

Altes Eisen Schluckt Arsen

Andreas Schlegel¹, Rich Dennis², John Simms³

¹Lanxess Deutschland GmbH (Formerly Bayer Chemicals AG), 47812 Krefeld, Geb. R 54,
E-Mail: andreas.schlegel@lanxess.com

²Severn Trent Services, Ste. 102 5415 W. Sligh Avenue, USA-Tampa, FL 33634

³Severn Trent Water, Technology and Development Department, Avon House, St. Martins Road, GB-Coventry, CV3 6PR

Hoch toxische Arsenverbindungen können in der Natur aus den Gesteinen ausgelaugt werden und damit ins Grundwasser gelangen. Zahlreiche medizinische Studien belegen auch ihre karzinogene Wirkung infolge chronischer Arsenvergiftung. In vielen Regionen der USA, Südamerika und Asiens kommen im Grundwasser zum Teil sehr hohe Konzentrationen von Arsen vor. Schätzungen gehen davon aus, dass weltweit mehr als 100 Millionen Menschen Wasser mit Gehalten über $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ trinken. Aufgrund medizinischer Studien empfahl die Weltgesundheitsorganisation WHO 1992, weltweit einen Grenzwert für Arsen im Trinkwasser von $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ einzuführen. In den Ländern der Europäischen Union gilt dieser Grenzwert per Gesetz seit 2003. Die USA folgten ab 2006. Aufgrund dieser Gesetzgebung bedarf es eines Verfahrens, das Arsen aus dem Trinkwasser effektiv zu entfernen.

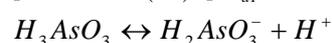
Die LANXESS Deutschland GmbH, die aus Teilen der Chemie- und Polymeraktivitäten von Bayer hervorgegangen ist und Severn Trent Services, ein weltweit operierendes Wassertechnologieunternehmen, haben ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Abtrennung von Arsen und verschiedenen Schwermetallen aus Trinkwasser und industriellen Abwässern etabliert. Dieses Sorb33TM-Verfahren besteht aus einem Festbett von Eisenhydroxidoxid-Granulaten Bayoxide[®] E33, das vom belasteten Wasser durchströmt wird und somit gereinigt wird. Das von LANXESS speziell für diese Anwendung entwickelte Eisenhydroxidoxid-Granulat zeichnet sich durch fein strukturierte Oberflächen im Nano-Bereich aus. Die SORB 33TM-Festbetttechnologie mit Bayoxide[®] E33 hat sich bereits bei der Abtrennung von Arsen aus Trinkwasser bewährt und ist als kosteneffektives Verfahren seit vielen Jahren in Europa und den USA erprobt. Große Einsatzchancen hat das Adsorptionsverfahren vor allem auch bei der Reinigung von Grubenwässern, Abwässern aus Baugruben, bei der Bodensanierung, in der Metall- und Halbleiterindustrie sowie in bestimmten chemischen Industriezweigen. Von Vorteil ist hierbei seine hohe Affinität u.a. zu Antimon-, Blei-, Cadmium- oder Chrom-Ionen, so dass deren Gehalt im Abwasser deutlich verringert wird. Wir berichten hier über die Erfahrungen von Bayoxide[®] E33 zur Arsenentfernung in der Trinkwasseraufbereitung sowie über Pilotversuche zur Schwermetallentfernung.

1 Einleitung

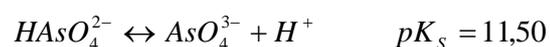
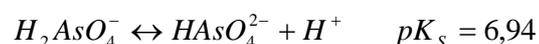
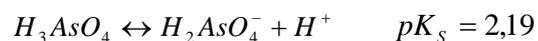
Arsen ist ein Halbmetall und kommt in der Natur in schön gefärbten Mineralien, z. B. im *Realgar* vor. Unter bestimmten Bedingungen können die Arsenverbindungen aus den Gesteinen ausgelaugt werden und damit ins Grundwasser gelangen.

In natürlichen Gewässern kommt Arsen als oxidische Verbindung mit drei- und fünfwertigem Arsen vor. Dabei spielen folgende Gleichgewichte eine Rolle:

$pH 6-8$: As(III) : $pK_{a1} = 9,22$; $pK_{a2} = 12,13$; $pK_{a3} = 13,30$



$pH 4,4-7,9$: As(V) :



Dabei zeigt sich, dass bei den in natürlichen Gewässern vorherrschenden pH-Werten ($6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$) hauptsächlich die Arsenite H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , sowie die Arsenate H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} eine Rolle spielen (HILDEBRANDT & HÖLZEL 1997).

Diese Arsen-Verbindungen werden vom Organismus leicht resorbiert und sind hoch toxisch. Zahlreiche medizinische Studien belegen nun auch ihre karzinogene Wirkung, das heißt, dass sich bei Menschen, die über eine lange Zeit arsenbelastetes

Wasser trinken, infolge chronischer Arsenvergiftung krankhafte Hautveränderungen (Hyperkeratosen) und verschiedene Tumorarten entwickeln können (CHAPPELL et al. 1999).

Aufgrund medizinischer Studien empfahl die Weltgesundheitsorganisation WHO 1992, weltweit einen Grenzwert für Arsen im Trinkwasser von $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ einzuführen. In Deutschland werden bereits seit 1996 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ eingehalten. In den Ländern der Europäischen Union gilt dieser Grenzwert per Gesetz seit 2003 (RICHTLINIE 98/83/EG). Die USA folgen ab 2006.

In vielen Regionen der USA, Südamerika und Asiens kommen zum Teil sehr hohe Konzentrationen von Arsen im Grundwasser vor. In Bangladesch und in Regionen Indiens können bis zu 5 mg Arsen je Liter auftreten. Schätzungen gehen davon aus, dass weltweit mehr als 100 Millionen Menschen Wasser mit Gehalten über $50 \mu\text{g L}^{-1}$ trinken (WHO 2001).

Aufgrund dieser Gesetzgebung bedarf es eines Verfahrens, das Arsen aus dem Trinkwasser effektiv zu entfernen. Es stehen folgende Grundverfahren zur Verfügung (HILDEBRANDT & HÖLZEL 1997).

Das am weitestgehend untersuchte Verfahren der Arsenentfernung aus Trinkwasser ist die *Fällung/Flockung* mit Eisen(III)-Salzen. Der Mechanismus beruht auf der adsorptiven Anlagerung der im Wasser auftretenden Arsenspezies an den Oberflächen der Eisenhydroxidflocken (Mitfällung). Diese Fällungsprodukte müssen durch Sedimentations- bzw. Filtrationsverfahren abgetrennt werden. Für dieses Verfahren ist jedoch ein erheblicher Chemikalieneinsatz notwendig sowie die laufend notwendige sachkundige Kontrolle und Wartung der Aufbereitungsanlage, insbesondere der Dosiereinrichtung.

Über *Ionenaustausch-Verfahren* können die ionogen vorliegenden Arsenate aus wässrigen Lösungen mit stark basischen Anionenaustauschern, z. B. in der Chlorid-Form entfernt werden. Es kommt bei Anwesenheit von Sulfat- oder Nitrat-Ionen jedoch zu erheblichen Verdrängungseffekten, die mit entsprechenden Konzentrationsüberhöhungen des Arsenat(V) im Filterablauf verbunden sein können. Nichtionogen vorliegende Arsenspezies, z. B. H_3AsO_3 werden nicht adsorbiert. Für die Regenerierung sind außerdem große Mengen an Chemikalien notwendig.

Umkehrosiose und Elektrodialyse sind zwei *Membranprozesse*, die bei der Arsenentfernung effektiv arbeiten. Der Wartungsaufwand der Anla-

gen ist enorm und die Betriebskosten sind vergleichsweise hoch, hauptsächlich für Energie und Membranen. Das Problem der Entsorgung der mit Schadstoffen angereicherte Lauge ist auch hier sehr aufwendig.

Besser geeignet für Wasserversorger oder Vor-Ort-Anwendungen insbesondere bei der Grundwasserreinigung sind die technisch einfacheren *Adsorptionsverfahren*.

Hierzu wird ein körniges Adsorbens in einem Festbettadsorber eingesetzt. Beim Durchströmen des Filterbetts lagert sich der zu entfernende Stoff (Adsorptiv) an das Adsorbens an. Übliche Adsorptionsmittel wie Aktivkohle oder Aktivtonerde haben bezüglich Arsen jedoch nur eine geringe Kapazität.

Die Bayer AG (jetzt Lanxess Deutschland GmbH) entwickelte das Adsorptionsmedium Bayoxide® E33, welches aus Eisenoxid besteht. In Kooperation mit dem weltweit aktiven Wassertechnologieunternehmen Severn Trent wird dieses Adsorbens in einem kontinuierlichen Festbettprozess eingesetzt, mit dem das Arsen im kontinuierlichen Strom schnell und selektiv entfernt werden kann. Severn Trent entwickelte hierzu die Technologie der Festbettadsorption unter dem Namen Sorb33™ entscheidend weiter (MESSHAM et al. 2001)

Für ein solches Adsorptionsmedium ist eine hohe Adsorptionskapazität erforderlich, gleichzeitig aber auch eine stabile Granulatform, um dem durchfließenden Wasserdruck standzuhalten. Bindemittel können die Oberfläche beeinträchtigen. Lanxess hat nun ein Eisenoxid entwickelt, das diese Anforderungen erfüllt. Es handelt sich hierbei um ein nanopartikuläres Eisenoxidhydroxid der Phase $\alpha\text{-FeOOH}$, welches eine sehr hohe spezifische Oberfläche und eine hohe Adsorptionskapazität besitzt. Gleichzeitig sind die Granulate gegenüber dem Wasserdurchfluss stabil.

Das Produkt ist unter dem Markennamen **Bayoxide® E33** auf den Markt (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH 2005) Die derzeit handelsübliche Lieferform ist ein Granulat in der Korngröße zwischen 0,5 und 2 mm und neuerdings auch eine Pelletvariante mit einer sehr schmalen Korngrößenverteilung.

Ein wichtiger Meilenstein für dessen Einsatz war die Genehmigung bei der Trinkwasserbehörde in England DWI (Drinking Water Inspectorate) und in USA bei der NSF (National Sanitation Foundation). Das Medium wird als stationäre Phase, z.B. in einem Behälter, oder großtechnisch in einem Ad-

sorbertank eingesetzt und vom zu reinigenden Wasser kontinuierlich durchströmt (Abbildung 1).

Eines der wichtigsten Pluspunkte ist die Kooperation mit dem Partner Severn Trent, ein weltweit aktives Wassertechnologieunternehmen. In den englischen Midlands werden seit 2002 sechzehn solcher Adsorberanlagen zur Arsenentfernung aus Grundwasser betrieben. Jeder einzelne Tank fasst bis zu 5 t Bayoxide® E33. Der Betrieb eines solchen Adsorbers wurde in Zusammenarbeit mit Severn Trent über mehrere Jahre entwickelt. Es werden in der Regel mehrere Adsorber parallel betrieben. Die Adsorberbehälter werden über einen Tankwagen mit Bayoxide® E33 befüllt, anschließend von anfallendem Feinanteil rückgespült.

Während des Betriebes wurde nur ein geringer Druckverlust beobachtet.

Für die Performance und die Betriebszeit des Adsorbers sind die Parameter Kontaktzeit, pH-Wert, Fremdionen, Zielgrenzwert entscheidend. Daneben spielen mediumspezifische Eigenschaften wie Korngröße, hydraulisches Verhalten, Druckverlust,

Bettausdehnung und Rückwaschverhalten eine entscheidende Rolle.

Bei den am häufigsten im Grundwasser vorkommenden Konzentrationen von $10\text{-}50\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ führen Kontaktzeiten von 3-5 min zu einer flachen Durchbruchkurve, d. h. am Anfang eine Abreicherung auf Null, mit der Zeit einen langsamen Anstieg des Arsenwertes. Mit zunehmender Zeit des Betriebes, in Einheiten von Bettvolumina, findet man beispielsweise erst nach mehr als einem Jahr den ersten messbaren Arsen-Wert, und die Gesamt-Betriebszeit kann zwei Jahre betragen. Erst dann erreicht man den Grenzwert von $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (siehe Abbildung 2).

Sieht man sich das Produkt Bayoxide® E33 im Elektronenmikroskop an, erkennt man diskrete nadelförmige Nanopartikel der Phase $\alpha\text{-FeOOH}$. Die Kristallite sind einerseits so agglomeriert, dass sie makroskopische stabile Granulate bilden, andererseits bildet sich eine porenreiche Oberfläche.

Die Adsorption des Oxoanions an Goethit folgt einem Zweistufenprozess, der, wie EXAFS-

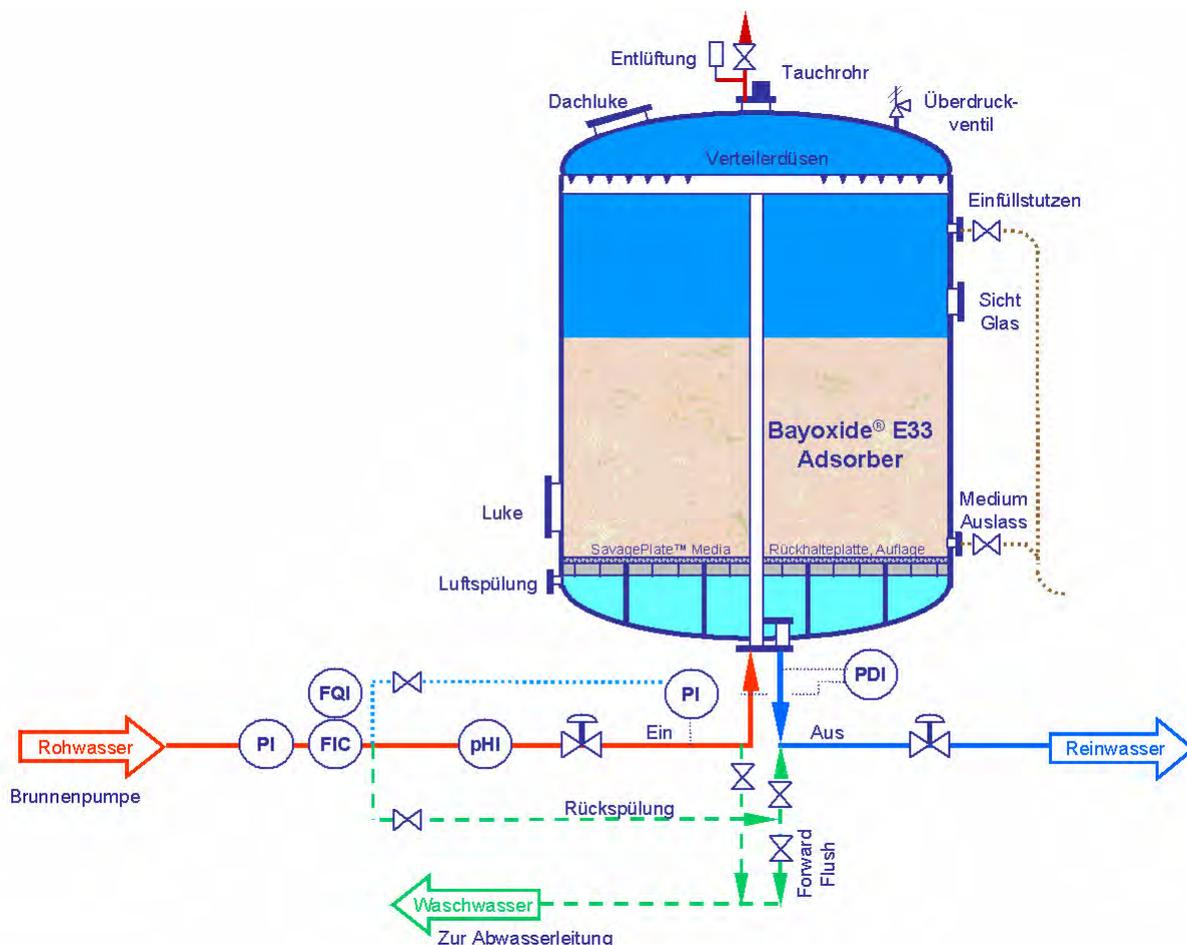


Abb. 1: Schema einer Sorb33™ Adsorberanlage

Untersuchungen zeigen, in einer Bildung eines bidentaten innersphärischen Komplexes auf der Eisenoxid-Oberfläche resultiert.

Der erste Schritt beinhaltet die erste Ligandenaustauschreaktion des wässrigen Oxoanions (H_2AsO_4^-) mit Goethit, es bildet sich ein innersphärischer monodentater Oberflächenkomplex. In der darauffolgenden Ligandenaustauschreaktion (Schritt 2) bildet sich dann der bidentate innersphärische Oberflächenkomplex. Die Oberflächenreaktionen sind von den Ladungsverhältnissen auf der Oxidoberfläche abhängig. Es wird sowohl fünfwertiges als auch dreiwertiges Arsen adsorbiert. Das Arsen bildet eine echte chemische Bindung auf dem Eisenoxidgranulat und wird unter normalen Bedingungen nicht ausgewaschen.

Zahlreiche Arsen-Demonstrationsanlagen der US-EPA (Environmental Protection Agency, USA) arbeiten mit der Sorb33™/ Bayoxide® E33 - Technologie. Ein Grundwasserbrunnen in New Mexico beispielsweise galt aufgrund seiner schwierigen Wasserzusammensetzung als besondere Herausforderung. Das Wasser enthielt neben hohen Arsenkonzentrationen ($49 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) bei hohem pH (9) auch einen hohen Gehalt an Vanadium ($78 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), welches bekanntlich mit Arsen um die Adsorptionsplätze auf dem Eisenoxid konkurriert. Die Behandlung des Grundwassers wurde pH-korrigiert bei pH 6,5 und 3 min Kontaktzeit erfolgreich durchgeführt. Der Arsen-Durchbruch (10

$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) wurde nach 40000 BV bzw. 4 Monaten erreicht. Bei diesem pH-Wert erfolgt ein sehr früher Durchbruch von Vanadium.

Andere Ionen, insbesondere die zum Arsen isostrukturellen Oxoanionen werden in der gleichen Weise adsorbiert wie Arsen. Dabei zeigt sich wie bei Arsen die pH-Abhängigkeit der Adsorption. Beispielsweise werden auch große Mengen an Phosphat adsorbiert. Tritt Phosphat in Gesellschaft mit Arsen auf, verkürzt sich die Laufzeit des Adsorbers. Phosphat bricht eher als Arsenat durch, das Arsenat mit einer deutlich flacheren Durchbruchkurve.

Einen inhibierenden Einfluss auf die Arsenadsorption hat auch die Anwesenheit hoher Mengen an Silicaten im Wasser. Die Störung der Adsorption ist dabei einerseits auf eine Adsorption des Silicats, andererseits auf eine Polymerisation der Kieselsäure auf der Eisenoxid-Oberfläche zurückzuführen (SWEDLUND & WEBSTER 1999).

Auch hohe Konzentrationen von Arsen, wie sie z. B. im Abwasser auftreten, werden von Bayoxide® E33 adsorbiert. So zeigen arsenhaltige Wässer mit $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ bei pH 8,5 erst nach über 50000 BV den Wert von $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Noch höhere Kontaminationen von Arsen wurden an manchen Industriestandorten gefunden. Zahlreiche Grundwässer mit einigen Milligramm Arsen je Liter wurden erfolgreich saniert. Hohe Konzentrationen von Antimon

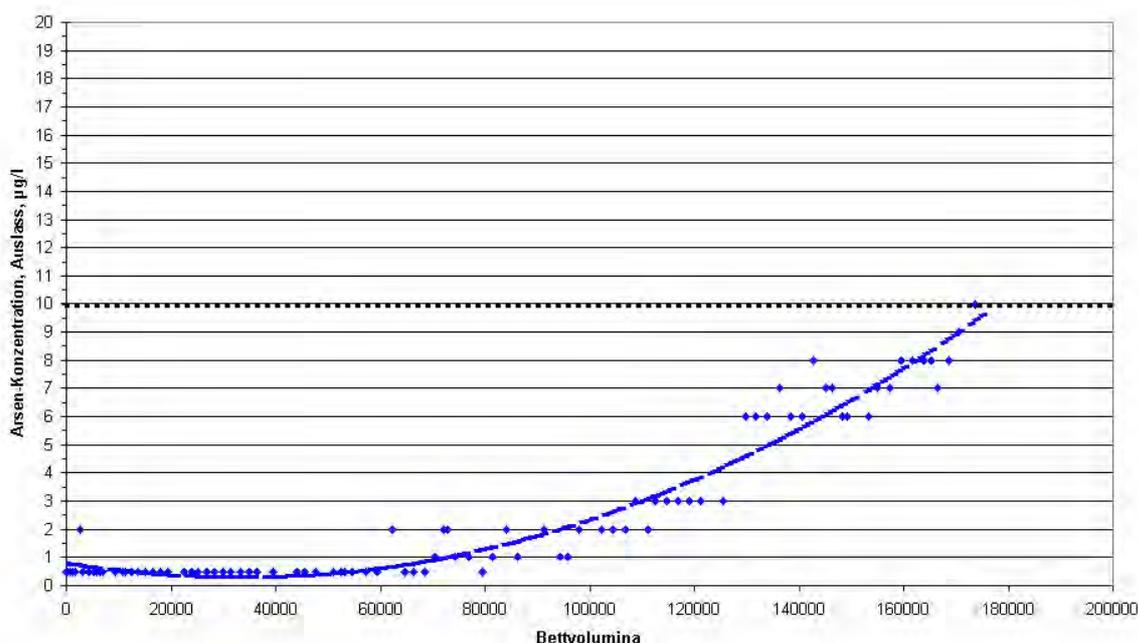


Abb. 2: Durchbruchkurve eines Adsorbers mit Bayoxide® E33

werden in der gleichen Weise adsorbiert.

In zahlreichen Laborversuchen konnte gezeigt werden, dass auch Kationen in Lösung abgereichert werden. Hierbei zeigt sich, dass der pH-Wert wieder eine große Rolle spielt. Cd^{2+} -Ionen werden beispielsweise am effektivsten im neutralen bis leicht alkalischen pH-Wert adsorbiert, ebenso die Kationen Zn^{2+} und Ni^{2+} . Bei hohen Bleikonzentrationen erreicht man bereits bei pH 6,5 eine beachtliche Standzeit.

Derzeit ist ein neues Adsorptionsmedium bei Lanxess in Entwicklung, welches eine deutlich höhere Adsorptionskapazität besitzt als herkömmliches Bayoxide® E33. Gleichzeitig besitzt es eine deutlich verbesserte mechanische Stabilität. Der beim Transport, beim Befüllen und während des Betriebes entstehende Kornabrieb ist deutlich verringert. Eine durch das Eisen hervorgerufene Trübung des Wassers ist auf ein Minimum reduziert.

2 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass mit dem Granulat Bayoxide® E33, das aus Eisenoxid besteht, Arsen aus Trinkwasser äußerst wirksam entfernt und somit den neuen EU-Grenzwert sicher eingehalten werden kann.

Dank unserer Partnerschaft mit Severn Trent kann die Arsenentfernung in vielen Ländern der Welt sichergestellt werden.

Derzeit sind kleine Anlagen für den Haushalt und für Länder der Dritten Welt in Entwicklung.

Eine neue Produktgeneration wurde entwickelt, mit der man extrem hohe Konzentrationen von Arsen und Phosphat aber auch zahlreiche Schwermetalle entfernen kann.

Ein Netzwerk wird derzeit aufgebaut, um kontaminierte Abwässer zu behandeln.

3 Literatur

HILDEBRANDT U., HÖLZEL G. (1997): Wasser, Abwasser, **4**: 190—198.

CHAPPELL, W.R., ABERNATHY C.O., CALDERON R.L. (1999): Arsenic Exposure and Health Effects. Elsevier.

RICHTLINIE 98/83/EG vom 03.11.1998 des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch; Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften vom 05.12. **1998**, L330/32-54.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO, 2001): United Nations Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water, Geneva.

MESSHAM G., SCHLEGEL A., SELVIN N., SIMMS J. (2001): Proc. II: IWA World Water Congress 2001, Berlin.

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (2005): Bayoxide® E33, Firmeninformation.

SWEDLUND P.J., WEBSTER J.G. (1999): Wat. Res., **33**: 3413.