

GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG

**Entwicklung eines umweltentlastenden Verfahrens  
zur Regeneration von arsenbelasteten Adsorptionsgranulaten  
aus der Trinkwasseraufbereitung als Voraussetzung für eine Wieder-  
verwendung der gebrauchten Materialien**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem **Az: 33531/01**  
von der **Deutschen Bundesstiftung Umwelt**


von

Dr.-Ing. Carsten Bahr und Leon Litau (Staatl. gepr. Biotechniker)

in Kooperation mit der  
Technische Universität Berlin - Institut für Technischen Umweltschutz  
Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel, M. Sc. Luisa Rabe und Dipl.-Ing. Cornelia Genz

Osnabrück, Februar 2019



06/02		<b>Projektkennblatt</b> der <b>Deutschen Bundesstiftung Umwelt</b>			
Az	<b>33531/01</b>	Referat	<b>23</b>	Fördersumme	<b>117.634,00 EUR</b>
<b>Antragstitel</b>		<b>Entwicklung eines umweltentlastenden Verfahrens zur Regeneration von arsenbelasteten Adsorptionsgranulaten aus der Trinkwasseraufbereitung als Voraussetzung für eine Wiederverwendung der gebrauchten Materialien („GEH-REG“)</b>			
<b>Stichworte</b>		Verfahren, Verfahrenstechnik/Prozesse, Wasser/Gewässer, Abfall, Trinkwasser			
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
<b>18 Monate</b>		<b>08.05.2017</b>		<b>07.11.2018</b>	
				Projektphase(n)	
				<b>1</b>	
Zwischenberichte		- / -			
<b>Bewilligungsempfänger</b>				Tel 0541-122009	
GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG				Fax 0541-1811990	
Adolf-Köhne-Straße 4				Projektleitung	
49090 Osnabrück				Dr.-Ing. Carsten Bahr	
				Bearbeiter	
				Dr.-Ing. Carsten Bahr	
				Leon Litau	
<b>Kooperationspartner</b>					
Technische Universität Berlin					
Institut für Technischen Umweltschutz, Fachgebiet Wasserreinhaltung					
Straße des 17. Juni 135					
10623 Berlin					
Bearbeiter: Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel, M. Sc. Luisa Rabe, Dipl.-Ing. Cornelia Genz					
<b>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens</b>					
Eisenhydroxidgranulate werden seit Jahren weltweit erfolgreich zur Entfernung von Arsen aus Trinkwasser eingesetzt. Das Adsorptionsmaterial wird nach Erreichen seiner Aufnahmekapazität als Sonderabfall entsorgt und durch frisches Granulat ersetzt. Eine erfolgreiche Wiederverwendung des erschöpften Eisenhydroxids kann somit zu einer Entlastung der Umwelt beitragen. Ziel des Vorhabens „GEH-REG“ war die Entwicklung eines Verfahrens zur Regeneration von arsenbelasteten Eisenhydroxidgranulaten aus der Trinkwasseraufbereitung mit anschließendem Test im Technikumsmaßstab.					
<b>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</b>					
Im ersten Schritt wurden Materialproben des Produkts GEH® (Granuliertes Eisenhydroxid) aus insgesamt 8 Wasserwerken in Deutschland, Frankreich und Italien entnommen und charakterisiert. Daraufhin wurden mit diesen Proben im Labormaßstab detaillierte Schüttel- und Säulenversuche zur Untersuchung verschiedener Methoden der Arsendesorption durchgeführt und bewertet. Nach erfolgter Desorption wurden die Materialeigenschaften und die Wiederbeladungskapazität des regenerierten Granulats ermittelt. Des Weiteren wurde ein Verfahren zur Nachbehandlung der Regeneratlösungen entwickelt, bei dem Arsen und andere Zielstoffe vollständig ausgefällt werden. Die Erkenntnisse der Laborversuche wurden auf den Technikumsmaßstab übertragen und anhand einer Anlage zur Regeneration von 10 kg GEH erfolgreich getestet. Im Abschluss wurde das Verfahren hinsichtlich seiner Umweltentlastung (Ressourceneinsparung und Abfallminimierung) und seiner Wirtschaftlichkeit geprüft.					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <a href="http://www.dbu.de">http://www.dbu.de</a>					

### ***Ergebnisse und Diskussion***

Die Materialanalysen der GEH-Proben aus den Wasserwerken zeigten, dass die Arsenbeladungen im Bereich von 0,5 bis 5 g/kg lagen und dass alle Proben eine zusätzliche, hohe Beladung der Stoffe Phosphat, Silikat und Vanadium aufwiesen. Da diese Substanzen vergleichbar gut wie Arsen am GEH adsorbieren, mussten sie bei der Regeneration mitbetrachtet werden.

Die Laborversuche zur Verfahrensentwicklung ergaben, dass sich für die Desorption des Arsens und der anderen Zielstoffe eine einmolare Natronlauge als wirksam erwies. Die Lauge wurde mit einem geringen Durchfluss im Gegenstrom durch das GEH-Adsorberbett gepumpt und der wesentliche Teil des maximal desorbierbaren Anteils des Arsens konnte mit einer Gesamtmenge von 5 Bettvolumina Natronlauge eluiert werden. Die Untersuchungen zeigten aber, dass der Desorptionserfolg bei allen Versuchen bei maximal 50-60 % lag und somit eine vollständige Desorption des Arsens für keine der untersuchten GEH-Proben möglich war. Der Grund hierfür lag darin, dass das Arsen und die anderen Zielstoffe aufgrund der zum Teil mehrjährigen Standzeit des Granulats im Wasserwerk sehr tief in die Kornporen eingedrungen waren und somit teilweise irreversible gebunden sind. Eine Herauslösung des Arsens war ohne Zerstörung der GEH-Kornstruktur nicht möglich. Die Aufarbeitung der gebrauchten Regeneratlösung konnte durch Fällung mit 300 mmol/L Calciumchlorid erfolgreich durchgeführt werden, wobei eine Entfernung der Zielstoffe aus der Natronlauge von über 90 % erreicht wurde. Eine Wiederverwendung der aufbereiteten Natronlauge war möglich.

Die Übertragung des Verfahrens auf den Technikumsmaßstab war erfolgreich möglich. Die Tests bestätigten weitgehend die Ergebnisse aus dem Labor: Auch nach weiterer Optimierung der Verfahrensführung war die Desorption des Arsens nur maximal zur Hälfte möglich. Die resultierende Schlammmenge aus der Regeneratbehandlung betrug etwa 50 kg Feststoff je Tonne regeneriertem GEH®, was im Vergleich zur Entsorgung des gesamten erschöpften GEH Material einer Reduzierung der Abfallmenge von 95 % entsprach. Das regenerierte GEH-Granulat zeigte hinsichtlich seiner Kornstruktur und mineralogischen Zusammensetzung keine negativen Veränderungen und verhielt sich somit resistent gegenüber der alkalischen Behandlung. Untersuchungen zur Wiederbeladung des GEH-Materials bestätigten, dass die Adsorptionskapazität durch die Regeneration teilweise wiederhergestellt wurde, aber aufgrund der unzureichenden Desorption der beladenen Stoffe insgesamt stark verringert war. So erreichten die regenerierten Materialien nur etwa 25-40 % der Kapazität von frischem GEH. Aufgrund der Restgehalte an Arsen entsprach das regenerierte GEH nicht den Qualitätsanforderungen der Norm DIN EN 15029 und kann somit nicht als Produkt für die Trinkwasseraufbereitung genutzt werden. Hierdurch ist eine Substitution von frischem GEH nicht möglich, sondern höchstens ein „Downcycling“ für weniger anspruchsvolle Anwendungen, wie z.B. die Abwasserbehandlung. Aus diesem und anderen Gründen hat sich das ursprüngliche Konzept einer Rücknahme der erschöpften Granulate und zentralen Regeneration als nicht umweltentlastend und wirtschaftlich herausgestellt. Als einziges ökologisch und ökonomisch sinnvolles Anwendungskonzept wurde der dezentrale Einsatz des Regenerationsverfahrens vor Ort im Wasserwerk zur „Ertüchtigung“ der GEH-Adsorber erachtet, mit dem Ziel der mehrmaligen Verlängerung der Standzeit ohne den Anspruch einer vollständigen Regeneration.

### ***Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation***

Eine Veröffentlichung der Vorhabensergebnisse fand aufgrund der relativ kurzen Projektlaufzeit von 18 Monaten bisher noch nicht statt. Die wesentlichen Erkenntnisse wurden aber bereits gegenüber den potentiellen Anwendern (Wasserversorger, Anlagenbauer) im In- und Ausland mündlich kommuniziert und sind auf großes Interesse gestoßen.

### ***Fazit***

Im Rahmen des Entwicklungsvorhabens konnte gezeigt werden, dass eine Regeneration von erschöpftem GEH nur unvollständig möglich ist und somit eine richtige Kreislaufführung, d.h. Rücknahme und zentrale Regeneration, leider keine Umweltentlastung und Wirtschaftlichkeit bringt. Sinnvoll erscheint die Anwendung des Verfahrens hingegen als dezentrale Regeneration zur Standzeitverlängerung im Wasserwerk. Es ist im nächsten Schritt geplant, dies im Pilotmaßstab in einem geeigneten Wasserwerk auszutesten und die erzielbare Wiederbeladungskapazität unter realen Bedingungen zu ermitteln.

## Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung .....	9
2	Einleitung .....	11
3	Ergebnisse des Entwicklungsprojekts .....	15
3.1	Beladenes GEH aus Wasserwerken .....	15
3.2	Ermittlung einer geeigneten Regenerationsmethode im Labormaßstab .....	19
3.2.1	Untersuchung der Regeneration im Schüttelversuch .....	20
3.2.1.1	Arsen-Desorption in Abhängigkeit von NaOH-Konzentration.....	21
3.2.1.2	Untersuchung des Effekts der Säurespülung .....	24
3.2.2	Untersuchung der Regeneration im Säulenversuch.....	25
3.2.3	Untersuchung der Materialeigenschaften des regenerierten GEH.....	30
3.2.4	Untersuchung der Wiederbeladung des regenerierten GEH.....	32
3.2.5	Weiterbehandlung der Desorptionslösungen .....	35
3.2.5.1	Fällung/Flockung mit Eisensalzen .....	35
3.2.5.2	Fällung mit Calciumsalzen.....	36
3.3	Übertragung der Regenerationsmethode auf den Technikumsmaßstab .....	39
3.3.1	Planung und Aufbau der Regenerationsanlage.....	39
3.3.2	Regenerationsversuche im Technikumsmaßstab .....	40
3.3.3	Untersuchung der Produktqualität des regenerierten GEH.....	43
3.3.4	Untersuchung der Wiederbeladbarkeit des regenerierten GEH .....	44
3.3.5	Umsetzung Weiterbehandlung der Desorptionslösungen .....	45
3.4	Bewertung der Regeneration hinsichtlich Umweltentlastung und Wirtschaftlichkeit .....	48
3.4.1	Abschätzung der Kosten des Regenrationsverfahrens .....	48
3.4.2	Abschätzung der Umweltentlastung .....	50
3.4.3	Konzepte für die Umsetzung .....	52
3.4.3.1	Zentrale Regeneration .....	52
3.4.3.2	Dezentrale Regeneration .....	53
4	Fazit .....	54
5	Literaturverzeichnis.....	55

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: GEH-Adsorptionsfilter am Standort VOL in Frankreich .....	16
Abbildung 2: Versuchsschema zu Regeneration im Batch-Test .....	21
Abbildung 3: Arsen-Desorption für GEH-Proben der Standorte SOD, TRO und STS .....	21
Abbildung 4: Phosphat-Desorption für GEH-Proben der Standorte SOD, TRO und STS .....	22
Abbildung 5: Silikat-Desorption für GEH-Proben der Standorte SOD, TRO und STS .....	23
Abbildung 6: Vergleich des Desorptionserfolgs mit, bzw. ohne vorgeschaltete Säurespülung .....	24
Abbildung 7: Säulenversuch zur Regeneration (links) und Regeneratlösungen für SOD (rechts) .....	26
Abbildung 8: pH-Wert-Verlauf und Ca/Mg-Freisetzung während der Säurespülung mit Material SOD .....	27
Abbildung 9: Arsen-Desorptionskurve für Probe SOD; Vergleich zwischen 3 und 6 BV/h .....	28
Abbildung 10: Arsen-Desorptionskurve für Probe SOD; Vergleich zwischen 0,5 und 1,0 M Natronlauge .....	29
Abbildung 11: Diffraktogramm der XRD-Analyse für GEH-Proben AQ1 vor und nach der Regeneration .....	31
Abbildung 12: Wiederbeladung von regeneriertem GEH (Proben AQ1 und SOD) im Säulenversuch .....	32
Abbildung 13: Arsendurchbruchskurven der Wiederbeladungsversuche (SOD) .....	34
Abbildung 14: Verlauf der Arsen- und Phosphatbeladung bei 4 Regenerationszyklen (SOD) .....	34
Abbildung 15: Regeneratfällung mit Calciumsalzen im Laborversuch .....	36
Abbildung 16: Vergleich der Ausfällung von As, PO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> mit verschiedenen Calciumsalzen .....	37
Abbildung 17: Ausfällung von As, PO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> aus realer Regeneratlösung (Proben AQ1/EMS) .....	38
Abbildung 18: Schema der Regenerationsanlage .....	39
Abbildung 19: Technikumsanlage zur Regeneration und Regenerat-Fällung .....	40
Abbildung 20: Desorptionskurven für As, PO <sub>4</sub> , V und SiO <sub>2</sub> in der Technikumsanlage (Probe AQ2) .....	41
Abbildung 21: Wiederbeladungsversuch mit im Technikum regenerierten GEH-Proben .....	45
Abbildung 22: Fällung der Regeneratlösung (Probe AQ1) mit CaCl <sub>2</sub> in Technikumsanlage .....	46
Abbildung 23: Vergleich der Standzeiten für die Betriebsweisen mit und ohne Regeneration .....	50

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der GEH-Proben aus den Wasserwerken .....	15
Tabelle 2: Chemische Charakterisierung der GEH-Proben .....	17
Tabelle 3: Elutionstest für Probe VOL .....	18
Tabelle 4: Desorbierte Arsenmengen bei steigender Natronlaugenkonzentration .....	21
Tabelle 5: Desorbierte Phosphatmengen bei steigender Natronlaugenkonzentration .....	22
Tabelle 6: Desorbierte Silikatmengen bei steigender Natronlaugenkonzentration .....	23
Tabelle 7: Desorptionserfolge für die einzelnen Verfahrensschritte am Beispiel der Probe SOD .....	28
Tabelle 8: Desorptionserfolge für Probe SOD, Vergleich zwischen 0,5 und 1,0 M Natronlauge .....	29
Tabelle 9: Zusammenfassung der erreichten Desorptionserfolge im Laborsäulenversuch .....	29
Tabelle 10: Spezifische Oberfläche vor und nach der Regeneration (Probe AQ1) .....	31
Tabelle 11: Vergleich der Kapazitäten von frischem und regeneriertem GEH .....	33
Tabelle 12: Fällungserfolg mit 300 mmol/L CaCl <sub>2</sub> (Regenerationslösung Probe AQ1) .....	38
Tabelle 13: Desorptionserfolge (Technikum) der einzelnen Verfahrensschritte (Probe VOL) .....	42
Tabelle 14: Zusammenfassung der erreichten Desorptionserfolge im Technikumsversuch .....	42
Tabelle 15: Vergleich der chemischen Zusammensetzung des regenerierten GEH .....	44
Tabelle 16: Vergleich der Kapazitäten von frischem und regeneriertem GEH (Technikum) .....	45
Tabelle 17: Ergebnisse der Fällung der Regeneratlösungen (Technikumsanlage) .....	46
Tabelle 18: Kostenabschätzung des Regenerationsverfahrens .....	49
Tabelle 19: Abschätzung der Ressourceneinsparung durch die Regeneration .....	51

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung / Symbol	Beschreibung
AP	Arbeitspaket
ASN	Abfallschlüsselnummer
GEH	Granuliertes Eisenhydroxid
BET	Spezifische Oberfläche nach Methode nach Brunauer, Emmett und Teller
BV	Bettvolumen
c	Konzentration [mg/L] oder [mmol/l]
m	Masse [g] oder [kg]
pH <sub>pzc</sub>	pH-Wert Ladungsneutralpunkt (point of zero charge)
q	Beladung [g/kg]
REG / WB	Regeneration / Wiederbeladung
TS	Trockensubstanz
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser
XRD	X-ray diffraction, Röntgendiffraktion





# 1 Zusammenfassung

Eisenhydroxidgranulate werden seit Jahren weltweit erfolgreich zur Entfernung von Arsen aus Trinkwasser eingesetzt. Das Adsorptionsmaterial wird nach Erreichen seiner Aufnahmekapazität als Sonderabfall entsorgt und durch frisches Granulat ersetzt. Eine erfolgreiche Wiederverwendung des erschöpften Eisenhydroxids kann somit zu einer Entlastung der Umwelt beitragen. Im Rahmen des Entwicklungsprojekts „GEH-REG“ wurde ein Verfahren zur Regeneration von arsenbelasteten Eisenhydroxidgranulaten aus der Trinkwasseraufbereitung entwickelt und im Technikumsmaßstab getestet. Das Vorhaben konzentrierte sich hierbei auf die Untersuchung von realen Materialproben des von der GEH Wasserchemie produzierten und weltweit vertriebenen Produkts GEH, die aus bestehenden Wasserwerken entnommen wurden. Die Materialanalysen des GEH von 8 verschiedenen Standorten in Deutschland, Frankreich und Italien zeigten, dass die Arsenbelastungen im Bereich von 0,5 bis 5 g/kg lagen und dass alle Proben eine zusätzliche, hohe Belastung der Stoffe Phosphat, Silikat und Vanadium aufwiesen. Anhand von Laborversuchen wurde eine Methode zur Desorption des Arsens und zur Nachbehandlung der entstandenen arsenhaltigen Regeneratlösungen entwickelt. Für die Desorption des Arsens erwies sich eine einmolare Natronlauge als wirksam, die mit einem geringen Durchfluss im Gegenstrom durch das GEH-Adsorberbett gepumpt wurde. Der wesentliche Teil des maximal desorbierbaren Anteils des Arsens konnte mit einer Gesamtmenge von 3-5 Bettvolumina Natronlauge eluiert werden. Die Untersuchungen zeigten aber, dass der Desorptionserfolg bei allen Versuchen bei maximal 50-60 % lag und somit eine vollständige Desorption des Arsens für keine der untersuchten GEH-Proben möglich war. Der Grund hierfür liegt darin, dass das Arsen aufgrund der zum Teil mehrjährigen Standzeit des Granulats im Wasserwerk sehr tief in die Kornporen eingedrungen ist und somit teilweise irreversible gebunden ist. Eine Herauslösung des Arsens ist ohne Zerstörung der GEH-Kornstruktur nicht möglich. Die Aufarbeitung der gebrauchten Regeneratlösung konnte durch Fällung mit 300 mmol/L Calciumchlorid erfolgreich durchgeführt werden, wobei eine Entfernung der Zielstoffe aus der Natronlauge zu über 90 % erreicht wurde. Das Verfahren wurde erfolgreich auf den Technikumsmaßstab übertragen und anhand einer Versuchsanlage zur Regeneration von 10-20 kg GEH getestet. Die Technikumsversuche bestätigten weitgehend die Ergebnisse aus dem Labor: Auch nach Optimierung der Verfahrensführung war die Desorption des Arsens nur maximal zur Hälfte möglich. Die resultierende Schlammmenge aus der Regeneratbehandlung betrug etwa 50 kg Feststoff je Tonne regeneriertem GEH, was im Vergleich zur Entsorgung des gesamten erschöpften GEH Material einer Reduzierung der Abfallmenge von 95 % entspricht. Das regenerierte GEH-Granulat zeigte hinsichtlich seiner Kornstruktur und mineralogischen Zusammensetzung keine negativen Veränderungen und verhielt sich somit resistent gegenüber der alkalischen Behandlung. Untersuchungen zur Wiederbelastung des GEH-Materials bestätigten, dass die Adsorptionskapazität durch die Regeneration teilweise wiederhergestellt, aber aufgrund der unzureichenden Desorption der beladenen Stoffe insgesamt stark verringert war. So erreichten die regenerierten Materialien nur etwa 25-40 % der Kapazität von frischem GEH. Aufgrund der Restgehalte an Arsen entspricht das regenerierte GEH nicht den Qualitätsanforderungen der Norm DIN EN 15029 und kann somit nicht als Produkt für die Trinkwasseraufbereitung vertrieben werden. Hierdurch ist eine Substitution von frischem GEH nicht möglich, sondern höchstens ein „Downcycling“ für weniger anspruchsvolle Anwendungen, wie z.B. die Abwasserbehandlung. Aus diesem und anderen Gründen hat sich das ursprüngliche Konzept einer Rücknahme der erschöpften Granulate und zentralen Regeneration als nicht umweltentlastend und wirtschaftlich herausgestellt. Als einziges ökologisch und ökonomisch sinnvolles Anwendungskonzept wurde der dezentrale Einsatz des Regenerationsverfahrens vor Ort im Wasserwerk zur „Ertüchtigung“ der GEH-Adsorber erachtet, mit dem Ziel der mehrmaligen Verlängerung der Standzeit ohne den Anspruch einer vollständigen Regeneration. Zukünftig ist geplant, das neue Verfahren im Pilotmaßstab in einem geeigneten Wasserwerk in Deutschland umzusetzen und die erzielbare Wiederbelastungskapazität unter realen Bedingungen zu untersuchen. Das Entwicklungsprojekt „GEH-REG“ wurde in Kooperation zwischen der Firma GEH Wasserchemie, Osnabrück, und der Technischen Universität, Institut für Technischen Umweltschutz, durchgeführt. Das Vorhaben wurde durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) gefördert und unter dem Aktenzeichen Az: 33531/01 (GEH Wasserchemie) und Az. 33531/01-23 (TU Berlin) geführt.



## 2 Einleitung

In vielen Regionen der Erde enthält das Grundwasser geogenes Arsen in gesundheitsgefährdenden Konzentrationen [Murcott 2012]. Um dieses Grundwasser als Trinkwasser nutzbar zu machen, ist eine Aufbereitung notwendig, die sicherstellt, dass der Arsengrenzwert für Trinkwasser (WHO-Richtwert: 10 µg/L As) eingehalten wird. Adsorptionsgranulate auf Basis von Eisenhydroxid werden in Adsorptionsfiltern zu diesem Zweck seit Jahren weltweit erfolgreich eingesetzt [Driehaus et al. 1998]. Sie zeichnen sich durch eine hohe Selektivität und Kapazität aus, wodurch in der Praxis eine lange Standzeit der Wasserwerksfilter erzielt werden kann [Driehaus 2002].

Wenn der Adsorptionsfilter erschöpft ist, wird das gesättigte Adsorptionsgranulat durch frisches Material ersetzt. Das beladene Granulat muss als Abfall entsorgt werden, wobei die Höhe der Arsenbelastung und die mögliche Eluierbarkeit des Arsens über den Entsorgungsweg entscheiden. So wird das Material ggf. als gefährlicher Abfall eingestuft und bedarf einer besonderen Entsorgung. In Deutschland findet eine Vorbehandlung dieser Materialien mit anschließender Deponierung der Reststoffe (z.B. Deponieklasse III) statt. In anderen Ländern, wie z.B. in Indien, verläuft die Entsorgung in der Regel weniger geordnet und es besteht die mögliche Gefahr des Wiedereintrags des Arsens in die Umwelt.

Im Falle der ordnungsgemäßen Entsorgung des Granulats wird zwar sichergestellt, dass der Schadstoff Arsen dem Umweltkreislauf langfristig entzogen wird, andererseits findet mit der Entsorgung des Eisenhydroxids auch ein Ressourcenverlust statt, da für die Herstellung von frischem Adsorptionsmaterial wieder neue Rohstoffe und Energie genutzt werden müssen. Die bisherige Nutzung des Eisenhydroxidgranulats als Einwegprodukt stellt somit aus Umweltsicht noch nicht die ideale Lösung dar. Eine erfolgreiche Wiederverwendung des erschöpften Eisenhydroxids trägt durch die erzielte Ressourceneinsparung zu einer deutlichen Entlastung der Umwelt bei. Hierzu ist eine möglichst vollständige Abtrennung (=Desorption) des adsorbierten Arsens vom beladenen Granulat notwendig, bei gleichzeitiger Wiederherstellung der ursprünglichen Aufnahmekapazität (=Regeneration).

Generell ist der Einsatz von Regenerationsverfahren in der Wasseraufbereitungstechnologie bekannt und etabliert. Als wichtigste Beispiele sind zu nennen:

- (a) Regeneration von Ionenaustauscherharzen, i.d.R. als Vor-Ort-Verfahren: Beispielsweise werden Kationenaustauscher, die zur Enthärtung eingesetzt werden, mittels Kochsalzlösung regeneriert.
- (b) Reaktivierung von Aktivkohle, üblicherweise an zentraler Stelle durch den Hersteller: Bei der thermischen Reaktivierung von beladener Kornaktivkohle werden die adsorbierten organischen Schadstoffe desorbiert und thermisch zerstört. Im Anschluss erfolgt eine Aktivierung der Kohle mittels Wasserdampfs.

Da es sich beim Arsen um eine elementare Verbindung handelt, ist es nicht möglich, diese zu zerstören. Eine Regeneration ähnlich zur Aktivkohlereaktivierung durch Verbrennen der organischen Schadstoffe ist folglich für arsenbeladenes Eisenhydroxid nicht umsetzbar. Deshalb besteht der einzige Weg darin, das Arsen durch eine sichere Deponierung dem Umweltkreislauf dauerhaft zu entziehen. Nach dem aktuellen Stand der Technik werden erschöpfte Eisenhydroxidgranulate weder regeneriert noch anderweitig weiterverwendet. In der Praxis ist die Entsorgung des arsenbelasteten Materials der übliche Weg.

## Einleitung

In der Fachliteratur gibt es eine Vielzahl von Veröffentlichungen zur Arsenentfernung mit unterschiedlichen Adsorbentien, insbesondere Eisenhydroxiden, und ihren Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung. Hingegen sind Publikationen zur Regeneration und Wiederverwendung von beladenen Eisenhydroxiden nur sehr gering vertreten. Zudem beschränken sich diese Arbeiten meistens auf künstliche Wässer im Labormaßstab [Mohan et al. 2007], [Nicomel et al. 2016].

Prinzipiell beruht die Regeneration von Metall(hydr-)oxid-Adsorbentien auf der Reversibilität von Sorptionsprozessen und der pH-Abhängigkeit der Adsorption bzw. der Desorption. Bei neutralem und saurem pH-Wert ist die sehr gute Adsorptionsfähigkeit der Eisenhydroxide gegenüber Oxoanionen (wie Arsenat oder Phosphat) seit langem bekannt und theoretisch gut verstanden bzw. anhand von Oberflächenkomplexmodellen modellierbar [Sperlich et al. 2008]. Bei pH-Werten über dem materialspezifischen Ladungsnulldpunkt (Point of zero charge) des Eisenhydroxids beginnt die Dissoziation der Hydroxylgruppen an der Oberfläche und die negative Festladung induziert die Abstoßung gegenüber Anionen. Dieser Effekt kann genutzt werden, um vorher adsorbierte Zielionen zu desorbieren, um das Adsorbens wieder in einen wenig bzw. unbeladenen Zustand zu überführen und für eine weitere Adsorption zu verwenden. Durch den Einsatz von basischen Lösungen ist also eine Arsendesorption generell durchführbar, wenngleich aber wesentlichen Fragen noch ungeklärt sind, wie z.B. die Desorptionskinetik, die Stabilität der Granulatkörner und die Änderung der Wiederbeladungskapazität.

In einer Publikation aus den USA wurde das Thema Regeneration von realen Materialproben aus Wasserwerken zum ersten Mal aufgegriffen. In der Studie wurden 6 verschiedene kommerzielle Eisenhydroxid-Adsorbentien (darunter auch GEH) unter Laborbedingungen regeneriert. Die Versuche zeigten, dass in Abhängigkeit des untersuchten Produkts eine Desorption zu 59 % bis 99 % möglich ist. In nachfolgenden Adsorptionstests wurde festgestellt, dass die Adsorptionskapazität der Materialien durch die Regeneration zu einem großen Teil wieder hergestellt wurde [Chen et al. 2015]. In einer neueren Veröffentlichung, die parallel zu diesem Projekt publiziert wurde, wird die Anwendung eines Regenerationsverfahrens in einem Wasserwerk in den USA beschrieben. Hierbei wurden ähnliche Ansätze wie in unserem Projekt verfolgt [Sorg et al. 2017]. Ein weiteres Forschungsvorhaben in Italien (EU-Projekt „Regenera“ ECO 11/304317) hatte die Herstellung eines neuen Eisenhydroxidgranulats und dessen Regenerierung zum Ziel. Den verfügbaren Projektberichten zu Folge, konnte eine Regeneration von arsenbeladenen Wasserwerksmaterialien durchgeführt werden, wenngleich es unseres Wissens bisher keine wissenschaftliche Publikation zu diesem Projekt gibt [Gruppo Zilio 2015].

Andere Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Regeneration von speziellen Ionenaustauscherharzen oder Hybrid-Adsorbentien. Diese Materialien sind zwar auch für eine Arsenentfernung geeignet, verfügen aber nur über eine vergleichsweise geringe Beladungskapazität, wodurch eine Regeneration prinzipiell notwendig ist, um den Einsatz wirtschaftlich zu machen. In diesen Fällen erfolgt die Regeneration mittels Salzlösungen und Laugen [German et al. 2014].

Zwei generelle Aspekte stellen beim Recycling von arsenbeladenen Adsorbentien eine wichtige Herausforderung dar:

- Bei der Regeneration wird der Gefahrstoff Arsen in Lösung gebracht, was eine zusätzliche Weiterbehandlung der konzentrierten Regenerate notwendig macht.
- Eine Nutzung des desorbierten Arsens als Rohstoff ist nach Stand des Wissens nicht wirtschaftlich, da es für Arsen nur einen sehr begrenzten Markt gibt. Dies unterscheidet sich bspw. von der Regeneration von phosphatbeladenen Adsorbentien, bei denen der rückgewonnene Phosphor als Düngemittel eingesetzt werden kann.

Die grundlegende **Zielsetzung** des Forschungsprojekts war die Realisierung eines Regenerationsverfahrens für gebrauchte arsenhaltige Adsorptionsgranulate am Beispiel des kommerziellen Produkts GEH<sup>®</sup>, Granuliertes Eisenhydroxid. Durch die erfolgreiche Regeneration wird eine mehrmalige Wiederverwendung des Materials möglich gemacht. Die entsprechende Menge an neuem GEH muss nicht hergestellt werden, was zu einer Ressourceneinsparung und Umweltentlastung führt. Wesentliches Projektziel war es, die Regeneration anhand von realen Eisenhydroxidgranulaten aus bestehenden Wasserwerken zu testen und nicht wie in bisherigen Untersuchungen nur anhand von Laborversuchen zur Adsorption und Desorption mit Modelllösungen. Durch diese Vorgehensweise sollte sichergestellt werden, dass die Praxisnähe gegeben war und Störungseinflüsse wie z.B. bisher unbekannte, co-adsorbierte Stoffe, mitberücksichtigt wurden. Die alkalische Desorption als Methode der Wahl zur Wiederherstellung der Adsorptionskapazität sollte für das erschöpfte GEH ausgetestet und optimiert werden. Hierbei sollte auch untersucht werden, ob die vorgeschaltete Säurespülung als innovativer Verfahrensschritt zur Verbesserung der Desorption geeignet ist. Die bei der Desorption anfallenden arsenhaltigen Lösungen müssen weiterbehandelt werden. Durch ein geeignetes Ausfällungsverfahren soll das Arsen an dem ausgefällten Schlamm gebunden werden, der in einem weiteren Schritt entwässert und ggf. getrocknet wird. Die auf diese Weise anfallenden Abfälle sind massenmäßig geringer als das ursprüngliche zu entsorgende GEH, dafür aber konzentrierter. Dies macht die Entsorgung auf der Sondermülldeponie effektiver. Anzustrebendes Ziel in Hinblick auf die Mengenreduzierung war ein Faktor von mindestens 2 bis 3.

Entsprechend dem bewilligtem Projektantrag waren Zielsetzung wie folgt formuliert:

Angestrebtes Ziel	Erläuterung
Beschaffung von GEH-Proben aus repräsentativen Wasserwerken	Es werden mindestens 3 verschiedene Wasserwerke ausgewählt (Deutschland und /oder international) die sich in ihrer Rohwasserzusammensetzung unterscheiden und typische Anwendungsfälle für die Arsenentfernung repräsentieren
Beladenes GEH ist unter Laborbedingungen regenerierbar	Es wird eine Labormethode erarbeitet mit der das adsorbierte Arsen der Wasserwerksproben zu mehr als 90% desorbiert werden kann. Hierbei soll der Chemikalieneinsatz minimiert werden, sodass maximal die 5-fache Menge des Adsorberbettvolumens als spezifische Regeneratlösungsmenge anfällt.
Materialeigenschaften des GEH ändern sich durch die Regeneration nicht	Die Regeneration beeinflusst nicht die mineralische Zusammensetzung (Eisenhydroxidphasen) und die typischen Materialeigenschaften wie Korngrößenverteilung, Dichte und spezifische Oberfläche.
Wiederbeladung des regenerierten GEH ist unter Laborbedingungen möglich	In Laboradsorptionstests wird gezeigt, dass die Kapazität mindestens 90% der von frischem GEH entspricht. Es können mindestens 3 Regenerationszyklen im Labormaßstab durchgeführt werden, ohne dass die Kapazitätsverluste unter 70% fallen
Regeneratlösungen werden umweltgerecht weiterbehandelt	Es wird eine Methode entwickelt, mit der das Arsen aus den Regeneraten ausgefällt und als Feststoff gebunden wird. Eine Wiedernutzung der arsenfreien Desorptionlösung soll idealerweise möglich sein.
Übertragung der Labormethode auf eine Regenerationsanlage im Technikummaßstab	Das Regenerationsverfahren wird mit einer Technikumsanlage umgesetzt, in der GEH-Mengen von jeweils etwa 30 kg regeneriert werden können
Regenerationsverfahren entlastet die Umwelt und ist wirtschaftlich durchführbar	Mit Hilfe von Bilanzrechnungen muss gezeigt werden, dass das Regenerationsverfahren in seiner Gesamtheit weniger Ressourcen verbraucht (Energie, Wasser, Rohstoffe/Chemikalien) als der Einsatz von frischem GEH. Neben der erzielten Umweltentlastung muss das Verfahren sich aber auch wirtschaftlich rechnen um wettbewerbsfähig zu sein.

## Einleitung

Die detaillierte Aufgabenstellung umfasste folgende Punkte:

### **1. Teilziel: Ermittlung einer geeigneten Regenerationsmethode im Labormaßstab**

**AP1:** Literaturrecherche und Etablierung der Versuchsmethoden und Laboranalytik

**AP2:** Beschaffung und Charakterisierung geeigneter GEH-Proben Wasserwerken

**AP3:** Untersuchung der Regenerierbarkeit der GEH-Proben (Labor)

**AP4:** Untersuchung der Produktqualität des regenerierten GEH (Labor)

**AP5:** Methoden zur Weiterbehandlung der Desorptionslösungen (Labor)

### **2. Teilziel: Übertragung der Regenerationsmethode auf den Technikumsmaßstab**

**AP6:** Planung und Aufbau einer Regenerieranlage im Technikumsmaßstab

**AP7:** Durchführung von Regenerationsversuchen (Technikum)

**AP8:** Untersuchung der Produktqualität des regenerierten GEH (Technikum)

**AP9:** Weiterbehandlung der Desorptionslösungen (Technikum)

**AP10:** Bewertung der Regeneration hinsichtlich Umweltentlastung und Wirtschaftlichkeit

Diese Reihenfolge der Arbeitspakete spiegelt sich auch in der Gliederung des vorliegenden Abschlussberichts wieder.

### 3 Ergebnisse des Entwicklungsprojekts

#### 3.1 Beladenes GEH aus Wasserwerken

Granuliertes Eisenhydroxid kommt weltweit in über 1000 Trinkwasseraufbereitungsanlagen zum Einsatz. Hierbei handelt es sich sowohl um sehr große Wasserwerke mit z.B. 10-100 t GEH, als auch um mittlere und kleine GEH-Anlagen mit 1-10 t, bzw. wenigen 100 kg GEH. Hinzu kommt eine Vielzahl von Kleinstanlagen, wie z.B. Kartuschen-Systeme für den Hausgebrauch („Point-of-Use-Systeme“) und kleine low-cost-Anlagen in Indien und Bangladesch.

Die Standzeit der GEH-Adsorber hängt im Wesentlichen von der Rohwasserzusammensetzung und den Betriebsbedingungen ab und kann in der Praxis stark variieren (von wenigen Monaten bis hin zu mehreren Jahren) [Driehaus 2002]. Somit unterscheidet sich auch die erzielte Beladung des erschöpften GEH-Materials mit Arsen und anderen Stoffen sehr stark in Abhängigkeit des jeweiligen Einsatzorts.

Im Rahmen dieses Projekts wurde GEH-Material von insgesamt 6 unterschiedlichen Wasseraufbereitungsstandorten untersucht. Neben Wasserwerken in Deutschland, Italien und Frankreich wurde auch beladenes GEH aus Wasseraufbereitungsanlagen aus dem Bereich der deutschen Getränkeindustrie für die Regenerationsversuche untersucht. Bei der Auswahl der Standorte wurde darauf geachtet, einen möglichst repräsentativen Durchschnitt der typischen Einsatzfälle für GEH in der Praxis zu erreichen. In Tabelle 1 werden die Standorte kurz beschrieben und die Proben-Akronyme festgelegt, die im Laufe der Untersuchungen verwendet wurden. Bei den Wasserwerken handelt es sich um direkte, bzw. indirekte Kunden der GEH Wasserchemie und eine Nutzung der GEH-Proben ist nur in anonymisierter Form möglich.

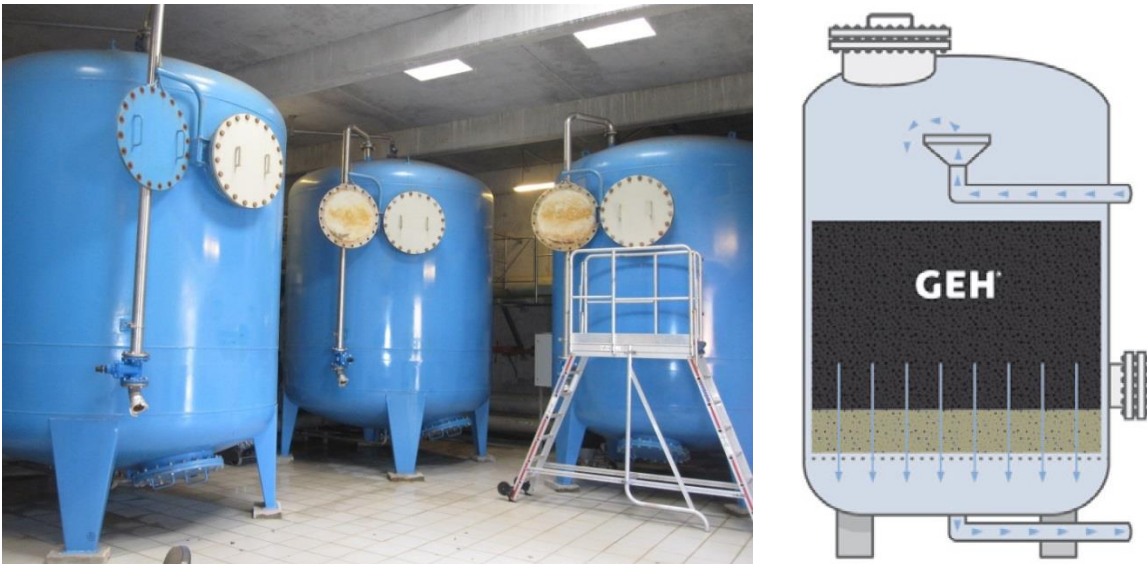
**Tabelle 1: Übersicht der GEH-Proben aus den Wasserwerken**

<b>Akronym</b>	<b>Einsatzzweck</b>	<b>Beschreibung</b>
<b>SOD</b>	Trinkwasseraufbereitung in Deutschland	Große Anlage mit 4 Adsorbern mit je 8 t GEH Standzeit: 3-4 Jahre
<b>TRO</b>	Trinkwasseraufbereitung in Deutschland	Kleine Anlage mit 2 Adsorbern mit je 250 kg GEH Standzeit: 1-1,5 Jahre
<b>STS</b>	Wasseraufbereitung für Getränkeindustrie in Deutschland	Kleine Anlage mit 1 Adsorber mit 1,3 t GEH Standzeit: 1-1,5 Jahre
<b>AQ1 / AQ2</b>	Trinkwasseraufbereitung in Italien	Sehr große Anlage mit 16 Adsorbern und 200 t GEH Standzeit ca. 4-5 Jahre
<b>EMS</b>	Wasseraufbereitung für Getränkeindustrie in Deutschland	Mittelgroße Anlage mit 1 Adsorber und 3,6 t GEH Standzeit ca. 3 Jahre
<b>VOL</b>	Trinkwasseraufbereitung in Frankreich	Große Anlage mit 5 Adsorbern und 50 t GEH Standzeit 1 Jahr
<b>NON</b>	Pilotanlage zur Trinkwasseraufbereitung in Deutschland	kleiner Pilotadsorber mit 80 kg GEH Standzeit 1 Jahr (Vanadium u. Arsenentfernung)

## Ergebnisse des Entwicklungsprojekts

Die Probenentnahme des beladenen GEH fand während der regulären Materialwechsel statt, wobei jeweils eine repräsentative Teilmenge der Gesamtmenge gewonnen wurde.

Die Beladung im GEH-Adsorberbett weist typischerweise eine Zonierung über die Betthöhe auf, d.h. die Beladung ist in den oberen Bereichen am höchsten und nimmt nach unten hin ab (entsprechend der Fließrichtung des Wassers durch den Filter). Beispielsweise wurde am Standort VOL eine Arsenbeladung der Mischprobe von 1,3 g/kg (TS) ermittelt, während im oberen Bereich des Adsorbers eine Beladung von 2,5 g/kg (TS) bestimmt wurde (Tabelle 2).



**Abbildung 1: GEH-Adsorptionsfilter am Standort VOL in Frankreich**

Das erschöpfte GEH-Granulat aus den Wasserwerken wies auch nach mehrjährigem Einsatz keine wesentlichen äußerlichen Veränderungen auf, d.h. es hat die gleiche Kornstruktur und Farbe wie frisches GEH. Dies war zu erwarten, da es sich bei der Arsenentfernung um einen Adsorptionsprozess handelt und nicht um eine chemische Reaktion bei der es zu Stoffumwandlungen kommt. Einzig bei der GEH-Probe vom Standort EMS wurde eine leichte Braunverfärbung des Granulats festgestellt, die auf einen möglichen Transformationsprozess der Eisenhydroxidphase hindeutet. Voraussetzung für eine Wiederverwendung des GEH-Granulats ist aber, dass sich die chemisch-mineralogische Zusammensetzung nicht ändert. Deshalb ist generell eine Überprüfung der Materialien vor dem Einsatz eines Regenerationsprozesses notwendig.

Eine weitere Auffälligkeit ist das Vorhandensein von Kieskörnern in einigen der GEH-Proben. Filterquarkies wird typischerweise im Adsorberbehälter als Stüttschicht unter dem GEH-Bett eingesetzt (siehe Abbildung 1). Beim Ausbau des erschöpften GEH kann dieser Kies teilweise mit ausgespült werden und vermischt sich mit dem GEH. In Hinblick auf die Regeneration verhält sich der Quarkies als inertes Filtermaterial weitgehend unproblematisch, muss aber natürlich bei der Bilanzierung der Regeneration als Fremdstoff berücksichtigt, bzw. herausgerechnet werden. Der Kiesanteil in den Proben variierte und betrug im Fall des GEH vom Standort EMS bis zu 16 Gw.%.

Das GEH-Adsorberbett enthält in der Regel auch abfiltrierte Trübstoffe, deren Art und Menge von der Qualität des aufbereiteten Rohwassers abhängt. Diese Stoffe sollten idealerweise vor der Regeneration mittels einer Rückspülung des Filters abgetrennt werden.



Des Weiteren kann es zu Ablagerung und Ausfällungen an der GEH-Kornoberfläche, bzw. im Porenraum kommen, die nicht durch eine einfache Rückspülung entfernbar sind und eine Regeneration behindern. Hierbei spielt vor allem Silikat und Kalk eine Rolle, was sich in der relativen Abnahme des Eisengehalts in den GEH-Proben widerspiegelt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Chemische Charakterisierung der GEH-Proben

Parameter	GEH (neu)	SOD	TRO	STS	AQ1	AQ2	EMS	VOL	NON
Trockensubstanzgehalt (TS) [%]	57	54	62	56	68	64	69	60	60
Eisen [g/kg TS]	600	470	516	506	517	517	502	523	496
Arsen [g/kg TS]	<0,001	5,2	3,6	0,46	1,2	1,2	2,4	1,3	0,6
Phosphat [g PO <sub>4</sub> /kg TS]	<0,060	14,4	18,9	0,15	6,9	7,5	24,9	21,9	1,7
Vanadium [g/kg TS]	0,10	1,13	0,78	0,15	0,86	-	0,15	2,3	4,8
Silikat [g SiO <sub>2</sub> /kg TS]	3	98	71	103	197	-	61	66	111

**Analysenmethoden:**

- TS-Gehalt: DIN 38414-S2
- Arsen, Phosphor, Vanadium: DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS) nach Säureaufschluss
- Eisen: analog EN 15309 (RFA)
- Silikat: DIN EN ISO 11885 (ICP-OES) nach Borat-Aufschluss

Die Arsenbeladungen der GEH-Proben liegen im Bereich von 0,5 bis 5 g/kg (TS), was dem typischen Bereich für den Einsatz von GEH im Trinkwasser entspricht. Die Arsenkonzentrationen in den aufbereiteten Wässern liegen im Bereich von 10 bis 50 µg/L As, wobei der Zielwert der Wasserbehandlung bei <10 µg/L liegt (=Trinkwassergrenzwert). Eine Besonderheit ist bei der Probe NON zu erkennen: Da an diesem Standort das GEH primär zur Entfernung von Vanadium eingesetzt wurde, war die Arsenbeladung vergleichsbar gering, hingegen die Vanadiumbeladung entsprechend deutlich höher.

Der Trockensubstanzgehalt der Granulat-Proben lag im Vergleich zum originalen GEH mit 57% TS im Bereich von 54 bis 69 % (Tabelle 2). Diese Schwankungen sind als normal zu bewerten und beruhen auf unterschiedliche Transport- und Lagerbedingungen der Proben. Wichtig ist aber, dass bei allen Bilanzierungen die Stoffgehalte immer auf den Trockensubstanzgehalt bezogen werden, um eine Vergleichbarkeit der Daten sicherzustellen.

## Ergebnisse des Entwicklungsprojekts

Die chemischen Analysen zeigen deutlich, dass neben Arsen auch andere Stoffe selektiv angereichert werden: Insbesondere Phosphat und Vanadat wurden mit zum Teil sehr hohen Gehalten auf dem GEH festgestellt. So enthalten die Proben aus EMS und VOL mehr als 20 g Phosphat / kg GEH (TS) Tabelle 2). Hierbei handelt es sich um eine aus der Literatur und Praxis bekannte Konkurrenzadsorption der Oxyanionen Arsenat, Phosphat und Vanadat, die aufgrund ihrer hohen chemischen Ähnlichkeit vergleichbar gut selektiv an Eisenhydroxid-Oberflächen adsorbieren [Nguyen et al. 2011]. Somit verursachen bereits geringe Konzentrationen an Phosphat und Vanadium eine Beeinträchtigung der Arsenadsorption und eine Verringerung der Standzeit der GEH-Filter.

Das erschöpfte GEH zeigt bei allen Proben eine hohe Silikatbeladung, die im Bereich von 6 bis 20 Gew.-% liegt. Im Vergleich hierzu besitzt frisches GEH bereits eine „Vorbeladung“ von etwa 0,3 Gew.-%. Diese starke Anreicherung von Silikat kann nicht nur über Adsorption erklärt werden (wie beim Arsenat), sondern ist auch ein Resultat von Ausfällungen von polymerisierten Kieselsäuren [Swedlund et al. 1999]. In den Rohwässern der beprobten Wasserwerke liegt Silikat im Bereich von 10-100 mg/L SiO<sub>2</sub> vor und somit um Faktor 1000 höher als der Zielstoff Arsen.

In Hinblick auf eine erfolgreiche Regeneration, ist es also unabdingbar, dass nicht nur eine Desorption des Zielstoffs Arsen erreicht wird, sondern auch der anderen durch Adsorption oder Ausfällung angelagerten Stoffe. Dies machte erforderlich, dass das Analysen-Programm für alle durchgeführten Desorptionsversuche auf diese Parameter erweitert wurde.

Die Entsorgung des erschöpften GEH an diesen Standorten erfolgt in der Regel als gefährlicher Abfall (z.B. unter der ASN 190205\*), in Ausnahmefällen bei geringer Arsenbeladung als ungefährlicher Abfall (z.B. als Schlämme aus der Wasserklämung, ASN 190902).

Beladenes GEH wird zur Abfallcharakterisierung standardmäßig Elutionstests unterworfen. Zu nennen sind beispielsweise die beiden Elutionstest nach DEV-S4 (DIN 38414 Teil 4; bzw. neu: DIN EN 12457-4:2003-01), bzw. nach dem US-EPA-Verfahren „Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)“. Die GEH-Proben bestehen üblicherweise diese Tests, d.h. es ist keine nennenswerte Elution von Arsen unter den Testbedingungen feststellbar.

Exemplarisch wurde die Probe VOL einem Schütteltest nach DIN EN 12457-4 unterworfen und die eluierten Metalle analysiert:

**Tabelle 3: Elutionstest für Probe VOL**

Parameter	Eisen	Arsen	Antimon	Vanadium	Blei	Cadmium	Chrom	Nickel	Molybdän
Einheit	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Wert	420	6	< 1	< 10	< 1	< 0,3	< 1	< 1	5

**Methode:** Analyse nach DIN EN ISO 17294-2 (ICP-MS) aus dem 10:1-Schütteluat nach DIN EN 12457-4

Das Ergebnis bestätigt, dass das Arsen sowie die anderen adsorbierten Stoffe fest am Eisenhydroxid gebunden sind und bei Kontakt mit neutralen bis leicht sauren Wasser Arsen nur im geringsten Maße abgegeben werden. Im Umkehrschluss bedeutet dies aber, dass für die gezielte Desorption (=Regeneration) extremere Bedingungen geschaffen werden müssen, um eine möglichst vollständige Ablösung des Arsens zu erreichen.

### 3.2 Ermittlung einer geeigneten Regenerationsmethode im Labormaßstab

Die Sorption von Anionen (wie Arsenat  $\text{AsO}_4^{2-}$ ) an Metalloxidoberflächen ist stark vom pH-Wert abhängig der umgebenden Lösung abhängig. Bei hohen pH-Werten ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) deprotonieren die Oberflächengruppen ( $\equiv\text{FeOH} \rightleftharpoons \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$ ) wodurch die Bindungsstärke von Anionen durch die elektrostatische Abstoßung abnimmt und es zu einer Desorption kommt. In der Praxis kann dieser Vorgang durch eine langsame Spülung des Adsorbentmaterials mit einer stark basischen Lösung realisiert werden. Prinzipiell eignet sich hierfür jede Art von Lauge, praktisch kommt im Bereich der Trinkwasserbehandlung aber im wesentlichen nur Natronlauge (NaOH) in Frage, da sie in der §11-Liste der zugelassenen Aufbereitungsstoffe geführt wird (Qualität nach DIN EN 896) und eine vergleichsweise günstige Standardchemikalie ist.

Hinsichtlich der möglichen Konzentration der Lauge sind durch die Werkstoffbeständigkeit der üblicherweise im Wasserwerk genutzten Rohre, Behälter und Armaturen Grenzen gesetzt. Als maximal verwendbare Laugenstärke wurde im Rahmen dieses Projekts eine Molkonzentration von 1 mol/L festgelegt. In den Desorptionsversuchen wurde der Einfluss der Laugenkonzentration, der Kontaktzeit und der Desorptionsdynamik im Filterbett untersucht. Hierbei wurde auch geprüft ob eine Verfahrensführung im Kreislauf oder im Durchfluss eine höhere Wirksamkeit zeigt.

Des Weiteren wurde der innovative Ansatz der vorgeschalteten Säurespülung untersucht, der im Rahmen eines Vorgängerprojekts in Kooperation zwischen der TU Dresden und der GEH Wasserchemie entwickelt wurde. Hierbei wurde nachgewiesen, dass bei der Regeneration von phosphatbeladenem GEH (aus der Abwasserbehandlung) eine saure Konditionierung eine verbesserte Desorption von Phosphat ermöglicht [Kunaschk et al. 2015]. Der positive Effekt kann dadurch erklärt werden, dass die Säurebehandlung zu einem Lösen von co-adsorbierten Calcium- und Magnesium-Verbindungen führt, die die Poren des porösen GEH-Granulats verblocken. Dieser Prozess ist aber hinsichtlich des pH-Werts limitiert: Da sich das Eisenhydroxid bei niedrigen pH-Werten ( $\text{pH} < 2,5$ ) beginnt aufzulösen, muss bei der Säurespülung vorsichtig vorgegangen werden.

Für eine erfolgreiche Regeneration des erschöpften GEH ist die möglichst vollständige Desorption notwendige Voraussetzung. Entscheidend ist aber auch, dass sich die Struktureigenschaften des GEH (d.h. Kornstruktur, Oberfläche, Kapazität) durch das Regenerationsverfahren nicht verschlechtern und somit eine erfolgreiche Wiederbeladung möglich ist.

Methodisch gibt es für die Berechnung des Desorptionserfolgs prinzipiell zwei unterschiedliche Wege:

#### (A) Analyse der Restbeladung des regenerierten GEH

Nach der Desorption wird die Restbeladung des GEH über eine Materialanalyse ermittelt. Die Differenz zur Anfangsbeladung entspricht dann dem Desorptionserfolg:

$$\text{Desorption} [\%] = \left( 1 - \frac{q_{\text{Rest}}}{q_{\text{Anfang}}} \right) \cdot 100$$

mit:	Desorption:	Desorptionserfolg [%]
	$q_{\text{Anfang}}$ :	Anfangsbeladung des GEH [g/kg TS]
	$q_{\text{Rest}}$ :	Restbeladung des GEH nach Desorption [g/kg TS]

## Ergebnisse des Entwicklungsprojekts

Diese Berechnungsmethode ist nur möglich, wenn genügend regeneriertes GEH-Material für die Analyse zur Verfügung steht. Dies ist bei Schüttelversuchen mit kleinen GEH-Einwaagen im Gramm-Bereich i.d.R. nicht der Fall, hingegen bei Laborsäulen- oder Technikumsversuchen gut möglich.

### (B) Analyse des desorbierten Zielstoffs in den Desorptionslösungen

Hierbei wird in den einzelnen Lösungen (saure Spüllösung, VE-Lösung, alkalisches Regenerat) die Zielstoffkonzentration analysiert und über Multiplikation mit dem jeweiligen Volumen die desorbierte Menge ermittelt, dann summiert und auf die eingesetzte GEH-Masse bezogen. Zur Ermittlung des Desorptionserfolgs wird dann diese Gesamtmenge auf die Ausgangsbeladung bezogen:

$$Desorption [\%] = \frac{\sum c_{Reg.} \cdot V_{Reg.}}{m_{GEH}} \cdot \frac{1}{q_{Anfang}} \cdot 100$$

mit:	Desorption:	Desorptionserfolg [%]
	$c_{Reg.}$ :	gemessene Arsenkonzentration in Regenerationslösung [mg/L]
	$V_{Reg.}$ :	Volumen der Regenerationslösung [L]
	$m_{GEH}$ :	Einwaage des beladenen GEH (als Trockensubstanz) [g TS]
	$q_{Anfang}$ :	Anfangsbeladung des GEH [mg/gTS]

Der Vorteil dieser Berechnungsvariante ist, dass der Desorptionserfolg der einzelnen Schritte quantifiziert werden kann. Im Idealfall ist der ermittelte Desorptionserfolg für beide Berechnungsmethoden identisch und eine Bilanzierung somit erfolgreich möglich.

### 3.2.1 Untersuchung der Regeneration im Schüttelversuch

Im ersten Schritt wurde die Regenerierbarkeit des erschöpften GEH mit Hilfe von Schütteltests untersucht. Diese Untersuchungen wurden maßgeblich im Labor der TU Berlin durchgeführt. Hierzu kamen die Proben von den drei Standorten SOD, TRO und STS zum Einsatz. Pro Versuchsansatz wurden 10 g GEH (Feuchtgewicht) in 250 mL Plastikflaschen gefüllt und mit unterschiedlichen Versuchslösungen versetzt. Ziel war die Ermittlung des Einflusses einer steigenden Natronlaugekonzentration auf den Regenerationserfolg.

Die einzelnen Schritte des Versuchsprotokolls waren wie folgt:

#### 1. Säurespülung:

- 100 mL verdünnte HCl (pH 3) je Ansatz
- Kontaktzeit 30 min auf Schüttler
- Lösung abgießen und filtrieren (< 0,45 µm Cellulosenitrat-Filter)
- Messung der Parameter Fe, As, Mn, Si, Ca in der Lösung

#### 2. Neutralisation:

- mit 250 mL VE-Wasser je Ansatz
- Kontaktzeit 10 min unter leichtem Schwenken
- Messung von Fe, As, Mn, Cr, P, Si in Lösung

#### 3. Regeneration mit NaOH:

- 100 mL NaOH je Ansatz mit  $c(\text{NaOH}) = 0,2; 0,5; 0,7; 1,0$  mol/L
- Kontaktzeit 20 h einweichen (ohne schütteln)
- Lösung abgießen und filtrieren (< 0,45 µm Cellulosenitrat-Filter)
- Messung der Parameter Fe, As, Mn, Cr, P, Si in der Lösung

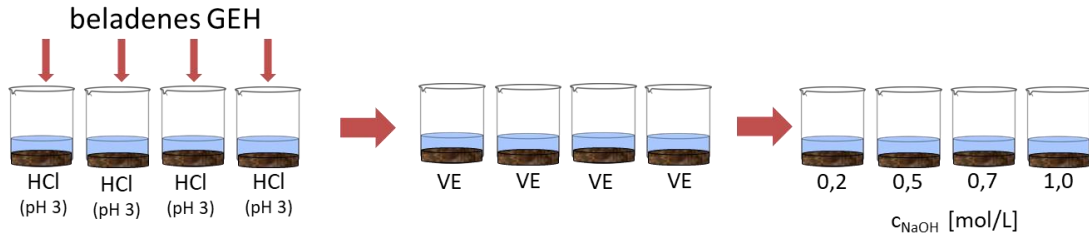


Abbildung 2: Versuchsschema zu Regeneration im Batch-Test

Ziel der Untersuchung im Schütteltest war die Ermittlung der notwendigen Natronlaugenkonzentration und der Überprüfung der Wirksamkeit der vorherigen Säurespülung.

### 3.2.1.1 Arsen-Desorption in Abhängigkeit von NaOH-Konzentration

Anhand der Schüttelversuche konnte gezeigt werden, dass eine Desorption der Zielstoffe Arsen bei allen 3 untersuchten GEH-Proben möglich ist und dass die desorbierte Arsenmenge mit steigender NaOH-Konzentration zunimmt. Die Ausgangsbeladungen und die erzielte prozentuale Arsendesorption je Material sind im Folgenden zusammengefasst (Tabelle 4 und Abbildung 3):

Tabelle 4: Desorbierte Arsenmengen bei steigender Natronlaugenkonzentration

Probe	Ausgangsbeladung	Desorbierte Arsenmenge			
	[g As/kg TS]	[g As/kg TS]			
		0,2 M NaOH	0,5 M NaOH	0,7 M NaOH	1,0 M NaOH
SOD	5,2	-	2,2	2,6	2,5
TRO	3,6	1,0	1,3	1,5	1,1
STS	0,46	0,10	0,11	0,12	0,13

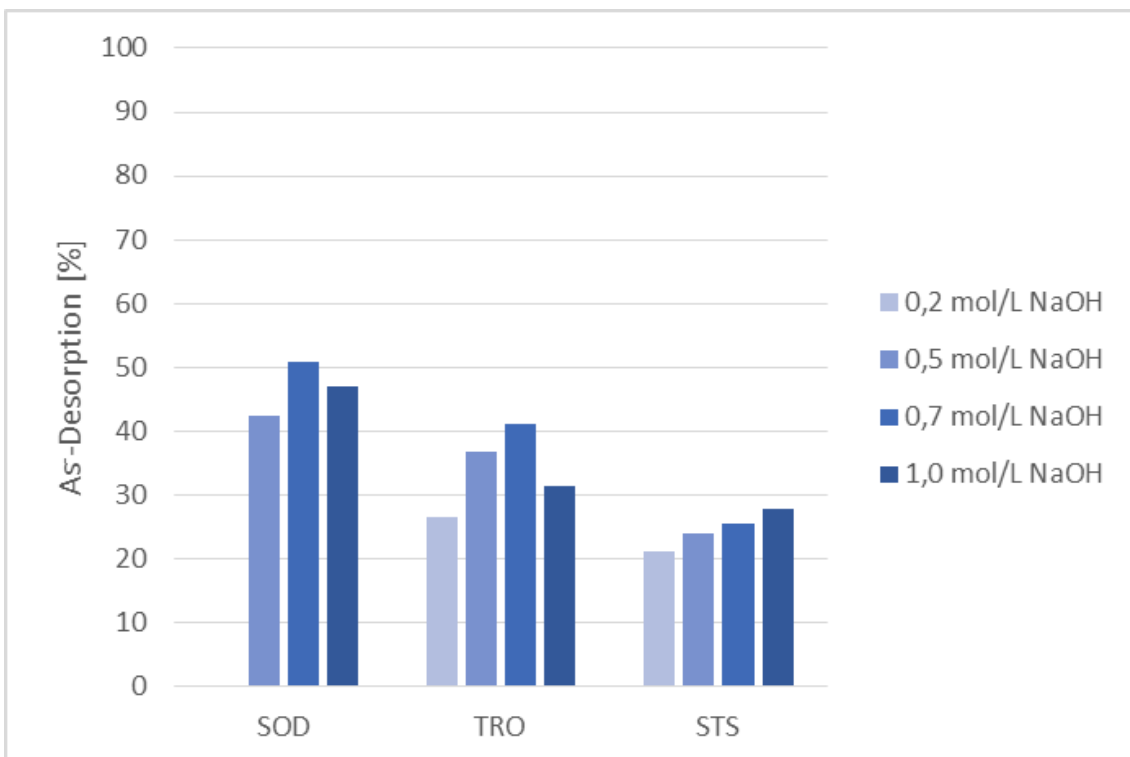


Abbildung 3: Arsen-Desorption für GEH-Proben der Standorte SOD, TRO und STS

## Ergebnisse des Entwicklungsprojekts

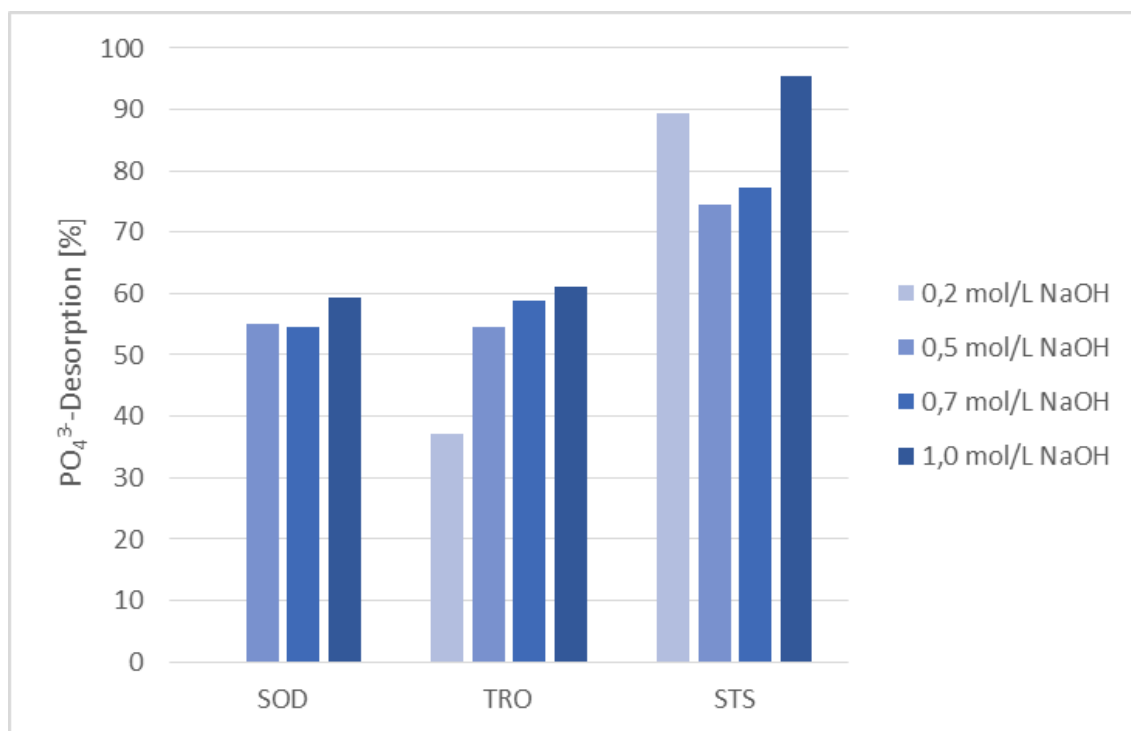
Die Ergebnisse zeigten, dass die Arsen-Desorption am höchsten war, wenn eine NaOH-Konzentration von 0,7-1,0 mol/L verwendet wurde und eine maximale Desorption von 51% der Ausgangsbeladung erzielt werden konnte (Probe SOD). Der Desorptionserfolg hängt vom Standort und der Ausgangsbeladung ab. So konnte bei der Probe STS, die die geringste Arsenbeladung aufwies, nur eine max. 28% Desorption erreicht werden.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass die saure Spülung, bzw. das Waschen mit VE-Wasser keine wesentliche Arsendesorption verursachte (d.h. < 10 µg/L As in allen Lösungen) und somit bei der Bilanzierung der Gesamt-Desorption vernachlässigt werden konnte.

Neben der Desorption des Arsens konnte für alle Proben auch die zu erwartende Elution der anderen Anionen, insb. Phosphat und Silikat, quantifiziert werden. Die Daten wurden analog zum Arsen ausgewertet und sind im Folgenden zusammengefasst (siehe Phosphat: Tabelle 5 und Abbildung 4; sowie Silikat: Tabelle 6 und Abbildung 5):

**Tabelle 5: Desorbierte Phosphatmengen bei steigender Natronlaugenkonzentration**

Probe	Ausgangsbeladung	Desorbierte Phosphatmenge			
	[g PO <sub>4</sub> /kg TS]	[g PO <sub>4</sub> /kg TS]			
		0,2 M NaOH	0,5 M NaOH	0,7 M NaOH	1,0 M NaOH
SOD	14,4	-	7,9	7,8	8,5
TRO	18,9	7,0	10,3	11,1	11,6
STS	0,15	0,13	0,11	0,12	0,14



**Abbildung 4: Phosphat-Desorption für GEH-Proben der Standorte SOD, TRO und STS**

Für die Zielstoffe Phosphat und Silikat ergab sich ein ähnliches Bild wie für Arsen: Die Desorption steigt mit zunehmender Natronlaugenkonzentration an und ist abhängig vom Standort, bzw. der Ausgangsbeladung. Ein wichtiger Unterschied war aber, dass der absolute Desorptionserfolg für die beiden anderen Zielstoffe sich unterschied: Während Phosphat vergleichbar desorbierte, bzw. deutlich besser als Arsen (bei Probe STS), wurde für Silikat bei allen untersuchten Proben nur ein vergleichsweise geringer Desorptionserfolg von max. 8 % festgestellt. Es zeigte sich also, dass das Silikat, das mengenmäßig die höchste Beladung auf dem GEH darstellt, nur am geringsten durch die Natronlauge-Spülung desorbiert werden kann. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass das Silikat nicht auf „klassische“, d.h. reversible Weise, am GEH adsorbiert vorliegt, sondern in Form von Oberflächenausfällungen („Scaling“) stärker chemisch gebunden ist.

Tabelle 6: Desorbierte Silikatmengen bei steigender Natronlaugenkonzentration

Probe	Ausgangsbeladung	Desorbierte Silikatmenge			
	[g SiO <sub>2</sub> /kg TS]	[g As/kg TS]			
		0,2 M NaOH	0,5 M NaOH	0,7 M NaOH	1,0 M NaOH
SOD	98	-	5,5	6,6	6,6
TRO	71	3,4	4,7	5,0	5,8
STS	103	5,2	6,0	7,8	8,3

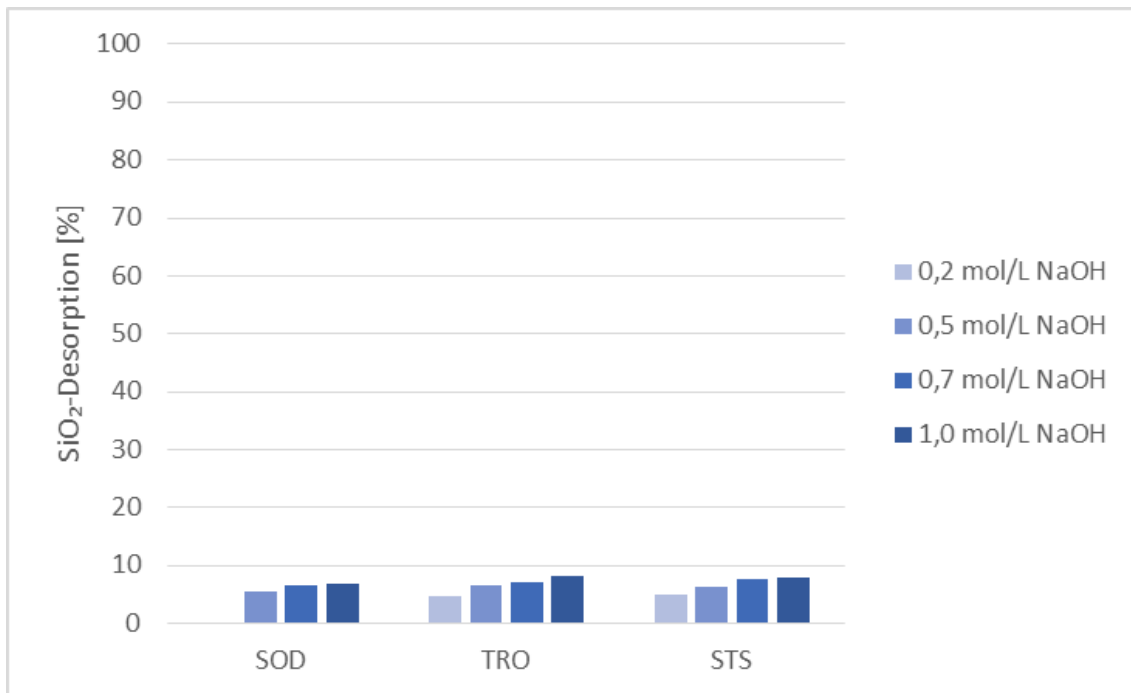


Abbildung 5: Silikat-Desorption für GEH-Proben der Standorte SOD, TRO und STS

Ähnlich wie beim Arsen konnte auch für die Parameter Phosphat und Silikat keine signifikante Elution während des Säurespülvorgangs, bzw. Spülung mit VE-Wasser ermittelt werden (< 64 µg/L PO<sub>4</sub>; bzw. < 17 mg/L SiO<sub>2</sub>). Diese Versuchsschritte wurden deshalb bei der Bilanzierung der Regeneration nicht berücksichtigt.

Des Weiteren wurde nachgewiesen, dass es bei der Säurespülung zu keiner wesentlichen Auflösung von Eisen kommt (<0,02 mg/L gelöstes Fe). Dies bestätigt, dass ein kurzfristiger Kontakt mit

## Ergebnisse des Entwicklungsprojekts

verdünnter Salzsäure bei pH 2,5 unproblematisch ist und keinen negativen Einfluss auf die Stabilität des GEH-Granulats hat.

Die Analyse von Chrom und Mangan in allen Regenerations- und Spüllösungen ergab ebenfalls dass keine signifikante Elution dieser beiden Schwermetalle feststellbar war ( $< 100 \mu\text{g/L}$  Cr und Mn).

Zusammenfassend konnte also durch die Schüttelversuche gezeigt werden, dass...

- generell eine teilweise Desorption aller Zielstoffe möglich ist, aber für Arsen nur maximal 51 %, für Phosphat maximal 95 % und für Silikat nur maximal 8 % Desorptionserfolg erreicht werden konnten,
- das Silikat aufgrund seiner sehr schlechten Desorbierbarkeit offenbar ein wesentliches Problem bei der Regeneration darstellt. So zeigte beispielsweise die Probe mit der höchsten Silikatbeladung (STS) die schwächste As-Desorption auf

Ausgehend von den Ergebnissen wurde für die nachfolgenden Säulenversuche eine Natronlaugekonzentration von 1 mol/L (3,9%ig NaOH) verwendet, da diese Konzentration die höchsten Desorptionsraten verspricht. Höhere NaOH-Konzentrationen waren in Hinblick auf die Beständigkeit von Materialien kritisch und konnten nicht genutzt werden.

### 3.2.1.2 Untersuchung des Effekts der Säurespülung

Für die beiden Proben SOD und TRÖ wurde der Effekt der vorgeschalteten Säurespülung genauer untersucht. Hierzu wurde mit einem Schüttelversuch die erzielbare Desorption mit und ohne Säurespülung verglichen.

Die Analysen der gebrauchten Säurelösungen bestätigten, dass in diesem Schritt eine Elution von Calcium- und Magnesium stattfindet. Es kommt also entweder zu einer Desorption von adsorbierten Ca/Mg-Kationen oder zu einer Auflösung von abgelagerten Ca/Mg-Verbindungen (wie z.B. Calciumcarbonat). Die anschließend ermittelten Versuchsdaten der Natronlauge-Spülung zur Desorption der Zielstoffe Arsen, Phosphat und Silikat sind in Abbildung 6 ausgewertet.

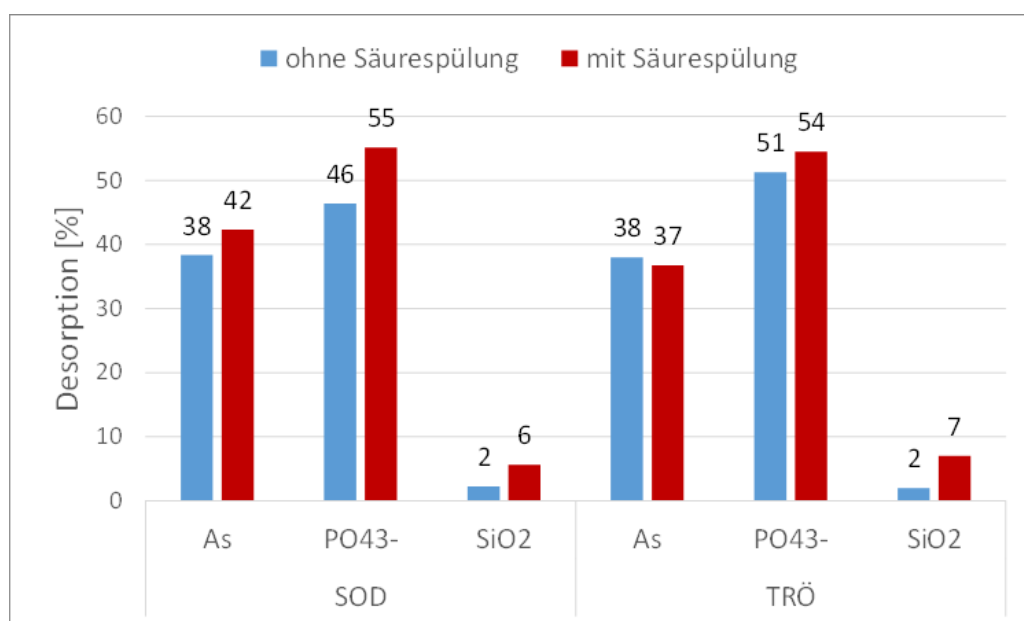


Abbildung 6: Vergleich des Desorptionserfolgs mit, bzw. ohne vorgeschaltete Säurespülung



Es zeigte sich, dass der eigentlich erwartete Effekt einer deutlichen Verbesserung der Desorption nicht nachgewiesen werden konnte. Während bei der Probe SOD noch eine leichte Steigerung der Arsendesorption von 38% auf 42% ermittelt werden konnte, zeigte sich bei der Probe TRO keine Verbesserung. Nur hinsichtlich des Parameters Silikat erwies sich die Säurespülung als vorteilhaft (d.h. Steigerung von 2% Desorption auf 6-7% Desorption), wenngleich die Desorption insgesamt immer noch äußerst gering verblieb.

Entgegen der Erkenntnisse früherer Untersuchungen [Kunaschk et al. 2015] scheint der positive Effekt der Säurespülung, der bei der Regeneration von phosphatbeladenen Eisenhydroxiden im Abwasserbereich erzielt wurde, nicht auf arsenbeladenes GEH aus der Trinkwasseraufbereitung übertragbar zu sein.

Als Gründe hierfür sind anzunehmen:

- Negativer Effekt der silikatischen Ablagerungen überwiegt, da typischerweise höhere Silikatkonzentrationen im Grundwasser/Trinkwasser als in den untersuchten Abwässern
- pH-Wert während der Adsorption im Abwasserbereich typischerweise höher als im Trinkwasserbereich, d.h. Effekt der Oxyanion-Adsorption über Co-Sorption von Erdalkalitionen ist geringer ausgeprägt.
- Laufzeit des GEH im Wasserwerk typischerweise deutlich länger als in den Versuchen zur Phosphatadsorption aus Abwasser →

Als vorläufiges Fazit aus diesem Versuch wurde abgeleitet, dass der zusätzliche Verfahrensschritt der Säurespülung aufgrund der geringen Wirksamkeit und des verhältnismäßig hohen verfahrenstechnischen Aufwands nicht zielführend ist. Zur abschließenden Bewertung wurde die Säurespülung in den nachfolgenden Säulenversuchen aber vorerst mitberücksichtigt.

### 3.2.2 Untersuchung der Regeneration im Säulenversuch

Mit Hilfe von Versuchen in Kleinsäulen mit GEH-Mengen im Bereich von 25-100 g wurde die Desorption genauer untersucht und die Wiederbeladungskapazität der regenerierten Materialien bestimmt. Der Versuchsaufbau simulierte im kleinen Maßstab die realen Bedingungen einer in situ-Regeneration und lieferte somit Ergebnisse, die auf größer dimensionierte Adsorptionsfilter übertragbar sind.

Die Untersuchungen wurden sowohl bei der TU Berlin als auch bei der GEH Wasserchemie durchgeführt und lieferten die Basis für das Design und die Durchführung der Technikumsanlage bei der GEH Wasserchemie. Die Glas-, bzw. Kunststoffsäulen besaßen einen Durchmesser von 2,5 cm und wurden mit einer Schlauchpumpe mit den jeweiligen Desorptionlösungen im Aufstrom, bzw. im Abstrom beschickt. Die GEH-Schicht besaß eine Betthöhe im Bereich von 2,5 bis 15 cm und wurde mit einer Schicht aus Filterwatte, bzw. Filtersand gestützt, wobei ein zusätzlicher Glasfaserfilter ein Austrag von GEH-Körnern verhinderte.

Die Desorption erfolgte immer im Gegenstrom zur vorherigen Adsorption, d.h. typischerweise im Aufstrom, da das GEH im Wasserwerk im Abstrom betrieben wird. Da das Adsorberbett einen vertikalen Beladungsgradienten aufweist, verhindert die Desorption im Gegenstrom, dass desorbierte Stoffe in dem geringbeladenem Bettbereich adsorbiert werden.

Der Ablauf der Säule wurde in Intervallen, bzw. kontinuierlich beprobt und auf die Zielstoffe untersucht. Anhand der Messdaten ließen sich Desorptionskurven ermitteln, die eine Aussage über die

## Ergebnisse des Entwicklungsprojekts

desorbierte Menge in Abhängigkeit des eingesetzten Regeneriervolumens ermöglichen (siehe z.B. Abbildung 9).

Die Bestimmung der prozentualen Desorption und der Restbeladung erfolgte wie oben beschreiben (Methode B) rechnerisch aus dem Durchsatz der Regenerierlösung, der gemessenen Konzentration im Regenerat und der Ausgangsbeladung.

Anhand der Durchführung ausgewählte Säulenversuche im Zweifachansatz konnte gezeigt werden, dass die ermittelten Versuchsergebnisse reproduzierbar waren (siehe z.B. Abbildung X).

Der Ablaufplan für die einzelnen Verfahrensschritte der Regeneration im der Säulenversuch waren wie folgt:

- (1) Jeweils 115 g GEH (BV=100 mL) in Säule einbauen und mit 3 BV Wasser **rückspülen**
- (2) **Säurespülung** mit 3 BV VE-Wasser pH 2,5 im Aufstrom und Durchfluss (6 BV/h), danach mit 1 BV VE-Wasser spülen
- (3) **Laugendesorption** mit 3 BV 1M NaOH im Aufstrom und Durchfluss (6 BV/h)
- (4) **Laugendesorption** mit 5 BV 1M NaOH im Aufstrom und Kreislauf über 12h (ca. 30 BV/h)
- (5) **Neutralspülen** mit 500 mL VE-Wasser pH 2,5 im Aufstrom und Kreislauf mit Nachdosierung von ca. 10 mL konz. HCl
- (6) Ausbau des regenerierten GEH  
→ Analyse der Beladung & → Wiederbeladungsversuche  
**Nachbehandlung** der Regeneratlösungen mittels Fällung

Durch Variation der oben genannten Durchflussgeschwindigkeiten und Lösungsvolumina wurden die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Desorptionsleistung ermittelt.

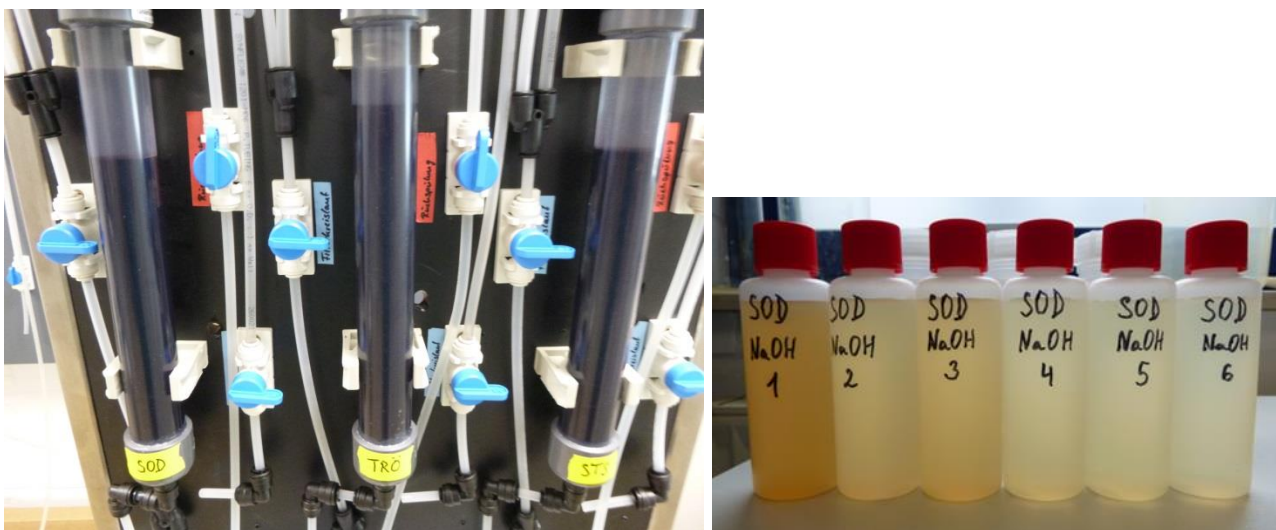
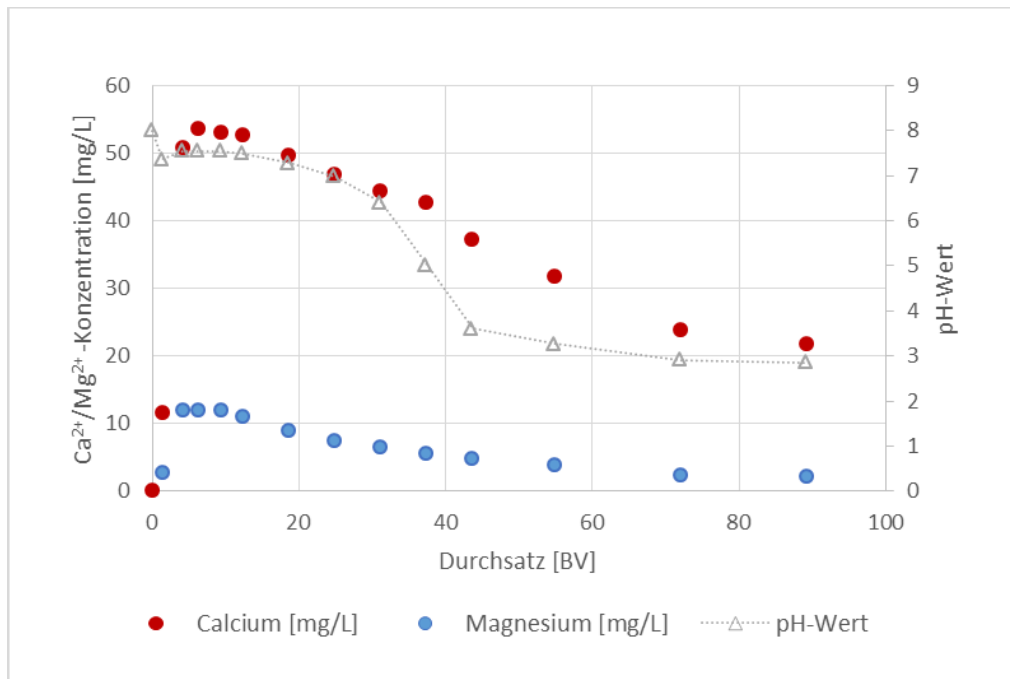


Abbildung 7: Säulenversuch zur Regeneration (links) und Regeneratlösungen für SOD (rechts)

Bei der Säurespülung war festzustellen, dass das GEH die eingebrachte Säure in starkem Maße abpuffert: So wurden die eingesetzten 3 Bettvolumina Säure (pH 2,5) komplett neutralisiert, d.h. der Filterablauf wies durchgängig einen neutralen pH-Wert auf (pH>7). Es wurde eine Erdalkali-Ausspülung beobachtet, mit durchschnittlichen Ca-, bzw. Mg-Konzentrationen im Bereich von 50-100 mg/L Ca, bzw. 2-10 mg/L Mg, was einer Freisetzung von 0,25 bis 0,5 g Ca je kg GEH (TS) entspricht

Detailliertere Untersuchungen mit größeren Spülvolumina zeigten, dass erst nach ca. 40 BV ein Absinken des pH-Werts im Ablauf auf die Ausgangskonzentration zu beobachten war (Abbildung 8). Unter diesen Bedingungen war eine Freisetzung von bis zu 5,8 g Ca/kg GEH (TS), bzw. 0,9 g Mg/kg GEH (TS) festzustellen.

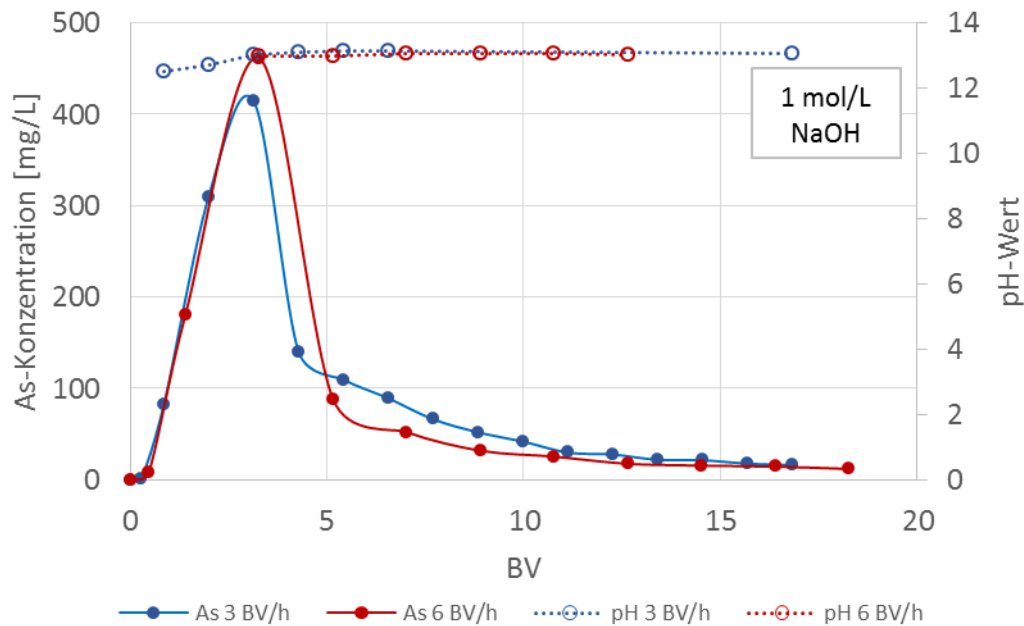


**Abbildung 8: pH-Wert-Verlauf und Ca/Mg-Freisetzung während der Säurespülung mit Material SOD**

Nach der Säurespülung erfolgte die zweistufige Desorption der Oxyanionen mit Natronlauge. Im ersten Schritt wurde die Lauge mit geringem Durchsatz im Aufstrom durch das GEH-Bett gespült. Hierbei wurde der hohe pH-Wert der Lauge anfänglich stark abgepuffert (auf pH 8-9), stieg aber nach einem Durchsatz von 2 Bettvolumina wieder auf Werte >12 an. Parallel zu diesem Anstieg konnte dann auch der Anstieg der Desorption der untersuchten Anionen festgestellt werden. Bei allen Versuchsansätzen (Proben SOD, TRO, STS, EMS) war für die Zielstoffe Arsen, Phosphor und Vanadium ein charakteristischer Verlauf der Desorptionskurve mit einem Konzentrationsmaximum bei ca. 3 BV erkennbar (Abbildung 9). Es wurden je nach untersuchtem GEH-Material Spitzenkonzentrationen im Bereich von 500 mg/L Arsen, 1500 mg/L Phosphat, 100 mg/L Vanadium und 800 mg/L Silikat nachgewiesen. Danach verringerte sich die Konzentration rapide, sodass nach etwa 15 BV eine Stagnation festzustellen ist, wenngleich die Ablaufwerte immer noch Arsen im zweistelligen mg/L-Bereich aufwiesen. Auffällig war bei allen Versuchen, dass die Silikat-Desorption ein (im Verhältnis zur relativ hohen SiO<sub>2</sub>-Ausgangsbeladung) geringes Konzentrationsmaximum zeigte und zeitlich langgestreckter verläuft.

Der vergleichende Versuch mit verringertem Durchsatz (→ 3 BV/h vs. 6 BV/h) zeigte, dass die Erhöhung der Kontaktzeit im untersuchten Bereich keine wesentliche Verbesserung der Desorptionsleistung brachte (Abbildung 9).

## Ergebnisse des Entwicklungsprojekts



**Abbildung 9: Arsen-Desorptionskurve für Probe SOD; Vergleich zwischen 3 und 6 BV/h**

Die NaOH-Desorptionslösungen weisen eine zum Teil starke Trübung und Gelbfärbung auf (Abbildung 7, rechts), deren Intensität mit zunehmendem Durchsatz abnahm und in Abhängigkeit von der Herkunft der verwendeten GEH-Probe war. Hierbei handelt es sich zum einen um ausgespülte Trübstoffe aus dem GEH-Material, zum anderen um desorbierte Huminstoffe, die eine starke Gelbfärbung verursachen (siehe z.B. [Genz et al. 2008]).

Im zweiten Desorptionsschritt erfolgte dann eine NaOH-Spülung mit hohem Volumendurchsatz im Kreislauf über einen langen Zeitraum von 12 h, um den Desorptionserfolg zu maximieren. Der pH-Wert blieb hierbei konstant bei pH 13-14. Wenngleich die Desorptionskurve im ersten Verfahrensschritt ein Abklingen der desorbierbaren Menge zeigt (Abbildung 9), kann durch den zweiten Schritt noch eine wesentliche Menge der Zielstoffe vom GEH heruntergespült werden (Tabelle 7).

**Tabelle 7: Desorptionserfolg für die einzelnen Verfahrensschritte am Beispiel der Probe SOD**

	<b>1. Schritt: NaOH im Durchfluss</b>	<b>2. Schritt: NaOH im Kreislauf</b>	<b>Desorptionserfolg (Summe)</b>
<b>Arsen</b>	20%	24%	<b>44%</b>
<b>Phosphat</b>	23%	29%	<b>52%</b>
<b>Vanadium</b>	5%	8%	<b>13%</b>
<b>Silikat</b>	2%	5%	<b>7%</b>

In einem weiteren Säulenversuch wurde der Einfluss der NaOH-Konzentration auf den Verlauf der Desorptionskurve ermittelt. Hierbei konnte festgestellt werden, dass das Desorptionsmaximum bei der höher konzentrierten Lauge früher auftritt (Peak bei 2-3 BV) und stärker ausgeprägt ist als bei der gering konzentrierten Lauge (Abbildung 10).

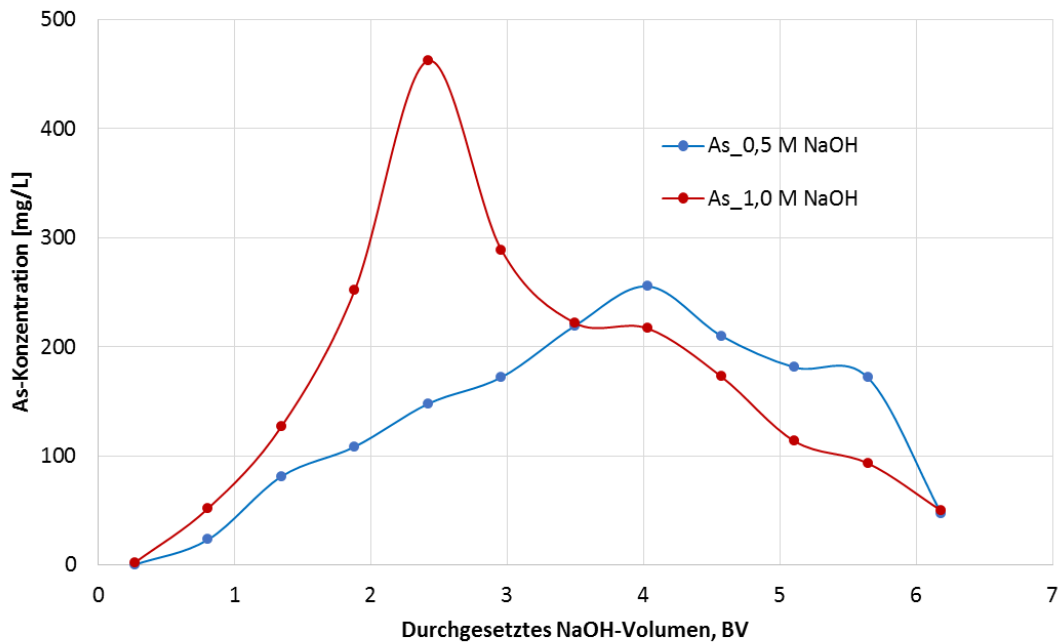


Abbildung 10: Arsen-Desorptionskurve für Probe SOD; Vergleich zwischen 0,5 und 1,0 M Natronlauge

Die resultierenden Desorptionserfolge lagen bei Nutzung der 1,0 M NaOH für alle Zielstoffe signifikant höher als bei der geringer konzentrierten Natronlauge, wobei insbesondere bei der Desorption des Phosphats eine deutliche Steigerung ermittelt wurde (Tabelle 8).

Tabelle 8: Desorptionserfolge für Probe SOD, Vergleich zwischen 0,5 und 1,0 M Natronlauge

	Desorptionserfolg		prozentuale Steigerung des Desorptionserfolgs [%]
	0,5 M NaOH	1,0 M NaOH	
<b>Arsen</b>	31%	39%	<b>+26%</b>
<b>Phosphat</b>	43%	61%	<b>+42%</b>

Die im Säulenversuch erzielten Desorptionserfolge entsprachen somit weitestgehend den Ergebnissen aus den Schüttelversuchen (siehe Abschnitt 3.2.1). So war die Desorption des wichtigsten Zielstoffs Arsen nur bis maximal zur Hälfte möglich. Für Phosphat wurden zum Teil höhere Desorptionserfolge festgestellt, für Vanadium und Silikat hingegen nur eine geringe Desorption (Tabelle 9).

Tabelle 9: Zusammenfassung der erreichten Desorptionserfolge im Laborsäulenversuch

Parameter	Untersuchte GEH-Probe				Mittelwert
	SOD	TRO	STS	AQ1	
<b>Arsen</b>	55%	48%	38%	29%	<b>43%</b>
<b>Phosphat</b>	73%	70%	60%	69%	<b>68%</b>
<b>Vanadium</b>	24%	18%	13%	8%	<b>16%</b>
<b>Silikat</b>	26%	5%	17%	19%	<b>17%</b>

Berechnung des Desorptionserfolgs mittels Methode A (Restbeladung)

Da der Regenerationserfolg auf zwei verschiedene Methoden berechnet wurde **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**, konnten die Ergebnisse bei allen untersuchten GEH-Proben auf Plausibilität geprüft werden. Es zeigte sich, dass die Bilanzierung „**Anfangsbeladung = Desorbierte Menge + Restbeladung**“ in der Regel zufriedenstellend möglich war. Tendenziell war aber die analysierte Menge in den Regeneratlösungen im Verhältnis zur Restbeladung in den meisten Versuchsansätzen etwas geringer. Dies konnte mit Verdünnungseffekten bei der chemischen Analyse der zum Teil sehr hohen Konzentrationen (insb. für Silikat) erklärt werden.

Der Vergleich der Regeneration im Säulenversuch mit und ohne voriger Säurespülung bestätigt das Ergebnis aus dem Batchversuch (siehe Abschnitt 3.2.1.2): Die Säurespülung bringt keinen signifikanten Vorteil für den Desorptionserfolg von Arsen, Phosphat oder Vanadium.

In allen Säulenversuchen bestand der letzte Verfahrensschritt zur Regeneration in der Ausspülung der restlichen NaOH-Lösung und dem Neutralspülen des Adsorberbetts. Es zeigte sich, dass dieser Prozess verhältnismäßig zeitaufwändig ist. Eine einfache Spülung mit Leitungswasser im Durchfluss war nicht zielführend, da hierzu zu große Wassermengen notwendig waren.

Nach Testen verschiedener Ansätze wurde festgestellt, dass eine Spülung mit 5 BV einer geringkonzentrierten Salzsäure (pH 2,5) im Kreislauf am wirksamsten war, um den pH-Wert möglichst schnell abzusenken. Hierbei bestand die prozesstechnische Herausforderung darin, dass dem Kreislaufwasser kontinuierlich konzentrierte Salzsäure zugeführt wurde, ohne den pH-Wert unter 2,5 abzusenken, da dies zu einem Auflösen des Eisenhydroxids und somit Schädigung des GEH-Granulats führt. Im Labormaßstab wurde für den Verfahrensschritt der Neutralspülung eine notwendige Salzsäuremenge von 100 mL HCl (32%) je kg GEH und eine Dauer von bis zu 24 h festgestellt.

### 3.2.3 Untersuchung der Materialeigenschaften des regenerierten GEH

Durch den Chemikalieneinsatz (Laugen, Säuren) bei der Regeneration und die mechanische Beanspruchung besteht die Gefahr, dass es – neben der gewünschten Desorption der Zielstoffe – auch zu einer chemisch-physikalischen Veränderung des Adsorptionsgranulats kommt. Dies würde sich beispielsweise in einer Änderung der Farbe, Größe und Struktur der Granulatkörner äußern und zu einer Verschlechterung der Materialeigenschaften als Adsorptionsmittel führen. Rein äußerlich konnte für alle im Labormaßstab untersuchten Proben (SOD, TRO, STS, AQ1) keine Veränderung der Materialeigenschaften nach der Regeneration festgestellt werden. Um dieser Frage detaillierter nachzugehen wurden mit der Bestimmung der BET-Oberfläche und der XRD-Untersuchung aufwendigere Materialanalysen durchgeführt.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche des GEH-Granulats wurde am Fachgebiet Bodenkunde an der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Dazu wurden die Proben zunächst gefriergetrocknet und anschließend unter Einsatz von Stickstoff N<sub>2</sub> (-196°C) die Oberfläche und Porenverteilung nach der BET-Methode analysiert (nach DIN ISO 9277). Zum Vergleich des Materials vor und nach der Regeneration wurde beladenes und regeneriertes GEH vom Standort AQ1 untersucht (Tabelle 10).

Die Analysen zeigen, dass sich das GEH die Regeneration nicht wesentlich verändert haben: Die spezifische Oberfläche des Materials liegt mit einem Wert von 335 m<sup>2</sup>/g nach der Regeneration nahezu identisch zum Ausgangsmaterial und auch die durchschnittliche Porengröße und das Porenvolumen haben sich nicht geändert, bzw. sind eher leicht angestiegen. Das GEH ist weiterhin ein rein mesoporöses Material, das sich durch die Natronlauge-Behandlung nicht verschlechtert hat.

Tabelle 10: Spezifische Oberfläche vor und nach der Regeneration (Probe AQ1)

Probe	Specific Area [m <sup>2</sup> /g]	Micro-Pore Area [m <sup>2</sup> /g]	Meso-Pore Area [m <sup>2</sup> /g]	Total Pore Volume [cm <sup>3</sup> /g]	Average Pore Size [Å]
AQ1, beladen	330	0	324	0,478	58
AQ1, regeneriert	335	0	330	0,502	60

Zur mineralogischen Untersuchung des Materials wurden XRD-Analysen (Röntgendiffraktometrie) am Fachgebiet Explorationsgeologie der TU Berlin durchgeführt. Es wurde unter anderem beladenes und regeneriertes GEH vom Standort AQ1 untersucht. Vor der Messung wurden alle Proben luftgetrocknet und gemahlen.

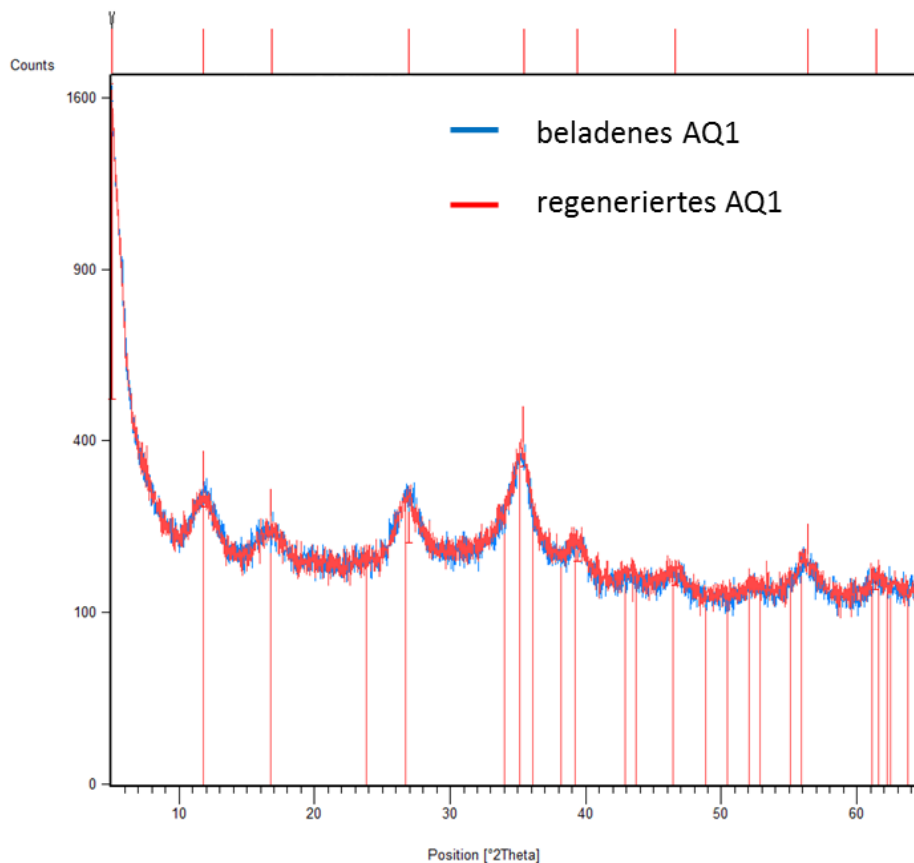


Abbildung 11: Diffraktogramm der XRD-Analyse für GEH-Proben AQ1 vor und nach der Regeneration

Anhand der XRD-Analysen wurden die Proben als Akaganeit bzw. Goethit identifiziert. Aufgrund der amorphen Struktur des GEH konnte jedoch nicht eindeutig zwischen den Akaganeit-Formen FeO(OH) oder FeO(Cl) und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (Goethit) unterschieden werden. Der Vergleich der Proben vor und nach der Regeneration zeigte, dass es zu keiner Änderung der mineralogischen Zusammensetzung des GEH durch die Regeneration gekommen ist.

Zusammenfassend lässt sich somit feststellen, dass sich das GEH-Granulat durch die Behandlung mit Laugen (bei pH 13-14), bzw. mit Säuren (kurzfristig pH 2,5) nicht in seiner mineralogischen Zusammensetzung sowie in seiner makroskopischen und mikroskopischen Struktur geändert hat. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die generelle Wiederverwendung des GEH.

### 3.2.4 Untersuchung der Wiederbeladung des regenerierten GEH

Inwieweit die ursprüngliche Aufnahmekapazität des Adsorptionsgranulats durch die Regeneration wiederhergestellt werden konnte, wurde in Kleinfilterversuchen untersucht. Hierbei wurde das regenerierte GEH in eine Laborsäule (Durchmesser 2,5 cm) eingebaut und kontinuierlich mit Wasser beschickt. Der Ablauf der Filtersäule wurde regelmäßig beprobt und analysiert und auf diese Weise die Durchbruchkurve des untersuchten Zielstoffs ermittelt. Hierbei offenbarte sich die prinzipielle Problematik bei den Wiederbeladungsversuchen: Idealerweise müsste die Untersuchung der Wiederbeladung mit dem jeweils originalen Wasser des jeweiligen Standorts stattfinden um eine direkte Aussage der Wiederbeladungskapazität zu erreichen. Da diese Wässer aber nicht zur Verfügung standen und die jeweilige Versuchsdauer aufgrund der relativ niedrigen Arsenkonzentrationen viel zu lang wäre (d.h. Monate bis Jahre), musste auf Modelllösungen mit höheren Arsen- bzw. Phosphatkonzentrationen zurückgegriffen werden. Je nach gewählten Versuchsbedingungen dauerten die Wiederbeladungsversuche dann bis zum kompletten Durchbruch ( $c/c_0=1$ ) etwa 2-4 Wochen. Da die Verwendung von arsenhaltigen Modelllösungen für die Säulenversuche zur Entstehung von arsenhaltigen Abfällen führte, die idealerweise vermieden werden sollten, wurden die Versuche zum Teil nur mit Phosphat als Modellsubstanz für Arsen durchgeführt.

Der Nachteil dieser Versuchsmethode lag darin, dass die Wiederbeladungsversuche keine belastbare Aussage über die real erreichbaren Standzeiten des regenerierten GEH im jeweiligen Wasserwerk ermöglichen, sondern nur eine relative Aussage über die (Wieder-)beladungskapazität im Vergleich mit frischen GEH.

In Abbildung 12 sind die Ergebnisse der Wiederbeladung von regenerierten Proben AQ1 und SOD dargestellt. Bei diesem Versuch wurde Leitungswasser (pH 7,8;  $L_T=350 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) mit einer aufgestockten Phosphatkonzentration von 0,9 mg/L P verwendet. Zur Analyse des Phosphats wurden die HACH-Küvetten-Test LCK 349 genutzt (Messbereich 0,05-1,5 mg/L  $\text{PO}_4\text{-P}$ ).

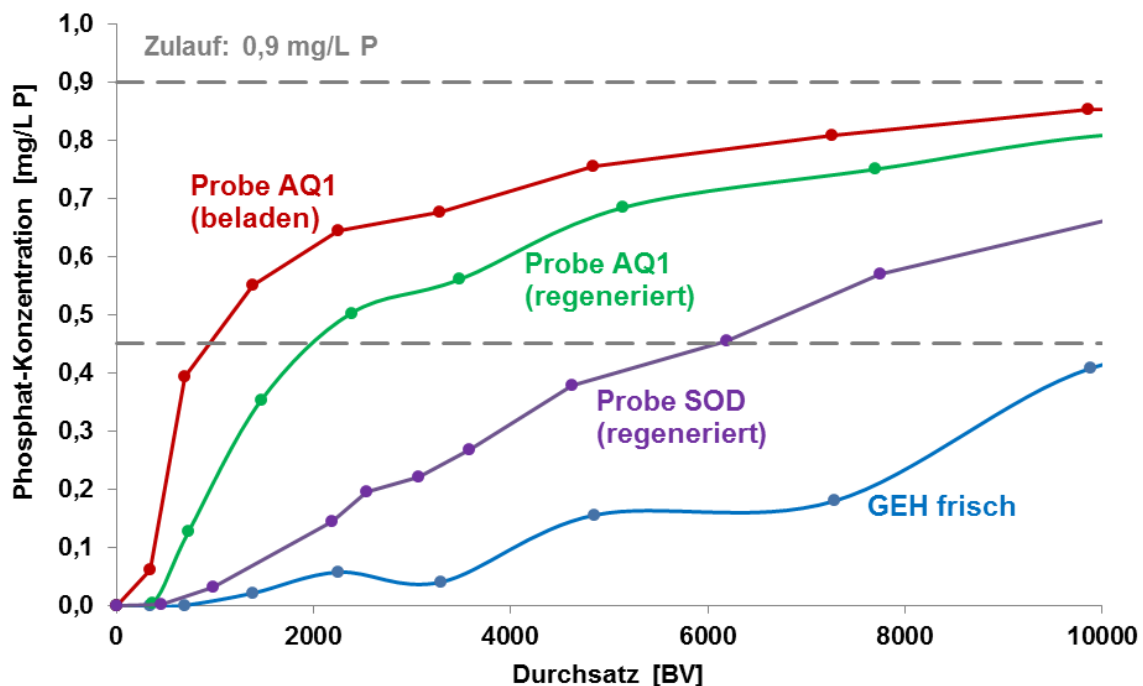


Abbildung 12: Wiederbeladung von regeneriertem GEH (Proben AQ1 und SOD) im Säulenversuch



Die Durchbruchkurve für frisches GEH (blaue Kurve) zeigte den typischen flachen Verlauf und langsamen Anstieg der Phosphatkonzentration im Ablauf. Das Phosphat wird über einen langen Zeitraum zu über 90 % zurückgehalten und der der vollständige Durchbruch (d.h. Ablaufkonzentration = Zulaufkonzentration) wurde während der Versuchsdauer nicht erreicht, kann aber mit einer Standzeit von >20.000 BV abgeschätzt werden. Der Durchbruch für die beiden regenerierten GEH-Proben erfolgte deutlich früher und insbesondere bei der Probe AQ1 war ein sehr steiler Anstieg der Kurve erkennbar, was auf eine deutlich verringerte Adsorptionskapazität hinweist.

Da versuchsbedingt eine erhöhte Phosphatkonzentration verwendet wurde, besaß auch das beladene, nicht-regenerierte GEH eine gewisse Beladungskapazität, die der Gleichgewichtsbeladung der höheren Gleichgewichtskonzentration entspricht (Adsorptionsisotherme). Somit kann durch den Vergleich der Durchbruchkurven einerseits gezeigt werden, wieviel sich die Adsorptionskapazität durch die Regeneration verbessert (vgl. rote und grüne Kurve in Abbildung 12), andererseits wie viel schlechter die Kapazität gegenüber frischem GEH ist (vgl. blaue und grüne Kurve in Abbildung 12).

Zur einfacheren Beurteilung der erzielten Kapazität im Säulentest wurde der Vergleichswert „Durchsatz bis 50% Durchbruch“ definiert, d.h. die Anzahl der Bettvolumina die erreicht wurden bis der Ablauf die Hälfte der Eingangskonzentration überschreitet ( $c/c_0=0,5$ ).

**Tabelle 11: Vergleich der Kapazitäten von frischem und regeneriertem GEH**

	<b>GEH frisch</b>	<b>SOD regeneriert</b>	<b>AQ1 regeneriert</b>	<b>AQ1 original</b>
<b>Kapazität, BV<sub>(c/c0=0,5)</sub></b>	12.000 BV	6.000 BV	2.000 BV	1.000 BV

Der Vergleich der Versuchsergebnisse zeigt, dass im besten Fall die Wiederbeladung die Hälfte der Kapazität von frischen GEH erreichen kann (Probe SOD), hingegen für das Material AQ1 nur ein Sechstel erreicht wird und die Regeneration somit nur eine äußerst geringe Wiederherstellung der Kapazität bringt.

Im nächsten Schritt wurde die Wiederbeladbarkeit in insgesamt 4 Zyklen mit abwechselnden Regenerations- und Adsorptionsphasen ermittelt. Hierbei wurde das GEH vom Standort SOD verwendet und mit einer Modelllösung beladen, die sowohl Arsen (4,8 mg/L As) als auch Phosphat (2,0 mg/L P) enthielt (= jeweils 0,065 mmol/L). Die Versuchsdauer betrug pro Wiederbeladungszyklus ca. 11 Tage (entspricht 3.500 BV Durchsatz). Die Regeneration erfolgte analog der Beschreibung in Abschnitt 3.2.2 in der gleichen Säule unter Verwendung von 6 BV einmolarer Natronlauge.

In Abbildung 13 sind die entsprechenden Arsen-Durchbruchkurven dargestellt. Analog zum vorigen Versuch wurden auch hier die Durchbruchkurve für frisches GEH zum Vergleich aufgenommen. Es wird deutlich auch unter diesen geänderten Versuchsbedingungen deutlich, dass die Adsorptionskapazität des regenerierten SOD-Materials deutlich geringer ist als die des frischen GEH. Der Vergleichswert  $BV_{c/c0=0,5}$  liegt aufgrund der höheren Arsen- und Phosphat-Zulaufkonzentrationen bei einem Wert von ca. 3.500 BV (bezogen auf Arsen). Die entsprechende Kapazität für das regenerierte Material liegt mit 1.500 BV bei etwa der Hälfte. In den darauffolgenden Wiederbeladungszyklen wurde festgestellt, dass das „neu“-adsorbierte Arsen/Phosphat durch die Regeneration zum wesentlichen Teil erfolgreich desorbiert werden konnte und die gleiche Wiederbeladungskapazität erzielt wurde. Dies konnte aber nur für 3 Zyklen durchgehalten werden, denn nach der 4. Regeneration verschlechterte sich die Kapazität signifikant (Abbildung 13).

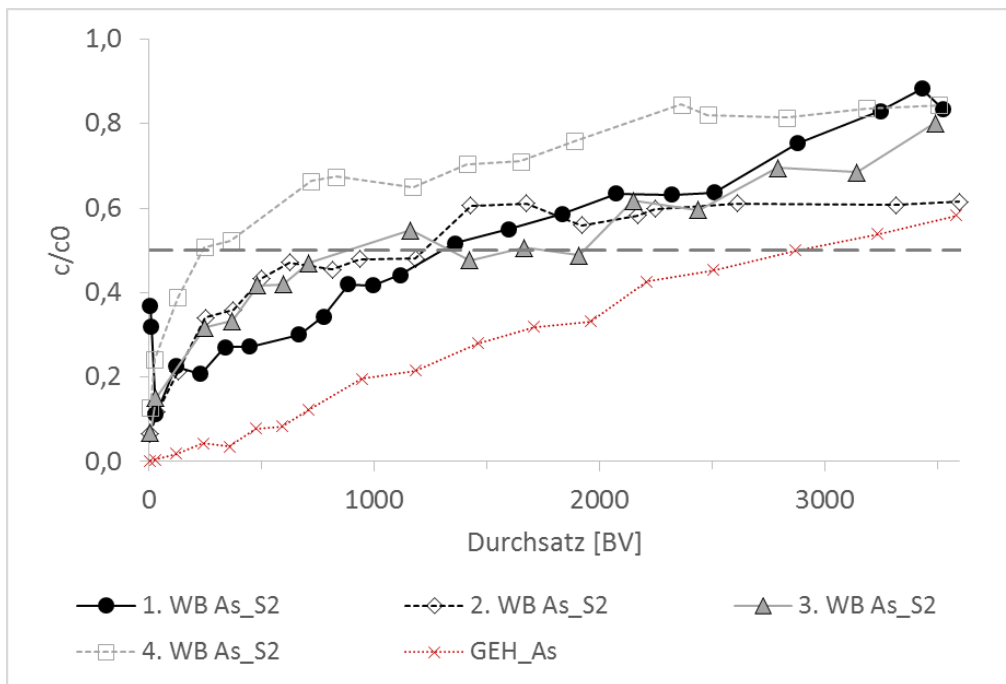


Abbildung 13: Arsendurchbruchkurven der Wiederbeladungsversuche (SOD)

Die Regenerationszyklen lassen sich auch anhand Änderungen der Arsen-, bzw. Phosphatbelastungen auf dem GEH-Granulat veranschaulichen (Abbildung 14). Zur Vergleichbarkeit der beiden Zielstoffe sind die Beladungen in mmol/g TS angegeben.

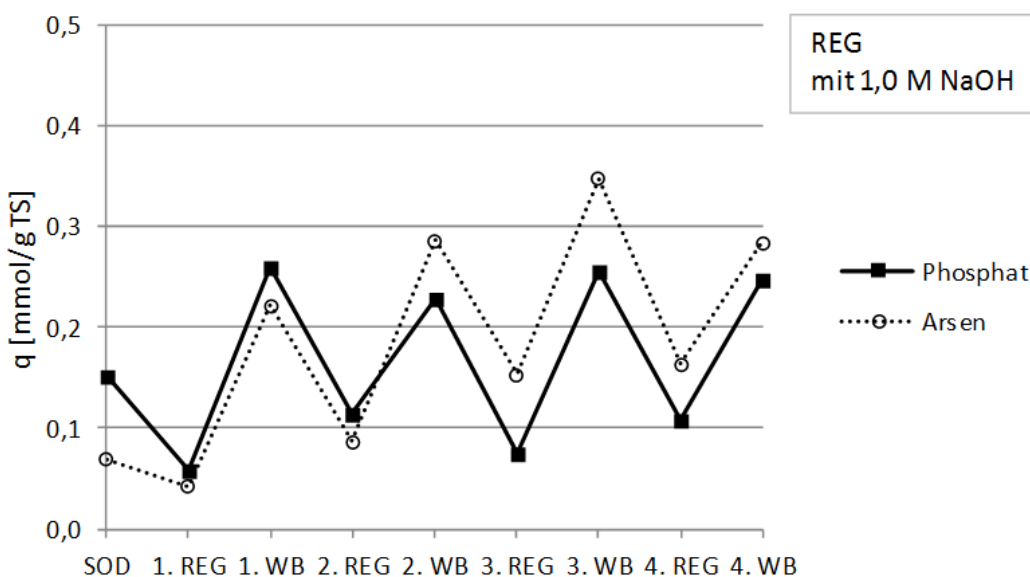


Abbildung 14: Verlauf der Arsen- und Phosphatbelastung bei 4 Regenerationszyklen (SOD)

Ausgehend von der unvollständigen 1. Regeneration beträgt die Restbelastung etwa 0,5 mmol/g TS für Arsen und Phosphat. Da beide Zielstoffe etwa gleich gut adsorbieren und im Modellwasser in gleicher Molkonzentration vorliegen, erreichen sie bei der Wiederbeladung auch die gleiche Beladung von etwa 0,25 mmol/g TS. Bei den nachfolgenden Regenerationen kann die Restbelastung für Phosphat immer wieder auf den Wert von ca. 0,1 mmol/g TS abgesenkt werden, hingegen ist für Arsen eine kontinuierliche Zunahme der Restbelastung erkennbar, d.h. eine Verschlechterung der Wiederbeladung.

Als wichtiges Erkenntnis aus den Wiederbeladungsversuchen wurde abgeleitet, dass es offenbar einen wesentlichen Unterschied macht, ob die Zielstoffe nur relativ kurz im Rahmen eines Säulentests für 1-2 Wochen am GEH adsorbiert werden oder unter realen Bedingungen im Wasserwerk über mehrere Monate bis Jahre hinweg. Während im ersten Fall die Adsorptionskapazität des GEH durch eine Regeneration zum wesentlichen Teil wiederhergestellt werden (3-4 Zyklen), ist dies für die realen Proben aus den Wasserwerken nur sehr unzureichend möglich. Als Erklärung wird davon ausgegangen, dass durch die adsorbierten Zielstoffe aufgrund der langen Standzeiten tief in die Kornporen eingedrungen sind und ggf. in die Festphase übergegangen sind und somit irreversibel am Adsorbens gebunden sind.

Als Fazit der Laborversuche kann genannt werden:

- Eine Desorption der Zielstoffe ist mit Hilfe von Natronlauge zwar generell möglich, aber nur sehr unvollständig, wobei für Phosphat die höchsten Desorptionserfolge erreicht wurden und für Silikat die niedrigsten. Für keine der untersuchten GEH-Proben konnte eine bessere Arsen-Desorption als ca. 50 % erreicht werden.
- Die Desorptionskurven zeigen für die Zielstoffe Arsen und Phosphat einen ähnlichen Verlauf mit einem Konzentrationsmaximum bei ca. 3 BV. Silikat desorbiert hingegen stark verzögert.
- Die vorgeschaltete Säurespülung hat für die untersuchten realen GEH-Proben keinen positiven Effekt auf Regenerationserfolg und die Wiederbeladungskapazität.
- Das GEH ist stabil gegenüber den Bedingungen der Regeneration und ändert sich in seiner Kornstruktur nicht.
- Die Beladungskapazität des regenerierten GEH ist deutlich geringer im Vergleich zum frischen GEH, im besten Fall nur halb so hoch.

### 3.2.5 Weiterbehandlung der Desorptionslösungen

Ziel der Behandlung der Regenerationslösungen war die Ausfällung, bzw. Ausflockung der desorbierten Zielstoffe, d.h. im Wesentlichen des Gefahrstoffs Arsen, und die nachfolgende Wiederverwertung der Natronlauge. Idealerweise wird auch eine Ausfällung der anderen Stoffe Vanadium, Phosphat und Silikat erzielt um eine Anreicherung dieser Substanzen in der Regeneratlösung zu verhindern.

Ausgehend von der Literaturrecherche wurden als potentiell geeignete Fällmittel die folgenden Chemikalien ausgewählt: Eisen-(III)-chlorid, Calciumchlorid, Calciumhydroxid (Kalkmilch) und eine Mischung aus Calciumchlorid und Magnesiumchlorid.

Im Labormaßstab bestand die Versuchsdurchführung darin, dass in Rührbechern verschiedene Ansätze mit jeweils 80 mL Regeneratlösungen (reale, bzw. künstliche Regeneratlösung) mit steigenden Dosierungen von Fällmittel versetzt wurden. Die Einmischung der Chemikalien der entsprechenden Konzentration erfolgte bei hoher Rührleistung für 2 min, gefolgt von der Fällung, bzw. Flockenbildung bei geringer Rührleistung. Nach Sedimentation des Schlamms für mehrere Stunden wurde der Überstand durch einen Faltenfilter und Cellulosenitrat-Filter (<0,45 µm) filtriert und die auf die Parameter Ca/Mg, bzw. Fe; sowie pH, As, P, SiO<sub>2</sub> hin analysiert.

#### 3.2.5.1 Fällung/Flockung mit Eisensalzen

Eisensalze, wie Fe-(III)-chlorid, kommen in der Wasserbehandlung sehr häufig zum Einsatz. Sie dienen als Flockungsmittel und ermöglichen eine Entfernung von sowohl suspendierten oder kolloiden Wasserinhaltsstoffen (Trübung) als auch von gelösten Stoffen wie z.B. Phosphat oder Arsen, die an den gebildeten Eisenhydroxidflocken adsorbieren. Es wird typischerweise eine 40%ige

## Ergebnisse des Entwicklungsprojekts

$\text{FeCl}_3$ -Lösung verwendet, die entsprechend dem Einsatzfall in Dosierungen von 1 bis 100 mg/L Fe dem (Ab-)wasser hinzugefügt wird. Da  $\text{FeCl}_3$ -Lösung eine starke Säure ist, kommt es bei der Zugabe von höheren Konzentrationen zu einer Absenkung des pH-Werts. Deshalb musste bei der Verwendung von Eisen-(III)-chlorid als Flockungsmittel für die Natronlaugebehandlung die Dosierung möglichst geringgehalten werden, damit es nicht zu einer Neutralisation der Lauge kommt, wodurch eine Wiederverwendung verhindert würde.

Für die Versuche wurde eine synthetische Regeneratlösung (630 mg/L As in 1 molarer Natronlauge) verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass die gewählte Dosierung von 8,3 mmol/L Fe den pH-Wert der Natronlauge nicht veränderte und trotzdem eine ausreichende Flockenbildung zu beobachten war.

Die Ergebnisse zeigten aber, dass nur eine unzureichende Arsenentfernung möglich war (maximal 20 %). Eine wirksame Anlagerung, bzw. Einschlussflockung der Arsenat-Anionen an die Eisenflocken war offenbar aufgrund des hohen pH-Werts nicht möglich. Erst bei einer sehr hohen Dosierung, d.h. stöchiometrische Zugabe mit vollständiger Neutralisation der Natronlauge, konnte eine komplette Arsenentfernung erreicht werden. Hierbei fielen dann verhältnismäßig große Schlamm-mengen und die Natronlauge ging „verloren“. Aus diesem Grund ist diese Art der Behandlung nur dann sinnvoll, wenn die Lauge nicht mehr weiterverwendet werden kann, bzw. soll und neutralisiert und entsorgt werden muss.

### 3.2.5.2 Fällung mit Calciumsalzen

Calciumsalze fallen bei hohen pH-Werten als festes Calciumhydroxid aus. Zusätzlich reagieren sie auch mit Oxyanionen zu schwerlöslichen Salzen, wie zum Beispiel Calciumphosphat, die copräzipitieren. In Laborversuchen wurden sowohl Kalkmilch (=  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension) als auch  $\text{CaCl}_2$  und eine Mischung aus  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$  (2:1 mmol/mmol) untersucht. Als Modelllösung kam in Anlehnung an die Ergebnisse der Regenerationsversuche eine Natronlauge zum Einsatz die mit Arsen, Phosphat und Silikat aufgestockt wurde.

Es konnte bei allen Ansätzen eine zufriedenstellende Ausfällung von weißem Niederschlag festgestellt werden (Abbildung 15). Der pH-Wert der Natronlauge blieb nahezu unverändert und der klare Überstand konnte gut filtriert werden. Im Filtrat war gelöstes Calcium oder Magnesium nur noch in sehr geringen Konzentrationen nachweisbar.



Abbildung 15: Regeneratfällung mit Calciumsalzen im Laborversuch

Die Analysen der Zielstoffe Arsen, Phosphat und Silikat in der Klarphase zeigte, dass die verwendeten Fällmittel unterschiedlich wirksam waren und die Entfernung des Arsens im Vergleich zum Phosphat und Silikat am schwierigsten war (Abbildung 16).

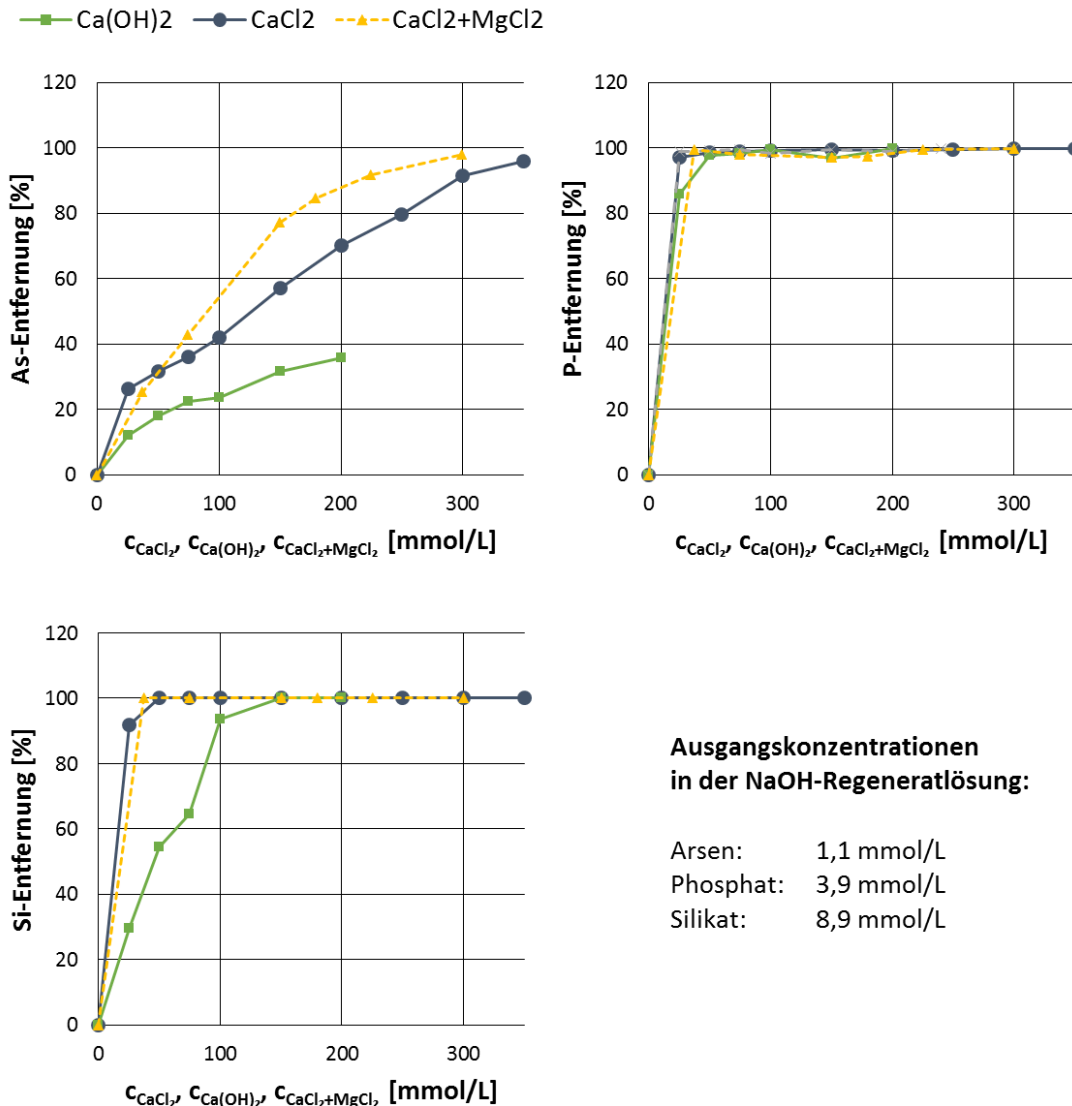


Abbildung 16: Vergleich der Ausfällung von As, PO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> mit verschiedenen Calciumsalzen

Anhand der Versuche konnte nachgewiesen werden, dass nur Calciumchlorid, bzw. die Mischung aus Calciumchlorid und Magnesiumchlorid geeignet waren, alle drei Zielstoffe vollständig aus der Natronlauge auszufällen. Hierzu waren Dosierungen von mindestens 300 mmol/L Fällmittel notwendig. Während die Ausfällung des Silikats und Phosphats bereits bei geringeren Dosierungen von ca. 50 mmol/L erfolgreich war, konnte das Arsen nur bei der sehr viel höheren Fällmittelkonzentration (300-350 mmol/L) effektiv entfernt werden (Abbildung 16). Calciumhydroxid erreichte zwar bei der Phosphatentfernung eine gleiche Wirksamkeit wie Calciumchlorid, schnitt aber für Arsen und Silikat deutlich schlechter ab. Die Mischung von  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$  zeigte bei gleicher molarer Konzentration eine verbesserte Entfernung des Arsens als das  $\text{CaCl}_2$  alleine.

Im nächsten Schritt wurde eine reale Regeneratlösung untersucht, wobei eine Mischung aus den gewonnenen Lösungen der Laborversuche mit den Proben AQ1 und EMS zum Einsatz kam. Diese Natronlauge-Lösung enthielt nur eine etwa halb so hohe Konzentration an Arsen wie die Modellö-

## Ergebnisse des Entwicklungsprojekts

sung, dafür aber eine mehr als doppelt so hohe Silikatkonzentration (0,5 mmol/L Arsen, 4,4 mmol/L Phosphat und 22,5 mmol/L Silikat). Die Ergebnisse für die Fällung mit  $\text{CaCl}_2$ , bzw.  $\text{CaCl}_2+\text{MgCl}_2$  sind in Abbildung 17 dargestellt.

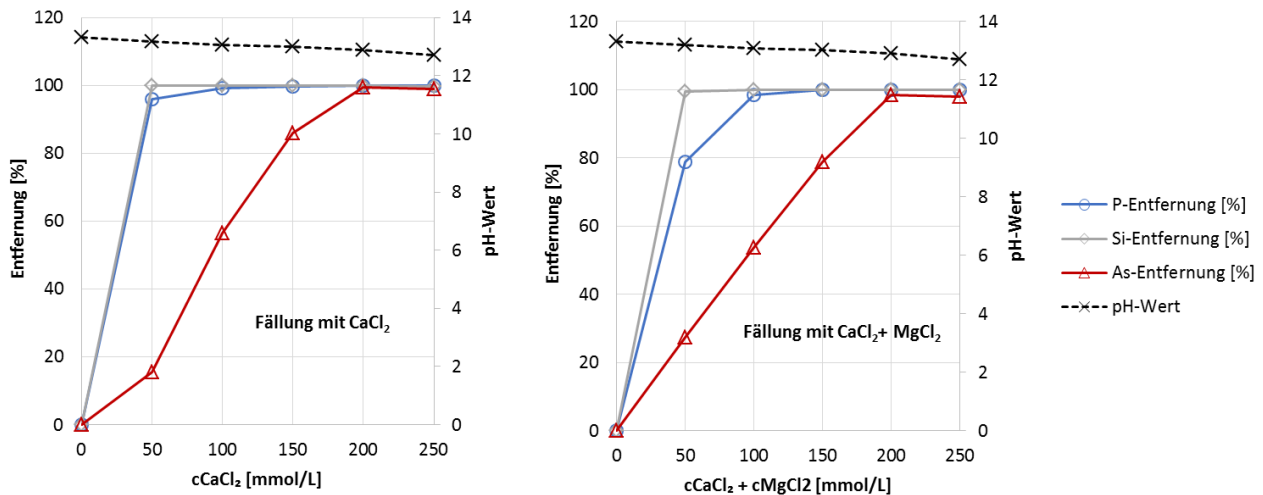


Abbildung 17: Ausfällung von As,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  aus realer Regeneratlösung (Proben AQ1/EMS)

Für eine vollständige Ausfällung aller Zielstoffe aus der realen Regeneratlösung wurde eine Calcium-Dosierung von mindestens 200 mmol/L benötigt. Dies ist zwar weniger als die notwendige Dosierung die zur Ausfällung in der Modelllösung benötigt wurde (Abbildung 16), aber in Anbetracht der nur halb so hohen Arsenkonzentration wird deutlich, dass die Arsenfällung durch die anderen im Wasser befindlichen Stoffe maßgeblich negativ beeinflusst wird.

Der Vorteil der Kombination von  $\text{CaCl}_2+\text{MgCl}_2$  im Vergleich zu  $\text{CaCl}_2$  konnte bei der Fällung von realem Regenerat nicht bestätigt werden. Hingegen wurde ein Nachteil dieser Fällungsweise festgestellt: Bei Verwendung von  $\text{MgCl}_2$  war das Schlammvolumen etwa doppelt so groß wie beim  $\text{CaCl}_2$ , d.h. der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Schlamm war voluminöser mit feineren Flocken, die schlechter sedimentierten.

Ergänzend zu den Versuchen an der TU Berlin wurde im Labor der GEH Wasserchemie die Fällung mit einem größeren Regenerat-Volumen von 1000 mL in einem Rührversuch ausgetestet. Hierbei kam eine Mischung aller Regeneratlösungen zum Einsatz, die bei den einzelnen Versuchen zur Desorption der Probe AQ1 angefallen waren. Es wurde eine  $\text{CaCl}_2$ -Dosierung von 300 mmol/L eingesetzt und es konnte eine fast 100 %ige Ausfällung der vier entscheidenden Parameter Arsen, Phosphat, Silikat und Vanadium festgestellt werden.

Tabelle 12: Fällungserfolg mit 300 mmol/L  $\text{CaCl}_2$  (Regenerationslösung Probe AQ1)

Zielstoff	Regeneratlösung vor Fällung [mg/L]	Klarphase nach Fällung [mg/L]	Fällungserfolg [%]
Arsen	35,1	0,036	99,9
Phosphat ( $\text{PO}_4$ )	428	0,6	99,9
Silikat ( $\text{SiO}_2$ )	700	1,1	99,8
Vanadium	11,5	0,007	99,9

Aus den Versuchen lässt sich ableiten, dass zur Ermittlung der notwendigen Fällungsmittelmenge nicht nur die Konzentration des eigentlichen Zielstoffs Arsen bekannt sein muss, sondern auch die Gesamtkonzentration aller Oxyanionen (insb. Phosphat, Vanadium und Silikat). In rein arsenhaltiger Lösung ist mit einem molarem As:Ca-Verhältnis von etwa 1:7 bereits eine vollständige Entfernung des Arsens aus der Regeneratlösung möglich. In Abhängigkeit des Anteils an anderen Stoffen zeigte sich, dass für die Arsenentfernung ein hoher Überschuss (300-400-fach) an Calciumsalzen eingesetzt werden muss.

### 3.3 Übertragung der Regenerationsmethode auf den Technikumsmaßstab

Mit Hilfe des „Up-Scalings“ vom Gramm-Bereich der Laborversuche (10-100 g GEH) auf den Kilogramm-Bereich im Technikum (10-20 kg GEH) wurden als wesentliche Ziele verfolgt...

- Überprüfung der im Labor erreichten Desorptionserfolge mit größeren GEH-Mengen, die ggf. inhomogener sind und sich in der großen Filtersäule dynamisch anders verhalten.
- Praxiserfahrung hinsichtlich der Handhabung des beladenen GEH, der Regeneratlösungen und ausgefallenen Schlämme im 100-L-Maßstab.
- Auswahl und Erprobung von geeigneten Anlagenkomponenten und Werkstoffen (z.B. Chemikalienpumpen für stark alkalische Lösungen).

#### 3.3.1 Planung und Aufbau der Regenerationsanlage

Zentraler Bestandteil der Regenerationsanlage war die PVC-Filtersäule (D=200mm), die mit dem beladenen GEH-Material befüllt wurde (Betthöhe 300-400 mm) und sowohl im Aufstrom als auch im Abstrom betrieben werden konnte. Durch die gewählte Gesamthöhe der Säule von 1000 mm stand eine ausreichend große Freibord-Höhe für die Bettausdehnung (ca. 40-50 %) im Rückspülbetrieb zur Verfügung. Ein Schema, bzw. Foto der Anlage ist in Abbildung 18, bzw. Abbildung 19 dargestellt.

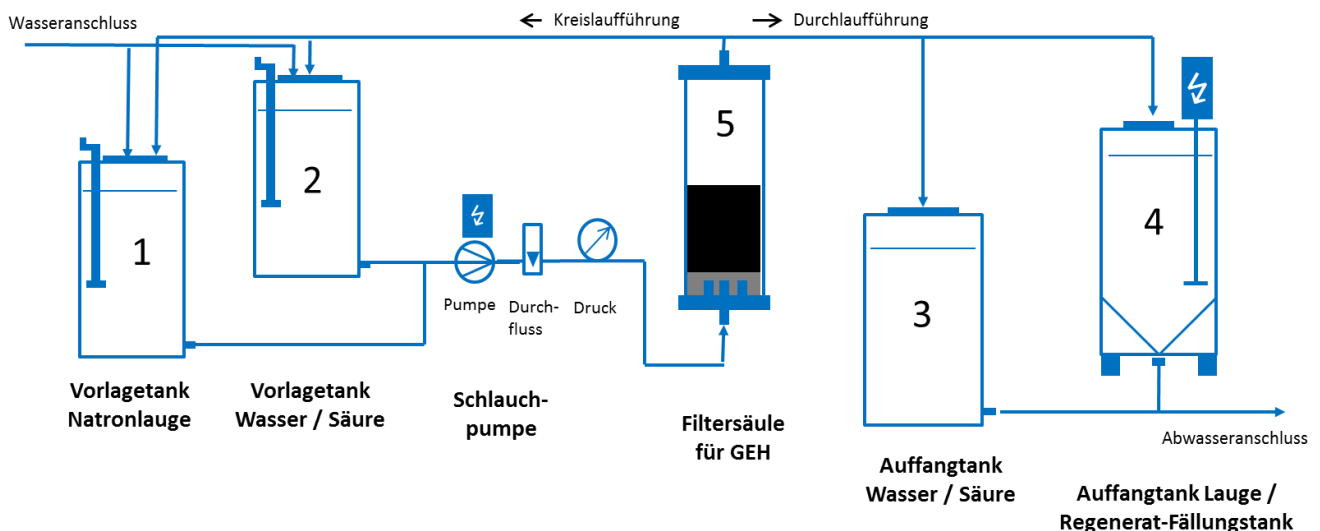


Abbildung 18: Schema der Regenerationsanlage

Die Regenerations- und Spüllösungen wurden in zwei jeweils 100 L fassende Kunststoffbehälter in der gewünschten Konzentration angesetzt und mittels einer lauge- und säurebeständigen Schlauchpumpe über die Filtersäule geschickt. Hierbei wurde mit einem Schwebekörper-Durchflussmesser der Volumenstrom eingestellt und mittels eines Manometers der Vordruck der

## Ergebnisse des Entwicklungsprojekts

Säule erfasst. Bei der Regeneration im Kreislauf wurde die Lauge wieder zurück in den Vorrats-tank gepumpt, während beim Durchflussbetrieb die Regeneratlösung direkt in den entsprechenden Auffangtank gefördert wurde. Da dieser Tank mit einem Trichterboden und elektrischem Rührwerk ausgestattet war, konnte er im nächsten Schritt gleichzeitig als Fällungsbehälter zur Regenerat-Nachbehandlung genutzt werden. Der vierte Behälter diente als Zwischenspeicher, bzw. Auffang-tank für die Lösungen der Säurevorbehandlung, bzw. der Neutralisationslösungen nach der Rege-neration.



Abbildung 19: Technikumsanlage zur Regeneration und Regenerat-Fällung

Der pH-Wert wurde sowohl im Zulauf als auch im Ablauf der Filtersäule in einer Durchflusszelle mittels Elektrode kontinuierlich gemessen. Die Beprobung der Lösungen erfolgte während der Re-generation an den Entnahmehähnen im Säulenablauf und am Ende der Regeneration in den Auf-fangtanks als Mischprobe. Das regenerierte und neutralisierte GEH wurde nach dem Versuch aus-gebaut, homogenisiert, analysiert und für die Wiederbeladungsversuche verwendet. Alle anfallen-den Lösungen und Fällungsschlämme wurden nach der Analyse ordnungsgemäß über einen Fachbetrieb entsorgt.

### 3.3.2 Regenerationsversuche im Technikumsmaßstab

In der Technikumsanlage wurde die Regeneration mit GEH-Proben der Standorte AQ2 und VOL und NON in verschiedenen Varianten ausgetestet. Entsprechend der in den Laborversuchen opti-mierten Bedingungen (vgl. Abschnitt 3.2.2) war das prinzipielle Ablaufschema wie folgt:



- (1) Beladenes GEH (11 kg) einbauen und mit 26 m/h für ca. 5-10 min rückspülen
- (2) Keine Säurespülung als Vorbehandlung
- (3) 100 L NaOH (1 mol/L) mit 3 BV/h (bzw. 1 BV/h) im Aufstrom und im Durchfluss über das GEH pumpen (Dauer 3,5 h)
- (4) 100 L NaOH (1 mol/L) mit 10 BV/h für 24 h im Aufstrom und im Kreislauf über das GEH pumpen
- (5) Neutralspülung mit 100 L angesäuertem Trinkwasser im Kreislauf wobei der pH-Wert im Vorlagebehälter regelmäßig mit HCl auf pH 2,5 korrigiert wurde.
- (6) Ausbau, Homogenisierung und Analyse des regenerierten GEH
- (7) Fällung der NaOH-Regeneratlösungen mit  $\text{CaCl}_2$ ; Eindickung und Abtrennung des Fällungsschlamm; Analyse der Klarphase

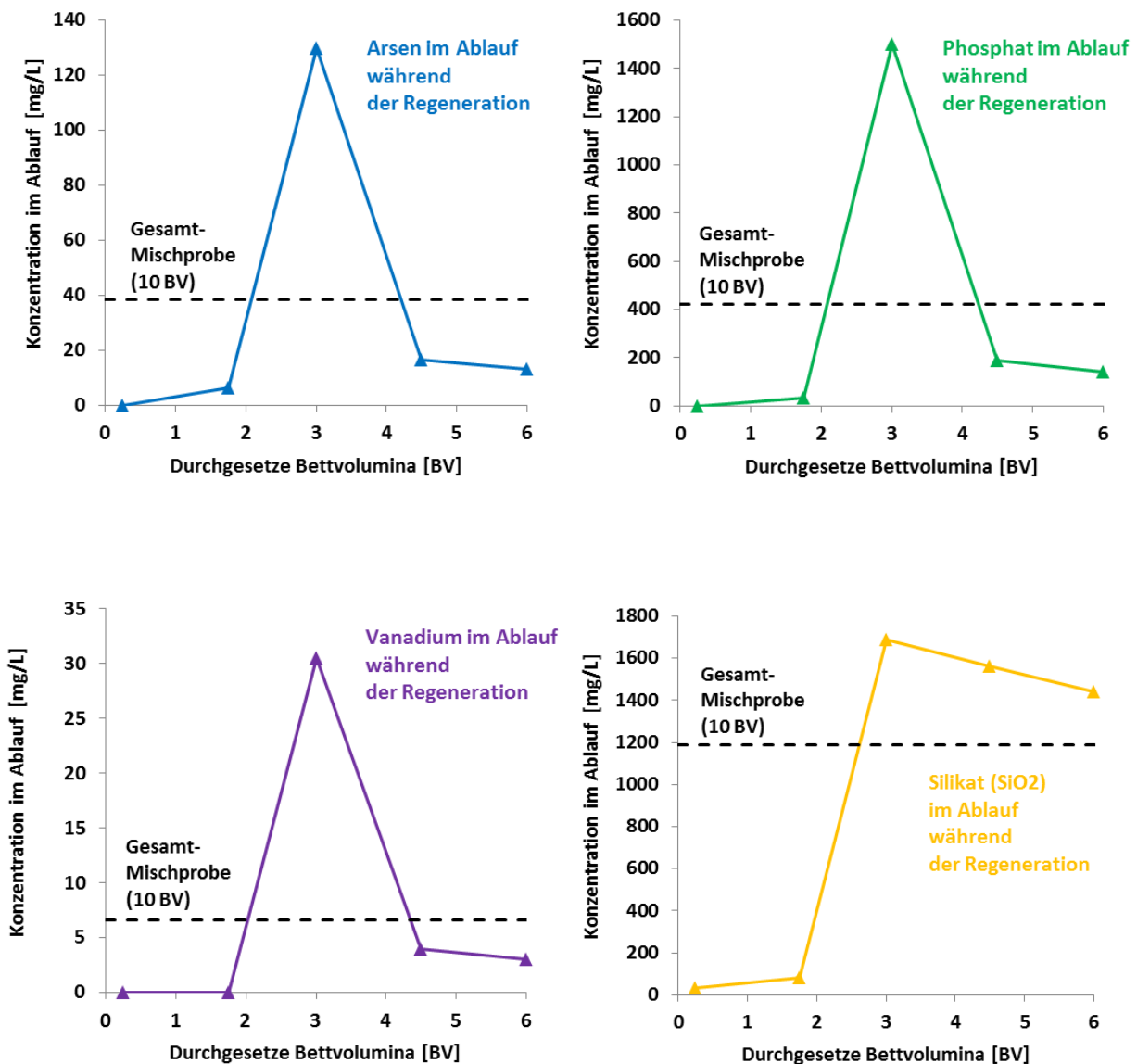


Abbildung 20: Desorptionskurven für As, PO<sub>4</sub>, V und SiO<sub>2</sub> in der Technikumsanlage (Probe AQ2)

## Ergebnisse des Entwicklungsprojekts

Die Analyse der einzelnen Ablaufproben während der Desorption im Durchfluss, bestätigte die Ergebnisse aus den Laborversuchen: Nach einer Anfangsphase von 1-2 BV in der das GEH den pH-Wert der Lauge noch abgepuffert hat, erfolgte dann parallel zum Anstieg des pH-Werts eine starke Desorption der Zielstoffe Arsen, Phosphat und Vanadium (Abbildung 20). Das Desorptionsmaximum („Peak“) lag dann bei etwa 3 BV, gefolgt von einem zügigen Absinken der Konzentrationen im Regenerat. Einzig für Silikat war eine verzögerte Elution zu beobachten, bei der auch bei höheren Durchsätzen noch nennenswerte Konzentrationen im Ablauf analysiert werden konnten. Eine detailliertere Beprobung der Regeneratlösungen im Peakbereich zwischen 3 und 4 BV zeigte, dass die Arsenkonzentration bis auf Werte von fast 700 mg/L As anstieg.

Im Technikumsversuch wurde der wesentliche Anteil der Desorption im ersten Schritt (Durchfluss) erzielt, während im zweiten Schritt (Kreislauf) nur noch geringe Mengen der Zielstoffe ausgespült werden konnten. Dies konnte bei allen getesteten GEH-Proben festgestellt werden (z.B. Daten für Probe VOL in Tabelle 13). Der wesentliche Unterschied zwischen dem Versuch im Technikum und im Labor lag hierbei darin, dass in der Technikumsanlage eine Gesamtmenge von 10 BV im Durchfluss verwendet wurde, während es in der Laborsäule nur 3 BV waren.

**Tabelle 13: Desorptionserfolge (Technikum) der einzelnen Verfahrensschritte (Probe VOL)**

	NaOH im Durchfluss	NaOH im Kreislauf	Summe
<b>Arsen</b>	41%	7%	<b>48%</b>
<b>Phosphat</b>	78%	7%	<b>85%</b>
<b>Vanadium</b>	32%	12%	<b>44%</b>
<b>Silikat</b>	20%	18%	<b>38%</b>

Somit konnte gezeigt werden, dass die Regeneration im Durchfluss generell bereits die maximal mögliche Desorption in vertretbarer Zeit erzielte und eine zusätzliche Kreislaufregeneration (über 24 Stunden hinweg) den damit verbundenen höheren Aufwand nicht rechtfertigte.

In Tabelle 14 sind alle erzielten Desorptionserfolge der Technikumsversuche zusammengefasst. Die Ergebnisse spiegeln weitestgehend die Erkenntnisse der Laborversuche wieder, wenngleich im Technikumsmaßstab zum Teil GEH-Proben von anderen Standorten regeneriert wurden als im Labor.

**Tabelle 14: Zusammenfassung der erreichten Desorptionserfolge im Technikumsversuch**

Parameter	Untersuchte GEH-Probe				Mittelwert
	AQ2 (1)	AQ2 (2)	VOL	NON	
<b>Arsen</b>	55	53	55	66	<b>57</b>
<b>Phosphat</b>	95	92	92	91	<b>93</b>
<b>Vanadium</b>	46	45	51	54	<b>49</b>
<b>Silikat</b>	20	44	38	16	<b>30</b>

*Berechnung des Desorptionserfolgs nach Methode A (Restbeladung) und Methode B (Desorptionslösungen) (Mittelwert aus beiden Berechnungen).*

Die Arsenbeladung konnte bei allen Proben nur etwa zur Hälfte verringert werden (Probe AQ2 und VOL). Der verhältnismäßig hohe Desorptionserfolg von 66 % bei der Probe NON ist darauf zurückzuführen, dass bei dieser Probe die Arsen-Ausgangsbeladung relativ gering war (0,5 g/kg), da das Material vor allem mit dem Zielstoff Vanadium beladen (4,8 g/kg) war (vgl. Tabelle 2 in Abschnitt 3.1). Für Vanadium wurden vergleichbare Desorptionserfolge wie für Arsen ermittelt, d.h. 50%ige Verringerung der Ausgangsbeladung. Hingegen konnte bei allen Versuchen ein über 90%iger Desorptionserfolg erreicht werden, was höher war als die Werte im Laborversuch. Dies gilt auch für Silikat, was im Durchschnitt zu 30% desorbiert werden konnte, im Vergleich zu durchschnittlich 17% im Laborsäulenversuch (vgl. Tabelle 9).

Es zeigte sich, dass ein geringer spezifischer Durchfluss der Regeneratlösung (d.h. 3 BV/h beim Versuch AQ2 (1) im Vergleich zu 1 BV/h im Versuch AQ2 (2), siehe Tabelle 14) keine wesentlichen Änderungen, bzw. Verbesserung für die Desorption von As, PO<sub>4</sub> und V bewirkte. Nur für Silikat konnte eine deutliche Erhöhung des Desorptionserfolgs von 20% auf 44% festgestellt werden.

Die Neutralspülung des GEH-Adsorberbetts nach der Natronlaugebehandlung erwies sich als verhältnismäßig aufwändig. Anhand der Erkenntnisse aus dem Laborversuch konnte zwar die notwendige Salzsäuremenge besser abgeschätzt werden, aber aufgrund der Pufferwirkung des alkalisierten GEH und der vorsichtigen kontinuierlichen Zudosierung der konzentrierten Säure unter Vermeidung eines zu starken Absackens des pH-Werts (pH 2,5) zog sich die Spülung über 48 Stunden hin. Der Gesamtverbrauch lag bei den Technikumsversuchen bei durchschnittlich 1,5 L HCl (32%) bezogen auf das Adsorberbettvolumen von 10 L (=12 kg GEH), d.h. 125 mL/kg GEH. Während im Rahmen dieses Projekts aus Kostengründen von einer automatischen pH-Dosieranlage, bzw. Regelsteuerung abgesehen wurde, ist der Einsatz eines pH-Stat-Systems (z.B. der Firma Endress+Hauser oder Prominent) für eine Full-Scale-Regenerationsanlage unabdingbar.

### **3.3.3 Untersuchung der Produktqualität des regenerierten GEH**

In Ergänzung zu den bereits in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Untersuchungen wurde auch das im Technikumsmaßstab regenerierte GEH näher analysiert und auf seine Produktqualität hin getestet. Das GEH wurde nach dem Neutralspülen aus der Filtersäule ausgebaut und optisch und mechanisch auf seine Kornstruktur und -stabilität hin bewertet. Das regenerierte Granulat zeigte die gleiche Charakteristik wie die originalen GEH-Proben, bzw. wie frisches GEH. Mittels Siebanalysen konnte gezeigt werden, dass die Korngrößenverteilung gleichgeblieben ist, es also folglich nicht zu einer Verringerung der Korngrößen durch Abrieb oder mechanischen Stress gekommen ist.

Es lässt sich somit zusammenfassen, dass sich die generellen Produkteigenschaften des GEH, d.h. die mineralische Zusammensetzung des Eisenhydroxids sowie die mikro- und makroskopische Kornstruktur, nicht durch die stark alkalische Behandlung während der Regeneration ändern. Wesentliche Voraussetzung bleibt aber natürlich, dass sich das GEH-Material im mehrjährigen Betrieb im Wasserwerk nicht geändert hat (z.B. Transformation durch reduktive Bedingungen), was aber in den meisten uns bekannten Wasserwerken der Fall ist. Bei den in diesem Forschungsprojekt untersuchten GEH-Proben zeigte einzig die Probe EMS eine solche Veränderung.

Für die Produktqualität ist neben der Granulatstruktur etc. aber auch der Gehalt an Schwermetallen ein entscheidender Faktor. Damit ein regeneriertes GEH für den ursprünglichen Zweck der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden kann und somit ein vollwertiger Ersatz von frischem GEH ist, muss es den Anforderungen der Europäischen Norm DIN EN 15029 entsprechen. In dieser Norm werden im Anhang A.1 die maximalen und typischen (Schwer-)metallgehalte ausgewiesen, die Eisenhydroxidgranulate enthalten dürfen, damit sie für den Einsatz zur Aufbereitung von

## Ergebnisse des Entwicklungsprojekts

Trinkwasser eingesetzt werden dürfen (Tabelle 15). Vergleicht man die Analysen für die drei in der Technikumsanlage regenerierten GEH-Proben AQ2, VOL und NON mit diesen Qualitätsanforderungen, so wird deutlich, dass für alle Proben der Grenzwert für Arsen um ein Vielfaches überschritten wird. Hinzu kommt im Falle der Probe NON noch eine deutliche Überschreitung der Parameter Kupfer und Zink, da diese Metalle im Wasserwerk vom GEH mitadsorbiert wurden, bei der alkalischen Regeneration aber nicht desorbiert werden.

**Tabelle 15: Vergleich der chemischen Zusammensetzung des regenerierten GEH**

	DIN EN 15029 (Tabelle A.1)		Regeneriertes GEH (Technikumsanlage)		
	Maximal	Typisch	AQ2	VOL	NON
<b>Arsen</b> [mg/kg]	20	<10	620	500	190
<b>Cadmium</b> [mg/kg]	5	<5	<0,05	0,05	0,3
<b>Blei</b> [mg/kg]	40	<10	<1	<1	24
<b>Kupfer</b> [mg/kg]	100	30	7	13	515
<b>Chrom</b> [mg/kg]	250	100	15	36	34
<b>Nickel</b> [mg/kg]	250	100	29	31	28
<b>Zink</b> [mg/kg]	250	100	37	25	450
<b>Mangan</b> [mg/kg]	3.000	1.500	1.250	1.120	1.275

(alle Metallgehalte auf Trockensubstanz bezogen)

Da die Desorption des Arsens bei allen untersuchten GEH-Proben nicht vollständig möglich war, stellen die resultierenden Arsen-Restgehalte ein entscheidendes Problem für die Wiederverwendung des regenerierten GEH dar. Das Material erfüllt nicht die Qualitätsanforderungen der EN DIN 15029 und ist deshalb nicht als Adsorptionsgranulat für die Trinkwasseraufbereitung in Deutschland, bzw. Europa zulässig (§11-Liste der zugelassenen Aufbereitungsstoff des Umweltbundesamts).

### 3.3.4 Untersuchung der Wiederbeladbarkeit des regenerierten GEH

Analog zu den Wiederbeladungsversuchen des GEH aus den Laborsäulen (siehe Abschnitt 3.2.4) wurde auch das im Technikum regenerierte Material auf seine Wiederbeladung hin untersucht. In Abbildung 21 sind die exemplarischen Phosphat-Durchbruchskurven für die regenerierten Proben VOL und AQ2 im Vergleich zur Referenzkurve für neues GEH dargestellt.

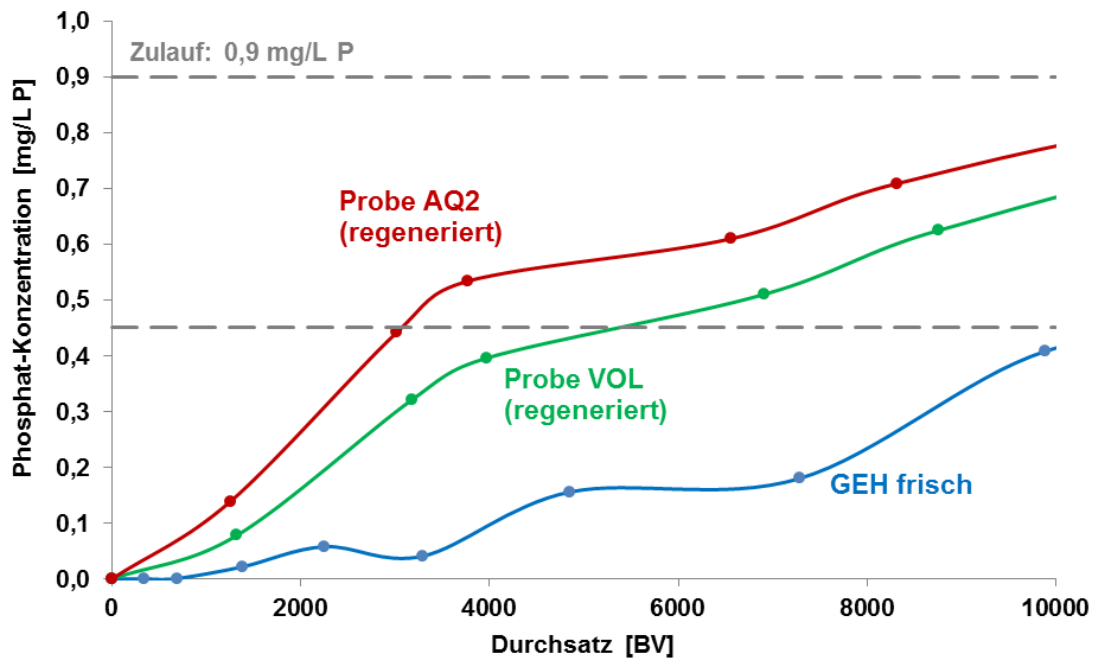


Abbildung 21: Wiederbeladungsversuch mit im Technikum regenerierten GEH-Proben

Die Säulenversuche bestätigen, dass das im Technikumsmaßstab regenerierte GEH eine deutlich geringere Adsorptionskapazität als frisches GEH aufweist. Bezogen auf die Standzeit bis zum 50%igen Durchbruch erreicht das Material VOL nur etwa 40 % der Kapazität des neuen GEH, für die Probe AQ2 aus Italien sind es sogar nur 25 %.

Tabelle 16: Vergleich der Kapazitäten von frischem und regeneriertem GEH (Technikum)

	GEH frisch	VOL regeneriert	AQ2, regeneriert
Kapazität, $BV_{(c/c_0=0,5)}$	12.000 BV	5.000 BV	3.000 BV

Die geringen Wiederbeladungskapazitäten der Proben sind in Bezug auf die nicht vollständige Desorption der Zielstoffe nachvollziehbar und bestätigen, dass eine Wiederverwendung des regenerierten GEH nur sehr begrenzt wirksam sein kann.

### 3.3.5 Umsetzung Weiterbehandlung der Desorptionslösungen

Ausgehend von den Ergebnissen der Laboruntersuchungen wurde bei den Technikumsversuchen ausschließlich Calciumchlorid als Fällungsmittel eingesetzt. Es wurden Dosierungen im Bereich von 100 bis 300 mmol/L Ca getestet, um einen wirtschaftlichen Kompromiss aus möglichst geringem Fällmittelverbrauch und möglichst hoher Arsenentfernung aus der Regeneratlösung zu erzielen.



Das Calciumchlorid wurde als Pulver unter intensivem Rühren im Fällungsbehälter in die Regeneratlösung dosiert. Dieser Vorgang dauerte ca. 2 Stunden und es wurden beispielsweise für eine Dosierung von 100 mmol/L eine Menge von 1,47 kg  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  auf 100 Liter Natronlaugenlösung verwendet.

Nach einer Sedimentationsdauer von 24 h wurde der weiße Fällungsschlamm am unteren Trichterboden abgezogen und die Klarphase im Behälter beprobt und analysiert.

Abbildung 22: Fällung der Regeneratlösung (Probe AQ1) mit  $\text{CaCl}_2$  in Technikumsanlage

Der Fällungserfolg wurde für jeden einzelnen Zielstoff (analog zum Regenerationserfolg) über den Vergleich zwischen Anfangskonzentration in der Regeneratlösung und Restkonzentration in der Klarphase berechnet.

$$\text{Fällungserfolg [\%]} = \left( 1 - \frac{c_{\text{Klarphase}}}{c_{\text{Regenerat}}} \right) \cdot 100$$

mit: Fällungserfolg: Erzielte Verringerung des Zielstoffs durch die Fällung [%]  
 $c_{\text{Klarphase}}$ : Konzentration des Zielstoffs nach der Fällung in der Klarphase [mg/L]  
 $c_{\text{Regenerat}}$ : Anfangskonzentration des Zielstoffs in der Regeneratlösung [mg/L]

In Tabelle 17 sind die Erfolge der Fällungsversuche für die Proben der Standorte AQ2 und VOL und für die vier untersuchten Zielstoffe As, PO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> und V zusammengefasst.

Tabelle 17: Ergebnisse der Fällung der Regeneratlösungen (Technikumsanlage)

	Arsen (As)	Phosphat (PO <sub>4</sub> )	Silikat (SiO <sub>2</sub> )	Vanadium (V)	Summe
AQ2 Regenerationslösung, Konzentration vor Fällung	38,6 mg/L	420 mg/L	1.190 mg/L	6,6 mg/L	25 mmol/L
Fällungserfolg mit <b>100 mmol/L Ca</b>	64 %	99 %	97 %	76 %	97 %
AQ2 Regenerationslösung, Konzentration vor Fällung	43,1 mg/L	444 mg/L	1.890 mg/L	8,5 mg/L	36 mmol/L
Fällungserfolg mit <b>200 mmol/L Ca</b>	87 %	98 %	99 %	93 %	98 %
VOL Regenerationslösung, Konzentration vor Fällung	44,5 mg/L	1.440 mg/L	1.090 mg/L	61,8 mg/L	35 mmol/L
Fällungserfolg mit <b>300 mmol/L Ca</b>	81 %	100 %	99 %	87 %	98 %

Bei der Fällung im Technikumsmaßstab wurden vergleichbare Ergebnisse wie im Laborversuch erzielt: Die Ausfällung von Silikat und Phosphat ist bereits bei Dosierungen von 100 mmol/L vollständig möglich, während Arsen und Vanadium nur bei höheren Konzentrationen des Fällmittels aus der Regeneratlösung abgetrennt werden konnten. Die Zusammensetzung des Regenerats der Probe VOL erwies sich hierbei als besonders herausfordernd, da hier die Vanadium- und die Phosphatkonzentration um ein Vielfaches höher lag als bei den anderen Proben. Der erzielte Fällungserfolg von über 80 % für Arsen war somit als zufriedenstellend zu bewerten und die Restkonzentration von <10 mg/L Arsen in der Natronlauge in Hinblick auf die Wiederverwertung der Lauge tolerierbar.

Der entstandene eingedickte Calciumhydroxid-Schlamm (ca. 20 L, TS-Gehalt ca. 2 %) wurde eingedampft. In Hinblick auf eine großtechnische Anlage ist hingegen die Entwässerung mittels Kammerfilterpresse das Verfahren der Wahl, bei dem man für solch einen Schlamm Trockensubstanzgehalte von typischerweise 30-40% erreicht. Der so produzierte Filterkuchen kann dann als Feststoff entsorgt werden.

Die Auswertung der Technikumsversuche zeigte, dass bei einer Fällmittel-Dosierung von 200 mmol/L mit einem Abfallanfall von etwa 15-20 kg Fällungsschlamm (Trockensubstanz) je Kubikmeter aufbereiteter Natronlauge zu kalkulieren ist. Unter der Annahme, dass für die Regeneration eine spezifische Natronlauge menge von 4 BV benötigt wird und dass die Dichte des GEH im Adsorberbett 1.150 kg/m<sup>3</sup> beträgt, ergibt sich eine spezifische Abfallmenge von ca. 50 kg arsenhaltiger Feststoff je Tonne regeneriertem GEH. Dies entspricht folglich einer Reduzierung der Abfallmenge von 95 %.

Hinsichtlich der Wiedernutzung der Natronlauge wurde festgestellt, dass die Desorption nicht durch eine vorhandene, geringe Arsenkonzentration in der Natronlauge beeinflusst, bzw. limitiert wird, sondern der entscheidende Faktor die hohe Alkalinität der Desorptionslösung ist. Somit stellte die Ca-Dosierung von 300 mmol/L ein Kompromiss dar zwischen erfolgreicher Arsenausfällung und Minimierung der Fällmittelmenge, bzw. des resultierenden Schlamms.

Vor Wiederverwendung der Natronlauge empfiehlt es sich, den leicht abgesunkenen pH-Wert durch eine Nachdosierung von konzentrierter Lauge wieder anzuheben. Nach mehrmaliger Nutzung der Lauge wird es zu einer Anreicherung von nicht ausfällbaren Stoffen kommen, die ggf. Probleme bei der Regeneration verursachen. Für die endgültige Entsorgung der Natronlauge bietet sich dann die Neutralisation mit FeCl<sub>3</sub>-Lösung und Ausfällung des Eisenhydroxids, das einen großen Teil der gelösten Stoffe (insbesondere Schwermetalle) adsorptiv bindet. Im Technikumsversuch konnte gezeigt werden, dass eine Menge von ca. 2 L 40%iger FeCl<sub>3</sub>-Lösung auf 100 L Klarphase geeignet waren, die Lauge zu neutralisieren. Der entwässerte Eisenhydroxidschlamm wurde analog zum Calciumhydroxidschlamm als arsenhaltiger Abfall entsorgt, während die arsenfreie Klarphase ins Abwasser abgeleitet wurde.

### **3.4 Bewertung der Regeneration hinsichtlich Umweltentlastung und Wirtschaftlichkeit**

Anhand von vielen Beispielen kann gezeigt werden, dass eine Regeneration von Adsorptionsmittel in der Trinkwasseraufbereitung wirtschaftlich möglich und effizient ist (Ionenaustauscherharze, granuliert Aktivkohle). Das im Rahmen dieses Projekts entwickelte Verfahren zur Regeneration von arsenbeladenen GEH-Material, inklusive der Regeneratbehandlung, ist vom Prinzip her vergleichsweise kostengünstig, da die verwendeten Lösungen (Natronlauge, Salzsäure, Calciumchlorid) günstige Standardchemikalien sind und deren Anwendungsweise beispielsweise von der Ionenaustauscher-Regeneration her bekannt ist.

Bei allen diesen Anwendungen spielen bei der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung neben der eigentlichen technischen Umsetzung aber auch die externen Faktoren eine wichtige Rolle. So kann beispielsweise eine zentrale Regeneration aufgrund von langen Transportwegen unwirtschaftlich werden. Im anderen Fall kann aber auch eine dezentrale Regeneration in insbesondere kleinen Wasserwerken aufgrund von zu großem technischem und personellem Aufwand unwirtschaftlich werden.

Aus diesem Grund wurde bei der Bewertung des Regenerationsverfahrens zweistufig vorgegangen: Im ersten Schritt wurde nur das eigentliche technische Verfahren betrachtet und ermittelt wie hoch die Umweltentlastung und die Kostenersparnis bei der Wiederverwertung des gebrauchten GEH im Vergleich zur Nutzung von frischem GEH sind. Im zweiten Schritt erfolgte dann die Überprüfung wie das Regenerationsverfahren in ein Gesamtkonzept gebracht werden kann.

#### **3.4.1 Abschätzung der Kosten des Regenerationsverfahrens**

Bei der Kostenabschätzung wurde neben den Chemikalien (NaOH, HCl, CaCl<sub>2</sub>) auch der Einsatz von Energie und Personalaufwand berücksichtigt, sowie die Ver- und Entsorgung mit Wasser und die fachgerechte Entsorgung des Fällungsprodukts. In Tabelle 18 werden die einzelnen Positionen der Kostenkalkulation erläutert und zusammengefasst.

Naturgemäß stellt diese Abschätzung nur eine Momentaufnahme dar, da die Preise z.B. für Chemikalien starken Schwankungen unterworfen sind. Bei der Kalkulation der Chemikalienmengen wurden von den optimierten Verbrauchsmengen ausgegangen, die sich durch die teilweise Wiederverwendung der Lauge ergeben. Auch die Kosten für die Entsorgung der anfallenden Fällungsschlämme können je nach Entsorgungsbetrieb stark variieren. Insbesondere international betrachtet gibt es je nach der nationalen Abfallvorschriften große Unterschiede. Bei der Kalkulation wird von der Situation in Deutschland ausgegangen, d.h. geregelte Entsorgung des Schlammes als gefährlicher Abfall (z.B. nach ASN: 060403\* „arsenhaltige Abfälle“).

Die Kostenkalkulation zeigt, dass die Regeneration von beladenem GEH etwa 290 EUR je Tonne GEH kostet. Hierbei handelt es sich um die reinen Betriebskosten des Verfahrens, d.h. die Investitionskosten, bzw. Abschreibungskosten sind nicht berücksichtigt.



Tabelle 18: Kostenabschätzung des Regenerationsverfahrens

Position	Kosten für die Regeneration von 1 t GEH [EUR]	Erläuterungen
Spülung mit Wasser	5,00	Konventionelle Rückspülung des Adsorberbetts zur Entfernung von Feinanteilen und Ablagerungen ca. 10 min Dauer; ca. 3 BV Leitungswasser; spezifische Bettichte 1.150 kg/m <sup>3</sup> ; → 2,6 m <sup>3</sup> /t GEH; Trinkwasserpreis: ca. 2,00 EUR/m <sup>3</sup>
Alkalische Desorption mit einmolarer Natronlauge	70,00	Einsatz von 4 BV, d.h. 3,5 m <sup>3</sup> NaOH (1 mol/L) je t GEH. Herstellung 3,9 %Natronlauge (1 mol/L) durch Verdünnung von 50%iger NaOH-Lauge (=19 mol/L) mit Leitungswasser. → Spezifische Einsatzmenge: 270 L NaOH (50%) je t GEH. NaOH-Preis: ca. 750 EUR/m <sup>3</sup> → ca. 210 EUR / t GEH Annahme: 3-malige Wiederverwendung der Lauge
Neutralspülung mit verdünnter Salzsäure	35,00	Dosierung von konzentrierter Salzsäure (32%) in ca. 2 BV Leitungswasser, das im Kreislauf geführt wird; spezifischer HCl-Verbrauch ca. 125 L/t GEH; Preis für HCl (32%): ca. 280 EUR/m <sup>3</sup>
Fällung mit Ca-Salz	60,00	Einsatz von Calciumchlorid-Dihydrat in einer spezifischen Dosierung von 300 mmol/L; bezogen auf 3,5 m <sup>3</sup> NaOH / t GEH ergibt sich 150 kg CaCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O je t GEH. CaCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O-Preis: ca. 400 EUR/t
Energieaufwand (Rührer, Pumpen, Schlamm-entwässerung ...)	10,00	Energieeinsatz: ca.60 kWh/t GEH; Energiekosten: 15 ct/kWh
Abwasserentsorgung	10,00	Ableitung der Spülwässer und neutralisierten Klarphasen in die normale Schmutzwasserkanalisation; Volumen: ca. 4 m <sup>3</sup> /t; Abwasserpreis: 2,50 EUR/m <sup>3</sup>
Entsorgungskosten des Fällungsprodukts	40,00	Spezifische Abfallmenge: ca. 50 kg/t; Entsorgung des arsenhaltigen Feststoffs durch einen Fachbetrieb z.B. unter der Abfallschlüsselnummer 060403*; Kosten ca. 0,80 EUR/kg Abfall
Personal, Handling, Lagerung	60,00	spezifischer Stundeneinsatz ca. 3 h pro Regenerationsprozess (automatisiertes Verfahren); Bruttostundenlohn 20 EUR/h
<b>Gesamtkosten</b>	<b>290,00</b>	<b>EUR je Tonne regeneriertes GEH</b>

Beim Vergleich zwischen der Regeneration und dem Einsatz von frischem GEH muss berücksichtigt werden, dass die Beladungskapazität des regenerierten Granulats deutlich geringer ist als die des neuen Materials. Ausgehend von den Ergebnissen dieses Projekts, kann von einer Wiederbeladungskapazität von maximal 30-40 % ausgegangen werden, d.h. ein 60-70 %iger Verlust der Kapazität nach jeder Regeneration. Dies bedeutet, dass in der Praxis nur max. 2 Regenerationszyklen umsetzbar erscheinen.

## Ergebnisse des Entwicklungsprojekts

Zur Veranschaulichung wird im folgenden Schema (Abbildung 23) die Regeneration mit der normalen Betriebsweise verglichen. Hierbei wird für das frische GEH eine Standzeit von 1 Jahr angenommen und der Kapazitätsverlust durch die Regenerierung mit 63 % je Zyklus veranschlagt (abgeleitet von den Wiederbeladungsversuchen für Probe VOL, siehe Abschnitt 3.3.4). Anhand dieses Beispiels ist zu erkennen, dass unter diesen Bedingungen 4 Regenerationsvorgänge jeweils einen Austausch mit frischem GEH substituieren können.

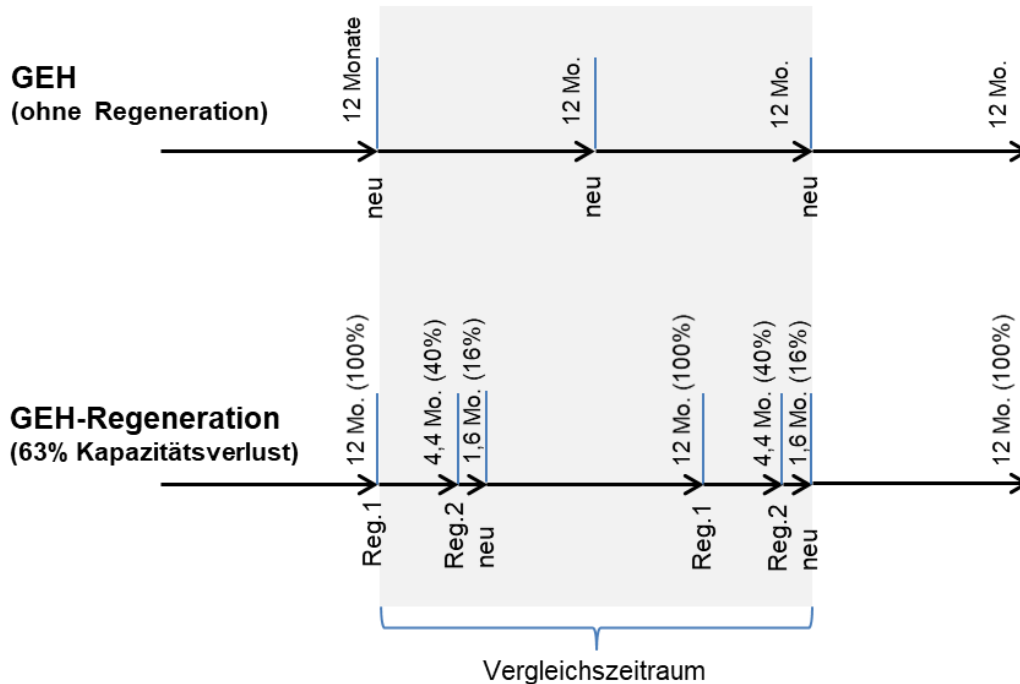


Abbildung 23: Vergleich der Standzeiten für die Betriebsweisen mit und ohne Regeneration

Zum Vergleich der erzielbaren Kostenersparnis wird ein typischer Endkundenpreis von 4.400 EUR pro Tonne GEH angenommen. Für ein exemplarisches Wasserwerk mit einem Adsorber mit 1 t GEH fallen bei einer Standzeit von einem Jahr im betrachteten Vergleichsraum von zwei Jahren also  $2 \times 4.400 = 8.800$  EUR für das frische GEH an. Hinzu kommen die Kosten für die Entsorgung des beladenen GEH-Granulats, die mit etwa 0,40 EUR/kg kalkuliert werden können. Es ergibt sich eine Summe von 9.600 EUR.

Wird nun das GEH nicht ausgetauscht, sondern regeneriert, fällt ein Materialaustausch weg und wird durch insgesamt 4 Regenerationen ersetzt. Zusätzlich fallen nur die Entsorgungskosten von einer GEH-Füllung an. In Summe ergibt sich:  $4.400 + 400 + 4 \times 290 = 5.960$  EUR, was einer Kostenersparnis von 38 % entspricht.

### 3.4.2 Abschätzung der Umweltentlastung

Die erfolgreiche Regeneration des Adsorptionsgranulats entlastet die Umwelt auf zweierlei Weise:

- Ressourceneinsparung:** Durch die Mehrfachnutzung des Granulats werden die Ressourcen für die Herstellung von neuem Granulat eingespart (insbesondere Rohchemikalien, Energie, Wasser).
- Abfallminimierung:** Die arsenhaltigen Abfälle, die bei der Regeneration anfallen, sind mengenmäßig geringer, dafür aber höher aufkonzentriert.

Bei der Abschätzung der Umweltentlastung wird (wie oben beschrieben) angenommen, dass anhand von 4 Regenerationszyklen ein Austausch von frischem GEH ersetzt werden kann. Die Ergebnisse der Kalkulation sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

**Tabelle 19: Abschätzung der Ressourceneinsparung durch die Regeneration**

<b>Herstellung GEH</b>		1 t GEH
Eisen(III)chlorid-Lösung		2,7 t
Natronlauge (50%ig)		1,6 t
Trinkwasser		57 m <sup>3</sup>
Energie		486 kWh
Entsorgungsmenge, beladenes GEH		1 t
mit einer mittlere Arsenbeladung von		3 gAs/kgGEH
<b>Regeneration</b>		1 t GEH
Natronlauge (50%ig)		0,40 t
Trinkwasser		4 m <sup>3</sup>
Salzsäure (32%ig)		0,15 t
Calciumchlorid		0,15 t
Energie		60 kWh
Entsorgungsmenge, beladener Schlamm		0,05 t
mit einer mittlere Arsenbeladung von		60 gAs/kg
<b>Umweltentlastung durch Ressourceneinsparung</b>		
(Annahme: 1 Menge GEH kann durch 4 Regenerationen ersetzt werden)		
Eingesparte Eisen(III)chlorid-Lösung		2,7 t
Eingesparte Natronlauge (50%ig)		0,0 t
Eingespartes Trinkwasser		41 m <sup>3</sup>
Eingesparte Energie		246 kWh
<b>Umweltentlastung durch Abfallminimierung</b>		
Reduzierung der Abfallmenge (Aufkonzentrierung)		95 %

Hinsichtlich der Einsparung von Chemikalien fällt besonders der Wegfall des Eisenchlorids ins Gewicht. Da dieser Rohstoff relativ aufwändig durch Lösen von Magnetit-Erzen in Salzsäure mit anschließender Chloroxidation hergestellt wird, stellt die Einsparung dieser Chemikalie eine große Umweltentlastung dar. Demgegenüber steht der zusätzliche Gebrauch der Chemikalien Salzsäure und Calciumchlorid, die aber in deutlich geringeren Mengen eingesetzt werden müssen.

Für Natronlauge ergibt sich hingegen nach der Kalkulation keine Einsparung, unter der Annahme das sie nicht wiederverwertet wird. Wie die Projektergebnisse aber gezeigt haben, lässt sich die Natronlauge nach der Fällung mehrere Zyklen wieder nutzen, sodass auch für diesen Rohstoff eine Einsparung stattfinden wird.

Besonders deutlich wird die Umweltentlastung durch die Einsparung von Trinkwasser (41 m<sup>3</sup>/t) und Energie (246 kWh/t). Wenngleich für die GEH-Produktion ausschließlich elektrische Energie auf Basis erneuerbarer Energien aus Wasserkraft eingesetzt werden, stellt eine Stromeinsparung natürlich generell ein anzustrebendes Ziel dar.

### 3.4.3 Konzepte für die Umsetzung

Ob das neue Regenerationsverfahren realisierbar ist, hängt nicht nur von der technischen Machbarkeit ab, sondern in besonderem Maße von den Rahmenbedingungen des Gesamtkonzepts. Wie im Folgenden dargestellt wird, muss konzeptionell zwischen der zentralen und der dezentralen Regeneration differenziert werden.

#### 3.4.3.1 Zentrale Regeneration

Beim Konzept der zentralen Regeneration, wie sie z.B. bei Aktivkohlegranulaten üblich ist, nimmt der Hersteller das erschöpfte Adsorptionsmaterial wieder zurück und bereitet es auf. Bezogen auf GEH würde dies bedeuten, dass das Granulat zurück nach Osnabrück zur Regeneration transportiert wird. Da GEH vorwiegend in kleinen und mittelgroßen Wasserwerken eingesetzt wird, würde das beladene Material von vielen unterschiedlichen Standorten gesammelt, vermischt und behandelt werden. Eine kundenspezifische Regeneration ist nur bei verhältnismäßig großen Mengen denkbar.

Die Internationalität der GEH-Anwendung stellt einen wichtigen Faktor dar: Da GEH weltweit genutzt wird und nur ein Bruchteil in Deutschland zum Einsatz kommt, müssten zentralen Regenerationsanlagen bei mehreren Vertriebspartnern der GEH Wasserchemie im Ausland (z.B. in Italien, Frankreich, Chile, U.S.A.) installiert werden, um die Transportwege zu minimieren. Neben den reinen Transportkosten spielen in diesem Fall auch rechtliche Fragen in dem jeweiligen Land, bzw. grenzübergreifend eine wichtige Rolle (insb. Abfallrecht, ggf. Gefahrguttransport, etc.). So können die resultierenden Frachtkosten, insbesondere von kleineren Mengen (z.B. 1 t GEH) über weitere Entfernungen schnell die gesamten Kosten für die eigentliche Regeneration überschreiten. Auch in Hinblick der Umweltentlastung ist von einem zusätzlichen weiten Transport eher abzusehen.

Das Hauptproblem in diesem Konzept stellt aber die unzureichende Regenerierbarkeit des GEH dar. Wie in den Untersuchungen dieses Projekts festgestellt wurde (siehe Abschnitt 3.3.3), sind die Restgehalte an Arsen (und ggf. anderer Zielstoffe) nach der Desorption immer noch signifikant hoch. Das regenerierte GEH unterliegt den gleichen Qualitätssicherungsmaßnahmen wie das originale GEH und wenn beispielsweise die Arsen-Restbeladung größer als 20 mg/kg ist, kann es entsprechend den Anforderungen der EN DIN 15029 nicht mehr für die Trinkwasseraufbereitung in Deutschland und Europa eingesetzt werden. Vergleichbare Qualitätsanforderungen gelten auch international, z.B. NSF/ANSI Standard 61 in Amerika.

Somit ist für das aufgearbeitete GEH nur ein Einsatz in einem qualitativ niedrigeren Bereich möglich, wie z. B. der Abwasserbehandlung oder Altlastensanierung, was aber einem „Downcycling“ entspricht. Aufgrund der schlechteren Adsorptionskapazität ist in diesem Fall dann mit einem deutlich niedrigeren Verkaufspreis zu kalkulieren. Zudem stellt dieser Marktbereich im Vergleich zur Trinkwasseraufbereitung nur einen Bruchteil dar, sodass es Schwierigkeiten mit der Absatzfähigkeit geben würde. Generell wäre auch die angestrebte Umweltentlastung deutlich geringer, da ja kein frisches GEH im Trinkwasserbereich durch die Regeneration substituiert wird.

Als Fazit kann gezogen werden, dass das Konzept der zentralen Regeneration für arsenbeladene Eisenhydroxidgranulate unter den Gesichtspunkten einer Umweltentlastung und Kosteneinsparung nicht realisierbar ist.

### 3.4.3.2 Dezentrale Regeneration

Die dezentrale Regeneration wird im Wasserwerk, d.h. in situ, durchgeführt. Der wesentliche Vorteil hierbei ist, dass das GEH nicht aus dem Filterbehälter ausgebaut werden muss, sondern direkt mit den Regenerations- und Spüllösungen beaufschlagt wird. Somit fällt das aufwändige Handling und die Transportkosten bei diesem Verfahren weg. Zudem ist das oben erläuterte Problem der Qualität nicht einschlägig: Zwar wäre eine vollständige Desorption des Arsens auch in diesem Fall der Idealzustand, aber eine verbleibende Restbelastung ist unproblematisch, da das regenerierte GEH hier nicht die Qualitätsanforderungen von frischem GEH erfüllen muss. Diese Art der Regeneration im Wasserwerk stellt somit eher eine „Ertüchtigung“, bzw. „Standzeitverlängerung“ des GEH-Filters dar.

Gleichzeitig besteht der wesentliche Nachteil der dezentralen Behandlung gerade darin, dass die Regeneration im Wasserwerk durchgeführt werden muss: Hierbei wird mit Gefahrstoffen gehandelt und insbesondere die arsenhaltige, stark alkalische Regeneratlösung stellt durch das Risiko der Kontamination des Trinkwassers ein entscheidendes Problem dar. Daneben spielen rechtliche Aspekte des Arbeitsschutzes und der Genehmigung des Verfahrens eine Rolle. So fordert der Einsatz des Verfahrens geschultes Personal und technische und räumliche Voraussetzungen, die insbesondere bei kleinen Wasserwerken nicht gegeben sind. Der generelle Grundgedanke ist, dass ein Wasserwerk nicht zur „chemischen Fabrik“ werden soll. Das GEH-Adsorptionsverfahren, das sich ja gerade durch seine Einfachheit und Betriebssicherheit auszeichnet, wird durch die Installation einer in situ Regenerationsanlage deutlich komplexer und verliert dadurch einen seiner wichtigsten Vorteile.

Für jeden Einzelfall muss geprüft werden, ob die bestehende Aufbereitungsanlage (Filterbehälter, Rohre, Armaturen) gegenüber einmolarer Natronlauge, bzw. verdünnter Salzsäure beständig ist. Darüber hinaus muss berücksichtigt werden, dass es während der Regeneration zu einer Ausfallzeit der Aufbereitungsanlage kommt, die versorgungswirksam überbrückt werden muss.

Für große Wasserwerke, die neben der GEH-Anlage eine komplexere Aufbereitungstechnik einsetzen (z.B. Flockungsdosieranlagen, pH-Korrektur, Desinfektionsanlagen, ...) und somit über geschultes Personal und technische Kapazitäten verfügen, kann eine fest installierte Regenerationsanlage eine sinnvolle Lösung zur Standzeitverlängerung des GEH-Adsorbers darstellen.

Bei kleinen Wasserwerken ist der Einsatz einer mobilen Regenerationsanlage als Service von einem externen Dienstleister denkbar, bei dem ein Antransport der Regenerierlösungen, sowie der Abtransport und eine externe Nachbehandlung / Entsorgung des arsenhaltigen Regenerats erfolgt.

Generell ist eine Regeneration der GEH-Adsorber nur bei Wasserwerken sinnvoll deren Standzeit verhältnismäßig kurz ist und somit der Anteil des irreversibel gebundenen Arsens noch geringer ist. Insbesondere bei Rohwässern, die durch eine hohe Konkurrenz von Phosphat geprägt sind und somit die Arsenadsorption limitieren, ist eine Regeneration durch die vergleichsweise höhere Desorption des Phosphats erfolgversprechend.

## 4 Fazit

In Anlehnung an die in der Einleitung definierten angestrebten Projektziele können die Vorhabensergebnisse wie folgt kritisch bewertet und zusammengefasst werden:

Angestrebte Ziele	Vorhabensergebnisse
Beschaffung von GEH-Proben aus repräsentativen Wasserwerken	Es wurden GEH-Proben von 8 verschiedenen Wasserwerksstandorten in Deutschland, Frankreich und Italien beschafft. Die Proben spiegelten typische Anwendungsfälle wieder (z.B. große und kleine Wasserwerke) und wiesen charakteristische Beladungen an Arsen, Phosphat, Vanadium und Silikat auf
Beladenes GEH ist unter Laborbedingungen regenerierbar	Die Desorption der Zielstoffe Arsen, Phosphat, Silikat und Vanadium mittels Spülung mit Natronlauge konnte im Labormaßstab gezeigt werden. Es wurde aber festgestellt, dass eine Arsendesorption bei den untersuchten Wasserwerksproben nur mit maximal 50-60% möglich war. Der minimierte Chemikalieneinsatz betrug 3-4 Adsorberbettvolumen.
Materialeigenschaften des GEH ändern sich durch die Regeneration nicht	Es konnte gezeigt werden, dass die Regeneration die mineralische Zusammensetzung (Eisenhydroxidphasen) und die typischen Materialeigenschaften (Spezifische Oberfläche Körnung) des GEH nicht negativ verändert.
Wiederbeladung des regenerierten GEH ist unter Laborbedingungen möglich	In Laborsäulentests wurde festgestellt, dass durch die Regeneration zwar ein Teil der Adsorptionskapazität wiederhergestellt werden kann, die Wiederbeladung aber nur etwa 25-40% der Kapazität von frischem GEH erreicht. Bei einer nachfolgenden Regeneration und Wiederbeladung im Labormaßstab konnte jeweils eine nahezu vollständige Regeneration über 4 Zyklen hinweg ermittelt werden.
Regeneratlösungen werden umweltgerecht weiterbehandelt	Durch Einsatz von Calciumchlorid als Fällmittel konnten die Zielstoffe Arsenat, Phosphat, Silikat und Vanadium fast vollständig aus der Regeneratlösung ausgefällt werden, wobei der pH-Wert der Natronlauge weitgehend konstant blieb. Hierdurch war eine Wiederverwendung der Natronlauge möglich.
Übertragung der Labormethode auf eine Regenerationsanlage im Technikumsmaßstab	Das Regenerationsverfahren wurde erfolgreich mit einer Technikumsanlage umgesetzt und anhand von 4 Regenerationsversuchen mit jeweils 10-15 kg GEH aus verschiedenen Wasserwerken getestet
Regenerationsverfahren entlastet die Umwelt und ist wirtschaftlich durchführbar	Die Bilanzrechnung zeigt, dass durch den Einsatz des Regenerationsverfahrens weniger Ressourcen (Energie, Wasser, Rohstoffe / Chemikalien) verbraucht werden als beim Einsatz von frischem GEH. Aufgrund der nicht vollständig möglichen Regeneration fällt der Vorteil aber geringer aus als ursprünglich vermutet. Bei der Betrachtung des Gesamtkonzepts der Verfahrensanwendung führen externe Faktoren (z.B. Transportkosten) und Qualitätsanforderungen dazu, dass eine echte Umweltentlastung und Wirtschaftlichkeit nur für den Einsatz in Form einer dezentralen Regeneration möglich sind.

Entsprechend des im Projektantrag formulierten Vorgehens wird mit dem vorliegenden Abschlussbericht die erste Phase dieses Entwicklungsprojekts beendet. Ziel der ersten Phase war es, die technische Machbarkeit des Regenerationsverfahrens im Labor- und Technikumsmaßstab festzustellen und die umweltentlastende Wirksamkeit nachzuweisen. In der zweiten Phase soll nun in einem Folgeprojekt die Umsetzung der Regenerationstechnologie im Pilotmaßstab in einem Wasserwerk als Praxistest untersucht und bewertet werden. Hierzu muss in Kooperation mit einem Wasserversorger ein geeignetes Wasserwerk gefunden werden, in dem parallel zur bestehenden GEH-Anlage im Bypass eine Pilotanlage installiert wird, die regeneriert wird.

## 5 Literaturverzeichnis

- Chen, A. S. C., Sorg, T. J., Wang, L. (2015): "Regeneration of iron-based adsorptive media used for removing arsenic from groundwater." Water Research **77**(0): 85-97.
- Driehaus, W. (2002): "Arsenic removal-experience with the GEH process in Germany." Water Supply **2**(2): 275-280.
- Driehaus, W., Jekel, M., Hildebrandt, U. (1998): "Granular ferric hydroxide—a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water." Aqua **47**: 30-35.
- Genz, A., Baumgarten, B., Goernitz, M., Jekel, M. (2008): "NOM removal by adsorption onto granular ferric hydroxide: Equilibrium, kinetics, filter and regeneration studies." Water Research **42**(1-2): 238-248.
- German, M., Seingheng, H., SenGupta, A. K. (2014): "Mitigating arsenic crisis in the developing world: Role of robust, reusable and selective hybrid anion exchanger (HAIX)." Science of The Total Environment **488–489**(0): 547-553.
- Gruppo Zilio (2015): Presentation of Project REGENERA - Regenerable high efficiency filtering media for arsenic treatment in drinking water; GRUPPO ZILIO SpA, Italy; Download: <http://www.regenera-project.eu/download/>.
- Kunaschk, M., Schmalz, V., Dietrich, N., Dittmar, T., Worch, E. (2015): "Novel regeneration method for phosphate loaded granular ferric (hydr)oxide--a contribution to phosphorus recycling." Water Research **71**: 219-226.
- Mohan, D., Pittman, C. U., Jr. (2007): "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-- A critical review." J Hazard Mater **142**(1-2): 1-53.
- Murcott, S. (2012): Arsenic contamination in the world: an international sourcebook. London, IWA Publishing.
- Nguyen, V. L., Chen, W.-H., Young, T., Darby, J. (2011): "Effect of interferences on the breakthrough of arsenic: rapid small scale column tests." Water Res **45**(14): 4069-4080.
- Nicomel, N., Leus, K., Folens, K., Van Der Voort, P., Du Laing, G. (2016): "Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives." International Journal of Environmental Research and Public Health **13**(1): 62.
- Sorg, T. J., Chen, A. S. C., Wang, L., Kolisz, R. (2017): "Regenerating an Arsenic Removal Iron-Based Adsorptive Media System, Part 1: The Regeneration Process." American Water Works Association. Journal **109/5**: 13-24.
- Sperlich, A., Schimmelpfennig, S., Baumgarten, B., Genz, A., Amy, G., Worch, E., Jekel, M. (2008): "Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters." Water Research **42**(8-9): 2073.
- Swedlund, P. J., Webster, J. G. (1999): "Adsorption and polymerisation of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption." Water Research **33**(16): 3413-3422.