

## Masterarbeit

# Vorplanung und Auslegung einer Grundwasserbehandlungsanlage zur Entfernung von Chromat

erstellt für

**Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und  
Entsorgungstechnik**

**Vorgelegt von:**

Klug Michael

0335213

**Betreuer/Gutachter:**

O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Karl E. Lorber

Dipl.-Ing Peter Müller

Leoben, 07.06.2009

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

## **DANKSAGUNG**

Ich bedanke mich herzlich bei meinen Betreuern Herrn Dipl.-Ing. Peter Müller und Herrn O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Karl E. Lorber für die umfassende und uneingeschränkte Unterstützung bei der Erstellung dieser Diplomarbeit.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern, welche mich im Laufe meiner Diplomarbeit und auch während meines gesamten Studiums unterstützt haben und mir somit den Abschluss dieser Arbeit erst ermöglicht haben.

An dieser Stelle sollen auch meine Studienkollegen und Freunde nicht unerwähnt bleiben, die mir in manch schwieriger Situation beigestanden haben und mir so neue Motivation für meine Arbeit gegeben haben.

# **Kurzfassung**

## **Vorplanung und Auslegung einer Grundwasserbehandlungsanlage zur Entfernung von Chromat**

Als theoretische Grundlage dieser Arbeit dient eine Literaturrecherche, bei der verschiedene Verfahren zur Reinigung mit Chromat belasteten Grundwässern verglichen und der Stand der Technik erhoben wird. Um die Auswirkungen unterschiedlicher Reduktionsmittel und unterschiedlicher pH-Werte auf den Eintrag definierter Ionen vom Boden in das Grundwasser zu ermitteln, wurden zwei Versuchsreihen mit Bodensäulen durchgeführt. Weiteres wurden mit den Versuchen die voraussichtlichen Inhaltsstoffe des zu reinigenden Grundwassers bestimmt. Mit den daraus gewonnenen Daten konnte der Eisenverbrauch, der als Elektronendonator für die Chromatreduktion fungiert, für die erste Stufe der Behandlungsanlage berechnet werden. Im nächsten Schritt wurde die Schlamm Bilanz und daraus die Anlagengröße ermittelt. Um variable Rahmenbedingungen berücksichtigen zu können, wurden auf Basis von Excel-Dateien Szenarien mit veränderlichem Schlammanfall berechnet.

## **Abstract**

### **Basic planning and scaling of a groundwater treatment system for the removal of chromate**

In this Diploma Thesis a literature research was used as theoretical background for removing chromate in groundwater in order to compare different reduction processes and to determine the state of the technology. To find out influences of different reducing agents and different pH-values on the entry of specific ions from soil to groundwater, two experimental series with soil columns were conducted. The essential groundwater compounds were specified based on the information of these experiments. According to these data, the iron ( $\text{Fe}^{2+}$ ) consumption for the first level of the treatment system was calculated. In the next step the formation of sludge, which is expected ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) to accumulate in the treatment plant, was calculated giving the input-data for designing the plant size. Additionally an option to change different input parameters for sludge formation due to precipitation of Fe(III) and Cr(III) was implemented in excel-sheets.

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1 Problemstellung .....	1
1.2 Zielsetzung .....	1
<b>2 GRUNDLAGENTEIL.....</b>	<b>2</b>
2.1 Allgemeines .....	2
2.2 Grundwasser .....	3
2.3 Chrom .....	5
2.3.1 Chemische und physikalische Eigenschaften von Chrom .....	5
2.3.2 Verwendung.....	5
2.3.3 Gesundheitliche Auswirkungen von Chrom.....	6
2.3.4 Auswirkungen von Chrom in der Umwelt .....	7
2.3.5 Chrom im Wasser und Grundwasser .....	7
2.4 Entgiftung sechswertiger Chromverbindungen .....	8
2.4.1 Entgiftung mit Schwefelverbindungen .....	8
2.4.1.1 Schwefeldioxid (SO <sub>2</sub> ) .....	8
2.4.1.2 Natriumdisulfit (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) bzw. Natriumhydrogensulfitlösung (NaHSO <sub>3</sub> ).....	9
2.4.1.3 Natriumsulfit (Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ).....	10
2.4.1.4 Natriumdithionit (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) .....	10
2.4.1.5 Natriumthiosulfat (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	10
2.4.2 Entgiftung mit Eisen(II)-verbindungen .....	10
2.4.3 Entgiftung mit Eisen(0)-verbindungen .....	11
2.5 Verfahren zur Reinigung von mit Chromat belasteten Grundwässern .....	14
2.5.1 Absorptionsverfahren.....	17
2.5.2 Adsorptionsverfahren, Aktivkohleadsorption .....	20
2.5.3 Ionenaustauschverfahren.....	21
2.5.4 Fällungsverfahren .....	23
2.5.4.1 Fällung .....	23
2.5.4.2 Flockung .....	24
2.5.4.3 Sedimentation .....	25

2.5.4.4	Chromatfällung.....	26
2.6	Schwermetalle im Boden .....	27
2.6.1	pH-Wert .....	28
2.6.2	Kationenaustausch .....	30
2.6.3	Ausgewählte Metalle.....	31
<b>3</b>	<b>VERSUCHE .....</b>	<b>34</b>
3.1	Herstellen der Mischprobe .....	34
3.2	Bestimmung der Trockensubstanz.....	35
3.3	Eluatbestimmung .....	36
3.4	Feststoffaufschluss .....	39
3.5	Versuch 1: Beschickung der Bodensäulen mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln .....	40
3.5.1	Versuchsaufbau.....	40
3.5.2	Ergebnisse Versuchsreihe 1 .....	42
3.6	Versuch 2: Beschickung der Bodensäulen durch Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten.....	46
3.6.1	Versuchsaufbau.....	46
3.6.2	Ergebnisse Versuchsreihe 2 .....	48
<b>4</b>	<b>AUSLEGUNG DER GRUNDWASSERBEHANDLUNGSANLAGE .....</b>	<b>52</b>
4.1	Fällungsanalyse (Gravimetrie).....	52
4.2	Benötigte Menge an Eisen und Eisenverbindungen .....	53
4.2.1	Formeln .....	53
4.2.2	Eisenverbrauch bei unterschiedlichen Rahmenbedingungen .....	54
4.3	Schlamberechnung für die Chromatreduktion.....	58
4.4	Berechnung der Beckengröße .....	62
4.5	Kammerfilterpresse.....	63
4.6	Anionentauscher.....	64
4.7	Verfahrensschema der Anlage .....	65
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>66</b>
<b>6</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>68</b>
6.1	Literatur.....	68
6.2	Abkürzungsverzeichnis .....	71

---

6.3 Tabellen.....	73
6.4 Abbildungen.....	75
<b>ANHANG A: LABORPROTOKOLLE .....</b>	<b>I</b>



# 1 Einleitung

Diese Arbeit enthält zwei Schwerpunkte, zum einen sollen durch Bodensäulenversuche die Veränderung der Grundwasserinhaltsstoffe aufgrund unterschiedlicher Reduktionsmittel und pH-Werten ermittelt werden. Zum anderen soll mit Hilfe dieser Erkenntnisse eine Aufbereitungsanlage für chromatverunreinigtes Grundwasser geplant werden. Durch eine umfassende Literaturrecherche sollen die Möglichkeiten der Aufbereitung ermittelt und auch mögliche Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Die aus dieser Arbeit gewonnenen Daten und Erkenntnisse sollen die Grundlage für den späteren Betrieb einer Grundwasserreinigungsanlage mit chromatverunreinigtem Wasser darstellen.

## 1.1 Problemstellung

Chrom ist ein Schwermetall, das in Böden überwiegend in zwei Spezies auftritt, als kationisches, meist schwer lösliches und relativ untoxisches dreiwertiges Chrom sowie als gut lösliches und hochtoxisches sechswertiges Chrom in Form des Chromat-Anions. Viele Altlasten weisen chromathaltige Verbindungen auf, die durch ihre gute Wasserlöslichkeit vor allem für das Grundwasser gefährlich sind. Aus diesem Grund gibt es auch strenge Grenzwerte für Chrom im Grundwasser.

Die Mobilität von Chrom im Boden wird von Oxidations- und Reduktionsreaktionen, von Fällungs- und Lösungsvorgängen und von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen an der festen Bodenmatrix beeinflusst. Eine erfolgreiche Eliminierung von Chromat aus dem Grundwasser hängt davon ab, dieses Element in eine unlösliche Form zu überführen und danach abzutrennen. Für die Dimensionierung der Anlage sind Chromatgehalt, Konzentration der anderen Grundwasserinhaltsstoffe und Konkurrenzreaktionen von Bedeutung.

## 1.2 Zielsetzung

Die Zielsetzung der Forschungsarbeit „Vorplanung und Auslegung einer Grundwasserbehandlungsanlage zur Entfernung von Chromat“ liegt einerseits in der Beschreibung zum Stand der Technik zur Entfernung von chromathaltigen Verbindungen in der Abwasserreinigung und andererseits in der Dimensionierung einer Grundwasserbehandlungsanlage nach vorliegenden Daten aus Boden- und Grundwasserproben.

Im Zuge der Arbeit sollen Aussagen zur Mobilität von Chrom und anderen Schwermetallen im Boden in Abhängigkeit von unterschiedlichen Reduktionsmitteln und pH-Wert getroffen und übersichtlich dargestellt werden. Diese gelösten Ionenkonzentrationen dienen im Anschluss als Eingangsvariablen für die Berechnung der Massenbilanz für Schlamm bei der Grundwasserreinigung und schlussendlich für die Dimensionierung der Grundwasserbehandlungsanlage.

## 2 Grundlagenteil

### 2.1 Allgemeines

In letzter Zeit gewinnen anorganische Kontaminationen immer mehr an Bedeutung, besonders Schwermetalle. In zahlreichen Branchen der Industrie werden Schwermetalle für die Produktion und Fertigung benötigt (siehe Tabelle 2-1), dies führt zu einer Verunreinigung des Untergrundes. Die Mobilität von Schwermetallen im Untergrund hängt im Wesentlichen vom pH-Wert, den Redoxverhältnissen und der mikrobiellen Aktivität ab. [1]

Tabelle 2-1: Anorganische Schadstoffe verschiedener Industriezweige

Industriezweig	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Papier		+	+	+	+	+		+
Petrochemie	+	+		+	+		+	+
Chlorkaliproduktion	+	+		+	+		+	+
Düngemittel	+	+	+	+	+	+		+
Erdölraffinerie	+	+	+		+	+		+
Stahlwerke	+	+	+	+	+	+	+	+
Nichteisenmetall		+	+	+	+			+
Kraftfahrzeug- und Flugzeug	+	+	+	+	+		+	+
Glas, Zement, Keramik		+						
Leder		+						
Dampfkraftwerke		+						+

Um eine ökologisch und ökonomisch sinnvolle Sanierung durchführen zu können, sind detaillierte Kenntnisse der Rahmenbedingungen notwendig. Dazu gehören folgende Bereiche [1]:

- Geologisch-hydrogeologische Situation
- Umfang des Schadens
- Charakteristik der Schadstoffe
- Zeitaufwand

- Ziel der Sanierung
- Ausmaß der Umweltgefährdung
- Ökonomische Gesichtspunkte
- Standortspezifische Bedingungen

## 2.2 Grundwasser

Als Grundwasser wird jenes Wasser bezeichnet, das sich unter der Erdoberfläche befindet und die Hohlräume der Erdrinde (Poren, Klüfte, Karsthohlräume, usw.) ausfüllt. Es wird durch versickernde Uferfiltrate, Niederschläge oder Seewasser gebildet und dessen Bewegung wird durch Schwerkraft und Reibung bestimmt. Der Grundwasserstand unterliegt jahreszeitlichen Schwankungen, wobei das Maximum am Ende des Winterhalbjahres und das Minimum am Ende des Sommerhalbjahres auftritt. [2, S. 138ff]

Aufgrund des Erdkrustenaufbaus können folgende Grundwasserarten unterschieden werden [2, S. 138ff]:

- Porengrundwasser (in porösen Festgesteinen, in Kies und Schotterbereichen)
- Kluftgrundwasser (in geklüfteten, geschichteten und nicht verkarsteten Festgesteinen)
- Karstgrundwasser (in verkarsteten Festgesteinen)
- Thermal-, Heil- und Mineralwasservorkommen

Verunreinigtes Grundwasser braucht für seine Gesundung sehr lange. Der Grund dafür liegt in der langsamen Erneuerung. Von großer Gefahr sind Chemikalien, die in den Boden einsickern. [2, S. 138ff]

Maßgebliche Einflüsse können sein [3]:

- Nitrat (aus intensiver Bodennutzung in Landwirtschaft, Garten- und Weinbau)
- Schadstoffe aus Industrie, Gewerbe und Verkehr
- Öl aus lecken Tanks
- Abwässer aus undichten Kanälen, Altlasten und Mülldeponien
- Freilegung des Grundwassers durch Entnahme von Sand, Kies und Steinen

In Österreich beziehen rund 50 % der Bevölkerung ihr Trinkwasser aus dem Grundwasservorkommen, die andere Hälfte wird mit Quellwasser versorgt. Die Grenzwerte sind in Tabelle 2-2 zu finden. [3], [4]

Tabelle 2-2: Grenzwerte für Grundwasserinhaltsstoffe

<b>Anorganische Inhaltsstoffe</b>	<b>[mg/l]</b>	<b>Organische Inhaltsstoffe</b>	<b>[µg/l]</b>
Aluminium	0,12	Summe der leicht flüchtigen halogenierten aliphat. KW	18
Arsen	0,03	1,1-Dichlorethen	0,2
Blei	0,03	Tetrachlormethan	1,8
Cadmium	0,003	1,2-Dichlorethan	6
Chrom – Gesamt	0,03	Tetrachlorethen	6
Kalium	12	Atrazin	0,1
Kupfer	0,06	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure	0,1
Natrium	90	Alachlor	0,1
Nickel	0,03	Lindan, a- und b-HCH	0,1
Quecksilber	0,001	Pentachlorphenol	0,1
Zink	1,8	Summe der polycycl. aromat. KW	0,1
Ammonium	0,3	Summe der polychlorierten Biphenyle	0,06
Bor	0,6	Benzol	1
Chlorid	60	Toluol	6
Cyanid	0,03	Summe d. Kohlenwasserstoffe	0,06 [mg/l]
Fluorid	0,9		
Nitrit	0,06		
Nitrat	45		
Phosphat	0,3		

## 2.3 Chrom

In diesem Abschnitt werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften, toxische Auswirkungen und das Umweltverhalten von Chrom beschrieben.

### 2.3.1 Chemische und physikalische Eigenschaften von Chrom

Metallisches Chrom hat ein graues sprödes Aussehen und gehört zur sechsten Gruppe des Periodensystems der Elemente. Chrom besitzt eine sehr hohe Beständigkeit gegenüber oxidativem Angriff und es besteht die Möglichkeit, es auf Hochglanz zu polieren, weshalb es auch vielfach als Beschichtung und Legierungselement für korrosionsbeständige Stähle eingesetzt wird. Es tritt fast ausschließlich in den Oxidationsstufen +3 sowie +6 auf, wobei  $\text{Cr}^{3+}$  in der Natur die stabilste Form darstellt. Die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 2-3 dargestellt. [5, S. 183]

Tabelle 2-3: Chemische und physikalische Eigenschaften von Chrom

Ordnungszahl	24
Molmasse	51,996 $\text{g mol}^{-1}$
Elektronegativität nach Pauling	1,66
Dichte bei 20 °C	7,19 $\text{g cm}^{-3}$
Schmelzpunkt	1.890 °C
Siedepunkt	2.672 °C
Atomradius (Van der Waals)	0,127 nm
Ionenradius	0,061 nm (+3) 0,044 nm (+6)
Isotope	5
Elektronenkonfiguration	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Ionisierungsenergie	651,1 $\text{kJ mol}^{-1}$
Standardpotential Cr/Cr <sup>+3</sup>	- 0,74 V

### 2.3.2 Verwendung

Chrom ist ein sehr wichtiges Metall des 20. Jahrhunderts und findet in dutzenden industriellen Prozessen seinen Einsatz. Es wird zur Herstellung von rostfreiem Stahl, vielen Legierungen, Verchromungen, Pigmenten, Katalysatoren, Farbstoffen, Holzimprägnierungen, Feuerfestmaterial, Magnetbänder, Gerbprodukten, usw. verwendet. [6, S. 16-18]

Bei der Verwendung zur Herstellung von Pigmenten ergeben Bariumchromat, Bleichromat und Zinkchromat die Farben Zitronenchrom, Chromgelb, Chromrot, Chromorange, Zinkgelb und Zinkgrün. Chromgrün wird zur Herstellung von grünem Glas verwendet. [6, S. 17]

Als Legierungsbestandteil von Stahl oder Eisen schützt es diese bei nur 10 %iger Beimischung vor Korrosion. Die üblichen Haushaltsgegenstände wie rostfreie Messer, Kugellager, usw. werden aus solchen Legierungen hergestellt. [6, S. 17]

Eine weitere Anwendung findet es in der Fotografie, wo es als  $K_2Cr_2O_7$  mit Wasser vermischt wird. Diese Lösung wird getrocknet, Licht ausgesetzt und wird dadurch wieder fest. Dieser Effekt wird bei der Herstellung von wasserfestem Kleber genutzt. [6, S. 17]

### 2.3.3 Gesundheitliche Auswirkungen von Chrom

Für Mensch und Tier ist Chrom ein essentielles Spurenelement. Der Bedarf kann entweder über 40 µg organisch gebundenes oder 200 µg anorganisch gebundenes Chrom gedeckt werden. Ein Mangel kann Herzkrankheiten, Stoffwechselstörungen und Diabetes verursachen. [7, S. 217ff], [8]

Die Aufnahme kann über Atemwege, Nahrung und Trinkwasser sowie über die Haut erfolgen. Normalerweise sind die Chromgehalte in Luft und Wasser sehr gering. Die Gefahr liegt darin, dass Brunnenwasser das gefährliche Chrom(VI) enthalten kann. Über die Nahrungskette wird meistens Chrom(III) aufgenommen, welches natürlich in Gemüse, Früchten, Fleisch, Hefe und Getreide vorkommt. Zuviel an Chrom kann zu Hautausschlägen führen. [7, S. 217ff], [8]

Chrom(VI) ist ein kanzerogener Stoff und stellt eine besondere Gefahr für die menschliche Gesundheit dar. Besonders gefährdet sind Leute, die in der Stahl- oder Textilindustrie arbeiten und dieser Chemikalie ausgesetzt sind. In der Lederproduktion können allergische Reaktionen wie Hautausschläge auftreten. Durch das Einatmen kann es zu Nasenbluten oder Reizungen der Nase kommen. [6, S. 217-225]

Weitere gesundheitliche Effekte von Chrom(VI) sind [6, S. 217-225]:

- Magenverstimmung und Geschwüre
- Erkrankung der Atemwege
- Schwächung des Immunsystems
- Leberschäden
- Nierenschäden
- Veränderung des genetischen Materials

- Lungenkrebs
- Tod

### 2.3.4 Auswirkungen von Chrom in der Umwelt

Die Wirkung von Chrom auf die verschiedenen Organismen hängt von der Wertigkeit des vorkommenden Chroms ab. Auf natürliche Weise und durch menschliche Aktivitäten gelangt Chrom(III) und Chrom(VI) in Luft, Boden und Wasser. Die Stahl-, Leder- und Textilindustrie sind für die Steigerung der Chrom(III)-Konzentration verantwortlich. Auch Chrom(VI) wird hauptsächlich durch solche Fabriken und auch bei der Beschichtung von elektronischen Geräten freigesetzt. Durch das anfallende Abwasser steigt die Konzentration im Wasser. [6, S. 148-150]

In den Hausmüll gelangt Chrom als Zusatzstoff verschiedener Kunststoffe. Über die Müllverbrennung kann es bei schlechten Sicherungsmaßnahmen in die Umwelt gelangen. Das Isotop  $^{51}\text{Cr}$  wird bei der Kernspaltung freigesetzt und kann zu medizinischen Diagnosezwecken genutzt werden. Eine schlechte Abfallentsorgung führt zu Anreicherung im Boden und die Kohleverbrennung bewirkt eine Akkumulation in der Atmosphäre. Durch Niederschläge wird es von der Atmosphäre in den Boden und ins Wasser eingetragen. Chrom wird im Boden fest an Bodenpartikeln angelagert und kann daher nicht ins Grundwasser gelangen. Auch in Gewässern lagert es sich an Sedimenten an, was zur Immobilität führt. Ein geringer Teil löst sich im Wasser. [8]

Getreidearten verfügen über einen Mechanismus, der die Chromaufnahme steuert und so die Pflanze schützt. Durch zu hohe Konzentrationen im oder durch Versauerung des Bodens kann die Chromaufnahme gestört werden. Bei Fischen kommt es normalerweise auch zu keiner Akkumulation, jedoch können die Kiemen der Fische durch zu hohe Konzentrationen geschädigt werden. Allgemein kann Chrom bei Tieren zu einer Erkrankung der Atemwege, geringerer Widerstandskraft gegen Krankheiten, Missgeburten, Unfruchtbarkeit und Tumorbildung führen. [8]

### 2.3.5 Chrom im Wasser und Grundwasser

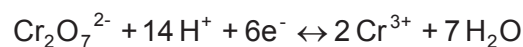
Elementares Chrom geht bei Zimmertemperatur keine Reaktion mit Wasser ein. Gelöst kommt es entweder in nicht-ionischer Form als  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  oder in sechswertiger Form als  $\text{CrO}_4^{2-}$  vor. Sämtliche Chromverbindungen sind in Wasser schwer oder gar nicht löslich. Chrom(III)verbindungen sind schwer löslich und werden zu einem großen Teil an Schwebstoffe gebunden. Chrom(IV)oxid ist ein gutes Beispiel für eine wasserlösliche Chromverbindung mit einer Löslichkeit von 1.680 g/l. Chromit mit der chemischen Formel  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  ist das wichtigste in der Natur vorkommende Mineral. [6, S. 143ff], [8]

Von Natur aus sind Chromverbindungen in nur sehr geringen Mengen in Gewässern enthalten. Durch die verschiedenen Industrieabwässer kann das Element aber in die

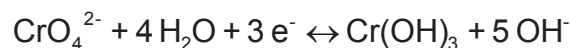
Oberflächengewässer gelangen. Die Abwässer aus der Metallindustrie enthalten vor allem Chrom in dreiwertiger Form, die Chrom(VI)verbindungen stammen hauptsächlich aus Gerbereien und Färbereien.  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen treten bei pH-Werten über 5 kaum im Wasser auf, da  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  nur schwer in Wasser gelöst wird. Bei normalem pH-Wert sind Chrom(VI)verbindungen im Wasser vorwiegend in Form von  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  oder als  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  zu erwarten. [8]

## 2.4 Entgiftung sechswertiger Chromverbindungen

Chromate sind starke Oxidationsmittel und als solche toxisch. Normalerweise werden sie zu dreiwertigen Chromverbindungen reduziert, welche sich durch Fällung eliminieren lassen. Im sauren pH-Bereich findet im Allgemeinen folgende Redoxreaktion statt [9, S. 216ff):



Das Normalpotential dieser Gleichung beträgt +1,33 V, das bedeutet, jedes Reduktionsmittel mit einem negativeren Standardpotential im sauren Bereich kann das Chromat reduzieren. Im alkalischen Bereich lautet die allgemein gültige Reaktion, mit einem Standardpotential von -0,13 V, wie folgt [10, S. 63]:



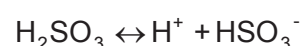
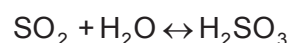
Für die Reduktion kommen verschiedene Mittel in Frage, welche im kommenden beschrieben werden.

### 2.4.1 Entgiftung mit Schwefelverbindungen

Häufig werden Sulfitverbindungen für die Reduktion eingesetzt. Diese haben den Vorteil, dass sich die Reaktion über das Redoxpotential gut verfolgen lässt und bei der nachfolgenden Neutralisation keine zusätzlichen Schlämme anfallen. Folgende Verbindungen können für die Reduktion eingesetzt werden [9, S. 64ff), [10, S. 217ff):

#### 2.4.1.1 Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ )

Dieses wird als Gas in das Abwasser eingeleitet. Es löst sich sehr gut und ein Teil reagiert mit dem Wasser unter Bildung von schwefliger Säure. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert bei der Entgiftung des Chromats mit Schwefeldioxid ist in Abbildung 2-1 zu sehen. Aus der wird ein Hydrogensulfit gebildet, welches der eigentliche Reaktionspartner bei der Chromatreduktion ist. [9, S. 64ff), [10, S. 217ff)





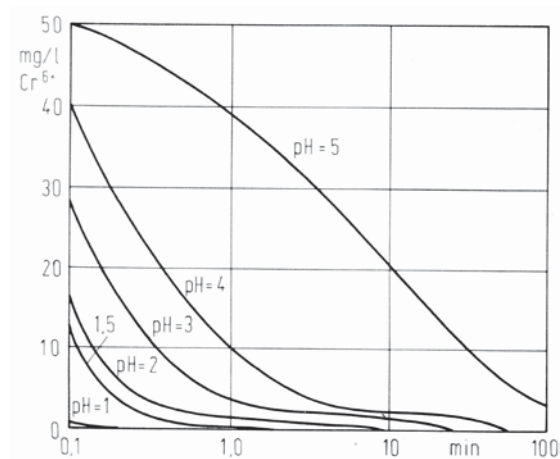


Abbildung 2-1: Abhängigkeit der Reaktionszeit vom pH-Wert

### 2.4.1.2 Natriumdisulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) bzw. Natriumhydrogensulfitlösung ( $\text{NaHSO}_3$ )

Es handelt sich hier um zwei gleiche Reaktionsmittel, wobei es sich bei dem handelsüblichen Salz um Natriumdisulfit handelt. Abbildung 2-2 zeigt den Anteil des entgifteten Chromats in Abhängigkeit vom pH-Wert nach einer Reaktionszeit von 2 Minuten bei der Reduktion mit Natriumhydrogensulfitlösung. Die Entgiftungsreaktion ist aus folgender Gleichung ersichtlich: [9, S. 64], [10, S. 217]

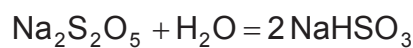
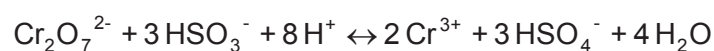


Abbildung 2-2: Anteil des entgifteten Chromats in Abhängigkeit vom pH-Wert

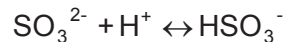
Für die Reduktion des sechswertigen Chroms mit Hydrogensulfit ergibt sich folgende Bruttoreaktionsgleichung:



Daraus wird ersichtlich, dass als dritter Reaktionspartner eine Säure erforderlich ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit anhängig vom pH-Wert [10, S. 65].

#### 2.4.1.3 Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )

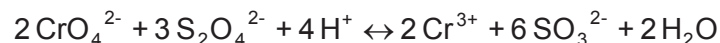
Die Reduktion mit Sulfiten findet stets im sauren Milieu statt. Dabei stellt sich ein Gleichgewicht ein, wobei sich aus Sulfitionen wiederum Hydrogensulfitionen bilden. [10, S. 217ff]



Durch diese Reaktion erhöht sich der Mehraufwand an Säure.

#### 2.4.1.4 Natriumdithionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )

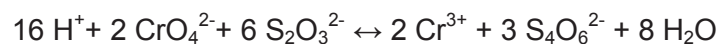
Hierbei handelt es sich um ein außerordentlich starkes Reduktionsmittel. Angewendet wird es bei der Chromatreduktion im neutralen oder alkalischen Bereich, wo es zur folgenden Reaktion kommt:



Dieses Verfahren wird bei nur geringem Chrom(VI)gehalt, wenn dessen Reduktion im sauren Bereich eine hohe Aufsalzung benötigen würde, eingesetzt. Im sauren Milieu hat es einen erheblich höheren Wirkungsgrad.

#### 2.4.1.5 Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )

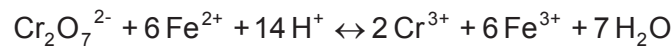
Natriumthiosulfat ist ein weiteres Reduktionsmittel, das zur Umwandlung von Cr(VI) zu Cr(III) eingesetzt wird. Die Redoxreaktion zeigt, dass drei Mol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  für die Reduktion von einem Mol Cr(VI) benötigt werden. Das bedeutet, dass 9,12 mg/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  notwendig sind um 1 mg/l gelöstes Cr(VI) zu reduzieren. Die Reaktionsgleichung ist nachfolgend dargestellt [6, S. 338]:



### 2.4.2 Entgiftung mit Eisen(II)-verbindungen

Dieses Reduktionsmittel ist sowohl für den alkalischen als auch für den sauren Bereich geeignet. Das System  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  hat ein Redoxpotential von +1,33 V, jenes von  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  beträgt +0,771 V für den sauren Bereich. Da beim Übergang des zweiwertigen zum dreiwertigen Eisen nur ein Elektronenäquivalent frei wird, sind größere Mengen an Reduktionsmittel als bei Sulfiden erforderlich. [10, S. 67]

Im sauren Bereich ergibt sich folgende Bruttogleichung:

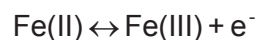


Der Bedarf an Wasserstoffionen wird in Form von freier Säure zugesetzt. Von dieser wird mehr benötigt als bei der Reduktion mit Sulfiten. Durch die Neutralisationsfällung des Eisens wird auch die Menge an produziertem Schlamm erhöht. Die Reaktion verläuft nur dann genügend schnell und quantitativ wenn der Säureverbrauch ständig durch Säurezusatz kompensiert wird. [9, S. 219]

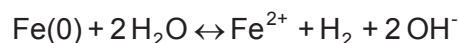
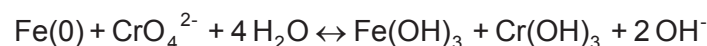
### 2.4.3 Entgiftung mit Eisen(0)-verbindungen

Im Grundwasser kommt das sechswertige Chrom bei einem pH < 6,5 vorwiegend als Hydrogenchromat ( $\text{HCrO}_4^-$ ) und bei einem pH > 6,5 überwiegend als Chromat Anion ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) vor. Da sich der Reaktionsmechanismus der beiden Spezies kaum unterscheidet, müssen sie nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Die Entfernung von Chromat mittels einer Eisenschüttung aus wässriger Lösung wird in erster Linie durch Redoxreaktionen hervorgerufen. Sorptionsprozesse spielen insbesondere bei neutralen Bedingungen nur eine untergeordnete Rolle. [11, S. 18ff]

Für die Reduktion werden Elektronen benötigt, welche bei der Oxidation von metallischem Eisen gebildet werden. Die Reaktion von Fe(0) zu Fe(III) findet in zwei Teilschritten über die Oxidationsstufe Fe(II) statt. Unter sauren bis leicht alkalischen Bedingungen liegt Fe(II) in gelöster Form vor. Die verschiedenen Stufen der Oxidation sind in folgenden Gleichungen dargestellt:



Dabei kommt es auch zu Korrosionsprozessen, welche sehr vielfältig sein können und von der Zusammensetzung des Elektrolyten (Grundwasser) sowie vom pH-Wert abhängen. Im Allgemeinen laufen mehrere Reaktionen gleichzeitig ab, die zueinander in Konkurrenz stehen. [11, S. 18ff]

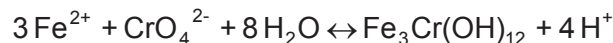
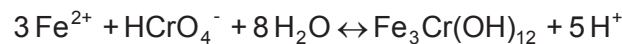
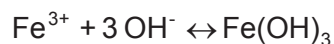
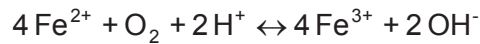




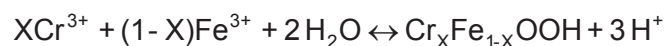
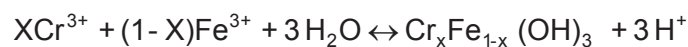
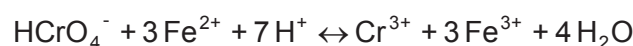
Für die Reduktion von Cr(VI) werden drei Äquivalente Fe(II) benötigt. Dies ergibt sich aus der unten dargestellten stöchiometrischen Beziehung. [11, S. 18ff]



Neben Chromat treten Sauerstoff und Carbonat-Ionen als Reaktionspartner für Fe(II) auf. Dadurch kommt es zu Konkurrenzreaktionen, die nachfolgend ersichtlich sind. [11, S. 18]



Die Darstellung der Prozesse zwischen Chromat und  $\text{Fe}^{2+}$  kann allgemein, wie in untenstehenden Gleichungen dargestellt, beschrieben werden. [11, S. 18ff]



mit:  $0 < X < 1$

Die Löslichkeit einer  $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})(\text{OH})_3$ -Struktur sinkt mit steigendem Fe-Anteil, wie in Abbildung 2-3 dargestellt. [11, S. 44]

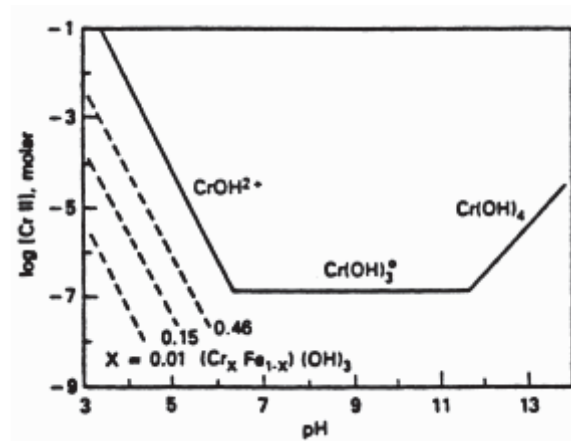


Abbildung 2-3: Löslichkeitsbestimmende Zusammensetzung von  $(\text{Cr}, \text{Fe})(\text{OH})_3$ -Mineralien [11, S. 44]

Der pH-Wert beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen  $\text{Fe(II)}$  und  $\text{Cr(VI)}$ . Ein Minimum wird bei einem pH von 4 erreicht. Ab einem Wert von 4,4 folgt die Reaktionsgeschwindigkeit einer Kinetik zweiter Ordnung. Bei einem pH-Wert von 6,5 kann die Reaktion innerhalb von ein bis zwei Minuten stöchiometrisch vollständig ablaufen. [11, S. 18ff]

Für die reduktive Entfernung von Chromat aus dem Grundwasser spielt das eingesetzte Eisenmaterial eine wichtige Rolle. Für die Beurteilung der Reaktivität wird meistens die BET-Oberfläche verwendet. Der Elektronentransfer zu einem Reaktionspartner ist auch von der elektrochemischen Potentialdifferenz und von der Elektronenleitfähigkeit abhängig. Es ist auch bekannt, dass Chromat in hohen Konzentrationen als anodischer Inhibitor korrosionshemmend wirkt. Gleichzeitig unterliegt der Transport von Cr-Anionen zur Metalloberfläche diffusionskontrollierten Prozessen durch die Oxidschichten. Die Vorgänge bei der anodischen Inhibierung der Eisenkorrosion durch Chromat können wie folgt beschrieben werden:

Zwischen den anodischen Stellen und der Grenzschicht zwischen Fe-Cr-Oxiden kommt es lokal zu einer starken Anreicherung von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen, welche langsam durch die Oxidschicht in die freie Lösung entweichen können. Thermodynamisch gesehen wirken sich diese Umstände ungünstig auf die weitere Freisetzung von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen an der Metalloberfläche aus, wodurch es auch zur einer Verminderung des Elektronentransfers zur Kathode und zu einem starken Rückgang der Korrosionsrate kommt. [11, S. 18ff]

Aus all dem lässt sich folgern, dass die Prozessabläufe vor allem durch die  $\text{Fe}^{2+}$ -Freisetzung bestimmt werden. Die Redoxprozesse sind nicht als reine Oberflächenprozesse zwischen  $\text{Fe(0)}$  und  $\text{Cr(VI)}$  anzusehen, da sie mehrheitlich in wässriger Lösung zwischen den Chromat-Anionen und den  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen ablaufen.

## 2.5 Verfahren zur Reinigung von mit Chromat belasteten Grundwässern

Grundsätzlich wird bei der Grundwassersanierung zwischen aktiven und passiven Verfahren unterschieden. Auch Kombinationen der beiden sind möglich, wie in Tabelle 2-4 ersichtlich. [12]

Tabelle 2-4: Aktive und passive Verfahren zur Grundwassersanierung

Aktive Verfahren	Passive Verfahren
<b>Ziel:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sanierung des Schadenherds</li> <li>• Sanierung/Sicherung des Abstroms</li> </ul>	<b>Ziel:</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sanierung/Sicherung des Abstroms</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pump-and-treat</li> <li>• Grundwasserzirkulationsbrunnen</li> <li>• Mikrobiologische In-situ-Sanierung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reaktive Systeme               <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Volldurchströmte, permeable Wand</li> <li>○ Funnel-and-Gate</li> </ul> </li> </ul>
<b>Kombinierte Verfahren:</b>	
<b>Ziel:</b> Sanierung des Schadenherdes, Sanierung/Sicherung des Abstroms	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pump-and-treat kombiniert mit vertikalen Dichtwänden (Schlitzwände, Spundwand, etc.)</li> </ul>	

Pump-and-treat ist das wichtigste aktive Verfahren. Bei diesem wird das belastete Grundwasser abgepumpt und in einer nachgeschalteten Anlage mittels geeigneten Reinigungsverfahren behandelt. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2-4 ersichtlich. [13]



Tabelle 2-5: Vorteile und Nachteile von aktiven und passiven Verfahren

Aktive Verfahren	Passive Verfahren
<b>Vorteile</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• größere Praxiserfahrung</li> <li>• große Zahl von Anlagenlieferanten</li> <li>• hohe Verfahrenssicherheit</li> <li>• breites Stoffspektrum</li> <li>• flexibel und anpassungsfähig an die Sanierungsentwicklung</li> <li>• Variationen der Grundwasserfließrichtung wirken nicht limitierend auf Verfahren</li> <li>• geringer baulicher Eingriff in die Standortsituation</li> <li>• quasi überall einsetzbar</li> <li>• niedrigere Investitionskosten</li> <li>• höhere Akzeptanz durch Behörden</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• keine aktive Wasserentnahme</li> <li>• geringerer Überwachungsaufwand des Anlagenbetriebes</li> <li>• Einsatz auch bei schlecht durchlässigen Sedimenten</li> <li>• keine bodenmechanisch negative Auswirkungen auf die unmittelbare Umgebung</li> <li>• nicht vorhandener oder geringer Energiebedarf (Ökobilanz)</li> <li>• Bei Einsatz von nullwertigen Eisen keine Entsorgung von Sorptionsmitteln oder Konzentraten</li> <li>• keine anlagebedingten Restemissionen in andere Umweltmedien</li> <li>• niedrigere Betriebskosten</li> <li>• bei langfristigen Vorhaben geringere Gesamtsanierungskosten</li> </ul>
<b>Nachteile</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• lange Sanierungszeiträume erforderlich</li> <li>• höherer Energiebedarf</li> <li>• Entsorgung von Sorptionsmitteln oder Konzentraten erforderlich</li> <li>• anlagebedingte Restemissionen in andere Umweltmedien möglich</li> <li>• bei Direkt- oder Indirekt-Ableitung des gereinigten GW Störung des GW-Haushaltes</li> <li>• je nach Standortsituation negative Auswirkungen auf die unmittelbare Umgebung durch GW-Absenkungen möglich (Setzungen, Trockenfallen)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• geringere Praxiserfahrung</li> <li>• Verfahrenssicherheit ist durch Voruntersuchungen sicherzustellen</li> <li>• weniger breites Spektrum von Organika behandelbar</li> <li>• lange Betriebszeiträume erforderlich</li> <li>• größerer baulicher Eingriff in die Standortsituation</li> <li>• Voraussetzung für Anwendung sind: Existenz einer geringer durchlässigen Schicht in zugänglicher Tiefe (bis 25 m u. GOK) und konstante GW-Fließrichtung</li> </ul>



<ul style="list-style-type: none"> <li>• Einsatz nur bei durchlässigen Sedimenten sinnvoll</li> <li>• höhere Betriebskosten</li> <li>• bei langfristigen Vorhaben höhere Gesamtsanierungskosten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• weniger flexibel und anpassungsfähig an Entwicklungen</li> <li>• Bei erforderlichem Rückbau des RS treten hohe Kosten in der Endphase des Projektes auf</li> <li>• Schadensherd verbleibt im Untergrund</li> </ul>
--	---

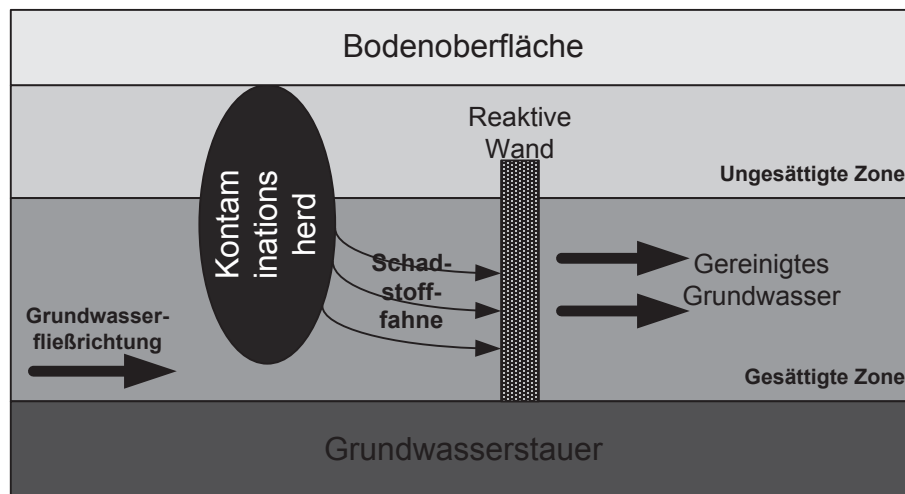


Abbildung 2-5: Prinzip einer reaktiven Wand [12]

Ob für die Grundwassersanierung nun ein aktives oder ein passives Verfahren von Vorteil ist, hängt von der jeweiligen Situation ab. Voraussetzungen für ein aktives Verfahren sind zum Beispiel, dass der Schadensherd lokalisierbar ist und es sich um einen tiefgründigen Schaden mit begrenzter Ausdehnung handelt. Weiters kann diese Methode bei komplexer Schadstoffzusammensetzung, hoher Schadstofffracht und starken Konzentrationsschwankungen eingesetzt werden. Für passive Verfahren sind ein Grundwasserstauer, eine konstante Fließrichtung und geringe Schwankungen des Grundwassers notwendig. [12]

### 2.5.1 Absorptionsverfahren

Dieses Konzept wurde in Deutschland bei der Sanierung eines alten Betriebsgeländes eines Automobilzulieferers angewendet. Das Verfahren zeichnet sich durch eine einfache Handhabung, geringe Kosten, eine überzeugende Reinigungsleistung sowie durch die universelle Einsatzmöglichkeit für schwermetallhaltige Wässer aus. [14]

Es handelt sich hierbei um ein zweistufiges Verfahren mit geringem Personal- und Apparatenaufwand. Im ersten Abschnitt kommt es zu einer Reduktion und anschließend zu einer Absorption von Chrom.

In Abbildung 2-6 ist das Verfahrensschema zur Entfernung des Chroms mittels Absorptionsmittel 3 dargestellt. Bei der Reduktion wird Chrom(VI) mit Hilfe eines Reduktionsmittels zu Chrom(III) reduziert. Die Reduktionsstufe setzt sich aus Reaktionsbehälter mit Mischer und einer Trockendosierung zusammen. Wegen der einfachen Handhabung von Natriumdithionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) beim Trockendosieren, bietet es sich als Reduktionsmittel an. Gesteuert wird der Reduktionsprozess über die Redoxspannung im Zu- und Ablauf. Das Reduktionsmittel wird im Überschuss zugegeben. Auf der Schüttung reagiert es mit dem im Absorptionsmittel enthaltenen Eisen zu Green Rust, welcher wiederum ein starkes Reduktionsmittel darstellt. Dies hat den Vorteil, dass eventuell nicht reduziertes Chrom(VI) die Schüttung nicht passiert und das Reduktionsmittel vollständig ausgenutzt wird. [14]

Im nächsten Schritt wird Chrom(III) absorbiert, sodass der Gehalt an Gesamtchrom im Grundwasser die Grenzwerte unterschreitet. In Deutschland verwendete man ein Absorptionsmittel mit angepasster Festbettfiltertechnologie. Es handelte sich um „Absorptionsmittel 3“ von der Firma Dr. Ecker GmbH. Im Wesentlichen ist dieses Produkt aus tonmineralähnlichen Mineralien der Gruppe der AFM-Phasen (alumina, ferric oxide, monosulfate phase) aufgebaut, welche sich durch eine sehr breite chemische Variabilität auszeichnen. Diese bestehen hauptsächlich aus den Erdalkalitionen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ , den dreiwertigen Ionen  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ . Weitere Bestandteile sind  $\text{Si}^{4+}$  und Kristallwasser. Durch das Herstellungsverfahren werden sehr kleine, kristallographisch amorphe Minerale mit sehr hoher Reaktivität erzeugt. Das als Granulat hergestellte Mittel wirkt als Ionenaustauscher, bei dem Schwermetalle wie  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  gegen Erdalkalitionen ausgetauscht werden. Auch dreiwertige Ionen wie  $\text{Cr}^{3+}$  werden im Austausch gegen  $\text{Fe}^{3+}$  oder  $\text{Al}^{3+}$  eingebunden. Es handelt sich hier also nicht um eine Anlagerungsbindung (Adsorption), sondern um die Aufnahme in den Kristallverbund (Absorption), wodurch eine geringe Ablaufkonzentration bei gleichzeitig hoher Beladungskapazität, welche für die gängigen Schwermetalle in Abbildung 2-7 [15] abgebildet sind, erreicht werden kann. Für Chrom kann eine Beladungskapazität von bis zu 3 % erreicht werden. [14]

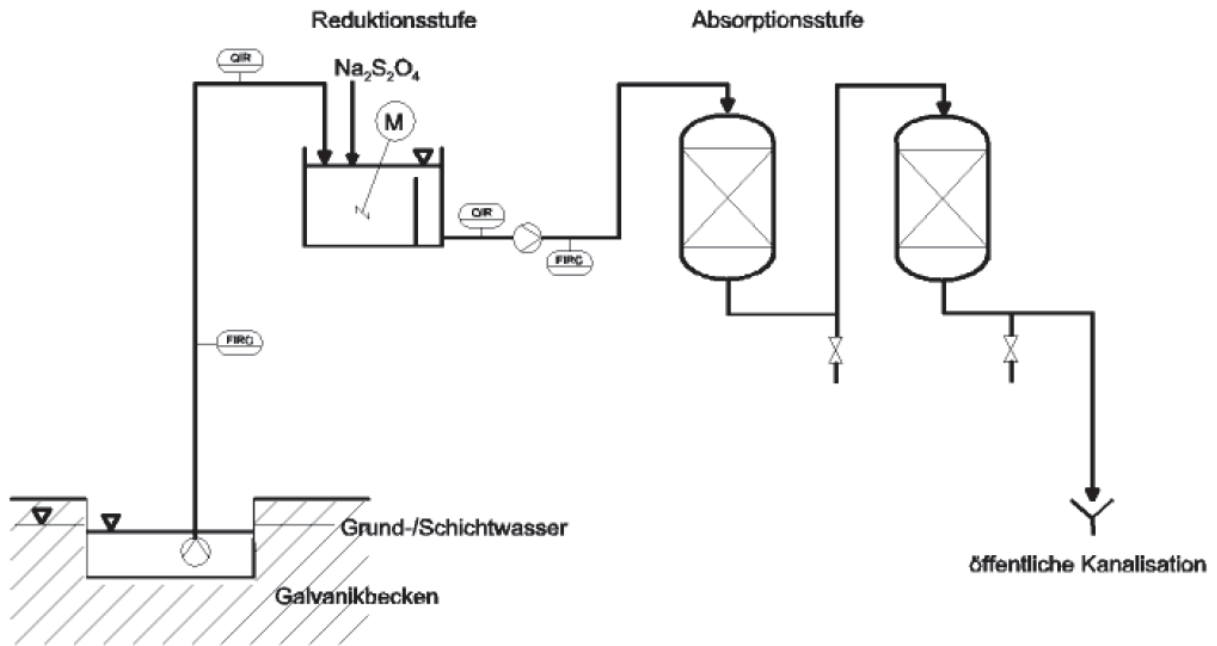


Abbildung 2-6: Schema der Chromatentfernung mittels Absorptionsmittel 3 [14]

Zeichenerklärung:

M.....Mischer

FIRC.....Anzeige mit selbstständiger Regelung und Registrierung für den Durchfluss

QIR.....Anzeige mit Registrierung der Stoffeigenschaften/Qualitätsgrößen

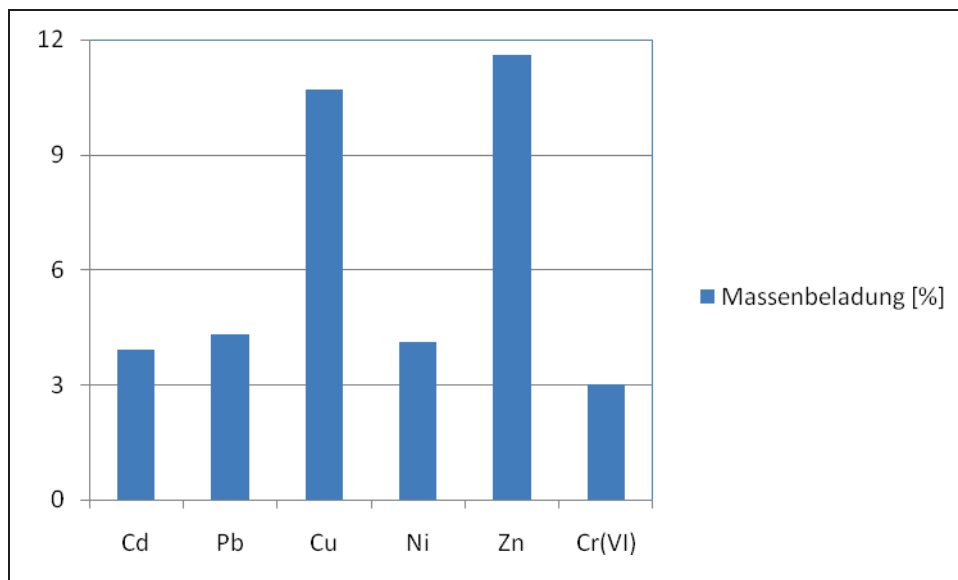


Abbildung 2-7: Beladungskapazität des Absorptionsmittels 3 für gängige Schwermetalle [15]

Die Vorteile von „Absorptionsmittel 3“ sind [15]:

- Druckloser Betrieb der Absorberfilter
- Geringer hydraulischer Widerstand durch optimalen Korngrößenbereich
- Flexibel
- Sehr geringe Ablaufkonzentrationen bei gleichzeitig hoher Beladungskapazität
- Einfache Anlagentechnik
- Einfaches und sicheres Handling
- Gute Umweltverträglichkeit
- Einfacher Austausch des beladenen Granulats
- Einfache Entsorgung aufgrund rein anorganischer Bestandteile
- Austausch beruht nicht auf einer physikalischen Adsorption sondern auf einer chemischen Reaktion

Ein entscheidender Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass kein Chromhydroxid-Schlamm anfällt. Dadurch werden einerseits Entsorgungskosten für die Schlammbehandlung und -entsorgung und andererseits aufwändige Filtrerrückspülungen vermieden. Der Durchbruch von Schadstoffen erfolgt nicht schlagartig, sondern die Ablaufwerte steigen langsam an, wodurch es für den Betreiber früh erkennbar ist. [14]

### 2.5.2 Adsorptionsverfahren, Aktivkohleadsorption

Unter Adsorption versteht man die Anlagerung von gelösten Stoffen (Adsorbat) an die Oberfläche eines Festkörpers (Adsorbens). Grundsätzlich unterscheidet man zwischen der physikalischen und der chemischen Sorption. Bei der Chemosorption erfolgt die Bindung durch eine chemische Reaktion mit den Oberflächenmolekülen. Dieser Vorgang ist irreversibel. Wird das Adsorbat durch Massenkräfte festgehalten, spricht man von physikalischer Adsorption. Eine Desorption der akkumulierten Substanz kann durch entsprechende Gegenkräfte herbeigeführt werden. [16, S. 603 ff]

Für die Abwassertechnik sind die wichtigsten Adsorptionsmittel [10, S. 535]:

- Aktivkohle (Kornkohle, Pulverkohle)
- Adsorberharze (mit und ohne austauschaktiven Gruppen)
- Kieselgel
- Natürliche Silikate

- Kieselsäure
- Aluminiumoxid

Für die Entfernung unpolarer organischer Verbindungen wird die hydrophobe Aktivkohle verwendet, welche das wichtigste technische Adsorbens darstellt. Schon bei der Herstellung kann der Prozess so gesteuert werden, dass die Porenstruktur eine optimale Anreicherung bestimmter Stoffe ermöglicht. Zuerst wird organisches Material verkohlt und anschließend aktiviert. Dabei werden die beim Verkohlen mit Teer gefüllten Hohlräume freigelegt und es entsteht eine große innere Oberfläche. [10, S. 535]

Ist die Gleichgewichtskonzentration zu hoch und die Aktivkohle mit adsorbierten Stoffen belegt, kann sie regeneriert werden. Folgende Verfahren stehen zur Regeneration zur Verfügung [16, 604]:

- **Thermische Regeneration**  
Durch hohe Temperaturen (750 - 1.000 °C) werden die angelagerten Substanzen verbrannt. Gleichzeitig wird durch Zugabe von Oxidationsgasen eine Reaktivierung der Poren bewirkt.
- **Chemische Regeneration**  
Mit Hilfe von Lösungs- und Oxidationsmitteln wird eine Desorption durchgeführt. Ein großtechnischer Einsatz ist aufgrund der auftretenden Selektivität und der hohen Kosten nicht möglich.
- **Biologische Regeneration**  
Dieses Verfahren ist noch nicht ausgereift und beruht auf der Bildung eines biologischen Schleims auf den Adsorbenskörnern. Es wird versucht dies gezielt einzusetzen um den Adsorbat organisch abzubauen.

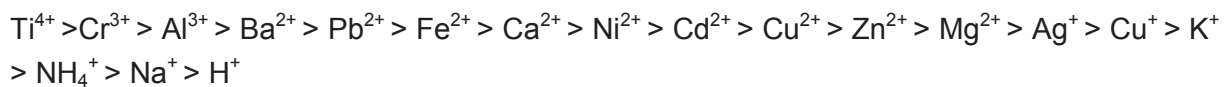
### 2.5.3 Ionenaustauschverfahren

Bei diesem Verfahren können Ionen bestimmter Art aus einer Lösung in eine wasserhaltige Austauscherphase diffundieren und gegen austauschaktive Gruppen gleichgeladener Ionen in äquivalenter Menge ausgetauscht werden. Ionenaustauschharze sind in Wasser nicht löslich aber quellen auf und besitzen eine substituierende ionenaktive Gruppe. Die Quellbarkeit ist Voraussetzung für eine Austauschreaktion. Unterschieden wird zwischen Kationen- und Anionenaustauschern. Grundsätzlich sind die meisten Austauscher polymere Substanzen, aber es gibt sie auch auf anorganischer Basis. Ein wichtiges Kriterium der Austauscharze ist die Makroporosität. Diese ist gekennzeichnet durch Gänge und Hohlräume die von der wässrigen Phase ausgefüllt werden. Folgende Vorteile ergeben sich durch diese Eigenschaft [10, S. 345ff]:

- Für die Ionen verbessern sich die Diffusionsbedingungen, wodurch die Austauschgeschwindigkeit erhöht wird.

- Durch die größeren Poren können größere Ionen aufgenommen werden und bei der Regeneration auch wieder leichter abgegeben werden.
- Reversible Adsorptionsvorgänge werden möglich.
- Die mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit werden gegenüber osmotischem Druck und thermischer Beanspruchung erhöht.

Für Chrom werden starksaure Kationenaustauscher verwendet. Bei den austauschaktiven Gruppen handelt es sich um Kernsulfogruppen ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ). Solche Austauscher gelten im Allgemeinen als robust und problemlos. Einsetzbar sind sie im pH-Bereich von 1 bis 14 und bis zu einer Temperatur von  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Verschiedene Kationen haben verschiedene Affinitäten zum Austauscher, die vor allem sehr stark von ihren Wertigkeiten abhängen. Die Affinitätsreihe für starksaure Kationenaustauscher sieht wie folgt aus [10, S. 355]:



Einzelne Kationen haben verschiedene Affinitäten zum Austauscher, die sehr stark von ihren Wertigkeiten abhängen. In Abbildung 2-8 wird dies anhand von Gleichgewichtsisothermen schematisch dargestellt. Es ist auch die Zunahme der Asymmetrie mit der Wertigkeit zu erkennen.  $X_F$  sind die Äquivalentbrüche der Metallionen in der Austauscherphase,  $X_L$  entspricht den Äquivalentbrüchen der Metallionen in der Lösung [10, S. 355].



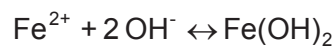
Abbildung 2-8: Gleichgewichtsisotherme bei der Reaktion eines Kationenaustauschers mit Metallionen verschiedener Wertigkeit

Die Austauschkapazitäten der Ionenaustauscher erschöpfen sich nach einer gewissen Zeit und die Austauscherharze müssen regeneriert werden. Dies erfolgt mit Salzlösungen oder verdünnten Säuren bzw. Laugen. Die dabei anfallenden Regenerate müssen sorgfältig ausgespült und abgeleitet werden. Danach sind die Ionenaustauscher wieder voll einsatzfähig [9, S. 291].

## 2.5.4 Fällungsverfahren

### 2.5.4.1 Fällung

Grundsätzlich fällt bei diesem Verfahren ein schwerlösliches Salz aus einer Ionenlösung aus, wenn das Produkt der Ionenaktivität größer ist als das Löslichkeitsprodukt. Die Berechnung soll an folgendem Beispiel beschrieben werden:



$$K_F = 1/(\text{aFe}^{2+} * \text{a}(\text{OH})^-)^2 = 1/K_L \quad \text{p}K_F = - \text{p}K_L$$

Der reziproke Wert des Löslichkeitsprodukts ist die Gleichgewichtskonstante  $K_F$ . Bei einem Vergleich der  $\text{p}K$ -Werte der Löslichkeitsprodukte bei 20 °C zwischen den in der Praxis angewendeten Formen der Hydroxid-, Carbonat- und Sulfidfällung stellen sich diese sehr unterschiedlich dar. Obwohl die Werte aus idealen Lösungen bestimmt sind, geben sie trotzdem Auskunft über die Wirksamkeit der verschiedenen Fällungsformen. [18]

Bevor die Fällung anfängt, muss jedoch eine Übersättigung der Lösung durch das Fällungsmittel gegeben sein. Zuerst werden Kristallisationskeime gebildet, welche dann zu immer größeren Partikeln heranwachsen. Diese bilden dann einen Niederschlag, der filtrierbar oder sedimentierbar ist. Nach dem Ausfallen bildet sich ein Löslichkeitsprodukt, welches jenem des gefällten Stoffes entspricht. Eine wichtige Größe in diesem Zusammenhang ist die Keimbildungsgeschwindigkeit. Sie hängt von der Schwerlöslichkeit des zu fällenden Stoffes ab und von der Reaktionskinetik. Auch ist sie umso größer, je schneller die Übersättigung erfolgt. [10, S. 91]

Die Niederschlag bildenden Ionen lagern sich an den Keimen unter Bildung von Kristallgittern an. Hier spricht man von der Kristallisationsgeschwindigkeit, welche von der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen und somit vom Konzentrationsgefälle abhängig ist.

Diese zwei Geschwindigkeiten beeinflussen die Niederschlagseigenschaften für einen Stoff. Die Keimbildung, welche durch eine chemische Reaktion bedingt ist, verläuft schneller als das Kristallwachstum, welches von der Diffusion abhängt. Bei einer sehr raschen Übersättigung erhöht sich die Keimbildungsgeschwindigkeit, indem mehr Keime entstehen. Es entstehen mehr und kleinere Partikel, die zu einem feindispersen weniger gut sedimentier- und filtrierbaren Niederschlag führen. Umgekehrt werden bei langsamer Übersättigung weniger Keime gebildet, die zu größeren Partikeln führen. Die Abtrennung ist

umso leichter je grobdispenser der Niederschlag ist. Es sollte aber auch darauf geachtet werden, dass die Partikel eine möglichst gleichmäßige Größe haben. [10, S. 92]

Durch Einsatz der geeigneten Technik kann die Korngröße der ausgefällten Partikel und deren Spektrenbreite beeinflusst werden. Um ein enges Korngrößenspektrum zu erhalten, müssen die Fällungsbedingungen konstant gehalten werden, wie z. B. [10, S. 92]:

- Vermeiden von Konzentrationsschwankungen
- Konstante Temperatur
- Gleichbleibende Strömungsverhältnisse

Schwermetalle werden vorwiegend als schwerlösliche Hydroxide gefällt. Die Löslichkeit von Metallionen ist generell stark pH-Wert abhängig. In der Abbildung 2-9 ist die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit für einige Metallionen dargestellt. Wird der pH-Wert zu hoch, kann es zu einer Wiederauflösung der Fällungsprodukte kommen. Sind noch Restgehalte eines Schwermetalls enthalten, ist das auf andere Wasserinhaltsstoffe zurückzuführen. [17, 234ff]

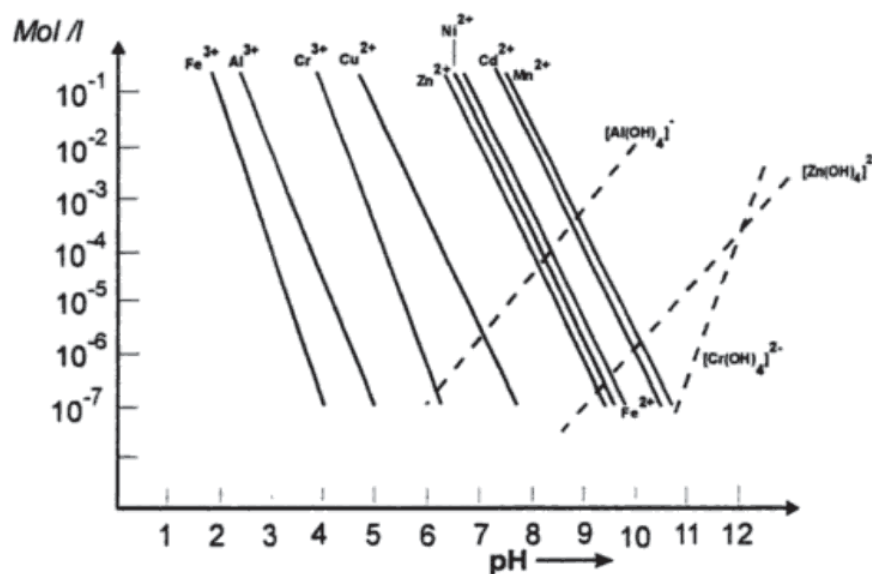


Abbildung 2-9: pH-abhängige Löslichkeit unterschiedlicher Metallionen [17, 235]

### 2.5.4.2 Flockung

Auch wenn alle Parameter richtig eingestellt und die Vorgänge abgeschlossen sind, ist noch nicht sichergestellt, dass die Partikel sedimentierbar sind. Es bedarf einer Flockung um Makroflocken zu bilden. Dieser Prozess lässt sich in zwei Vorgänge unterteilen [10, S. 94]:

- Koagulation
- Flocculation



Damit sich Makroflocken bilden können, dürfen sich die einzelnen Partikel nicht abstoßen. Die Aufgabe der Koagulation ist die Endstabilisierung, indem ihre gleichgesinnten Ladungen an der Oberfläche aufgehoben werden. Dafür muss das Zeta-Potential durch Zusatz von Elektrolyten aufgehoben werden. Wenn für diesen Vorgang leichthydrolysierende Metallsalze (z.B.: Eisen(III)-chlorid, Aluminiumsulfat) verwendet werden, kann es nicht nur zu einer Koagulation kommen sondern auch zu Adsorptionsvorgängen. Diese Kombination wird auch Adsorptionskoagulation genannt. [9, S. 250]

Bei der Flocculation handelt es sich um einen Vorgang, bei dem besonders große und schnell sedimentierbare Partikel gebildet werden. Dazu bedient man sich eines Flockungshilfsmittels. Dafür sind organische Makromoleküle mit gestrecktem Aufbau, die wasserlöslich sind und sich adsorptiv, elektrostatisch oder chemisch an Kolloide anlagern können, geeignet. Diese kettenförmigen Moleküle sollten mit einem Ende an dem Partikel haften und mit dem anderen so weit wie möglich in den Elektrolyten reichen, damit es sich auf gleiche Weise an andere Teilchen anlagern kann. Dadurch entstehen größere, fadenförmige Verbände, die sich sehr gut sedimentieren lassen. [10, S. 94ff]

Wie alle anderen Vorgänge bei der Metallausfällung ist auch die Flocculation von verschiedenen Variablen abhängig [10, S. 94ff]:

- Art, Konzentration und Oberfläche des zu flockenden Stoffes
- Art und Konzentration des Flockungshilfsmittels
- Anwesenheit von Elektrolyten und deren Konzentrationen
- Mischzeit, Mischintensität und Scherwirkung

Heute sind nur mehr synthetische Flockungshilfsmittel von Bedeutung. Dabei kann zwischen folgenden unterschieden werden [10, S. 96ff]:

- Nichtionogene Polymere, z.B.: Polyacrylamid, Polyvinylalkohol
- Anionische Polymere, z.B.: Polyacrylate
- Kationische Polymere, z.B.: Polyethylenimin, polymere Verbindungen mit quarternen Ammoniumgruppen
- Copolymerisate von ionogenen und nichtionogenen Verbindungen

#### 2.5.4.3 Sedimentation

Sedimentation ist die einfachste Art die feste Phase von der Flüssigkeit zu trennen. Hier wird der Effekt der unterschiedlichen Dichten ausgenutzt. Die festen Bestandteile sinken mehr oder weniger schnell zu Boden. Nimmt man einige Vereinfachungen in Kauf, kann dieser

Vorgang mit der Stokes'schen Formel (2-1) mathematisch einfach beschrieben werden. [10, S. 98ff]

$$w_{ST} = \frac{d^2(\rho_s - \rho_l)g}{18\eta} \quad (2-1)$$

$w_{ST}$ .....Sedimentationsgeschwindigkeit [m/s]

$d$ .....Teilchendurchmesser [m]

$\rho_s$ .....Dichte Feststoff [kg/m<sup>3</sup>]

$\rho_l$ .....Dichte Flüssigkeit [kg/m<sup>3</sup>]

$\eta$ .....dynamische Viskosität des Fluids [Pa\*s]

$g$ ..... Erdbeschleunigung [m/s<sup>2</sup>]

Folgende Dinge müssen erfüllt sein, damit diese Formel Gültigkeit hat [10, S. 98ff]:

- Feststoffpartikel müssen Kugelform haben
- Der Durchmesser darf sich während der Sedimentation nicht ändern
- Partikel müssen laminar umströmt werden

Die wichtigsten Parameter für die Sinkgeschwindigkeit sind die Differenz der Dichten und die Partikelgröße. Einfluss hat aber auch noch die Form der einzelnen Teilchen und die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln. [10, S. 98ff]

#### 2.5.4.4 Chromatfällung

Damit Chrom gefällt werden kann, muss es im dreiwertigen Zustand vorliegen. In der Literatur wird meistens der Einsatz von Natronlauge, Kalkmilch oder Soda beschrieben. Mit Natronlauge und Kalkmilch tritt die erste sichtbare Fällung bei einem pH-Wert von 5,8 bis 5,9 ein. Bei Soda liegt der Flockungsbeginn bei einem etwas tieferen pH-Wert von 5,2 bis 5,4. Zu beachten sind die Änderungen des pH-Wertes nach Ausfällung des Chromhydroxids, wegen der Größe und der Auswirkung auf die Löslichkeit anderer Stoffe. [10, S. 69ff]

Trotz des starken pH-Wert Rückganges bei der Fällung mit Natronlauge oder Kalkmilch findet man bei keinem anderen Metall einen Löslichkeitsrückgang dieser Größenordnung. Dies kann auf drei Ursachen zurückgeführt werden [10, S. 69ff]:

- Wachsen der größeren Partikel auf Kosten der kleineren

- Adsorption von Lösungspartnern
- Bildung kondensierter Systeme

Sind nun weitere Metalle anwesend, verschieben sich die Fällungsbedingungen, sowohl was den Fällungs-pH-Wert als auch was die Restlöslichkeit betrifft, zur günstigeren Seite. Für diese positive Beeinflussung kommen drei Ursachen in Frage, die entweder einzeln oder gemeinsam auftreten können [9, S. 237ff]:

1. Bildung von Verbindungen, insbesondere zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen.
2. Bildung von Mischkristallen, vor allem unter zweiwertigen Metallen untereinander.
3. Adsorption: Dabei können Metalle, welche erst bei höheren pH-Werten fällbar sind, an aktive Hydroxidniederschläge von Metallen, die schon bei tieferen pH-Werten ausfallen, adsorbiert werden.

## 2.6 Schwermetalle im Boden

Wenn Metalle im Boden gelöst sind, sind sie stets von Wassermolekülen umgeben. Folgende Parameter im Boden beeinflussen die Löslichkeit von Schwermetallen [18, S. 123-124]:

- pH-Wert
- Redoxpotential
- Gesamtgehalt des jeweiligen Schwermetalls
- Gehalt an organischen und anorganischen Komplexbildnern
- Gehalt an pedogenen Oxiden/Hydroxiden und Tonmineralen
- Luft- und Wasserhaushalt des Bodens
- Porengrößenverteilung
- Temperatur im Boden

Diese Faktoren hängen voneinander ab und dürfen nicht für sich allein betrachtet werden. In Tabelle 2-6 sind die chemischen Hauptspezien von Metallen in der Bodenlösung bei oxidierenden Bedingungen aufgeführt. Es wird zwischen sauren und alkalischen Bedingungen unterschieden. [5, S. 27]

Tabelle 2-6: Chemische Hauptspezien von Metallen in der Bodenlösung

Metall	Saure Böden	Alkalische Böden
Cd	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{CdCl}^+$ , $\text{CdSO}_4$	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{CdCl}^+$ , $\text{CdSO}_4$ , $\text{CdHCO}_3^+$
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ , $\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ , $\text{CrO}_4^{2-}$
Cu	Org. Komplexe, $\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuCO}_3$ , org. Komplexe, $\text{CuB}(\text{OH})_4^+$
Fe	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{FeSO}_4$ , $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$ , $\text{FeOH}^{2+}$ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{FeCO}_3$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{FeHCO}_3^+$ , $\text{FeSO}_4$ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , org. Komplexe
Mn	$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{MnSO}_4$ , org. Komplexe	$\text{Mn}^{2+}$ , $\text{MnSO}_4$ , $\text{MnCO}_3$ , $\text{MnHCO}_3^+$ , $\text{MnB}(\text{OH})_4^+$
Mo	$\text{H}_2\text{MoO}_4$ , $\text{HMoO}_4^-$	$\text{HMoO}_4^-$ , $\text{MoO}_4^{2-}$
Ni	$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{NiSO}_4$ , $\text{NiHCO}_3^+$ , org. Komplexe	$\text{NiCO}_3$ , $\text{NiHCO}_3^+$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{NiB}(\text{OH})_4^+$
Pb	$\text{Pb}^{2+}$ , org. Komplexe, $\text{PbSO}_4$ , $\text{PbHCO}_3^+$	$\text{PbCO}_3$ , $\text{PbOH}^+$ , $\text{PbHCO}_3^+$ , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$
Zn	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{ZnSO}_4$	$\text{ZnHCO}_3$ , $\text{ZnCO}_3$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{ZnB}(\text{OH})_4^+$

### 2.6.1 pH-Wert

Für die Bodenreaktion sind die Säure-Base-Eigenschaften ein wichtiger Faktor. Diese steuern das chemische Verhalten von Metallen und andere wichtige Prozesse im Boden. Der pH-Wert eines Bodens bezieht sich auf die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen in der Porenlösung. Dabei entsteht ein Gleichgewicht zwischen den  $\text{H}^+$ -Ionen und den Metallkationen. Diese sind an die negative Oberfläche der Bodenteilchen gebunden. Die Oberflächenladung zieht die Wasserstoffionen sehr stark an und so werden die meisten anderen Kationen verdrängt. Kommt es zu einer Verdünnung der Bodenlösung mit reinem Wasser nimmt dieser Austauschereffekt zu und der pH-Wert steigt an. [18, S. 67ff]

Beeinflusst wird der pH-Wert von folgenden Faktoren [18, S. 67ff]:

- Ausgangsgestein
- Humusgehalt und Humusform eines Bodens
- Lebewesen
- Bodenwasser
- Klima
- Alter des Bodens (Verwitterungsstufe)

Es gibt verschiedene Mechanismen, die den pH-Wert puffern können, z.B.: Aluminiumhydroxidverbindungen, Carbonate, Hydrogencarbonate und Kationenaustauschreaktionen. Trotz dieser Puffersysteme kann der pH-Wert stark schwanken. Deswegen ist es auch nicht sinnvoll, bei Messungen das Ergebnis auf mehr als eine Dezimalstelle genau anzugeben. [18, S. 67ff]

Durch den pH-Wert werden folgende Eigenschaften beeinflusst [18, S. 67ff]:

- Chemische Verwitterung
- Bodengefüge
- Wasser- und Lufthaushalt des Bodens
- Verfügbarkeit von Pflanzennährstoffen
- Mobilität von giftigen Schwermetall- und Aluminiumionen

Normalerweise liegt der pH-Wert des Bodens zwischen 4 und 8,5. Die maximale Spannweite liegt zwischen 2 und 10,5. Allgemein kann gesagt werden, dass unter sauren Bedingungen die Schwermetalle am mobilsten sind. Durch Kalkung kann der Boden-pH erhöht werden und so die Bioverfügbarkeit der Schwermetalle verringert werden. In folgender Tabelle 2-7 können einige Grenz-pH-Werte für anorganische Stoffe entnommen werden. Weiters werden die Verfügbarkeit und einige Stoffeigenschaften beschrieben. [19, S. 18ff, Abschnitt D]

Tabelle 2-7: Stoffspezifische Eigenschaften verschiedener Schwermetalle

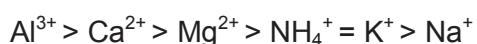
Element	Grenz-pH-Wert	Relative Verfügbarkeit	Relevante Stoffeigenschaften
Cadmium	6,5	Meistens relativ hoch	Bei fallendem pH nimmt die Löslichkeit zu und die Adsorption ab.  Verfügbarkeit nimmt bereits am Neutralpunkt stark zu.
Zink	6,0 - 5,5	Meistens relativ hoch	Starke Affinität zum Bodenaustauscher.
Nickel	5,5	Meistens mittel	Sorption v.a. an Sesquioxiden und Tonmineralen (häufig Fixierung).  Mobilität nimmt in reduzierendem Milieu zu.

Kupfer	4,5	Meistens mittel	> pH 5 meist fest gebunden. Bindung v.a. an organ. Substanz und Mn- / Fe-Oxiden.
Arsen	4,5 - 4	Meistens gering	Als fünfwertiges Arsenat relativ immobil. Bei niedrigen Redoxpotentialen und pH-Werten höhere Verfügbarkeit.
Chrom	4,5 - 4	Meistens gering	Relativ immobil. Wird z.B. durch Fe-Oxide sorbiert.
Quecksilber	4	Meistens gering	Liegt in Böden hauptsächlich als Hg <sup>0</sup> und Hg <sup>2+</sup> vor, ferner als organische Hg-Verbindung; in der Bodenlösung hauptsächlich als Chlor oder Hydroxokomplex.
Blei	4	Meistens gering	Nahezu immobil. > pH 4 bei Anwesenheit von lösl. organischen Komplexbildnern löslich.

Durch die Veränderung des Redoxpotentials wird die Bodenreaktion beeinflusst. Dabei kommt es bei reduzierenden Bedingungen zu einer Zunahme und bei oxidierenden Bedingungen zu einer Abnahme des pH-Wertes. [19, S. 18ff, Abschnitt D]

## 2.6.2 Kationenaustausch

Im Boden treten die meisten Schwermetalle als Kationen auf. Die Adsorption hängt demnach von der Dichte der negativen Oberflächenladungen der Bodenkolloide ab, da die negativen Ladungen mit einer entsprechenden Anzahl an Kationen neutralisiert werden. Der Austausch ist reversibel, durch Diffusion gesteuert, stöchiometrisch und selektiv. Je nach Ladung und Hydrathülle kommt es zu einer Rangfolge bei der Selektivität. Die Verdrängungsfähigkeit ist umso größer, je höher die Ladungsdichte und je niedriger der Hydratationsgrad des Kations ist. Unter Einbeziehung dieser Faktoren ergibt sich für die wichtigsten Kationen im Boden folgende Selektivitätsreihe [18, S. 79ff]:



Da es eine Vielzahl negativer Ladungen auf der Kolloidoberfläche gibt, ist die Austauschkapazität für Kationen wesentlich höher als die für Anionen. Es wird dabei zwischen zwei Arten von negativen Ladungen unterschieden [18, S. 79ff]:

- Permanente Ladung die unabhängig vom pH-Wert ist

- pH-abhängige Ladungen an den Kanten von Tonmineralien, auf Humuspolymeren und Oxiden

Die nicht permanente negative Ladung entsteht durch die Ablösung von Protonen der Carboxygruppen und Hydroxyphenylreste von Huminpolymeren oder der Hydroxygruppen von Oxiden und Tonmineralen. [18, S. 79ff]

### 2.6.3 Ausgewählte Metalle

- *Arsen*

Es gibt viele verschiedene Verbindungen von Arsen, wobei einige sehr giftig sind (z.B.:  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ ). Jene Spezies, die im Boden auftreten, gehören nicht zu den gefährlichsten. Die Elektronegativität von Arsen reicht nicht dazu, ihm einen deutlichen Metallcharakter zu verleihen oder die Bildung einfacher Arsenkationen zu ermöglichen. Um das chemische Verhalten von Arsen im Boden zu beschreiben, kann es als Nichtmetall bezeichnet werden. Bei üblichen  $E_h$ - und pH-Werten eines Bodens bildet sich entweder Arsen(V) oder Arsen(III). [18]

- *Blei*

Im Vergleich zu anderen Schwermetallen ist Blei im Boden sehr immobil. Da der überwiegende Teil an die organische Substanz gebunden ist, kommt es nur im geringen Maß zu einer Auswaschung oder Verlagerung in tiefere Schichten. Wird das Blei in tiefere Lagen verlagert, wird es vorzugsweise an Mn-Oxide und schlecht kristalline Fe-Oxide gebunden. [18]

- *Quecksilber*

Im Boden kann Quecksilber in elementarer, in ein- und zweiwertiger ionischer Form sowie organisch gebunden auftreten. Die Mobilität dieses Stoffes im Boden ist sehr gering, auch die Umwandlungsrate von ionisch gebundenem zu organisch gebundenem Quecksilber ist nur gering. Die organischen Verbindungen sind wesentlich toxischer und auch sehr gut resorbierbar. [21, Anhang 1]

- *Selen*

Selen ist ein Halbmetall und kommt im Boden in vierwertiger oder sechswertiger Form vor. Wenn reduzierte Bedingungen vorherrschen, kann es auch in zweiwertiger oder elementarer Form auftreten. Die Bindungsform und der pH-Wert haben starken Einfluss auf die Mobilität. Die Löslichkeit nimmt oberhalb eines pH-Wertes von 5 stark zu. Selen und seine Verbindungen wirken stark toxisch. [5, Anhang 1]

- *Zink*

Zink tritt im Boden als zweiwertige Verbindung auf und ist relativ mobil. Es gehört zu den Spurenelementen. Sinkt der pH-Wert unter 6, nimmt die Wasserlöslichkeit von Zink zu. Da es einen amphoteren Charakter hat, kann es auch bei höheren pH-Werten zu einer höheren Löslichkeit kommen. [5, Anhang 1]

- *Cadmium*

Meist liegt es in zweiwertiger Verbindung vor. Cadmium ist sehr mobil und biologisch leicht verfügbar. Mit sinkendem pH-Wert nimmt die Löslichkeit zu. Normalerweise lagert sich Cadmium an Tonpartikel und Huminstoffe an. Durch Alkali- und Erdalkalitionen kann es allerdings verdrängt werden. [5, Anhang 1]

- *Mangan*

Der Nachschub an  $H^+$ -Ionen und Elektronen reduziert die höheren Oxidationsstufen des Mangans und beeinflusst dessen Verfügbarkeit. Nicht nur das Redoxpotential sondern auch die Komplexbildung im Boden nimmt Einfluss auf die Mobilität. [18, S. 247-249]

- *Eisen*

Die Löslichkeit von Eisen wird vorwiegend von Fe(III)-Oxiden gesteuert, wobei Hydrolyse und Redoxreaktionen wichtige Einflussfaktoren darstellen. Unter normalen pH-Verhältnissen (3 - 7) liegt Fe im Boden immobilisiert als  $Fe^{3+}$  vor, sofern gute Durchlüftung gegeben ist. Bei Wassersättigung kann es als  $Fe^{2+}$ -Ion gelöst und damit auch verlagert werden. [23, S. 102]

Eine genaue Darstellung der Stabilitätsverhältnisse von Eisen in wässrigen Medien gestattet das Potential-pH-Diagramm. In Abbildung 2-10 ist zu sehen, dass im oberen Bereich Eisen(III)-, im unteren Eisen(II)-Verbindungen stabil sind. Im sauren Bereich sind es die freien Ionen, im zunehmend alkalischen Milieu die Hydroxide sowie die Hydroxy-Komplexe. [20, S. 24 - 26]



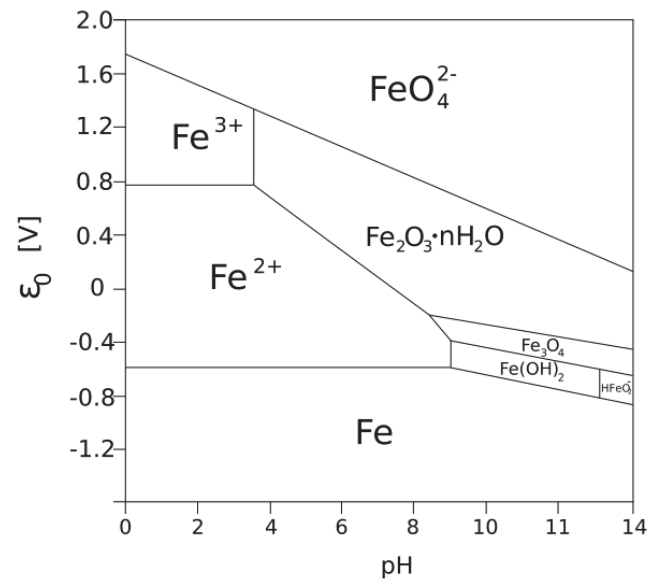


Abbildung 2-10: Potential-pH-Diagramm des Systems Eisen/Wasser bei 25 °C

### 3 Versuche

Mit Hilfe der Versuche wurde die Mobilität unterschiedlicher Stoffe beim Einsatz verschiedener Reduktionsmittel und pH-Werte in einer Bodenprobe der Neuner Altlast ermittelt. Insbesondere soll festgestellt werden, welche Mengen der Schwermetalle in das Grundwasser ausgewaschen werden. Untersucht wurden folgende Elemente:

- Mangan
- Eisen
- Arsen
- Blei
- Chrom
- Cadmium
- Natrium
- Sulfat

Als Reduktionsmittel werden Eisen(II)-chlorid, Natriumthiosulfat, Natriumdithionit und Natriumdisulfid verwendet. Weiteres soll die Mobilität bei verschiedenen pH-Werten ermittelt werden (3, 5, 7 und 9). Diese Daten dienen als Grundlage zur Ermittlung der Schlammbilanz.

#### 3.1 Herstellen der Mischprobe

Aus verschiedenen Bohrkernen einer Altlast und aus verschiedenen Tiefenstufen wurden Proben entnommen, gesiebt und homogenisiert. Die Daten und Mengen der Siebung sind in Tabelle 3-1 aufgelistet.

Tabelle 3-1: Daten der Siebung

Bohrung	Tiefenstufe [m]	> 2 mm [g]	< 2 mm [g]	Gesamtgewicht [g]
1	1 - 2	6.832,9	3.197,2	10.030,1
1	1 - 2	6.347,4	2.898,7	9.246,1
1	1 - 2	7.956,7	2.504,8	10.461,5
1	1 - 2	8.022,5	2.106,1	10.128,6
1	1 - 2	6.315,3	2.571,8	8.887,1

1	1 - 2	5.140,8	2.444,8	7.585,6
2	6 - 7	7.203,7	2.957,4	10.161,1
2	6 - 7	5.732,3	1.833,5	7.565,8
2	6 - 7	4.644,2	2.237,2	6.881,4
4	7 - 8	6.729,8	3.502,6	10.232,4
4	7 - 8	6.046,1	2.923,4	8.969,5
4	7 - 8	5.229,4	2.864,4	8.093,8
4	7 - 8	6.243,3	3.629,5	9.872,8
4	7 - 8	6.981,9	3.845,9	10.827,8
4	8 - 9	5.919,4	1.723,4	7.642,8
4	8 - 9	6.550,5	3.688,0	10.238,5
4	8 - 9	6.573,4	3.645,0	10.218,4
4	8 - 9	5.216,2	4.590,8	9.807,0
4	8 - 9	3.371,3	3.691,9	7.063,2
	<b>Summe</b>	<b>117.057,1</b>	<b>56.856,4</b>	<b>173.913,5</b>
	<b>Anteil [%]</b>	<b>67,3</b>	<b>32,7</b>	<b>100,0</b>

Nach der Siebung wurden die Proben kleiner zwei Millimeter in einer Mischmaschine 20 Minuten lang homogenisiert. Der Rest des Bodens mit einer größeren Korngröße wurde nicht verwendet.

### 3.2 Bestimmung der Trockensubstanz

Zur Bestimmung der Trockensubstanz wurden zwei abgeseibte Bodenproben gewogen. Die Bodenprobe wurde im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Gewichts­differenz vor und nach der Trocknung ergibt die im Boden enthaltene Wassermenge. Die Wägung erfolgte auf vier Komastellen, welche danach auf zwei gerundet wurden. Die Ergebnisse der beiden Messungen, welche in Tabelle 3-2 dargestellt sind, wurden gemittelt.

Tabelle 3-2: Messungen zur Bestimmung der Trockensubstanz

Probenbezeichnung	Tiegel leer [g]	Tiegel mit feuchter Probe [g]	Probe feucht [g]	Masse bei Gewichtskonstanz [g]	Probe trocken [g]	TS [%]
N	32,14	66,64	34,50	65,52	33,38	96,75
H	29,10	59,75	30,65	58,76	29,66	96,77
arithm. Mittel						96,76

Für die Bestimmung der Trockensubstanz wurden folgende Formeln ((3-1) und (3-2)) verwendet [5, S. 88ff]:

$$\text{Wassergehalt (in \% bezogen auf die } P_f) = \frac{P_f - P_t}{P_f} \times 100 \quad (3-1)$$

$$\text{WG}(\%) + \text{TS}(\%) = 100\% \quad (3-2)$$

WG.....Wassergehalt [%]

TS.....Trockensubstanz [%]

$P_f$ .....feuchte Probe [g]

$P_t$ .....trockene Probe [g]

Die gemessenen Werte wurden in die obigen Formeln ((3-1) und (3-2)) eingesetzt, gemittelt und danach ergab sich eine Trockensubstanz von 96,76 Prozent. Der genaue Versuchsablauf ist in Anhang A ersichtlich.

### 3.3 Eluatbestimmung

Ein Eluat ist eine durch Auswaschung anfallende und mit gelösten Verunreinigungen verschmutzte Flüssigkeit. Mit Hilfe der Eluatanalyse werden aus dem zu untersuchenden Material Stoffe bestimmt, die unter den Bedingungen dieses Verfahrens in Wasser gelöst werden. Ihre Erfassung gibt Hinweise darauf, welche Beeinträchtigungen und Gefährdungen von Gewässern eintreten können, wenn das untersuchte Material mit Wasser in Berührung kommt. [25, S. 323]

Für die Herstellung des 24-Stunden-Eluats mussten folgende Mengen eingewogen werden:

- Für die Einwaage der Trockenmasse:

TS = 96,76 % →  $100/0,9676 = 103,35$  g Boden (um 100 g TS zu erhalten)

- Für die Einwaage des Wassers:

$1.000 - 3,35 = 996,65$  g H<sub>2</sub>O dest.

Danach kamen die befüllten Duranflaschen mit der Probe für 24 Stunden in einen Überkopfschüttler bei 12 Umdrehungen pro Minute. Nach Ablauf dieser Zeit wurden die Gefäße entnommen, die Feststoffe setzten sich am Boden, wie in Abbildung 3-1 ersichtlich, ab und die Wasserproben wurden entnommen. Zuerst wurde die Probe dekantiert und danach mittels Papierfilter gefiltert. Bevor die ICP-Messung (ISO 10304-1:1995) durchgeführt wurde, erfolgte eine Zentrifugierung der Probe und eine nochmalige Filtration bei 0,45 µm. Es wurden zwei Eluate hergestellt um die Werte zu mitteln.



Abbildung 3-1: Duranflaschen mit Bodenprobe zur Eluatbestimmung

Die Ergebnisse aus der Analyse sind in Tabelle 3-3 ersichtlich.

Tabelle 3-3: Eluatanalyse der Bodenproben

	<b>Arsen</b> [mg/l]	<b>Blei</b> [mg/l]	<b>Cadmium</b> [mg/l]	<b>Chrom ges.</b> [mg/l]	<b>Eisen</b> [mg/l]	<b>Mangan</b> [mg/l]	<b>Natrium</b> [mg/l]	<b>Sulfat</b> [mg/l]
<b>Eluat 1</b>	< 0,005	<0,005	<0,005	0,042	0,097	0,016	0,400	7,11
<b>Eluat 2</b>	< 0,005	<0,005	<0,005	0,044	0,099	0,015	0,420	7,44
<b>Mittelwert</b>	< 0,005	<0,005	<0,005	0,043	0,098	0,016	0,410	7,28
<b>Standardab.</b>				0,001	0,001	0,001	0,014	0,23

Die Ergebnisse zeigen, dass das Eluat nur geringe Konzentrationen an gelösten Stoffen enthält. Daraus ist zu erkennen, dass der Boden nur wenig leicht lösliche Substanzen enthält. Die grafische Darstellung erfolgt in der Abbildung 3-2 und Abbildung 3-3, in denen die Mittelwerte mit den Abweichungen dargestellt sind. Aus den Grafiken ist ersichtlich, dass die Standardabweichungen sehr gering sind.

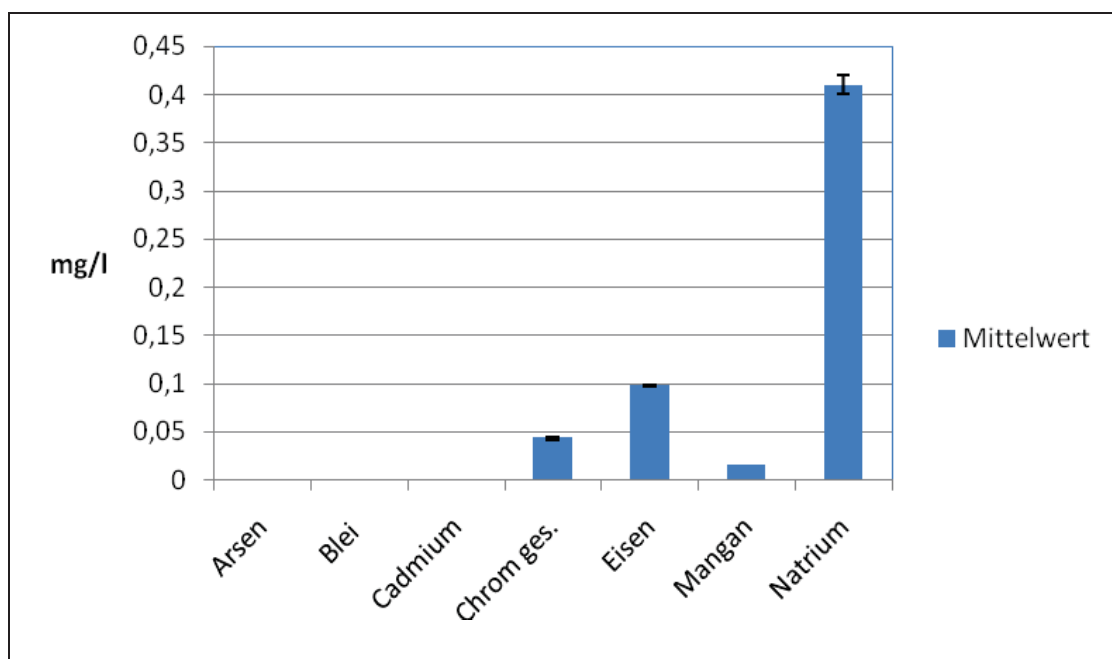


Abbildung 3-2: Gehalte an Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Eisen, Mangan und Natrium aus dem 24h-Bodeneluat

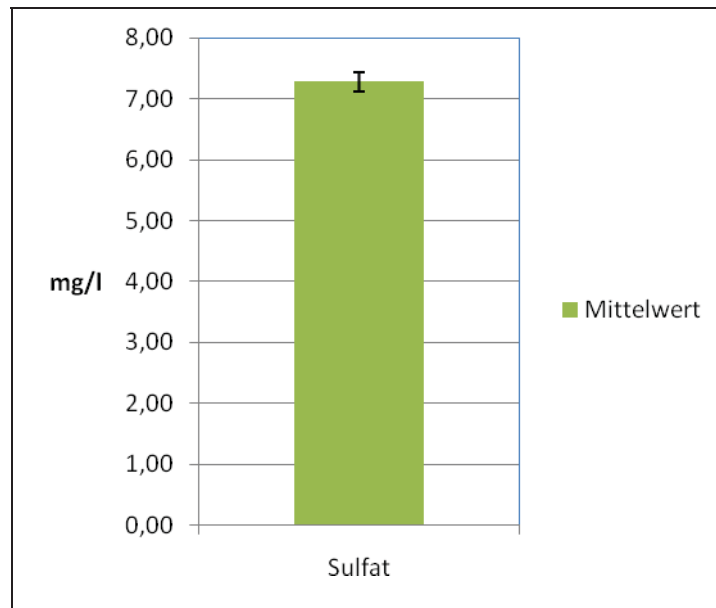


Abbildung 3-3: Sulfatgehalt aus dem 24h-Bodeneluat

### 3.4 Feststoffaufschluss

Diese Analyse wurde durchgeführt, um ausgewählte Elemente im Boden zu analysieren, sowohl die leicht löslichen als auch jene, die nur sehr schwer in Lösung gehen. Durchgeführt wurde die Analyse durch einen oxidativen Aufschluss ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) für AAS. Die Aufbereitung der Probe erfolgte mittels einer Kugelmühle. In Tabelle 3-4 sind die Ergebnisse aufgelistet.

Tabelle 3-4: Ergebnisse des oxidativen Aufschlusses einer Bodenmischprobe

	Arsen [mg/kg TS]	Blei [mg/kg TS]	Cadmium [mg/kg TS]	Chrom ges. [mg/kg TS]	Eisen [mg/kg TS]	Mangan [mg/kg TS]	Natrium [mg/kg TS]
<b>Feststoff</b>	2,4	22	<1,25	<1,25	31.114	172	130

Die Werte zeigen, dass der Boden einen sehr hohen Gehalt an Eisen aufweist, welches aber unter den experimentellen Bedingungen kaum löslich ist.

### 3.5 Versuch 1: Beschickung der Bodensäulen mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln

Ziel dieses Versuches war es festzustellen, welche Stoffe durch Einwirken des Reduktionsmittels in das Grundwasser gelangen.

#### 3.5.1 Versuchsaufbau

Zuerst wurden die Bodensäulen mit dem gesiebten Material befüllt. Die Einbaudichte des Bodens betrug  $1,8 \text{ g/cm}^3$ . Für den Versuch wurden folgende Reduktionsmittel gewählt:

- $\text{FeCl}_2$  (Donau Blue)
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Folgende Berechnungen waren für die Herstellung der Reduktionsmittel notwendig:

- Für 27 mmol Lösungen (1.000 ml Messkolben):
  - $\text{FeCl}_2$ : Donau Blue (821,76 g entsprechen 1 mol  $\text{Fe}^{2+}$ ) → Einwaage von 22,1875 g Donau Blue ( $1,51 \text{ g/l Fe}^{2+}$ )
  - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (M = 158 mg/mmol) → Einwaage von 4,268 g/l
- Für 13,5 mmol Lösungen (1.000 ml Messkolben):
  - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (M = 174,11 mg/mmol) → Einwaage von 2,350 g/l
  - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (M = 190,11 mg/mmol) → Einwaage von 2,567 g/l

Die Beschickung erfolgte in 100 ml Chargen. Der zeitliche Ablauf gestaltete sich wie in Tabelle 3-5 dargestellt.



Tabelle 3-5: Zeitlicher Ablauf der Versuchsreihe 1

	Tag 1	Tag 2	Tag 5	Tag 6	Tag 7
Zugabe	Alle drei Stunden 100 ml des Reduktionsmittels. Erste Zugabe um 9:00 Uhr, letzte um 15:00 Uhr.	Alle drei Stunden 100 ml des Reduktionsmittels. Erste Zugabe um 9:00 Uhr, letzte um 15:00 Uhr.	Alle drei Stunden 100 ml des Reduktionsmittels. Erste Zugabe um 9:00 Uhr, letzte um 15:00 Uhr.	Zugabe des restlichen Reduktionsmittels um 9:00 Uhr.	Entnahme der durchgeflossenen Probe um 9:00 Uhr.

Nach Tag zwei wurde die Flüssigkeitszugabe unterbrochen, damit sich ein etwaiges Gleichgewicht zwischen Reduktionsmittel und Bodenmatrix einstellen kann (die weitere Versuchsdurchführung ist in Anhang A ersichtlich). In Abbildung 3-4 wird der Versuchsaufbau dargestellt. Im Hintergrund stehen die vier Bodensäulen mit der Mischprobe und im Vordergrund die Reduktionsmittel.



Abbildung 3-4: Versuchsaufbau zur Beschickung der Bodensäulen mit Reduktionsmitteln

Aufbau der Anlage:

1. Bodensäule mit Auffanggefäß unter dem Ständer und der vorbereiteten Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  im 1.000 ml Messkolben im Vordergrund.
2. Bodensäule mit Auffanggefäß unter dem Ständer und der vorbereiteten Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  im 1.000 ml Messkolben im Vordergrund.
3. Bodensäule mit Auffanggefäß unter dem Ständer und der vorbereiteten Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  im 1.000 ml Messkolben im Vordergrund.
4. Bodensäule mit Auffanggefäß unter dem Ständer und der vorbereiteten Lösung von  $\text{FeCl}_2$  im 1.000 ml Messkolben im Vordergrund.

Folgende Messgeräte wurden verwendet:

- Messgerät für Standardredoxpotential: Sensortechnik Meinsberg GmbH EMC 33 I
- Messgerät für pH-Wert, Temperatur und elektrische Leitfähigkeit: WTW 340 i
- Waage: Kern 440 – 49N

### 3.5.2 Ergebnisse Versuchsreihe 1

In Tabelle 3-6 ist das Verhältnis von aufgebener und durchgeflossener Eluatmenge ersichtlich. Für die Umrechnung von l auf g wurde ein Umrechnungsfaktor von 1:1 angenommen.

Tabelle 3-6: Eluatdurchgang Versuchsreihe 1

Reduktionsmittel	Aufgabe Eluat [g]	Eluat in Auffanggefäß [g]	Eingebaute Probe [kgTS]	Restfeuchte [g/kgTS]	Einbaudichte trocken [g/cm <sup>3</sup> ]
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1.000	611,7	2,74	141,72	1,74
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	1.000	590,5	2,74	149,45	1,74
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	1.000	631,0	2,74	134,67	1,74
$\text{FeCl}_2$	1.000	620,9	2,74	138,36	1,74

In Tabelle 3-7 und Tabelle 3-8 sind die Ergebnisse aufgelistet, nachdem 1.000 ml des jeweiligen Reduktionsmittels zugeführt wurden.

Tabelle 3-7: Gemessene Eluatparameter der Versuchsreihe 1

Reduktionsmittel	Masse [g]	Temperatur [°C]	pH-Wert	Redoxp. [mV]	Eh <sub>pH7</sub> [mV]	Elektrische Leitfähigkeit [µS/cm]
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	611,7	13,0	7,27	338	322	4.220
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	590,5	12,9	7,37	397	375	3.160
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	631,0	12,9	7,34	356	336	3.370
FeCl <sub>2</sub>	620,9	13,0	6,94	387	391	5.580

Die Masse gibt jene Menge an Reduktionsmittel an, welche die Bodensäule passiert hat. Das restliche Volumen wurde durch Haftungs-, Adsorptions-, Absorptions- und Kapillarkräfte in der Bodensäule zurückgehalten. Die pH-Werte bewegen sich im neutralen Bereich. Sie weichen nur gering voneinander ab, nur das Reduktionsmittel FeCl<sub>2</sub> führt zu einem etwas geringeren pH-Wert.

Das Redoxpotential gilt als Maß für die oxidierende bzw. reduzierende Kraft eines Redoxsystems und beschreibt das Verhältnis zwischen oxidierenden und reduzierenden Stoffen. Die Einheit ist Millivolt (mV) und es beschreibt das elektrische Potential zwischen Donator zu Akzeptor, welches durch Elektronentransport entsteht. Liegt ein sauerstoffreiches Milieu vor, ist das Redoxpotential hoch, da viele oxidierende Stoffe wie z. B. Nitrat, Sulfat oder Eisenoxide vorliegen. Umgekehrt weist ein niedriges Redoxpotential auf fehlenden Sauerstoff und organische Substanzen hin. Im Allgemeinen liegen die Werte in einem Bereich zwischen -300 mV (stark reduzierendes Milieu) und +800 mV (stark oxidierendes Milieu). [23, S. 370ff]

Das Redoxpotential wurde normiert um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die normierten Redoxpotentiale (Eh<sub>pH7</sub>) in Tabelle 3-7 liegen zwischen 320 und 390 mV und weisen auf ein leicht oxidierendes Milieu im Eluat hin. Sehr wahrscheinlich beeinflusst der Sauerstoff in der umgebenden Atmosphäre die Redoxmessungen im Eluat. Wie beim pH-Wert gibt es keine großen Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Reduktionsmitteln. Fe<sub>2</sub>Cl (Donau Blue) weist in diesem Versuch den höchsten Wert auf und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hat das geringste Redoxpotential.

Die elektrische Leitfähigkeit wird in µS/cm angegeben und ist ein Summenparameter für die gelösten, dissoziierten Stoffe im Wasser. Beeinflusst wird dieser Parameter durch Konzentration und Dissoziationsgrad der Ionen sowie von Temperatur und Wanderungsgeschwindigkeit. Eine Aussage über die Art der Ionen kann durch diese Messung nicht gemacht werden. Ist die Ionenzusammensetzung und die

Äquivalentleitfähigkeit bekannt, können Rückschlüsse von der Leitfähigkeit auf die Konzentration an gelösten Elektrolyten gezogen werden. [24, S. 144-146]

In diesem Versuch weist  $\text{FeCl}_2$  den höchsten Wert für die elektrische Leitfähigkeit auf. Das bedeutet den höchsten Gehalt an Elektrolyten in dieser Versuchsreihe.

In Tabelle 3-8 und Tabelle 3-9 sind die Analyseergebnisse des Perkolates aus Versuch 1 dargestellt. Arsen, Blei und Cadmium sind in so geringen Mengen enthalten, dass sie in der Schlammbilanz nicht berücksichtigt werden müssen. Eisen und Mangan kommen ebenso nur in geringer Konzentration vor. Die hohen Gehalte an Natrium und Sulfat können auf die Reduktionsmittel zurückgeführt werden. Die grafische Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6.

Die Messungen von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom gesamt, Eisen und Mangan wurden mittels ICP-MS nach DIN ISO11885 durchgeführt. Der Natriumgehalt wurde mittels AA FAAS nach DIN 38406-14:1992 ermittelt. Zur Bestimmung von Sulfat wurde eine AA Anionen Analyse nach ISO 10304-1:1995 durchgeführt.

Tabelle 3-8: Analysierte Eluatparameter aus Versuchsreihe 1 bezogen auf mg/l

Reduktions- mittel	Arsen [mg/l]	Blei [mg/l]	Cadmium [mg/l]	Chrom ges. [mg/l]	Eisen [mg/l]	Mangan [mg/l]	Natrium [mg/l]	Sulfat [mg/l]
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	<0,01	<0,01	<0,001	1,1	0,04	1,40	418	381
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	<0,01	<0,01	<0,001	3,2	0,01	0,12	246	1.349
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	<0,01	<0,01	<0,001	3,9	0,02	0,03	278	1.755
$\text{FeCl}_2$	<0,01	<0,01	<0,001	1,3	0,12	0,13	43	210

Tabelle 3-9: Analysierte Eluatparameter aus Versuchsreihe 1 bezogen auf mg/kgTS

Reduktions- mittel	Arsen [mg/ kgTS]	Blei [mg/ kgTS]	Cadmium [mg/ kgTS]	Chrom ges. [mg/kgTS]	Eisen [mg/ kgTS]	Mangan [mg/ kgTS]	Natrium [mg/ kgTS]	Sulfat [mg/ kgTS]
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	<0,01	<0,01	<0,001	0,246	0,009	0,313	93,32	85,06
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	<0,01	<0,01	<0,001	0,690	0,003	0,026	53,02	290,72
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	<0,01	<0,01	<0,001	0,898	0,005	0,006	64,02	404,16
$\text{FeCl}_2$	<0,01	<0,01	<0,001	0,295	0,027	0,029	9,74	47,59

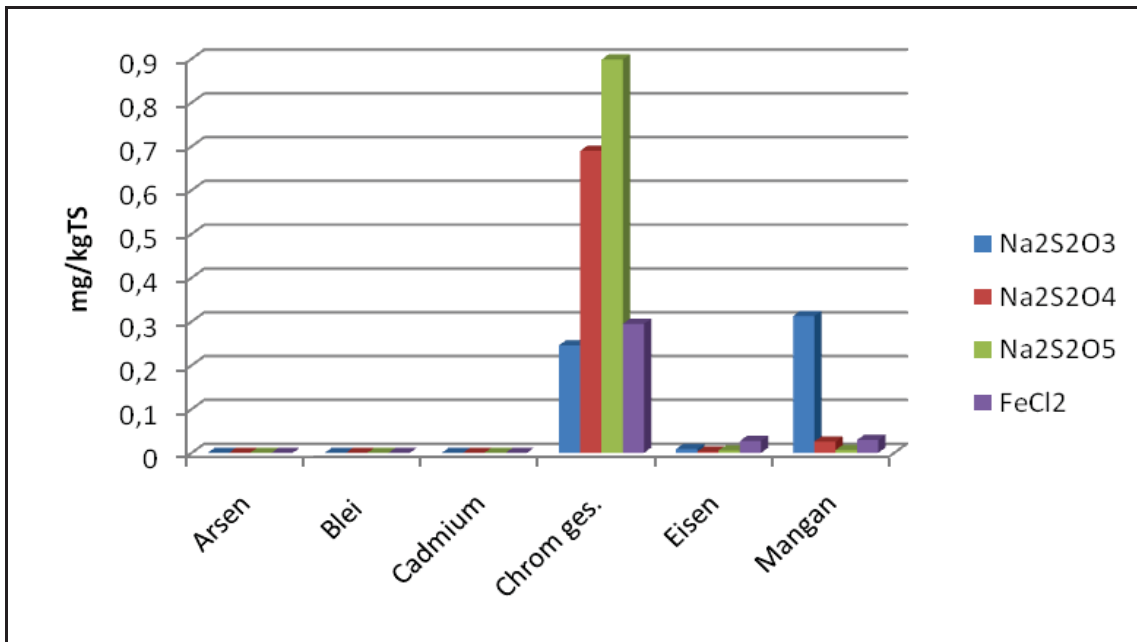


Abbildung 3-5: Gehalte an Arsen, Blei, Cadmium, Chrom ges., Eisen und Mangan aus Versuchsreihe 1

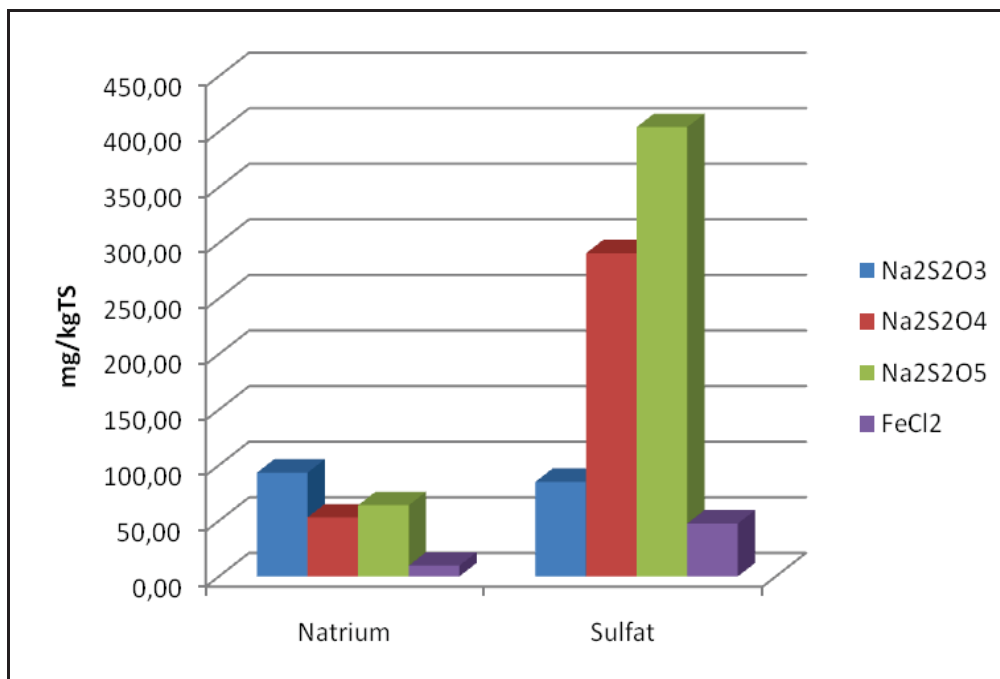


Abbildung 3-6: Gehalte an Natrium und Sulfat aus Versuchsreihe 1

### 3.6 Versuch 2: Beschickung der Bodensäulen durch Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten

Ziel dieses Versuches war es festzustellen, welche Stoffe durch Einwirken unterschiedlicher pH-Werte in das Grundwasser gelangen.

#### 3.6.1 Versuchsaufbau

Zuerst wurden die Bodensäulen mit dem gesiebten Material gefüllt. Die Einbaudichte des Bodens betrug  $1,8 \text{ g/cm}^3$ . Für den Versuch wurden folgende pH-Werte gewählt:

- pH 3
- pH 5
- pH 7 (destilliertes Wasser)
- pH 9

Die Bodensäulen wurden in mehreren Chargen beschickt. Der zeitliche Ablauf gestaltete sich wie in Tabelle 3-10 dargestellt (Die weitere Versuchsdurchführung ist in Anhang A ersichtlich). Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3-7 dargestellt.

Tabelle 3-10: Zeitlicher Ablauf der Versuchsreihe 1

	Tag 1	Tag 2	Tag 3	Tag 4
Zugabe	Alle drei Stunden 100 ml der Lösung. Erste Zugabe um 9:00 Uhr, letzte um 15:00 Uhr.	Alle drei Stunden 100 ml der Lösung. Erste Zugabe um 9:00 Uhr, letzte um 15:00 Uhr.	Zugabe der restlichen Lösung um 9:00 Uhr.	Entnahme des Eluats um 9:00 Uhr.



Abbildung 3-7: Versuchsaufbau zur Beschickung der Bodensäulen durch Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten

Aufbau der Anlage:

1. Bodensäule mit Auffanggefäß unter dem Ständer und der vorbereiteten Lösung mit einem pH-Wert von 3 im 1.000 ml Messkolben im Vordergrund.
2. Bodensäule mit Auffanggefäß unter dem Ständer und der vorbereiteten Lösung mit einem pH-Wert von 5 im 1.000 ml Messkolben im Vordergrund.
3. Bodensäule mit Auffanggefäß unter dem Ständer und der vorbereiteten Lösung mit einem pH-Wert von 9 im 1.000 ml Messkolben im Vordergrund.
4. Bodensäule mit Auffanggefäß unter dem Ständer und der vorbereiteten Lösung mit einem pH-Wert von 7 im 1.000 ml Messkolben im Vordergrund.

Folgende Messgeräte wurden verwendet:

- Messgerät für Standardredoxpotential: Sensortechnik Meinsberg GmbH EMC 33 I
- Messgerät für pH-Wert, Temperatur und elektrische Leitfähigkeit: WTW 340 i

- Waage: Kern 440 – 49N

### 3.6.2 Ergebnisse Versuchsreihe 2

In Tabelle 3-11 ist das Verhältnis von aufgebener und durchgeflossener Eluatmenge ersichtlich. Für die Umrechnung von l auf g wurde ein Umrechnungsfaktor von 1:1 angenommen.

Tabelle 3-11: Eluatdurchgang Versuchsreihe 1

Säule	Aufgabe Eluat [g]	Eluat in Auffanggefäß [g]	Eingebaute Probe [kgTS]	Rest-feuchte [g/kgTS]	Einbaudichte trocken [g/cm <sup>3</sup> ]
pH 3	808,8	399,9	2,74	149,23	1,74
pH 5	804,4	388,0	2,74	151,97	1,74
pH 7	800,0	375,4	2,74	155,11	1,74
pH 9	778,0	446,9	2,74	121,29	1,74

Die Ergebnisse aus diesem Versuch sind in Tabelle 3-12 und Tabelle 3-13 ersichtlich.

Tabelle 3-12: Gemessene Eluatparameter Versuchsreihe 2

Säule	Eluat [g]	Temperatur [°C]	pH-Wert	Redoxp. [mV]	Eh <sub>pH</sub> [mV]	Elektrische Leitfähigkeit [μS/cm]
pH 3	399,9	17,3	8,02	406	346	1.188
pH 5	388,0	17,2	7,93	403	348	1.233
pH 7	375,4	17,3	7,96	419	362	1.050
pH 9	446,9	17,2	7,96	403	346	1.278

Es passieren nur ca. 50 % der Lösungen die Bodensäule, da der Rest durch die verschiedenen Rückhaltekräfte im Boden in der Säule verblieben ist. Obwohl die Lösungen bei der Aufgabe unterschiedliche pH-Werte hatten, sind am Ende die Werte fast ident, dies ist auf die große Pufferwirkung des Bodens zurückzuführen.



Die normierten Redoxpotentiale ( $E_{h_{pH7}}$ ) in Tabelle 3-12 liegen zwischen 340 und 365 mV und weisen auf ein leicht oxidierendes Milieu im Eluat hin. Sehr wahrscheinlich beeinflusst der Sauerstoff in der umgebenden Atmosphäre die Redoxmessungen im Eluat. Sie sind trotz eines höheren pH-Wertes vergleichbar mit Versuchsreihe 1. Die aufgegebene Lösung mit pH 7 weist in diesem Versuch den höchsten Redoxwert auf, die anderen drei Redoxpotentiale sind fast ident. Wie beim pH-Wert ist auch hier die Pufferwirkung des Bodens zu erkennen.

Die elektrische Leitfähigkeit ist deutlich geringer als im ersten Versuch, was bedeutet, dass der Gehalt an gelösten, dissoziierten Stoffen im Wasser geringer ist.

Die Messungen von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom gesamt, Eisen und Mangan wurden mittels ICP-MS nach DIN ISO11885 durchgeführt. Der Natriumgehalt wurde mittels AA FAAS nach DIN 38406-14:1992 ermittelt. Zur Bestimmung von Sulfat wurde eine AA Anionen Analyse nach ISO 10304-1:1995 durchgeführt.

Tabelle 3-13: Analytierte Eluatparameter aus Versuchsreihe 2 bezogen auf mg/l

Säule	Arsen [mg/l]	Blei [mg/l]	Cadmium [mg/l]	Chrom ges. [mg/l]	Eisen [mg/l]	Mangan [mg/l]	Natrium [mg/l]	Sulfat [mg/l]
pH 3	<0,005	<0,005	<0,005	0,78	0,53	0,64	30,5	4.003
pH 5	<0,005	<0,005	<0,005	0,85	0,58	<0,005	30,7	3.982
pH 7	<0,005	<0,005	<0,005	0,66	0,54	0,45	32,2	3.815
pH 9	<0,005	<0,005	<0,005	0,91	0,56	<0,005	26,3	3.715

Tabelle 3-14: Analytierte Eluatparameter aus Versuchsreihe 2 bezogen auf mg/kgTS

Säule	Arsen [mg/ kgTS]	Blei [mg/ kgTS]	Cadmium [mg/ kgTS]	Chrom ges. [mg/kgTS]	Eisen [mg/ kgTS]	Mangan [mg/ kgTS]	Natrium [mg/ kgTS]	Sulfat [mg/ kgTS]
pH 3	<0,005	<0,005	<0,005	0,114	0,077	0,093	4,451	584,2
pH 5	<0,005	<0,005	<0,005	0,120	0,082	<0,005	4,347	563,9
pH 7	<0,005	<0,005	<0,005	0,090	0,074	0,062	4,412	522,7
pH 9	<0,005	<0,005	<0,005	0,148	0,091	<0,005	4,290	605,9

Die Ergebnisse aus Tabelle 3-13 und Tabelle 3-14 zeigen, dass die unterschiedlichen pH-Werte der aufgegebenen Lösung wenig Einfluss auf die ausgeschwemmten Inhaltsstoffe nehmen. Sulfat weist im Vergleich zu Versuchsreihe 1 höhere Konzentrationen auf und muss berücksichtigt werden. Mit steigendem pH-Wert nimmt tendenziell auch die Menge an Chrom zu, was den Angaben in der Literatur entspricht. Bei pH 7 folgen die Werte nicht der Tendenz der anderen, dies ist darauf zurückzuführen, dass hier destilliertes Wasser verwendet wurde, in dem keine oder nur wenige Ionen vorhanden sind. Weiters ist zu beachten, dass die Auswaschung in den oberen Schichten stärker verlaufen ist. Aufgrund der Pufferkapazität des Bodens wurde die aufgegebene Lösung mit zunehmender Fließstrecke abgepuffert. Am Ende der Bodensäule hatten alle Lösungen ca. den gleichen pH-Wert. Die grafische Darstellung erfolgt in Abbildung 3-8 bis Abbildung 3-10.

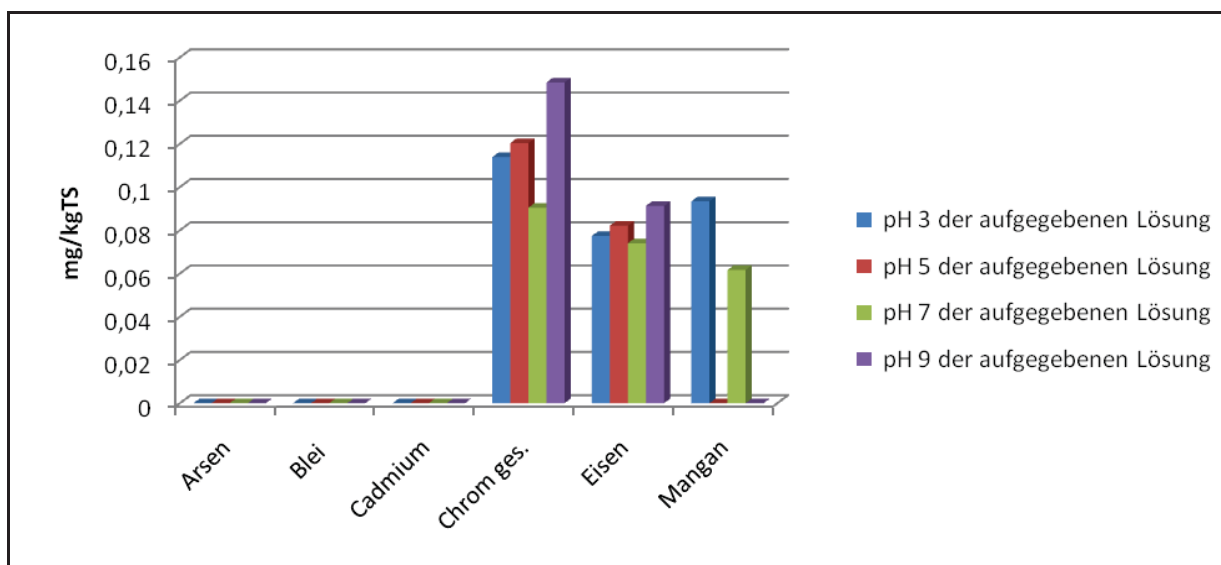


Abbildung 3-8: Gehalte an Arsen, Blei, Cadmium, Chrom ges., Eisen und Mangan aus Versuchsreihe 2

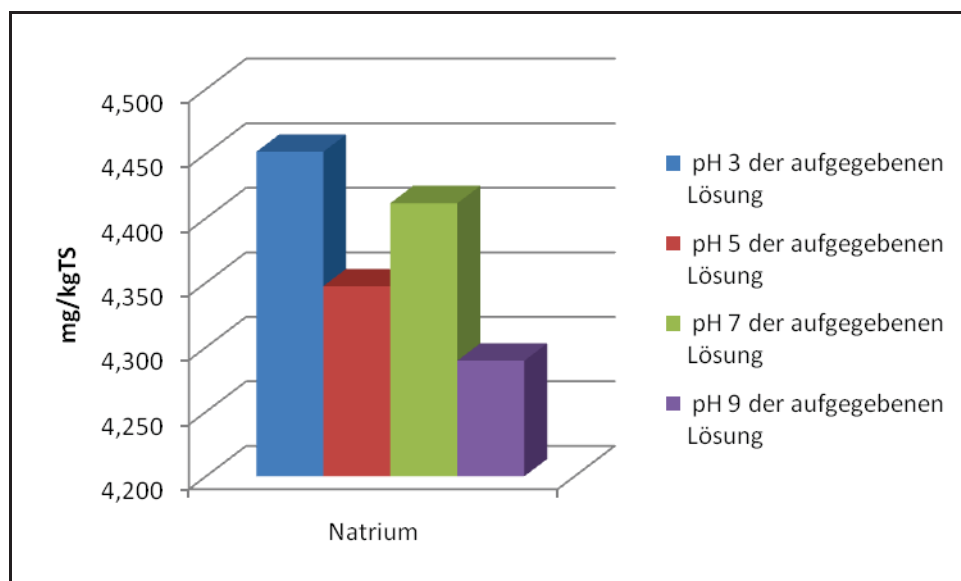


Abbildung 3-9: Gehalte an Natrium aus Versuchsreihe 2

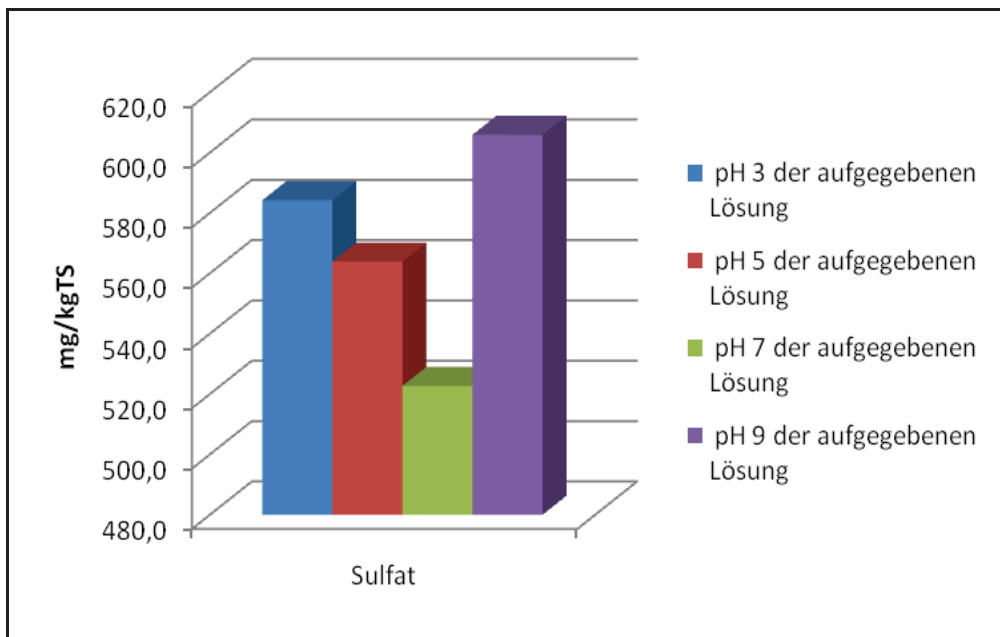


Abbildung 3-10: Gehalte an Sulfat aus Versuchsreihe 2

## 4 Auslegung der Grundwasserbehandlungsanlage

Die Konzeption der Grundwasserbehandlungsanlage besteht aus zwei Stufen. In der ersten Stufe passiert das Wasser eine Eisenschüttung, wodurch das Chromat in eine unlösliche Form überführt wird. Der zweite Abschnitt besteht aus einem Anionenaustauscher, welcher vor allem die Sulfationen aus dem Wasser entfernen soll.

Für die erste Stufe ist der Eisenbedarf und die Schlamm Bilanz zu berechnen. Daraus wird im Anschluss die erforderliche Beckengröße ermittelt.

### 4.1 Fällungsanalyse (Gravimetrie)

Bei der Fällungsanalyse ist das Volumen einer wässrigen Lösung bekannt. Die Konzentration der zu bestimmenden Ionen ist nicht bekannt. Es wird ein Überschuss an Fällungsmittel zugesetzt, was zu einer Überführung der Ionen in einen schwerlöslichen Stoff mit genau bekannter stöchiometrischer Zusammensetzung führt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Folgende Voraussetzungen müssen bei chemischer Umsetzung, die sich als gravimetrische Bestimmungen eignen, erfüllt sein [26, S. 173-176]:

1. Das Gleichgewicht der Reaktion muss fast vollständig auf der Seite der Reaktionsprodukte liegen.
2. Der Niederschlag muss eine stöchiometrische Zusammensetzung haben.
3. Der Niederschlag muss gut wägbare sein und darf sich chemisch nicht mehr verändern.
4. Das Fällungsreagenz soll möglichst selektiv sein.

Die Masse der in der Analyse eingehenden Probe wird als Einwaage bezeichnet. Der analytische Faktor (F) ist nach der Gleichung für das stöchiometrische Massenverhältnis eines Elementes X in der Verbindung  $X_iY_k$ , in der i und k Formelindizes sind durch den Quotienten aus Formel (4-2) gegeben. Die Berechnung erfolgt mittels der Formel (4-1) und (4-2). [26, S. 173-176]

$$m(X) = \frac{i \times M(X)}{M(X_iY_k)} \times m(X_iY_k) = F(i \times X / X_iY_k) \times m(X_iY_k) \quad (4-1)$$

$$F(i \times X / X_iY_k) = \frac{i \times M(X)}{M(X_iY_k)} \quad (4-2)$$

M.....molare Masse [g/mol]

F.....analytischer Faktor

m.....Masse [g]

X,Y.....Elemente

Bei den folgenden Berechnungen müssen diese Formeln umgeformt werden, da in diesem Fall nicht die Menge des Niederschlages bekannt ist, sondern die Konzentration der Ionen in der Lösung.

## 4.2 Benötigte Menge an Eisen und Eisenverbindungen

### 4.2.1 Formeln

In der Literatur wird beschrieben, dass die Reduktion von Chromat sehr schnell vor sich geht. Eine Reaktionsrate zu bestimmen war in diversen Versuchen nicht möglich. Es genügt die Erkenntnis, dass die Reaktionen, die zur Immobilisierung von Chrom führen, innerhalb von Sekunden bis wenigen Minuten vollständig und irreversibel ablaufen. [11, S. 113]

Eine entscheidende Frage ist, wie viel Eisen verbraucht, also benötigt wird. Diese Problemstellung wird nach stöchiometrischen Beziehungen für den allgemeinen Fall betrachtet. Eine konstante Zusammensetzung des Grundwassers und eine gleichmäßige Durchströmung sind Grundlage für die folgenden Berechnungen [11, S. 113]. Die relevanten Reaktionen wurden bereits in Abschnitt 2.4.3 beschrieben.

Das poröse Material der Eisenschüttung ist nicht nur eine Senke für Cr(VI) sondern auch für gelösten Sauerstoff. In Versuchen wurde festgestellt, dass die Carbonatausfällung im Vergleich zu Oxidhydraten eine untergeordnete Rolle spielt. Weiters findet auch die Wasserstoffkorrosion keine Berücksichtigung in der Rechnung, da es auch in diesem Fall zu keiner ausgeprägten Eisenauflösung kommt. [11, S. 113]

Für die vollständige Reduktion von 1 Mol gelöstem O<sub>2</sub> werden 1,33 Mol Fe von der elementaren bis zur dreiwertigen Stufe oxidiert. Die Prozesse bei der Reduktion von Cr(VI) laufen vornehmlich in Lösung und mit dem Reaktionspartner Fe<sup>2+</sup> ab.

Jene Menge an gelöstem zweiwertigem Eisen, die aus dem Reaktionsraum heraustritt und mit keinem anderen Ion reagiert, muss in der Rechnung berücksichtigt werden. [11, S. 113ff]

Aus den in diesem Kapitel beschriebenen Umständen und Annahmen können folgende Formeln (4-3) bis (4-5) abgeleitet werden [11, S. 114]:

$$\frac{Fe_{Korr.}}{dt} = [Fe]_{Auslauf} \cdot Q + \sum (Fe_{Oxid.}) \quad (4-3)$$

Fe<sub>Korr.</sub>: Korrodierte (aufgelöste) Eisenmenge [mol]

$[\text{Fe}]_{\text{Auslauf}}$ :	Eisenkonzentration im Abstrom	$[\text{mol}/\text{m}^3]$
Q:	Wasser-Volumenstrom durch das Material	$[\text{m}^3/\text{a}]$
$\Sigma(\text{Fe}_{\text{Oxid}})$ :	Gesamtheit der ausgefällten Eisenoxide infolge der Reaktion mit $\text{O}_2$ und Cr (VI)	$[\text{mol}/\text{a}]$

Daraus ergibt sich:

$$\Sigma(\text{Fe}_{\text{Oxid.}}) = (1.33 \cdot [\text{O}_2]_{\text{Zulauf}} + 3 \cdot [\text{Cr(VI)}]_{\text{Zulauf}}) \cdot Q \quad (4-4)$$

Verbrauch von 1,33 Mol Fe pro Mol  $\text{O}_2$ .

Verbrauch von 3 Mol Fe pro Mol Cr.

Daraus folgt [11, S. 114]:

$$\text{Fe}_{\text{Vorrat}} = \int_0^t \left( [\text{Fe}]_{\text{Auslauf}} + 1.33 [\text{O}_2]_{\text{Zulauf}} + 3 [\text{Cr(VI)}]_{\text{Zulauf}} \right) \cdot Q \, dt \quad (4-5)$$

$\text{Fe}_{\text{Vorrat}}$ :	Einbaumenge Fe	$[\text{mol}]$
t:	Zeitdauer bis zur Erschöpfung des reaktiven Materials (Vorgabe/Zielwert für die zu erreichende Betriebsdauer)	

#### 4.2.2 Eisenverbrauch bei unterschiedlichen Rahmenbedingungen

Bei den Berechnungen für die Grundwasseraufbereitungsanlage wird im Auslauf ein Eisengehalt von 0,1 mmol/l angenommen. Dabei handelt es sich um jenes Eisen, welches die Anlage, ohne chemisch gebunden zu sein, als Ion verlässt. Dieser Wert wurde aus der Literatur entnommen. [11, S. 145]

Für den Standort wurde ein Durchlässigkeitsbeiwert in der ungesättigten Zone von  $10^{-5}$  angenommen. Das Reduktionsmittel wird auf einer Fläche von 400  $\text{m}^2$  ausgebracht. Bei einem effektiven Porenvolumen von 10% ergibt sich ein Volumenstrom des Reduktionsmittels von 0,4 l/s. Je nach Pumpmenge ergeben sich dadurch unterschiedliche Anteile des Reduktionsmittels am Volumenstrom. Der Eisenverbrauch wurde für Chromatwerte von 0 bis 4 mg/l berechnet.

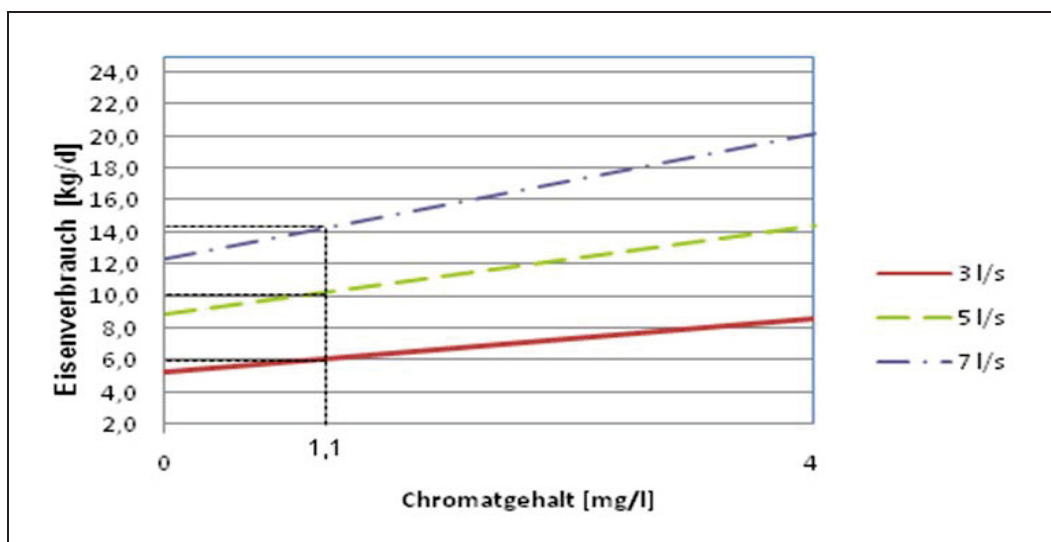
Für die Berechnungen wird die Formel (4-5) verwendet. Der verwendete Zeitraum für den Eisenverbrauch ist ein Tag. Die Konzentrationen der Inhaltsstoffe für das Grundwasser wurden einer Untersuchung der Kärntner Landesregierung entnommen. Alle Werte, welche bei der Kalkulation benötigt werden, wurden gemittelt und sind in Tabelle 4-1 aufgelistet.

Tabelle 4-1: Durchschnittliche Inhaltsstoffe des Grundwassers

Einheit	Chrom ges.	Natrium	Sulfat	Gelöster Sauerstoff
mg/l	0,07	13,77	30,28	6,41
mmol/l	0,001	0,60	0,32	0,40

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Bei Verwendung des Reduktionsmittels  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ergibt sich ein theoretischer Eisenverbrauch, der in Abbildung 4-1 und Tabelle 4-2 dargestellt ist.

Abbildung 4-1: Eisenverbrauch bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Tabelle 4-2: Theoretischer Eisenverbrauch bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und einem Chromatgehalt von 1,1 mg/l

	Eisenverbrauch [kg/d]		
Chrom	3 l/s	5 l/s	7 l/s
1,1 mg/l	6,0	10,2	14,4

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Bei Verwendung des Reduktionsmittels  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ergibt sich ein theoretischer Eisenverbrauch, der in Abbildung 4-2 und Tabelle 4-10 dargestellt ist.

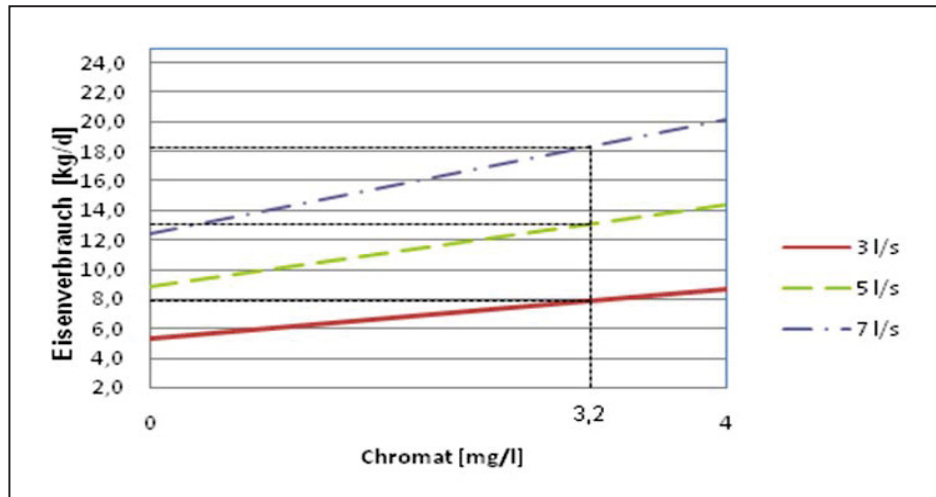


Abbildung 4-2: Eisenverbrauch bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Tabelle 4-3: Theoretischer Eisenverbrauch bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und einem Chromatgehalt von 3,2 mg/l

Chrom	Eisenverbrauch [kg/d]		
	3 l/s	5 l/s	7 l/s
3,2 mg/l	7,9	13,3	18,4

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Bei Verwendung des Reduktionsmittels  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ergibt sich ein theoretischer Eisenverbrauch, der in Abbildung 4-3 und Tabelle 4-4 dargestellt ist.



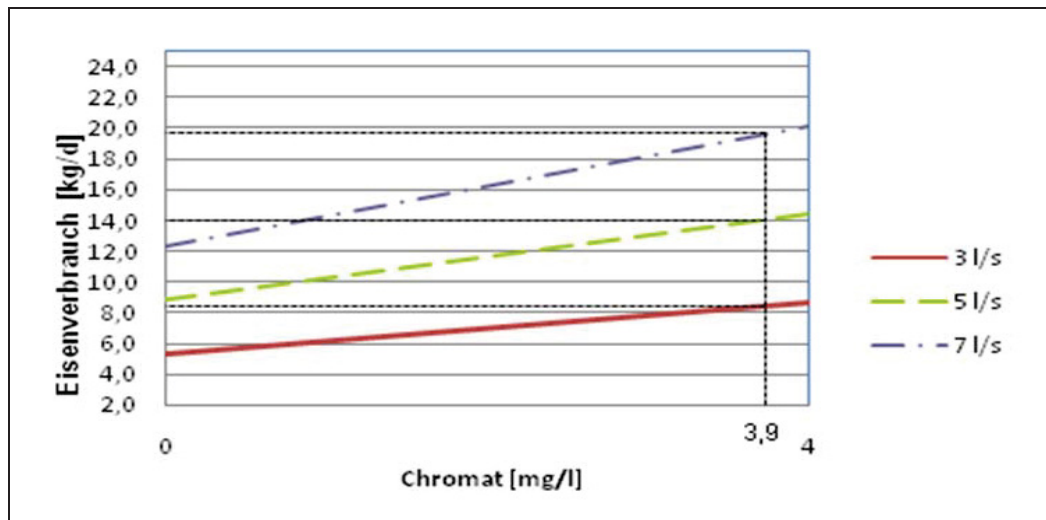


Abbildung 4-3: Eisenverbrauch bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Tabelle 4-4: Theoretischer Eisenverbrauch bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  und einem Chromatgehalt von 3,9 mg/l

	Eisenverbrauch [kg/d]		
Chrom	3 l/s	5 l/s	7 l/s
3,9 mg/l	8,5	14,2	19,9

- **FeCl<sub>2</sub>**

Bei Verwendung des Reduktionsmittels  $\text{FeCl}_2$  ergibt sich ein theoretischer Eisenverbrauch, der in Abbildung 4-4 und Tabelle 4-5 dargestellt ist.

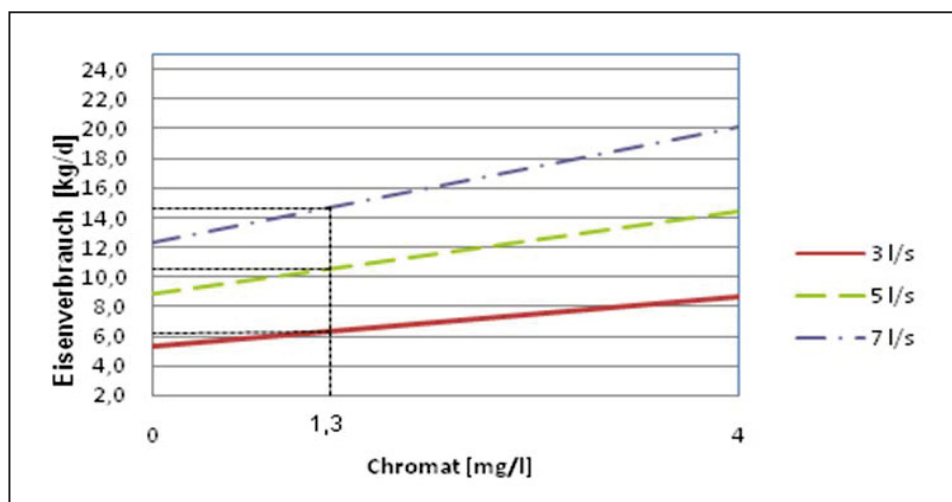


Abbildung 4-4: Eisenverbrauch bei Verwendung von  $\text{FeCl}_2$

Tabelle 4-5: Theoretischer Eisenverbrauch bei Verwendung von  $\text{FeCl}_2$  und einem Chromatgehalt von 1,3 mg/l

Chrom	Eisenverbrauch [kg/d]		
	3 l/s	5 l/s	7 l/s
1,3 mg/l	6,3	10,6	14,9

### 4.3 Schlammrechnung für die Chromatreduktion

Bei der Berechnung der Schlamm Bilanz kommen die umgeformten Formeln (4-6) bis (4-9) aus Kapitel 4.1 und Kapitel 4.2 zur Anwendung.

$$\sum Fe_{O_2} = [O_2] * 1,33 * Q \quad (4-6)$$

$$\sum Fe_{Cr} = [Cr] * 3 * Q \quad (4-7)$$

$$F(i * X_i / X_i Y_k) = \frac{i * M(X)}{M(X_i Y_k)} \quad (4-8)$$

$$m(X_i Y_k) = \frac{m(X)}{F(X_i Y_k)} \quad (4-9)$$

Die Grundwasserinhaltsstoffe sind in Tabelle 4-1 gegeben. Alle Werte beziehen sich auf die Trockenmasse. Der Schlamm besteht aus den unlöslichen Reaktionsprodukten, die gebildet werden. Der Chemismus ist in Kapitel 2.4.3 beschrieben. In diesem Kapitel wird der Schlammanfall über die Fe-Ionen berechnet.

Für den Standort wurde ein Durchlässigkeitsbeiwert in der ungesättigten Zone von  $10^{-5}$  angenommen. Das Reduktionsmittel wird auf einer Fläche von  $400 \text{ m}^2$  ausgebracht. Bei einem effektiven Porenvolumen von 10% ergibt sich ein Volumenstrom des Reduktionsmittels von 0,4 l/s. Je nach Pumpmenge ergeben sich dadurch unterschiedliche Anteile des Reduktionsmittels am Volumenstrom. Der Eisenverbrauch wurde für Chromatwerte von 0 bis 4 mg/l berechnet.

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

In Abbildung 4-5 und Tabelle 4-6 ist der theoretische Schlammanfall bei Verwendung des Reduktionsmittel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ersichtlich.

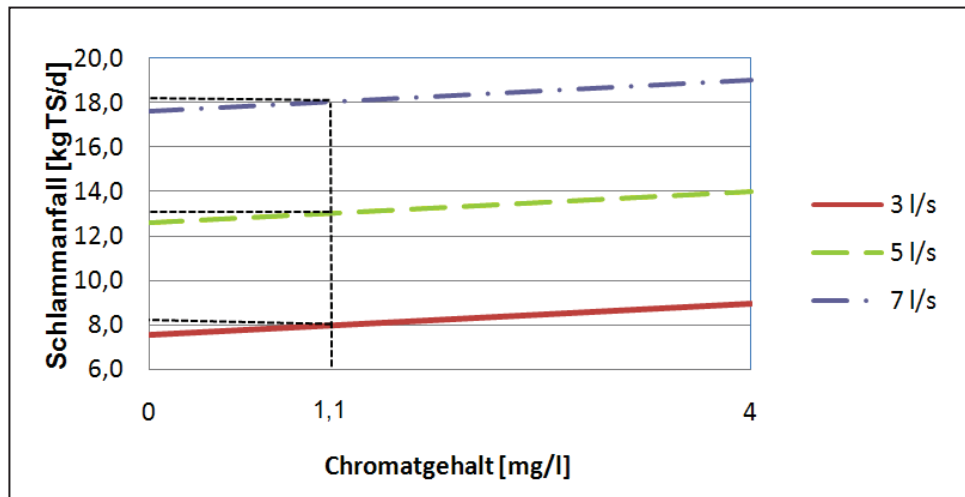


Abbildung 4-5: Schlammanfall bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Tabelle 4-6: Theoretischer Schlammanfall bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und einem Chromatgehalt von 1,1 mg/l

	Schlammanfall [kg/d]		
Chrom	3 l/s	5 l/s	7 l/s
1,1 mg/l	8,0	12,9	18,1

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

In Abbildung 4-6 und Tabelle 4-7 ist der theoretische Schlammanfall bei Verwendung des Reduktionsmittel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ersichtlich.

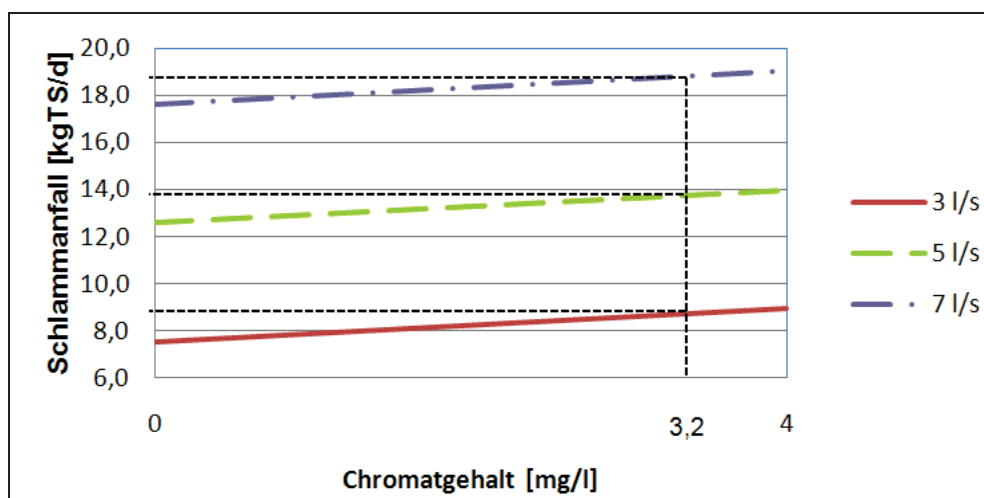


Abbildung 4-6: Schlammanfall bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Tabelle 4-7: Theoretischer Schlammanfall bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und einem Chromatgehalt von 3,2 mg/l

	Schlammanfall [kg/d]		
Chrom	3 l/s	5 l/s	7 l/s
3,2 mg/l	8,7	13,7	18,7

- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

In Abbildung 4-7 und Tabelle 4-8 ist der theoretische Schlammanfall bei Verwendung des Reduktionsmittel  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ersichtlich.

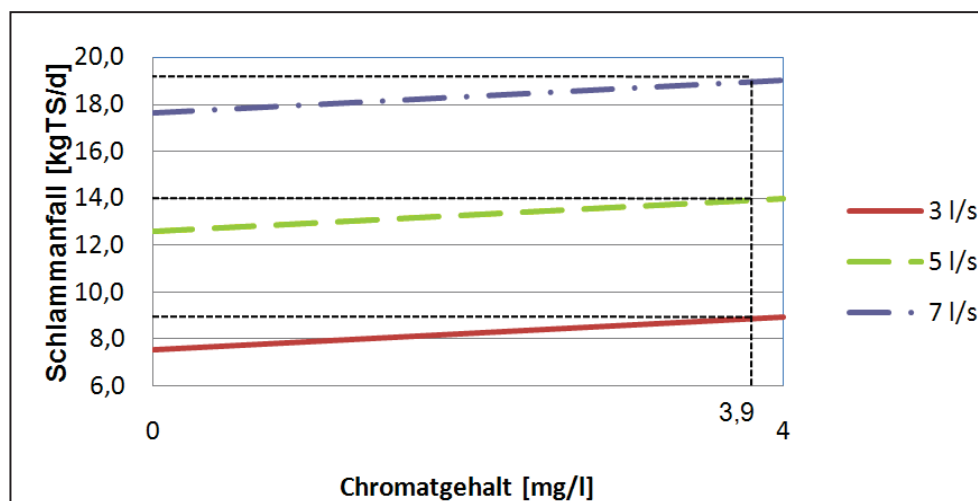


Abbildung 4-7: Schlammanfall bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Tabelle 4-8: Theoretischer Schlammanfall bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  und einem Chromatgehalt von 3,9 mg/l

	Schlammanfall [kg/d]		
Chrom	3 l/s	5 l/s	7 l/s
3,9 mg/l	8,9	14,0	19,0

- $\text{FeCl}_2$

In Abbildung 4-8 und Tabelle 4-9 ist der theoretische Schlammanfall bei Verwendung des Reduktionsmittel  $\text{FeCl}_2$  ersichtlich.

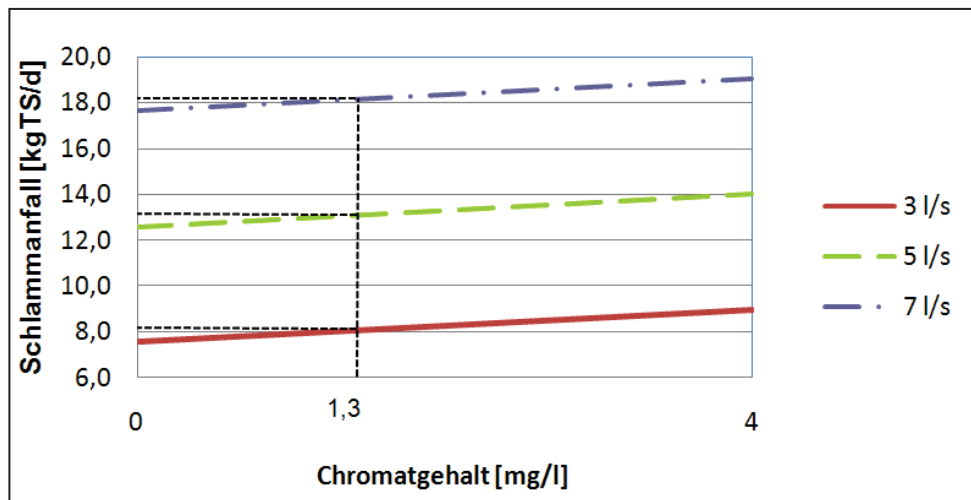


Abbildung 4-8: Schlammanfall bei Verwendung von FeCl<sub>2</sub>

Tabelle 4-9: Theoretischer Schlammanfall bei Verwendung von FeCl<sub>2</sub> und einem Chromatgehalt von 1,3 mg/l

	Schlammanfall [kg/d]		
Chrom	3 l/s	5 l/s	7 l/s
1,3 mg/l	8,0	13,1	18,1

Die Ergebnisse zeigen, dass der Schlammanfall mit den Ergebnissen des Eisenverbrauchs wie erwartet korreliert. Wird nun die Annahme getroffen, dass die Dichte des Schlammes 1.150 kg/m<sup>3</sup> beträgt, der Massenanteil an Wasser 94 % ist, ergibt sich ein tägliches Schlammvolumen wie es in Tabelle 4-10 dargestellt ist. [27, S. 160ff]

Tabelle 4-10: Schlammanfall bei Berücksichtigung von Dichte und Wassergehalt

	Schlammanfall [l/d]		
Pumpmenge [l/s]	3	5	7
0 mg/l Chromat	109,31	182,44	255,57
4 mg/l Chromat	129,64	202,76	275,89

Diese Schlammengen müssen von Zeit zu Zeit entfernt und behandelt werden. Um die Trockensubstanz zu erhöhen sollte eine Kammerfilterpresse verwendet werden. Der entwässerte Schlamm muss danach einer ordnungsgemäßen Entsorgung zugeführt werden.

## 4.4 Berechnung der Beckengröße

Für die benötigte Beckengröße sind Sedimentationsgeschwindigkeit und die Pumpmenge ausschlaggebend. Bei der Absetzzeit wird immer vom kleinsten Teilchen ausgegangen, welches in diesem Fall  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ist. Die Berechnung erfolgt mittels der Formel (4-10), jedoch werden dabei folgende Annahmen getroffen [28, S. 106-108]:

- Die Teilchen sind kugelförmig
- Es handelt sich um eine laminare Strömung
- Die Flüssigkeit hat eine Dichte von  $1.000 \text{ kg/m}^3$
- $\text{Re} = 0,5$
- $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
- Bei einer Dichte von  $3,1 \text{ g/cm}^3$  von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  beträgt der Teilchendurchmesser  $70 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

$$w_{ST} = \frac{d^2(\rho_s - \rho_l)g}{18 \eta} \quad (4-10)$$

Ist die Sedimentationsgeschwindigkeit bekannt, können die Dimensionen für das Becken mit den Formeln

(4-11) und (4-12) berechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass die Absetzzeit mit einem Korrekturfaktor von 1,2 bis 1,5 multipliziert wird. Dieser Faktor ist nötig, da Verwirbelungen und Beeinflussungen der Teilchen gegenseitig (Schwambildung) die Sedimentation stören. Das Verhältnis von Länge zu Breite sollte 4:1 betragen. Die Höhe hat keinen unmittelbaren Einfluss auf die Absetzleistung, sollte aber ca. 0,5mal den Wert der Breite besitzen. Sie sollte aber auch so bemessen sein, dass es zu keiner Störung des Prozesses durch Verwirbelungen oder eine zu hohe Strömungsgeschwindigkeit kommt. Daher sollte eine Mindesthöhe von 0,8 m beachtet werden. In Tabelle 4-11 sind die Ergebnisse für die jeweiligen Volumenströme aufgelistet. [28, S. 106-108]

$$A = \frac{Q}{w_{ST}} \quad (4-11)$$

$$t_V = 1,5 t_a \quad (4-12)$$

A.....Grundfläche des Beckens [m<sup>2</sup>]

t<sub>v</sub>.....Absetzzeit mit Korrekturfaktor [s]

t<sub>a</sub>.....berechnete Absetzzeit [s]

Q.....Volumenstrom [m<sup>3</sup>/s]

Tabelle 4-11: Beckengrößen bei unterschiedlichen Wassermengen

Q [m <sup>3</sup> /s]	w <sub>ST</sub> [m/s]	A [m <sup>2</sup> ]	b [m]	l [m]	h [m]
0,005	0,00561	1,34	0,58	2,31	0,29
0,007	0,00561	1,87	0,68	2,74	0,34
0,009	0,00561	2,41	0,78	3,10	0,39

Die berechneten Höhen sind so gering, dass ein Becken mit einer Mindesthöhe von 0,8 m benötigt wird. Grundsätzlich wäre es auch möglich, eine mobile Aufbereitungsanlage zu bauen, da die benötigten Beckengrößen nicht sehr groß sind. Dies hätte den Vorteil, dass bei Auftreten mehrerer Schadensherde nur einmal eine Anlage gebaut werden müsste und diese von Ort zu Ort transportiert werden kann.

Es muss aber beachtet werden, dass die vorhandenen Werte nur für bestimmte Rahmenbedingungen und Wasserinhaltsstoffe gelten. Der Boden ist ein sehr komplexes System und die Umweltbedingungen, Löslichkeitsbedingungen, usw. können sich mitunter ändern. Daher muss vor Ort eine Überprüfung erfolgen und die Anlage gegebenenfalls modifiziert werden. Ein weiterer Einflussfaktor, der berücksichtigt wurde, ist die Verdünnung mit dem Grundwasser. Die Anlagengröße sollte auf die Pumpleistung abgestimmt sein. Um diese Modifikationen zu erleichtern, wurden die Berechnungen in einer Excel-Datei durchgeführt. Kommt es nun zu einer Veränderung von Inhaltsstoffen, Wassermengen, usw., können die aktuellen Werte eingesetzt und die neuen Resultate abgelesen werden.

## 4.5 Kammerfilterpresse

Kammerfilterpressen arbeiten stets diskontinuierlich und nach dem Prinzip der Druckfiltration. Der Aufbau ist in Abbildung 4-9 dargestellt. Die Konstruktion besteht aus vielen senkrecht stehenden Platten aus Stahl, Gusseisen oder Kunststoff, welche durch eine Hydraulik fest gegeneinander gepresst werden können. Zwischen den Platten, welche geriffelt und mit einem Filtertuch bespannt sind, entstehen Kammern die durch Löcher verbunden sind. Der Schlamm wird mittels einer Pumpe in diese Kammern gedrückt. Das

Filtrat fließt ab und wird durch eine Leitung abgeführt. Es wird so lange Schlamm gefördert, bis ein Druck von ca. 15 bar erreicht ist. Der feste Filterkuchen, der sich in den Kammern gebildet hat, fällt beim Auseinanderfahren der Platten auf ein Förderband und wird abgeführt. Beim Filterkuchen können Feststoffgehalte von 25 – 40 % erreicht werden. [29, S. 229-232]

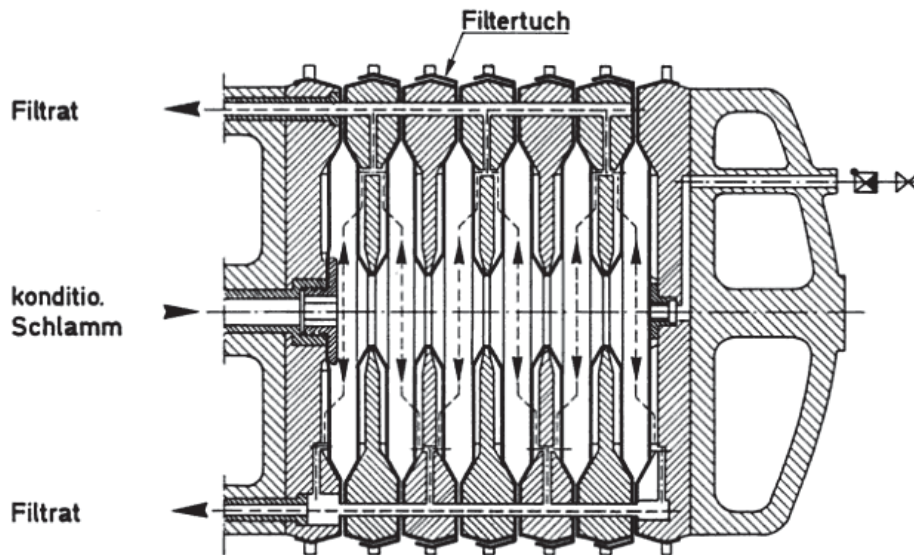


Abbildung 4-9: Schematische Darstellung einer Kammerfilterpresse [29, S. 229]

Die Vorteile im Einsatz einer Kammerfilterpresse liegen in den geringen Wartungskosten und der langen Lebensdauer. Dem gegenüber stehen hohe Anschaffungskosten. Die Energiekosten sind relativ gering. Die Presszeit hängt vom Feststoffgehalt und der Konditionierung des Schlammes ab. [29, S. 229-232]

Je nach gepumpter Wassermenge und anfallendem Schlamm erfolgt die Auslegung der Kammerfilterpresse. Aufgrund der geringen Schlammengen ist nur eine kleine Presse notwendig. Genauere Angaben darüber können erst gemacht werden, wenn die genauen Betriebsverhältnisse bekannt sind.

## 4.6 Anionentauscher

Nach der Eisenschüttung soll ein Anionentauscher die durch die Reduktionsmittel entstandenen Gehalte an Sulfitionen entfernen. Mit einem „Stark-Basischen Anionenaustauscher“ (SBA), der Chloridionen austauschen kann, sind folgende Reaktionen möglich [30, S. 675ff]:

- $\text{HCO}_3^-$ -Ionen werden gegen  $\text{Cl}^-$ -Ionen ausgetauscht
- $\text{NO}_3^-$ -Ionen werden gegen  $\text{Cl}^-$ -Ionen ausgetauscht
- $\text{SO}_3^-$ -Ionen werden gegen  $\text{Cl}^-$ -Ionen ausgetauscht



Nach dem Ionenaustauscher soll eine Messung der Sulfitionen im Abstrom erfolgen, um festzustellen, ab welchem Zeitpunkt die Austauschkapazität erreicht ist und eine Regeneration durchgeführt werden muss.

Für die Anlage sollten zwei Anionenaustauscher parallel angeschlossen werden. Sobald einer regeneriert werden muss, wird ein Schalter umgelegt und der zweite mit dem Wasser beschickt. In der Zeit, in der der erste regeneriert wird, erfolgt der Austausch der Ionen im parallel geschalteten Austauscher. Um dies bewerkstelligen zu können, muss im Abwasserstrom eine Messung der  $\text{SO}_3$ -Ionen erfolgen. Wenn der Ionenaustauscher erschöpft ist, brechen diese durch, was durch eine Meldevorrichtung angezeigt wird, und das zu behandelnde Grundwasser muss auf den parallel geschalteten Tauscher geleitet werden.

## 4.7 Verfahrensschema der Anlage

In Abbildung 4-10 ist der Aufbau der Grundwasserbehandlungsanlage abgebildet.

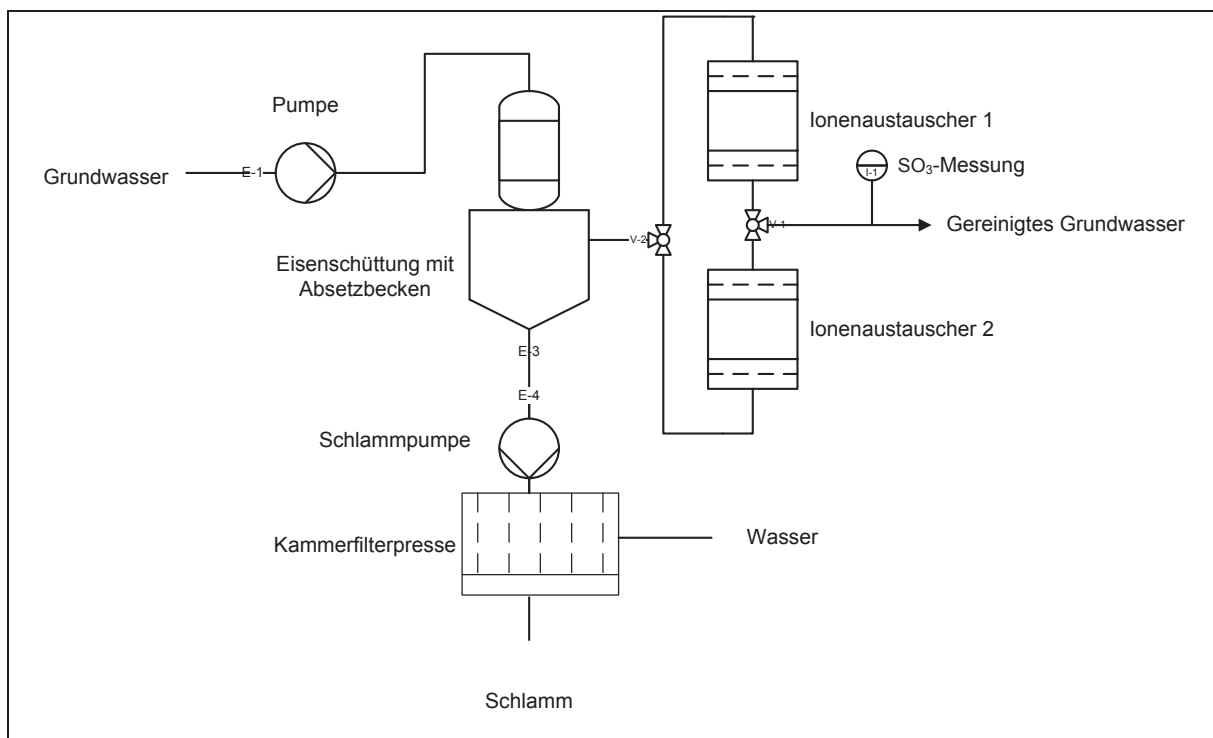


Abbildung 4-10: Verfahrensbild der Grundwasserbehandlungsanlage

## 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein Konzept entwickelt um ein chromatkontaminiertes Grundwasser zu behandeln. Als Grundlage dient eine Literaturrecherche, bei der verschiedene Verfahren verglichen und der Stand der Technik ermittelt wird. Danach erfolgt die Durchführung zweier experimenteller Versuchsreihen, um Daten für die Berechnung der Schlamm Bilanz und der Anlagengröße zu ermitteln.

Die Versuchsreihe 1 hat gezeigt, dass durch die verschiedenen Reduktionsmittel die Schwermetalle im Boden nur zum Teil in die Bodenlösung ausgewaschen werden. Deswegen können sie in der Schlamm Bilanz und der Wasserreinigung vernachlässigt werden. Der Gehalt an Sulfat ist durch die verwendeten Reduktionsmittel sehr unterschiedlich und muss bei der Aufbereitung berücksichtigt werden.

In Versuchsreihe 2 wurde festgestellt, dass die verschiedenen pH-Werte der Ausgangslösung nur wenig Einfluss auf die Inhaltsstoffe des Eluates haben. Obwohl die Lösungen bei der Aufgabe unterschiedliche pH-Werte hatten, sind die Werte im Eluat fast ident, dies zeigt die große Pufferwirkung des Bodens. Bei pH 7 folgen die Werte nicht der Tendenz, dies ist darauf zurückzuführen, dass hier destilliertes Wasser verwendet wurde, in dem keine oder nur wenige Ionen vorhanden sind. Weiters ist zu beachten, dass die Auswaschung in den oberen Schichten stärker verlaufen ist. Aufgrund der Pufferkapazität des Bodens wurde die aufgegebene Lösung mit zunehmender Fließstrecke abgepuffert.

Aus den Daten der zwei Versuchsreihen können die Inhaltsstoffe des zu reinigenden Abwassers theoretisch abgeschätzt werden. Aus diesen Werten wurde der Eisenverbrauch für die erste Stufe der Grundwasserbehandlungsanlage berechnet. Je höher der Anteil an Reduktionsmittel im Grundwasser ist, desto größer ist auch der Eisenverbrauch. Für die Berechnung wurden einige vereinfachte Annahmen getroffen. In der Praxis müssen diese Annahmen überprüft und gegebenenfalls nachjustiert werden.

Im nächsten Schritt wurde der Schlammanfall bei der Reaktion von Eisen mit Chromat berechnet. Hier sinkt die Schlammmenge je mehr Reduktionsmittel im Grundwasser vorhanden ist. Auch bei dieser Berechnung mussten Annahmen getroffen werden, die unter Umständen in der Praxis abgeändert werden müssen. Grundsätzlich ist der Boden ein sehr komplexes System, bei dem sich Milieubedingungen ändern können. Zu diesen Einflussfaktoren zählt auch das Wetter. Somit sind präzise Aussagen über die Vorgänge und Reaktionen im Boden nur eingeschränkt möglich und die Ergebnisse sind in der Praxis nachzuprüfen.

Der prognostizierte Schlammanfall war Grundlage für die Berechnung der Größe des Absetzbeckens. Aufgrund der geringen Inhaltsstoffe ist nur ein kleines Becken nötig. Es muss jedoch eine gewisse Mindesthöhe beachtet werden, da sich ansonsten die Teilchen aufgrund der Turbulenzen nicht absetzen können. Da die Abmessungen nicht sehr groß sein müssen, könnte die Anlage auch als mobile Anlage ausgeführt werden. Dies hätte den

Vorteil, dass bei mehreren Schadensherden keine langen Pumpwege nötig wären und die Anlage flexibel eingesetzt werden könnte.

Der entstehende Schlamm muss abgepumpt und sein Wassergehalt durch eine Kammerfilterpresse vermindert werden. Der eingedickte Schlamm ist danach einer ordnungsgemäßen Entsorgung zuzuführen.

Hat das Wasser das Absetzbecken passiert, kommt es in einen Ionentauscher, wo  $\text{SO}_3^-$ -Ionen und gegebenenfalls noch vorhandene Chromationen entfernt werden. Dabei sollten zwei Ionenaustauscher parallel geschaltet sein. Ist ein Austauscher beladen, wird umgeschaltet und der andere übernimmt die Anionenentfernung. Hierfür muss hinter den Austauschern eine Anionenmessung durchgeführt werden.

## 6 Verzeichnisse

### 6.1 Literatur

- [1] Stupp, H. D: Verfahren zur Reinigung schwermetallhaltiger Grundwässer. In: Schmitz, H. J. (Chefredakteur): Terra Tech. Mainz: Vereinigter Fachverlag GmbH, 2/1999.
- [2] Müller, T.: Wörterbuch und Lexikon der Hydrogeologie: Deutsch Englisch. 1.Aufl., Berlin: Springer, 1999. ISBN 3540656421.
- [3] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft: <http://www.wassernet.at/article/articleview/60324/1/1459>. Stand: Mai/2009.
- [4] BGBl. 1991/502. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft betreffend Schwellenwerte für Grundwasserinhaltsstoffe (Grundwasserschwellenwertverordnung).
- [5] Alloway, B. J.: Schwermetalle in Böden – Analytik, Konzentration, Wechselwirkungen; Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. ISBN 3-540-62086-9.
- [6] Guertin, J.; Jacobs, J. A.; Avakian, C. P.: Chromium(VI) Handbook. Boca Raton London New York Washington, D.C.: CRC Press, 2005. ISBN 1-56670-608-4.
- [7] Fuhrmann, G. F.: Toxikologie für Naturwissenschaftler: Einführung in die theoretische und spezielle Toxikologie. 1. Aufl., Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2006. ISBN 3835100246.
- [8] Lenntech, Water treatment and air purification: <http://www.lenntech.com/deutsch/Element-und-Wasser/Chrom-und-Wasser.htm>. Stand: Mai/2009.
- [9] Abwassertechnische Vereinigung St. Augustin: Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band VII - Organisch verschmutzte Abwässer sonstiger Industriegruppen. 3 Aufl., Ernst&Sohn, 1985. ISBN 3433009074.
- [10] Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie. Edition 2, Leipzig: Hanser Verlag, 1991. ISBN 3446156151.
- [11] Köhler, S.: Auswahl und Einsatz von eisenhaltigen Füllmaterialien für Permeable reaktive Barrieren (Prb) zur in situ Grundwassersanierung am Beispiel eines Chromatschadenfalles. Zürich: vdf. Hochschulverlag AG, 2004. ISBN 3728129534.

- [12] Edel, H. G.; Voigt, T.: Aktive und passive Grundwassersanierung – ein Verfahrens- und Kostenvergleich. In Schmitz, H. J. (Chefredakteur): Terra Tech. Mainz: Vereinigter Fachverlag GmbH, 1/2001.
- [13] Schweizer Eidgenossenschaft, Department für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation: [www.bafu.admin.ch](http://www.bafu.admin.ch),  
[http://www.bafu.admin.ch/in\\_situ\\_sanierung/04107/04121/04129/04302/index.html?lang=de](http://www.bafu.admin.ch/in_situ_sanierung/04107/04121/04129/04302/index.html?lang=de). Stand: April/2009.
- [14] Seitz, F.: Absorptionsverfahren: kostengünstige Reinigung schwermetallbelasteter Sicker-, Grund- und Abwässer. In Schmitz, H. J. (Chefredakteur): Terra Tech. Mainz: Vereinigter Fachverlag GmbH, 4/2001.
- [15] Dr. Ecker GmbH: [www.dr-ecker-gmbh.de](http://www.dr-ecker-gmbh.de). Stand: April/2009.
- [16] Pöppinghaus, K.; Fresenius, W.; Schneider, W.: Abwassertechnologie: Entstehung, Ableitung, Behandlung, Analytik der Abwässer. 2. Aufl., Berlin Heidelberg New York: Springer Verlag, 1994.
- [17] Kramer, M.; Strebel, H.; Kayser, G.: Internationales und interdisziplinäres Umweltmanagement in Zukunftsmärkten 3: Operatives Umweltmanagement im internationalen und interdisziplinären Kontext: TEIL III. 1. Aufl., Gabler, 2003. ISBN 3409123199.
- [18] Lewandowski, J.; Leitschuh, S.; Koß, V.: Schadstoffe im Boden – Eine Einführung in Analytik und Bewertung. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1997. ISBN 3540626433.
- [19] Umweltbundesamt (Hrsg): Vergleichende Auswertung von Stoffeinträgen in Böden über verschiedene Eintragspfade (Forschungsbericht). Dessau-Roßlau, 09/2008.
- [20] Wendler-Kalsch, E.; Gräfen, H.: Korrosionsschadenkunde. Illustrated, Edition; Springer, 1998. ISBN 3540633774.
- [21] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Handbuch Altlasten, Band 3 Teil 3: Untersuchung und Beurteilung des Wirkungspfades Boden Grundwasser, Sickerwasserprognose. 2. Aufl., Wiesbaden: mww.druck und so...GmbH, 2002. ISBN 3890268021.
- [22] Pott, R.; Hüppe, J.: Spezielle Geobotanik – Pflanze, Klima, Boden. Berlin: Springer Verlag, 2007. ISBN-10: 3540493565.
- [23] Hoppe, W.; Bauer, D. Biophysik. Edition 2, Birkhäuser, 1982. ISBN 0387113355.

- [24] Höll, K.; Grohmann, A.: Wasser - Nutzung im Kreislauf, Hygiene, Analyse und Bewertung. Edition 8, Berlin, New York: Walter de Gruyter, 2002. ISBN 3110129310.
- [25] Hasse, S.; Brunhuber, E.: Giesserei Lexikon. Berlin: Fachverlag Schiele & Schoen, 2000. ISBN 3794906551.
- [26] Nylen, P.; Wigren, N.; Joppie, G.: Einführung in die Stöchiometrie. Edition 19, Darmstadt: Steinkopf, 1996. ISBN 3798510520.
- [27] Willhelm, S.: Wasseraufbereitung - Chemie und chemische Verfahrenstechnik. Edition 7, Berlin: Springer, 2008. ISBN 3540251634.
- [28] Luckert, K.: Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-trennung. Essen: Vulkan-Verlag GmbH, 2004. ISBN 3802721969.
- [29] Baum, F.: Umweltschutz in der Praxis. Edition 3, München, Wien: Oldenbourg Industrieverlag, 1998. ISBN 3486263986.
- [30] Hosang, W.; Bischof, W.: Abwassertechnik - Mit zahlreichen Beispielen. Edition 11, Stuttgart, Leipzig: Vieweg+Teubner, 1998. ISBN 3519152479.

## 6.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
%	Prozent
§	Paragraph
A	Fläche
a	Jahr
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
abh.	abhängig
etc.	et cetera
BET	Brunauer/Emmett/Teller
bzw.	Beziehungsweise
c	Konzentration
Cd	Cadmium
cm/h	Zentimeter pro Stunde
cm <sup>2</sup> /h	Quadratcentimeter pro Stunde
cm <sup>3</sup> /g	Kubikcentimeter pro Gramm
cm <sup>3</sup> /h	Kubikcentimeter pro Stunde
d.h.	das heißt
Eh	Redoxpotential
Eh <sub>pH7</sub>	Normiertes Redoxpotential
ICP	Inductively Coupled Plasma (engl. für induktiv gekoppeltes Plasma),
kg/m <sup>3</sup>	Kilogramm pro Kubikmeter (Einheit der Dichte)
KW	Kohlenwasserstoffe
m/s	Meter pro Sekunde
M	Molmasse
M <sup>2+</sup>	Metallion
mmol	Millimol
mmol/cm <sup>3</sup>	Millimol pro Kubikcentimeter
mV	Millivolt
pH	potentia Hydrogenii
Q	Volumenstrom
Re	Reynoldszahl
SBA	Strong Base Anions
Standardab.	Standardabweichung
t	Zeit
TS	Trockensubstanz
VR	Versuchsreihe
w <sub>st</sub>	Sinkgeschwindigkeit
z.B.	Zum Beispiel

---

$\eta$	Dynamische Viskosität
$\mu\text{g}$	Mikrogramm
$\mu\text{m}$	Mikrometer
$\mu\text{S}$	Mikrosiemens
$\rho$	Dichte
$\rho_s$	Rohdichte der Feststoffphase



### 6.3 Tabellen

Tabelle 2-1: Anorganische Schadstoffe verschiedener Industriezweige .....	2
Tabelle 2-2: Grenzwerte für Grundwasserinhaltsstoffe .....	4
Tabelle 2-3: Chemische und physikalische Eigenschaften von Chrom .....	5
Tabelle 2-4: Aktive und passive Verfahren zur Grundwassersanierung .....	14
Tabelle 2-5: Vorteile und Nachteile von aktiven und passiven Verfahren.....	16
Tabelle 2-6: Chemische Hauptspezien von Metallen in der Bodenlösung.....	28
Tabelle 2-7: Stoffspezifische Eigenschaften verschiedener Schwermetalle .....	29
Tabelle 3-1: Daten der Siebung .....	34
Tabelle 3-2: Messungen zur Bestimmung der Trockensubstanz.....	36
Tabelle 3-3: Eluatanalyse der Bodenproben.....	38
Tabelle 3-4: Ergebnisse des oxidativen Aufschlusses einer Bodenmischprobe .....	39
Tabelle 3-5: Zeitlicher Ablauf der Versuchsreihe 1 .....	41
Tabelle 3-6: Eluatdurchgang Versuchsreihe 1 .....	42
Tabelle 3-7: Gemessene Eluatparameter der Versuchsreihe 1.....	43
Tabelle 3-8: Analysierte Eluatparameter aus Versuchsreihe 1 bezogen auf mg/l .....	44
Tabelle 3-9: Analysierte Eluatparameter aus Versuchsreihe 1 bezogen auf mg/kgTS .....	44
Tabelle 3-10: Zeitlicher Ablauf der Versuchsreihe 1 .....	46
Tabelle 3-11: Eluatdurchgang Versuchsreihe 1 .....	48
Tabelle 3-12: Gemessene Eluatparameter Versuchsreihe 2.....	48
Tabelle 3-13: Analysierte Eluatparameter aus Versuchsreihe 2 bezogen auf mg/l.....	49
Tabelle 3-14: Analysierte Eluatparameter aus Versuchsreihe 2 bezogen auf mg/kgTS .....	49
Tabelle 4-1: Durchschnittliche Inhaltsstoffe des Grundwassers .....	55
Tabelle 4-2: Theoretischer Eisenverbrauch bei Verwendung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und einem Chromatgehalt von 1,1 mg/l .....	55
Tabelle 4-3: Theoretischer Eisenverbrauch bei Verwendung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und einem Chromatgehalt von 3,2 mg/l .....	56
Tabelle 4-4: Theoretischer Eisenverbrauch bei Verwendung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ und einem Chromatgehalt von 3,9 mg/l .....	57
Tabelle 4-5: Theoretischer Eisenverbrauch bei Verwendung von $\text{FeCl}_2$ und einem Chromatgehalt von 1,3 mg/l .....	58

Tabelle 4-6: Theoretischer Schlammanfall bei Verwendung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und einem Chromatgehalt von 1,1 mg/l .....	59
Tabelle 4-7: Theoretischer Schlammanfall bei Verwendung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und einem Chromatgehalt von 3,2 mg/l .....	60
Tabelle 4-8: Theoretischer Schlammanfall bei Verwendung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ und einem Chromatgehalt von 3,9 mg/l .....	60
Tabelle 4-9: Theoretischer Schlammanfall bei Verwendung von $\text{FeCl}_2$ und einem Chromatgehalt von 1,3 mg/l .....	61
Tabelle 4-3: Schlammanfall bei Berücksichtigung von Dichte und Wassergehalt .....	61
Tabelle 4-4: Beckengrößen bei unterschiedlichen Wassermengen .....	63

## 6.4 Abbildungen

Abbildung 2-1: Abhängigkeit der Reaktionszeit vom pH-Wert.....	9
Abbildung 2-2: Anteil des entgifteten Chromats in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	9
Abbildung 2-3: Löslichkeitsbestimmende Zusammensetzung von (Cr, Fe)(OH) <sub>3</sub> -Mineralien [11, S. 44].....	13
Abbildung 2-4: Darstellung des Pump-and-treat Verfahrens [13].....	15
Abbildung 2-5: Prinzip einer reaktiven Wand [12].....	17
Abbildung 2-6: Schema der Chromatentfernung mittels Absorptionsmittel 3 [14].....	19
Abbildung 2-7: Beladungskapazität des Absorptionsmittels 3 für gängige Schwermetalle [15] .....	19
Abbildung 2-8: Gleichgewichtsisotherme bei der Reaktion eines Kationenaustauschers mit Metallionen verschiedener Wertigkeit.....	22
Abbildung 2-9: pH-abhängige Löslichkeit unterschiedlicher Metallionen [17, 235].....	24
Abbildung 2-10: Potential-pH-Diagramm des Systems Eisen/Wasser bei 25 °C.....	33
Abbildung 3-1: Duranflaschen mit Bodenprobe zur Eluatbestimmung.....	37
Abbildung 3-2: Gehalte an Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Eisen, Mangan und Natrium aus dem 24h-Bodeneluat.....	38
Abbildung 3-3: Sulfatgehalt aus dem 24h-Bodeneluat.....	39
Abbildung 3-4: Versuchsaufbau zur Beschickung der Bodensäulen mit Reduktionsmitteln ..	41
Abbildung 3-5: Gehalte an Arsen, Blei, Cadmium, Chrom ges., Eisen und Mangan aus Versuchsreihe 1.....	45
Abbildung 3-6: Gehalte an Natrium und Sulfat aus Versuchsreihe 1.....	45
Abbildung 3-7: Versuchsaufbau zur Beschickung der Bodensäulen durch Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten.....	47
Abbildung 3-8: Gehalte an Arsen, Blei, Cadmium, Chrom ges., Eisen und Mangan aus Versuchsreihe 2.....	50
Abbildung 3-9: Gehalte an Natrium aus Versuchsreihe 2.....	50
Abbildung 3-10: Gehalte an Sulfat aus Versuchsreihe 2.....	51
Abbildung 4-1: Eisenverbrauch bei Verwendung von Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	55
Abbildung 4-2: Eisenverbrauch bei Verwendung von Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	56
Abbildung 4-3: Eisenverbrauch bei Verwendung von Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	57
Abbildung 4-4: Eisenverbrauch bei Verwendung von FeCl <sub>2</sub> .....	57
Abbildung 4-5: Schlammanfall bei Verwendung von Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	59

Abbildung 4-6: Schlammanfall bei Verwendung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .....	59
Abbildung 4-7: Schlammanfall bei Verwendung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .....	60
Abbildung 4-8: Schlammanfall bei Verwendung von $\text{FeCl}_2$ .....	61
Abbildung 4-9: Schematische Darstellung einer Kammerfilterpresse [29, S. 229] .....	64
Abbildung 4-10: Verfahrensbild der Grundwasserbehandlungsanlage .....	65

## Anhang A: Laborprotokolle

*Datum:* 05.02.2009

*Tätigkeiten:*

- Siebung der Bodenproben auf eine Korngröße kleiner 2 mm

*Verwendete Chemikalien:-----*

*Verwendete Geräte:*

- Sieb mit einer Maschenweite von 2 mm

*Berechnungen:-----*

*Messungen:*

Bohrung	Tiefenstufe	> 2 mm	< 2 mm	Gesamtgewicht
4	8 - 9	5919,4	1723,4	7642,8
4	8 - 9	6550,5	3688,0	10238,5
4	8 - 9	6573,4	3645,0	10218,4
4	8 - 9	5216,2	4590,8	9807,0
4	8 - 9	3371,3	3691,9	7063,2
2	6 - 7	7203,7	2957,4	10161,1
2	6 - 7	5732,3	1833,5	7565,8
2	6 - 7	4644,2	2237,2	6881,4
1	1 - 2	6832,9	3197,2	10030,1
1	1 - 2	6347,4	2898,7	9246,1
1	1 - 2	7956,7	2504,8	10461,5
1	1 - 2	8022,5	2106,1	10128,6
1	1 - 2	6315,3	2571,8	8887,1
1	1 - 2	5140,8	2444,8	7585,6
4	7 - 8	6729,8	3502,6	10232,4
4	7 - 8	6046,1	2923,4	8969,5
4	7 - 8	5229,4	2864,4	8093,8
4	7 - 8	6243,3	3629,5	9872,8
4	7 - 8	6981,9	3845,9	10827,8
	<b>Summe</b>	<b>117057,1</b>	<b>56856,4</b>	<b>173913,5</b>

*Anmerkungen:-----*

**Datum:** 06.02.2009

**Tätigkeiten:**

- Vorbereiten der Bodensäulen (waschen, zusammenbauen, abdichten)

**Verwendete Chemikalien:-----**

**Verwendete Geräte:**

- 4 Bodensäulen mit einer Höhe von 36 cm und einem Durchmesser von 10 cm

**Berechnungen:-----**

**Messungen:-----**

**Anmerkungen:-----**

## Laborprotokoll

**Datum:** 09.02.2009

**Tätigkeiten:**

- Homogenisieren der gesiebten Bodenproben

**Verwendete Chemikalien:-----**

**Verwendete Geräte:**

- Mischmaschine

**Berechnungen:-----**

**Messungen:-----**

**Anmerkungen:-----****Datum:** 11.02.2009**Tätigkeiten:**

- Füllen der Bodensäule mit dem gesiebten Material. Es ist eine Dichte von  $1,8 \text{ g/cm}^3$  erreicht worden.
- Abwägen der Proben zur Trockenmassebestimmung

**Verwendete Chemikalien:-----****Verwendete Geräte:**

- 4 Bodensäulen, kleine Schaufel
- 2 Tiegel
- Trockenschrank mit  $105 \text{ }^\circ\text{C}$
- Waage: Sartorius BP 2215 (für Tiegelabwaage)
- Waage: Kern 440 – 49N

**Berechnungen:**Dichte =  $M/V$ 

$$V = r^2 \times \pi \times h = 1570,7963 \text{ cm}^3 \rightarrow M = \rho \times V = 2,83 \text{ kg}$$

2,83 kg = Einwaage bei einer Füllhöhe von 20 cm

**Messungen:**

Tiegel	Tiegel leer	Tiegel mit feuchter Masse	Gewicht nach 24 Stunden	Gewicht nach 5 Tagen
N	32,1370 g	66,6398	65,5110 g	65,5207 g
H	29,0981 g	59,7530	58,7570 g	58,7672 g

**Anmerkungen:-----****Datum:** 12.02.2009**Tätigkeiten:**

- Herstellung der Reduktionsmittel ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )
- Beginn der Berieselung der Bodensäulen mit den Reduktionsmittel
  - Um 09:00: Zugabe von 100 ml des jeweiligen Reduktionsmittels.
  - Um 12:00: Zugabe von 100 ml des jeweiligen Reduktionsmittels.
  - Um 15:00: Zugabe von 100 ml des jeweiligen Reduktionsmittels.
- Abwiegen der Trockenmasse: Ergebnis siehe LP vom 11.02.2009

**Verwendete Chemikalien:**

- $\text{FeCl}_2$  (Donau Blue)
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

**Verwendete Geräte:**

- Messkolben (1000 ml)
- Waage: Sartorius BP 221S
- Bodensäulen
- Schraubgläser

**Berechnungen:**

- Für 27 mmol Lösungen (1000 ml Messkolben):
  - $\text{FeCl}_2$  ( $M=126,645 \text{ mg/mmol}$ ) → Einwaage von 22,1875 g Donau Blue (1,51 g/l  $\text{Fe}^{2+}$ )
  - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $M=158 \text{ mg/mmol}$ ) → Einwaage von 4,268 g/l
- Für 13,5 mmol Lösungen (1000 ml Messkolben):
  - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ( $M=174,11 \text{ mg/mmol}$ ) → Einwaage von 2,350 g/l
  - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ( $M=190,11 \text{ mg/mmol}$ ) → Einwaage von 2,567 g/l

**Messungen:-----****Anmerkungen:-----**

**Datum:** 13.02.2009

**Tätigkeiten:**

- Um 09:00: Zugabe von 100 ml des jeweiligen Reduktionsmittels.
- Um 12:00: Zugabe von 100 ml des jeweiligen Reduktionsmittels.
- Um 15:00: Zugabe von 100 ml des jeweiligen Reduktionsmittels.

**Verwendete Chemikalien:**



- 27 mmol Lösung von  $\text{FeCl}_2$  (Donau Blue)
- 27 mmol Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 13,5 mmol Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
- 13,5 mmol Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

**Verwendete Geräte:**

- Messkolben
- Becherglas
- Bodensäulen

**Berechnungen:---****Messungen:-----****Anmerkungen:-----**

**Datum:** 16.02.2009

**Tätigkeiten:**

- Um 09:00: Zugabe von 100 ml des jeweiligen Reduktionsmittels.
- Um 12:00: Zugabe von 100 ml des jeweiligen Reduktionsmittels.
- Um 15:00: Zugabe von 100 ml des jeweiligen Reduktionsmittels.

**Verwendete Chemikalien:**

- 27 mmol Lösung von  $\text{FeCl}_2$  (Donau Blue)
- 27 mmol Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 13,5 mmol Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
- 13,5 mmol Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

**Verwendete Geräte:**

- Messkolben
- Becherglas
- Bodensäulen

**Berechnungen:---****Messungen:-----****Anmerkungen:-----**

**Datum:** 17.02.2009

**Tätigkeiten:**

- Um 09:00: Zugabe von 100 ml des jeweiligen Reduktionsmittels.
- Abwiegen der Tiegel. Ergebnis siehe LP vom 11.02.2009

**Verwendete Chemikalien:**

- 27 mmol Lösung von FeCl<sub>2</sub> (Donau Blue)
- 27 mmol Lösung von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 13,5 mmol Lösung von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- 13,5 mmol Lösung von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

**Verwendete Geräte:**

- Messkolben
- Becherglas
- Bodensäulen
- Waage; Sartorius BP 221 S

**Berechnungen:**

- Trockensubstanz:

N:  $66,6398 - 32,1370 = 34,5028 = \text{feucht}$ ;  $65,5158 - 32,1370 = 33,3788 = \text{trocken}$

→ TS = 96,74 %

H:  $59,7530 - 29,0981 = 30,6549 = \text{feucht}$ ;  $58,7621 - 29,0981 = 29,6640 = \text{trocken}$

→ TS = 96,77 %

**Mittelwert: TS = 96,755 %**

**Messungen:**

Tiegel	Tiegel leer	Tiegel mit feuchter Masse	Gewicht nach 24 Stunden	Gewicht nach 5 Tagen	Mittel
N	32,1370 g	66,6398	65,5110 g	65,5207 g	65,5158
H	29,0981 g	59,7530	58,7570 g	58,7672 g	58,7621

**Anmerkungen:-----**

**Datum:** 18.02.2009

**Tätigkeiten:**

- Reinigung der Bodensäulen.
- Vorbereiten der Probe für die Messungen.
- Messen von Standardpotential, pH - Wert, Temperatur, Gewicht und elektrische Leitfähigkeit.

**Verwendete Chemikalien:-----****Verwendete Geräte:**

- Meßgerät für Standardredoxpotential: Sensortechnik Meinsberg GmbH EMC 33 I
- Meßgerät für pH - Wert, Temperatur und elektrische Leitfähigkeit: WTW 340 i
- Waage: Kern 440 – 49N
- Schraubflaschen
- Messkolben

**Berechnungen:---****Messungen:**

Säule	Masse [g]	Temperatur [°C]	pH – Wert	Redoxp. [mV]	Elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]
S1: Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	611,7	13,0	7,27	338	4,22
S2: Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	590,5	12,9	7,37	397	3,16
S3: Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	631,0	12,9	7,34	356	3,37
S4: FeCl <sub>2</sub>	620,9	13,0	6,94	387	5,58

**Anmerkungen:-----**

**Datum:** 19.02.2009

**Tätigkeiten:**

- Herstellen von Lösungen mit folgenden pH – Werten: 3, 5, 7, 9

**Verwendete Chemikalien:**

- NaOH (0,5 mol/l)
- HCl (5 %)
- Meßgerät für pH - Wert: WTW 340 i

**Verwendete Geräte:**

- Messkolben (1000 ml)

**Berechnungen:---****Messungen:----****Anmerkungen:-----**

**Datum:** 23.02.2009

**Tätigkeiten:**

- Füllen der Bodensäule mit dem gesiebten Material. Es soll eine Dichte von  $1,8 \text{ g/cm}^3$  erreicht werden.

**Verwendete Chemikalien:-----****Verwendete Geräte:**

- 4 Bodensäulen, kleine Schaufel
- Waage: Kern 440 – 49N

**Berechnungen:**

Dichte =  $M/V$

$$V = r^2 \times \pi \times h = 1570,7963 \text{ cm}^3 \rightarrow M = \rho \times V = 2,83 \text{ kg}$$

2,83 kg = Einwaage bei einer Füllhöhe von 20 cm

**Messungen:-----****Anmerkungen:-----**

**Datum:** 24.02.2009

**Tätigkeiten:**

- Um 09:00: Zugabe von 100 ml der jeweiligen Lösung.
- Um 12:00: Zugabe von 100 ml der jeweiligen Lösung.
- Um 15:00: Zugabe von 100 ml der jeweiligen Lösung.

**Verwendete Chemikalien:**

- Lösung mit pH-Wert 3
- Lösung mit pH-Wert 5
- Destilliertes Wasser (pH-Wert 7)
- Lösung mit pH-Wert 9

**Verwendete Geräte:**

- Messkolben
- Becherglas
- Bodensäulen

**Berechnungen:---****Messungen:-----****Anmerkungen:-----**

**Datum:** 25.02.2009

**Tätigkeiten:**

- Um 09:00: Zugabe von 100 ml der jeweiligen Lösung.
- Um 12:00: Zugabe von 100 ml der jeweiligen Lösung.
- Um 15:00: Zugabe von 100 ml der jeweiligen Lösung.

**Verwendete Chemikalien:**

- Lösung mit pH-Wert 3
- Lösung mit pH-Wert 5
- Destilliertes Wasser (pH-Wert 7)
- Lösung mit pH-Wert 9

**Verwendete Geräte:**

- Messkolben
- Becherglas
- Bodensäulen

**Berechnungen:---**

**Messungen:-----**

**Anmerkungen:-----**

**Datum:** 26.02.2009

**Tätigkeiten:**

- Um 09:00: Zugabe von 100 ml der jeweiligen Lösung.
- Herstellung des 24 Stunden Eluats und einspannen im Schüttler

**Verwendete Chemikalien:**

- Lösung mit pH-Wert 3
- Lösung mit pH-Wert 5
- Destilliertes Wasser (pH-Wert 7)
- Lösung mit pH-Wert 9

**Verwendete Geräte:**

- Messkolben
- Becherglas
- Bodensäulen
- Schraubgläser
- Waage: Kern 440 – 49N

**Berechnungen:**

- Für die Einwaage der Trockenmasse:

TS= 96,76% →  $100/0,9676 = 103,35$  g Boden (um 100 g TS zu erhalten)

- Für die Einwaage des Wassers:

$1000 - 3,35 = 996,65$  g destilliertes H<sub>2</sub>O

**Messungen:-----**

**Anmerkungen:-----**

**Datum:** 27.02.2009

**Tätigkeiten:**

- Filterung des 24 Stunden Eluates
- Reinigen der Bodensäulen
- Vorbereiten der Probe für die Messungen.
- Messen von Standardpotential, pH - Wert, Temperatur, Gewicht und elektrische Leitfähigkeit.

**Verwendete Chemikalien: -----**

**Verwendete Geräte:**

- Meßgerät für Standardredoxpotential: Sensortechnik Mainsberg GmbH EMC 33 I
- Meßgerät für pH - Wert, Temperatur und elektrische Leitfähigkeit: WTW 340 i
- Waage: Kern 440 – 49N
- Schraubflaschen
- Messkolben
- Bodensäulen

**Berechnungen: -----**

**Messungen:**

Säule	Hergestellte Lösung [g]	Eluat [g]	Temperatur [°C]	pH – Wert	Redoxp. [mV]	Elektrische Leitfähigkeit [µS/cm]
S1: pH 3	808,8	399,9	17,3	8,02	406	1188
S2: pH 5	804,4	388,0	17,2	7,93	403	1233
S3: DW	800,0	375,4	17,3	7,96	419	1050
S4: pH 9	778,0	446,9	17,2	7,96	403	1278

**Anmerkungen:-----**