

Bayerisches Landesamt  
für Wasserwirtschaft



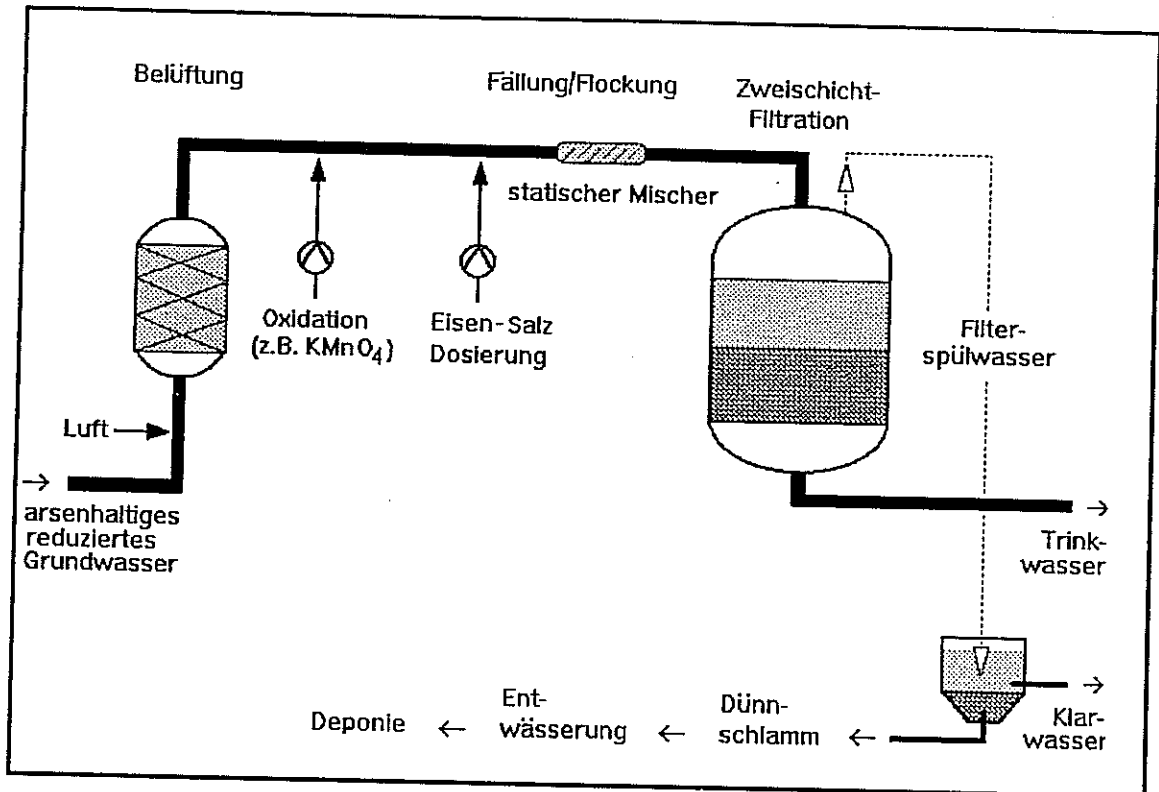
---

**Betriebssichere Arsenentfernung bei kleinen  
Wasserwerken mittels Fällungstechnik**

Materialien Nr.61 (Dezember 1996)

---





## Betriebssichere Arsenentfernung bei kleinen Wasserwerken mittels Fällungstechnik

Ergebnisse des Forschungs- und Entwicklungsvorhabens der Technischen Universität München/Lehrstuhl und Prüfamts für Wassergüte- und Abfallwirtschaft im Auftrag des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft/Abteilung Grundwasser

Herausgeber : Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft  
Lazarettstraße 67, 80 636 München  
Bearbeiter : Dr. Beyer-Münzel, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft  
Dr. Borho, Lehrstuhl für Wassergüte und Abfallwirtschaft, TUM  
Druck : Eigendruck  
Für den Druck wurde umweltfreundliches, chlorfrei gebleichtes  
Papier verwendet.

Die Beiträge geben die Meinung der Verfasser, nicht unbedingt die des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft wieder.

**Nachdruck und Wiedergabe - auch auszugsweise - nur mit Genehmigung des Herausgebers.**

## VORWORT

In Bayern stammt das Trinkwasser zu ca. 95 % aus Grund- und Quellwasser. Ca. 40 % des gewonnen Rohwassers müssen - häufig nur aus technischen Gründen - aufbereitet werden, um die Anforderungen der Trinkwasserverordnung zu erfüllen.

Die Trinkwasserverordnung vom 5.12.1990 hat u. a. den Grenzwert für Arsen mit Wirkung vom 1.1.1996 von 40 µg/l auf 10 µg/l verschärft. In Bayern sind vor allem einige Wasserversorgungsunternehmen in Mittelfranken, Oberfranken und der Oberpfalz betroffen, die geogen arsenhaltiges Wasser nutzen. Hier sind nun zusätzliche Aufbereitungsmaßnahmen erforderlich.

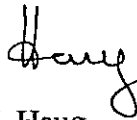
Die Entfernung von Arsen stellt im geforderten Konzentrationsbereich von unter 10 µg/l Arsen kein Standardverfahren dar, so daß noch Forschungsbedarf bestand. Für die weitergehende Arseneliminierung waren Verfahren zu erproben, die sich in die bereits bestehenden Aufbereitungsanlagen integrieren lassen. Mit diesem Ziel hat das Bayerische Landesamt für Wasserwirtschaft ein Forschungs- und Entwicklungsvorhaben initiiert und begleitet, das vom Lehrstuhl für Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Technischen Universität München durchgeführt wurde.

Das vorliegende Heft faßt die im Rahmen des o.a. Forschungsvorhabens gewonnenen Ergebnisse zusammen. Der Bericht soll den betroffenen Planern und Anlagenbauern auch das umfangreiche Datenmaterial der vielen Einzelversuche zugänglich machen, da es sich hier um Verfahrensschritte handelt, die sich einer mathematischen Behandlung entziehen und deren Planung und Dimensionierung oft durch Vorversuche erfolgen muß.

Die Untersuchungen wurden bewußt auf das Fällungs-/Flockungsverfahren mit Eisensalzen ausgerichtet, weil sich diese Verfahrenstechnik am besten in die vorherrschenden Aufbereitungsverfahren eingliedern läßt. Das Fällungs-/Flockungsverfahren mit anschließender

Filtration hat sich als geeignet erwiesen, so daß jetzt den betroffenen Wasserversorgungsunternehmen und Planern ein geeignetes Konzept zur Einhaltung des neuen Arsengrenzwertes zur Verfügung steht.

Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft  
Abteilung Grundwasser  
- Grundwasserwirtschaft und Wasserversorgung -  
München, im Dezember 1996



M. Haug

Baudirektor

## INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	7
2	Theoretische Grundlagen der Eisensalz-Flockung zur Arsenentfernung	9
3	Untersuchungen zur Adsorption, Flockung und Oxidation im Labormaßstab	13
3.1	Adsorption an synthetischem amorphem Eisen(III)-hydroxid	14
3.1.1	Arsen(V)- und Arsen(III)-Adsorption ohne Konkurrenzioneneinfluß	15
3.1.2	Arsen(V)-Adsorption mit Konkurrenzioneneinfluß	18
3.2	Flockung mit Eisen(III)-Salzen	21
3.2.1	Arsen(V)- und Arsen(III)-Bindung ohne Konkurrenzioneneinfluß	22
3.2.2	Arsen(V)-Bindung mit Konkurrenzioneneinfluß	26
3.3	Oxidation von Arsen(III)	28
3.3.1	Oxidation mit Kaliumpermanganat	29
3.3.2	Oxidation mit Wasserstoffperoxid	35
3.3.3	Oxidation mit amorphem Mangandioxid	37
4	Untersuchungen zum Flockungsfiltrationsverfahren in Versuchsanlagen und Wasserwerken	41
4.1	Rahmendaten der Trinkwasseraufbereitungsanlagen, der Wasserbeschaffenheit und Methodik der Untersuchungen	41
4.2	Wasserwerk Er	46
4.2.1	Labortechnische Flockungsversuche	47
4.2.2	Halbtechnische Flockungs- u. Filtrationsuntersuchungen	50
4.2.3	Großtechnische Flockungs- u. Filtrationsuntersuchungen	73

4.3	Wasserwerk Be	98
4.3.1	Oxidationsversuche mit Kaliumpermanganat, Wasserstoffperoxid und amorphen Mangandioxid	98
4.3.2	Labortechnische Flockungsversuche	110
4.3.3	Halbtechnische Filtrationsuntersuchungen	115
4.4	Wasserwerk Em	137
4.4.1	Labortechnische Oxidations- und Flockungsversuche	138
4.4.2	Großtechnische Oxidations- und Flockungsuntersuchungen	147
5	Zusammenfassung und Diskussion	155
5.1	Arsen(III)-Oxidation	155
5.2	Arsen(V)-Bindung	159
5.3	Filtration	162
6	Untersuchungen zur Behandlung und Entsorgung arsenbelasteter Filterspülwasser und -schlämme	179
6.1	Filterspül- und Sedimentationsversuche	180
6.2	Querstrom-Mikrofiltration und Kammerfilterpresse	200
6.3	Elutionsverhalten entwässerter arsenbeladener Eisen(III)- hydroxidschlämme	206
6.4	Zusammenfassung	212
7	<b>Zusammenfassung und Fazit</b>	<b>215</b>
8	Literatur	219



## 1 EINLEITUNG

Die Verschärfung des Trinkwassergrenzwertes für Arsen von 40 µg/l auf 10 µg/l zum 1.1.1996 zwingt in Bayern vor allem kleine und mittlere Wasserversorger zum Handeln. Betroffen sind hauptsächlich Wasserwerke aus Mittelfranken, Oberfranken und der Oberpfalz, die Tiefengrundwasser als Trinkwasserressource nutzen, das aus Sandsteinkeuper- und Buntsandstein-Grundwasserleitern gefördert wird. In diesem Milieu kann das Arsen im Rohwasser als Arsen(V) und Arsen(III) vorliegen.

In der Regel werden die arsenhaltigen Grundwässer mittels Belüftung zur Sauerstoffanreicherung und gegebenenfalls physikalischer Entsäuerung aufbereitet, im allgemeinen schließt sich eine Quarzsand-Schnellfiltration zur Eisen- und Manganentfernung an. Mit Ausnahme der Aufbereitung von sehr stark eisenhaltigen reduzierten Rohwässern (weitgehende Arsenentfernung im Zuge der Enteisung), gewährleistet dieses Aufbereitungskonzept keine zufriedenstellende und sichere Arsenentfernung.

Ziel des Forschungs- und Entwicklungsverfahrens war es, kostengünstige und zugleich zuverlässige verfahrenstechnische Lösungen zu entwickeln, die sich in die bestehenden Aufbereitungsanlagen der betroffenen Wasserwerke integrieren lassen. Das größte Potential haben nach dem derzeitigen Wissensstand die Flockungsverfahren mit Eisensalzen. Die Anwendbarkeit dieser Verfahren beschränkt sich auf die Entfernung von Arsen(V), da die Flockungsmittel Arsen(III) nur schlecht zu binden vermögen. Liegt Arsen(III) im Rohwasser vor, ist deshalb eine Oxidation zu Arsen(V) erforderlich.

Gut geeignete Flockungsmittel für eine Arsen(V)-Entfernung sind Eisen(III)-Salze [1,2,3] und Eisen(II)-Salze in Kombination mit einer Sauerstoffoxidation [3]. Polyaluminiumchlorid schneidet im Vergleich dazu wesentlich schlechter ab [1,2]. In den Untersuchungen wurden deshalb nur Eisensalze eingesetzt.

In natürlichen wässrigen Systemen kommt das Element Arsen überwiegend in anorganischer Form als Arsen(III) oder Arsen(V) je nach den herrschenden Redoxbedingungen vor.

Sind organische Stoffe vorhanden und ist von mikrobiologischer Aktivität in den betreffenden Wässern auszugehen, so sind auch organische Arsenverbindungen zu erwarten (z.B. Monomethylarsensäure und Dimethylarsensäure). Für die in der Trinkwasserversorgung eingesetzten Tiefengrundwässer kann das Vorliegen von organischen Arsenverbindungen ausgeschlossen werden. Verfahrenstechnisch relevant ist die Kenntnis der Oxidationsstufe des Arsens, was besondere Anforderungen an die Analytik zur getrennten Bestimmung von Arsen(III) und Arsen(V) stellt.

## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER EISENSALZ-FLOCKUNG ZUR ARSENENTFERNUNG

Zur Klärung der Frage, inwieweit die Arsenentfernung durch eine Fällung, Mitfällung oder Adsorption am Flockungsprodukt bewirkt wird, können Gleichgewichtsberechnungen auf der Basis der bekannten thermodynamischen Daten (Löslichkeitsprodukte, Komplexbildungs- und Säurekonstanten) dienen.

In Abbildung 2.1 ist die Löslichkeit von dreiwertigem Eisen im Gleichgewicht mit dem jeweiligen Bodenkörper in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt.

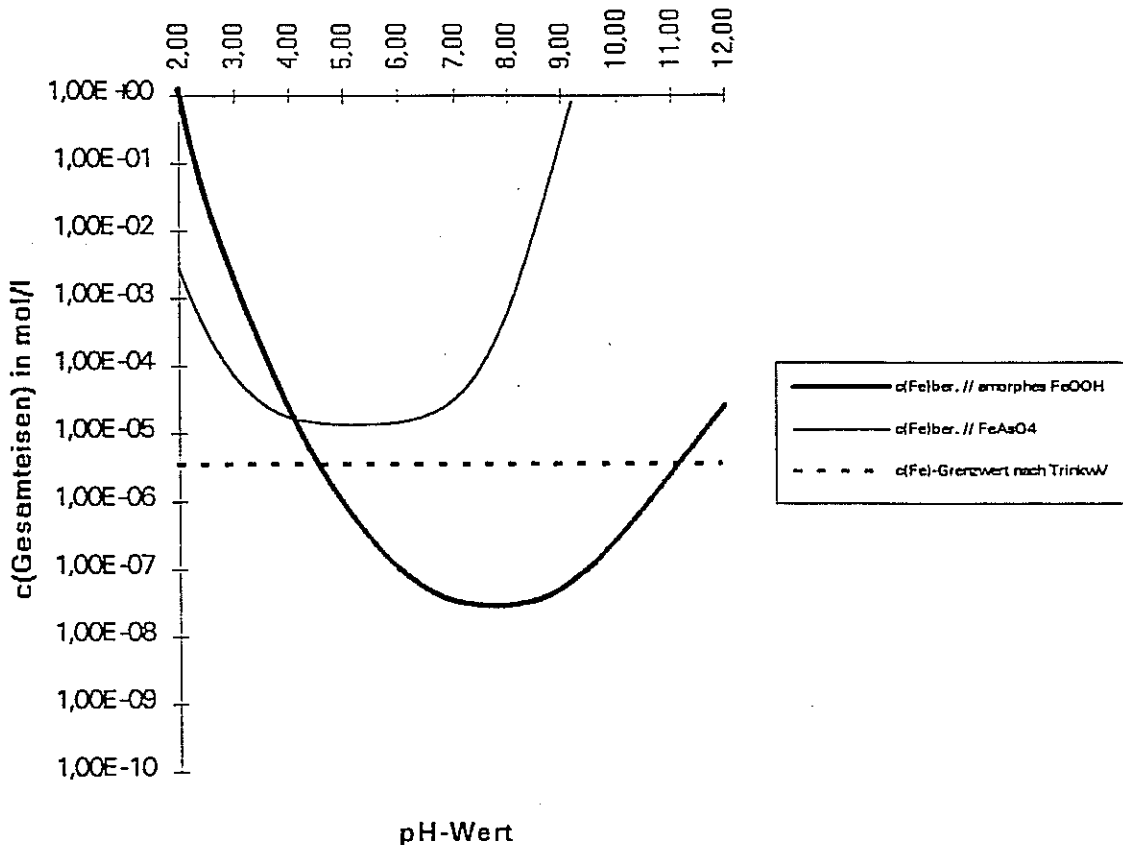


Abb. 2.1 Löslichkeitsdiagramm für Eisen(III)-Bodenkörper. Gleichgewichtskonzentration an gelöstem Eisen(III) in Abhängigkeit vom pH-Wert ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die  $\text{FeAsO}_4$ -Kurve wurde mit einer Gleichgewichtskonzentration von  $10 \text{ } \mu\text{g/l}$  As(V) berechnet.

In die Betrachtung einbezogen sind die für eine Arsenentfernung in Frage kommenden festen Verbindungen Eisen(III)-arsenat (Mechanismus: reine Fällung) und Eisen(III)-hydroxid (Mechanismus: adsorptive Bindung an reaktiven Hydroxyl-Oberflächengruppen), das bei der Bildung durch Flockungsprozesse eine amorphe Struktur aufweist. In der Berechnung sind die bekannten löslichen Eisenhydroxid-Komplexe berücksichtigt [4]. Das Löslichkeitsprodukt für amorphes Eisen(III)-hydroxid stammt aus [5]. Aus der Abbildung 2.1 läßt sich entnehmen, daß amorphes Eisen(III)-hydroxid in dem für die Trinkwasseraufbereitung relevanten pH-Bereich von 6 bis 8 vorliegen kann und die Löslichkeit des dreiwertigen Eisens kontrolliert. Durch Ausfällung von Eisen(III)-arsenat kann der Grenzwert für Arsen ( $10 \mu\text{g/l}$ ) bei gleichzeitiger Unterschreitung des Grenzwertes für Eisen ( $0.2 \text{ mg/l Fe}$ ) nicht eingehalten werden. Selbst eine Mitfällung kann aufgrund dieser Berechnungen ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis spricht für eine rein adsorptive Arsen(V)-Bindung an das bei der Flockung gebildete amorphe Eisen(III)-hydroxid.

In Abbildung 2.2 ist die analoge Berechnung für Eisen(II)-haltige Bodenkörper dargestellt. Im pH-Bereich von 6 bis 8 kann kein Feststoff vorliegen, der sowohl Eisen(II) als auch Arsen(V) enthält. Zudem dominiert der Eisen(II)-carbonat-Bodenkörper in diesem pH-Bereich die Eisen(II)-Löslichkeit. Das Vorliegen einer Fällung zur Erklärung der Arsen(V)-Bindung ist auch beim Einsatz von Eisen(II)-Salzen auszuschließen, die deshalb für eine direkte Arsen(V)-Entfernung nicht geeignet sind. Sie können jedoch durch eine Sauerstoffoxidation in Eisen(III) überführt werden und dann die o.a. adsorptive Arsenbindung ermöglichen.

Analoge Berechnungen zur Arsen(III)-Fällung können nicht durchgeführt werden, da schwerlösliche Eisen(III)-arsenat-Salze nicht bekannt sind. Deshalb ist auch in diesem Fall eine adsorptive Bindung des Arsen(III) an amorphes Eisen(III)-hydroxid anzunehmen.

Als Ergebnis der thermodynamischen Berechnungen ist davon auszugehen, daß es sich bei der Arsen(V)-Entfernung durch die Eisensalz-Flockung um einen adsorptiven Prozess handelt.

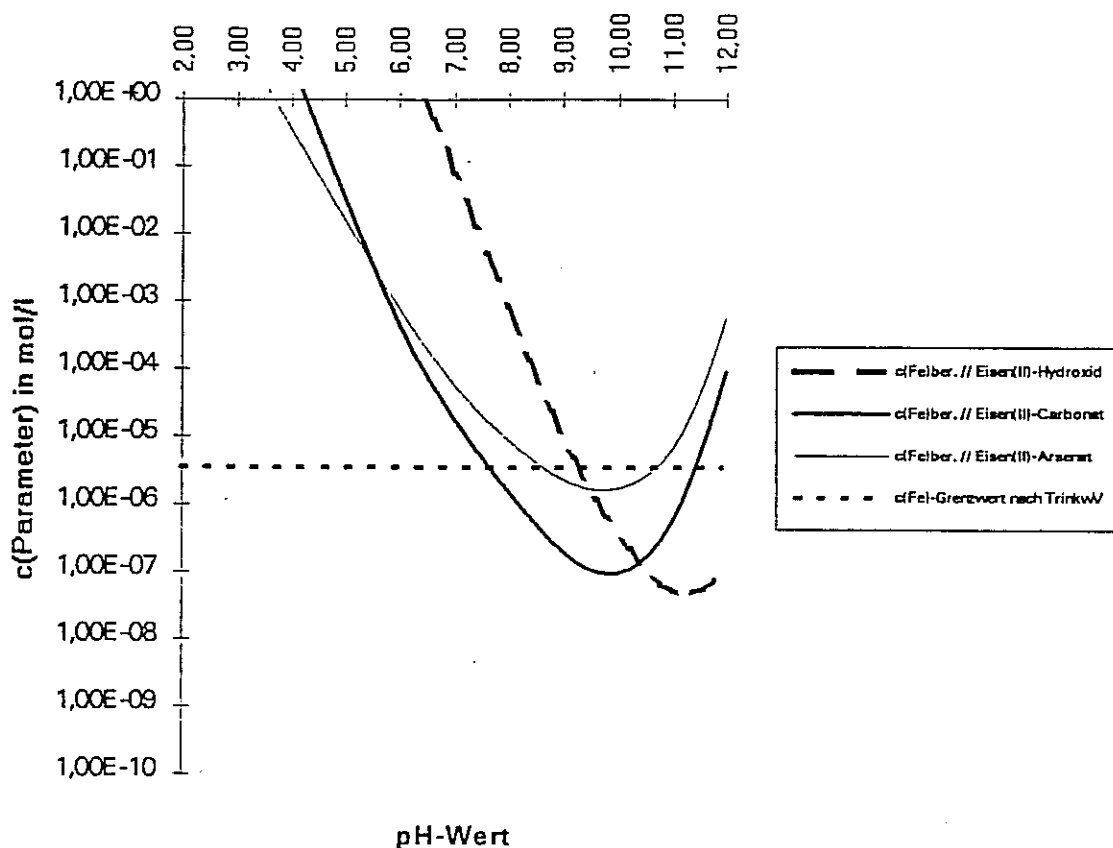


Abb. 2.2

Löslichkeitsdiagramm für Eisen(II)-Bodenkörper. Gleichgewichtskonzentration an gelöstem Eisen(II) in Abhängigkeit vom pH-Wert ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die Eisen(II)-arsenat-Kurve wurde mit einer Gleichgewichtskonzentration von  $10 \text{ } \mu\text{g/l}$  As(V) berechnet, die Eisen(II)-carbonat-Kurve mit einer Gleichgewichtskonzentration von  $3 \text{ mmol/l}$  anorganischem Kohlenstoff Ct.



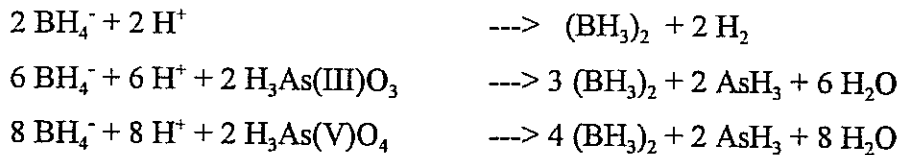
### 3      **UNTERSUCHUNGEN ZUR ADSORPTION, FLOCKUNG UND OXIDATION IM LABORMABSTAB**

Nach den o.a. theoretischen Überlegungen ist das amorphe Eisen(III)-hydroxid die Hauptkomponente des festen Endproduktes des Eisen(III)-Flockungsprozesses. Die ablaufende Reaktion ist eine Hydrolyse der starken Kationsäure Eisen(III). Die Entstehung einer kristallinen Eisen(III)-hydroxid-Modifikation (z.B. Goethit) ist beim Flockungsprozess nicht zu erwarten.

Die Löslichkeit des amorphen Eisen(III)-hydroxids ist aufgrund des Vorliegens löslicher Eisen(III)-hydroxo-Komplexe stark pH-Wert abhängig. Die Anwendbarkeit der Eisen(III)-Flockungsverfahren wird durch diese pH-Wertabhängigkeit eingeschränkt. Eine ausreichende Säurepufferung muß gegeben sein, damit ein gut abscheidbarer Feststoff gebildet und die Eisen(III)-Löslichkeit gering gehalten werden kann. Die geringste Löslichkeit findet sich bei einem pH-Wert von 7.8. Tolerable Eisen(III)-Konzentrationen (5 - 10 µg/l Fe) liegen im pH-Bereich von 6.5 bis 9 vor (vgl. Abb. 2.1).

Die Arseneliminierung durch Eisensalzdosierung erfaßt nur das Arsen(V), deshalb ist die analytische Unterscheidung zwischen Arsen(III) und Arsen(V) notwendig. Zu diesem Zweck wurde eine Analysenmethode zur getrennten Arsen(III)- und Arsen(V)-Bestimmung entwickelt. Die Methode beruht auf der Umsetzung des Arsens in der wässrigen Lösung zu gasförmigem Arsenhydrid, das atomabsorptionsspektroskopisch nachgewiesen wird. Dieses Vorgehen gewährleistet eine Abtrennung der Probenmatrix und somit eine hohe Selektivität und Empfindlichkeit.

Zur speziesselktiven Arsen-Analytik wird das unterschiedlich stark ausgeprägte Reaktionsvermögen der beiden Arsenspezies mit dem Hydrierungsmittel Natriumborhydrid ausgenutzt. Arsen(III) läßt sich auch bei niedrigen Natriumborhydridkonzentrationen schnell hydrieren, während Arsen(V) erst bei relativ hohen Natriumborhydridkonzentrationen zu Arsenhydrid umgesetzt wird. Es lassen sich folgende formale Reaktionsgleichungen angeben:



### Arsen(III)-Bestimmung

Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß bei einer Natriumborhydridkonzentration von 0.05 % in stark salzsaurem Milieu das Arsen(III) zu einem hohen Prozentsatz umgesetzt wird. Arsen(V) hingegen wird bei diesen Reaktionsbedingungen nur zu einem Anteil von 2 % erfaßt. Diese Interferenz ist so gering, daß sie erst bei hohen Arsen(V)-Konzentrationen berücksichtigt werden muß.

### Arsen(V)- und Gesamtarsen-Bestimmung

Selbst sehr hohe Natriumborhydridkonzentration von z.B. 2 % in stark salzsaurem Milieu vermögen das Arsen(V) nicht vollständig zu hydrieren, während Arsen(III) schon bei weit geringeren Natriumborhydridkonzentrationen vollständig umgesetzt wird. Zur Erfassung von Arsen(V) ist deshalb eine Vorreduktion zum leicht hydrierbaren Arsen(III) erforderlich. Als wirksames Reduktionsmittel hat sich ein Gemisch aus Kaliumjodid und Ascorbinsäure erwiesen. Beide Arsen-Spezies werden gleichrangig erfaßt. Die Arsen(V)-Konzentration ergibt sich aus der Differenz der Gesamtarsen- und der Arsen(III)-Konzentration.

Die analytische Methode weicht vom der des Deutschen Einheitsverfahrens (DEV) DIN 38405 Teil 18, D 18 ab. Eine speziesselktive Analyse ist nicht standardisiert.

### **3.1 Adsorption an synthetischem amorphem Eisen(III)-hydroxid**

Zur Ermittlung der Adsorption von Arsen(III) und Arsen(V) an amorphem Eisen(III)-hydroxid wurden die Abhängigkeit vom pH-Wert und der Einfluß der Konkurrenzadsorbate Orthophosphat und Hydrogencarbonat untersucht.

Das amorphe Eisen(III)-hydroxid wurde durch Titration einer sauren Eisen(III)-Salzlösung auf pH 8 mit 1 M Natronlauge hergestellt und eine Stunde gealtert. Anschließend erfolgte



die Einstellung der entsprechenden Arsen- und Konkurrenzionengehalte, des pH-Wertes und des Volumens. Die Proben wurden 24 Stunden geschüttelt, nach Ablauf dieser Zeit erfolgte eine pH-Wert-Nachstellung und weitere 24 Stunden auf dem Schüttler. Beendet wurde die Reaktion durch Membranfiltration (Celluloseacetat, Porengröße 0.45  $\mu\text{m}$ ).

In den Abbildungen ist eine Langmuir-Gleichung zur Anpassung gewählt, die besser an die experimentellen Daten angepaßt ist als die Freundlich'sche Adsorptionsisotherme.

### 3.1.1 Arsen(V)- und Arsen(III)-Adsorption ohne Konkurrenzioneneinfluß

Die starke pH-Abhängigkeit der Adsorptionsgleichgewichtseinstellung ist aus der Abb. 3.1 ersichtlich. Die Adsorption von Arsen(V) geht mit zunehmendem pH-Wert zurück, wobei die Höhe der Kurvenplateaus umgekehrt proportional zum pH-Wert ist.

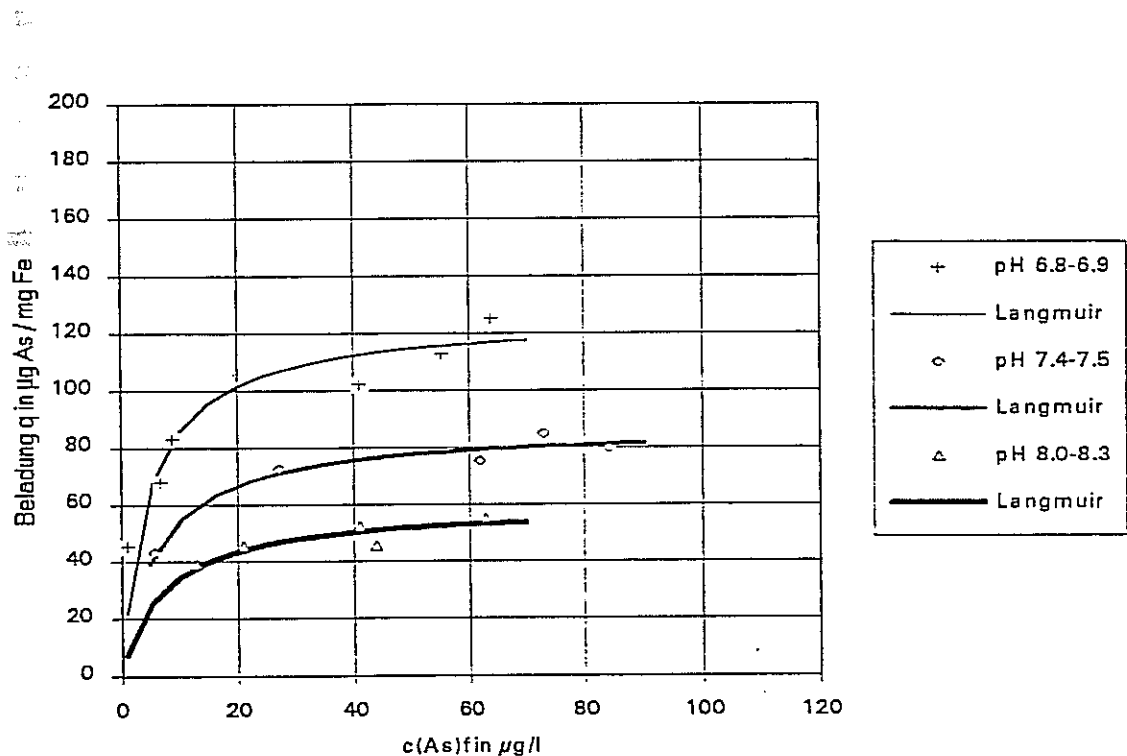
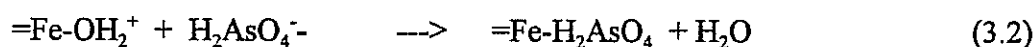
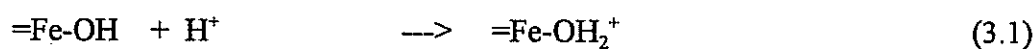


Abb. 3.1 Adsorption von Arsen(V) an amorphem Eisen(III)-hydroxid. Einfluß des pH-Wertes auf die Adsorption. (Probewasser: Deionat, T = 20 °C).

Die gute Anpassung der Daten an die Langmuir-Gleichung läßt den Schluß zu, daß die pH-abhängige Protonierung der Eisen(III)-hydroxo-Oberflächengruppen (Gleichung 3.1) der limitierende Faktor für die Bereitstellung reaktiver Oberflächenstellen zur Arsen(V)-Bindung (Gleichung 3.2) ist.



Analoge Sachverhalte sind auch für andere mehrprotonige Anionen-Adsorbate bekannt [6,7].

Für die Einhaltung des Arsen-Grenzwertes ist die erreichbare Beladungen  $q$  für Arsen(V)-Gleichgewichtskonzentrationen  $c(As)$  kleiner  $10 \mu\text{l As}$  entscheidend. Aus Abbildung 3.1 lassen sich für die Gleichgewichtskonzentration von  $10 \mu\text{g/l As}$  folgende pH-Wertabhängige Beladungen ablesen:

pH-Bereich	$q(c(As))f = 10 \mu\text{g/l As}$ [ $\mu\text{g As/mg Fe}$ ]
7.4 - 7.5	84
6.8 - 6.9	53
8.0 - 8.3	33

Die direkte Umsetzung dieser Ergebnisse in die Praxis ist nicht möglich, da die Beladung nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden bestimmt wurde.

Die pH-Wertabhängigen Adsorptionsisothermen der Arsen(III)-Adsorption sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

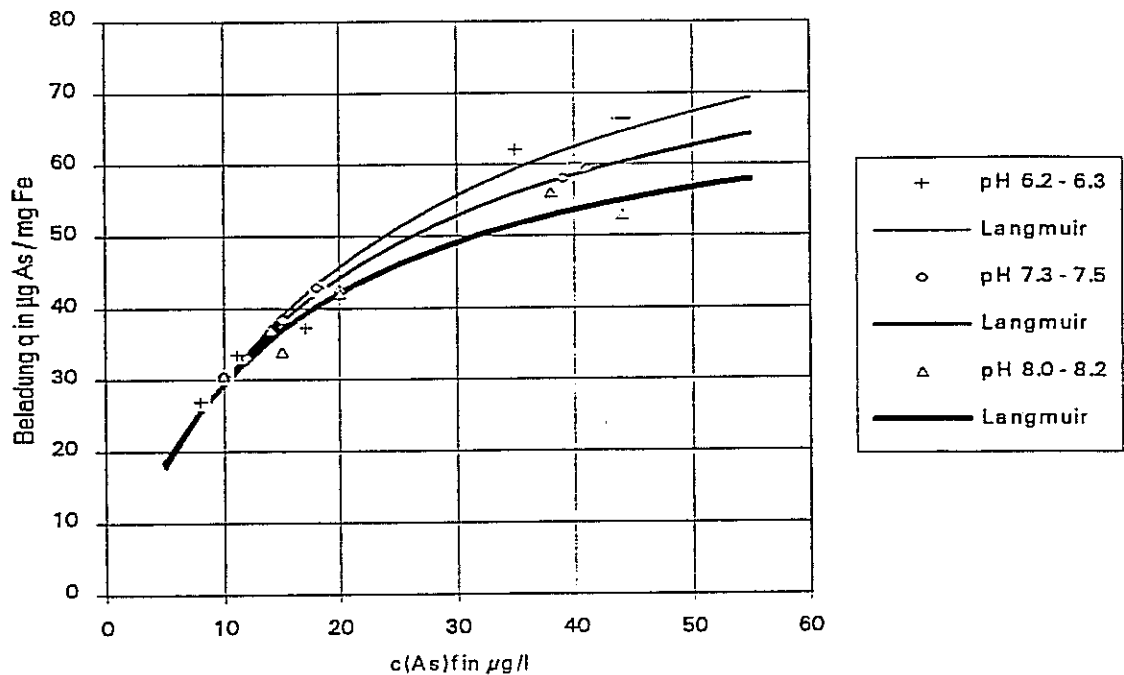


Abb. 3.2 Adsorption von Arsen(III) an amorphem Eisen(III)-hydroxid. Einfluß des pH-Wertes auf die Adsorption. (Probewasser: Deionat, T = 20 °C).

Im Vergleich zum Arsen(V) ist die pH-Abhängigkeit nur schwach ausgeprägt. Bei Arsen(III)-Gleichgewichtskonzentrationen  $c(As)_f$  unterhalb 10 µg/l As läßt sich keine pH-Abhängigkeit mehr feststellen. Für die Gleichgewichtskonzentration des Grenzwertes von 10 µg/l As ergibt sich für alle pH-Werte eine Beladung  $q$  von 30 µg As/mg Fe, für eine Gleichgewichtskonzentration  $c(As)$  von 50 µg/l As lauten die Beladungen:

pH-Bereich	$q(c(As))_f = 10 \text{ µg/l As}$ [µg As/mg Fe]
6.2 - 6.3	67
7.3 - 7.5	62
8.0 - 8.2	57

Auffällig ist, daß bei pH-Werten oberhalb 8 kein Unterschied zwischen der Arsen(III)- und der Arsen(V)-Isotherme mehr erkennbar ist. Dies spricht dafür, daß die Oberflächenprotonierung als Voraussetzung einer Arsen-Adsorption hier nicht mehr von entscheidender Bedeutung ist. Arsen(III) reagiert wie Arsen(V) mit den bereitstehenden Oberflächengruppen, obwohl es im Gegensatz zum Arsen(V) (hier dominiert  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) bei diesem pH-Wert hauptsächlich als undissoziierte arsenige Säure ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) vorliegt. Bei tieferen pH-Werten werden die Unterschiede gravierend. Die Arsen(V)-Adsorption verläuft deutlich besser als die Arsen(III)-Adsorption.

Für das Verfahrenskonzept der Arseneliminierung ergibt sich aufgrund dieser Befunde, daß Arsen(III) vor einer Bindung an Eisen(III)-hydroxid zum Arsen(V) oxidiert werden muß.

### 3.1.2 Arsen(V)-Adsorption mit Konkurrenzioneneinfluß

Orthophosphat und Arsen(V) sind in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich, so daß mit Interferenzen bei der Adsorption zu rechnen ist. Im Vergleich zum Orthophosphat, das sich meist nur in Spuren (Mikromol-Bereich) im Grundwasser findet, liegen die Hydrogencarbonatgehalte im Millimol-Bereich, so daß mit Einwirkungen auf die Arsen(V)-Adsorption zu rechnen ist, obwohl die Affinität des Hydrogencarbonats zur Eisen(III)-hydroxid-Oberfläche im Vergleich zum Orthophosphat weit weniger ausgeprägt sein dürfte. In Abbildung 3.3 läßt sich das Ausmaß der Konkurrenzreaktion erkennen. Das Hydrogencarbonat ist als anorganischer Kohlenstoff Ct ( $\text{Ct} \sim \text{c}(\text{CO}_2) + \text{c}(\text{HCO}_3^-)$ ) angegeben, weil diese Größe gegenüber pH-Wertänderungen invariant ist.

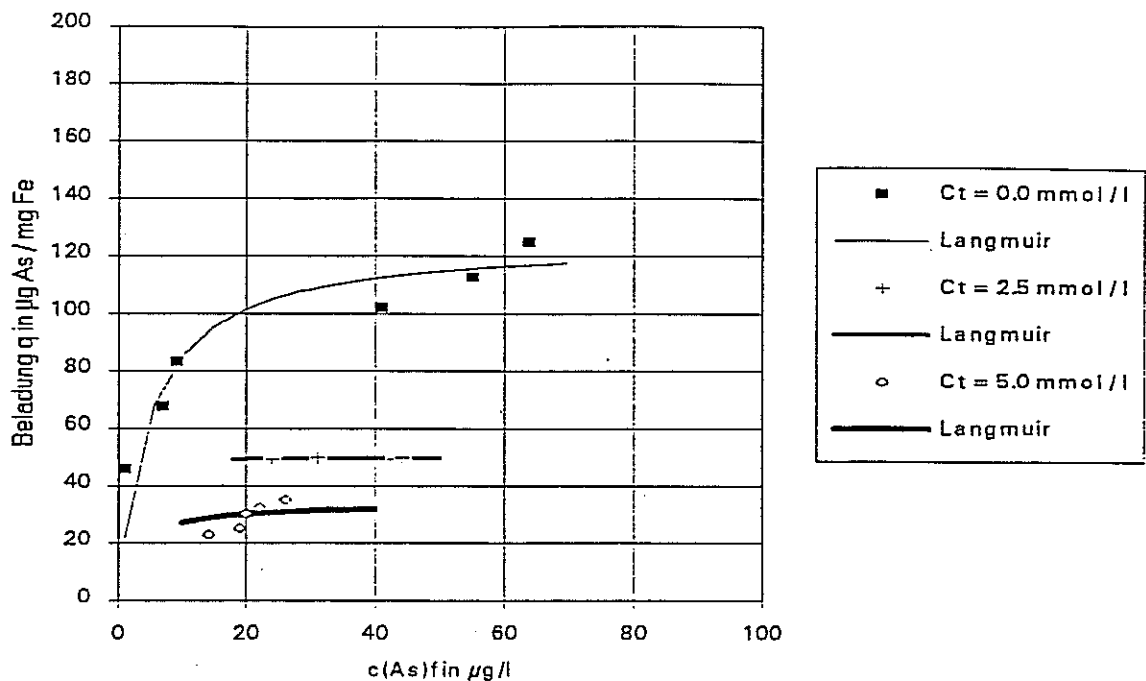


Abb. 3.3 Adsorption von Arsen(V) an synthetischem amorphem Eisen(III)-hydroxid. Einfluß von Konkurrenzen auf die Adsorption bei  $\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$ . (Probewasser Deionat + Hydrogencarbonat,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Mit zunehmendem  $C_t$  gehen die Arsen(V)-Beladungen deutlich zurück. Die Kurvenplateaus liegen deutlich niedriger und werden schon bei niedrigen Arsen(V)-Gleichgewichtskonzentrationen erreicht. Durch Hydrogencarbonat werden demnach Arsen(V)-Oberflächenbindungsstellen besetzt. Allerdings wird für diese Verdrängungsreaktion ein tausendfacher Überschuß an Konkurrenzadsorbat benötigt. Die Oberflächenreaktion des Hydrogencarbonats ist nicht sehr spezifisch. Ein  $C_t$  von  $2.5 \text{ mmol/l}$  verdrängt bei einer Arsen(V)-Gleichgewichtskonzentration von  $20 \text{ } \mu\text{g/l}$  As (ca.  $0.26 \text{ } \mu\text{mol/l}$ ) ca.  $45 \text{ } \mu\text{g}$  Arsen(V)/mg Fe von der Feststoffoberfläche.

Sehr viel spezifischer konkurriert im Vergleich dazu das Orthophosphat, wie aus Abbildung 3.4 zu ersehen ist. Hier sind die Isothermen in Abhängigkeit von der Konzentration an anorganischem Gesamtphosphor  $P_t$  ( $P_t \sim c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + c(\text{HPO}_4^{2-})$ ) aufgetragen.

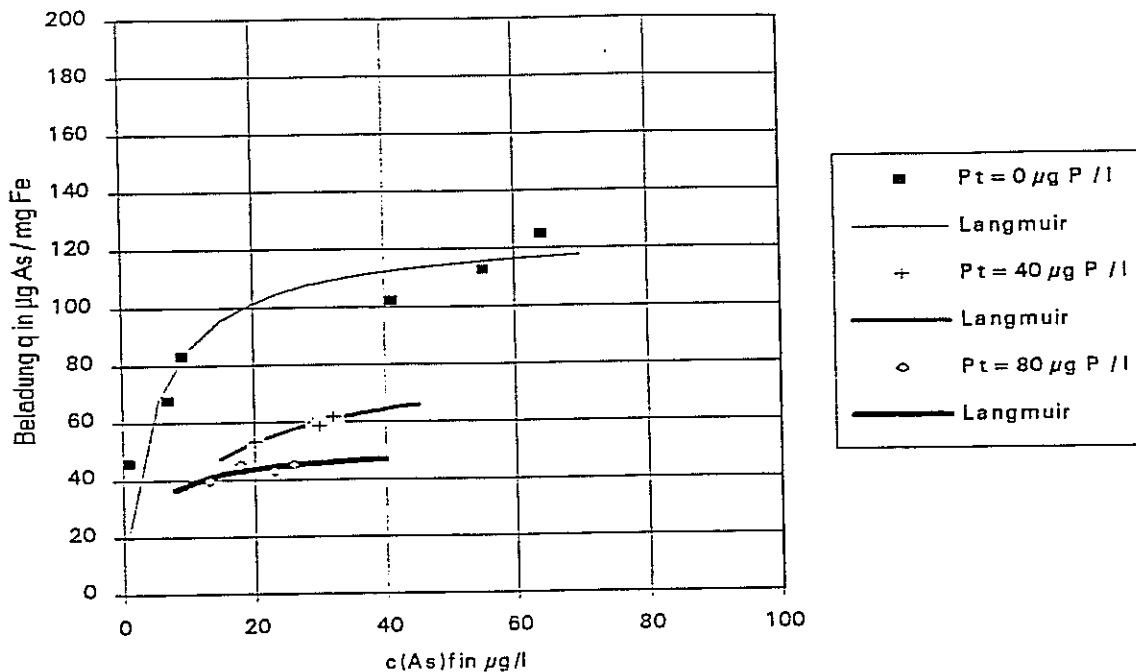


Abb. 3.4 Adsorption von Arsen(V) an synthetischem amorphem Eisen(III)-hydroxid. Einfluß von Konkurrenzionen auf die Adsorption bei  $\text{pH} = 7.0 \pm 0.2$ . (Probewasser Deionat + Orthophosphat,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Der Vergleich der Konkurrenzadsorption von Hydrogencarbonat und Orthophosphat zeigt, daß bei einer Arsen(V)-Gleichgewichtskonzentration von  $20 \text{ } \mu\text{g/l As}$  (ca.  $0.26 \text{ } \mu\text{mol/l}$ ) schon Spuren von Orthophosphat ( $82 \text{ } \mu\text{g/l P}$ ; ca.  $2.6 \text{ } \mu\text{mol/l}$ ) ausreichen, um etwa ebensoviel Arsen(V) von der Oberfläche zu verdrängen wie eine Hydrogenkonzentration  $C_t$  von  $2.5 \text{ mmol/l}$ . Die chemische Verwandtheit von Arsen(V) und Orthophosphat bewirkt, daß die Affinität zur Eisen(III)-hydroxid-Oberfläche für beide Moleküle in etwa gleich ist. Diese Konkurrenzadsorptionen sind bei der Auslegung der Eisensalzflockung unbedingt zu berücksichtigen.

Quantitative Aussagen über das konkrete Verhalten der Konkurrenzionen sind schwierig, da es sich bei den Oberflächenverdrängungsreaktionen um Gleichgewichtseinstellungen handelt. Da nicht bekannt ist, ob die Oberflächenbindungsstellen für jedes beliebige Adsorbat immer die gleichen sind, lassen sich Konkurrenzeffekte einzelner Adsorbate nicht zur Arsen(V)-Adsorption addieren. Weiterhin ist davon auszugehen, daß sich Konkurrenzadsor-

bate gegenseitig beeinflussen, was durch chemische Gleichgewichte kontrolliert wird, deren Stöchiometrie in der Regel nicht bekannt ist. Auf der anderen Seite sind Oberflächenreaktionen denkbar, die einer Arsen(V)-Adsorption förderlich sein können. In Frage kommen Kationenadsorptionen, die die Oberflächenbeschaffenheit zugunsten einer Arsen(V)-Bindung verändern könnten. Diese Effekte potenzieren sich durch jeden neu hinzukommenden oberflächenaktiven Wasserinhaltsstoff, so daß im konkreten Fall eine experimentelle Untersuchung notwendig ist.

### 3.2 Flockung mit Eisen(III)-Salzen

In Vorversuchen zeigte sich, daß der Flockenbildungsprozess sehr schnell beendet und eine Reaktionszeit bis zur Flockenabtrennung von 2 Sekunden ausreichend ist. Allerdings ist das Partikelspektrum und damit die Filtrierbarkeit (Trennschärfe) der erzeugten Flocken stark pH-Wertabhängig, was die Anwendung dieser Methode auf einen bestimmten pH-Wertbereich beschränkt.

Zur Charakterisierung der pH-Wertabhängigkeit wurden analog zu den Adsorptionsversuchen Flockungsversuche in einer Laborflockungsanlage durchgeführt. Die Eisen(III)-Lösung und die Probelösung wurden zusammengeführt, die Reaktion lief in einer nachgeschalteten Reaktionsschleife ab. Die Reaktionszeit konnte durch Variation der Schleifenlänge und des Schlauchdurchmessers variiert werden. Beendet wurde die Reaktion mit einer nachgeschalteten Membranfiltration.

Die erhaltenen "pH-Isothermen" beschreiben kein Adsorptionsgleichgewicht, da die verfahrenstechnischen Bedingungen der Flockenerzeugung und -alterung mit einfließen. Der Begriff "Isotherme" steht für die zu den Adsorptionsversuchen an amorphem Eisen(III)-hydroxid analoge Darstellung der Ergebnisse.

### 3.2.1 Arsen(V)- und Arsen(III)-Bindung ohne Konkurrenzeneinfluß

Die Flockung der arsenhaltigen wässrigen Lösungen (Deionat, Ct 1 mmol/l) wurde mit Eisen(III)-chlorid im Labormaßstab bei 20 °C durchgeführt und die Reaktion nach 8 Sekunden durch Membranfiltration (10 nm Pore) abgebrochen.

Die Arsenbindung an die Flocke ist in Analogie zur reinen Adsorption an amorphem Eisen(III)-hydroxid sehr stark von der Oxidationsstufe des Arsens abhängig. Aus Abbildung 3.5 ist zu ersehen, daß bei vergleichbaren pH-Werten die Arsen(V)-Bindung selbst bei einem hohen ungünstigen pH-Wert von 8 noch sehr viel besser ist als die des Arsen(III).

Versuchsbedingungen zu Abb. 3.5

Arsenspezies	: Arsen(V) u. Arsen(III)
Probewasser	: Deionat, Ct = 1 mmol/l
Flockungsmittel	: Eisen(III)-chlorid-Lösung
Reaktionszeit	: 8 Sekunden
Temperatur	: 20 °C

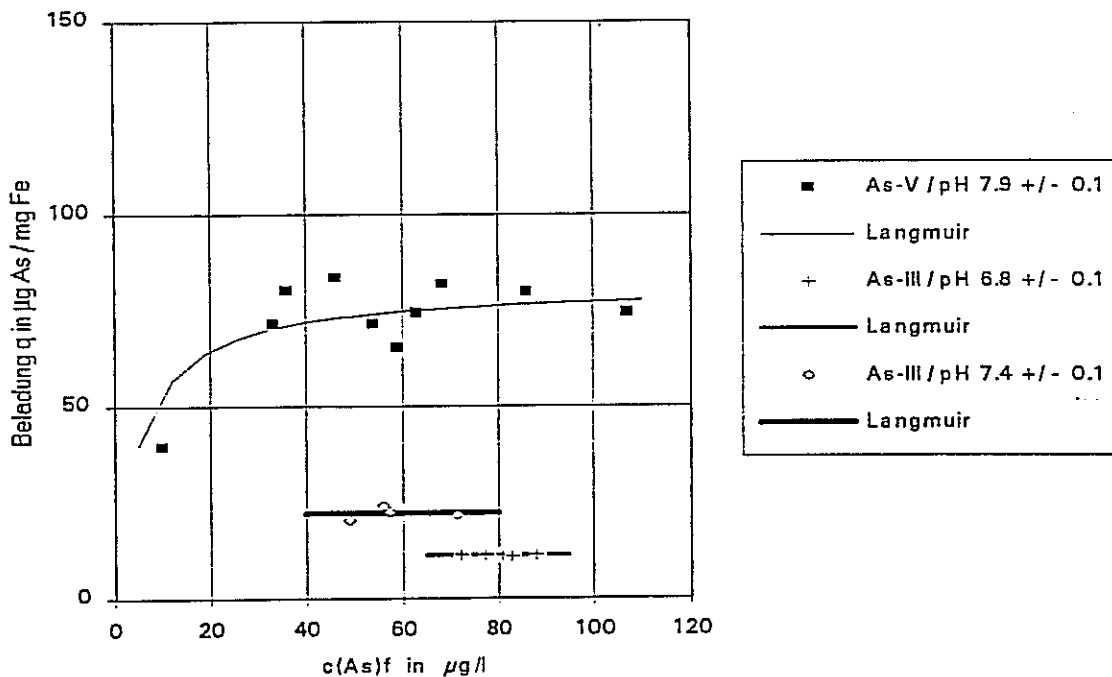


Abb. 3.5 Flockung von arsenhaltigen Lösungen mit Eisen(III)-Salzen (T = 20 °C). Vergleich der Arsen(V)- und Arsen(III)-Bindung.



Die durch Flockung erreichten Arsen(III)-Beladungen sind mit den adsorptiv erhaltenen vergleichbar (s. Abb. 3.2). Die Adsorption führt in diesem Fall sogar zu etwas besseren Resultaten.

Ein ganz anderes Bild ergibt sich beim Arsen(V). Die durch Flockung erreichbaren pH-Wertabhängigen Beladungen sind mehr als doppelt so groß wie die der reinen Adsorption wie aus einem Vergleich der Abbildung 3.1 mit der Abbildung 3.6 zu ersehen ist.

#### Versuchsbedingungen zu Abb. 3.6

Arsenspezies : Arsen(V)  
 Probewasser : Deionat, Ct = 1 mmol/l  
 Flockungsmittel : Eisen(III)-chlorid-Lösung  
 Reaktionszeit : 8 Sekunden  
 Temperatur : 20 °C

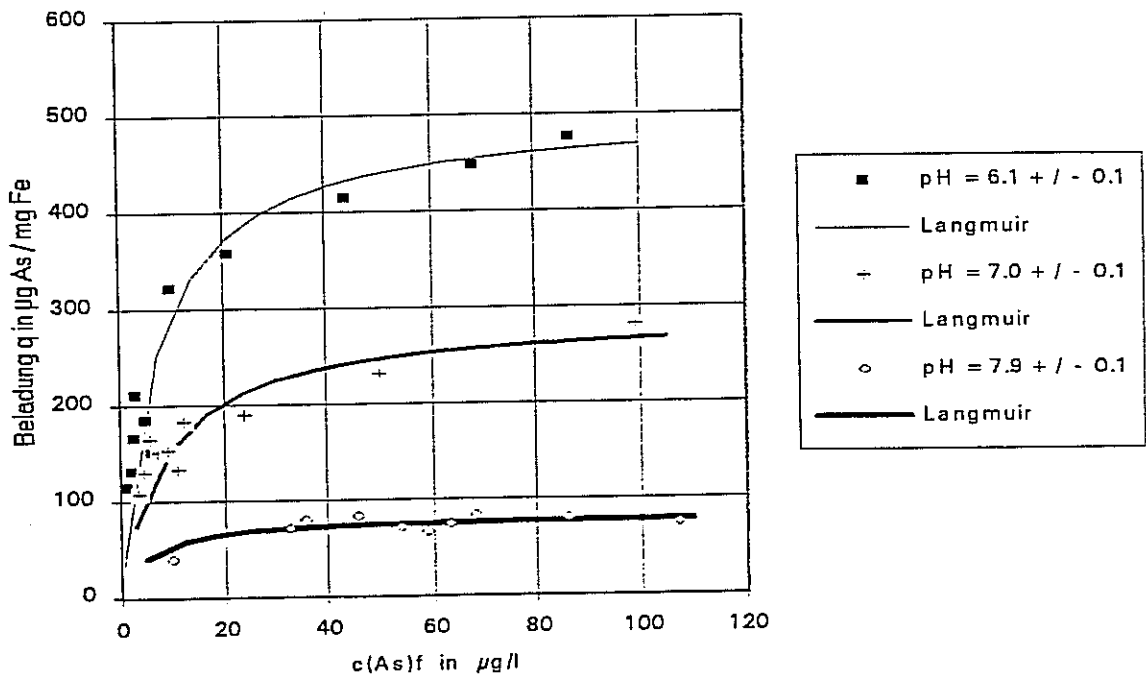
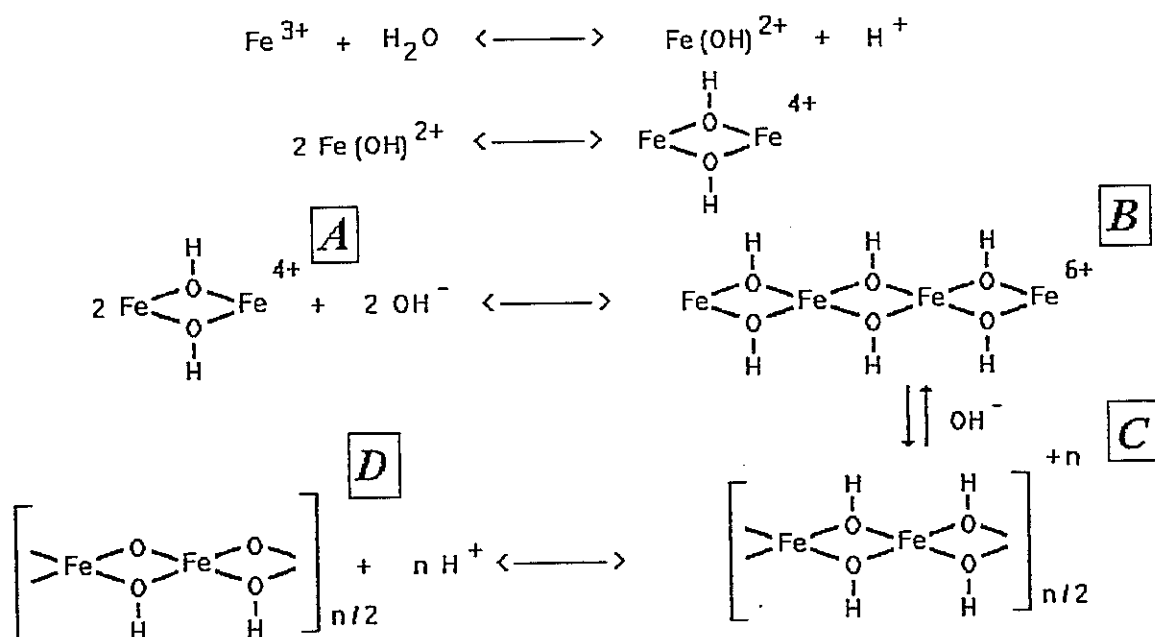


Abb. 3.6 Flockung von arsenhaltigen Lösungen mit Eisen(III)-Salzen (T = 20 °C). pH-Abhängigkeit der Arsen(V)-Bindung.

Bei der Arsen(III)-Bindung handelt es sich um eine recht langsame Reaktion, die mit der Bildungsreaktion der Eisen(III)-hydroxid-Partikel nicht gekoppelt zu sein scheint. Durch den Flockungsvorgang werden keine über die Adsorptionsplätze hinausgehenden Bindungsstellen für das Arsen(III) geschaffen. Die Reaktionszeit von 8 Sekunden ist nicht ausreichend, um alle verfügbaren Oberflächenplätze zu belegen. Da das Arsen(III) im betrachteten pH-Wertbereich undissoziiert als arsenige Säure ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) vorliegt, kann von ladungsbedingten reaktionskinetischen Auswirkungen abgesehen werden.

Die deutliche Verbesserung der Beladungen und die Schnelligkeit der Bindungsreaktion im Falle des Arsen(V) lassen sich durch eine Kopplung dieser Reaktion mit der Bildungsreaktion von amorphem Eisen(III)-hydroxid erklären. Eine wichtige Rolle spielt der pH-Wertabhängige Ladungszustand der Arsen(V)-Spezies. Bei den betrachteten pH-Werten liegt das fünfwertige Arsen als  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  und  $\text{HAsO}_4^{2-}$  vor.

Die Bildungsreaktion von amorphem Eisen(III)-hydroxid ist eine Polymerisation der kationischen Eisenhydroxo-Monomere, die bei der Hydrolyse des Eisen(III) gebildet werden. Der formale Reaktionsablauf ist dem folgenden Schema zu entnehmen.



Bei der Synthesereaktion von amorphem Eisen(III)-hydroxid treten als Zwischenprodukte reaktive kationische Eisenhydroxo-Verbindungen auf. Aufgrund der Versuchsergebnisse ist anzunehmen, daß das anionische fünfwertige Arsen mit diesen Zwischenverbindungen zu reagieren vermag. Die beobachtete Schnelligkeit der Reaktion ist nicht zuletzt auf eine elektrostatische Attraktion der Reaktanten zurückzuführen.

Reagiert das Arsen(V) bevorzugt mit den schon höher molekularen Verbindungen (z.B. C), so kann auch in diesem Fall von einer Adsorptionsreaktion gesprochen werden, da diesen Verbindungen durchaus ein partikulärer Charakter zugesprochen werden kann. Durch den Fortgang der Polymerisationsreaktion kann es zu Arsen(V)-Einschlüssen kommen. Denkbar ist auch ein Weiterwachsen der Feststoffpartikel über die Ausbildung von Arsen(V)-Brücken zwischen den Polymerteilchen. Diese Prozesse beschreiben die Ausbildung sog. "innerer Oberflächen". Eine innere Oberfläche ist immer dann gegeben, wenn ein direkter Kontakt mit der wässrigen Lösung auszuschließen ist.

Findet dagegen die Reaktion hauptsächlich mit den Verbindungen A oder B statt, so ist dieser Vorgang eher als Co-Polymerisationsreaktion zu betrachten. Arsen(V) tritt dabei an die Stelle von Hydroxidionen und verbindet an deren Stelle die Eisen(III)-Atome. Die ausschließliche Reaktion mit Oberflächengruppen findet am fertigen Polymerisat (D) statt, dessen Oberfläche je nach pH-Wert unterschiedlich geladen ist.

Den beiden Vorgängen (A, B) ist gemeinsam, daß sie zu einer Erhöhung der durch eine ausschließliche Oberflächenadsorption am fertigen Polymerisat (D) zur Verfügung gestellten spezifischen Oberfläche für die Arsen(V)-Bindung führen. Aus den erhaltenen Daten ist von einer Verdoppelung der zur Verfügung stehenden spezifischen Oberfläche auszugehen.

Da auch im Falle von Arsen(V)-Einschlüssen Adsorptionsreaktionen die treibende Kraft sein können, wird im folgenden auch bei der Flockung von einem vornehmlich adsorptiven Bindungsmechanismus ausgegangen. Dafür spricht auch, daß sich die gemessenen Eisenfiltratkonzentrationen sehr gut mit dem Löslichkeitsdiagramm für amorphes Eisen(III)-hydroxid zur Deckung bringen lassen. Der durch die Flockung erzeugte Feststoff besteht demnach zum Großteil aus Eisen(III)-hydroxid, das die Eisenlöslichkeit kontrolliert,

während das Arsen(V) als "Verunreinigung" zu betrachten ist.

Das wichtigste Ergebnis im Hinblick auf eine Verfahrenskonzeption zur Arsenentfernung durch Eisen-Salz-Flockung ist, daß sich Arsen(V) im Vergleich zum Arsen(III) deutlich besser ausflocken läßt. Um gleiche Arsenfiltratkonzentrationen zu erreichen sind im Fall von Arsen(III) wesentlich höhere Eisendosierungen erforderlich. Ist Arsen(III) in relevanten Mengen im Rohwasser enthalten, muß der Flockung deshalb eine Oxidationsstufe vorgeuschaltet werden.

### 3.2.2 Arsen(V)-Bindung mit Konkurrenzioneneinfluß

Analog zu den Adsorptionsuntersuchungen wurde der Einfluß von Hydrogencarbonat und Orthophosphat auf die Arsen(V)-Bindung beim Flockungsprozess untersucht. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.7 und 3.8 dargestellt.

Versuchsbedingungen zu	Abb. 3.7	Abb. 3.8
Arsenspezies	:Arsen(V)	Arsen(V)
Probewasser	:Deionat	Deionat
Konkurrenzion	:Ct = 1-10 mmol/l	Pt = 0-200 mmol/l
Flockungsmittel	:Fe(III)chlorid	Fe(III)chlorid
Reaktionszeit	:8 Sekunden	8 Sekunden
Temperatur	:20 °C	20 °C
pH-Wert	:7.1 +/- 0.2	6.9 +/- 0.2

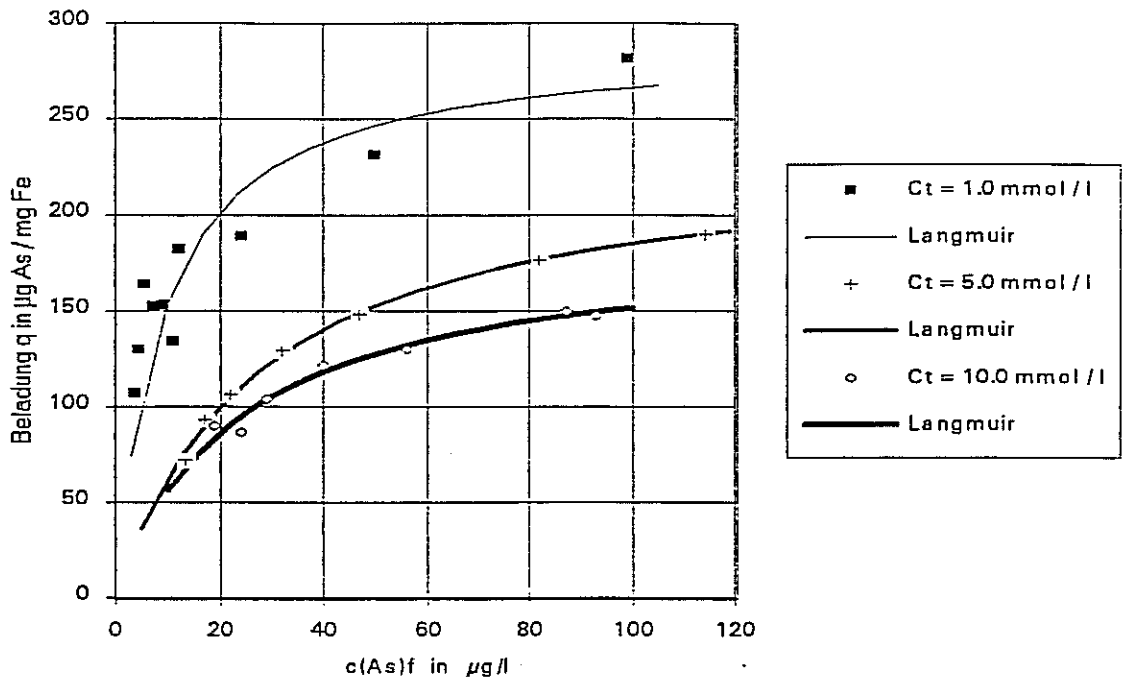


Abb. 3.7 Flockung von arsenhaltigen Lösungen mit Eisen(III)-Salzen. Einfluß von anorganischem Kohlenstoff ( $C_t$ ) auf die Arsen(V)-Bindung.

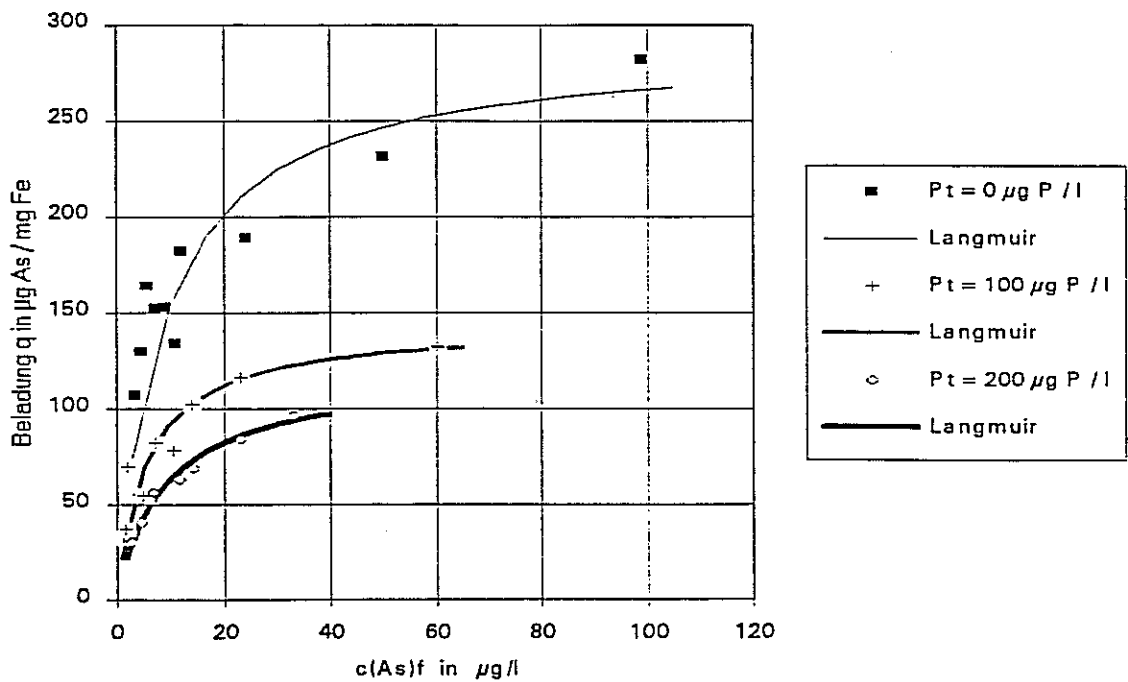


Abb. 3.8 Flockung von arsenhaltigen Lösungen mit Eisen(III)-Salzen. Einfluß von Orthophosphat ( $P_t$ ) auf die Arsen(V)-Bindung.

Der Vergleich der Abbildung 3.7 (Flockung) mit der Abbildung 3.3 (Adsorption an Eisen(III)-hydroxid) zeigt, daß die Arsen(V)-Flockung bei höheren Hydrogencarbonatgehalten unempfindlicher reagiert, d.h. die Beladung weniger stark abnimmt, als die einer reinen Adsorption. Dieser Befund stärkt die Ansicht, daß das Arsen(V) nicht nur an der Grenzfläche der Flocke gebunden wird, sondern auch an "inneren Oberflächen".

Die Konkurrenz durch Orthophosphat ist aus Abbildung 3.8 zu ersehen. Die Reaktionen mit dem Flockungsmittel dürften denen des Arsen(V) stark ähneln, da die Protolysekonstanten der Arsen- und Phosphorsäure fast gleich sind. Aufgrund seiner geringeren Größe ist das Orthophosphat beim Wettbewerb um das Flockungsmittel im Vorteil und es ist auch in der Lage, "innere Oberflächen" zu besetzen.

Zur Bemessung der Flockungsmitteldosierung empfiehlt es sich, im Rohwasser vorhandene Orthophosphatkonzentrationen in Arsen(V)-Konzentrationsäquivalente umzurechnen und diese zur Arsen(V)-Konzentration zu addieren.

### **3.3 Oxidation von Arsen(III)**

Die Trinkwasserverordnung [8] schränkt die zur Oxidation zugelassenen Mittel ein. Unter dem Aspekt der Wirtschaftlichkeit, Betriebssicherheit und der Nachrüstbarkeit in bestehenden Anlagen wurden die Oxidationsmittel Kaliumpermanganat und Wasserstoffperoxid favorisiert.

Bei der Untersuchung der Wirksamkeit einiger Großanlagen, die neben Eisen und Mangan auch Arsen(III) im Rohwasser enthielten, stellte sich heraus, daß Arsen(III) vollständig zu Arsen(V) oxidiert wurde. Verantwortlich dafür war der amorphe Mangandioxid-Belag der Filterkörner. Mangandioxid ist als ein starkes Oxidationsmittel bekannt. Da sich durch den Einsatz eines festen Oxidationsmittels neue verfahrenstechnische Möglichkeiten ergeben, wurde dieser oxidativ wirkende Quarzsandbelag, im folgenden QS/MnOx genannt, in die Untersuchungen zur Arsen(III)-Oxidation einbezogen.

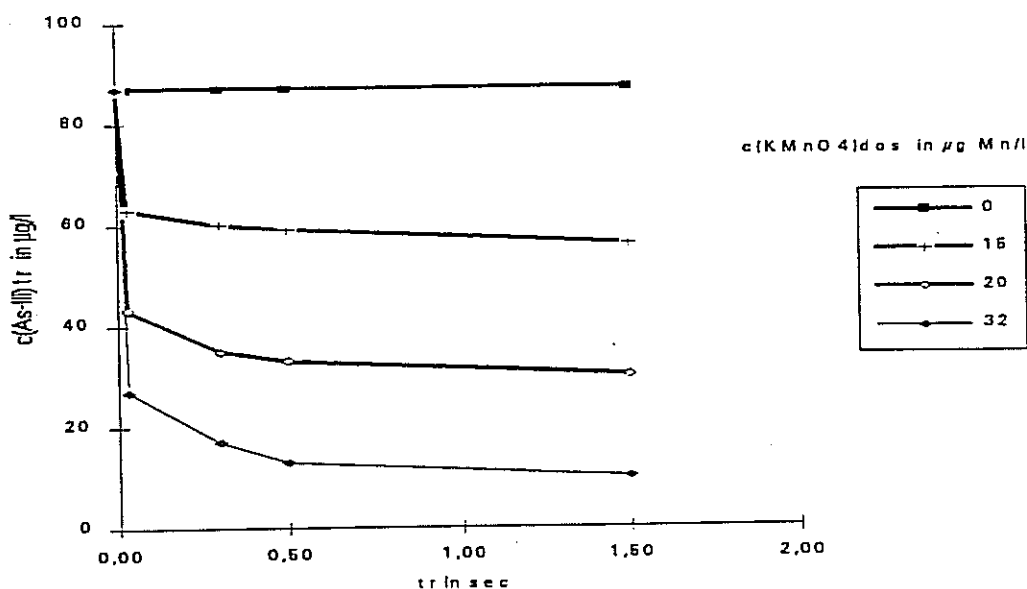
Gleichfalls wurde durch die Untersuchungen an bestehenden großtechnischen Anlagen bestätigt, daß Sauerstoff allein nicht in der Lage ist, Arsen(III) in verfahrenstechnisch sinnvollen Zeiten zu oxidieren.

### 3.3.1 Oxidation mit Kaliumpermanganat

Das Kaliumpermanganat ist für die Arsen(III)-Oxidation sehr gut geeignet. Es genügen sehr geringe Mengen, um die in natürlichen Grundwässern üblicherweise vorkommenden Arsen(III)-Gehalte zu oxidieren. Wie aus Abbildung 3.9 zu ersehen ist, verläuft die Oxidationsreaktion sehr schnell und vollständig. Nach ca. 1 Sekunde ist die Reaktion abgeschlossen. Die Einstellung eines chemischen Gleichgewichtes kann nicht beobachtet werden. Im trinkwasserrelevanten pH-Wertbereich von 6 bis 8 ist keine pH-Wertabhängigkeit der Oxidationsreaktion zu erkennen.

Versuchsbedingungen zu Abb. 3.9

Versuchsmaßstab : Laborapparatur  
 Arsenspezies : Arsen(III)  
 Probewasser : Garchinger Trinkwasser  
 Reaktionsabbruch : salzsaure Eisen(II)-Lösung



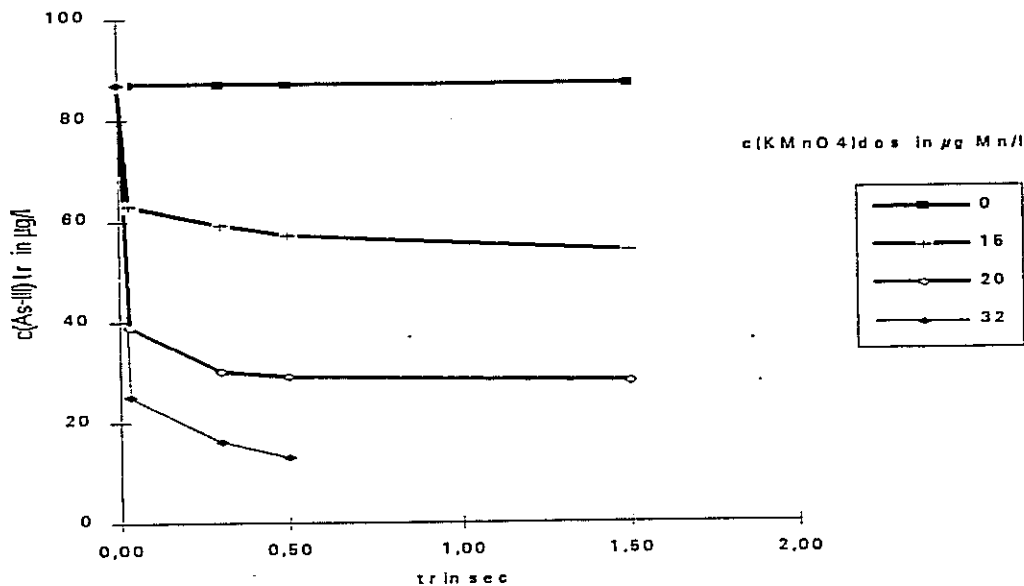


Abb. 3.9 Arsen(III)-Oxidation mit Kaliumpermanganat ohne Konkurrenzioneneinfluß in Abhängigkeit von der Kaliumpermanganatmenge und vom pH-Wert.  
 oben : pH 6.0 +/- 0.1  
 unten : pH 7.8 +/- 0.1

Zur Klärung der Stöchiometrie der vorliegenden Oxidationsreaktion wurde der Einfluß unterschiedlicher Konzentrationsverhältnisse von Arsen(III) zu Kaliumpermanganat untersucht. In Abbildung 3.10 ist die Konzentration an oxidiertem Arsen(III) gegen die Kaliumpermanganat-Konzentration aufgetragen.

Versuchsbedingungen zu Abb. 3.10

Versuchsmaßstab : Laborapparatur  
 Arsenspezies : Arsen(III)  
 Probewasser : Garchinger Trinkwasser  
 pH-Wert : 7.3 +/- 0.1



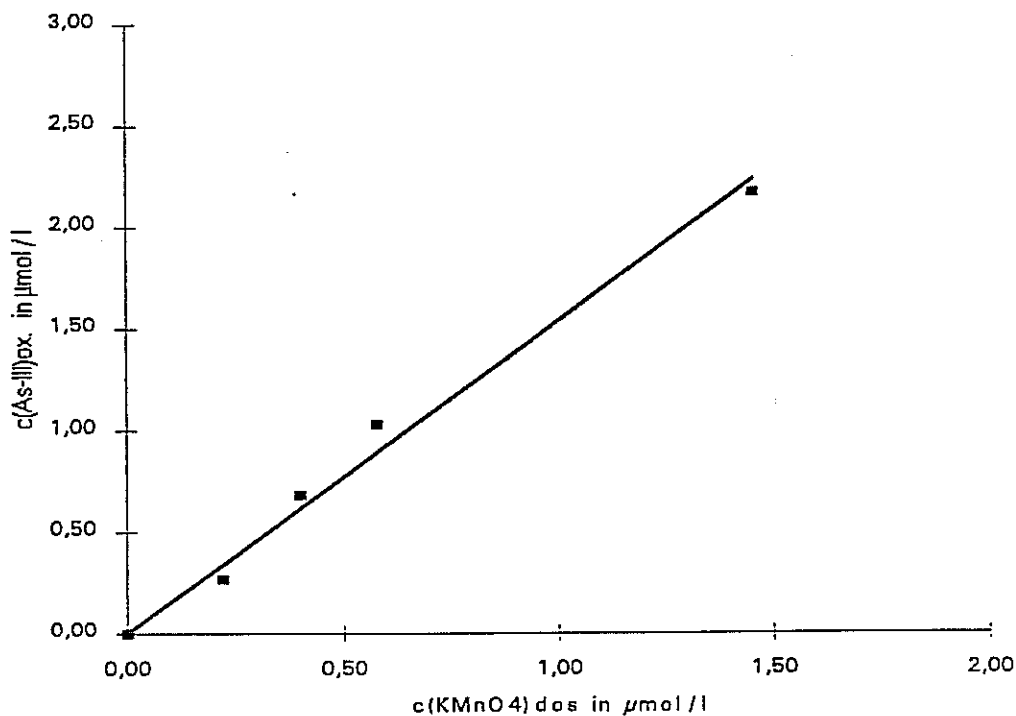
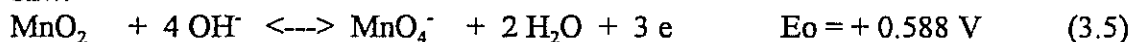
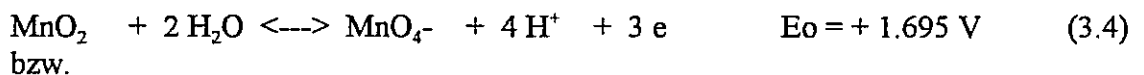
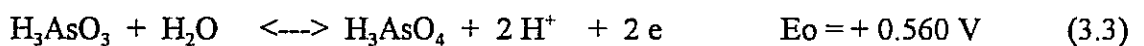
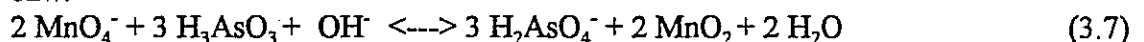
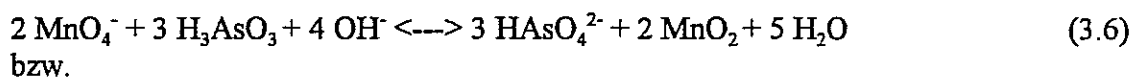


Abb. 3.10 Arsen(III)-Oxidation mit Kaliumpermanganat ohne Konkurrenzioneneinfluß.

Ein Mol Kaliumpermanganat oxidiert 1.5 Mol Arsen(III), das entspricht den Redox-Halbreaktionsgleichungen 3.3 und 3.4 bzw. 3.5 und der Gesamtgleichung 3.6 bzw 3.7.



Die Gesamtreaktion ist den folgenden alternativ einsetzbaren Gleichungen zu entnehmen.



Bei der Oxidation mit Kaliumpermanganat werden maximal 3 Elektronen pro Kaliumpermanganatmolekül aufgenommen (wichtig zur Dosisberechnung) und es wird ein partikuläres

Reaktionsprodukt ( $\text{MnO}_2$ ) gebildet, das filtrativ entfernt werden muß. Unter Zugrundelegung der o.a. Reaktionsstöchiometrie kann durch die analytische Ermittlung der Arsen(III)-Konzentration die Dosismenge Kaliumpermanganat berechnet werden. Andere Wasserinhaltsstoffe, die durch Kaliumpermanganat oxidiert werden, müssen zusätzlich berücksichtigt werden. Z.B. können die in reduzierten Grundwässern anzutreffenden zweiwertigen Eisen- und Manganionen mit Kaliumpermanganat reagieren und zum Arsen(III) in Konkurrenz treten.

In Tabelle 3.1 sind Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung zum Verhalten von Arsen(III), Eisen(II) und Mangan(II) dargestellt. Der Einfluß der Konkurrenzen wurde sowohl für jedes einzelne Ion als auch in Kombination untersucht. Als Reaktionszeit ( $t_r$ ) wurden 10 Sekunden gewählt, um die vollständige Oxidation sicherzustellen.

Versuchsbedingungen zu Tab. 3.1

Probewasser : Garchinger Trinkwasser  
 $c(\text{KMnO}_4)$ -Dosierung : 80  $\mu\text{g/l Mn}$   
 Reaktionsabbruch : salzsaure Eisen(II)-Lösung  
 Reaktionszeit  $t_r$  : 10 sec

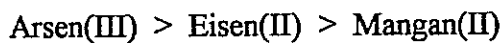
$c(\text{As-III})$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c(\text{Eisen (II)})$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c(\text{Mangan (II)})$ [ $\mu\text{g/l}$ ]	$c(\text{As-III})t_r$ [ $\mu\text{g/l}$ ]
240	-	-	72
240	-	500	126
240	-	1200	129
240	1100	-	180
240	1100	500	183
240	1100	1200	186

Tab. 3.1 Konkurrenzverhalten von Eisen(II)- und Mangan(II)-Ionen bei der Arsen(III)-Oxidation durch Kaliumpermanganat.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- bei Abwesenheit der Konkurrenzionen verläuft die Oxidation stöchiometrisch.
- Mangan(II)-Ionen und Eisen(II)-Ionen beeinflussen die Arsen(III)-Oxidation negativ, ohne sie jedoch selbst bei hohem Überschuß gänzlich unterbinden zu können.
- Die negative Beeinflussung der Eisen(II)-Ionen ist wesentlich stärker als die der Mangan(II)-Ionen.
- Treten Eisen(II)- und Mangan(II)-Ionen in gleichen molaren Konzentrationen in Konkurrenz, so ist der Einfluß der Mangan(II)-Ionen vernachlässigbar.

Folgende Affinitätsreihenfolge für das Oxidationsmittel Kaliumpermanganat ist ableitbar:



Um das Reaktionsverhalten der "Konkurrenzoxidation" zu untersuchen, wurde die Arsen(III)-Oxidationskinetik in Abhängigkeit von der Eisen(II)-Konzentration aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.11 dargestellt.

Versuchsbedingungen zu Abb. 3.11

Versuchsmaßstab	: Laborapparatur
Probewasser	: Garchinger Trinkwasser
pH-Wert	: 7.3 - 7.4
KMnO <sub>4</sub> -Dosierung	: 80 µg/l Mn
Reaktionsabbruch	: salzsaure Eisen(II)-Lösung

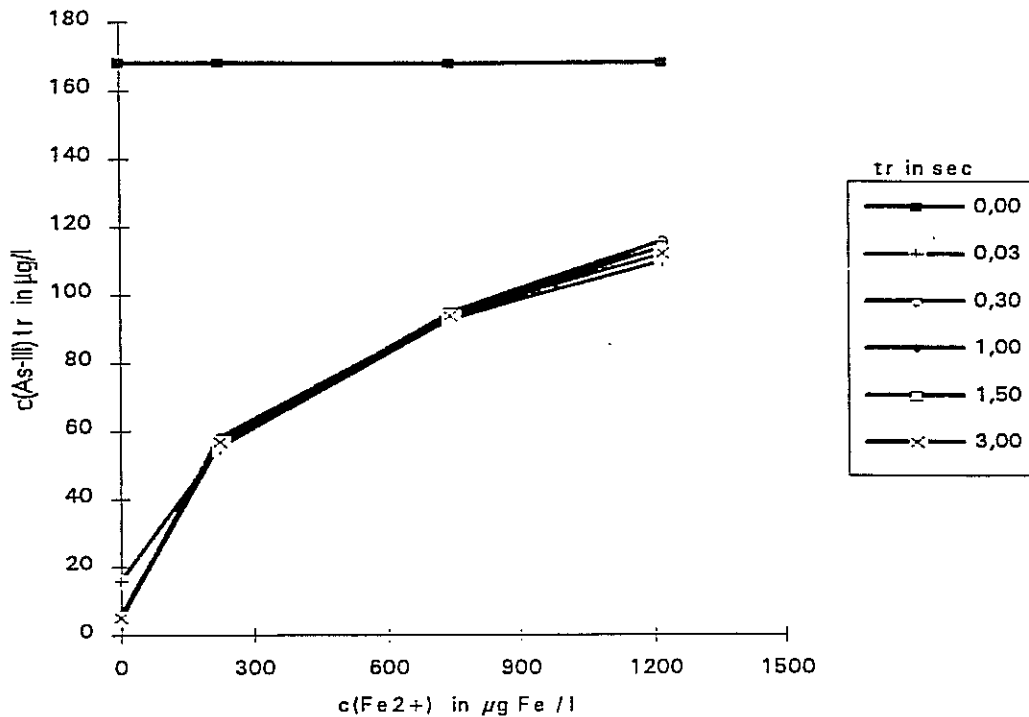


Abb. 3.11 Arsen(III)-Oxidation mit Kaliumpermanganat.  
Einfluß des Konkurrenzions Eisen(II).

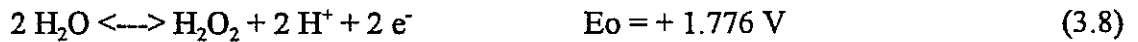
Erwartungsgemäß wird mit steigendem Eisen(II)-Gehalt immer weniger Arsen(III) oxidiert. Daraus ergibt sich, daß verfahrenstechnisch eine schnelle und vollständige Verteilung des Oxidationsmittels im Wasserstrom sicherzustellen ist, damit das Oxidationsmittel vorrangig Arsen(III) oxidiert und nicht die Konkurrenzionen.

Zusammenfassend ist das Oxidationsmittel Kaliumpermanganat positiv zu beurteilen.

- Eine vollständige Arsen(III)-Oxidation ist möglich.
- Die größten Konkurrenzeffekte sind bei Anwesenheit von Eisen(II) zu erwarten.  
Die Konkurrenzreaktion ist gegebenenfalls durch eine Dosiserhöhung zu kompensieren.
- Durch eine verfahrenstechnische Optimierung der Einmischung ist sicherzustellen, daß die stöchiometrisch erforderliche Minimaldosis nicht überschritten werden muß.

### 3.3.2 Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Die Oxidationskraft von Wasserstoffperoxid sollte nach der Redox-Halbreaktion (s. Gleichung 3.8) ausreichend sein, um Arsen(III) vollständig zu Arsen(V) zu oxidieren.



Die in Abbildung 3.12 dargestellten Ergebnisse der Untersuchungen zeigen jedoch ein anderes Bild.

Versuchsbedingungen zu Abb. 3.12

- Versuchsmaßstab : Laborapparatur
- Probewasser : Garchingener Trinkwasser,  $c(\text{Fe(II)})=0.0 \text{ mg/l}$
- Reaktionsabbruch : Eisen(III)-Flockungsfiltration
- Reaktionszeit  $t_r$  : 18 sec

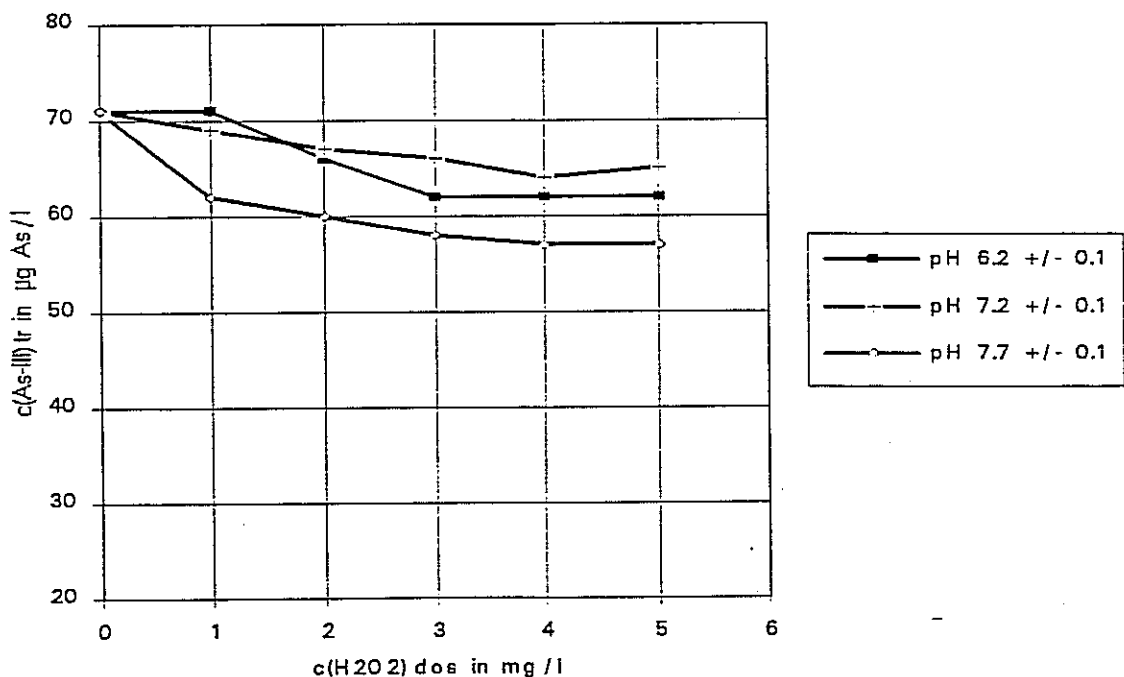


Abb. 3.12 Arsen(III)-Oxidation mit Wasserstoffperoxid.  
Einfluß des pH-Wertes.

Selbst bei sehr hohen, überstöchiometrischen Dosen ist Wasserstoffperoxid nicht in der Lage, Arsen(III) zufriedenstellend zu oxidieren. Es ist bekannt, daß Wasserstoffperoxid erst dann seine Oxidationskraft voll entfalten kann, wenn es "aktiviert" wird. Ohne Aktivierung ist das Molekül metastabil, d.h. die thermodynamisch mögliche Reaktion ist kinetisch gehemmt. Folgende Möglichkeiten der Aktivierung stehen zur Verfügung:

- Eisen(II)-Zugabe ("Fenton's Reagenz")
- UV-Bestrahlung

Beide Arten der Aktivierung bewirken, daß aus Wasserstoffperoxid Hydroxyl-Radikale gebildet werden, die die eigentliche Oxidation bewirken. Die Untersuchungsergebnisse zur Aktivierung durch Eisen(II)-Zugabe sind in Abbildung 3.13 aufgeführt.

Versuchsbedingungen zu Abb. 3.13

- Versuchsmaßstab : Laborapparatur
- Probewasser : Rohwasser Wasserwerk Be,  $c(\text{Fe(II)})=0.7 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH}=7.3$
- Reaktionszeit  $t_r$  : 18 sec
- Reaktionsabbruch : Eisen(III)-Flockungsfiltration

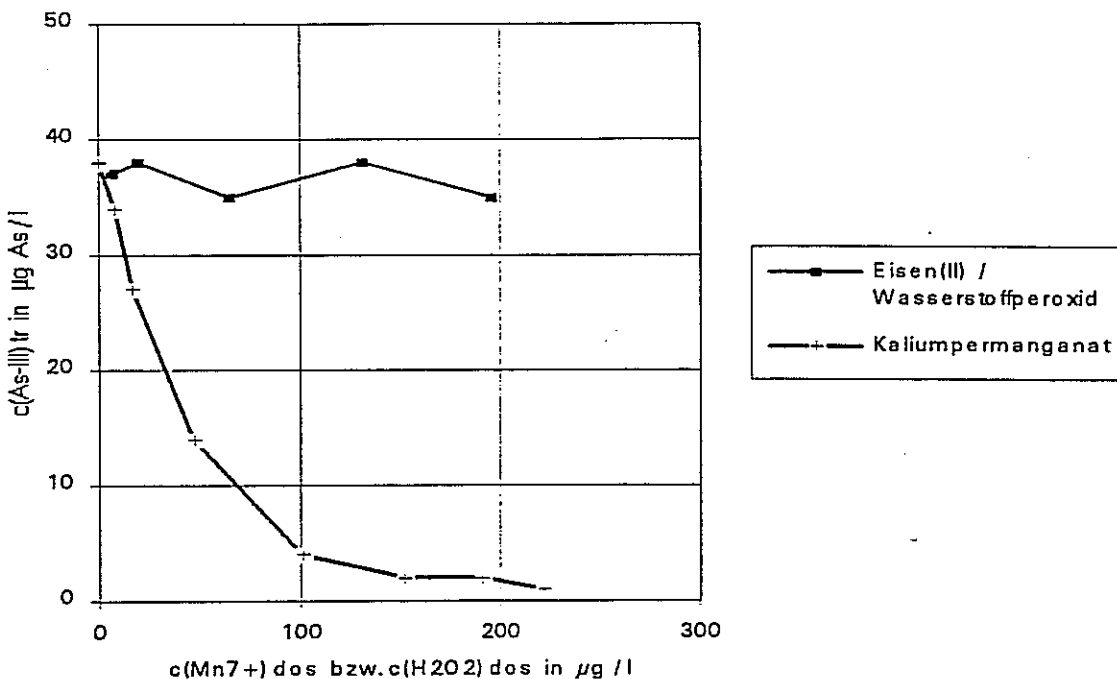


Abb. 3.13 Arsen(III)-Oxidation mit Fenton's Reagenz und Kaliumpermanganat.

Eine geringe Permanganatdosis genügt zur vollständigen Arsen(III)-Oxidation und das trotz des vorhandenen Eisen(II), das eine starke Konkurrenz bei der Oxidation mit Kaliumpermanganat bedeutet. Wasserstoffperoxid ist in Verbindung mit Eisen(II) in dem gewählten Konzentrationsbereich nicht geeignet, da unrealistisch hohe Mengen erforderlich sind.

Die Untersuchung zur UV-Aktivierung des Wasserperoxides wurden im halbtechnischen Maßstab im Wasserwerk Be durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.3.1 aufgeführt.

### 3.3.3 Oxidation mit amorphem Mangandioxid

Zur Untersuchung der Oxidationswirkung von amorphem Mangandioxid wurde ein Filterquarzsand verwendet, der ca. 30 Jahre lang in einem Wasserwerk zur Enteisung und Entmanganung eingesetzt wurde. Um eine kontaktkatalytische Sauerstoffoxidation auszuschließen, wurde der Sauerstoff durch Stickstoffbegasung entfernt. Der Quarzsand wies folgende Zusammensetzung auf:

	SiO <sub>2</sub> Gew. %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gew. %	MnO Gew. %	As Gew. %	GV Gew. %
oberste Filterschicht nach Rückspülung	87.6	3.0	3.2	0.11	3.9
nach HCl- Wäsche	n.b.	0.7	3.6	0.05	n.b.
nach HCl-u. NaOH- Wäsche	92.7	0.65	3.3	n.n.	2.0

(GV - Glühverlust)

Für die Untersuchungen wurde der Quarzsand nach HCl- und NaOH-Wäsche verwendet. Der beladene Quarzsand war in der Lage, das im Rohwasser vorliegende Arsen(III) (ca. 30 µg/l) bei einer mittleren Verweilzeit des Rohwassers im Filter von ca. 10 Minuten vollständig zu oxidieren. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.14 bis 3.16 zusammengefaßt.

Versuchsbedingungen zu Abb. 3.14 - 3.16

Versuchsmaßstab	: Laborapparatur		
Quarzsand	: nach HCl- u. NaOH-Wäsche		
Probewasser	: Garchinger Trinkwasser		
	Abb. 3.14	Abb. 3.15	Abb. 3.16
pH-Wert	: 8.6	8.5	7.0
c(O <sub>2</sub> ) (mg/l)	: 0.0	0.0	8.0
c(Fe(II) (mg/l)	: -	4.47	-
c(Mn(II) (mg/l)	: -	0.46	-

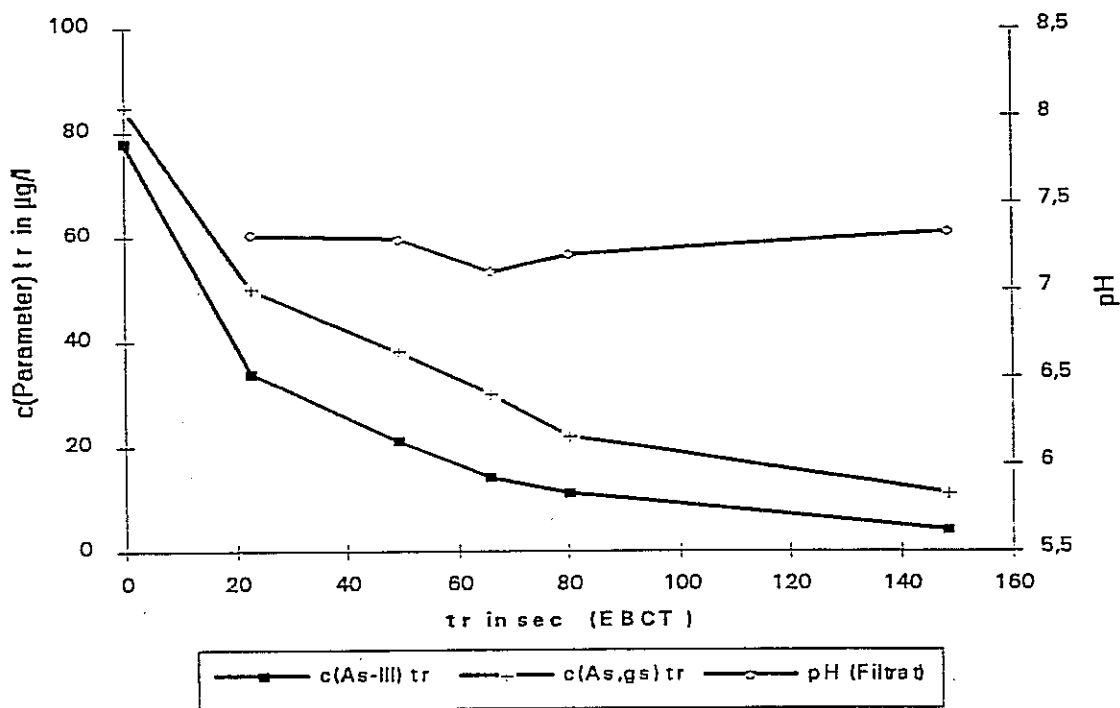


Abb. 3.14 Arsen(III)-Oxidation mit braunsteinbelegtem Quarzsand aus einem Entmanganungsfilter unter Sauerstoffausschluß.



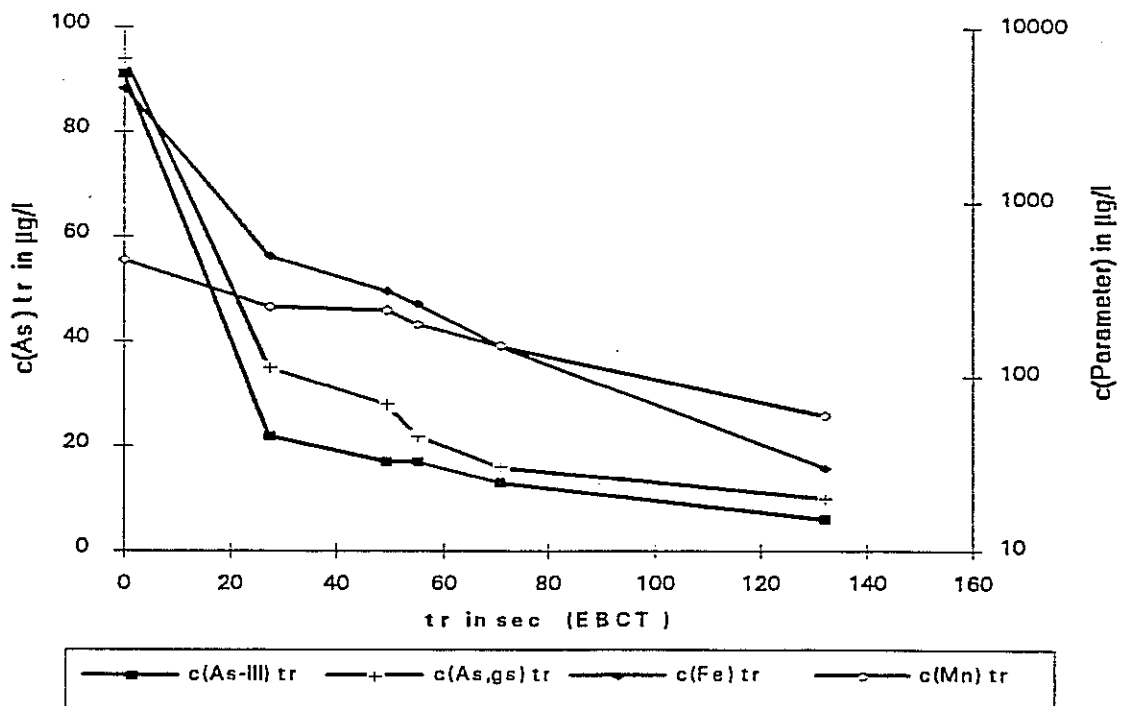


Abb. 3.15 Arsen(III)-Oxidation mit braunsteinbelegtem Quarzsand aus einem Entmanganungsfilter bei Anwesenheit der Konkurrenzionen Eisen(II) und Mangan(II) unter Sauerstoffausschluß.

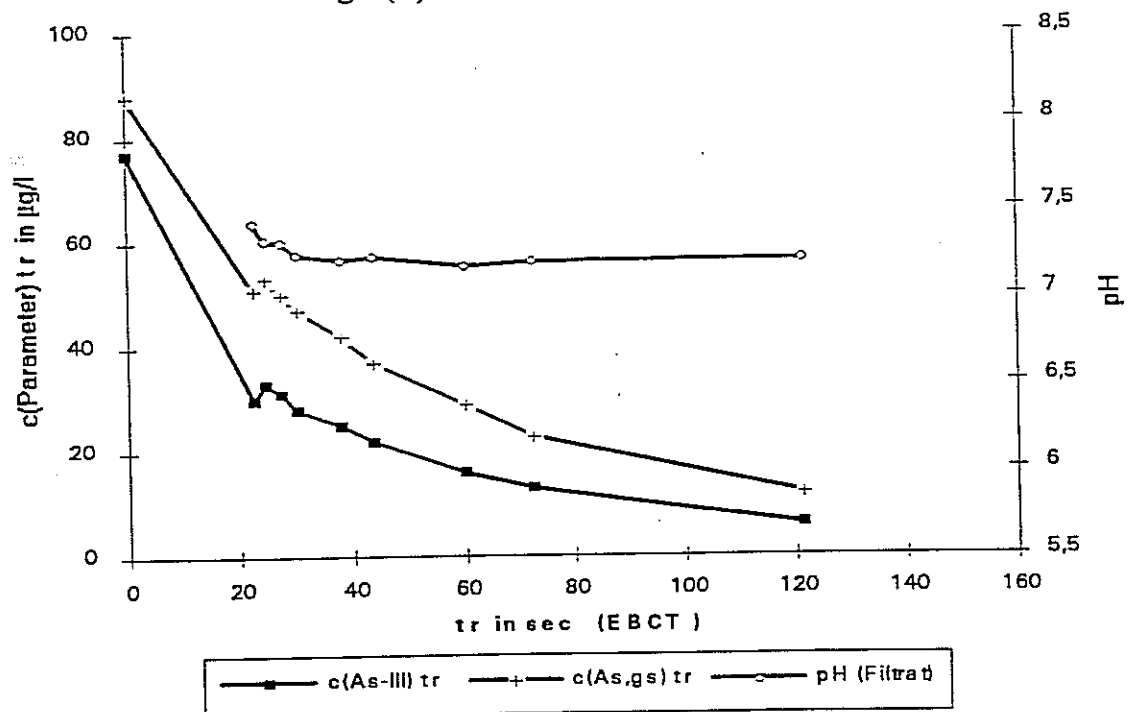


Abb. 3.16 Arsen(III)-Oxidation mit braunsteinbelegtem Quarzsand aus einem Entmanganungsfilter bei Anwesenheit von Sauerstoff. (EBCT - empty bed contact time = fiktive Kontaktzeit).

Bei allen Versuchen wurde das Arsen(III) oxidiert, wobei der Anteil des Arsen(III) am Gesamtarsengehalt mit steigender Reaktionszeit  $t_r$  stetig abnahm. Dies spricht für eine diffusionskontrollierte Kinetik, wie sie bei Reaktionen, die an Grenzphasen ablaufen, beobachtet wird. Ein Großteil des gebildeten Arsen(V) wird an der Oberfläche adsorbiert und blockiert reaktive Stellen. Die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit ist aus den genannten Gründen recht klein. Zur vollständigen Oxidation des Arsen(III) sind ca. 3 Minuten erforderlich.

Die kontaktkatalytische Sauerstoff-Oxidation spielt keine Rolle, wie ein Vergleich der Abbildungen 3.14 ( $c(\text{O}_2) = 0 \text{ mg/l}$ ) und 3.16 ( $c(\text{O}_2) = 8 \text{ mg/l}$ ) zeigt.

Die Braunsteinreaktion ist eine Redoxreaktion, die sich durch folgende Redox-Halbreaktion beschreiben lässt:



Eisen(II) und Mangan(II) üben keine negativen Effekte auf die Arsen(III)-Oxidation aus (vgl. Abb. 3.14 mit Abb. 3.15). Da jedoch erhebliche Mengen an Eisen und Mangan zurückgehalten werden, ist davon auszugehen, daß im Laufe der Zeit immer mehr reaktive Oberfläche belegt wird, die dadurch nicht mehr zur Oxidationsreaktion beitragen kann. Die Zurückhaltung des Mangan(II) beruht wahrscheinlich auf einer Adsorption an der bei dem vorliegenden pH-Wert negativ geladenen Braunsteinoberfläche. Beim Eisen(II) kommt derselbe Vorgang zum Tragen. Denkbar ist in diesem Fall auch eine Oxidation zu Eisen(III), das als Hydroxid abgeschieden wird. Bei Dauerbetrieb eines solchen Oxidationsfestbettreaktors ist deshalb von einer Abnahme der Oxidationsleistung im Betrieb auszugehen. Dennoch ist ein Einsatz dieses Oxidationsverfahrens in der Praxis möglich, insbesondere dann, wenn keine "belagbildenden" Inhaltstoffe im Wasser vorliegen.

## **4      UNTERSUCHUNGEN ZUM FLOCKUNGSFILTRATIONSVERFAHREN IN VERSUCHSANLAGEN UND WASSERWERKEN**

Aus den theoretischen Betrachtungen und labortechnischen Untersuchungen ergibt sich das folgende Konzept zur Arsenentfernung:

- Oxidationsstufe, falls Arsen(III) im Rohwasser vorhanden.
- Flockungsstufe zur Bindung von Arsen(V) an Eisen(III)-hydroxid-Partikel.
- Filtrationsstufe zur Abtrennung der arsenbeladenen Eisen(III)-hydroxid-Partikel.

Nach diesem Konzept wurden die aufbereitungstechnischen Versuche vor Ort durchgeführt. Zuerst erfolgte die Optimierung der Oxidationsstufe, dann die Untersuchung der Flockung des voroxidierten Rohwassers und abschließend die Beurteilung der Filtration der durch die Flockung erzeugten Partikel.

Das Ziel war, verfahrenstechnische Lösungen für das Konzept der Arsenentfernung zu entwickeln, die unter Einbeziehung der vorhandenen Installationen eine Integration in die bestehenden Aufbereitungsanlagen erlauben.

### **4.1    Rahmendaten der Trinkwasseraufbereitungsanlagen, der Wasser- beschaffenheit und Methodik der Untersuchungen**

Die Umsetzung und Überprüfung der labortechnischen Ergebnisse zur Flockung und Filtration erfolgte im halbtechnischen Maßstab mit einer für diesen Zweck konzipierten Pilotanlage. Unbedingt erforderlich ist der Halbtechnikmaßstab bei der Untersuchung der Filtrationsprozesse. Praxisrelevante Ergebnisse zu Filterschärfe und Filterkapazität können nur auf diesem Wege gewonnen werden, da die Umsetzung vom labortechnischen Ergebnissen nicht möglich ist. Der schematische Aufbau der eingesetzten Versuchsanlage ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Die Gesamtkonzeption der Versuchsanlage ist auf die praxisnahe Durchführung von Filtrationsversuchen zugeschnitten. Der Filtrationsprozess kann bezüglich der Höhe des Filtermaterials im 1:1 - Maßstab untersucht werden. Der Durchmesser der verwendeten zylindrischen Filtersäule von  $d = 44 \text{ cm}$  stellt sicher, daß Randeffekte minimiert werden. Die Änderung der Druckverhältnisse im Filter läßt sich über eine Druckmeßharfe verfolgen, so daß die Filterhydraulik während des Filtrationsprozesses aufgezeichnet werden kann. Die Druckcharakteristik ist ein wesentlicher Parameter bei der Bemessung und Steuerung der Filtration.

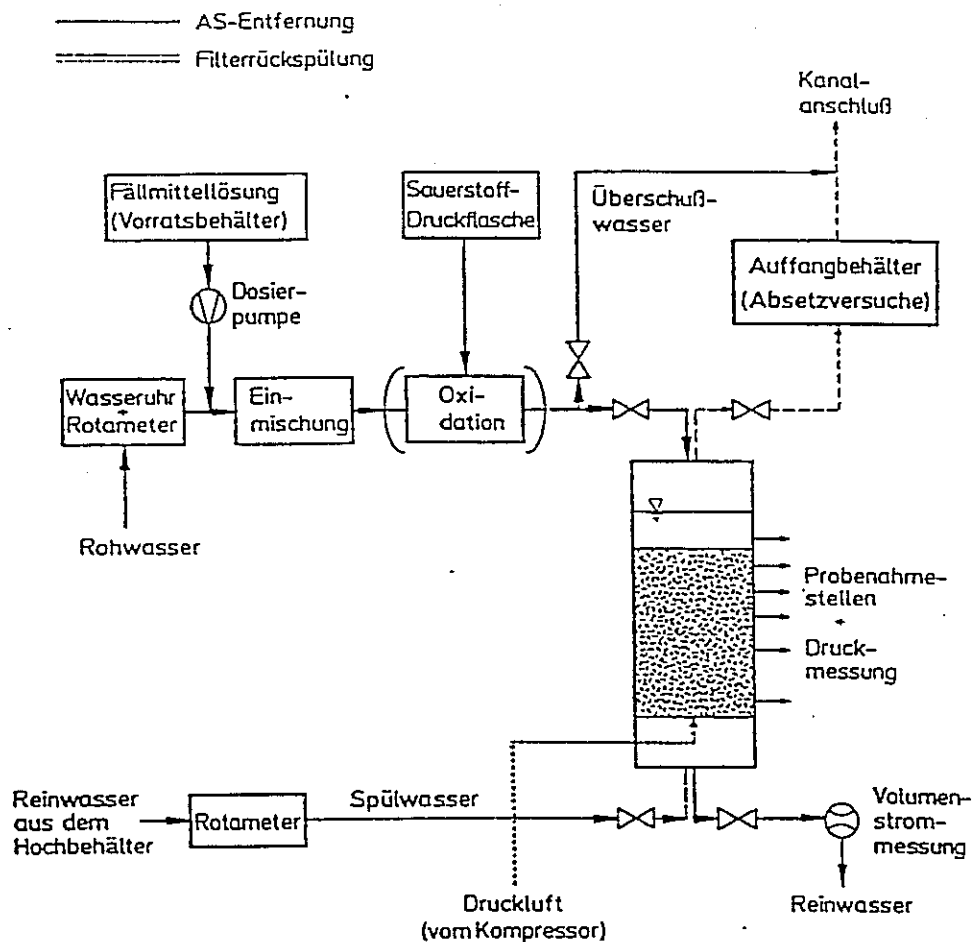


Abb. 4.1 Schema der halbtechnischen Versuchsanlage.

Als Flockungsmittel kamen Eisen(III) und Eisen(II)/Sauerstoff zum Einsatz. Der Sauerstoffeintrag erfolgte durch die Dosierung von Kompressorluft über eine Belüftungskerze.

Zum Oxidationsverfahren wurden folgende Untersuchungen halbtechnisch durchgeführt:

- Kaliumpermanganat
- UV/Wasserstoffperoxid
- Braunstein-beladener Quarzsand

Der Einsatz von Ozon wurde nicht untersucht, da er wegen des technischen Aufwandes für kleine Wasserwerke wenig geeignet ist. Die prinzipielle Eignung von Ozon zur Arsen(III)-Oxidation wurde von [9] nachgewiesen.

Die Untersuchungen wurden in drei ausgewählten Wasserwerken (Em, Er, Be) durchgeführt, deren Rohwasserbeschaffenheit deutliche Unterschiede bezüglich Arsengehalt, Arsenpezierung, Phosphatgehalt, pH-Wert, Trübung, Säurekapazität und Härte aufweisen. Die grundlegenden Daten sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Mit dieser Variation der Rohwasserzusammensetzung ist es möglich, allgemeingültige Grundlagen zur Arsenentfernung im Hinblick auf die Wasserbeschaffenheit zu erarbeiten und verfahrenstechnisch umzusetzen.

## Rohwassergewinnung

Wasserwerk	Em	Er	Be
Grundwasserleiter	Tertiär	Buntsandstein	Münchner Schotterebene
Brunnen	2 Tiefbrunnen	2 Tiefbrunnen-Galerien	2 Brunnen
Schüttung	TB1 ca. 18l/s TB2 ca. 32l/s	G1 ca. 38 l/s G2 ca. 82 l/s	B1 ca. 35 l/s B2 ca. 35 l/s

(B-Brunnen, TB-Tiefbrunnen, G-Brunnengalerie)

## Rohwasserqualität

Wasserwerk		Em	Er	Be
c(As(V))	[µg/l]	4-8	25-35	11-12
c(As(III))	[µg/l]	4-9	n.n.	34-44
c(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	[µg/l]	90	400-700	120
c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	[mg/l]	4	58	17
c(F)	[µg/l]	100	120	170
c(Fe)	[µg/l]	50	10-100	600-800
c(Mn)	[µg/l]	20	120	120-140
c(Na)	[mg/l]	86	14-16	14-16
c(Ca)	[mg/l]	16	75	80
c(Mg)	[mg/l]	12	21	24
K <sub>S4.3</sub>	[mmol/l]	4.7-5.2	3.1	5.6-6.0
K <sub>B8.2</sub>	[mmol/l]	0.03	0.6	0.3-0.53
c(O <sub>2</sub> )	[mg/l]	<1	2.1	<1
pH		8.0-8.2	6.9-7.1	7.3-7.4
Leitfähigkeit	[mS/cm]	600	560	570
Temperatur	[°C]	11	11-12	10
Trübung	[TE/F]	n.b.	0.11-0.13	0.04

## Aufbereitung

Wasserwerk	Em	Er	Be
Aufbereitungsstufen	Oxidator, Einschichtfiltration (QS 1-2 mm)	Kaskade, Einschichtfiltration (QS 1-2 mm)	Oxidator, Einschichtfiltration (QS 1-2 mm vf 5-7 m/h)
Aufbereitungsqualität	keine As-Entfernung, Entsäuerung, Fe- u. Mn-Entfernung	keine As-Entfernung, Entsäuerung, Fe- u. Mn-Entfernung	c(As) Reinwasser ca. 15-20 µg/l Entsäuerung, H <sub>2</sub> S-, Fe- u. Mn-Entfernung

(QS - Quarzsand, vf - Filtergeschwindigkeit)

Tab. 3.2 Datenbasis der ausgewählten Wasserwerke und der Rohwasserqualität.

## 4.2 Wasserwerk Er

Aus den Ergebnissen des Kapitels 3 lassen sich folgende qualitativen Schlüsse zum Einfluß der Rohwasserbeschaffenheit des Wasserwerkes Er auf das Arsenentfernungsverfahren ziehen:

- Das Rohwasser enthält kein Arsen(III), eine Oxidationsstufe ist deshalb nicht erforderlich.
- Der vorliegende pH-Bereich von 6.9 - 7.1 verspricht eine ausreichend gute Arsen(V)-Bindung.
- Die hohe Orthophosphatkonzentration wird zu einer deutlichen Verschlechterung der Arsen(V)-Bindung führen. In die gleiche Richtung weist der recht hohe Gehalt an Hydrogencarbonat.

Hinsichtlich der Filtration der gebildeten Flockungsprodukte lassen sich folgende qualitative Aussagen aus der Rohwasserzusammensetzung ableiten :

- Das Rohwasser ist durch die vorliegende Hydrogencarbonatkonzentration ausreichend gepuffert, um die Bildung arsenbeladener Flocken zu ermöglichen. Wesentliche pH-Werterniedrigungen durch die Zugabe saurer Flockungsmittel sind nicht zu erwarten.
- Der pH-Bereich von 6.9 - 7.1 ist im Hinblick auf eine gute Abscheidung der Flocken günstig.



#### 4.2.1 Labortechnische Flockungsversuche

Die Untersuchungen zur Flockung wurden nach der in Kapitel 3.2 beschriebenen labortechnischen Methodik durchgeführt, die Ergebnisse sind in den Abbildung 4.2 und 4.3 dargestellt.

##### Versuchsbedingungen zu Abb. 4.2

Probewasser : Rohwasser G2  
 Arsenspezies : Arsen(V)  
 Flockungsmittel : Eisen(III)-chlorid-Lösung  
 Reaktionszeit : 8 sec bis zur Filtration  
 Filtration : Laborapparatur, 10 nm Pore

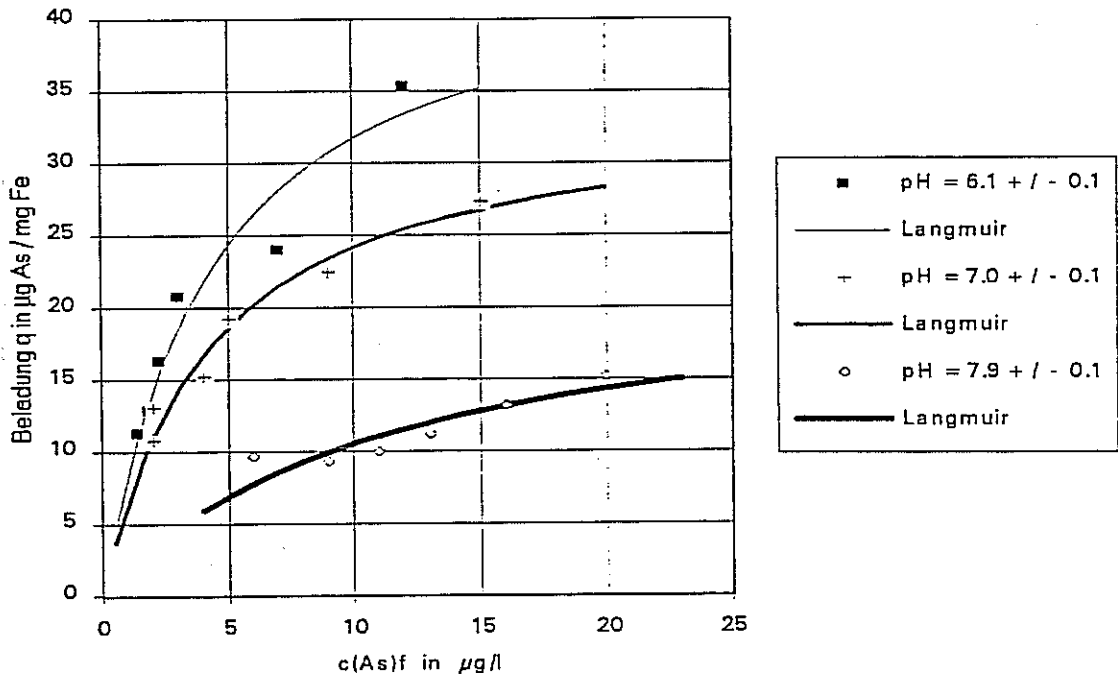


Abb. 4.2 Flockung arsenhaltigen Rohwassers mit Eisen(III)-Salzen im Labormaßstab. pH-Wertabhängigkeit der Arsen(V)-Bindung.

Die Beladung der Flocken steigt mit abnehmendem pH-Wert und zunehmender Arsenrestkonzentration  $c(\text{As})_f$  an. Um eine Arsenkonzentration im Reinwasser von  $5 \mu\text{g/l}$  (sichere Einhaltung des Grenzwertes) bei pH 7.1 zu erreichen, steht eine Arsen(V)-Beladung von ca.  $18 \mu\text{g}$  Arsen pro  $1 \text{ mg}$  Eisen zur Verfügung. Ist das Rohwasser mit einer Arsenkonzentration von ca.  $30 \mu\text{g/l}$  As aufzubereiten, so muß  $1.4 \text{ mg/l}$  Fe in Form von Eisen(III)-Salz-

Lösung dosiert werden ( $c(\text{As})_f = 5 \mu\text{g/l}$ ), eine Dosierung von  $1 \text{ mg/l Fe}$  erreicht bei diesem pH-Wert den Grenzwert von  $10 \mu\text{g/l As}$ . Bei pH 8 nehmen die verfügbaren Anlagerungsplätze auf ein Drittel ab, was die erforderliche Dosierung verdreifachen würde. Verringern ließe sich die erforderliche Eisendosierung durch eine pH-Absenkung.

In Abbildung 4.3 ist die Abhängigkeit der Arsen(V)-Bindung von der Rohwassermatrix dargestellt.

#### Versuchsbedingungen zu Abb. 4.3

Probewasser : Rohwasser G2 und Deionat  
                   pH-Wert 6.9-7.1  
 Arsenspezies : Arsen(V)  
 Flockungsmittel : Eisen(III)-chlorid-Lösung  
 Reaktionszeit : 8 sec bis zur Filtration  
 Filtration : Laborapparatur, 10 nm Pore

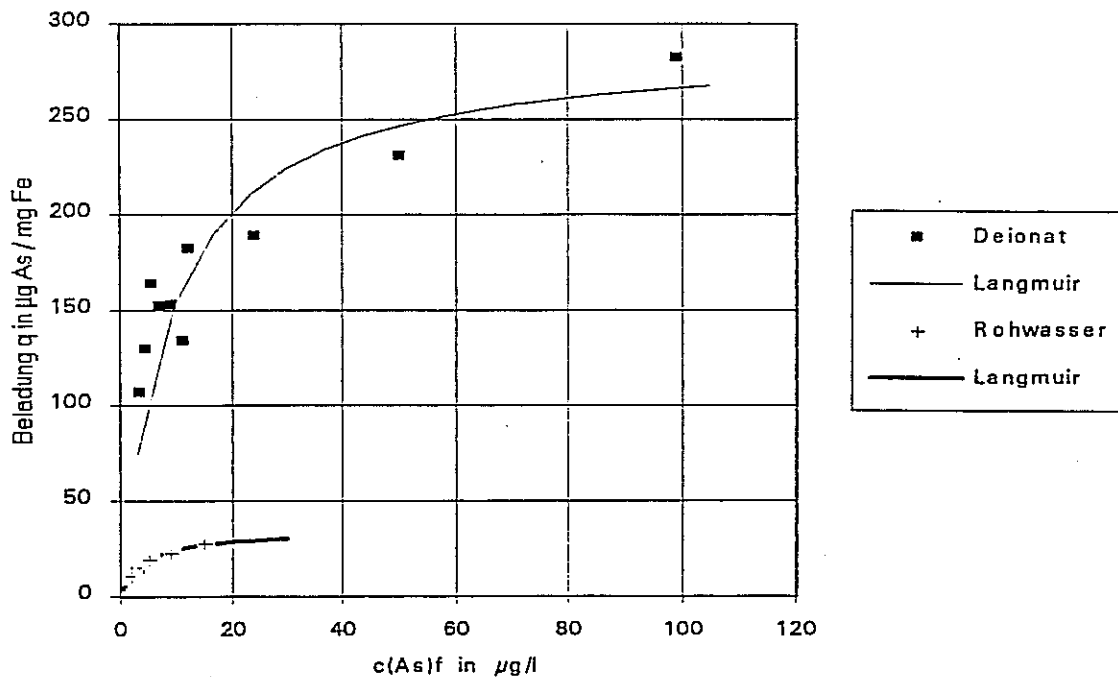


Abb. 4.3 Flockung arsenhaltigen Rohwassers mit Eisen(III)-Salzen im Labormaßstab. Einfluß der Wasserbeschaffenheit.

Die Kurve des Deionats steht für eine hinsichtlich der Arsenentfernung störungsfreie Wassermatrix. Durch den Vergleich wird der Effekt der die Arsenbindung behindernden Störstoffe klar ersichtlich, das sind der hohe Orthophosphat- und Hydrogencarbonatgehalt und der recht hohe Gehalt an suspendierten Teilchen von wahrscheinlich mineralischer Herkunft (s. Trübung in Tab. 3.2) im Rohwasser. Bei einem Aufbereitungsziel von 5 µg/l As wäre bei einem Wasser mit einem pH-Wert von ca. 7 ohne Störstoffe nur ca. 0.3 mg/l Fe nötig. Bei dem vorliegenden Rohwasser-pH-Wert ist zur sicheren Unterschreitung des Arsen Grenzwertes eine Eisensalzdosierung von 1 mg/l Fe erforderlich.

#### 4.2.2 Halbtechnische Flockungs- u. Filtrationsuntersuchungen

Die verfahrenstechnische Überprüfung der labortechnischen Ergebnisse erfolgte durch halbtechnische Flockungs- und Filtrationsuntersuchungen. Der VersuchsfILTER ist in Abbildung 4.1 dargestellt, die Versuchsbedingungen finden sich in Tabelle 4.1.

Mischertyp	Venturi-Mischer, Verengung von 2" auf 3/4"
Flockungsmittel	FeClSO <sub>4</sub>
Dosierpumpe	Kolbenmembranpumpe mit Pulsationsdämpfer
Dosierung	0.9 bis 2.7 mg/l Fe
Filtration	Labortechnik: Membranfilter, Celluloseacetat 0.45mm Versuchsanlage: Mehrschichtfilter mit Flocken vorbeladen, $v_f = 12$ m/h, Filteraufbau s. Kap.4.2.3

Tab. 4.1 Betriebsbedingungen der halbtechnischen Flockungsversuche.

Wegen der hohen Bildungsgeschwindigkeit der Flocken wurde besonderer Wert auf die Untersuchung der Wirksamkeit der Einmischvorrichtung für das Flockungsmittel gelegt. Die Eisendosierung wurde so gewählt, daß Arsenfiltratkonzentrationen unterhalb des Grenzwertes von 10 µg/l As erreicht wurden. Die Arsenkonzentration im Rohwasser schwankte während der Versuche zwischen 25 und 30 µg/l As(V).

#### Halbtechnische Flockungsuntersuchungen

Die Versuchsergebnisse zur Flockung sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Es sind die Flockenbeladungen aufgetragen, die nach einer schnell ausgeführten manuellen Membranfiltration (MF) der erzeugten Flocken erhalten wurden und die Beladungen, die nach einer Filtration über einen eingefahrenen Mehrschichtfilter (MSF) erreicht wurden.

Versuchsbedingungen zu Abb. 4.4

Probewasser : Rohwasser G2, pH-Wert 6.9-7.1.  
 Arsenspezies : Arsen(V)  
 Flockungsmittel : Eisen(III)-chlorid-Lösung  
 Filtration : Labortechnik: MF Membranfilter, 0.45  $\mu\text{m}$  Pore  
                   Versuchsanlage: MSF Mehrschichtfilter, s. Abb. 4.1

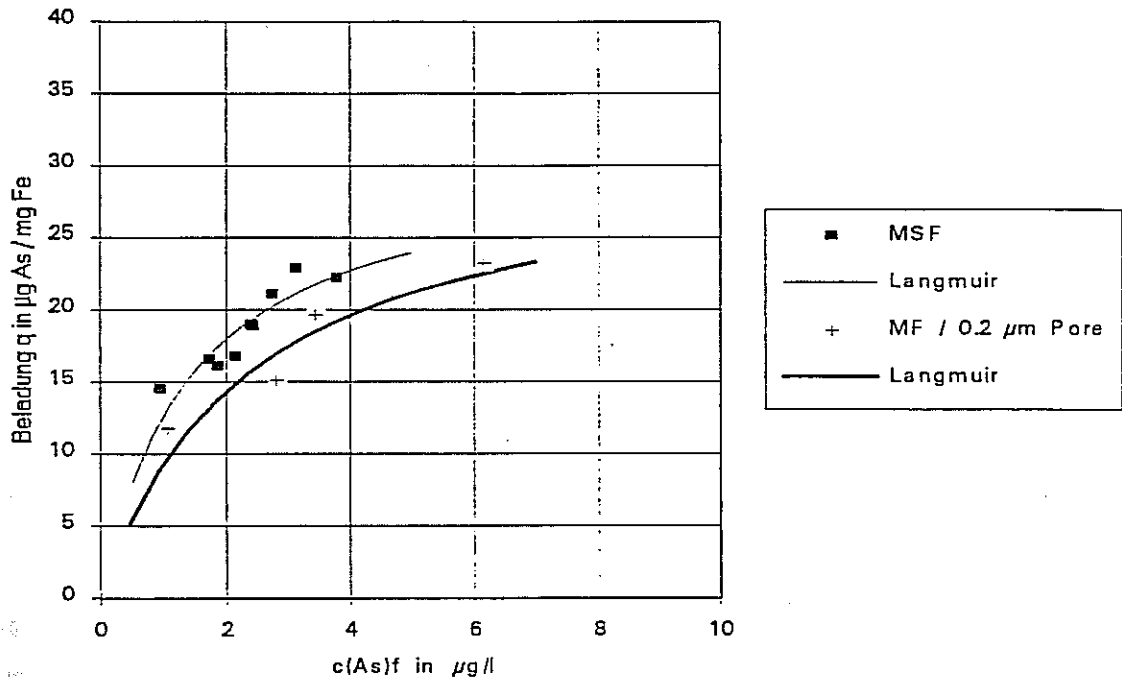


Abb. 4.4 Flockung mit Eisen(III)-Salzen im halbtechnischen Maßstab.  
 Einfluß der Flockenkontaktzeit auf die As-Bindung.  
 (MSF-Mehrschichtfiltration/Versuchsanlage,  
 MF-Membranfiltration/Labortechnik)

Die Beladung der Flocken nach der Mehrschichtfiltration (MSF) ist etwas höher als die Flockenbeladung nach der Membranfiltration (MF). Das spricht für eine weitere Arsen(V)-Adsorptionsreaktion an den bereits im Filterbett abgeschiedenen Flocken. Dies bedeutet für die Praxis eine zusätzliche Arsenbindungskapazität. Jedoch ist die Anlagerung des Arsen(V) an noch freie Eisen(III)-hydroxid-Oberflächenplätze ein sehr langsamer Prozess. Ein Vergleich der Abbildungen 4.2 und 4.4 zeigt, daß der halbtechnische Turbulenz-Mischer

(s. Abb. 4.4) vergleichbare Ergebnisse erzielt wie die im Labor angewandte Miniaturmischvorrichtung mit laminarer Strömung (s. Abb. 4.2). Da das Flockungsmittel Eisen(III) sehr schnell reagiert, muß die Einmischung entsprechend intensiv erfolgen. Untersuchungen im Labor haben gezeigt, daß der Bildungsprozess der Flocken nach spätestens 2 Sekunden abgeschlossen ist. Die Einmischung muß die sofortige Verteilung des Flockungsmittels auf die gesamte Mischerquerschnittsfläche erreichen, wobei das Verhältnis der senkrecht zum Rohwasserstrom projizierten Fläche der Dosierlanze (bzw. bei Dosierbetrieb die Tropfenquerschnittsfläche) zur Rohrquerschnittsfläche entscheidend ist. Ist dieses Verhältnis klein, muß durch eine ausreichende Turbulenz dafür gesorgt werden, daß das Flockungsmittel innerhalb einer kurzen Zeit auf den gesamten Querschnitt des Mischerrohres verteilt wird. Ist das Verhältnis groß, so kann eine weniger turbulente Strömung eine ausreichend schnelle Einmischung gewährleisten.

## Halbtechnische Filtrationsuntersuchungen

Filtrationsprozesse lassen sich durch einige wenige Parameter charakterisieren, und zwar die Filterschärfe, die Filterlaufzeit, die Filterkapazität, der Filtergesamtdruckverlust und das Filterdruckprofil.

Die Filterschärfe gibt an, ob der Filteraufbau in der Lage ist, ein vorliegendes Partikelspektrum ausreichend abzutrennen. Die Filterschärfe ist unzureichend, wenn z.B. im Falle der Filtration von Eisen(III)-hydroxid-Partikeln die kleinen Partikel nicht ausreichend entfernt werden. Überschreitet die Eisenkonzentration im Filtrat einen Wert von ca. 60 µg/l Fe kann es im Verteilernetz zu Ausfällungsreaktionen und Rostwasserbildung kommen.

Die Filterkapazität steht für die Masse, die ein Filter an Partikeln zurückhalten kann. Wird die Filterkapazität überschritten, bricht der Filter durch, d.h. die Partikelkonzentration im Filtrat überschreitet den o. a. akzeptablen Wert von ca. 60 µg/l Fe.

Aus der dosierten Eisenmenge, dem Volumenstrom und der Filterlaufzeit bis zum Filterdurchbruch wird die Filterkapazität errechnet (s. Gleichung 4.1).

$$K_F = (c(\text{Fe})_{\text{dos}} - c(\text{Fe})_{\text{Filtrat}}) * Q_{\text{Roh}} * t_{f,\text{Durchb.}} \quad (4.1)$$

$K_F$	= Filterkapazität in g Fe
$c(\text{Fe})_{\text{dos}}$	= Eisendosierung in g/m <sup>3</sup> Fe
$c(\text{Fe})_{\text{Filtrat}}$	= Eisenfiltratkonzentration in g/m <sup>3</sup> Fe
$Q_{\text{Roh}}$	= Rohwasservolumenstrom in m <sup>3</sup> /h
$t_{f,\text{Durchb.}}$	= Filterlaufzeit für $c(\text{Fe})_{\text{Filtrat}} = 60 \mu\text{g/l Fe}$ in h

Unter der Voraussetzung, daß die Größenverteilung der Flocken durch eine Änderung der Eisendosierung nur geringfügig beeinflusst wird und der Filter sich gleichmäßig bis zum Erreichen seiner Filterkapazität belegt, kann für das Anwachsen des Filtergesamtdruckverlustes mit zunehmender Filterlaufzeit folgender Zusammenhang angegeben werden (s. Gleichung 4.2).

$$dp(t_f) = dp_{\text{unbel.}} + F_F \cdot (c(\text{Fe})_{\text{dos}} - c(\text{Fe})_{\text{Filtrat}}) \cdot Q_{\text{Roh}} \cdot t_f \quad (4.2)$$

- $dp(t_f)$  = Gesamtdruckverlust in cm WS  
 $dp_{\text{unbel.}}$  = Gesamtdruckverlust ohne Eisendosierung in cm WS  
 $F_F$  = Geradensteigung in cm WS/g Fe  
 $c(\text{Fe})_{\text{dos}}$  = Eisendosierung in g/m<sup>3</sup> Fe  
 $c(\text{Fe})_{\text{Filtrat}}$  = Eisenkonzentration im Filtrat in g/m<sup>3</sup> Fe  
 $Q_{\text{Roh.}}$  = Rohwasservolumenstrom in m<sup>3</sup>/h  
 $t_f$  = Filterlaufzeit in h

Sind die o.a. Annahmen nicht erfüllt, ist die Aufnahme von Filterdruckprofilen über die Filterlaufzeit notwendig. Aus den Filterdruckprofilen lassen sich Informationen erhalten wie und wo die Partikel abgeschieden werden und Unregelmäßigkeiten bei der Filterbeladung aufzeigen.

In Tabelle 4.2 sind die Betriebsparameter der Filtrationsversuche zusammengefasst. In den Abb. 4.5 (Versuch F1), Abb. 4.6 (Versuch F2), Abb. 4.7 (Versuch F3) und Abb. 4.8 (Versuch F4) sind die detaillierten Einzeldiagramme zu den Filtratkonzentrationen, den Druckverlusten und Druckverlustprofilen aufgeführt.

Versuchs-Nr.	Filtertyp	Filtergeschwindigkeit [m/h]	Eisen(III)-Dosierung [mg/l Fe]
F 1	ESF	12	1
F 2	MSF	12	1
F 3	MSF	12	1.3
F 4	MSF	7	1.6

(ESF - Einschichtfilter, MSF - Mehrschichtfilter)



Mischertyp	Venturi-Mischer
Filterfläche	0.15 m <sup>2</sup>
Betriebsweise	Diskontinuierlich, 8 h Betrieb, 16 h Pause
Einschichtfilter (ESF)	Filterschicht: 115 cm Quarzsand (1 - 2.2 mm) Stützschiicht: 10 cm Quarzsand (3 - 5 mm)
Mehrschichtfilter (MSF)	Obere Schicht: 65 cm Hydroanthrazit H (1.4 - 2.5 mm) Untere Schicht: 55 cm Quarzsand (0.71 - 1.24 mm) Stützschiicht: 2 x 10 cm Quarzsand (1 - 2.2 mm / 3 - 5 mm)

Tab. 4.2 Übersicht der halbtechnischen Filtrationsversuche im Wasserwerk Er.

In Versuch F1 wurde eine Schichtung im Versuchsfilter gewählt, die der des Einschichtfilters im Wasserwerk entspricht. Dieser Filteraufbau hatte keine ausreichende Filterschärfe, die Einhaltung der geforderten Eisenkonzentration im Filtrat von 60 µg/l Fe wurde nicht erreicht. Die unter dem Grenzwert liegende Arsenkonzentration im Filtrat ist durch die geringe Arsen(V)-Flockenbelastung zu erklären. Die durchbrechenden Eisen(III)-hydroxid-Partikel transportieren nicht genug Arsen, um den Grenzwert trotz des erheblichen Eisendurchbruches zu überschreiten. Wichtig ist, daß es sich um neuen, nicht eingearbeiteten Quarzsand handelte. Durch Einarbeitungsprozesse des Filtermaterials kann sich die Filtrationswirkung (Filterschärfe, Filterkapazität) verbessern, z.B durch die Ausbildung einer die Filtration begünstigenden Eisen(III)-hydroxid-Schicht ("Coating") auf der Filterkornoberfläche.

Aufgrund der unzureichenden Filterschärfe des Einschichtfilters wurden die weiteren Versuche mit einem Mehrschichtfilter durchgeführt. Der eingesetzte Mehrschichtfilter erfüllte die Anforderungen an die Filterschärfe. Die Abbildungen der Versuche F2 - F4 zeigen, daß der Arsengrenzwert bei gleichzeitig geringen Eisenkonzentrationen im Filtrat (im Mittel zwischen 10-30 µg/l Fe) deutlich unterschritten wurde. Der Versuchsfilter lieferte nach einer kurzen Einarbeitungsphase von ca. 0,5 - 1 h eine reproduzierbar gleichbleibende Filtrat-

qualität.

Die berechneten Filterkapazitäten  $K_F$  und die den Filtrationsprozess charakterisierenden Größen (Filterdurchbruchzeitpunkt  $t_{f(Durchb.)}$ , Gesamtdruckverlust ohne Eisenbelastung  $dp_{(unbel.)}$ , Gesamtdruckverlust bis zum Filterdurchbruch  $dp_{(Durchb.)}$ ) sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt.

Nr.	Filtertyp	c(As) Rohwasser [µg/l]	c(Fe) Dosierung [mg/l]	c(Fe) Filtrat [µg/l]	c(As) Filtrat [µg/l]
F 1	ESF	31-36	1	> 60	8-9
F 2	MSF	25-31	1	20-40	4-5
F 3	MSF	24-28	1.3	20-40	3-4
F 4	MSF	25-30	1.6	5-20	2-3

(ESF = Einschichtfilter/Wasserwerk, MSF = Mehrschichtfilter/Versuchsfiler)

Nr.	vf [m/h]	$t_{f(Durchb.)}$ [h]	$K_F$ [g Fe]	$dp_{(Durchb.)}$ [cm WS]	$dp_{(unbel.)}$ [cm WS]
F 1	12	0	0	n.b.	ca. 17
F 2	12	30-31	ca. 53	150	ca. 30
F 3	12	ca. 24	ca. 54	130	ca. 30
F 4	7	37	ca. 62	100	ca. 20

Tab. 4.3 Filtratqualität und ermittelte Parameter des Filters im Wasserwerk Er und des halbtechnischen Versuchsfilters.

### Diskussion der Versuchsergebnisse:

Der Vergleich der Arsengehalte im Filtrat nach Einschicht- und Mehrschichtfiltration (Versuch F1 u. F2), zeigt deutlich, daß die Arsenkonzentrationen im Filtrat auf arsenbeladene Eisen(III)-hydroxid-Partikel zurückzuführen sind, die aufgrund der mangelnden Filterschärfe nicht zurückgehalten werden.

Wie aus den Ergebnissen der Flockungsversuche zu erwarten war, verbessert eine höhere Eisendosierung als 1 mg/l Fe das Aufbereitungsergebnis nur unwesentlich (Versuch F2 u. F3). Zur sicheren Grenzwertunterschreitung ist eine Dosierung von 1 mg/l Fe ausreichend.

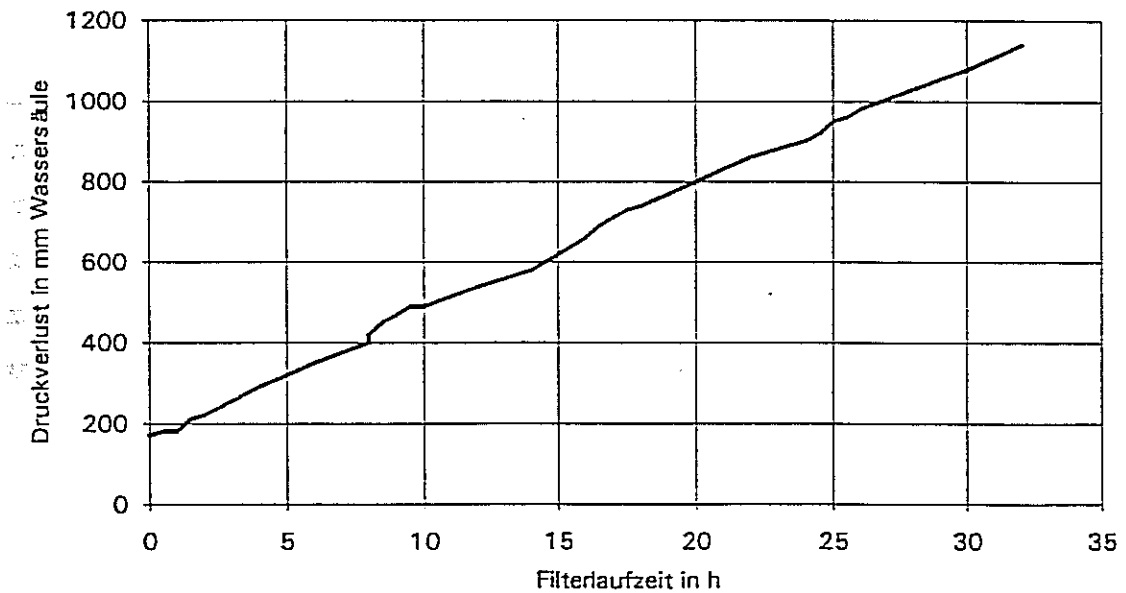
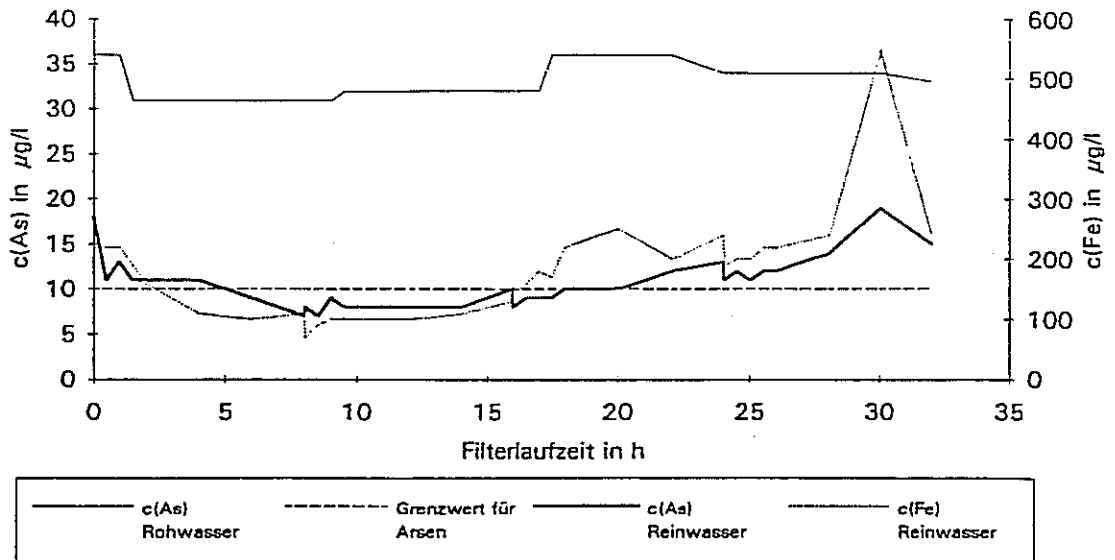
Die Filterkapazitäten der Versuche F2 und F3 sind trotz unterschiedlicher Eisendosierungen gleich groß. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß das Flockengrößenspektrum von der Eisen(III)-Dosiermenge unabhängig ist. Die geringfügige Differenz des Gesamtdruckverlustes bei Filterdurchbruch ist wahrscheinlich durch vergleichmäßige Setzungsprozesse des neuen Filtermaterials verursacht worden.

Die Filtergeschwindigkeit übt einen wesentlichen Einfluß auf die Filterkapazität aus, wie ein Vergleich der Versuch F3 und F4 zeigt. Eine geringere Filtergeschwindigkeit führt zu höheren Filterkapazitäten. Verantwortlich sind die an der Filterkornoberfläche wirkenden Scherkräfte auf bereits abgeschiedene Partikel. Je höher die Strömungsgeschwindigkeit, desto größer sind die Scherkräfte, dadurch werden Partikel mitgerissen, was zu einem früheren Filterdurchbruch führt. Das ist auch aus dem Vergleich der entsprechenden Filterdruckverlustprofile zu erkennen. Bei einer Filtergeschwindigkeit von 12 m/h dringen auch größere Teilchen schneller bis zur Quarzsandfilterschicht vor als bei 7 m/h (starker Druckanstieg an der Grenzfläche beider Filtermaterialien) und verlassen den Filter bei einer geringeren Filterbeladung. Aus den Filterdruckverlustprofilen läßt sich ablesen, daß die Filterschärfe des Mehrschichtfilters von der Quarzsandschicht bestimmt wird, während die Filterkapazität entscheidend von der Anthrazitkohleschicht abhängt.

Zusammenfassend lassen sich aus den Versuchsergebnissen folgende Schlüsse ziehen:

- Quarzsand-Einschichtfilter erreichen keine ausreichende Filterschärfe. Über die Eigenschaften von eingearbeiteten Filtermaterialien können keine quantitativen Aussagen gemacht werden. Es ist damit zu rechnen, daß ein eingearbeiteter Quarzsandfilter günstigere Filtrationseigenschaften hat.
- Der Mehrschichtfilter verfügt über eine ausreichende Filterschärfe. Die erreichbare Filterkapazität bei einer Filtergeschwindigkeit von 7 m/h beträgt ca. 62 g Fe. Die entsprechende Filterlaufzeit bei einer Flockungsmitteldosierung von 1 mg/l Fe ergibt sich nach Gleichung 4.1 zu ca. 59 Stunden.

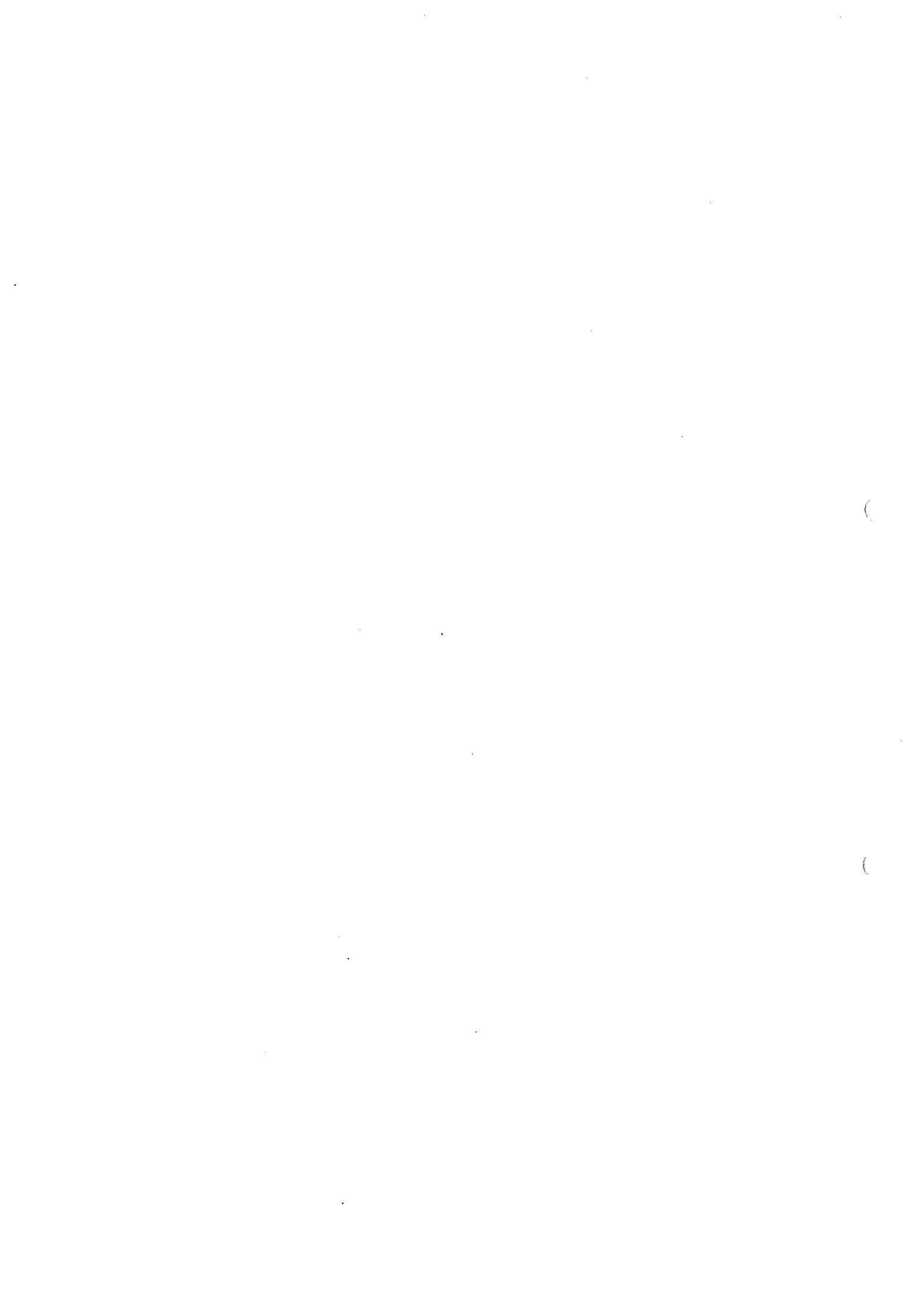
Wird die Laufzeit des Versuchsfilters (Filterschichthöhe 1,2 m) auf den großtechnischen Filter mit 2 Meter Filterhöhe extrapoliert, ergibt sich ein Filterspülintervall von ca. 4 Tagen bei kontinuierlichem Filterbetrieb. Zur Ausnutzung der errechneten Filterkapazität, muß der Filter mit einem ausreichend großen Druck beaufschlagt werden, um den sich aufbauenden Filtergesamtdruckverlust überwinden zu können. Die dafür notwendige Druckdifferenz läßt sich zu 1,7 m Wassersäule abschätzen. Verfahrenstechnisch möglich wäre der Einsatz eines entsprechend hohen Filterüberstaues oder die Verwendung eines "saugenden" Filters.

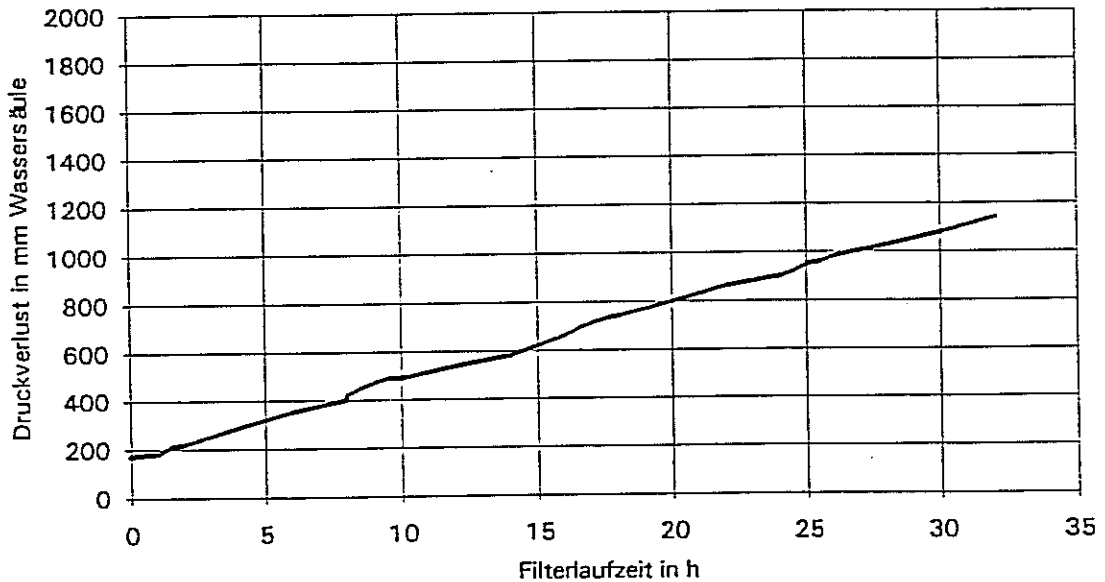
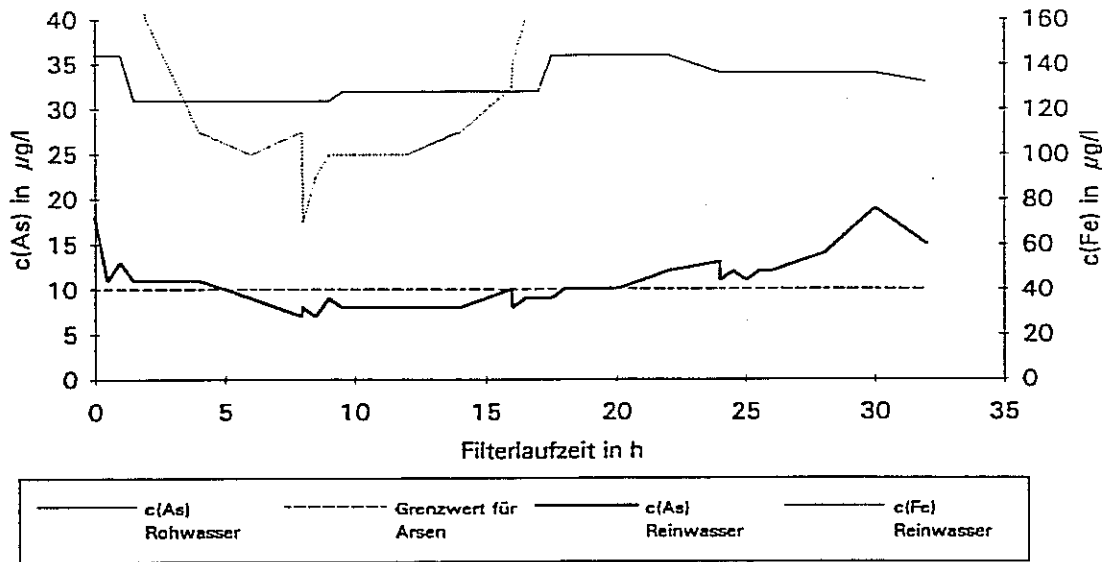


Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	/	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	/	115
	Korngröße [mm]	/	1 - 2,2
Filtergeschwindigkeit:	12 m/h	A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	diskontinuierlich 8h Betrieb/16h Pause;		
Mischertyp:	Venturi-Mischer	pH(Rohw.)	6,9 - 7,1
Eisendosierung	1,0 mg/l	Temperatur (Rohw.)	11 - 12 °C

Abb. 4.5a Halbtechnischer Filtrationsversuch F1  
 oben : Arsen- und Eisengehalte  
 unten : Druckverlust über die Filterlaufzeit

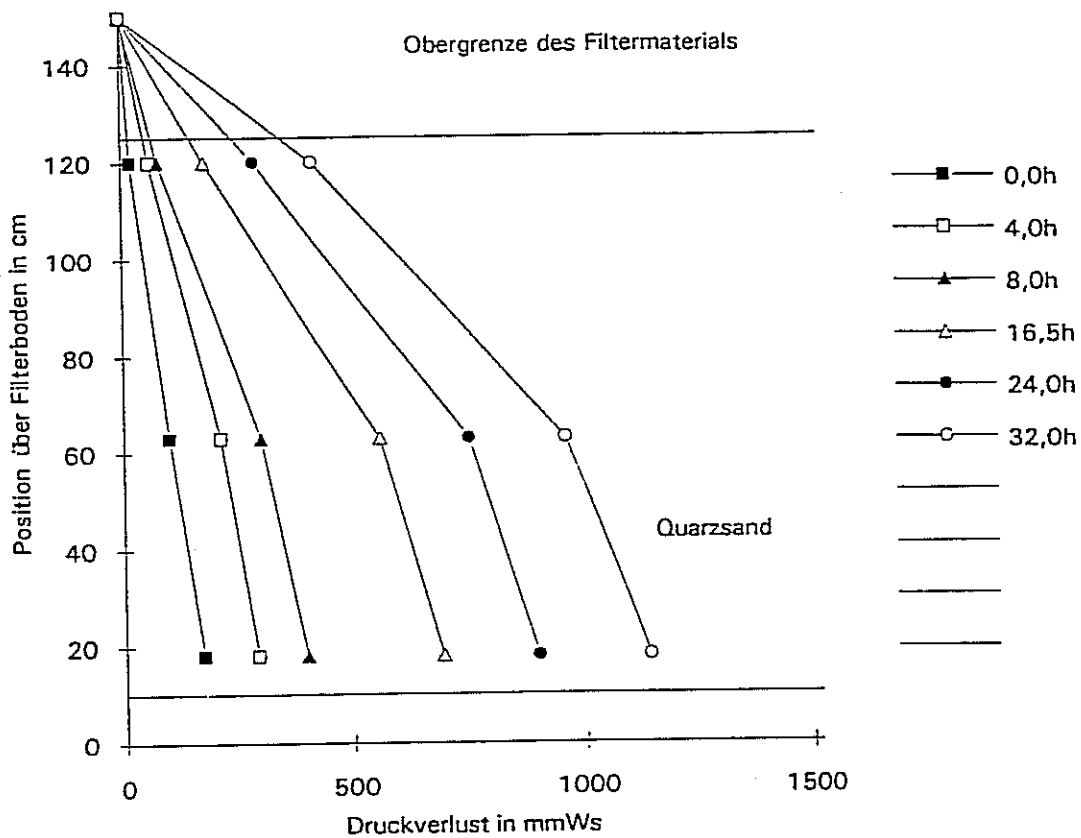




Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	/		Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	/		115
	Korngröße [mm]	/		1 - 2,2
Filtergeschwindigkeit:	12 m/h	A(Filter)	0,15 qm	
Filterbetrieb:	diskontinuierlich 8h Betrieb/16h Pause;			
Mischertyp:	Venturi-Mischer	pH(Rohw.)	6,9 - 7,1	
Eisendosierung	1,0	mg/l	Temperatur (Rohw.)	11 - 12 °C

Abb. 4.5b Halbtechnischer Filtrationsversuch F1  
oben : Arsen- und Eisengehalte  
unten : Druckverlust über die Filterlaufzeit

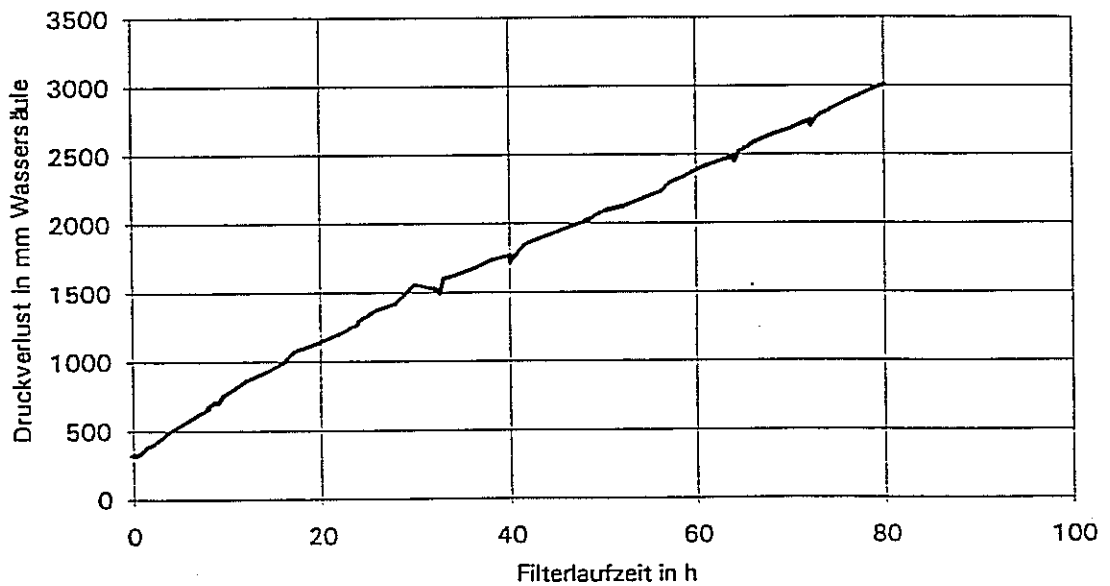
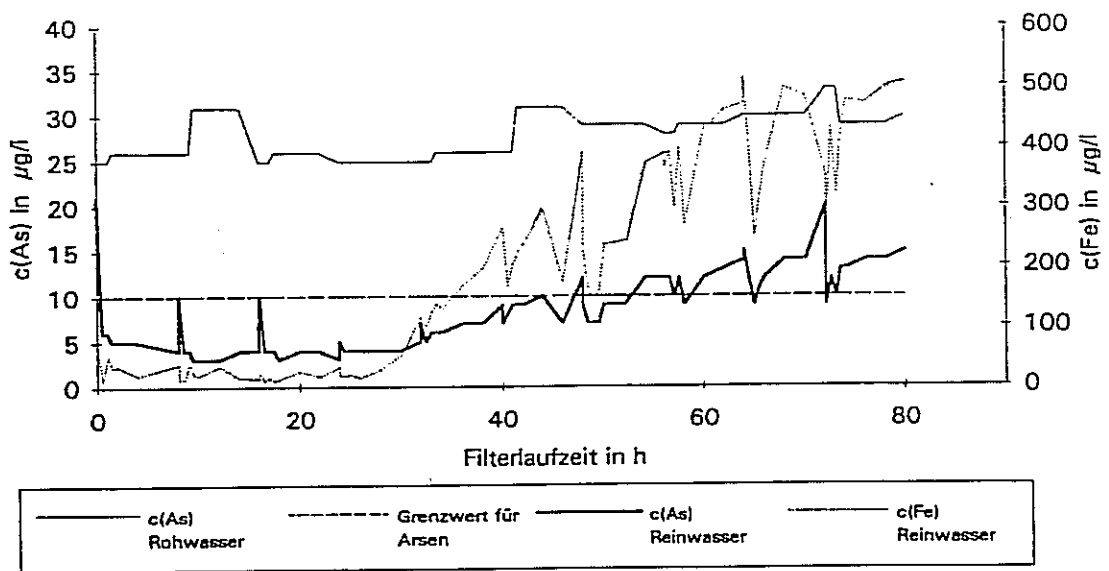


Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	/	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	/	115
	Korngröße [mm]	/	1 - 2,2
Filtergeschwindigkeit:	12,0 m/h	A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	diskontinuierlich 8h Betrieb/16h Pause;		
Mischertyp:	Venturi-Mischer	pH(Rohw.)	6,9 - 7,1
Eisendosierung	1,0 mg/l	Temperatur (Rohw.)	11 - 12 °C

Abb. 4.5c Halbtechnischer Filtrationsversuch F1  
Druckverlustprofile in Abhängigkeit von der Filterlaufzeit

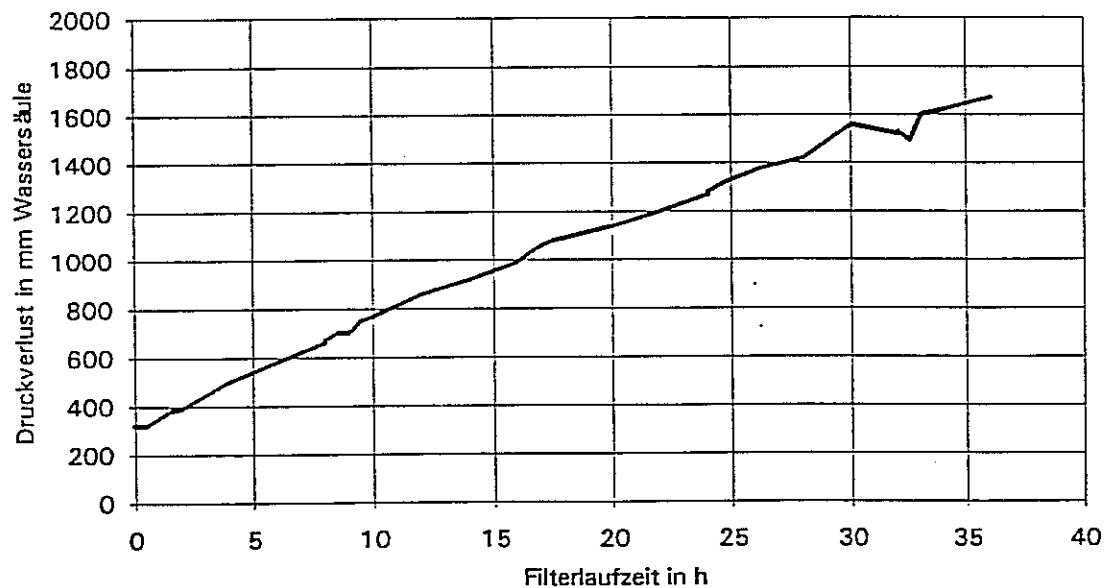
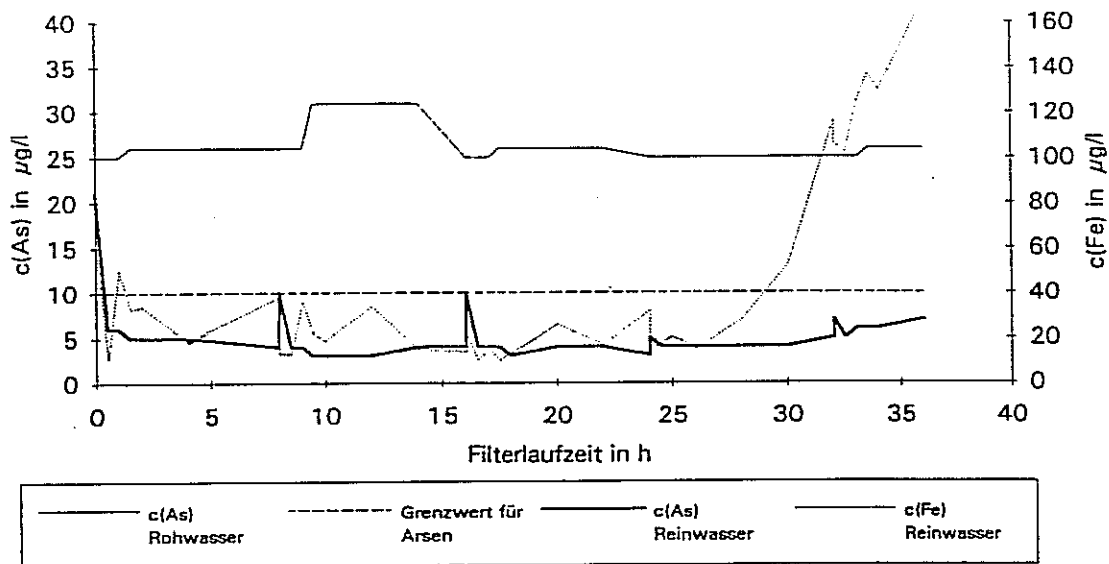




Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrazit H		Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	65		55
	Korngröße [mm]	1,4 - 2,5		0,71 - 1,24
Filtergeschwindigkeit:	12 m/h	A(Filter)	0,15 qm	
Filterbetrieb:	diskontinuierlich 8h Betrieb/16h Pause;			
Mischertyp:	Venturi-Mischer		pH(Rohw.)	6,9 - 7,1
Eisendosierung	1,0	mg/l	Temperatur (Rohw.)	11 - 12 °C

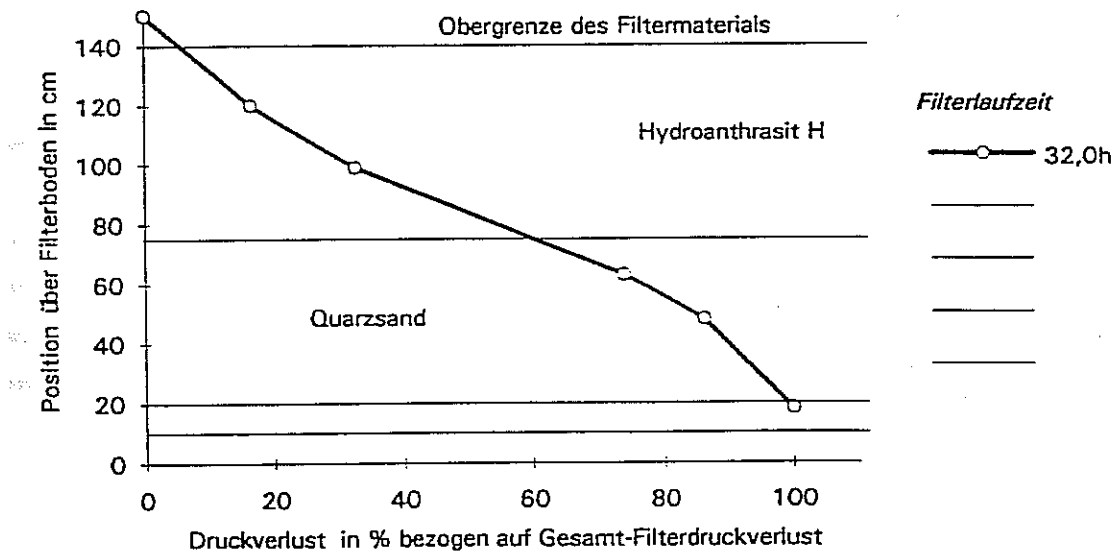
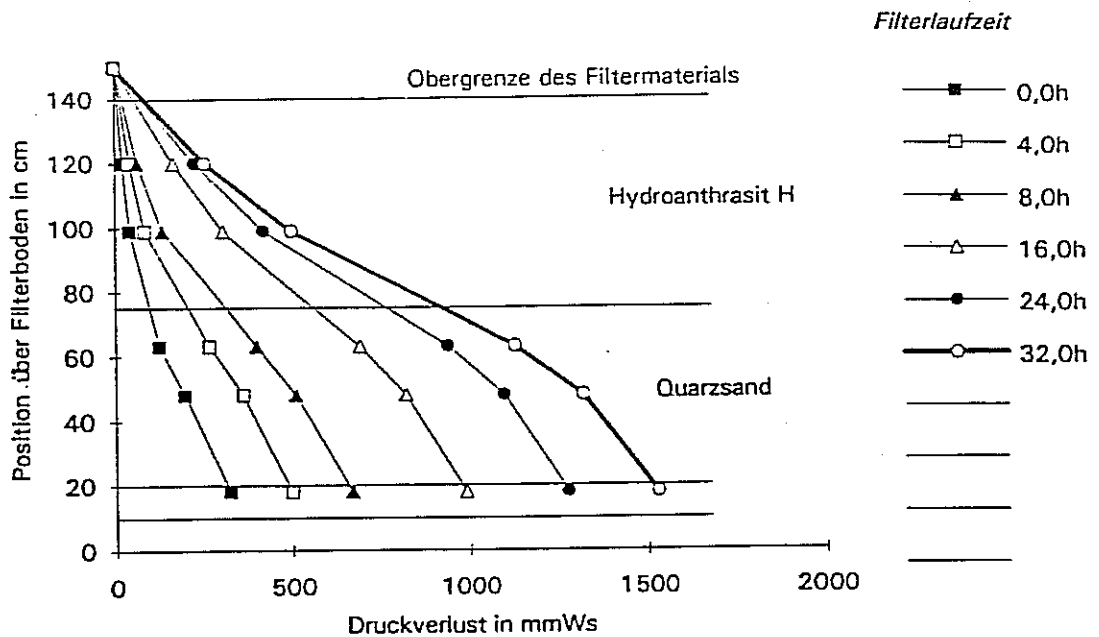
Abb. 4.6a      Halbertechnischer Filtrationsversuch F2  
 oben : Arsen- und Eisengehalte  
 unten : Druckverlust über die Filterlaufzeit



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H		Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke (cm)	65		55
	Korngröße (mm)	1,4 - 2,6		0,71 - 1,24
Filtergeschwindigkeit:	12 m/h		A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	diskontinuierlich 8h Betrieb/16h Pause;			
Mischertyp:	Venturi-Mischer		pH(Rohw.)	6,9 - 7,1
Eisendosierung	1,0	mg/l	Temperatur (Rohw.)	11 - 12 °C

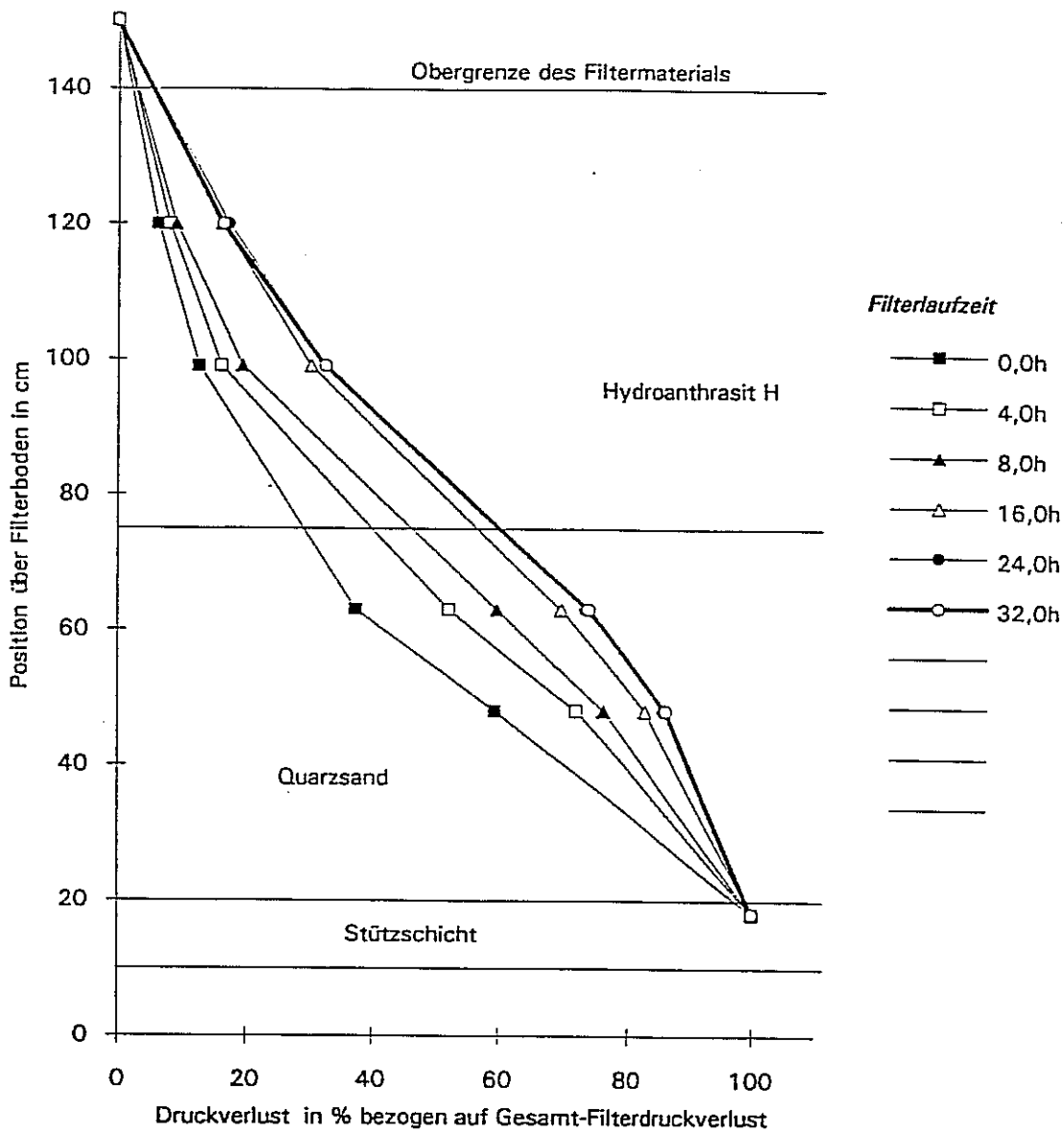
Abb. 4.6b Halbtechnischer Filtrationsversuch F2  
oben : Arsen- und Eisengehalte  
unten : Druckverlust über die Filterlaufzeit



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	65	
	Korngröße [mm]	1,4 - 2,5	0,71 - 1,24
Filtergeschwindigkeit:	12,0 m/h		A(Filter) 0,15 qm
Filterbetrieb:	diskontinuierlich 8h Betrieb/16h Pause;		
Mischertyp:	Venturi-Mischer		pH(Rohw.) 6,9 - 7,1
Eisendosierung	1,0 mg/l	Temperatur (Rohw.) 11 - 12 °C	

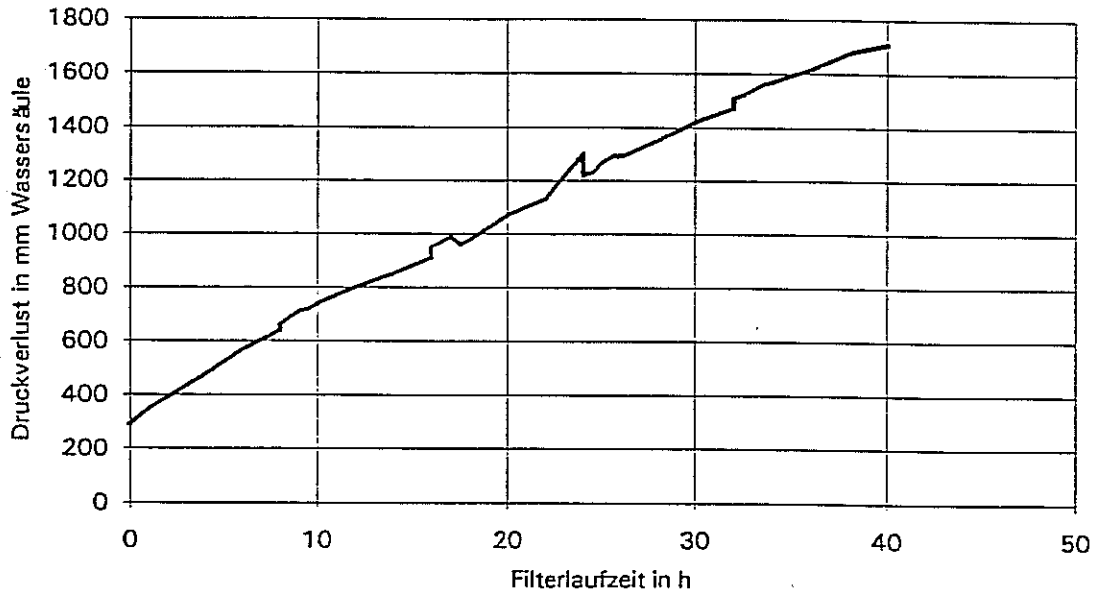
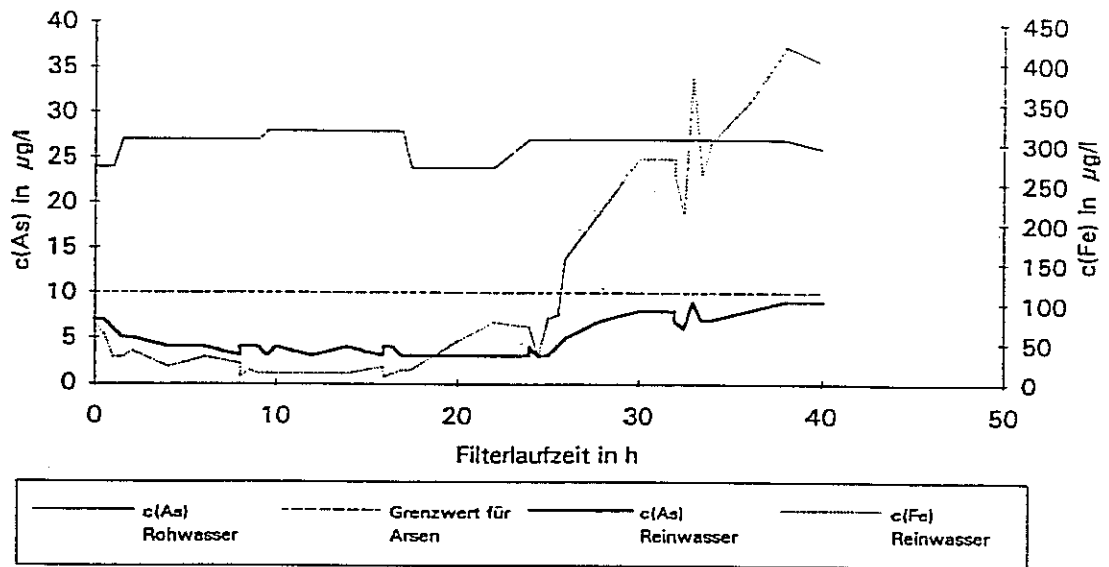
Abb. 4.6c Halbtechnischer Filtrationsversuch F2  
 oben : Druckverlustprofile in Abhängigkeit von der Filterlaufzeit  
 unten : Druckverlustprofil bei Filterdurchbruch  
 (100% entspricht 1530 mm WS)



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H		Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	65		65
	Korngröße [mm]	1,4 - 2,5		0,71 - 1,24
Filtergeschwindigkeit:	12,0 m/h		A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	diskontinuierlich 8h Betrieb/16h Pause;			
Mischertyp:	Venturi-Mischer	pH(Rohw.)		6,9 - 7,1
Eisendosierung	1,0	mg/l	Temperatur (Rohw.)	11 - 12 °C

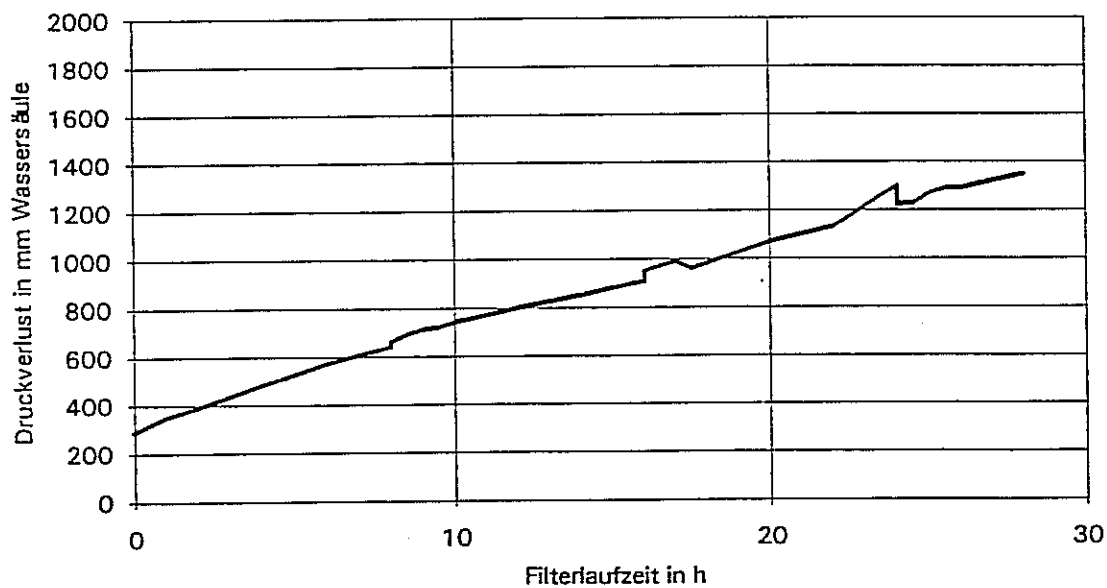
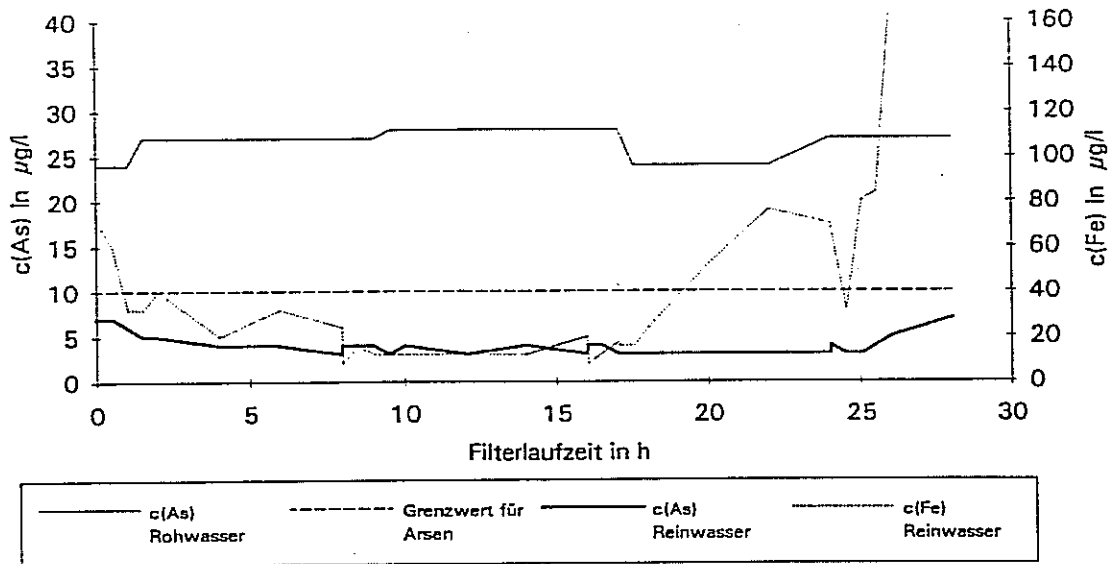
Abb. 4.6d Halbtechnischer Filtrationsversuch F2  
Normierte Druckverlustprofile



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	65	55
	Korngröße [mm]	1,4 - 2,5	0,71 - 1,24
Filtergeschwindigkeit:	12 m/h	A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	diskontinuierlich 8h Betrieb/16h Pause;		
Mischertyp:	Venturi-Mischer	pH(Rohw.)	6,9 - 7,1
Eisendocierung	1,3 mg/l	Temperatur (Rohw.)	11 - 12 °C

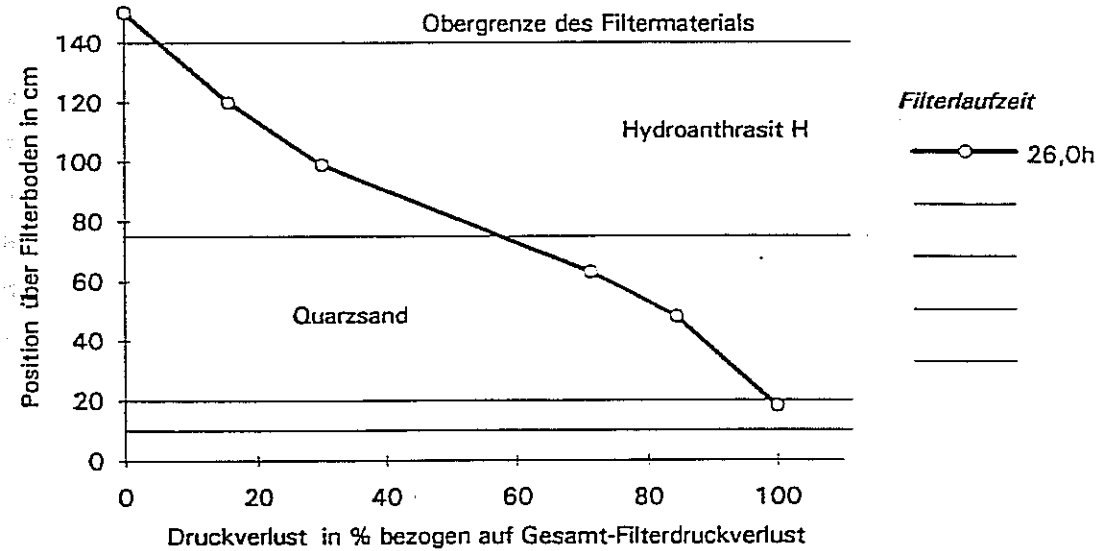
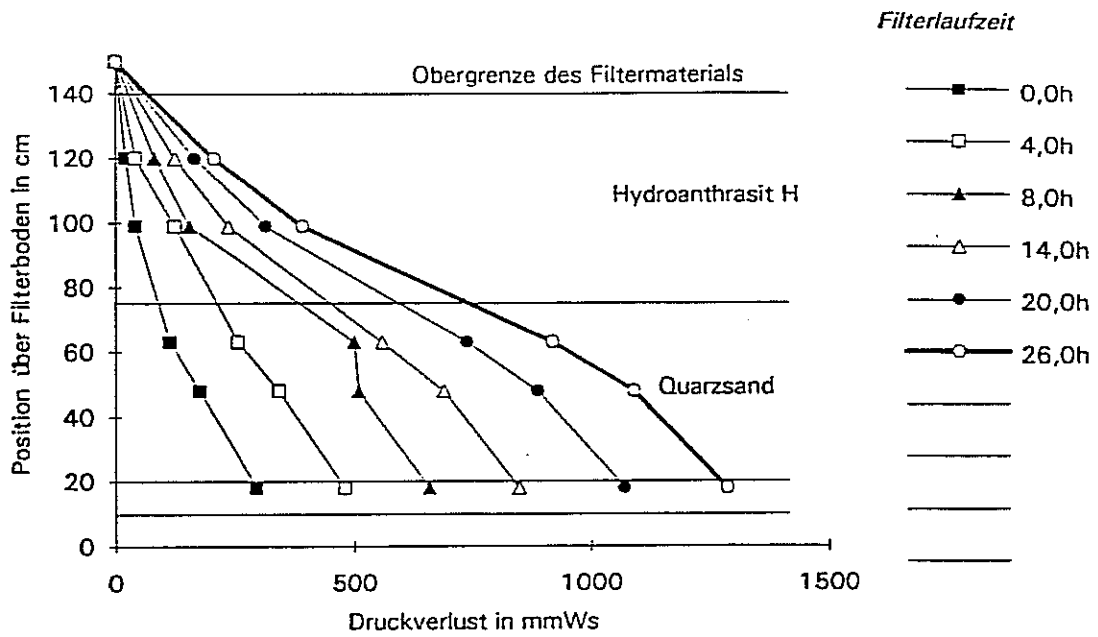
Abb. 4.7a      Halbtechnischer Filtrationsversuch F3  
 oben : Arsen- und Eisengehalte  
 unten : Druckverlust über die Filterlaufzeit



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	65	55
	Korngröße [mm]	1,4 - 2,5	0,71 - 1,24
Filtergeschwindigkeit:	12 m/h	A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	diskontinuierlich 8h Betrieb/16h Pause;		
Mischertyp:	Venturi-Mischer	pH(Rohw.)	6,9 - 7,1
Eisendosierung	1,3 mg/l	Temperatur (Rohw.)	11 - 12 °C

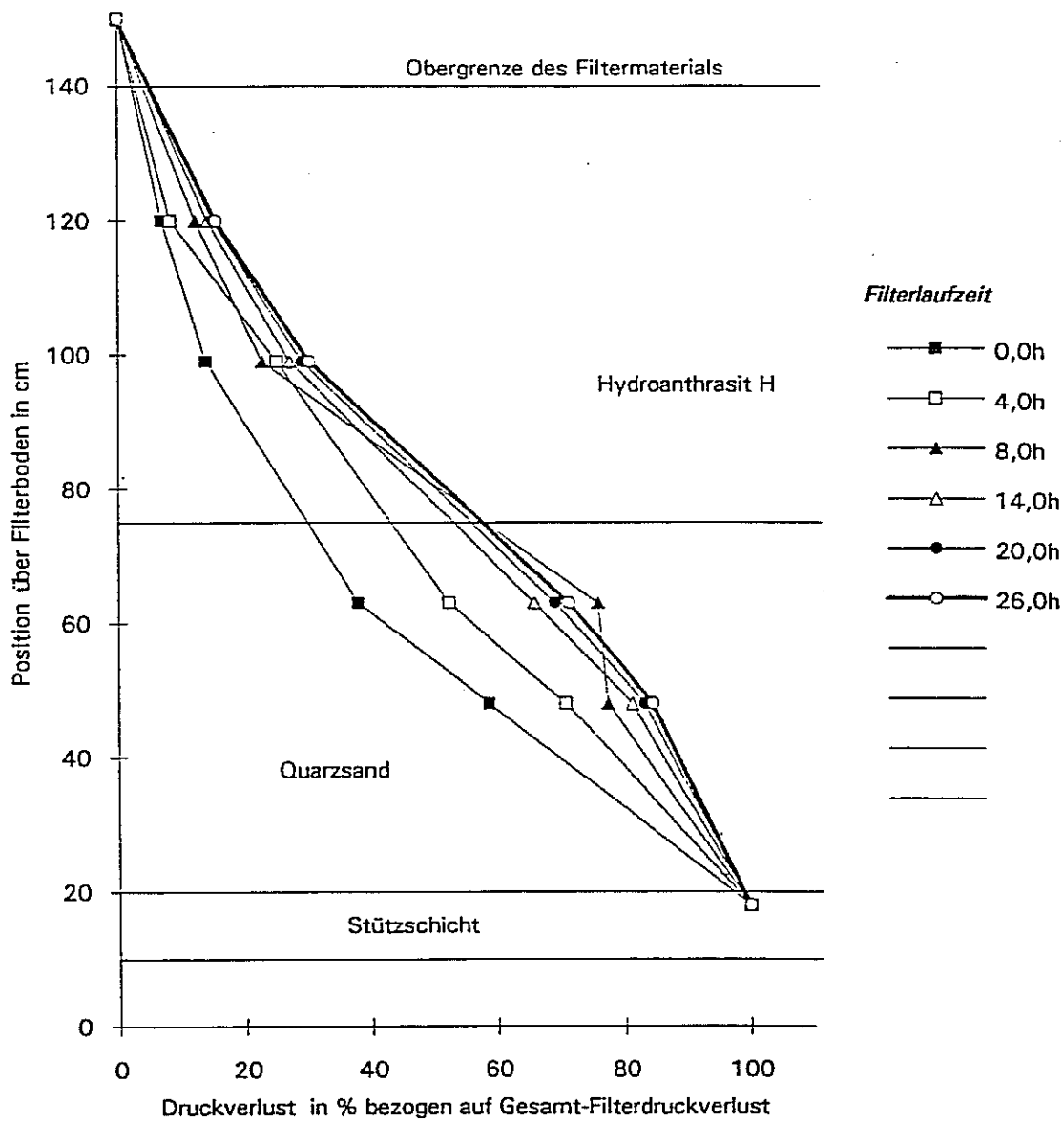
Abb. 4.7b      Halbtechnischer Filtrationsversuch F3  
 oben : Arsen- und Eisengehalte  
 unten : Druckverlust über die Filterlaufzeit



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial		Hydroanthrasit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]		65	65
	Korngröße [mm]		1,4 - 2,5	0,71 - 1,24
Filtergeschwindigkeit:	12,0 m/h		A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	diskontinuierlich 8h Betrieb/16h Pause;			
Mischertyp:	Venturi-Mischer		pH(Rohw.)	6,9 - 7,1
Eisendosierung	1,3	mg/l	Temperatur (Rohw.)	11 - 12 °C

Abb. 4.7c Halbtechnischer Filtrationsversuch F3  
 oben : Druckverlustprofile in Abhängigkeit von der Filterlaufzeit  
 unten : Druckverlustprofil bei Filterdurchbruch  
 (100% entspricht 1290 mm WS)

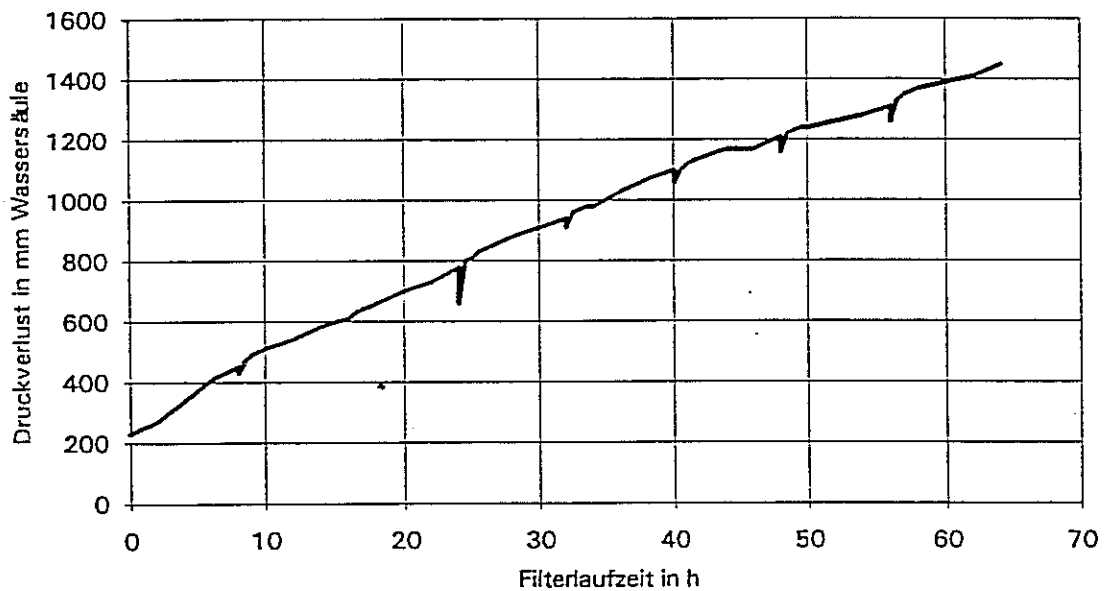
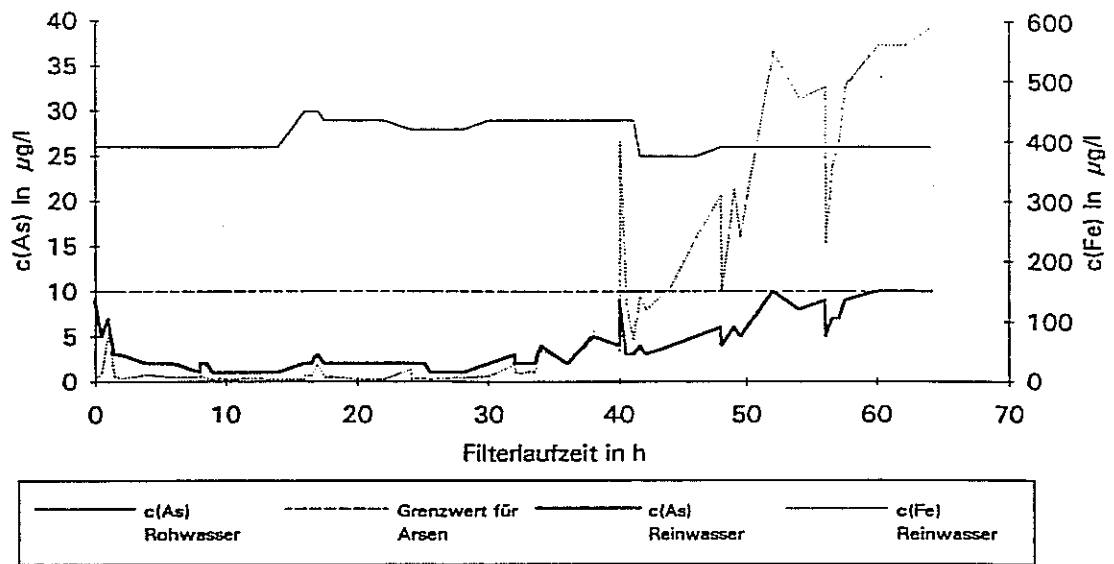


Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	65	
	Korngröße [mm]	1,4 - 2,5	0,71 - 1,24
Filtergeschwindigkeit:	12,0 m/h	A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	diskontinuierlich 8h Betrieb/16h Pause;		
Mischertyp:	Venturi-Mischer	pH(Rohw.)	6,9 - 7,1
Eisendosierung	1,3 mg/l	Temperatur (Rohw.)	11 - 12 °C

Abb. 4.7d Halbtechnischer Filtrationsversuch F3  
Normierte Druckverlustprofile

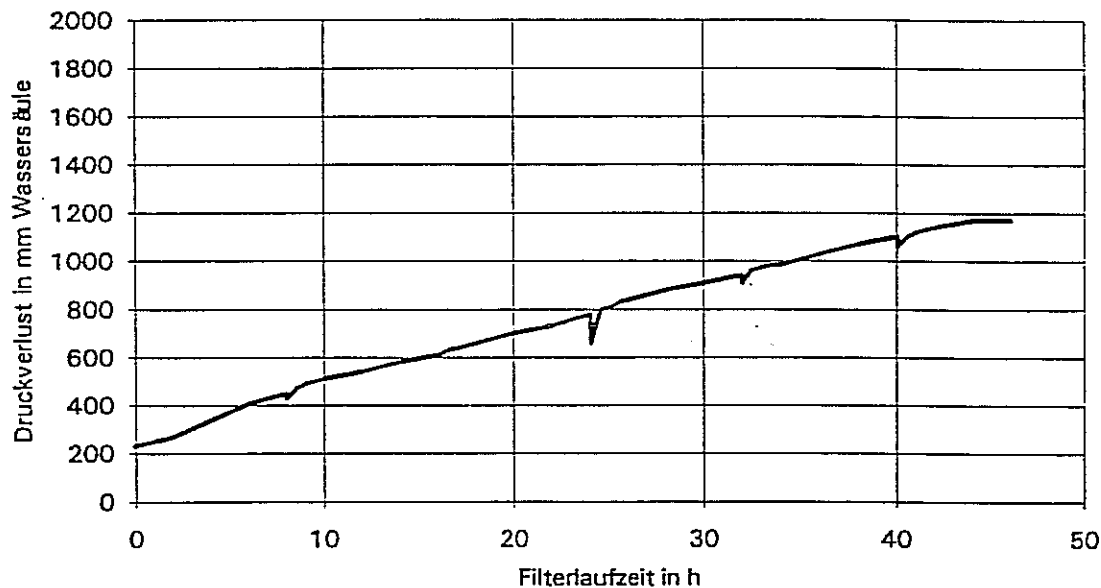
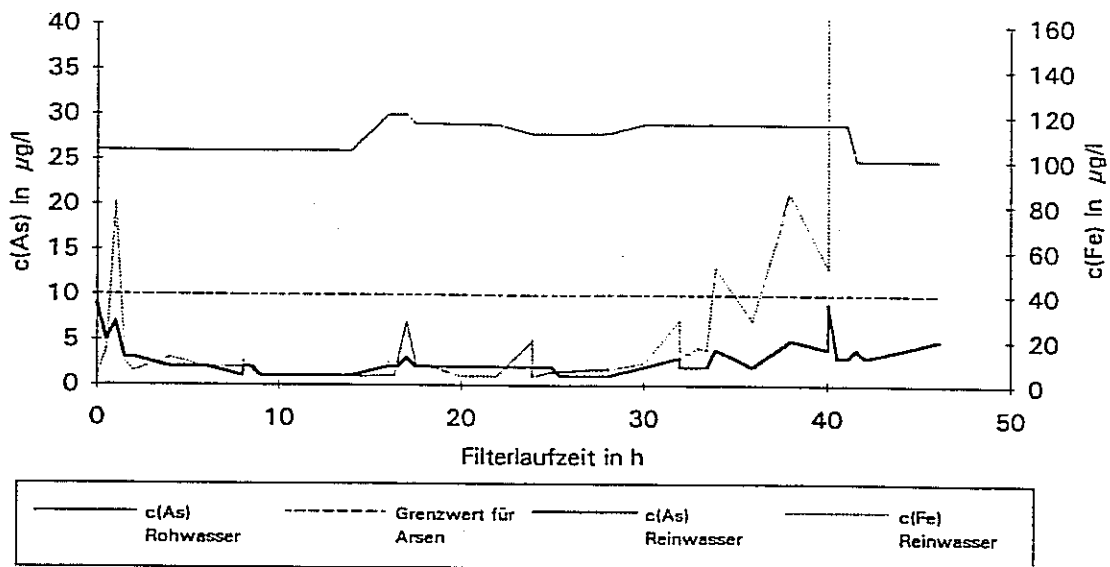




Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	65	55
	Korngröße [mm]	1,4 - 2,5	0,71 - 1,24
Filtergeschwindigkeit:	7 m/h		A(Filter) 0,15 qm
Filterbetrieb:	diskontinuierlich 8h Betrieb/16h Pause;		
Mischertyp:	Venturi-Mischer	pH(Rohw.)	6,9 - 7,1
Eisendosierung	1,6 mg/l	Temperatur (Rohw.)	11 - 12 °C

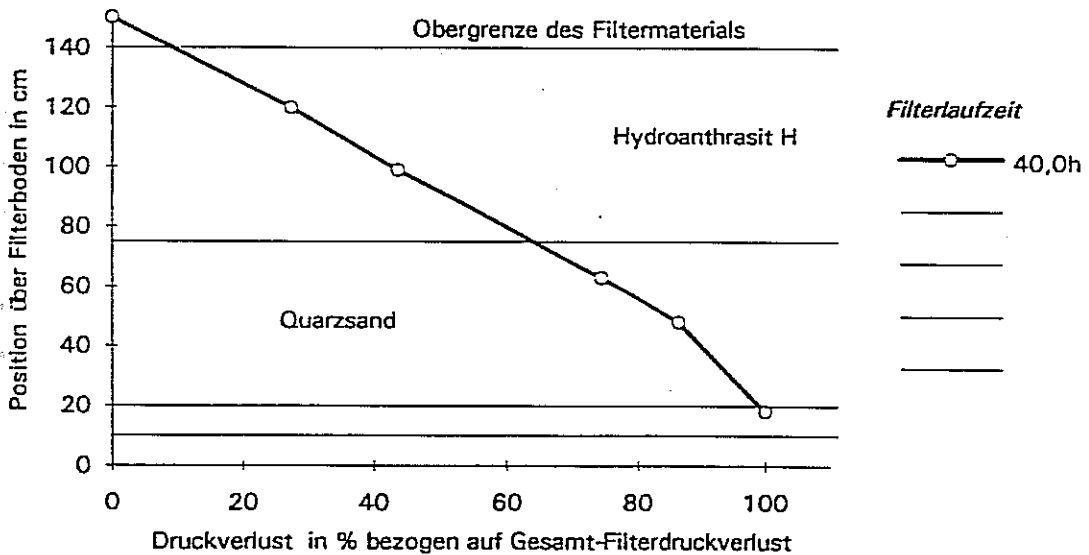
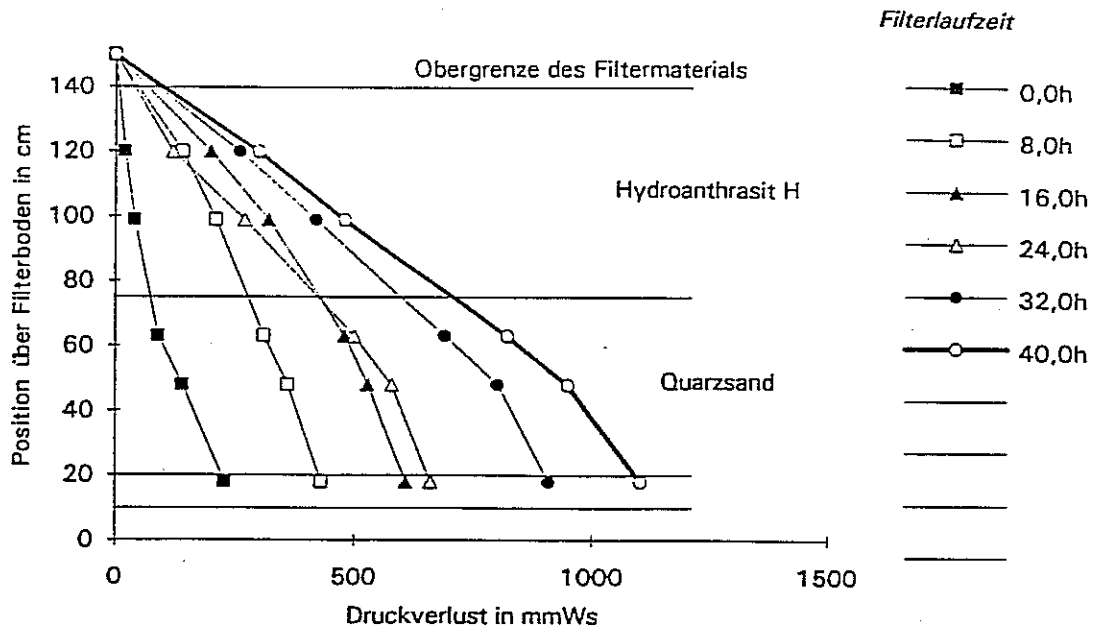
Abb. 4.8a Halbtechnischer Filtrationsversuch F4  
oben : Arsen- und Eisengehalte  
unten : Druckverlust über die Filterlaufzeit



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthresit H		Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	65		65
	Korngröße [mm]	1,4 - 2,5		0,71 - 1,24
Filtergeschwindigkeit:	7 m/h		A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	diskontinuierlich 8h Betrieb/16h Pause;			
Mischertyp:	Venturi-Mischer		pH(Rohw.)	6,9 - 7,1
Eisendosierung	1,6	mg/l	Temperatur (Rohw.)	11 - 12 °C

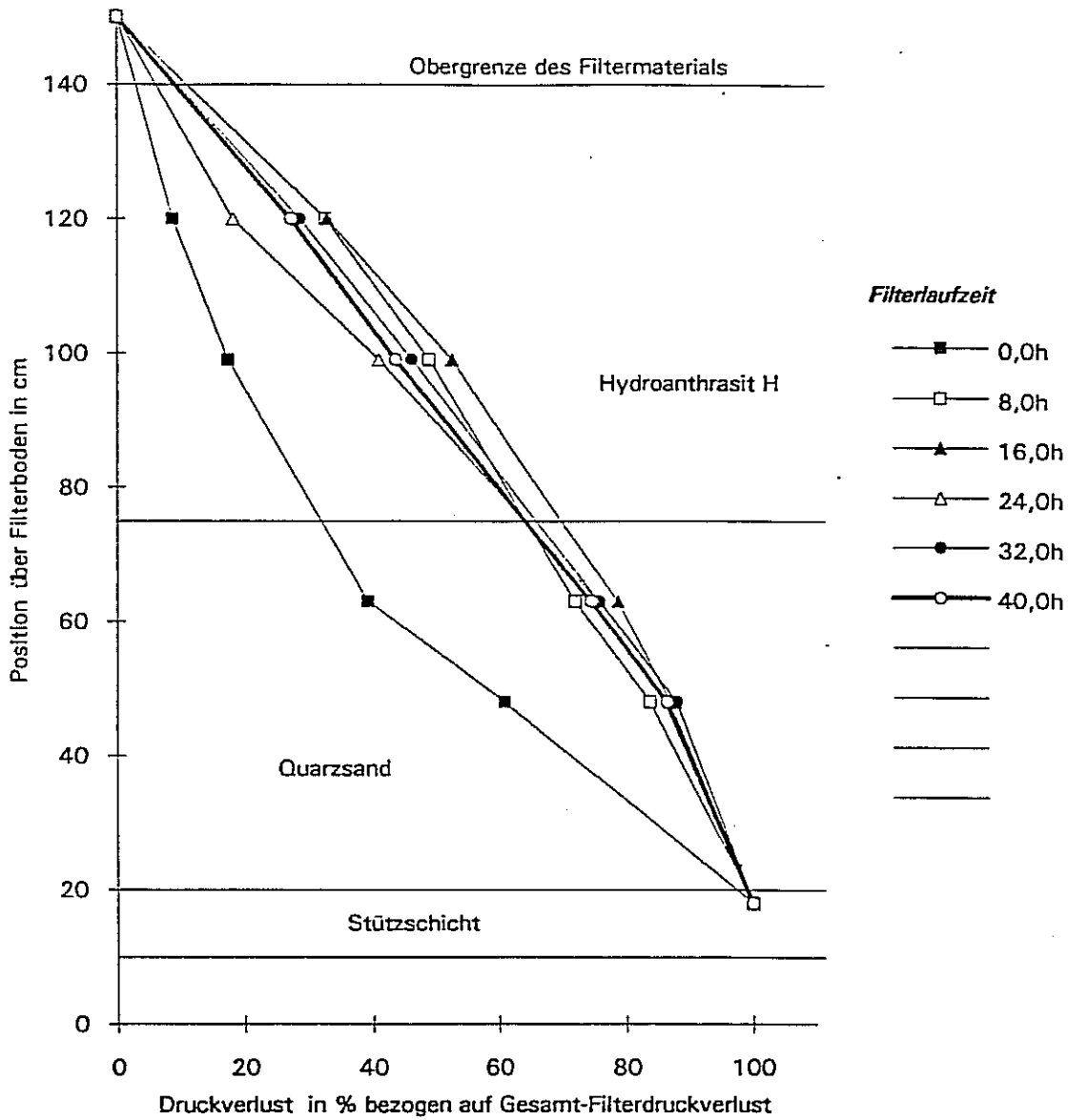
Abb. 4.8b Halbtechnischer Filtrationsversuch F4  
 oben : Arsen- und Eisengehalte  
 unten : Druckverlust über die Filterlaufzeit



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	65	55
	Korngröße [mm]	1,4 - 2,5	0,71 - 1,24
Filtergeschwindigkeit:	7,0 m/h	A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	diskontinuierlich 8h Betrieb/16h Pause;		
Mischertyp:	Venturi-Mischer	pH(Rohw.)	6,9 - 7,1
Eisendosierung	1,6 mg/l	Temperatur (Rohw.)	11 - 12 °C

Abb. 4.8c Halbtechnischer Filtrationsversuch F4  
 oben : Druckverlustprofile in Abhängigkeit von der Filterlaufzeit  
 unten : Druckverlustprofil bei Filterdurchbruch  
 (100% entspricht 1100 mm WS)



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	65	55
	Korngröße [mm]	1,4 - 2,5	0,71 - 1,24
Filtergeschwindigkeit:	7,0 m/h	A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	diskontinuierlich 8h Betrieb/16h Pause;		
Mischertyp:	Venturi-Mischer	pH(Rohw.)	6,9 - 7,1
Eisendosierung	1,6 mg/l	Temperatur (Rohw.)	11 - 12 °C

Abb. 4.8d Halbtechnischer Filtrationsversuch F4  
Normierte Druckverlustprofile

### 4.2.3 Großtechnische Flockungs- u. Filtrationsuntersuchungen

Zur Überprüfung der Ergebnisse der halbtechnischen Flockungs- und Filtrationsversuche wurden Untersuchungen an der Aufbereitungsstraße des Wasserwerks Er durchgeführt. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Untersuchung großtechnischer Mischeinrichtungen gelegt. Nur durch eine schnelle Flockungsmittelmischung läßt sich die erforderliche Flockungsmittelmenge auf das chemisch nötige Maß minimieren und die entsprechende Filterlaufzeit verlängern.

#### Großtechnische Flockungsversuche

Die großtechnisch erzeugte Flockensuspension wurde über den Versuchsfilter geleitet. Die Versuchsbedingungen der Flockungsversuche sind der Tabelle 4.4, die Ergebnisse der Tabelle 4.5 zu entnehmen.

Flockungsmittel	FeCl <sub>3</sub> bzw. FeSO <sub>4</sub> (Zugabe vor Kaskade)
Dosierung	0.6 bis 1.7 mg/l Fe
Dosierpumpe	Kolbenmembranpumpe mit Pulsationsdämpfer und 2 Druckhalteventilen
Mischertyp	Statischer-Mischer und Lochblende
Filtration	Zweischicht-Versuchsfilter, s. Abb. 4.1 Filtergeschwindigkeit ca. 5 - 7 m/h

Tab. 4.4 Betriebsbedingungen der großtechnischen Flockungsversuche im Wasserwerk Er

Als Mischvorrichtungen kamen eine Lochblende (Lochdurchmesser 10.5 cm, Injektionslanze 20 cm Abstand nach Blende, mittig angeordnet) und ein statischer Mischer (Mischerlänge 75 cm, Injektionslanze 10 cm vor Mischer, mittig angeordnet) zum Einsatz.

Ver- suchs- Nr.	Mischertyp	Flockungs- mittel	c(Fe) Dosierung [mg/l]	c(As) <sub>Roh</sub> [µg/l]	c(As) <sub>Rein</sub> [µg/l]
1	Lochblende	FeCl <sub>3</sub>	0,62	27	10
2	Lochblende	FeCl <sub>3</sub>	1,02	28	5
3	Lochblende	FeCl <sub>3</sub>	1,72	28	4
4	stat.Mischer	FeCl <sub>3</sub>	1,02	27	5
5	stat.Mischer	FeSO <sub>4</sub>	0,82	29	7
6	stat.Mischer	FeCl <sub>3</sub>	1,12	30	6
7	stat.Mischer	FeSO <sub>4</sub>	1,02	28	8

FeCl<sub>3</sub> : HCl-saure Eisen(III)-Salzlösung (190 g/l Fe)  
 FeSO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-saure Eisen(II)-Salzlösung ( 44 g/l Fe)  
 Fließgeschwindigkeit  
 vor Einmischung : 2 m/s  
 Filtrationsverfahren : Zweischicht-Versuchsfilter, s. Abb. 4.1  
 Filtergeschwindigkeit : 5 - 7 m/h  
 Filterlaufzeit : 5 h

Tab. 4.5 Betriebsbedingungen der Flockungs- und Filtrationsversuche (Flockung großtechnisch, Filtration Versuchsfilter).

Die Flocken wurden durch den halbertechnischen Zweischichtfilter vollständig abgetrennt. Eine Abhängigkeit von Flockungsmittelart (Eisen(II), Eisen(III)) oder Mischverfahren (Lochblende, statischer Mischer) auf das Flockengrößenspektrum wurde nicht beobachtet.

Ein Vergleich der Leistungsfähigkeit der eingesetzten Mischverfahren anhand der erreichten Flockenbelastung ist in Abbildung 4.9 durchgeführt.

Versuchsbedingungen zu Abb. 4.9

Probewasser : Rohwasser G2, pH-Wert 6.9-7.1.  
 Arsenspezies : Arsen(V)  
 Flockung : großtechnisch  
 Flockungsmittel : Eisen(III)-chlorid-Lösung  
 Filtration : LT Labortechnik / Laborfilter  
                   MF Membranfiltration, 0.01  $\mu\text{m}$  Pore  
                   HT Halbtechnik / Zweischicht-Versuchsfiler  
                   MF Membranfiltration, 0.20  $\mu\text{m}$  Pore  
                   GT Großtechnik / Wasserwerkfilter  
                   MSF Mehrschichtfiltration, 5 h Laufzeit

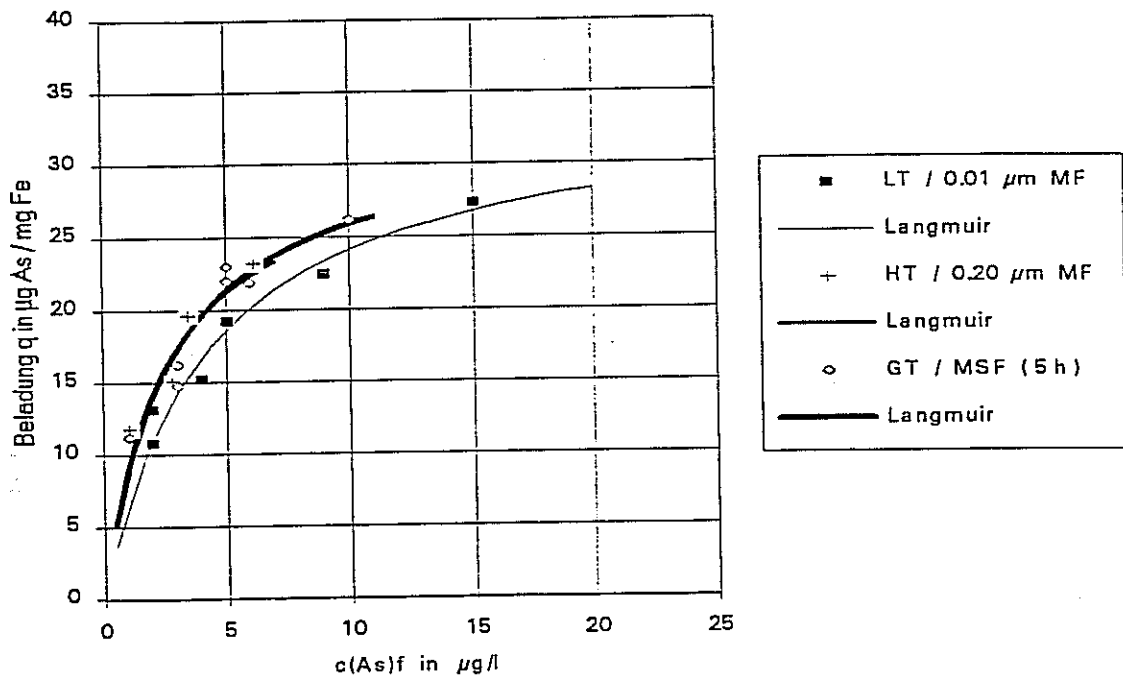


Abb. 4.9 Flockung mit Eisen(III)-Salzen.  
 Vergleich der Leistungsfähigkeit der Mischer.

Der Vergleich der Beladungskurven (LT Labortechnik, HT Halbtechnik/Versuchsfiler, GT Großtechnik/Wasserwerkfilter) zeigt, daß die großtechnischen Mischvorrichtungen für eine wirkungsvolle Flockenbildung und -beladung geeignet ist. Da die Strömungsgeschwindigkeit des Rohwassers beim Mischvorgang nicht sehr hoch war (2 m/h), ist das gute Mischergebnis durch den relativ kleinen Mischerdurchmesser von 15 cm zu erklären.

Bei der Interpretation der Beladungskurven sind folgende Randbedingungen zu beachten. Die Flockenbeladung nach dem Großtechnikmischer wurde im Filterablauf der Versuchsanlage bestimmt. Die Beladung wäre geringer, wenn die Flocken direkt nach der Flockungsmittelinmischung abfiltriert worden wären (z.B. mittels Membranfiltration) wie das bei der Labortechnik erfolgte.

Die Beladung nach der halbtechnischen Filtration (VersuchsfILTER) ist dadurch verfälscht, daß der halbtechnische Filter mit Eisenoxidhydrat vorbeladen war und dadurch zusätzliche Adsorptionsprozesse im Filterbett ablaufenden (s. Abb. 4.4). Die Filterbeladung nach 5 Stunden Laufzeit (ca. 10 g Fe) ist jedoch zu gering, um die Adsorptionsvorgänge entscheidend zu beeinflussen.

Wird die Beladungskurve der Labortechnik zur Festlegung der erforderlichen Eisendosierung herangezogen, so ergibt sich für das Rohwasser mit einem durchschnittlichen Arsengehalt von 30 µg/l As eine Eisensalz-Dosierung von ca. 1,6 mg/l Fe, wenn ca. 4 µg/l As im Filtrat eingehalten werden sollen.

#### Großtechnische Filtrationsversuche

Zur Beurteilung der Filtration des Großfilters im Wasserwerk wurde der halbtechnische Mehrschichtfilter parallel zum Großfilter geschaltet, so daß beide Filter mit der gleichen Filtergeschwindigkeit betrieben werden konnten. Die schematische Schaltung der Aufbereitungsstufen und die Probenahmestellen sind in Abbildung 4.10 dargestellt.



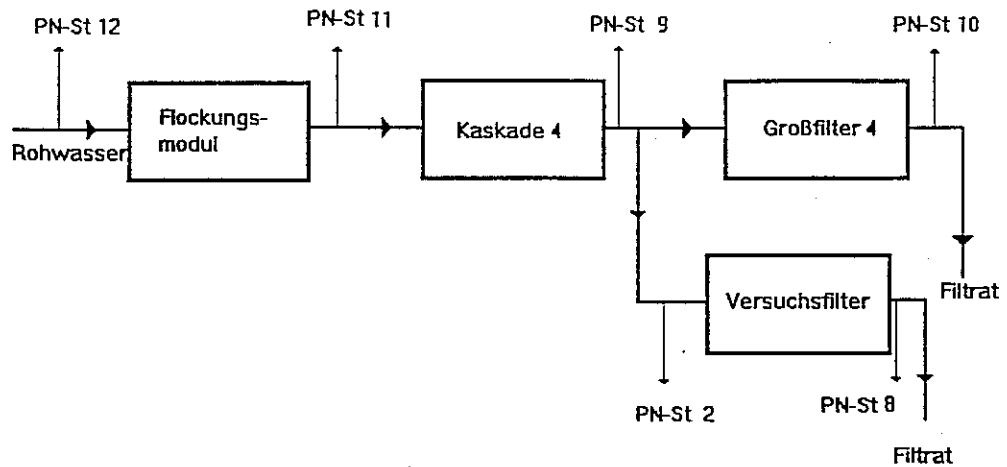


Abb. 4.10 Schematischer Aufbau und Beprobung der großtechnischen Versuche im Wasserwerk. (PN-St Probenahmestelle)

Die eingestellten Betriebsbedingungen sind in der Tabelle 4.6 aufgeführt.

Mischertyp	Statischer Mischer
Flockungsmittel	$\text{FeCl}_3$
Dosierung	1,6 mg/l Fe
Dosierpumpe	Kolbenmembranpumpe mit Pulsationsdämpfer und 2 Druckhalteventilen
Filtration	Großtechnikfilter: Einschichtfilter Versuchsfiler : Mehrschichtfilter (Aufbau s. Tab. 4.7)

Tab. 4.6 Betriebsbedingungen der großtechnischen Filtrationsversuche.

Eine Übersicht der großtechnischen Versuche findet sich in Tabelle 4.7.

Nr.	Filterschichtung	Filtergeschwindigkeit [m/h]	Filterfläche [m <sup>2</sup> ]	Betrieb
5 GF E	Einschichtfilter 165 cm Quarzsand (Körnung 1-2 mm)	3,9	28	D
6 VF E	Zweischichtfilter 62 cm Hydroanthrazit H (Körnung 1.4-2.5 mm) 55 cm Quarzsand (Körnung 0.71-1.24 mm)	4,2	0,15	K
7 GF E+R	Einschichtfilter 165 cm Quarzsand (Körnung 1-2 mm)	5,7	28	D
8 VF E+R	Zweischichtfilter 62 cm Hydroanthrazit H (Körnung 1.4-2.5 mm) 55 cm Quarzsand (Körnung 0.71-1.24 mm)	6,0	0,15	K

GF = Großfilter

VF = halbtechnischer Versuchsfilter

E = Rohwasser Galerie E

E+R = Mischrohwasser Galerie E und R

D = Diskontinuierlicher Betrieb. Kurze unregelmäßige Unterbrechungen des Filterbetriebes zur Behebung von Oberflächenverblockungen durch "Aufrütteln" des Filtermaterials mit Wasser. Betrieb bis zum Filterdurchbruch des parallel betriebenen Versuchsfilters.

K = kontinuierlicher Betrieb bis zum Filterdurchbruch.

Tab. 4.7 Übersicht zu den großtechnischen Filtrationsversuchen.

In Tabelle 4.8 sind die verfahrenstechnischen Filtrationsgrößen den Aufbereitungsparametern gegenübergestellt.

	vf [m/h]	c(As) <sub>RW</sub> Filtrat [µg/l]	tf <sub>(Durchb.)</sub> [h]	K <sub>F</sub> [g Fe]	dp <sub>(tf,Durchb.)</sub> [cm WS]	dp <sub>(unbel.)</sub> [cm WS]
F 5 GF E	3.9	4 - 5	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
F 6 VF E	4.2	3	50	ca. 50	42	10
F 7 GF E+R	5.7	2 - 3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
F 8 VF E+R	6.0	1 - 2	53	ca. 76	65	12

- alle Versuche mit Eisendosierung 1,6 mg/l Fe
- GF = Großfilter/Einschichtfilter;  
 VF = halbtechnischer Versuchsfilter/Mehrschichtfilter;  
 E = Rohwasser Galerie E;  
 E+R = Rohwasser Galerien E+R gemischt;  
 n.b. = konnte beim Großfilter nicht bestimmt werden.

Tab. 4.8 Filtratqualität und ermittelte Parameter der Filter bei großtechnischer Flockung.

Am Ende des Kapitels sind die Ergebnisse der Versuche F5 bis F8 in den Abbildungen 4.11 a,b (F5), 4.12 a-e (F6), 4.13 a,b (F7) und 4.14 a-e (F8) zusammengefaßt.

Die Versuche wurden zur Ermittlung der Filterkapazität und der zugehörigen Hydraulikgrößen bis zum Durchbruch des halbtechnischen Filters gefahren, da die Bestimmung der Filterkapazität des Großfilters meßtechnisch nicht möglich war. Die wichtigsten Untersuchungsergebnisse sind nachfolgend zusammengefaßt.

### 1. Arsenwerte im Reinwasser

In allen Versuchen wurden Arsenwerte im Filterablauf unter 5 µg/l As erreicht.

### 2. Trübung und Eisendurchbruch

Da nach den Versuchsergebnissen eine gute Korrelation zwischen der Eisenkonzentration und der Trübung im Reinwasser besteht, wurde sie zur Bestimmung des Filterdurchbruches herangezogen. Wichtig ist hierbei, daß schon eine geringfügige Trübungserhöhung im Filtrat eine vergleichsweise hohe Eisenkonzentration bedeutet, so daß eine empfindliche Trübungsmessung erforderlich ist.

### 3. Einfahrzeit des Großfilters

Der Großfilter benötigte nach jeder Filterspülung eine lange Einfahrzeit bis ein gleichbleibend gutes Filtrat erzeugt wurde (s. Abb. 4.11 a,b; 4.13 a,b). Der halbtechnische Filter erreichte dagegen bereits nach 0,5 - 1 Stunde das optimale Filtrationsergebnis. Ergänzende Membranfiltrationen des jeweiligen Flockenspektrums haben gezeigt, daß beide Filter mit der gleichen Flockenqualität beaufschlagt wurden. Das schlechte Ansprechen des Großfilters ist deshalb auf die Hydraulik des Filtrationsprozesses zurückzuführen.

Wie die Eisenkonzentrationen im Filtrat zeigen, wird vom Großfilter die arsenbeladene Partikelfracht schnell zurückgehalten, trotzdem bricht Arsen lange Zeit durch. Bei diesem Arsen kann es sich nur um gelöstes Arsen(V) handeln, das vor Versuchsbeginn schon im Porenwasser des Großfilters enthalten war (die Filterspülung erfolgte mit arsenbelastetem Reinwasser) und die Arsenkonzentration im Filtrat erhöht. Die Langsamkeit dieses Austauschprozesses spricht für das Vorliegen einer ungleichmäßigen Durchströmung des Filters, wie sie z.B. durch Verbackungen verursacht sein kann. Bei idealer Durchströmung hätte der großtechnische Filter in etwa gleich schnell ansprechen müssen wie der halbtechnische Filter. Durch die ungleichmäßige Durchströmung wird ein Teil der vorhandenen Filterkapazität nicht ausgenutzt.

### 4. Einschichtfiltration Großtechnik und Versuchstechnik

Im Gegensatz zum halbtechnischen Einschichtfilter (s. Abb. 4.5 a,b) ist der großtechnische Einschichtfilter in der Lage, akzeptable Eisenwerte im Reinwasser zu garantieren. Da die

Körnung in beiden Filtern etwa gleich war, ist der Unterschied in der unterschiedlichen Betriebsdauer des Filtermaterials zu suchen.

Auf den Sandkörnern des Großfilters haben sich nach jahrelanger Betriebszeit Ablagerungen gebildet (z.B. Braunstein, Eisen(III)-hydroxid), die eine günstige Wirkung auf den Filtrationsprozess haben. Eine Anlagerung der zu filtrierenden Partikel kann deshalb begünstigt sein, weil Oberflächenbelag und Partikel chemisch ähnliche Eigenschaften besitzen, so daß eine Agglomeration der Teilchen an der Oberfläche wahrscheinlich ist. So können auch sehr feine Teilchen eliminiert werden, die ein neuer Quarzsand wie im VersuchsfILTER nicht bzw. nicht von Anfang an erfassen kann.

#### 5. Kapazität des Großfilters

Im Routinebetrieb wird der Großfilter der Wasserwerkes selten gespült (ca. 1-2 mal pro Monat). Die regelmäßig auftretenden Oberflächenverblockungen werden durch sogenanntes "Aufrütteln" des Filters behoben. Nach jeder Verblockung wird durch einen kurzen Spülstoß mit Reinwasser der Filter aufrüttelt und anschließend wieder mit Rohwasser beaufschlagt. Erkennbar ist diese Prozedur in den Abbildungen an den markanten Spitzen der Arsen- und Eisenkonzentration und der Trübung im Filtrat. Die Filtratqualität des Großfilters entsprach ca. 1 bis 1,5 Stunden im Anschluß an ein "Aufrütteln" nicht den Anforderungen der Trinkwasserverordnung. Durch das Verblocken des Filters und das dadurch notwendige "Aufrütteln" ergeben sich relativ kurze Filterlaufzeiten des Großfilters, obwohl die gesamte Filterkapazität noch lange nicht erschöpft ist. Selbst nach 70 Stunden Laufzeit und einer Filtergeschwindigkeit von 6 m/h war noch kein regulärer Filterdurchbruch zu beobachten. Bei der Versuchsdurchführung wurde die Praxis des "Aufrüttelns" beim Großfilter fortgesetzt.

#### 6. Einfluß des Rohwassers auf die Flockung

Bei der Aufbereitung der beiden unterschiedlichen Rohwässer zeigten sich deutliche Unterschiede bezüglich der Flockenbildung und -abtrennung im Filter, die auf die unterschiedlichen Eigenschaften der gebildeten Flocken zurückzuführen sind.

Die Aufbereitung des Mischrohwassers der Brunnengalerien E+R verursachte z.B. häufigere Filterverblockungen. Während die Aufbereitung des Rohwassers der Galerie E nur einmal nach 45 h eine "Lockerung" erforderte, war dies beim Rohmischwasser der Galerien E+R nach 22, 35, 44, 58 und 66 h notwendig. Trotz dieser kurzen Laufzeiten war aber noch kein Filterdurchbruch zu beobachten. Eine Erklärung liegt im unterschiedlichen Größenspektrum der bei gleicher Eisen(III)-Dosierung erzeugten Flocken. Das läßt sich anhand der unterschiedlichen Trübungen ersehen (Rohwasser E 0.7 TE/F, Rohmischwasser E+R 0.6 TE/F). Die Trübung ist proportional der Teilchenanzahl und umgekehrt proportional der Teilchengröße, d.h. im Fall des Rohmischwassers E+R hat eine Verschiebung des Flockengrößenspektrum zu größeren Teilchen (d.h. geringerer Trübung) stattgefunden. Für den Filtrationsprozess bedeutet das eine erhöhte Oberflächenfiltration und dadurch eine schnellere Verblockung, was ein häufigeres "Aufrütteln" notwendig macht.

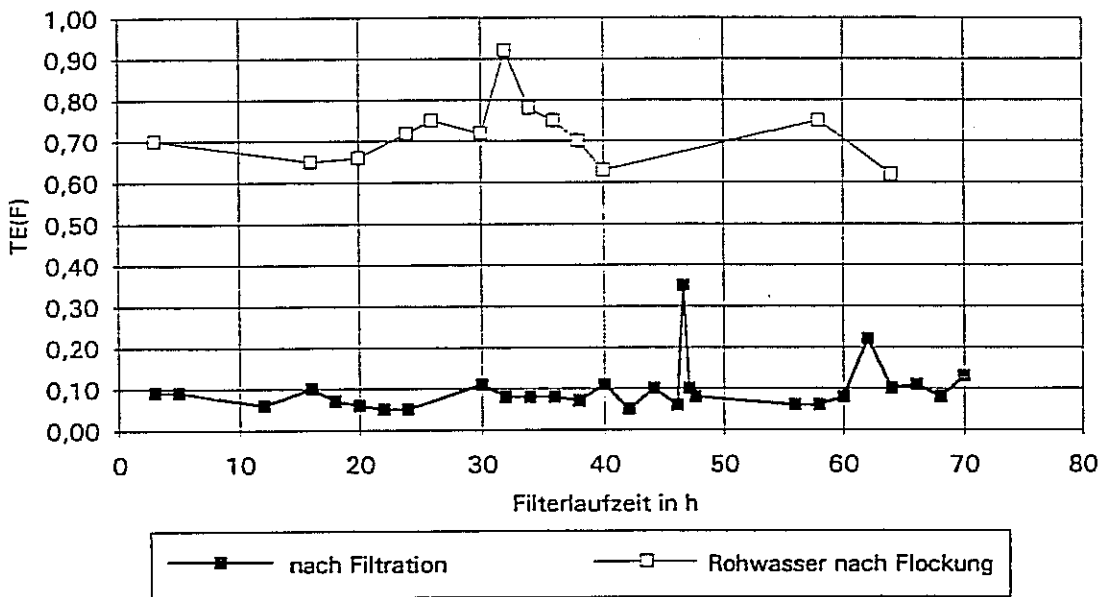
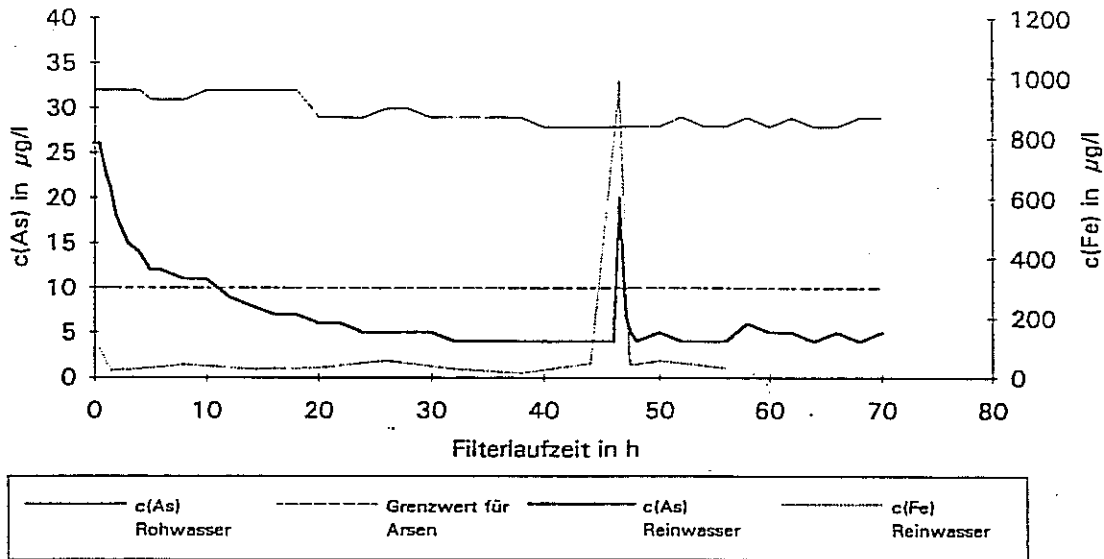
Ein weiteres Indiz, das für den Einfluß der Flockengröße spricht, zeigt der Vergleich der Filterkapazitäten. Überraschenderweise ergibt sich bei der Aufbereitung des Rohmischwassers E+R trotz höherer Filtergeschwindigkeit eine erheblich größere Kapazität (ca. 76 g Fe) als für das Rohwasser E (ca. 50 g Fe). Die Filterkapazität für das Rohwasser E liegt zwar in der Größenordnung der Halbtechnikversuche (s. Tab. 4.3), unter Berücksichtigung der niedrigeren Filtergeschwindigkeit ist sie aber relativ gering. Eine Erklärung bietet die Verschiebung des Flockenspektrums zu kleineren Partikeldurchmessern, die schneller durchbrechen und damit die Filterkapazität nicht voll ausschöpfen.

Die für den Filtrationsprozess günstigere Flockung beim Mischrohwasser E+R zeigt sich auch in den geringeren Eisenkonzentrationen im Filtrat und der niedrigeren Filtrattrübung bei eingefahrenem Filter. Diese Befunde erlauben den Schluß, daß die im Rohmischwasser E+R gebildeten Flocken besser in der Anthrazitkohleschicht zurückgehalten werden können. Dadurch wird die Kapazität der folgenden Feinsandschicht nur langsam durch die Filtration der feinen Teilchen verringert. Der Filterdurchbruch erfolgt dann, wenn auch größere Teilchen in die Feinsandschicht vordringen und durch einen Verdrängungsprozess Teilchen den Filter verlassen müssen.

Zusammenfassend lassen sich folgende praxisrelevanten Aussagen machen :

- Die Filterschärfe des großtechnischen Einschichtfilters ist für eine Abtrennung arsenbeladener Eisen(III)-hydroxid-Partikel prinzipiell geeignet. Störend wirkt die Neigung des Filtermaterials zu Verbackungen, die eine Nutzung der gesamten vorhandenen Filterkapazität verhindern. Die Verbackungen wirken sich zusätzlich ungünstig auf die Durchströmung des Filters aus, was die sehr lange Ansprechzeit des Systems nach Betriebsänderungen bewirkt.

- Das Zweischichtfilterkonzept ist gegenüber dem Einschicht-Großfilter im Vorteil. Der halbtechnische Mehrschichtfilter verfügt trotz geringerer Filterschichthöhe eindeutig über eine größere Kapazität. Die Filterschärfe ist ebenso geringfügig besser obwohl der Zweischichtfilter aus neuem Material aufgebaut wurde, so daß nach Einarbeitung des Filtermaterials mit einer noch besseren Filterschärfe oder -kapazität gerechnet werden kann. Die Übertragung der Ergebnisse des Versuchsfilters (1.2 m Schichthöhe) auf einen Großfilter (2 m Schichthöhe) würde ein Filterlaufzeit von ca. 72 Stunden und damit eine Filterspülung etwa alle drei Tage ergeben.

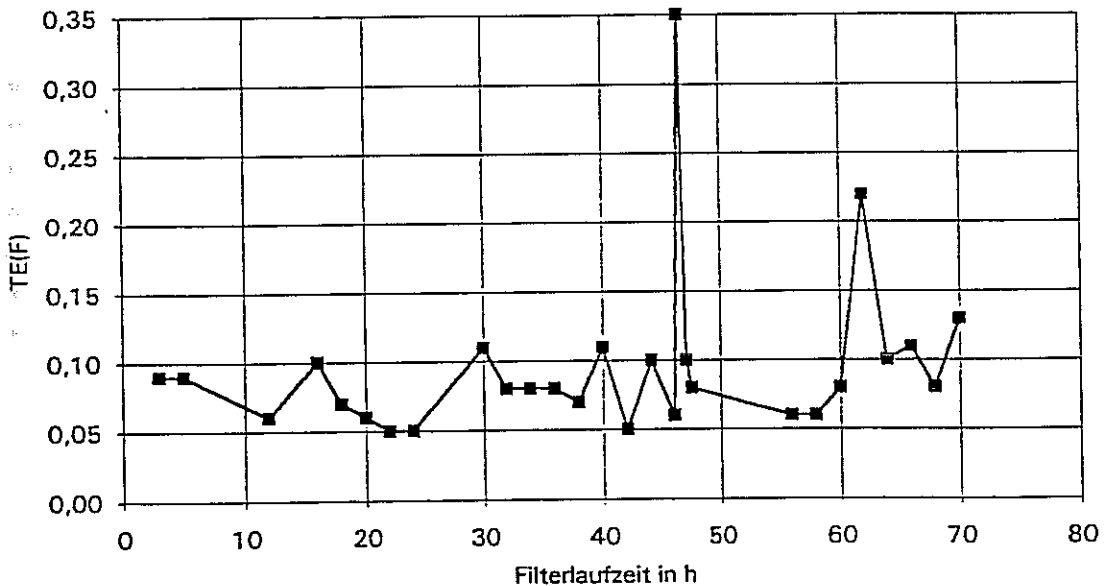
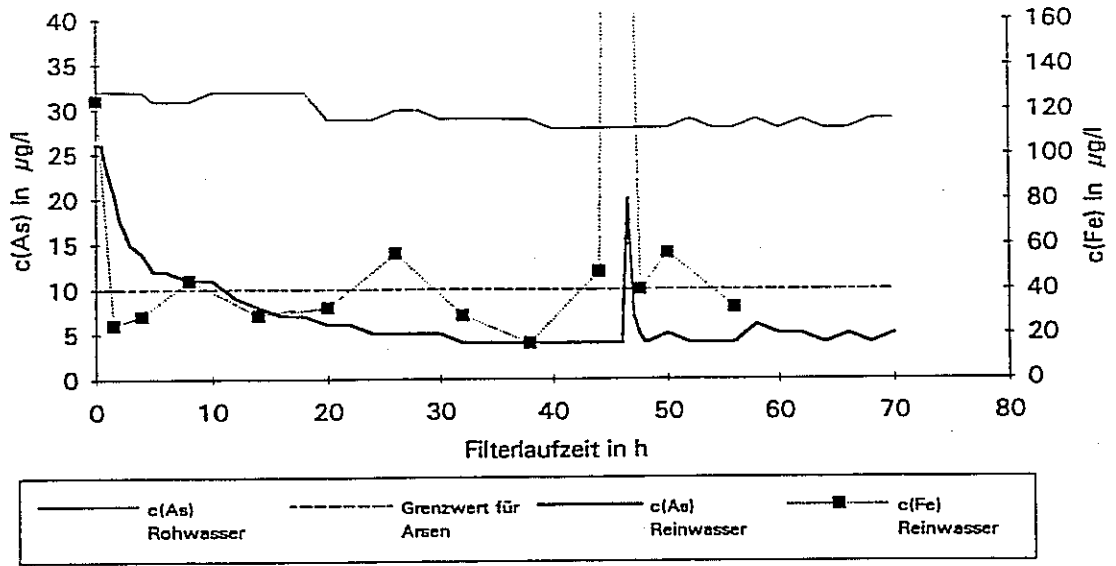


Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	/	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	/	165
	Korngröße [mm]	/	1 - 2
Filtergeschwindigkeit:	3,9 m/h	A(Filter)	28 qm
Filterbetrieb:	kontinuierlich;		
Mischertyp:	großtechn. Sulzer-Mischer	pH(Rohw.)	7,0 - 7,2
Eisendosierung	1,6 mg/l	Temperatur (Rohw.)	12 °C

Abb. 4.11a    Großtechnischer Flockungs/Filtrationsversuch F5  
 oben : Arsen- und Eisengehalte  
 unten : Trübung

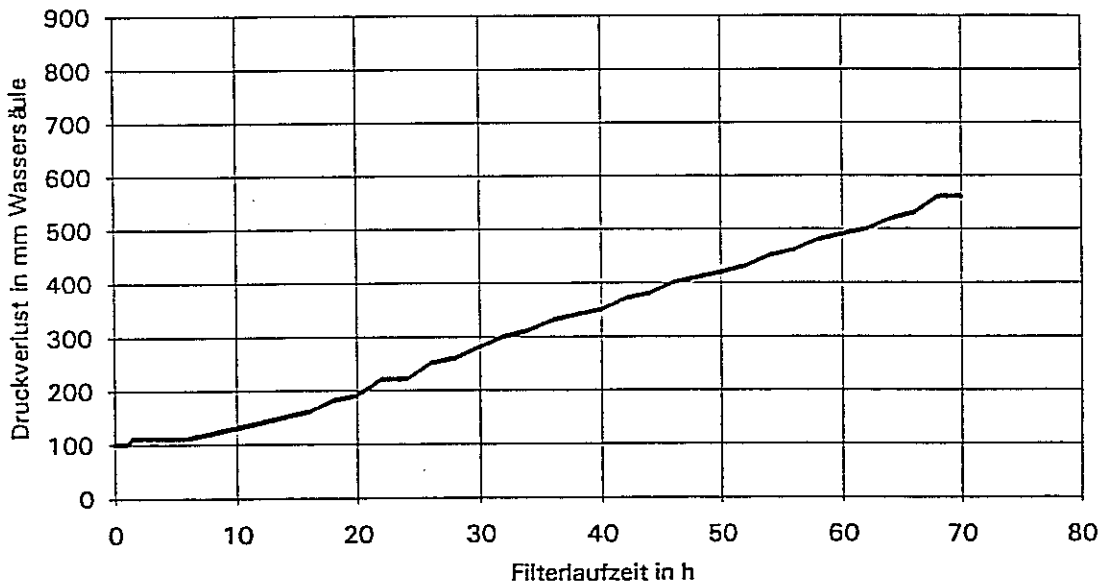
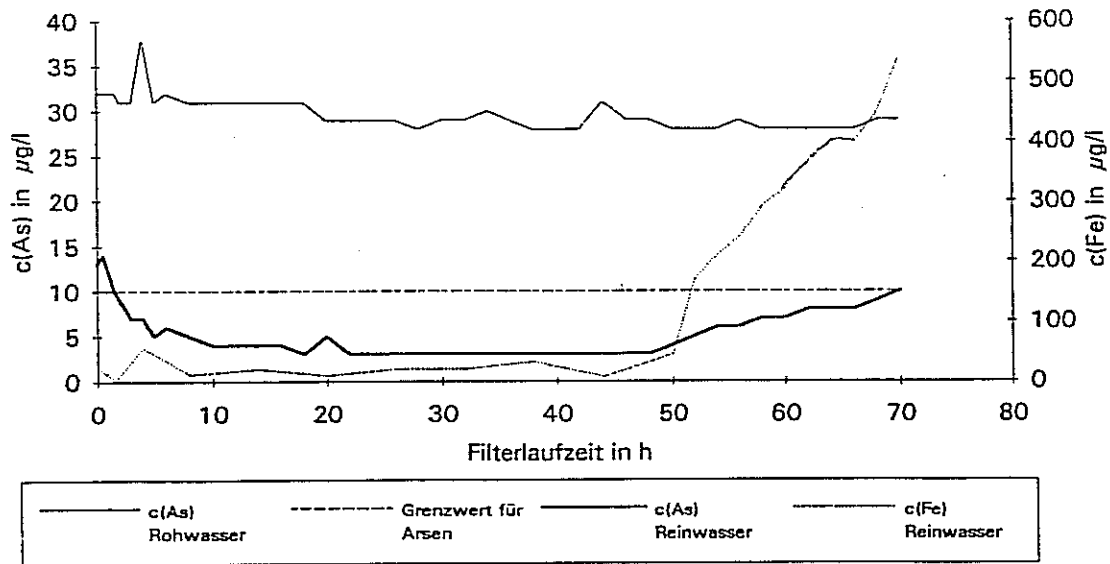




Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	/	
	Schichtdicke [cm]	/	
	Korngröße [mm]	/	
Filtergeschwindigkeit:	3,9 m/h	A(Filter)	28 qm
Filterbetrieb:	kontinuierlich;		
Mischertyp:	größtechn. Sulzer-Mischer	pH(Rohw.)	7,0 - 7,2
Eisendosierung	1,6 mg/l	Temperatur (Rohw.)	12 °C

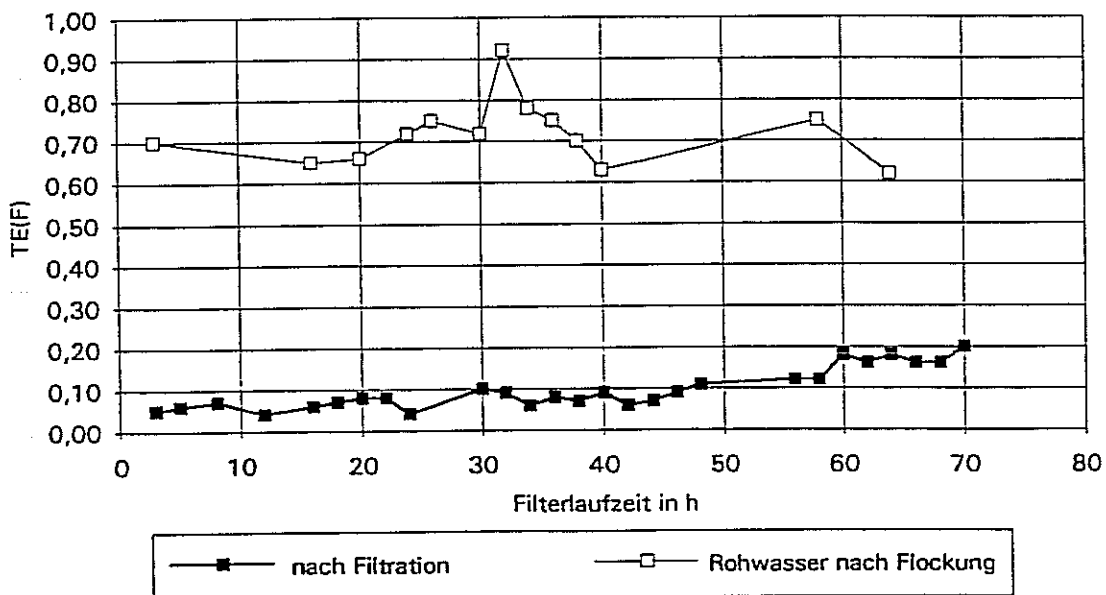
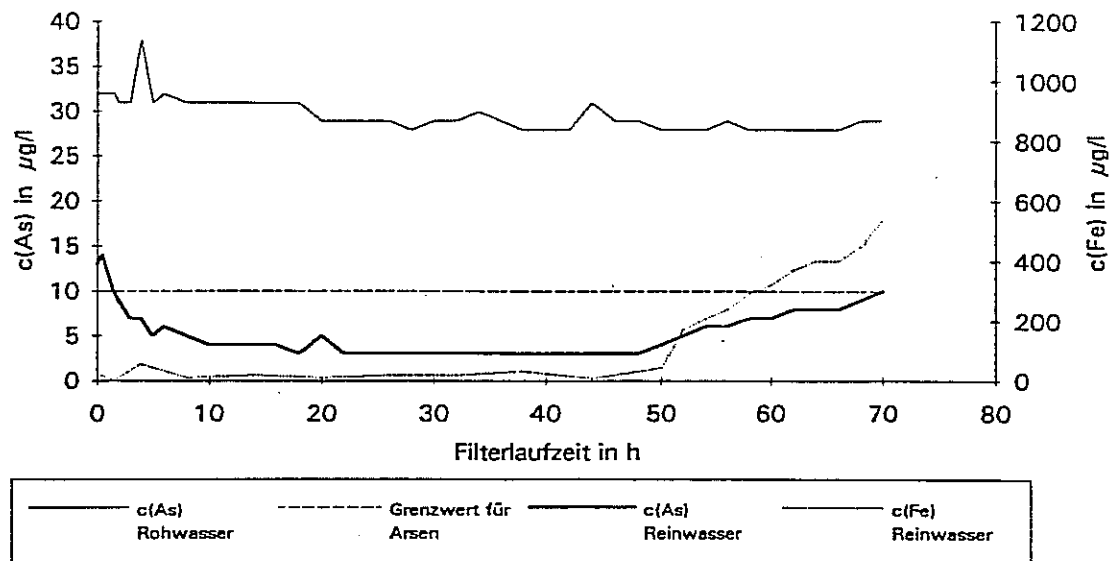
Abb. 4.11b Großtechnischer Flockungs/Filtrationsversuch F5  
oben : Arsen- und Eisengehalte  
unten : Trübung Reinwasser



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	62	55
	Korngröße [mm]	1,4-2,5	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit:	4,2 m/h	A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	kontinuierlich;		
Mischertyp:	großtechn. Sulzer-Mischer	pH(Rohw.)	7,0 - 7,2
Eisendosierung	1,6 mg/l	Temperatur (Rohw.)	12 °C

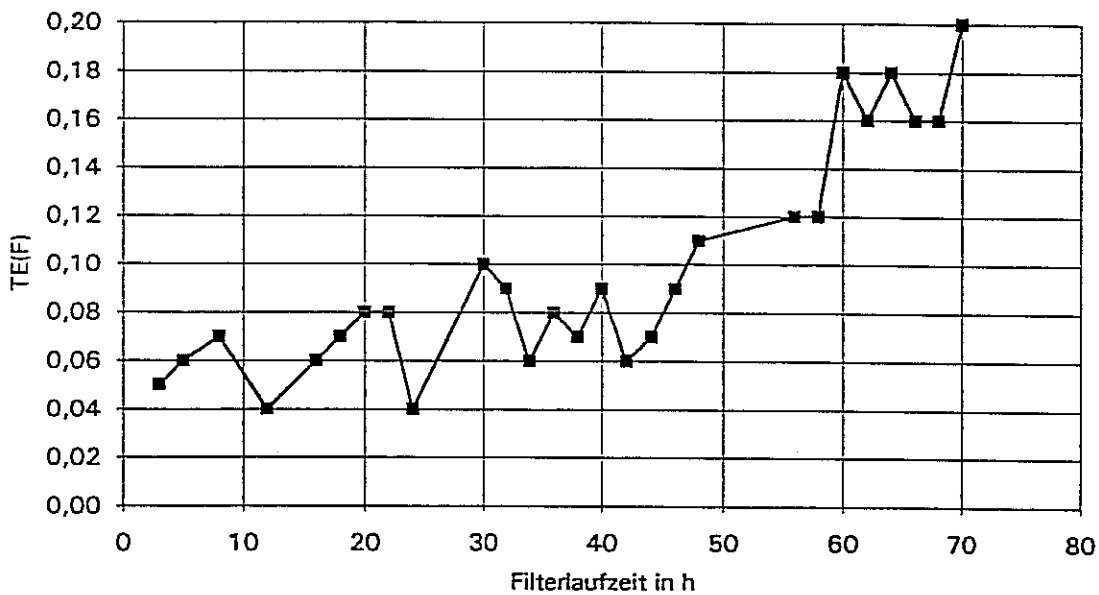
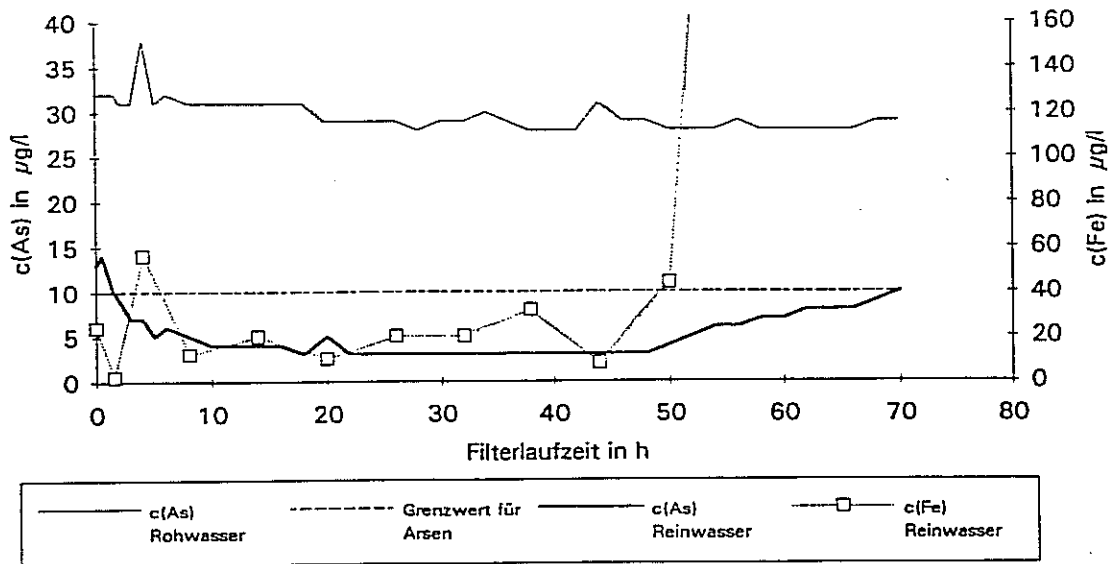
Abb. 4.12a Großtechnischer Flockungs/Filtrationsversuch F6  
oben : Arsen- und Eisengehalte  
unten : Druckverlust über die Filterlaufzeit



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	62	55
	Korngröße [mm]	1,4-2,5	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit:	4,2 m/h	A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	kontinuierlich;		
Mischertyp:	großtechn. Sulzer-Mischer	pH(Rohw.)	7,0 - 7,2
Eisendosierung	1,6 mg/l	Temperatur (Rohw.)	12 °C

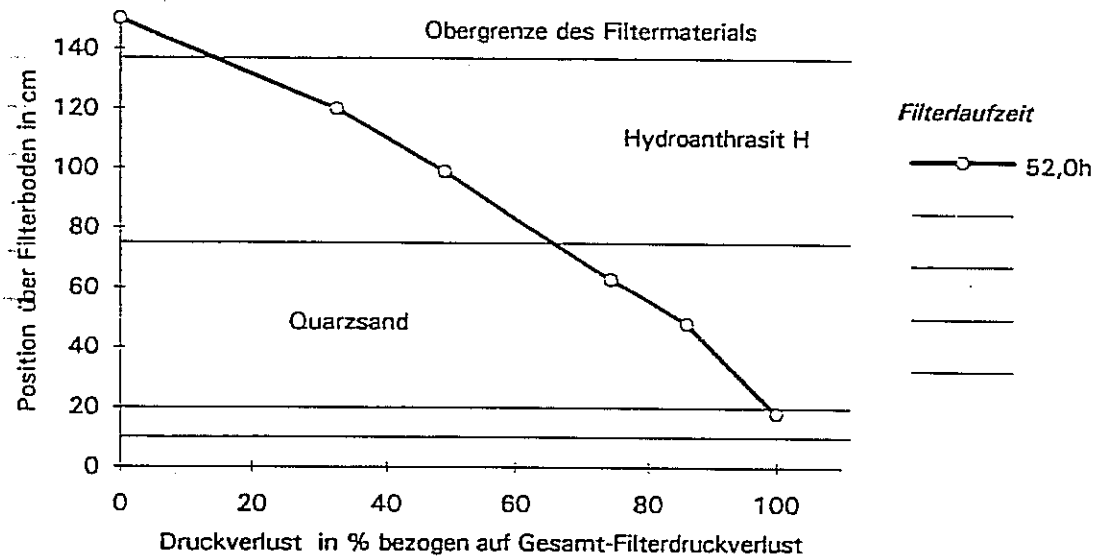
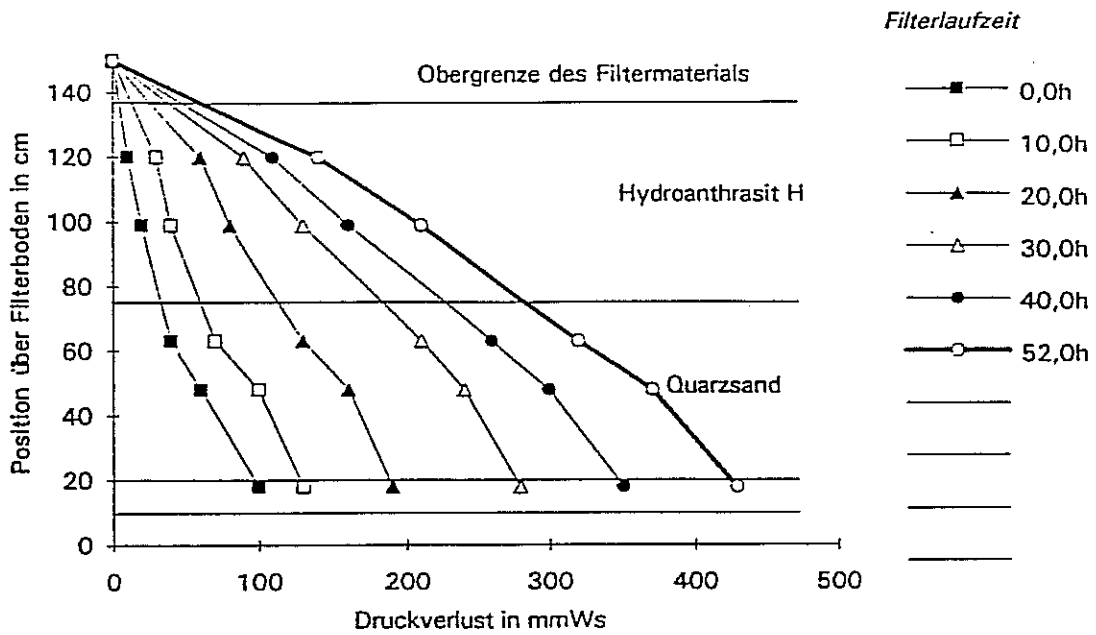
Abb. 4.12b Großtechnischer Flockungs/Filtrationsversuch F6  
 oben : Arsen- und Eisengehalte  
 unten : Trübung



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	62	55
	Korngröße [mm]	1,4-2,5	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit:	4,2 m/h	A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	kontinuierlich;		
Mischertyp:	großtechn. Sulzer-Mischer	pH(Rohw.)	7,0 - 7,2
Eisendosierung	1,6 mg/l	Temperatur (Rohw.)	12 °C

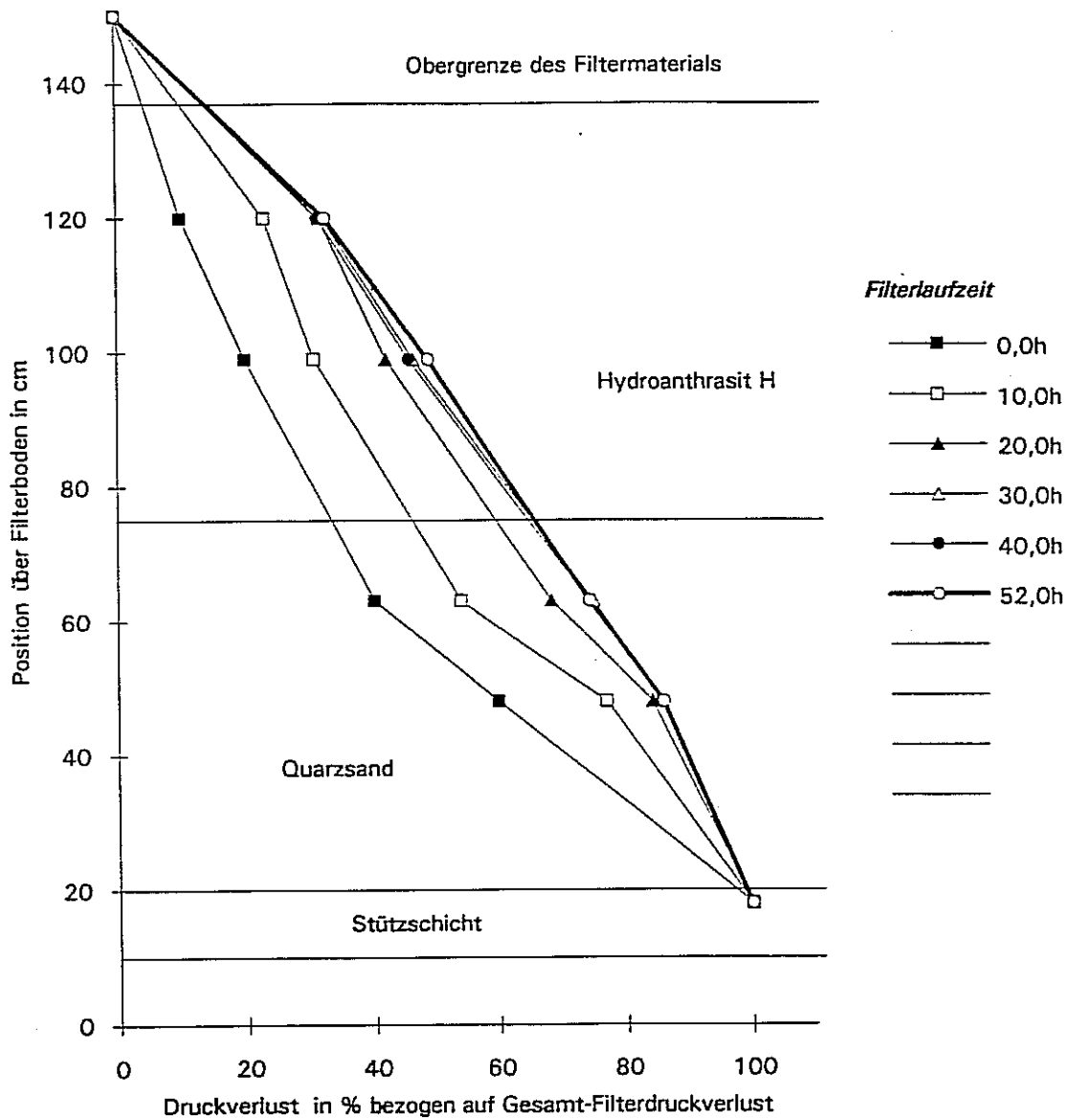
Abb. 4.12c Großtechnischer Flockungs/Filtrationsversuch F6  
oben : Arsen- und Eisengehalte  
unten : Trübung Reinwasser



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial		Hydroanthrasit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]		62	
	Korngröße [mm]		1,4-2,5	
Filtergeschwindigkeit:	4,2 m/h		A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	kontinuierlich;			
Mischertyp:	großtechn. Sulzer-Mischer		pH(Rohw.)	7,0 - 7,2
Eisendosierung	1,6 mg/l		Temperatur (Rohw.)	12 °C

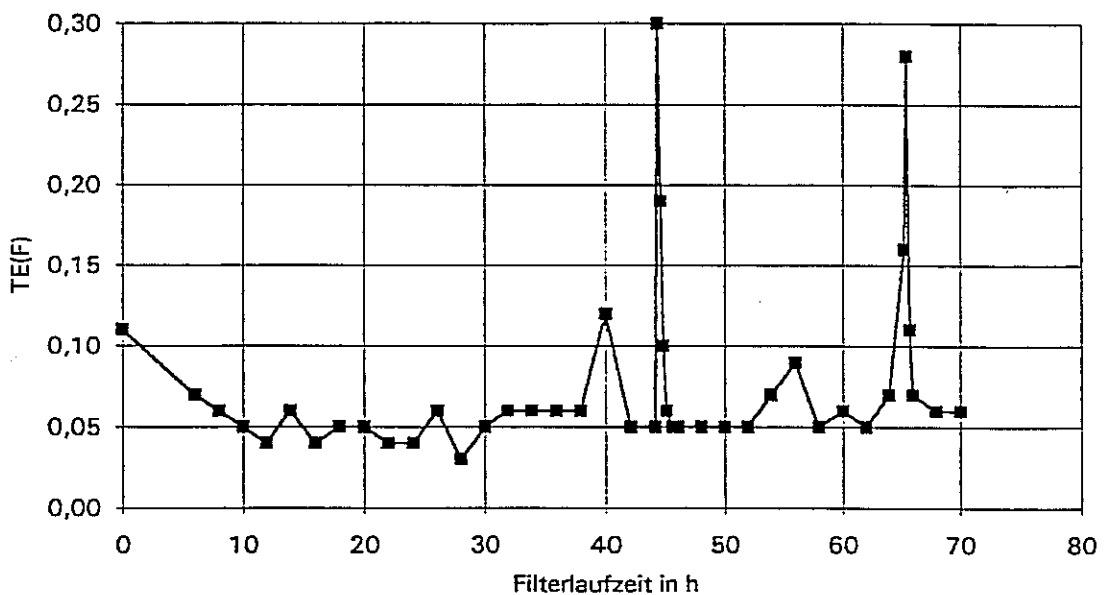
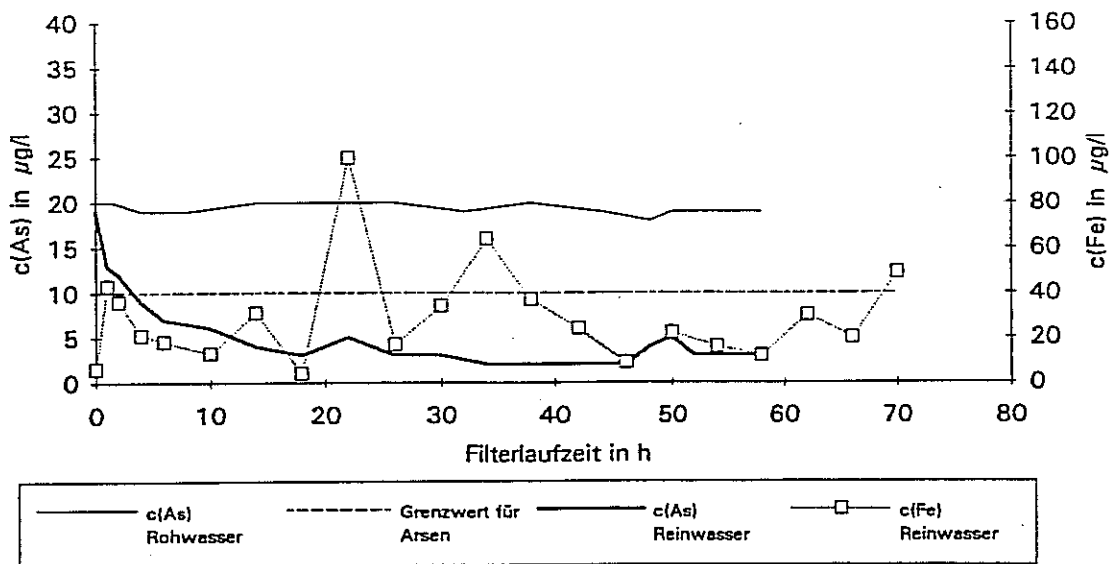
Abb. 4.12d Großtechnischer Flockungs/Filtrationsversuch F6  
 oben : Druckverlustprofile in Abhängigkeit von der Filterlaufzeit  
 unten : Druckverlustprofil bei Filterdurchbruch  
 (100% entspricht 430 mm WS)



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	62	55
	Korngröße [mm]	1,4-2,5	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit:	4,2 m/h	A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	kontinuierlich;		
Mischertyp:	großtechn. Sulzer-Mischer	pH(Rohw.)	7,0 - 7,2
Eisendosierung	1,6 mg/l	Temperatur (Rohw.)	12 °C

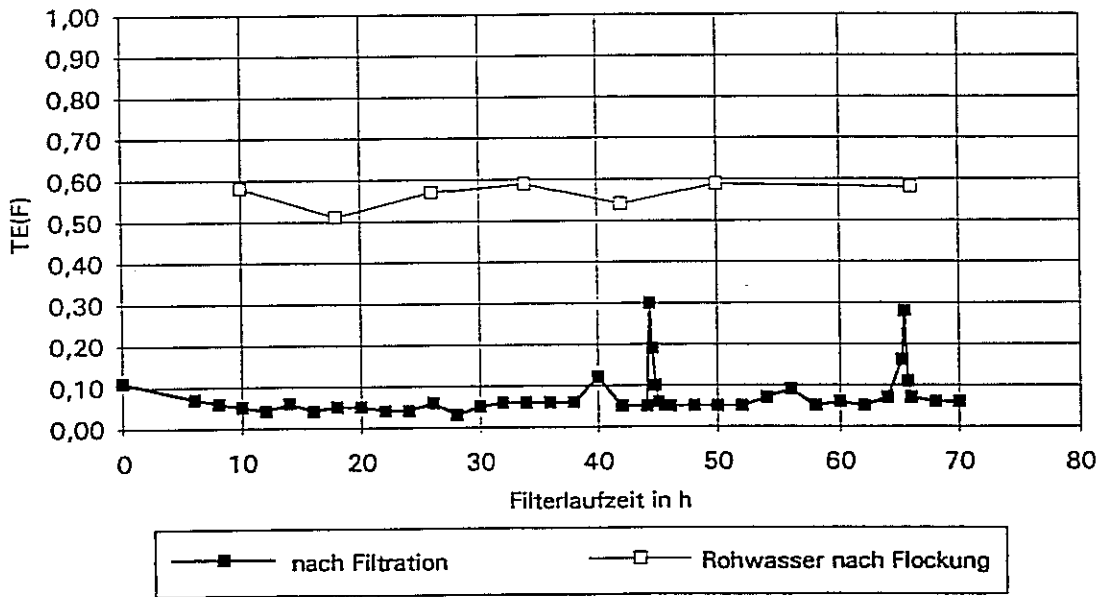
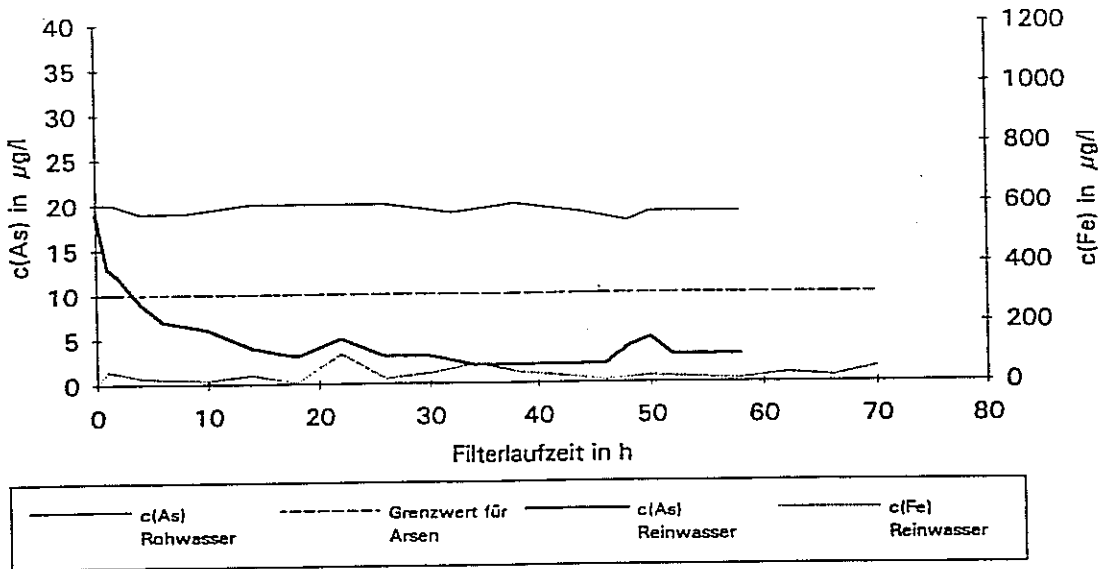
Abb. 4.12e Großtechnischer Flockungs/Filtrationsversuch F6  
Normierte Druckverlustprofile



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	/	Quarzsand (Os)
	Schichtdicke [cm]	/	165
	Korngröße [mm]	/	1 - 2
Filtergeschwindigkeit	5,7 m/h	A(Filter)	28 qm
Filterbetrieb:	kontinuierlich		
Mischertyp:	großtechn. Sulzer-Mischer	pH(Rohw.)	7,0 - 7,2
Eisendosierung	1,6 mg/l	Temperatur (Rohw.)	12 °C

Abb. 4.13a Großtechnischer Flockungs/Filtrationsversuch F7  
oben : Arsen- und Eisengehalte  
unten : Trübung

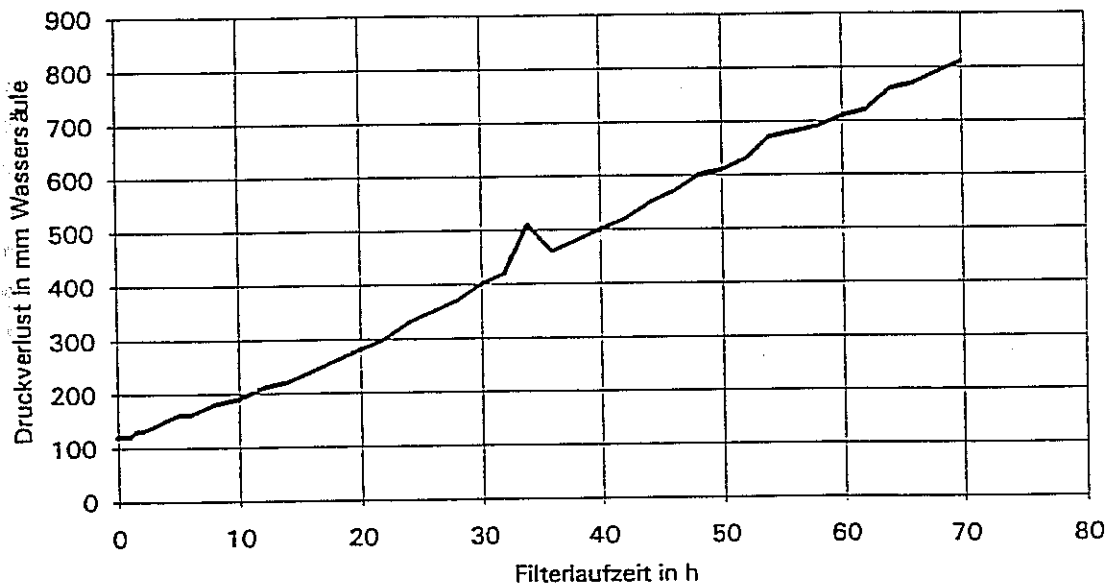
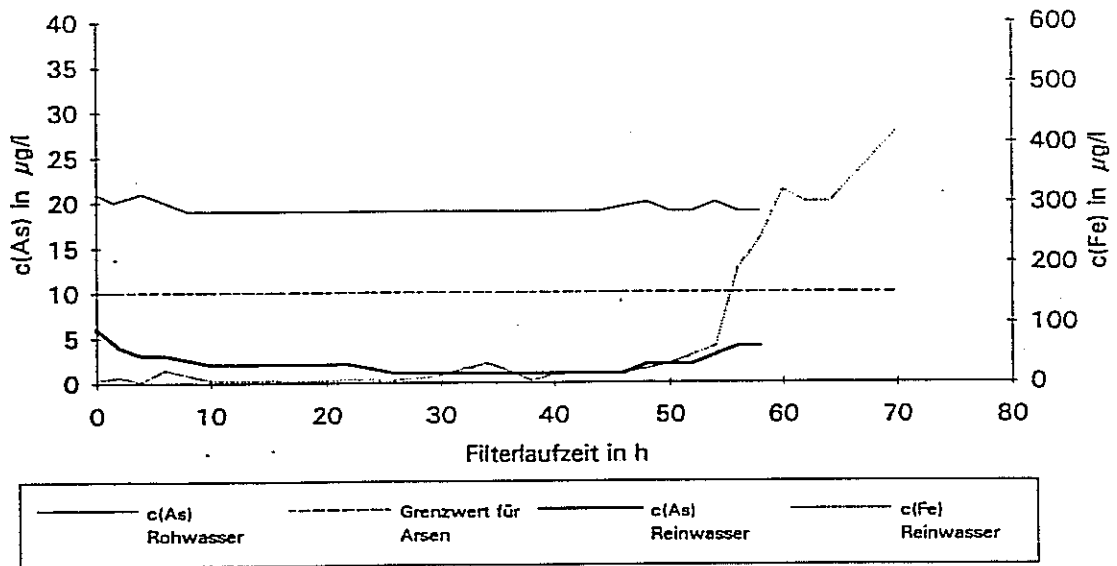


Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	/	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	/	165
	Korngröße [mm]	/	1 - 2
Filtergeschwindigkeit:	5,7 m/h	A(Filter)	28 qm
Filterbetrieb:	kontinuierlich;		
Mischertyp:	großtechn. Sulzer-Mischer	pH(Rohw.)	7,0 - 7,2
Eisendosierung	1,6 mg/l	Temperatur (Rohw.)	12 °C

Abb. 4.13b Großtechnischer Flockungs/Filtrationsversuch F7  
oben : Arsen- und Eisengehalte  
unten : Trübung Reinwasser

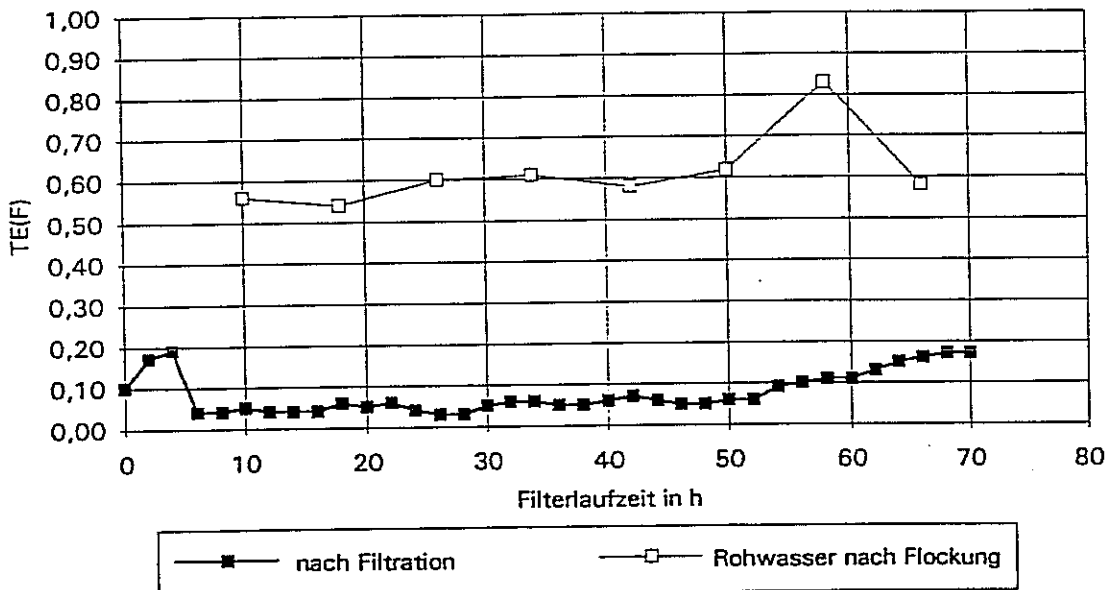
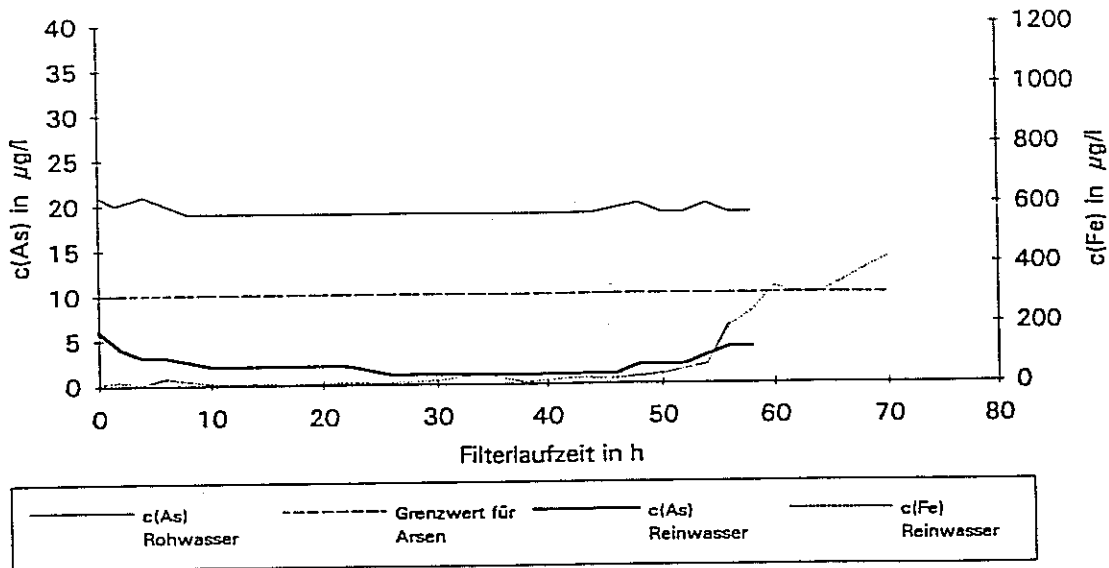




Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	62	55
	Korngröße [mm]	1,4-2,5	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit:	6,0 m/h	A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	kontinuierlich;		
Mischertyp:	großtechn. Sulzer-Mischer	pH(Rohw.)	7,0 - 7,2
Eisendosierung	1,6 mg/l	Temperatur (Rohw.)	12 °C

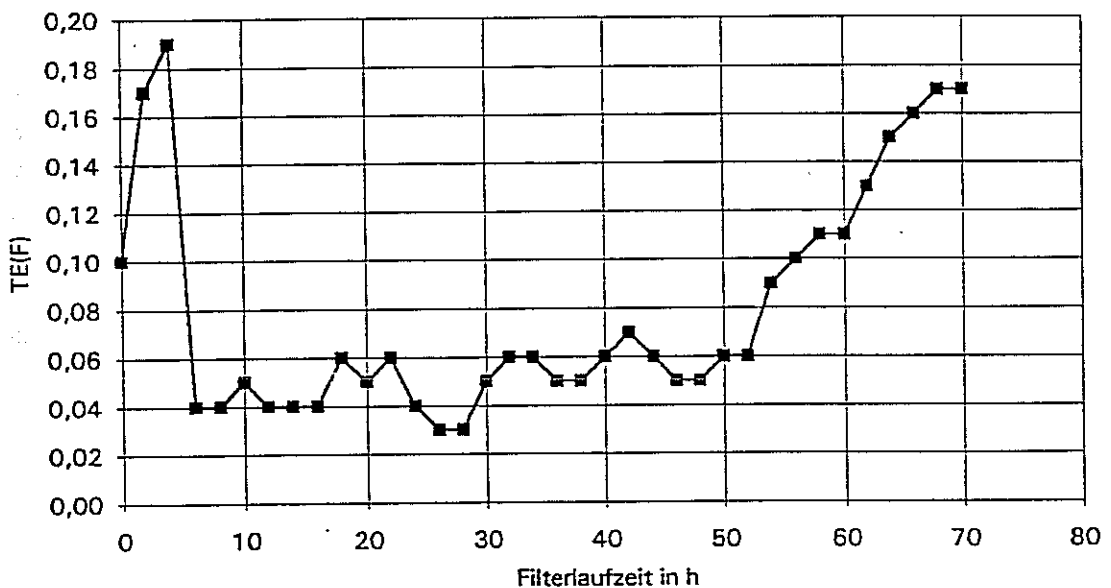
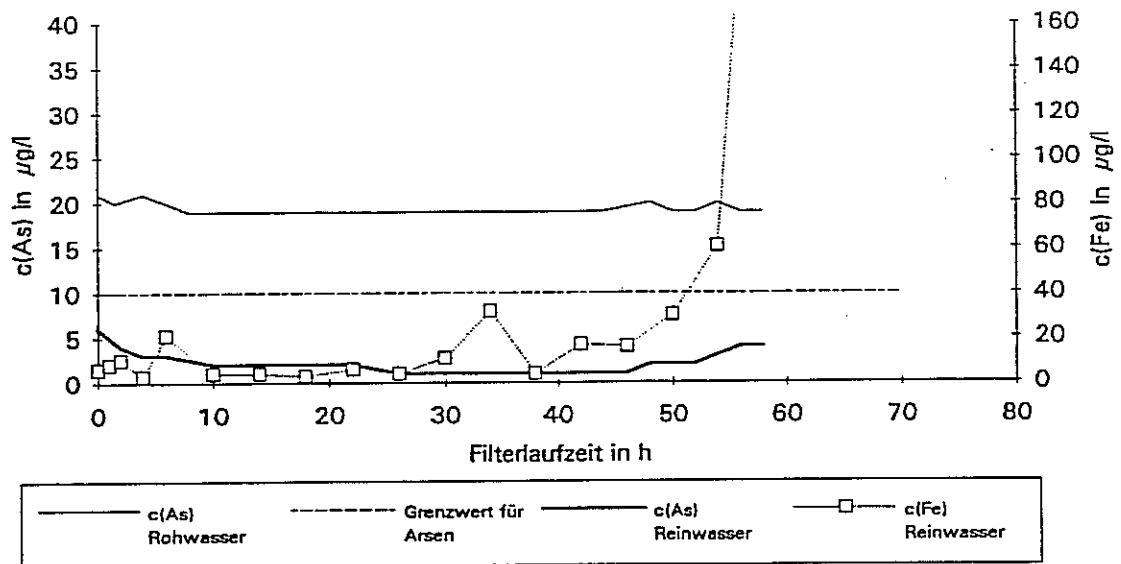
Abb. 4.14a Großtechnischer Flockungs/Filtrationsversuch F8  
oben : Arsen- und Eisengehalte  
unten : Druckverlust über die Filterlaufzeit



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	62	55
	Korngröße [mm]	1,4-2,5	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit:	6,0 m/h	A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	kontinuierlich;		
Mischertyp:	großtechn. Sulzer-Mischer	pH(Rohw.)	7,0 - 7,2
Eisendosierung	1,6 mg/l	Temperatur (Rohw.)	12 °C

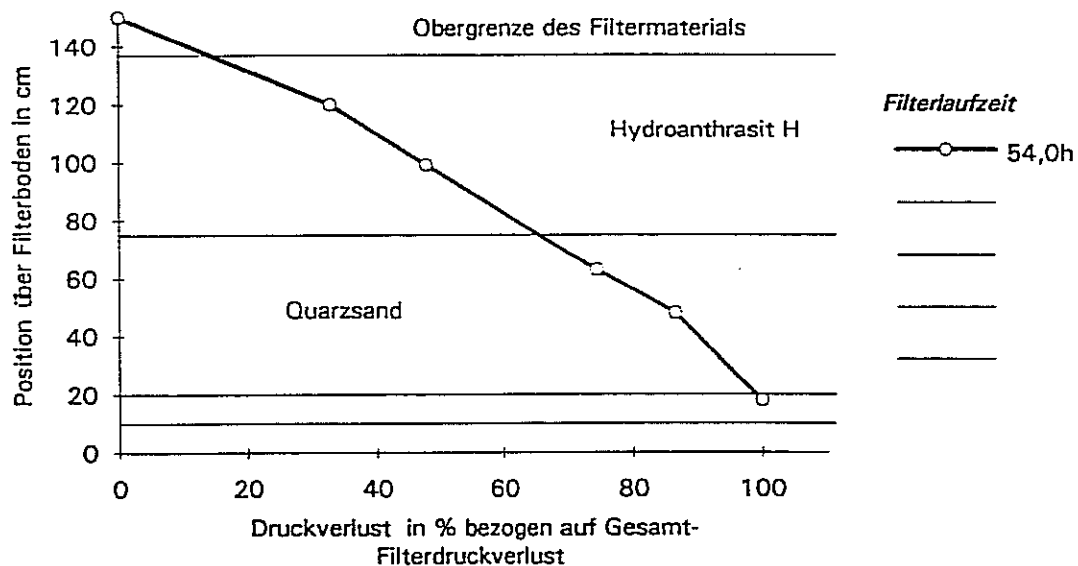
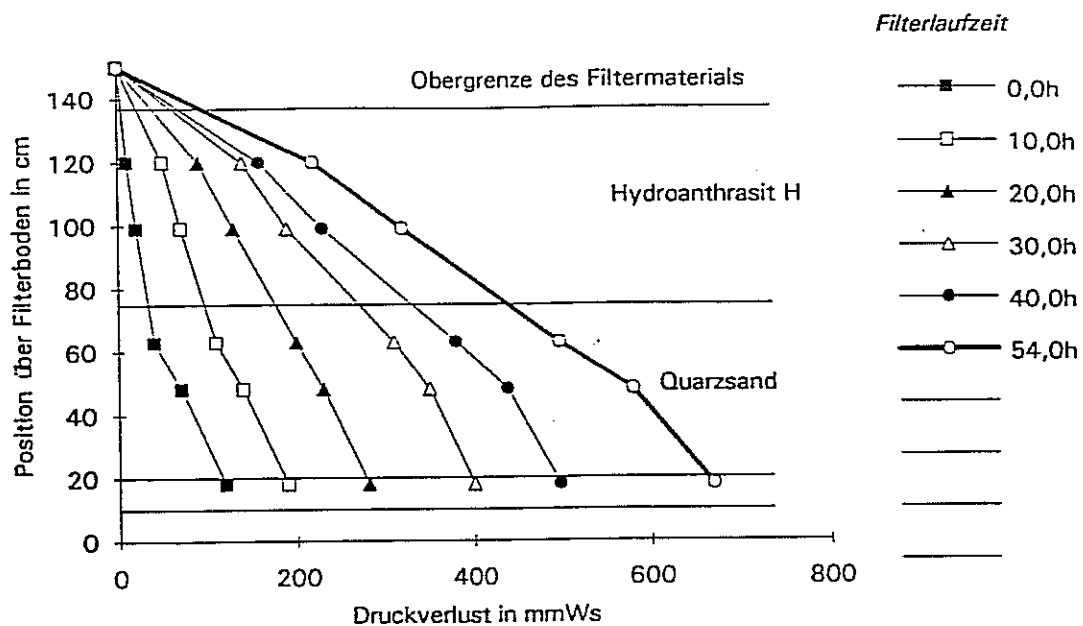
Abb. 4.14b Großtechnischer Flockungs/Filtrationsversuch F8  
 oben : Arsen- und Eisengehalte  
 unten : Trübung



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Quarzsand (Os)
	Schichtdicke (cm)	62	55
	Korngröße (mm)	1,4-2,5	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit:	6,0 m/h	A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	kontinuierlich;		
Mischertyp:	großtechn. Sulzer-Mischer	pH(Rohw.)	7,0 - 7,2
Eisendosierung	1,6 mg/l	Temperatur (Rohw.)	12 °C

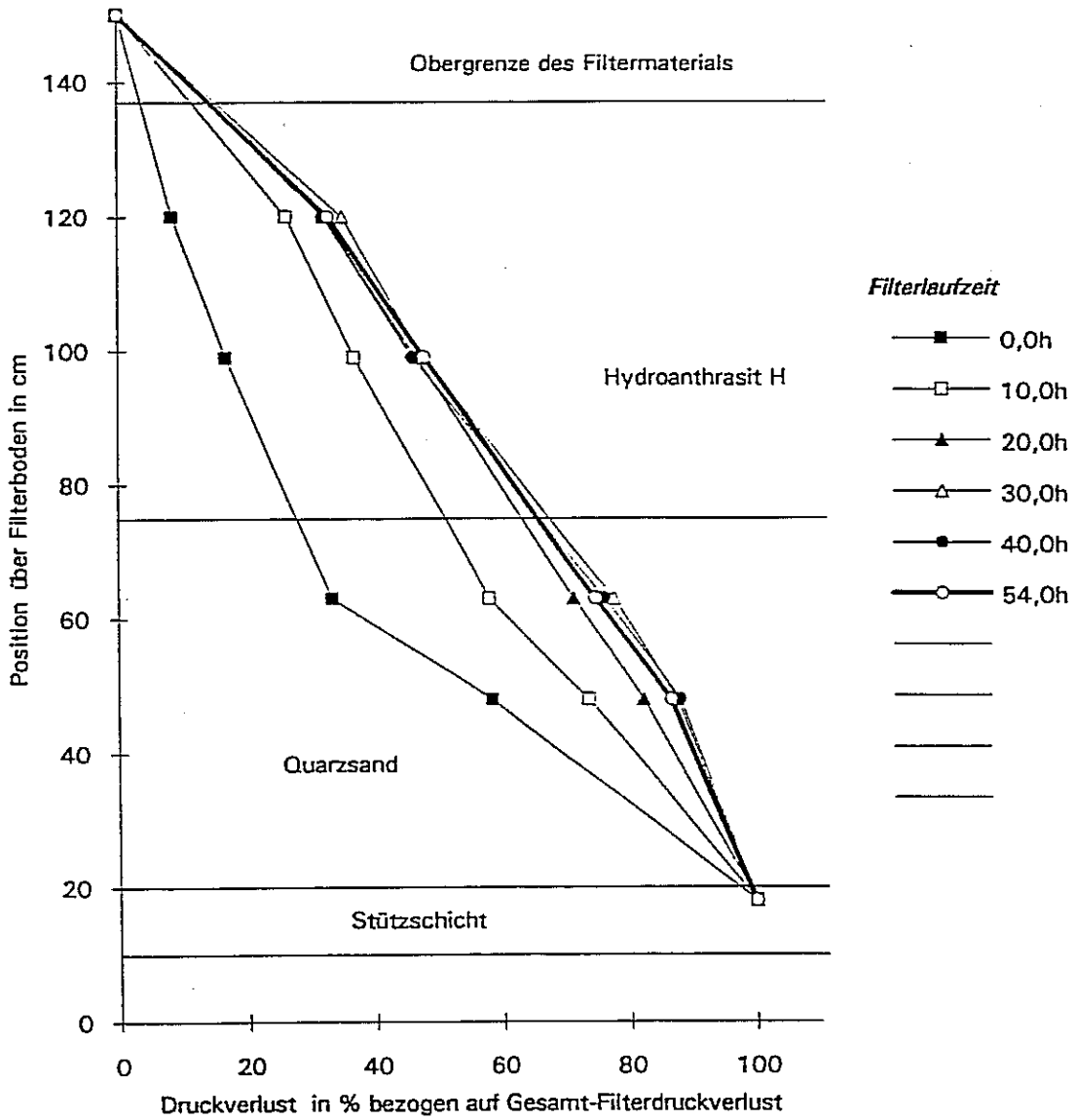
Abb. 4.14c Großtechnischer Flockungs/Filtrationsversuch F8  
oben : Arsen- und Eisengehalte  
unten : Trübung Reinwasser



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthracit H	Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	62	55
	Korngröße [mm]	1,4-2,5	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit:	6,0 m/h	A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	kontinuierlich;		
Mischertyp:	großtechn. Sulzer-Mischer	pH(Rohw.)	7,0 - 7,2
Eisendosierung	1,6 mg/l	Temperatur (Rohw.)	12 °C

Abb. 4.14d Großtechnischer Flockungs/Filtrationsversuch F8  
 oben : Druckverlustprofile in Abhängigkeit von der Filterlaufzeit  
 unten : Druckverlustprofil bei Filterdurchbruch  
 (100% entspricht 670 mm WS)



Versuchsbedingungen:

Filteraufbau:	Filtermaterial	Hydroanthrasit H		Quarzsand (Qs)
	Schichtdicke [cm]	62		55
	Korngröße [mm]	1,4-2,5		0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit:	6,0 m/h		A(Filter)	0,15 qm
Filterbetrieb:	kontinuierlich;			
Mischertyp:	großtechn. Sulzer-Mischer		pH(Rohw.)	7,0 - 7,2
Eisendosierung	1,6 mg/l		Temperatur (Rohw.)	12 °C

Abb. 4.14e Großtechnischer Flockungs/Filtrationsversuch F8  
Normierte Druckverlustprofile

### 4.3 Wasserwerk Be

Das im Wasserwerk Be aufbereitete Rohwasser ist ein typischer Vertreter eines reduzierten Grundwassers mit erhöhten Eisen(II)- und Mangan(II)-Gehalten. Eine detaillierte Rohwasseranalyse und Angaben zur bestehenden Aufbereitung sind in Kapitel 4.1 zu finden.

Bei der Enteisung und Entmanganung wird auch ein Teil der Arsenbelastung des Rohwassers (ca. 45-55  $\mu\text{g/l}$  As) entfernt. Der Grenzwert von 10  $\mu\text{g/l}$  As wird jedoch nicht unterschritten, in der Regel werden im Reinwasser noch Arsenkonzentrationen zwischen 15 und 20  $\mu\text{g/l}$  As gefunden. Ca. 80 % des Arsens im Rohwasser liegen als Arsen(III) und ca. 20 % als Arsen(V) vor. Das Arsen(III) wird während der Aufbereitung vollständig oxidiert, im Reinwasser wird kein Arsen(III) nachgewiesen. Die Untersuchung der Aufbereitungsanlage ergab, daß die Oxidation des Arsen(III) nicht im Oxidator stattfindet sondern auf dem Braunsteinbelag der Filterkörner im Filter.

Es wurden Untersuchungen zur Arsen(III)-Oxidation, Arsen(V)-Bindung durch Eisensalz-Flockung und Filtration der partikulären Reaktionsprodukte durchgeführt.

#### 4.3.1 Oxidationsversuche mit Kaliumpermanganat, Wasserstoffperoxid und amorphem Mangandioxid

Nach den Ergebnissen aus Kapitel 3.3 stehen für die Arsen(III)-Oxidation die Oxidationsmittel Kaliumpermanganat und Braunstein zur Verfügung. Wasserstoffperoxid allein oder in Kombination mit Eisen(II) als Fenton's Reagens bleibt dagegen wirkungslos. Eine weitere Möglichkeit bietet eine Aktivierung des Wasserstoffperoxids durch UV-Strahlung. Eingehende Untersuchungen dazu wurden mit einer UV-Pilotanlage durchgeführt. Im folgenden werden die Ergebnisse der labor- und halbtechnischen Untersuchungen zu den einzelnen Oxidationsmitteln vorgestellt.

## Kaliumpermanganat

Aus Kapitel 3.3.1 ist bekannt, daß Kaliumpermanganat unter den gegebenen Rohwasserbedingungen sehr schnell und vollständig unter Bildung von partikulärem Mangandioxid ("Braunstein") reagiert. Die Anwesenheit von Eisen(II) erschwert die Arsen(III)-Oxidation, da Kaliumpermanganat auch mit diesem Inhaltsstoff reagiert. Sind neben Arsen(III) weitere oxidierbare Stoffe im Rohwasser enthalten, so spielt das Einmischverfahren des Oxidationsmittels eine entscheidende Rolle. Eine nicht optimale verfahrenstechnische Auslegung der Einmischung führt zu einem erhöhten Oxidationsmittelverbrauch. Da die Oxidationsprodukte partikulärer Natur sind, wirkt sich dies negativ auf die anschließende Filtration aus.

Durch die Verwendung alternativer Einmischvorrichtungen wurden die notwendigen Eckdaten zur verfahrenstechnischen Optimierung ermittelt, die Ergebnisse sind in Abbildung 4.15 dargestellt.

### Versuchsbedingungen zu Abb. 4.15

Probewasser	: Brunnen B1 c(Eisen(II)) = 0.7 mg/l c(Mangan(II)) = 0.12 mg/l c(O <sub>2</sub> ) = < 0.1 mg/l pH-Wert 7.3 - 7.4
Reaktionsabbruch	: salzsaure Eisen(II)-Lösung
Einmischung	: 1. statischer Mischer (d=2", l=40 cm) 2. Laborapparatur 3. Venturi-Mischer

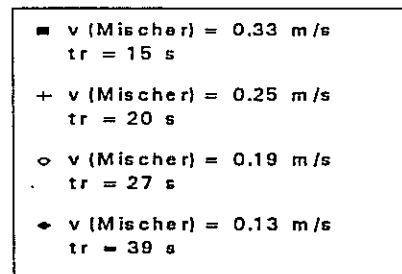
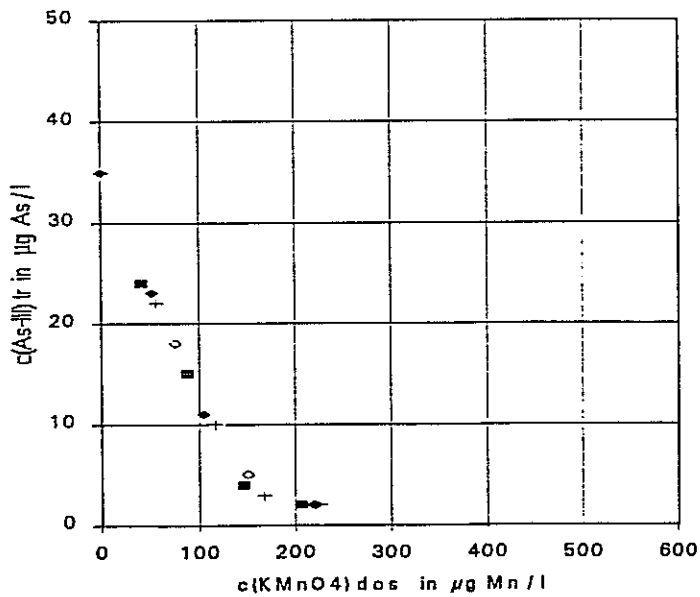
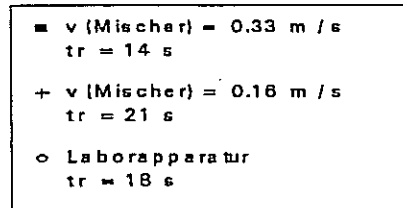
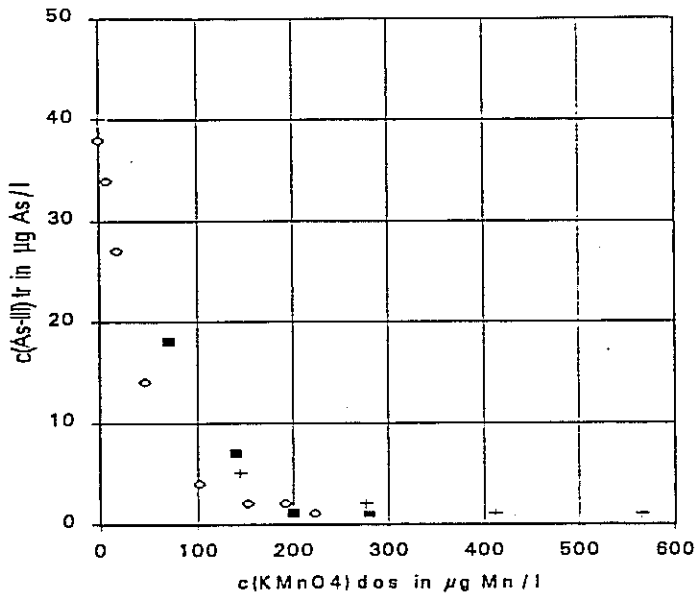


Abb. 4.15 Arsen(III)-Oxidation mit Kaliumpermanganat. Einfluß der Einmischbedingungen und der Konzentration des Oxidationsmittels.  
oben : statischer Mischer und Laborapparat  
unten: Venturi-Mischer



Die Ergebnisse zeigen, daß die Strömungsgeschwindigkeit im Mischer eine untergeordnete Rolle spielt. Dies ist auf den kleinen Mischerquerschnitt zurückzuführen (Durchmesser  $d = 2''$ ), so daß schon geringe Turbulenzen ausreichen, um das Oxidationsmittel ausreichend schnell auf den Mischerquerschnitt zu verteilen.

Zur vollständigen Oxidation des Arsen(III) (ca. 35 - 40  $\mu\text{g/l As}$ ) reichen 240  $\mu\text{g/l Mn}$  als Kaliumpermanganat aus. Die in den Abbildungen aufgeführte Arsen(III)-Konzentration von 2  $\mu\text{g/l As}$  gibt die Nachweisgrenze des Analyseverfahrens wieder. Die stöchiometrische Berechnung zeigt, daß sich dieser Wert aus der Oxidation des Arsen(III) zu Arsen(V) und des Eisen(II) zu Eisen(III) unter Reduktion des Kaliumpermanganat zu Braunstein ergibt. Die Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) spielt keine Rolle.

## Wasserstoffperoxid / UV

Die Untersuchungen wurden mit einer Pilotanlage durchgeführt. Es kamen zwei UV-Strahler mit unterschiedlichem UV-Emissionsspektrum zum Einsatz. Das durchstrahlte Reaktorvolumen betrug ca. 2 Liter. Das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid wurde vor dem UV-Reaktor mit Hilfe eines halbtechnischen Venturi-Mischers in das Rohwasser eingebracht.

Die Wirkung des Hg-Niederdruckstrahlers mit einem Emissionsmaximum bei ca. 254 nm war durchweg negativ. Die Energie der emittierten Strahlung reichte für eine Photoaktivierung des Wasserstoffperoxids nicht aus.

Die Ergebnisse, die mit einer UV-Lampe, die UV-Licht auch im Bereich sehr kleiner Wellenlängen (< 230 nm) in hoher Photonendichte emittiert, erzielt wurden sind in den Abbildungen 4.16 und 4.17 dargestellt. Da das vorliegende Rohwasser auch Eisen(II) enthält, repräsentieren die erhaltenen Ergebnisse das System Fenton's Reagens/UV.

### Versuchsbedingungen zu Abb. 4.16

Probewasser	: Brunnen 1 c(Eisen(II)) = 0.7 mg/l c(Mangan(II)) = 0.12 mg/l c(O <sub>2</sub> ) = < 0.1 mg/l pH-Wert 7.3 - 7.4
Einmischung	: Venturi-Mischer
Reaktionszeit tr	: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - 265 sec UV - 5 sec
UV-Lampentyp	: ZKM 20 (Delta UV GmbH)
Reaktionsabbruch	: Eisen(III)-Flockungsfiltration

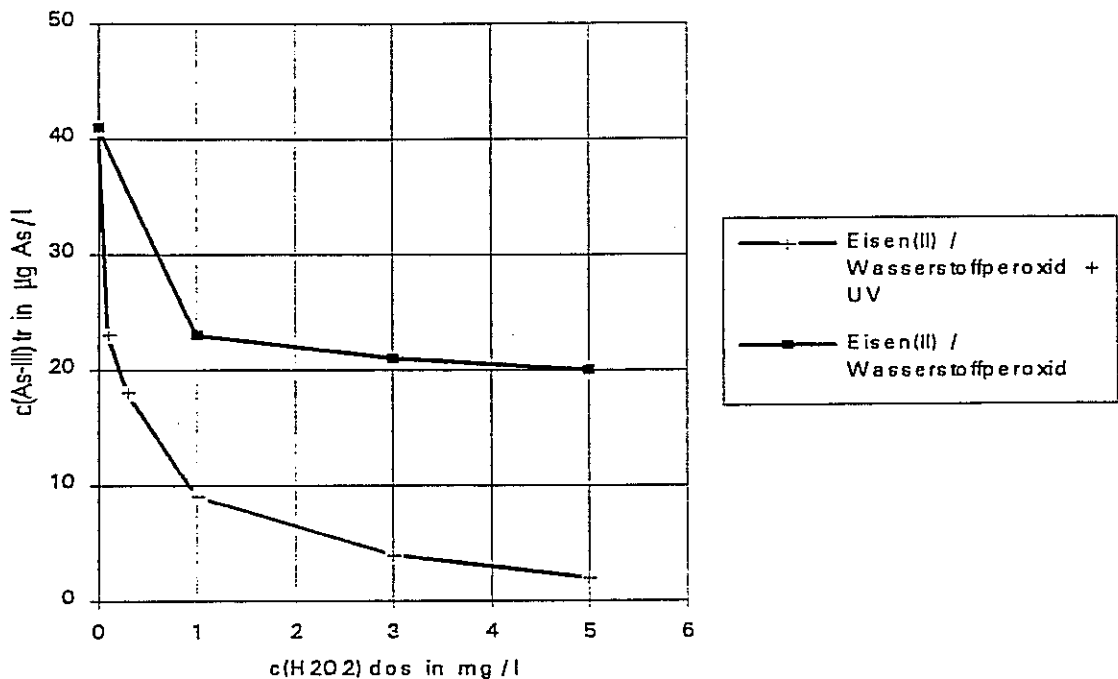


Abb. 4.16 Arsen(III)-Oxidation mit Wasserstoffperoxid und UV-Strahlung. Einfluß der Wasserstoffperoxidkonzentration.

Aus der Abbildung 4.16 läßt sich ersehen, daß Fenton's Reagenz in der vorliegenden Zusammensetzung nicht in der Lage ist, das vorhandene Arsen(III) vollständig zu oxidieren. Der Kurvenverlauf (Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) zeigt, daß die Eisen(II)-Konzentration für den Reaktionsumsatz limitierend ist. Eine Erhöhung der Eisen(II)-Konzentration ist im Hinblick auf die nachfolgende Flockungsfiltrationsstufe wenig sinnvoll. Die notwendige Eisen-Dosierung sollte sich nach der Arsen(V)-Bindung richten und nicht durch das Oxidationsverfahren diktiert werden.

Die UV-Bestrahlung bewirkt eine Verbesserung der Arsen(III)-Oxidation. Jedoch sind bei der gewählten Bestrahlungsdauer (tr, UV) hohe Dosen an Wasserstoffperoxid notwendig. Zur Arsen(III)-Oxidation im Mikromol-Bereich sind Wasserstoffperoxidmengen im Millimol-Bereich erforderlich (1000 facher stöchiometrischer Überschuß). Durch eine Erhöhung der Bestrahlungsdauer kann der Reaktionsumsatz trotz Verringerung der Wasserstoffperoxidmenge deutlich verbessert werden (s. Abb. 4.17). Dies ist wichtig, da

Wasserstoffperoxid aus dem Trinkwasser zu entfernen ist (TrinkwV-Grenzwert nach Aufbereitung 0.1 mg/l).

Versuchsbedingungen zu Abb. 4.17

Probewasser : Brunnen B1  
 $c(\text{Eisen(II)}) = 0.7 \text{ mg/l}$   
 $c(\text{Mangan(II)}) = 0.12 \text{ mg/l}$   
 $c(\text{O}_2) < 0.1 \text{ mg/l}$   
 pH-Wert 7.3 - 7.4  
 Einmischung : Venturi-Mischer  
 Reaktionszeit  $t_r$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$  - 32 sec  
 UV-Lampentyp : ZKM 20 (Delta UV GmbH)  
 Reaktionsabbruch : salzsaure Eisen(II)-Lösung

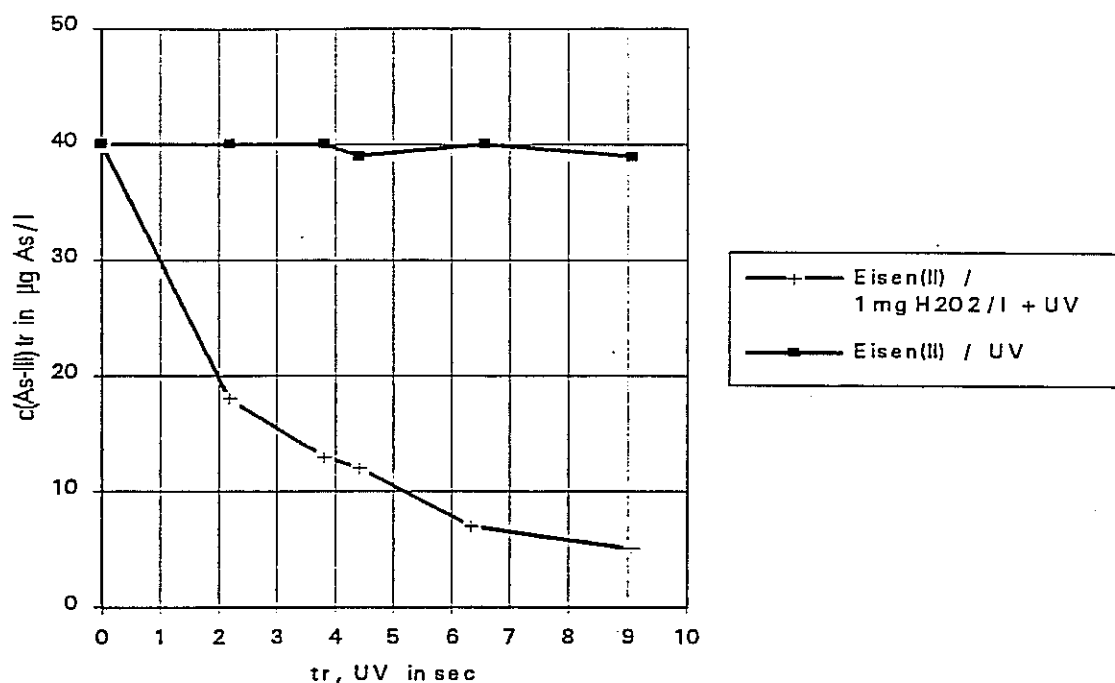


Abb. 4.17 Arsen(III)-Oxidation mit Wasserstoffperoxid und UV-Strahlung. Einfluß der Reaktionszeit im UV-Reaktor.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß das harte UV-Licht alleine keine Oxidation des Arsen(III) bewirkt. Nach diesem Ergebnis ist eine Photolyse des Wassers mit Radikalbildung aller Wahrscheinlichkeit nach auszuschließen.

Die Oxidationsgeschwindigkeit des Arsen(III) ist proportional zur Wasserstoffperoxidkonzentration und zur Photonenkonzentration (Bestrahlungsdauer). Bei stöchiometrisch ausreichender Wasserstoffperoxidkonzentration unter Berücksichtigung des Eisen(II)- und Arsen(III)-Gehaltes müßte bei einer ausreichend langen Bestrahlungsdauer ( $t_r \gg 10\text{sec}$ ) eine vollständige Arsen(III)-Oxidation erreicht werden können. Allerdings ist mit einer Abnahme der Bestrahlungsstärke bei Anwesenheit von Eisen(II) aufgrund der Belagsbildung durch Eisen(III)-hydroxid auf den UV-Lampen zu rechnen.

#### amorphes Mangandioxid

Um das Oxidationsvermögen des braunsteinbelegten Quarzsandes des Wasserwerkfilters mit dem des Quarzsandes der Laboruntersuchungen (s. Kapitel 3.3.3) vergleichen zu können, wurden beide Filtersande untersucht. Die Filtermaterialien wurden vor den Versuchen auf die gleiche Weise mit salzsaurer Lösung gewaschen. Der mittlere Korndurchmesser beider Quarzsande lag bei 1 - 2 mm, die chemische Zusammensetzung kann der Tabelle 4.9 entnommen werden.

Her- kunft	Wasch- modus	m(SiO <sub>2</sub> ) Gew. %	m(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Gew. %	m(MnO) Gew. %	m(As) Gew. %	GV Gew. %
s.Kap. 3.3.3	Rück- spülung	87.6	3.0	3.2	0.11	3.9
"	HCl- Wäsche	n.b.	0.7	3.6	0.05	n.b.
Wasser- werk-	Rück- spülung	78.5	9.2	3.4	0.28	5.2
"	HCl- Wäsche	n.b.	1.0	3.6	0.13	n.b.

Tab. 4.9 Zusammensetzung der Quarzsande des Wasserwerkfilters und des Quarzsandes der Laboranlage (s. Kap. 3.3.3).  
Die Angaben beziehen sich auf getrocknetes Material (105 °C),  
Bestimmung mit Röntgenfluoreszenzanalyse.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Beide mit Braunstein belegten Quarzsande oxidieren Arsen(III) nahezu gleich schnell, was auch zu erwarten ist, da beide Materialien den gleichen Gehalt an Braunstein aufweisen. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist für die Arsen(III)-Oxidation nicht erforderlich, da keine kontaktkatalytische Oxidation stattfindet sondern der Braunstein selbst als Oxidationsmittel wirkt.

Versuchsbedingungen zu Abb. 4.18

Maßstab : Labortechnik  
Festbettvolumen = 20 ml  
Vorbehandlung des Materials : salzsaure Wäsche  
Probewasser : Brunnen B1  
c(Eisen(II)) = 0.7 mg/l  
c(Mangan(II)) = 0.12 mg/l  
c(O<sub>2</sub>) = < 0.1 mg/l  
pH-Wert 7.3 - 7.4

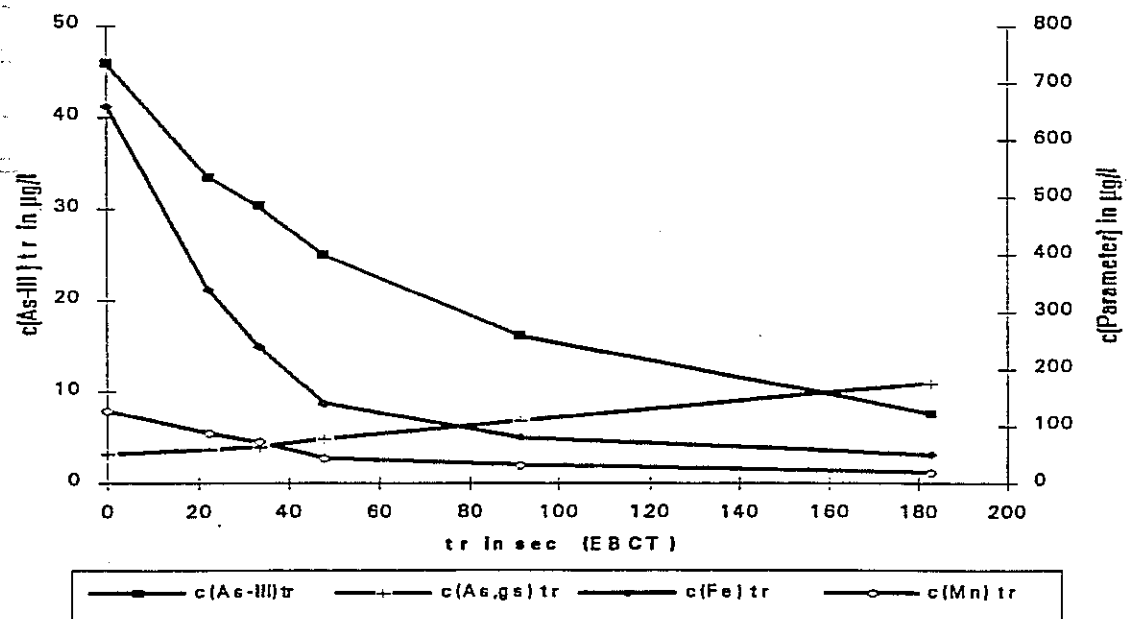
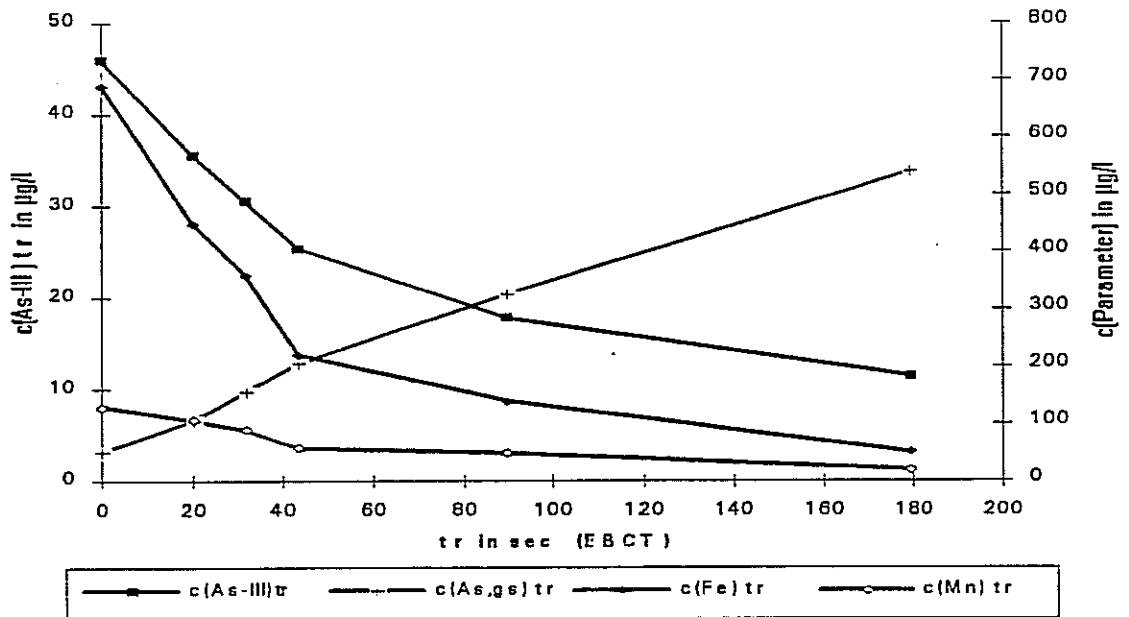


Abb. 4.18 Arsen(III)-Oxidation mit Braunstein-beladenem Quarzsand.  
 (EBCT - empty bed contact time = fiktive Kontaktzeit)  
 oben : Wasserwerk Be  
 unten : Quarzsand der Laborversuche (s. Kap. 3.3.3)

Die unterschiedliche Arsenvorbelastung der Quarzsande wirkt sich auf die Oxidationsreaktion nicht aus, d.h. das gebildete Arsen(V) blockiert die reaktive Oberfläche nicht bzw. die Adsorptionskapazität von Braunstein für Arsen(V)-Moleküle ist gering.

Wichtig ist die Kenntnis der Mindestkontaktzeit, die zu einer vollständigen Arsen(III)-Oxidation notwendig ist. Durch Extrapolation der Kurve gegen Null läßt sich qualitativ eine Mindestreaktionszeit abschätzen. Für den Laborfilter mit Quarzsand aus dem Wasserwerkfilter ist eine Mindestreaktionszeit von ca. 6 Minuten einzuhalten. Aufgrund der Randeffekte des Laborfilters sind bei einem großtechnischen Filter kürzere Reaktionszeiten zu erwarten.

Die Bestimmung der Reaktionszeit an der großtechnischen Anlage ergab bei einer mittleren Filtergeschwindigkeit von ca. 15 m/h und einer Schütthöhe von ca. 2 m eine Kontaktzeit von ca. 8 Minuten, die zur vollständigen Arsen(III)-Oxidation ausreichte.

Im Unterschied zu den Untersuchungen mit dem Versuchsfilter werden die Filter des Wasserwerkes mit sauerstoffreichem Rohwasser beschickt. Dadurch kommt es neben der Eisen(II)- und Arsen(III)-Oxidation, die auch ohne Sauerstoff an der Braunsteinoberfläche ablaufen kann, zur Oxidation von Mangan(II), das unter sauerstofffreien Bedingungen nur an Braunstein adsorbiert wird. Diese Mangan(II)-Oxidation durch Sauerstoff kann entweder kontaktkatalytisch ablaufen oder durch Mikroorganismen bedingt sein. Im folgenden werden diese Vorgänge unter dem Begriff Entmanganung zusammengefaßt. Durch die Entmanganung werden auf den Quarzsandkörnern Braunsteinbeläge erzeugt, die bei der Arsen(III)-Oxidation reduziert und gelöst werden. Bei Anwesenheit von Sauerstoff reagiert das freigesetzte Mangan(II) wieder zu Braunstein. Finden beide Vorgänge am gleichen Reaktionsort statt, wird eine Auflösung des Braunsteinbelages verhindert. In diesem Fall läßt sich die Arsen(III)-Oxidation als indirekte katalytische Sauerstoffreaktion verstehen, weil der Reaktionspartner Braunstein durch die Reaktion nicht verbraucht wird.

Eine selektive Arsen(III)-Oxidation kann auch mit diesem Material nicht durchgeführt werden, Eisen(II)-Ionen werden ebenfalls oxidiert. Aus der Abbildung 4.18 ist zu ersehen, daß die Eisen(II)-Oxidation schneller als die Arsen(III)-Oxidation verläuft. Durch die



zeitlich verschobene Oxidation von Eisen(II) und Arsen(III) ist die Wirkung des Eisen(II) als Flockungsmittels verringert, da die Hydrolyseprozesse des Eisen(III) nicht für eine Arsen(V)-Bindung genutzt werden können. Während eine Kontaktzeit von ca. 2 Minuten für eine weitestgehende Eisen(II)-Oxidation ausreicht, werden zur vollständigen Arsen(III)-Oxidation ca. 8 Minuten gebraucht, daraus resultiert ein "Arsenschlupf".

Die im Wasserwerk beobachtete Teilentfernung von Arsen kann auf die beschriebenen Prozesse zurückgeführt werden. Die Eisen(II)-Oxidation ist wahrscheinlich in den oberen 50 cm der Filterschicht beendet, während Arsen(III) erst nach der Passage von 150 cm Filterschicht vollständig zu Arsen(V) umgewandelt worden ist. Diejenigen Arsen(III)-Moleküle, die unterhalb der 50 cm-Schicht oxidiert werden, können nicht mehr durch Eisen(III)-Moleküle gebunden werden, da diese schon oberhalb filtriert werden.

Die Anwesenheit von Mangan(II) im Rohwasser und die Anreicherung mit Sauerstoff im Oxidator sind wichtige Voraussetzungen dafür, daß laufend neue Braunsteinschichten auch an den Stellen gebildet werden können, wo Eisen(III)-hydroxid ausfällt und reaktive Braunsteinschichten abdeckt. Damit ist die Beobachtung verständlich, daß eine Teilarсенentfernung im Wasserwerkfilter von ca. 45 µg/l auf 15-20 µg/l Arsen stattfindet und daß im Filterablauf das verbliebene Arsen als Arsen(V) vorliegt. Enthält ein Rohwasser Mangan(II) jedoch kein Eisen, so erfolgt keine Arsenentfernung, die Arsen(III)-Oxidation hingegen bleibt erhalten. Eine "reine" Entmanganung stellt somit einen Oxidationsreaktor dar.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß Braunstein ("eingefahrenes" Filtermaterial, evt. Spülschlamm) als Oxidationsmittel für die Arsen(III)-Oxidation geeignet ist. Die Oxidationsreaktion verläuft aber relativ langsam. Bei der Aufbereitung reduzierter Grundwässer, die neben Arsen(III) auch Mangan enthalten, wird im Rahmen der Entmanganung im Quarzsandfilter gleichzeitig eine Oxidation des Arsen(III) zu Arsen(V) erreicht.

### 4.3.2 Labortechnische Flockungsversuche

Zur Bestimmung der Mindesteisdosierung für die Arsen(V)-Bindung wurden "Flockungsisothermen" von zwei Rohwässern und einem Reilmischwasser der Aufbereitungsanlage im Labormaßstab aufgenommen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Abbildungen 4.19 bis 4.23 dargestellt.

Die Abbildung 4.19 zeigt die Flockung des Rohwassers, das einen Arsen(III)-Gehalt von 30 µg/l As und kein Arsen(V) aufwies.

Versuchsbedingungen zu Abb. 4.19

Probewasser : Brunnen B2  
 Flockungsmittel : Eisen(III)-chlorid-Lösung  
 Reaktionszeit bis Filtration : 8 Sekunden  
 Filtration : Laborapparatur, 10 nm Pore

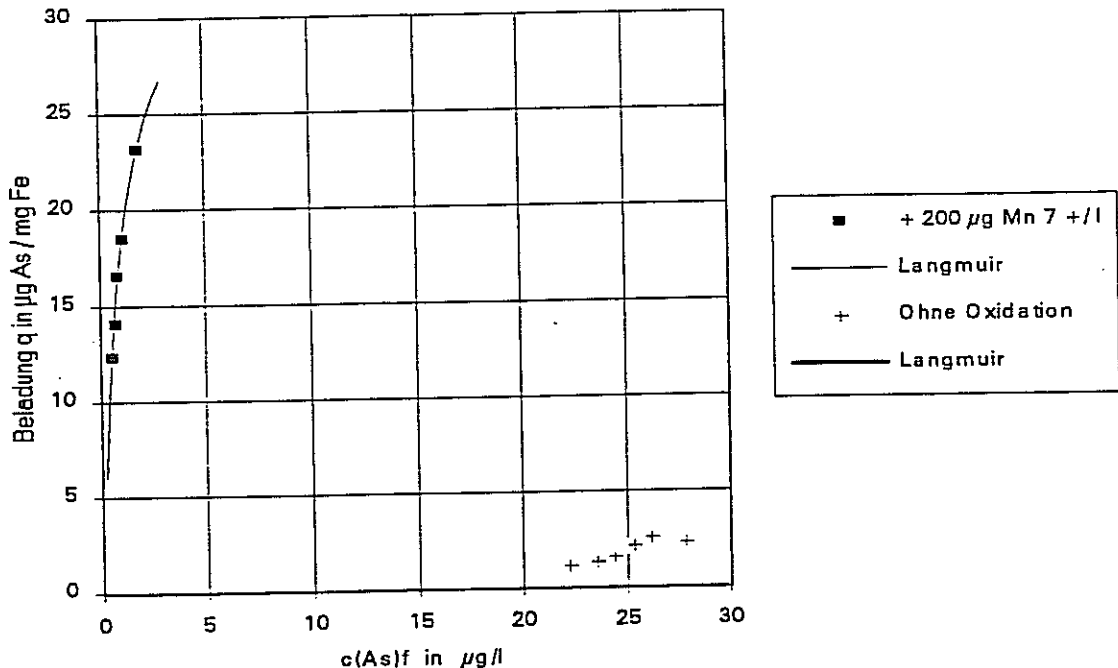


Abb. 4.19 Flockung mit Eisen(III)-Salzen mit und ohne Oxidation

Es ist deutlich, daß eine Arsen(III)-Bindung ohne vorgeschaltete Oxidation nicht gelingt, bzw. erst ab einer unrealistisch hohen Eisenkonzentrationen von schätzungsweise

30 mg/l Fe. Die Oxidation erfolgte über eine der Laborflockungsapparatur vorgeschaltete Dosierstelle für Kaliumpermanganat mit einer anschließenden Reaktionsschleife. Die Reaktionszeit für Kaliumpermanganat wurde mit 10 Sekunden so eingestellt, daß von einer vollständigen Oxidation ausgegangen werden konnte bevor die Eisen(III)-Zugabe erfolgte. Die dosierte Kaliumpermanganatmenge (200 µg/l Mn(VII)) ist aus den Ergebnissen in Kapitel 4.3.1. abgeleitet.

Aus Abbildung 4.20 geht hervor, daß die Flockung nach erfolgter Arsen(III)-Oxidation in allen drei untersuchten Probewässern gleich erfolgt.

#### Versuchsbedingungen zu Abb. 4.20

Probewasser	: Rohwasser B1, Rohwasser B2, Reinwasser B1
Flockungsmittel	: Eisen(III)-chlorid-Lösung
Oxidation	
Rohwasser B1 und B2	: 200 µg/l Mn(VII) als KMnO <sub>4</sub>
Reinwasser B1	: braunsteinbeladener Quarzsand
Reaktionszeit bis Filtration	: 8 Sekunden
Filtration	: Laborapparatur, 10 nm Pore

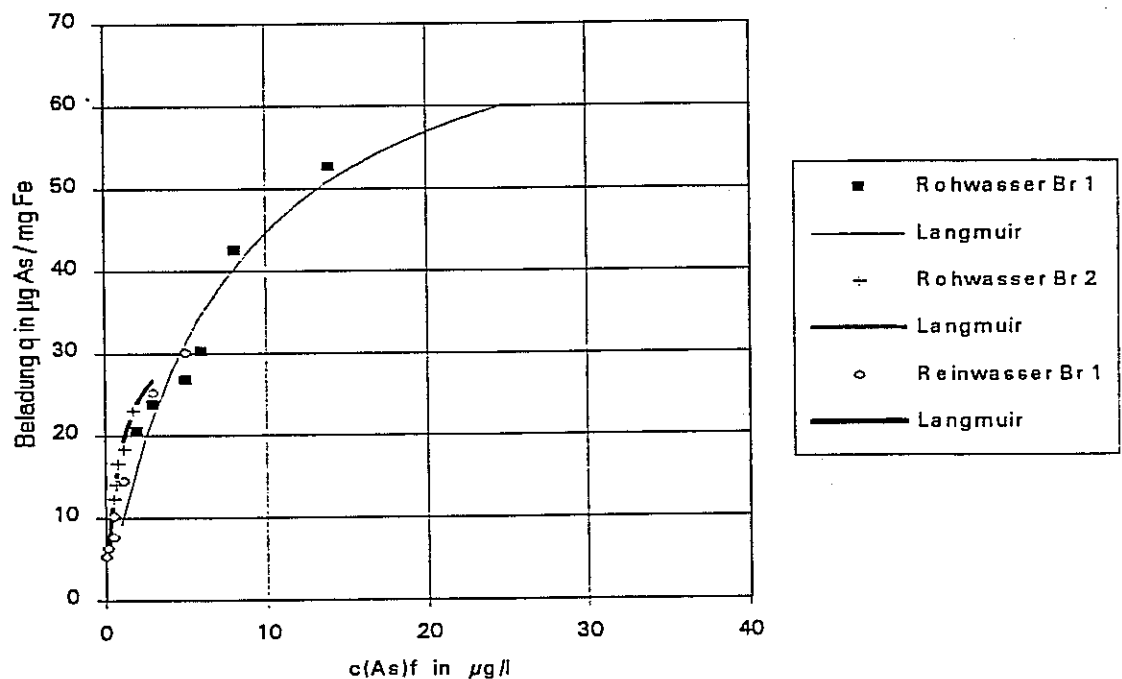


Abb. 4.20 Flockung mit Eisen(III)-Salzen nach Oxidation. Vergleich verschiedener Wassermatrizes und Oxidationsmodalitäten.

Die erhaltenen "Flockungsisothermen" zeigen, daß die Eisen(III)-Menge von ca. 1 mg/l Fe ausreicht, um die Arsen(V)-Konzentration auf ca. 4 µg/l As zu senken. Die Flockung verläuft in allen drei Wässern nach erfolgter Arsen(III)-Oxidation analog ab, wie aus dem nahezu identischen Verlauf der Isothermen zu ersehen ist.

Der Einfluß der Rohwasserinhaltsstoffe auf die Arsen(V)-Bindung läßt sich aus Abbildung 4.21 ersehen, die die Beladungskurven für interferenzfreies Deionat und Rohwasser gegenüberstellen.

#### Versuchsbedingungen zu Abb. 4.21

Probewasser	: Deionat und Brunnen B1
Arsenspezies	: Arsen(V)
Flockungsmittel	: Eisen(III)-chlorid-Lösung
Reaktionszeit bis Filtration	: 8 Sekunden
Filtration	: Laborapparatur, 10 nm Pore

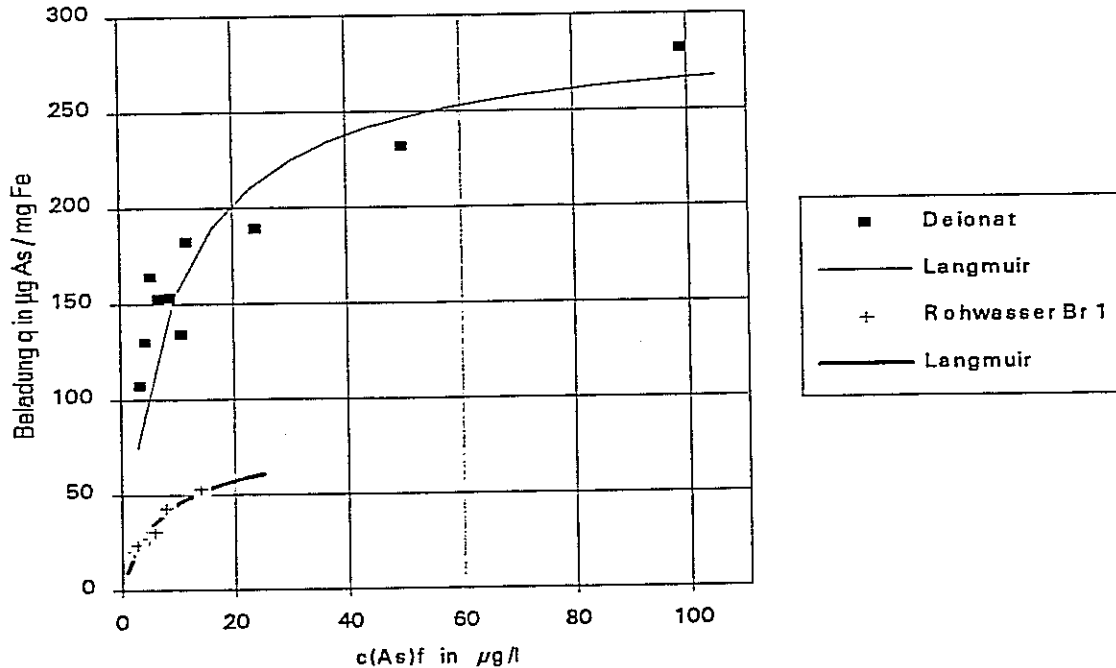


Abb. 4.21 Flockung mit Eisen(III)-Salzen. Einfluß der Rohwassermatrix auf die Arsen(V)-Bindung.

Um die gleiche Menge Arsen(V) zu binden, muß in das Rohwasser ca. die dreifache Menge an Eisen(III) dosiert werden. Die Verringerung der Arsen(V)-Bindung beruht wie schon in Kapitel 3.2.2 diskutiert auf der hohen Hydrogencarbonat- und Phosphatkonzentration im Rohwasser. Zudem liegt der pH-Wert des Rohwassers mit einem Wert von 7.3 etwas höher als der pH-Wert der Vergleichskurve (pH 7), was zu einer weiteren Beladungsverringering führt.

Der negative Einfluß einer pH-Werterhöhung auf die Arsenbeladung ist aus Abbildung 4.22 zu ersehen.

Versuchsbedingungen zu Abb. 4.22

Probewasser	: Brunnen B1
Arsenspezies	: Arsen(III)
Oxidation	: 200 µg/l Mn(VII) als KMnO <sub>4</sub>
Flockungsmittel	: Eisen(III)-chlorid-Lösung
Reaktionszeit bis Filtration	: 8 Sekunden
Filtration	: Laborapparatur, 10 nm Pore

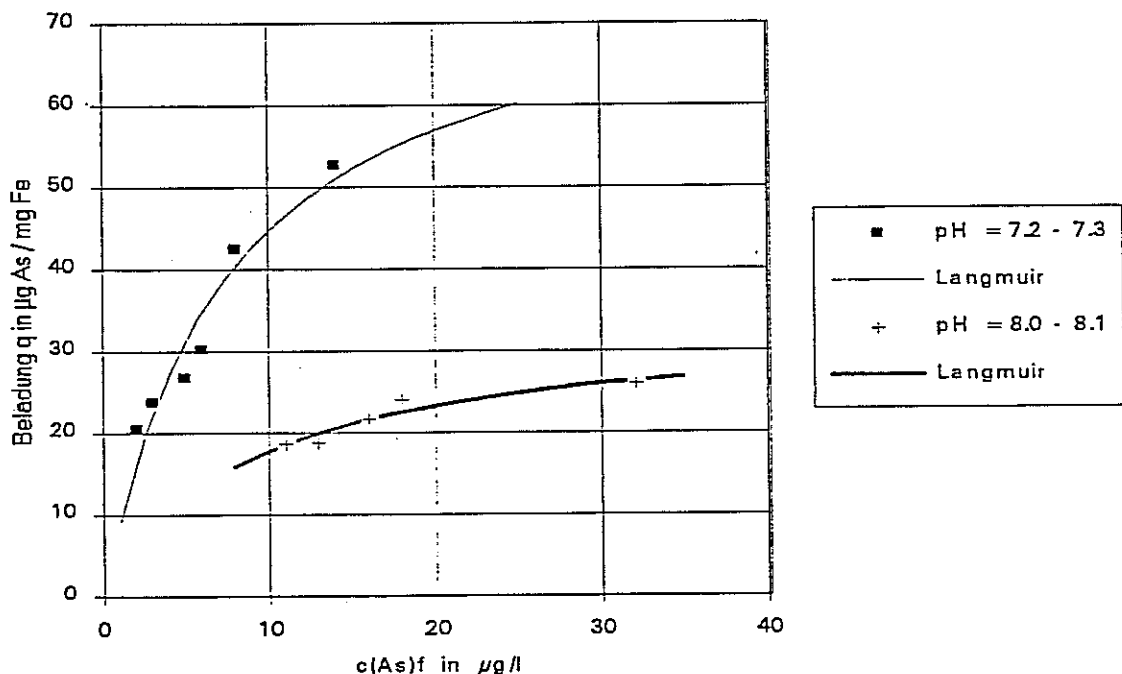


Abb. 4.22 Flockung mit Eisen(III)-Salzen. Abhängigkeit der Arsen(V)-Bindung vom pH-Wert.

Eine Anhebung des Rohwasser-pH-Wertes um ca. 0.7 Einheiten erfordert die doppelte Eisenmenge, um das gleiche Aufbereitungsziel zu erreichen.

Die im Labormaßstab erhaltenen Ergebnisse sind auf den Halbtechnikmaßstab übertragbar, dies zeigen die Ergebnisse, die in Abbildung 4.23 dargestellt sind.

Versuchsbedingungen zu Abb. 4.23

- Probewasser : Brunnen B1
- Arsenspezies : Arsen(III)
- Oxidation : 220 µg/l Mn(VII) als KMnO<sub>4</sub>
- Flockung : Eisenchloridsulfat
- Einmischung : LT - Labortechnik  
HT - Halbtechnik  
(statischer Mischer, Durchmesser 2", Länge 40cm)
- Flockenfiltration : Entnahme vor der halbtechnischen Filtersäule,  
Membranfiltration, 10 nm Pore

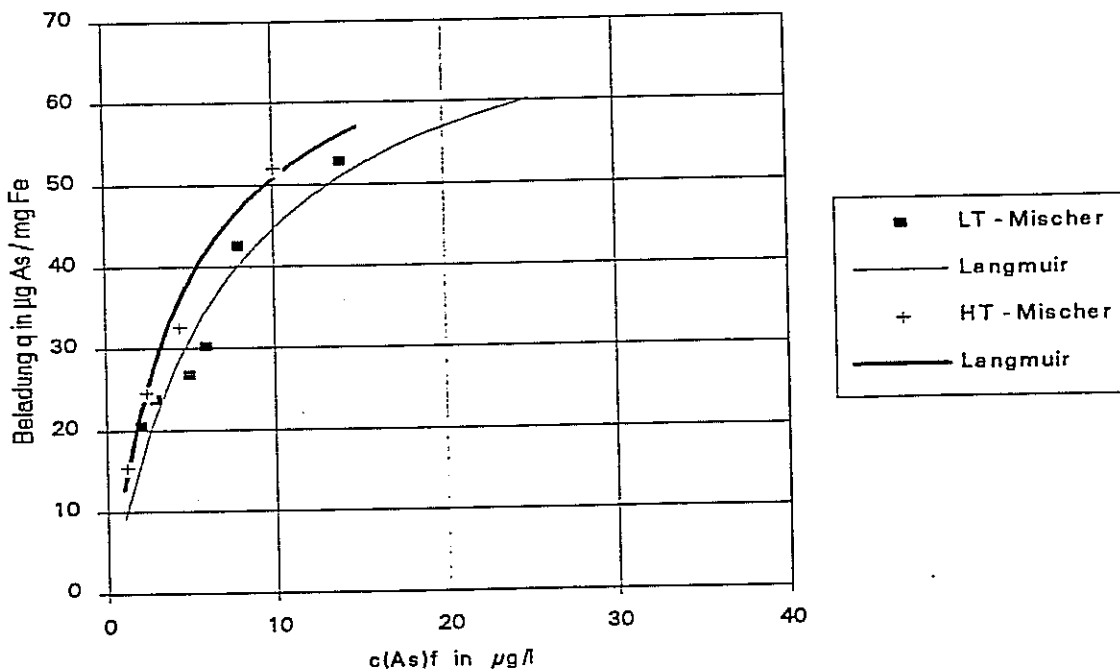


Abb. 4.23 Übertragbarkeit der labortechnischen Ergebnisse (LT) auf den Halbtechnikmaßstab (HT).

Zur Einstellung eines Arsenreinwasserwertes von 5 µg/l As ist eine Arsen(V)-Bindungskapazität von 30 µg As/ mg Fe notwendig (s. Abb. 4.23). Bei einem Arsengehalt von

56 µg/l As bedeutet dies eine Eisendosierung von ca. 1.7 mg/l Fe. Mit diesem Aufbereitungskonzept ist es möglich, den Arsengehalt im Rohwasser deutlich unter den Grenzwert von 10 µg/l As zu halten.

#### 4.3.3 Halbtechnische Filtrationsuntersuchungen

Nach der vollständigen Oxidation des Arsen(III) und der Flockung des Arsen(V) entscheidet letztlich die Qualität der Filtration der arsenbeladenen Flocken über den Erfolg der Aufbereitung. Aus diesem Grund wurde das Trennverhalten der Filter in Abhängigkeit von der Partikelqualität untersucht.

Das gewählte Filterkonzept ergab sich aus den Ergebnissen der vorangegangenen Filterversuche im Wasserwerk Er (s. Kapitel 4.2.2 u. 4.2.3). Es hatte sich gezeigt, daß die Filterwirksamkeit eines Quarzsandeinschichtfilters nicht ausreicht sondern nur ein Mehrschichtfilter befriedigende Ergebnisse erzielt. Dementsprechend wurde für die halbtechnische Versuchsanlage ein Filteraufbau gewählt, der dem Zweischichtfilter des Wasserwerkes Er entsprach. Aus Tabelle 4.10 kann der Filteraufbau entnommen werden.

<u>Filteraufbau :</u> Obere Schicht Untere Schicht Stützschichten	70 cm Hydroanthrazit H (Körnung 1.4-2.5 mm) 59 cm Quarzsand (Körnung 0.71-1.24 mm) 5 cm Quarzsand (Körnung 1-2.2 mm) 10 cm Quarzsand (Körnung 3-5 mm)
Filtergeschwindigkeit	12 m/h
Filterfläche	0.15 m <sup>2</sup>
Betriebsweise	diskontinuierlicher Betrieb, 8 h Betrieb, 16 h Stillstand

Tab. 4.10 Aufbau und Betrieb des halbtechnischen Versuchsfilters.

Aus den Kapitel 4.3.1 und 4.3.2 sind die verfahrenstechnischen Bedingungen bekannt, die eine erfolgreiche Arsenentfernung ermöglichen. Das Arsen(III) im Rohwasser des Wasserwerkes kann entweder durch den Braunstein im Quarzsandfilter oder durch die Zugabe von Kaliumpermanganat vollständig oxidiert werden. Der Einsatz der Kombination Wasserstoffperoxid und UV zur Arsen(III)-Oxidation ist wegen der hohen Betriebskosten und der zu erwartenden technischen Probleme (Eisenoxidbelag im optischen System) weniger geeignet.

Die Eisendosis, die für eine sichere Unterschreitung des Arsengrenzwertes sorgt, wurde in Kapitel 4.3.2 mit der labortechnischen Anlage zu 1.7 mg/l Fe bestimmt.

In Tabelle 4.11 sind die unterschiedlichen Partikelerzeugungsmodalitäten dargestellt, bei den Daten handelt es sich um Mittelwerte.

Nr.	Rohwasser			Dosierung	Flockungsmittel
	c(As) [µg/l]	c(Fe(II)) [mg/l]	c(Mn(II)) [mg/l]	c(KMnO <sub>4</sub> ) [mg/l Mn]	
F 1	50-55	0.76	0.13	0.24	FeClSO <sub>4</sub>
F 2	49-55	0.72	0.12	0.24	FeSO <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>
F 3	14-16	n.n.	n.n.	-	FeClSO <sub>4</sub>
F 4	14-17	n.n.	n.n.	-	FeSO <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>

F1 - F4      Dosierung 1.1 mg/l Fe  
 F1 und F2    Rohwasser Brunnen B1  
 F3 und F4    Reinwasser aus Aufbereitung von Rohwasser Brunnen B1  
 (Enteisenung, Entmanganung, Teilentarsenierung)

Tab. 4.11      Versuchsbedingungen für Versuch F1 bis F4

Aus den Ergebnissen der Versuche lassen sich die für eine Filterdimensionierung wichtigen Größen Filterschärfe und Filterkapazität berechnen. Darüberhinaus können die für einen zuverlässigen Filterbetrieb notwendigen Druckverluste abgeleitet werden. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Tabelle 4.12 zusammengefaßt. Die detaillierten Versuchsergebnisse sind



am Ende des Kapitels aus den Abbildungen 4.24 a-d (Versuch F1), 4.25 a-d (Versuch F2), 4.26 a-d (Versuch F3) und 4.27 a-d (Versuch F4) zu entnehmen.

Nr.	c(As) Filtrat [ $\mu\text{g/l}$ ]	c(Fe) Filtrat [ $\mu\text{g/l}$ ]	c(Mn) Filtrat [ $\mu\text{g/l}$ ]
F 1	2 - 3	10 - 40	110 - 240
F 2	3 - 5	20 - 60	220 - 330
F 3	1 - 2	5 - 30	< 20
F 4	1 - 3	4 - 30	< 20

Nr.	$t_{f(\text{Durchb.})}$ [h]	$K_F$ [g Fe]	$dp_{(f,\text{Durchb.})}$ [cm WS]	$dp_{(\text{unbel.})}$ [cm WS]
F 1	18	60	95	24
F 2	32	105	116	24
F 3	49	97	130	25
F 4	>129	>255	>101	23

- $t_{f(\text{Durchb.})}$  - Filterlaufzeit bis Filterdurchbruch  
 $K_F$  - Filterkapazität  
 $dp_{(f,\text{Durchb.})}$  - Gesamtdruckverlust bei Filterdurchbruch  
 $dp_{(\text{unbel.})}$  - Gesamtdruckverlust ohne Eisendosierung

Tab. 4.12 Filtratqualität und Filterparameter der halbtechnischen Filtrationsversuche.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen :

- Alle untersuchten Aufbereitungsvarianten erreichten Arsenwerte im Filtrat, die den Grenzwert der TrinkwV deutlich unterschritten (< 5  $\mu\text{g/l}$  As). Die Arsenwerte sind etwas geringer als die aus der Abb. 4.23 (Laboranlage) abgeleiteten, was durch die zusätzliche adsorptive Arsen(V)-Bindung an abgeschiedenen Eisen(III)-hydroxid-Partikeln im Filter zu erklären ist.

- Die Mangankonzentrationen im Filtrat überschreiten bei der Dosierung von Kaliumpermanganat auch bei Anwesenheit von Sauerstoff immer den Grenzwert nach TrinkwV von 50 µg/l Mn (vgl. Ergebnisse von F1, Abb. 4.24 d und F2, Abb. 25 d).

Der Großteil des den Filter passierenden Mangans dürfte als feindisperser partikulärer Braunstein vorliegen. Es handelt sich hier nicht um eine herkömmliche Entmanganung, die auf dem Filterkorn stattfindet, sondern die Braunsteinpartikel sind bereits vollständig ausgebildet wenn sie auf den Filter gelangen. Der Filter arbeitet in diesem Fall nur mechanisch, während bei einer Entmanganung chemische (Kontaktkatalyse) und biologische (manganoxidierende Mikroorganismen) Prozesse die entscheidende Rolle spielen.

- Die Eisenkonzentrationen im Filtrat sind ausreichend niedrig, das zugesetzte Eisen(III)-Flockungsmittel wird vollständig entfernt. Das gilt auch für das Eisen(II)-Flockungsmittel, das entweder durch eine vollständige Oxidation durch Kaliumpermanganat oder durch Luftsauerstoff in eine filtrierbare Form gebracht wird und Arsen(V) ebenso fixiert wie dosiertes Eisen(III). Beide Flockungsmittel sind hinsichtlich ihres Arsen(V)-Bindungsvermögens gleichwertig. Allerdings haben die partikulären Reaktionsprodukte unterschiedliche Filtrationseigenschaften.

- Das hydraulische Verhalten des Filters wird durch die großporige Anthrazitkohleschicht bestimmt. Die feinkörnige Quarzsandschicht wird durch das gute Rückhaltevermögen der Anthrazitkohle weitgehend entlastet.

Die Eisenabscheidung beim Flockungsmittel Eisen(II)/O<sub>2</sub> findet vorwiegend in der Hydroanthrazit-Schicht des Filters statt (vgl. Versuch F4). Der Verlauf des Druckanstieges (Abb. 4.27 a) spricht dafür, daß durch die langsame Sauerstoffoxidation das gebildete Eisen(III)-hydroxid am Filterkorn adsorbiert wird und der Porenraum frei bleibt. Allerdings haften diese Partikel recht fest, so daß mit fortschreitender Abscheidung der Belag in den Porenraum hineinwächst. Reichen die Beläge zweier benachbarter Filterkörner aneinander, "verkleben" sie, wodurch der Druckverlust schlagartig ansteigt und der Filter verstopft. Der Filter muß vor diesem Zeitpunkt gespült werden, um irreversiblen "Verklebungen", die einen Austausch des Filtermaterials erfordern würden, vorzubeugen.

Die Partikelabscheidung beim Flockungsmittel Eisen(III) (vgl. Versuch F3) verläuft prinzipiell anders. Nach den Druckdiagrammen (Abb. 4.26 b, c) belädt sich der Filter gleichmäßig. Das Rückhaltevermögen der Anthrazitkohle ist für diese Partikel weniger gut als für die Partikel des Eisen(II)/O<sub>2</sub>-Verfahrens, so daß die Partikel einen wesentlich größeren Druckverlust in der Quarzsandschicht bei etwa gleicher filtrierter Eisenmenge verursachen. Dies spricht dafür, daß sich größere Teilchen gebildet haben, die durch die Bildung lockerer Agglomerationen die Filterporen verblocken, was zum Anstieg des Druckverlustes führt. Gleichzeitig nehmen die Scherkräfte zu, wodurch die Teilchen in tiefere Filterschichten verfrachtet werden, wo sie infolge abnehmender Scherkräfte wieder zurückgehalten werden. Dieser Transportmechanismus führt zu Filterdurchbrüchen, wenn die nachfolgenden Partikel keine Anlagerungsplätze mehr vorfinden oder bereits haftende Teilchen durch Scherkräfte aus dem Filter verdrängt werden.

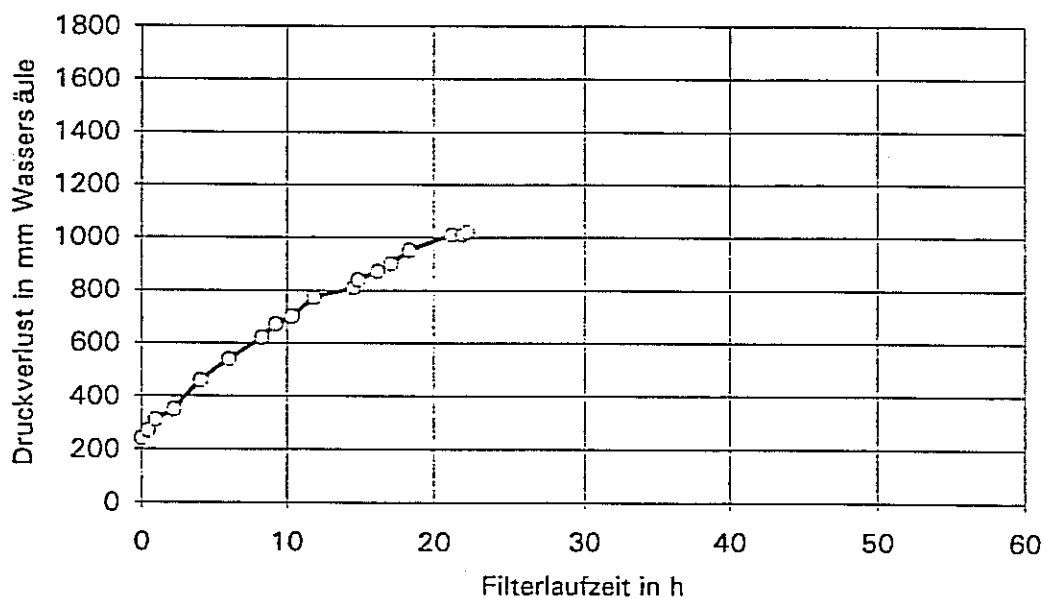
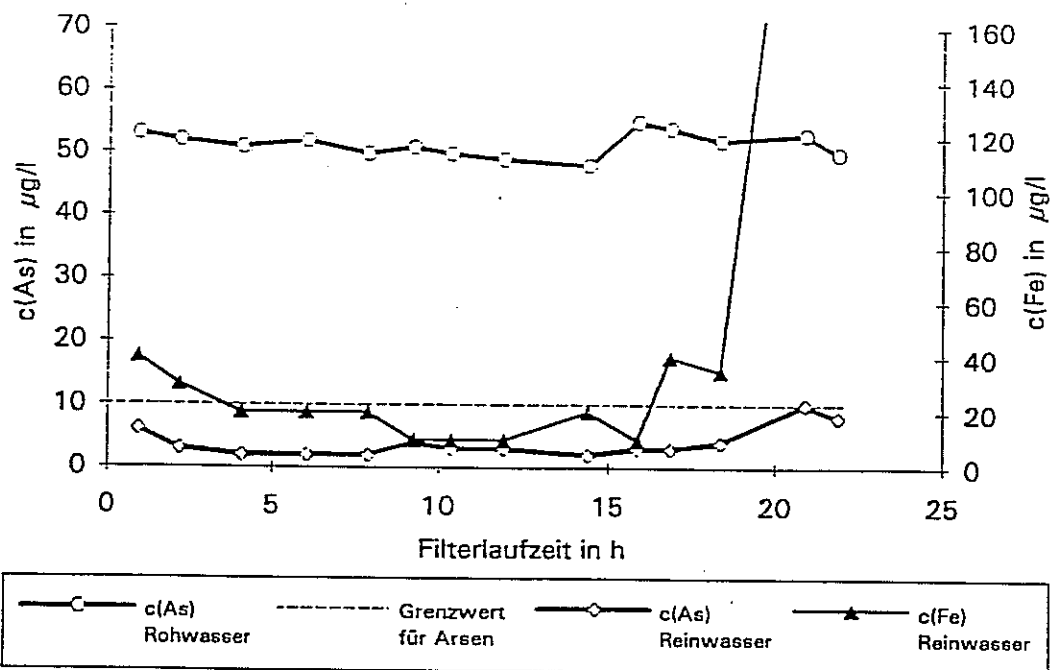
Eine Verstopfung bzw. ein hoher Druckverlust wurde beim Eisen(III)-Flockungsmittel nicht festgestellt. Die wesentlich kleineren Filterkapazitäten sind auf die höheren Scherkräfte, die in den verengten Poren auftreten, und auf die geringere Kapazität der Anthrazitschicht zurückzuführen. Signifikante Mengen feindisperser Partikel erreichen so recht bald die Quarzsandschicht, die aufgrund ihrer geringen Kapazität nur für kurze Zeit in der Lage ist, die stetig wachsende Teilchenbelastung zurückzuhalten.

- Die Oxidation mit Kaliumpermanganat führt neben der Erzeugung schlecht entfernbare Brauneisenpartikel auch zur Ausbildung von schlecht filtrierbaren feindispersen Eisen(III)-hydroxid-Partikel bei Anwesenheit von Eisen(II) im Wasser. Im Gegensatz zur langsamen Oxidation des Eisens(II) mit Luftsauerstoff, die zur Ausbildung gut haftender Niederschläge führt, hat das Oxidationsmittel Kaliumpermanganat eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit, was zu feindispersen Partikeln führt. Parallel zur Eisen(III)-Bildung und Hydrolyse läuft die Brauneisenbildung ab. Eine gegenseitige Beeinflussung beider Prozesse ist wahrscheinlich der Grund dafür, daß dieses Partikelgemisch schlecht filtrierbar ist. Es ist zu vermuten, daß die Brauneisenpartikel zuerst gebildet und vom Eisen(III) als "Kristallisations"-Oberflächen für die Ausbildung der Eisen(III)-hydroxid-Partikel genutzt werden. Durch diesen Mechanismus entstehen kleinere Teilchen als bei der Eisen(III)-Dosierung.

Erhärter werden diese Vorstellungen durch die Ergebnisse der Versuche F1 und F2. Bei Versuch F1 (Fe(III)-Dosierung, s. Abb. 4.24 d) findet im Gegensatz zu Versuch F2 (Fe(II)/O<sub>2</sub>-Dosierung, s. Abb. 4.25 d) eine Teilentmanganung statt. Offensichtlich entstabilisiert und bindet das nach der Oxidation mit Kaliumpermanganat zugegebene Eisen(III) einen Teil des gebildeten Braunsteins, wodurch dieser besser zurückgehalten werden kann. Gleichzeitig werden aber kleinere Eisen(III)-hydroxid-Partikel gebildet, die sehr viel schneller durchbrechen als z.B. in Versuch F3, s. Abb. 4.26 d.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß für das Rohwasser des Wasserwerkes eine Oxidation mit braunsteinbeladenem Quarzsand einer Oxidation mit Kaliumpermanganat aus filtrationstechnischen Überlegungen vorzuziehen ist.

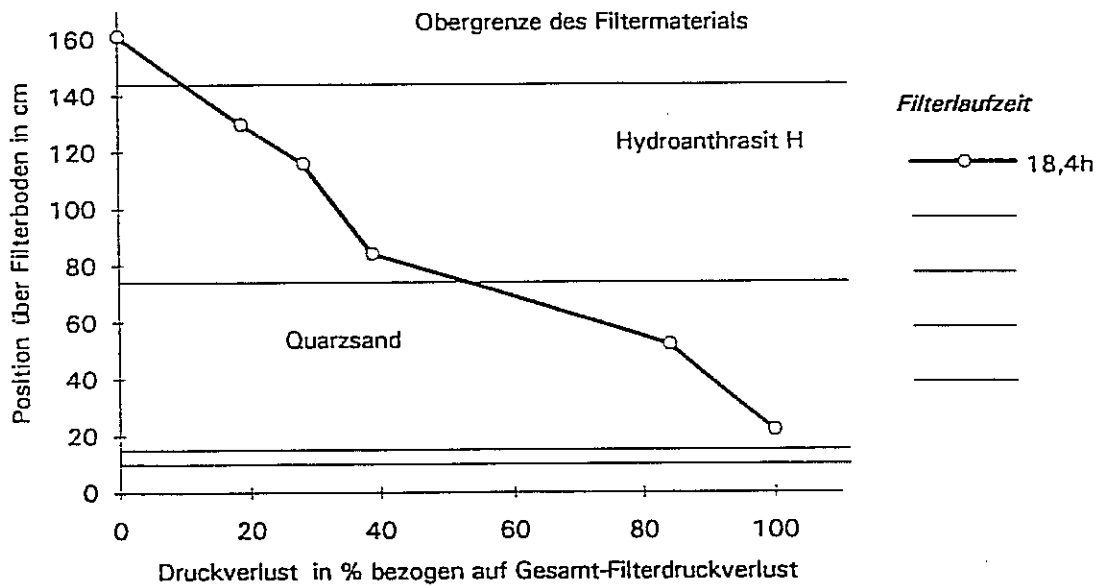
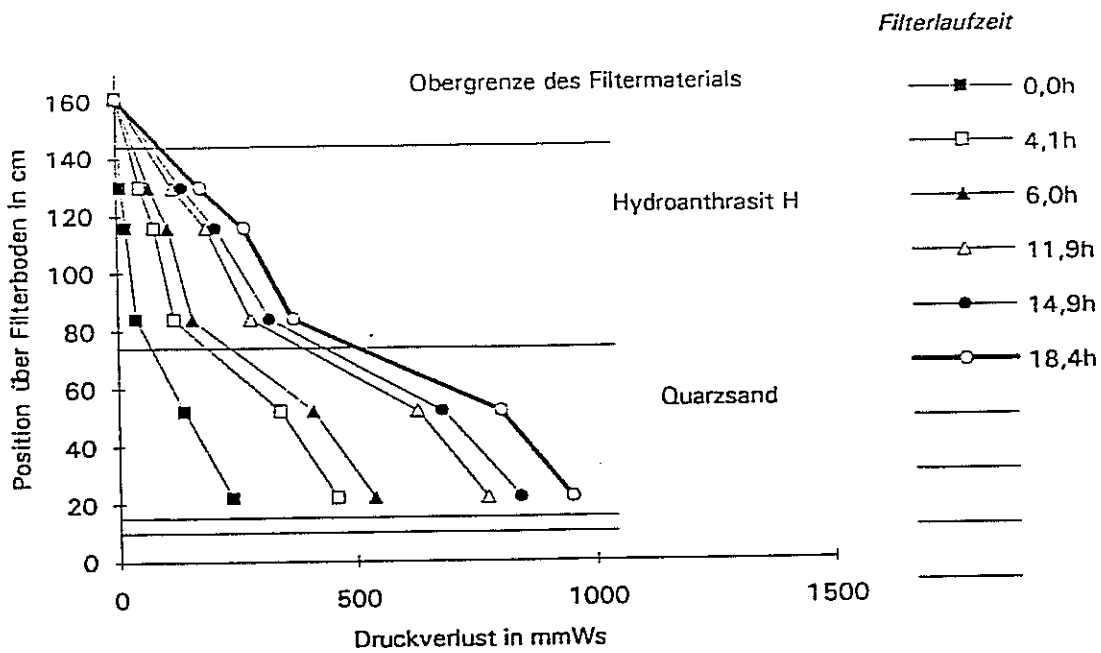
Als Flockungsmittel hat sich der Einsatz von Eisen(II)/O<sub>2</sub> im Anschluß an eine Braunstein-Oxidation im Quarzsandfilter als vorteilhaft gegenüber der Eisen(III)-Dosierung erwiesen. Es wurde dadurch eine mindestens doppelt so große Filterkapazität erreicht wie bei der Eisen(III)-Dosierung. Nach Einarbeitung des Enteisenerfilter ist eine niedrigere Eisenfiltratkonzentrationen als im Versuchsfilter zu erwarten.



**Versuchsbedingungen:**

Rohwasserqualität:	B / Br 1	pH = 7,3-7,4	T = 10-11°C
Oxidation:	KMnO <sub>4</sub>	0,24 mg Mn/l	Venturi-Mischer
Flockung:	FeClSO <sub>4</sub>	1,1 mg Fe/l	Sulzer-Mischer
Filtration:			
Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Schichtdicke [cm]	Korngröße [mm]
	Quarzsand (Qs)	70	1,4-2,5
		59	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit =	12 m / h	A(Filter) = 0,15 qm	
Filterbetrieb:	diskontinuierlich: 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

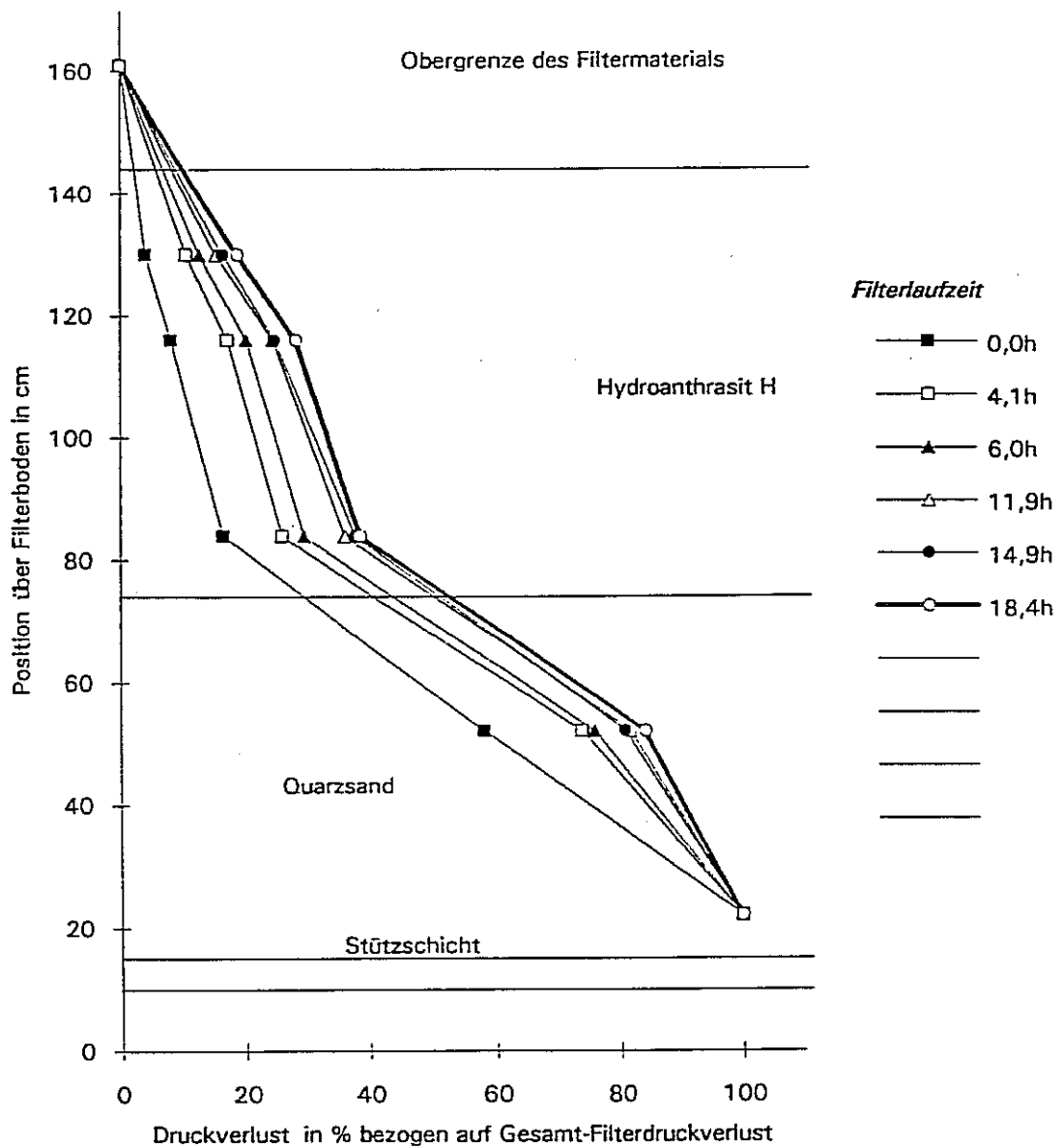
Abb. 4.24a Halbtechnischer Filtrationsversuch F1.  
oben : Arsen- und Eisengehalte.  
unten : Druckverlust über die Filterlaufzeit.



**Versuchsbedingungen:**

Rohwasserqualität:	B / Br 1	pH = 7,3-7,4	T = 10-11°C
Oxidation:	KMnO <sub>4</sub>	0,24 mg Mn/l	Venturi-Mischer
Flockung:	FeClSO <sub>4</sub>	1,1 mg Fe/l	Sulzer-Mischer
<b>Filtration:</b>			
Filtermaterial	Schichtdicke [cm]		Korngröße [mm]
Hydroanthrasit H	70		1,4-2,5
Quarzsand (Qs)	59		0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit =	12 m / h	A(Filter) = 0,15 qm	
Filterbetrieb:	diskontinuierlich; 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

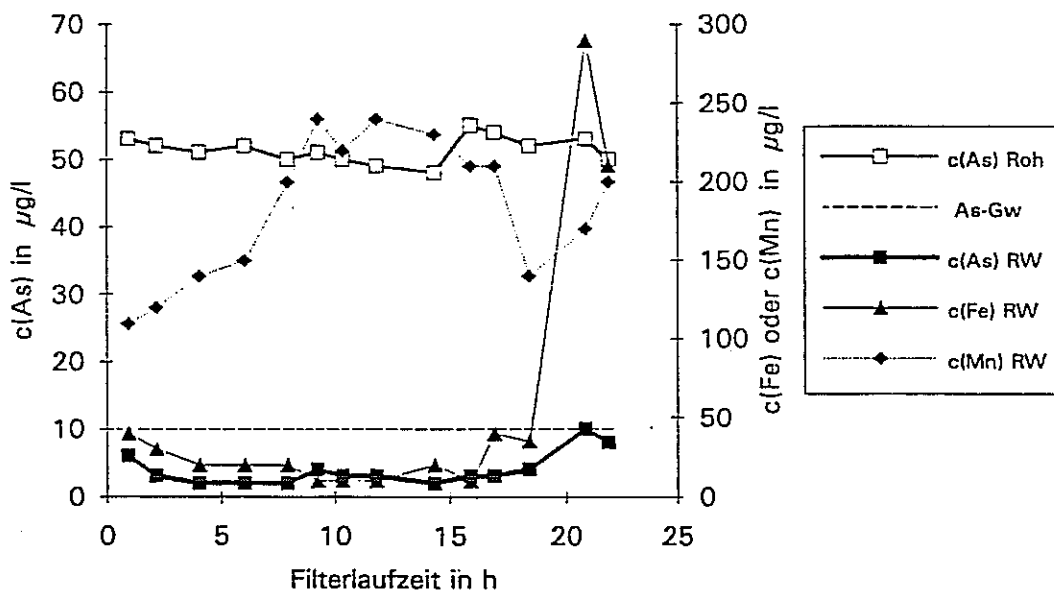
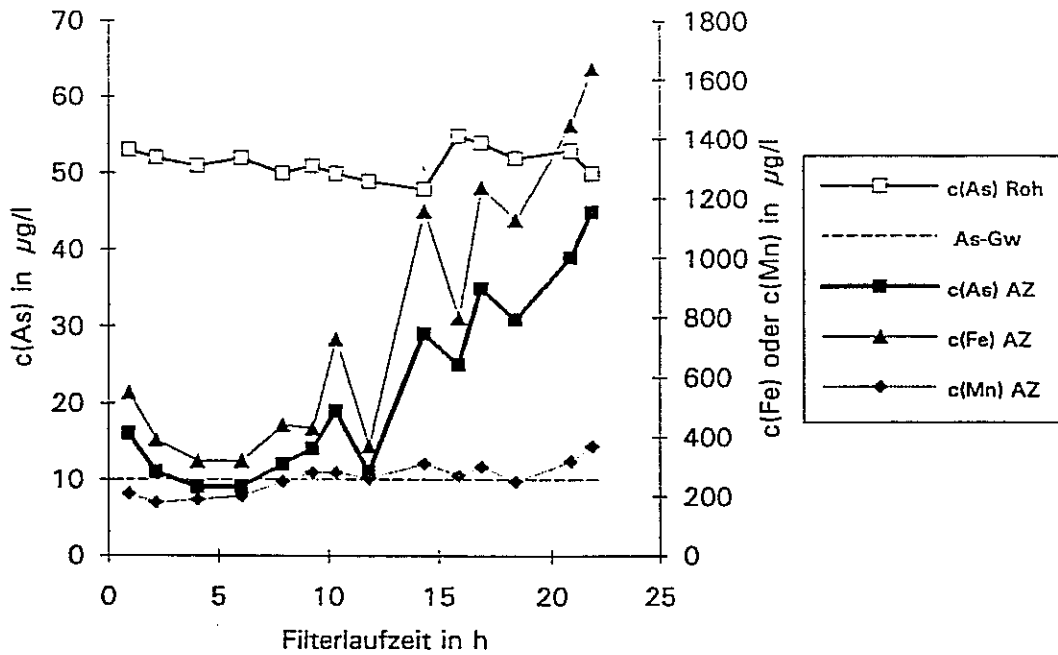
Abb. 4.24b Halbtechnischer Filtrationsversuch F1.  
 oben : Druckverlustprofile in Abhängigkeit von der Filterlaufzeit.  
 unten : Druckverlustprofil bei Filterdurchbruch.  
 (100% entspricht 950 mm WS)



**Versuchsbedingungen:**

<b>Rohwasserqualität:</b>	B / Br: 1	pH = 7,3 - 7,4	T = 10 - 11°C
<b>Oxidation:</b>	KMnO <sub>4</sub>	0,24 mg Mn/l	Venturi-Mischer
<b>Flockung:</b>	FeClSO <sub>4</sub>	1,1 mg Fe/l	Sutzer-Mischer
<b>Filtration:</b>			
<b>Filtermaterial</b>	<b>Schichtdicke [cm]</b>		<b>Korngröße [mm]</b>
Hydroanthrasit H	70		1,4-2,5
Quarzsand (Qs)	59		0,71-1,24
<b>Filtergeschwindigkeit =</b>	12 m / h	A(Filter) = 0,15 qm	
<b>Filterbetrieb:</b>	diskontinuierlich: 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

Abb. 4.24c Halbtechnischer Filtrationsversuch F1.  
Normierte Druckverlustprofile.

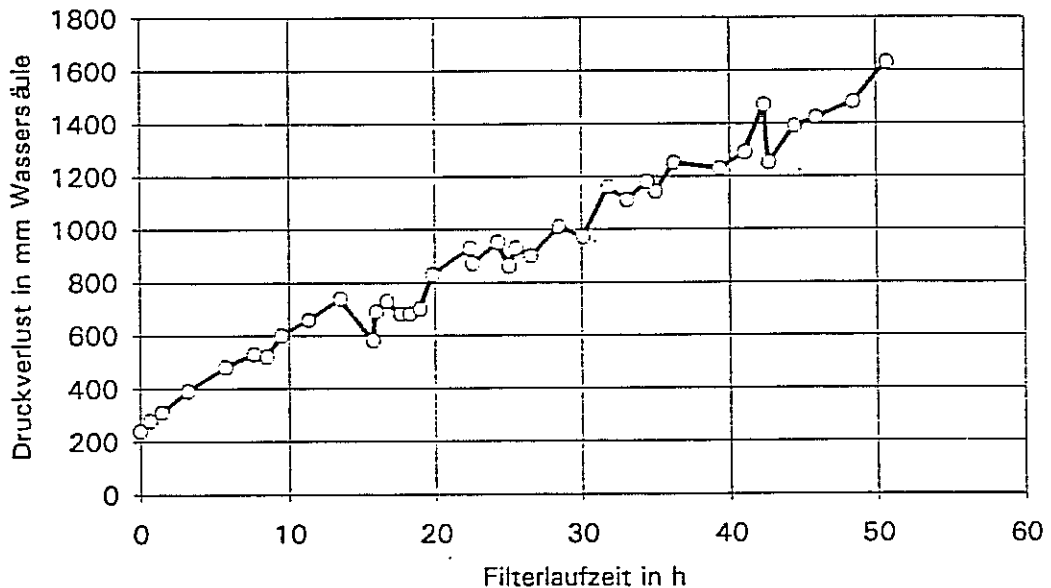
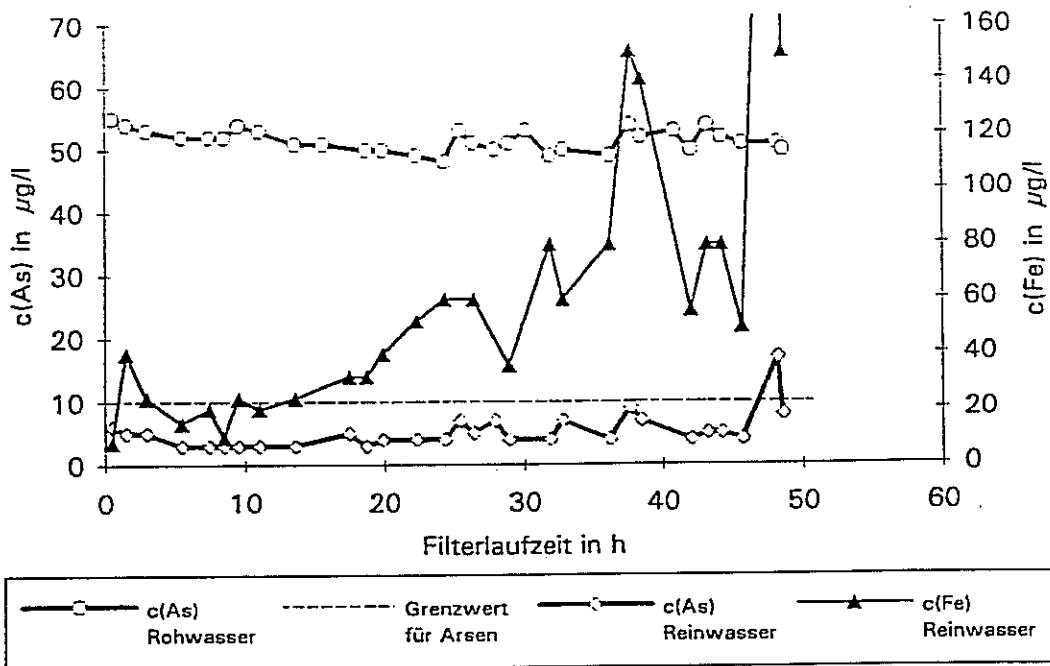


**Versuchsbedingungen:**

Rohwasserqualität:	B / Br 1	pH = 7,3-7,4	T = 10-11°C
Oxidation:	KMnO <sub>4</sub>	0,24 mg Mn/l	Venturi-Mischer
Flockung:	FeClSO <sub>4</sub>	1,1 mg Fe/l	Sulzer-Mischer
Filtration:			
Filtermaterial	Hydroanthrazit H	Schichtdicke [cm]	Korngröße [mm]
	Quarzsand (Qs)	70	1,4-2,5
		59	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit =	12 m / h	A(Filter) = 0,15 qm	
Filterbetrieb:	diskontinuierlich; 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

Abb. 4.24d Halbtechnischer Filtrationsversuch F1.  
 oben : Filtratqualität nach der Anthrazit-Filterschicht.  
 unten : Filtratqualität nach der Anthrazit- und Quarzsand-Filterschicht.

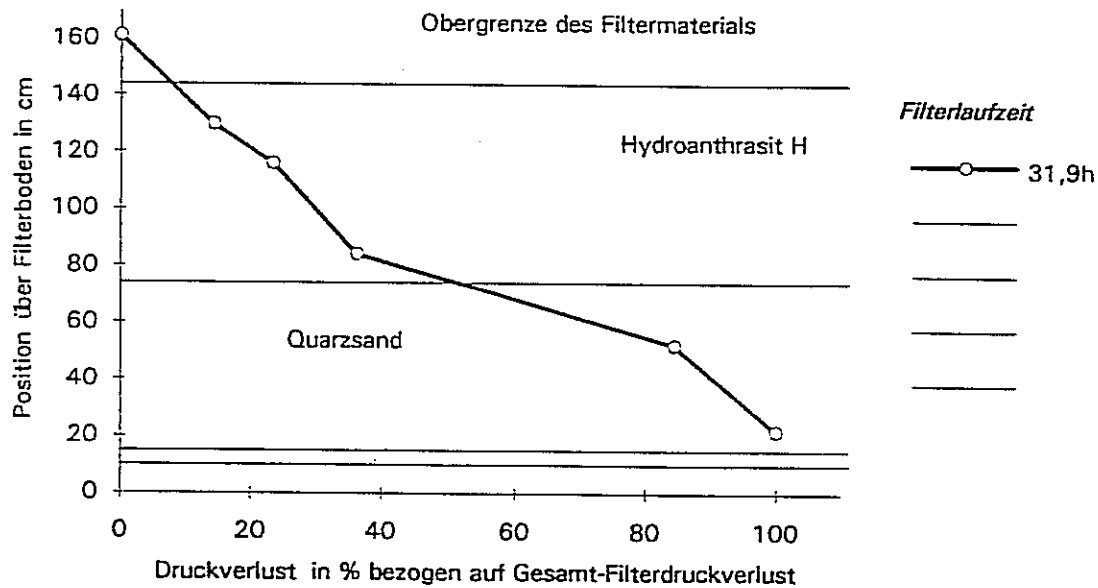
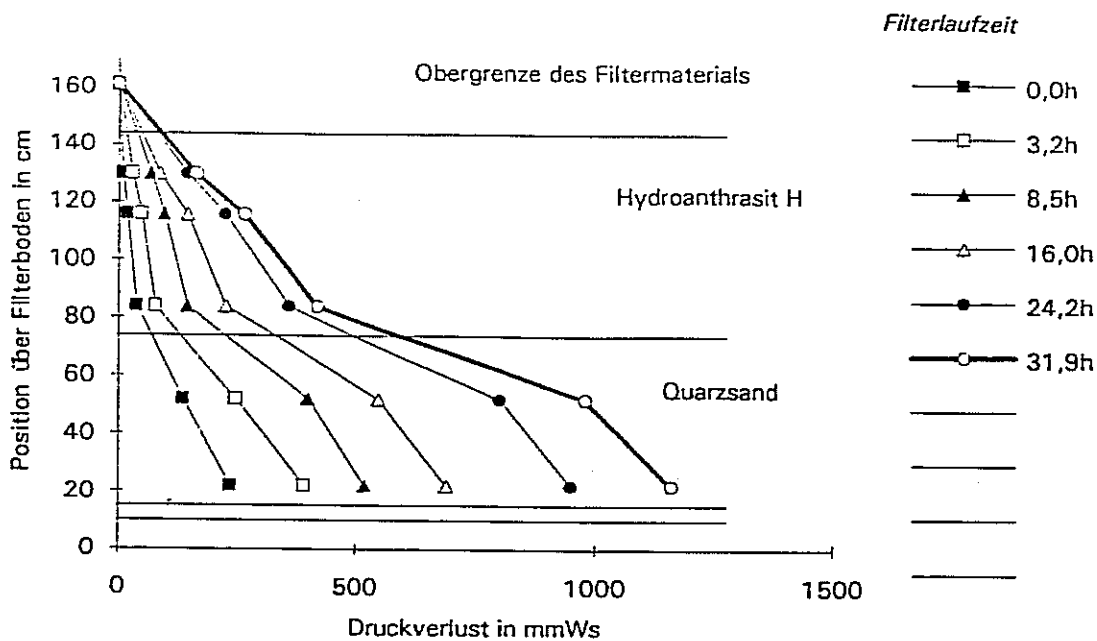




**Versuchsbedingungen:**

Rohwasserqualität :	B / Br 1	pH = 7,3 - 7,4	T = 10 - 11°C
Oxidation:	KMnO <sub>4</sub>	0,24 mg Mn/l	Venturi-Mischer
Flockung :	FeSO <sub>4</sub> / O <sub>2</sub>	1,1 mg Fe/l	Sulzer-Mischer
Filtration :			
Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Schichtdicke [cm] 70	Korngröße [mm] 1,4-2,5
	Quarzsand (Qs)	59	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit =	12 m / h	A(Filter) = 0,15 qm	
Filterbetrieb:	diskontinuierlich; 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

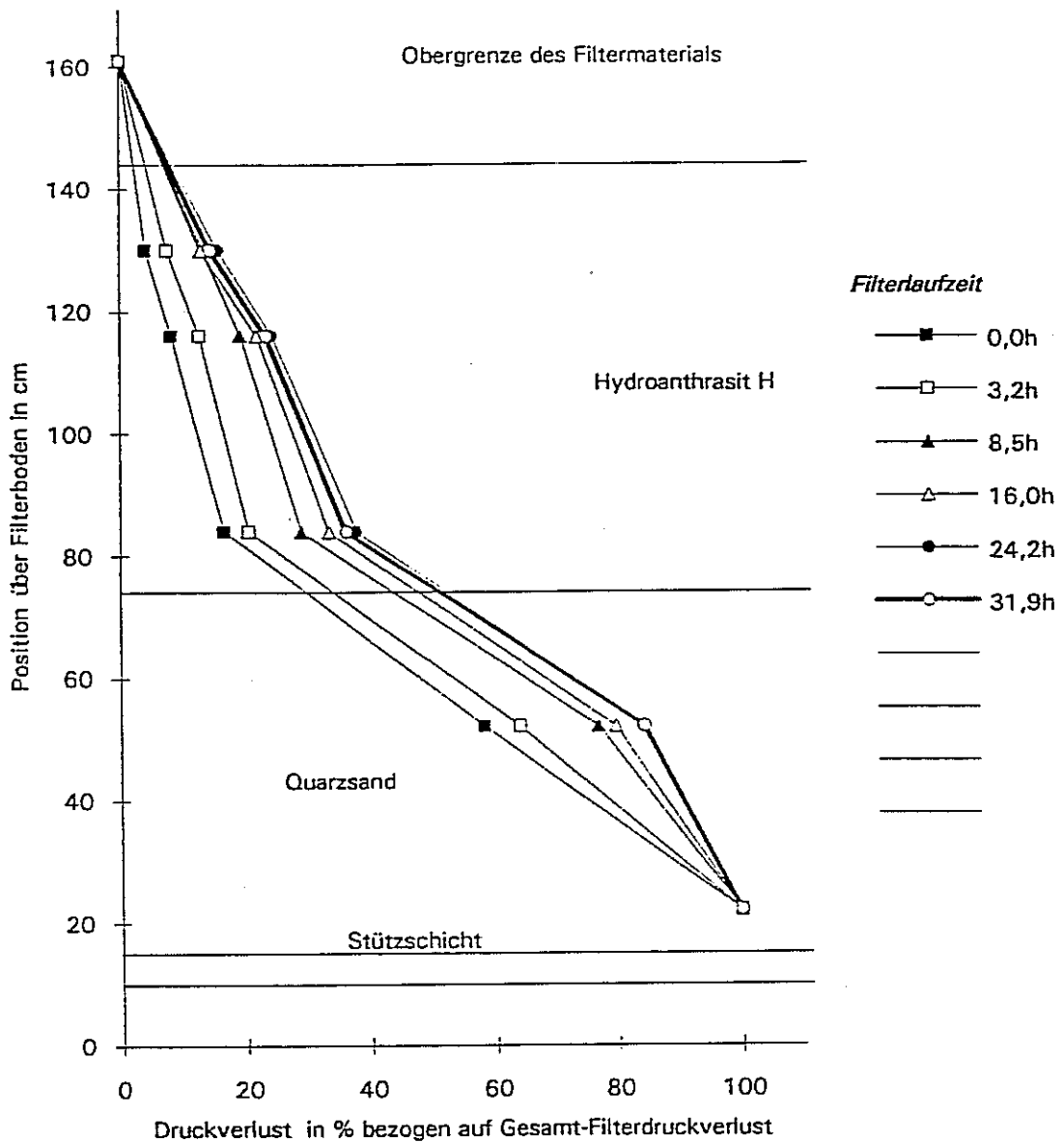
Abb. 4.25a Halbtechnischer Filtrationsversuch F2.  
 oben : Arsen- und Eisengehalte.  
 unten : Druckverlust über die Filterlaufzeit.



**Versuchsbedingungen:**

<b>Rohwasserqualität:</b>	B / Br 1	pH = 7,3 - 7,4	T = 10 - 11°C
<b>Oxidation:</b>	KMnO <sub>4</sub>	0,24 mg Mn/l	Venturi-Mischer
<b>Flockung:</b>	FeSO <sub>4</sub> / O <sub>2</sub>	1,1 mg Fe/l	Sulzer-Mischer
<b>Filtration:</b>			
<b>Filtermaterial</b>	<b>Schichtdicke [cm]</b>		<b>Korngröße [mm]</b>
Hydroanthrasit H	70		1,4-2,5
Quarzsand (Qs)	59		0,71-1,24
<b>Filtergeschwindigkeit =</b>	12 m / h		A(Filter) = 0,15 qm
<b>Filterbetrieb:</b>	diskontinuierlich; 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

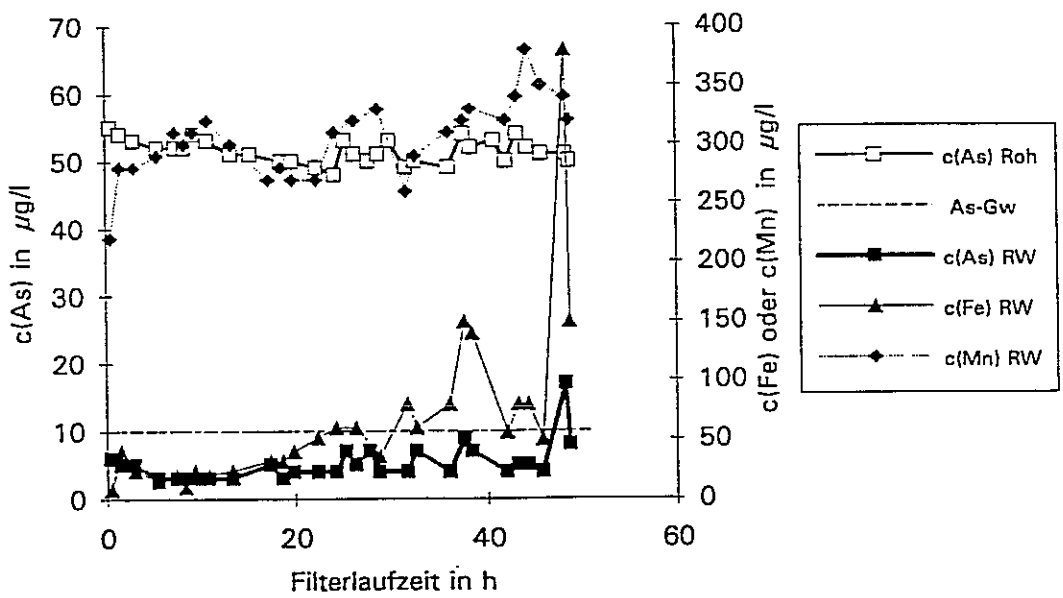
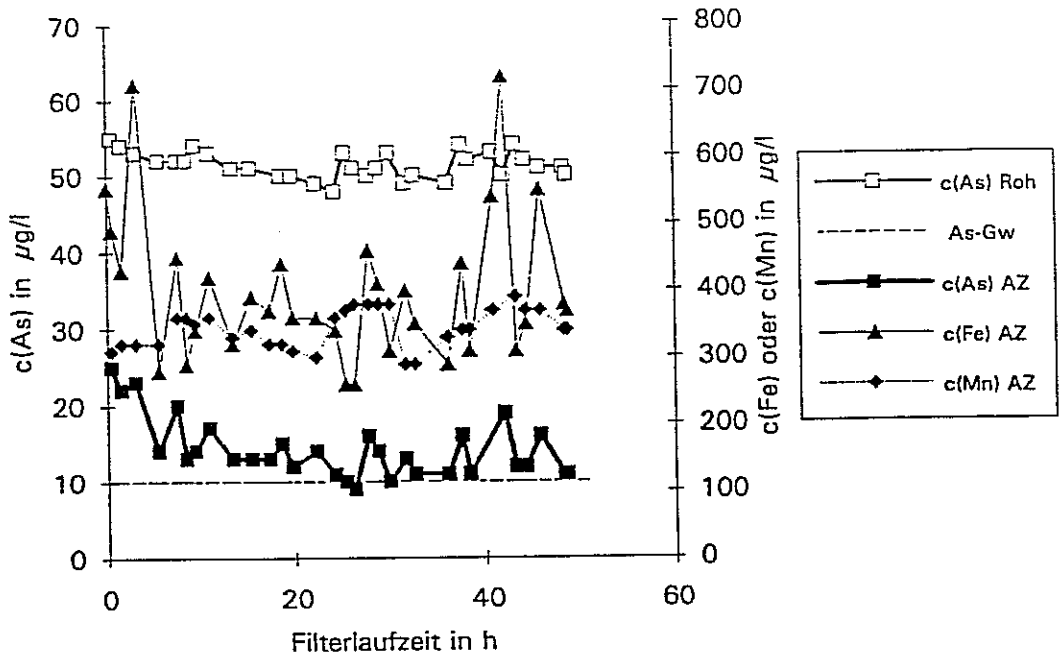
Abb. 4.25b Halbtechnischer Filtrationsversuch F2.  
 oben : Druckverlustprofile in Abhängigkeit von der Filterlaufzeit.  
 unten : Druckverlustprofil bei Filterdurchbruch.  
 (100% entspricht 1160 mm WS)



**Versuchsbedingungen:**

Rohwasserqualität:	B / Br 1	pH = 7,3 - 7,4	T = 10 - 11°C
Oxidation:	KMnO <sub>4</sub>	0,24 mg Mn/l	Venturi-Mischer
Flockung:	FeSO <sub>4</sub> / O <sub>2</sub>	1,1 mg Fe/l	Sulzer-Mischer
Filtration:			
Filtermaterial		Schichtdicke [cm]	Korngröße [mm]
	Hydroanthrasit H	70	1,4-2,5
	Quarzsand (Qs)	59	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit =	12 m / h	A(Filter) = 0,15 qm	
Filterbetrieb:	diskontinuierlich; 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

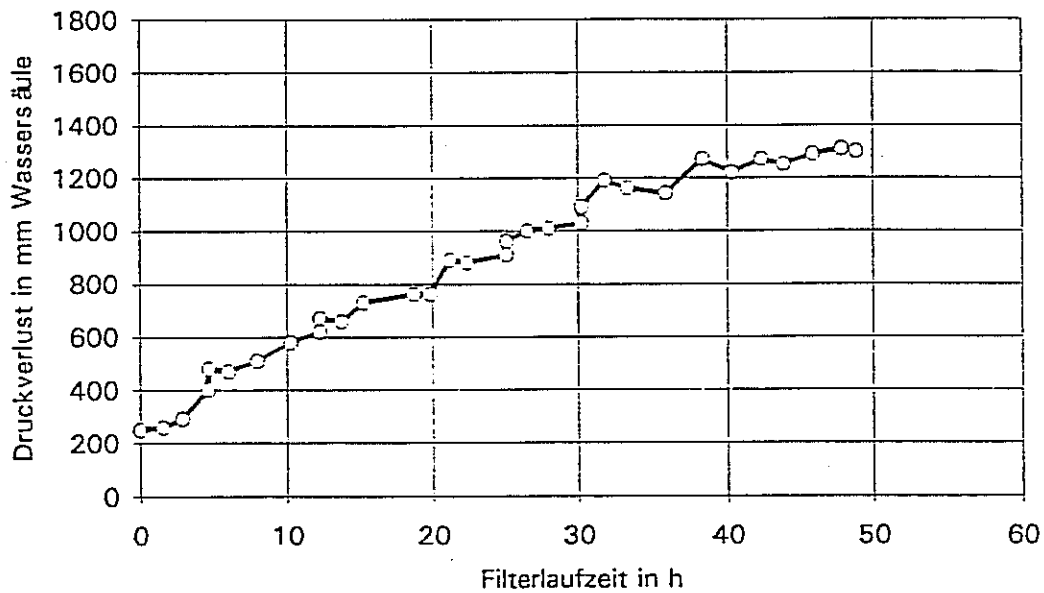
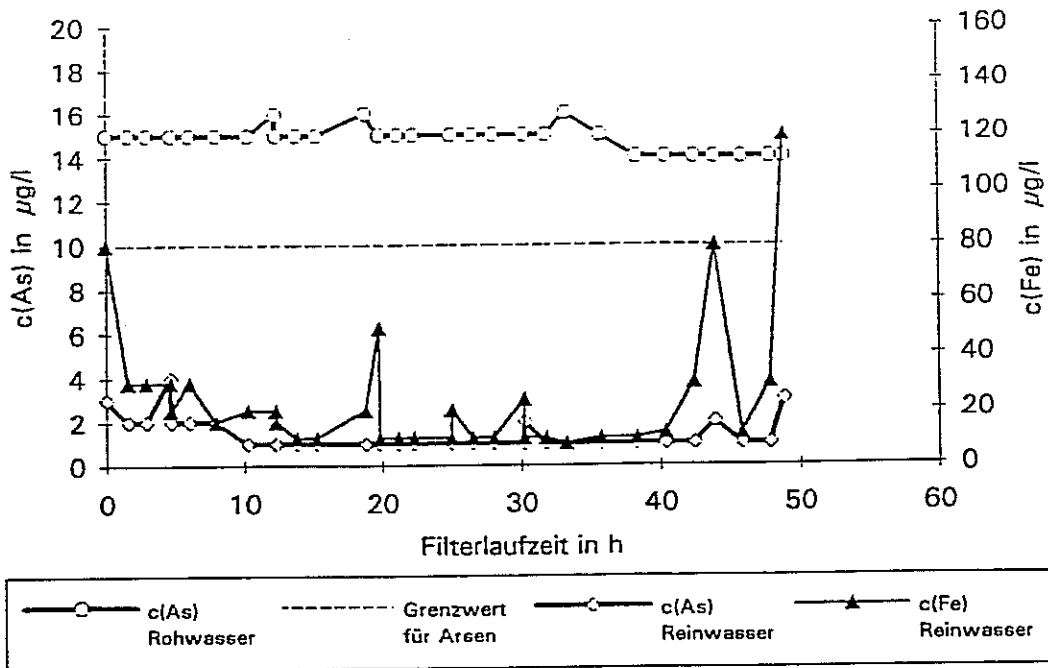
Abb. 4.25c Halbtechnischer Filtrationsversuch F2.  
Normierte Druckverlustprofile.



**Versuchsbedingungen:**

<b>Rohwasserqualität:</b>	B / Br 1	pH = 7,3 - 7,4	T = 10 - 11°C
<b>Oxidation:</b>	KMnO <sub>4</sub>	0,24 mg Mn/l	Venturi-Mischer
<b>Flockung:</b>	FeSO <sub>4</sub> / O <sub>2</sub>	1,1 mg Fe/l	Sulzer-Mischer
<b>Filtration:</b>			
<b>Filtermaterial</b>		<b>Schichtdicke [cm]</b>	<b>Korngröße [mm]</b>
Hydroanthrazit H		70	1,4-2,5
Quarzsand (Qs)		59	0,71-1,24
<b>Filtergeschwindigkeit =</b>	12 m / h	<b>A(Filter) = 0,15 qm</b>	
<b>Filterbetrieb:</b>	diskontinuierlich; 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

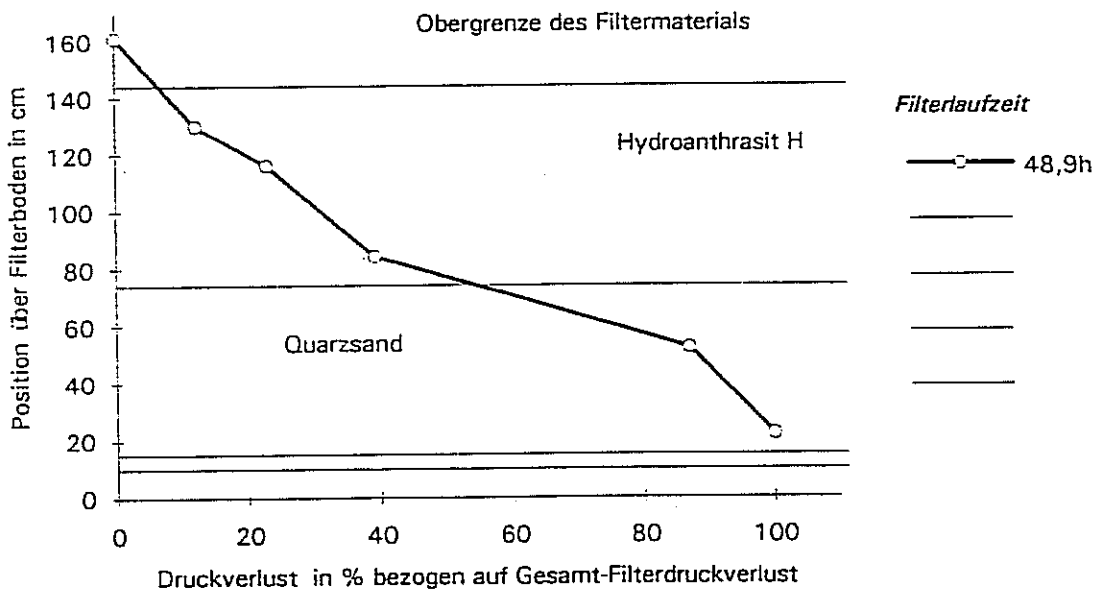
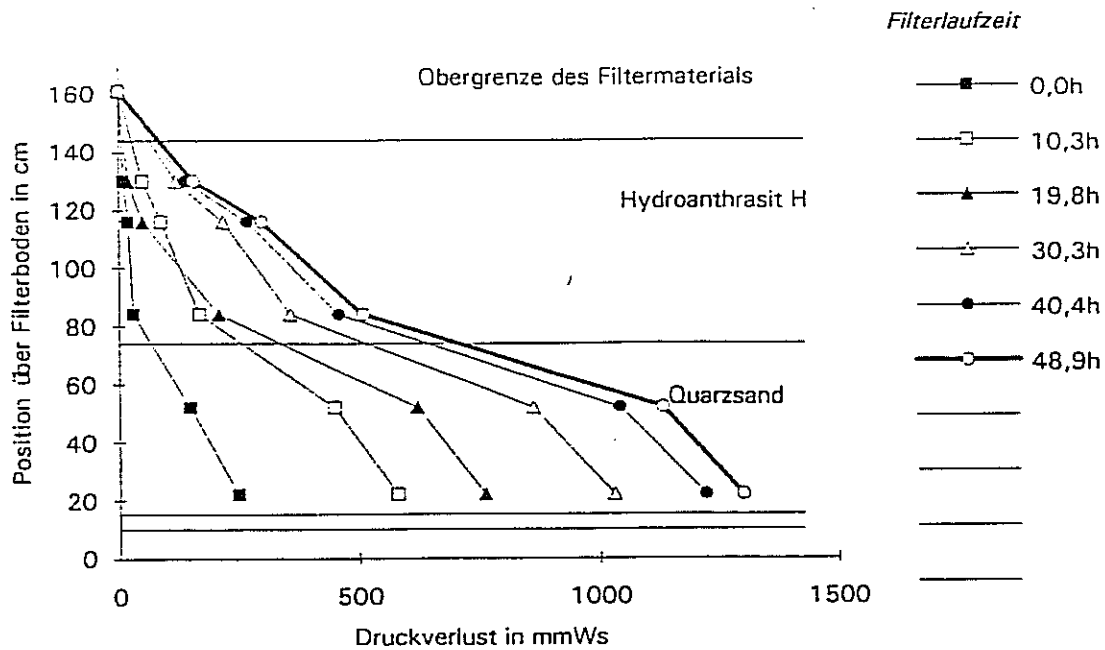
Abb. 4.25d Halbtechnischer Filtrationsversuch F2.  
 oben : Filtratqualität nach der Anthrazit-Filterschicht.  
 unten : Filtratqualität nach der Anthrazit- und Quarzsand-Filterschicht.



**Versuchsbedingungen:**

Rohwasserqualität:	B / RW Br 1	pH = 7,4	T = 11°C
Oxidation:	ohne	-	-
Flockung:	FeClSO <sub>4</sub>	1,1 mg Fe/l	Sulzer-Mischer
Filtration:			
Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Schichtdicke [cm] 70	Korngröße [mm] 1,4-2,5
	Quarzsand (Cs)	59	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit =	12 m / h	A(Filter) = 0,15 qm	
Filterbetrieb:	diskontinuierlich; 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

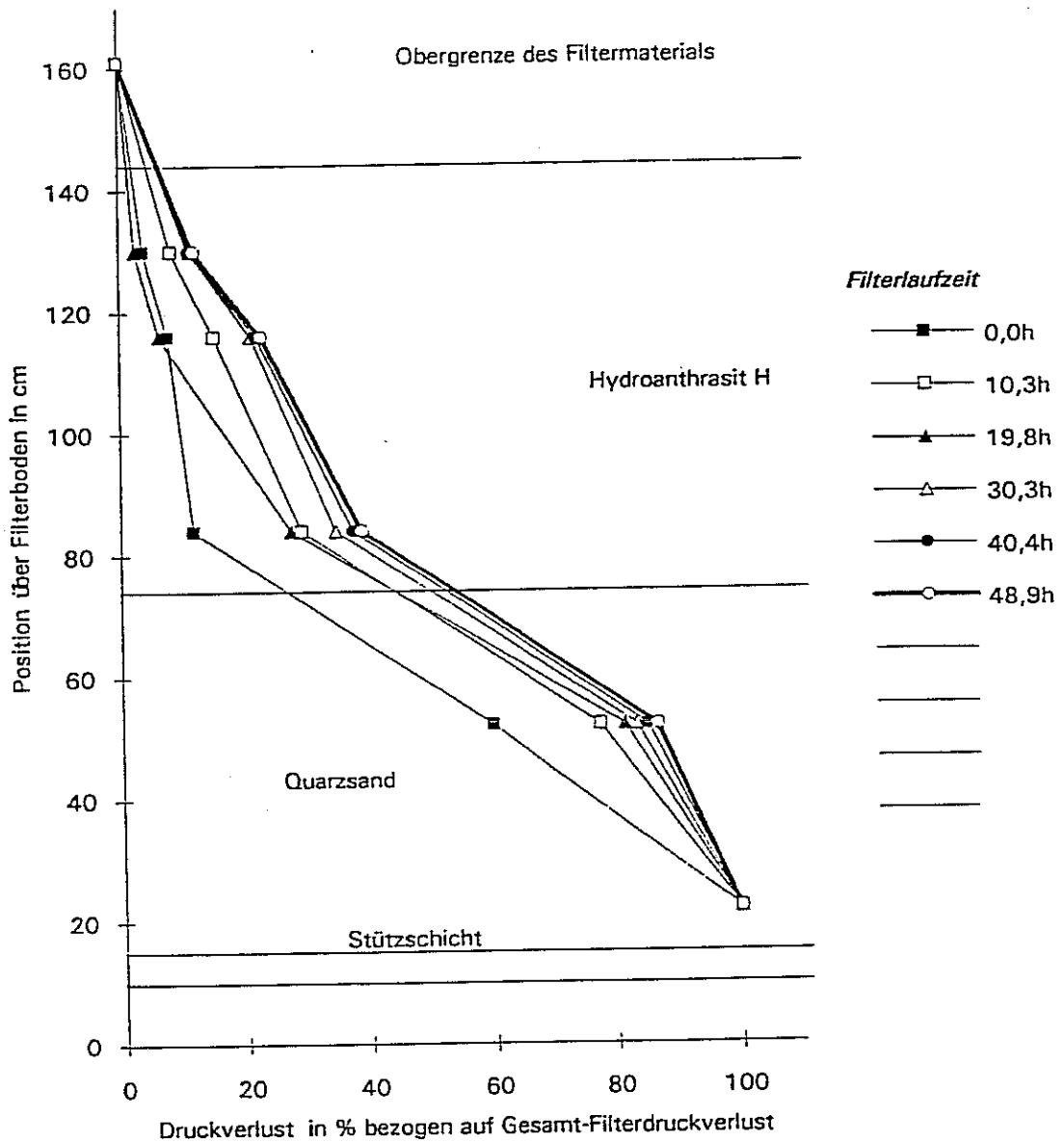
Abb. 4.26a Halbtechnischer Filtrationsversuch F3.  
oben : Arsen- und Eisengehalte.  
unten : Druckverlust über die Filterlaufzeit.



Versuchsbedingungen:

Rohwasserqualität:	B / RW Br 1	pH = 7,4	T = 11°C
Oxidation:	ohne		
Flockung:	FeClSO <sub>4</sub>	1,1 mg Fe/l	Sulzer-Mischer
Filtration:			
Filtermaterial	Schichtdicke [cm]		Korngröße [mm]
Hydroanthrasit H	70		1,4-2,5
Quarzsand (Qs)	59		0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit =	12 m / h		A(Filter) = 0,15 qm
Filterbetrieb:	diskontinuierlich; 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

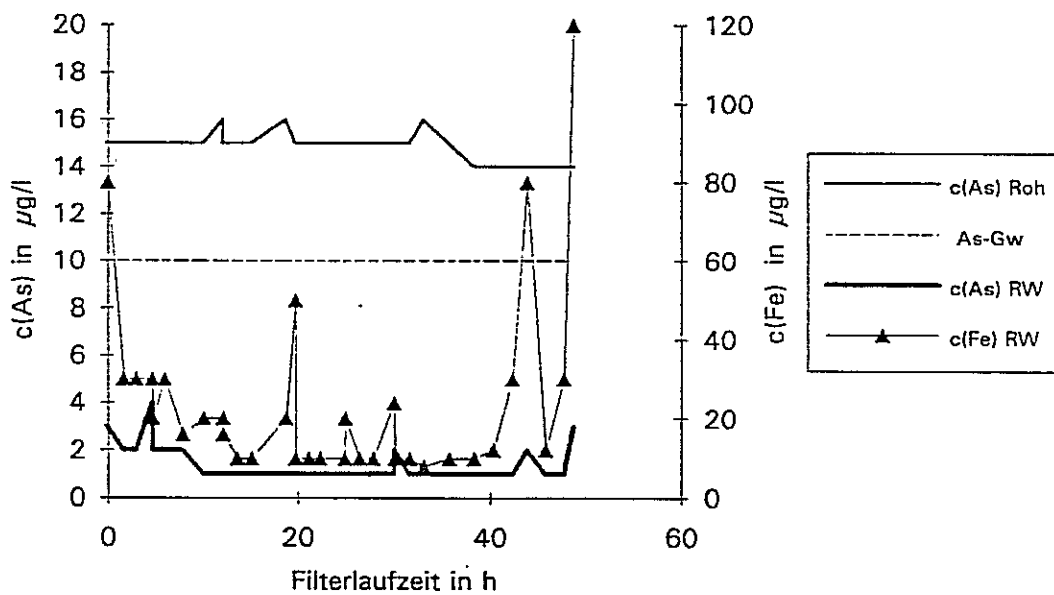
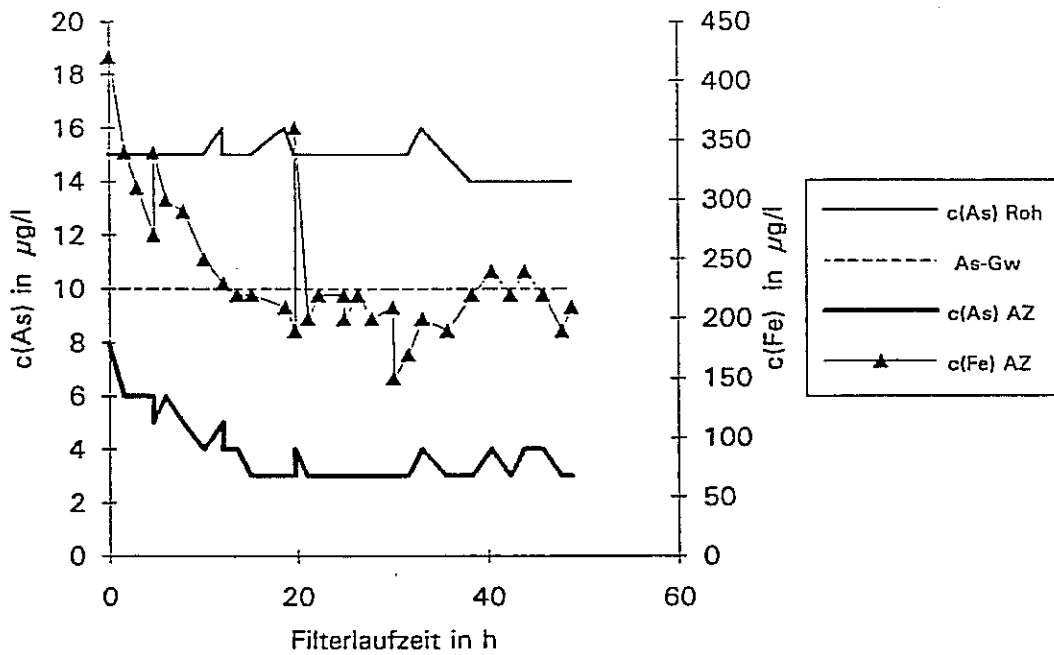
Abb. 4.26b Halbtechnischer Filtrationsversuch F3.  
 oben : Druckverlustprofile in Abhängigkeit von der Filterlaufzeit.  
 unten : Druckverlustprofil bei Filterdurchbruch.  
 (100% entspricht 1300 mm WS)



Versuchsbedingungen:

Rohwasserqualität:	B / RW Br 1	pH = 7,4	T = 11°C
Oxidation:	ohne		
Flockung:	FeClSO <sub>4</sub>	1,1 mg Fe/l	Sutzer-Mischer
Filtration:			
Filtermaterial	Hydroanthrasit H	Schichtdicke [cm]	Korngröße [mm]
	Quarzsand (Os)	70	1,4-2,5
		59	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit =	12 m / h	A(Filter) = 0,15 qm	
Filterbetrieb:	diskontinuierlich; 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

Abb. 4.26c Halbtechnischer Filtrationsversuch F3.  
Normierte Druckverlustprofile.

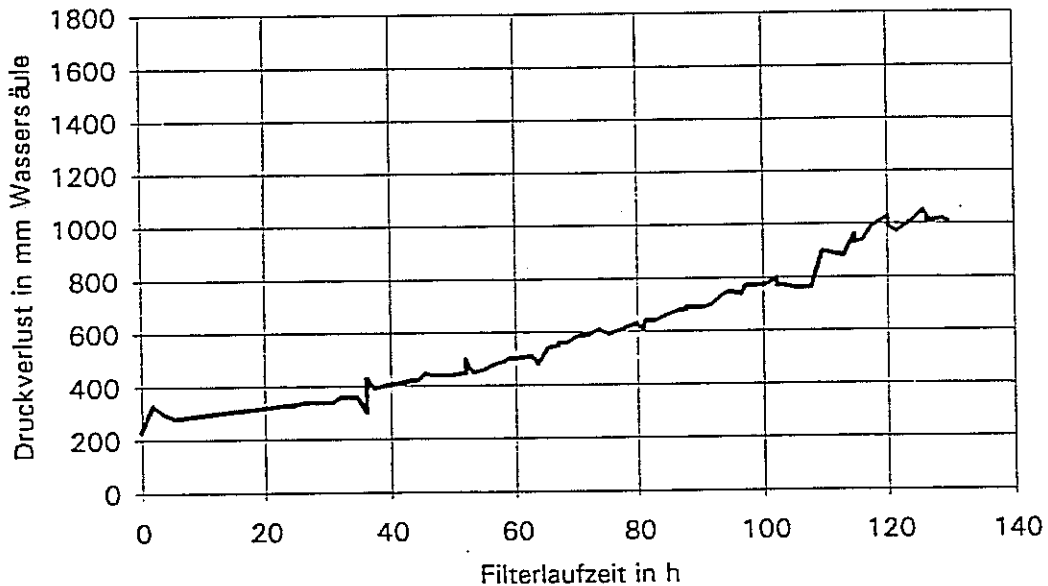
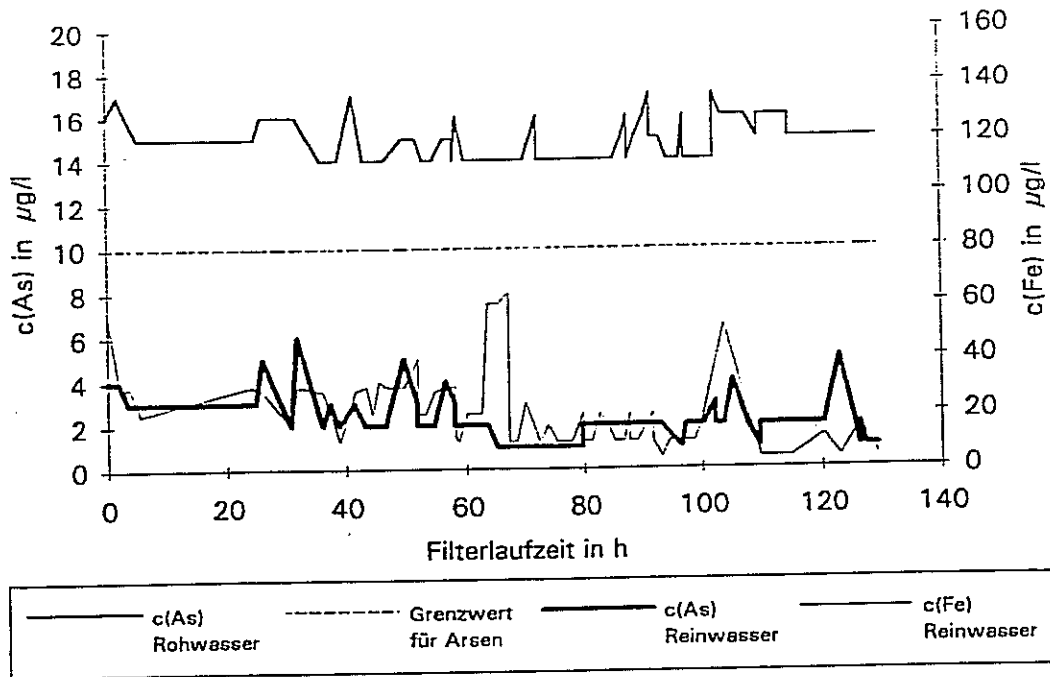


Versuchsbedingungen:

Rohwasserqualität :	B / RW Br 1	pH = 7,4	T = 11°C
Oxidation:	ohne		
Flockung :	FeClSO <sub>4</sub>	1,1 mg Fe/l	Sulzer-Mischer
Filtration :			
Filtermaterial	Hydroanthrazit H	Schichtdicke [cm]	Korngröße [mm]
	Quarzsand (Qs)	70	1,4-2,5
		59	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit =	12 m / h	A(Filter) = 0,15 qm	
Filterbetrieb:	diskontinuierlich; 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

Abb. 4.26d Halbtechnischer Filtrationsversuch F3.  
 oben : Filtratqualität nach der Anthrazit-Filterschicht.  
 unten : Filtratqualität nach Anthrazit- und Quarzsand-Filterschicht.

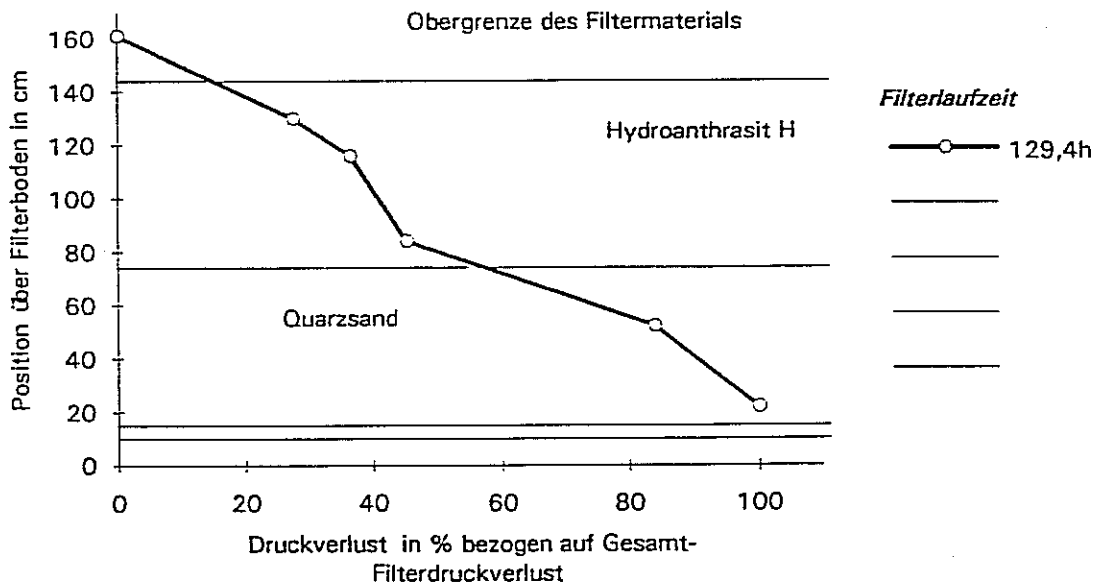
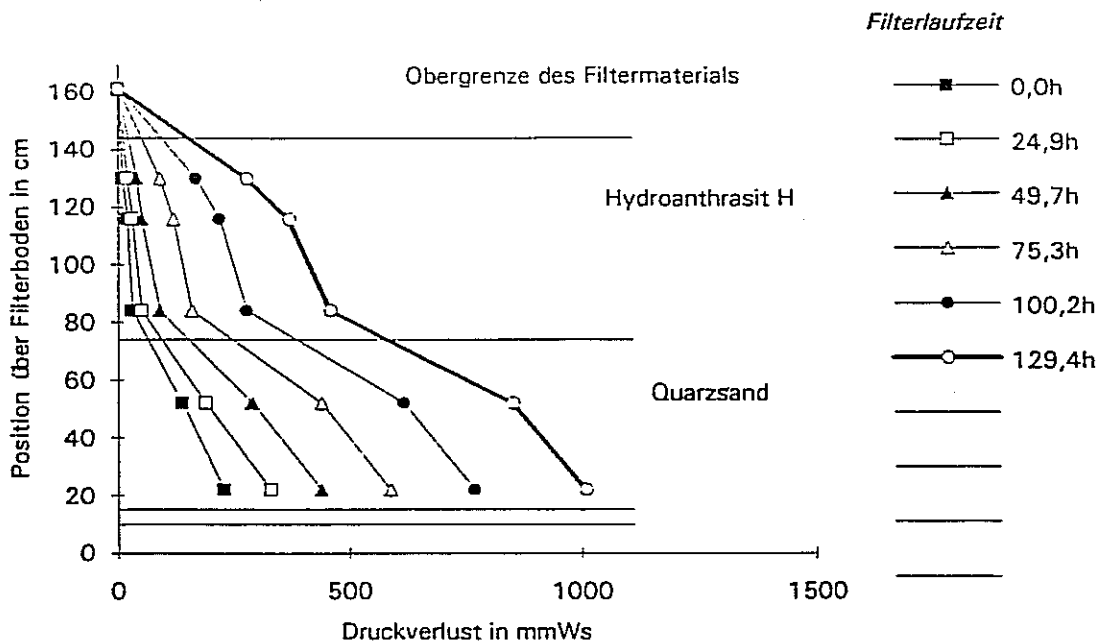




**Versuchsbedingungen:**

Rohwasserqualität:	B / RW Br 1	pH = 7,4	T = 11°C
Oxidation:	ohne		
Flockung:	FeSO <sub>4</sub> / O <sub>2</sub>	1,1 mg Fe/l	Sulzer-Mischer
Filtration:			
Filtermaterial	Schichtdicke [cm]		Korngröße [mm]
	Hydroanthrasit H	70	1,4-2,5
	Quarzsand (Qs)	59	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit =	12 m / h	A(Filter) = 0,15 qm	
Filterbetrieb:	diskontinuierlich; 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

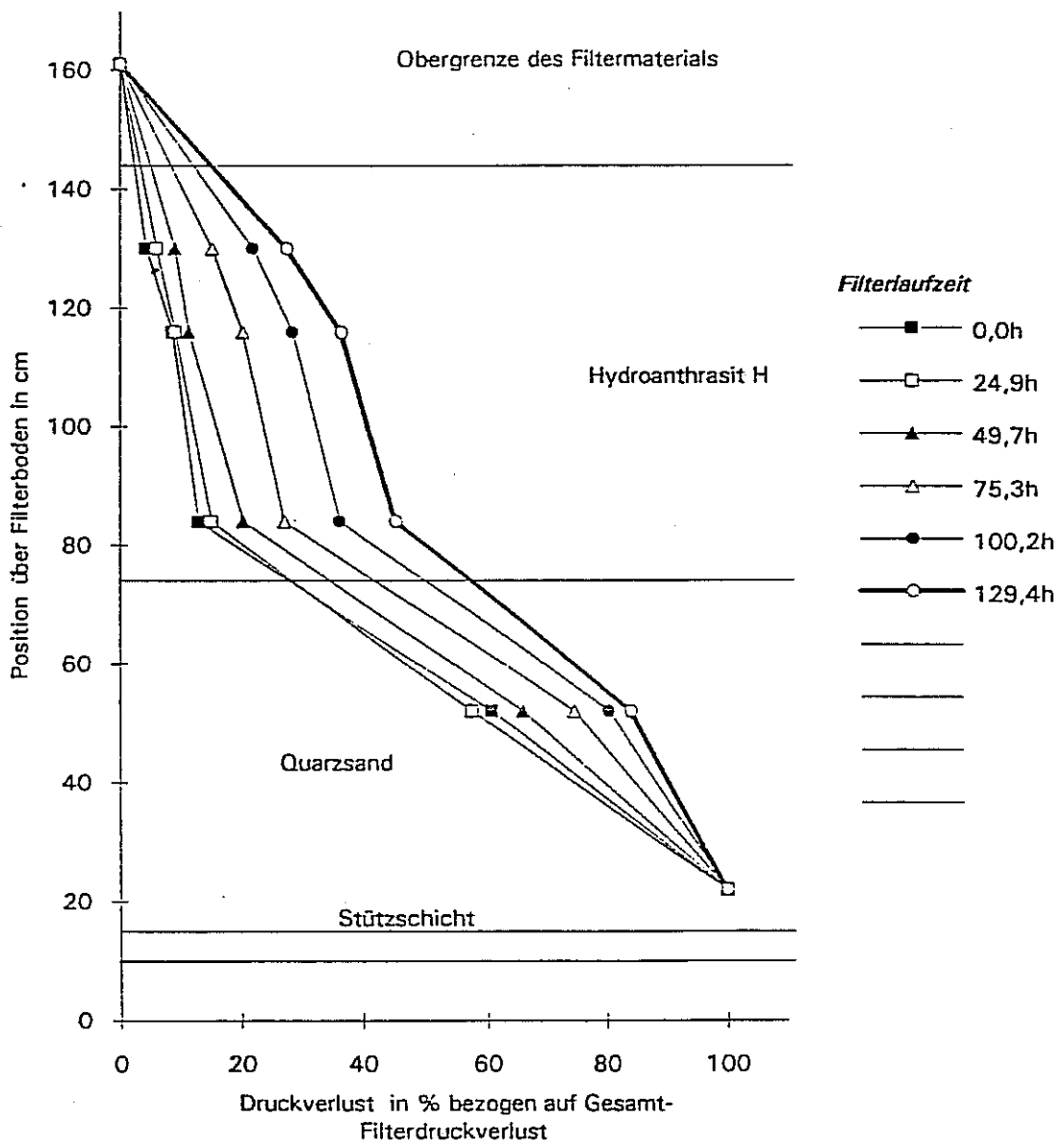
Abb. 4.27a Halbtechnischer Filtrationsversuch F4.  
 oben : Arsen- und Eisengehalte.  
 unten : Druckverlust über die Filterlaufzeit.



**Versuchsbedingungen:**

Rohwasserqualität:	B / RW Br 1	pH = 7,4	T = 11°C
Oxidation:	ohne		
Flockung:	FeSO <sub>4</sub> / O <sub>2</sub>	1,1 mg Fe/l	Sulzer-Mischer
Filtration:			
Filtermaterial	Schichtdicke [cm]	Korngröße [mm]	
Hydroanthrasit H	70	1,4-2,5	
Quarzsand (Os)	59	0,71-1,24	
Filtergeschwindigkeit =	12 m / h	A(Filter) = 0,15 qm	
Filterbetrieb:	diskontinuierlich; 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

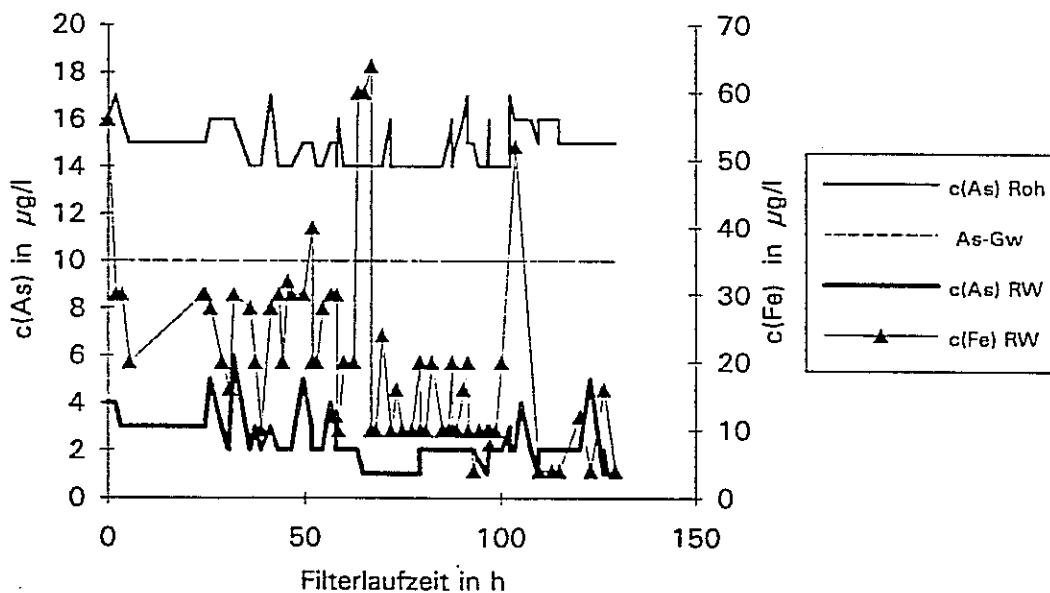
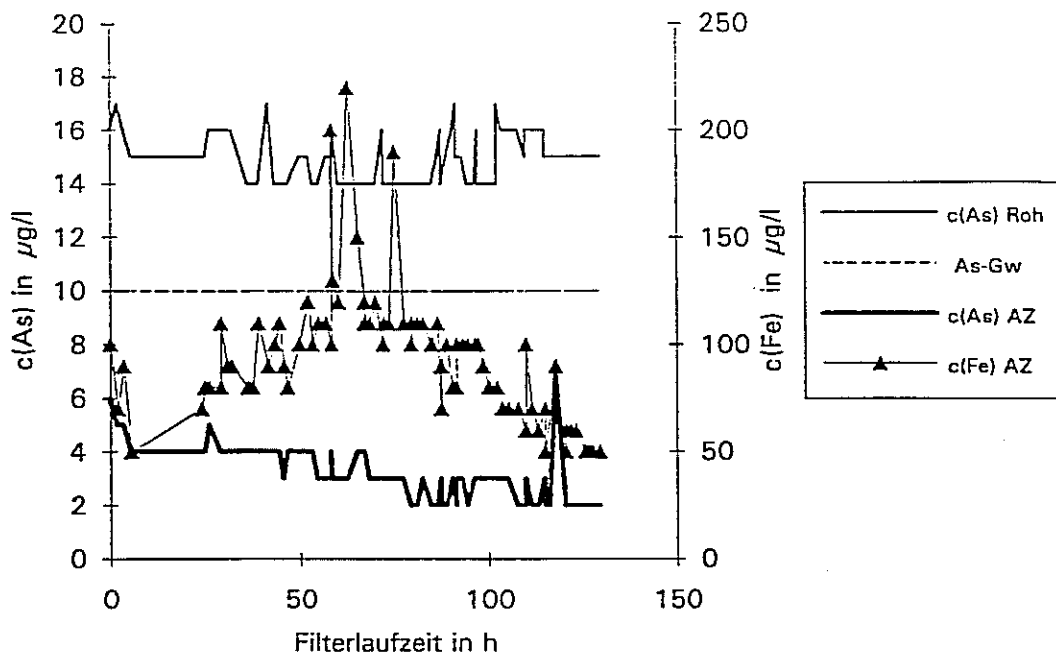
Abb. 4.27b Halbtechnischer Filtrationsversuch F4.  
 oben : Druckverlustprofile in Abhängigkeit von der Filterlaufzeit.  
 unten : Druckverlustprofil bei Filterdurchbruch.  
 (100% entspricht 1010 mm WS)



Versuchsbedingungen:

Rohwasserqualität:	B / RW Br 1	pH = 7,4	T = 11°C
Oxidation:	ohne		
Flockung:	FeSO <sub>4</sub> / O <sub>2</sub>	1,1 mg Fe/l	Sulzer-Mischer
Filtration:			
Filtermaterial	Schichtdicke [cm]		Korngröße [mm]
Hydroanthrasit H	70		1,4-2,5
Quarzsand (Qs)	59		0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit =	12 m / h		A(Filter) = 0,15 qm
Filterbetrieb:	diskontinuierlich; 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

Abb. 4.27c Halbtechnischer Filtrationsversuch F4.  
Normierte Druckverlustprofile.



Versuchsbedingungen:

Rohwasserqualität :	B / RW Br 1	pH = 7,4	T = 11°C
Oxidation:	ohne		
Flockung :	FeSO <sub>4</sub> / O <sub>2</sub>	1,1 mg Fe/l	Sulzer-Mischer
Filtration :			
Filtermaterial	Hydroanthrazit H	Schichtdicke [cm]	Korngröße [mm]
	Quarzsand (Qs)	70	1,4-2,5
		59	0,71-1,24
Filtergeschwindigkeit =	12 m / h	A(Filter) = 0,15 qm	
Filterbetrieb:	diskontinuierlich; 8 h Betrieb und 16 h Betriebsruhe		

Abb. 4.27d Halbtechnischer Filtrationsversuch F4.  
 oben : Filtratqualität nach der Anthrazit-Filterschicht.  
 unten : Filtratqualität nach Anthrazit- und Quarzsand-Filterschicht.

#### 4.4 Wasserwerk Em

Das Rohwasser, das im Wasserwerk Em aufbereitet wird, zeichnet sich durch einen für die Arsen(V)-Bindung ungünstig hohen pH-Wert (ca. 8.1-8.3) und einen hohen Hydrogencarbonat- und Phosphatgehalt aus. Die Arsenkonzentration im Rohwasser liegt zwischen 12 und 15 µg/l As, ca. 50-80 % des Arsens liegen als Arsen(III) vor. Aus den Ergebnissen der Laboruntersuchungen (s. Kapitel 3.2.2) lassen sich die negativen Interferenzen der o.a. Wasserinhaltsstoffe abschätzen.

Eine "spontane" Entarsenung findet nicht statt, da der Eisengehalt des Rohwassers zu gering ist. Die Mangankonzentration im Rohwasser ist ebenfalls gering (20 µg/l Mn), trotzdem hat sich auf dem Filterquarzsand im Laufe des Betriebes (Filtersandaustausch vor ca. 10 Jahren) eine oxidativ wirkende Braunsteinschicht ausgebildet. Dies ist der Grund dafür, daß das im Rohwasser vorhandene Arsen(III) bei der Filterpassage vollständig oxidiert wird und im Reinwasser kein Arsen(III) vorliegt.

Aufgrund der vorangegangenen Untersuchungen kommen als Aufbereitungsverfahren zur Entarsenierung zwei Varianten in Frage. Variante 1 wäre eine Eisen(II)-Dosierung in das belüftete Rohwasser. Die Oxidation des Arsen(III) muß während der Filterpassage durch den Braunsteinbeladenen Filtersand erfolgen, und zwar so schnell, daß das im Filter entstehende Arsen(V) durch Eisen(III)-hydroxid gebunden werden kann. Wird das Eisen(III)-hydroxid abgetrennt bevor das Arsen(III) im Filter durch den Braunstein vollständig oxidiert wird, ist eine Bindung des Arsen(V) an die Eisenhydroxidflocken nicht mehr möglich. Die Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen der Braunsteinoxidation haben gezeigt, daß die Oxidation des Arsen(III) langsam, d.h. erst in tieferen Filterschichten erfolgt. Das in der oberen Filterschicht abgeschiedene Eisen(III)-hydroxid steht dann nicht zur Arsen(V)-Bindung zur Verfügung.

Aufgrund der Unsicherheiten des oben aufgeführten Konzeptes wurde auch die Aufbereitungsvariante 2 untersucht, die Dosierung von Kaliumpermanganat zur Arsen(III)-Oxidation und Eisen(II)/O<sub>2</sub> als Flockungsmittel. Die Dosierung von Kaliumpermanganat sollte in etwa der stöchiometrisch erforderlichen Menge entsprechen, da zur Oxidation keine Kon-

konzentrationen vorliegen. Auf der Basis der Gesamtarsenkonzentration des Rohwassers berechnet sich die Kaliumpermanganatmenge zu ca. 10 µg/l Mn. Diese Menge liegt weit unter dem Mangangrenzwert der Trinkwasserverordnung von 50 µg/l Mn. Durch die geringe Menge sind keine filtertechnischen Probleme wie im Fall des Rohwassers des Wasserwerkes Be zu erwarten. Das gilt auch für den geringen Eisengehalt des Rohwassers von ca. 50 µg/l Fe.

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, daß die entwickelten Labormethoden sehr gut in der Lage sind die großtechnischen Prozesse zu simulieren. Aus diesem Grunde wurden alle orientierenden Untersuchungen zur Oxidation und Flockung mit diesen Methoden vor Ort im Wasserwerk durchgeführt. Die Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab konnten dadurch entfallen und die Ergebnisse direkt auf den Großfilter übertragen werden. Das Hauptaugenmerk galt dem Einfluß der o.a. problematischen Inhaltsstoffe, deren Einfluß auf die Grenzen des Aufbereitungsverfahrens beurteilt werden sollte.

#### 4.4.1 Labortechnische Oxidations- und Flockungsversuche

Die Rohwässer der beiden Tiefbrunnen werden separat in 2 Straßen aufbereitet. Die Bestimmung der Eisendosierung für die Arsen(V)-Bindung konnte aufgrund der ähnlichen Rohwasserzusammensetzung beider Tiefbrunnen exemplarisch an einem Wasser vorgenommen werden. Da die Wasserbeschaffenheit hinsichtlich der für eine Arsen(V)-Bindung relevanten Inhaltsstoffe durch die Aufbereitung nicht verändert wird, konnten die Untersuchungen mit Reinwasser durchgeführt werden. Die erhaltenen "Flockungsisothermen" sind in Abbildung 4.28 dargestellt.

##### Versuchsbedingungen zu Abb. 4.28

Arsenspezies	: Arsen(V)
Probewasser	: Rohwasser Brunnen 2
Flockungsmittel	: Eisen(III)-chlorid-Lösung
Reaktionszeit bis Filtration	: 8 Sekunden
Filtration	: Laborapparatur, 10 nm Pore

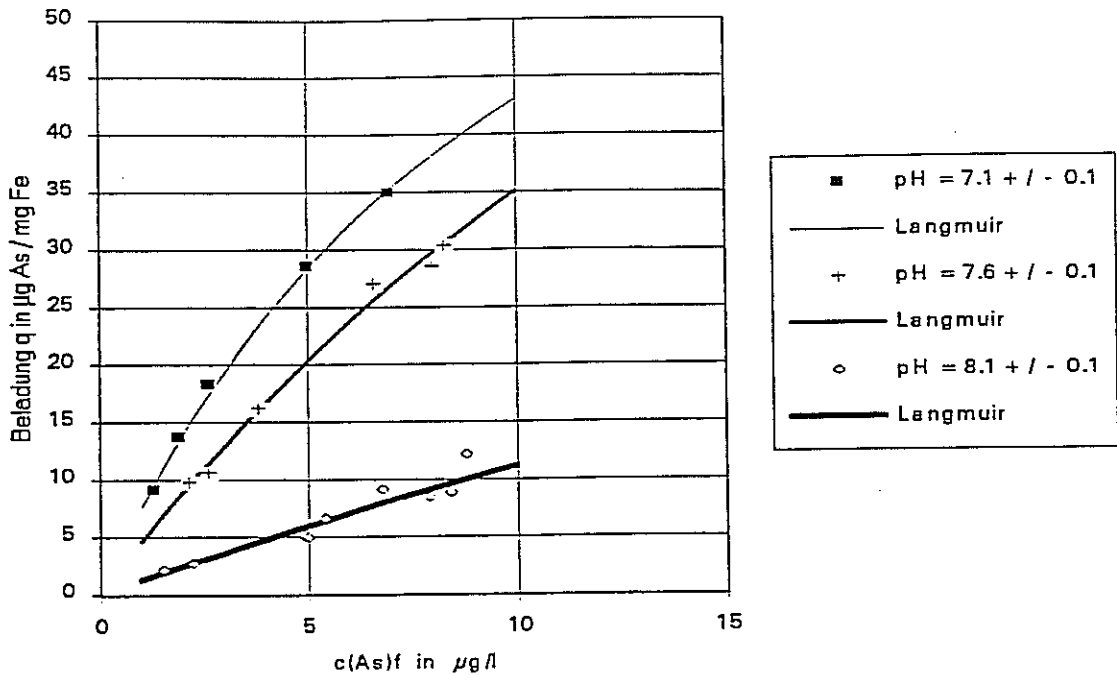


Abb. 4.28 pH-Wertabhängigkeit der Arsen(V)-Bindung durch Flockung mit Eisen(III)-Salzen.

- Aufgrund des hohen pH-Wertes steht nur eine geringe Beladungskapazität von 5 µg As/mg Fe zur Verfügung. Um beim pH-Wert von ca. 8 das gelöste Arsen(V) auf eine
- Konzentration unter 5 µg/l As zu senken, ist bei einem Arsengehalt von 13 µg/l As eine Eisen(III)-Dosis von 1.6 mg/l Fe erforderlich. Bei Absenkung des pH-Wertes um 0.5 Einheiten würde bereits ein Viertel dieser Dosis genügen, um das gleiche Aufbereitungsziel zu erreichen.

Da das Rohwasser hinsichtlich des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes leicht kalkabscheidend ist, kann eine pH-Absenkung toleriert werden, ohne daß eine Änderung der Verfahrenstechnik vorgenommen werden muß. Die lineare Interpolation der Isothermen für pH 7.6 und pH 8.1 ergibt für eine pH-Wertabsenkung auf 7.8 eine Beladungskapazität von ca. 14 - 15 µg As/mg Fe und damit eine Eisendosierung von ca. 0.5 - 0.6 mg/l Fe.

Die Konkurrenzeffekte der Wasserinhaltsstoffe auf die Flockung lassen sich aus Abbildung 4.29 ersehen.

Versuchsbedingungen zu Abb. 4.29

Arsenspezies : Arsen(V)  
 Probewasser : Reinwasser Brunnen 2  
 Flockungsmittel : Eisen(III)-chlorid-Lösung  
 Reaktionszeit bis Filtration : 8 Sekunden  
 Filtration : Laborapparatur, 10 nm Pore

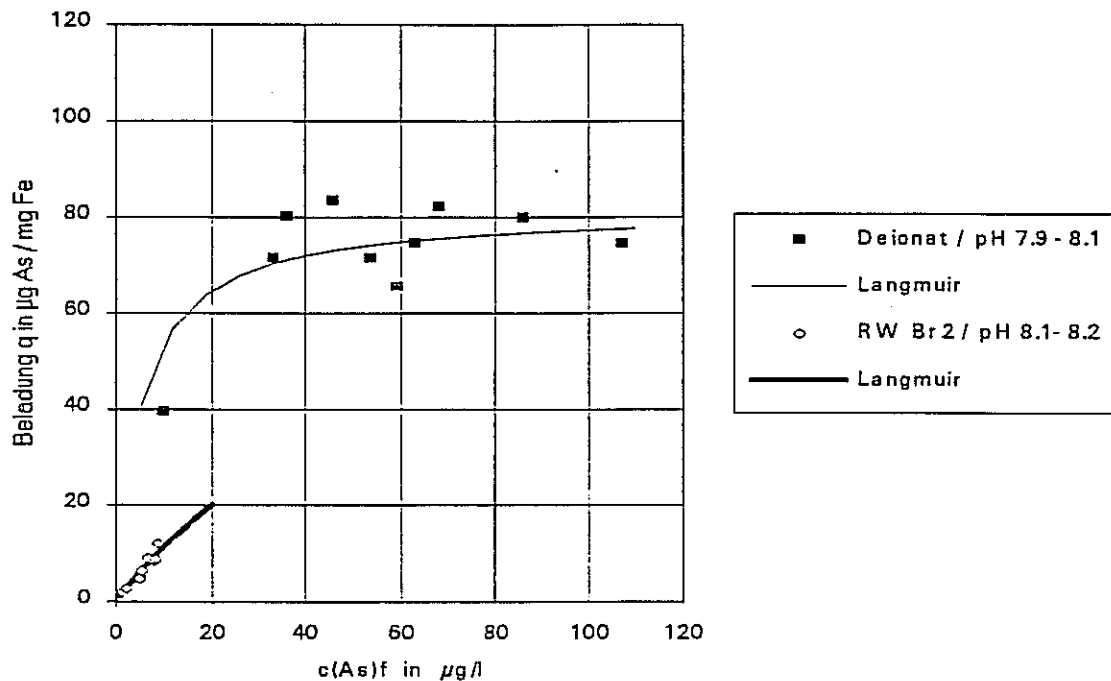


Abb. 4.29 Einfluß der Rohwassermatrix auf die Arsen(V)-Bindung.  
 (RW - Reinwasser Brunnen 2)

Die gravierende Verschlechterung der Beladung ist auf den Orthophosphatgehalt zurückzuführen, Hydrogencarbonat spielt nur eine untergeordnete Rolle (s. Kapitel 3.2.2). Die Bestimmung der Kaliumpermanganat-Dosis zur Arsen(III)-Oxidation läßt sich aus Abbildung 4.30 ableiten.

Versuchsbedingungen zu Abb. 4.30

Arsenspezies : Arsen(III)  
 Probewasser : Reinwasser Brunnen 2  
 Oxidationsmittel : Kaliumpermanganat-Lösung  
 Reaktionszeit : 10 s, Reaktionsende durch Eisen(II)-Dosierung  
 18 s, Reaktionsende durch Eisen(III)-Filtration



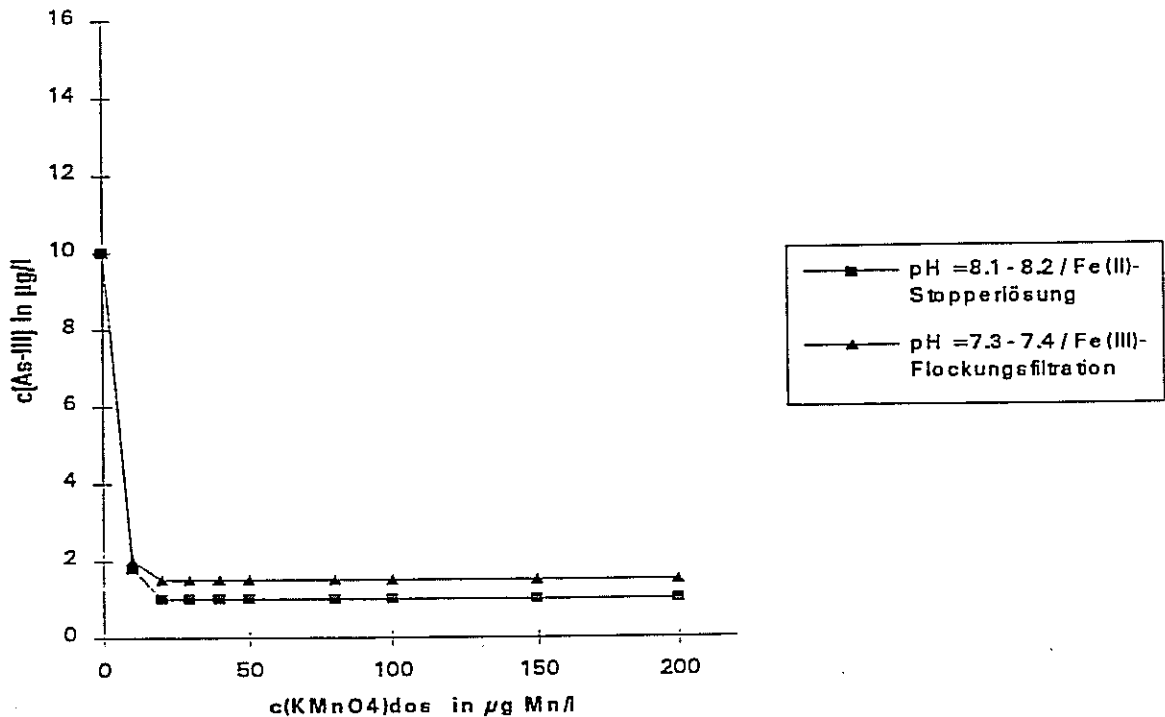


Abb. 4.30 Arsen(III)-Oxidation durch Kaliumpermanganat

Es sind maximal 20 µg/l Mn als Kaliumpermanganat ausreichend, um 10 µg/l Arsen(III) zu oxidieren (die Werte in der Abb. bei höheren Zugaben entsprechen der As-Nachweisgrenze). Die pH-Wertänderungen im untersuchten Bereich beeinflussten die Oxidationsreaktion nicht. Die gewählte Reaktionszeit von 10 Sekunden gewährleistet den vollständigen Ablauf der Reaktion. In Kapitel 4.4.1 wurde ohne Berücksichtigung von Konkurrenzeffekten eine Mindestkonzentration von 10 µg/l Mn als Kaliumpermanganat berechnet. D.h. es kann davon ausgegangen werden, daß das Kaliumpermanganat ausschließlich zur Oxidation des Arsen(III) verbraucht wird. Aus diesem Grunde kann auf eine aufwendige Einmischung verzichtet werden, die notwendig wäre, wenn der Einfluß der Oxidation von Konkurrenzstoffen minimiert werden müßte. Die Dosierung in eine turbulente Rohrströmung ist ausreichend.

Neben der Oxidation mit Kaliumpermanganat (100 µg/l Mn<sup>7+</sup>) wurde die Festbettreaktion mit braunsteinbeladenem Filtermaterial untersucht, und zwar in einer Laboranlage mit Fil-

termaterial aus der oberen Filterschicht des Wasserwerkfilters (QS/MnOx) und großtechnisch am mit Braunstein beladenen Großfilters der Aufbereitungsanlage (RW, Anlage 2), anschließend erfolgte in beiden Fällen die Flockung mit Eisen(III)-Salzen.

Aus Abbildung 4.31 läßt sich entnehmen, daß die labortechnische Oxidation durch Quarzsandfiltration analoge Oxidations- bzw. Flockungsergebnisse ermöglicht wie die Oxidation im großtechnischen Filter.

#### Versuchsbedingungen zu Abb. 4.31

Arsenspezies	: Arsen(III)
Probewasser	: Rohwasser Brunnen 2
Oxidation	: $\text{KMnO}_4$ - labortechnisch, $\text{KMnO}_4$ QS/MnOx - labortechnisch, braunsteinbeladener Filtersand RW - großtechnisch im Wasserwerkfilter
Reaktionszeit	: $\text{KMnO}_4$ - 8 Sekunden QS/MnOx - 8 Minuten RW - 8 Minuten
Flockungsmittel	: Eisen(III)-chlorid-Lösung

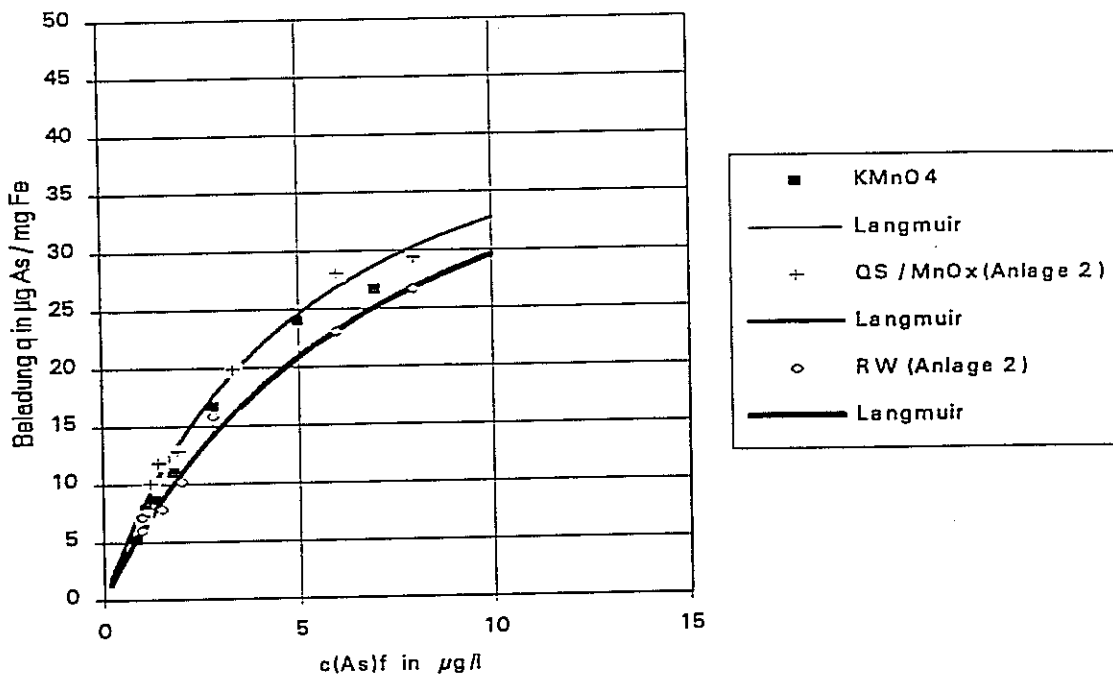


Abb. 4.31 Arsen(V)-Flockung nach unterschiedlichen Oxidationsverfahren.

Um die Arsen(III)-Oxidationskinetik des braunsteinbeladenen Quarzsandes zu beschreiben, wurde das Filtermaterial untersucht (s. Tabelle 4.13).

Herkunft Quarzsand	Wasch- modus	m(SiO <sub>2</sub> ) Gew. %	m(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Gew. %	m(MnO) Gew. %	m(As) Gew. %	GV Gew. %
Filter Wasserwerk	Rück- spülung	96.5	0.13	0.09	n.n.	0.6

Tab.4.13 Zusammensetzung des Braunstein-beladenen Quarzsandes aus der obersten Filterschicht des Wasserwerkfilters.  
Die Angaben beziehen sich auf getrocknetes Material (105°C),  
Analysemethoden Röntgenfluoreszenzanalyse.

Die Ergebnisse der Arsen(III)-Oxidationskinetik dieses Materials sind in Abbildung 4.32 dargestellt. Die unterschiedlichen Kontaktzeiten wurden durch Veränderung des Volumensstromes (variable Filtergeschwindigkeit) eingestellt.

Versuchsbedingungen zu Abb. 4.32

Maßstab : Labortechnik  
Festbettvolumen = 93 ml  
Probewasser : Brunnen 2  
unbelüftet/vor Oxidator entnommen  
pH-Wert 8.1 - 8.2

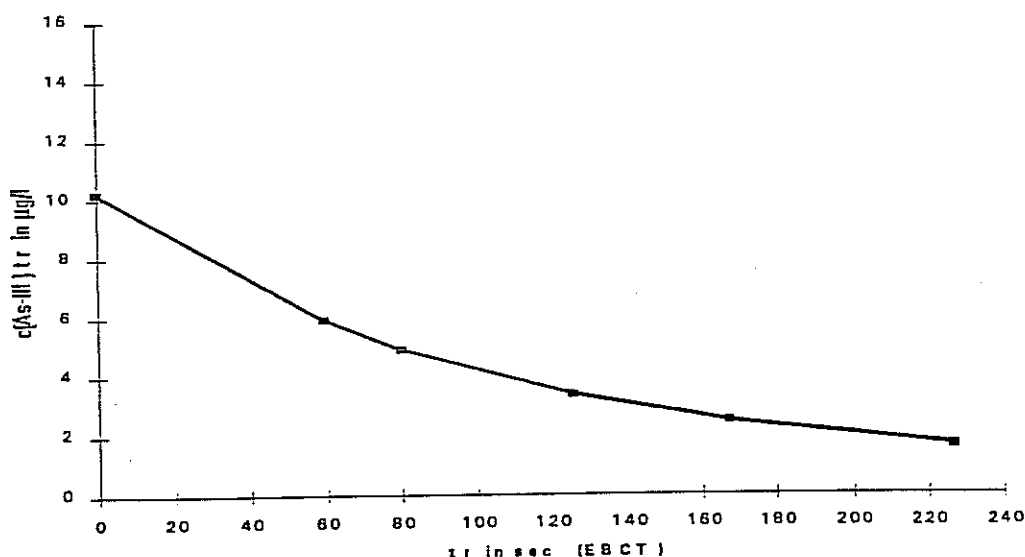


Abb. 4.32 Arsen(III)-Oxidation durch braunsteinbeladenen Filterquarzsand (EBCT - empty bed contact time = fiktive Kontaktzeit)

Aus der Abbildung 4.32 geht hervor, daß die Arsen(III)-Oxidation langsam verläuft, ca. 4 Minuten sind erforderlich, um ca. 8 µg/l As(III) umzusetzen. Der braunsteinbelegte Quarzsand des Filters hatte in dieser Zeit bereits 35 µg/l As(III) oxidiert (s. Abb. 4.18). Der Unterschied ist auf die deutlich geringere Braunsteinbeladung des Quarzsandes des Wasserwerkfilters und auf die geringere Arsen(III)-Anfangskonzentration zurückzuführen. Der Kurvenverlauf spricht für einen diffusionskontrollierten Reaktionsmechanismus. Der langsamste Schritt ist die Diffusion der Arsen(III)-Molekülen an die Braunsteinoberfläche. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist demzufolge proportional zur Braunstein- und Arsen(III)-Konzentration.

Die Übertragung der Ergebnisse auf den großtechnischen Filter ergab, daß bei einer mittleren Filtergeschwindigkeit von 12 m/h die Arsen(III)-Oxidation nach Passage von einem Meter der Filterschicht weitgehend abgeschlossen sein sollte. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Befund, daß im Reinwasser des Wasserwerkfilters kein Arsen(III) nachgewiesen wird. Bei einer Gesamtfilterschichthöhe von ca. 2 Metern dauert die gesamte Filterpassage ca. 10 Minuten, die zur Oxidation zur Verfügung stehen.

Eine Arsen(V)-Entfernung konnte in den Versuchen nicht festgestellt werden, was mit dem Verhalten des Wasserwerkfilters übereinstimmt. Um eine Arsenentfernung zu erreichen, bedarf es der Dosierung von Eisen(II). Die Dosierung von Eisen(III) scheidet hier aus, da die sehr schnell ablaufende Eisen(III)-Hydrolyse mit Sicherheit abgeschlossen ist, bevor Arsen(III) durch den Braunstein im Filter oxidiert werden kann.

Die Eisen(II)-Zugabe kann nur dann Arsen(V) binden, wenn die Oxidation des Eisen(II) nach der Arsen(III)-Oxidation erfolgt. Deshalb muß die Eisen(II)-Dosierung möglichst kurz vor dem Filterzulauf erfolgen. Optimal wäre es, wenn das Eisen(II) analog zum Arsen(III) auf dem Quarzsand oxidiert werden würde. Dies würde aber die Beschickung des Filters mit unbelüftetem Eisen(II)-angereichertem Rohwasser voraussetzen, was zur Freisetzung von Mangan(II) und zu einem Verbrauch des Braunsteinbelages führen würde. Die Eisen(II)-Dosierung wurde mit unbelüftetem Rohwasser und mit belüftetem Wasser in der Laboranlage bei einer Kontaktzeit von 7.5 Minuten überprüft. In Abbildung 4.33 sind die erhaltenen Ergebnisse dargestellt.

Versuchsbedingungen zu Abb. 4.33

Maßstab : Labortechnik  
 Filtervolumen = 93 ml,  
 fiktive Kontaktzeit (EBCT) = 7.5 min  
 Probewasser : Rohwasser Brunnen 2, pH-Wert 7.4 - 7.6  
 Flockungsmittel : 0.7 mg/l Fe als Eisen(II)-sulfat  
 Oxidation : Braunsteinbeladener Filterquarzsand

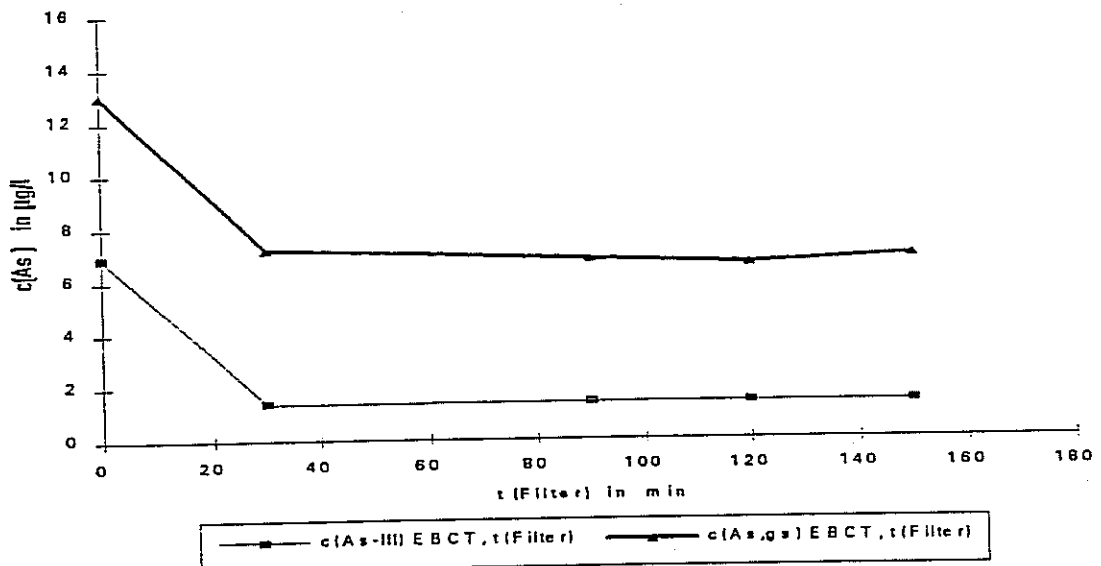
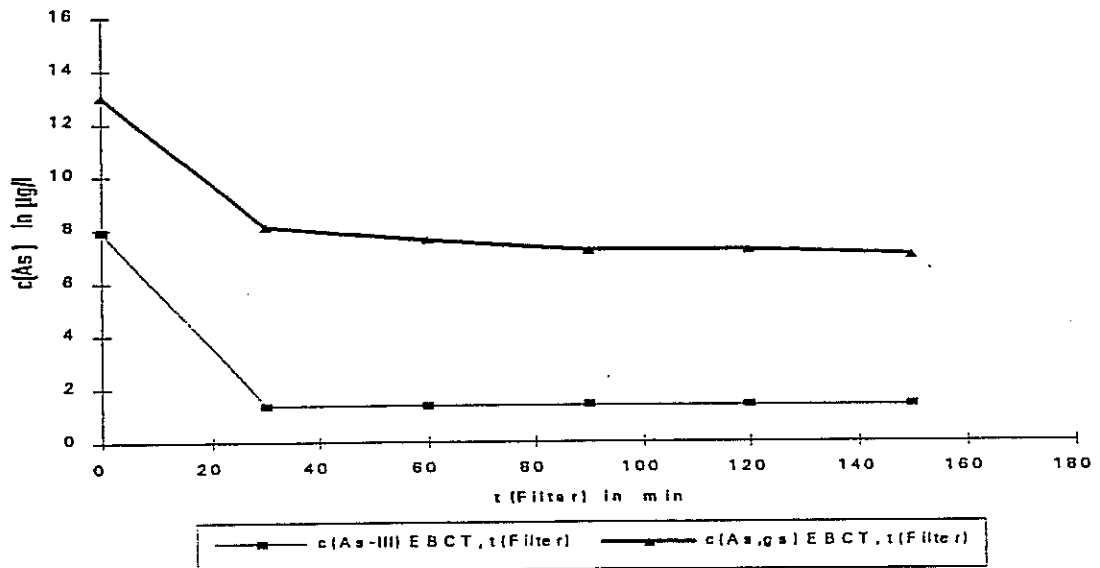


Abb. 4.33 Arsenentfernung durch Eisen(II)-Zugabe in unbelüftetem (oben) und belüftetem (unten) Rohwasser.  
 (EBCT - empty bed contact time = fiktive Kontaktzeit)

Arsen(III) wurde vollständig oxidiert, die Endkonzentration entspricht der Arsen(III)-Nachweisgrenze. Die Anwesenheit von Sauerstoff spielt bei der Arsen(III)-Oxidation keine Rolle.

Die dosierte Eisen(II)-Konzentration von 0.7 mg/l Fe wurde aus Abbildung 4.28 abgeleitet (Isotherme pH 7.6). Für den bei diesen Versuchen eingestellten pH-Wert von ca. 7.5 kann diese Eisenmenge eine Arsenendkonzentration von ca. 3 µg/l As sicherstellen. Vom dosierten Eisen(II) konnten im Filtrat nur noch Spuren nachgewiesen werden (< 50 µg/l Fe). Die Lage der Eisen(II)-Dosierstelle vor dem Filterzulauf stellte sicher, daß das Eisen(II) erst im Filter oxidiert wurde. Das ist dadurch belegt, daß beide Versuche die gleichen Filtratwerte aufweisen, wobei die Eisen(II)-Oxidation im unbelüfteten Rohwasser nur auf dem Braunsteinbelag im Filter erfolgen kann.

Das prognostizierte Aufbereitungsziel (ca. 3 µg/l As) wurde mit dem Reinwasserwert von ca. 7 µg/l As nicht erreicht. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Eisen(II) schneller oxidiert wird als Arsen(III), so daß es analog zu den Untersuchungen im Wasserwerk Be zu einem "Arsenschlupf" kommt. Durch eine höhere Eisen(II)-Dosierung könnte diese Ergebnis sicher verbessert werden. Als weiterer Nachteil dieser Aufbereitungsvariante kommt aber hinzu, daß die Versuche bei einem pH-Wert von 7.5 durchgeführt wurden und eine Verschlechterung des Aufbereitungsergebnisses zu erwarten ist, wenn das Verfahren beim pH-Wert des Rohwasser von 8.1 - 8.2 großtechnisch zum Einsatz käme.

Die zweite Aufbereitungsvariante, der Einsatz von Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel vor der Eisen(II)-Zugabe in das belüftete Rohwasser, ist deshalb zu favorisieren. Der pH-Wert des Rohwassers sollte vor der Flockungsmittelzugabe zumindest auf den Gleichgewichts-pH-Wert von ca. 7.8 abgesenkt werden, dadurch verringert sich der Flockungsmittelbedarf und die Filterlaufzeiten lassen sich verlängern. Diese Vorgaben wurden bei den folgenden großtechnischen Filterversuchen berücksichtigt.

#### 4.4.2 Großtechnische Oxidations- und Flockungsuntersuchungen

Die Wasserwerkanlage wurde mit Dosierstationen für die Permanganat- und die Eisen(II)-Zugabe versehen. Die Dosierung erfolgte jeweils mittels einer mittig angebrachten Dosierlanze in die turbulente Rohrströmung (DN 250; Strömungsgeschwindigkeit des Wassers 0.65 m/h). Die Positionierung der Eisen(II)-Dosierstelle stellt einen Kompromiß dar. Die Dosierung sollte möglichst in den Filtereinlauf erfolgen, damit das Eisen(II) seine volle Wirkung erst im Filter entfaltet. Dem steht die Forderung gegenüber, das Eisen(II) vor der Filterbeschickung im Wasserstrom vollständig zu verteilen. Da ein Einbau eines großtechnischen Mischers nicht möglich war, mußte die Mischstrecke im Rohr entsprechend verlängert werden, um eine ausreichende Vermischung zu gewährleisten. Aus diesen Gründen wurde die Eisendosierung hinter dem Oxidator installiert.

Die Probenahmestelle zur Überprüfung der Kaliumpermanganatdosierung lag vor dem Oxidator 2.5 m hinter der Einmischstelle, was einer Reaktionszeit von ca. 4 Sekunden entspricht. Die Aufenthaltszeit des Wassers im Oxidator beträgt ca. 2 Minuten, damit ist die Oxidation des Arsen(III) bei ausreichender Kaliumpermanganatkonzentration bis zur Eisen(II)-Dosierstelle nach dem Oxidator sichergestellt.

#### Ergebnisse von Versuch 1

Versuchsbedingungen :

Rohwasser 2	: 4-9 µg/l As(III), 4-8 µg/l As(V) pH-Wert 8.2 - 8.3
Dosierung	: 0.35 mg/l Fe(II)
Versuchsdauer	: 2 Tage, 5 h pro Tag, stündliche Probenahme

Nach den Ergebnissen in Abbildung 4.28 sollte sich bei einer Eisenzugabe von 0.35 mg/l Fe eine Reinwasserkonzentration von 8 bis 9 µg/l As erreichen lassen. Diese Berechnung gilt für den Anfangsarsengehalt von 12 - 13 µg/l unter der Voraussetzung, daß vor der Eisen(II)-Zugabe das Arsen(III) vollständig oxidiert worden ist.

Der pH-Wert wurde durch die Zugabe der schwefelsauer konservierten Eisen(II)-Lösung nicht beeinflusst, die Roh- und Reinwasser-pH-Werte waren nahezu gleich und lagen während der Versuchsperiode zwischen pH 8.2 und 8.3.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Das dosierte Eisen wurde durch den Einschichtfilter der Anlage zufriedenstellend abgetrennt (Reinwasser < 50 µg/l Fe).
- Das Arsen(III) (Rohwasser bis 9 µg/l As(III)) wurde vollständig oxidiert. In den Filterabläufen wurde nur Arsen(V) nachgewiesen.
- Die Arsenentfernung erfolgte auf die prognostizierten Werte von 8 bis 10 µg/l As. Zur Beurteilung der Ergebnisse in diesem Konzentrationsbereich ist der Analysenfehler zu berücksichtigen. Die Analysenwerten im Bereich unter 10 µg/l As sind bestenfalls auf plus/minus 1 µg/l As genau.

### Ergebnisse von Versuch 2

Versuchsbedingungen :

Rohwasser 2	: 4-9 µg/l As(III) und 4-8 µg/l As(V)
Dosierung	: 0.35 mg/l Fe(II) 20-30 µg/l Mn(II) als KMnO <sub>4</sub>
Versuchsdauer	: 2 Tage, 5 h pro Tag, stündliche Probenahme

Durch die zusätzliche Dosierung von Kaliumpermanganat konnte bei sonst gleichen Versuchsbedingungen keine Verbesserung des Aufbereitungsergebnisses erreicht werden. Die dosierte Kaliumpermanganatmenge war zur Oxidation des Arsen(III) ausreichend, da an der Probenahmestelle vor dem Oxidator kein Arsen(III) mehr nachgewiesen werden konnte. Im Reinwasser wurden Mangankonzentrationen kleiner 20 µg/l Mn gefunden.

Die erzielten Arsenkonzentrationen im Reinwasser von 9 - 10 µg/l As bestätigen die Ergebnisse des Versuches 1.



Nach den Ergebnissen der beiden ersten Versuche konnte mit der gewählten Eisenkonzentration trotz der geringen Arsengehalte des Rohwassers der Grenzwert von 10 µg/l Arsen nicht sicher eingehalten werden.

### Ergebnisse von Versuch 3

Versuchsbedingungen :

Rohwasser 2	: 4 - 9 µg/l As(III), 4 - 8 µg/l As(V) pH-Wert 7.6 - 7.8
Dosierung	: 1.8 - 1.9 mg/l Fe(II) 20 - 30 µg/l Mn(II) als KMnO <sub>4</sub>
Versuchsdauer	: 2 Tage, 5 h pro Tag, stündliche Probenahme

Dieser Versuch sollte die Enteisungsleistung und Belastbarkeit der bestehenden Anlage (Filterkapazität) untersuchen. Zur schnellen Erkennung von Filterdurchbrüchen wurde das Reinwasser in regelmäßigen Abständen auf Eisen untersucht.

Die Dosiermenge an Eisen(II) wurde aus den Ergebnissen der Abbildung 4.28 ermittelt. Die sichere Einhaltung von 5 µg/l As im Reinwasser ergibt sich aus der Isotherme für pH 8.1 bei einer Eisendosierung von ca. 1.8 - 1.9 mg/l Fe für eine Arsenkonzentration im Rohwasser von 12 - 13 µg/l As.

Die Beurteilung der Arsenentfernung erfolgte wiederum durch den Vergleich der Roh- und Reinwasserwerte der Anlage. Zusätzlich wurde die Arsen(V)-Bindung an die Flocke durch eine manuell durchgeführte Membranfiltration der Flockensuspension überprüft. Die Probenahme erfolgte vor dem Filterzulauf.

Die Versuchsergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Arsen(III)-Oxidation war wie bei Versuch 2 bereits vor dem Oxidator erreicht. Eine Reaktionszeit von 4 Sekunden ist bei der gewählten Mischvorrichtung ausreichend.

- Die Arsenkonzentrationen in den Membranfiltraten lagen mit 1 - 2 µg/l As deutlich unter den erwarteten 5 µg/l As und das obwohl 100 - 300 µg/l Fe ins Filtrat durchbrachen also nicht die gesamte Eisenkonzentration mit Arsen beladen war.

Der Grund für diese unerwartete Verbesserung der Arsenentfernung ist in der pH-Absenkung durch die Zugabe schwefelsaurer Eisen(II)-Lösung zu suchen (5fache Menge im Vergleich zu Versuch 1 und 2). Dadurch wurde der pH-Wert auf den Bereich von 7.6 - 7.8 abgesenkt. Die Berechnung der potentiell erreichbaren Arsen(V)-Beladung für diesen pH-Wert (Abb. 4.28, Isotherme für pH 7.6) ergibt eine gute Übereinstimmung. Die erfolgte pH-Absenkung ist hinsichtlich der Einhaltung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes tolerierbar. Zur pH-Einstellung empfiehlt sich eine auf die erforderliche Eisendosis bezogene saure Konservierung des Flockungsmittels, so daß Säure und Eisen(II) gemeinsam dosiert werden können.

- Die Eisenfiltration der großtechnischen Filter war im Gegensatz zur Membranfiltration gut. Die Eisenkonzentration im Filtrat lag beständig unter der Nachweisgrenze der Analysenmethode von 50 µg/l Fe.
- Die Arsengehalte im Filtrat des Wasserwerkfilters lagen trotz der guten Eisenfiltration mit 6 - 7 µg/l As deutlich über den Werten der Membranfiltration von 1 - 2 µg/l As.

Der Grund für diese Konzentrationserhöhung während der Filterpassage liegt in der Arsenbeladung der Braunstein- und Eisen(III)-hydroxydbeläge des Filtermaterials. Obwohl die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) des Filtermaterials keinen Anhaltspunkt für eine Arsenanreicherung im Quarzsand lieferte (vgl. Tab. 4.14; Nachweisgrenze RFA - 30 ppm As), wird diese Erklärung durch die Ergebnisse von Elutionsversuchen gestärkt. Ca. 50 g Quarzsand wurden einmal eine halbe Stunde und einmal vier Tage in Wasser geschüttelt, membranfiltriert und die beiden Filtrate analysiert. Es wurde kein Eisen gemessen, die Arsengehalte lagen für beide Kontaktzeiten bei 7 - 8 µg/l As, d.h. es handelt sich um gelöstes und nicht an Eisen gebundenes Arsen. Nach den Ergebnissen der Elutionsversuche ist es plausibel, daß der Quarzsand des Wasserwerkfilters Arsen abgeben kann, und zwar dann,

wenn die Konzentration an gelöstem Arsen im Rohwasser 7 - 8 µg/l As unterschreitet. Bei Versuch 3 wurde ein Wasser mit einem Gehalt an gelöstem Arsen von 1 - 2 µg/l erzeugt. Unter diesen Bedingungen desorbiert das bei höheren Konzentration am Filtermaterialbelag adsorbierte Arsen wieder bis sich ein neues Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht eingestellt hat. Die Arsenwerte im Reinwasser werden solange erhöht bis das Filtermaterial die Arsenbeladung soweit eluiert hat, daß die Restbeladung im Gleichgewicht mit der gelösten Arsenkonzentration des Wassers steht. Solange der Arsengehalt des Quarzsandbelages durch den Desorptionsprozeß nicht deutlich abgenommen hat, können Arsenkonzentrationen kleiner 5 µg/l im Reinwasser nicht erreicht werden.

Zur weiteren Verwendung des Filtermaterials bietet es sich an, die Flockung so zu betreiben, daß eine Konzentration an gelöstem Arsen von nur ca. 5 µg/l As erreicht wird, so daß keine nennenswerte Arsenelution eintritt. Diese Konzentration benötigt eine geringere Eisenmenge (0.6 mg/l statt 1.8-1.9 mg/l Fe) und stellt die Einhaltung des Grenzwertes trotz schwacher Elution sicher.

#### Ergebnisse von Versuch 4

Versuchsbedingungen :

Rohwasser 2	: 4 - 9 µg/l As(III), 4 - 8 µg/l As(V) pH-Wert 7.7 - 7.8
Dosierung	: 1.8 mg/l Fe(II)
Versuchsdauer	: 2 Tage, 5 h pro Tag, stündliche Probenahme

Die Arsenentfernung bis unter den Grenzwert sollte allein durch eine ausreichende Eisen(II)-Zugabe kurz vor dem großtechnischen Filter erreicht werden, deshalb wurde im Gegensatz zu Versuch 3 kein Kaliumpermanganat zugesetzt. Die Eisen(II)-Dosierung wurde auf 1.8 mg/l gesetzt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit Versuch 3 zu gewährleisten. Der pH-Wert des Rohwassers von 8.2 wurde durch die Dosierung der schwefelsauren Eisen(II)-Lösung auf den Bereich von 7.7 - 7.8 gesenkt.

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Eisenkonzentrationen im Filterablauf waren zufriedenstellend niedrig.
- Unter den Betriebsbedingungen konnte der Arsengehalt des Rohwassers von 12 - 13  $\mu\text{g/l}$  auf 4 - 5  $\mu\text{g/l}$  As im Filtrat des großtechnischen Filters gesenkt werden.

Die beobachtete Arsenentfernung ist etwas größer als der Arsen(V)-Gehalt des Rohwassers. Bei der gewählten Eisen(II)-Dosiermenge und dem pH-Wert von ca. 7.7 ist davon auszugehen, daß der Arsen(V)-Anteil vollständig gebunden wird. Zusätzlich wird ein geringer Anteil des vorliegenden Arsen(III) durch Oxidations- und Bindungsvorgänge im Quarzsandfilter zurückgehalten. Dies belegt der Vergleich der Arsenkonzentrationen im Rohwasser (12 - 13  $\mu\text{g/l}$ ), im Membranfiltrat nach der Eisen(II)-Dosierung vor dem Großfilter (8 - 9  $\mu\text{g/l}$ ) und im Filtrat des Großfilters (4 - 5  $\mu\text{g/l}$ ).

Die Verringerung der Arsenkonzentration im Rohwasser durch die Eisen(II)-Zugabe beruht auf der Entfernung des Arsen(V). Im Membranfiltrat wird nur das gelöste Arsen(III) gemessen, das die Filtermembran vollständig passiert. Die weitergehende Arsenentfernung durch den Großfilter auf 4 - 5  $\mu\text{g/l}$  kann nur durch Arsen(III)-Oxidationsprozesse, die im Quarzsandfiltern parallel zur oxidativen Abscheidung des Eisen(II) ablaufen, zurückzuführen sein (s. auch Kapitel 3.3.3). Inwieweit die beobachtete Arsenkonzentration im Reinwasser durch Elutionsvorgänge beeinflußt wurde, läßt sich auf der Grundlage dieser Ergebnisse nicht beurteilen.

Diese in kurzen Betriebszeiten gewonnenen Ergebnisse lassen sich nicht unüberprüft auf das Langzeitverhalten der Großfilter übertragen. Zu befürchten ist, daß bei der hohen Eisendosiermenge die Braunsteinoberflächen durch starke Ablagerungen von Eisen(III)-hydroxid belegt und dadurch die Arsen(III)-Oxidation vermindert wird.

## Schlußfolgerungen

Die großtechnischen Versuche haben die Einsatzgrenzen des Flockungsverfahrens aufgezeigt.

Bei Rohwässern mit einem pH-Wert über 8 werden aufgrund der niedrigen Arsenbelastung hohe Eisensalzmengen benötigt, die schnell den Filter überlasten. Dies führt zu kurzen Filterspülintervallen, großen Spülwassermengen und damit Trinkwasserverlusten und Entsorgungsproblemen.

Der Orthophosphat-Gehalt des Rohwassers limitiert den Einsatz des Flockungsverfahrens zur Arseneliminierung, da das Phosphat in Konkurrenz zum Arsen tritt.

Im Falle des Wasserwerkes Em mit einem hohen Rohwasser-pH-Wert konnte nur aufgrund des geringen Arsen- und Phosphatgehaltes ein noch zufriedenstellender Aufbereitungserfolg mit einer akzeptablen Eisensalz-Dosierungsmenge erreicht werden.

Liegen neben einem hohen pH-Wert zusätzlich hohe Arsenkonzentrationen und oder hohe Phosphatkonzentrationen vor, so sind Eisensalz-Dosiermengen nötig, die das Flockungsverfahren an die Grenze seiner Leistungsfähigkeit und Praktikabilität stoßen läßt. Abhilfe schafft dann nur eine pH-Wert-Absenkungen um die Eisensalz-Dosiermengen zu erniedrigen. Bei der Spülung der Filter mit aufbereitetem Reinwasser kann es infolge der pH-Anhebung durch das Spülwasser (Reinwasser) zu Arsenrücklösungen kommen. Dies ist bei der Spülwasserentsorgung zu berücksichtigen.



## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

Aus den in den drei Wasserwerken gewonnenen Ergebnissen läßt sich ein Aufbereitungskonzept für arsenhaltige Grundwässer aufstellen.

Bei Anwesenheit von Arsen(III) ist eine Oxidationsstufe zur Oxidation zu Arsen(V) vorzusehen und zur Bindung von Arsen(V) eine Flockungsstufe nachzuschalten. Die Abtrennung der partikulären Reaktionsprodukte der beiden vorgeschalteten Verfahrensstufen muß abschließend durch eine Filterstufe gewährleistet werden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Filtration der kritische Verfahrensschritt ist. Das Hauptaugenmerk bei der Optimierung der Oxidations- und Flockungsprozesse muß auf die Filtrierbarkeit der gebildeten partikulären Flockungs- und Reaktionsprodukte gelegt werden. Nur durch eine gute Filterschärfe und eine ausreichende Filterkapazität (lange Filterlaufzeit zwischen zwei Filterspülungen) ist ein kostengünstiger und wartungsarmer Betrieb einer Arsenentfernung sichergestellt.

### 5.1 Arsen(III)-Oxidation

Die Eignung der verschiedenen Oxidationsmittel zur Oxidation von Arsen(III) läßt sich folgendermaßen beschreiben:

Sauerstoff ist trotz seines ausreichend hohen Oxidationspotentials nicht in der Lage, Arsen(III) in verfahrenstechnisch sinnvollen Zeiten zu oxidieren.

Kaliumpermanganat hat sich im trinkwasserrelevanten pH-Wertbereich von 6 - 8 neben Ozon als das wirksamste Reagens herausgestellt. Es ermöglicht eine sehr schnelle und vollständige Oxidationsreaktion. Allerdings wird ein partikuläres Reaktionsprodukt (Braunstein) gebildet, das filtrativ entfernt werden muß.

Wasserstoffperoxid ist trotz seines hohen Oxidationspotentials sehr reaktionsträge. Nur durch eine Aktivierung mit hartem UV-Licht (< 230 nm) konnte eine vollständige Arsen(III)-Oxidation erreicht werden. Durch UV-Bestrahlung allein ist keine Arsen(III)-Oxidation erfolgt. Mit Fenton's Reagenz (Eisen(II)-Zugabe) wurden keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt.

Ein weiteres Oxidationsverfahren basiert auf amorphem Braunstein, wie er in Entmanganungsfiltern auf dem Filterkorn abgeschieden wird. In Filtern, die mit braunsteinbelegtem Quarzsand aus Entmanganungsfiltern befüllt sind, findet eine zwar langsame aber vollständige Arsen(III)-Oxidation statt.

Eine detaillierte Übersicht zu den chemischen und verfahrenstechnischen Eigenschaften der Oxidationmittel ist in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

<b>Kaliumpermanganat</b>	
Vorteile	Nachteile
<p>Sehr schnelle und vollständige Oxidation, (erforderliche Reaktionszeit &lt; 1 sec). Arsen(III)-Oxidation erfolgt schneller als Eisen(II)-Oxidation. Sehr geringe Konzentrationen erforderlich.</p>	<p>Bildung von feindispersen Braunstein. Konkurrenz durch Eisen(II), was zu einer Dosiserhöhung führt. Bei Anwesenheit von Eisen(II) sind die Reaktionsendprodukte sehr feindispers und können zu einer erheblichen Verkürzung der Filterlaufzeit führen, evtl. Zusatz von Flockungshilfsmittel. Schlechte Löslichkeit der Eisen(II)-Salze bei Temperaturen um 10°C.</p>
<b>Wasserstoffperoxid mit UV</b>	
Vorteile	Nachteile
<p>rückstandsfrei</p>	<p>UV-Strahler mit Wellenlängen kleiner 200 nm, (hoher Energieverbrauch). Niederdruckstrahler (z.B. wie zur Desinfektion) reichen nicht aus. Bei Anwesenheit von Eisen(II) kommt es zu störenden Belägen auf dem optischen System.</p>



<b>Braunsteinbeladener Quarzsand</b>	
Vorteile	Nachteile
Festes Oxidationsmittel, geeignet für Festbettreaktoren.	Langsame Reaktion (Minuten), führt zu großem Filtervolumen. Freisetzung von Mangan(II). Störungen durch Eisen(II), das schneller als Arsen(III) oxidiert wird. Abdeckung reaktiver Oberflächen durch Eisen(III)-hydroxide. Beschickung nur mit sauerstoffhaltigem Rohwasser ratsam, damit Mangan(II) zurückgehalten werden kann.
<b>Ozon</b>	
Vorteile	Nachteile
Sehr schnelle, vollständige, rückstandsfreie Oxidation, erforderliche Reaktionszeit < 1 sec. Sehr geringe Konzentrationen erforderlich	Hoher technischer Aufwand. Eisen(II) führt zur Dosiserhöhung. Bei Anwesenheit von Eisen(II) sind die Reaktionsendprodukte sehr feindispers und können zu einer erheblichen Verkürzung der Filterlaufzeit führen, evtl. Zusatz von Flockungshilfsmittel. Bildungsmöglichkeit von AOX, wenn DOC und Halogenide im Rohwasser vorhanden sind. Erhöhung des Wiederverkeimungspotentials, wenn org. Material (Huminstoffe, DOC) im Rohwasser enthalten sind.

Tab. 5.1 Vor- und Nachteile der Verfahren zur Arsen(III)-Oxidation.

Die erforderlichen Einsatzmengen der Zusatzstoffe können infolge der Variabilität der Wasserbeschaffenheit arsenbelasteter Wässer nur durch Voruntersuchungen bestimmt werden. Dies ist mit Methoden im Labormaßstab für die Oxidationsmittel Kaliumpermanganat und Braunstein möglich, da sich eine gute Übertragbarkeit dieser Ergebnisse bis in den großtechnischen Maßstab gezeigt hat.

Bei allen untersuchten Oxidationsmitteln stört Eisen(II) die Arsen(III)-Oxidation, in der Regel ist eine Dosiserhöhung die Folge. Entscheidender für eine Abstimmung auf die folgenden Verfahrensstufen ist die Tatsache, daß die gebildeten amorphen Eisen(III)-hydro-

xidpartikel je nach Oxidationsmittel sehr feindispers sein können und dadurch Filtrationsprobleme entstehen. Das gilt besonders für den Einsatz des Oxidationsmittels Ozon. Ozon ist als stärkstes Oxidationsmittel in der Wasseraufbereitungstechnik prinzipiell auch zur Arsen(III)-Oxidation geeignet. In Analogie zum Kaliumpermanganat ist auch hier von einer starken Eisen(II)-Interferenz auszugehen, so daß dem Filtrationsproblem durch den Zusatz von Flockungshilfsmitteln zur Teilchenaggregation begegnet werden muß. Zudem ist der Einfluß auf die organischen Wasserinhaltsstoffe zu berücksichtigen, die durch Ozon oxidiert werden. Nach der Oxidation sind diese in der Regel besser biologisch abbaubar. Die entstandene Menge an biologisch abbaubaren Substanzen muß im Filter wieder vollständig eliminiert werden, ansonsten ist mit einer Wiederverkeimung im Rohrnetz zu rechnen. Die Ozonung ist ein technisch anspruchsvolles und überwachungsintensives Verfahren, so daß es für kleine Wasserwerke wenig geeignet ist.

Filtrationsprobleme können auftreten, wenn reduzierte Eisen(II)-haltige Grundwässer aufbereitet werden müssen. Da Eisen(II) in der Regel immer in Arsen(III)-haltigen Rohwässern wenn auch in variierenden Konzentrationen zu finden ist, müssen unabhängig von der Flockungsstufe die aus dem Eisen(II) gebildeten Partikel durch eine Filtration entfernt werden.

Bei den Oxidationsmitteln Kaliumpermanganat und Ozon kann das natürlicherweise im Rohwasser vorliegende Eisen(II) zur Arsenbindung genutzt werden. Arsen(III) und Eisen(II) werden in etwa gleich schnell oxidiert und Eisen(III) kann sofort eine Bindung mit Arsen(V) eingehen. Die gebildeten Partikel sind jedoch in der Regel nicht durch Einschnittfilter wirtschaftlich abtrennbar, da die Filterschärfe nicht ausreichend ist, so daß Mehrschichtfilter eingesetzt werden müssen.

Weniger günstig liegen die Verhältnisse beim Oxidationsmittel Braunstein, da hier das Arsen(III) langsamer und erst nach dem Eisen(II) oxidiert wird. Die für die Arsenbindung entscheidenden Hydrolysereaktionen des Eisen(III) sind vor der Arsen(III)-Oxidation beendet, das Eisen(III)-hydroxid wird filtrativ entfernt bevor das Arsen(V), das erst in tieferen Filterbettschichten gebildet wird, vorliegt. Aufgrund dieses Reaktionsverlaufes ist nur eine teilweise Arsenbindung und -entfernung auch bei hohen Eisen(II)-gehalten möglich. Die bei

Anwesenheit von Eisen(II) und Mangan(II) in Arsen(III)-belasteten Rohwässern beobachtete Teilarsenentfernungen ist durch die beschriebenen Vorgänge zu erklären.

Durch die Einbeziehung von eingefahrenen Entmanganungsfiltern in das Aufbereitungskonzept zur Arsenentfernung ergibt sich die Möglichkeit, eine Nachrüstung der Arsenentfernung mit geringerem Aufwand zu realisieren.

## 5.2 Arsen(V)-Bindung

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß Eisensalze am besten geeignet sind Arsen(V) zu binden. Die Bindungsreaktion kann als Adsorptionsreaktion des Arsen(V) an das durch Hydrolyse- und Polymerisationsprozesse gebildete feste Eisen(III)-hydroxid aufgefaßt werden. Das Reaktionsprodukt besteht zum Großteil aus amorphem Eisen- (III)-hydroxid, das je nach den Bedingungen seiner Erzeugung mehr oder weniger mit Arsen(V)-Molekülen beladen ist.

Sowohl Eisen(III)- wie Eisen(II)-Salze sind für den Einsatz in der Praxis geeignet. Das Eisen(II) muß durch Oxidation in Eisen(III) umgewandelt werden. Hierfür eignet sich das Oxidationsmittel Sauerstoff (Luft) am besten. Zum einen stehen oft Belüftungsanlagen in Wasserwerken zur Verfügung, wodurch eine leichte Integration ohne zusätzliche Aggregate möglich ist, zum anderen lassen sich die durch Sauerstoffoxidation gebildeten Eisen(III)-hydroxidpartikel mit herkömmlichen Einschichtfiltern abtrennen. Diese günstigen Filtrationseigenschaften werden durch andere Oxidationsmittel wie Ozon, Kaliumpermanganat oder Wasserstoffperoxid nicht erreicht.

Das Eisen(III) kann als sauer stabilisierte Eisenchloridsulfat- oder Eisenchlorid-Lösung eingesetzt werden. Beim Eisen(II) empfiehlt sich eine schwefelsaure Konservierung, um eine unerwünschte Oxidation durch Luftsauerstoff im Dosiermittelbehälter zu vermeiden. Beide Reagenzien binden Arsen(V) gleichermaßen gut, wobei folgende Abhängigkeiten der Bindungsreaktion zu beachten sind:

1. Die Reaktion ist stark pH-Wertabhängig, tiefe pH-Werte begünstigen die Arsen(V)-Bindung, hohe pH-Werte erschweren sie.

Der pH-Bereich der Anwendung ergibt sich zum einen aus der unvollständigen Überführung des gelösten Eisens in partikuläres Eisen(III)-hydroxid bei pH-Werten kleiner 4, so daß das zugesetzte Flockungsmittel nicht vollständig entfernt werden kann. Zum anderen nimmt die Adsorptionskapazität mit steigendem pH-Wert so stark ab, daß bei pH-Werten über 8 nur mit einer unwirtschaftlich hohen Dosisermenge eine Arsenentfernung erfolgt. Im pH-Wertbereich von 5 bis 8 ist der Einsatz der Eisenflockungsmittel zur Arsen(V)-Bindung sinnvoll.

2. Die Arsen(V)-Bindung wird durch andere Ionen negativ beeinflusst, die selbst eine starke Affinität zur Eisen(III)-hydroxidoberfläche haben.

Das gilt besonders für Orthophosphat, das ähnliche chemische Eigenschaften wie Arsen(V) hat und deshalb in analoger Weise adsorbiert wird. Zur Bestimmung der erforderlichen Mindestdosismengen ist die Orthophosphatkonzentration in Arsen(V)-Äquivalente umzurechnen und zum realen Arsen(V)-Gehalt des Rohwassers zu addieren. In geringerem Maße beeinflussen hohe Hydrogencarbonatkonzentrationen die Arsen(V)-Bindung. Eine deutliche Abnahme der Adsorptionskapazität (ca. 50 %) stellt sich ab einer Hydrogencarbonatkonzentration von ca. 5 mmol/l ein. Diese Gehalte finden sich in mittelharten bis harten Grundwässern (siehe Tabelle 3.3).

In Tabelle 5.2 sind die spezifischen verfahrenstechnischen Vor- und Nachteile beider Flockungsmittel aufgeführt.

<b>Eisen(III)-Salze</b>	
Vorteile	Nachteile
<p>Hohe Arsen(V)-Bindungskapazität, sehr schnelle Bildung filtrierbarer, arsenbeladener Partikel, dadurch Aggregation von Partikeln vor der Filterstufe möglich (Flockenfiltration).</p> <p>Trübstoffentfernung durch zusätzliche Dosierung möglich (z.B. feste Reaktionsprodukte aus der Arsen(III)-Oxidation).</p>	<p>Orthophosphat stört in geringen Mengen (<math>\mu\text{mol}</math>-Bereich), Hydrogencarbonat stört ab ca. 2 mmol/l.</p> <p>Starke pH-Wertabhängigkeit der Arsen(V)-Bindung, ab pH-Wert größer 8 nicht mehr wirtschaftlich sinnvoll.</p> <p>Eine schnelle und vollständige Einmischung ist notwendig (Mischer).</p> <p>Bildung von z.T. sehr feindispersen Partikeln, vor allem in trübstoffhaltigen Rohwässern.</p> <p>Zur Entfernung der gebildeten Partikel sind Zweischichtfilter notwendig. (Flockungshilfsmittel, feine Filtermaterialkörnung).</p>
<b>Eisen(II)-Salze in sauerstoffhaltigem Milieu</b>	
Vorteile	Nachteile
<p>Hohe Arsen(V)-Bindungskapazität, langsame Erzeugung filtrierbarer, arsenbeladener Partikel.</p> <p>Die Partikelaggregation kann im Filter erfolgen (Flockungsfiltration).</p> <p>Eine turbulente Rohrströmung reicht zur Einmischung aus.</p> <p>Bis zu Eisen(II)-Dosierung von 2 mg/l Fe sind Einschichtfilter (Körnung 1-2mm) zur Partikelabtrennung ausreichend.</p>	<p>Orthophosphat stört in geringen Mengen (<math>\mu\text{mol}</math>-Bereich), Hydrogencarbonat stört ab ca. 2 mmol/l.</p> <p>Starke pH-Wertabhängigkeit der Arsen(V)-Bindung, ab pH-Wert größer 8 nicht mehr wirtschaftlich sinnvoll.</p> <p>Keine ausgeprägten Flockungseigenschaften, (Aggregation von Partikeln nicht zufriedenstellend).</p> <p>Belüftungseinheit erforderlich.</p> <p>Eine Trübstoffentfernung (z.B. Reaktionsprodukte aus der Arsen(III)-Oxidation) durch zusätzliche Dosierung ist nicht möglich.</p>

Tab. 5.2 Chemische und verfahrenstechnische Eigenschaften der Fällungs- und Flockungchemikalien zur Arsen(V)-Bindung.

Die zur Arsen(V)-Bindung erforderliche Eisendosis kann anhand der Flockungsisothermen (s. Kapitel 3.2.2) und einer aktuellen Rohwasseranalyse abgeschätzt werden. Eine genaue quantitative Bestimmung kann jedoch nur experimentell erfolgen. Die in Kapitel 4.1 vorgestellte Untersuchungsmethode erlaubt die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den Großtechnikmaßstab.

### 5.3 Filtration

Aussagen zur Filtrierbarkeit der arsenbeladenen Partikel lassen sich schwer prognostizieren. In der Regel wird bei der Auslegung von Filterstufen (Ein-/Mehrschichtfilter, Filtermaterial, Filtergeschwindigkeit) auf bewährte Konzepte gesetzt, da die Durchführung systematischer Filterversuche im halbtechnischen Maßstab sehr aufwendig ist. Vor diesem Hintergrund sind die durchgeführten umfangreichen Filtrationsversuche zu sehen.

Die Filterversuche haben gezeigt, daß herkömmliche zur Enteisung eingesetzte Quarzsandfilter in der Regel nicht in der Lage sind, die durch Eisen(III)-Flockung erzeugten Partikel zufriedenstellend abzutrennen, da die Filterschärfe unzureichend ist. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde auf das Zweischichtfilterkonzept gesetzt, um die Filterschärfe und die Filterlaufzeiten zu verbessern.

In Tabelle 5.3 ist der Filteraufbau des Zweischichtfilters angegeben.

<b>Filterschichtung</b>	
Obere Schicht	65-70 cm Hydroanthrazit H Körnung 1.4-2.5 mm
Untere Schicht	55-59 cm Quarzsand Körnung 0.71-1.24 mm
Stützschicht	5-10 cm Quarzsand Körnung 1-2.2 mm 10 cm Quarzsand Körnung 3-5 mm
<b>Filterfläche</b>	0.15 m <sup>2</sup>

Tab. 5.3 Aufbau des halbtechnischen Versuchsfilters.

Die Filterkapazität und die Filterschärfe werden unabhängig vom gewählten Filterkonzept maßgeblich durch das Oxidationsmittel (s. Abb. 5.1), das Flockungsmittel (s. Abb. 5.2) und die Filtergeschwindigkeit (s. Abb. 5.3) bestimmt.

Besonders hervorzuheben ist, daß die gleiche Aufbereitungstechnik bei unterschiedlicher Rohwasserbeschaffenheit zur Ausbildung unterschiedlicher Partikelqualitäten (Größenverteilung, Oberflächenladung) führen kann, was trotz gleicher Partikelmassenbelastung der Filter zu deutlich differierenden Filterkapazitäten (s. Abb. 5.4) führt. Zur Verdeutlichung dienen die nachfolgenden Abbildungen.

Die in den Abbildungen 5.1 a und b dargestellten Ergebnisse zeigen die negativen Auswirkungen einer Kaliumpermanganat-Dosierung zur Arsen(III)-Oxidation auf die nachgeschaltete Filterstufe. Im Mittel bewegten sich die Arsenkonzentrationen im Reinwasser im Bereich von 1 - 5 µg/l As. Sehr gut läßt sich das Filterdurchbruchverhalten anhand der Eisenkonzentration im Filtrat verfolgen. Die Partikelabscheidung und der Partikeltransport in die Filtertiefe lassen sich aus den Filterdruckprofilen ersehen.

Versuchsbedingungen zu	Abb. 5.1 a	Abb. 5.1 b
Versuchs-Nr.	: B / F1	B / F3
Versuchsmaßstab	: Versuchsfilter	Wasserwerkfilter
Probewasser	: Rohwasser	Rohwasser
Oxidation	: $\text{KMnO}_4$ 0.24 mg/l Mn	Quarzsand mit Braunstein- belag (QS/MnOx)
Flockung	: Fe(II) 0.76 mg/l Fe Fe(III) 1.1 mg/l Fe	- Fe(III) 1.1 mg/l Fe
Filtration	: Zweischichtfilter Filtergeschwindigkeit $v_f = 12$ m/h Hydroanthrazit H 70 cm / 1.40-2.50 mm Quarzsand 59 cm / 0.71-1.24 mm	Zweischichtfilter



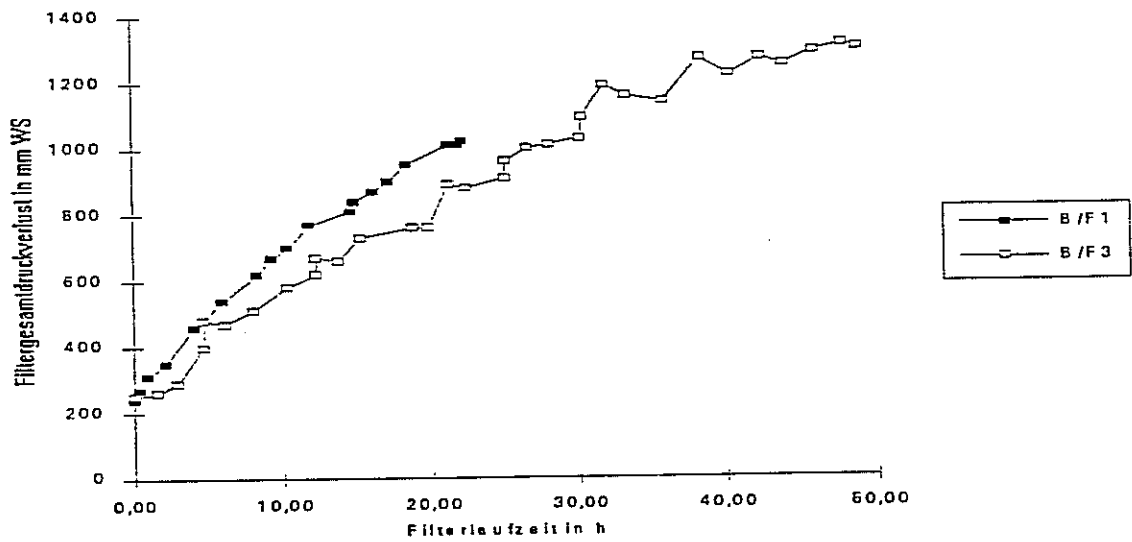
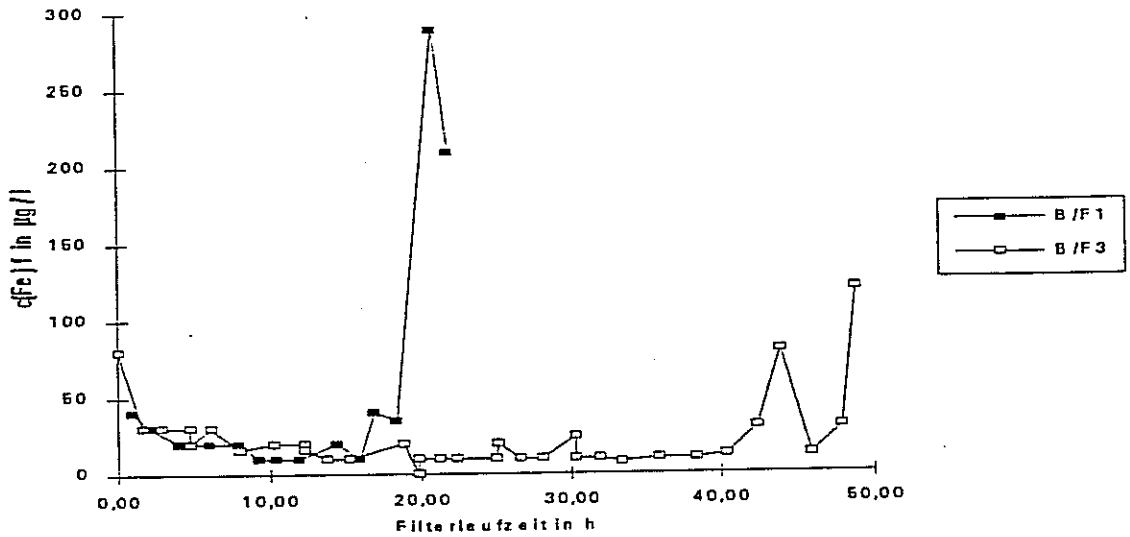


Abb. 5.1a Filtratqualität in Abhängigkeit vom Oxidationsverfahren (B/F1 -  $\text{KMnO}_4$ , B/F3 - QS/MnOx).  
 oben : Eisen-Gehalte im Filtrat, Filterdurchbruch  
 unten : Filterdruckverlust

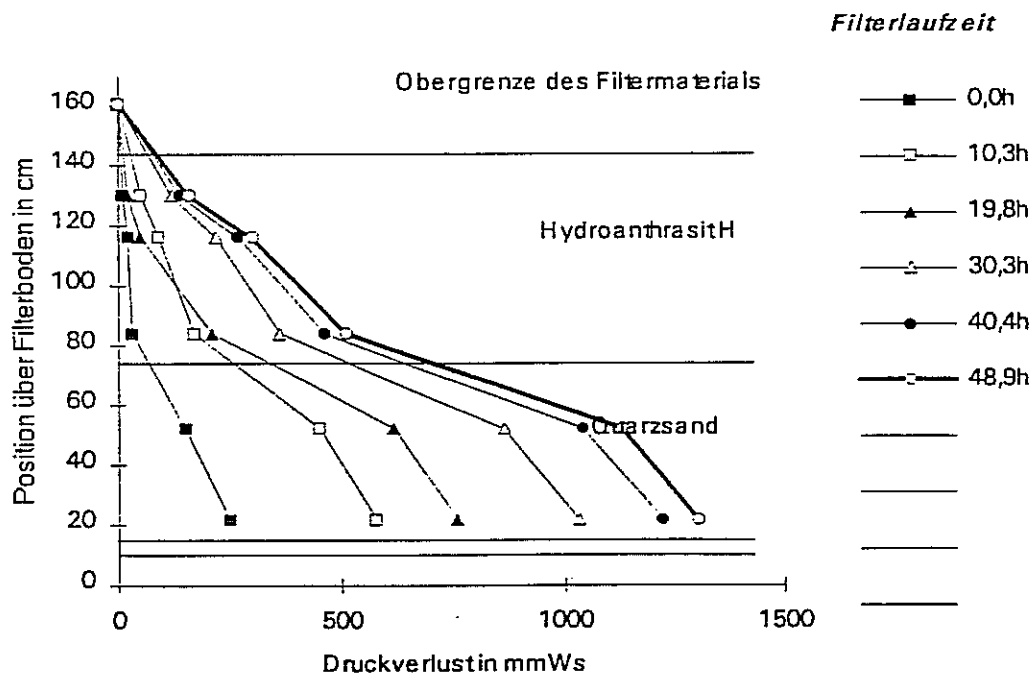
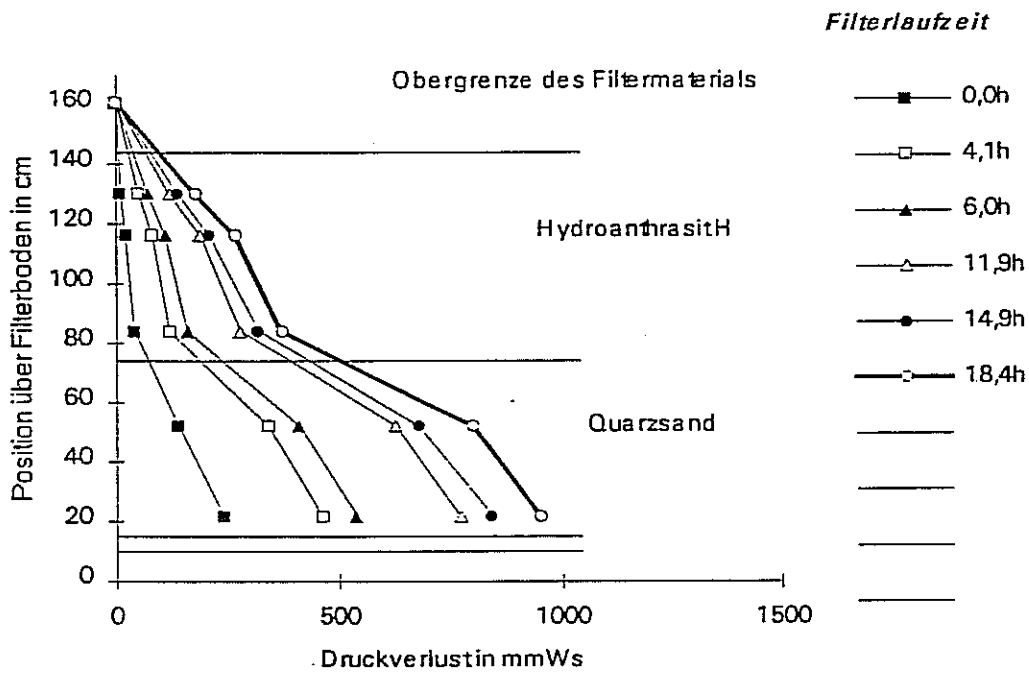


Abb. 5.1b Druckverlustprofile in Abhängigkeit vom Oxidationsverfahren.  
 oben : Druckverlust im Versuchsfiter ( $KMnO_4$ )  
 unten : Druckverlust im Wasserwerkfilter (QS/MnOx)

Die Filterlaufzeit des Versuchsfilters mit Kaliumpermanganat-Dosierung ist deutlich kürzer als beim Oxidationsverfahren mit braunsteinbeladenem Quarzsand im großtechnischen Filter. Dieser Vergleich zeigt, daß der Einsatz von Kaliumpermanganat besonders bei Wässern mit hohen Eisen(II)-Gehalten kritisch ist. Vorteilhaft ist diese Möglichkeit für Aufbereitungsanlagen, die über eine Enteisungs- und Entmanganungsstufe verfügen, so daß eine Entarsenierung durch Nachrüstung einer Flockungsstufe vor der Filtration erreicht werden kann.

In den Abbildungen 5.2 a und b ist der Effekt der vorgeschalteten Flockungsstufe für die Flockungsmittel Eisen(III) und Eisen(II)/O<sub>2</sub> zu sehen. Voraussetzung für dieses Konzept sind Rohwässer, die nur Arsen(V) enthalten oder die Arsen(III)-Oxidation keine zusätzliche partikuläre Belastung erzeugt, wie z.B. bei der Filtration über braunsteinbeladenen Quarzsand.

Versuchsbedingungen zu	Abb. 5.2 a	Abb. 5.2 b
Versuchs-Nr.	: B / F3	B / F4
Versuchsmaßstab	: Versuchsfilter	Versuchsfilter
Probewasser	: Reinwasser	Reinwasser
Oxidation	: keine	keine
Flockung	: Fe(III) 1.1mg/l Fe	Fe(II)/O <sub>2</sub> 1.1mg/l Fe
Filtration	: Zweischichtfilter	Zweischichtfilter
	Filtergeschwindigkeit $v_f = 12\text{m/h}$	
	Hydroanthrasit H	70 cm / 1.40-2.50 mm
	Quarzsand	59 cm / 0.71-1.24 mm

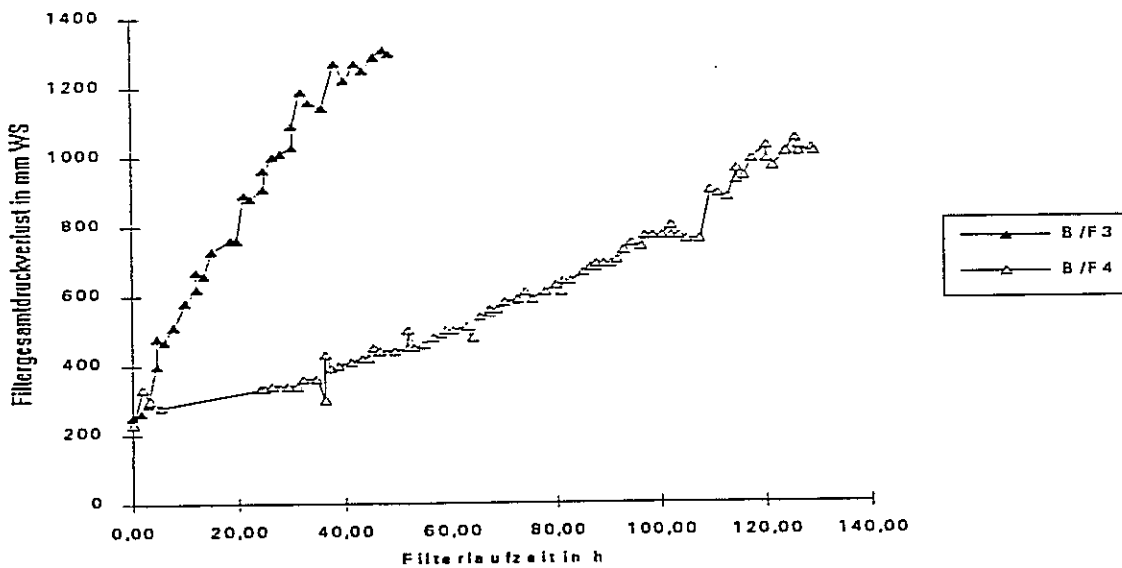
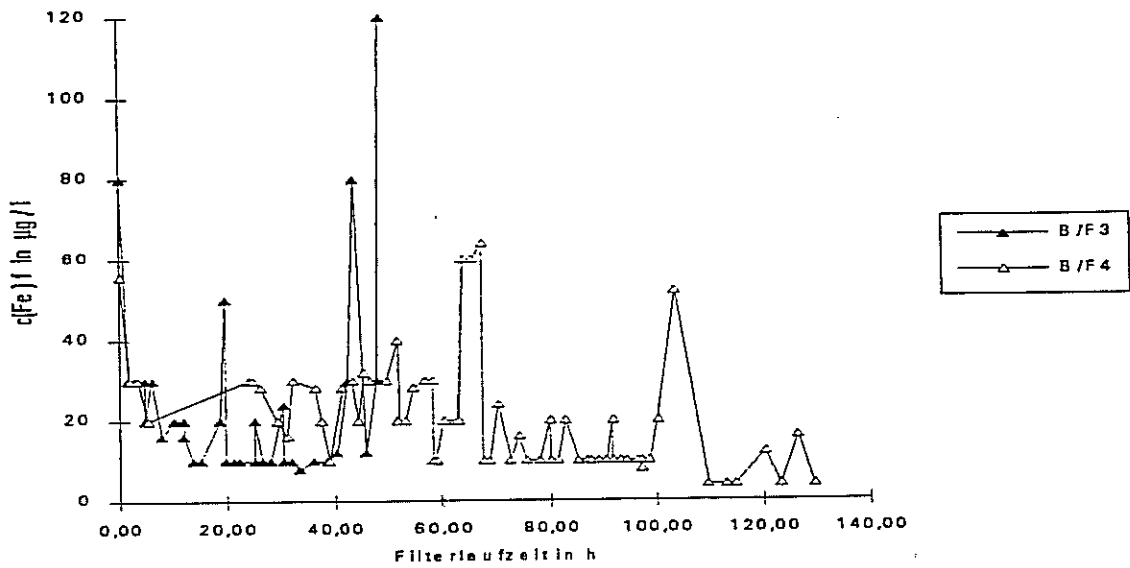


Abb. 5.2 a Filtratqualität in Abhängigkeit vom Flockungsmittel (B/F3 - Fe(III), B/F4 - Fe(II)/O<sub>2</sub>).  
 oben : Eisen-Gehalte im Filtrat, Filterdurchbruch  
 unten : Filterdruckverlust

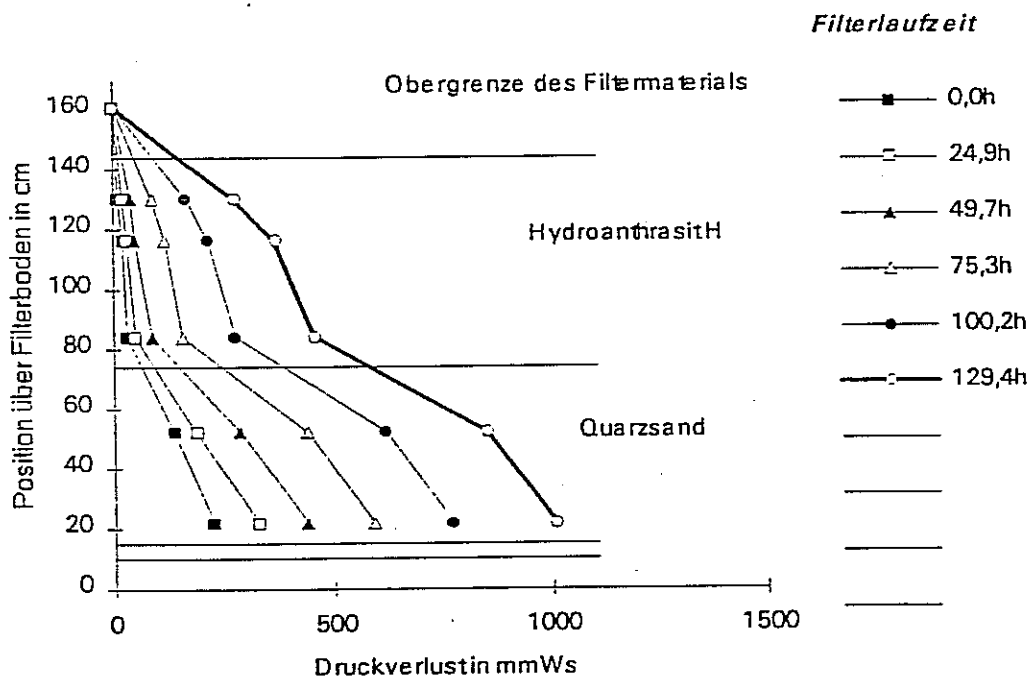
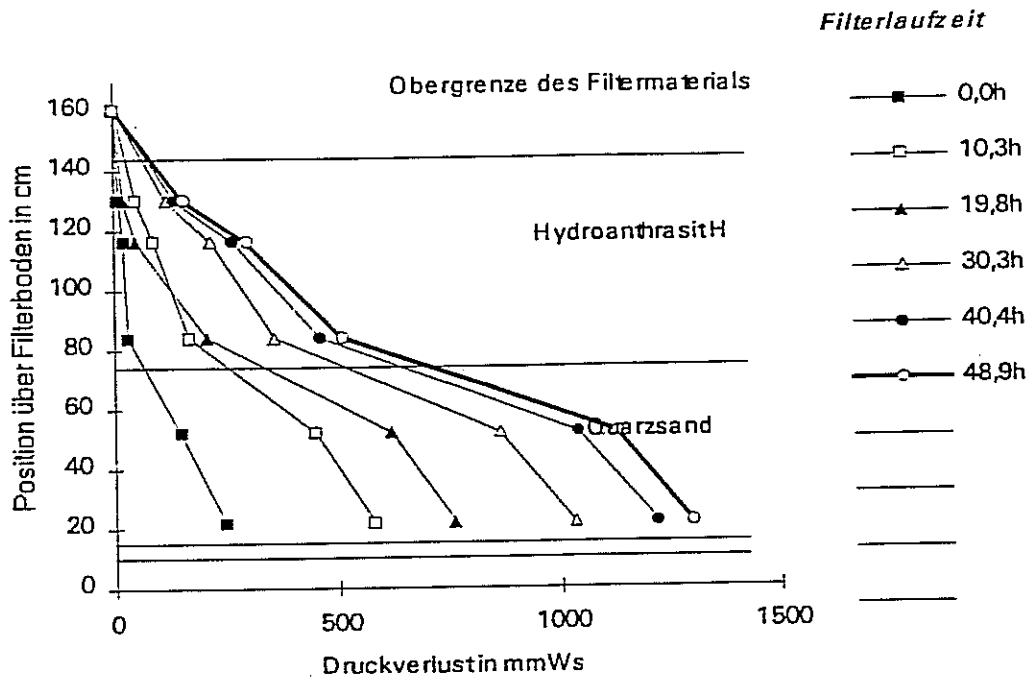


Abb. 5.2 b Druckverlustprofile in Abhängigkeit vom Flockungsmittel.  
 oben : Eisen(III)  
 unten : Eisen(II)/O<sub>2</sub>

Der Vorteil des Flockungsmittels Eisen(II)/O<sub>2</sub> gegenüber Eisen(III) zeigt sich in längeren Filterlaufzeiten und einer besser Filtratqualität. In einer eisen- und manganfreien Rohwassermatrix läßt sich die Arsen(V)-Bindung am einfachsten mit Eisen(II)/O<sub>2</sub> erreichen.

Mehrschichtfilter erreichen in der Regel längere Filterlaufzeiten als herkömmliche Einschichtfilter. Bestehende Einschichtquarzsandfilter können jedoch in das Arsenaufbereitungskonzept integriert werden, solange die erforderliche Eisendosis 2 mg/l nicht überschreitet (obere Belastungsgrenze für Enteisungsanlagen [10]). Bei der Bilanzierung der Rückstände (Spülwasser, Schlamm) ist der Zweischichtfilter aufgrund einer deutlich höheren Filterkapazität dem Einschichtfilter überlegen. Bei Neuanlagen ist deshalb der Einbau eines Zweischichtfilters vorzusehen, was zusätzlich den Vorteil hat, daß auch Eisen(III) zur Flockung eingesetzt werden kann, wenn z.B. neben Arsen(V) zusätzlich Trübstoffe entfernt werden sollen.

Der Einfluß der Filtergeschwindigkeit auf die Filtrationsprozesse ist aus den Abbildungen 5.3 a und b zu ersehen.

Versuchsbedingungen zu	Abb. 5.3 a	Abb. 5.3 b
Versuchs-Nr.	: E / F2	E / F4
Versuchsmaßstab	: Versuchsfilter	Versuchsfilter
Probewasser	: Rohwasser	Rohwasser
Oxidation	: keine	keine
Flockung	: Fe(III) 1.0 mg/l Fe	Fe(III) 1.6 mg/l Fe
Filtration	: Zweischichtfilter	Zweischichtfilter
	vf = 12 m/h	vf = 7 m/h
	Hydroanthrazit H	70 cm / 1.40-2.50 mm
	Quarzsand	59 cm / 0.71-1.24 mm

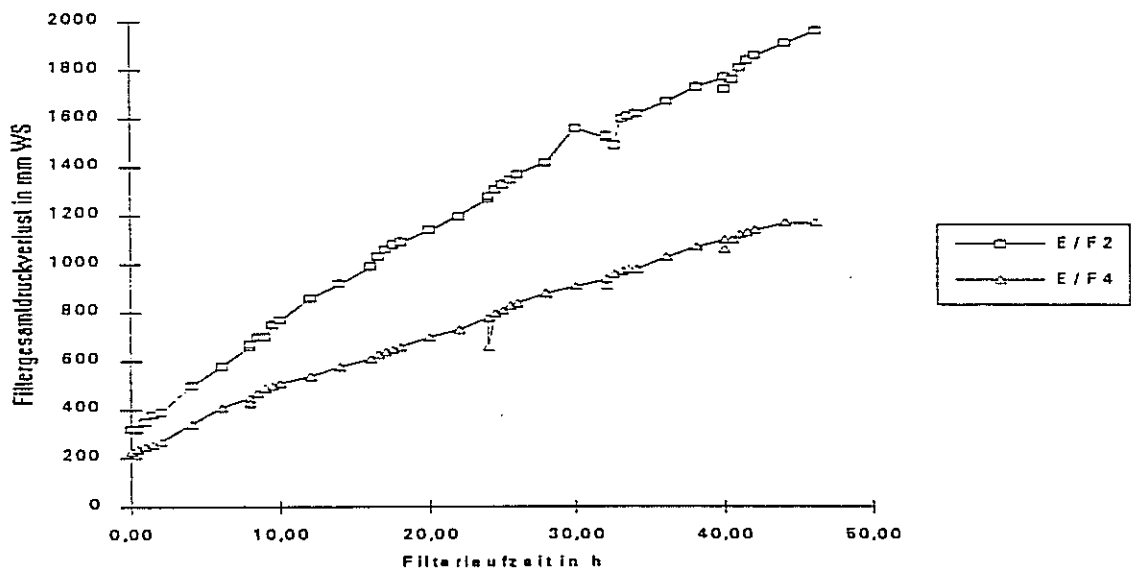
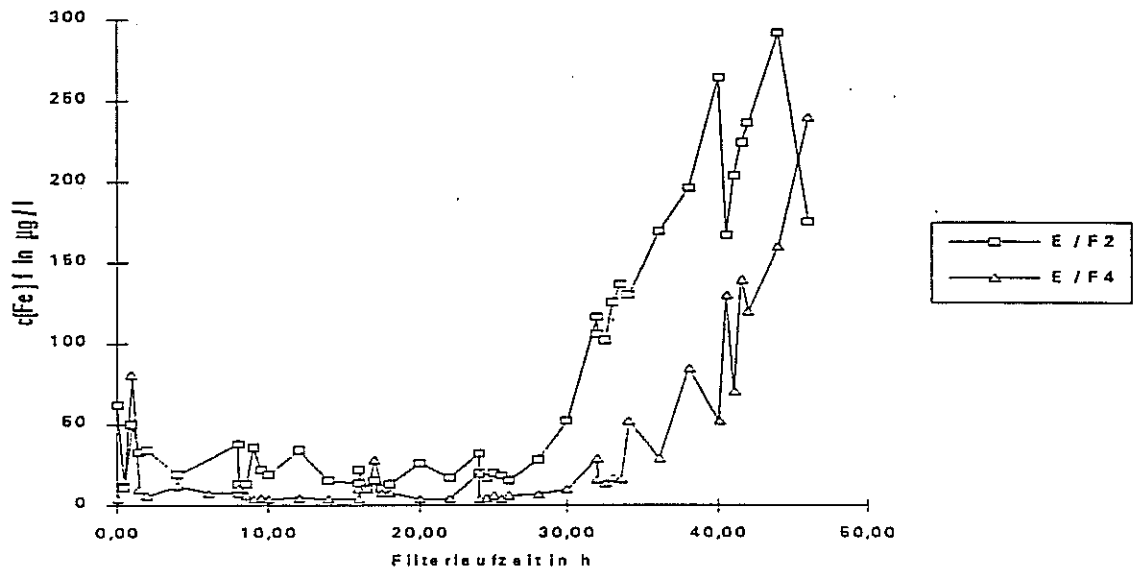


Abb. 5.3 a Filtratqualität in Abhängigkeit von der Filtergeschwindigkeit  $v_f$  (E/F2 -  $v_f=12\text{m/h}$ , E/F4 -  $v_f=7\text{m/h}$ ).  
 oben : Eisen-Gehalte im Filtrat, Filterdurchbruch  
 unten : Filterdruckverlust

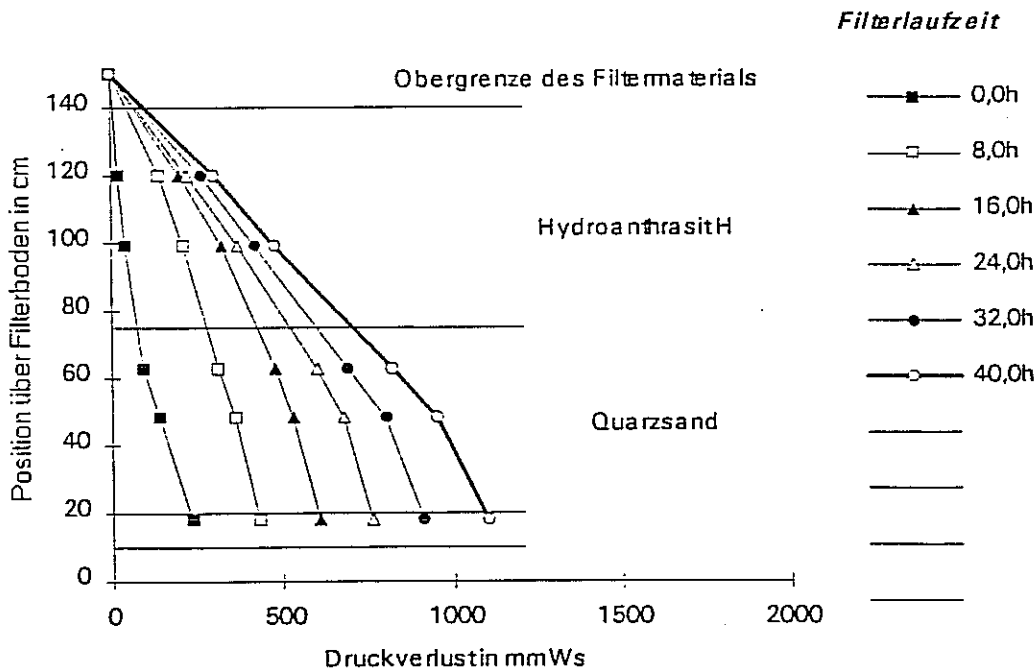
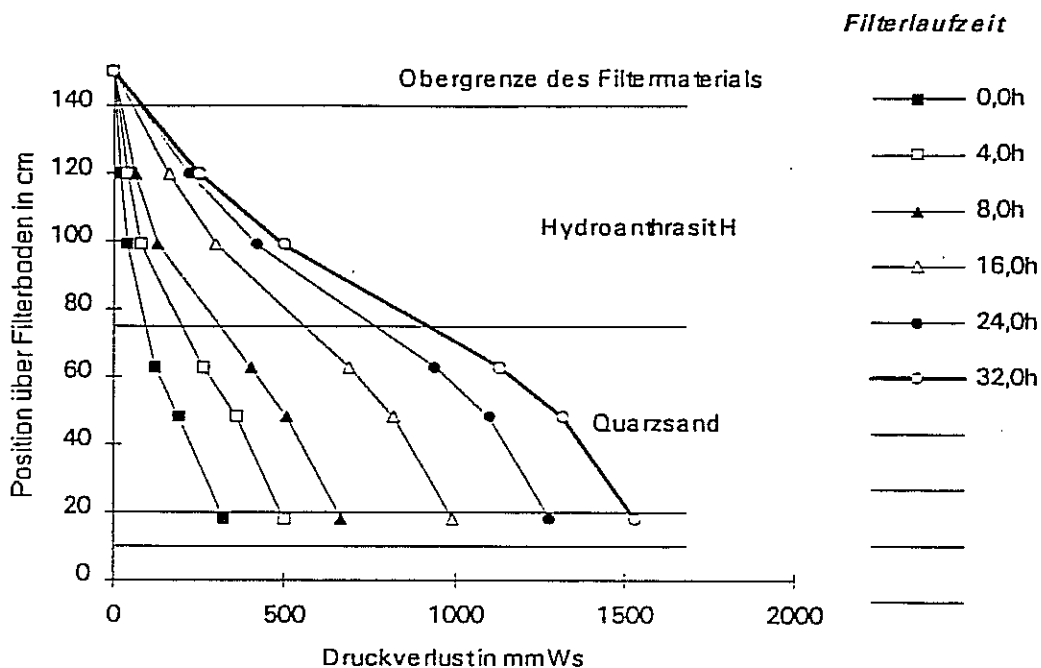


Abb. 5.3 b Filterdruckverlustprofile in Abhängigkeit von der Filtergeschwindigkeit  $v_f$   
 oben : E/F2  $v_f = 12 \text{ m/h}$   
 unten : E/F4  $v_f = 7 \text{ m/h}$



Niedrige Filtergeschwindigkeiten führen in der Regel zu einer besseren Filterschärfe und zu höheren Filterkapazitäten. Der Hauptgrund ist die mit abnehmender Filtergeschwindigkeit auf die abgeschiedenen Partikel wirkende verringerte Scherkraft, die den Transport der Partikel in tiefere Filterschichten verlangsamt. Diesem Vorteil steht der Nachteil einer größeren Filterfläche bei gleichem Durchsatz gegenüber, d.h. größerer Platzbedarf und höhere Investitionskosten. Eine Filtergeschwindigkeit von 12 m/h hat sich in der Praxis als Kompromiss bewährt.

Geringere Filtergeschwindigkeiten sind sinnvoll, wenn offene Schnellfilter vorhanden sind und weiter genutzt werden sollen. Zu berücksichtigen ist dabei, daß die Überstauborde oft nicht hoch genug sind, um den erforderlichen Filtrationsdruck aufzubauen, so daß die Filterkapazität nicht voll ausgenutzt wird. In einem solchen Fall ist der Einsatz des Flockungsmittels Eisen(II)/O<sub>2</sub> vorzuziehen, da hierbei der Druckverlust im Filter langsamer aufgebaut wird.

Den Einfluß, den die Wasserbeschaffenheit auf die Partikeleigenschaften hat, ist in den Abbildungen 5.4 a und b dargestellt.

Versuchsbedingungen zu	Abb. 5.4 a	Abb. 5.4 b
Versuchs-Nr.	: E / F2	B / F3
Versuchsmaßstab	: Versuchsfilter	Versuchsfilter
Probewasser	: Rohwasser 400-700 µg/l PO <sub>4</sub>	Reinwasser 120 µg/l PO <sub>4</sub>
Oxidation	: keine	keine
Flockung	: Fe(III)ClSO <sub>4</sub> 1.1 mg/l Fe	Fe(III)ClSO <sub>4</sub> 1.0 mg/l Fe
Filtration	: Zweischichtfilter Filtergeschwindigkeit vf = 12m/h Hydroanthrazit H 65 cm/1.40-2.50 mm Quarzsand 55 cm/0.71-1.24 mm	Zweischichtfilter Hydroanthrazit H 70cm/1.40-2.50mm Quarzsand 59cm/0.71-1.24mm

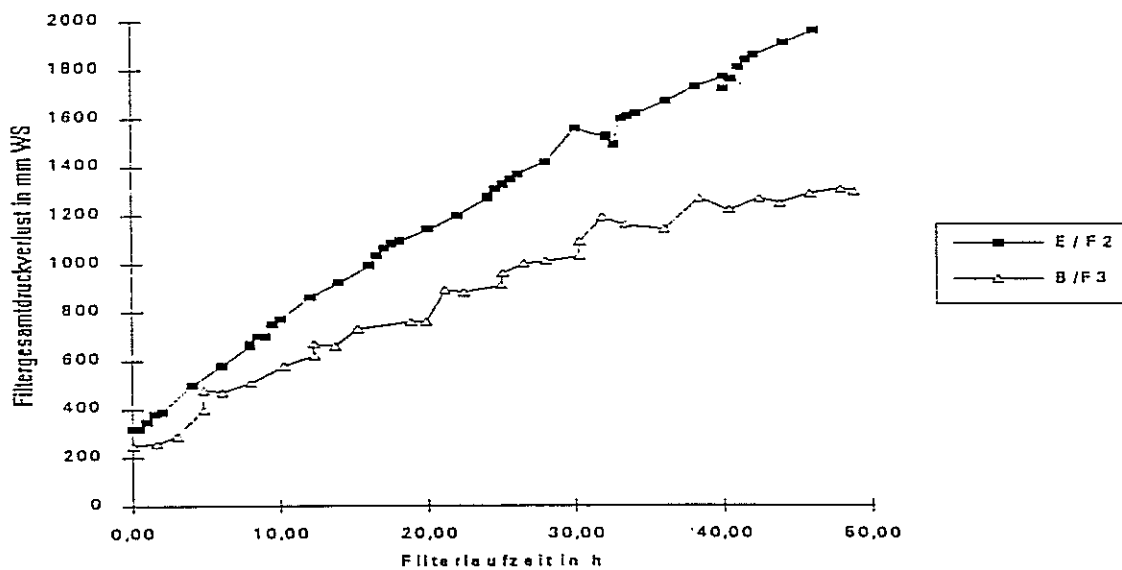
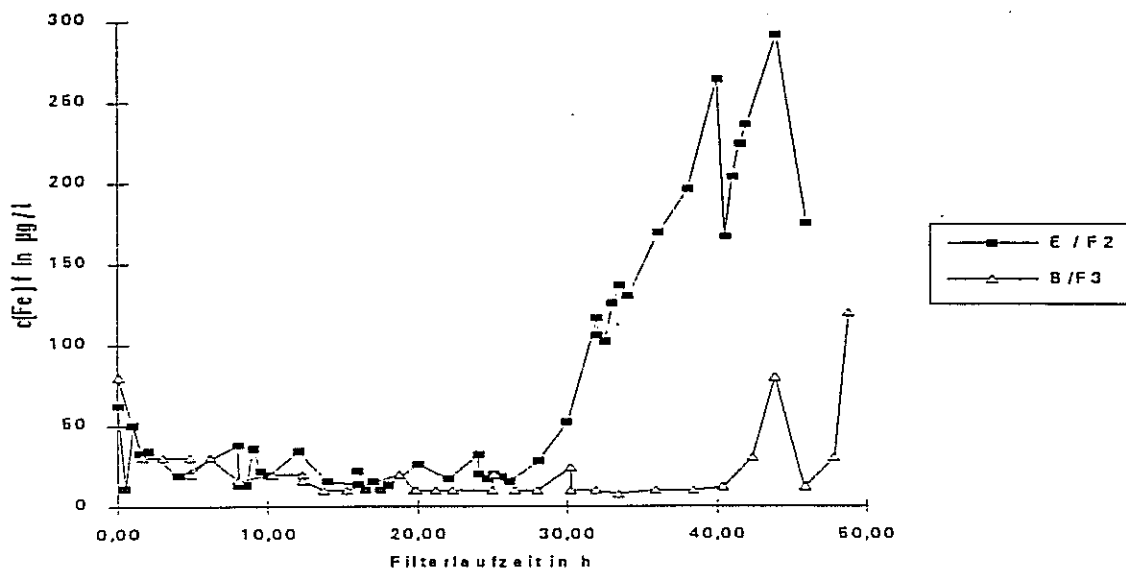


Abb. 5.4 a     Filtratqualität in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit  
 (E/F2:400-700 µg/l Phosphat, B/F3:120 µg/l Phosphat)  
 oben : Eisen-Gehalte im Filtrat, Filterdurchbruch  
 unten : Filterdruckverlust

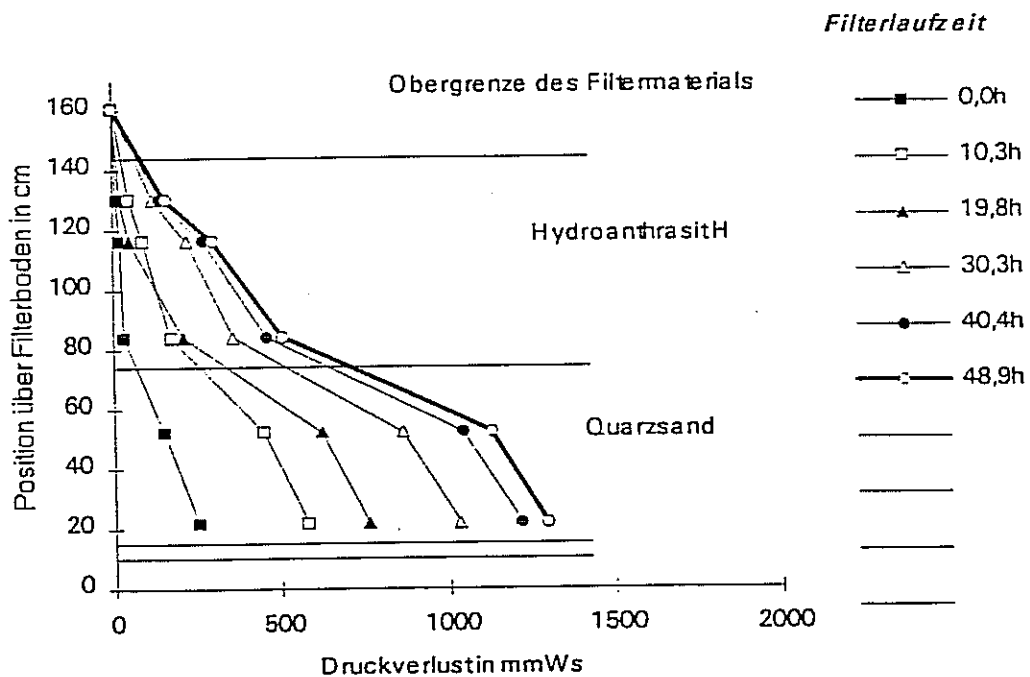
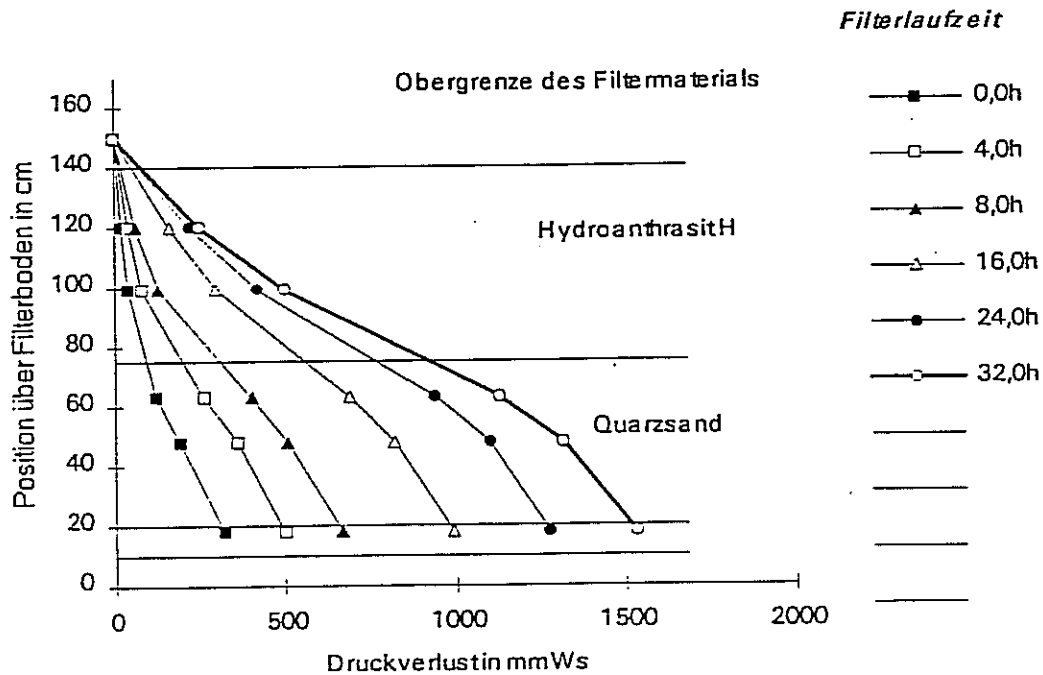


Abb. 5.4 b Filterdruckverlustprofile in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit  
 oben : Rohwasser mit 400-700 µg/l Phosphat  
 unten : Reinwasser mit 120 µg/l Phosphat

Die unterschiedlichen Flockungs- und Filtrationseigenschaften der beiden Wässer gehen auf den Phosphatgehalt zurück. Das Wasser in Versuch E/F2 enthält 400 - 700 µg/l Phosphat, das in Versuch B/F3 nur 120 µg/l.

Nach den vorliegenden Versuchsergebnissen ist es verständlich, daß allgemeingültige Aussagen zur Auswahl und Dimensionierung von Filterkonzepten nur schwer möglich sind, da mehrere Parameter den Filtrationprozeß beeinflussen, die wie z.B. der Einfluß der Wasserinhaltsstoffe nur schwer zu quantifizieren sind. Auf Filterversuche kann deshalb oft nicht verzichtet werden.

Für die Planung von neuen Arsenentfernungsanlagen oder die Nachrüstung der Arsenentfernung in schon bestehende Aufbereitungsanlagen läßt sich nach den vorliegenden Versuchsergebnissen eine Reihe von Verfahrenskonzepten angeben, die in der Tabelle 5.4 zusammengefaßt sind.

<b>Grundwasserinhaltsstoffe - Arsen(V)</b>	
Arsen(III)-Oxidation	nicht erforderlich
Flockung	Eisen(III), Eisen(II)/O <sub>2</sub>
Filtration	Einschichtfilter, Quarzsand (1-2mm), wenn Fe-Dosierung < 2 mg/l Fe, ansonsten Zweischichtfilter Hydroanthrazit H, 1.4-2.5 mm Quarzsand, 0.71-1.24 mm
<b>Grundwasserinhaltsstoffe - Arsen(V) und Trübstoffe</b>	
Arsen(III)-Oxidation	nicht erforderlich
Flockung	Eisen(III)
Filtration	Zweischichtfilter Hydroanthrazit H, 1.4-2.5 mm Quarzsand, 0.71-1.24 mm

<b>Grundwasserinhaltsstoffe - Arsen(V) und Arsen(III)</b>	
Arsen(III)-Oxidation	Kaliumpermanganat
Flockung	Eisen(III), Eisen(II)/O <sub>2</sub> bei niedriger KMnO <sub>4</sub> - Dosierung
Filtration	Einschichtfilter, Quarzsand, 1-2 mm, wenn Fe-Dosierung < 2 mg/l Fe, ansonsten Zweischichtfilter Hydroanthrazit H, 1.4-2.5 mm Quarzsand, 0.71-1.24 mm, event. Zugabe von Flockungshilfsmittel.
<b>Grundwasserinhaltsstoffe - Arsen(V), Arsen(III), Trübstoffe, Eisen(II), Mangan(II)</b>	
Arsen(III)-Oxidation	belüftetes Rohwasser und braunsteinbeladener Quarzsand
Flockung	Eisen(III), bei gleichzeitiger Trübstoff- entfernung, ansonsten Eisen(II)/O <sub>2</sub>
Filtration	Einschichtfilter, Quarzsand, 1-2 mm, wenn Fe-Dosierung < 2 mg/l Fe, ansonsten Zweischichtfilter Hydroanthrazit H, 1.4-2.5 mm Quarzsand, 0.71-1.24 mm

Tab. 5.4 Aufbereitungsvarianten in Abhängigkeit von der Wasserbeschaffenheit

Die verfahrenstechnischen Details, insbesondere die Mindestdosierung der Zusatzstoffe, sind gegebenenfalls in Vorversuchen zu ermitteln und die Leistungsfähigkeit der Anlage bezüglich Oxidation, Flockung und Filtration zu überprüfen und zu optimieren.



## 6      **UNTERSUCHUNGEN ZUR BEHANDLUNG UND ENTSORGUNG ARSENBELASTETER FILTERSPÜLWÄSSER UND -SCHLÄMME**

Nach Anhang 31 der Rahmenabwasserverwaltungsvorschrift (11) dürfen Abwässer aus Trinkwasseraufbereitungsanlagen nur dann in Gewässer eingeleitet werden, wenn die Arsenkonzentration  $100 \mu\text{g/l}$  nicht überschreitet. Dieser Wert ist für das Filterspülwasser aus Arsenaufbereitungsanlagen nicht einzuhalten, so daß eine Spülwasserbehandlung vor der Einleitung immer erforderlich ist. Das erfolgt in der Regel durch Auffangen und Sedimentieren des Spülwassers in Klärbehältern, d.h. Trennung in Klarwasser und Dünnschlamm, wobei das Klarwasser dann in Oberflächengewässer entsorgt werden kann. Eine andere Möglichkeit ist die Rückgewinnung der Spülwässer, was eine gesonderte Behandlung des Klarwassers erfordert. Um den anfallenden Dünnschlamm auf einer Deponie zu entsorgen, ist ein weiterer Verfahrensschritt notwendig. Das Endprodukt muß einen Feststoffgehalt von größer  $30 \%$  aufweisen, um ihn als Abfall deponieren zu können. Zur Entwässerung des Dünnschlammes kommen in der Regel Kammerfilterpressen zum Einsatz.

Die Untersuchungen wurden mit dem Filterspülwasser des Wasserwerkes Th durchgeführt, das über eine Arsenentfernungsstufe verfügt. Die Arsenkonzentration im Rohwasser von ca.  $60 \mu\text{g/l}$  As wird durch Dosierung einer Eisen(II)-Salzlösung (ca.  $1.5 \text{ mg/l Fe(II)}$ ) in das belüftete Rohwasser und anschließender Quarzsand-Einschichtfiltration (Körnung  $1 - 2 \text{ mm}$ ) auf eine Arsenkonzentration im Reinwasser von ca.  $5 \mu\text{g/l}$  As gesenkt. Eine Oxidationsstufe ist nicht nötig, da die Arsenbelastung ausschließlich auf Arsen(V) zurückgeht. Die Aufbereitung entspricht der Variante 1 der in Tabelle 5.4 aufgeführten Verfahrensvarianten.

Die Untersuchung der Querstrom-Mikrofiltration als Alternative zur sedimentativen Schlammeindickung wurde in einem halbtechnischen Demonstrationsversuch überprüft.

Folgende verfahrenstechnische Fragen sind zu klären:

1. Wie schnell sedimentieren die Schlammpartikel (Sedimentationsgeschwindigkeit)?
2. Kann das überstehende Klarwasser nach der Sedimentation abgeleitet werden?
3. Welcher Feststoffgehalt des Dünnschlammes läßt sich durch Sedimentation in einem Klärbehälter oder Absetzbecken bzw. durch die Mikrofiltration erreichen?
4. Welcher Feststoffgehalt des Dünnschlammes ist für die Entwässerung durch Kammerfiltration mindestens erforderlich?
5. Ist eine Vorkonditionierung des Dünnschlammes vor der Kammerfiltration erforderlich?

## **6.1 Filterspül- und Sedimentationsversuche**

Um die Einhaltung der Arsenwerte (Anhang 31) mit dem Sedimentationsverfahren mittels Klarbehälter zu überprüfen wurden Untersuchungen zur Beschaffenheit des Spülwassers und zum Sedimentationsprozeß durchgeführt.

### Filterspülversuche

Die Quarzsandeinschichtfilter wurden bei Erreichen eines Filterdruckverlustes von 3 m Wassersäule gespült und das Filterspülwasser in einen Absetzbehälter mit einem Fassungsvermögen von rund 17 m<sup>3</sup> aufgefangen. Fünf Filterspülungen wurden beprobt und über die gesamte Spüldauer die Eisen- und Arsenkonzentrationen sowie die Trübung (TE/F) aufgezeichnet.

Die Versuchsergebnisse der 5 Filterspülungen sind in den Abbildungen 6.1 bis 6.5 zusammengestellt.



Versuchsbedingungen zu den Abb. 6.1 - 6.5

Filterdimensionierung	: 2 Filter mit je 3.14 m <sup>2</sup>				
Spülprogramm	: Luft - Luft/Wasser - Wasser				
Filterspülung	: 1	: 2	: 3	: 4	: 5
Rohwasserdurchsatz (m <sup>3</sup> )	: 4153	: 3900	: 4450	: 4042	: 4463
Flockungsmittelzusatz (mg/l Fe(II))	: 1.5	: 1.5	: 1.56	: 1.6	: 1.6
Filterlaufzeit (Tage)	: 5	: 7	: 7	: 7	: 7
Spülwasservolumen (m <sup>3</sup> )	: 17.7	: 13.0	: 15.6	: 17.4	: 17.1

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Das angewandte Spülprogramm ist ausreichend, um die Filter zu regenerieren.
- Die Arsenkonzentration im Spülwasser unterschreitet erst nach der 17. Minute des Spülprogramms den 100 µg/l Arsenwert. D.h. das gesamte Filterspülwasser muß in der Regel aufgefangen und behandelt werden.
- Bilanzierung der Filtration:

Rohwasserdurchsatz	: 4200 m <sup>3</sup>	
dosierte Eisensalzkonzentration	: 1.5 mg/l Fe	
Eisenkonzentration	Rohwasser	: 0.05 mg/l Fe
	Reinwasser	: 0.02 mg/l Fe
Arsenkonzentration	Rohwasser	: 0.060 mg/l As
	Reinwasser	: 0.005 mg/l As
Flockenbeladung	: 0.036 mg As/mg Fe	
Filterbeladung	: 6426 g Fe	
Filterfläche	: 6.28 m <sup>2</sup>	

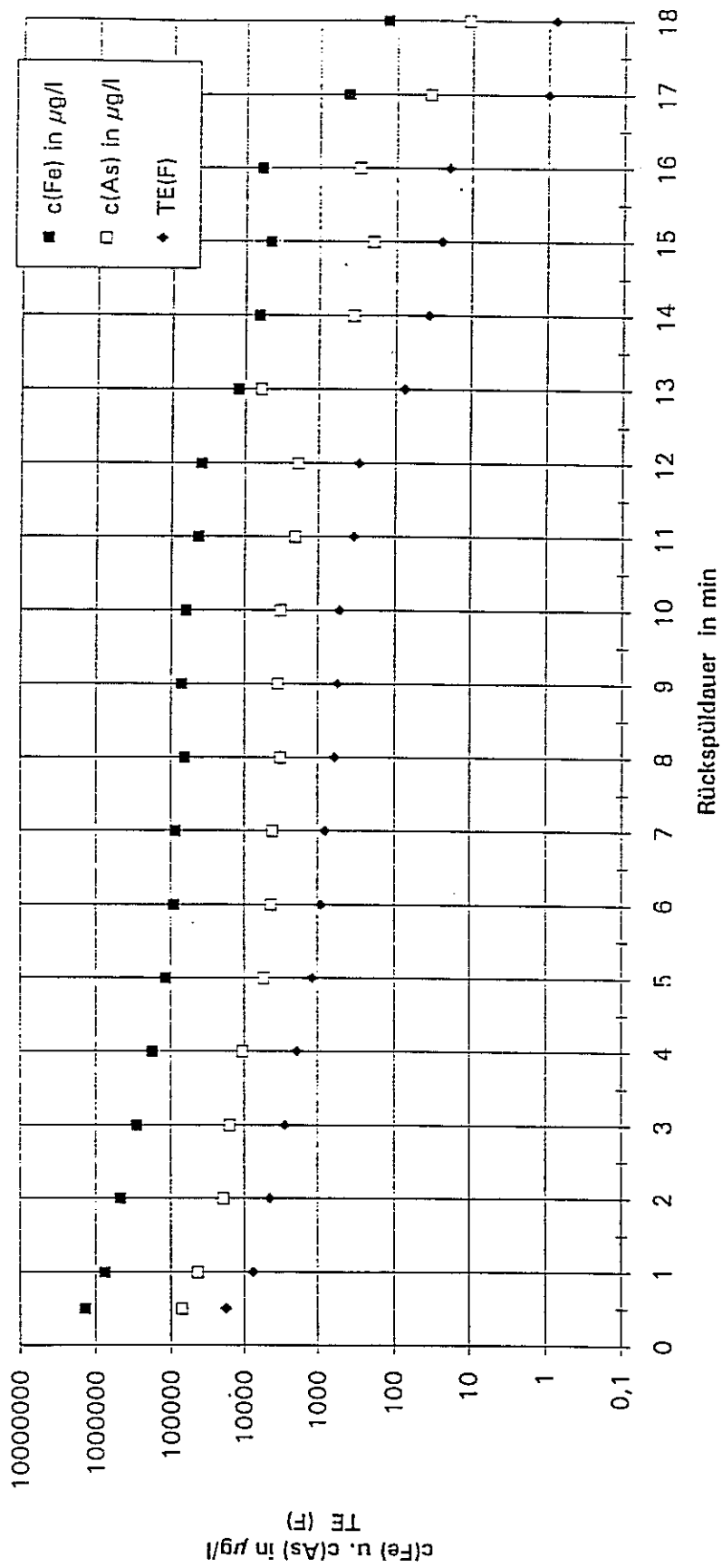


Abb. 6.1 Qualität des Spülwassers bei der Filterspülung. 1. Spülung, Spülphase : Wasser



Abb. 6.2 Qualität des Spülwassers bei der Filterspülung. 2. Spülung, Spülphase : Wasser

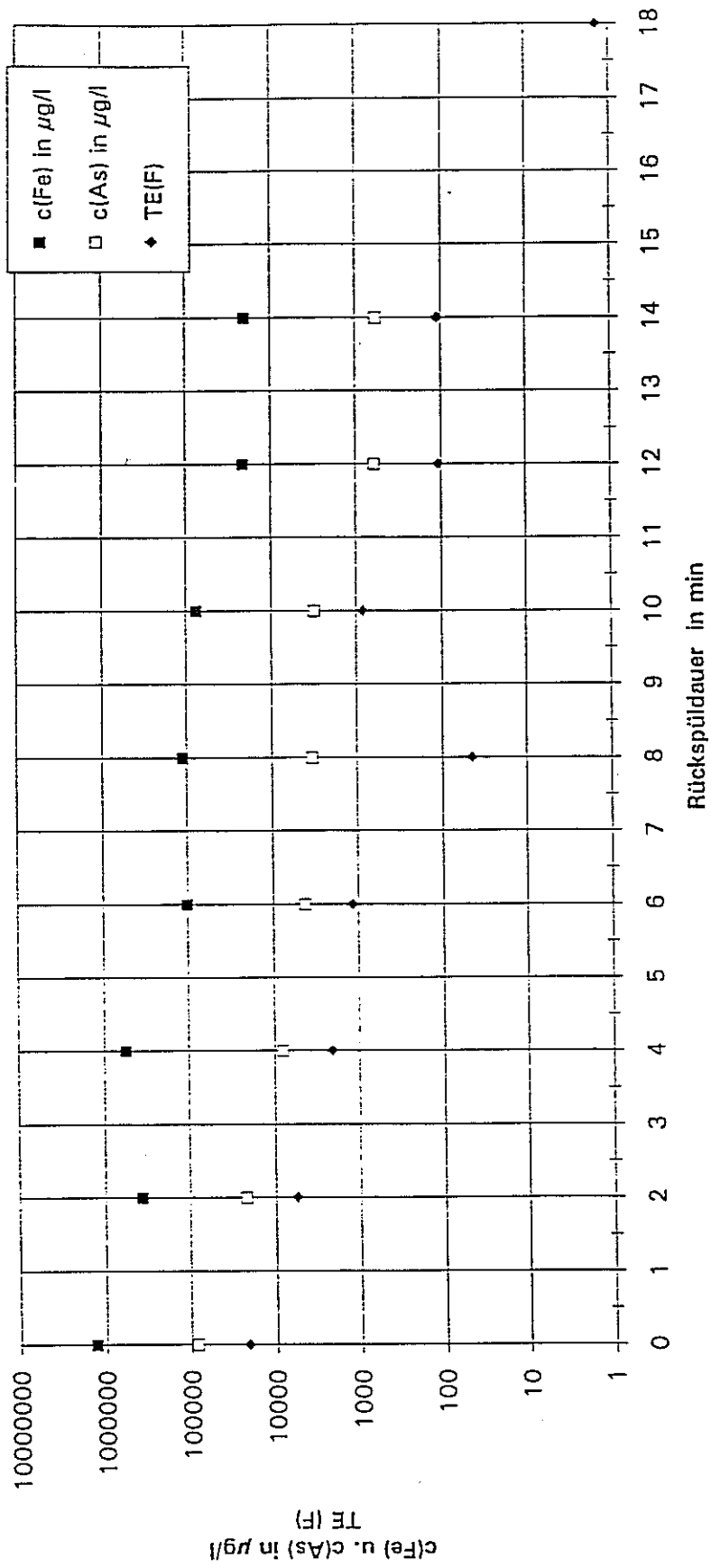


Abb. 6.3 Qualität des Spülwassers bei der Filterspülung. 3. Spülung, Spülphase : Wasser

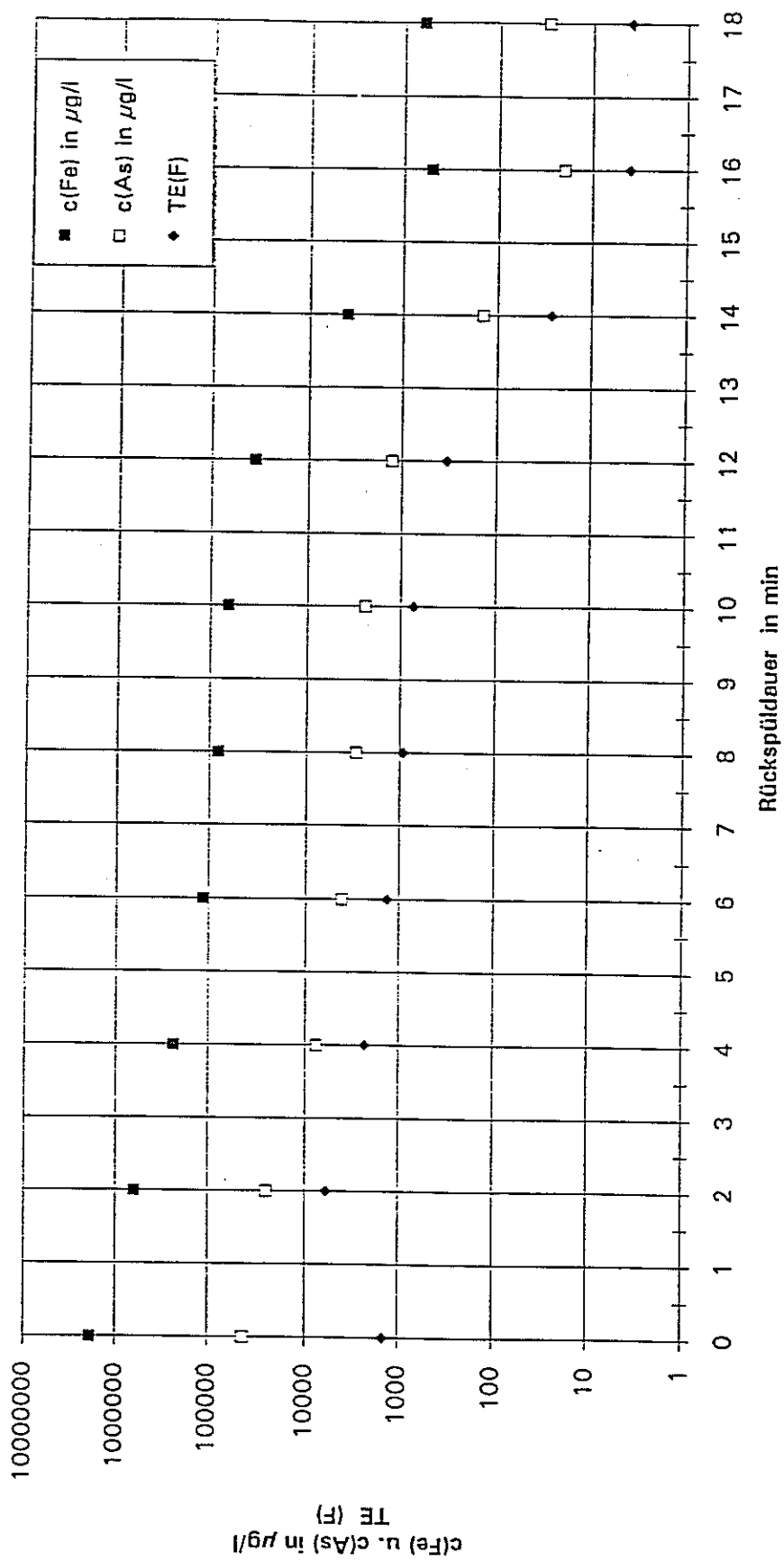


Abb. 6.4 Qualität des Spülwassers bei der Filterspülung. 4. Spülung, Spülphase : Wasser

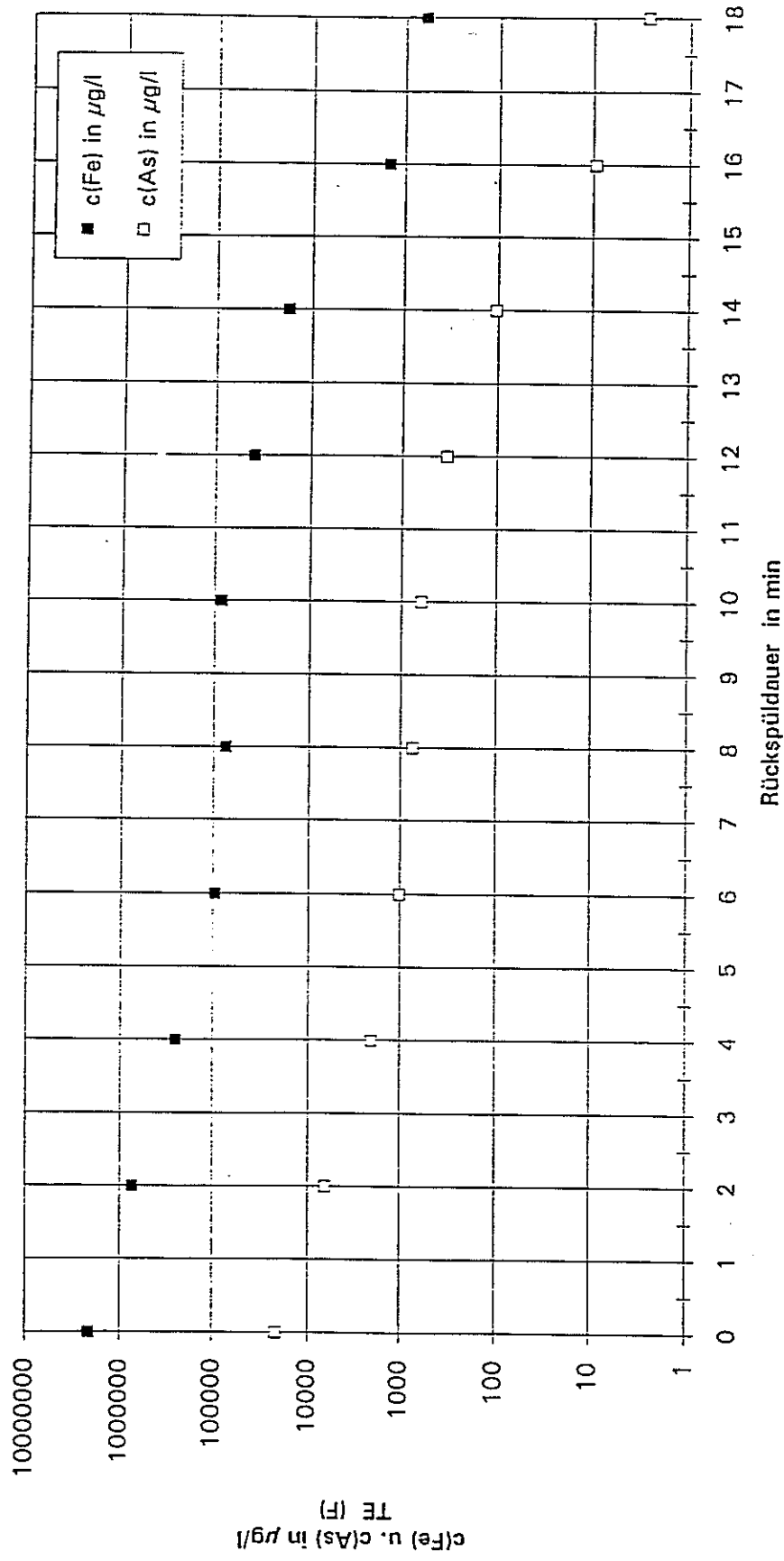


Abb. 6.5 Qualität des Spülwassers bei der Filterspülung. 5. Spülung, Spülphase : Wasser

## Absetzversuche

Das Spülwasser einer Filterspülung wurde in einem Absetzbehälter (s. Abb. 6.6) aufgefangen.

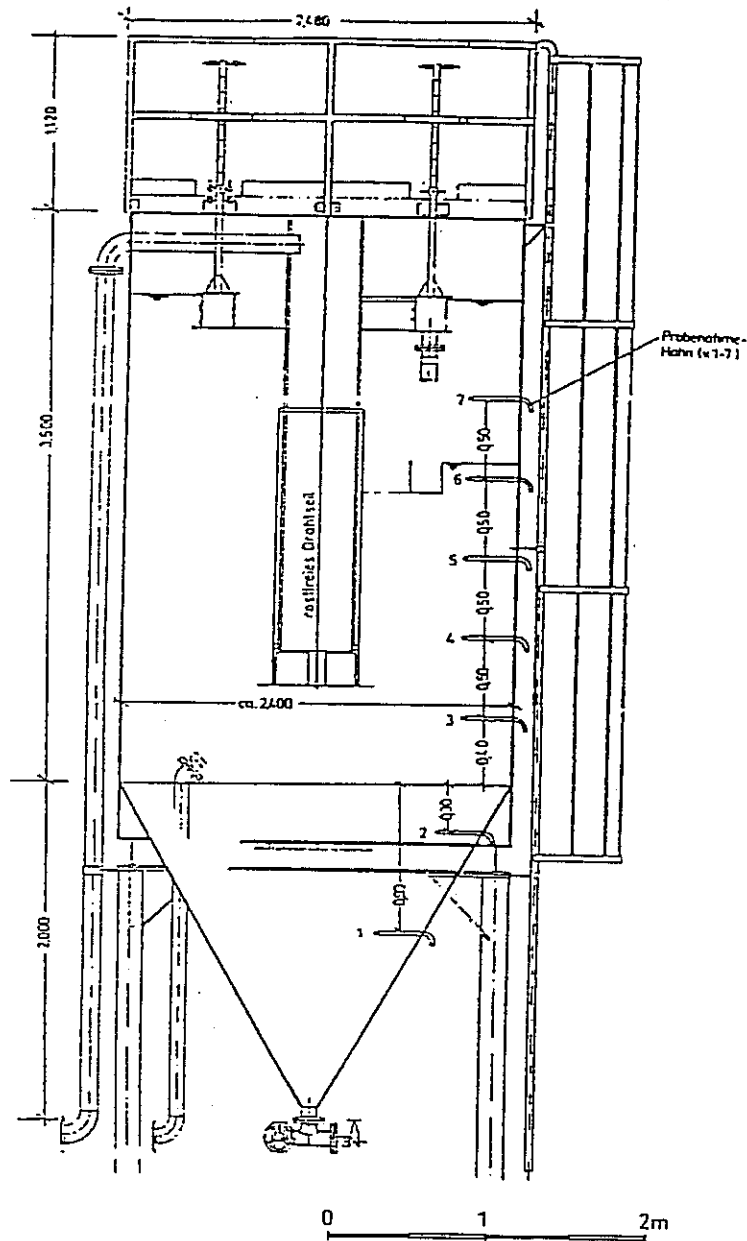


Abb. 6.6 Schema des Absetzbehälters (Maße in Meter).

Nach einer maximalen Absetzzeit von 78 Stunden wurde das überstehende Klarwasser in den Kanal abgeleitet und das Absetzbecken mit dem Spülwasser der nächsten Filterspülung

beaufschlagt. Dabei ist davon auszugehen, daß der Schlamm im Behältersumpf durch das erneute Einleiten aufgewirbelt wird. Es wurden fünf Filterspülungen durchgeführt. Entsprechend der Akkumulation des Dünnschlammes im Schlammsumpf wurde der Klarwasserablauf verändert. Bei den ersten beiden Absetzversuchen erfolgte der Klarwasserablauf durch Hahn 1 (Schlamm Speichervolumen ca.  $0.5 \text{ m}^3$ ), bei den folgenden drei Versuchen durch Hahn 2 (Schlamm Speichervolumen ca.  $1.8 \text{ m}^3$ ). Das Absetzverhalten des Spülwassers ist in den Abbildungen 6.7 bis 6.11 dargestellt (Versuchsbedingungen s. Filterspülversuche). Die Abbildungen zeigen die Eisen-, Arsenkonzentrationen und die Trübung in Abhängigkeit von Behältertiefe und Absetzzeit.

Folgende Ergebnisse lassen sich aus den Absetzversuchen ableiten:

- Die Filterspülwässer konnten bei einer Absetzzeit von 50 Stunden zuverlässig sedimentiert werden, d.h. der Wert von  $100 \mu\text{g/l}$  As im Klarwasser wurde unterschritten. Aus Gründen der Betriebssicherheit sind 70 Stunden angebracht. Das Klarwasser kann durch Hahn 2 abgeleitet werden.
- Für den ungünstigsten Fall (Absetzversuch Nr. 5; höchste Schlammbelastung) ergibt sich bei einer Sedimentationzeit von 70 Stunden eine Sinkgeschwindigkeit der Partikel von  $4.8 \text{ cm/h}$ .
- Die Bilanzierung unter der Annahme, daß alle Absetzvorgänge sich wieder ungünstigste Versuch Nr. 5 verhalten, ergibt eine Eisenkonzentration im Dünnschlamm von ca.  $18 \text{ g/l}$  Fe. Dies entspricht einem Trockensubstanzgehalt von ca.  $34 \text{ g/l}$  unter der Annahme, daß der Feststoff aus Eisen(III)-hydroxid besteht.
- Eine Sättigung des Schlamm Speichervolumens im Sumpfkegel (ca.  $0.5 \text{ m}^3$ ) konnte nach 5 Absetzversuchen nicht festgestellt werden.



- Bilanzierung des Absetzvorganges

Spülwasser:

Spülwasservolumen pro Spülung	:	16 m <sup>3</sup>
Eisenkonzentration (auf Spülwasservolumen bezogen)	:	402 mg/l Fe

Klarwasser:

(5 Spülungen, ca. 70 h Absetzzeit)

Eisenkonzentration	:	1 mg/l Fe
Arsenkonzentration	:	0.041 mg/l As

Dünnschlamm:

Schlamm Speichervolumen (Absetzbehälter bis Probehahn 2)	:	1.8 m <sup>3</sup>
Eisenkonzentration nach 1 Spülung	:	3561 mg/l Fe
nach 5 Spülungen	:	17805 mg/l Fe
Trockensubstanz-Dünnschlamm	:	34.0 g/l
Dichte-Dünnschlamm	:	1.046 kg/l
Feststoffgehalt-Dünnschlamm	:	3.3 Gew.%

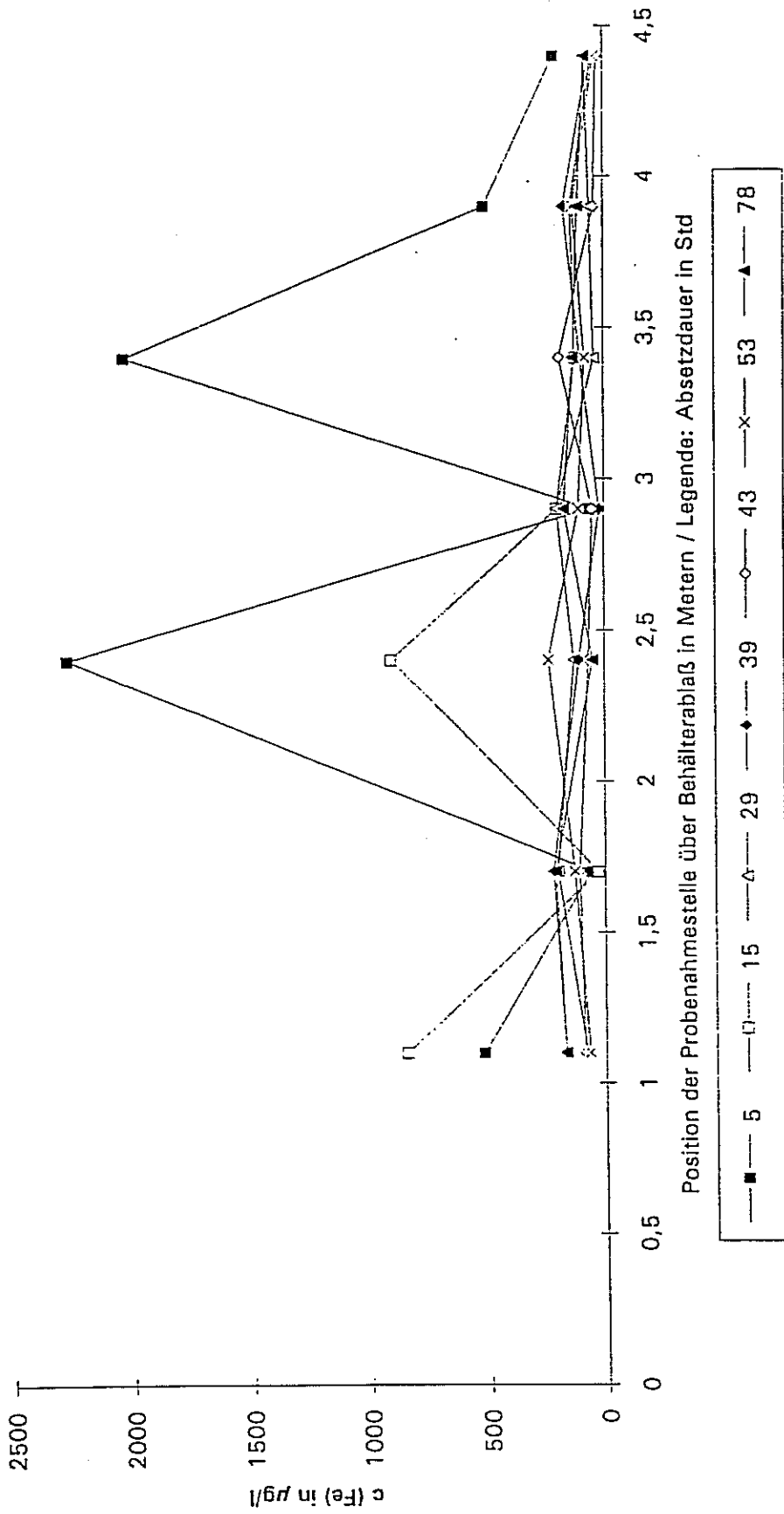


Abb. 6.7a Sedimentation des Filterspülwassers im Absetzbehälter. Eisengehalte in Abhängigkeit von der Absetzzeit und -tiefe. Versuch 1

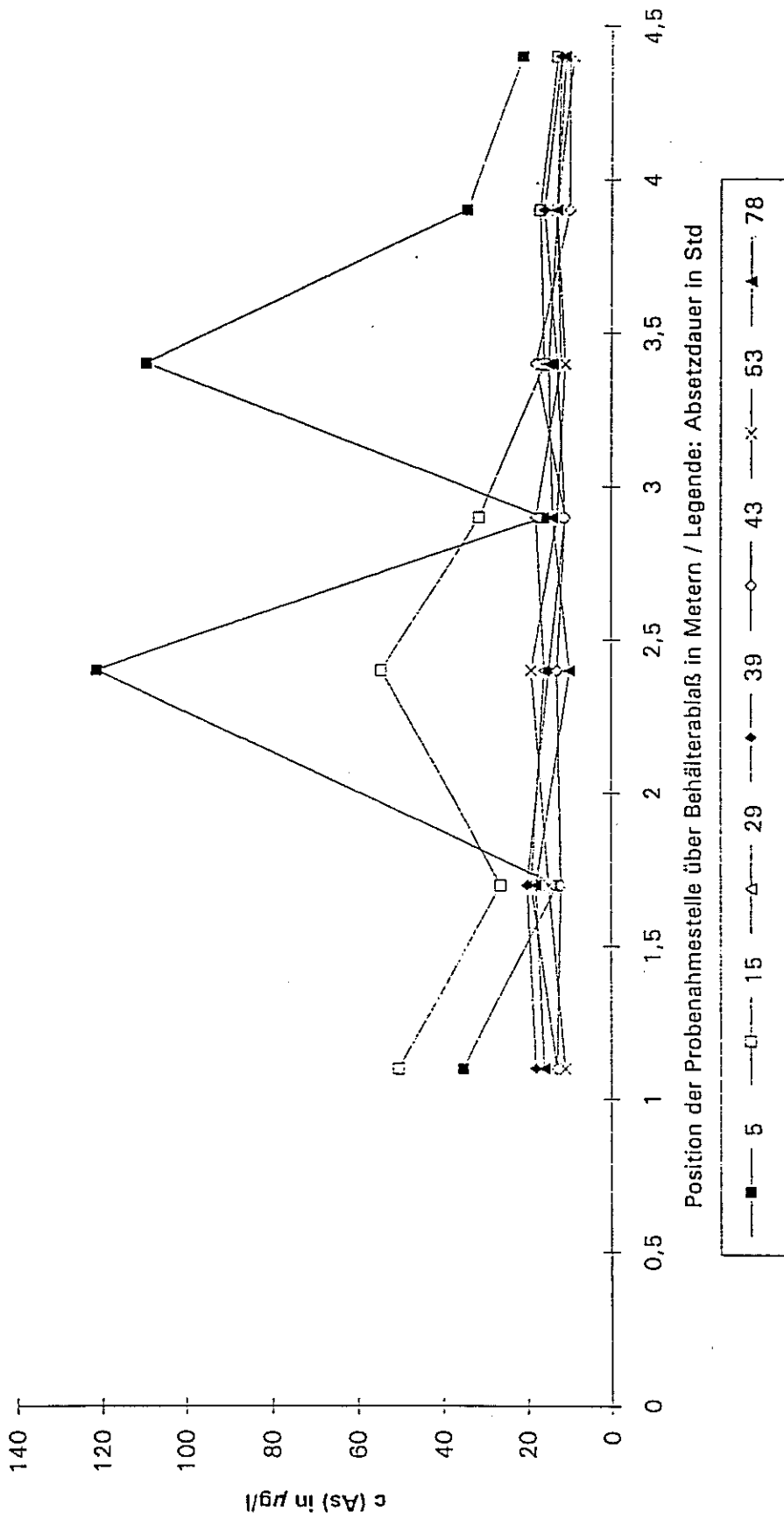


Abb. 6.7b Sedimentation des Filterspülwassers im Absetzbehälter. Arsengehalte in Abhängigkeit von der Absetzzeit und -tiefe. Versuch 1

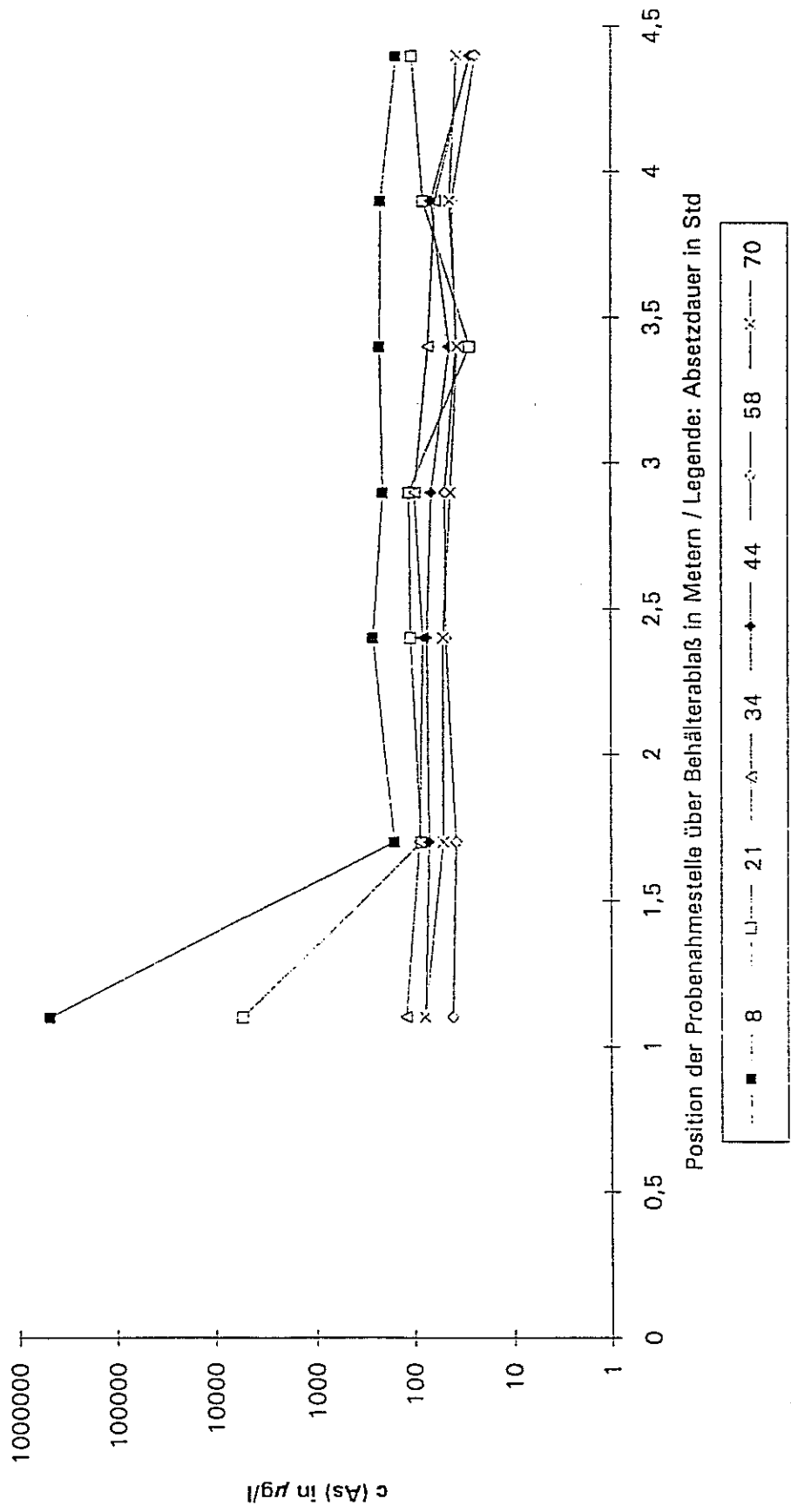


Abb. 6.8a Sedimentation des Filterspülwassers im Absetzbehälter. Eisengehalte in Abhängigkeit von der Absetzzeit und -tiefe. Versuch 2

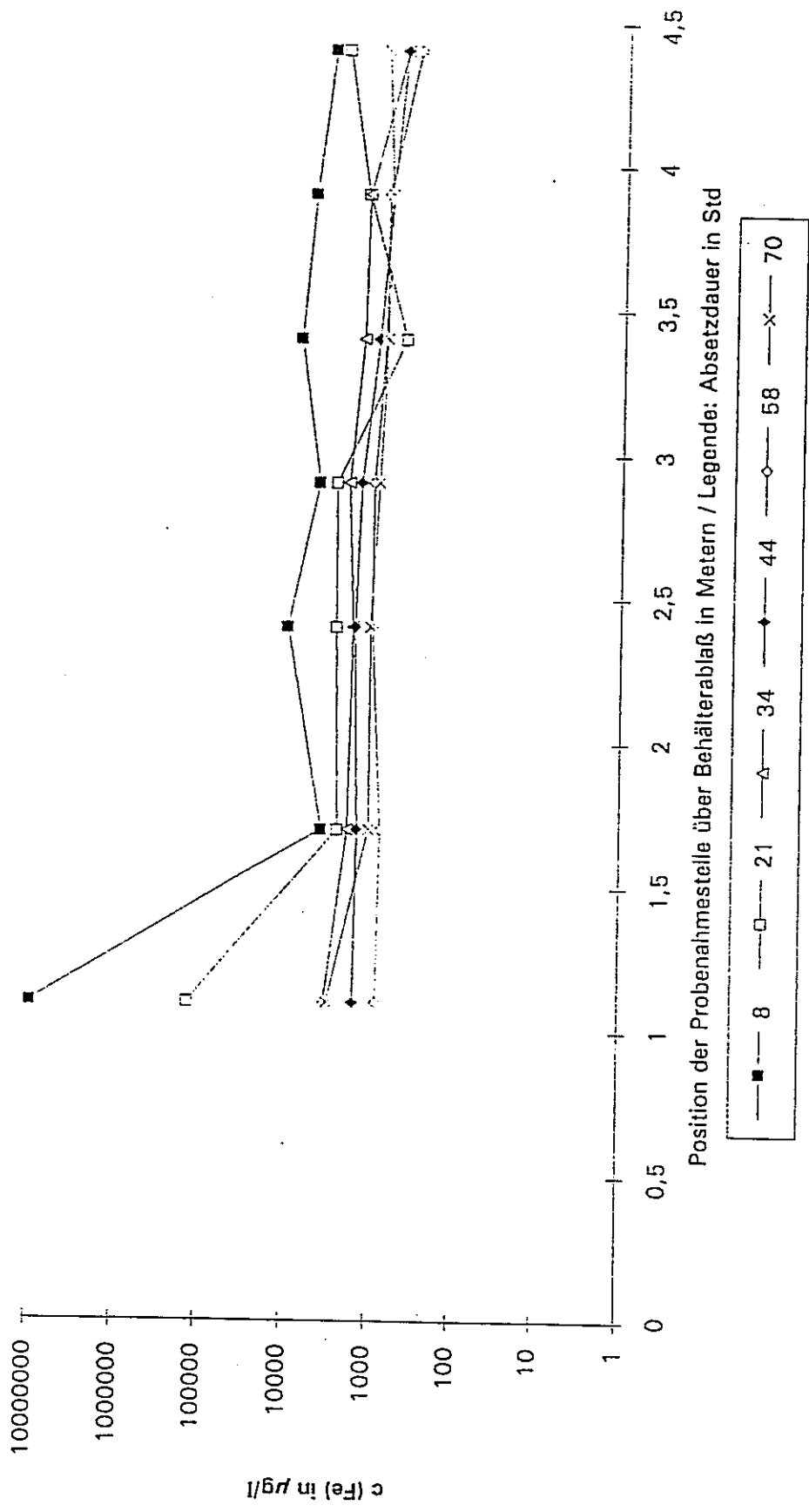


Abb. 6.8b Sedimentation des Filterspülwassers im Absetzbehälter. Arsengehalte in Abhängigkeit von der Absetzzeit und -tiefe. Versuch 2

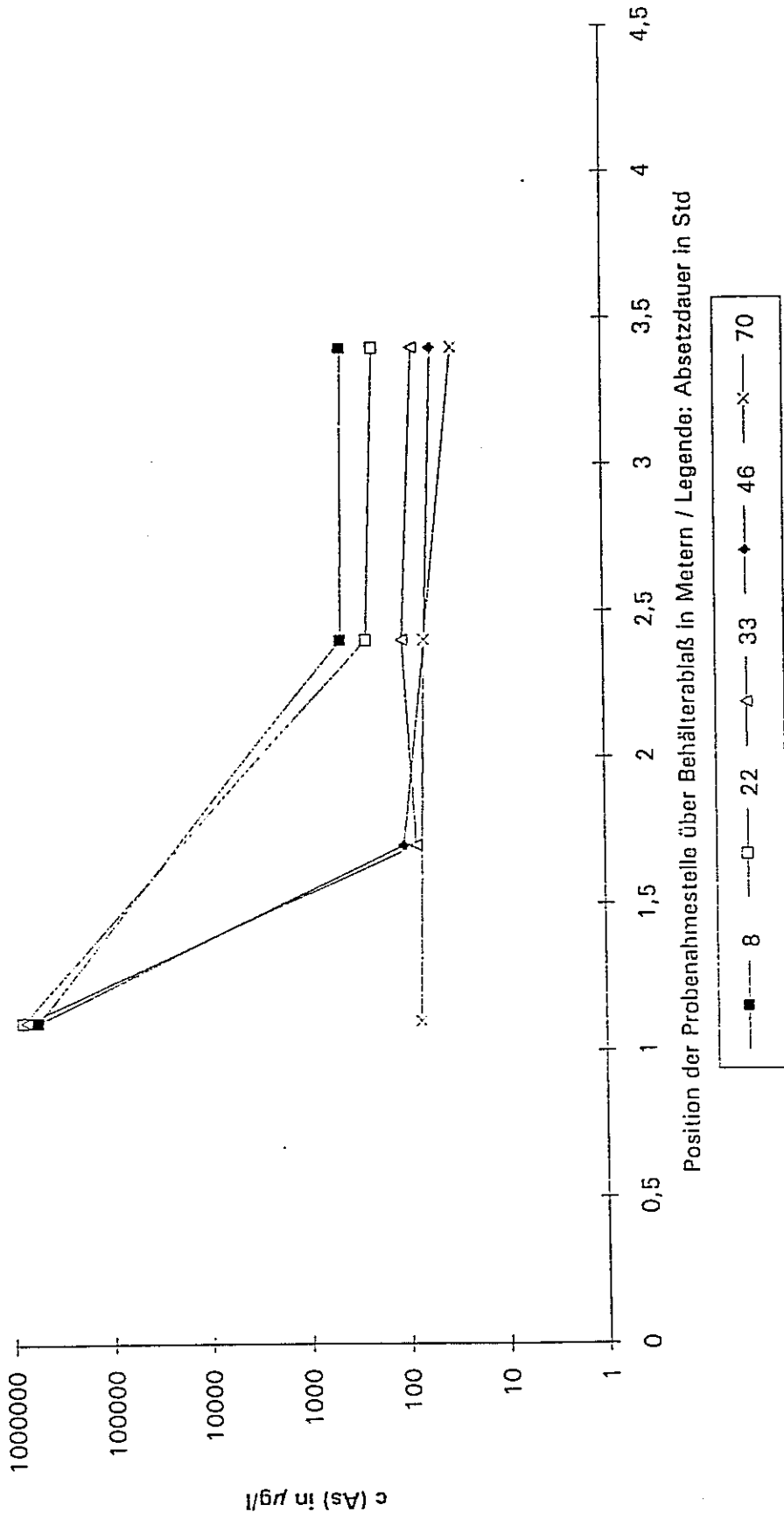


Abb. 6.9a Sedimentation des Filterspülwassers im Absetzbehälter. Eisengehalte in Abhängigkeit von der Absetzzeit und -tiefe. Versuch 3

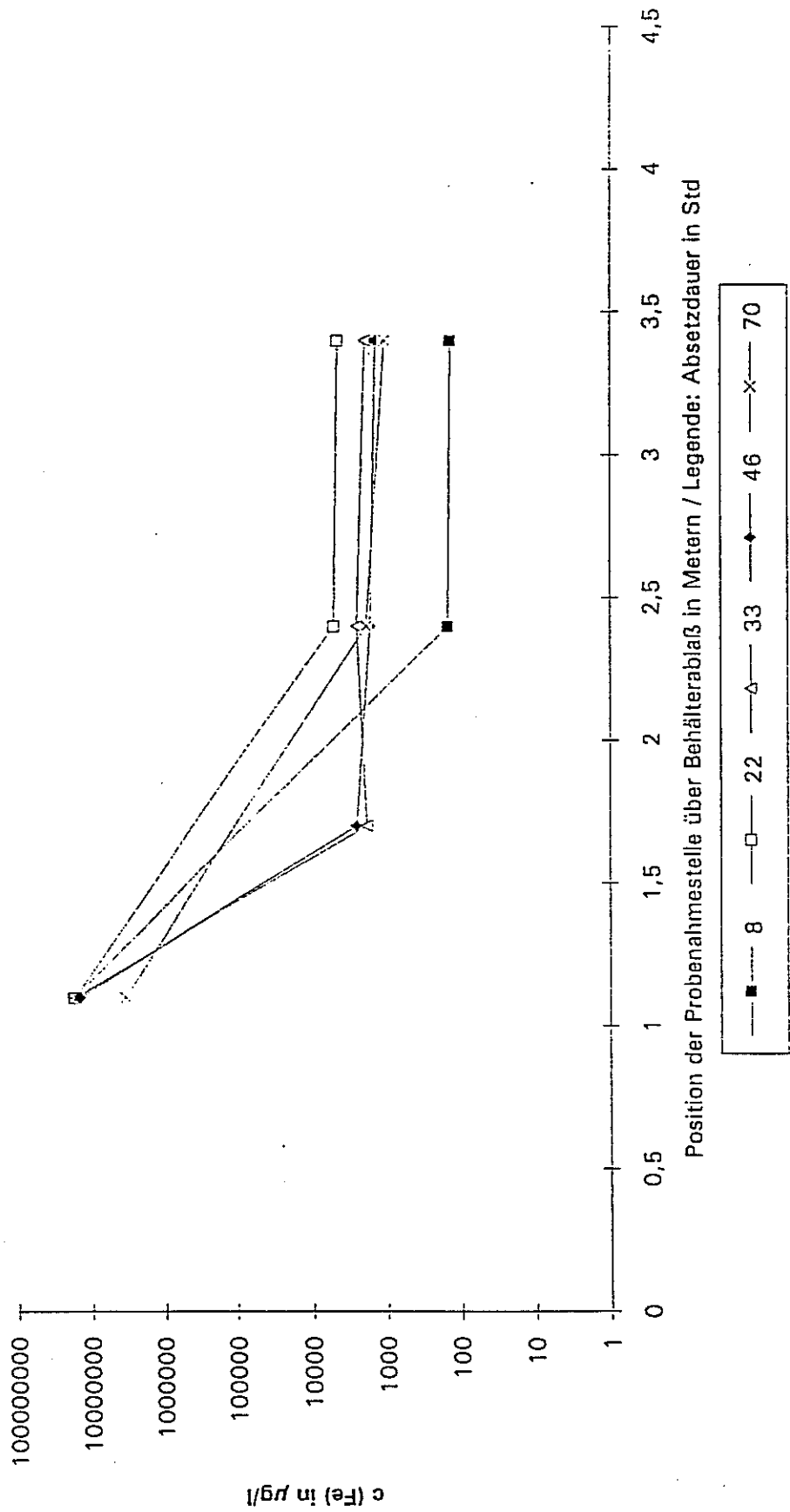


Abb. 6.9b Sedimentation des Filterspülwassers im Absetzbehälter. Arsengehalte in Abhängigkeit von der Absetzzeit und -tiefe. Versuch 3

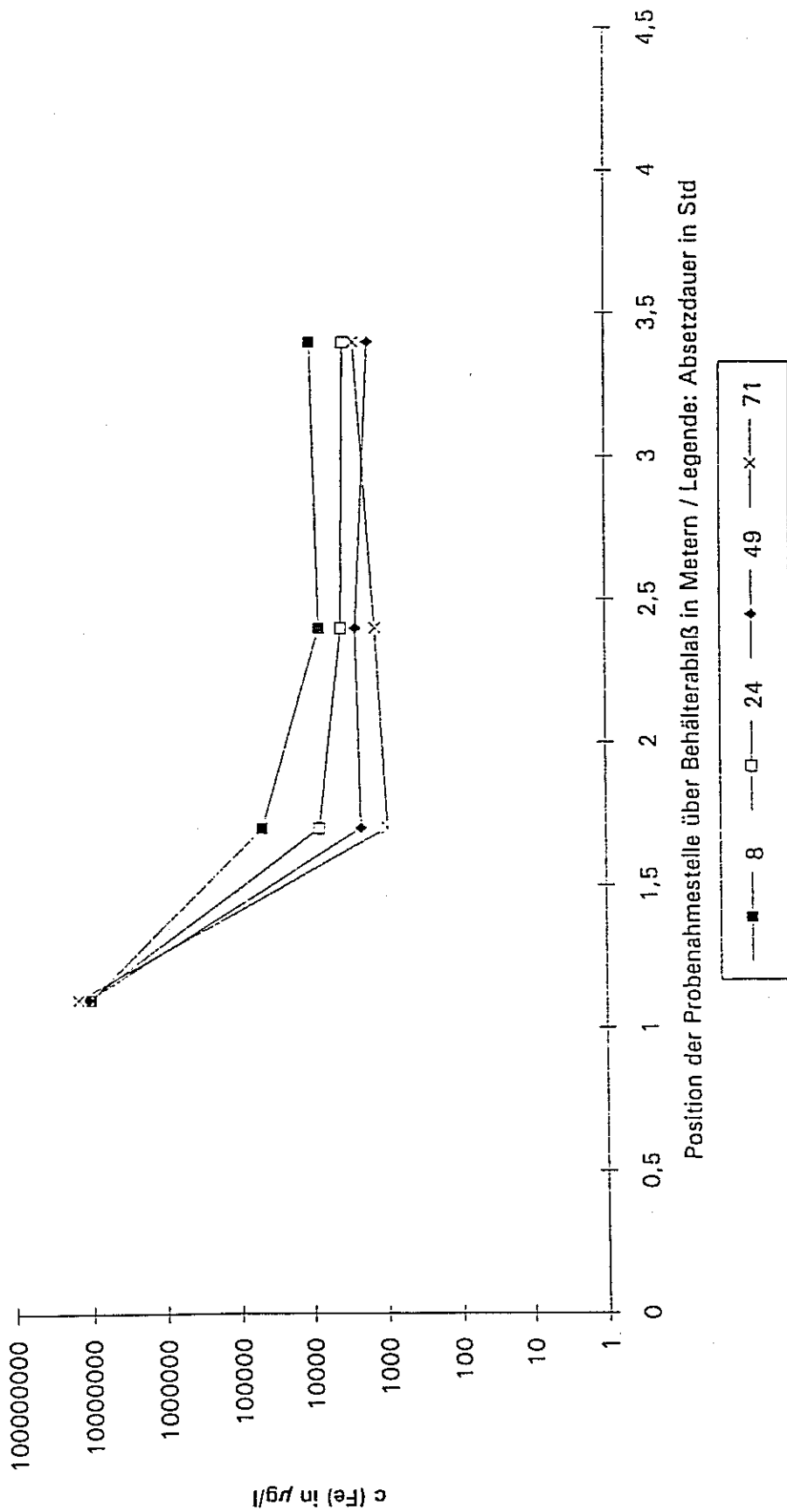


Abb. 6.10a Sedimentation des Filterspülwassers im Absetzbehälter. Eisengehalte in Abhängigkeit von der Absetzzeit und -tiefe. Versuch 4



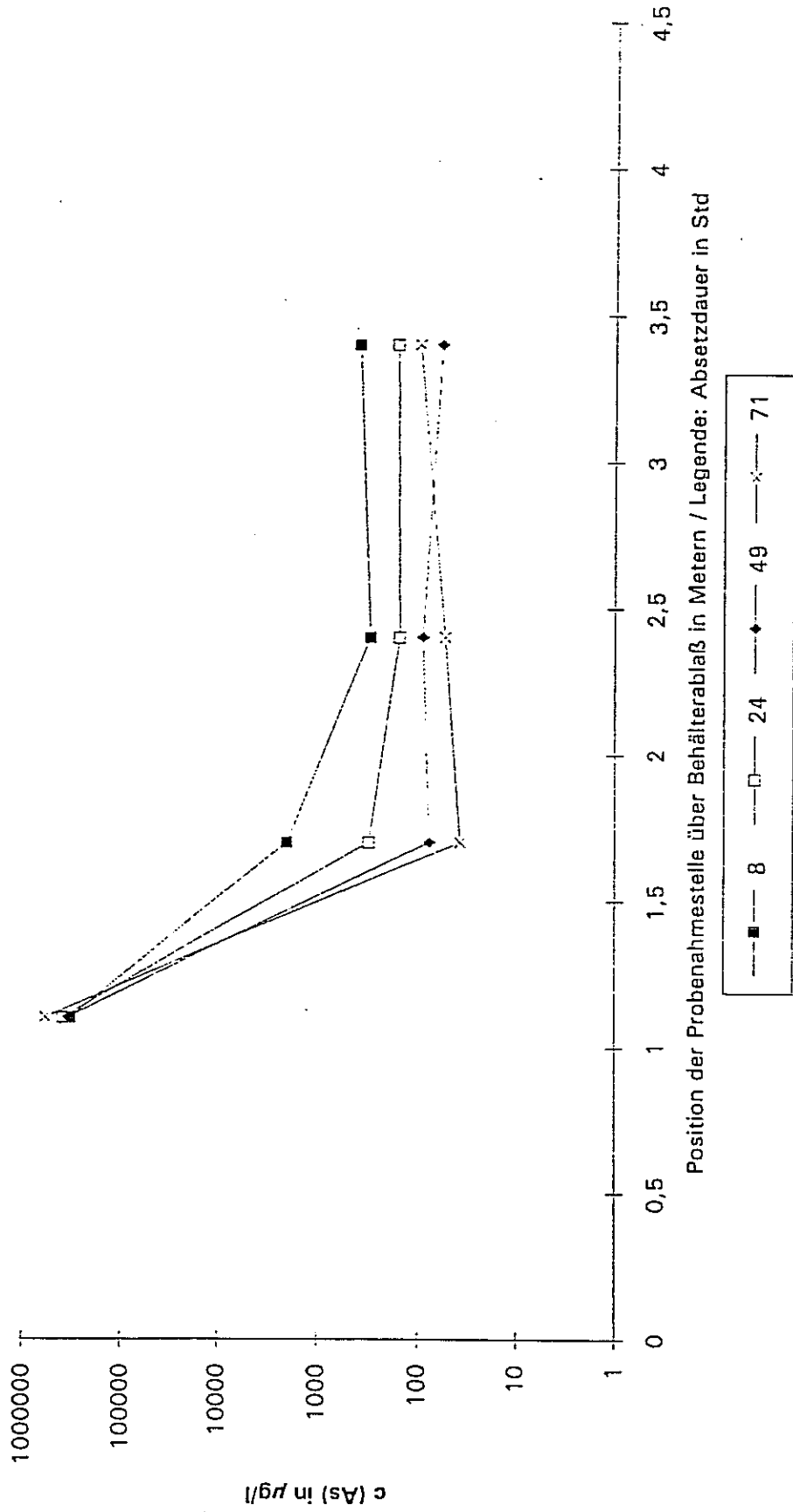


Abb. 6.10b Sedimentation des Filterspülwassers im Absetzbehälter. Arsengehalte in Abhängigkeit von der Absetzzeit und -tiefe. Versuch 4

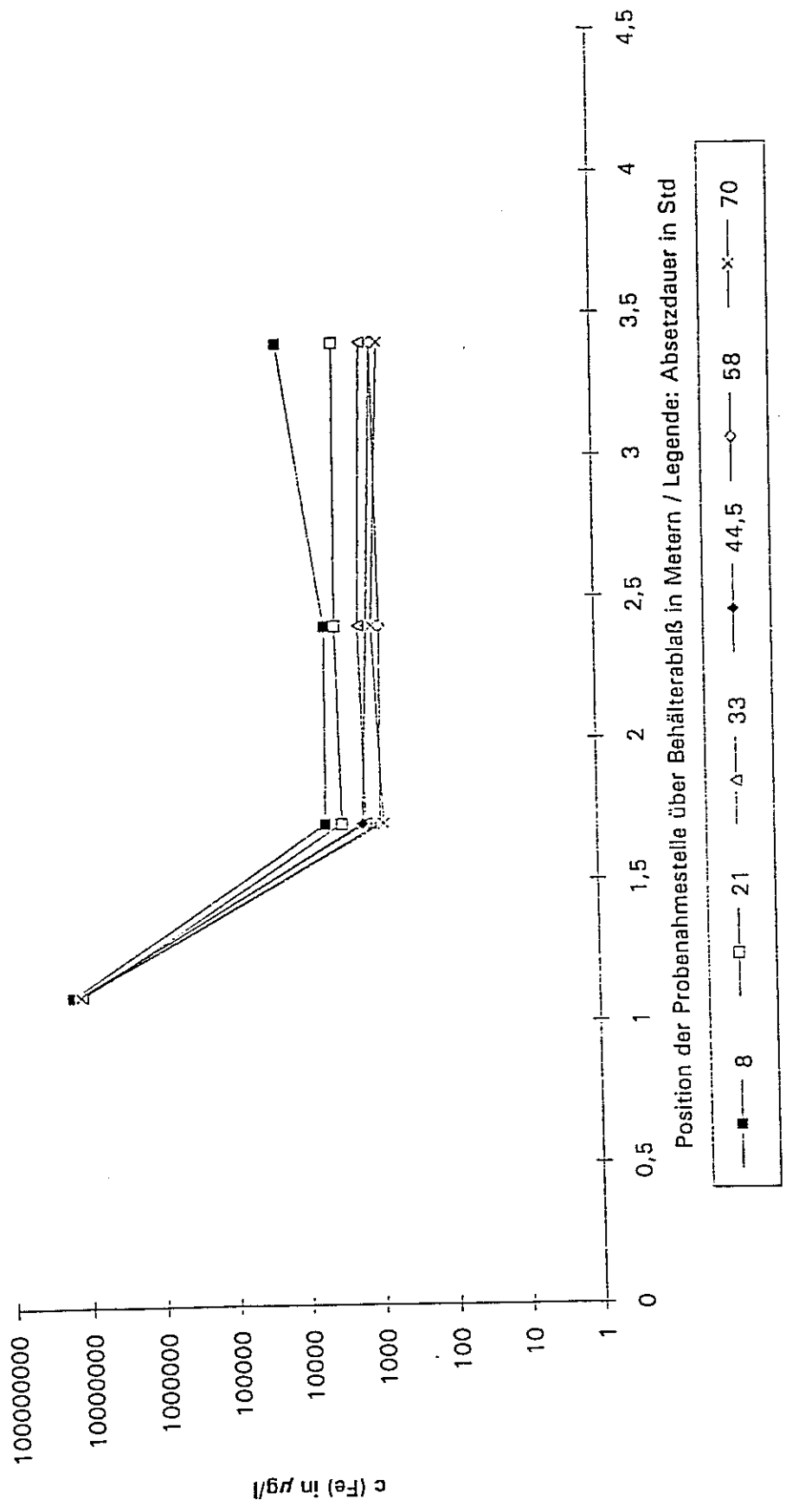


Abb. 6.11a Sedimentation des Filterspülwassers im Absetzbehälter. Eisengehalte in Abhängigkeit von der Absetzzeit und -tiefe. Versuch 5

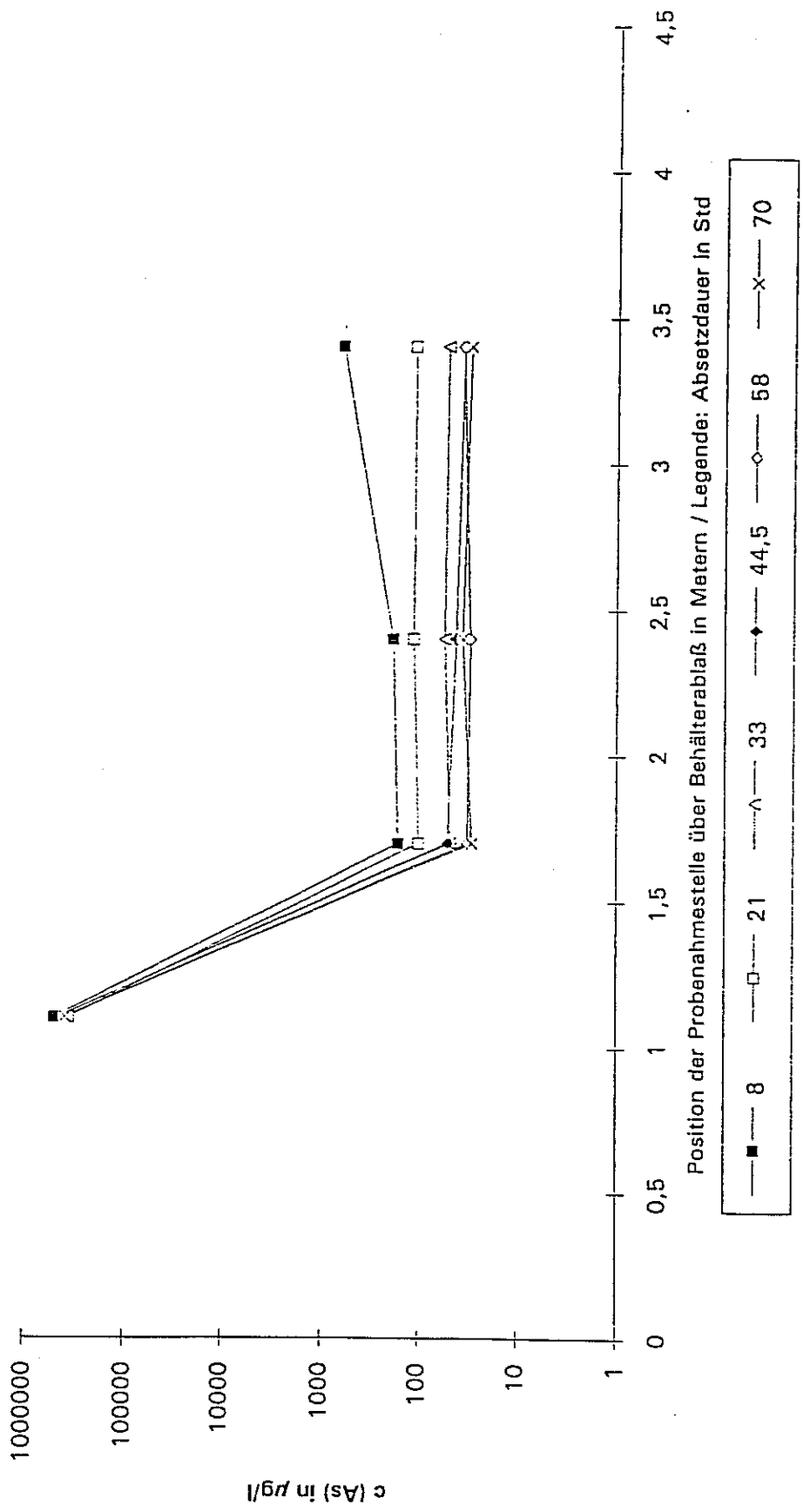


Abb. 6.11b Sedimentation des Filterspülwassers im Absetzbehälter. Arsengehalte in Abhängigkeit von der Absetzzeit und -tiefe. Versuch 5

## 6.2 Querstrom-Mikrofiltration und Kammerfilterpresse

Durch den Einsatz der Querstrom-Mikrofiltration sollte neben der Konzentrierung des Filterspülwassers als Vorstufe der Entwässerung durch Kammerfiltration die Eignung zur Rückgewinnung des Spülwassers als Rohwasser untersucht werden.

### Querstrom-Mikrofiltration

Die Untersuchungen wurden mit dem Dünnschlamm einer Filterspülung durchgeführt, der aus versuchstechnischen Gründen (Durchsatz Versuchsanlage 420 l/h) durch eine 3-tägige Sedimentation im Absetzbehälter auf ca. 0.1 % eingedickt wurde. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 6.12 dargestellt.

Absetzbehälter

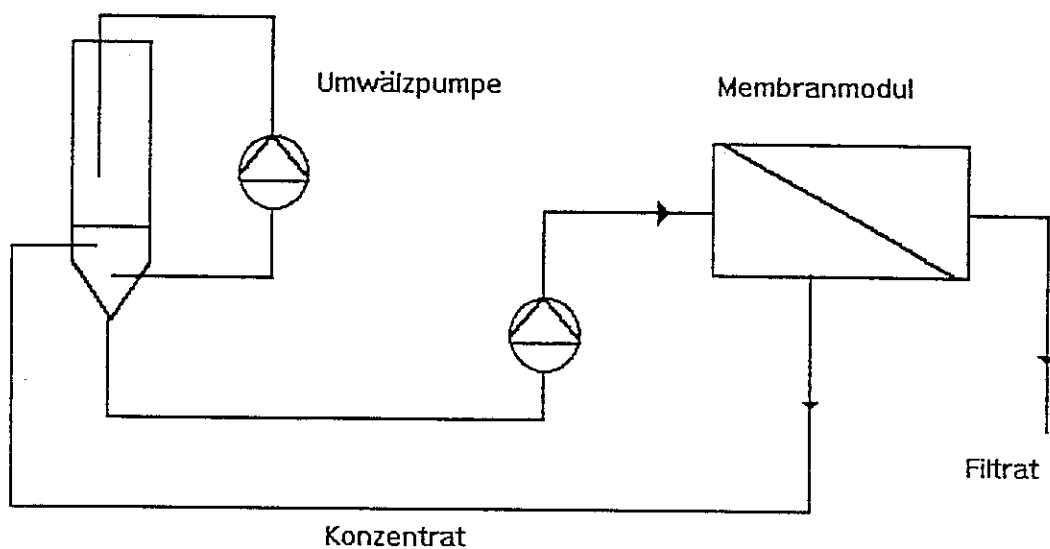


Abb. 6.12 Schema der halbtechnischen Querstrom-Mikrofiltrations-Anlage

Die Mikrofiltration erfolgte mit einer keramischen Membran aus hochreinem Alpha-Aluminiumoxid mit einer Porengröße von  $0.5 \mu\text{m}$ . Nach der Mikrofiltration hatte der Dünnschlamm einen Feststoffgehalt von ca. 3 %. Eine Bilanzierung des Versuches findet sich am Kapitelende.

In der Regel wird ein Feststoffgehalt von mindestens 5 % zur Entwässerung mittels Kammerfilterpresse angestrebt. Da geprüft werden sollte, ob sich das Verfahren zur Spülwasserrückgewinnung eignet, beschränkten sich die Untersuchungen auf die Filtratqualität. Das erzeugte Filtrat wurde nur stichprobenartig auf Arsen und Eisen sowie mikrobiologisch untersucht. In Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse der Untersuchungen des Filtrates der Querstrom-Mirkofiltration zusammengefaßt.

c(As) [µg/l]	c(Fe) [µg/l]	Mikrobiologischer Befund nach TrinkwV
6	50	Verdacht auf E.Coli/Coliforme Gesamtkeimzahl < 100 Keime/ml

Tab. 6.1 Ergebnisse der Filtratanalysen aus der Querstrom-Mikrofiltration.

Das Filtrat hat hinsichtlich der Arsenkonzentration Reinwasserqualität, die Eisenkonzentration liegt dagegen höher als im Filtrat des Quarzsandfilters der Trinkwasseraufbereitung. Die mikrobiologischen/hygienischen Befunde sind nicht sicher. Sie könnten durch die Probenahme (nicht ausreichendes Abflammen des Probenahmehahns) oder durch die fehlende Desinfektion der Filtratseite verursacht worden sein. Da die verwendete Porengröße der Membran keine Sterilität garantiert, muß von einer hygienischen Verunreinigung ausgegangen werden.

Zur Erzeugung eines Filtrates, das Trinkwasserqualität aufweist, müssen Membranen mit einer Porengröße kleiner 0.2 µm eingesetzt werden, wobei mit einem Leistungsrückgang der Anlage zu rechnen ist. Der Arsengrenzwert kann nur eingehalten werden, wenn der "Eisenschlupf" minimiert wird, da das Arsen an die Eisen(III)-hydroxidpartikel gebunden ist. Der Eisendurchbruch dürfte bei einer 0.2 µm-Membran etwas geringer sein. Eine Erhöhung der Arsenkonzentration durch Rücklösung ist auszuschließen, da durch den Mikrofiltrationsprozess der pH-Wert nicht beeinflusst wird.

## Kammerfilterpresse

Die Untersuchungen haben ergeben, daß die aufkonzentrierten Dünnschlämme prinzipiell durch eine Kammerfiltration soweit entwässert werden können, daß die Voraussetzungen zur Deponierung erfüllt sind.

Durch den Vorgang des Nachpressens bei einer Membran-Kammerfilterpresse wird ein Feststoffgehalt bis zu ca. 50 % erreicht. Bei den feindispersen Eisen(III)-hydroxid-schlämmen (Partikeldurchmesser < 2 µm) ist immer eine Vorkonditionierung erforderlich. Untersuchungen zur Oberflächenladung der Schlammpartikel haben ergeben, daß die Partikel schwach positiv geladen sind. Ein anionischer Polyelektrolyt ist deshalb zur Entstabilisierung und Aggregation der Teilchen am besten geeignet. Die Ergebnisse der Versuche mit der Membran-Kammerfilterpresse sind in Tabelle 6.2 zusammengefaßt.

<b>Input</b>		
Schlamm Feststoffgehalt Gew. %	c(Polyelektrolyt) mg/l	Filtertuch Code Nr.
7.2	280	211K
1.8	40	211K
6.6	350	211K
2.0	30	207K

<b>Output</b>			
Wassergehalt Presskuchen %	Dichte Presskuchen kg/l	c(As) Filtrat µg/l	c(Fe) Filtrat mg/l
56	1.55	n.b.	n.b.
54	1.55	240	5.4
55	1.55	n.b.	n.b.
55	1.55	36	0.7

Tab. 6.2 Input und Output der Versuche mit der Membran-Kammerfilterpresse. (Filtertuch: 207K feiner als 211K, Polyelektrolyt: Praestol 2505)

Eine Bilanzierung der Kammerfilterversuche findet sich am Ende des Kapitels. Die Qualität des Filtrats ist in erster Linie von der Feinheit der verwendeten Filtertücher abhängig. Mit dem Filtertuch 207K dürfte ein Filtrat zu gewinnen sein, das den Anforderungen des Anhang 31, RahmenabwasserVwV entspricht, während dies bei Verwendung des Filtertuches 211K nicht möglich ist.

Bilanzierung der Behandlungsschritte des Filterspülwassers  
(Filtration, Sedimentation, Querstrom-Mikrofiltration, Kammerfilterpressung)

1. Bilanz des Filtrationsprozesses

Rohwassermenge (zwischen zwei Filterspülungen)	:	1400 m <sup>3</sup>
Eisen(II)-Dosierung	:	1.5 mg/l Fe
Eisengehalt im Rohwasser	:	0.05 mg/l Fe
Eisengehalt im Reinwasser	:	0.02 mg/l Fe
Arsengehalt im Rohwasser	:	60 µg/l As
Arsengehalt im Reinwasser	:	5 µg/l As
Eisenflockenbelastung	:	36 µg As/mg Fe
Filterbelastung	:	2142 g Fe

2. Bilanz des Absetzvorganges

Filterspülwasser	:	15 m <sup>3</sup>
Eisengehalt im Spülwasser (auf Spülwasservolumen bezogen)	:	143 mg/l Fe
Eisengehalt im Klarwasser (ca. 70 h Absetzzeit)	:	1 mg/l Fe
Schlamm Speichervolumen	:	2.5 m <sup>3</sup>
Eisengehalt im Dünnschlamm	:	851 mg/l Fe

### 3. Bilanz der Querstrom-Mikrofiltration

(Porengröße 0.5 µm)

Dünnschlammvolumen	:	2.5 m <sup>3</sup>
Eisengehalt im Dünnschlamm (ca. 70 h Absetzzeit)	:	851 mg/l Fe
Filtratvolumen der Mikrofiltration	:	2.38 m <sup>3</sup>
Eisengehalt im Filtrat	:	0.05 mg/l Fe
Arsengehalt im Filtrat	:	6 µg/l As
Konzentratvolumen der Mikrofiltration	:	0.12 m <sup>3</sup>
Eisengehalt im Konzentrat	:	17.7 g/l Fe

### 4. Bilanz der Membran-Kammerfilterpressung

(Filtertuch 211K, Schlammkonditionierung mit Praestol 2505,  
aufkonzentrierter Dünnschlamm ca. 3.4 Gew.%)

Dünnschlammvolumen	:	77 l
Eisengehalt im Dünnschlamm	:	17.7 g/l Fe
Praestolzugabe (Konz. 1 g/l)	:	3.2 l
Dünnschlammvolumen (mit Praestol)	:	80.2 l
Eisengehalt im Dünnschlamm	:	17 mg/l Fe
Praestolgehalt im Dünnschlamm	:	40 mg/l

#### Filtrat

Filtratvolumen	:	76.4 l
Eisengehalt	:	5.4 mg/l Fe
Arsengehalt	:	0.24 mg/l As
Praestolgehalt	:	< NG mg/l

#### Filterkuchen

Wassergehalt	:	55.3 Gew.%
Dichte	:	1.55 g/cm <sup>3</sup>
Eisenkonzentration	:	354 g/l Fe
Eisenbeladung	:	41 µg As/mg Fe
Praestolkonzentration	:	1 g/l

#### Analyse des Filterkuchens

Einwaage	11.000 mg/l	100.0 %
m(H <sub>2</sub> O)	5.450 mg/l	49.5 %
m(Fe)	2.850 mg/l	25.9 %
m(As)	0.117 mg/l	1.1 %
m(Rest)	2.583 mg/l	23.5 %



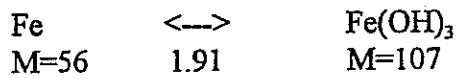
amorphes Eisenhydroxid als Fe(OH)<sub>3</sub>

$$\begin{array}{rcl} m(\text{Fe}) & + & m(\text{Rest}) = m(\text{Fe(OH)}_3) \\ 2.85 \text{ mg/l} & & 2.58 \text{ mg/l} \quad 5.43 \text{ mg/l} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} m(\text{Fe}) & * 1.91 & = m(\text{Fe(OH)}_3) \\ 2.85 \text{ mg/l} & * 1.91 & = 5.43 \text{ mg/l} \end{array}$$

Umrechnung Eisengehalt in Trockensubstanz (TS):

$$\text{TS (mg/l)} = c(\text{Fe}) \text{ (mg/l)} * 1.91$$



### 6.3 Elutionsverhalten entwässerter arsenbeladener Eisen(III)-hydroxid-schlämme

Für den festen, weitgehend wasserfreien und stark mit Arsen belasteten Schlamm ist die Verwertungsmöglichkeit beschränkt, so daß in der Regel die Entsorgung durch Deponierung sicherzustellen ist.

Die Anforderungen an die Deponierbarkeit werden durch die TA Abfall und TA Siedlungsabfall festgelegt. Hinsichtlich der Einordnung des arsenbelasteten Schlammes ist u.a. das Kriterium der Eluierbarkeit des Arsens von Bedeutung. Bei einer Deponierung auf die Deponieklasse I ("Bauschuttdeponie") darf der Arsengehalt des Eluats nicht mehr als 0.2 mg/l As, für die Deponieklasse II ("Hausmülldeponie") nicht mehr als 0.5 mg/l As und für die Sondermülldeponie (oberirdisch) nicht mehr als 1 mg/l As betragen.

Um die Beeinflussung des Abfallproduktes hinsichtlich einer möglichen Arsenremobilisierung im Deponiekörpermilieu abzuschätzen, wurden Eluierungsversuche durchgeführt. Da eine Untersuchung der Arsen-Remobilisierung wegen der Vielzahl und der Komplexität möglicher Reaktionen, die in realen Deponiekörpern ablaufen können, nicht erschöpfend sein kann, wurden nur der Einfluß des pH-Wertes und des Redoxpotentials untersucht.

Eine Absenkungen des pH-Wertes (Auflösung der Eisenflockungsprodukte) oder eine pH-Wertanhebung (Desorption des gebundenen Arsens) führen zu unerwünschter Remobilisierung des Arsens. Zur Arsenfreisetzung können zudem Reduktionsprozesse beitragen, die Eisen(III) zu Eisen(II) umwandeln, woraus eine Auflösung des festen Eisen(III)-hydroxids und eine Freisetzung des gebundenen Arsens resultieren. Möglich ist auch eine Freisetzung von Arsen(V) durch Reduktion zum Arsen(III), das aufgrund seiner deutlich schlechter ausgeprägten Affinität zur Eisen(III)-hydroxid-Oberfläche desorbiert wird.

Die Konzentrationen der wichtigsten Inhaltsstoffe des Preßkuchens der Kammerfilterpresse gehen aus Tabelle 6.3 hervor.

Glühverlust %	m(CaO) %	m(SiO <sub>2</sub> ) %	m(Mn) %	m(Fe) %	m(As) %	Beladung µg As/mg Fe
17.0	3.5	4.3	0.2	37.0	1.5	41

Tab. 6.3      Zusammensetzung des Filterkuchens der Kammerfilterpresse.  
(Die Angaben beziehen sich auf getrocknetes Material (105 °C),  
Analyse mit Röntgenfluoreszenzspektroskopie).

Die Elutionsversuche wurden mit einer Suspension aus 2 g Filterkuchen in 1 l Deionat durchgeführt, der Eisengehalt betrug 740 mg/l Fe, der Arsengehalt 30 mg/l As, Arsen(III) wurde nicht nachgewiesen. Zur Einstellung unterschiedlicher pH-Werte oder Reduktionsmittelkonzentrationen, wurden jeweils 40 ml der Suspension, mit den entsprechenden Reagenzien versetzt und 24 Stunden geschüttelt. Anschließend erfolgte eine Membranfiltration (Celluloseacetat, 0.45 µm Pore) zur Abtrennung des dispergierten Feststoffes. Die Filtrate wurden auf den Eisen- und Arsengehalt analysiert.

#### pH-Wertabhängigkeit der Elution

Die pH-Werteinstellung erfolgte durch die Zugabe von geringen Volumina (µl-Bereich) an Natronlauge oder Salzsäure, so daß Verdünnungsfehler vernachlässigt werden können. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 6.13 dargestellt.

#### Versuchsbedingungen zu Abb. 6.13

Eluierungslösung	: 1 l Deionat + 2 g Filterkuchen
pH-Wert	: 7.7 - 7.8
Eisengehalt	: 740 mg/l Fe
Arsengehalt	: 30 mg/l As
Elutionsdauer	: 24 Stunden
Filtration	: Cellulosenitratfilter; 0,45 µm Pore

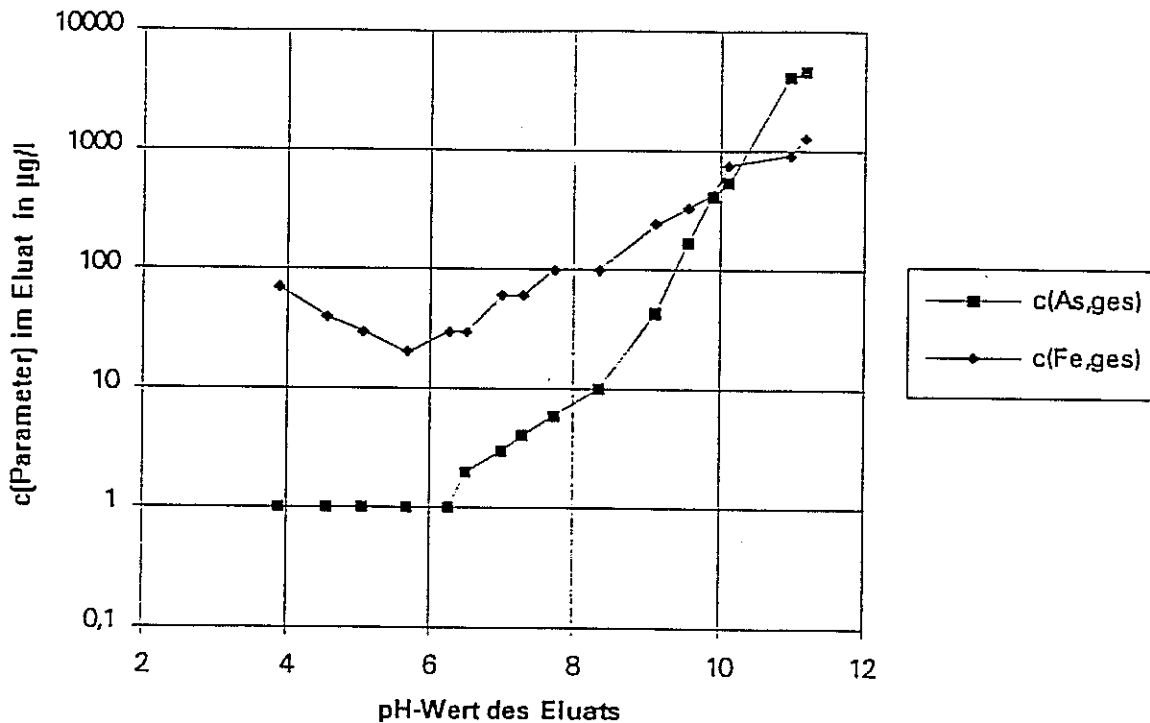


Abb. 6.13 pH-Wert-Abhängigkeit der Elution von entwässertem, arsenbeladenem Eisen(III)-hydroxidschlamm.

Der Verlauf der pH-Wertabhängigen Eisen-Eluatkurve läßt sich aus der Überlagerung von Lösungs- und Kolloidalisierungsprozessen erklären. Während bei tiefen pH-Werten die Löslichkeit des Eisen(III)-hydroxids zu den erhöhten Eisenwerten führt, können die hohen Eisenkonzentrationen bei hohen pH-Werten durch Lösungsprozesse allein nicht erklären. Selbst bei einem pH-Wert von 11 können nach Gleichgewichtsberechnungen nur ca. 200 µg/l Fe durch Lösungsreaktionen erklärt werden (s. Abb. 2.1, Kapitel 2). In diesem pH-Wertbereich werden aber die suspendierten Teilchen durch Adsorption von Hydroxylionen an der Oberfläche negativ aufgeladen und dadurch kolloidal stabilisiert. Anfänglich agglomerierte Teilchen stoßen sich jetzt aufgrund der gleichnamigen Oberflächenladung gegenseitig ab, was zu einer Verkleinerung der Teilchendurchmesser führt. Teilchen mit einem Durchmesser kleiner 0,45 µm (Membranfiltration) passieren den Filter, verbleiben in der Elutionslösung und führen zu den erhöhten Eisenkonzentrationen.

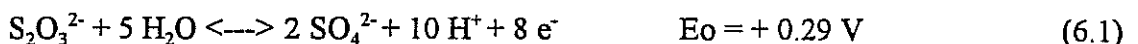
Für den steilen Anstieg der Arsenkonzentration mit zunehmendem pH-Wert sind vorwiegend Adsorptions- und Desorptionsprozesse des Arsen(V) verantwortlich und nicht die Auflösung oder Kolloidalisierung des Eisen(III)-hydroxids. Durch eine pH-Wertanhebung nimmt die Zahl der Arsen(V)-Anlagerungsplätze ab, wodurch Arsen desorbiert wird. Der Anteil des Arsens, der durch Auflösungsprozesse ins Eluat gelangen kann, lässt sich mit Hilfe der pH-Wertabhängigkeit der Arsenbeladung abgeschätzen, nach Tabelle 6.3 transportieren 1 mg Eisen als Feststoff 41 µg Arsen. Die erhaltenen Ergebnisse stehen im Einklang mit den Aussagen von Kapitel 3.1.

Bei einem pH-Wert der Eisen(III)-hydroxidsuspension von ca. 8 liegt die Arsenkonzentration mit kleiner 10 µg/l As deutlich unter dem Eluierungswert der TA-Siedlungsabfall von 0.2 mg/l As. Diese Konzentration wird erst bei einem pH-Wert von ca. 10 überschritten. Diese hohen pH-Werte dürften auf einer Hausmülldeponie kaum auftreten. Eine gemeinsame Ablagerung mit carbonat- oder zementhaltigen Abfällen ist jedoch unbedingt zu vermeiden.

#### Einfluss von Reduktionsmitteln auf die Elution

Zur Simulation der reduzierenden Verhältnisse im Deponiekörper wurden die Reduktionsmittel Thiosulfat und Sulfit gewählt, da beide in der Lage sind, sowohl Arsen(V) als auch Eisen(III) zu reduzieren. Die Reduktionskraft dieser Chemikalien geht aus den zugehörigen Redoxhalbpotentialen hervor (s. Gleichungen 6.1 bis 6.4).

Redox-Halbreaktion des Redoxpaares Thiosulfat/Sulfat gegenüber starken Oxidationsmitteln (z.B. Chlor)



Redox-Halbreaktion des Redoxpaares Thiosulfat/Sulfat gegenüber schwachen Oxidationsmitteln (z.B. Jod)



Redox-Halbreaktion des Redoxpaares Sulfit/Sulfat in saurer Lösung



Redox-Halbreaktion des Redoxpaares Sulfit/Sulfat in alkalischer Lösung



Die Einstellung der gewünschten Chemikalienkonzentrationen erfolgte durch die Zugabe von geringen Volumina ( $\mu\text{l}$ -Bereich) der entsprechenden Lösungen, so daß Verdünnungsfehler vernachlässigt werden können. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 6.14 dargestellt.

Versuchsbedingungen zu Abb. 6.14

Eluierungslösung	: 1 l Deionat + 2 g Filterkuchen
pH-Wert	: 7.7 - 7.8
Eisengehalt	: 740 mg/l Fe
Arsengehalt	: 30 mg/l As
Elutionsdauer	: 24 Stunden
Filtration	: Cellulosenitratfilter, 0,45 $\mu\text{m}$ Pore

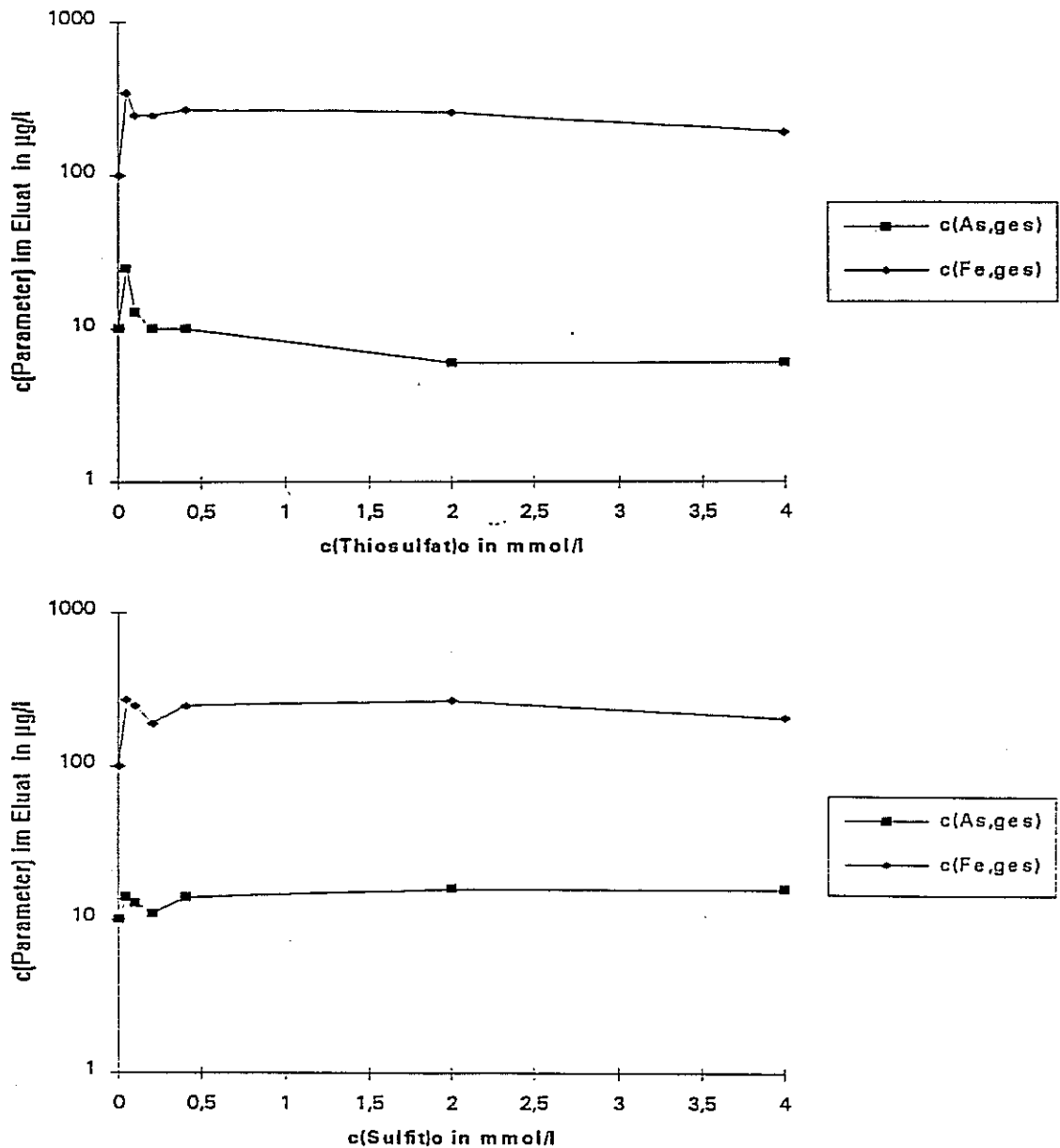


Abb. 6.14 Einfluß zweier Reduktionsmittel auf die Elution von entwässertem, arsenbeladenem Eisen(III)-hydroxidschlamm.  
 oben : Reduktionsmittel Thiosulfat  
 unten : Reduktionsmittel Sulfit

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß gravierende Auswirkungen auf das Elutionsverhalten des vorliegenden Feststoffs durch die Einwirkung beider Reduktionsmittel auch in relativ hohen Konzentrationen bei dem untersuchten pH-Wert nicht zu erwarten sind. Allgemeingültige Aussagen z.B. zur pH-Wertabhängigen Wirkung dieser oder anderer Reduktionsmittel können jedoch aus diesen exemplarischen Experimenten nicht abgeleitet werden.

## 6.4 Zusammenfassung

Die Sedimentationseigenschaften der Filterspülwässer werden durch das Partikelspektrum bestimmt. Veränderungen im Aufbereitungsprozeß können Auswirkungen auf die Partikel und damit auf das Absetzverhalten der erzeugten Filterschlämme haben. Verschiebungen des Partikelspektrums zu kleineren Durchmessern erfordern längere Absetzzeiten. Bei der Bemessung von Absetzbehältern ist daher davon auszugehen, daß das gesamte Filterspülwasser aufzufangen ist.

Die Mikrofiltration ist in seinen Steuer- und Anpassungsmöglichkeiten dem reinen Absetzverfahren überlegen und im Hinblick auf eine wechselnde Filterspülwasserqualität betriebssicherer. Solange die Partikel die definierte Membranporengröße überschreiten werden sie zuverlässig abgetrennt. Durch die Betriebsweise läßt sich ein gleichbleibendes Schlammkonzentrat erzeugen. Das anfallende Filtrat kann (Membranporengröße  $< 0.2 \mu\text{m}$ ) Trinkwasserqualität haben, wobei zur hygienischen Beschaffenheit noch Untersuchungsbedarf besteht. Die Werte des Anhang 31 der Rahmenabwasserverwaltungsvorschrift werden eingehalten, so daß eine Entsorgung des Filtrates durch Direkt- oder Indirekteinleitung möglich ist.

Die Deponierbarkeit der arsenbeladener Eisen(III)-hydroxid-schlämme kann hinsichtlich des Feststoffgehaltes durch den Einsatz einer Kammerfilterpresse gewährleistet werden. Es sind Feststoffgehalte bis zu 50 % möglich (Membran-Kammerfilterpresse). Die Filtratqualität läßt sich über die Wahl der Filtertücher beeinflussen. Entwässerbar sind mit diesem Konzept Schlämme mit einem Feststoffgehalt von mindestens 2 %, deshalb müssen die Filterspülschlämme einer vorgeschalteten Konzentrierung unterzogen werden, zusätzlich ist eine Polyelektrolyt-Konditionierung erforderlich. Je höher der Feststoffgehalt des Dünnschlammes desto leistungsfähiger ist die Entwässerung durch die Kammerfilterpresse. Die Vorkonzentrierung des Dünnschlammes kann nach den vorliegenden Ergebnissen durch Sedimentation (Klärbehälter) oder Mikrofiltration erreicht werden. Neben dem Trockensubstanzgehalt wird die Deponierbarkeit der entwässerten Schlämme durch das Eluierungsverhalten bestimmt. Zur Abschätzung und Beurteilung der Arsenfreisetzung im Deponiekörper wurden der Einfluß von pH-Wert und Reduktionsmilieu untersucht. Nach diesen lediglich sondierenden Untersuchungen ist festzuhalten, daß der pH-Wert auf das Elutionsverhalten des ar-



senbeladenen Eisen(III)-hydroxids einen entscheidenden Einfluß hat. Eine Deponierung zusammen mit alkalischen Substanzen ist zu vermeiden, während z.B. die Versauerungsphase einer Deponie kaum negative Auswirkungen durch Auflösungsprozesse haben dürfte. Solange der pH-Wert nicht unter 4 fällt, sind im Gegenteil Verbesserungen der adsorptiven Arsen(V)-Bindung zu erwarten.



## 7 ZUSAMMENFASSUNG UND FAZIT

Das Flockungsverfahren mit Eisensalzen zur Arsenentfernung ist für Grundwasserwerke kleiner bis mittlerer Betriebsgröße geeignet, da es an die gegebenen Verhältnisse individuell angepaßt werden kann und im Fall der Nachrüstung sich gut in die vorhandenen Aufbereitungsverfahren integrieren läßt.

Der am 1.1.1996 in Kraft tretende Grenzwert für Arsen im Trinkwasser von 10 µg/l Arsen kann durch die Hintereinanderschaltung einer Arsen(III)-Oxidationsstufe, einer Arsen(V)-Bindungsstufe (Flockung) und einer Filtrationsstufe sicher eingehalten werden. Die Arsenentfernung erfolgt durch eine Adsorption an festem Eisen(III)-hydroxid, das durch Ausfällung bzw. Flockung mit Eisen(III)- oder Eisen(II)-Salzen mit Sauerstoffoxidation erzeugt wird. Auf den Einsatz einer Oxidationsstufe kann verzichtet werden, wenn im aufzubereitenden Rohwasser nur Arsen(V) enthalten ist.

Besonders geeignete Arsen(III)-Oxidationsmittel sind Kaliumpermanganat und Braunsteinbelegter Quarzsand, der in herkömmlichen Entmanganungsfiltern gebildet wird. Bei der Wahl der Oxidationsmittel sind vor allem die Eisen(II)- und Mangan(II)-Ionen zu berücksichtigen, da sie als Konkurrenzstoffe zur Arsen(III)-Oxidation wirken.

Die Eisensalz-Flockungsverfahren sind besonders vorteilhaft in Hinsicht auf eine Integration und Nachrüstung in bestehende Wasserwerke, da die vorhandenen Aggregate (Kaskade, Oxidator, Filter) weiterverwendet werden können. Die Flockungsstufe läßt sich flexibel an eine vorgeschaltete Arsen(III)-Oxidation anpassen, so daß auch schwierige Rohwassermatrixen (Bildung feindisperser Reaktionsprodukte in der Oxidationsstufe) beherrscht werden können.

Die Minimierung der anfallenden Aufbereitungsrückstände (Filterspülwasser, Schlamm) ist durch den Einsatz der optimalen Flockungsmittelmenge zu erreichen, die von der Rohwasserbeschaffenheit abhängig ist. Insbesondere die Wasserinhaltsstoffe Orthophosphat und Hydrogencarbonat führen durch ihr Konkurrenzverhalten zum Arsen(V) zu einer deutlichen

Erhöhungen der erforderlichen Flockungsmitteldosierungen. Eine weitere wichtige Größe ist der pH-Wert. Bei pH-Werten größer 8 verschlechtert sich die Arsen(V)-Bindungskapazität der Eisensalze so stark, daß unverhältnismäßig hohe Dosiermengen zur Arseneliminierung notwendig werden. Bei den untersuchten Rohwässern war eine Eisendosis bis zu 2 mg/l Fe ausreichend, um den Arsengrenzwert sicher zu unterschreiten.

Neben der Arsen(V)-Bindungskapazität wird auch die Flockenbildung (Partikelgrößenverteilung) durch die Rohwasserqualität beeinflusst. Besonders Rohwasser mit feindispersen Trübstoffen können das Partikelspektrum zu kleineren Partikelgrößen verschieben, was u. a. zu einer schlechten Filterschärfe und einer unbefriedigenden Filterkapazität und damit Filterlaufzeit führen kann. Die Auslegung der Filtrationsstufe zur Abtrennung der arsenbeladenen Partikel (gute Filterschärfe bei gleichzeitig großer Filterkapazität) entscheidet letztendlich über die Einsatzmöglichkeiten und die Leistungsfähigkeit des Aufbereitungskonzeptes. Nur wenn das Verhältnis von Filterspülwassermenge zu aufbereitetem Rohwasser klein gehalten werden kann, ist eine betriebswirtschaftliche Arsenentfernung durch eine Flockung gegeben.

Die Zusammenhänge zwischen Verfahrenstechnik und Rohwasserqualität sind in den Tabellen 5.1, 5.2 und 5.4 zusammengefaßt.

In Tabelle 5.4 wird insbesondere auf die Auswahl geeigneter Filterkonzepte eingegangen. Die Filtration der arsenbeladenen partikulären Reaktionsprodukte stellen den wichtigsten Verfahrensschritt einer Arsenentfernung dar. Bei Neuplanungen von Flockungsfiltrationsanlagen zur Arsenentfernung ist der Einsatz von Zweischichtfiltern vorzusehen (Anthrazitkohle: Körnung 1.4 - 2.5 mm, Quarzsand: Körnung 0.71 - 1.24 mm, Schichthöhe je 1 m, Filtergeschwindigkeit 12 m/h). Die Integration herkömmlicher Einschichtquarzsandfilter (Körnung 1 - 2 mm) in ein Aufbereitungskonzept bleibt auf die Fälle beschränkt, bei denen eine Enteisung zur Arsen(V)-Bindung genutzt werden kann. Die maximale Eisen(II)-Dosierung darf 2 mg/l Fe nicht überschreiten.

Mit Hilfe der an drei repräsentativen Rohwässern erarbeiteten Ergebnisse ist für den Großteil arsenbelasteter Grundwässer die Festlegung des Verfahrenskonzeptes möglich. Die

wesentlichen Konkurrenzeffekte, die in verschiedenen Rohwassermatrizes zu erwarten sind, können durch die vorliegenden Ergebnisse abgeschätzt werden. Eine Abwägung verschiedener Verfahrensvarianten wird dadurch ermöglicht.

Grundlage für eine Verfahrensauswahl ist die Rohwasseranalyse, mit der für eine Arsenentfernung relevanten Rohwasserinhaltsstoffe: Arsen(III), Arsen(V), Hydrogencarbonat, Orthophosphat, Eisen(II), Mangan(II) und Trübstoffe. Aufgrund der komplexen Wechselwirkungen der Wasserinhaltsstoffe ist es u.U. notwendig, die Entscheidung für ein Aufbereitungskonzept zur Arsen(III)-Oxidation und Arsen(V)-Bindung durch Voruntersuchungen mit dem aufzubereitenden Rohwasser abzusichern. Das gilt besonders für die Ermittlung der optimalen Dosiermengen an Oxidations- bzw. Flockungsmitteln.

Die günstigsten Bedingungen für eine Arsenentfernung liegen bei Rohwässern vor, die nur Arsen(V) enthalten. In diesem Fall kann die Arsenentfernung durch den Einsatz einer herkömmlichen Enteisungsanlage erreicht werden, wobei noch eine für die Arsen(V)-Bindung ausreichende Menge an Eisen(II) dosiert werden muß. Sind neben Arsen(V) noch Trübstoffe zu entfernen oder liegt ein signifikanter Anteil als Arsen(III) vor, wird das Aufbereitungskonzept komplexer.

Neben der Rohwasseranalyse ist die Kenntnis der Leistungsfähigkeit der vorhandenen Aufbereitungsanlage wichtig, z.B. die Untersuchung des Filtermaterials auf oxidative Eigenschaften, falls Arsen(III) im Rohwasser vorhanden ist. Die labortechnischen Untersuchungsmethoden zur Arsen(III)-Oxidation und Arsen(V)-Bindung können dabei wertvolle Dienste leisten. Eine exakte Filterauslegung ist jedoch nur durch halbtechnische Filterversuche vor Ort möglich.

Die abschließende Optimierung des Filterbetriebes muß im Großmaßstab erfolgen (z.B. Zeitpunkt der Filterspülung), jede neu gebaute oder umgestaltete Großanlage zur Arsenentfernung muß eingefahren und optimiert werden.

Dem bei der Aufbereitung arsenhaltiger Wässer anfallenden Abwasser und Abfall ist erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken und die Entsorgung sicherzustellen. Es hat sich gezeigt, daß

die anfallenden Spülwässer in der Regel durch den Einsatz konventioneller Sedimentationsverfahren behandelt werden können, wenn Absetzzeiten von mindestens 3 Tagen realisierbar sind. Das Klarwasser kann in der Regel in die Kanalisation oder Vorfluter entsorgt werden. Der verbleibende Dünnschlamm muß durch den Einsatz von z.B. Kammerfilterpressen soweit entwässert werden, daß eine Deponierung möglich wird. Die arsenbeladenen Eisen(III)-hydroxidschlämme können nach den aktuell geltenden Bestimmungen in der Regel auf Hausmülldeponien verbracht werden. Die gemeinsame Ablagerung mit alkalischen Abfällen ist zu vermeiden, um eine Arsen(V)-Desorptionen zu verhindern.

## 8 LITERATUR

(1) Donat, J., Kraus, H.-J., Merkl, G.: 1988  
Arsen- und Eisenentfernung aus Tiefengrundwasser. Schlußbericht für das Bayerische Landesamt für Wasserwirtschaft zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben "Arsen- und Eisenentfernung aus Tiefengrundwasser". Lehrstuhl und Prüfamnt für Wassergütwirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Technische Universität München.

(2) Merkl, G.: 1990  
Arsenentfernung aus Tiefengrundwässern - Erfahrungen bei kleinen Wasserwerken. In: Berichte aus Wassergütwirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Technische Universität München, Nr. 100, S. 433 - 467.

(3) Merkl, G.: 1991  
Erfahrungen bei der Arsenentfernung aus Tiefengrundwässern mittels Fällungstechnik. In: Wasseraufbereitung bei kleinen Wasserwerken. Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Technische Universität München, Nr. 107, S. 59 - 91.

(4) Smith, M.S., Martell, A.E.: 1976  
Critical stability constants. Volume 4. Plenum Press. New York and London.

(5) Eberle, S.E., Palmer, W.: 1986  
Über die Partikelgrößenverteilung und die Löslichkeit des Eisen(III) im Rheinwasser. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 19, 213 -218.

(6) Stumm, W., Sigg, L.: 1979  
Kolloidchemische Grundlagen der Phosphoreliminierung in Fällung, Flockung und Filtration. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 12, 73 - 83

(7) Stumm, W., Morgan, J.J.: 1981  
Aquatic chemistry, An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. Zweite Auflage. John Wiley and sons, Inc., New York.

(8) Trinkwasserverordnung - TrinkwV.: 1990  
Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe. Bundesgesetzblatt I, S. 2613 ff, 12. Dezember 1990.

(9) Böckelen, A., Nießner, R.: 1992  
Removal of arsenic from mineral water.  
Vom Wasser, 78, S. 355 - 362.

(10) Eineisung und Entmanganung durch Schnellfiltration.  
Materialien Nr. 13, August 1992.  
Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft.

(11) Allgemeine Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das  
Einleiten von Abwasser in Gewässer - Rahmen-AbwasserVwV.  
Anhang 31: Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung.  
Bundesanzeiger Nr. 27, S. 1027, 1994.