

Für Mensch & Umwelt

Umwelt   
Bundesamt

WaBoLu-Tage

# Chrom im Trinkwasser

Vorkommen und Aufbereitung

WaBoLu  
Wasser Boden Luft

Daniel Mahringer  
Fachgebiet II 3.3/ Trinkwasserressourcen  
und Wasseraufbereitung

## Gliederung

### **VORKOMMEN**

- UBA-LÄNDERABFRAGE
- VERGLEICH MIT DATEN DES DVGW
- VERGLEICH MIT DATEN DES BGR

### **AUFBEREITUNG**

- RUTSCHT CHROM DURCH ODER ENTSTEHT NEUES?
- MÖGLICHKEITEN ZUR AUFBEREITUNG
  - Negativ
  - Positiv
- BMG-PROJEKT AM UBA ZUR BIOL. ENTEISENUNG UND ENTMANGANUNG

## Teil I

### Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Trinkwasser-Installation in der Regel nicht mehr erhöht

Laufende Nummer	Parameter	Grenzwert* mg/l	Bemerkungen
4	Bromat	0,010	
5	Chrom	0,050	<b>Gesamtes Chrom Cr(III) + Cr(VI)</b>
6	Cyanid	0.050	

Toxikologische abgeleitetes Schutzniveau:  $10^{-6}$  Krebsfälle pro 70 Jahre

→ 1 zusätzlicher Krebsfall pro Jahr in Deutschland

Internationale Beispiele (MCL):

USA: Gesamtchrom 100 µg/L

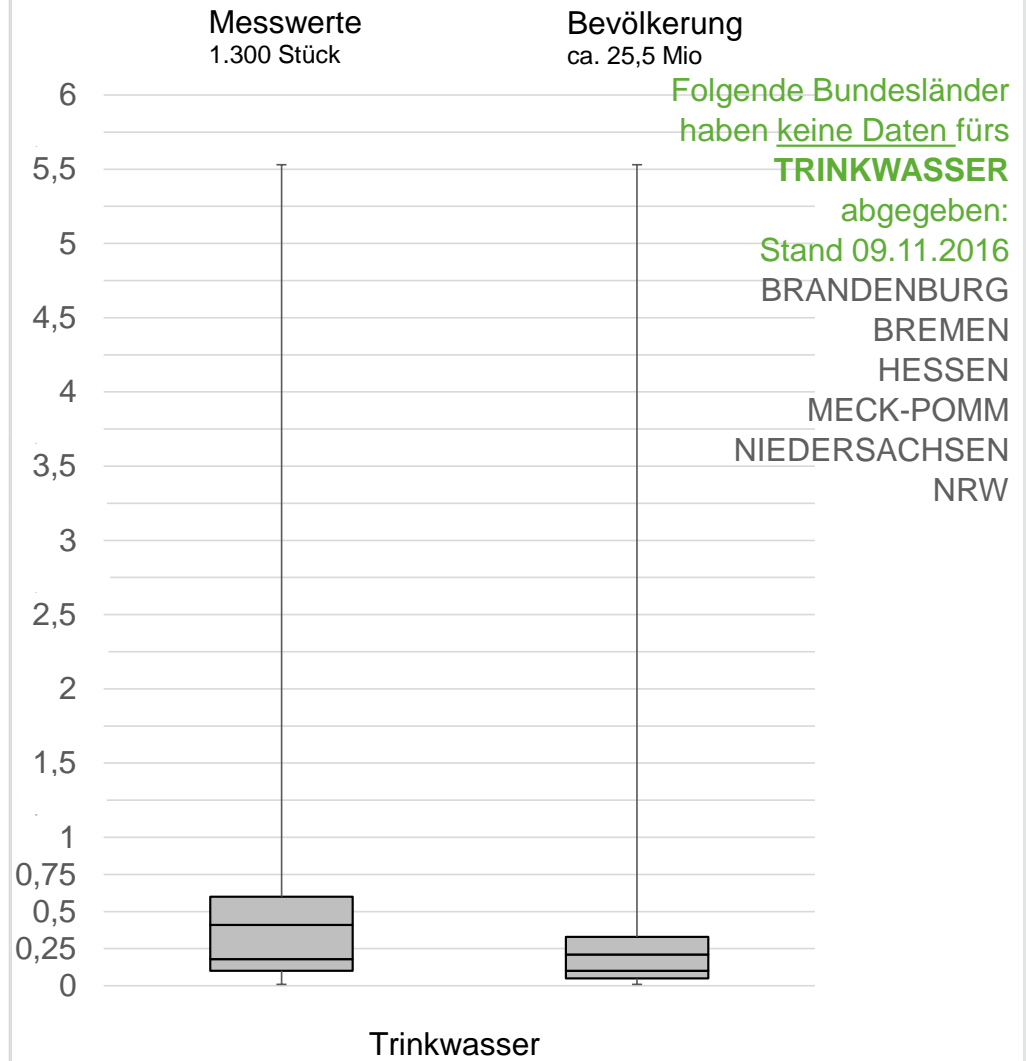
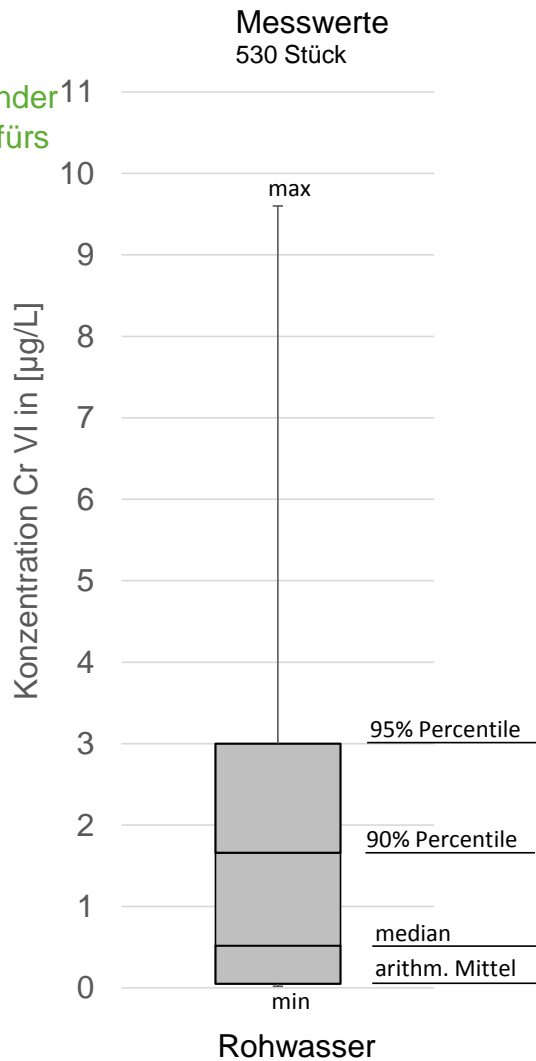
Kalifornien: Cr(VI) 10 µg/L & Cr<sub>ges</sub> 50 µg/L (Leitwert bei 20 ng/L)

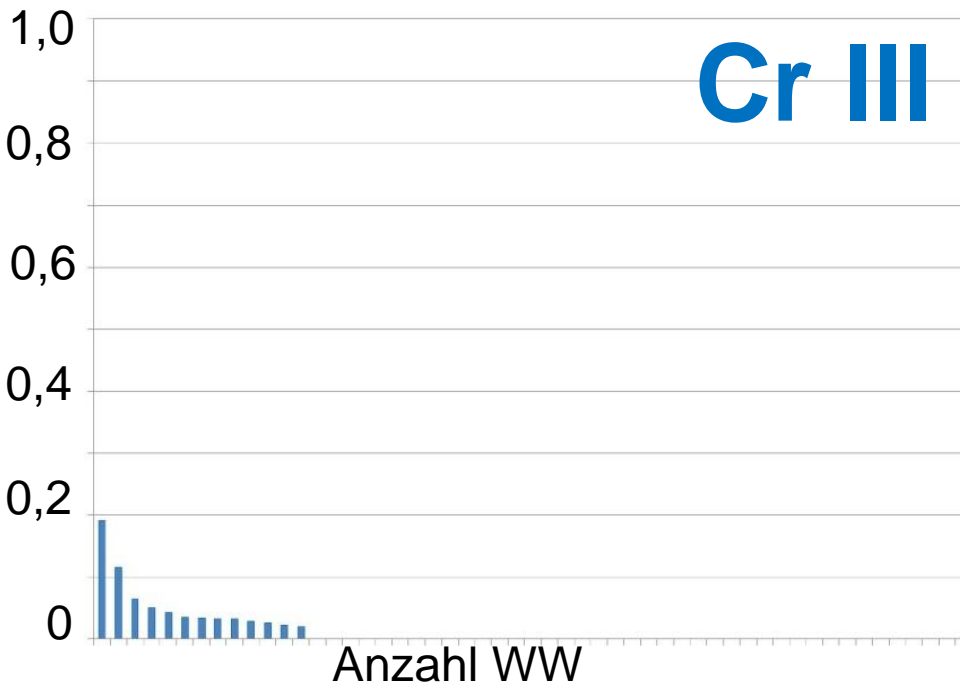
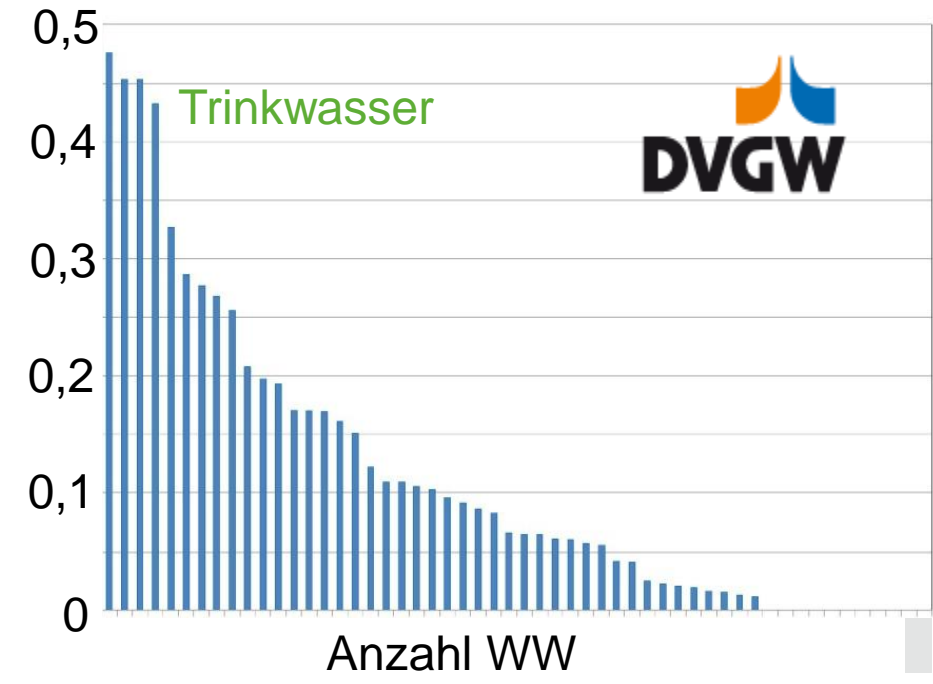
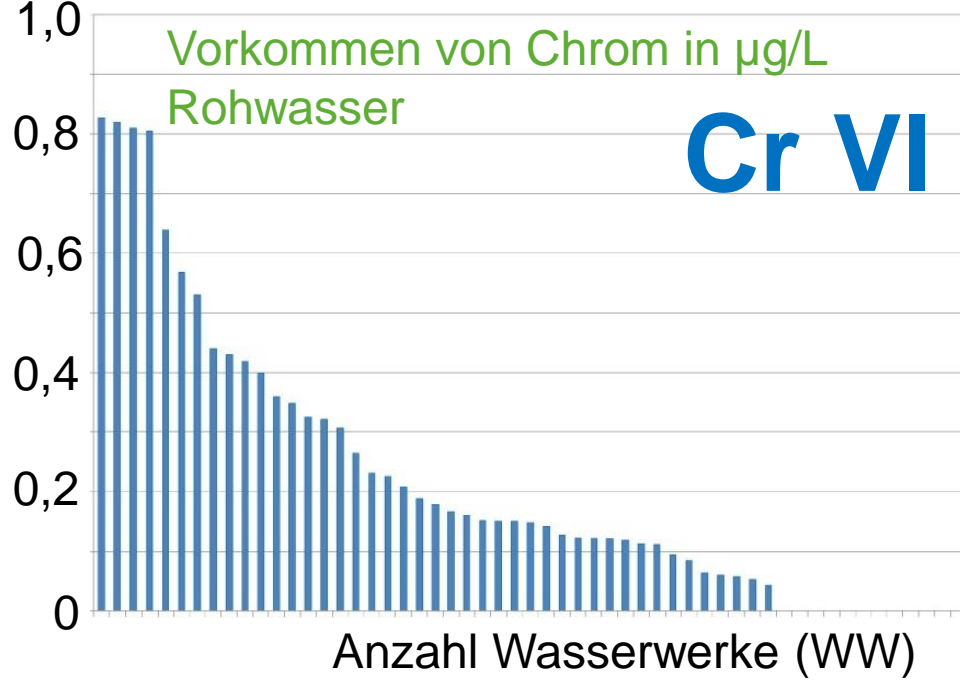
Kanada: Gesamtchrom 50 → 100 µg/L

# Vorkommen in Deutschland (nicht repräsentativ)

Folgende Bundesländer<sup>11</sup> haben keine Daten fürs ROHWASSER abgegeben:

- BRANDENBURG
- BREMEN
- MECK-POMM
- NIEDERSACHSEN
- RHEINL.-PFALZ







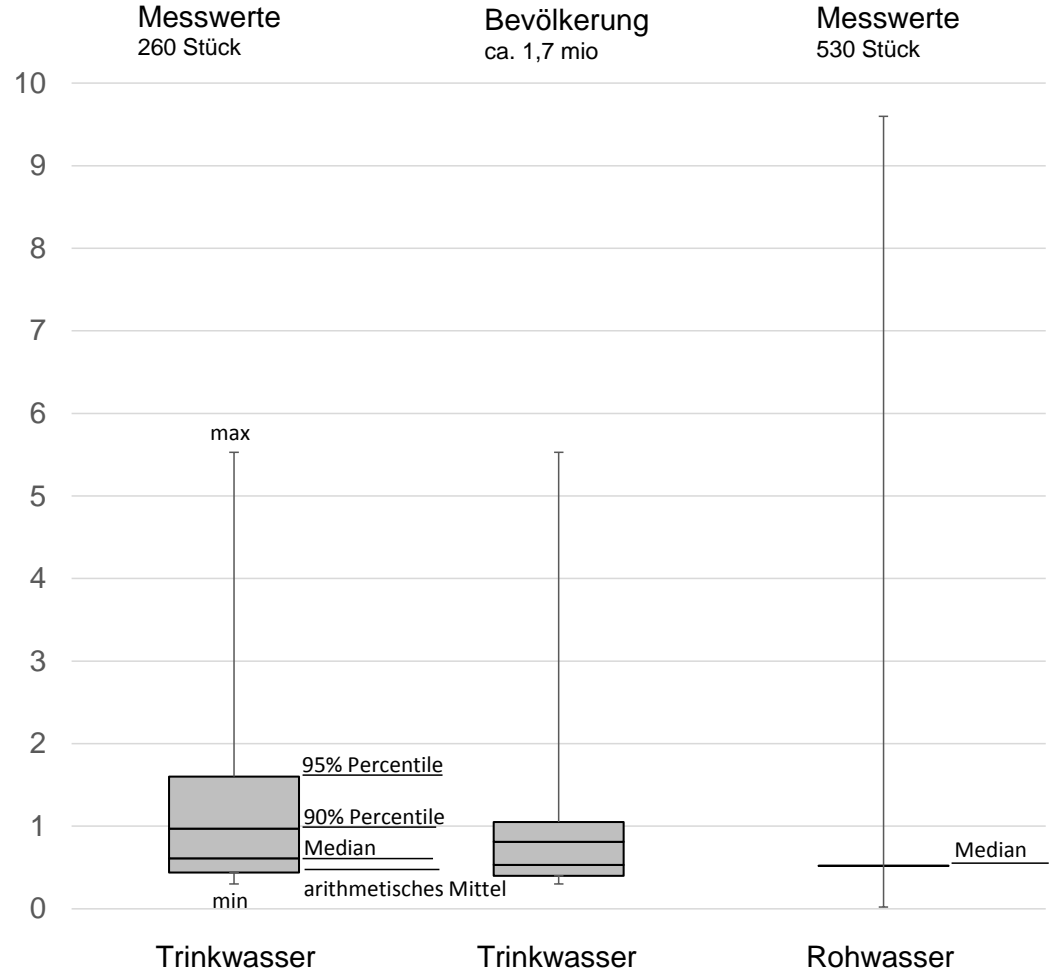
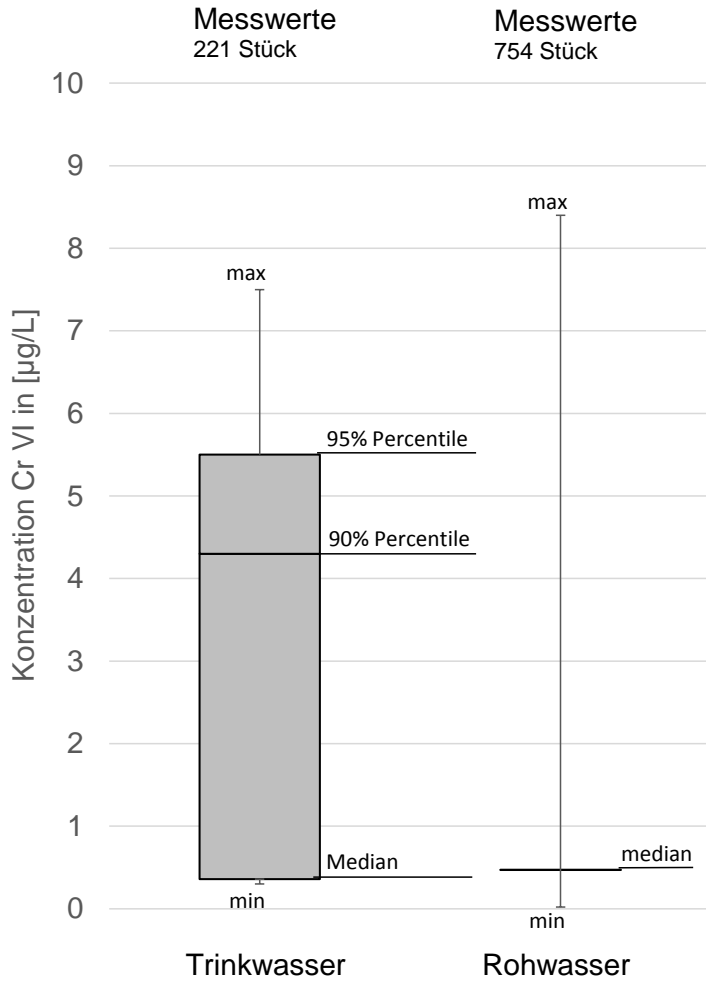
Daten über > 0,3 µg/L

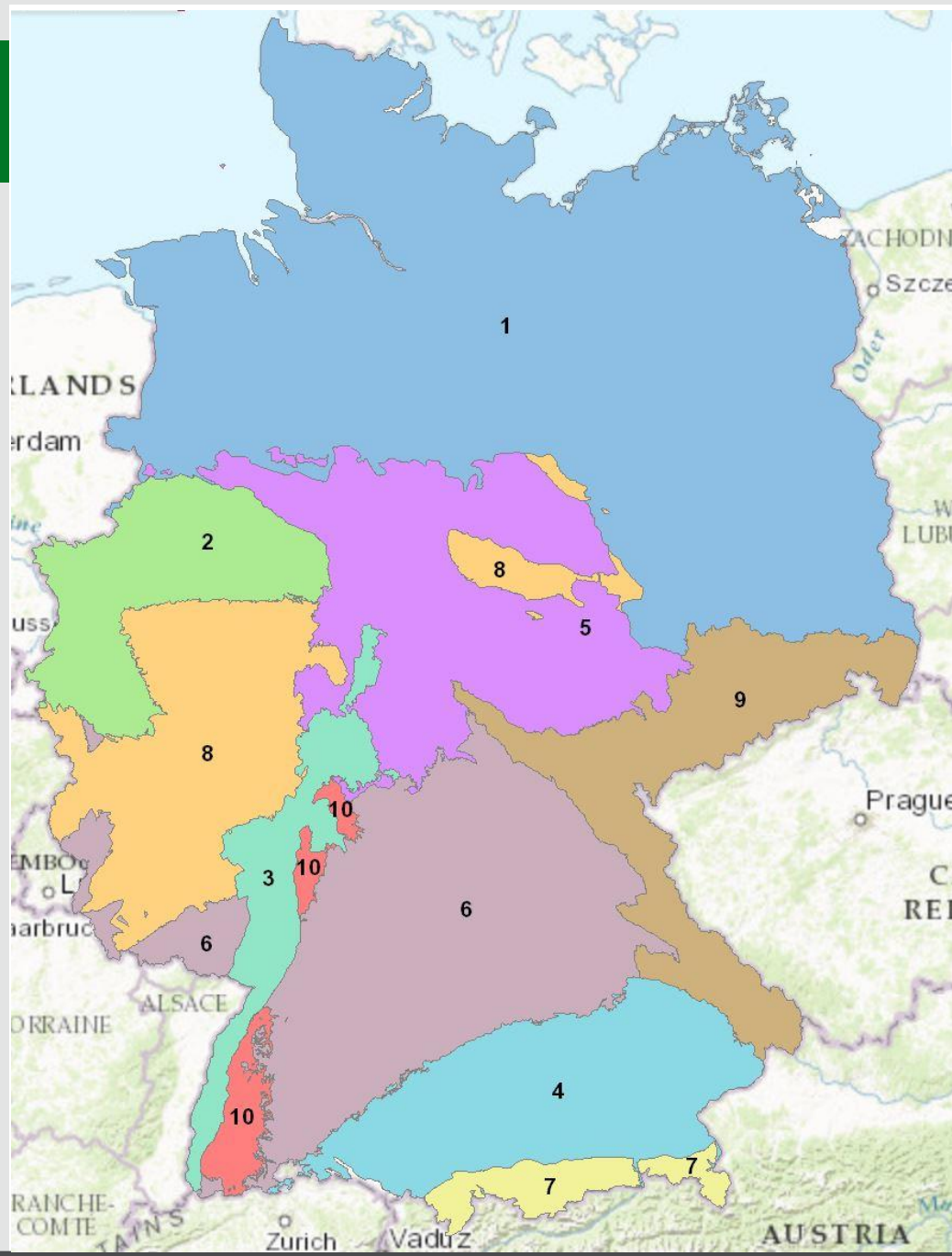
Stand 2015



Daten über > 0,3 µg/L

Stand 2016/ Länderabfrage





## Legende

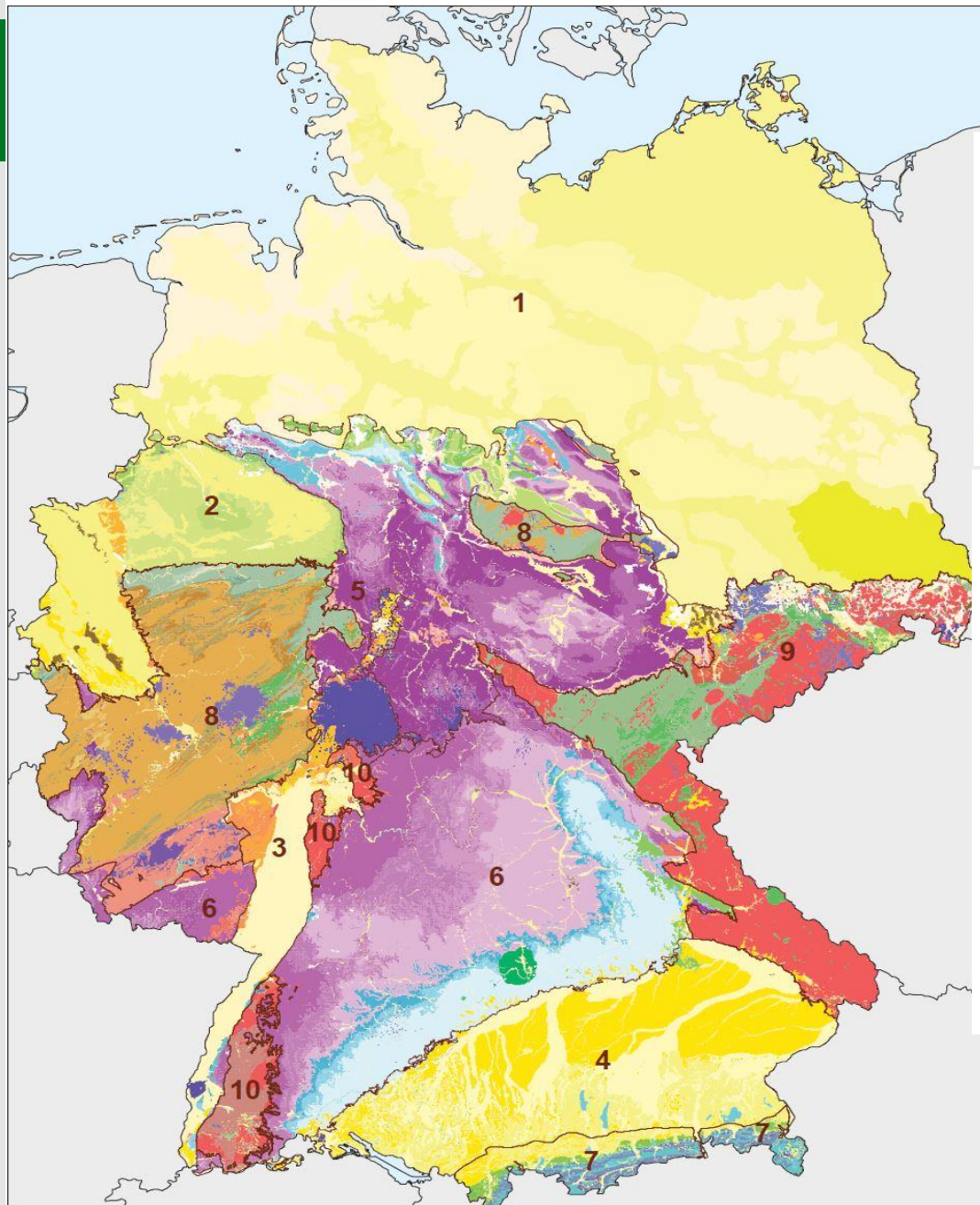
### Hydrogeologische Raumgliederung von Deutschland (HYRAUM)

#### Hydrogeologische Großräume

- 1 Nord- und mitteldeutsches Lockergesteinsgebiet
- 2 Rheinisch-Westfälisches Tiefland
- 3 Oberrheingraben mit Mainzer Becken und nordhessischem Tertiär
- 4 Alpenvorland
- 5 Mitteldeutsches Bruchschollenland
- 6 West- und süddeutsches Schichtstufen- und Bruchschollenland
- 7 Alpen
- 8 West- und mitteldeutsches Grundgebirge
- 9 Südostdeutsches Grundgebirge
- 10 Südwestdeutsches Grundgebirge

QUELLE: HYRAUM, © BGR UND SDR 2014  
 WWW.GEOVIEWER.BGR.DE

# Deutschlands Hydrogeochemie

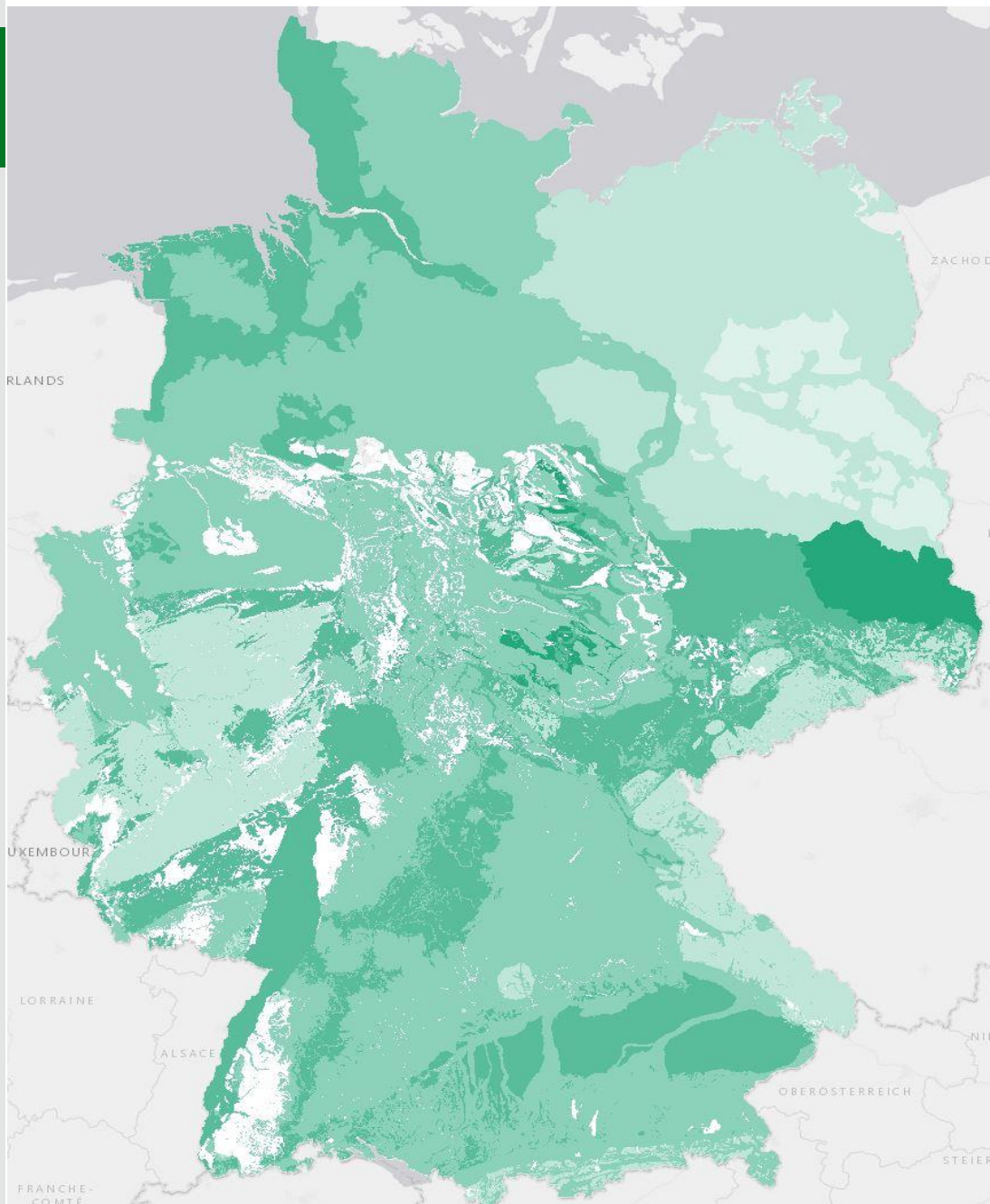
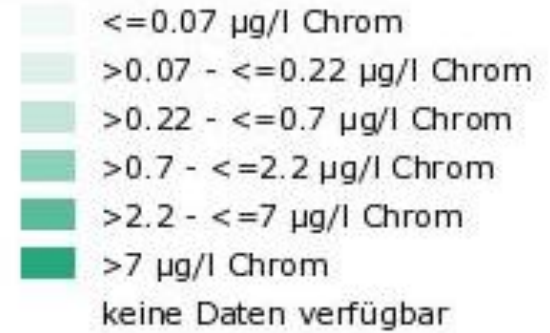


- quartäre Sande und Schluffe
- quartäre Karbonate
- quartäre Kiese und Sande, vorwiegend karbonatisch
- quartäre Kiese und Sande, vorwiegend silikatisch/karbonatisch
- quartäre Kiese und Sande, vorwiegend silikatisch
- quartäre Becken- und Moränenablagerungen
- Vorlandmolasse, seicht
- Jura undifferenziert
- Malm, vorwiegend silikatisch/karbonatisch
- Malm, vorwiegend sulfatisch
- Dogger
- Lias
- Trias
- Keuper, sulfatisch
- Keuper, klastisch
- Mittlerer Muschelkalk, salinar
- Muschelkalk, karbonatisch-klastisch
- Buntsandstein, tonig-salinar
- Buntsandstein
- tertiäre Vulkanite

QUELLE: HÜK200 HGW, © BGR UND SDR 2014  
WWW.GEOVIEWER.BGR.DE

## Konzentration im Grundwasser

Chrom (Cr), 90 Perzentil

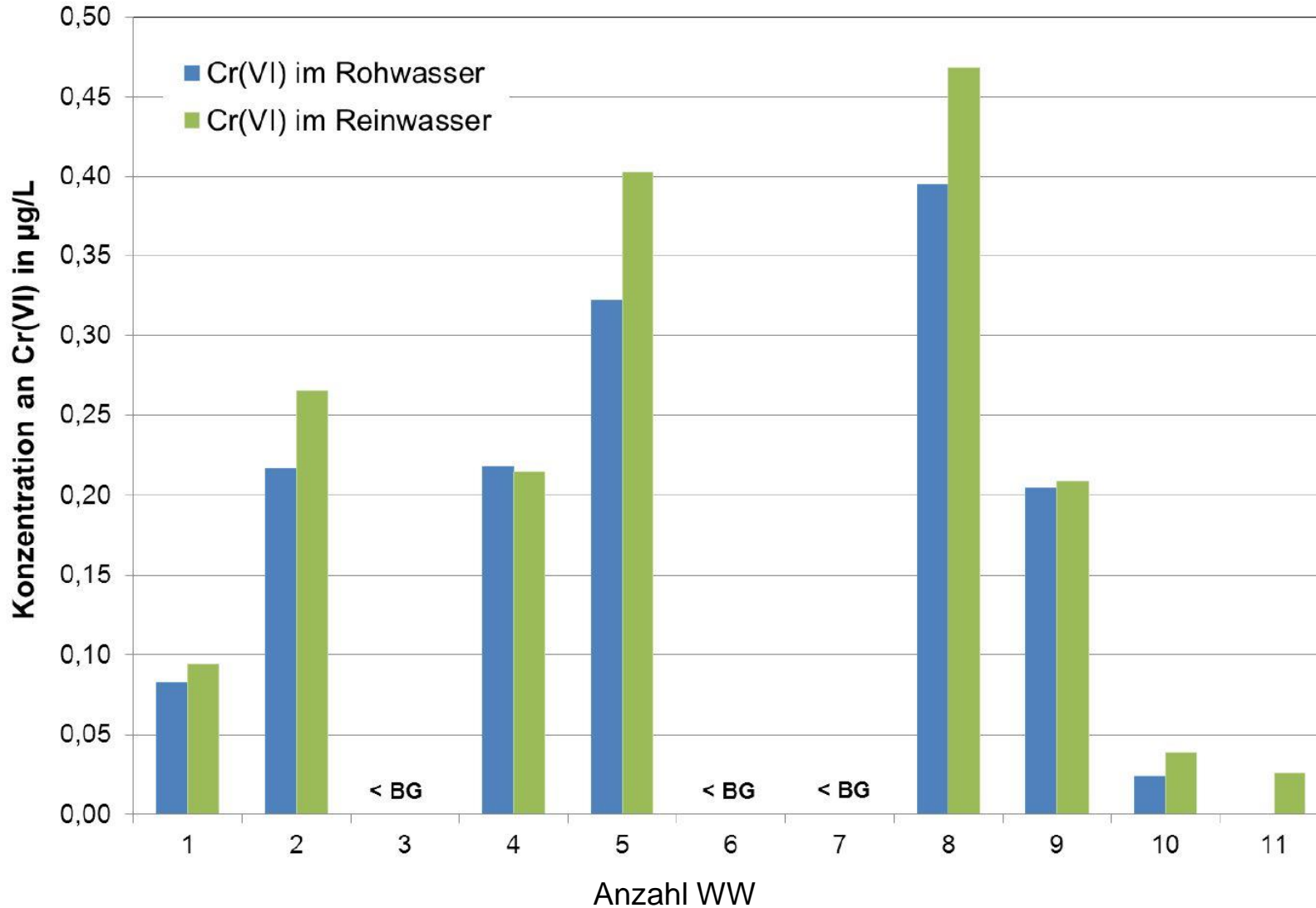


QUELLE: HÜK200 HGW, © BGR UND SDR 2014  
WWW.GEOVIEWER.BGR.DE

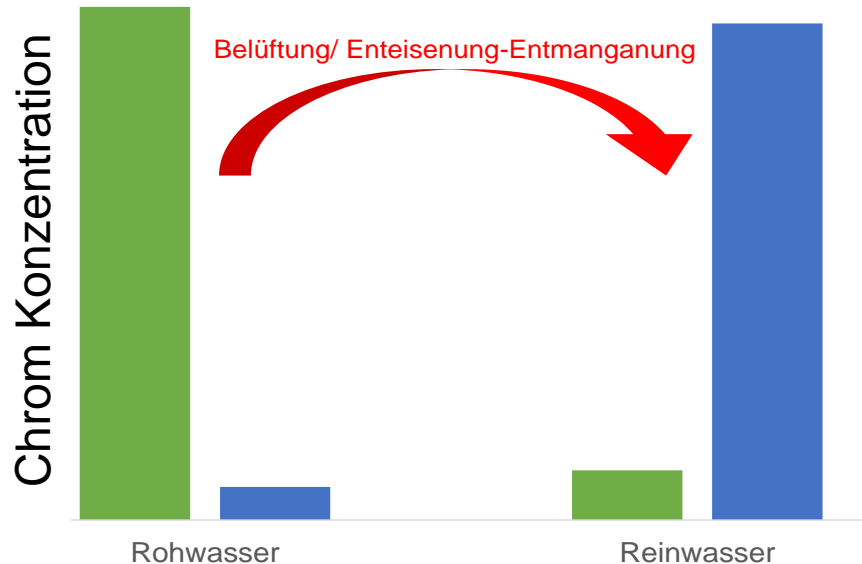
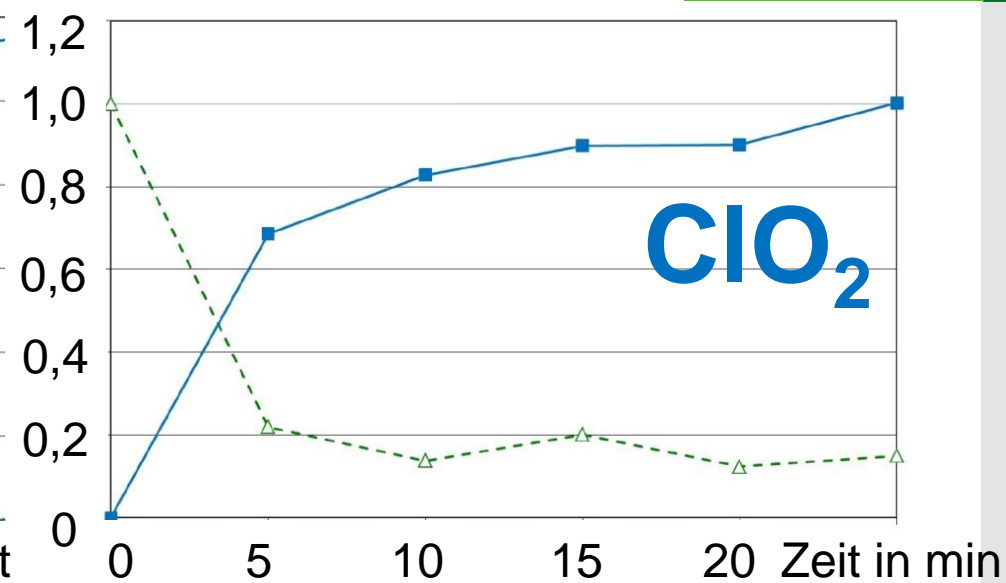
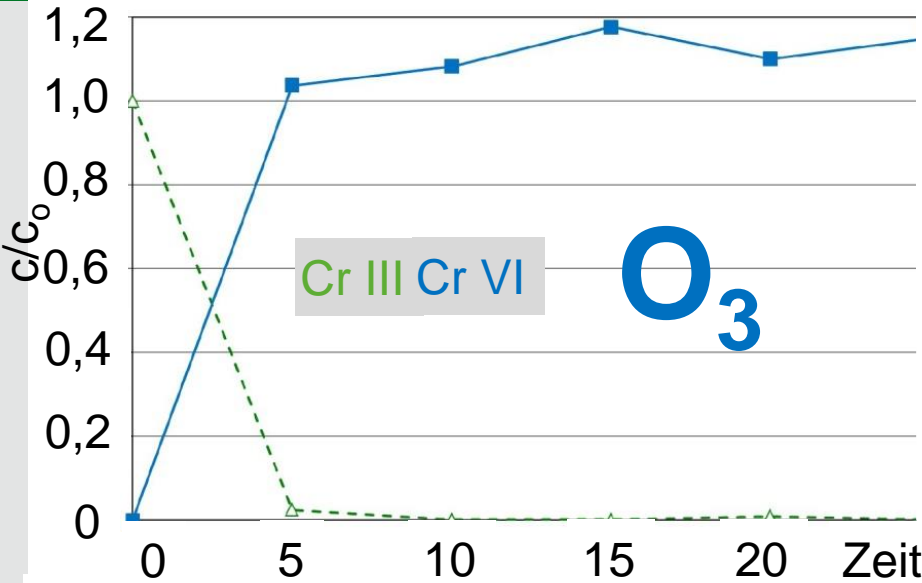
## Take-Home Messages Vorkommen

1. Chromat Konzentration übersteigt 0,3 µg/l in zahlreichen Region
2. Süddeutschland ist davon mehr betroffen
3. Übereinstimmung der Datensätze (DVGW und UBA) zu Rohwasser
  - 25 % der Daten über 0,3 %
  - Maximalwerten von ~ 9 µg/l
4. Geringere Übereinstimmung der Datensätze zu Trinkwasser
  - zwischen 12 und 25 % über 0,3 µg/l
  - Maximalwerte zw. 5,5 und 7,5 µg/l
5. Geologie lässt Rückschlüsse auf das Vorkommen zu
  - Basalt/ Gabbro als magmatitisches Ausgangsgestein enthält Chrom
  - Auch Sedimentgesteine enthalten Chrom
    - unterschiedliche Anreicherung in der Hydrogeochemie denkbar
    - Verlagerung und Verwitterung chromhaltigen Ausgangsgestein
    - chemische Prozesse durch Auslaugung und Ausfällung denkbar

## Aufbereitung: Rutscht Cr(VI) durch oder entsteht neues?



## Oxidation und Desinfektion Chrom III → VI



### REAKTIONSBEDINGUNGEN:

Matrix: Grundwasser

pH: neutral

[Cr(III)]<sub>0</sub> = 1 µg/l

Verwendung gängiger Dosen:

- O<sub>3</sub>: 0,5 mg/l (zulässige Zugabe: 10 mg/l)
- HOCl: 1 mg/l (zulässige Zugabe: 1,2 mg/l)
- ClO<sub>2</sub>: 0,25 mg/l (zulässige Zugabe: 0,4 mg/l)

Redox-Potential E<sub>0</sub> (Volt)  
2,07

1,48

1,19

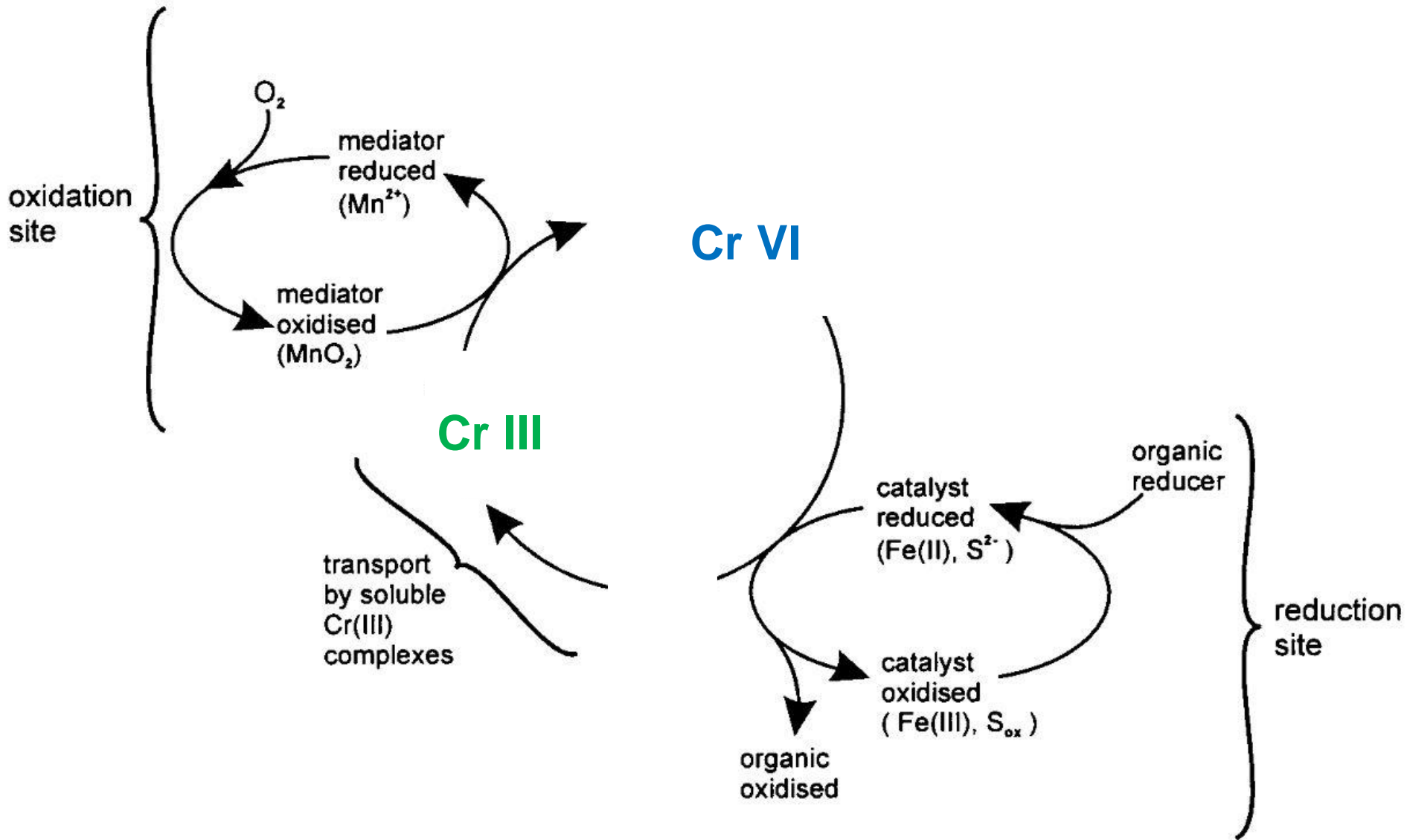
FRAGE: Was passiert bei der Vollbelüftung?

- O<sub>2</sub>: 10 mg/l 1,2
- Cr VI: 0-10 µg/l 1,5

# Verunreinigung der Aufbereitungsstoffe gemäß §-11 und DIN für Chrom<sub>ges</sub>

Aufbereitungsstoff	Verwendungszweck	Zulässige Zugabe gemäß §-11-Liste	Reinheitsanforderung gemäß DIN in [mg/kg]	rechn. max. Konzentrationserhöhung in [µg/L]
Aluminium-Salze	Flockung, Fällung	9 mg/L Al	30	0,27
Eisens(III)-Salze	Flockung, Fällung	6 mg/L Fe	100	0,6
Calciumchlorid	Einstellung des Calciumgehaltes	200 mg/L	5	1,0
Calciumhydroxid	Einstellung des pH-Wertes, des Salzgehaltes, des Calciumgehaltes, der Säurekapazität	100 mg/L	20	2,0
Calciumoxid		100 mg/L	20	2,0
Kaliumpermanganat	Oxidation	10 mg/L	50	0,5
Natriumcarbonat	Einstellung des pH-Wertes, des Salzgehaltes, der Säurekapazität Regeneration von Sorbentien	250 mg/L	2	0,5
Salzsäure		250 mg/L	3	0,75
Schwefelsäure		240 mg/L	4	1,0
Calciumcarbonat Dolomit	Filtermaterial, Entfernung von Partikeln	100 mg/L CaCO <sub>3</sub>	10	1,0 1,5

## Der Chromkreislauf



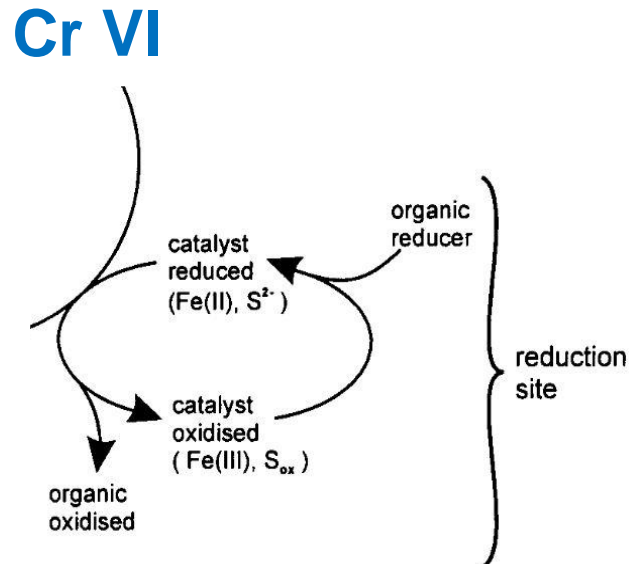
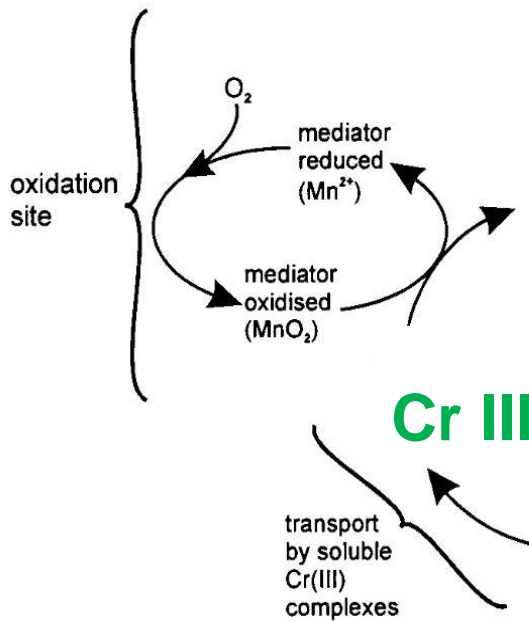
## Der Chromkreislauf

Korrelationen im Untergrund:

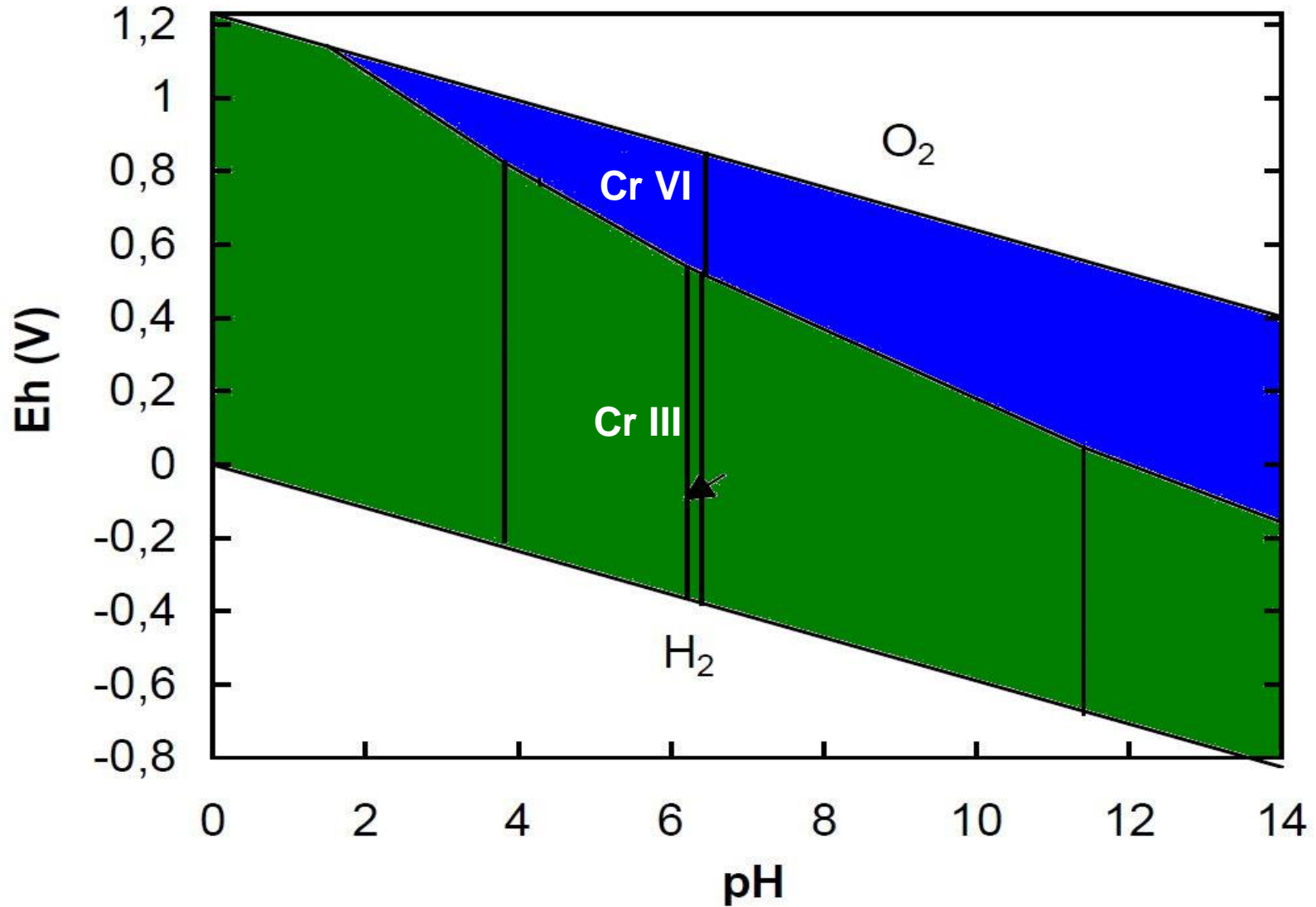
- $\text{Fe} > 1 \text{ mg/L} \rightarrow \text{Cr}_{\text{ges}} \leq 0,5 \text{ } \mu\text{g/L} \text{ \& } \text{Cr(VI)} \leq 0,2 \text{ } \mu\text{g/L}$
- $\text{O}_2 \text{ oder } \text{NO}_3^- > 1 \text{ mg/L} \rightarrow \text{Cr(VI)}$
- $\text{Redox-Potential} > 100 \text{ mV} \rightarrow \text{Cr(VI)}$
- $\uparrow \text{pH} \rightarrow \downarrow \text{Chrom}$

Löslichkeit  $\text{Cr(III)} \ll \text{Cr(VI)}$

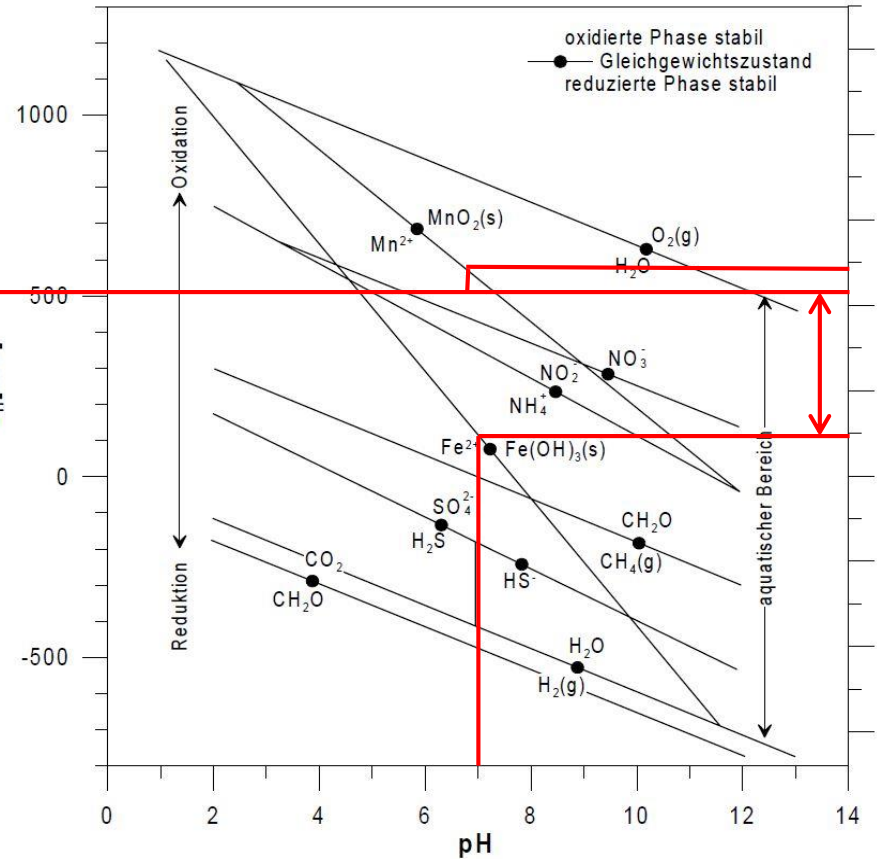
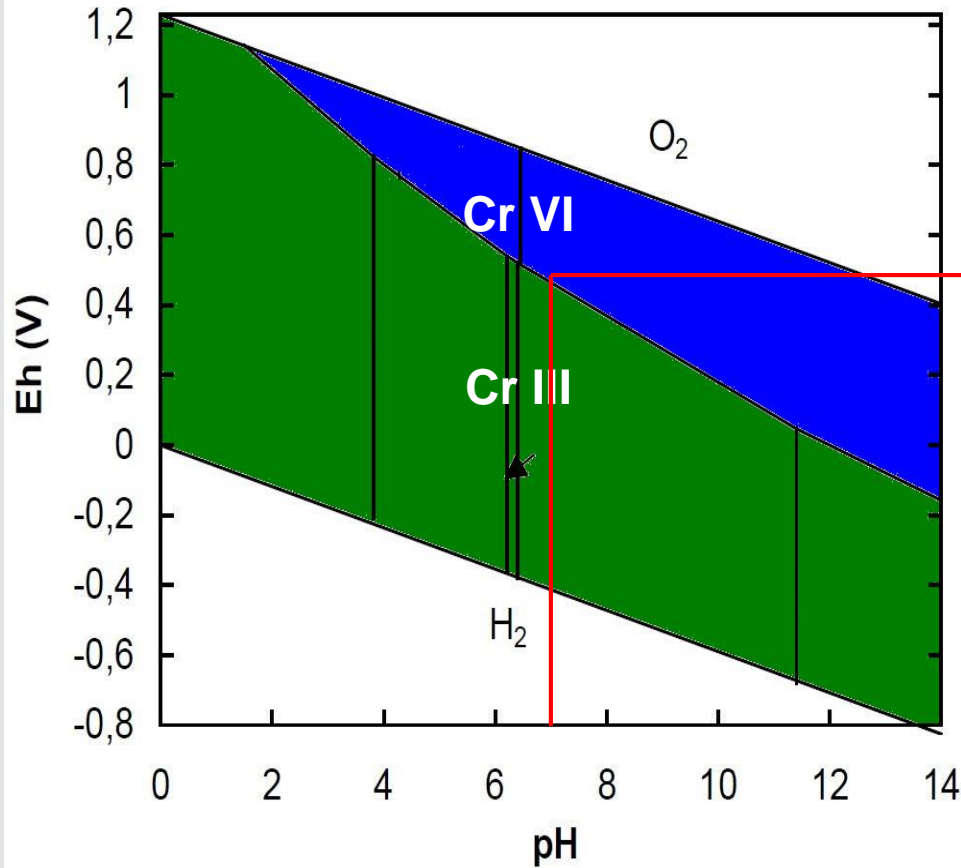
- $\text{Cr(III)}$  als  $\text{Cr}^{3+}$  kationisch gut adsorbierbar an NOM
- $\text{Cr(VI)}$  als Chromat anionisch mobiler



## Stabilitätsdiagramm



# Stabilitätsdiagramm



## Reduktive Flockungsfiltration (künstliche Enteisung)

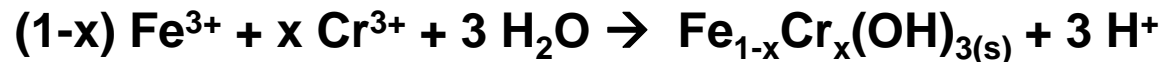
### Aufbereitungsstoff gemäß §-11-Liste:

Teil I a: Aufbereitungsstoffe, die als Lösungen oder als Gase eingesetzt werden; Stand Oktober 2015								
Lfd. Nr.	Stoffname	CAS-Nummer	EINECS-Nummer	Verwendungszweck	Reinheitsanforderungen	Zulässige Zugabe	Höchstkonzentration nach Abschluss der Aufbereitung <sup>2</sup>	Zu beachtende Reaktionsprodukte
12	Eisen(II)-sulfat <sup>4</sup>	7720-78-7 7782-63-0	231-753-5	Flockung, Fällung	DIN EN 889 Tab. 1 Qualität 1 und Tab. 2 Typ 1	6 mg/L Fe	Technisch unvermeidbare und technologisch unwirksame Anteile	–

#### 1. Schritt - Reduktion:



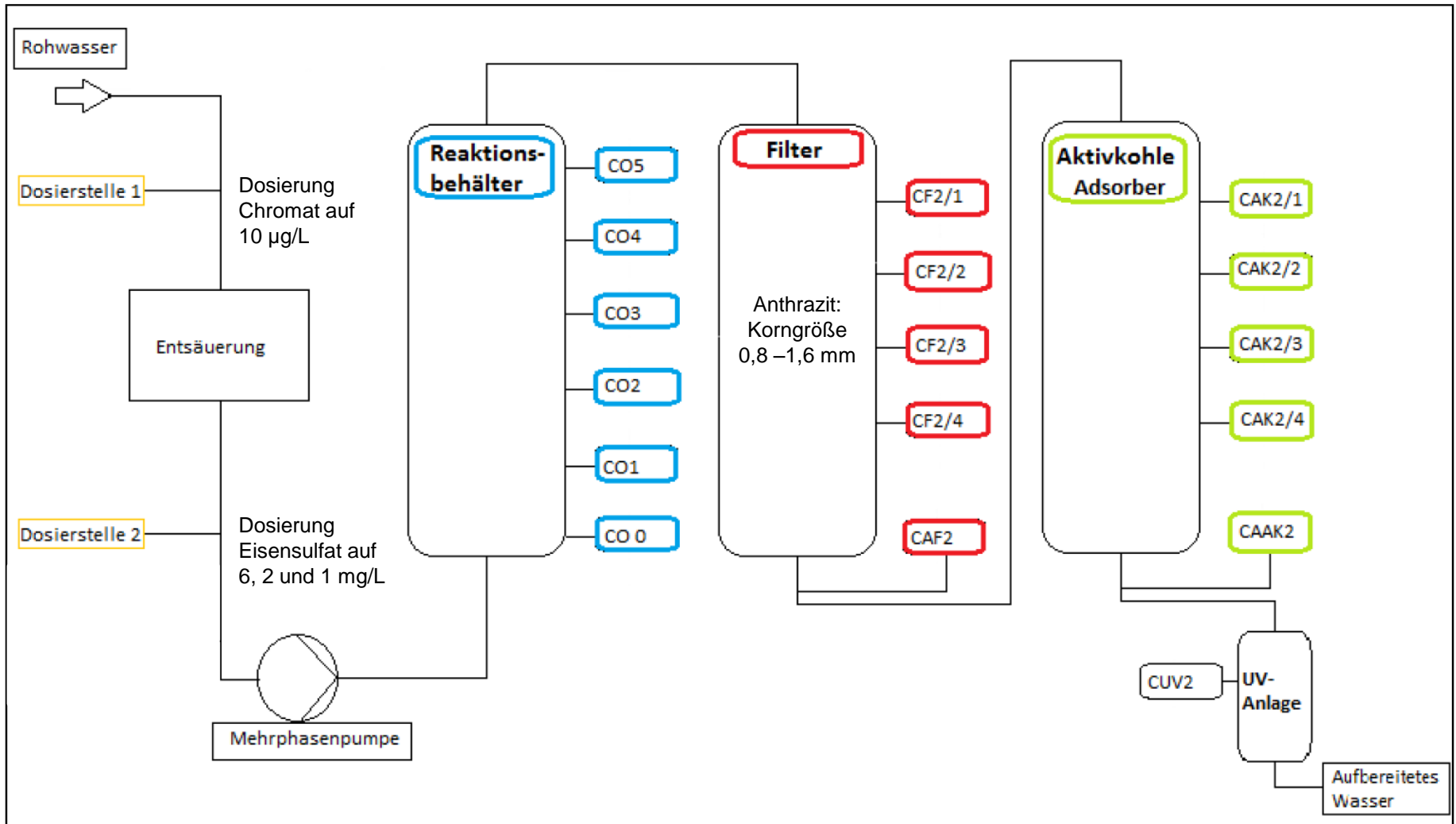
#### 2. Schritt - Flockung



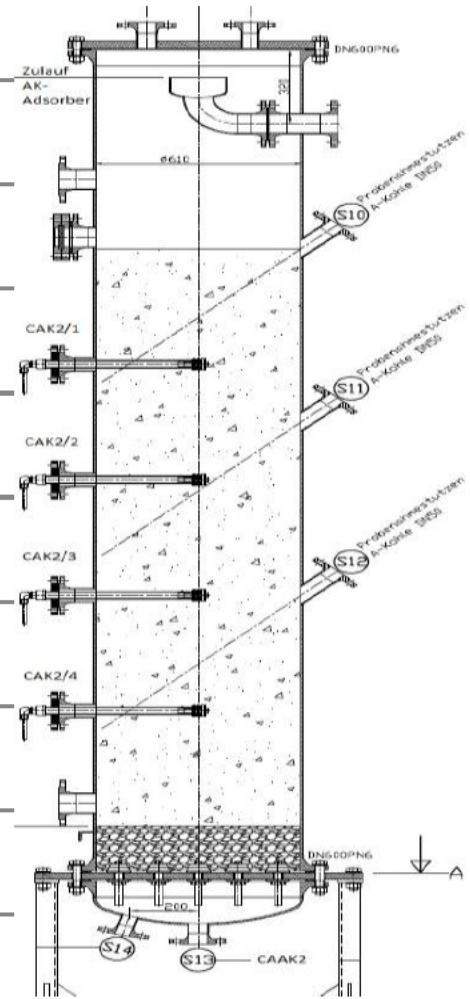
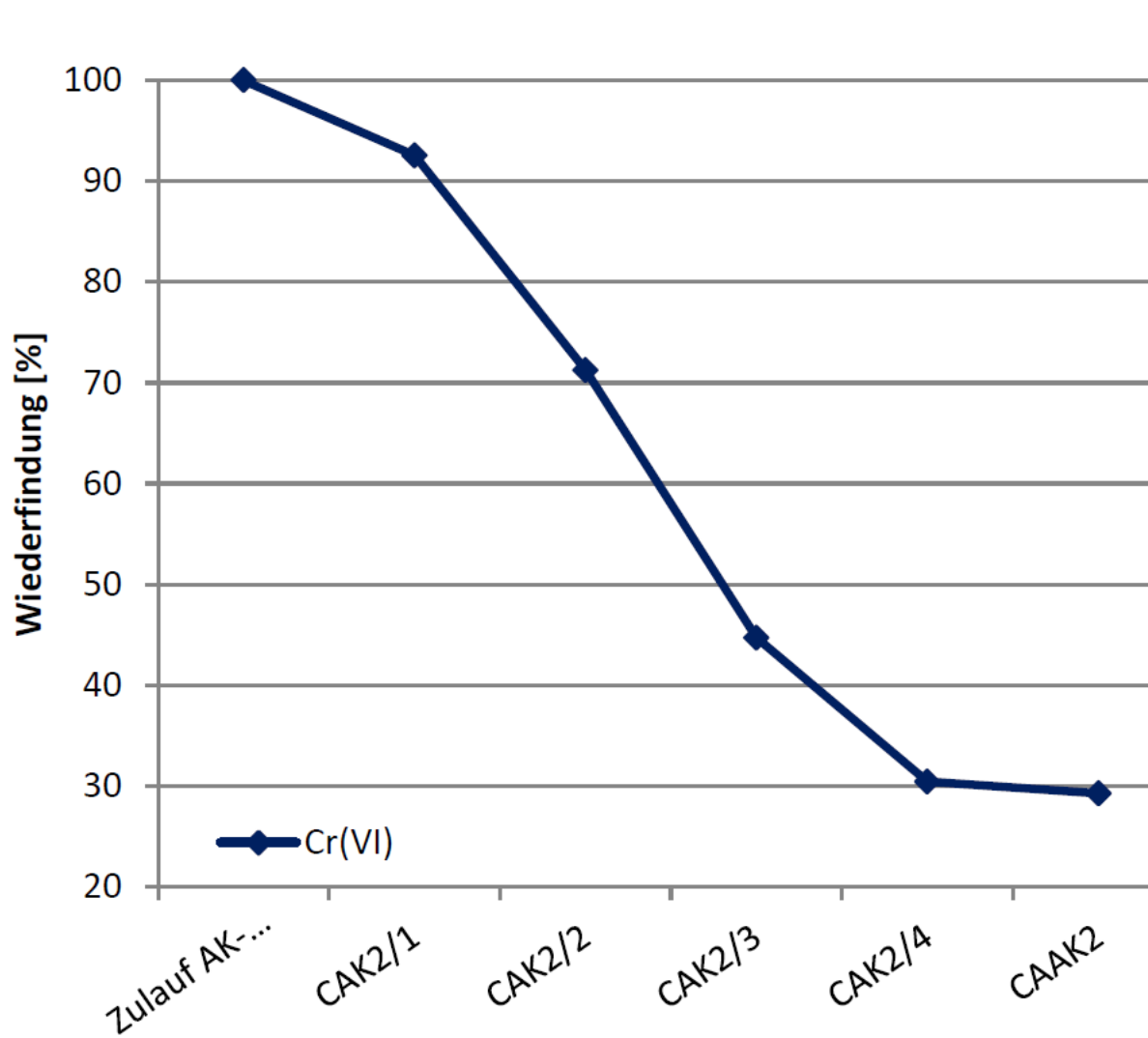
#### 3. Schritt - Filtration

#### Abtrennung

## Reduktive Flockungsfiltration (künstliche Enteisung) bei verschiedenen Konzentrationen für Cr und Fe

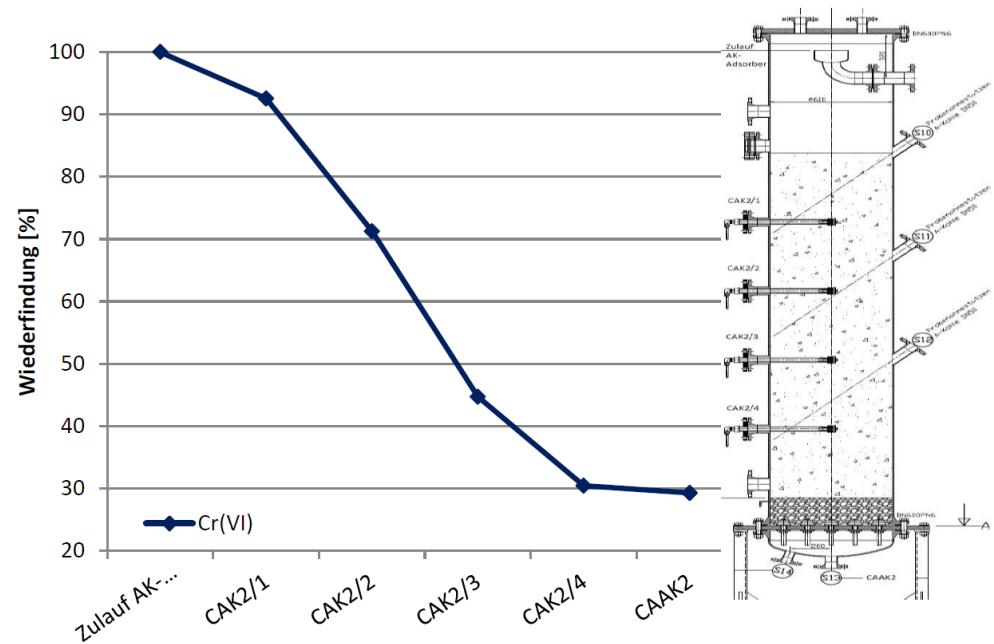


## Adsorption

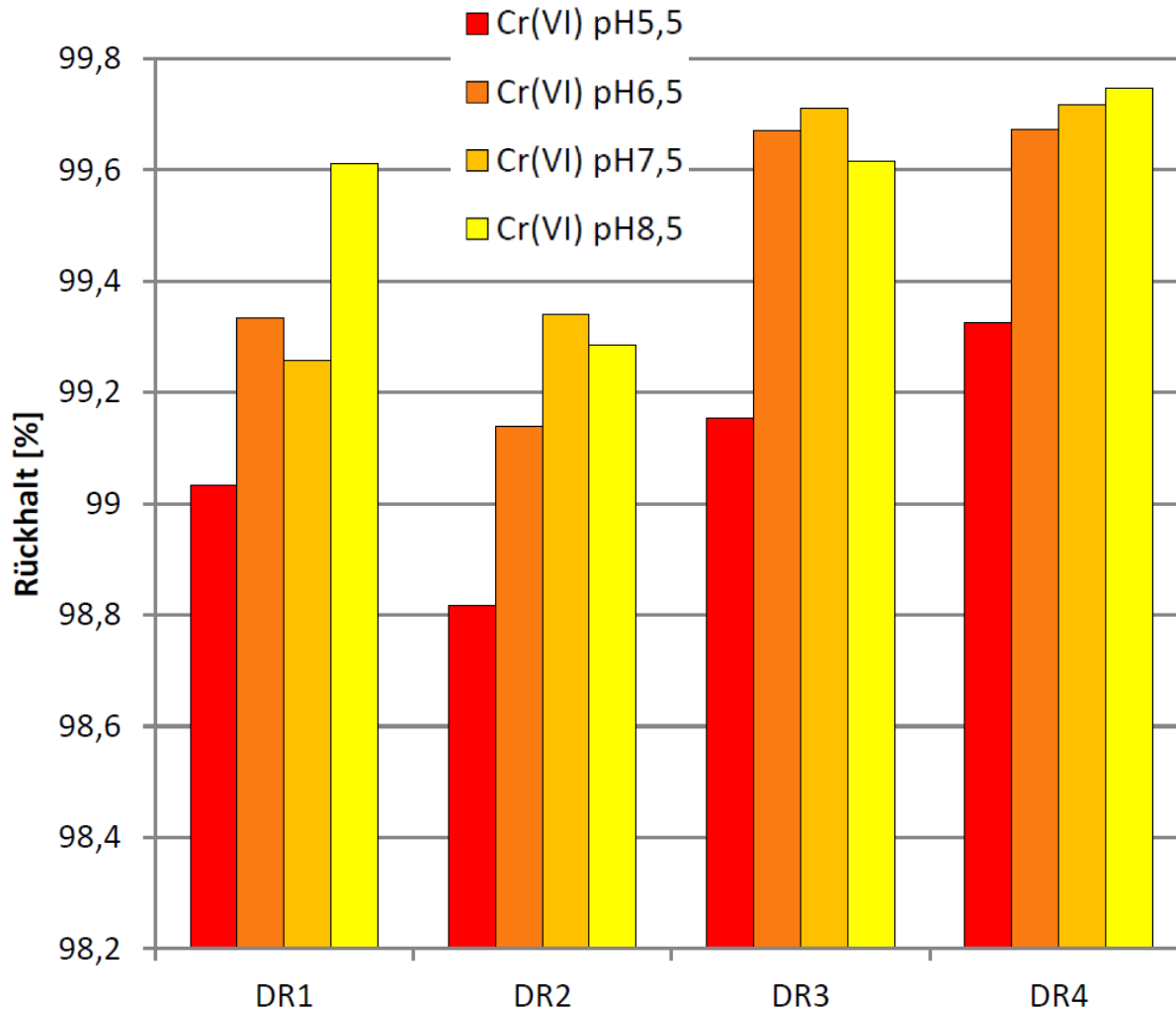


## Adsorption

- Eliminierung von ca. 70 % bei 10 und 1 µg/L Cr(VI) bei pH 7,5
- Durchbruch startet bei einer Beladung 20 µg/g AK
- 50 % Durchbruch bei Beladung 40 µg/g AK
- Maximale Beladung 10 g Cr(VI)/kg AK



## Membranverfahren (Niederdruckumkehrosmose (LPRO))



### Betriebsbedingungen:

- 8 Elemente in Reihenschaltung
- Rückführung des Konzentrats
- Antiscalant DTPMP
- Volumenstrom: 1,7 m<sup>3</sup>/h
- Ausbeute: 83 %
- Betriebsdruck: 6,7 bar
- pH: 7,4

### Ergebnisse:

- Rückhalt ca. 99 % → sehr gut
- Rückhalt pH abhängig  
→ speziesabhängig

# Die Biologische Enteisenung und Entmanganung

## Das Verfahren des Wasserwerks in Marienfelde

### FORSCHUNGSFRAGEN

#### Chemisch positiv:

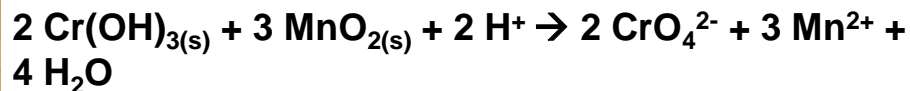
- Naturnahes Verfahren bei dem weniger Sauerstoff eingesetzt wird als bei der Vollbelüftung
- **Verhinderung Cr III → Cr VI?**
- Wirkt Cr VI im Überstau als Oxidationsmittel?



- Tiefenfiltration Chromhydroxid

#### Chemisch negativ:

- Wirkt Cr III als Reduktionsmittel für Mangan?  
 $\text{Cr III} + \text{Mn IV} \rightarrow \text{Cr VI} + \text{Mn II}$



## Take-Home Messages Aufbereitung

1. Negative Aufbereitung (Cr VI-Erhöhung) möglich
  - Oxidation Cr III  $\rightarrow$  Cr VI bei Desinfektion
  - Bei Vollbelüftung fraglich??
  - Eintrag durch verunreinigte Aufbereitungsstoffe möglich
2. Positive Aufbereitung (Cr VI-Entfernung)
  - Mögliche Verfahren: Reduktive Flockungsfiltration (RCF), Membranverfahren, Adsorption, Ionenaustausch
  - Gute Erfolgsaussichten bei Membran und RCF

# Vorkommen & Aufbereitung Chrom im Trinkwasser

Daniel Mahringer

Fachgebiet II 3.3

Trinkwasserressourcen und Wasseraufbereitung