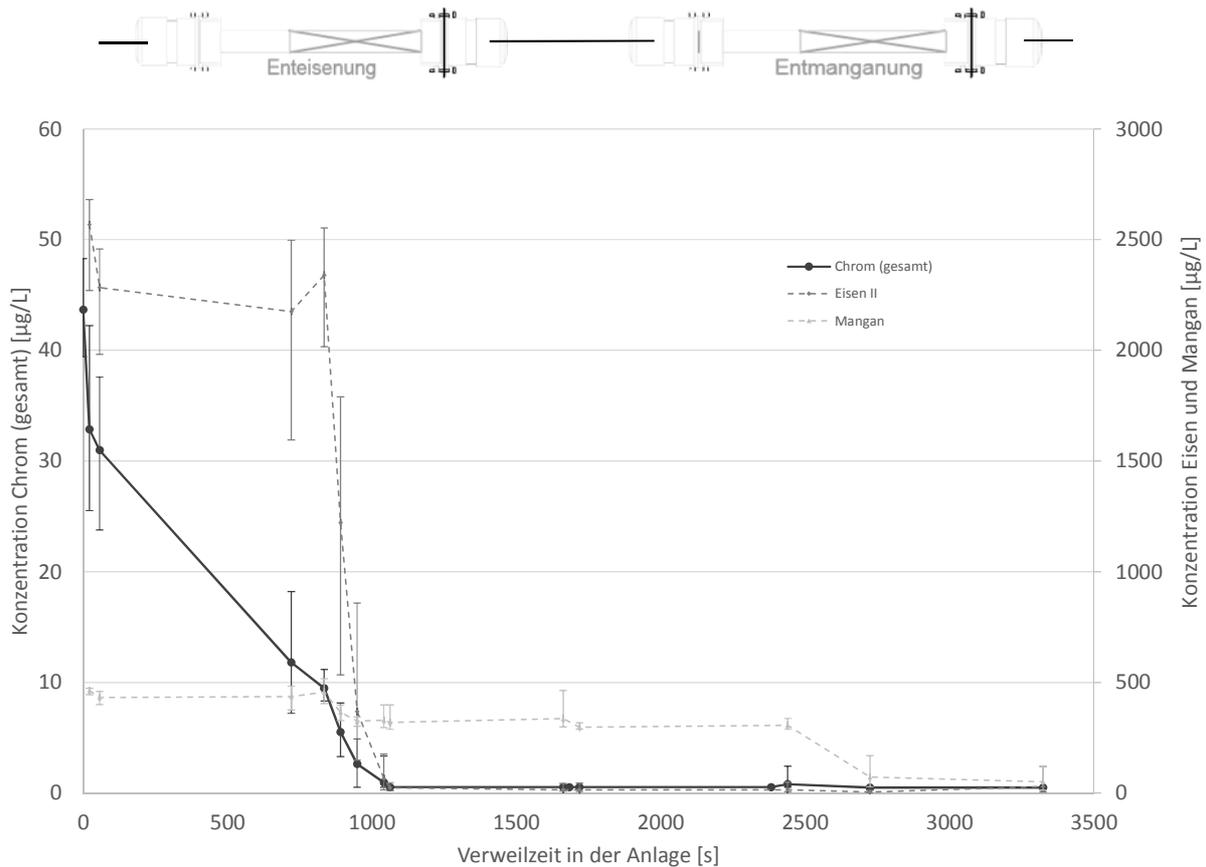


Abbildung 21: Chrom (gesamt) Entfernung bei gleichzeitiger Eisen- und Manganentfernung über die Verweilzeit in der Anlage (Werte aus 10 Tagen Versuchsdauer)

Versuchsbedingungen: Rohwasser = Grundwasser; ca. 2,5 mg/L Fe II; (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = ca. 50 µg/L; Q = 250 L/h, pH 7,0

Die Balken geben die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an (Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen).

Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar.

Abbildung 22 zeigt die Abhängigkeit der Entfernrungsrate (zwischen aufeinanderfolgenden Probennahmestellen) vom molaren Überschuss an Eisen II zu Chrom (gesamt) und der dazugehörigen Verweilzeit in der Anlage. Das Integral unter der marginalen Chromentfernrungsrate bildet hierbei die Entfernrungsleistung bis zur jeweiligen Verweilzeit in der Anlage. Die Entfernrungsrate ist gleich zu Beginn am größten. Mit einer sehr schnellen Kinetik wird viel Chrom innerhalb kurzer Zeit entfernt. Der molare Überschuss nimmt aufgrund der gleichbleibenden Eisen II-Konzentration und der Abnahme des Chroms bis zum Filterbetteintritt zu. Auch die Entfernrungsrate an Chrom nimmt nochmals am Anfang des Filterbetts zu. Nach Filterbetteintritt sinkt der molare Überschuss sehr schnell ab. Danach sinkt der Überschuss nur noch langsam über die Verweilzeit ab.

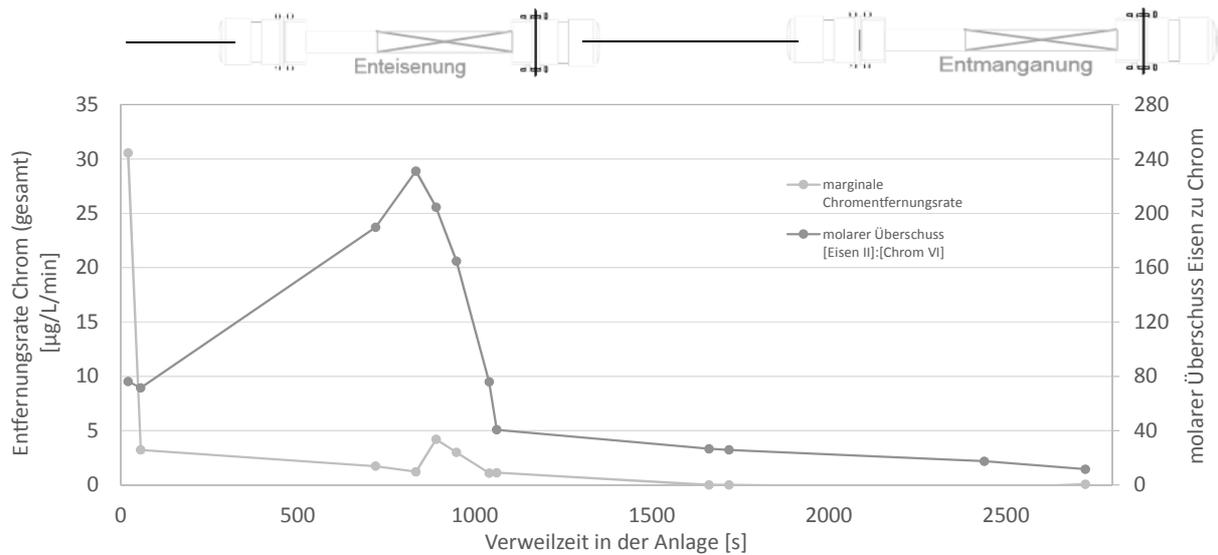


Abbildung 22: Vergleich Chromentfernungsrate mit Überschuss an Eisen zu Chrom über die Verweilzeit in der Anlage

Versuchsbedingungen: Rohwasser = Grundwasser; ca. 2,5 mg/L Fe II; (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = ca. 50 $\mu\text{g/L}$; $Q = 250 \text{ L/h}$, $\text{pH} = 7,0$.

Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar.

Das größte Potential Chrom VI zu reduzieren ist ganz am Anfang in der Anlage anzutreffen, wo hohe Chromkonzentrationen auf hohe Eisen II-Konzentrationen treffen. Ist Chrom VI erstmal auf eine gewisse Konzentration abgesunken, scheint auch die Zunahme des molaren Überschusses ([Eisen II]:[Chrom VI]) die Chromkonzentration nur noch geringfügig zu beeinflussen. Der Filterbetteintritt gepaart mit einem über 200-fachen molaren Überschuss von Eisen II vermag dann nochmals die Chromentfernung zu beschleunigen. Wenn nun nach Filterbetteintritt auch Eisen II abnimmt, richtet das Restpotential des molaren Überschusses von Eisen II für eine weitere Chromeliminierung nur noch wenig aus.

Vergleichend werden in Abbildung 23 die Ergebnisse eines ganz ähnlichen Versuchsaufbaus skizziert. Hier wurde das bio-Fe RCF-Verfahren durchgeführt. Eine Sollkonzentration von 12 $\mu\text{g/L}$ Chrom VI und 2 mg/L Eisen II wurden eingestellt, wobei der Volumenstrom während des Versuchs nach oben hin anstieg. Bei gleichbleibender Dosierung gingen dadurch die Ausgangskonzentrationen zurück (dieser Umstand konnte in den zukünftigen Versuchen behoben werden). Dennoch ist die Leistungsfähigkeit von bio-Fe RCF gut dargestellt. Auch hier nimmt die Chrom (gesamt)-Konzentration vom Zu- zum Ablauf der ersten Filterstufe und dem Anlagenablauf stark ab. Skizziert ist hierbei ein Filtrationszyklus von fünf Tagen bei einem Sollvolumenstrom von 250 L/h. Eine Eliminierung bis auf 0,5 $\mu\text{g/L}$ Chrom VI in den Abläufen war somit realisierbar. Auch die Enteisung läuft wieder vollständig ab.

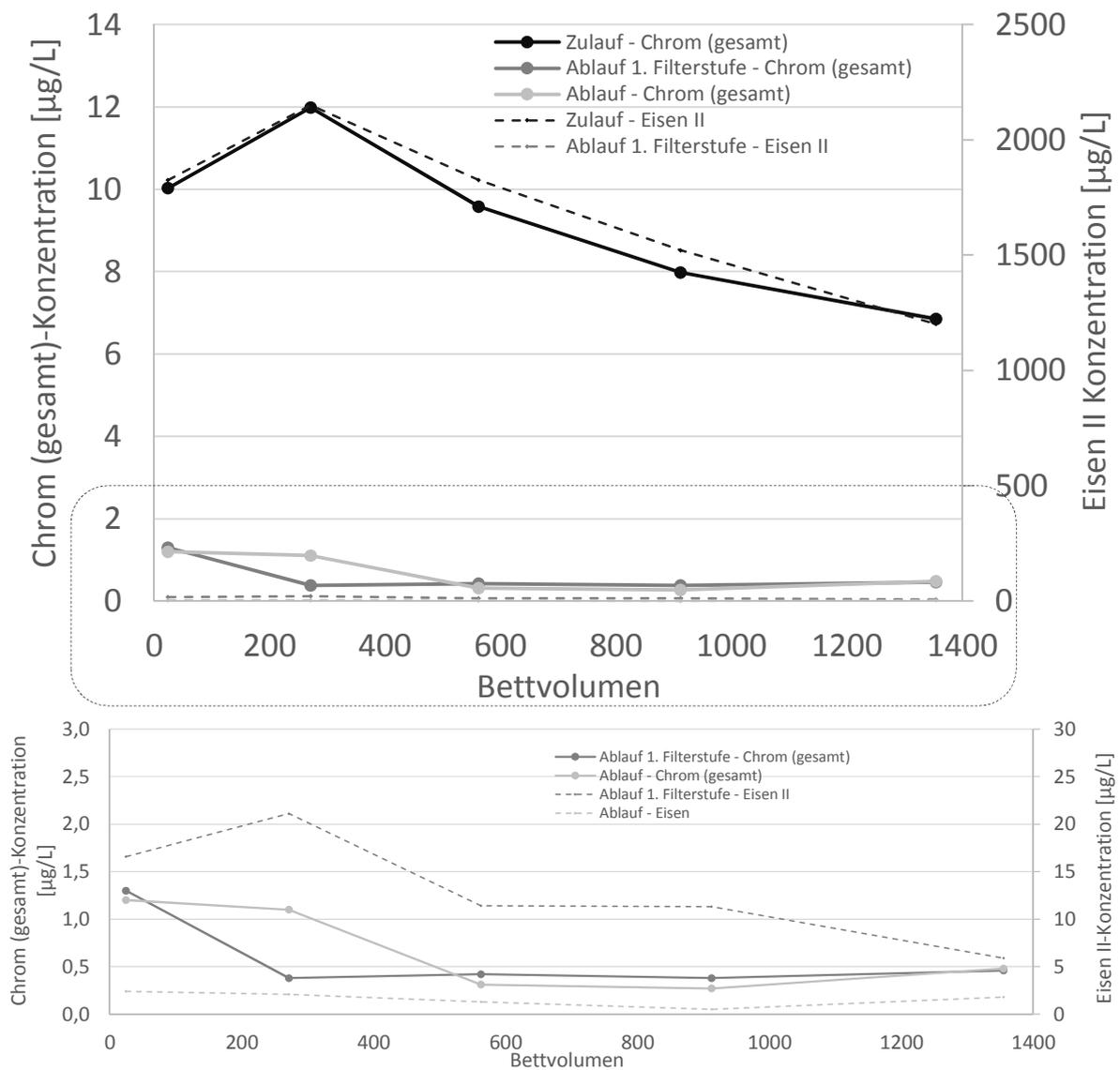


Abbildung 23: Chrom (gesamt) Entfernung bei gleichzeitiger Eisenentfernung über 5 Tage Versuchsdauer mit RCF mit biol. Enteisenung

Versuchsbedingungen: Rohwasser = Betriebswasser; ca. 2 mg/L Fe II; (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = ca. 12 $\mu\text{g/L}$; Q = 250 L/h, pH = 7,0

Untere Abbildung: vergrößerter Ausschnitt

In Abbildung 24 sind Ergebnisse von Vollaufschlüssen des Filterschlammes der oben dargestellten Grundwasserenteisenung (GW_8) und bio-Fe RCF (BW_2) dargestellt. Aus Abbildung 24 (links) geht hervor, dass das Filterbett sehr hoch mit Chrom beladen werden kann. Über einen Filtrationszyklus bis zur Rückspülung von fünf Tagen wurde Grundwasser in (GW_8) mit 50 $\mu\text{g/L}$ Chrom VI beaufschlagt. Dies führt zu sehr hohen Konzentrationen im Rückspülschlamm von über 10 mg/L Chrom (gesamt). Wie aus den Abbildungen 23 und 24 hervorgeht, ist der Durchbruch an Chrom ins Filtrat sehr gering. Aufgrund der geringeren Konzentration an Chrom VI im Zulauf des bio-Fe RCF-Verfahrens ist auch die Konzentration an Chrom im Rückspülschlamm geringer (vgl. BW_2 Abbildung 24, links).

Im normalen Wasserwerksbetrieb wird der Rückspülschlamm mit dem Abwasser in der Regel indirekt an die kommunale Kläranlage abgegeben. In Berlin beispielsweise dürfen nach Indirekteinleitungsverordnung (IndV) bei einer solchen indirekten Einleitung bis zu 0,2 mg/L Chrom

(gesamt) im Abwasser enthalten sein. Für der IndV des Bundeslands Hessen beispielsweise gelten ebenfalls 0,2 mg/L oder eine Fracht von 1 g/h, wobei Chrom VI gesondert geregelt ist. Für Chrom VI gelten Schwellenwerte von 0,05 mg/L oder einer Fracht von 0,25 g/h.

Auch das Filtermaterial selbst, also das mit Eisenhydroxid ummantelte Filterkorn wurde auf dessen Chrombelastung hin untersucht. Hierbei wurde die Ummantelung mit einem Vollaufschluss aufgeschlossen nach den in Abbildung 24, links dargestellten Rückspülungen. Hierbei ist die Beladung des Filterkorns dargestellt. Sie ist bei beiden Versuchen gleich. Daraus ist zu schlussfolgern, dass bei einer Rückspülung das gesamte Chrom, das sich im Schlamm befindet mit dem Rückspülschlamm ausgespült wird. Lediglich ein irreversibler Rest bleibt auf dem Filterkorn nach einer Rückspülung zurück (Abbildung 24, rechts). Diese irreversible Beladung fällt trotz der stark unterschiedlichen Frachten je Versuch gleich aus. Daher ist die irreversible Beladung unabhängig von der Fracht mit dem der Filter während des Filtrationszyklus beschickt worden ist. Bis auf diesen geringen Rest, findet also auch über die Betriebszeit keine irreversible Beladung des Filtermaterials statt. Die Festlegung und damit Entfernung des Chroms aus dem Rohwasser geschieht also beim Aufwachsen der Eisenablagerungen im Tiefbett. Diese Ablagerung ist bis auf den geringen Rest direkt auf dem Filterkorn durch Rückspülung aus dem System eliminierbar.

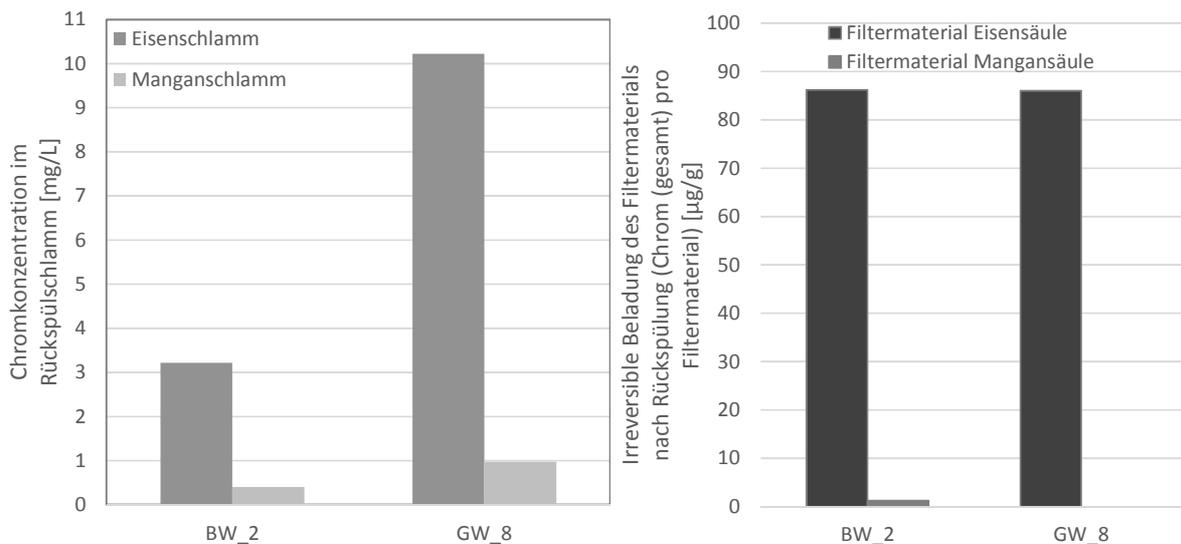


Abbildung 24: links: Chromkonzentration verschiedener Rückspülschlämme aus unterschiedlichen Versuchen mittels Vollaufschluss ermittelt

rechts: Durch Rückspülung irreversible Chrombelastung des Filtermaterials.

Betriebswasser_2: bio-Fe RCF bei pH 7,0; Q = 250 L/h; Cr VI = 12 µg/L; Fe II = 2 mg/L über fünf Tage

Grundwasser_8: Rohwasser = Grundwasser bei pH 7,0; Q = 250 L/h; Cr VI = 50 µg/L; Fe II = 2,5 mg/L über fünf Tage

Weiter wurden die Rückspülschlämme unter anderem dieser beiden Versuche mit der sequentiellen Extraktion untersucht. Beim Eisenschlamm C und Manganschlamm handelt es sich um die Rückspülschlämme des Versuchs mit Grundwasser und einer Ausgangskonzentration von 50 µg/L Chrom VI, beim Eisenschlamm B um den aus Versuch mit bio-Fe RCF.

In Abbildung 25 sind die Konzentrationen im Rückspülschlamm und in Abbildung 26 die prozentuale Verteilung unterhalb der verschiedenen Schlammfraktionen dargestellt. Daraus wird

ersichtlich, dass der überwiegende Anteil an Chrom im Eisenoxid okkludiert oder sogar mineralisch gebunden vorliegt. Dafür sind zwei Ursachen verantwortlich zu machen. Zum einen wird der in Kapitel 2.1 beschriebene Eisen III/ Chrom III-Komplex gebildet. Das Chrom wird also mineralisch im Komplex eingebaut. Dadurch liegt es festgebunden im Schlamm vor und wird dementsprechend erst beim Vollaufschluss extrahiert.

Zweitens wächst der Schlamm über die Dauer des Filtrationszyklus an, wobei der Druckverlust im System zunimmt. Auf jede neue Schicht Eisenhydroxid wird eine neue Schicht Eisenhydroxid aufgelagert, wobei die Schichtung nicht dazu führt, dass das Eisenhydroxid im Schlamm kristallin gebunden wäre. Wie Abbildung 11 zeigt, liegt das Eisenhydroxid im Schlamm röntgenamorph vor. Dennoch verstärkt die Aufschichtung die Okkludierung oder mineralische Bindung des Chroms im Eisen III/ Chrom III-Komplex.

Für die Indirekteinleitung des Rückspülschlammes gemäß IndV bedeutet das, dass Chrom wohl in dreiwertiger Form im Eisenschlamm fest gebunden vorliegt. Aber auch für den Schlamm gilt das in Kapitel 2.2 diskutierte Verhalten von Chrom in der Umwelt. Obwohl Chrom in der dreiwertigen Form im Eisenoxid gebunden vorliegt, ist nicht davon auszugehen, dass Chrom III über längere Zeit in Kontakt insbesondere mit Sauerstoff und in Kontakt mit einer oxidierend wirkenden Festphase (bsp. Mangandioxid als Mediator) stabil bleibt.

Auch kommt Chrom in den anderen Fraktionen des Schlammes kaum vor (Abbildung 25 und Abbildung 26), weder scheint Chrom über Ionenaustausch am Eisenhydroxid zu sorbieren. Lediglich ein geringer Anteil des Chroms wird noch in Manganoxiden eingelagert.

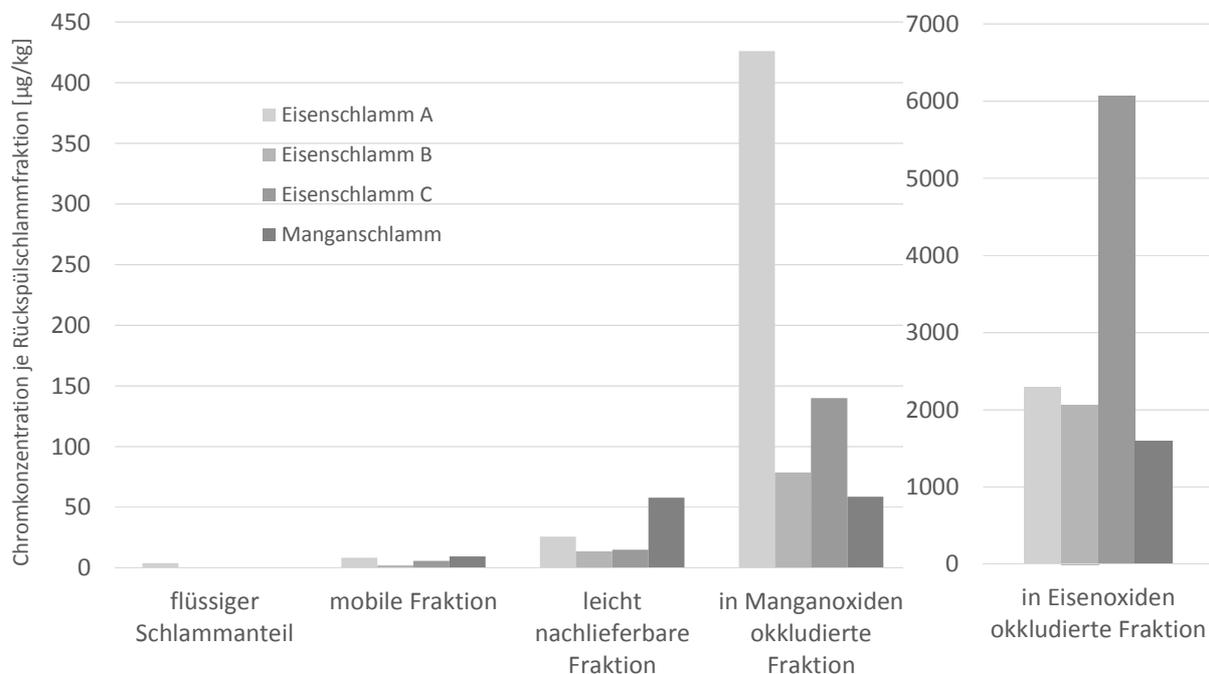


Abbildung 25: Im Rückspülschlamm gebundenes Chrom nach Bindungsstärke fraktionierend aufgeschlossen mittels Sequentieller Extraktion für vier Rückspülschlämme.
Eisenschlamm A: aus bio-Fe RCF mit 12 µg/L Cr VI & 3,5 mg/L Fe II (250 L/h über drei Tage); **Eisenschlamm B:** aus bio-Fe RCF mit 12 µg/L Cr VI & 2 mg/L Fe II (250 L/h über fünf Tage); **Eisenschlamm C:** aus Grundwasser mit 2,5 mg/L Fe II gespikt mit 50 µg/L Cr VI (250 L/h über zehn Tage); **Manganschlamm:** aus Grundwasser mit 2,5 mg/L Fe II gespikt mit 50 µg/L Cr VI (250 L/h über zehn Tage)

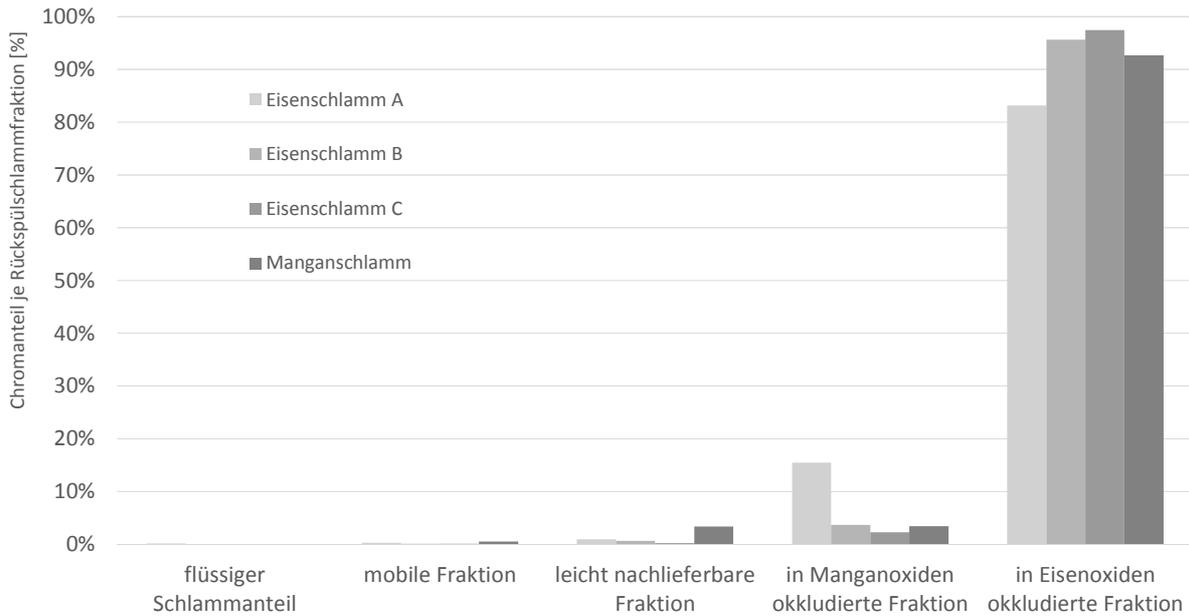


Abbildung 26: Im Rückspülschlamm gebundenes Chrom nach Bindungsstärke fraktionierend aufgeschlossen mittels Sequentieller Extraktion für vier Rückspülschlämme. Die Fraktionen sind anteilig der gesamten Chromfracht je Schlamm dargestellt.

Eisenschlamm A: bio-Fe RCF mit 12 µg/L Cr VI & 3,5 mg/L Fe II (250 L/h über drei Tage); Eisenschlamm B: bio-Fe RCF mit 12 µg/L Cr VI & 2,0 mg/L Fe II (250 L/h über fünf Tage); Eisenschlamm C: aus Grundwasser mit 3,0 mg/L Fe II gespikt mit 50 µg/L Cr VI (250 L/h über zehn Tage); Manganschlamm: aus Grundwasser mit 3,0 mg/L Fe II gespikt mit 50 µg/L Cr VI (250 L/h über zehn Tage)

Abbildung 27 verdeutlicht anhand eines weiteren Langzeitversuchs mit Grundwasser (als Rohwasser) nochmals die Konzentrationen, die im Rückspülschlamm vorkommen können. Auch die irreversible Beladung des Filterkorns selbst wird nochmals bestätigt. Da es sich hierbei um einen der ersten Versuche handelte, ist der stationäre Zustand der irreversiblen Beladung des Filterkorns selbst noch nicht erreicht.

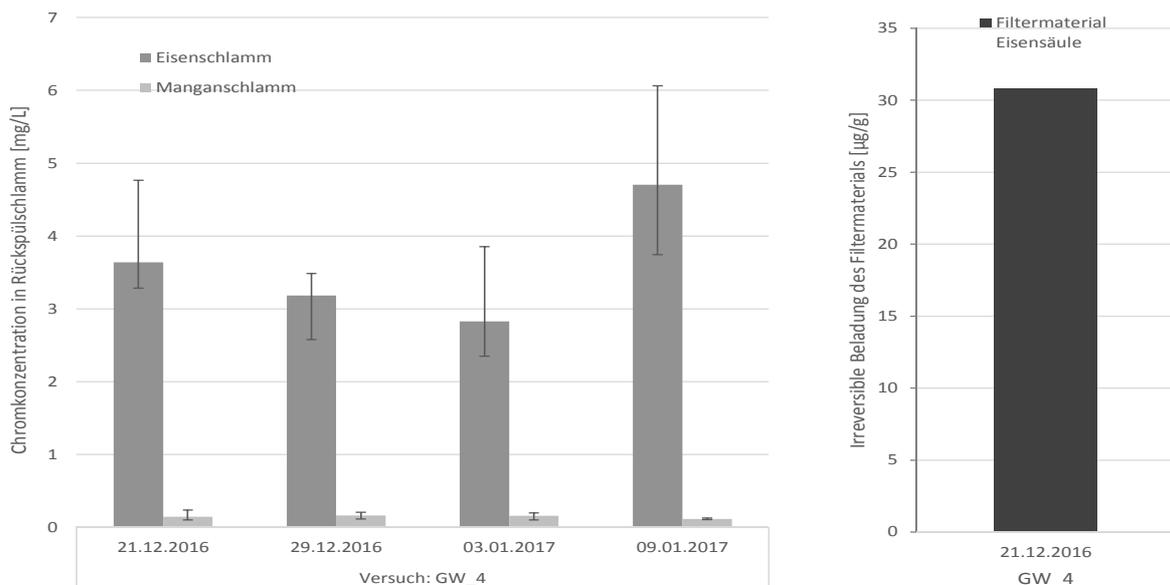


Abbildung 27: links: Chromkonzentration im Rückspülschlamm in mg/L für Versuch mittels Vollaufschluss ermittelt GW_4: Rohwasser = Grundwasser mit ca. 3 mg/L Fe II, Cr VI-Dosierung = 10 µg/L über drei Wochen mit Filterlaufzeiten zwischen aufeinanderfolgende Rückspülungen von sieben Tagen (Versuchsstart: 14.12.2016) rechts: Durch Rückspülung irreversible Chrombeladung des Filtermaterials in µg/g Die durch Balken dargestellte Variationsbreite (Maximal- und Minimalwerte der Messreihe) ergibt sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen.

Abbildung 28 stellt einen provozierten Filterdurchbruch von Eisen II durch die Enteisungsstufe beim bio-Fe RCF-Verfahren dar. Hierfür wurde der Filter vor Versuchsbeginn über mehrere Tage mit eisenhaltigem Rohwasser beschickt, wobei nicht zurückgespült wurde. Dadurch wurden Auslaufkonzentrationen der ersten Filterstufe von 0,8 Eisen II mg/L erreicht. Dieser Restgehalt an Eisen wurde dann erst anschließend in der Entmanganungsstufe vollständig entfernt.

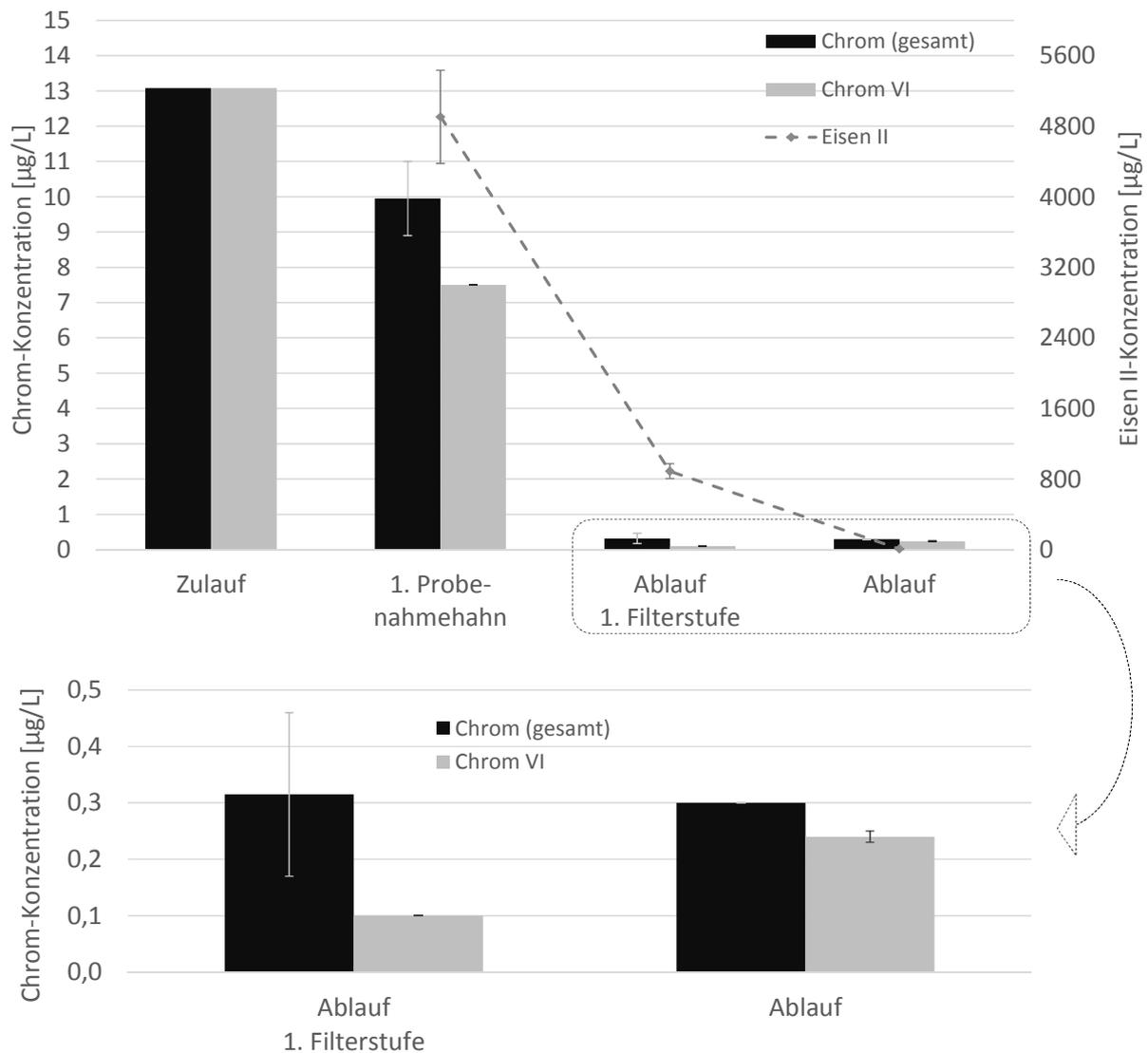
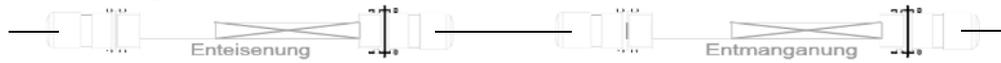


Abbildung 28: Provozierter Filterdurchbruch für Eisen II beim bio-Fe RCF-Verfahren durch die erste Filterstufe; Versuchsbedingungen: Rohwasser = Betriebswasser, Q = 250 L/h, Anfangskonzentration Eisen II = 4,8 mg/L, Anfangskonzentration Chrom VI = 13 µg/L, Versuchsdauer 3 Tage
Die Balken ergeben sich durch die Probenahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probenahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an.

Es sollte überprüft werden, ob die Betriebssicherheit der Enteisung für die Entfernung von Chrom auch dann noch gegeben ist, wenn der Filter eigentlich schon vollständig beladen ist. Die Ergebnisse zeigen, dass selbst in diesem Betriebszustand die erfolgreiche Entfernung von Chrom weiter gegeben ist (Abbildung 28). Nicht nur findet die Filtration des Eisen III/Chrom III-Komplexes noch statt wenn Eisen II durchbricht, sondern sie ist sogar verbessert. Chrom VI wird bis unter die Nachweisgrenze der IC-PCR entfernt. Grund dafür ist, dass der Eisendurchbruch die Kontaktzeit zwischen Eisen II und Chrom VI verlängert. Der Restgehalt an Eisen II

bleibt bis zum Eintritt in die Mangansäule im Wasser reaktiv, um Chrom VI zu reduzieren. Die Chrom VI-Konzentration steigt allerdings nach der Entmanganungsstufe wieder geringfügig an. Darauf wird in Kapitel 4.8 noch genauer eingegangen.

Abbildung 29 zeigt diesen Sachverhalt nochmals genauer. Die Enteisenung ist erst ab einer Verweilzeit in der Anlage von ca. 2.500 s abgeschlossen, dies entspricht dem Zeitpunkt kurz nach Eintritt ins Filterbett der Entmanganungsstufe. So lange kann Eisen II als Reduktionsmittel für Chrom VI fungieren. Darüber hinaus wird deutlich wie zügig die Chromentfernung stattfindet. Schon nach wenigen Sekunden wird Chrom (gesamt) von 13 $\mu\text{g/L}$ auf 4,5 $\mu\text{g/L}$ und Chrom VI sogar von 13 $\mu\text{g/L}$ auf ca. 2 $\mu\text{g/L}$ reduziert. Chrom III, als Differenz zwischen Chrom (gesamt) und Chrom VI, liegt zu diesem Zeitpunkt über dem Löslichkeitsgleichgewicht des Eisen III/Chrom III-Komplexes. Das System tendiert also im Folgenden dazu, Chrom III auszufällen. Dies gibt einen Anhaltspunkt zur Interpretation der chemischen Prozesse im Überstau des Filters zu diesem Zeitpunkt: Zum einen wird die Löslichkeit wie in Kapitel 2.2 beschrieben von organischen Komplexbildnern beeinflusst. Hierbei sind insbesondere die kleinen organischen



Säuren relevant, deren Fraktion im Betriebswasser vorhanden ist (in Abbildung 14; links). Sie wirken löslichkeitserhöhend.

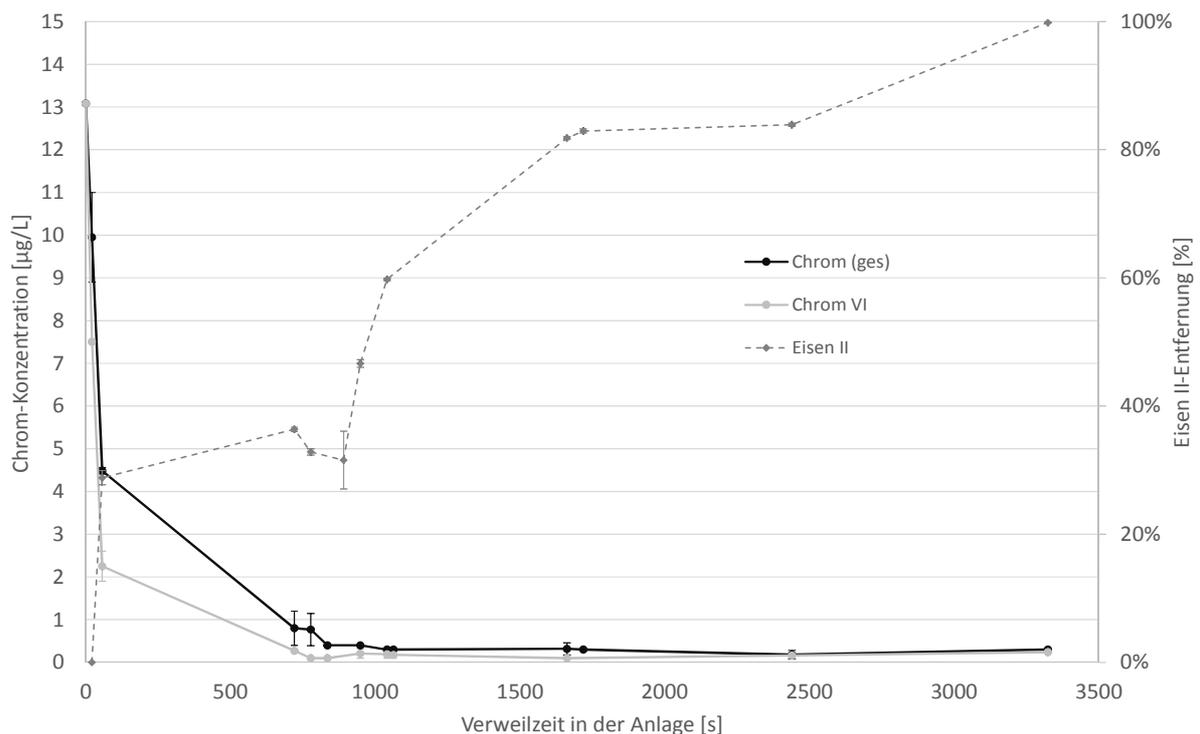


Abbildung 29: Chrom- und Eisenentfernung bei provoziertem Filterdurchbruch mit Eisen II aufgetragen über die Verweilzeit der Anlage mit bio-Fe RCF;

Versuchsbedingungen: Rohwasser = Betriebswasser, $Q = 250 \text{ L/h}$, Anfangskonzentration Eisen II = 4,8 mg/L, Anfangskonzentration Chrom VI = 13 $\mu\text{g/L}$, Versuchsdauer drei Tage, wobei der Filter vorher mehrere Tage bis zum entsprechenden Durchbruch mit Eisen II konditioniert wurde.

Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an.

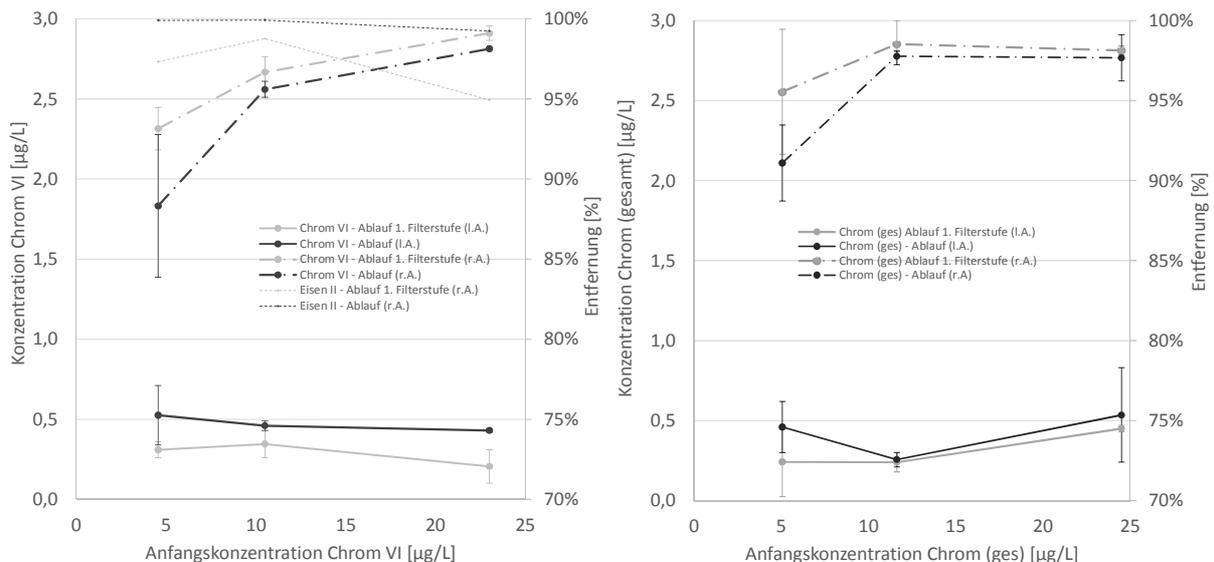
Zudem wird klar, dass im Zuge der Chrom VI-Reduktion durch Eisen II immer weiter neues Chrom III gebildet wird. Dieses wiederum wird aufgrund des Löslichkeitsgleichgewichts des

Eisen III/Chrom III-Komplexes aus dem System gezogen, so dass die Chrom III-Konzentration nicht größer als in Abbildung 29 sein kann. Dieser Abstand schließt sich weiter in Richtung des Filterbetts der Eisensäule und wird bei der Filtration durch das Filterbett auf ein Niveau gebracht, auf dem es bis zum Auslauf bleibt.

4.2 bio-Fe RCF – Variation: Anfangskonzentration Chrom VI

Versuche mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen an Chrom VI im Zulauf des Betriebswassers (als Rohwasser) beim bio-Fe RCF-Verfahren wurden durchgeführt. Im Folgenden wird auf die Ergebnisse dieser Versuchsreihen eingegangen.

Abbildung 30 zeigt die Eliminierungsleistungen von Chrom VI und Chrom (gesamt) aufgetragen über die Anfangskonzentrationen von Chrom VI bzw. Chrom (gesamt). Generell ist die Eliminierung auf Restkonzentrationen von Chrom nach der Enteisenung von ca. 0,3 µg/L und nach der Entmanganungsstufe von ca. 0,5 µg/L unabhängig von der Anfangskonzentration. Die Entfernungsleistung wird also von einer minimal zu erreichenden Endkonzentration her limitiert. Das erklärt, dass die prozentuale Entfernung mit zunehmender Anfangskonzentration zunimmt. Da die Entfernbarkeit von der Endkonzentration her limitiert ist, werden bei niedrigen Anfangskonzentrationen natürlich insgesamt geringere prozentuale Entfernungsleistungen erreicht. Die geringen Abweichungen bei der Chrom VI-Eliminierung spielen sich im Bereich der Messunsicherheit. Die Enteisenung bei ca. 24 µg/L Anfangskonzentration Chrom VI nach der ersten Filterstufe ist weniger weit abgeschlossen als bei den anderen Anfangskonzentrationen, was die geringfügig niedrigere Chrom VI-Konzentration erklären kann. So stand nämlich bei dieser Anfangskonzentration länger Eisen II als Reduktionsmittel für Chrom VI zu Verfügung. Der Unterschied bei der Eisenentfernung ist allerdings nicht durch die Variation der Anfangskonzentration an Chrom VI zu erklären, sondern ergibt sich aus der Verfahrenstechnik der Anlage.



**Abbildung 30: Variation der gespikten Anfangskonzentration von Chrom VI zwischen 5 und 25 µg/L; (l.A. steht für linke Achse, r.A. für rechte Achse);
 Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, Q = 250 L/h, (Soll-)Anfangskonzentration Eisen II = 3 mg/L, pH = 7,0
 links: Chrom VI-Entfernung; rechts: Chrom (gesamt)-Entfernung
 Die Balken ergeben sich durch die Probenahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probenahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an.**

Die Restkonzentration zwischen Ablauf der ersten Filterstufe und Anlagenablauf unterscheiden sich geringfügig, wobei die Ablaufkonzentration etwas höher als die Konzentration nach der Enteisenungsstufe liegt. Es scheint also, dass Chrom VI im Verlauf nach der Enteisenung entsteht oder dazukommt. Dies ist ein durchgängiges Phänomen, das in Kapitel 4.8 genauer beschrieben wird. In der Tat entsteht in der Entmanganungsstufe gemäß des in Kapitel 2.2 beschriebenen Verhaltens von Chrom in der Umwelt an der Mangandioxidoberfläche Chrom VI aus Chrom III.

Der Vergleich zwischen Abbildung 30 (links) und (rechts) zeigt beispielsweise bei den Anfangskonzentrationen erneut, dass die Chrom (gesamt)-Konzentration leicht höher liegt als die Chrom VI-Konzentration. Die Differenz macht die Chrom III-Konzentration aus. Dort wo dies nicht der Fall ist, kann dies an den Messunsicherheiten insbesondere bei sehr niedrigen Chrom VI-Konzentrationen liegen.

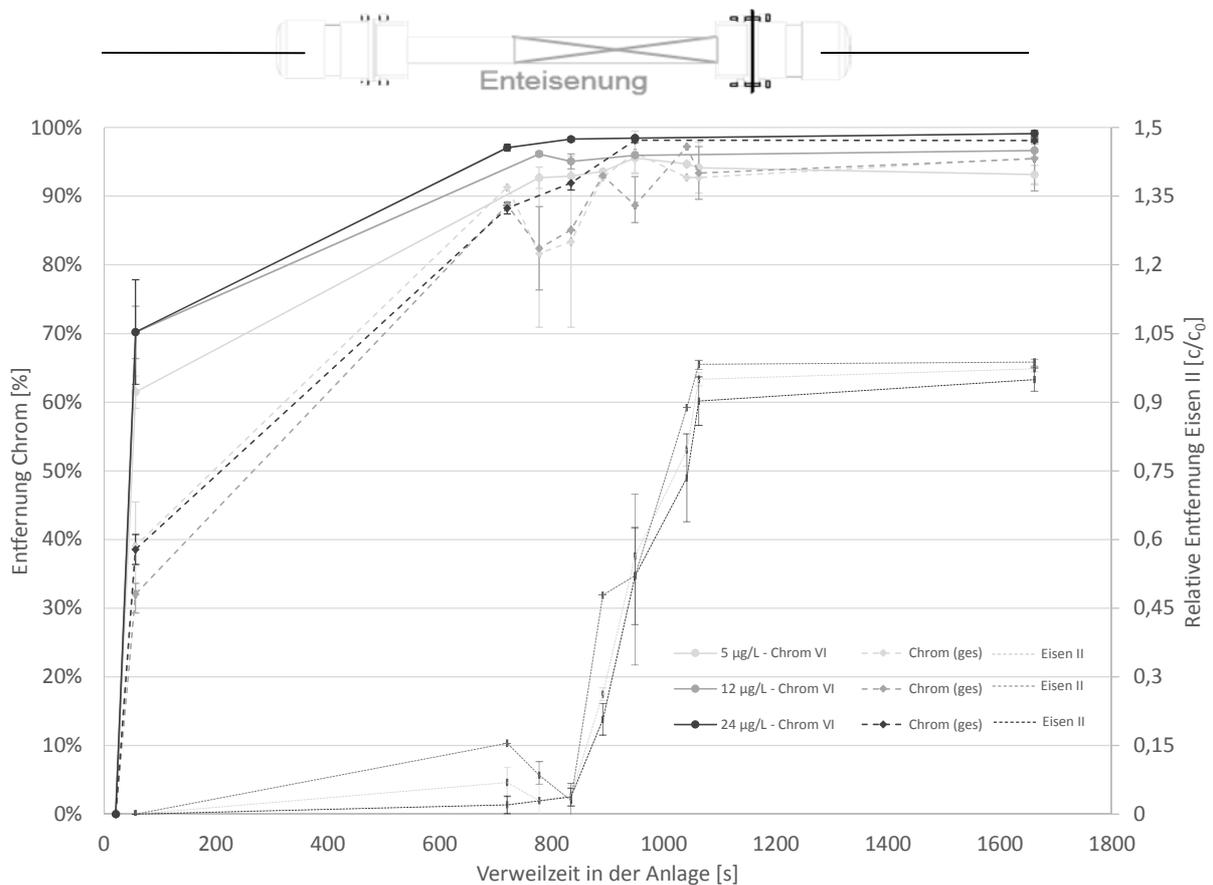


Abbildung 31: Chrom- und Eisenentfernung für verschiedene Anfangskonzentrationen an gespiktem Chrom VI aufgetragen über die Verweilzeit der Anlage mit bio-Fe RCF bis zum Ablauf der ersten Filterstufe (Anfangskonzentrationen Chrom VI waren 5, 12 und 24 µg/L);

Versuchsbedingungen: $Q = 250$ L/h, Anfangseisenkonzentration 3 mg/L; Versuchsdauer jeweils drei Tage, Probenahme jeweils im Filtrationszyklus kurz nach Rückspülung und vor Rückspülung

Die Balken ergeben sich durch die Probenahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probenahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an.

Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar.

In Abbildung 31 wird die Aufbereitung über die Verweilzeit der Anlage genauer dargestellt. Die Aufbereitung ist nur bis zum Ablauf der ersten Filterstufe abgebildet. Aufgrund der niedri-

geren Anfangskonzentration hinkt auch hier die prozentuale Entfernung der bei höheren Anfangskonzentrationen hinterher. Insgesamt decken sich die Entfernungsleistungen an den verschiedenen Verweilzeiten beinahe unabhängig von der Anfangskonzentration. Dies belegt, dass die Eliminierung von der Endkonzentration her begrenzt ist. Auch die Entfernung von Eisen aus dem System ist unabhängig von der Anfangskonzentration an Chrom VI im System. Auch aus dieser Darstellung wird wieder deutlich, wie die Chromentfernung nach sehr kurzer Reaktionszeit gemäß des Löslichkeitsgleichgewichts von Chrom III aus dem System entfernt wird. Die Differenz zwischen der Entfernung von Chrom VI und Chrom (gesamt) nimmt in Richtung der ersten Filterstufe ab und verschwindet über die erste Filterstufe völlig.

4.3 bio-Fe RCF – Variation: Konzentration Eisen II

Versuche mit unterschiedlich gespikten Konzentrationen an Eisen II im Zulauf des Betriebswassers (als Rohwasser) beim bio-Fe RCF-Verfahren wurden durchgeführt. Im Folgenden wird auf die Ergebnisse dieser Versuchsreihen eingegangen.

Abbildung 32 zeigt die Entfernungsleistung von Chrom prozentual und konzentrationsbezogen anhand der künstlich angehobenen Eisen II-Konzentration im Zulauf. Ca. 2 mg/L Eisen II reichen nicht aus um Chrom bis auf dasselbe niedrige Niveau wie bei Konzentrationen ab 3,5 Eisen II mg/L oder mehr zu entfernen. Die Konzentrationen im Ablauf der ersten Filterstufe und im Ablauf der Anlage bei dieser Dosierung liegt mit einer Restkonzentrationen von 1 µg/L ungefähr doppelt hoch wie ab einer Dosierung von 3,5 mg/L Eisen II an den entsprechenden Stellen. Eine zusätzliche Erhöhung der Eisen II-Konzentration im Zulauf führt allerdings nicht zu einer weiteren Reduzierung der Chromkonzentration. Ab einem Niveau von 0,4 µg/L scheint eine weitere Aufbereitung mit einer einmaligen Dosierung von Eisen II nicht möglich. Auch bei der vollständigen Ausschöpfung der maximal zulässigen Zugabe von Eisen II von 6 mg/L Eisen gemäß der §-11-Liste steigt die Entfernungsleistung nicht an. Daher wurde ein Versuch durchgeführt bei dem vor beiden Filterstufen (Enteisenungs- und Entmanganungsstufe) je 3 mg/L Eisen II dosiert wurde. Somit wird auch bei diesem Versuch die zulässige Zugabe von 6 mg/L Fe ausgeschöpft. Das Ergebnis zeigt, dass hiermit tatsächlich niedrigere Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,2 µg/L Chrom VI im Ablauf der Anlage erreicht werden konnten. Interessant ist hierbei, dass die Ablaufkonzentration der Anlage (schwarze Linie) bei den verschiedenen einmaligen Zugaben (2, 3,5 und 6 mg/L Eisen II) jeweils oberhalb der Ablaufkonzentration der ersten Filterstufe (dunkelgraue Linie) liegt (nähere Erläuterung in Kapitel 4.8). Bei der zweimaligen Zugabe von Eisen II dreht sich dies um. Die Ablaufkonzentration der Anlage (schwarzer Punkt) liegt unterhalb der Ablaufkonzentration der ersten Filterstufe (dunkelgrauer Punkt). Zwar liegt diese Beobachtung im Bereich der Messunsicherheit, aber die Beobachtung einer niedrigeren Chrom-Ablaufkonzentration als die Ablaufkonzentration der ersten Filterstufe wurde nur bei diesem Versuchsaufbau erzielt. Die Entmanganungssäule wird hierbei zu einer Enteisenungssäule umfunktioniert, dadurch wird eine Rückoxidation von Chrom III zu Chrom VI auf der Manganoberfläche verhindert. Zudem wird die Kontaktzeit zwischen Eisen II und Chrom VI verlängert.

Als Negativkontrolle wurde bei dieser Versuchsreihe auch untersucht, was geschieht, wenn Chrom VI in Betriebswasser (als Rohwasser) dosiert wird, aber kein Eisen II zugegeben wird.

Also das bio-Fe RCF-Verfahren ohne Eisen II-Zugabe. Ein beinahe vollständiger Durchbruch an Chrom VI durch beide Filterstufen ist zu beobachten. Chrom VI kann also an der Eisen- oder Manganoberfläche nicht sorbieren. Es findet also ohne Eisen II-Zugabe keine Entfernung von Chrom statt.

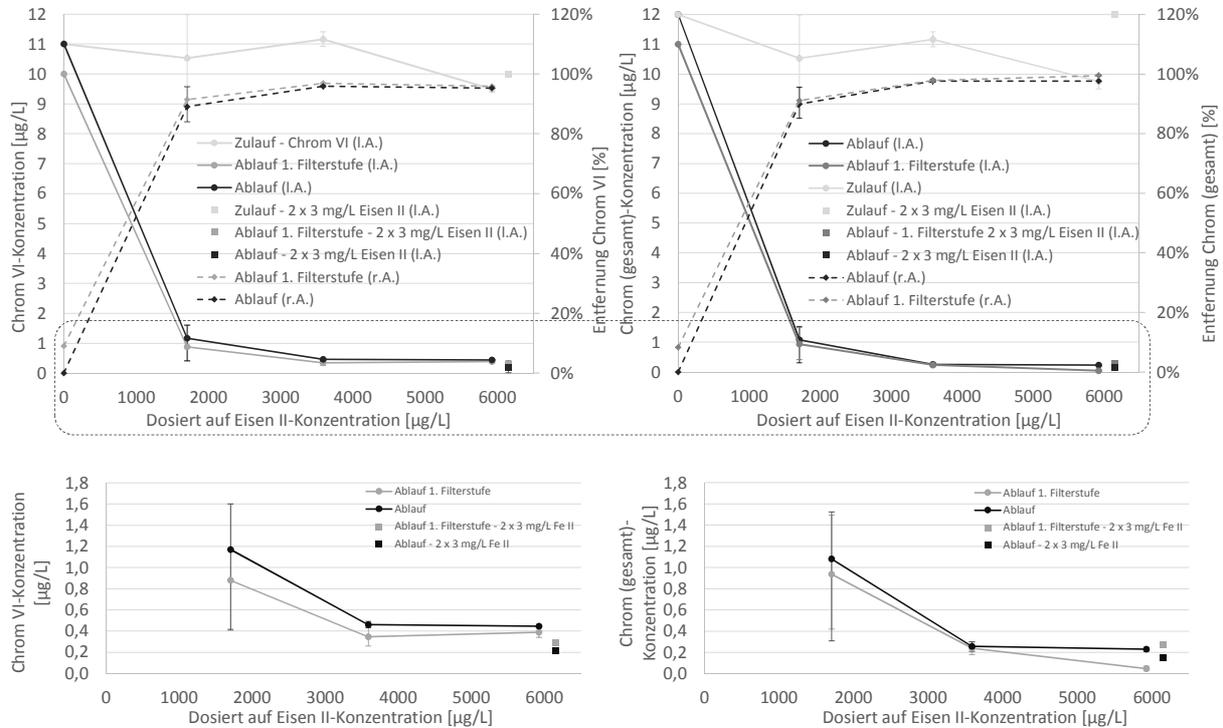


Abbildung 32: Chromentfernung mit dem bio-Fe RCF-Verfahren bei unterschiedlichen Eisen II Ausgangskonzentrationen (2, 3,5, 6 und 2x 3 mg/L).

Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, $Q = 250 \text{ L/h}$, (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = 12 µg/L , pH-Wert = 7,0, die Dosierung 2 x 3 mg/L gibt an, dass hier vor der Eisensäule und vor der Mangansäule Eisen II dosiert worden ist.

links: Chrom VI-Entfernung; rechts Chrom (gesamt)-Entfernung

Die Balken ergeben sich durch die Probenahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probenahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an.

Abbildung 33 und Abbildung 34 zeigen die Aufbereitung aufgetragen über die Verweilzeit in der Anlage detaillierter. Zu erkennen ist, dass die Kinetik mit steigender Eisen II-Konzentration zunimmt. Während die Zugabe von 2 mg/L Eisen anfangs lediglich zu einer Entfernung von ca. 20 % führt, nimmt sie über 3 mg/L von ca. 60 %, 3,5 mg/L von ca. 70 % bis bei 6 mg/L eine Entfernung von ca. 85 % erreicht wird. Während die Steigungen der Chromentfernung nach der Enteisung (Verweilzeit von 1.600 s) bei den einmaligen Zugaben (2, 3,5 und 6 mg/L) negativ wird, sich also die Chrom VI-Konzentration erhöht, bleibt die Steigung bei der zweimaligen Zugabe unverändert leicht positiv. Dies ist durch die ständige Anwesenheit von Eisen II im Prozess bei diesem Versuch zu erklären. Eine Rückoxidation von Chrom III zu Chrom VI wird verhindert. Allerdings bricht auch bei einmaliger Eisen II-Zugabe von 6 mg/L Eisen II durch die erste Filterstufe. Eine Restkonzentration von 10 % ($0,6 \text{ mg/L}$) werden erst in der Entmangungsstufe eliminiert.

In Abbildung 34 ist prinzipiell derselbe Verlauf dargestellt, nur läuft die Chromentfernung für Chrom (gesamt) deutlich langsamer ab.

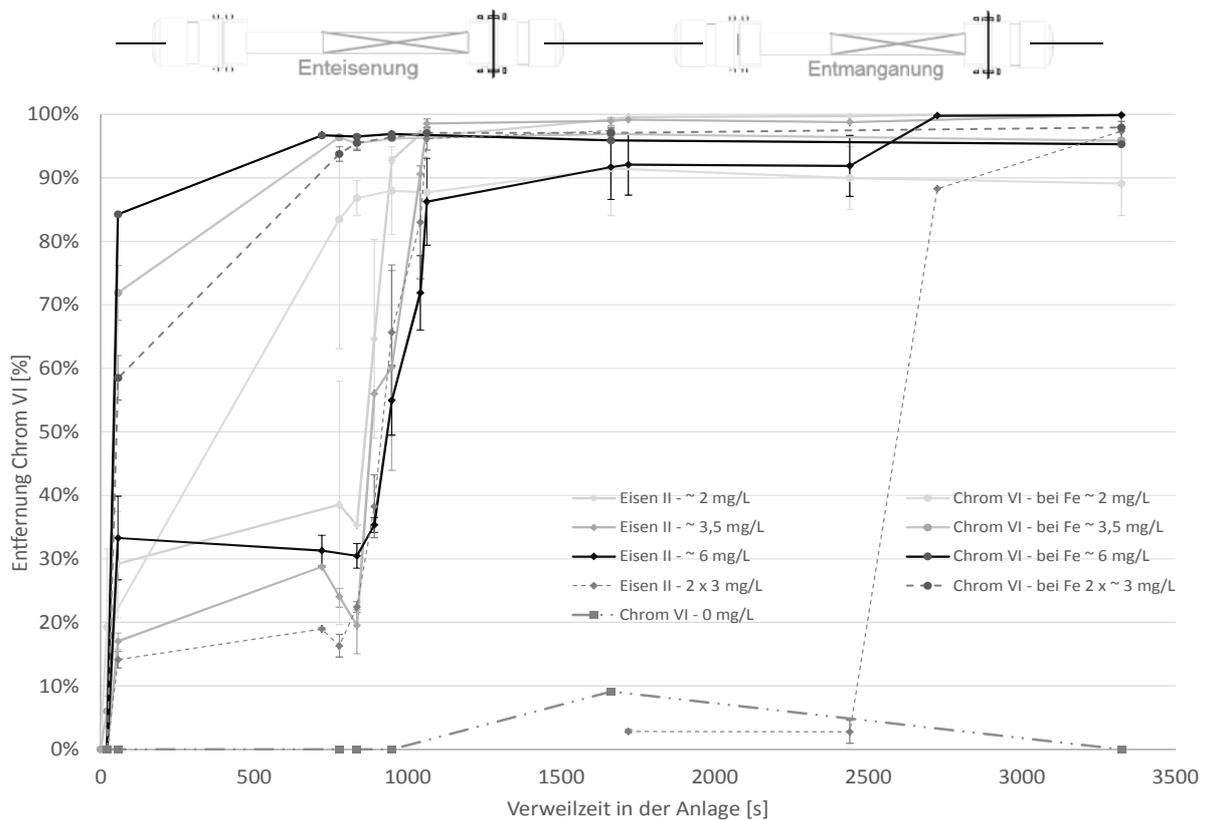


Abbildung 33: Entfernung von Chrom VI mit dem bio-Fe RCF-Verfahren bei unterschiedlichen Eisen II- Ausgangskonzentrationen aufgetragen über die Verweilzeit in der Anlage;
Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, Q = 250 L/h, (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = 12 µg/L, pH-Wert = 7,0, Dosierung 2 x 3 mg/L gibt an, dass vor der Eisensäule und vor der Mangansäule Eisen II dosiert wurde.
Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar.

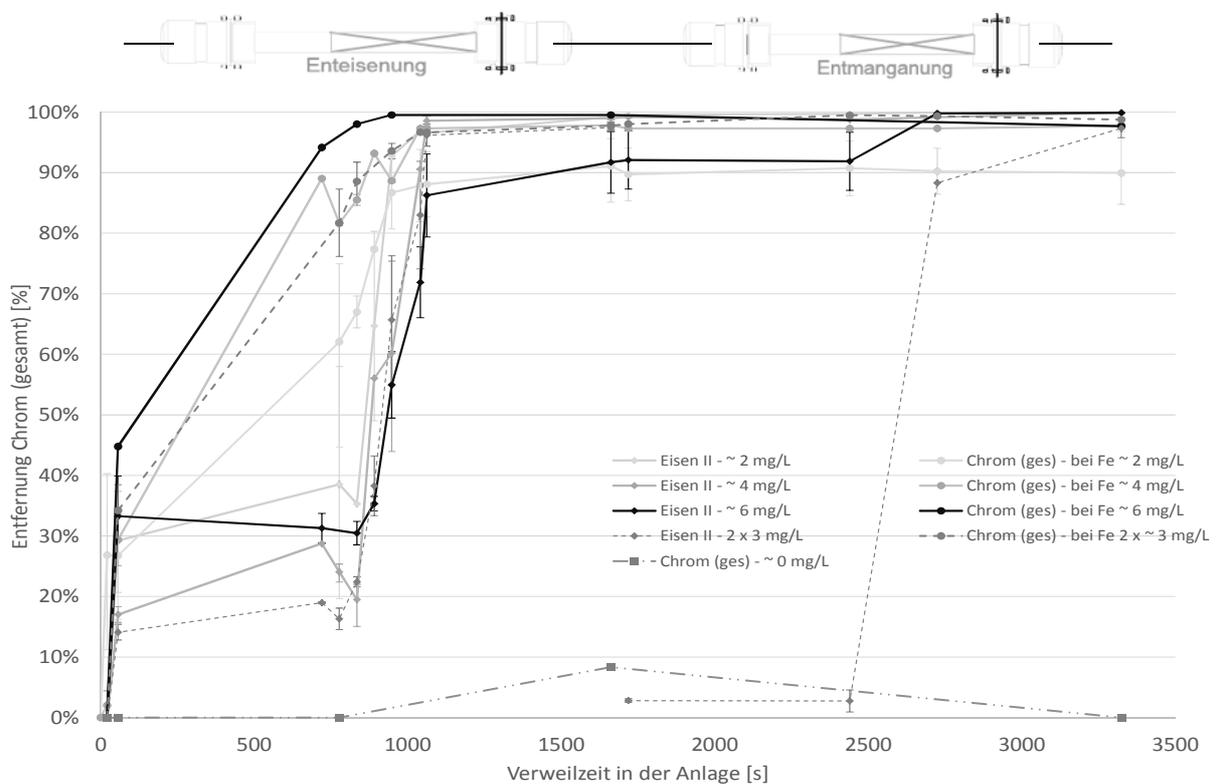


Abbildung 34: Entfernung von Chrom (gesamt) mit dem bio-Fe RCF-Verfahren bei unterschiedlichen Eisen II- Ausgangskonzentrationen aufgetragen über die Verweilzeit in der Anlage;

Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, $Q = 250 \text{ L/h}$, (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = $12 \mu\text{g/L}$, pH-Wert = 7,0, Dosierung $2 \times 3 \text{ mg/L}$ gibt an, dass vor der Eisensäule und vor der Mangansäule Eisen II dosiert wurde. Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar.

4.4 bio-Fe RCF – Variation: pH-Wert

Für die Versuche mit unterschiedlichen pH-Werten des Betriebswassers (als Rohwasser) wurden die pH-Werte im Durchfluss mittels Säure- (HCl) oder Laugendosierung (NaOH) angepasst. Der pH-Bereich zwischen 6,5 bis 8 wurde untersucht. Die TrinkwV gibt einen pH-Bereich von 6,5 bis 9,5 vor, allerdings ist das Betriebswasser so gut gepuffert, dass eine pH-Anhebung bei den untersuchten Volumenströmen auf pH-Werte über 8,0 technisch nicht machbar war.

Abbildung 35 zeigt, dass die Chromentfernung mit steigendem pH-Wert besser funktioniert. Aufgrund des Sachverhalts, dass Chrom VI bei tiefen pH-Werten ein höheres Standardredoxpotential hat und damit ein stärkeres Oxidationsmittel ist, war davon ausgegangen worden, dass die Chromentfernung bei tiefen pH-Werten besser funktionieren sollte (Erläuterung in Kapitel 2.1). Dies hat sich nicht bestätigt. Der Grund dafür ist, dass die Enteisung bei hohen pH-Werten schneller abläuft als bei tiefen pH-Werten (Erläuterung in Kapitel 3.1). Die schnellere Enteisung bei hohen pH-Werten führt also dazu, dass Eisen II besser als Reduktionsmittel fungieren kann. Dieser Umstand wirkt schwerer als die verringerte Oxidationskraft des Chrom VI bei hohen pH-Werten. Eisen II scheint also bei hohen pH-Werten unbedingt Elektronen abgeben zu müssen. Chrom VI ist Eisen II daher insbesondere unter diesen Randbedingungen ein willkommener Reaktionspartner. Die Chromentfernung verbessert sich ab einem pH-Wert von 7,0 allerdings nur noch geringfügig, wobei diese Nuancen sich im Bereich der Messunsicherheit abspielen. Wieder liegt die Chromkonzentration im Ablauf höher als im Ablauf der Enteisungsstufe.

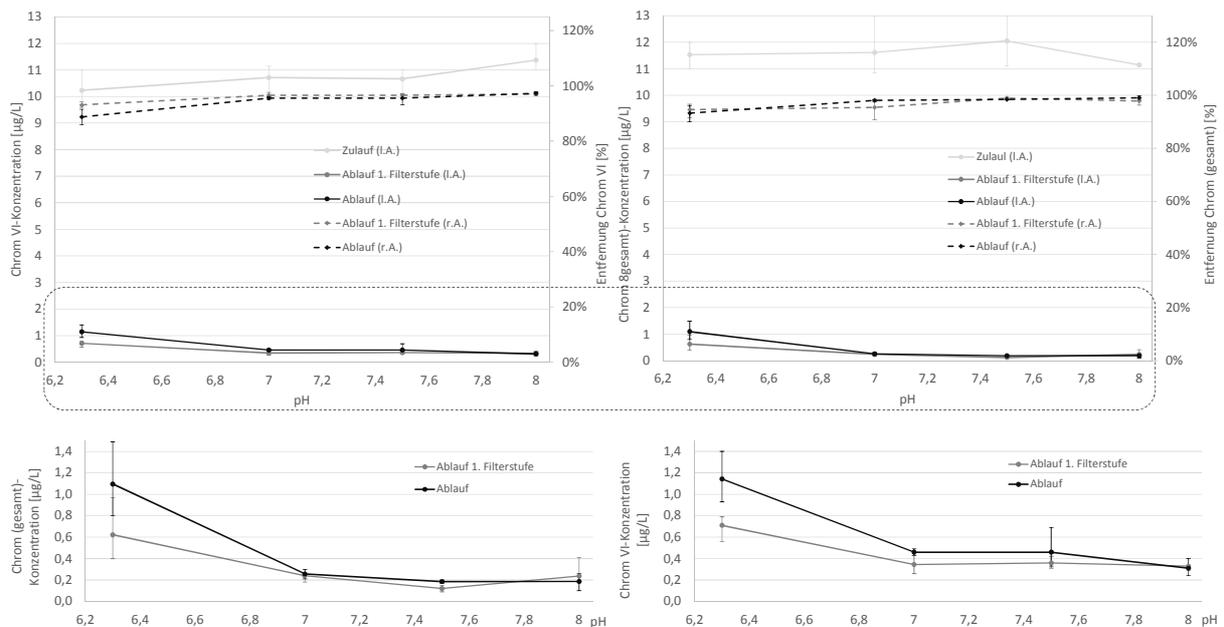


Abbildung 35: Chromentfernung mit dem bio-Fe RCF- bei unterschiedlichen pH-Werten (6,3, 7,0, 7,5, 8,0) des Zulaufs;

Versuchsbedingungen: Rohwasser = Betriebswasser, Versuchsdauer 3 Tage, $Q = 250 \text{ L/h}$, (Soll-) Anfangskonzentration Chrom VI = $12 \mu\text{g/L}$, (Soll-) Anfangskonzentrationen Eisen II = 3 mg/L ,

links: Chrom VI-Entfernung; rechts Chrom (gesamt)-Entfernung

Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an.

Abbildung 36 und Abbildung 37 zeigen die Aufbereitung aufgetragen über die Verweilzeit in der Anlage bis zum Ablauf der ersten Filterstufe detaillierter. Sowohl die Chrom- als auch die Eisentfernung laufen mit steigendem pH-Wert schneller und vollständiger ab. Während die Chromentfernung bei pH 6,5 erst am Ende der ersten Filtrationsstufe ihren Höhepunkt erreicht, steigt die Geschwindigkeit bei pH 7,0 deutlich an und unterscheidet sich bei pH 7,5 und 8,0 auf höchstem Niveau nicht mehr voneinander. Dort ist die Chromentfernung schon nach kürzester Zeit abgeschlossen. Dasselbe gilt auch für die Eisentfernung. Mit steigendem pH-Wert findet ein größer werdender Anteil der Enteisung schon vor dem Filterbetteintritt statt. Bei pH 6,5 sind 10 %, bei pH 7,0 - 20 %, bei pH 7,5 - 30 % und bei pH 8,0 schon 100 % des Eisens vor Filterbetteintritt aus dem Rohwasser entfernt worden. Bei hohen pH-Werten ist somit das System nicht mehr auf die Kontaktenteisung mit seiner Autokatalyse (vgl. Kapitel 3.1) angewiesen, um seinen neuen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Dementsprechend scheint es bei diesen Randbedingungen egal zu sein welches Oxidationsmittel, ob Sauerstoff oder Chrom VI, die Elektronen des Eisen II als Reaktionspartner aufnimmt. Dies wirkt sich auch günstig auf die Chromentfernung aus.

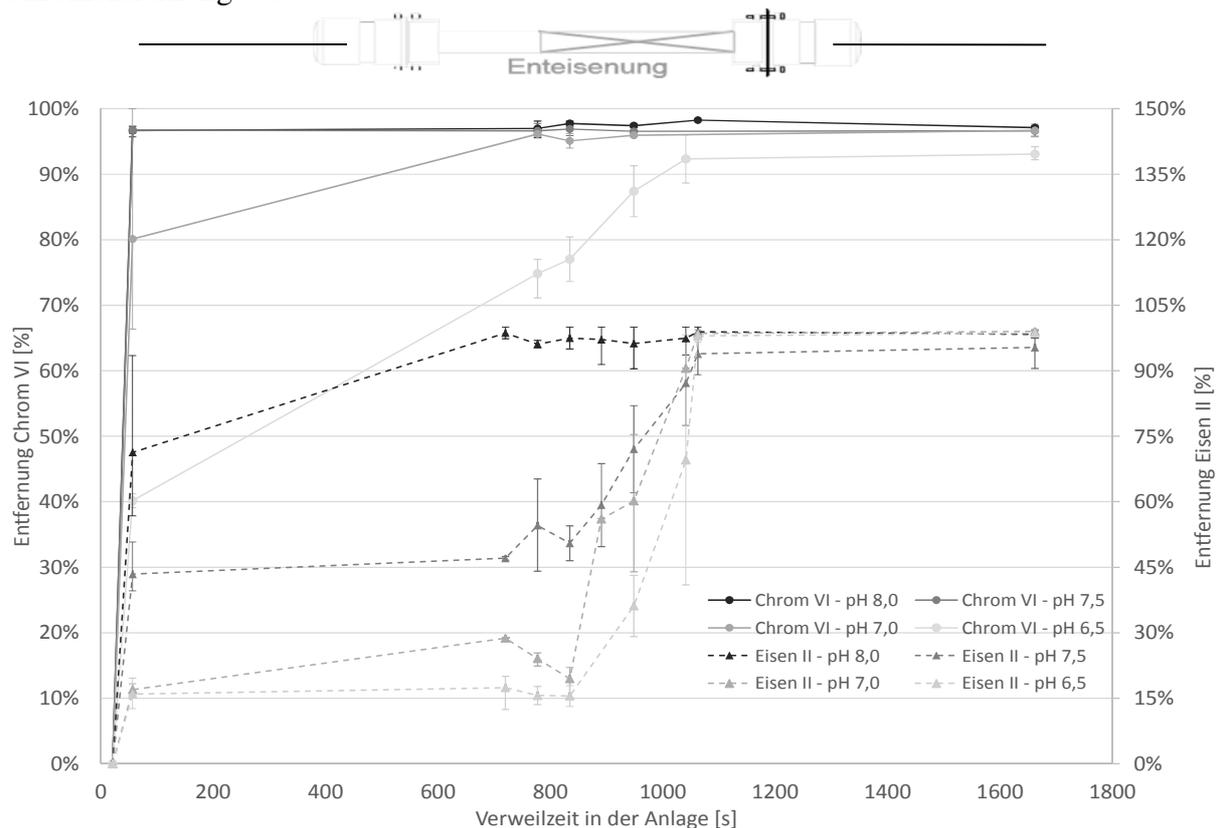


Abbildung 36: Entfernung von Chrom VI und Eisen II mit dem bio-Fe RCF-Verfahren bei unterschiedlichen pH-Werten des Zulaufs aufgetragen über die Verweilzeit in der Anlage bis zum Ablauf der Enteisungsstufe.

Versuchsbedingungen: Rohwasser = Betriebswasser, Versuchsdauer 3 Tage, $Q = 250 \text{ L/h}$, (Soll-) Anfangskonzentration Chrom VI = $12 \mu\text{g/L}$, (Soll-) Anfangskonzentrationen Eisen II = 3 mg/L .

Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an.

Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar.

Insbesondere klaffen die Steigungen für die Chromentfernung bei pH 6,5 vor dem Filterbetteintritt für Chrom VI und Chrom (gesamt) weit auseinander. In diesem Bereich wird Chrom (gesamt) kaum eliminiert, dagegen sinkt die Konzentration an Chrom VI deutlich ab. In diesem Bereich wird das System mit gelöstem Chrom III angereichert. Es scheint so zu sein, dass die kritische Konzentration bis zur Fällung von Chrom III nur langsam bis zum Löslichkeitsprodukt ansteigt. Somit kann die nur langsam steigende Chrom III-Konzentration nicht wie bei höheren pH-Werten das Chrom VI gemäß der Löslichkeit von Chrom III schnell aus dem System entfernen.

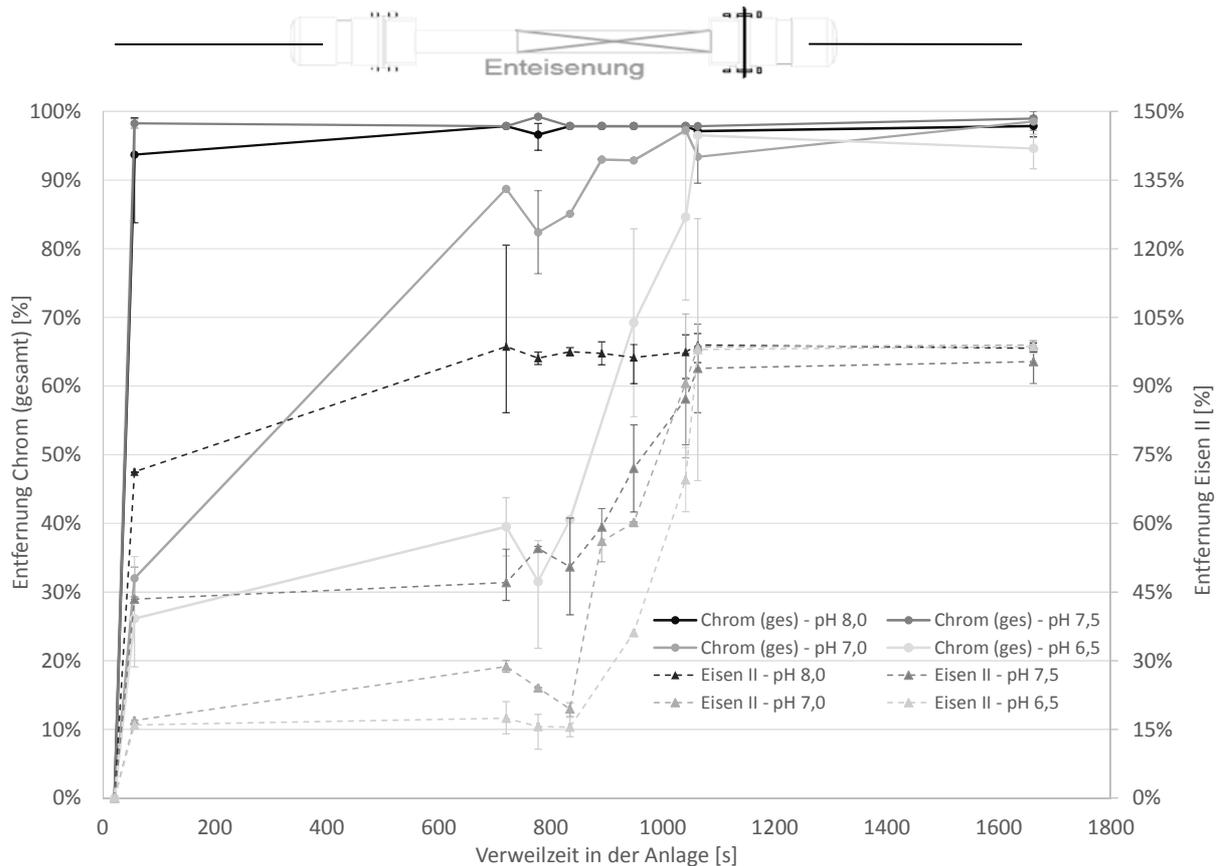


Abbildung 37: Entfernung von Chrom (gesamt) und Eisen II mit dem bio-Fe RCF-Verfahren bei unterschiedlichen pH-Werten des Zulaufs aufgetragen über die Verweilzeit in der Anlage bis zum Ablauf der Enteisungsstufe. Versuchsbedingungen: Rohwasser = Betriebswasser, Versuchsdauer 3 Tage, $Q = 250 \text{ L/h}$, (Soll-) Anfangskonzentration Chrom VI = $12 \mu\text{g/L}$, (Soll-) Anfangskonzentrationen Eisen II = 3 mg/L . Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an. Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar.

Abbildung 38 zeigt die Entfernung von Chrom VI im Verhältnis zur Eisenentfernung nach einer Kontaktzeit von Eisen II und Chrom VI von ca. einer Minute in der Anlage über den pH-Wert aufgetragen. Der Tiefpunkt des Quotienten liegt bei pH 7,0. Das sagt aus, dass bei diesem pH-Wert relativ zueinander die Enteisung zur Chromentfernung am schlechtesten funktioniert. Daraus kann ein Rückschluss darauf gezogen werden, dass Eisen II bereits ab einem pH-Wert von 7 vermehrt beginnt, Elektronen abzugeben. Diese Potentialsteigerung reicht allerdings noch nicht dazu aus um Sauerstoff als Reaktionspartner zu gewinnen. Chrom VI hingegen, welches viel einfacher als Sauerstoff Elektronen in der wässrigen Phase aufnehmen kann, steht

schon als Reaktionspartner zu Verfügung. Erst wenn der pH-Wert weiter steigt, beginnt die Enteisung schneller abzulaufen.

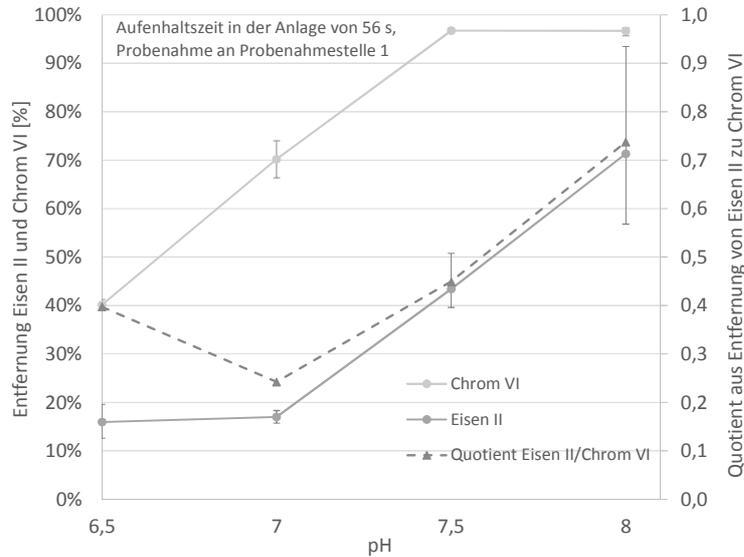


Abbildung 38:Entfernung von Chrom VI und Eisen II abhängig vom pH-Wert dargestellt. Auf der rechten Achse ist der Quotient aus Eisenentfernung pro Chrom VI-Entfernung aufgetragen. Eliminierung nach Aufenthaltszeit von 56 s in der Anlage (Anwesenheit von Eisen II und Chrom VI) an der ersten Probennahmestelle. Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an.

4.5 bio-Fe RCF – Variation: Filtrationsgeschwindigkeit

Hohe Filtrationsgeschwindigkeiten stellen einen Vorteil der biologischen Enteisung und Entmanganung gegenüber der chemischen Enteisung und Entmanganung dar. Untersucht wurde, ob dieser Vorteil auch für die Chromentfernung Gültigkeit hat. Wie Abbildung 39 zeigt, spielt die Filtrationsgeschwindigkeit bis zu 20 m/h in der Tat keine Rolle für die Entfernungsleistung von Chrom. Erst ab einer Geschwindigkeit von über 30 m/h beginnt Chrom durchzubrechen. Allerdings muss diese Aussage relativiert werden. Bei dieser Geschwindigkeit wurde Eisen II nur auf die Hälfte der Konzentration (1,5 mg/L) wie bei den anderen Filtergeschwindigkeiten (3 mg/L) gespickt. Die verringerte Eliminierungsleistung kann somit nicht alleine auf die hohe Geschwindigkeit zurückgeführt werden. Lediglich die Aussage, dass bei einer Eisen II-Konzentration von 1,5 mg/L und einer Filtrationsgeschwindigkeit von über 30 m/h die Entfernung von Chrom eingeschränkt ist, ist möglich. Wie in Kapitel 4.3 sind Konzentrationen von unter 2 mg/L Eisen II nicht in der Lage, Chrom entsprechend höherer Eisen II-Konzentrationen zu entfernen. Daher wird hier davon ausgegangen, dass die niedrige Eisen II-Konzentration schwerer ins Gewicht der verringerten Chromentfernung fällt als die hohe Filtrationsgeschwindigkeit. Auch hier steigt die Chrom VI-Konzentration nach der Enteisungsstufe wieder an.

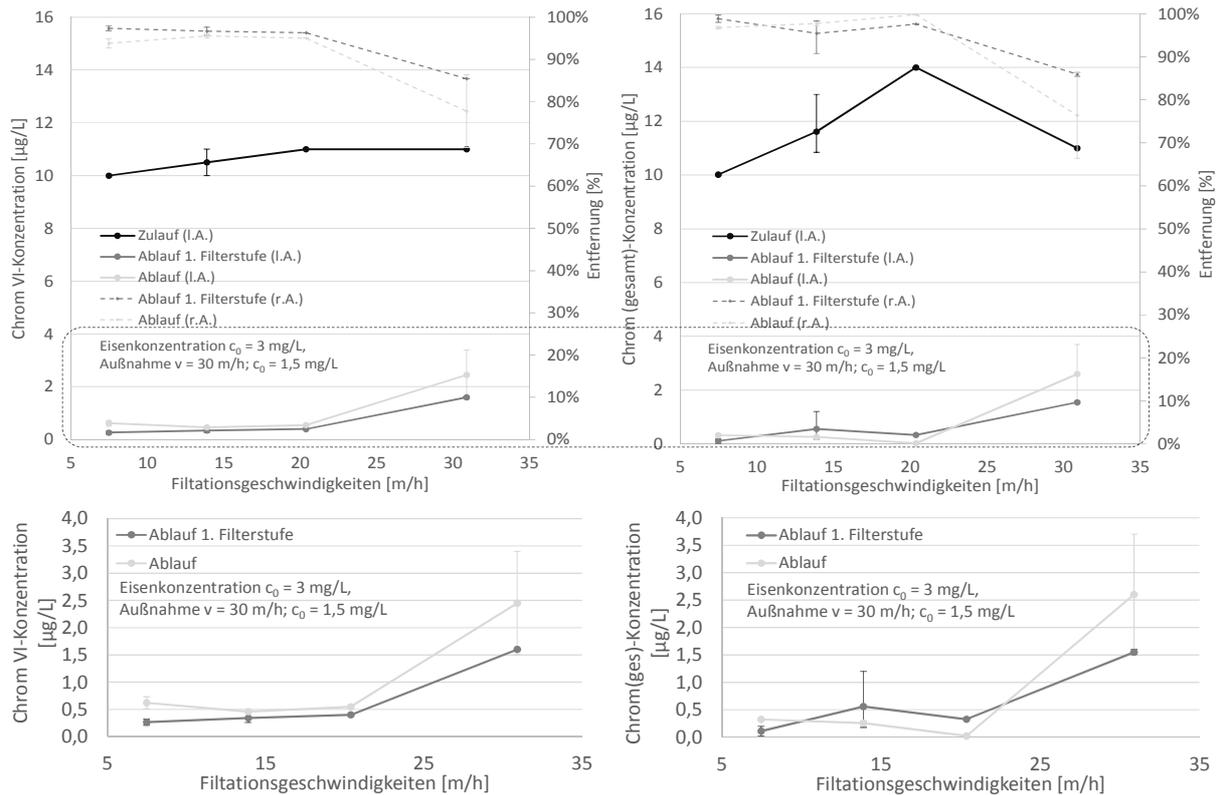


Abbildung 39: Chromentfernung mit bio-Fe RCF bei verschiedenen Filtrationsgeschwindigkeiten (7,5, 14, 20, 30 L/h); Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, pH-Wert = 7,0, (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = 12 $\mu\text{g/L}$, (Soll-)Anfangskonzentration Eisen II = 3 mg/L, außer für 30 m/h, hier ist die Eisen II-Konzentration 1,5 mg/L links: Chrom VI-Entfernung; rechts Chrom (gesamt)-Entfernung. Die Balken ergeben sich durch die Probenahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probenahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an.

Abbildung 40 stellt die Aufbereitung über die Probenahmestellen aufgetragen detaillierter dar. Die Eliminierung von Chrom VI und Chrom (gesamt) ist für die langsamste Filtrationsgeschwindigkeit an den ersten Probenahmestellen der Anlage am weitesten abgeschlossen. Mit schneller werdender Geschwindigkeit nimmt die prozentuale Entfernung bis zur entsprechenden Probenahmestelle ab. Dies liegt darin begründet, dass natürlich eine hohe Filtrationsgeschwindigkeit auch eine kürzere Verweilzeit beispielsweise im Überstau bedeutet. Damit ist die Kontaktzeit zwischen Eisen II und Chrom VI vor Filterbetteintritt dementsprechend verkürzt. Bei einer Filtrationsgeschwindigkeit von 30 m/h wird die maximale Entfernungsleistung nach der Enteisungsstufe von 85 % Eliminierung erreicht. Nach diesem Scheitelpunkt nimmt die Steigung verhältnismäßig stark bis zum Auslauf ab. Verhältnismäßig viel Chrom III wird also in der Mangansäule zurück zu Chrom VI oxidiert.

Da bei 30 m/h nur 1,5 mg/L Eisen II zugegeben wurde, fällt die Fracht an Eisen geringer aus als die Fracht bei 20 m/h und 3 mg/L Eisen II. Daher läuft die Enteisung bei der hohen Filtrationsgeschwindigkeit auch vollständig ab. Bei 20 m/h wird die Enteisung erst in der Mangansäule abgeschlossen. Eisen bricht also durch den Filter durch. Für die Chromentfernung ist solch ein Verhalten wie in Abbildung 29 dargestellt durchaus vorteilhaft. Daher scheint es möglich, dass aufgrund der verringerten Eisen II-Zugabe bei 30 m/h die Chromentfernung zweifach benachteiligt wird. Zum einen wirkt sich die niedrige Eisen II-Konzentration zu Beginn negativ

auf die Chromentfernung aus. Zum anderen wird damit auch ein Durchbruch von Eisen II durch die erste Filterstufe verhindert, was sich zusätzlich negativ auf die Chromentfernung auswirkt.

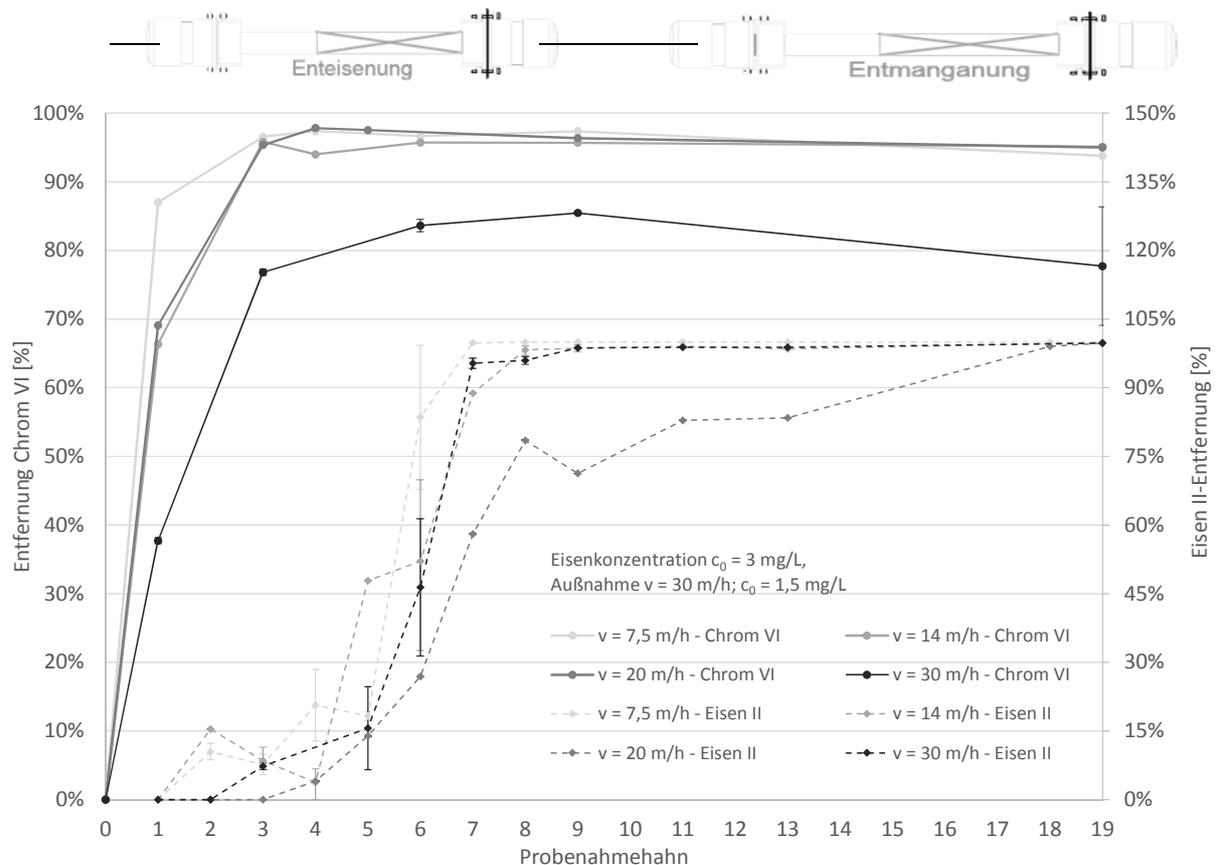


Abbildung 40: Entfernung von Chrom VI und Eisen II mit dem bio-Fe RCF-Verfahren bei verschiedenen Filtrationsgeschwindigkeiten aufgetragen über die Verweilzeit in der Anlage;
Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, pH-Wert = 7,0, (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = 12 µg/L, (Soll-)Anfangskonzentration Eisen II = 3 mg/L, außer für 30 m/h, hier ist die Eisen II-Konzentration 1,5 mg/L.
Die Balken ergeben sich durch die Probenahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probenahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an.
Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar.

4.6 bio-Fe RCF – Variation: Mischwasser

Es kann in der Realität durchaus vorkommen, dass Grundwasser innerhalb eines Wasserschutzgebietes unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. So ist denkbar, dass das Redoxpotential, die Eisen II-Konzentration und damit auch die Chrom VI-Konzentration auf engstem Raum stark voneinander abweichen. Beispielsweise ist ein Szenario realistisch bei dem in einen Grundwasserbrunnen Chrom VI-freies dafür aber Eisen II-haltiges Grundwasser gefördert wird, im anderen Grundwasserbrunnen aber Rohwasser vorliegt, das Chrom VI-haltig dafür aber Eisen II-frei ist. Daher wurde im Folgenden untersucht, ob es möglich ist, solche Wässer miteinander zu mischen und dieses Mischwasser dann in der Anlage mittels biologischer Enteisenung aufzubereiten. Eisen II des einen Rohwassers soll Chrom VI des anderen fällen und die überschüssige Eisenkonzentration wird mittels biologischer Enteisenung entfernt. Somit könnte gänzlich auf Aufbereitungsstoffe verzichtet werden.

In der Versuchsreihe wurde der Anlage mit Chrom VI gespicktes Betriebswasser (als Rohwasser) zugeführt. An Dosierstelle drei wurde dann eisenhaltiges Grundwasser dazu gemischt. Die

Mischung wurde in unterschiedlichen Verhältnissen realisiert. Einmal wurden die Wässer im Verhältnis 1:2 (GW:BW; also ein Teil GW auf einen Teil BW) einmal im Verhältnis 1:4 (GW:BW; also einen Teil GW auf drei Teile BW) gemischt. Dementsprechend ergeben sich bei ca. 3 mg/L Eisen II im Grundwasser beim Mischungsverhältnis 1:2 – ca. 1,5 mg/L Eisen II und beim Mischungsverhältnis 1:4 – ca. 0,75 mg/L.

Abbildung 41 zeigt, dass beim Verhältnis 1:2 die Chromentfernung ähnlich gut funktioniert wie beim bio-Fe RCF-Verfahren. Die Chromkonzentration sinkt auf ca. 0,5 µg/L in den Abläufen ab. Beim Verhältnis 1:4 allerdings ist die Chromentfernung deutlich geringer. Lediglich werden hierbei Restkonzentrationen an Chrom (gesamt) von mehr als 4 µg/L erreicht (Entfernungsleistung ca. 40 %). Die Fracht an Eisen II scheint beim Verhältnis 1:2 ausreichend, um Chrom weitestgehend zu eliminieren. Beim Verhältnis 1:4 ist die Eisenkonzentration zu niedrig, um eine ausreichende Chromentfernung zu erreichen.

Die deutlich höhere Konzentration an Chrom (gesamt) gegenüber Chrom VI im betrachteten System ist schwer zu erklären (vgl. Abbildung 41). Als Erklärungsversuch kann folgendes argumentiert werden. Die in Abbildung 14 (links) beschriebene, sowohl als C-Quelle für die Eisen- und Manganbakterien als auch auf Chrom III komplexierend wirkende DOC-Fraktion der niedermolekularen organischen Säuren ist durch die Zumischung von Grundwasser noch weitestgehend unverbraucht. Daher könnte es sein, dass die Löslichkeit von Chrom III deutlich stärker gesteigert werden kann als bei anderen Versuchen mit dem bio-Fe RCF-Verfahren mit Betriebswasser, bei dem diese DOC-Fraktion schon von den Mikroorganismen dezimiert worden ist. Um diesen Erklärungsversuch zu prüfen, wären weitere Versuche zur Komplexierung von Chrom III mit dieser DOC-Fraktion und anderen DOC-Fractionen nötig.

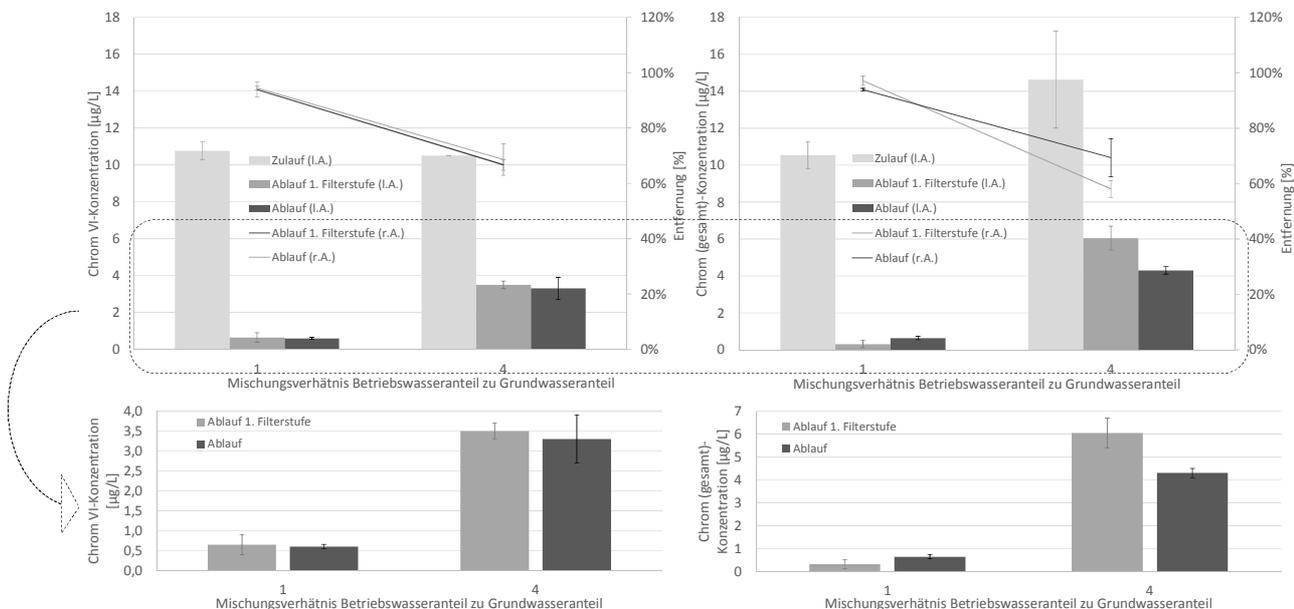


Abbildung 41: Chromentfernung über Mischung von Eisen II-haltigem Grundwasser mit Chrom VI-haltigem Betriebswasser in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (1:2 und 1:4 (GW:BW))
Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, pH-Wert = 7,0, Q = 200 L/h; (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = 12 µg/L;
links: Chrom VI-Entfernung; rechts Chrom (gesamt)-Entfernung
Die Balken ergeben sich durch die Probenahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probenahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an.

Abbildung 42 stellt die Aufbereitung der Mischwasserversuche über Probennahmestellen aufgetragen detaillierter dar. Die Anfangskonzentrationen für Eisen II weichen von den errechneten Konzentrationen deshalb ab, weil sie bei Dosierung sofort stark gezehrt wird. Für das Verhältnis 1:2 ergibt der erste Messpunkt für Eisen II 800 µg/L (rechnerisch 1,5 mg/L) für 1:4 - 500 µg/L (rechnerisch 0,75 mg/L). Die Chromeliminierung ist dementsprechend bei beiden Mischungsverhältnissen auch schon fortgeschritten. Bereits an dieser Probennahmestelle kurz nach Dosierung ist die Chromkonzentration für die 1:2 Mischung schon um 50 % gesunken bei 1:4 lediglich um 20 %. Die Chromentfernung endet abrupt bei Filterbetteintritt an Hahn 5. Hier steht keine Eisen II mehr zur Verfügung, um Chrom weiter zu reduzieren. Bis zum Auslauf der Anlage bleibt die Entfernungsleistung bei der 1:2 Mischung bei 95 % und bei der 1:4 Mischung lediglich bei 65 %.

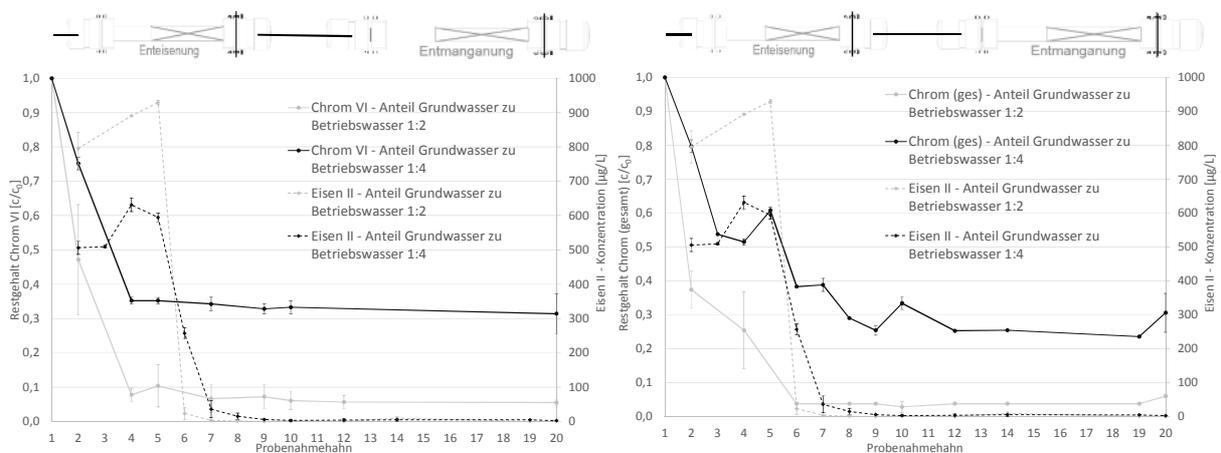


Abbildung 42: Entfernung von Chrom und Eisen II durch Mischung von Eisen II-haltigem Grundwasser mit Chrom VI-haltigem Betriebswasser in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (1:2 und 1:4 (GW:BW));
Versuchsbedingungen: Versuchsdauer 3 Tage, pH-Wert = 7,0, Q = 200 L/h; (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = 12 µg/L;

links: Chrom VI-Entfernung; rechts: Chrom (gesamt)-Entfernung

Die Balken ergeben sich durch die Probenahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an.

Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar.

Um eine Aufbereitung von Chrom VI-haltigem Rohwasser über die Mischung mit Eisen II-haltigem Rohwasser zu realisieren, ist das Mischungsverhältnis entscheidend. Die gelöste Eisenfracht, die auf das Chrom trifft, darf nicht zu klein gewählt werden. Prinzipiell zeigen die Ergebnisse, dass eine solche Aufbereitung mit der biologischen Enteisenung sehr gut zu realisieren ist.

4.7 bio-Fe RCF – Filterbettinjektion

Sauerstoff und Chrom VI treten in allen untersuchten Szenarien in Konkurrenz miteinander um die Elektronen des Eisen II. Wie in Kapitel 3.3 erläutert wird, wird davon ausgegangen, dass Chrom VI insbesondere in der wässrigen Phase ohne Festphase (bsp. Filterbett) einen Vorteil gegenüber Sauerstoff hat, um als Oxidationsmittel mit Eisen II zu wirken. Sauerstoff dagegen wird der Wettbewerbsvorteil nach Filterbetteintritt zugesprochen, also bei Anwesenheit einer katalysierenden Festphase (bsp. hier: unterstöchiometrisch oxidiertes Eisenhydroxid) mithilfe der Sauerstoff sein höheres Standardelektronenpotential entfalten kann. Die erste Annahme, dass Chrom VI in der Anlage vor allem im Überstau des Filterbetts oxidierend wirkt, wurde

durch die in den in Kapiteln 4.1 bis 4.6 dargestellten Ergebnisse bestätigt. Auch dass der Sauerstoff dort kaum gezehrt wird, ist in Abbildung 13 dargestellt und wird durch den Sachverhalt verdeutlicht, dass die Eisen II-Konzentrationen bis zum Filterbetteintritt kaum abnehmen (Kapitel 4.1 bis 4.6). Somit bestätigen die gewonnenen Daten, dass Chromat tatsächlich in der wässrigen Phase einen Wettbewerbsvorteil gegenüber Sauerstoff als Oxidationsmittel hat. Ob allerdings die Annahme stimmt, dass Sauerstoff als Oxidationsmittel im Filterbett dominiert und damit Chrom VI darin eventuell nicht mehr zum Zuge käme, wird im Folgenden überprüft.

Dazu wurden Chrom VI und Eisen II gemeinsam in dieselben Probennahmestellen dosiert. Dies wurde über zwei Dosierpumpen realisiert, die jeweils aus dem Chrom VI-Dosierbehälter und dem Eisen II-Dosierbehälter Dosierlösung in die Anlage förderten. In einem Y-Stück unmittelbar vor der Dosierstelle wurden die beiden Dosierströme gemischt, wobei jeder Dosierstrang vorher mit einem Rückschlagventil abgesichert war. Einmal wurde die Dosierung so an Probennahmestelle 4, also kurz vor Filterbetteintritt, das andere Mal an Probennahmestelle 6, also direkt im Filterbett, durchgeführt. Als Rohwasser wurde erneut Betriebswasser gewählt. Anfangskonzentrationen für Eisen II waren 3 mg/L und für Chrom VI 10 µg/L bei einem Volumenstrom von 250 L/h.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe (Abbildung 43) zeigen, dass Chrom VI auch im Filterbett, also bei Anwesenheit einer katalytisch wirkenden Festphase (Eisenhydroxid), als Oxidationsmittel für die Eisen II-Oxidation dient. Bei diesem Versuchsaufbau, also bei der Dosierung kurz vor dem Filterbett, fällt die Eliminierungsleistung bei der Injektion direkt ins Filterbett sogar besser aus. Sauerstoff wirkt zwar auch als Oxidationsmittel weil auch hier die Enteisung vollständig ablief, allerdings verhindert die Anwesenheit von Sauerstoff im Filterbett nicht, dass Chrom VI als Oxidationsmittel zum Zuge käme.

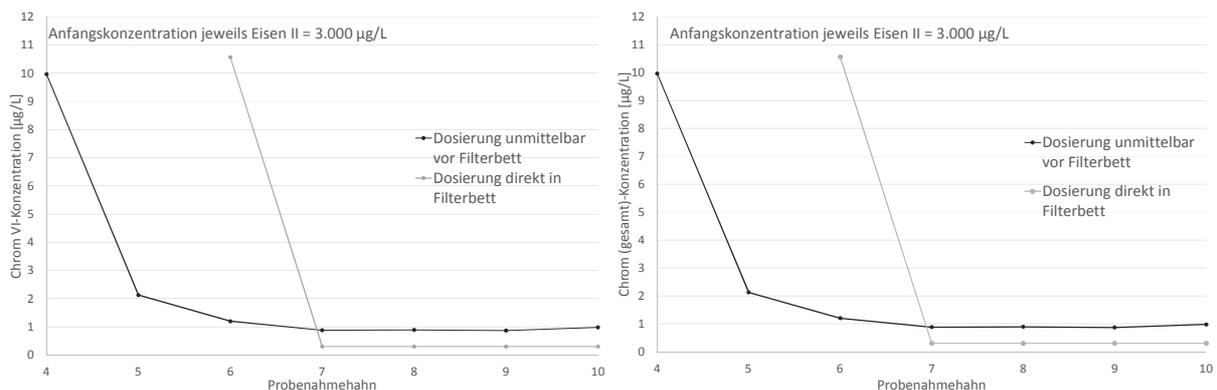


Abbildung 43: Entfernung von Chrom bei Dosierung von Chrom VI mit Eisen II an derselben Stelle in die Anlage, wobei in einem Versuchsdurchlauf ins Filterbett (Hahn 6) ein anderes Mal unmittelbar davor (Hahn 4) dosiert wurde. Die Anfangskonzentration von Eisen II liegt bei 3 mg/L, (Soll-)Anfangskonzentration Chrom VI = 10 µg/L, Q = 250 L/h, pH = 7,0, links: Chrom VI-Entfernung; rechts: Chrom (gesamt)-Entfernung.

4.8 Chrom III-Dosierung

Bei allen Versuchen hat sich gezeigt, dass die beste Eliminierungsleistung von Chrom direkt nach der Enteisungsstufe erzielt wird. Im weiteren Verlauf nach der Enteisung, insbeson-

dere beim durchströmen der Mangansäule kehrt sich die Chromentfernung um. Die Chromkonzentration steigt dann wieder an. Es scheint also so zu sein, dass in der Mangansäule neues Chrom VI entsteht. Bei den Versuchen bisher spielt sich die Neuentstehung in sehr kleinen Größenordnungen, d.h. immer im Bereich der Messunsicherheit ab. Dadurch, dass nach der Enteisungsstufe nur noch sehr wenig Chrom im Verfahrensprozess enthalten ist, kann auch die Neuentstehung nur sehr gering sein. Allerdings ist dieses Phänomen bei allen durchgeführten Versuchen zu beobachten (außer bei der zweimaligen Dosierung von Eisen II vor der Enteisungssäule und vor der Entmanganungssäule). Um ein mögliches Muster hinter dieser Beobachtung zu untersuchen, wurde in einem Versuch gezielt ein erhöhter Filterdurchbruch von Chrom III nach der Enteisungsstufe simuliert. An Dosierstelle 4 (nach der Enteisungsstufe) wurde Chrom III in einer Konzentration von $6,4 \mu\text{g/L}$ der Anlage zugeführt und dann die Mangansäule gezielt beprobt um zu untersuchen, ob darin tatsächlich Chrom VI entsteht, wobei wieder auf Chrom (gesamt) und Chrom VI hin analysiert wurde.

Der Versuch wurde mit Grundwasser durchgeführt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Enteisung vollständig in der Enteisungsstufe abgeschlossen wurde. Somit befindet sich nach der ersten Filterstufe kein Eisen II mehr im System. Auch der Sauerstoff ist an dieser Stelle weitestgehend gezehrt. Dem System wurde in der Belüftung vor der Manganentfernung mit $15 \text{ ml}_{(\text{Norm})}/\text{min}$ (Norm-Milliliter pro Minute) verhältnismäßig viel Sauerstoff zugegeben. Ein Volumenstrom von 200 L/h wurde gewählt

Abbildung 44 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung aufgetragen über die Verweilzeit der Anlage von Dosierstelle 4 ab, über die Mangansäule hin bis zum Ablauf der Anlage. Zwar nimmt die Chrom (gesamt)- und Chrom III-Konzentration im Verlauf des Prozesses ab, aber es entsteht in der Tat Chrom VI im Filterbett der Mangansäule. Die Chrom VI-Entstehung geschieht zwar nicht in dem Maße indem die Chrom III-Konzentration abnimmt. Eine Entstehung von Chrom VI auf bis $1,4 \mu\text{g/L}$ ist aber zu beobachten, also einer Umwandlung im Prozess von über 20 % der Ausgangskonzentration an Chrom III. Somit ist davon auszugehen, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, dass insbesondere Mangandioxid ideal dafür geeignet ist als Mediator zu fungieren um Chrom III zurück zu Chrom VI zu oxidieren. Die Sauerstoffeinmischung wurde gezielt hoch gewählt, damit das unterstöchiometrisch oxidierte Mangandioxid ideal als Mediator für die Oxidation von Chrom III dienen kann (siehe auch Abbildung 3). Zu beobachten ist, dass die Chrom VI-Entstehung nicht vor Filterbetteintritt (Verweilzeit 800 s) beginnt. Das bedeutet, dass der Sauerstoff als letztendlicher Elektronenakzeptor für Chrom III nur in Kombination mit der Festphase des Mangandioxids wirkt und vorher inert im Wasser gelöst verbleibt.

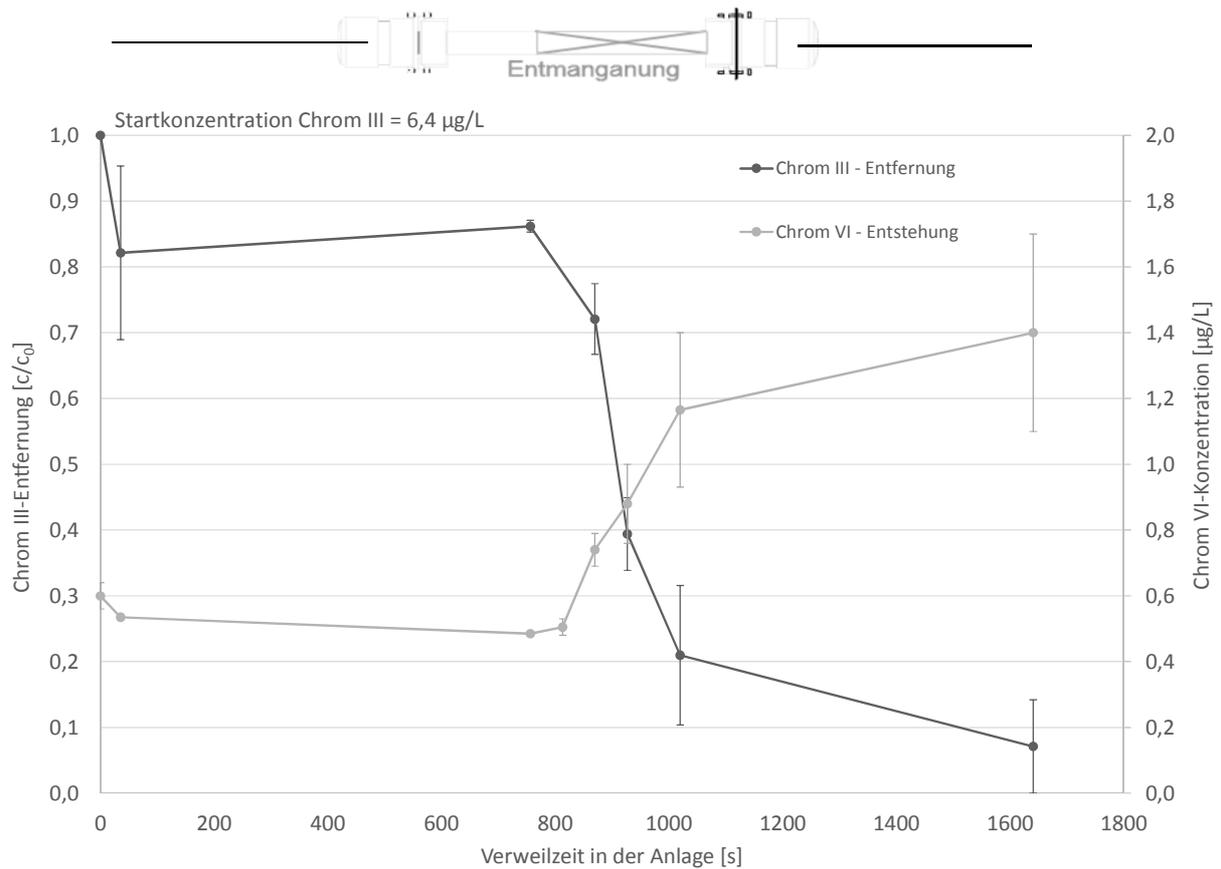


Abbildung 44: Chrom III-Entfernung und Chrom VI-Entstehung in der Mangansäule.

Versuchsbedingungen: Rohwasser = Grundwasser, $Q = 200$ L/h, Dosierung Chrom III an Dosierstelle 4 (nach der Eisensäule) Grundwasser an dieser Stelle ohne Eisen II und ohne Sauerstoff, Anfangskonzentration Chrom III = 6,4 µg/L.

Die Balken ergeben sich durch die Probennahmen an unterschiedlichen Tagen an denselben Probennahmestellen. Dabei geben sie die Maximal- und Minimalwerte der Messreihe an.

Die Skizze oberhalb der Abbildung stellt den Prozessverlauf linear über die Verweilzeit in der Anlage dar.

Für die Verfahrenstechnik des bio-Fe RCF-Verfahrens wird daraus geschlossen, dass Chrom (gesamt) vor Austritt aus der Enteisungsstufe so weit wie möglich entfernt werden muss. Es besteht sonst die Gefahr, dass nach der Enteisungsstufe, das wenige Chrom III, das wohl durch Organik komplexiert durchbricht (s.h. Kapitel 3.1.1) in der Mangansäule wieder zu Chrom VI zurück oxidiert wird. Da gelöstes Mangan II, Chrom III und Chrom VI durchaus gemeinsam im Grundwasser stabil nebeneinander vorkommen können (vgl. Abbildung 1, links), müsste das Mangan bei diesem Rohwasser mittels Aufbereitung entfernt werden. In diesem Szenario ist gesondert darauf zu achten, dass Chrom durch ein vorgeschaltetes bio-Fe RCF-Verfahren weitestgehend aus dem Wasser entfernt wird. Nur so kann eine Rückoxidation zu Chrom VI verhindert werden.

5 Gesamtbeurteilung und Schlussfolgerungen für die Praxisanwendung

Im Projekt sollte die Aufbereitung von mit Chrom belastetem Rohwasser für die öffentliche Trinkwasserversorgung mithilfe des Aufbereitungsverfahrens der biologischen Enteisenung und Entmanganung untersucht werden. Vorrangig ging es dabei darum, die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens im Hinblick auf die Erreichbarkeit und Unterschreitung von 1 µg/L Chrom VI, bestenfalls sogar 0,3 µg/L, im Trinkwasser zu klären. Darüber hinaus sollte dies anhand variierender Prozessparameter untersucht werden.

Im Projekt ergab sich, dass die Untersuchung der biologischen Enteisenung für die Chrom VI Entfernung nicht direkt anwendbar ist, da Chrom VI in Anwesenheit von gelöstem Eisen II im Grundwasser nicht vorkommt. Bei Anwesenheit von Eisen II liegt Chrom mineralisch gebunden im Grundwasserleiter vor und ist äußerst schwer löslich. Da Chrom VI nur in Grundwasser vorkommt, das kein Eisen enthält, muss auch aus Chrom VI-haltigem Rohwasser kein Eisen entfernt werden, und daher würde die Enteisenung als herkömmliches Verfahren für die Chrom VI-Entfernung nicht angewendet werden. Daher wurde im Projektverlauf die Fragestellung in Ergänzung zur herkömmlichen biologischen Enteisenung und Entmanganung hin zur „RCF mit biol. Enteisenung“ und Entmanganung gelenkt. Beim bio-Fe RCF-Verfahren wird dem Chrom VI-haltigen Rohwasser künstlich Eisen II zugegeben. Dieses soll im Prozess als Reduktions- und Fällungsmittel für Chrom VI dienen. Das überschüssige Eisen II wird mit der Enteisenung mithilfe der unterstöchiometrischen Sauerstoffzufuhr schonend entfernt. Damit soll unter anderem verhindert werden, dass soeben reduziertes Chrom III durch ein etwaiges Überangebot an Sauerstoff wieder zurück zu Chrom VI oxidiert wird.

Diese Arbeitshypothese wurde anhand vieler Versuchsreihen untersucht und bestätigt. In der Tat erwies es sich als möglich, Chrom VI mittels bio-Fe RCF-Verfahren aus dem Wasser zu entfernen. In der Pilotanlage waren die Randbedingungen sehr eng steuer- und regelbar. Aufgrund der im Projekt gewonnenen Erkenntnisse wird davon ausgegangen, dass eine Erreichbarkeit von 0,5 µg/L technisch zuverlässig machbar ist. Im Großtechnischen müssten zusätzlich Pilotierungsversuche durchgeführt werden, weil die Aufbereitungsleistung auch von Randbedingungen des Wassers selbst, wie DOC-Gehalt, Fraktionenverteilung des DOC oder pH-Wert abhängt, die hier nicht in der für eine breite Praxisanwendung erforderlichen Bandbreite untersucht werden konnten. Die Entfernungsleistung wird bei idealen Betriebsbedingungen, deutlich höherem Aufwand und unter Einhaltung der TrinkwV und der a.a.R.d.T. auch bis auf unter 0,3 µg/L Chrom VI erreicht.

Aufgrund der Ergebnisse und Diskussion in Kapitel 4 können als Fazit folgende Punkte als Gesamtbeurteilung aufgeführt werden:

- Eine Aufbereitung von Chrom belastetem Rohwasser ist mithilfe dem bio-Fe RCF-Verfahren verlässlich bis auf unter 1 µg/L Chrom VI möglich. Eine Großtechnische Aufbereitung bis unter 0,5 µg/L Chrom VI ist ebenso möglich. Die Unterschreitung von 0,3

$\mu\text{g/L}$ Chrom VI ist unter hohem Aufwand und Verfahrensoptimierung ebenfalls realisierbar.

- Das bio-Fe RCF-Verfahren ist sehr robust gegenüber Variationen der Randbedingungen. Weder pH-Wert, Filtrationsgeschwindigkeit noch die Chrom VI-Anfangskonzentration wirken sich auf die Zielerreichung negativ aus.
- Hauptsächlich ist die zur Reduktion mit Chrom VI zur Verfügung stehende Eisen II-Konzentration relevant für die Zielerreichung. Sie darf beim bio-Fe RCF-Verfahren nicht zu klein gewählt werden.
- Die Chemische Grundlage zur Entfernung von Chrom VI liegt in der Bildung des äußerst schwerlöslichen Eisen III/Chrom III-Komplex begründet. Die Löslichkeit dieses Komplexes ist vom molaren Überschuss von Eisen zu Chrom im System abhängig.
- Als zentralen Vorteil des Verfahrens wird der unterstöchiometrische Sauerstoffbedarf zur Eisenoxidation durch die biologische Enteisung gewertet. Dadurch steht kein überschüssiger Sauerstoff für die Rückoxidation von Chrom III zu Chrom VI und kein Konkurrent um die Elektronen des Eisen II zur Verfügung. Die Chrom VI-Reduktion kann unter diesen Prozessbedingungen ungehindert vollständig ablaufen. Notwendig dafür ist eine genau geregelte Sauerstoffdosierung. Diese wurde in der Anlage über das Redoxpotential als Sollwert nach der Enteisungsstufe automatisch gesteuert.
- Aufgrund der geringen Sauerstoffkonzentration im Überstau des Filters reagiert Eisen II dort kaum mit Sauerstoff. Damit wird die Kontaktzeit zwischen Chrom VI und Eisen II bis zum Filterbetteintritt optimiert.
- Vorsicht ist geboten, dass Chrom III nicht durch die Enteisungsstufe durchbricht. Passiert dies, wird es in der folgenden Entmanganungsstufe unweigerlich zu Chrom VI zurück oxidiert. Insbesondere ist hierfür Kenntnis über die komplexierende Wirkung des DOC (Löslichkeitserhöhung von Chrom III) der jeweiligen Wassermatrix nötig.
- Die Entsorgung des Rückspülschlammes der Enteisungsstufe ist noch zu klären. Die Konzentrationen überschreiten möglicherweise die Freigrenzen der Bundesländer für die Indirekteinleitung in die kommunalen Kläranlagen. Das Chrom liegt im Schlamm fest gebundenen vor. Es wird mineralisch in die Gitterstruktur des Eisenhydroxids gebunden.
- Eine Pilotierung vor Ort für die jeweilige Wassermatrix ist nötig, weil aufgrund von unterschiedlichen Wasserparametern die Chrom VI-Reduktion und vor allem die Chrom III-Löslichkeit variabel sind. Eine genaue Kenntnis des aufzubereitenden Rohwassers ist unabdingbar für eine erfolgreiche Chrom VI-Entfernung mittels bio-Fe RCF-Verfahren
- Die Mischung von Chrom VI-haltigem, Eisen II-freiem mit Chrom VI-freiem und Eisen II-haltigem Rohwasser mit anschließender Aufbereitung mit der biologischen Enteisung und Entmanganung bietet sich als Verfahren zur Chromentfernung ohne den Einsatz von Aufbereitungsstoffe an.

- Aufgrund der über alle Versuchsreihen des Projekts hinweg erreichten Eliminierungsleistungen wird davon ausgegangen, dass ein dauerhafter Betrieb mit dem bio-Fe RCF-Verfahren durchführbar ist.
- Eine Stabilisierung Chrom VI-haltiger und Eisen II-haltiger Proben ist mithilfe einer Vorlage von Kaliumhydrogenphosphat und Natronlauge möglich.

Als Ausblick wird festgestellt, dass über die in diesem Projekt getesteten kurzen Laufzeiten der Versuche von 10 Tagen nunmehr Langzeitversuche mit realem Chrom VI-haltigem Rohwasser nötig sind, um die Verfahrenstechnik vom Pilotmaßstab auf einen großtechnischen Maßstab hoch zu skalieren. Als Auslegungsparameter für eine großtechnische Anlage ist vor allem die genaue Kenntnis der Reduktionskinetik von Chrom VI mit Eisen II von Bedeutung. Ein weiterer Schritt zur Optimierung des Verfahrens wäre eine genaue Beschreibung der Kinetik, denn die Kenntnis der Kontaktzeit zwischen Eisen II und Chrom VI, deren molares Verhältnis zueinander und weiterer Betriebsparameter wie Sauerstoffkonzentration, pH-Wert und Redoxpotentials würde Aussagen über die Eliminierbarkeit von Chrom VI ermöglichen. Darüber hinaus spielt insbesondere die Löslichkeitserhöhung von Chrom III durch den DOC im Wasser eine zentrale Rolle für die Eliminierbarkeit von Chrom (gesamt). Daher gilt es noch zu klären, welche DOC-Fraktion die Löslichkeit beeinflusst.

Publikationsverzeichnis

- Aust S. (2014).** Mikrobielle Verockerung in technischen Systemen - Teilprojekt 1b: Interaktion der Verockerungsprozesse mit natürlichen und anthropogenen organischen Stoffen. TU Berlin, Berlin. 60 pp.
- Bartlett R.J. (1991).** Chromium cycling in soils and water: links, gaps, and methods. *Environmental Health Perspectives* **92**, 17–24.
- BGR (2014).** WMS Information der BGR Hannover: Hydrogeologische Karte von Deutschland 1:200.000, Hintergrundwerte (HÜK200 HGW); Thema Hydrogeochemie, Hintergrundwerte im Grundwasser. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover. Available at: <https://geoviewer.bgr.de/mapapps/resources/apps/geoviewer/index.html?lang=de>.
- Brandhuber P. (2005).** Low-level hexavalent chromium treatment options: bench-scale evaluation (IWA Publishing und Water Environment Research Foundation, Hrsg.). Water Environment Research Foundation ; IWA Publishing, Alexandria, Va.; London, (ISBN: 978-1-84339-924-7).
- California Water Boards (2017).** State Water Board Approves Removal of Drinking Water Standard for Hexavalent Chromium - Action Fulfills Court Order; Board to Create New Standard. Available at: https://www.waterboards.ca.gov/drinking_water/certlic/drinkingwater/Chromium6.shtml.
- Dillmann S. (2016).** Verhalten von Chrom III und Chrom VI in der Wasseraufbereitung. Universität Duisburg Essen, Düsseldorf. 73 pp.
- DIN 32645 (2008).** Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag.
- DIN 38405 - Teil 24 (1987).** Deutsche Einheitsverfahren zu Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Anionen - Photometrische Bestimmung von Chrom VI mittels 1,5-Diphenylcarbazon. Beuth Verlag.
- DIN EN 16174 (2012).** Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden – Aufschluss von mit Königswasser löslichen Anteilen von Elementen; Beuth Verlag.
- DIN EN ISO 11885 (2009).** Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES). Beuth Verlag.
- DIN EN ISO 17294-1 (2007).** Wasserbeschaffenheit - Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 1: Allgemeine Anleitung. Beuth Verlag.
- DIN EN ISO 17294-2 (2017).** Wasserbeschaffenheit - Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von ausgewählten Elementen einschließlich Uran-Isotope. Beuth Verlag.
- DIN EN ISO 18412 (2007).** Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Chrom VI - Photometrisches Verfahren für gering belastetes Wasser. Beuth Verlag.
- DVGW (2005).** Enteisung und Entmanganung - Teil 1: Grundsätze und Verfahren. Deutsche Verein des Gas- und Wasserfachs, Bonn. 34 pp.
- DVGW, A. Allendorf, K.-H. Bauer, O. Huschens, B. Post, A. Weygand, M. Riegel, V. Schlitt, und F. Sacher (2016).** Untersuchungen zum Vorkommen von sechswertigem Chrom und seiner Entfernung bei der Trinkwasseraufbereitung. Deutsche Verein des Gas- und Wasserfachs, Bonn. 149 pp.

- DVGW, S. Mertineit, B. Raue, A. Thoma, und F. Sacher (2013).** Studie zur Belastung von Trinkwasser in Deutschland mit Chromat. Deutsche Verein des Gas- und Wasserfachs, Bonn. 77 pp.
- Ezebuio P., J. Gandhi, C. Zhang, J. Mathew, M. Ritter, und M. Humphrey (2012).** Optimal Sample Preservation and Analysis of Cr(VI) in Drinking Water Samples by High Resolution Ion Chromatography Followed by Post Column Reaction and UV/Vis Detection. *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation* **02**, 74–80. (DOI: 10.4236/jasmi.2012.22014).
- Fretschner T. (2017).** Ergebnisse - Next Generation Sequencing - Rückspülschlamm Enteisenungsstufe - Wasserwerk UBA-Marienfelde - unveröffentlichte Daten.
- Grothe P., und C. Czekalla (2004).** Enteisenung und Entmanganung. Lehr- und Handbuch Wasserversorgung. In: Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren. R. Gimbel,, M. Jekel,, Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches (Hrsg.), Oldenbourg Industieverl, München (ISBN: 978-3-486-26365-7).
- Huber S.A., A. Balz, M. Abert, und W. Pronk (2011).** Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Research* **45**, 879–885. (DOI: 10.1016/j.watres.2010.09.023).
- Katsoyiannis I., A. Zouboulis, H. Althoff, und H. Bartel (2002).** As(III) removal from groundwaters using fixed-bed upflow bioreactors. *Chemosphere* **47**, 325–332. (DOI: 10.1016/S0045-6535(01)00306-X).
- Kotaś J., und Z. Stasicka (2000).** Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution* **107**, 263–283. (DOI: 10.1016/S0269-7491(99)00168-2).
- Langer M., A. Gröhlich, M. Ernst, M. Mitrakas, A. Zouboulis, und I. Katsoyiannis (2017).** Poster: Entfernung von Chrom VI aus Grundwasser durch Reduktion mit Eisen II und anschließender Flockung. TU Hamburg.
- Lewandowski J., S. Leitschuh, und V. Koß (1997).** Schadstoffe im Boden: eine Einführung in Analytik und Bewertung ; mit Versuchsanleitungen. Springer, Berlin, 339 pp., (ISBN: 978-3-540-62643-5).
- Rai D., D.A. Moore, N.J. Hess, K.M. Rosso, L. Rao, und S.M. Heald (2007).** Chromium(III) Hydroxide Solubility in the Aqueous $K^+-H^+-OH^- - CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} - H_2O$ System: A Thermodynamic Model. *Journal of Solution Chemistry* **36**, 1261–1285. (DOI: 10.1007/s10953-007-9179-5).
- Richard F.C., und A.C.M. Bourg (1991).** Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Research* **25**, 807–816. (DOI: 10.1016/0043-1354(91)90160-R).
- Rivero-Huguet M., und W.D. Marshall (2009).** Influence of various organic molecules on the reduction of hexavalent chromium mediated by zero-valent iron. *Chemosphere* **76**, 1240–1248. (DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.05.040).
- Sacher F., M. Riegel, und V. Schlitt (2017).** Entfernung von Chromat bei der Trinkwasseraufbereitung. *Energie / Wasser-Praxis* **68**, 102–107.
- Sass B.M., und D. Rai (1987).** Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions. *Inorganic Chemistry* **26**, 2228–2232. (DOI: 10.1021/ic00261a013).

Superior Court of California (2017). Proposed Judgement. Richter Christopher Krueger - Fallnummer: 34-2014-80001850. Available at: https://www.waterboards.ca.gov/drinking_water/certlic/drinkingwater/Chromium6.shtml.

US EPA Methode 218.7 (2011). Determination of Hexavalent Chromium in Drinking Water by Ion Chromatography with Post-Column Derivatization and UV-Visible Spectroscopic Detection. United States Environmental Protection Agency (US EPA), Ohio, Cincinnati. 31 pp.

WHO (2008). Guidelines for drinking-water quality - Third Edition incorporating the first and second Addenda - Volume 1 Recommendations. World Health Organization, Genf, Schweiz. 668 pp.

Zeien H., und G.W. Brümmer (1991). Chemische Extraktion zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden. KFA Jülich, 62–91

