

Für Mensch & Umwelt

Umwelt   
Bundesamt

WaBoLu e.V. Fortbildung für Wasserfachleute –Wasserkurs- 2021

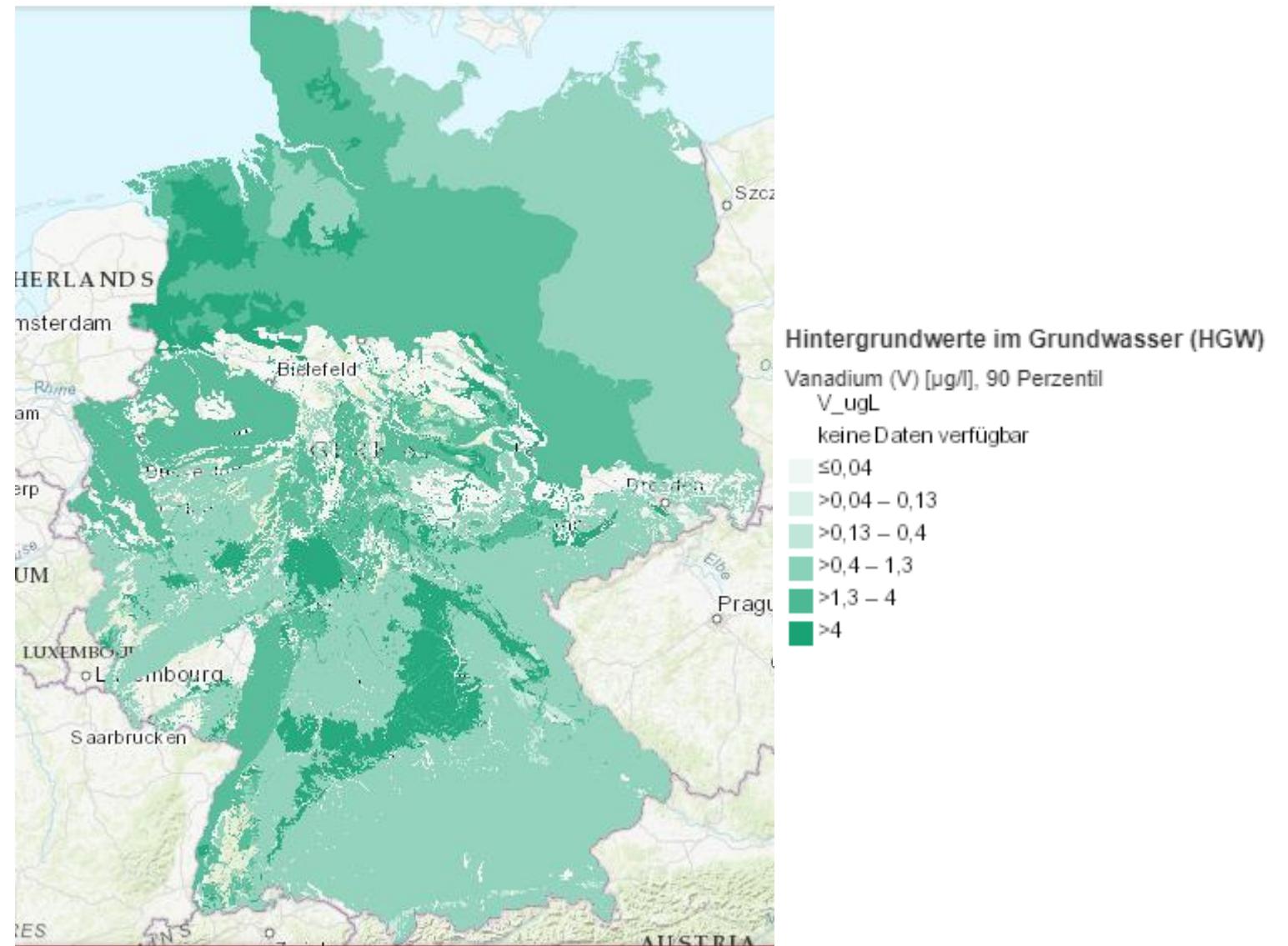
# Vanadat

## Entfernung von Vanadium durch Adsorption an *in-situ* erzeugtem Eisenhydroxid

UBA, Abteilung Trinkwasser und Badebeckenwasserhygiene  
Sami Sofiene Zerelli

# Ausgangssituation

- Wachsende toxikologische Bedeutung von Vanadium im Trinkwasser
- Regional in Deutschland: Konzentrationen bis 30 µg/L
- Adsorption an GEH bisher einziges verfügbares Aufbereitungsverfahren

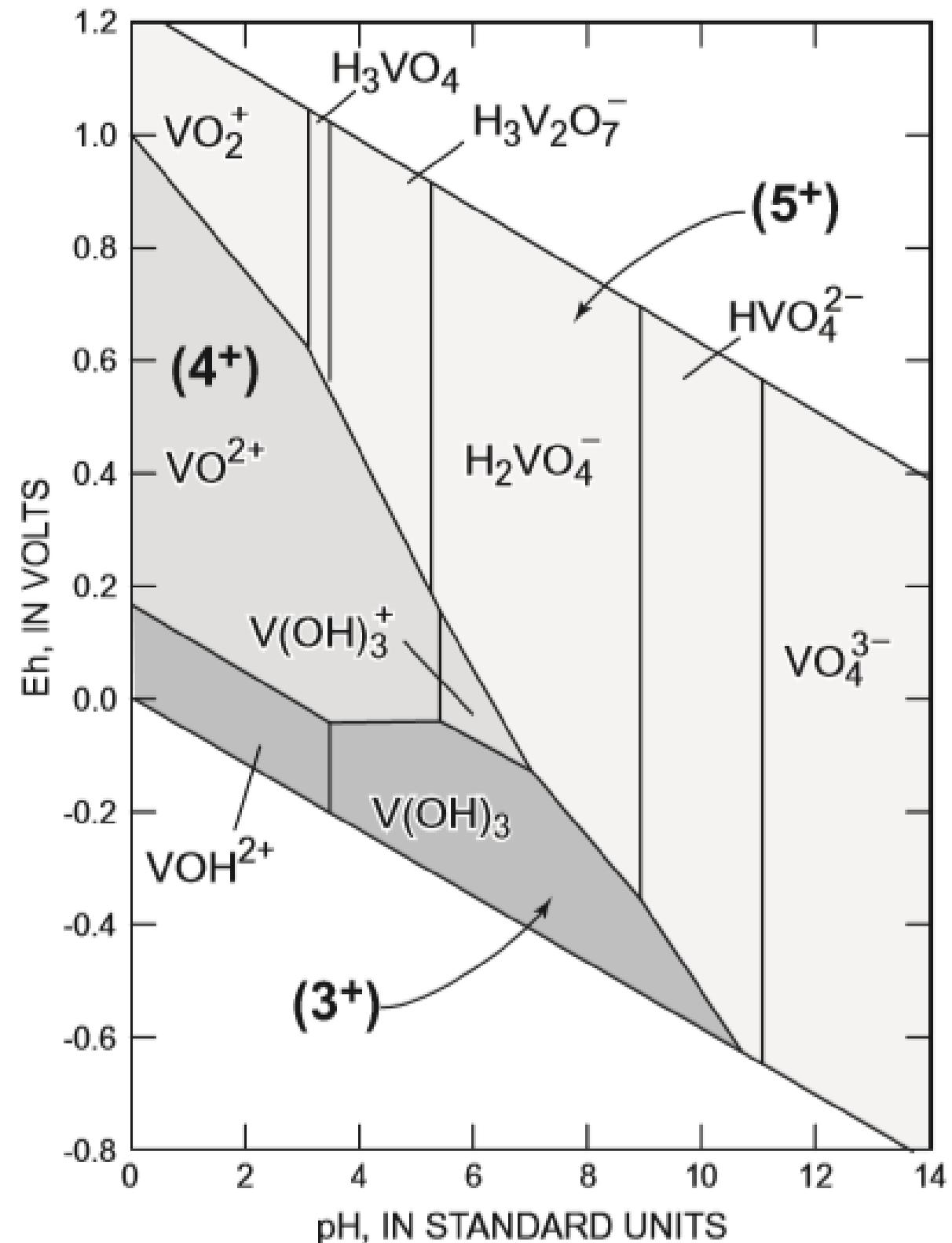


**Abbildung 1:** Vanadiumvorkommen in deutschen Grundwasserleitern [1]

# Vanadium Speziesverteilung

**Abbildung 2:** Vanadium Stabilitätsdiagramm bei 25°C und 1atm, und Aktivitäten  $V=10^{-7}M$  ;  $S=10^{-4}M$  ;  $C=10^{-13}M$  [2]

- Vanadium kommt unter oxidierenden Bedingungen bei trinkwasserrelevanten pH-Werten hauptsächlich in der 5. Oxidationsstufe als Vanadatanion vor
- Unter reduzierenden Bedingungen kommt Vanadium hauptsächlich in seiner schwerlöslichen 3. Oxidationsstufe vor



# Inhalt

## Vanadiumadsorption an Eisenhydroxide

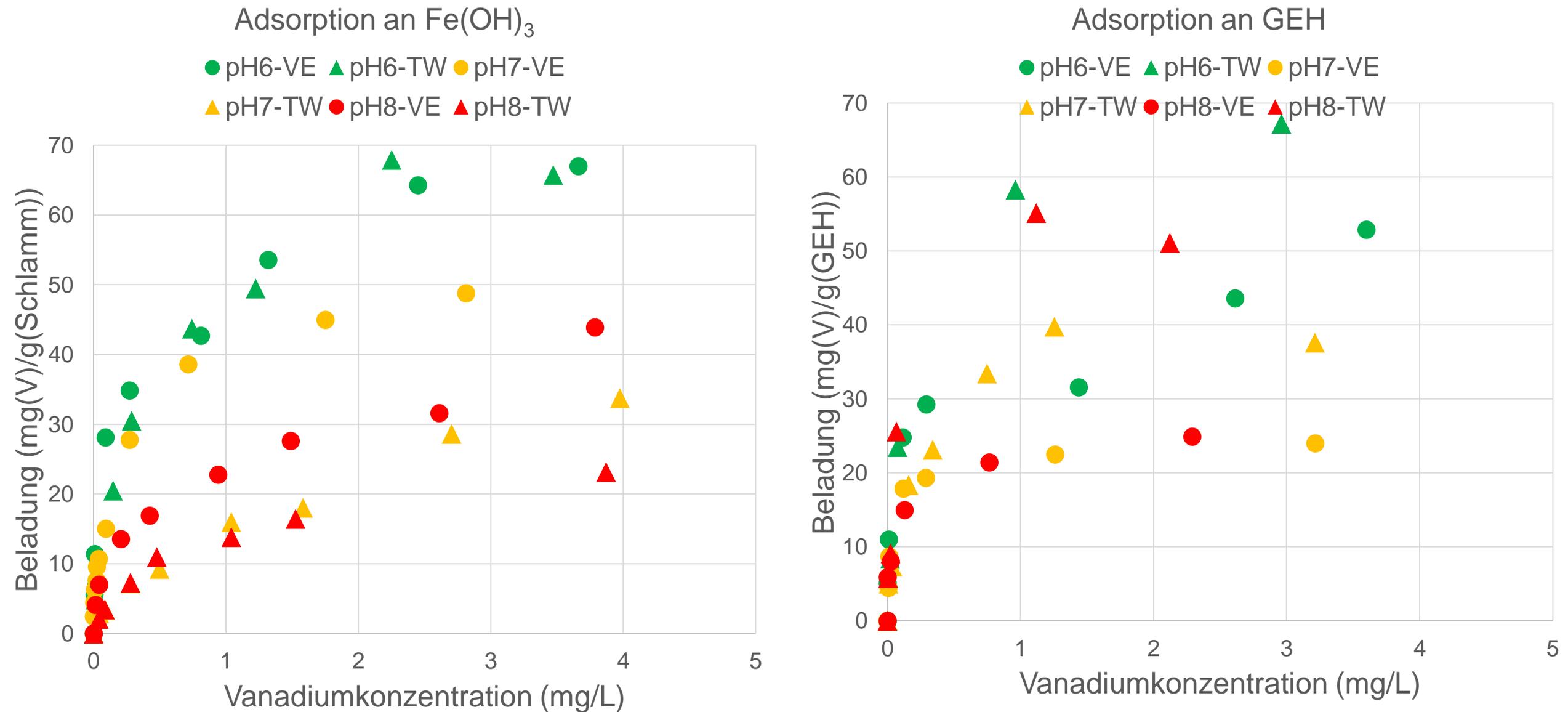
- Adsorptionsisothermen an Rückspülschlamm und Vergleich mit GEH
- Anwendung der Freundlich- und Langmuir Modelle

## Vanadiumentfernung im biologischem Eisenfilter und Variation der Prozessparameter

- Filtrationsgeschwindigkeit (7,3 ; 14,5 ; 21,8 m/h)
- Fe(II)-Dosierung (0 ; 1 ; 3 ; 6 mg/L)
- Vanadiumkonzentration im Rohwasser (10 ; 30 ; 60 ; 100 µg/L)
- pH-Wert (6 ; 7 ; 8)
- Mischwasseraufbereitung

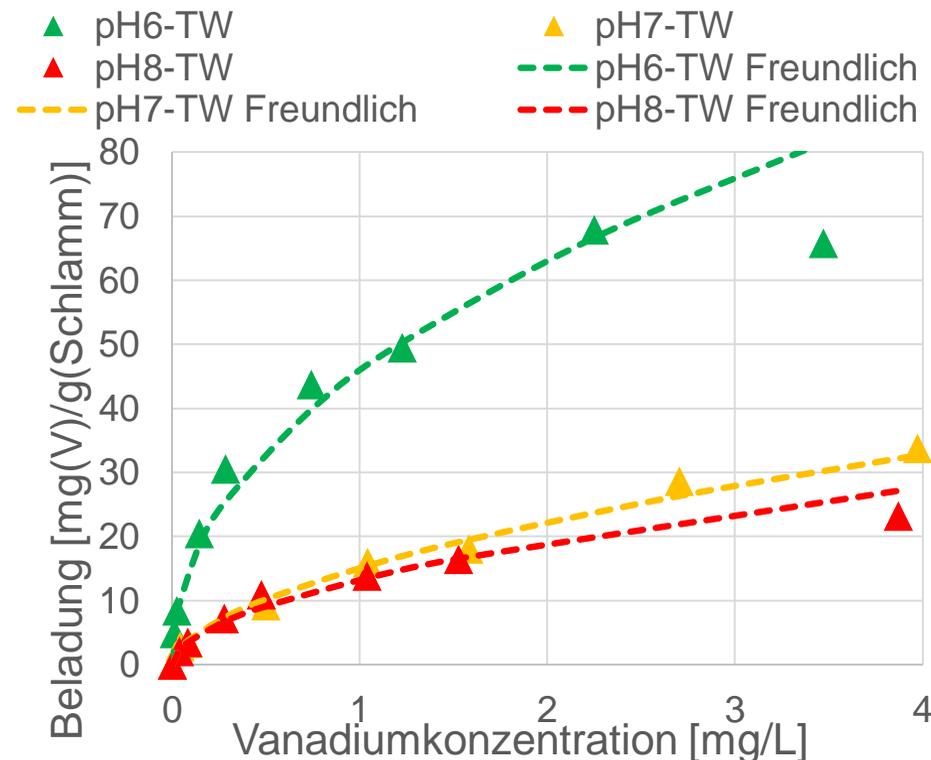
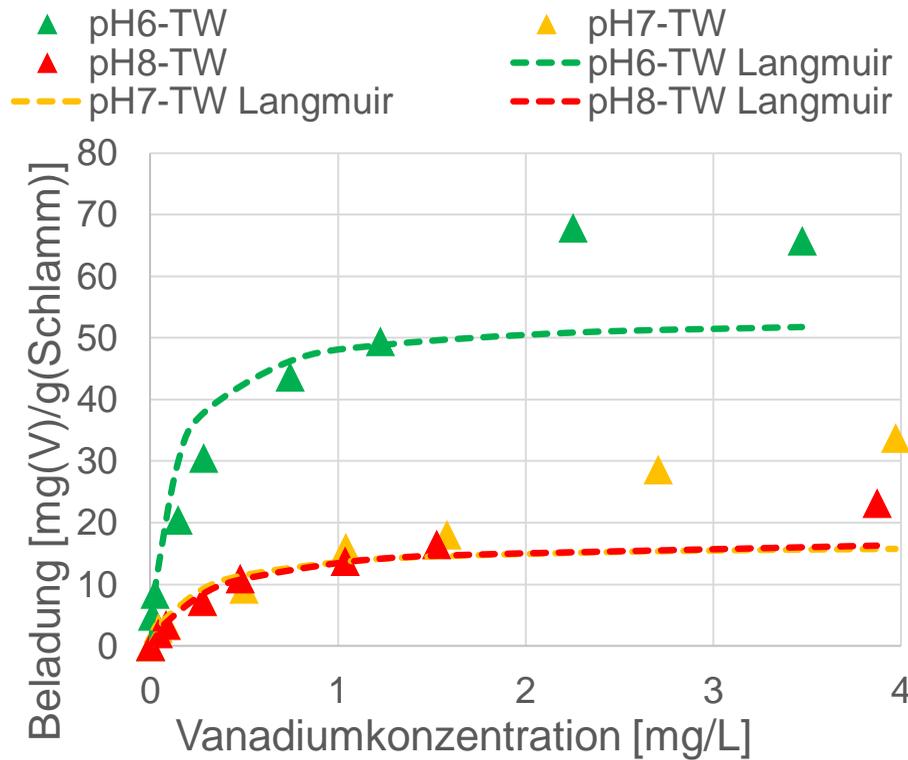
## Sequentielle Extraktionen von Vanadium aus Rückspülschlamm

# Adsorptionsisothermen

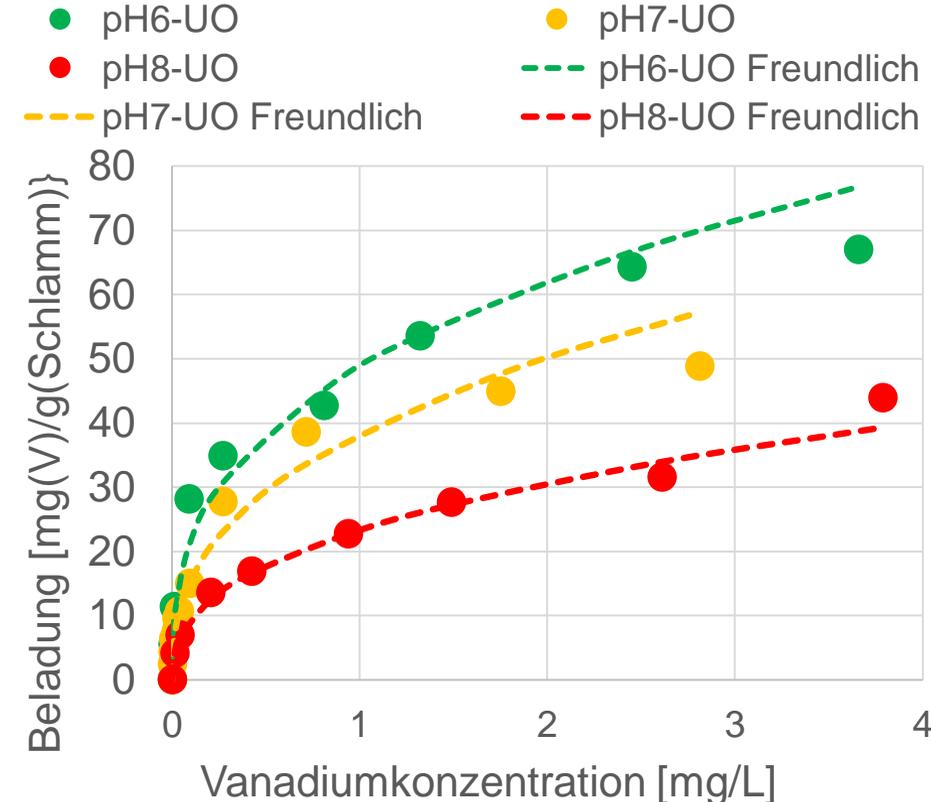
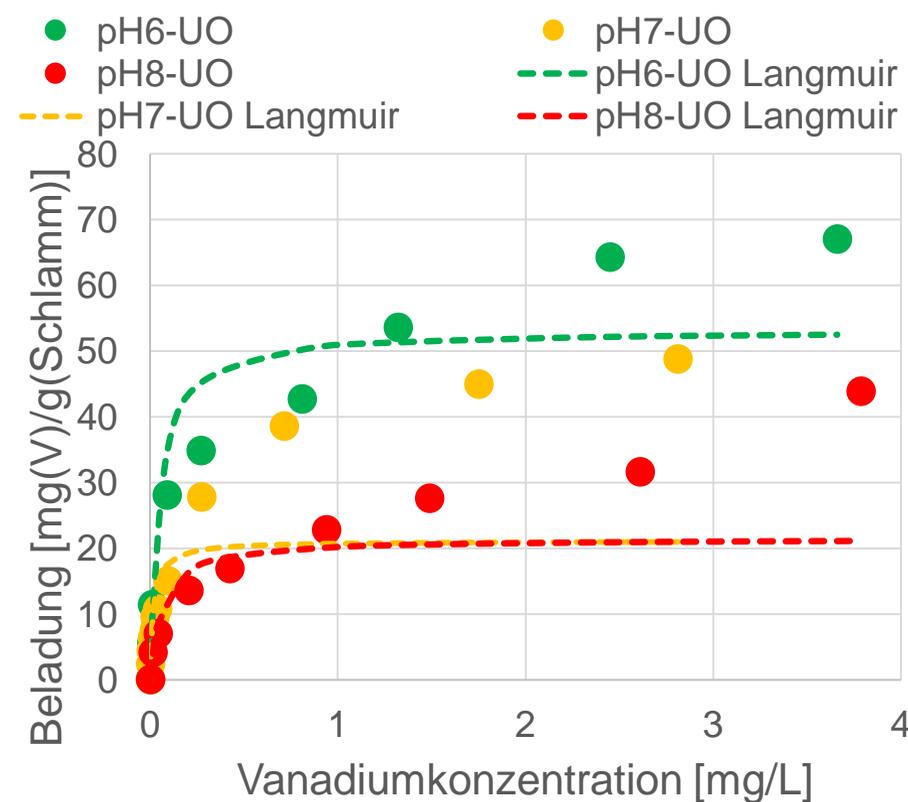


**Abbildung 3:** Vergleich der V-Adsorption an Eisen-Rückspülschlamm und GEH bei unterschiedlichen pH-Werten und Wässern

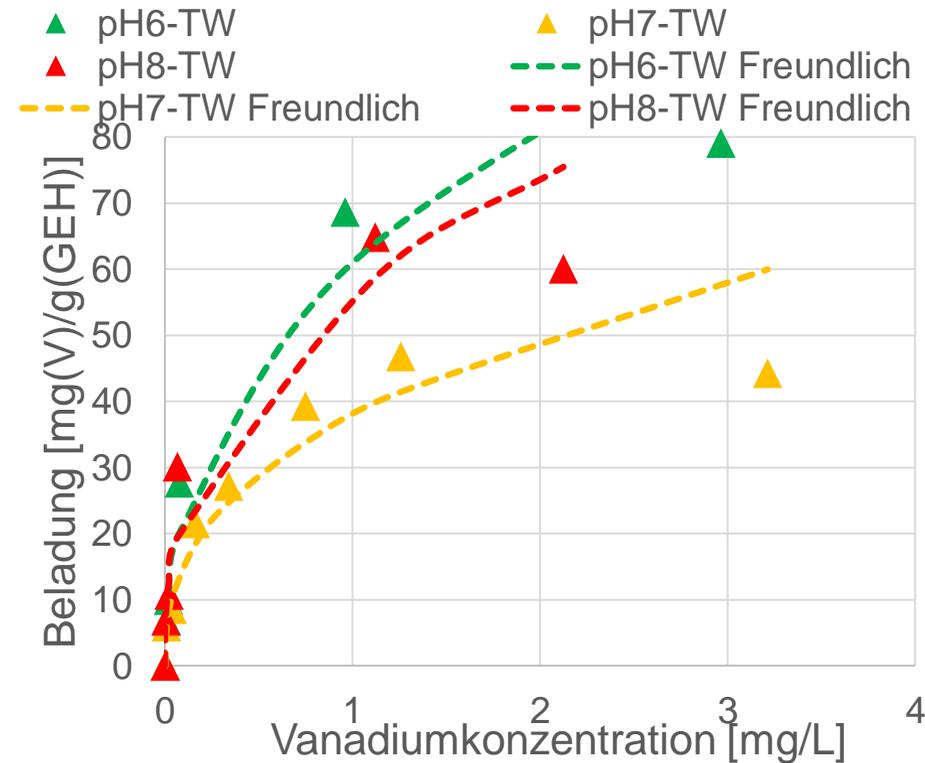
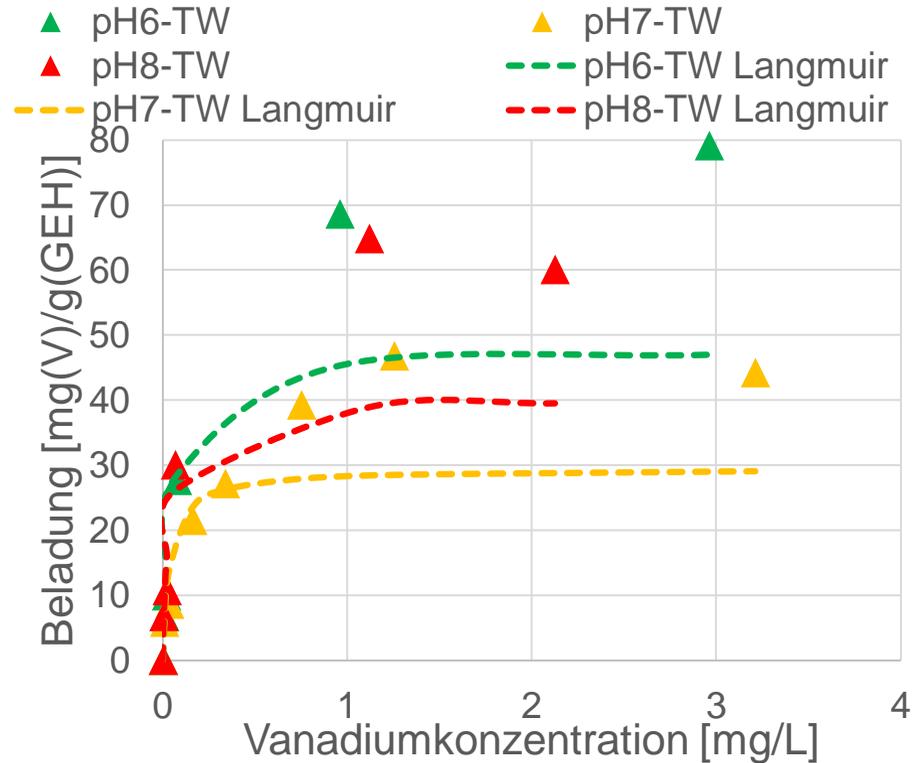
# Anwendung der Freundlich- und Langmuir Modelle



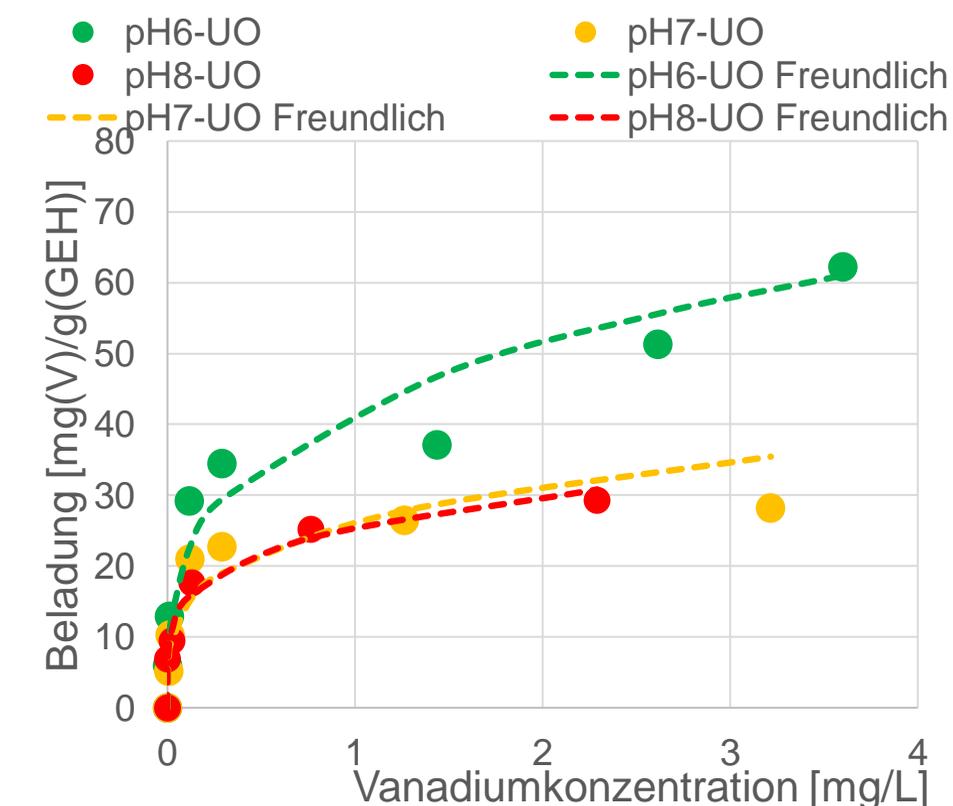
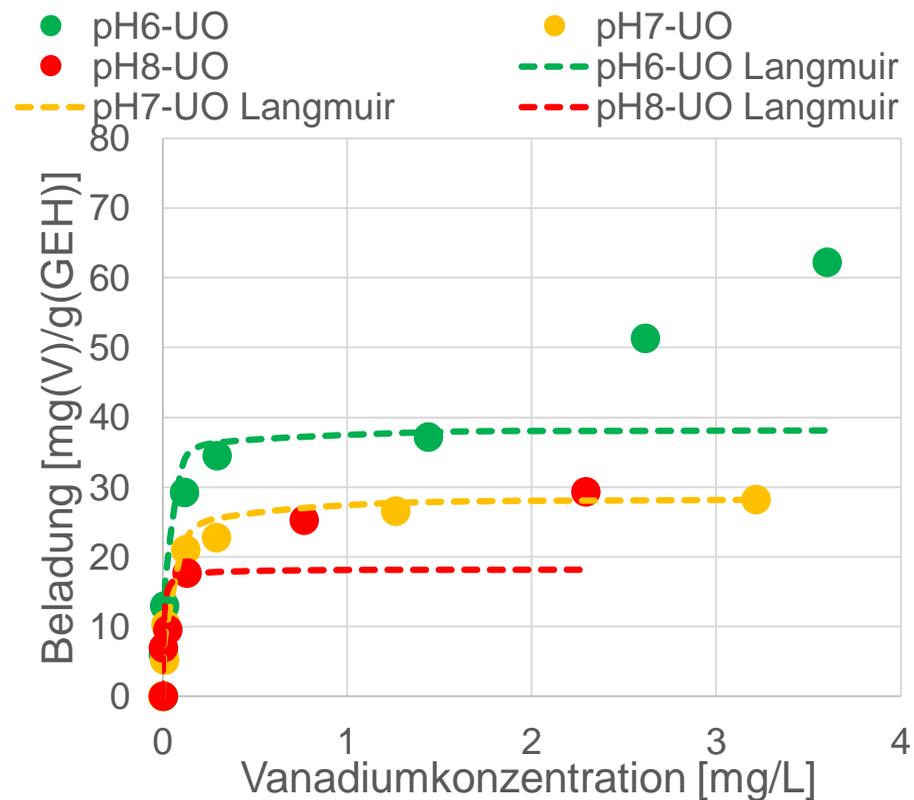
**Abbildung 4:** Anwendung der Langmuir- (links) und Freundlich (rechts) Modelle auf die an Rückspülschlamm erstellten Isothermen



# Anwendung der Freundlich- und Langmuir Modelle



**Abbildung 5:** Anwendung der Langmuir- (links) und Freundlich (rechts) Modelle auf die an GEH erstellten Isothermen



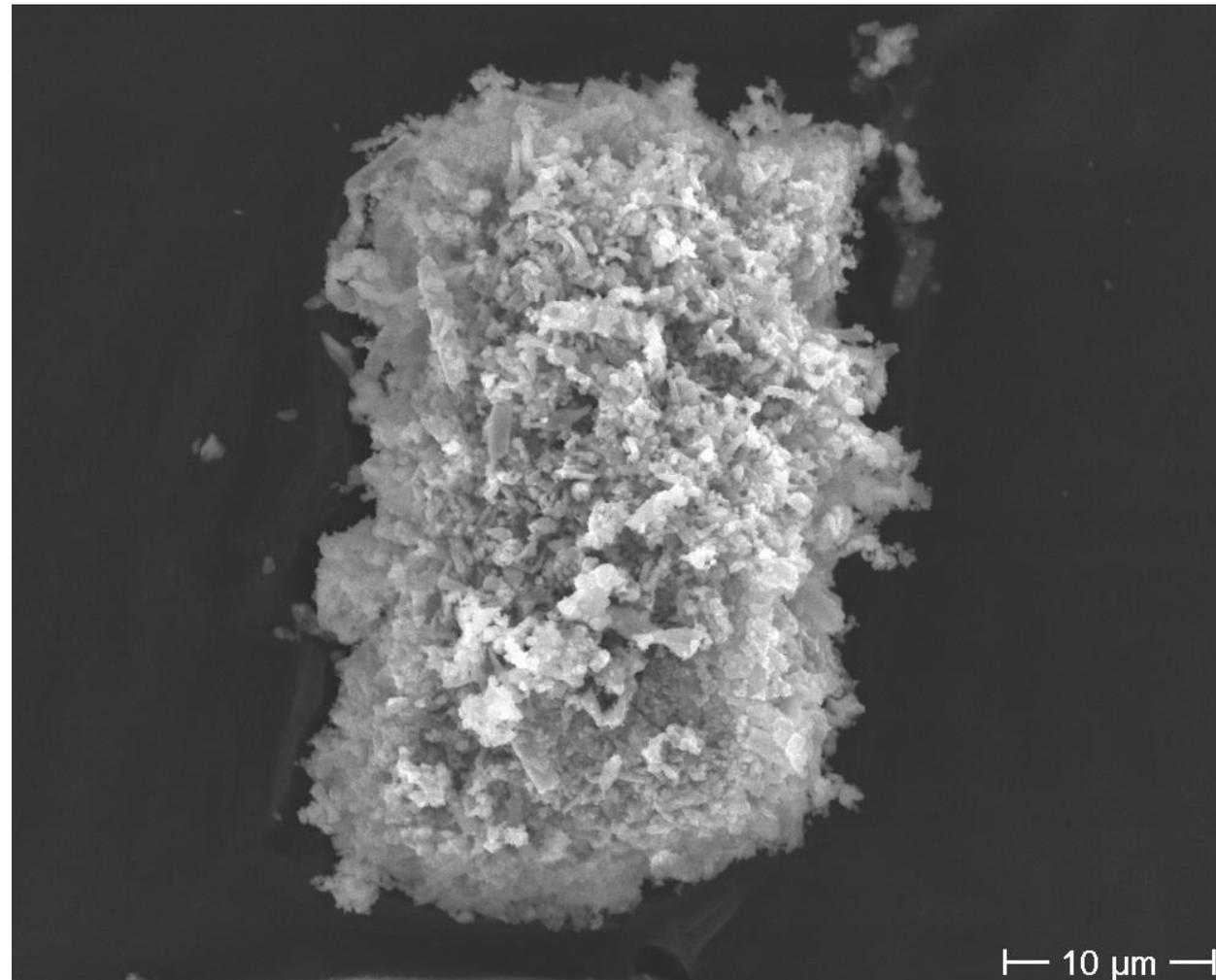
# Anwendung der Freundlich- und Langmuir Modelle

**Tabelle 1:** Vergleich der Parameter des Freundlich Modells der Adsorptionsisothermen an GEH und amorphem Eisenhydroxid

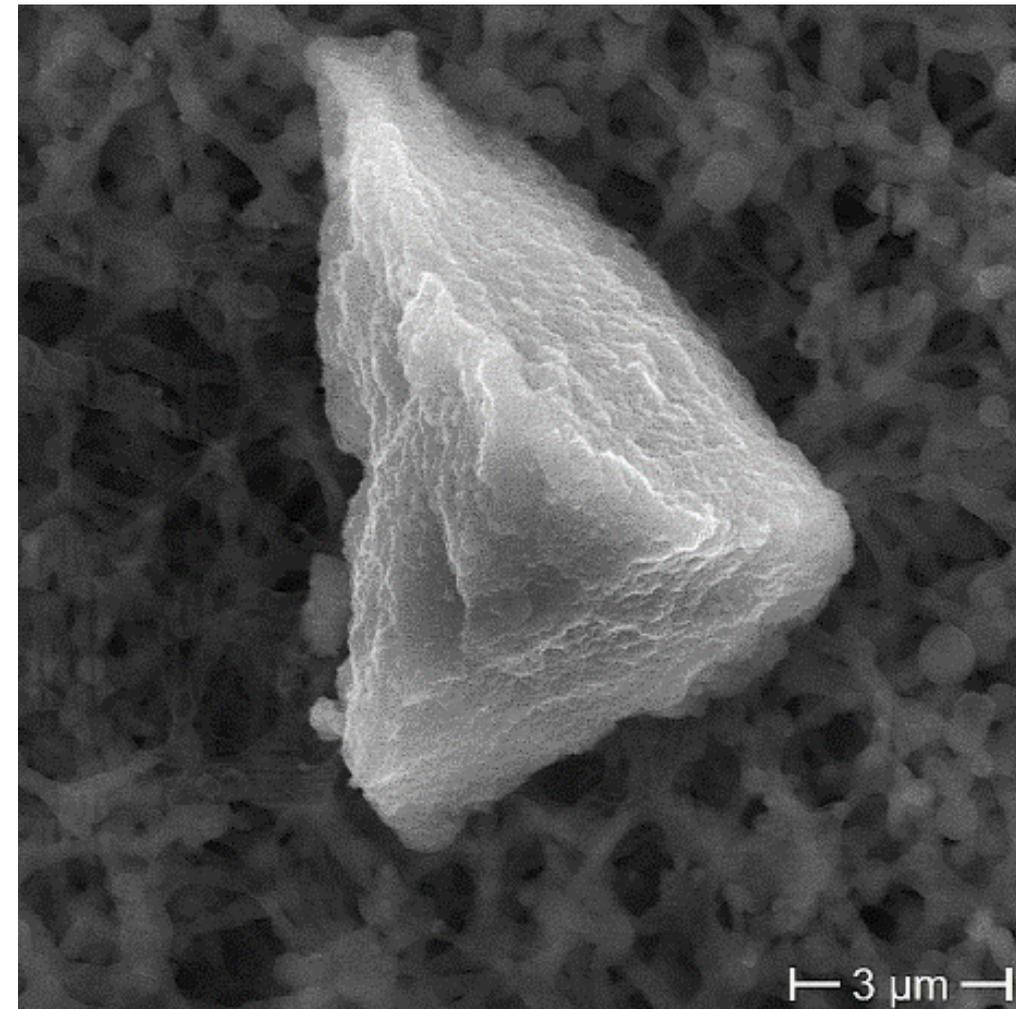
Ansatz	Amorphes Eisenhydroxid			GEH		
	Freundlich Konstante $K_F$ [mg.g <sup>-1</sup> .L <sup>-n</sup> .mg <sup>n</sup> ]	Freundlich Exponent n [-]	Bestimmungs-Koeffizient R <sup>2</sup> [-]	Freundlich Konstante $K_F$ [mg.g <sup>-1</sup> .L <sup>-n</sup> .mg <sup>n</sup> ]	Freundlich Exponent n [-]	Bestimmungs-Koeffizient R <sup>2</sup> [-]
pH 6-UO	48,65	0,35	0,95	42,09	0,29	0,94
pH 6-TW	45,76	0,46	0,98	61,01	0,43	0,96
pH 7-UO	38,27	0,39	0,99	26,16	0,26	0,84
pH 7-TW	15,07	0,56	0,99	37,88	0,40	0,95
pH8-UO	23,28	0,39	0,99	25,47	0,23	0,97
pH8-TW	13,22	0,53	0,98	56,10	0,40	0,93

**Tabelle 2:** Vergleich der Parameter des Langmuir Modells der Adsorptionsisothermen an GEH und amorphem Eisenhydroxid

Ansatz	Amorphes Eisenhydroxid			GEH		
	Maximale Beladung $q_m$ [mg/g]	Langmuir Koeffizient $K_L$ [L/mg]	Bestimmungs-Koeffizient R <sup>2</sup> [-]	Maximale Beladung $q_m$ [mg/g]	Langmuir Koeffizient $K_L$ [L/mg]	Bestimmungs-Koeffizient R <sup>2</sup> [-]
pH 6-UO	53,19	20,89	0,97	38,31	65,25	0,98
pH 6-TW	53,48	8,50	0,98	47,58	19	0,94
pH 7-UO	21,14	52,56	0,87	28,49	29,25	0,97
pH 7-TW	16,67	4,48	0,89	29,50	24,21	0,87
pH8-UO	21,51	15,50	0,96	18,21	183	0,74
pH8-TW	17,51	3,32	0,99	40,16	27,67	0,90



**Abbildung 6:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines Amorphem Eisenhydroxidpartikels aus der Eisensäule



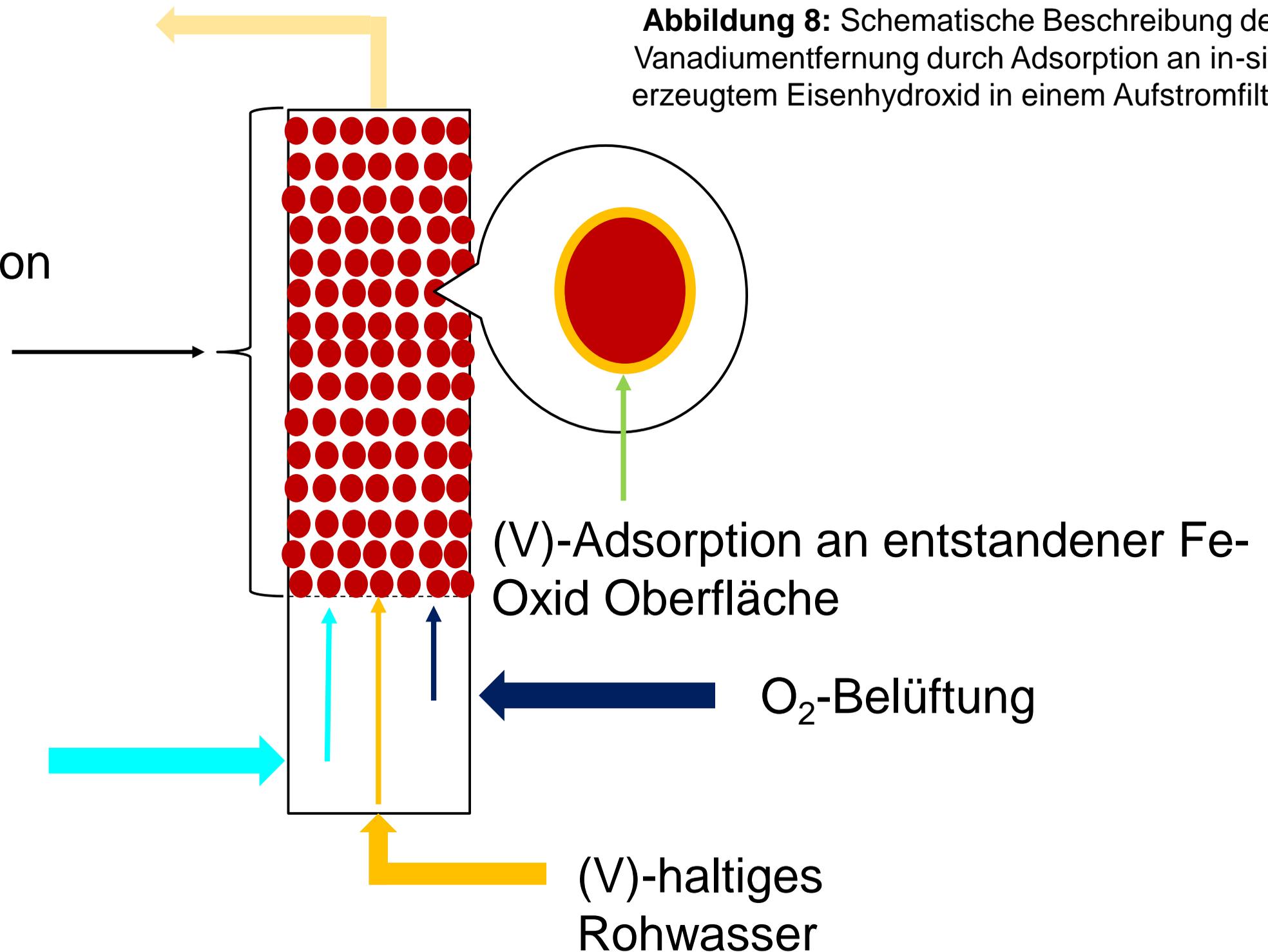
**Abbildung 7:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines GEH-Partikels

# Verfahrensbeschreibung

(V)-armes/freies  
Reinwasser

- Mikrobiologisch katalysierte Oxidation von Fe(II) zu Fe(OH)<sub>3</sub> und Abscheidung auf dem Filtermaterial
- Rückhalt (Fe) + (V) im Filterbett

Dosierung gelöstes  
Fe(II)



# Anlagenfließbild

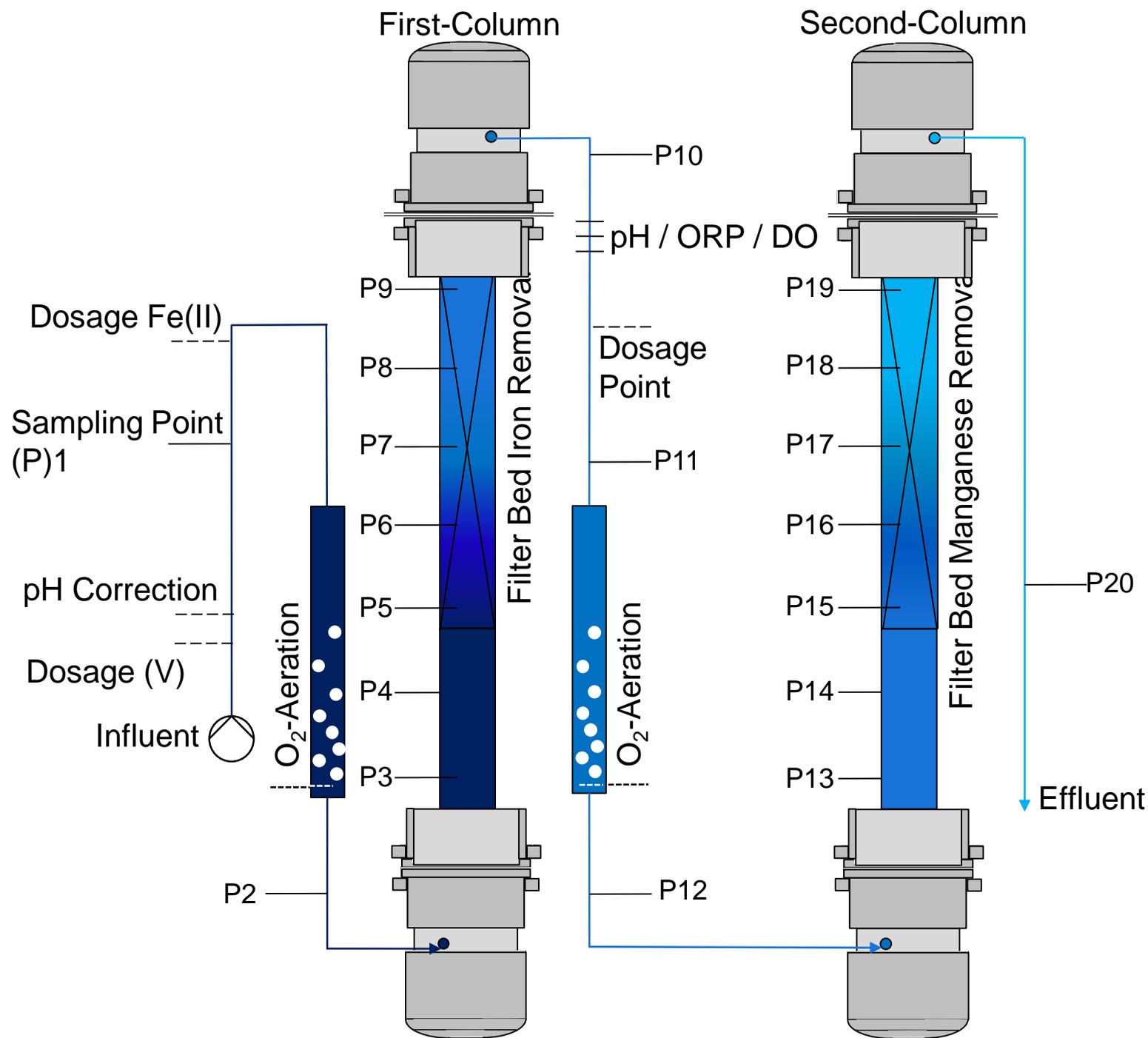
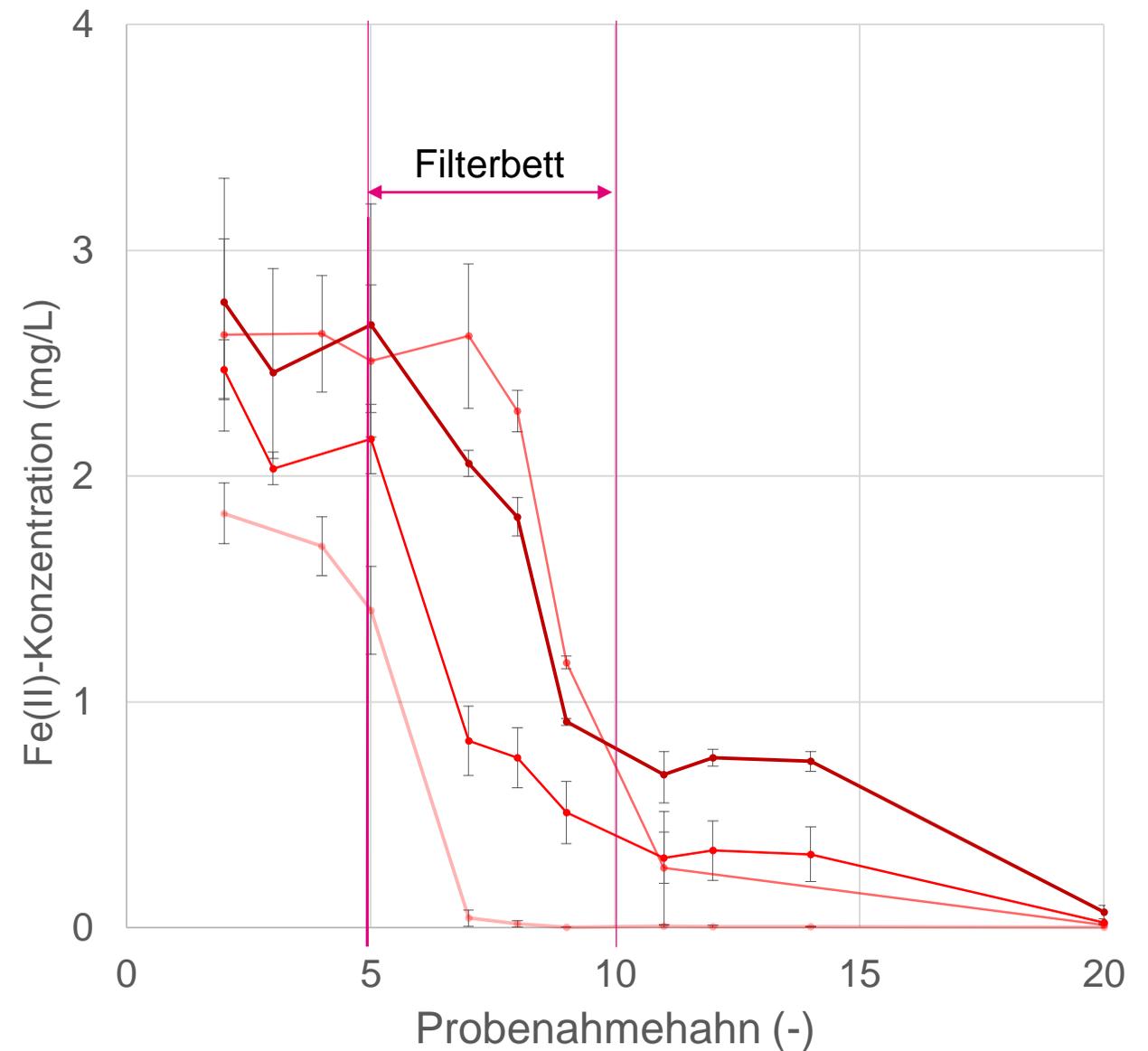
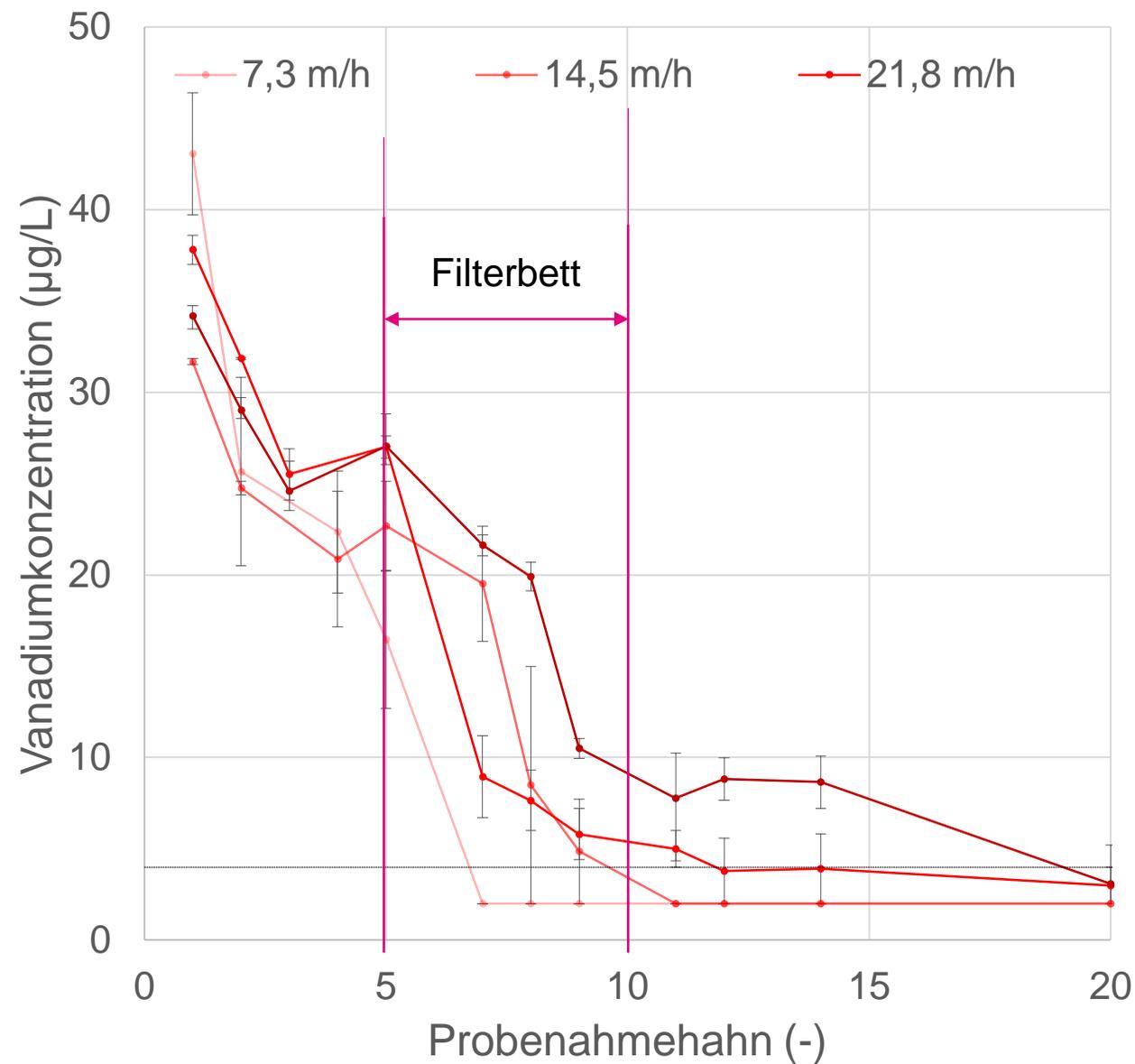


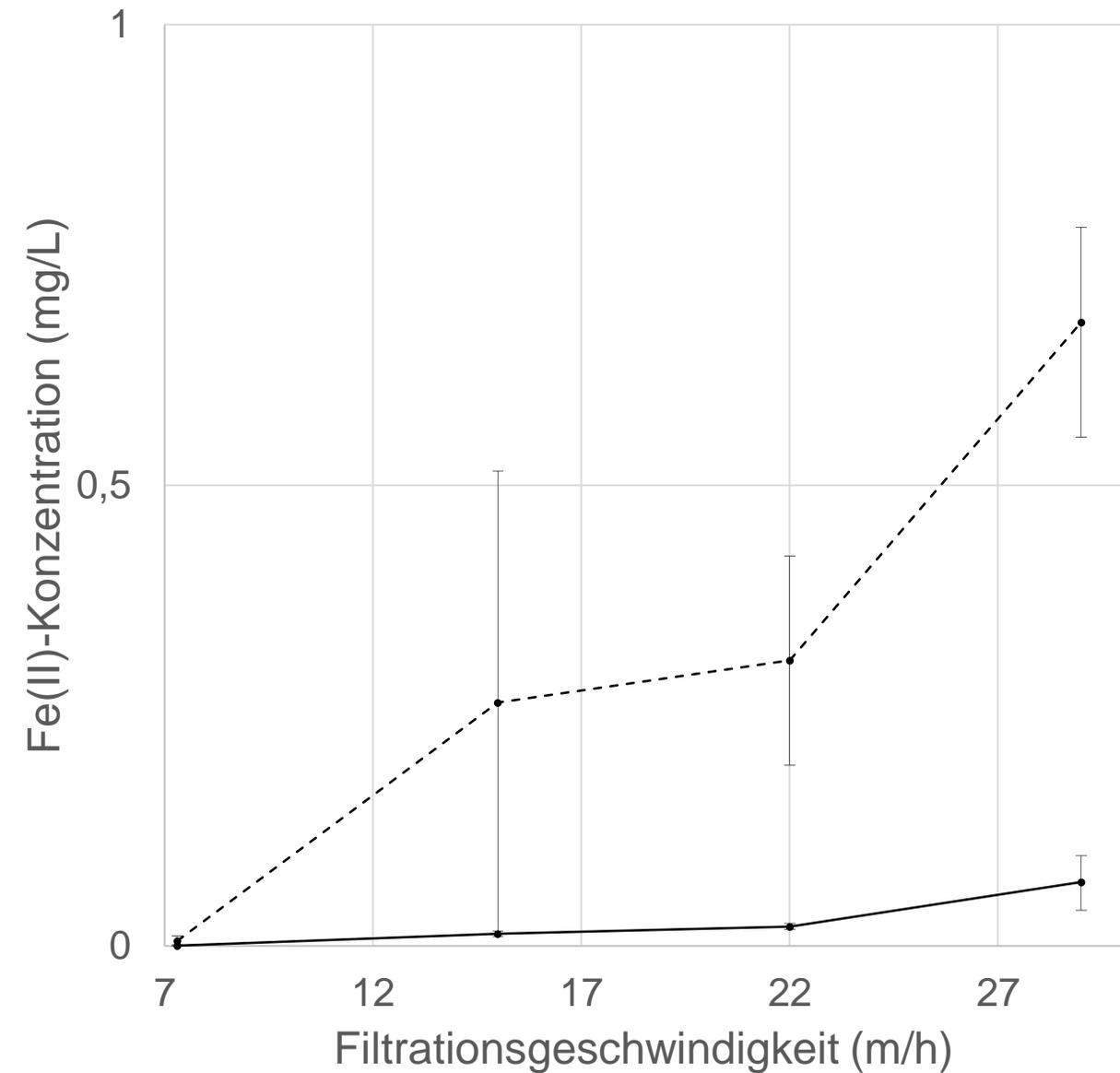
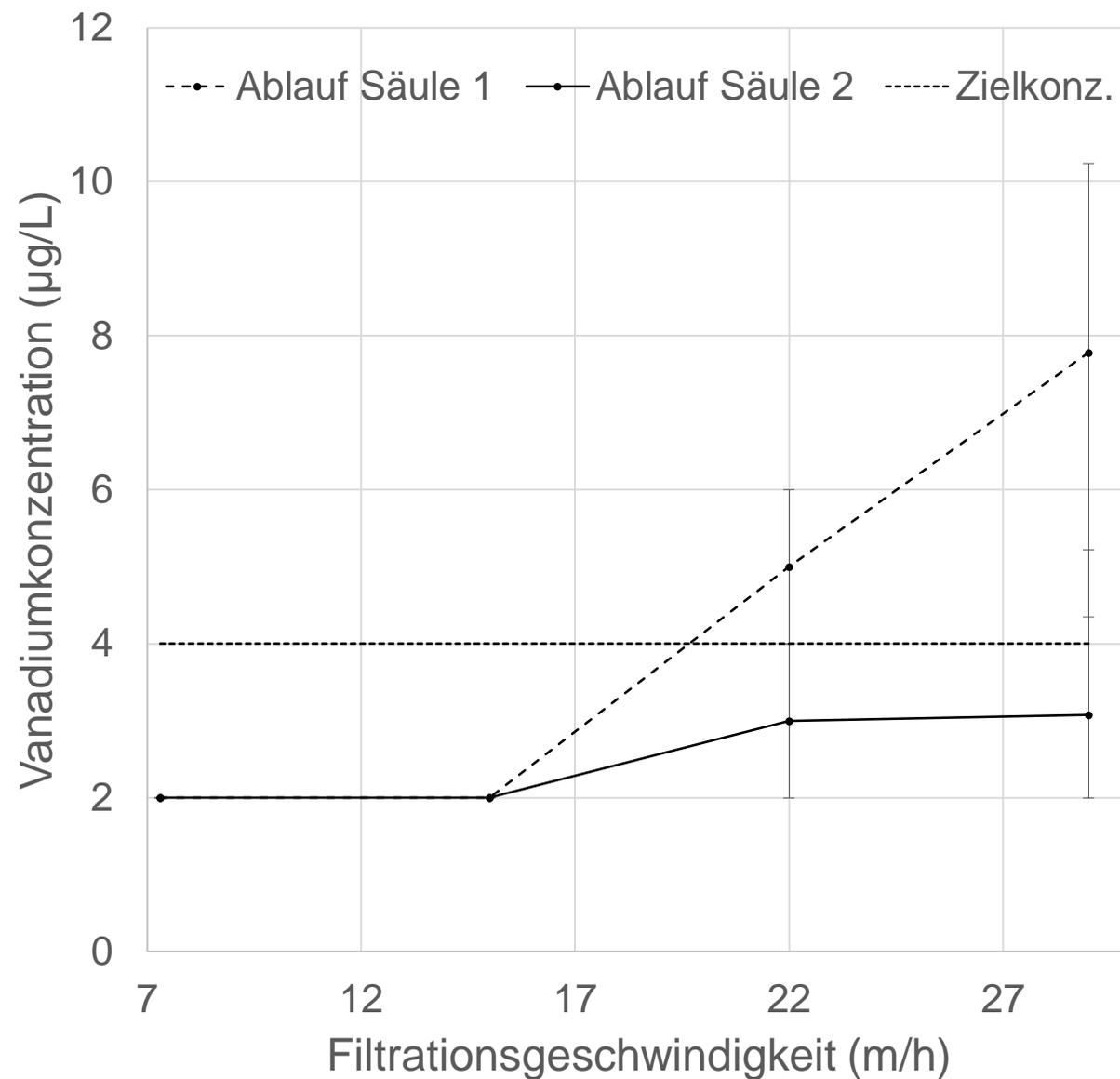
Abbildung 9: Schematische Darstellung der Anlage

# Variation der Filtrationsgeschwindigkeit



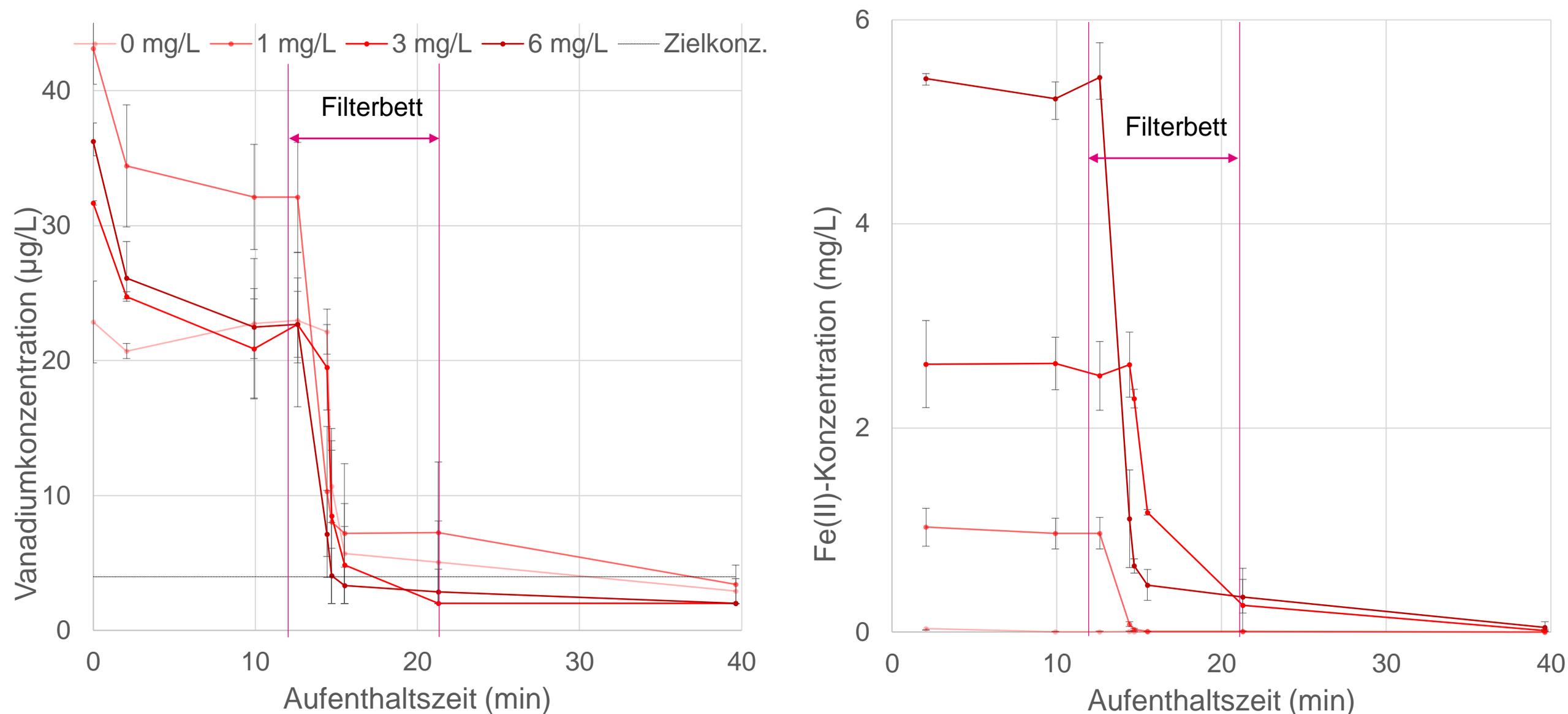
**Abbildung 10:** Darstellung der Konzentrationsverläufe in der Pilotanlage bei  $30 \mu\text{g(V)}/\text{L}$  V und  $3 \text{ mg}/\text{L}$  Fe(II) und Variation der Filtrationsgeschwindigkeit in [m/h]

# Filtrationsgeschwindigkeit\_Ablaufkonzentrationen



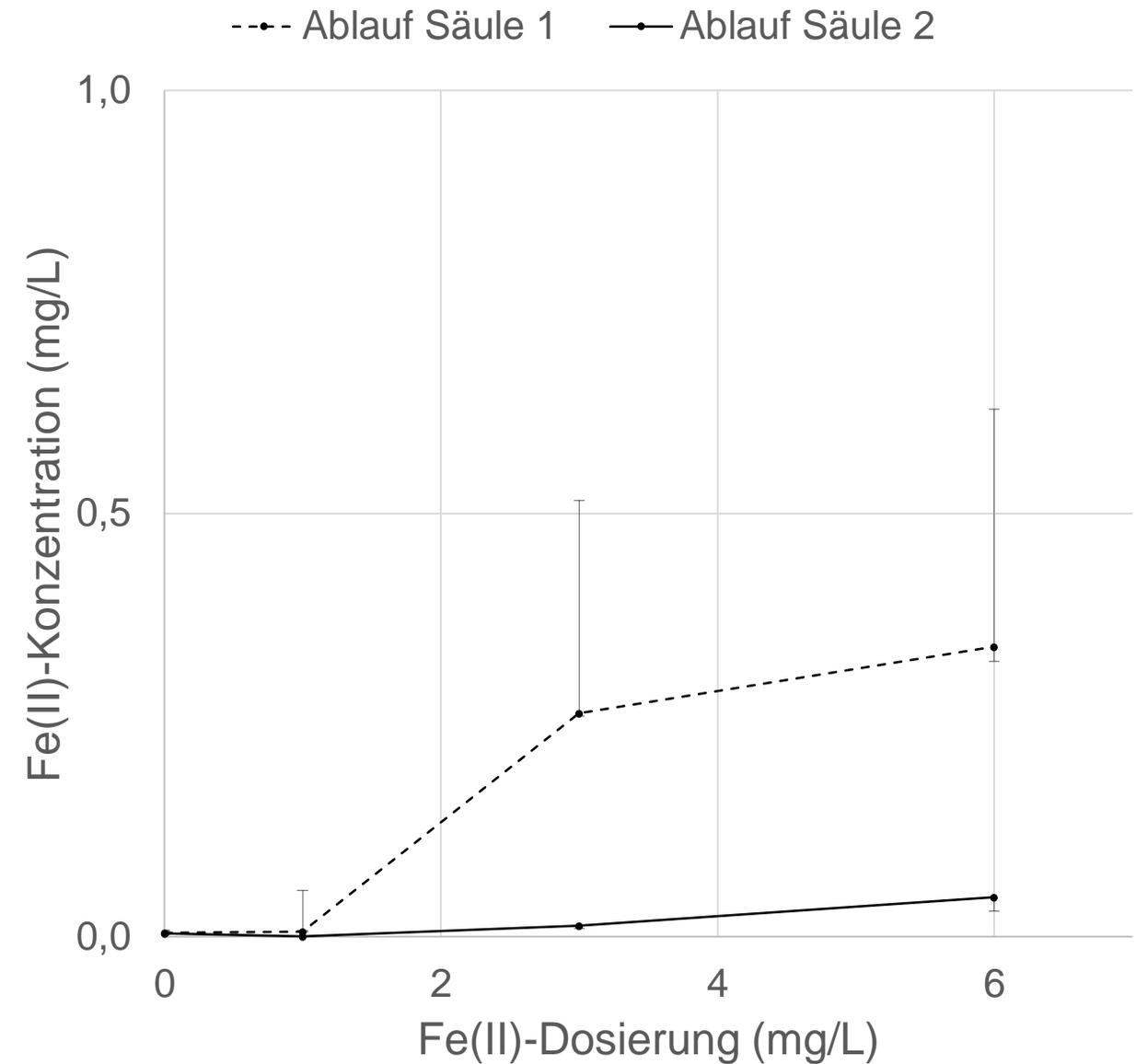
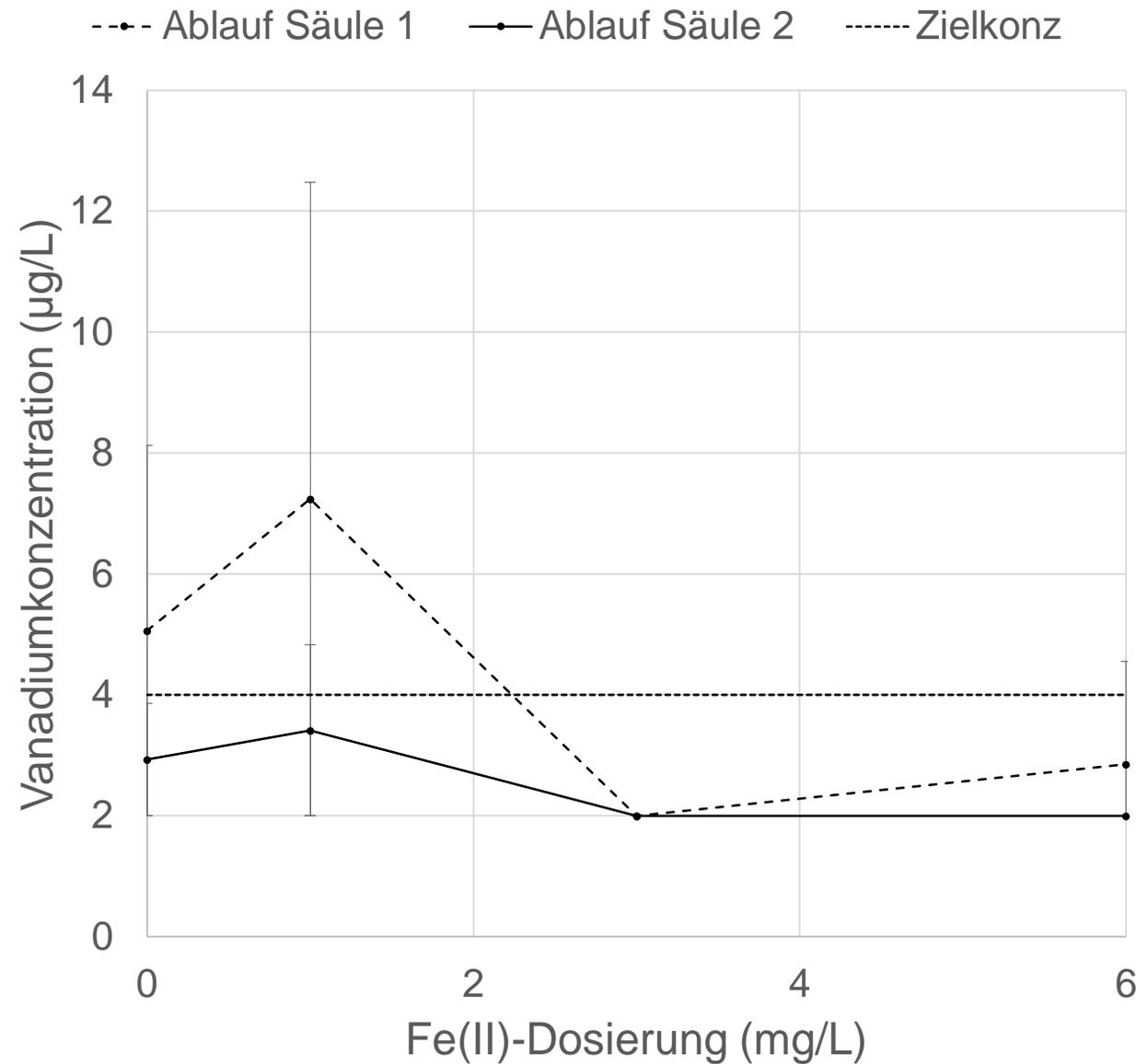
**Abbildung 11:** Abflusskonzentrationen von Vanadium (links) und Fe(II) (rechts) bei 30 µg(V)/L V, 3 mg(Fe(II))/L Filtrationsgeschwindigkeit und unterschiedlichen Filtrationsgeschwindigkeiten

# Variation der Fe(II)-Dosierung



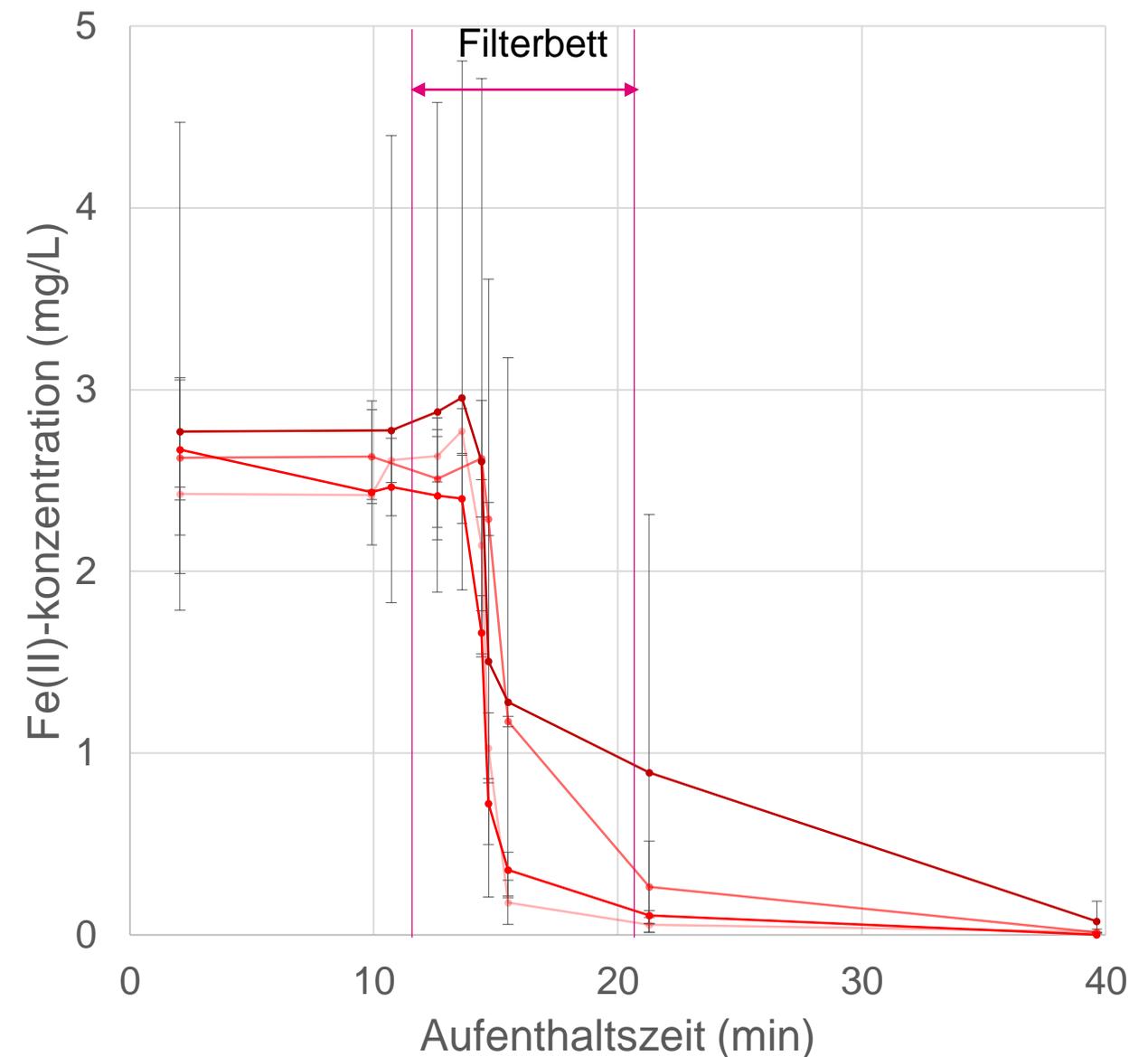
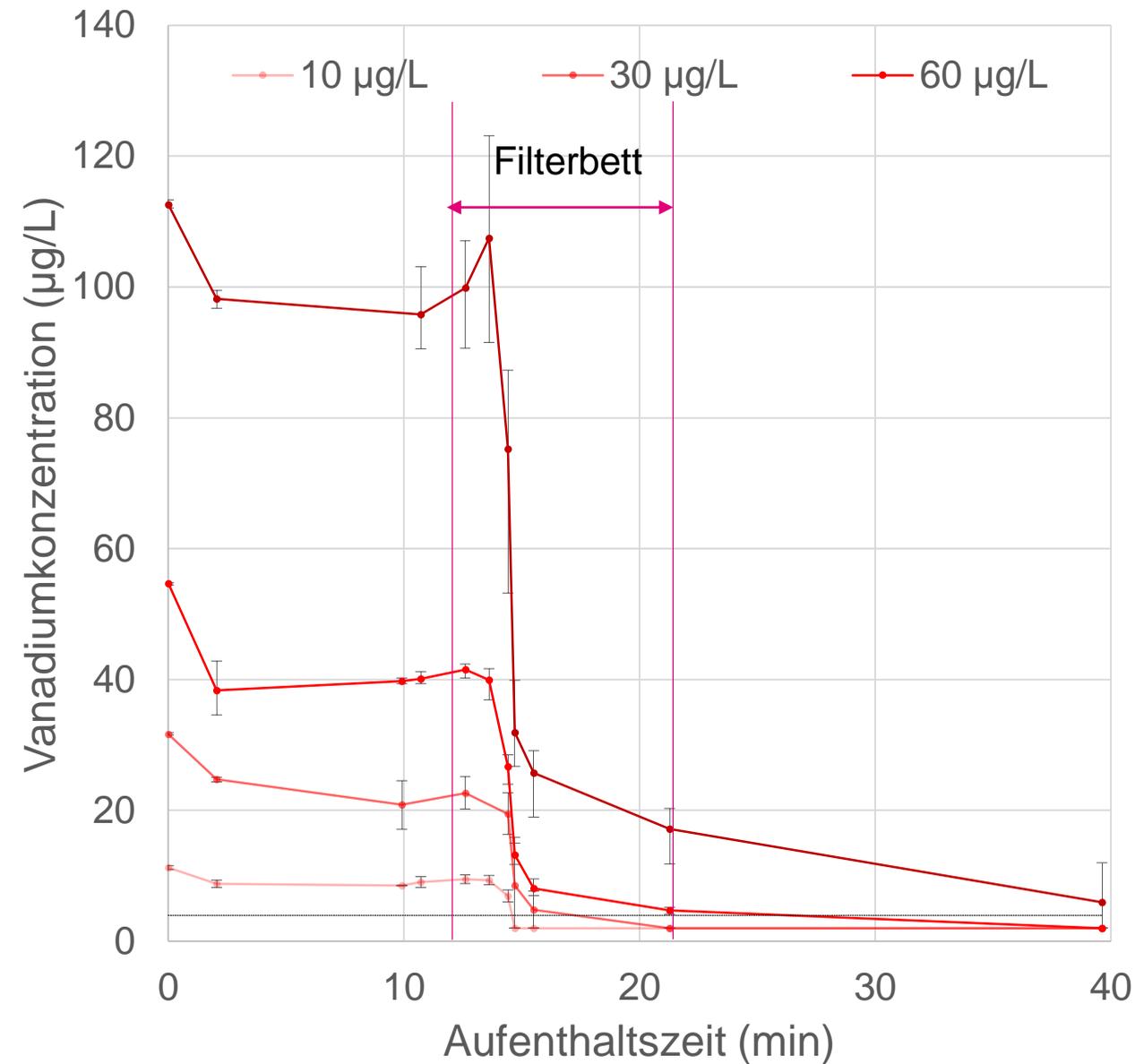
**Abbildung 12:** Darstellung der Konzentrationsverläufe in der Pilotanlage bei  $30\mu\text{g(V)}/\text{L}$  V und  $14\text{ m/h}$  Filtrationsgeschwindigkeit und Variation der Fe-Dosierung in  $[\text{mg}/\text{L}]$

# Fe(II)-Dosierung\_Ablaufkonzentrationen



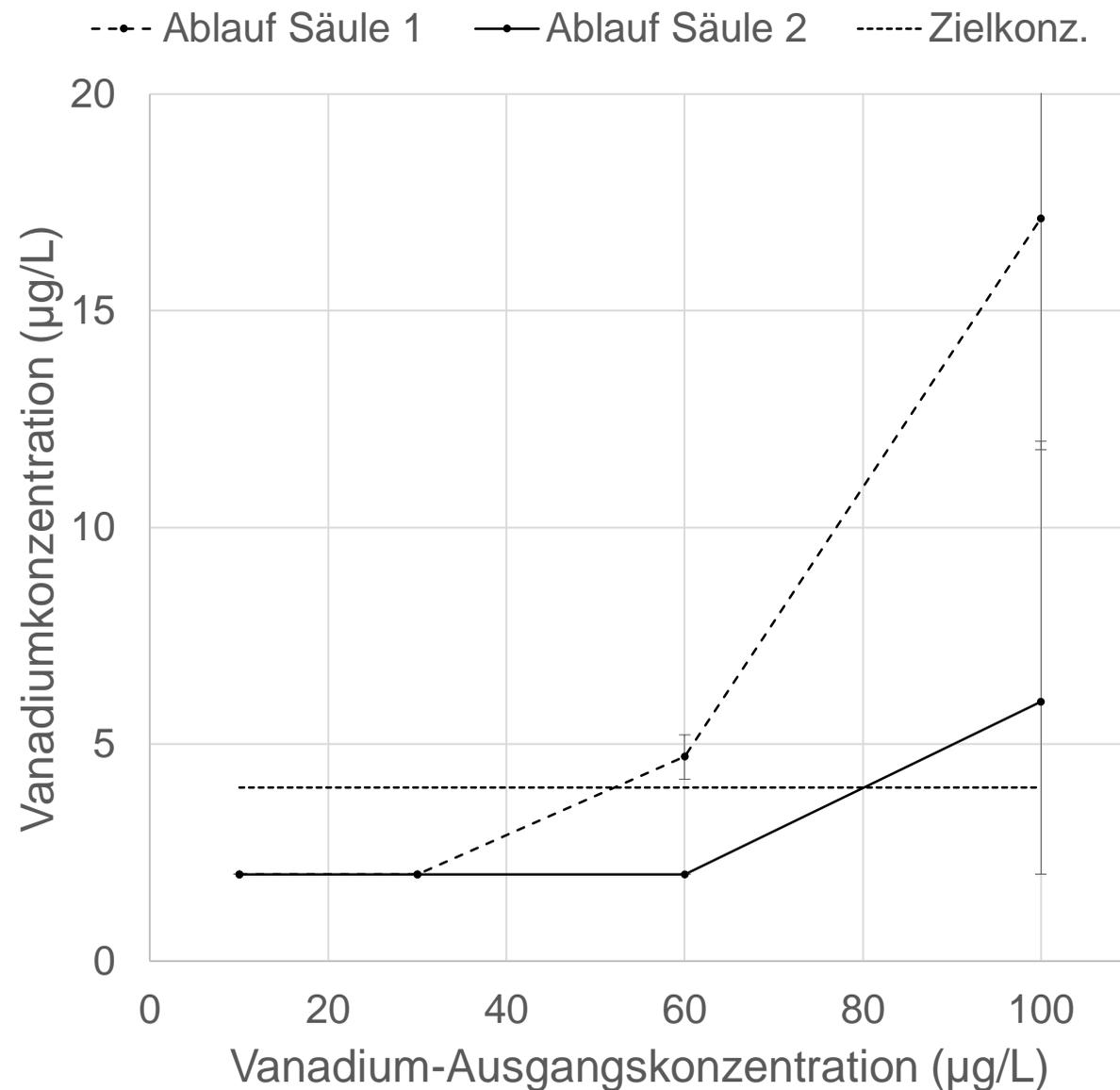
**Abbildung 13:** Abflusskonzentrationen von Vanadium (links) und Fe(II) (rechts) bei 30 µg(V)/L V, 14 m/h Filtrationsgeschwindigkeit und unterschiedlicher Fe(II)-Dosierung

# Variation der V-Konzentration im Rohwasser

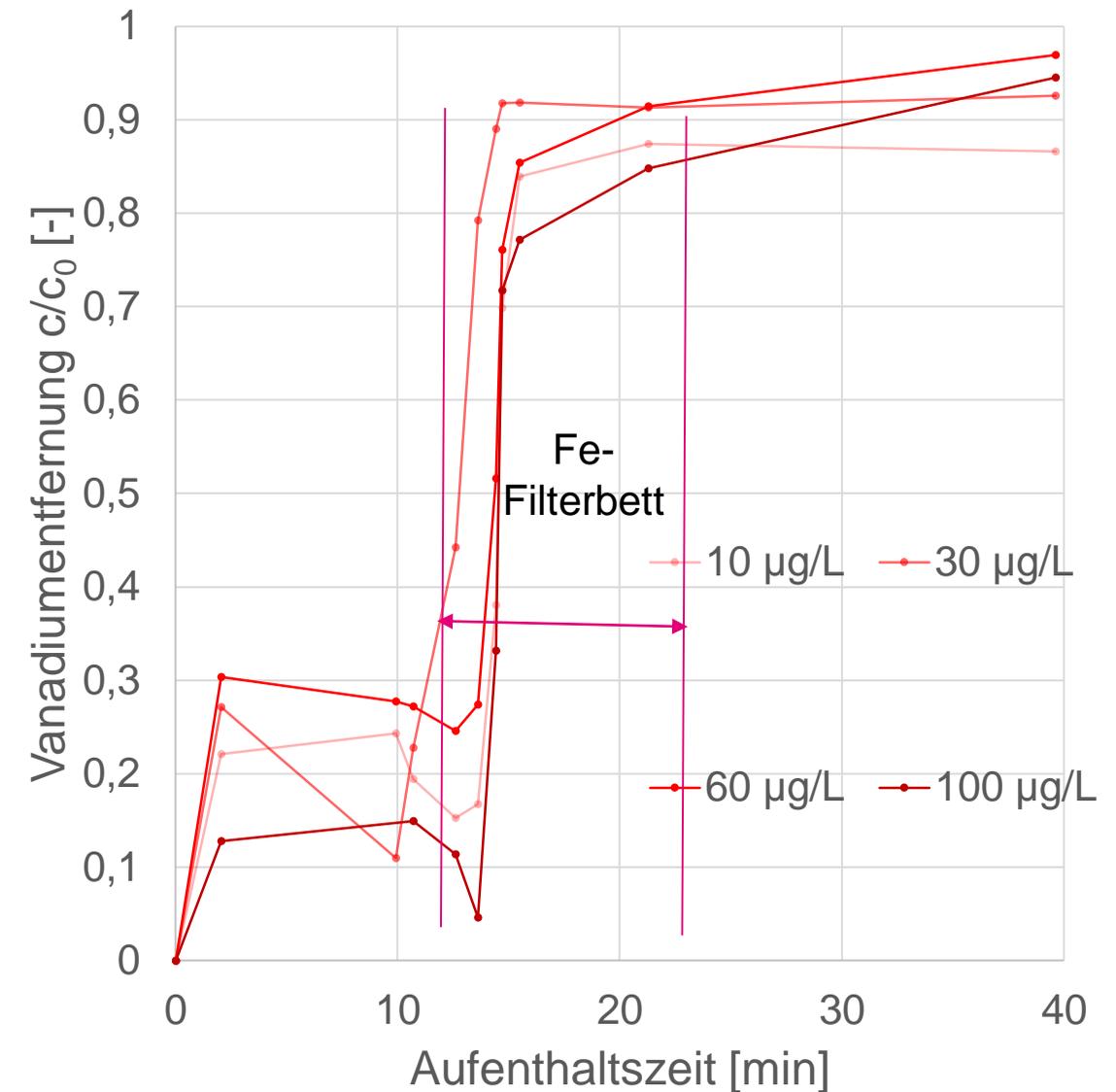


**Abbildung 14:** Darstellung der Konzentrationsverläufe in der Pilotanlage bei 3 mg/L Fe(II) und 14 m/h Filtrationsgeschwindigkeit und Variation der V-Ausgangskonzentration in [µg/L]

# V-Konzentration

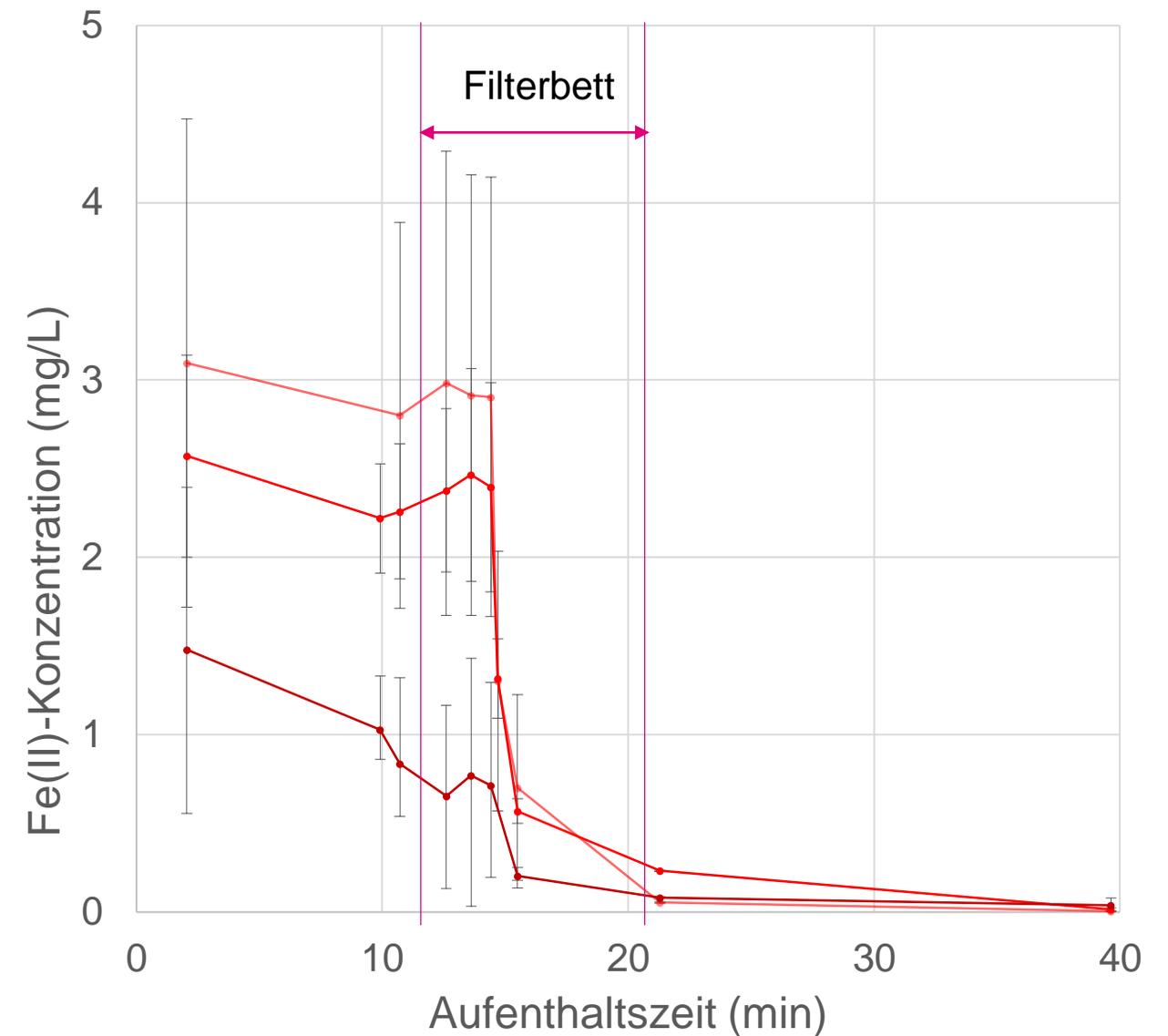
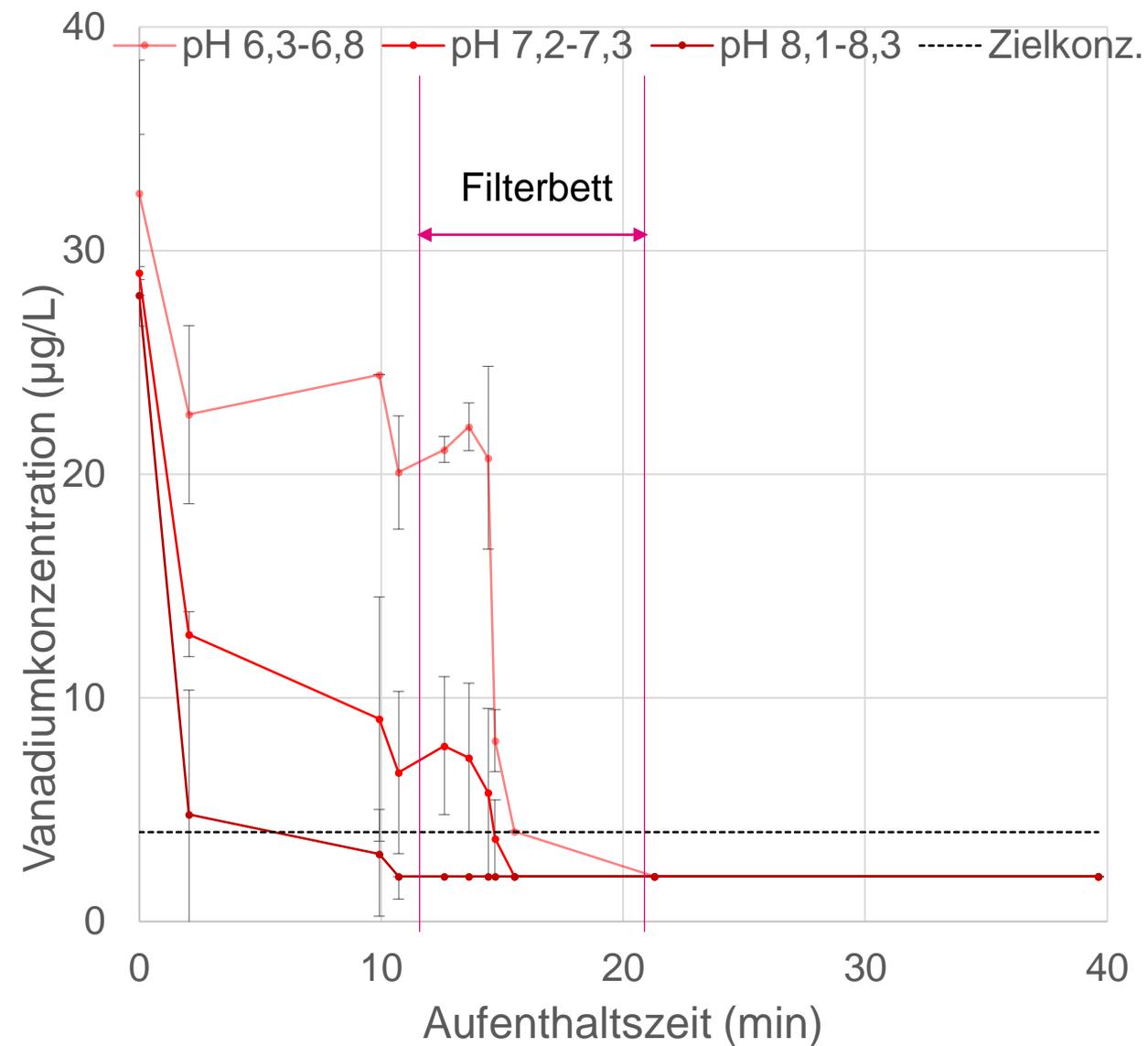


**Abbildung 15:** Vanadium-Ablaufkonzentrationen bei 3 mg/L Fe(II), 14 m/h Filtrationsgeschwindigkeit und unterschiedlichen V-Ausgangskonzentrationen



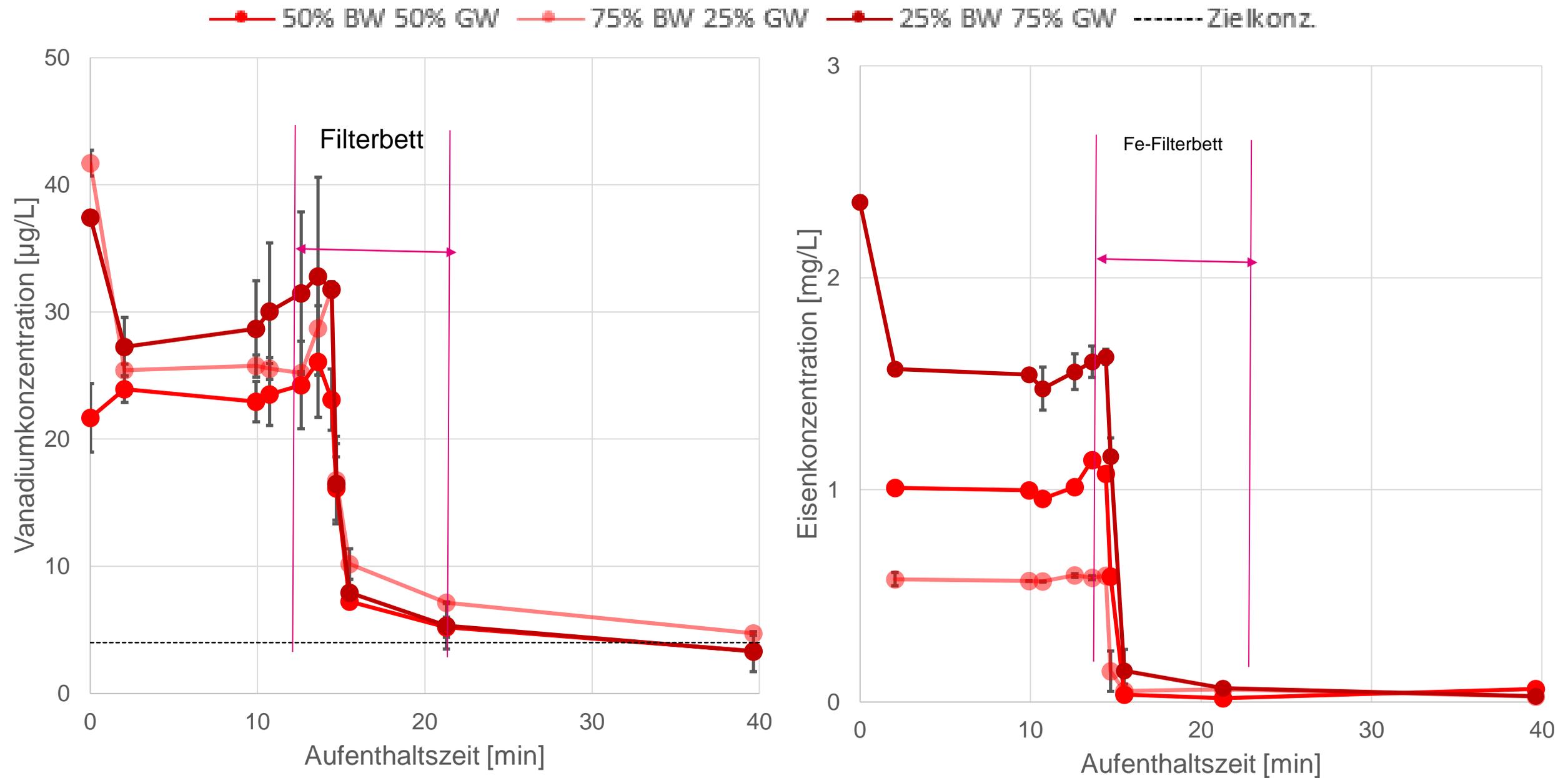
**Abbildung 16:** Anteilige Vanadiumentfernung in der Pilotanlage mit 3 mg/L Fe(II), 14,5 m/h Filtrationsgeschwindigkeit und unterschiedlichen Vanadiumkonzentrationen im Rohwasser

# pH-Wert\_Variation



**Abbildung 17:** Darstellung der Konzentrationsverläufe in der Pilotanlage bei 3 mg/L Fe(II), 14 m/h Filtrationsgeschwindigkeit, 30  $\mu\text{g(V)}/\text{L}$  und Variation des pH-Werts

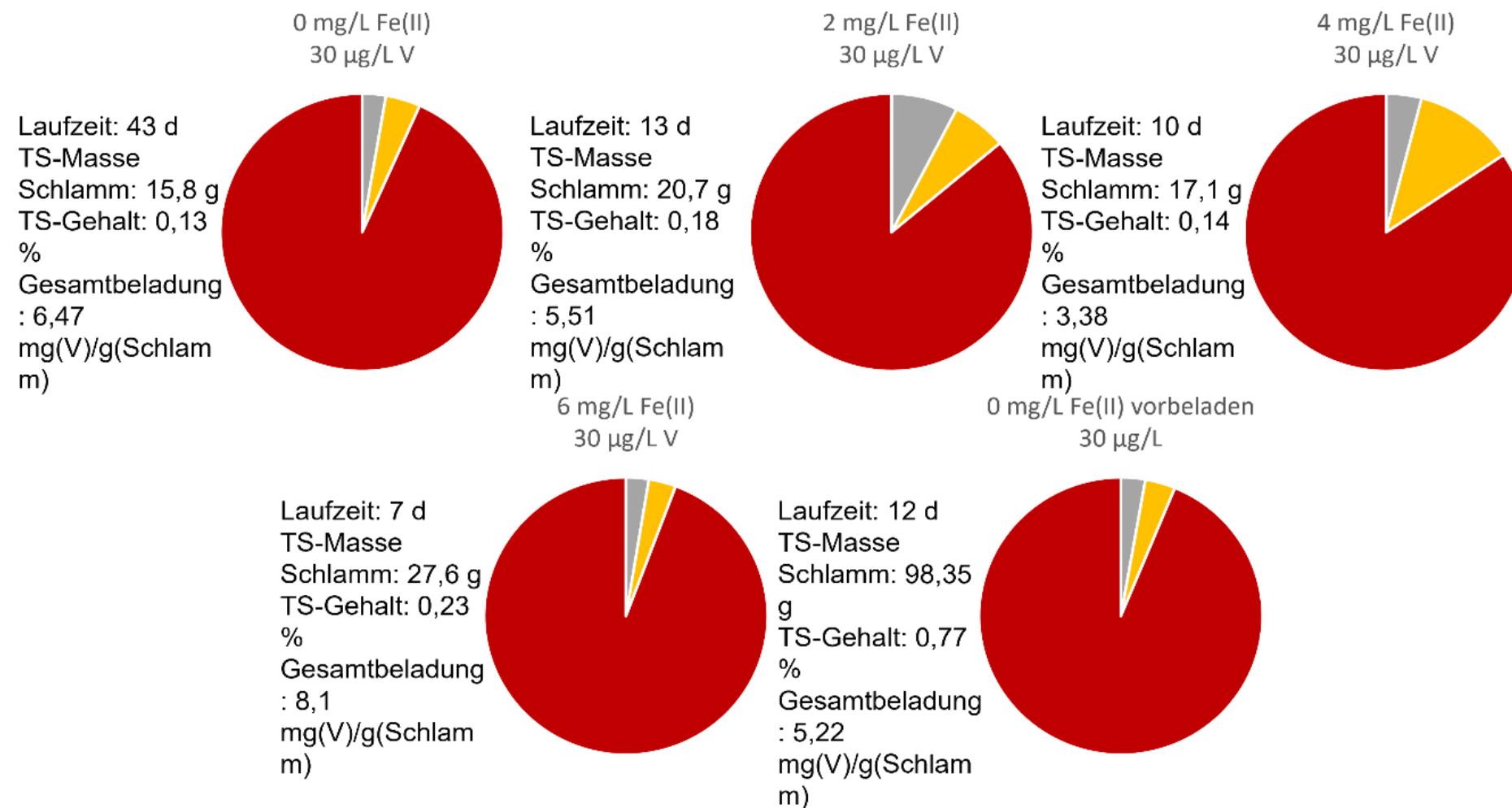
# Mischwasserversuche



**Abbildung 18:** Vanadium- (links) und Eisen (rechts) Konzentrationsverläufe bei 30 µg(V)/L im Rohwasser und in unterschiedlichen Verhältnissen gemischte Rohwässer

# Sequentielle Extraktion

- Mobil
- In Manganoxiden okkludiert
- In Fe Oxiden gebunden & residual
- Leicht nachlieferbar
- organisch gebunden



**Abbildung 19:** Sequentielle V-Extraktion aus getrocknetem Rückspülschlamm bei unterschiedlicher Fe(II)-Dosierung

# Fazit

- Entfernung von Vanadium durch Adsorption an in-situ erzeugtem Eisenhydroxid als Alternative zur Adsorption an GEH
- Gute Entfernbarkeit auch bei höheren pH-Werten
- Filtrationsgeschwindigkeit und (V)-Ausgangskonzentration als limitierende Faktoren
- Fe(II)-Dosierung entscheidender Parameter
- Starke Adsorbens/Adsorbat-Bindung

**Vielen Dank für ihre  
Aufmerksamkeit!!**

# Quellen

- [1] BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE (2021)  
[HTTPS://GEOVIEWER.BGR.DE/](https://geoviewer.bgr.de/)
- [2] WRIGHT, M. T., STOLLENWERK, K. G., & BELITZ, K. (2014). ASSESSING THE SOLUBILITY CONTROLS ON VANADIUM IN GROUNDWATER, NORTHEASTERN SAN JOAQUIN VALLEY, CA. APPLIED GEOCHEMISTRY, 48, 41–52.  
[HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.APGEOCHEM.2014.06.025](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.06.025)