

ZUSAMMENFASSUNG

Die Risikobewertung von sechswertigem Chrom (Cr(VI)) und Vanadium im Trinkwasser machte eine Anpassung des Rechtsrahmens notwendig. In der neuen Trinkwasserverordnung ist Chrom mit einem Grenzwert von $25 \mu\text{g L}^{-1}$ geregelt, der 2030 auf $5 \mu\text{g L}^{-1}$ abgesenkt wird. Vanadium wurde 2023 mit einem Leitwert von $4 \mu\text{g L}^{-1}$ geregelt. Zuvor war die technische Machbarkeit zur Erreichung dieser Werte im Rahmen des Risikomanagements unbekannt. Während des Regulierungsprozesses wurden am Umweltbundesamt neue Behandlungskombinationen zur reduktiven und adsorptiven Entfernung von Cr(VI) bzw. Vanadium entwickelt, die hier vorgestellt werden.

In einer zweistufigen Pilotanlage zur biologischen Filtration von zweiwertigem Eisen (Fe(II)) und Mangan (Mn(II)) wurde Fe(II) zusammen mit Sauerstoff entweder in Cr(VI)- oder vanadiumhaltiges Rohwasser dosiert. Im Falle der Cr(VI)-Entfernung reduzierte Fe(II) Cr(VI) zu dreiwertigem Chrom (Cr(III)) im Überstand des Fe(II)-Filters, wo es als Co-Präzipitat mit Eisen(III) koagulierte, das im nachfolgenden biotischen Filter entfernt wurde - die so genannte RCbF-Behandlungskombination. Dieses Verfahren wurde weiter untersucht und für die Grundwassersanierung unter realen Bedingungen an einem kontaminierten Standort in Düsseldorf, Deutschland, hochskaliert wo es vermutlich in den technischen Maßstab überführt wird.

Im Falle der Vanadiumentfernung reduzierte Fe(II) fünfwertiges Vanadium (V(V)) nicht, aber Fe(II) wurde im Tiefenfilterbett biotisch zu Fe(III) oxidiert, das als Adsorbens für die Vanadiumadsorption diente. Beide Behandlungsvarianten sind in der Lage, Cr(VI) oder Vanadium unterhalb der regulierten Werte zu entfernen. Beide Varianten sind robust gegenüber Parametern wie pH-Wert, Filtrationsgeschwindigkeit, Cr(VI)- oder Vanadium-Konzentrationen, wobei sich die Fe(II)-Dosierung als Schlüsselparameter für eine erfolgreiche Anwendung erwies.

Um das Verständnis für die Behandlungen zu verbessern, wurde angewandte Forschung (Pilotanlagenversuche) im halbtechnischen Maßstab mit Ansätzen der Grundlagenforschung im Labormaßstab kombiniert. Es wurde eine Quenchingmethode entwickelt und validiert, um die Reaktion von Cr(VI) mit Fe(II) zum Zeitpunkt der Probenahme zu stoppen. Die Kinetik der Reduktion von Cr(VI) mit Fe(II) wurde in Abhängigkeit der Parameter Temperatur, Konzentration von gelöstem Sauerstoff, Überschuss von Fe(II) über Cr(VI) und pH-Wert abgeleitet. Die Kinetik, Kapazität und Affinität der Adsorption von Vanadium an biotischem amorphem Eisenhydroxid wurde bestimmt und mit der Adsorption an granuliertem Eisenhydroxid verglichen.

Der Nachweis zur technischen Erreichbarkeit toxikologisch akzeptabler Werte für Cr(VI) und Vanadium war ein wesentlicher Meilenstein für die aktuell erlassenen Regelungen.

ABSTRACT

The risk assessment of hexavalent chromium (Cr(VI)) and vanadium in drinking water made an adjustment of the regulatory framework necessary. Total chromium was lately regulated in the new German Drinking Water Ordinance with a limitation value of $25 \mu\text{g L}^{-1}$ which will be lowered to $5 \mu\text{g L}^{-1}$ in 2030. Vanadium was regulated subordinately with a health-based guide value of $4 \mu\text{g L}^{-1}$ in 2023. Previously, the technical feasibility to reach these values as part of the risk management was unknown. In the process of establishing these regulations, novel treatment combinations for the reductive and adsorptive removals of each Cr(VI) and vanadium were developed at the German Environment Agency, which are presented in the following.

At a two-stage pilot plant for biotic ferrous iron (Fe(II)) and divalent manganese (Mn(II)) filtration, Fe(II) together with oxygen was dosed in either Cr(VI) or vanadium containing raw water. In the case of Cr(VI) removal, Fe(II) *reduced* Cr(VI) to trivalent chromium (Cr(III)) in the supernatant of the Fe(II) filter where it *coagulated* as co-precipitate with ferric iron (Fe(III)) which was removed in the subsequent *biotic filter* – the so-called RCbF treatment combination. This process was further investigated and up-scaled for groundwater remediation under real conditions at a contaminated site in Düsseldorf, Germany and most likely will be transferred to technical scale there.

In the case of vanadium removal, Fe(II) did not reduce pentavalent vanadium (V(V)) but Fe(II) was biotically oxidized in the deep filter bed to Fe(III) which served as adsorbent for vanadium adsorption. Both treatment variants are capable of removing Cr(VI) or vanadium below the regulated values. Both variants are robust against parameters such as pH, filtration velocity, Cr(VI) or vanadium concentrations and Fe(II) dosage was found to be the key parameter for a successful application.

To improve the understanding of the treatments, applied research (pilot plant experiments) at semi-technical scale was combined with basic research at lab scale. A quenching method was developed and validated to stop the reaction of Cr(VI) with Fe(II) at the moment of sampling. The kinetics of the reduction of Cr(VI) with Fe(II) was derived depending on the parameters: temperature, dissolved oxygen concentration, excess of Fe(II) over Cr(VI), and pH. The kinetics, capacity and affinity of the vanadium adsorption onto biotic amorphous ferric hydroxide (AFH) were determined and compared to the adsorption onto granular ferric hydroxide (GFH). The proof of the technical feasibility to reach toxicologically acceptable values for Cr(VI) and vanadium was one essential cornerstone for the recently implemented regulations.