

## Kurzbericht des BMG-geförderten Forschungsvorhabens

Vorhabentitel	Aufbereitung von mit Chrom belastetem Rohwasser für die öffentliche Trinkwasserversorgung
Schlüsselbegriffe	Chrom VI, Chromentfernung, Trinkwasseraufbereitung, biologische Enteisenung und Entmanganung, RCF-Verfahren (Reduction, Coagulation, Filtration), halbtechnische Pilotanlage, bio-Fe RCF-Verfahren
Vorhabendurchführung	Umweltbundesamt, Berlin (Marienfelde)
Vorhabenleitung	Daniel Mahringer
Autor(en)	Daniel Mahringer
Vorhabenbeginn	01.07.2015
Vorhabenende	31.12.2017

### 1. Vorhabenbeschreibung, Vorhabenziele

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 enthält, wurde der Fokus des Projekts auf ein adaptiertes Verfahren der biologischen Enteisenung und Entmanganung gesetzt. Mit der sogenannten Reduktion, Coagulation, Filtration (RCF) mit biologischer Enteisenung 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.

Als Zielstellung sollte im Projekt nun das Verfahren RCF mit biologischer Enteisenung (bio-Fe RCF-Verfahren) daraufhin untersucht werden, ob eine Aufbereitung auf unter 1 µg/L, aber bestenfalls unter 0,3 Chrom VI µg/L möglich ist.

Das erste Teilziel sah Planung, Bau und Betrieb einer Pilotanlage zur biologischen Enteisung und Entmanganung vor. Anhand Eisen- und Mangankonzentrationen im Ablauf der zweiten Filterstufe unter den Grenzwerten der TrinkwV konnte die Erreichung dieses Teilziels beschrieben werden.

Das zweite Teilziel, die Leistungsfähigkeit der Anlage bezüglich der Entfernung von Chrom VI unter Variation der Prozessparameter, Filtrationsgeschwindigkeit, pH-Wert, Anfangskonzentrationen für Eisen II und Chrom VI zu untersuchen, wurde ebenfalls erreicht.

Mithilfe dieser Versuchsreihen wurden Ablaufkonzentrationen von Chrom VI, Chrom (gesamt), Eisen und Mangan, Filterlaufzeiten und Durchbruchkurven aufgezeichnet.

## 2. Durchführung, Methodik

Mittels der Pilotanlage im halbtechnischen Maßstab zum bio-Fe RCF-Verfahren und Entmanganung wurde die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens für die Chromentfernung untersucht. Die Pilotanlage wurde so konzipiert, dass möglichst viele Prozessparameter variabel einstellbar sind. So wurden im Projekt Versuche bei unterschiedlichen Volumenströmen, Filtrationsgeschwindigkeiten und Verweilzeiten, Anfangskonzentrationen für Chrom VI, Chrom III und Eisen II, pH-Werten durchgeführt. Zudem wurden Untersuchungen zur technischen Chemie in Bezug auf Rückoxidation von Chrom III zu Chrom VI in der Entmanganungsstufe und zum Konkurrenzverhalten zwischen Chrom VI und Sauerstoff als Oxidationsmittel gegenüber Eisen II durchgeführt.

Hierzu war unter anderem die Entwicklung einer Methode zur Probenstabilisierung von Chrom VI in Anwesenheit von Eisen II nötig.

## 3. Gender Mainstreaming

Das Projekt berührte keine Genderaspekte, da in Deutschland ein nicht diskriminierender ungeteilter Gesundheitsschutz beim Trinkwasser für alle Bürgerinnen und Bürger gilt. Es berührt Diversity-Aspekte insofern, als dass eine wirksame Entfernung von karzinogenem Chrom VI besonders sensiblen Gruppen von Verbraucherinnen und Verbrauchern, wie beispielsweise Säuglinge, ältere Menschen und Immunkompromittierte besonders zu Gute kommt.

## 4. Ergebnisse, Schlussfolgerung, Fortführung

- Eine Aufbereitung von Chrom belastetem Rohwasser ist mithilfe des bio-Fe RCF-Verfahrens sicher 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 µg/L Chrom VI ist unter hohem Aufwand und Verfahrensoptimierung ebenfalls realisierbar.
- Das bio-Fe RCF-Verfahren ist sehr robust gegenüber Variation von 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.
- Das Verfahren ist so zu steuern, 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.
- Klärungsbedarf besteht hinsichtlich der Entsorgung des Rückspülschlammes der Enteisungsstufe. Die Konzentrationen überschreiten möglicherweise die Freigrenzen der Bundesländer für die Indirekteinleitung in die kommunalen Kläranlagen. Das Chrom liegt im Schlamm fest gebunden 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 mit dem 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.

Das bio-Fe RCF-Verfahren wird als geeignet angesehen, um Chrom bei der Trinkwasseraufbereitung bis auf sehr geringe Ablaufkonzentrationen zu entfernen.

Das bio-Fe RCF-Verfahren sollte nun unter Realbedingungen mit Chrom VI-haltigem Rohwasser beschickt werden. Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens unter Realbedingungen soll damit verifiziert

werden. Ein Besichtigungstermin der Pilotanlage mit möglichen Interessenten wird momentan vereinbart.

Als Auslegungsparameter für eine großtechnische Anlage ist vor allem die genaue Kenntnis der Reduktionskinetik von Chrom VI mit Eisen II von Bedeutung. Die Abhängigkeit der Chromreduktion von den Parametern, Sauerstoff, pH-Wert, Eisenkonzentration und Chromkonzentration ist interessant und wird in einem Folgeprojekt GeoTrink Teil III untersucht. Die Kinetik ist insbesondere als Auslegungsparameter für den Anlagenbau relevant. Bestenfalls kann die Kinetik in dem Maße bestimmt werden, dass mithilfe einfach messbarer Parameter wie pH-Wert, Sauerstoff- und Eisenkonzentration darauf geschlossen werden kann, welche Kontaktzeit zwischen Chrom VI und Eisen II mindestens nötig ist, damit sicher ausgesagt werden kann, dass sich kein Chrom VI mehr im System befindet. Dies wäre für die Verfahrenstechnik, insbesondere die Steuerungs- und Regelungstechnik ein Gewinn für die Onlineüberwachung.

## 5. Umsetzung der Ergebnisse durch das BMG

Derzeit wird diskutiert, welche toxikologischen Auswirkungen Chrom VI hat und ob bzw. welche Maßnahmen erforderlich sind. Diese Ergebnisse sind abzuwarten. Sollte eine Senkung des Chrom-Grenzwertes als Änderung der Trinkwasserverordnung zur Diskussion stehen, können die Ergebnisse der hier vorliegenden Studie sowie Erfahrungen aus der Anwendung der Aufbereitungsverfahren im Praxistest als Basis für praktikable Vorschläge dienen.

## 6. Verwendete Literatur

- 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](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 Enteisungsstufe - Wasserwerk UBA-Marienfelde - unveröffentlichte Daten.
- Grothe P., und C. Czekalla (2004).** Enteisung und Entmanganung. Lehr- und Handbuch Wasserversorgung. In: Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren. R. Gimbel,, M. Jekel,, Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches (Hrsg.), Oldenbourg Industrieverl, 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](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.