

Schlussbericht

zum Verbundprojekt

Uranentfernung in der Trinkwasseraufbereitung



Projektförderung durch



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

und



Dezember 2009

Teilprojekte des Verbundvorhabens

Förderung DVGW

Teilprojekt I: Oxidische Sorbentien

Förderkennzeichen: W 4/02/04-A

Zuwendungsempfänger:

Technische Universität Berlin
Institut für Technischen
Umweltschutz
Fachgebiet Wasserreinhaltung
Straße des 17. Juni 135
10623 Berlin



Projektleitung:

Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel

Projektbearbeitung:

Dipl.-Ing. Carsten Bahr
CTA Katharina Kutz
cand.-Ing. Sina Balke
cand.-Ing. Michael Stieber
cand.-Ing. Carola Jacob

Laufzeit des Vorhabens:

01.06.2005 - 31.05.2008
(mit Verlängerung bis 30.11.2008)

Bescheide:

Zuwendungsbescheid vom
16.12.2004, mit Änderungsbeschei-
den vom 21.12.2007

Teilprojekt II: Ionentauscher

Förderkennzeichen: W 4/02/04-B

Zuwendungsempfänger:

Forschungszentrum Karlsruhe
Institut für Technische Chemie
Bereich Wasser- und Geotechno-
logie
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen



Projektleitung:

Prof. Dr. Wolfgang Höll

Projektbearbeitung:

Dipl.-Ing. Marcel Riegel
Sibylle Heidt

Laufzeit des Vorhabens:

01.06.2005 - 31.05.2008
(mit Verlängerung bis 30.11.2008)

Bescheide:

Zuwendungsbescheid vom
16.12.2004, mit Änderungsbeschei-
den vom 02.11.2005 und 20.11.2007

Teilprojekt III: Pilotfilteranlagen

Förderkennzeichen: W 4/02/04-C

Zuwendungsempfänger:

Technologiezentrum Wasser
(TZW)
Abteilung Technologie
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe



Projektleitung:

Dr.-Ing. Günther Baldauf

Projektbearbeitung:

Dipl.-Ing. Volker Schlitt
Erich Pföhler
Brigitte Raue

Laufzeit des Vorhabens:

01.06.2005 - 31.05.2008
(mit Verlängerung bis 31.3.2009, 31.07.2009 bzw.
31.12.2009)

Bescheide:

Zuwendungsbescheid vom
16.12.2004, mit Änderungsbeschei-
den vom 27.04.2007, 06.03.2009,
07.12.2009

Teilprojekte des Verbundvorhabens

Förderung Bundesministerium für Bildung und Forschung

Teilprojekt I: Oxidische Sorbentien

Förderkennzeichen: 02 WT 0593

Zuwendungsempfänger:

Technische Universität Berlin
Institut für Technischen
Umweltschutz
Fachgebiet Wasserreinhaltung
Straße des 17. Juni 135
10623 Berlin



Projektleitung:

Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel

Projektbearbeitung:

Dipl.-Ing. Carsten Bahr
CTA Katharina Kutz
cand.-Ing. Sina Balke
cand.-Ing. Michael Stieber
cand.-Ing. Carola Jacob

Laufzeit des Vorhabens:

01.06.2005 - 31.05.2008
(mit Verlängerung bis 30.11.2008)

Bescheide:

Zuwendungsbescheid vom
23.05.2005, mit Änderungsbeschei-
den vom 09.03.2006, 12.01.2007
und 07.12.2007

Teilprojekt II: Ionentauscher

Förderkennzeichen: 02 WT 0594

Zuwendungsempfänger:

Forschungszentrum Karlsruhe
Institut für Technische Chemie
Bereich Wasser- und Geotechno-
logie
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen



Projektleitung:

Prof. Dr. Wolfgang Höll

Projektbearbeitung:

Dipl.-Ing. Marcel Riegel
Sibylle Heidt

Laufzeit des Vorhabens:

01.06.2005 - 31.05.2008
(mit Verlängerung bis 30.11.2008)

Bescheide:

Zuwendungsbescheid vom
23.05.2005, mit Änderungsbeschei-
den vom 09.03.2005 und 20.11.2007

Teilprojekt III: Pilotfilteranlagen

Förderkennzeichen: 02 WT 0595

Zuwendungsempfänger:

Technologiezentrum Wasser
(TZW)
Abteilung Technologie
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe



Projektleitung:

Dr.-Ing. Günther Baldauf

Projektbearbeitung:

Dipl.-Ing. Volker Schlitt
Erich Pföhler
Brigitte Raue

Laufzeit des Vorhabens:

01.06.2005 - 31.05.2008
(mit Verlängerung bis 31.3.2009 bzw. 31.07.2009)

Bescheide:

Zuwendungsbescheid vom
23.05.2005, mit Änderungsbeschei-
den vom 09.03.2006, 10.04.2008

Inhaltsverzeichnis

I.	KURZDARSTELLUNG	1
1	Aufgabenstellung	1
2	Voraussetzungen.....	1
3	Planung und Ablauf	2
4	Wissenschaftlicher und technischer Stand.....	3
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	4
II.	DARSTELLUNG DER FORSCHUNGSERGEBNISSE	5
6	Chemie des Urans	5
7	Beschreibung der untersuchten Wässer	8
7.1	Modellwässer	8
7.2	Leitungswässer.....	9
7.3	Reale Grundwässer	10
8	Uranentfernung mit oxidischen Sorbentien (TP I).....	12
8.1	Methodische Vorgehensweise im TP I.....	12
8.2	Urananalytik mittels Arsenazo(III)-Methode.....	14
8.3	Gleichgewichtsuntersuchungen.....	19
8.3.1	Theorie	19
8.3.2	Versuchsdurchführung	20
8.3.3	Vergleich und Auswahl geeigneter Sorbentien	21
8.3.4	Uranadsorption an GEH.....	25
8.3.5	Uranadsorption an Aktivtonerde	41
8.4	Adsorptionskinetik.....	44
8.4.1	Theorie	44
8.4.2	Versuchsdurchführung	45
8.4.3	Adsorptionskinetik für Uran an GEH.....	47
8.4.4	Adsorptionskinetik für Uran an Aktivtonerde.....	53
8.5	Adsorptionsdynamik	55
8.5.1	Theorie	55
8.5.2	Versuchsdurchführung	56
8.5.3	Adsorptionsdynamik für Uran in GEH-Festbettadsorbern	57
8.5.4	Adsorptionsdynamik für Uran in ATE-Festbettadsorbern	61
8.5.5	Vergleich der Adsorptionsdynamik von GEH und ATE.....	63
8.6	Regeneration	65
8.6.1	Versuchsdurchführung	65
8.6.2	Uran-Desorption von beladenem GEH	66
8.6.3	Wiederbeladung von GEH	69
8.6.4	Uran-Desorption von beladener ATE.....	71
8.7	Ergänzende Untersuchungen.....	72
8.7.1	Uranadsorption an amorphen Eisenhydroxid	72
8.7.2	Uranadsorption an in-situ gebildetem Hydroxylapatit	74
8.8	Zusammenfassung der Ergebnisse des TP I.....	78
9	Uranentfernung mit Ionenaustauschern (TP II).....	80
9.1	Urananalytik mit ICP-MS	80
9.2	Ionenaustauscher.....	80
9.3	Gleichgewichtslage der Sorption	81
9.3.1	Versuchsdurchführung	82
9.3.2	Vergleich und Auswahl geeigneter Austauscherharze	83
9.3.3	Einfluss der Wassermatrix	85

9.3.4	Einfluss des pH-Wertes.....	90
9.4	Sorptionskinetik.....	93
9.4.1	Versuchsdurchführung.....	93
9.4.2	Versuchsergebnisse der kinetischen Untersuchungen.....	95
9.5	Sorptionsdynamik im Kleinfilter.....	101
9.5.1	Versuchsdurchführung.....	101
9.5.2	Versuchsergebnisse.....	102
9.6	Regeneration und Wiederbeladung.....	108
9.6.1	Gleichgewichtslage der Regeneration.....	108
9.6.2	Regeneration im Filterbetrieb.....	112
9.6.3	Wiederbeladung regenerierter Austauscher.....	115
9.7	Zusammenfassung der Ergebnisse des TP II.....	117
10	Pilotfilteranlagen (TP III).....	120
10.1	Versuchstandorte.....	121
10.2	Uranentfernung durch Flockung und Filtration.....	122
10.2.1	Laboruntersuchungen zur Uranentfernung mittels Flockung auf Basis von Eisensalzen.....	123
10.2.2	Laboruntersuchungen zur Uranentfernung mittels Flockung auf Basis von Polyaluminiumlösungen.....	125
10.2.3	Uranentfernung durch Flockung an der Großanlage Frei Laubersheim.....	127
10.3	Uranentfernung durch Membranfiltration.....	130
10.3.1	Betrieb der Membranfiltrationsanlage am Standort Wöllstein.....	131
10.3.2	Betrieb der Membranfiltrationsanlage am Standort Eisenberg.....	135
10.4	Uranentfernung durch Adsorption.....	138
10.4.1	Aufbau und Funktion der Pilotfilteranlagen.....	138
10.4.2	Uranadsorption an granuliertem Eisenhydroxid GEH.....	139
10.4.3	Uranadsorption an schwachbasischen Anionenaustauschern.....	141
10.4.4	Uranadsorption am starkbasischen Anionenaustauschern Lewatit S 6368.....	148
10.5	Ergänzende Untersuchungen zur Adsorption.....	153
10.5.1	Betrieb der Ionenaustauscher mit eisen- und manganhaltigen Rohwasser.....	153
10.5.2	Inbetriebnahme von Ionenaustauschern.....	153
10.5.3	Druckverlust beim Betrieb der Ionenaustauscherfilter.....	158
10.5.4	Einfluss von Schwankungen der Rohwasserbeschaffenheit auf die Uranabtrennung im Filter	
	160	
10.6	Umgang mit uranhaltigen Ionenaustauschern und deren Entsorgung.....	162
10.6.1	Uranbeladung der Ionenaustauscher.....	163
10.6.2	Abschätzung der Strahlenexposition des Wasserwerkspersonals im Wasserwerk.....	165
10.6.3	Entsorgung von uranhaltigen Ionenaustauschern.....	168
10.7	Zusammenfassung Teilprojekt III.....	171
11	Gesamtzusammenfassung.....	173
12	Schlussfolgerungen und Fazit.....	178
13	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	179
14	Nutzen und Verwertbarkeit.....	179
15	Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	180
16	Liste der Veröffentlichungen.....	181
16.1	Zeitschriften.....	181
16.2	Beiträge auf Fachtagungen.....	181
17	Zitierte Literatur.....	183
18	Abbildungsverzeichnis.....	186
19	Tabellenverzeichnis.....	190
III.	ANHANG.....	192

I. KURZDARSTELLUNG

1 Aufgabenstellung

In dem Verbundvorhaben werden die wissenschaftlich-technischen Grundlagen zum Einsatz adsorptiver Verfahren zur Entfernung von Uran aus Grundwasser für die Trinkwasseraufbereitung ermittelt. Ziel ist die Erstellung eines technisch-wissenschaftlich fundierten Leitfadens, in dem die Grundlagen, Auslegungsdaten und zu beachtenden Randbedingungen für den Betrieb und die Auslegung einer Anlage zur Uranentfernung in der Trinkwasseraufbereitung zusammengefasst sind. Hierdurch sollen die betroffenen Wasserversorgungsunternehmen und die beteiligten Ingenieurbüros in die Lage versetzt werden, solche Anlagen zu kalkulieren und zu planen.

Das gesamte Forschungsvorhaben gliedert sich in drei Teilprojekte (TP I, II und III) mit unterschiedliche Aufgabenstellungen. In den Teilprojekten I und II werden in Laboruntersuchungen die relevanten Stoffdaten für oxidische Adsorbentien (TP I) und Ionenaustauscher (TP II) ermittelt. Neben der Erfassung der Gleichgewichtsdaten, der kinetischen und dynamischen Parameter werden auch die Einflüsse der Wassermatrix untersucht.

Im Rahmen des TP III werden die in den TP I und II ausgewählten Materialien in halbtechnischen Pilotfilteranlagen unter praxisnahen Bedingungen eingesetzt und ihre Tauglichkeit für den technischen Einsatz untersucht. In Ergänzung zu den Pilotfiltern wurde an zwei Standorten eine halbtechnische Membranfiltrationsanlage (Nanofiltrationsmembran / Umkehrosmembran) zur Entfernung von Uran unter praxisnahen Bedingungen betrieben.

2 Voraussetzungen

Uran kommt natürlicherweise ubiquitär in der Pedo- und Hydrosphäre vor. Abhängig von den geologischen Gegebenheiten treten im Grundwasser Urankonzentrationen über 10 µg/L auf. Deutschlandweite Untersuchungen von Trink- und Rohwässern durch das Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) sowie Leitungswasseruntersuchungen auf Veranlassung der Verbraucherschutzorganisation Foodwatch zeigten, dass in Deutschland in einzelnen zur Trinkwassergewinnung genutzten Rohwässern und in abgegebenen Trinkwässern die Urankonzentrationen diesen Wert überschreiten.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Chemotoxizität von Uran höher zu bewerten ist als die Radiotoxizität. Die Bemessung eines Grenzwertes für Uran im Trinkwasser muss sich daher an den chemotoxischen Eigenschaften von Uran orientieren. Während der WHO-Guideline derzeit einen Leitwert von 15 µg/L enthält, wird in den USA ein höherer Grenzwert im Bereich von 20 µg/L diskutiert.

Nach einer Veröffentlichung des Umweltbundesamtes (UBA) aus dem Jahre 2005 gilt ein Wert von 10 µg/L für alle Bevölkerungsgruppen, auch für nicht gestillte Säuglinge als sicher. Als lebenslang tolerierbare Urankonzentration im Trinkwasser wurde dieser Wert daher als Grenzwert vorgeschlagen und zwischenzeitlich in die Referentenentwürfe zur Novellierung der TrinkwV aufgenommen. Daher ist davon auszugehen, dass zukünftig in der TrinkwV ein Grenzwert für Uran in Höhe von 10 µg/L festgesetzt werden wird. Mit einer gewissen Über-

gangsfrist sind dann die betroffenen Wasserversorgungsunternehmen gezwungen, entsprechende Maßnahmen zu ergreifen und ggf. Uran aus dem Trinkwasser zu entfernen.

Nach den vorliegenden Untersuchungen sind größtenteils kleinere Wasserversorgungsunternehmen bzw. kleine Wasservorkommen von erhöhten Urankonzentrationen betroffen. Diese Wässer werden derzeit zumeist noch nicht bzw. nur in sehr geringem Maße aufbereitet. Daher ist es erforderlich, einfache und robuste Verfahren zur Uranentfernung im Trinkwasserbereich zur Verfügung zu stellen.

Die im Rahmen des Vorhabens untersuchten Verfahren der Adsorption im Festbett an oxidischen Sorbentien oder basischen Anionenaustauschern bzw. der Membranfiltration sind prinzipiell vergleichsweise einfach zu betreiben und benötigen lediglich ein Minimum an Überwachung und Personaleinsatz.

3 Planung und Ablauf

Die Teilprojekte I (Oxidische Sorbentien) und II (Ionenaustauscher) sind hinsichtlich der Planungen und des Ablaufs der einzelnen Arbeitspakete nahezu identisch. Es werden lediglich unterschiedliche Typen von Adsorbentien untersucht. Folgende Arbeitspakete wurden in den beiden Teilprojekten bearbeitet.

- Paket I) Auswahl und Test geeigneter Sorbentien / Ionenaustauscher
- Paket II) Durchführung von Laboruntersuchungen zum Adsorptionsgleichgewicht, zur Adsorptionskinetik und zur Adsorptionsdynamik im Kleinfilter für ausgewählte Adsorbentien.
- Paket III) Untersuchung der Einflussgrößen (Wassermatrix, pH etc.) auf die Leistungsfähigkeit der adsorptiven Uranentfernung in Labor und in Kleinfilteranlagen
- Paket IV) Untersuchung der Regenerierbarkeit der Adsorbentmaterialien und der Wiederbe-ladbarkeit
- Paket V) Vergleich der realen Durchbruchkurven der Pilotfilter mit den Durchbruchkurven im Kleinfilter sowie mit den modellierten Kurven, Anpassung / Optimieren der Filtermodellierung

Im Teilprojekt III wurden die in den Teilprojekten I und II vorausgewählten Adsorbentien in halbtechnischen Versuchsanlagen unter praxisnahen Bedingungen erprobt. Ein Arbeitspaket umfasste die Untersuchung des Einsatzes der Nanofiltration bzw. Umkehrosmose zur Uranentfernung. Zusätzlich zu den ursprünglichen Planungen wurde die Eignung der Flockung auf Basis von Eisen und Aluminium zur Uranentfernung im Labormaßstab und an einem Versuchsstandort an einer großtechnischen Anlage untersucht. Neben denen im Teilprojekt II ausgewählten schwachbasischen Anionenaustauschertypen wurde zum Vergleich auch ein stark basischer Anionenaustauschertyp erprobt.

- Paket I) Planung und Bau der halbtechnischen Versuchsanlagen zur adsorptiven Entfernung von Uran sowie Auswahl der Membranfiltrationsanlage
- Paket II) Untersuchungen im Labor und an einer großtechnischen Anlage Uranentfernung mittels Flockung auf Basis von Eisen und Aluminium

- Paket III) Aufbau und Inbetriebnahme der Versuchsanlagen an den vier ausgewählten Wasserwerksstandorten.
- Paket IV) Betrieb der halbtechnischen Versuchsanlagen zur Ermittlung der Adsorptionskapazität der verschiedenen Adsorbentien sowie Durchführung von Sonderuntersuchungen zum Einfluss von Betriebsänderungen und Störgrößen auf die Elimination von Uran
- Paket V) Betrieb der Membranfiltrationsanlage mit unterschiedlichen Membrantypen an zwei Wasserwerksstandorten zur Ermittlung der Eliminationsraten von Uran unter Berücksichtigung des der Stabilisierung des Wassers

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Zur Trinkwasseraufbereitung von uranhaltigen Wässern liegen nur vergleichsweise wenige Erfahrungen und Untersuchungen vor. Der größte Teil der hierzu vorliegenden Untersuchungen wurden in den 1980iger Jahre durchgeführt. Insbesondere in den USA wurden in Folge des Zwischenfalls im Atomkraftwerk Harrisburg und des Reaktorunfalls in Tschernobyl entsprechende Forschungsvorhaben aufgelegt. Aus diesen Vorhaben stammen im Wesentlichen die in der Literatur zu findenden Entfernungsleistungen von konventionellen Aufbereitungsverfahren[xxx]. Langzeituntersuchungen zur Aufbereitung von Trinkwässern wurden jedoch nicht durchgeführt.

In der Atomindustrie werden Ionenaustauscher zur Behandlung von uranhaltigem Wasser eingesetzt. So sind aus der Yellow-Cake-Gewinnung aus Uranerzen die Aufkonzentrierung uranhaltiger Lösungen mittels Ionenaustausch und deren Regeneration bekannt. Hierbei wird das Uran mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Carbonatlösungen aus dem Erz mobilisiert (Laugung) und liegt anschließend in Form anionischer Uranyl-Sulfato- oder Uranyl-Carbonato-Komplexe vor. Diese werden mit stark basischen und neuerdings auch mit schwach basischen Austauscherharzen aus der Lösung selektiv abgetrennt und anschließend eluiert. Hierbei sind jedoch einerseits die Urankonzentrationen in den Lösungen viel höher als im Grundwasser und andererseits sind die Matrices von Laugungslösung und vom Grundwasser nicht miteinander zu vergleichen. Daher kann dieser Ansatz auf das Problem des Urans im Grundwasser nicht direkt übertragen werden [Ullmann 1996; Büchel 1999]. Insbesondere waren die Austauscherkapazitäten bei veränderter Wassermatrix und den geforderten sehr geringen Uran-Ablaufkonzentrationen sowie die Langzeitstabilität der Ionenaustauscher nicht bzw. nur sehr wenig bekannt.

Untersuchungen der letzten Jahre haben nachgewiesen, dass schwach basische Anionenaustauscher die Möglichkeit bieten, Schwermetalle auch im Spurenbereich sehr selektiv aus Wässern zu eliminieren. Dies wurde im Falle der Entfernung von Cadmium und Quecksilber im Labor- und Pilotmaßstab demonstriert [Zhao 2002; Höll 2002, 2004]. Die Elimination von Metall-(Oxy-)Anionen wird dadurch ermöglicht, dass die Austauscher bei trinkwasserüblichen pH-Werten teilweise protoniert vorliegen und daher Anionen sorbieren können. Diese Variante konnte mit der wirkungsvollen Elimination von Chromat ebenfalls im Pilotmaßstab nachgewiesen werden [Höll 2003].

Zur Eignung von oxidischen Sorbentien zur Entfernung von Uran liegen nur sehr wenige Erfahrungen vor.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Mit den Projektpartnern:

- Wismut Umwelttechnik WISUTEC GmbH, Chemnitz
- Innovative Bio-, Medical- and Environmental Technologies GMBU e.V., Dresden
- TU-Dresden
- Kallies Feinchemie AG, Sebnitz

des parallel laufenden Projekt (Mai 2005 - April 2008) "Biocere als hochaktive Filter zur Reinigung von Trinkwasser von überkritischer Urankomplexbelastung entsprechend neuer EU-Normen" (BIOFUN) fand ein regelmäßiger Informationsaustausch statt

Mit der WISUTEC GmbH bestand darüber hinaus ein intensiver Informationsaustausch über die Regenerationsmöglichkeiten von Ionenaustauschermaterial. Hierzu wurde der WISUTEC GmbH beladenes Ionenaustauschermaterial aus den Pilotfilterversuchen in Teilprojekt III für die entsprechenden Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

- Im Rahmen des Teilprojektes III wurde mit den fünf Wasserversorgungsunternehmen:
- Stadtwerke GmbH Bad Kreuznach
- Stadtwerken Villingen Schwenningen GmbH
- Verbandsgemeindewerke Wöllstein
- Wasserversorgung Rheinhessen GmbH
- und dem Zweckverband Trinkwasserversorgung und Abwasserbeseitigung Eisenberg

kooperiert. Diese Unternehmen haben das Teilprojekt durch die Bereitstellung von Wasser und Energie sowie auch personell unterstützt.

Mit dem Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V., Dresden wurde hinsichtlich der Eigenschaften der beladenen Ionenaustauscher zusammengearbeitet. Die Untersuchungen hinsichtlich der Strahlungseigenschaften der beladenen Ionenaustauscher von dieser Stelle durchgeführt. Die Abschätzung der aus der Strahlung resultierenden Belastung für das Wasserwerkpersonal wurde ebenfalls in Zusammenarbeit mit dem Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik durchgeführt.

Ferner fanden ein Informationsaustausch und eine Zusammenarbeit mit zuständigen Länderbehörden in Sachsen und Sachsen-Anhalt statt.

II. DARSTELLUNG DER FORSCHUNGSERGEBNISSE

6 Chemie des Urans

Uran wurde 1789 erstmals aus einem Gestein isoliert und somit entdeckt. Mit einer molaren Masse von 238 g/mol ist es eines der schwersten Elemente. Das leicht radioaktive Element besteht hauptsächlich aus den drei Isotopen U^{238} (99,27%), U^{235} (0,72%) und U^{234} (0,0055%). U^{238} zerfällt gemäß der Uran-Radium-Zerfallsreihe überwiegend über α -Zerfälle zu Blei, U^{235} wandelt sich, ebenfalls hauptsächlich über α -Zerfälle, über die Uran-Actinium-Reihe zu Blei um. Beide Isotope zeigen sehr wenige Zerfälle pro Zeiteinheit, U^{238} hat eine extrem lange Halbwertszeit von 4,5 Mrd. Jahren (Evans 1955). Aus diesem Grund ist in Spurenkonzentrationen gelöstes Uran für den menschlichen Körper nicht gefährlich wegen seiner Radioaktivität, wohl aber wegen seiner chemischen Toxizität. Nach chronischer Zufuhr führt es, ähnlich wie Quecksilber, Cadmium und Blei, zu Nierenschädigungen und akkumuliert sich in Nieren und Knochen (Goodman 1985).

Uran kommt in der Erdkruste in einer Konzentration von 4 mg/kg vor und ist somit ein relativ häufig vorkommendes Element. Es besitzt die vier Oxidationsstufen III, IV, V und VI, von denen jedoch lediglich die Stufen IV und VI stabil sind. In wässrigen Systemen ist auf Grund seiner besseren Löslichkeit nur noch Uran in der Oxidationsstufe VI von Bedeutung. Dieses bildet wegen seiner hohen Affinität zu Sauerstoff das Uranyl-Ion UO_2^{2+} , welches mit unterschiedlichen Liganden Komplexe bildet.

Die Berechnung der Speziation beruht auf der Bestimmung des Gleichgewichtszustandes unter Berücksichtigung aller anwesenden Spezies. Hierfür wurden tabellierte Gleichgewichtskonstanten verwendet, mit denen man das Verhältnis der molaren Konzentrationen der Produkte zu denen der Edukte (potenziert mit den stöchiometrischen Vorfaktoren) gemäß dem Massenwirkungsgesetz berechnet wird. Werden diese Verhältnisse für alle beteiligten Spezies berechnet, ergibt sich die Speziation des Urans.

Die Speziationsberechnungen wurden in dieser Arbeit mit dem Softwareprogramm MINEQL+[®] durchgeführt. Die verwendeten Gleichgewichtskonstanten sind in Tab. 1 aufgelistet. Phosphat, Fluorid, Bromid u.a. bilden mit Uranyl ebenfalls stabile Komplexe. Wegen ihrer in der Regel sehr geringen Konzentrationen im Grundwasser wurden diese Komplexe jedoch nicht betrachtet. Nach (Pashalidis 2007) und (Bednar 2007) treten auch Komplexe aus Uran und organischen Liganden wie etwa Huminstoffen auf. Da hierfür aber keine Gleichgewichtsdaten vorliegen und zudem die Chemie gelöster organischer Kohlenstoffverbindungen äußerst komplex ist, können nicht ohne Weiteres Berechnungen bezüglich dieser Komplexe durchgeführt werden.

Tab. 1: Gleichgewichtskonstanten

	Spezies	Reaktion	log K _r ^{0(a)}
OH ⁻	UO ₂ OH ⁺	H ₂ O + UO ₂ ²⁺ ⇌ H ⁺ + UO ₂ OH ⁺	- 5,25
	UO ₂ (OH) ₂ (aq)	2 H ₂ O + UO ₂ ²⁺ ⇌ 2 H ⁺ + UO ₂ (OH) ₂ (aq)	- 12,15
	UO ₂ (OH) ₃ ⁻	3 H ₂ O + UO ₂ ²⁺ ⇌ 3 H ⁺ + UO ₂ (OH) ₃ ⁻	- 20,25
	UO ₂ (OH) ₄ ²⁻	4 H ₂ O + UO ₂ ²⁺ ⇌ 4 H ⁺ + UO ₂ (OH) ₄ ²⁻	- 32,4
	(UO ₂) ₂ OH ³⁺	H ₂ O + 2 UO ₂ ²⁺ ⇌ (UO ₂) ₂ OH ³⁺ + H ⁺	- 2,7
	(UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺	2 H ₂ O + 2 UO ₂ ²⁺ ⇌ (UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺ + 2 H ⁺	- 5,62
	(UO ₂) ₃ (OH) ₄ ²⁺	4 H ₂ O + 3 UO ₂ ²⁺ ⇌ (UO ₂) ₃ (OH) ₄ ²⁺ + 4 H ⁺	- 11,9
	(UO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺	5 H ₂ O + 3 UO ₂ ²⁺ ⇌ (UO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺ + 5 H ⁺	- 15,55
	(UO ₂) ₃ (OH) ₇ ⁻	7 H ₂ O + 3 UO ₂ ²⁺ ⇌ (UO ₂) ₃ (OH) ₇ ⁻ + 7 H ⁺	- 32,2
	(UO ₂) ₄ (OH) ₇ ⁺	7 H ₂ O + 4 UO ₂ ²⁺ ⇌ (UO ₂) ₄ (OH) ₇ ⁺ + 7 H ⁺	- 21,9
SO ₄ ²⁻	UO ₂ SO ₄ (aq)	SO ₄ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ ⇌ UO ₂ SO ₄ (aq)	3,15
	UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻	2 SO ₄ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ ⇌ UO ₂ (SO ₄) ₂ ²⁻	4,14
	UO ₂ (SO ₄) ₃ ⁴⁻	3 SO ₄ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ ⇌ UO ₂ (SO ₄) ₃ ⁴⁻	3,02
CO ₃ ²⁻	UO ₂ CO ₃ (aq)	CO ₃ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ ⇌ UO ₂ CO ₃ (aq)	9,94
	UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	2 CO ₃ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ ⇌ UO ₂ (CO ₃) ₂ ²⁻	16,61
	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	3 CO ₃ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ ⇌ UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	21,84
	(UO ₂) ₃ (CO ₃) ₆ ⁶⁻	6 CO ₃ ²⁻ + 3 UO ₂ ²⁺ ⇌ (UO ₂) ₃ (CO ₃) ₆ ⁶⁻	54
	(UO ₂) ₂ CO ₃ (OH) ₃ ⁻	3 H ₂ O + CO ₃ ²⁻ + 2 UO ₂ ²⁺ ⇌ 3 H ⁺ + (UO ₂) ₂ CO ₃ (OH) ₃ ⁻	- 0,875 [*]
	(UO ₂) ₁₁ (CO ₃) ₆ (OH) ₁₂ ²⁻	12 H ₂ O + 6 CO ₃ ²⁻ + 11 UO ₂ ²⁺ ⇌ 12 H ⁺ + (UO ₂) ₁₁ (CO ₃) ₆ (OH) ₁₂ ²⁻	36,36 [*]
	(UO ₂) ₃ O(OH) ₂ (HCO ₃) ⁺	3 UO ₂ ²⁺ + CO ₃ ²⁻ + 3 H ₂ O ⇌ (UO ₂) ₃ O(OH) ₂ (HCO ₃) ⁺ + 3 H ⁺	0,64 [*]
Ca ²⁺ /Mg ²⁺	CaUO ₂ (CO ₃) ₃ ²⁻	3 CO ₃ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ + Ca ²⁺ ⇌ CaUO ₂ (CO ₃) ₃ ²⁻	25,4 ^(b)
	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃	3 CO ₃ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ + 2 Ca ²⁺ ⇌ Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃	30,6 ^(b)
	MgUO ₂ (CO ₃) ₃ ²⁻	3 CO ₃ ²⁻ + UO ₂ ²⁺ + Mg ²⁺ ⇌ MgUO ₂ (CO ₃) ₃ ²⁻	25,8 ^(b)
Cl ⁻	UO ₂ Cl ⁺	Cl ⁻ + UO ₂ ²⁺ ⇌ UO ₂ Cl ⁺	0,17
	UO ₂ Cl ₂ (aq)	2 Cl ⁻ + UO ₂ ²⁺ ⇌ UO ₂ Cl ₂ (aq)	- 1,1
NO ₃	UO ₂ NO ₃ ⁺	NO ₃ ⁻ + UO ₂ ²⁺ ⇌ UO ₂ NO ₃ ⁺	0,3

Daten aus (a) (Guillaumont 2003), (b) (Dong 2006)

^{*} log K_r⁰ berechnet aus den freien Bildungsenthalpien

Die berechnete Uranspeziation für eine Lösung, in der Natrium-Hydrogencarbonat, -Sulfat, -Chlorid, -Nitrat und Uran gelöst sind, ist in Abb. 1 dargestellt. Die in die Berechnung eingehenden Anionenkonzentrationen orientieren sich an den realen Werten eines in dieser Arbeit verwendeten Wassers; die Konzentration von Uran wurde zu 100 µg/L gewählt. In diesem Fall der Wasserzusammensetzung werden ausschließlich Komplexe zwischen Uranyl und den anwesenden Anionen gebildet. Im neutralen pH-Bereich sind die Carbonato-Komplexe UO_2CO_3 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ und $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ die dominierenden Spezies. Der Uranyl-Sulfato-Komplex UO_2SO_4 taucht nur im sauren Bereich auf, Chloro- und Nitrato-Komplexe sind nicht stabil genug und liegen daher nicht vor.

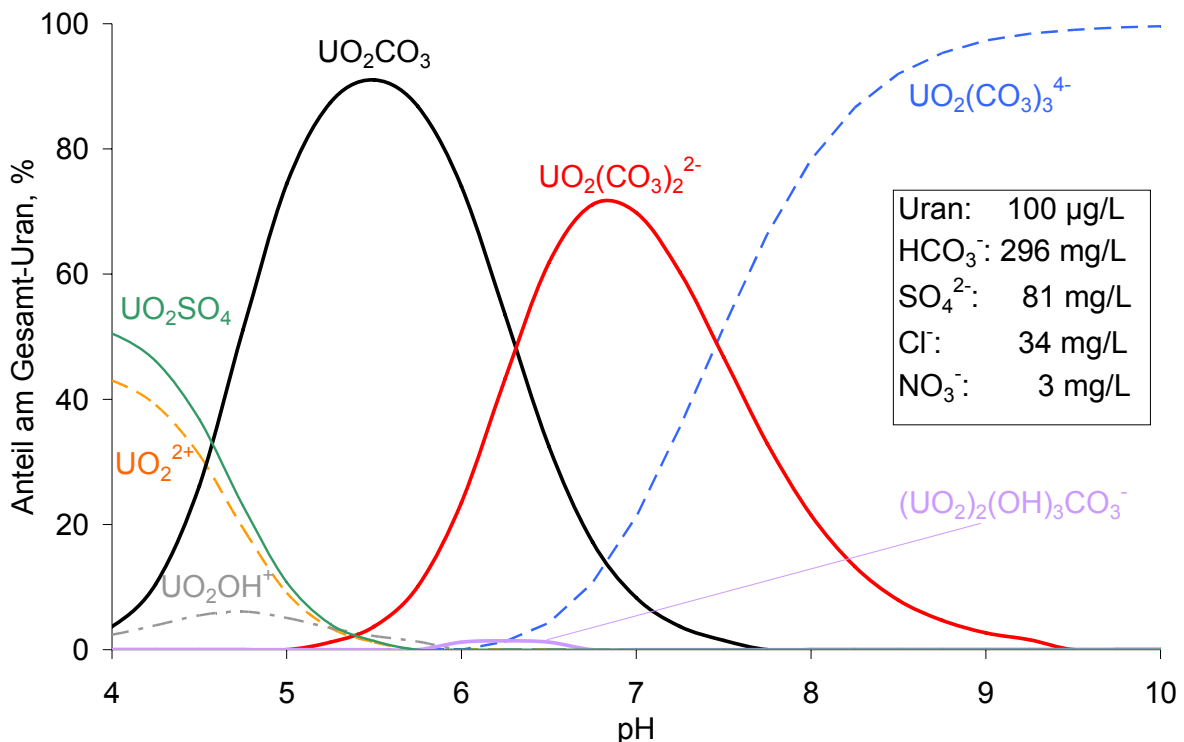


Abb. 1: Uranspeziation in einer (Natrium-) Hydrogencarbonat-Sulfat-Chlorid-Nitrat-Uran-Lösung

Die Gleichgewichtsdaten für diese Berechnung wurden aus dem Standardwerk über thermodynamische Größen von Uran entnommen (Guillaumont 2003); die erste Veröffentlichung dieser Daten erfolgte bereits 1992 (Grenthe 1992). 1996 wurde zum ersten Mal die Existenz des ternären Di-Calcium-tri-Carbonato-Uranyl-Komplexes $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ veröffentlicht (Bernhard 1996), fünf Jahre später erfolgte der Nachweis des negativ geladenen Calcium-tri-carbonato-Komplexes $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ (Bernhard 2001). Die Gleichgewichtsdaten dieser Uran-Calcium-Komplexe wurden in dem zwei Jahre später veröffentlichtem Werk über sämtliche Uranspezies (Guillaumont 2003) nicht berücksichtigt; die Vorgehensweise bei der Bestimmung der Gleichgewichtsdaten der Calcium-Uran-Komplexe wurde dort stark kritisiert. Durch mehrere Veröffentlichungen ist die Existenz verschiedener Erdalkalimetall-Uran-Komplexe mittlerweile bewiesen (Kalmykov 2000), (Kelly 2005), (Kelly 2007), der exakte Wert der Gleichgewichtskonstanten ist jedoch umstritten. Aus diesem Grund wurden die Werte dieser Konstanten aus den jüngsten Veröffentlichungen (Dong 2006), (Dong 2008) entnommen; die Richtigkeit dieser Daten ist jedoch nicht abschließend gesichert.

Das Ergebnis der Speziationsrechnung, in der ebenfalls diese ternären Komplexe berücksichtigt wurden, ist in Abb. 2 gezeigt. Im neutralen pH-Bereich herrscht der neutrale Komplex $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ vor; zwischen pH 6 und 7 liegen ca. 88% des Urans in Form dieser Spezies vor. Die restlichen 12% existieren als negativ geladener Komplex $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$. Bei pH-Werten zwischen 7 und 9 nimmt der Anteil dieses negativ geladenen Komplexes stetig auf Kosten des neutralen ternären Calcium-Komplexes zu. Ab einem pH-Wert von 7,5 existiert auch der negativ geladene Magnesium-Komplex $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$, der jedoch auf Grund der geringen Magnesiumkonzentration von 15 mg/L nur in kleinen Anteilen auftritt.

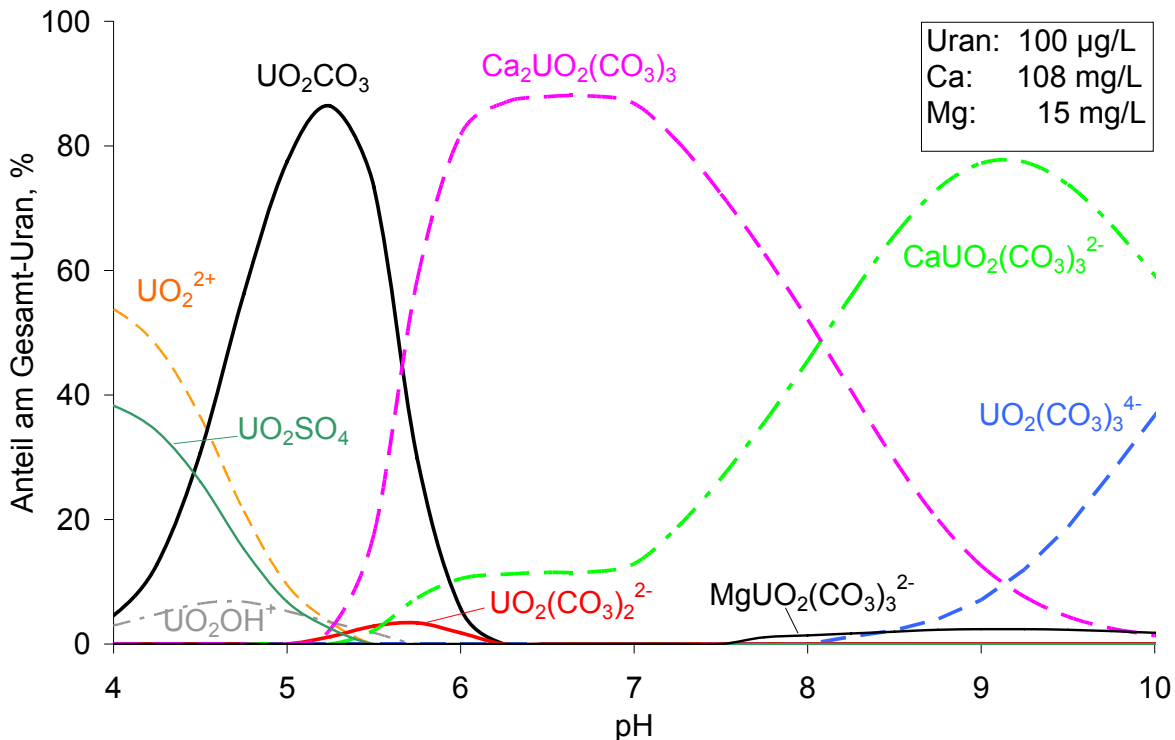


Abb. 2: Uranspeziation in calcium- und magnesiumhaltiger Lösung, Anionenkonz. wie in Abb. 1

7 Beschreibung der untersuchten Wässer

Die Untersuchungen im Rahmen dieses Forschungsvorhaben wurden sowohl mit Modellwässern als auch mit realen Trink- und Grundwässern durchgeführt.

7.1 Modellwässer

Modellwässer wurden ausschließlich in den Teilprojekten I und II verwendet. Grundlage der Modellwässer ist ein Reinstwasser, das in beiden Teilprojekten jeweils mit einer Milli-QPlus-Anlage der Firma Millipore, Schwalbach hergestellt wurde.

In diesen Anlagen wird ein bereits demineralisiertes Wasser weitergehend behandelt. Durch intensive UV-Bestrahlung ($\lambda=185\text{ nm}$ und 254 nm) des Wassers mit anschließender Aktivkohlefiltration und Einsatz eines speziellen Harzes werden organischen Substanzen weitestgehend aus dem Wasser entfernt. In zwei Mischbettionenaustauschern erfolgt abschließend

die Feinentzsalzung, so dass das Reinstwasser am Ausgang der Anlage einen Widerstandswert von über 18,2 M Ω aufweist.

Die in den Teilprojekten I und II verwendeten Modellwässer wurden aus dem Reinstwasser, das in den Teilberichten auch VE-Wasser bezeichnet wird, unter Zugabe von definierten Mengen an Chemikalien der Qualität "zur Analyse" verwendet. Durch diese Vorgehensweise wurden die vorgegebenen Konzentration an Carbonat bzw. Hydrogencarbonat, Calcium, Magnesium, Sulfat, etc. eingestellt.

7.2 Leitungswässer

In den beiden Teilprojekten I und II wurden neben Modellwässern auch die an den beiden Standorten TU Berlin und FZ Karlsruhe verteilten Trinkwässer für Untersuchungen verwendet. Die Beschaffenheit dieser Trinkwässer, die im Bericht auch als Leitungswasser bezeichnet werden, kann der Tab. 2 anhand ausgewählter chemisch-physikalischer Parameter entnommen werden.

Tab. 2: Wasserbeschaffenheit der in den Teilprojekten I und II verwendeten Trinkwässer

	Trinkwasser		
	TU Berlin	FZ Karlsruhe	
Wassertemperatur	12,4	11,7	°C
pH-Wert	7,5	7,35	-
pH-Wert der Calcitsättigung	7,4	7,35	-
el. Leitfähigkeit (25 °C)	710	600	μ S/cm
Säurekapazität KS 4,3	3,77	4,30	mmol/l
Basekapazität KB 8,2	0,25	0,47	mmol/l
Summe Erdalkalien	2,82	2,73	mg/L
Härte	15,8	15,3	°dH
Calcium	98,4	90	mg/L
Magnesium	8,6	11,9	mg/L
Natrium	32,7	18,7	mg/L
Kalium	5,9	1,9	mg/L
Chlorid	46,15	28,8	mg/L
Nitrat	2,4	4,9	mg/L
Sulfat	98,9	57,4	mg/L
TOC	4,7	1,4	mg/L
Aluminium	< 0,01	< 0,01	mg/L
Eisen	< 0,01	<0,03	mg/L
Mangan	< 0,005	<0,005	mg/L
Sauerstoff gel.	7,8	9,6	mg/L

Wie den Werten zu entnehmen ist, handelt es sich bei den beiden Trinkwässern "TU Berlin" und "FZ Karlsruhe" mit Härten zwischen 15 bis 16 °dH um verhältnismäßig harte Wässer. Die Pufferung der beiden Wässer unterscheidet sich mit Säurekapazität bis pH 4,3 von 3,77 bzw. 4,3 mmol/L nicht sehr stark voneinander. Uranhaltige Grundwässer enthalten zumeist Säurekapazitäten in einer ähnlichen Größenordnung.

Ingesamt ist das Trinkwasser TU Berlin etwas höher mineralisiert, was bereits durch die etwas höhere Leitfähigkeit dieses Wassers angezeigt wird. Die Gehalte an natürlichen organischen Inhaltsstoffen (TOC) sind sehr unterschiedlich. Das "Berliner Leitungswasser" weist mit 4,7 mg/L TOC einen deutlich höheren Gehalt an natürlichen organischen Inhaltsstoffen auf als das "Karlsruher Leitungswasser" mit 1,4 mg/L.

Für die Untersuchungen wurden sowohl die Modellwässer als auch die beiden natürlicherweise uranfreien Trinkwässer mit einem Uranstandard auf die gewünschte Konzentration aufgestockt.

7.3 Reale Grundwässer

Die im Rahmen des Teilprojektes III durchgeführten Untersuchungen wurden ausschließlich mit den an den vier Versuchsstandorten anstehenden Grundwässern durchgeführt. Diese Wässer wurden auch in den Teilprojekten I und II für Vergleichsuntersuchungen, insbesondere für die Untersuchungen zur Adsorptionsdynamik verwendet.

Ausgewählte chemisch-physikalische Parameter zu diesen vier Grundwässern sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Tab. 3: Wasserbeschaffenheit der Grundwässer an den Standorten der Versuchsanlagen in Teilprojekt III

	BG	Einheit	Villingen - Schwenningen	Frei- Laubers- heim	Wöllstein Brunnen 2	Eisenberg
Fassungstemperatur		°C	10	12,5	12	11,5
Elektr. Leitf. bei 20°C		mS/m	35,7	58,1	81,5	41,6
Elektr. Leitf. bei 25°C		mS/m	39,8	64,8	90,9	46,4
pH-Wert bei Fassungstemp.		-	7,3	7,65	6,94	7,4
Säurekapazität bis pH = 4,3	0,01	mmol/L	3,87	4,63	5,75	3,63
Basekapazität bis pH = 8,2	0,005	mmol/L	0,36	0,27	1,65	0,32
Calcitlösekapazität	1	mg/L	8	-	46	7
Calcitabscheidekapazität	1	mg/L	-	21	-	-
Härte (Ca + Mg)		mmol/L	1,95	3,13	3,22	2,19
Härte		° dH	10,9	17,5	18	12,3
Sättigungsindex		-	-0,16	0,36	-0,35	-0,15
Calcium	0,5	mg/L	49,2	90,8	78,5	48
Magnesium	0,5	mg/L	17,5	20,9	30,6	24,1
Natrium	0,3	mg/L	7	14,6	64,8	8,3
Kalium	0,3	mg/L	2,1	2,8	8,5	3,8
Chlorid	1	mg/L	5,1	29,2	64,8	18,6
Nitrat	0,5	mg/L	4,4	12,5	9,8	3,5
Sulfat	1	mg/L	10,6	60,7	91,6	37,6
Eisen	0,01	mg/L	0,01	0,16	0,01	< BG
Mangan	0,005	mg/L	< BG	0,107	0,03	< BG
TOC	0,3	mg/L	< BG	0,92	1,8	0,57
SAK bei 254 nm	0,1	l/m	< BG	1,3	3	0,7
Arsen	1	µg/L	18	< BG	< BG	< BG
Uran	0,1	µg/L	15,7	36,3	59,5	57,3

Die uranhaltigen Grundwässer an den Versuchsstandorten sind vergleichsweise gut gepuffert, wie die Werte für die Säurekapazität bis pH 4,3 von 3,87 bis 5,75 mmol/L zeigen. Der hohe Gehalt an Hydrogencarbonat ist typisch für uranhaltige Grundwässer. Bei der überwiegenden Zahl der Grundwässer ist dies auch die Voraussetzung für das Auftreten erhöhter Urankonzentrationen, da Uran über die Bildung von Uranylcarbonatokomplexen in Lösung gebracht wird. Die Urangelhalte der Wässer betragen zwischen 15 und 60 µg/L.

Bei der Reihenuntersuchung zur Auswahl der Standorte betrug die Urankonzentration im Wasser aus dem Brunnen 2 Wöllstein 100 µg/L. Das Wasser aus diesem Brunnen sollte daher für die Untersuchungen genutzt werden. Aufgrund der hohen Urankonzentration nahm der Wasserversorger den Brunnen 2 aus der Versorgung, so dass für die Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes eine kleinere Unterwasserpumpe installiert werden musste. Die Fördermenge der kleineren U-Pumpe betrug weniger als ein Zwanzigstel der ursprünglichen

Trinkwasserförderung. Die Urankonzentration verringerte sich daraufhin auf ca. 60 µg/L. Die Urankonzentration am Standort Eisenberg beträgt ebenfalls ca. 60 µg/L während die Konzentrationen an den Standorten Frei-Laubersheim und Villingen-Schwenningen mit Werten zwischen 20 und 36 µg/L wesentlich niedriger sind.

Die vier Grundwässer unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Mineralisierung voneinander, wie die unterschiedlichen Leitfähigkeitswerte zwischen 40 und 90 mS/m zeigen. Hinsichtlich der Adsorption von Uran sind neben dem Hydrogencarbonatgehalt insbesondere die unterschiedlichen Anionkonzentrationen zu berücksichtigen. Die Sulfatgehalte der Wässer betragen zwischen 10 bis 90 mg/L, die Chloridgehalte zwischen ca. 5 und 65 mg/L. Der Unterschied in der Wasserhärte ist mit Werten zwischen ca. 11 und 18 °dH nicht so groß, muss aufgrund der Komplexbildung von Calcium und Magnesium mit den Uranylcarbonat-Anionen bei der Adsorption ebenfalls beachtet werden.

Ferner unterscheiden sich die Gehalte an natürlichen organischen Inhaltsstoffen in den vier Grundwässern deutlich voneinander (kleiner 0,3 bis 1,8 mg/L).

8 Uranentfernung mit oxidischen Sorbentien (TP I)

8.1 Methodische Vorgehensweise im TP I

Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens eines Stoffes muss immer ein Kompromiss zwischen apparativem bzw. zeitlichem Aufwand und der Übertragbarkeit auf die realen Bedingungen im Wasserwerk geschlossen werden. Laborversuche unter modellhaften Bedingungen ermöglichen es, schnell und einfach die maximalen Adsorptionskapazitäten eines Sorbens zu ermitteln, können aber nur bedingt Aussagen zum konkreten Durchbruchverhalten in einem Festbettadsorber im Wasserwerk machen. Dies ist in der Regel nur anhand von aufwändigeren Versuchen mit einer halbtechnischen Pilotanlage vor Ort möglich. Schließlich besteht auch die Möglichkeit, die Adsorption mit Hilfe von mathematischen Modellen zu beschreiben und somit z.B. das Durchbruchverhalten im Festbettabsorber vorherzusagen.

Im Teilprojekt I wurde entsprechend der Meilensteinplanung des Projektantrages die folgende Vorgehensweise gewählt (vgl. Abb. 3):

- **Urananalytik (Meilenstein 1):** Ein Arbeitsziel war es, eine einfache Analytikmethode zur Bestimmung von Uran in Wasserproben zu entwickeln und im Routineeinsatz zu erproben. Hierbei wurde zu Gunsten eines deutlich geringeren instrumentellen Aufwands - wie er für die Urananalytik nach DIN-Norm mittels ICP-MS notwendig ist - eine vergleichsweise höhere analytische Nachweisgrenze akzeptiert. Zur internen Validierung der Methode wurden zwei Ringversuche zur Urananalytik mit den Laboren der Projektpartner durchgeführt.
- **Adsorptionsgleichgewicht (Meilenstein 2):** Mit Hilfe von Schüttelversuchen wurde die Uranadsorption unter Gleichgewichtsbedingungen für unterschiedliche Sorbensdosierungen untersucht. Die ermittelten Adsorptionsisothermen verdeutlichen die erzielbaren Gleichgewichtsbeladungen des Sorbens in Relation zur jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen des Urans in Lösung. Die Messdaten können mit Hilfe der Anpassung nach Freundlich oder nach Langmuir mathematisch beschrieben werden. Die abgeleiteten Gleichgewichtsparameter werden für die Modellierung der Adsorption verwendet. Anhand der Isothermen lässt sich die Adsorptionsfähigkeit verschiedener Sorbentien gut miteinander vergleichen. Auch ist eine Untersuchung der wesentlichen Einflussfaktoren auf die Sorption möglich, wie z.B. der Einfluss des pH-Werts oder konkurrierender Wasserinhaltsstoffe.
- **Adsorptionskinetik (Meilenstein 3):** Die Geschwindigkeit mit der das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wird, ist von entscheidender Bedeutung für eine erfolgreiche Uranentfernung im Festbettfilter. Die Kinetikuntersuchungen werden mit Hilfe von kleinen Laborsäulen durchgeführt. In den so genannten Differentialkreislaufreaktoren (DKR) wird das Wasser im Kreislauf über eine sehr dünne Schicht des Sorbens gepumpt und die zeitliche Abnahme der Urankonzentration in der Lösung beobachtet. Die so ermittelten Kinetikkurven können durch angepasste Modellrechnungen beschrieben werden und entsprechende Kinetikparameter abgeleitet werden, wie z.B. der Oberflächendifusionskoeffizient D_s bei Verwendung des Oberflächendifusionsmodells.

- Adsorptionsdynamik (Meilenstein 4):** Die zeitliche Veränderung der Urankonzentration im Ablauf eines Festbettadsorbers wird durch die charakteristische Durchbruchskurve veranschaulicht. Mit Hilfe von Pilotfiltern im Wasserwerk wird diese Kurve aufgenommen und dient der Auslegung und Betriebsführung einer geplanten Aufbereitungsstufe. Zur Verringerung des zeitlichen Aufwands können im Labormaßstab Kleinfiltersversuche nach der RSSCT-Methode durchgeführt werden (Rapid Small-Scale Column Test). Ziel dieses „Down-Scalings“ ist es, unter Verwendung kleinerer Adsorbentmassen und dementsprechend geringerer Wasservolumina Durchbruchskurven zu erhalten, die denen der Pilotanlagen entsprechen.
- Modellierung (Meilenstein 4):** Die in den Laborversuchen ermittelten Größen werden als Eingabeparameter der Modellierung des Adsorptionsverhaltens verwendet. Ziel ist es, eine Beschreibung der realen Durchbruchskurve im Wasserwerk mit Hilfe der Modelle möglich zu machen und somit anhand von einfachen Vorversuchen im Labor eine generelle Vorhersage des Filterdurchbruchs für andere Standorte zu gestatten. Zur Modellierung der Adsorptionskinetik und zum Filterdurchbruch wurde das Oberflächendifusionsmodell (HSDM) verwendet.
- Desorption (Meilenstein 5):** In Hinblick auf eine mögliche Regeneration des beladenen Adsorbentmaterials werden Desorptionsuntersuchungen durchgeführt. Hierbei wird mit Hilfe verschiedener Elutionslösungen und unter Variation der Versuchsbedingungen ermittelt, ob das Uran vom Adsorbentmittel wieder abgetrennt werden kann. Nach erfolgreicher Desorption ist festzustellen, ob die Beladungskapazität wieder vollständig hergestellt wurde und eine Wiederbeladung möglich ist.
- Ergänzende Untersuchungen (Projektverlängerung):** Im Rahmen der Projektverlängerung wurden zusätzliche Untersuchungen zur Uranadsorption an in-situ gefälltem Calciumphosphaten (Hydroxylapatit) durchgeführt.

In Abb. 3 ist die angewendete Methodik zur Adsorptionsuntersuchung schematisch veranschaulicht.

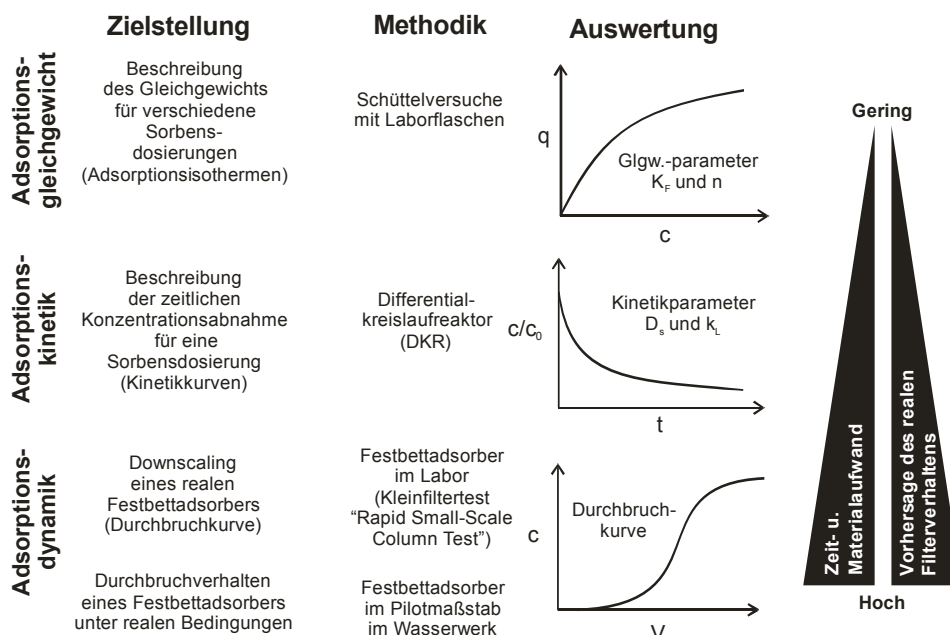


Abb. 3: Vorgehensweise bei der Untersuchung des Uran-Adsorptionsverhaltens

8.2 Urananalytik mittels Arsenazo(III)-Methode

Zur Urananalytik wurde eine photometrische Durchflussmethode entwickelt, die sich die Bildung eines spezifischen Farbkomplexes zwischen Uran und Arsenazo(III) zu Nutze macht. Durch eine Optimierung der Methode war es möglich eine Nachweisgrenze im unteren Mikrogrammbereich zu erzielen.

Wie im Funktionsschema (Abb. 4) dargestellt ist, wird im ersten Schritt die uranhaltige Wasserprobe mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert.

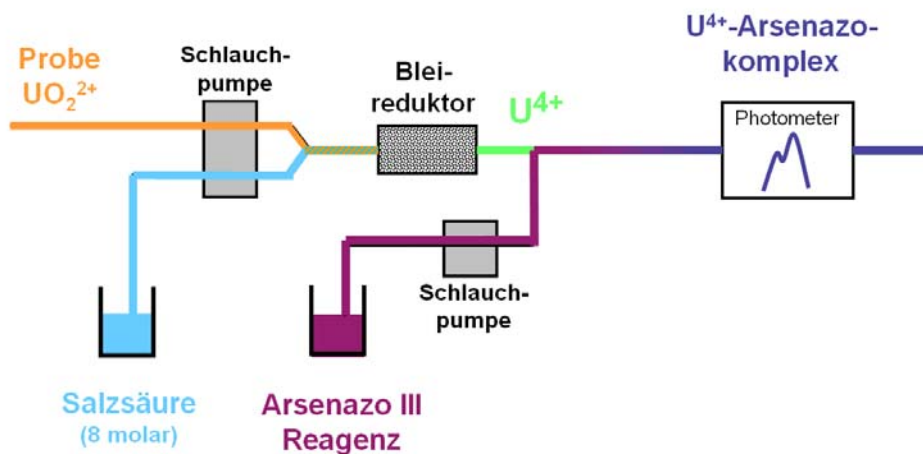


Abb. 4: Schematische Darstellung der Arsenazo(III)-Methode zur Urananalytik

Die angesäuerte Probe wird im zweiten Schritt über einen Bleireduktor geleitet. Hierdurch wird das sechswertige Uran (UO_2^{2+}) zur vierwertigen Form reduziert (U^{4+}). Nach einer Zudosierung der Reagenz Arsenazo(III) bildet sich ein stabiler Farbkomplex, der bei 665 nm detektiert werden kann. Die Messwerterfassung und die Steuerung der Pumpen erfolgt über einen Computer (Abb. 5).

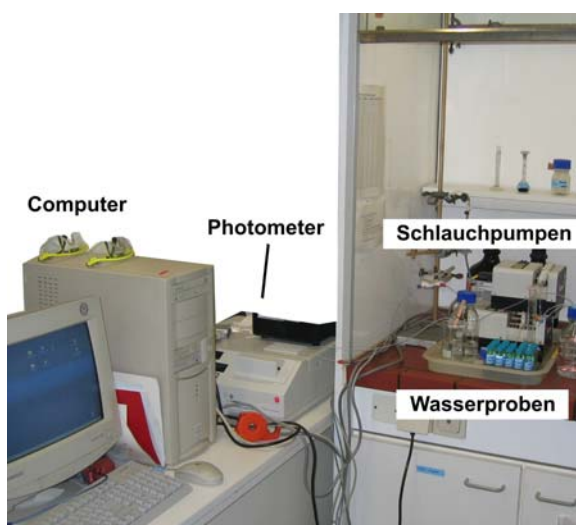


Abb. 5: Beschreibung der Urananalytik

Beschreibung der Analytik

Photometer	Dr. Lange CADAS100
Computer	Software CADAS-Control, Steuerung der Pumpen und Messwerterfassung
Küvette	Hellma, 5 cm Durchflussküvette (380 μL)
Pumpen	Ismatec IPN / Ismatec IPS
Schläuche	Ismatec Tygon
Y-Verbinder	Omnifit, (totvolumenfrei)
Chemikalien	Arsenazo(III) (Merck) Triton-X (Merck) Uranylinitrat. (Sigma-Aldrich) Salzsäure (Merck)
Bleireduktor	Eigenbau: Teflonschlauch mit Blei-Pellets (0,1-3 mm)

Die Analyse einer Probe dauert 4 Minuten und erfolgt nach dem in Abb. 6 dargestellten zeitlichen Ablauf: Zu Beginn wird das System mit der angesäuerten Probe gespült und der Probenblindwert aus drei Einzelwerten gemittelt. Nach dem Start der Reagenzdosierung ist kurzzeitig eine Erhöhung der Extinktion zu beobachten, was vermutlich auf eine Schlierenbildung bei der anfänglich noch nicht vollständigen Mischung in der Durchflussmesszelle zurückzuführen ist. Das Messsignal stabilisiert sich aber schnell wieder und erreicht einen konstanten Wert. Der Probenmesswert wird durch Mittelung der letzten 10 Einzelmesswerte ermittelt.

Über eine Kalibrierung mit Uranylнитrat-Standardlösungen kann die Urankonzentration berechnet werden. Die Analytik erfolgte ohne eine vorherige Probenanreicherung. Das notwendige Probenvolumen beträgt 6 mL.

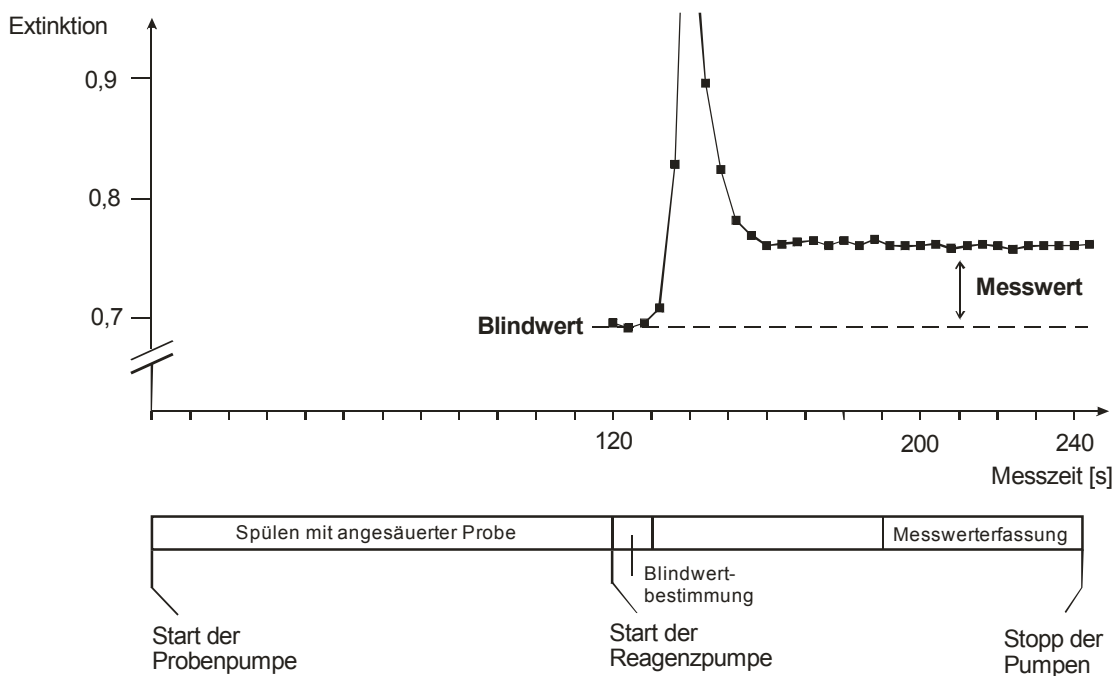


Abb. 6: Zeitlicher Ablauf der Analyse und typischer Signalverlauf

Die Arsenazo(III)-methode besitzt eine weitgehende Linearität bis hin zu hohen Urankonzentrationen von 1 mg/L. In der Laborpraxis wurden drei äquidistante Kalibrierbereiche (5-20 µg/L; 20-100 µg/L; 100-1100 µg/L) verwendet (Abb. 7). Die jeweiligen Korrelationskoeffizienten lagen in der Regel über $R^2=0,99$.

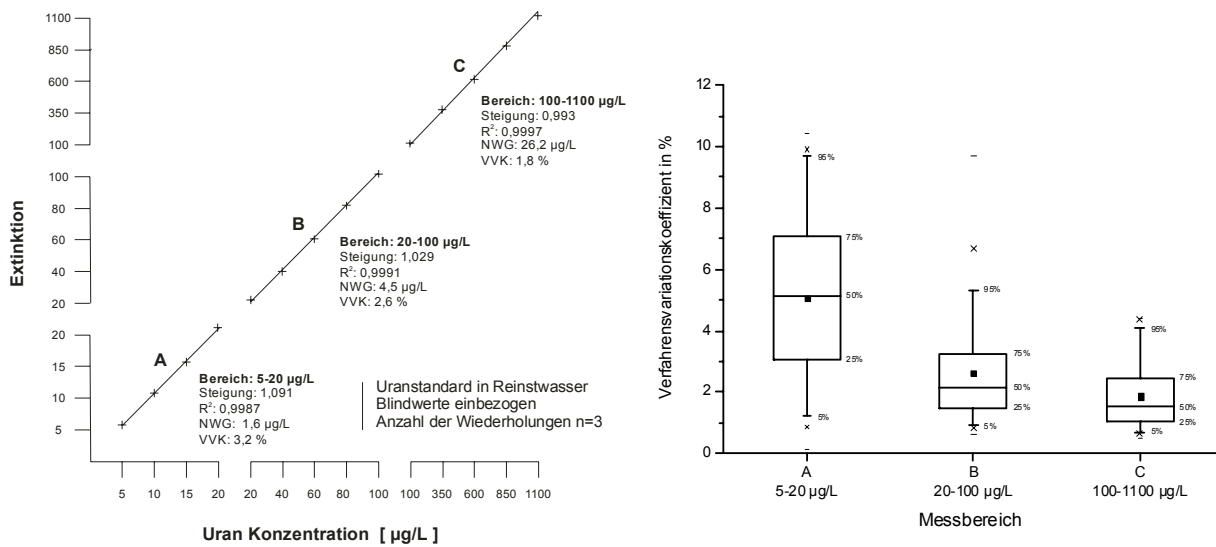


Abb. 7: Urananalytik im Routineeinsatz: (a) Kalibrierbereiche (b) Ermittelte VVK (n=70)

Da die Urananalytik an jedem Messtag mit Standardlösungen kalibriert wurde, sind umfangreiche Kalibrierungsdaten angefallen (n=70). Diese wurden statistisch ausgewertet um somit die Qualität der Methode im Routineeinsatz zu bewerten.

Im unteren Messbereich von 5-20 µm konnte eine Nachweisgrenze von bis zu 0,6 µg/L erreicht werden. Im Durchschnitt betrug die NWG 1,5 µg/L (nach DIN 32645).

Die ermittelten Verfahrensvariationskoeffizienten (VVK) wurden für jede Kalibrierung nach DIN 38402-A51 errechnet und sind in Abb. 7 als Boxplot dargestellt. Die Werte liegen im Mittel unter 5 %. Typischerweise erhöhen sich die VVK je weiter man in den unteren Konzentrationsbereich gelangt. Ausreißer mit einem hohen VVK von 10 % sind durch große Wartungsintervalle (z.B. bei den Schlauchpumpen oder dem Bleireduktor) zu erklären.

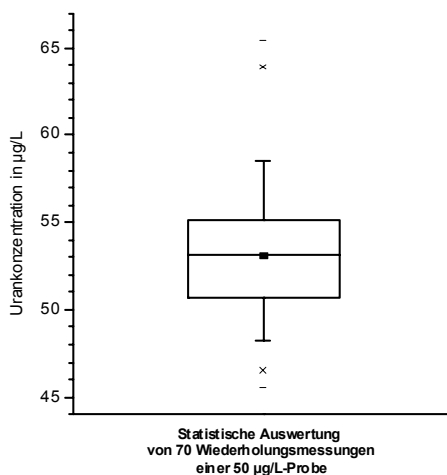


Abb. 8: Reproduzierbarkeit der Urananalytik

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Urananalytik wurde in einem Zeitraum von 1 ½ Jahren an jedem Messtag eine identische 50 µg/L-Probe mitgemessen. Die Auswertung zeigt, dass die Probe eine mittlere Urankonzentration von 53 µg/L mit einer Standardabweichung von 3 µg/L aufweist. Die statistische Auswertung in Form eines Boxplots ist in Abb. 8 dargestellt. Es konnte nachgewiesen werden dass die Messwerte normalverteilt sind und es sich somit um einen zufälligen Messfehler handelt (DAVID-Test; Prüfgröße PG=5,5).

Im Dezember 2005 und im Oktober 2007 wurden zwei Urananalytik-Ringversuche mit den Projektpartnern durchgeführt. Beim ersten Ringversuch wurde zusätzlich das Umweltbundesamt beteiligt. Ziel war es einerseits die Vergleichbarkeit der Messergebnisse innerhalb

des Verbundprojektes sicherzustellen, andererseits die Arsenazo(III)-Methode im direkten Vergleich zur ICP-MS (DIN EN ISO 17294-2) zu bewerten.

Hierbei wurden verschiedene Urankonzentrationen im Bereich von 3-100 µg/L in jeweils vier unterschiedlichen Wassermatrices untersucht. Die Beschreibung der Ringversuchsproben ist in Tab. 4 zusammengefasst.

Tab. 4: Zusammensetzung der Ringversuchsproben

Probe	Wassermatrix	Eingestellte Urankonzentration
051214-U01	Reinstwasser	3 µg/L
051214-U02	Reinstwasser	14 µg/L
051214-U03	Reinstwasser	42 µg/L
051214-U04	Berliner Leitungswasser	3 µg/L
051214-U05	Berliner Leitungswasser	17 µg/L
051214-U06	Berliner Leitungswasser	42 µg/L
051214-U07	Mineralwasser	X mg/L *
051214-U08	Mineralwasser	X+3 µg/L *
051214-U09	Mineralwasser	X+21 µg/L *
051214-U10	Mineralwasser	X+45 µg/L *
071016-U01	Grundwasser Eisenberg	X µg/L *
071016-U02	Grundwasser Eisenberg	X+20 µg/L *
071016-U03	Reinstwasser	16 µg/L
071016-U04	Reinstwasser	72 µg/L
071016-U05	Berliner Leitungswasser	25 µg/L
071016-U06	Berliner Leitungswasser	65 µg/L

* X= Urankonzentration unbekannt

In Abb. 9 sind exemplarisch die Ergebnisse des ersten Ringversuches für die Mineralwasserproben dargestellt.

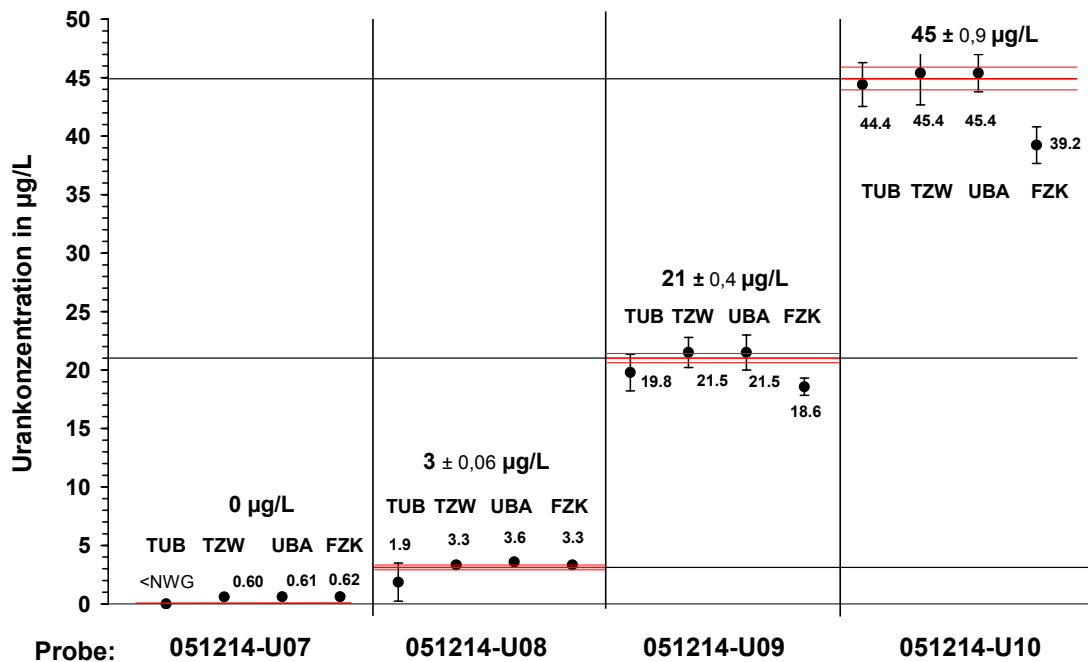


Abb. 9: Auswertung des Ringversuches am Beispiel der Mineralwasserproben

Für die unveränderte Mineralwasserprobe konnte eine Urankonzentration von 0,6 µg/L ermittelt werden, was als natürliche Hintergrundkonzentration zu bewerten ist. Bei dieser Probe stößt die Arsenazo(III)-Methode an ihre Grenzen und nur die sehr sensitive ICP-MS-Analytik bringt brauchbare Messwerte. Für den trinkwasserrelevanten Messbereich von 1 bis über 50 µg/L liefern alle vier Labore übereinstimmende Ergebnisse. Hierbei ist bei den Ergebnissen des FZ Karlsruhe ein Unterbefund festzustellen, der wahrscheinlich auf einen Verdünnungsfehler bei der Messung zurückzuführen war.

Insgesamt zeigen die Analytikergebnisse aller Proben der beteiligten Labore im Rahmen der Messwertunsicherheit eine gute Übereinstimmung. Es ist kein systematischer Einfluss der Wassermatrix (Leitungswasser / Grundwasser / Mineralwasser) erkennbar. Die detaillierten Ergebnisberichte zu den beiden Ringversuchen können bei Bedarf nachgereicht werden.

Mit der hier verwendeten Arsenazo(III)-methode lässt sich generell nur die Gesamtkonzentration des Urans in der Wasserprobe bestimmen, eine Quantifizierung der einzelnen Uranspecies ist aber nicht möglich. Um die Speciesverteilung zu ermitteln, werden ausgehend vom Uran-Gesamtgehalt und den chemisch-physikalischen Bedingungen in der Wasserprobe (pH-Wert, Konzentrationen der anderen Wasserinhaltsstoffe etc.) Berechnungen mit der Software MINEQL+ zum chemischen Gleichgewicht durchgeführt.

In der folgenden Tabelle (Tab. 5) sind die Vor- und Nachteile der Urananalytik im Laborroutineeinsatz zusammengefasst.

Tab. 5: Vor- und Nachteil der Arsenazo(III)-methode in der Praxisanwendung

(+)	(-)
<ul style="list-style-type: none"> • geringer apparativer Aufwand (Photometer, Pumpen) • gute Linearität der Kalibrierung (1-1000 µg/L) • robuste Methode, VVK ~5% • schnelle Messung (4 Min.) mit automatisierter Messwerterfassung • Routineeinsatz hat sich bewährt (>100 Messtage) 	<ul style="list-style-type: none"> • im Vergleich zu ICP-MS: relativ hohe NWG (1,5 µg/L) • notwendige Kalibrierung bei jeder Messreihe • kein Autosampler, ständige Betreuung durch CTA • aggressive Reagenzien (8 M HCl), saure Schwermetallabfälle • „Tücke im Detail“: z.B. Verschleiß der Pumpenschläuche etc.

Es konnte somit gezeigt werden, dass die Arsenazo(III)-Methode im Routineeinsatz eine gute Leistungsfähigkeit aufweist. Eine Bestimmung der Urankonzentration mittels ICP-MS erreicht vergleichsweise geringere Nachweisgrenzen (üblicherweise < 10 ng/L), erfordert aber auch einen sehr hohen apparativen Aufwand.

8.3 Gleichgewichtsuntersuchungen

8.3.1 Theorie

Adsorptionsisothermen dienen der Beschreibung des Gleichgewichtszustandes der Sorption eines Stoffes bei konstanter Temperatur. Sie stellen die an der Oberfläche gebundene Stoffmenge (Beladung) in Relation zu in der Lösung befindlichen Stoffmenge dar. Isothermen werden in der Regel mit Hilfe von Regressionsanalysen aus Messdaten ermittelt.

Die Messdaten werden mit Hilfe von Schüttelversuchen (Batch-Ansätze) gewonnen. Hierzu können zwei Versuchsmethoden zum Einsatz kommen:

- Variation der Adsorbendosierung bei konstanter Ausgangskonzentration der Adsorptivlösung (L/m-Variation) (siehe Abb. 10, links)
- Variation der Ausgangskonzentration der Adsorptivlösung bei konstanter Dosierung des Adsorbens (c_0 -Variation) (siehe Abb. 10, rechts)

Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes errechnet sich die erzielte Gleichgewichtsbeladung nach der folgenden Formel:

$$q^* = \frac{L}{m} \cdot (c_0 \cdot c^*) \quad \text{mit:}$$

q^* = Gleichgewichtsbeladung
 L = Flüssigkeitsvolumen
 m = Masse Adsorbens
 c_0 = Ausgangskonzentration der Adsorptivlösung

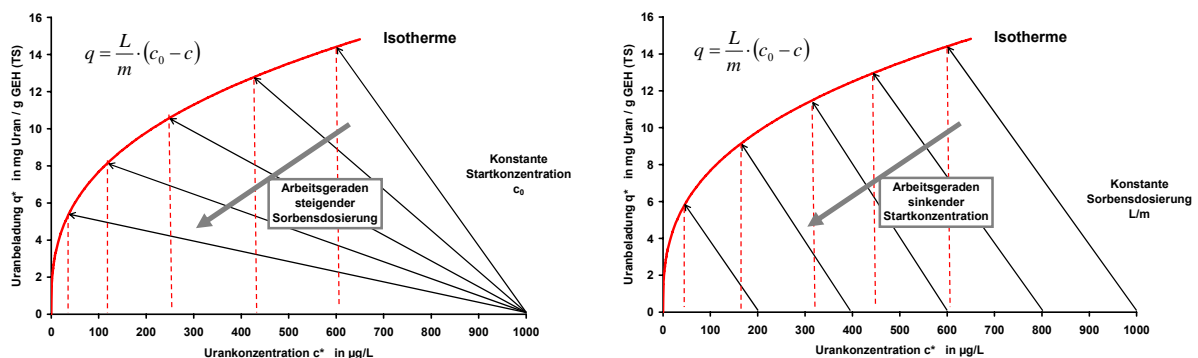


Abb. 10: Schematische Darstellung der Arbeitsgeraden bei den Isothermenversuchen

Bei Einstoffgemischen führen beide Methoden zu identischen Isothermen. Bei Mehrstoffgemischen kann es jedoch aufgrund von Konkurrenz zwischen den Inhaltsstoffen zu signifikant verschiedenen Isothermenformen kommen.

Zur mathematischen Beschreibung der Adsorptiongleichgewichte können physikalische oder empirische Modelle verwendet werden. Die drei wichtigsten Ansätze werden in Tab. 6 erläutert.

Tab. 6: Zusammenfassung der verwendeten Isothermenmodelle

Modell	Lineare Isotherme	FREUNDLICH-Isotherme	LANGMUIR-Isotherme
Formel	$q(c) = K_D \cdot c$	$q(c) = K_F \cdot c^n$	$q(c) = q_m \cdot \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c}$
	<p>q : Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens K_D : Linearer Koeffizient c : Gleichgewichtskonzentration in der Lösung</p>	<p>q : Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens K_F : Freundlich-Koeffizient c : Gleichgewichtskonzentration in der Lösung n : Freundlich-Exponent</p>	<p>q : Gleichgewichtsbeladung des Adsorbens q_m : Maximalbeladung des Adsorbens c : Gleichgewichtskonzentration in der Lösung K_L : Langmuir-Koeffizient</p>
Beschreibung	Starke Vereinfachung; anwendbar zumeist nur für den Bereich niedriger Konzentrationen	Empirischer Ansatz; Beschreibung einer maximalen Beladung nicht möglich	Physikalischer Ansatz; monomolekulare Beladungsschicht; Beschreibung einer maximalen Beladung möglich
Regressions-Analyse	Bereits Linear	Linearisierung durch doppelt-logarithmische Darstellung	Linearisierung durch doppelt-reziproke Darstellung

Der Modellansatz der linearen Isotherme ermöglicht eine vereinfachte Betrachtung des Adsorptionsgleichgewichts. In der Regel kann er aber nur im niedrigen Konzentrationsbereich angewendet werden, da das typische Abknicken der Kurve bei höheren Konzentrationen nicht berücksichtigt wird. Der exponentielle Ansatz nach Freundlich hat sich in der Praxis, vor allem bei der Adsorption an Aktivkohle, gut bewährt. Obwohl dieses Modell den Effekt der Sättigung des Adsorbens (q_{max}) nicht beschreiben kann, findet es jedoch vor allem Anwendung auf mittlere und untere Konzentrationsbereiche. Im Gegensatz hierzu vermag der Ansatz nach Langmuir die maximale Beladung gut abzubilden. Die zugrunde liegenden Modellannahmen (monomolekulare Beladung, homogene Oberfläche, reversible Adsorption) werden in der Praxis aber häufig nicht erfüllt.

8.3.2 Versuchsdurchführung

Die Gleichgewichtsuntersuchungen wurden in 150 mL, bzw. 400 mL Ansätzen durchgeführt, wobei beide Methoden der Isothermenermittlung zum Einsatz kamen. In Abb. 11 sind die allgemeinen Bedingungen der Isothermenversuche zusammengefasst.

Versuchsbedingungen:

- Sorbentien in getrockneter & gemahlener Form
- Modelllösungen und reale Grundwässer
- Adsorbensdosierungen: 10 - 500 mg/L
- Konzentrationen: $c_0(\text{Uran})=60-1200 \mu\text{g/L}$
- pH-Wert: unverändert (7,5 - 8,5)
- Horizontalschüttler mit 120 upm (siehe rechts)
- Schütteldauer: 168 h
- Temperatur: $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$

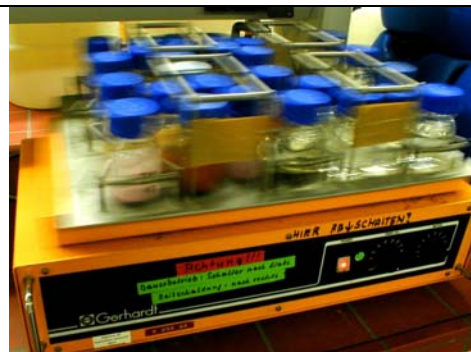


Abb. 11: Versuchsbedingungen für die Schüttelexperimente

Nach einer Adsorptionsdauer von 168 Stunden wurden die Suspensionen über einen Cellulosenitratfilter (0,45 μm) filtriert und somit das Sorbens abgetrennt. Im Filtrat wurde neben der Restkonzentration des Urans auch der pH-Wert, die Leitfähigkeit, sowie andere Parameter (z.B. TIC, Calcium) ermittelt.

8.3.3 Vergleich und Auswahl geeigneter Sorbentien

Metalloxide kommen in der Wasseraufbereitung oder -behandlung vielfach zum Einsatz. Entweder werden sie indirekt als Flockungsmittel z.B. zur Trübstoffentfernung genutzt (amorphes Eisen- oder Aluminiumhydroxid) oder direkt als Adsorptionsmittel zur Entfernung von gelösten Wasserinhaltsstoffen. Die verwendeten Metalloxide zeichnen sich in der Regel durch eine sehr schlechte Löslichkeit im neutralen pH-Wertbereich aus. Sie werden üblicherweise als grobkörniges Material in Festbettadsorbern eingesetzt.

Entsprechend der Trinkwasserverordnung (9. Änderung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 TrinkwV) sind beispielsweise folgende Metalloxide zugelassen:

- Eisenhydroxide z.B. zur Arsenentfernung
- Aktiviertes Aluminiumoxid z.B. zur Fluoridentfernung
- Mangandioxid z.B. zur Manganentfernung

Des Weiteren existieren andere Anwendungsgebiete wie z.B. die Ammoniumentfernung mittels natürlicher Zeolithe oder die Entfernung von Fluorid mit Hydroxylapatit.

In Voruntersuchungen sollte das Adsorptionsverhalten von Uran für verschiedene oxidische Sorbentien überprüft werden. Hierzu wurde eine breite Auswahl von Substanzen auf Metalloxidbasis getroffen, ergänzt durch Calciumphosphatverbindungen und Aktivkohle. Die untersuchten Sorbentien sind in Tab. 4 zusammengefasst.

Es kamen einerseits kommerzielle Produkte (GEH[®], Compalox[®] etc.) als auch chemische Reinsubstanzen aus dem Laborbestand (z.B. Goethit, Titandioxid) zum Einsatz. Die Liste der ausgewählten Sorbentien erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sie soll nur einen Überblick über die Leistungsfähigkeit potentieller Adsorptionsmittel verschaffen.

Tab. 7: Untersuchte Sorbentien (getrocknet und gemahlen)

Nr.	Name	Verbindung	Hersteller /Bezugsquelle	Trockensubstanzgehalt	Foto
1	Granuliertes Eisenhydroxid (GEH [®])	β -FeOOH (Akaganait)	GEH Wasserchemie GmbH	85 %	
2	Bayoxide [®] E33	wahrscheinlich α -FeOOH (Goethit)	Lanxess AG	90 %	
3	Goethit	α -FeOOH	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	98 %	
4	FerroSorp [®]	Amorphes Fe(OH) ₃	HeGo Biotec GmbH	90 %	
5	Aktivtonerde Compalox [®] AN/V 801	γ -Al ₂ O ₃	Martinswerk GmbH	95 %	
6	Mangan(IV)oxid, aktiv	MnO ₂	Sigma-Aldrich Chemie GmbH	99 %	
7	Manganhydroxid	MnOOH	Technische Universität Berlin	99 %	
8	Titandioxid	TiO ₂	Merck KGaA	100 %	
9	Quarzsand	SiO ₂ (Siliciumdioxid)	Merck KGaA	100 %	
10	Zeolith	(Na,K,Ca _{0,5}) [AlSi ₅ O ₁₂] · 3,5 H ₂ O (Klinoptilolith)	Zeolith in Deutschland e.K.	95 %	
11	Tricalciumphosphat C13-01	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Chemische Fabrik Budenheim KG	98 %	
12	Hydroxylapatit, (zur Biokeramikherstellung)	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Merck KGaA	99 %	
13	Aktivkohle Filtrasorb [®] 300	Aktivkohle	Chemviron Carbon GmbH	95 %	

Um einen Vergleich der Beladungskapazitäten der unterschiedlichen Sorbentien zu ermöglichen, wurden Isothermen für die einzelnen Stoffe aufgenommen (vgl. Theorie Kapitel XX) und die erzielten Uranbeladungen gegenübergestellt. Die Sorbentien kamen hierbei im getrockneten und gemahlene Zustand zum Einsatz. Die Uranbeladung wird auf die Trockenmasse des Sorbens bezogen. Dies ist vor allem beim granulierten Eisenhydroxid von Bedeutung, da es im Originalzustand einen hohen Wasseranteil besitzt (45 %), der nach dem Lufttrocknen und Mahlen auf etwa 15 % absinkt.

Die Isothermen wurden für zwei unterschiedliche Wassermatrizes aufgenommen:

- Reinstwasser, mit 200 mg/L Hydrogencarbonat versetzt (Abb. 12) und
- Berliner Leitungswasser (Abb. 13).

Die Ausgangskonzentration an Uran wurde mit einem Wert von 1 mg/L verhältnismäßig hoch eingestellt. Ziel war es, die adsorptive Uran-Entfernung deutlicher feststellen zu können. Die weiterführenden Adsorptionsuntersuchungen wurden bei niedrigeren Urankonzentrationen durchgeführt, die denen im Grundwasser entsprechen.

→ In Abb. 16 sind die Versuchsergebnisse für Reinstwasser dargestellt. Die Modellierung der Adsorptionsisothermen wurde mit Hilfe der Anpassung nach Freundlich durchgeführt.

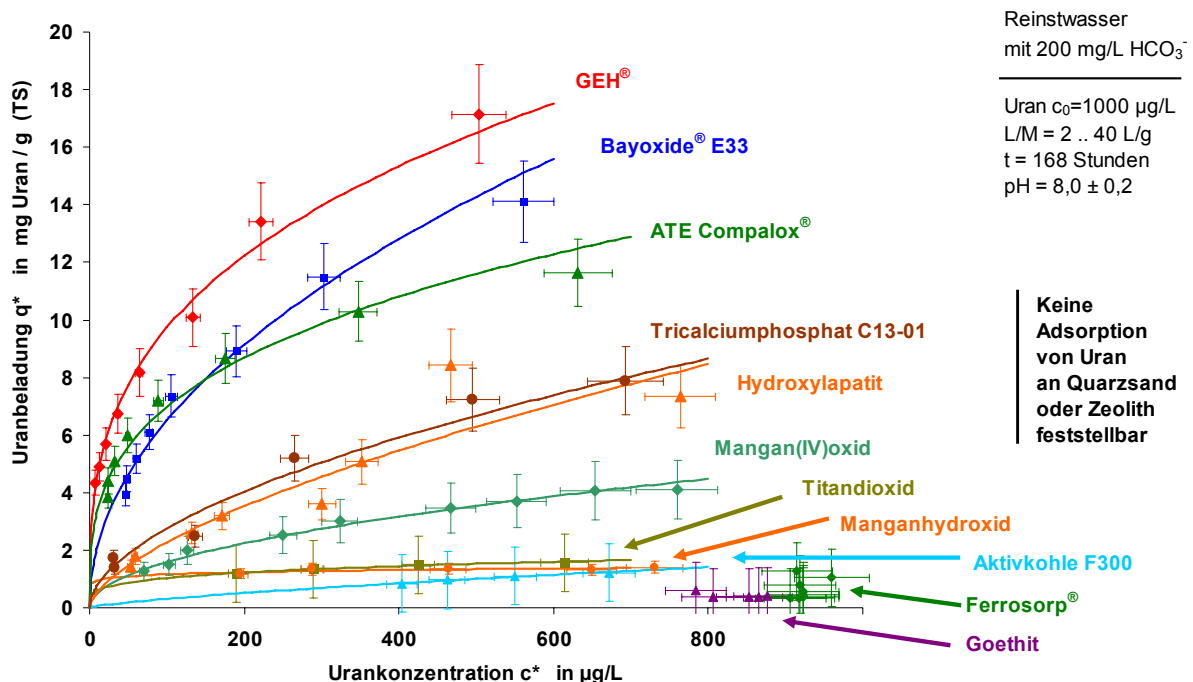


Abb. 12: Vergleich der Sorbentien: Adsorptionsisothermen für Reinstwasser

Die untersuchten Materialien zeigen deutliche Unterschiede in ihrer Fähigkeit Uran adsorptiv zu entfernen. Für Quarzsand und Zeolith konnte keine Adsorption festgestellt werden, für Goethit und FerroSorp nur in äußerst geringem Maße. Die Modellierung der Messdaten nach Freundlich ist in diesen Fällen nicht möglich. Aktivkohle, Titandioxid und Manganhydroxid erzielen nur geringe Beladungen von etwa 1 mg Uran je g Sorbens. Die annähernd waagrecht verlaufende Isotherme deutet darauf hin, dass der Zustand der maximalen Sättigung

des Sorbens erreicht ist. Die beiden Hydroxylapatite zeigen einen gleichen Isothermenverlauf, was zu vermuten war, da es sich um chemisch gleiche Substanzen handelt. Aktivtonerde, Bayoxide und Granuliertes Eisenhydroxid erzielen die höchsten Beladungen, wobei der Vergleich zeigt, dass das GEH das beste Adsorptionsverhalten aufweist. Bezogen auf eine Ausgangskonzentration von 1 mg/L und Reinstwasser als Wassermatrix, konnten für GEH Uran-Beladungen von bis zu 18 mg/g Trockensubstanz erreicht werden. Überraschend ist, dass die vier untersuchten Eisenhydroxide ein deutlich unterschiedliches Verhalten aufweisen: So handelt es sich z.B. bei dem Produkt Bayoxide E33 vermutlich um eine goethit-ähnliche Verbindung, die jedoch eine deutlich bessere Adsorption zeigt als die chemische Reinsubstanz Goethit. Der Grund hierfür ist in einer größeren spezifische Oberfläche anzunehmen.

Für die folgenden Untersuchungen mit Leitungswasser wurden nur die Sorbentien ausgewählt die in der Reinstwassermatrix bereits ein gutes Adsorptionsverhalten aufgewiesen haben (mit Ausnahme von Goethit). Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 13 grafisch ausgewertet. Insgesamt ist unter den gewählten Bedingungen eine deutliche Verschlechterung der Adsorption zu erkennen (Skalierung der Ordinate um Faktor 4 kleiner!).

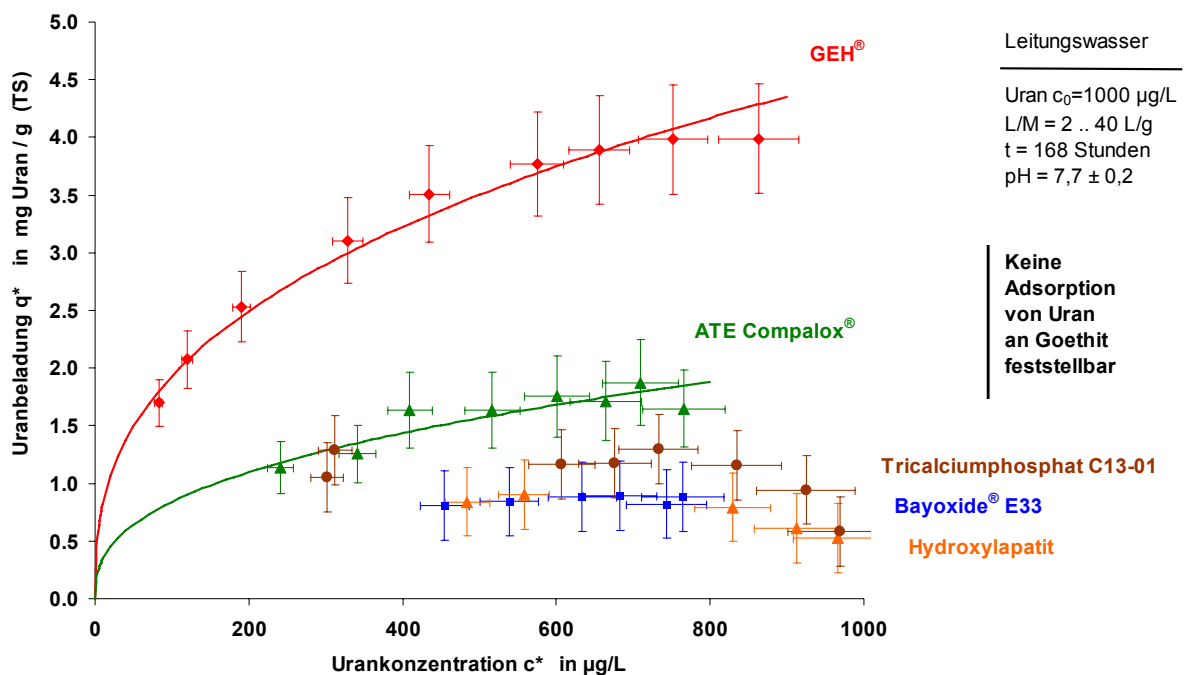


Abb. 13: Vergleich der Sorbentien: Adsorptionsisothermen für Leitungswasser

Prinzipiell zeigt sich eine ähnliche Reihenfolge der erzielbaren Beladungen, d.h. GEH erzielt die höchsten Beladungen, gefolgt von Aktivtonerde und den anderen Sorbentien, wobei Bayoxide E33 schlechter abschneidet als Aktivtonerde. Für die beiden Calciumphosphate und auch für Bayoxide E33 werden nur sehr geringe Beladungen im Bereich von 1 mg/g erreicht. Der waagerechte Isothermenverlauf weist auf das Erreichen der maximalen Beladungen hin. Eine Anpassung der Messdaten nach Freundlich ist nicht möglich. Für Goethit ist schließlich keine Uran-Adsorption festzustellen.

In Tab. 8 sind die ermittelten Parameter der Anpassung nach Freundlich zusammengestellt.

Tab. 8: Freundlichparameter n und K_F für die untersuchten Sorbentien

Adsorptionsmittel	Isotherme für Reinstwasser		Isotherme für Leitungswasser	
	n	$K_F [(mg/g) \cdot (L/\mu g)^n]$	n	$K_F [(mg/g) \cdot (L/\mu g)^n]$
GEH [®]	0,33	2,2	0,37	0,35
Bayoxide [®] E33	0,49	0,7	n.d.	n.d.
Goethit	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FerroSorp [®]	n.d.	n.d.	X	X
Aktivtonerde	0,32	1,6	0,39	0,14
Mangan(IV)oxid	0,50	0,16	X	X
Manganhydroxid	0,09	0,8	X	X
Titandioxid	0,24	0,34	X	X
Quarzsand	n.d.	n.d.	X	X
Zeolith	n.d.	n.d.	X	X
Tricalciumphosphat	0,55	0,22	n.d.	n.d.
Hydroxylapatit	0,63	0,12	n.d.	n.d.
Aktivkohle F300	0,73	0,01	X	X

X: kein Versuch durchgeführt
n.d.: Freundlich-Anpassung nicht möglich

Ergebnis des Sorbentienvergleich ist, dass nur Granuliertes Eisenhydroxid und Aktivtonerde ein erfolversprechendes Uranadsorptionsvermögen aufweisen. Aus diesem Grund konzentrieren sich alle weiteren Untersuchungen im Teilprojekt auf diese Sorbentien. Prinzipiell zeigen alle untersuchten Sorbentien eine deutliche Verschlechterung oder gar keine Uranadsorption für den Fall, dass Leitungswasser als Wassermatrix verwendet wird.

8.3.4 Uranadsorption an GEH

8.3.4.1 Granuliertes Eisenhydroxid (GEH)

Granuliertes Eisenhydroxid (GEH[®]) ist ein synthetisch hergestelltes, schwach kristallines und poröses Adsorbens, das sich ausschließlich aus der Eisenoxidmodifikation Akaganeit (β -FeOOH) zusammensetzt. Akaganeit unterscheidet sich von den bekannteren Modifikationen Goethit (α -FeOOH) und Hämatit (α -Fe₂O₃) durch seine tunnelartige Kristallstruktur die der des Hollandits gleicht (Abb. 14) (Cornell 1996). Die aus tetragonalen Elementarzellen gebildete Kristallstruktur wird durch Chloridionen stabilisiert. Akaganeit ist metastabil und wandelt sich langfristig z.B. in Abhängigkeit von Temperatur in die thermodynamisch stabile Modifikation Hämatit um (Schwertmann 1991).

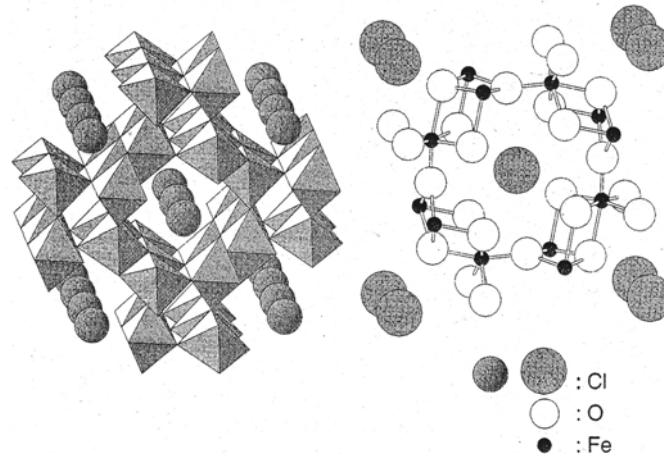


Abb. 14: Hollanditstruktur des Akaganeits (Cornell 1996)

GEH wurde zwischen 1990 und 1994 am Fachgebiet Wasserreinigung der Technischen Universität Berlin entwickelt und wird seit 1997 von der Osnabrücker Firma GEH Wasserchemie GmbH produziert und kommerziell vertrieben. Die Herstellung erfolgt durch quantitative Ausfällung von Eisenhydroxid aus einer Eisenchloridlösung mittels Natronlauge und anschließender Granulierung durch Gefriertrocknung. Das Adsorbens findet erfolgreiche technische Anwendung bei der Arsenentfernung in der Trinkwasseraufbereitung. So sind weltweit bisher etwa 2000 Groß- und Kleinanlagen installiert worden.

Das Granulat besitzt einen Korngrößenbereich von 0,3-2,0 mm und weist eine im Vergleich zu Hämatit oder Goethit größere innere Oberfläche auf. Durch den Herstellungsprozess sind die Poren vollständig wassergefüllt, wodurch ein hoher Wassergehalt des Materials zustande kommt. Die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften des GEH sind in Abb. 15 zusammengefasst.



Granuliertes Eisenhydroxid (GEH®)	
Zusammensetzung	Synthetisches Akaganeit, β-FeOOH
Körnung	0,3-2,0 mm
Porosität	ca. 75 %
spez. Oberfläche (BET)	> 220 m ² /g
Wassergehalt	ca. 45 %
Korndichte	1,5-1,7 kg/L
Schüttdichte	1,1-1,2 kg/L
pH _{PZC} (point of zero charge)	pH 7,5 (Driehaus 1994) pH 8,2 (Teermann 2000)
Betriebsbedingungen	Einsatz im Festbettadsorber
max. Schütthöhe	1,6 m
Filtergeschwindigkeit	5-20 m/h
Leerbettverweilzeit (EBCT)	>3 min

Abb. 15: Granuliertes Eisenhydroxid GEH®, Herstellerangaben

Neben der erfolgreichen Anwendung zur Arsenentfernung (Driehaus 2002) wurde und wird in zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten der Einsatz von GEH zur Entfernung anderer störender Wasserinhaltsstoffe untersucht. Als Beispiele sind zu nennen: Huminstoffe aus Trink-

wasser (Genz 2008), (Teermann 1999), Phosphat aus gereinigtem Abwasser (Ernst 2007), sowie Farbstoffrückstände aus Industrieabwasser (Kornmüller 2002).

8.3.4.2 Adsorptionsuntersuchungen mit Reinstwasser

Im ersten Arbeitsschritt wurde die Uran-Adsorptionsfähigkeit von Uran in einem carbonathaltigen Reinstwasser untersucht. Hierzu wurden drei Isothermen entsprechend Abb. 10 aufgenommen: Zwei Isothermen für die beiden Ausgangskonzentrationen 100 und 200 µg/L und eine Isotherme mit einer festen Dosierung von 57 mg/L GEH und variabler Urankonzentration. Die Messergebnisse und die Isothermenanpassungen sind in Abb. 16 dargestellt. Die abgeleiteten Parameter (Lineare, Freundlich-, und Langmuir-Isotherme) sind in der darauffolgenden Tab. 9 zusammengefasst.

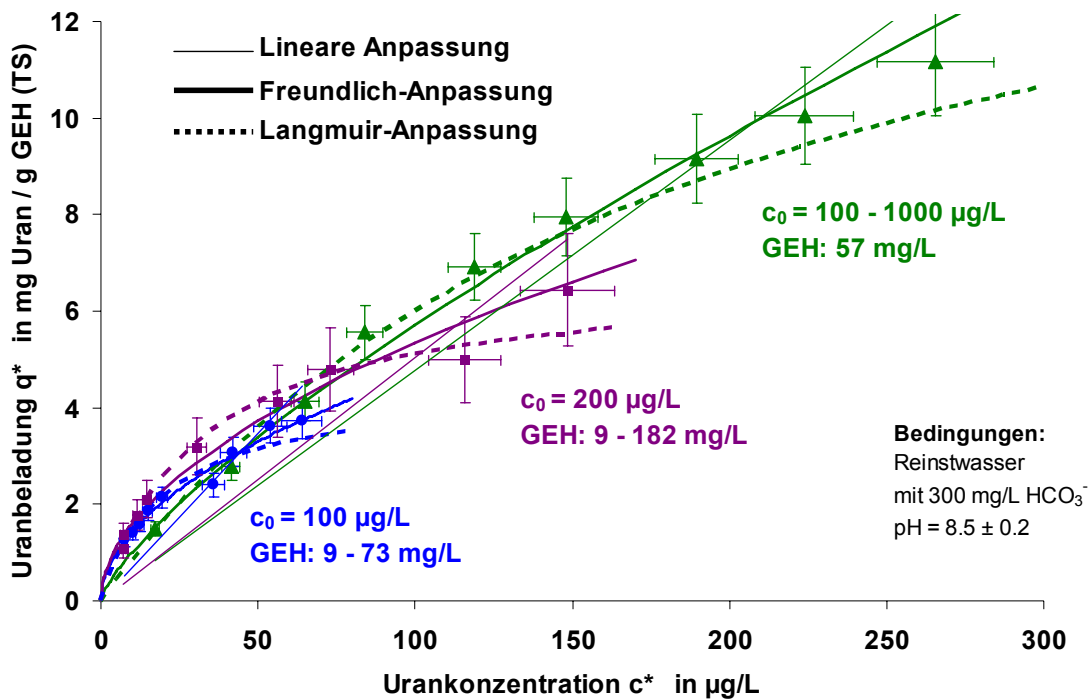


Abb. 16: Uran-Adsorptionsisothermen für GEH und im carbonathaltigen Reinstwasser

Tab. 9: Anpassungsparameter und Korrelationskoeffizienten der Linearisierung

Typ	Lineare Isotherme		Freundlich-Isotherme			Langmuir-Isotherme		
	K_D [(mg·L)/(g·µg)]	R^2 [-]	K_F [(mg/g)·(L/µg) ⁿ]	n [-]	R^2 [-]	K_L [L/µg]	q_{max} [mg/g]	R^2 [-]
$c_0 = 100$ µg/L	0,0697	0,52	0,44	0,51	0,98	0,0489	4,4	0,99
$c_0 = 200$ µg/L	0,0504	0,55	0,48	0,52	0,97	0,0315	6,7	0,96
$c_0 = \text{variabel}$	0,0477	0,89	0,18	0,75	0,99	0,0053	17,4	0,99

Die Ergebnisse für den untersuchten Konzentrationsbereich zeigen, dass GEH im carbonathaltigen Reinstwasser Uranbeladungen von 4 mg/g ($c_0=100$ µg/L), bzw. 7 mg/g ($c_0=200$ µg/L) erreicht. Die beiden Isothermen weisen einen typischen, aber nur leicht gekrümmten Kur-

venverlauf auf. Der dritte Versuchsansatz (c_0 =variabel) führt hingegen zu einer fast linearen Isotherme. Hierbei stehen einer Gleichgewichtskonzentration von 250 $\mu\text{g/L}$ Beladungen im Bereich von 10 mg/g gegenüber.

Die drei Isothermen liegen im Überschneidungsbereich im Rahmen der Fehlerschwankung gut übereinander. Dies deutet nicht nur auf eine gute Reproduzierbarkeit der Batch-Versuche hin, sondern auch darauf, dass es sich trotz des Carbonats im Wasser um eine Einstoffadsorption handelt.

Wie den Korrelationskoeffizienten (R^2) aus Tab. 9 zu entnehmen ist, können die Isothermen durch die Modelle nach Freundlich bzw. nach Langmuir sehr gut dargestellt werden. Die Langmuir-Isotherme zeigt das Abknicken der Kurve im höheren Konzentrationsbereich etwas besser. Der fast lineare Verlauf der dritten Isotherme wird hingegen durch das Freundlich-Modell besser abgebildet. In diesem Fall ist sogar eine lineare Anpassung ($R^2=0,89$) vertretbar.

Für alle weiteren Isothermen wird nur noch auf die Modellierung nach Freundlich zurückgegriffen. Ein Grund hierfür ist, dass das in der Adsorptionsdynamik verwendete Oberflächendifusionsmodell als Eingabeparameter für den Gleichgewichtszustand die Freundlich-Parameter verwendet.

8.3.4.3 Einfluss der Wassermatrix

Im Folgenden wurden Adsorptionsisothermen für unterschiedliche Wässer ermittelt und somit der Einfluss der Wassermatrix auf die Uranadsorption untersucht. Neben den drei Grundwässern der Wasserwerksstandorte des Teilprojekts III kam auch Berliner Leitungswasser und unterschiedliche Mineralwässer zum Einsatz. Die untersuchten Wässer wurden mit Standardlösung auf eine definierte Urankonzentration eingestellt, wobei drei Konzentrationsbereiche untersucht wurden: Hoch (1000 $\mu\text{g/L}$), mittel (200 $\mu\text{g/L}$) und niedrig (100 $\mu\text{g/L}$). Alle nachfolgenden Isothermen wurden über eine Variation der zugesetzten Sorbensdosierung (23-513 mg/L GEH) ermittelt.

In den folgenden Abbildungen Abb. 17 bis Abb. 19 werden die Messdaten für die drei Grundwässer mit denen für Reinstwasser und Leitungswasser verglichen.

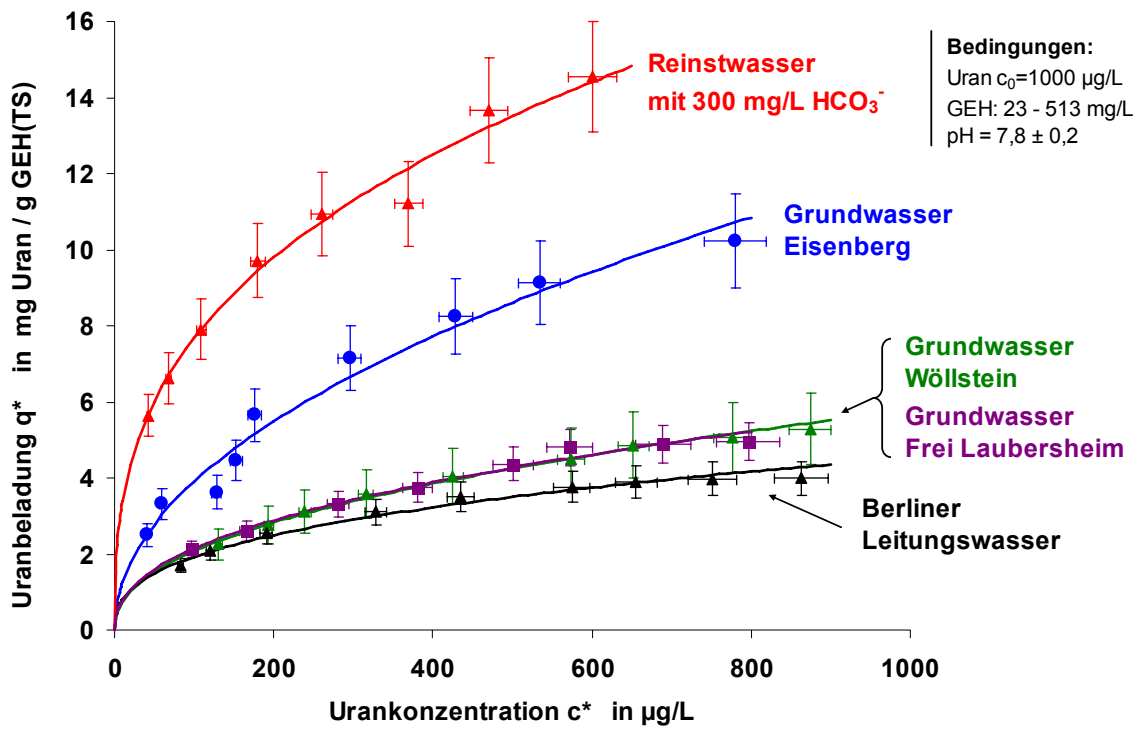


Abb. 17: Einfluss der verwendeten Wassermatrix auf die Uranadsorption ($c_0=1000 \mu\text{g/L}$)

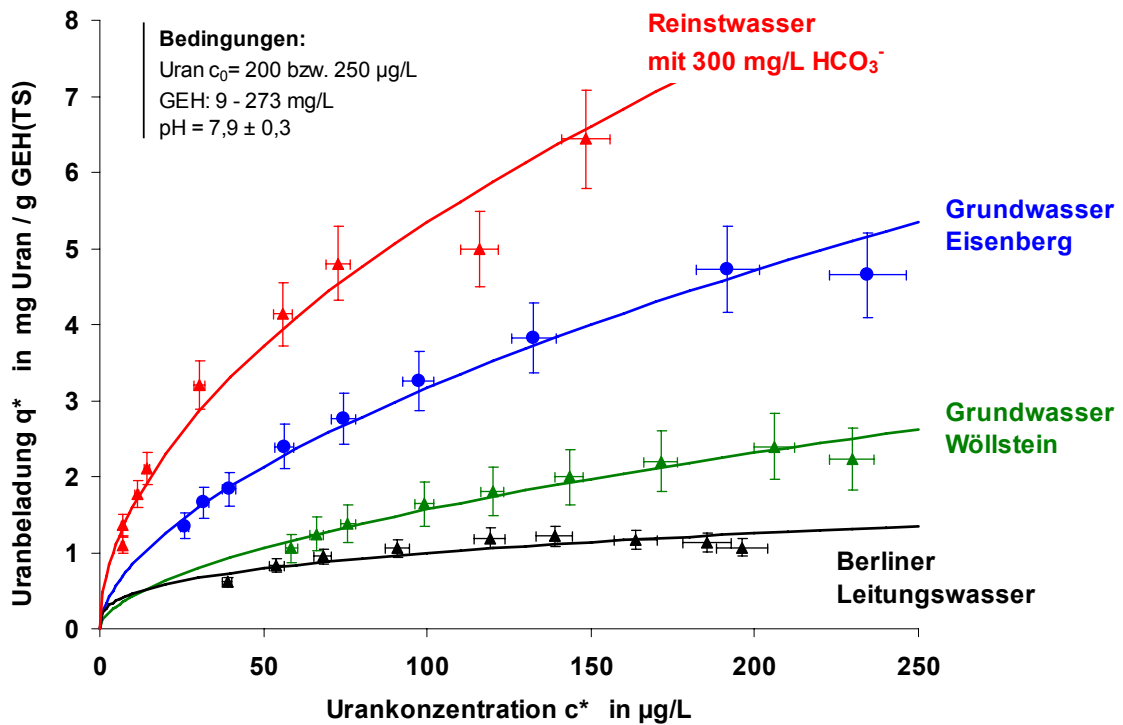


Abb. 18: Einfluss der verwendeten Wassermatrix auf die Uranadsorption ($c_0=200 \mu\text{g/L}$)

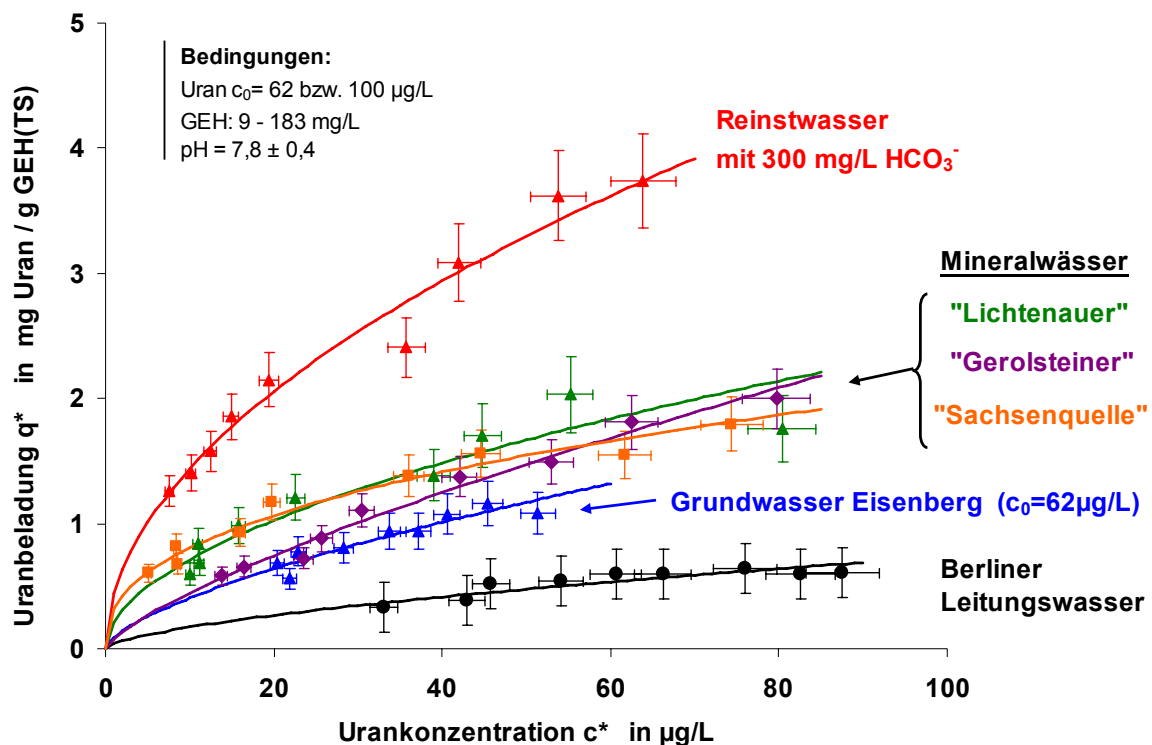


Abb. 19: Einfluss der verwendeten Wassermatrix auf die Uranadsorption ($c_0=100 \mu\text{g/L}$)

Die Adsorptionsisothermen machen deutlich, dass in der Reinstwassermatrix die höchsten Gleichgewichtsbeladungen erzielt werden. Dies gilt für alle drei untersuchten Konzentrationsbereiche. Die drei Grundwässer zeigen ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten: Während mit dem Grundwasser aus Eisenberg moderate Beladungen erreicht werden, liegen die Uranbeladungen für das Wasser aus Wöllstein und das Wasser aus Frei Laubersheim deutlich niedriger. Die Isothermen für das Berliner Leitungswasser zeigen schließlich einen noch flacheren Verlauf, d.h. es werden in allen Konzentrationsbereichen nur geringe Beladungen erzielt.

In Tab. 10 sind die aus den Isothermenversuchen (Abb. 17 bis Abb. 19) ermittelten Gleichgewichtsparameter nach Freundlich zusammengefasst.

Tab. 10: Ermittelte Freundlich-Parameter für die verschiedenen Wassermatrices

Wassermatrix	Uran-Konzentration c_0 [$\mu\text{g/L}$]	Freundlich-Isotherme		
		K_F [(mg/g) \cdot ($\text{L}/\mu\text{g}$) n]	n [-]	R^2 (der Linearisierung) [-]
Reinstwasser	1000	1,5	0,35	0,99
	200	0,48	0,52	0,97
	100	0,44	0,51	0,98
Leitungswasser	1000	0,35	0,37	0,98
	200	0,22	0,33	0,75
	100	0,04	0,63	0,80
Grundwasser Eisenberg	1000	0,53	0,45	0,85
	260	0,22	0,58	0,98
	62	0,09	0,66	0,85
Grundwasser Frei Laubersheim	1000	0,30	0,43	0,99
Grundwasser Wöllstein	1000	0,27	0,44	0,99
	250	0,12	0,56	0,94
Mineralwasser Lichtenauer	100	0,21	0,53	0,91
Mineralwasser Gerolsteiner	100	0,08	0,74	0,98
Mineralwasser Sachsenquelle	100	0,32	0,41	0,97

Der Effekt der Konkurrenz lässt sich verdeutlichen, wenn man die logarithmierte Darstellungsweise der Isothermen wählt. Ergänzt werden die Daten durch Isothermen im höheren Konzentrationsbereich ($c_0=1 \text{ mg/L}$ u. 5 mg/L)

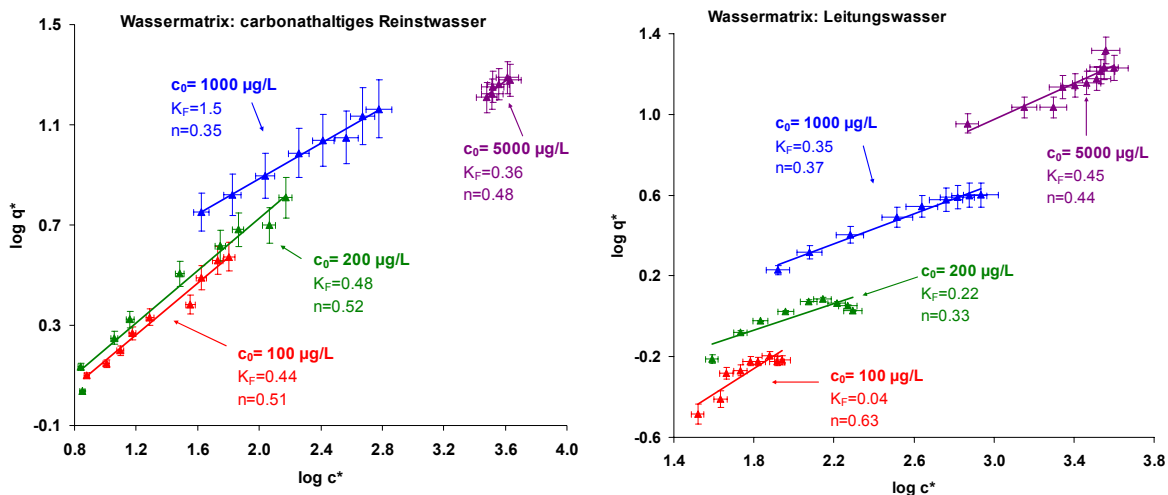


Abb. 20: Vergleich der Isothermen: Reinstwasser (links) / Leitungswasser (rechts)

Die doppelt-logarithmische Darstellung der Messdaten lässt erkennen, dass die Isothermen für das carbonathaltige Reinstwasser einen einheitlich linearen Verlauf aufweisen (mit geringer Abweichung bei der $c_0=1000 \text{ }\mu\text{g/L}$ -Isotherme) (Abb. 20, links). Die vier Datenreihen für das Leitungswasser hingegen liegen jeweils niedriger und ein linearer Zusammenhang ist nicht abzuleiten (Abb. 20, rechts). Bei den geringen Urankonzentrationen verlaufen die Isothermen also flacher, d.h. es werden geringere Gleichgewichtsbeladungen erreicht, was auf Konkurrenzadsorption mit anderen Wasserinhaltsstoffen zurückzuführen ist. Dieser Effekt

konnte auch bei den drei untersuchten Grundwässern beobachtet werden; er war aber nicht so ausgeprägt wie beim Leitungswasser.

Zur Untersuchung des Matrixeffektes wurde Leitungswasser mit Reinstwasser schrittweise verdünnt und dann für eine feste GEH-Dosierung Isothermen-Punkte aufgenommen. Hierbei wurde darauf geachtet, dass die Carbonatkonzentration nachträglich wieder einheitlich eingestellt wurde. In der folgenden Abb. 21 sind die Vorgehensweise und die Ergebnisse des Verdünnungsversuchs dargestellt.

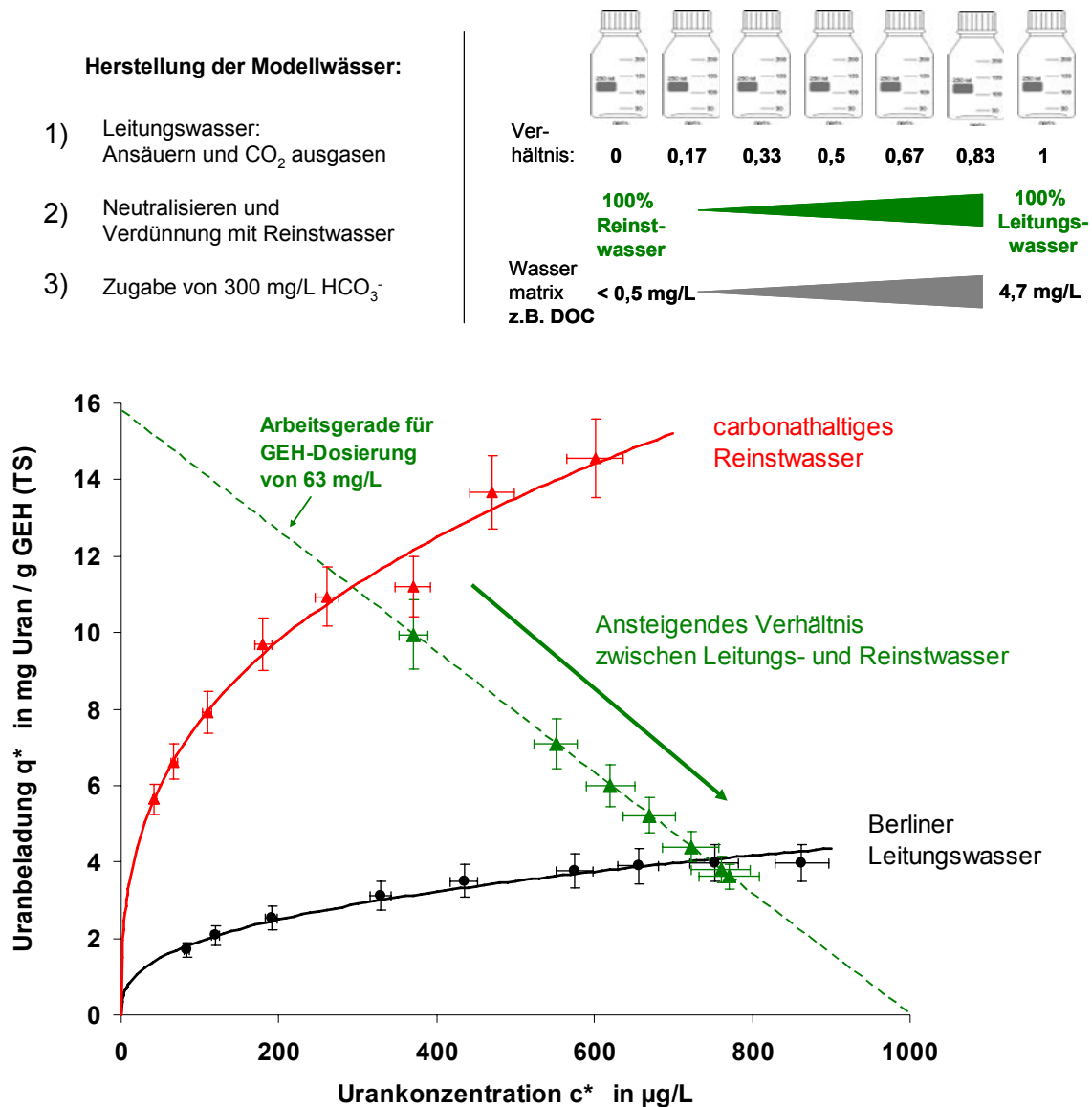


Abb. 21: Effekt der Verdünnung der Wassermatrix

Die Verdünnung der Wassermatrix kann z.B. durch die Konzentration der organischen Wasserinhaltsstoffe (DOC) veranschaulicht werden: Das Reinstwasser besitzt einen DOC-Wert von < 0,5 mg/L, die jeweiligen Verdünnungen DOC-Werte von 1,3; 1,8; 2,4; 3,0 und 3,6 mg/L, wohingegen das Leitungswasser einen Wert von 4,7 mg/L aufwies. Wie in Abb. 21 zu erkennen ist, liegen die ermittelten Gleichgewichtspunkte erwartungsgemäß auf der Arbeitsgeraden (63 mg/L GEH) und beschreiben den Bereich zwischen der Reinstwasser- und der Leitungswasserisotherme. Der Versuch zeigt, dass bereits ein verhältnismäßig kleiner

Anteil an störender Wassermatrix zu einer starken Absenkung der Adsorptionskapazität des GEH führt. So ist schon im ersten Verdünnungsansatz (DOC=1,3 mg/L) ein starkes Absinken der erzielbaren Uranbeladung von 10 mg/g auf 7 mg/g zu beobachten.

8.3.4.4 Einfluss des pH-Wertes und der Carbonatkonzentration

Der pH-Wert besitzt einen maßgeblichen Einfluss auf die Uranadsorption an GEH. Hierbei spielen zwei Faktoren eine Rolle:

- Der pH-Wert bestimmt die chemische Speziation der gelösten Wasserinhaltsstoffe, was insbesondere auf die komplexe Uranchemie zutrifft.
- In Abhängigkeit des pH-Wertes ändert sich die Oberflächenladung des amphoteren Metalloxids GEH.

Die beiden Effekte überlagern sich und führen zu dem oft beobachteten glockenförmigen Verlauf der pH-Beladungskurve der Uranadsorption an Metalloxiden. Für hohe pH-Werte bedeutet dies zum Beispiel, dass die vorwiegend mehrfach negativ geladenen Uranylkomplexe nicht an der Metalloxidoberfläche adsorbieren, da diese durch Deprotonierung ebenfalls negativ geladen ist.

Hierzu kommt die generelle Kopplung zwischen pH-Wert und Carbonatkonzentration im (zur Atmosphäre) offenen System: Bei hohen pH-Werten löst sich CO_2 aus der Luft und der Carbonatgehalt steigt, was wiederum die chemische Speziation beeinflusst. Das Carbonat wird im Rahmen dieser Untersuchung als TIC (Total Inorganic Carbon) erfasst. Je nach pH-Wert handelt es sich dabei entweder um H_2CO_3^* , HCO_3^- oder CO_3^{2-} , im neutralen Bereich aber zum überwiegenden Teil HCO_3^- . Die Dosierung erfolgte deshalb auch in der Regel in Form von NaHCO_3 .

Methodisch wurde der pH-Einfluss mit zwei verschiedenen Versuchstypen untersucht. Einerseits wurden einfache Schüttelversuche mit einer festen GEH-Dosierung entsprechend Abb. 11 durchgeführt. Die pH-Wert-Einstellung erfolgte hierbei zu Versuchsbeginn sowie in Form einer nachträglichen pH-Korrektur während der Adsorptionsdauer alle 12 Stunden. Zum Anderen kam ein Rührreaktor mit kontinuierlicher pH-Anpassung zum Einsatz (Abb. 22).

Versuchsbedingungen:

- 5-Liter Rührreaktor mit pH-Titrator
- Reinstwasser, Grundwasser
- GEH-Dosierungen ca. 8, bzw. 50 mg/L (TS)
- $c_0(\text{Uran})$: 238-280 bzw. 1000 $\mu\text{g/L}$ (aufgestockt)
- pH-Wert-Einstellung mit HCl, bzw. NaOH
- Adsorptionsdauer: jeweils 24 h
- Temperatur: $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$
- Probenahme (10 mL) über Spritzenfilter (0,45 μm)

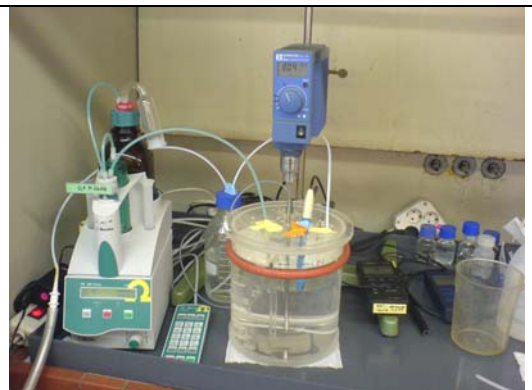


Abb. 22: Versuchsbedingungen für die Versuche im pH-Rührreaktor

Im Reaktor wurde das GEH (<63 μm) mit Hilfe eines Rührers im Wasser homogen verteilt. Ein pH-Titrator stellte nacheinander konstante pH-Werte ein und nach einer jeweiligen Ad-

sorptionsdauer von 24 Stunden wurde die Restkonzentration in der Lösung ermittelt. Die hieraus berechnete Beladung wird in Relation zum herrschenden pH-Wert dargestellt (pH-Beladungskurve). Zur Simulation eines geschlossenen Systems wurde der Reaktor mit Stickstoff begast.

In Abb. 23 sind die Ergebnisse zweier Batch-Versuche mit uranhaltigem Reinstwasser zusammengestellt: Die roten Messdaten zeigen die Versuchsansätze bei denen der pH-Wert nur mit Säure/Lauge und unter Ausschluss von CO_2 eingestellt wurde, während die blauen Punkte den Versuchsansätzen entsprechen, bei denen der pH-Wert mit einer Carbonat-Dosierung eingestellt wurde.

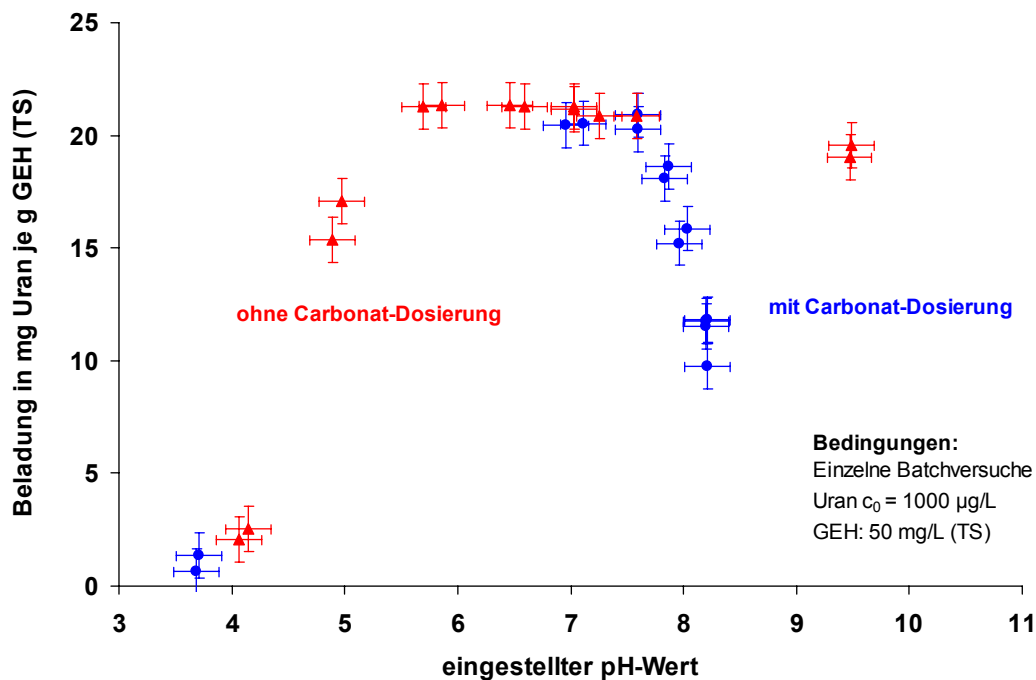


Abb. 23: Uranadsorption in Abhängigkeit vom pH-Wert (Batch-Versuche)

Der Versuch zeigt, dass bei einem geringen pH-Wert von 4 fast keine Uranadsorption auftritt, wobei im neutralen Bereich (pH 6-8) ein Maximum der Uranbeladung erzielt wird. Überraschenderweise ist unter Ausschluss von CO_2 sogar bei einem höheren Wert von über pH 9 noch eine Uranadsorption zu erkennen. Wird der pH-Wert mit Carbonat eingestellt (d.h. 0 bis 60 mg/L TIC für den Bereich pH 7,0 bis pH 8,5), dann ist zu beobachten, dass sich die Adsorption verschlechtert. Die pH-Beladungskurve fällt steil ab und die erzielbaren Uranbeladungen halbieren sich. Hier wird der starke Einfluss der Bildung von Uranylcarbonatkomplexen deutlich, die aufgrund ihrer mehrfach negativen Ladung bei höheren pH-Werten schlecht an der negativen Metalloxydoberfläche adsorbieren (vgl. Kapitel 6: chemische Speziation des Urans).

Der nächste Versuch fand unter Ausschluss von CO_2 im stickstoffbegasteten pH-Reaktor statt. Die in Abb. 24 dargestellten Ergebnisse sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen und der Zusammenfassung von zwei unabhängigen Versuchen. Die pH-Beladungskurve zeigt unter diesen Versuchsbedingungen auch den typischen Verlauf, d.h. eine gute Adsorption im neutralen Bereich und nur geringe Uranbeladungen im sauren, bzw. basischen Bereich. Die Beladungen die im carbonatfreien System erzielt werden, liegen im neutralen Bereich mehr als

doppelt so hoch als die entsprechenden Beladungen bei Anwesenheit von 300 mg/L HCO_3^- (vgl. mit Isothermen in Abb. 16).

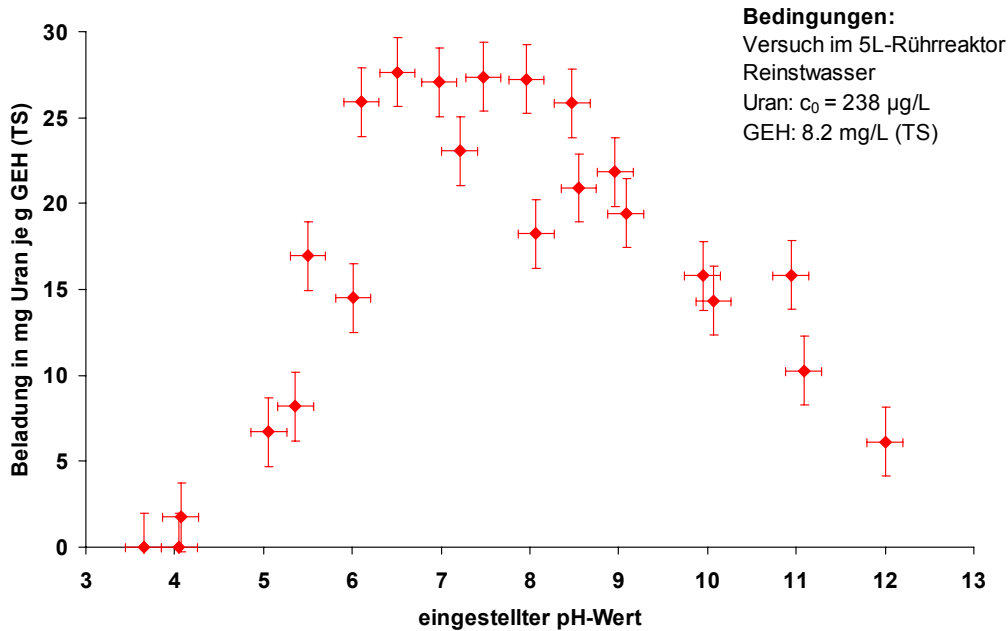


Abb. 24: Uranadsorption in Abhängigkeit vom pH-Wert (im Rührreaktor)

Im nächsten Schritt wurde die Abhängigkeit vom pH-Wert für das reale Grundwasser aus Eisenberg untersucht. Hierzu wurden zwei Versuche mit jeweils unterschiedlichen GEH-Dosierungen durchgeführt (Abb. 25, links: 50 mg/L(TS), rechts: 8 mg/L(TS)). Ausgehend vom originalen pH-Wert des Grundwassers (pH 8,4) wurde in einem Versuchslauf der pH-Wert mit Salzsäure abgesenkt und in einem zweiten Versuchslauf mit Natronlauge angehoben.

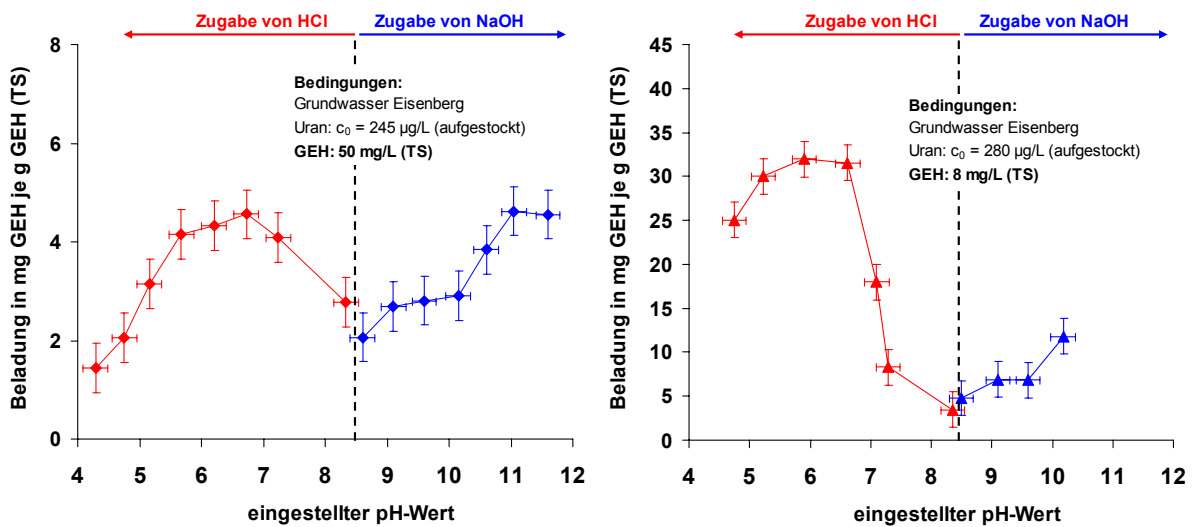


Abb. 25: Uranadsorption in Abhängigkeit vom pH-Wert (Rührreaktor)

In beiden Versuchen ist ein Verlauf der pH-Beladungskurve zu beobachten, der dem erwarteten Verlauf (Abb. 24) widerspricht: Die anfänglich geringe Beladung des GEH bei pH 8,4

steigt bei Absenkung des pH-Wertes an. Im sauren Bereich ist bei pH 6 ein Beladungsmaximum zu erkennen; bei weiterer HCl-Dosierung verringert sich die Adsorptionskapazität aber dann wieder. Auch bei der Erhöhung des pH-Wertes ist ein Anstieg der Beladung zu erkennen. Ab einem pH-Wert größer als 9,5 ist darüber hinaus eine Niederschlagsbildung im Reaktor zu beobachten, was auf ein Ausfällen von Calciumcarbonat hindeutet.

Der gravierende Unterschied zwischen den pH-Beladungskurven ist mit der Wassermatrix zu erklären: Während im carbonatfreien Reinstwassersystem (Abb. 24) die Uranadsorption maßgeblich von den Uranylhydroxokomplexen abhängt, spielen im realen Grundwasser die konkurrierenden und speziationsverändernden Ionen eine wichtige Rolle. So wird durch die HCl-Dosierung die Pufferkapazität des Wassers verringert und somit auch der Anteil der Uranylcarbonatokomplexe.

Prinzipiell ist also festzustellen, dass eine höhere Carbonatkonzentration zur Verschlechterung der Adsorption führt. In der Praxis zeigt sich, dass Uran nur in carbonathaltigen Wässern auftritt, da nur dort das Uran durch die Komplexbildung aus dem Gestein mobilisiert wurde. Aus diesem Grund ist ein möglicher Ansatzpunkt für die Aufbereitungstechnik in der Senkung der Carbonatkonzentration (z.B. Absenkung des pH-Werts) und somit der Verbesserung der Adsorbierbarkeit an Metalloxydoberflächen zu sehen.

Auch kann die starke Abhängigkeit der Uranadsorption vom pH-Wert und der Carbonatkonzentration für die Regeneration des beladenen Sorbens mit Lauge ausgenutzt werden (siehe hierzu Kap. 8.6).

8.3.4.5 Einfluss der Calciumkonzentration

Die Konzentration der Erdalkalimetalle (Ca und Mg) im Grundwasser hat einen wichtigen Einfluss auf die chemische Speziation des Urans. Wie im Kapitel „Chemie des Urans“ (siehe Kapitel 6) dargestellt wurde, können die entsprechenden Erdalkaliuranylkomplexe im neutralen pH-Bereich als dominierende Verbindung im Wasser vorliegen und somit die Adsorbierbarkeit des Urans beeinflussen.

Um den Effekt der Calciumkonzentration zu untersuchen wurden zwei Versuchsreihen mit uranversetzten Wässern durchgeführt.

- Steigende Dosierung von Calcium in carbonathaltiges Reinstwasser (Abb. 26)
- Verwendung von enthärtetem Leitungswasser (Abb. 27)

Die Schüttelversuche wurden mit carbonathaltigem Reinstwasser (300 mg/L HCO_3^-) bei zwei verschiedenen Urankonzentrationen (100 u. $1000 \text{ } \mu\text{g/L}$) durchgeführt. Ansonsten entsprachen alle Versuchsbedingungen denen der Batch-Versuche wie sie in Kapitel 8.3.2 beschrieben sind. Die Messwerte der ersten Versuchsreihe sind in den beiden folgenden Diagrammen (Abb. 26) grafisch veranschaulicht.

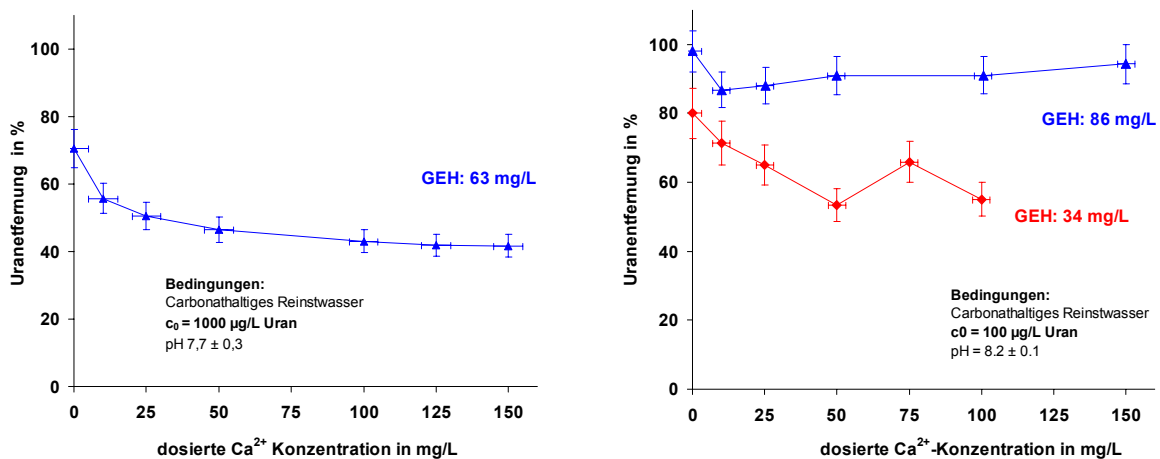


Abb. 26: Einfluss der Calciumkonzentration auf die Uranadsorption

Die Experimente zeigen, dass die Calciumkonzentration einen negativen Einfluss auf die Uranadsorption verursacht. So verringert sich die erzielbare Uranentfernung bei einer GEH-Dosierung von 63 mg/L von 70 % (0 mg/L Ca²⁺) auf etwa 40 % (150 mg/L Ca²⁺). Der parallele Versuch mit der geringeren Urankonzentration (100 µg/L) bestätigt dieses Ergebnis: Bei einer GEH-Dosierung von 34 mg/L ist ebenfalls eine Verschlechterung der Uranadsorption bei einer steigenden Calciumkonzentration bis 100 mg/L zu beobachten (rote Datenpunkte in Abb. 26, Verringerung der Uranentfernung von 80 % auf 60%). Der Versuch mit der höheren Dosierung von 86 mg/L GEH hingegen lässt diesen Trend nicht eindeutig erkennen, da die jeweilige Uranentfernung bei allen Calciumkonzentrationen zwischen 90-100 % liegen. Beide Versuche zeigen, dass bereits geringe Calciumkonzentrationen (50 mg/L Ca²⁺) eine deutliche Verschlechterung der Uranentfernung hervorrufen. Die weitere Erhöhung der Calciumkonzentration auf 150 mg/L führt hingegen zu keiner weiteren wesentlichen Verringerung.

In beiden Versuchsreihen wurde kein Niederschlag von Calciumcarbonat beobachtet, d.h. eine Verfälschung der Ergebnisse durch Ausfällung und nicht durch Adsorption konnte ausgeschlossen werden.

Im nächsten Schritt wurde eine Adsorptionsisotherme für enthärtetes Berliner Leitungswasser aufgenommen. Hierzu wurde das Leitungswasser mit einem Kationenaustauscher teilenthärtet, was mit einer Absenkung der Calciumkonzentration von 100 auf 25 mg/L analytisch erfasst werden konnte. Die ermittelte Adsorptionsisotherme wurde mit den Isothermen für das unbehandelte Leitungswasser und für das carbonathaltige Reinstwasser verglichen (Abb. 27).

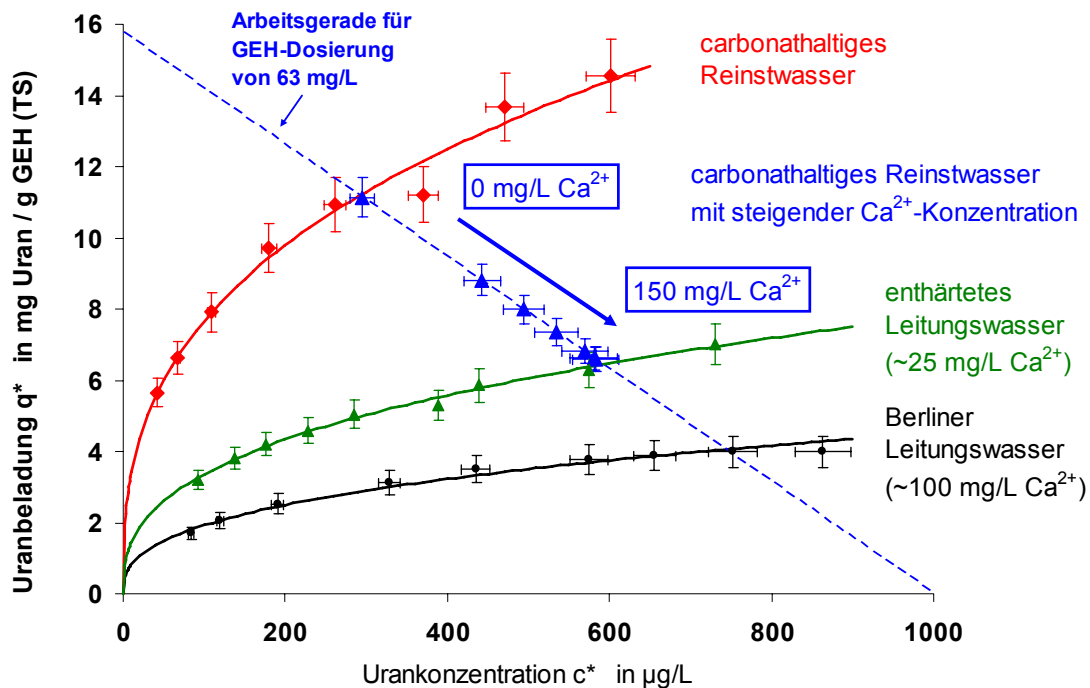


Abb. 27: Einfluss der Calciumkonzentration auf die Uranadsorption (Enthärtung)

Zusätzlich sind die Messdaten aus Abb. 26 (linkes Diagramm) in das Isothermendiagramm zur Veranschaulichung eingefügt (blaue Messpunkte). Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Adsorption des enthärteten Leitungswassers im Vergleich zum unbehandelten Leitungswasser verbessert. So wird beispielsweise für eine Gleichgewichtskonzentration von $600 \mu\text{g/L}$ eine fast doppelt so hohe Uranbeladung des GEH erzielt (6 mg/g anstelle von 3 mg/g). Vergleicht man die beiden Leitungswasserisothermen mit den Ergebnissen des Reinstwasserversuchs, so zeigt sich, dass die Isothermen nicht mit dem entsprechenden Messwerte (25 mg/L Ca^{2+} , bzw. 100 mg/L Ca^{2+}) übereinstimmen, sondern darunter liegen. Dies bedeutet, dass die schlechtere Uranadsorption im Leitungswasser nur zum Teil durch die Calciumkonzentration erklärt werden kann.

Für den Einfluss der Calciumkonzentration sind zwei Erklärungsansätze möglich:

- Durch die Calciumionen kommt es zu einer Veränderung der Uranspeziation im Wasser und die dominierenden Ca-Uranylcarbonatkomplexe adsorbieren schlechter an der Metalloxydoberfläche
- Durch die Calciumionen verändern sich die Ladungsverhältnisse an der Metalloxydoberfläche: Die Oberfläche wird positiver und die erzielbaren Beladungen erhöhen sich. Dieser Effekt wurde bereits bei der Adsorption von Arsen und Phosphat an GEH nachgewiesen.

Es ist zu vermuten, dass sich beide Effekte in den hier durchgeführten Untersuchungen überlagern und nicht direkt voneinander zu unterscheiden sind.

Ergänzend wurden auch analoge Versuche mit Magnesium durchgeführt (Dosierung von bis zu 100 mg/L Mg^{2+}). Hierbei zeigte sich, dass der negative Einfluss der Mg^{2+} -Ionen auf die Uranadsorption geringer ausfällt als der Effekt des Calciums.

8.3.4.6 Einfluss der Huminstoffkonzentration

Wie in früheren Untersuchungen gezeigt wurde, können organische Wasserinhaltsstoffe (Natural Organic Matter, NOM) an GEH adsorbieren. So konnten für verschiedene Grundwässer (DOC=5-10 mg/L) Beladungen des GEH von 10-30 mg/g erzielt werden (Genz 2008). Den wesentlichen Anteil der NOM bilden die Huminstoffe, insb. die Fulvinsäuren. Hierbei handelt es sich um komplexe und stark heterogene organische Verbindungen, die sich je nach Ursprung des Wassers unterscheiden.

Für die Adsorptionsversuche wurde Natriumhuminat als organische Modells substanz verwendet. Die Dosierungen von bis zu 25 mg/L Na-Huminat entsprachen einem DOC-Wert von bis zu 7,5 mg/L. Als Wassermatrix wurde carbonathaltiges Reinstwasser und Berliner Leitungswasser mit jeweils einer eingestellten Urankonzentration von 1000 µg/L, bzw. 100 µg/L verwendet. Die sonstigen Versuchsbedingungen entsprachen den Angaben in Kapitel 8.3.2. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 28 dargestellt.

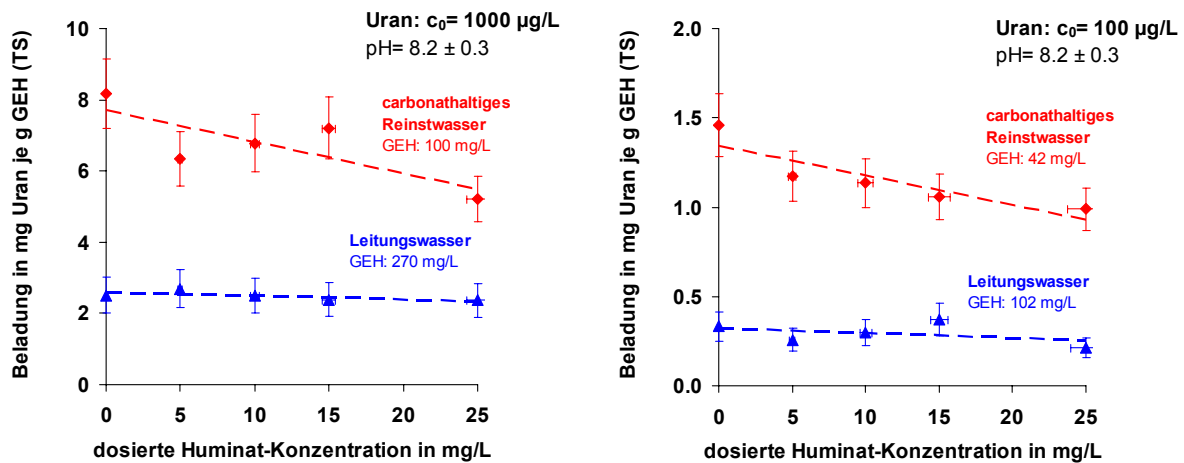


Abb. 28: Einfluss der Huminstoffkonzentration auf die Uranadsorption

Es ist zu erkennen, dass sich die Uranadsorption durch die Anwesenheit von Huminstoffen verschlechtert. Dieser Effekt ist aber nur für das carbonathaltige Reinstwasser (rote Kurven in Abb. 28) erkennbar. Hier verringert sich die Uranbeladung von 8 mg/g beim huminstofffreien Wasser auf 6 mg/g bei einer Huminatkonzentration von 25 mg/L für den Versuch mit $c_0 = 1000 \mu\text{g/L}$ Uran, bzw. von 1,5 auf 1,0 mg/g für den Versuch mit $c_0 = 100 \mu\text{g/L}$ Uran. Für das Leitungswasser (blaue Datenreihen in Abb. 28) ist hingegen kein Trend ablesbar. Grund hierfür ist, dass das verwendete Leitungswasser bereits einen verhältnismäßig hohen Gehalt an organischen Wasserinhaltsstoffen aufweist (DOC = 4,5 mg/L). Da die erzielten Uranbeladungen im Leitungswasser bereits vergleichsweise gering sind, wirkt sich die zusätzliche Dosierung von Huminat offensichtlich nicht mehr auf die erzielbare Uranentfernung aus.

Die Adsorption der NOM an GEH kann aufgrund ihrer Heterogenität über verschiedene Mechanismen erfolgen (Anionenaustausch, Ligandenaustausch, hydrophobe Wechselwirkungen etc.), wobei davon ausgegangen wird dass die Carboxyl- und die Phenolgruppen eine entscheidende Rollen spielen. Es ist deshalb zu vermuten, dass die Verschlechterung der

Uranadsorption bei Anwesenheit von NOM durch Konkurrenz bei der unspezifischen Adsorption an der Metalloxydoberfläche hervorgerufen wird.

8.3.4.7 Einfluss der Phosphatkonzentration

Die gute Adsorptionsfähigkeit von GEH gegenüber Phosphat wurde bereits in vorigen Untersuchungen gezeigt (Ernst 2007), (Genz 2004). Es war deshalb davon auszugehen, dass es bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphat und Uran im Rohwasser zu starken Konkurrenzeffekten kommen kann. Um dies zu überprüfen, wurden Batch-Ansätze mit carbonathaltigem Reinstwasser ($c_0=100 \mu\text{g/L}$ Uran) mit unterschiedlichen Mengen Phosphat versetzt (0-5 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$) und entsprechend den Versuchsbedingungen (Kapitel 8.3.2) behandelt. Die experimentellen Daten sind in Abb. 29 veranschaulicht.

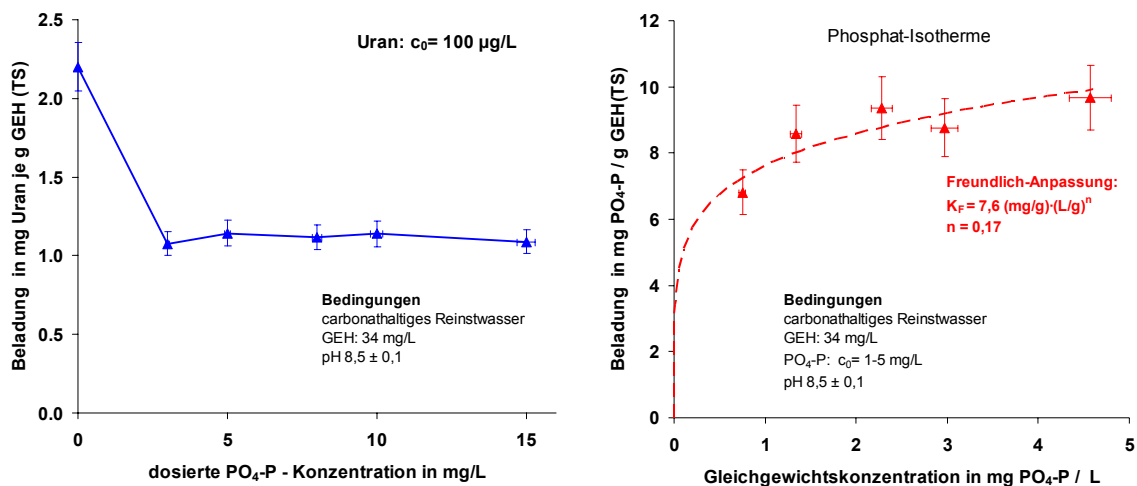


Abb. 29: Einfluss der Phosphatkonzentration auf die Uranadsorption

Wie das Diagramm in Abb. 29 (links) zeigt, ist bereits bei der kleinsten verwendeten Phosphatdosierung (1 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$) eine starke Verringerung der Uranbeladung zu beobachten. Die Beladung sinkt von 2,2 mg/g auf ca. 1 mg/g ab. Überraschenderweise bleibt diese Wert für die Beladung auch bei höheren Phosphatkonzentrationen nahezu konstant.

Die ermittelten Analysewerte für Phosphat lassen sich für die Darstellung als Isotherme verwenden (Abb. 29, rechts). Die Isotherme zeigt, dass ausgehend von einer GEH-Dosierung von 34 mg/L TS und Startkonzentrationen von 1-5 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$, Phosphat-Beladungen von 7-9 mg/g erreicht werden.

Prinzipiell ist also eine starke Konkurrenz erkennbar, die bereits bei Phosphatkonzentrationen von kleiner als 1 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ eine wesentliche Rolle spielt. Im Grundwasser tritt Phosphat – wenn überhaupt – in deutlich geringeren Konzentrationen auf. Aus diesem Grund wäre eine weiterführende Untersuchung der Phosphat-Konkurrenz im $\mu\text{g/L}$ -Bereich sinnvoll.

Neben der Konkurrenz um die Adsorptionsplätze ist auch eine Komplexbildung von Phosphat und Uran denkbar. Entsprechende Uranylphosphatokomplexe sind in den Datenbanken zur Thermodynamik des Urans enthalten. Speziationberechnungen zeigen aber, dass diese Verbindungen im Vergleich zu den Uranylcarbonatokomplexen eine untergeordnete Rolle spielen (siehe Kapitel 6, Chemie des Urans).

8.3.4.8 Einfluss der Sulfatkonzentration

Sulfat ist neben Carbonat und Chlorid eines der Hauptanionen im Grundwasser. Genau wie der Uranylcarbonatkomplex liegt Sulfat zweifach negativ geladen vor und kann somit bei Ionenaustauschprozessen an der Metalloxydoberfläche als Konkurrent auftreten. Für den Trinkwasserbereich spielen Sulfatkonzentrationen im Bereich von bis zu 100 mg/L eine Rolle. In Laborversuchen (entsprechend Kapitel 8.3.2) wurde der Einfluss der Sulfatkonzentrationen von bis zu 400 mg/L auf die Uranentfernung aus einem carbonathaltigen Reinstwasser ($c_0=1000 \mu\text{g/L}$, bzw. $100 \mu\text{g/L}$) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 30 dargestellt.

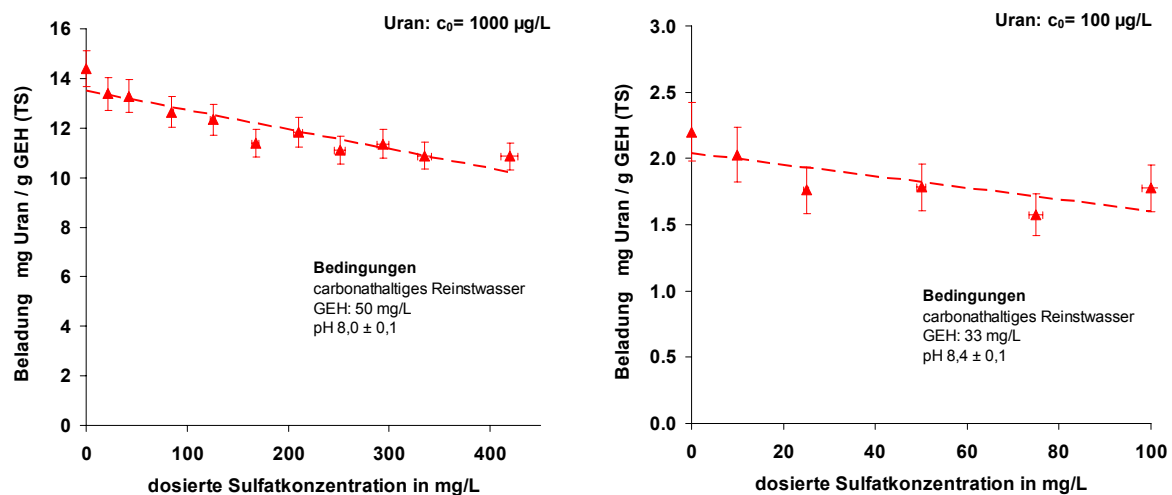


Abb. 30: Einfluss der Sulfatkonzentration auf die Uranadsorption

Mit steigender Sulfatkonzentration ist ein negativer Einfluss auf die Uranadsorption an GEH zu beobachten. Dies gilt tendenziell für beide durchgeführten Versuche mit unterschiedlicher Uran-Anfangskonzentration. So führt eine Sulfatkonzentration von 400 mg/L zu einer Verringerung der Uranbeladung des GEH um etwa 25 % (von 14,5 auf 11 mg/g Abb. 30, links). Für den Versuch mit $c_0=100 \mu\text{g/L}$ Uran kann aber aufgrund der Messwertschwankung der Trend nicht sicher abgeleitet werden. Da die experimentellen Daten auf keine relevante Adsorption von Sulfat an GEH hindeuten, ist davon auszugehen, dass Sulfat nicht als Konkurrent auftritt und somit der geringe Einfluss auf die Uranentfernung erklärt werden kann.

8.3.5 Uranadsorption an Aktivtonerde

8.3.5.1 Aktivtonerde (ATE)

Aktivtonerde (ATE) ist der Umgangname für aktiviertes Aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Diese Modifikation des Aluminiumoxids wird durch Natronlaugeaufschluss von Bauxit und thermische Behandlung des gewonnenen Aluminiumhydroxids hergestellt. Die Kristalle zeichnen sich durch eine Defekt-Spinell-Struktur aus. Aktiviertes Aluminiumoxid ist stark porös wobei die Oberflächen- und Porenstruktur vom Herstellungsprozess abhängt. Es wird als Adsorbens und als Katalysator bzw. als Träger für Katalysatoren verwendet. Nach der Trinkwasserverordnung ist es ein zugelassenes Mittel zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch.

Da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ thermodynamisch nicht stabil ist, kann es durch Erhitzen in die α -Modifikation übergehen. Die chemisch-physikalischen Eigenschaften des verwendeten aktivierten Aluminiumoxids sind in Abb. 31 zusammengestellt.



Aktivtonerde (ATE)	
Zusammensetzung	Aktiviertes Aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)
Hersteller	Martinswerk, Bergheim
Produktname	Compalox [®] AN/V-801
Molare Masse	101,94 g/mol
Dichte	3,2 g/cm ³
Wasserlöslichkeit	nicht löslich
Körnung	0,3-1 mm
Porenvolumen	ca. 0,35 cm ³ /g
spez. Oberfläche (BET)	230-300 m ² /g
Wassergehalt	ca. 9 %
pH-Wert	pH 10 (10% in H ₂ O)

Abb. 31: Eigenschaften der Aktivtonerde Compalox[®] AN/V-801, Herstellerangaben

Die Uranadsorption an Aktivtonerde wurde weitgehend analog zu den Versuchen mit Granuliertem Eisenhydroxid GEH durchgeführt. Für die Isothermenversuche wurde mit der gemahlene und auf < 63 μm gesiebten Kornfraktion gearbeitet.

Die Ergebnisse für Aktivtonerde sind in weiten Bereichen vergleichbar mit denen für GEH mit dem Unterschied, dass die Beladungskapazitäten für Aktivtonerde in allen Fällen etwas geringer sind als für GEH. In Abb. 32 sind die Adsorptionsisothermen für ATE und drei untersuchte Wassermatrizes dargestellt. Die Versuche wurden mit einer Urankonzentration von $c_0=63 \mu\text{g/L}$, bzw. $100 \mu\text{g/L}$ durchgeführt.

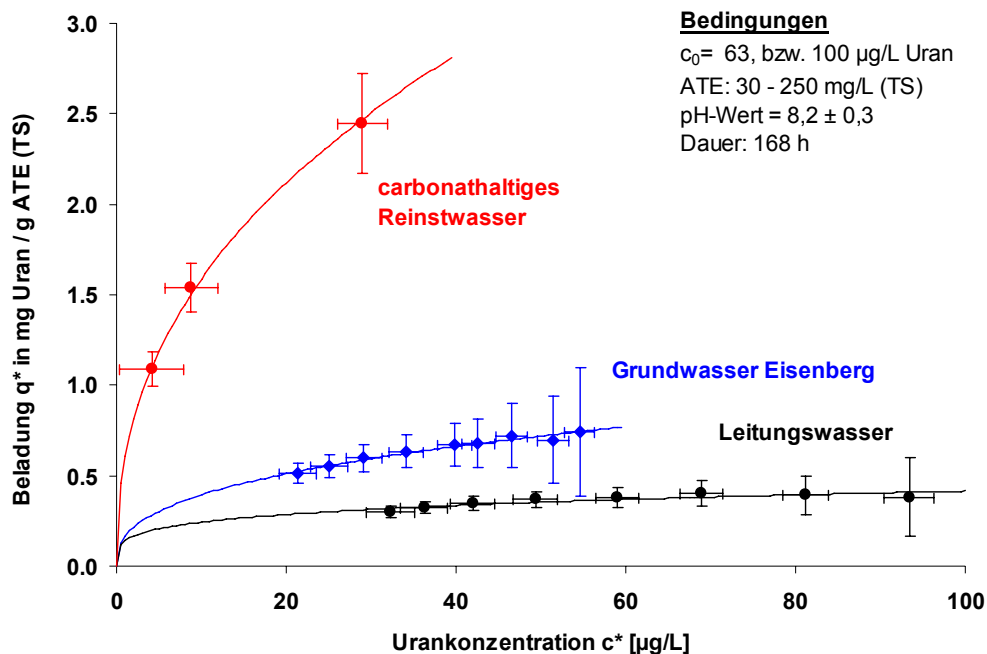


Abb. 32: Isothermen für die Uranadsorption an ATE

Für das carbonathaltige Reinstwasser konnten Gleichgewichtsbeladungen von 2,5 mg/g erzielt werden. Bei Verwendung von Leitungswasser oder Grundwasser aus Eisenberg sanken die Beladungen in deutlichem Maße und erreichten nur noch Werte von 0,3 bis 0,6 mg/g. Auch deutet der sehr flache Verlauf der Isotherme für diese beiden Wassermatrizes darauf hin, dass die maximale Beladung für Uran erreicht ist.

Die experimentellen Daten konnten zufriedenstellend mit dem Ansatz nach Freundlich beschrieben werden. Die abgeleiteten Isothermenparameter sind in Tab. 11 zusammengefasst.

Tab. 11: Ermittelte Freundlich-Parameter für die Uranadsorption an ATE

Wassermatrix	Uran-Konzentration c_0	Freundlich-Isotherme		
		K_F	n	R^2 (der Linearisierung)
	[$\mu\text{g/L}$]	[$(\text{mg/g}) \cdot (\text{L}/\mu\text{g})^n$]	[-]	[-]
Carbonathaltiges Reinstwasser	100	0,61	0,42	0,99
Berliner Leitungswasser	100	0,14	0,23	0,79
Grundwasser Eisenberg	62	0,17	0,37	0,97

Die starke Verschlechterung der Uranadsorption an ATE bei Verwendung von realem Grund-, bzw. Leitungswasser ist mit den gleichen Effekten zu erklären, die auch für GEH wesentlich sind: Da Uran unspezifisch an der ATE-Oberfläche adsorbiert, machen sich Konkurrenzeffekte von Wasserinhaltsstoffen, die in einer um eine Größenordnung höheren Konzentration vorliegen, deutlich bemerkbar. Aus diesem Grund wurde auf eine weitergehende Untersuchung der Einflüsse auf die Uranentfernung mit ATE verzichtet.

8.4 Adsorptionskinetik

8.4.1 Theorie

Die Adsorptionskinetik beschreibt den zeitlichen Verlauf der Adsorption bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes. Der Adsorptionsvorgang und die damit verbundenen Stofftransportprozesse können in folgende Teilschritte unterteilt werden:

- **Konvektiver Stofftransport (äußerer Stofftransport)**
Transport des Adsorptivs aus der freien Lösung an den Rand der Grenzschicht des Adsorbierkorns
- **Filmdiffusion (äußerer Stoffübergang)**
Stofftransport durch die sich an der Phasengrenzfläche zwischen Feststoff und freien Lösung ausgebildeten Grenzschicht
- **Korndiffusion: Poren- und Oberflächendiffusion (innerer Stoffübergang)**
Diffusion in das Korninnere bis an die aktiven Zentren
- **Adsorption**
Anlagerung des Adsorptivs an die aktiven Zentren der inneren Oberfläche

Da die einzelnen Stofftransportschritte miteinander gekoppelt sind, bestimmt der langsamste Teilprozess die gesamte Adsorptionskinetik. Wenn dieser geschwindigkeitsbestimmende Schritt identifiziert ist, lässt sich die Beschreibung des gesamten Sorptionsvorgangs vereinfachen indem die anderen Transportvorgänge vernachlässigt werden. In der Regel sind die beiden Diffusionsprozesse (Filmdiffusion und Korndiffusion) die kinetikbestimmenden Transportschritte.

Die Transportprozesse lassen sich mit entsprechenden Parametern für die Kinetik charakterisieren. Bei der Filmdiffusion ist dies der Stoffübergangskoeffizient in der Flüssigphase K_L und für die Korndiffusion der Diffusionskoeffizient in der Festphase D_S . Diese Kinetikparameter können entweder experimentell ermittelt werden (Kapitel 8.4.3.3 und 8.4.3.4) oder anhand von Berechnungsmodellen bestimmt werden (Kapitel 8.4.3.2).

Zur Modellierung der experimentellen Ergebnisse mit dem HSDM (Homogeneous Surface Diffusion Model) erfolgte die numerische Lösung der Transportgleichungen mit Hilfe der Software FAST v.2.0 („Fixed-bed Adsorption Simulation Tool“) (Sperlich 2008). Ein Screenshot der Eingabemaske des Programms ist in Abb. 33 dargestellt.

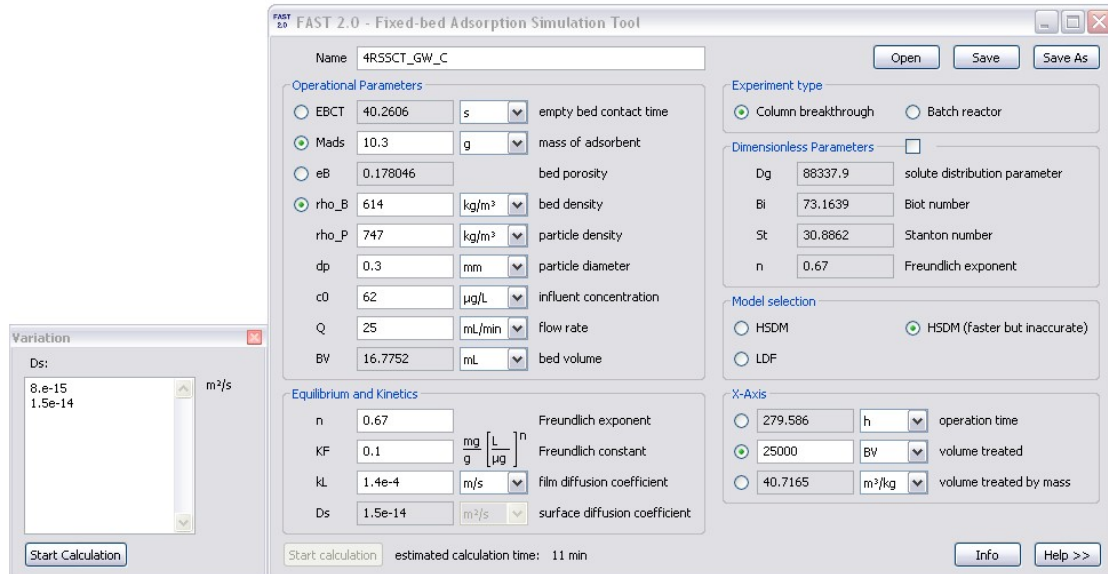


Abb. 33: Screenshot der Software FAST 2.0

Mit Hilfe der Software lassen sich Filterdurchbruchkurven ebenso berechnen wie die Kinetikkurven im Batch-System. Als Eingabeparameter erwartet das Programm neben den Verfahrensgrößen, wie z.B. Adsorbermasse, Volumenstrom, Schüttdichte etc., die Kenngrößen für das Adsorptionsgleichgewicht nach Freundlich und für die Adsorptionskinetik.

8.4.2 Versuchsdurchführung

8.4.2.1 Kleinfiltersäule

Zur Bestimmung der Kinetikparameter wurden Kleinfiltersäulenversuche (Short-bed Adsorber, SBA) entsprechend der Literatur (Cornel 1982) durchgeführt. Die Betthöhe des Adsorbers wird hierbei so gering ausgelegt, dass bereits zum Beginn der Filterlaufzeit im Ablauf eine Urankonzentration festgestellt werden kann, d.h. der Filterdurchbruch bei jedem Zeitpunkt der Messung stattfindet. Anhand der relativen Ablaufkonzentration zu Beginn lässt sich der Stoffübergangskoeffizienten für die Filmdiffusion k_L berechnen. Die experimentell bestimmte Durchbruchkurve des Kleinfiltersäulenversuchs kann weiterhin dazu verwendet werden, auch den Oberflächendiffusionskoeffizienten D_s abzuleiten. In Abb. 34 sind die Versuchsbedingungen des SBA-Experiments zusammengefasst.

Versuchsbedingungen:

- Betthöhe: 0,9 cm
- GEH Masse: 0,67 g (feucht)
- GEH-Korndurchmesser: 0,3 mm
- Volumenstrom 25 mL/min
- Grundwasser Eisenberg und Leitungswasser
- Konzentrationen: $c_0(\text{Uran}) = 63$, bzw. 100 $\mu\text{g/L}$
- pH-Wert: unverändert (7,5 - 8,5)
- Versuchsdauer: ca. 3 h
- Temperatur: $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$

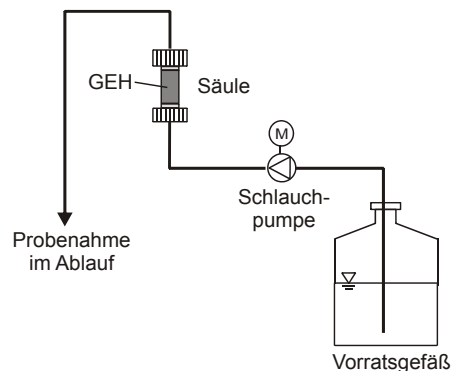


Abb. 34: Versuchsbedingungen für die Kleinfiltersäulenexperimente

8.4.2.2 Differentialkreislaufreaktor (DKR)

Die Adsorptionskinetik wurde des Weiteren in Differentialkreislaufreaktoren (DKR) untersucht (Sontheimer 1985). Hierbei handelt es sich um eine Abwandlung des Batchreaktors, mit dem Unterschied, dass das Sorbens nicht in der Lösung fein verteilt ist, sondern in einer Schicht mit einer differentiell kleinen Betthöhe in einer Filtersäule fixiert wird. Auf diese Weise ist es möglich, definierte hydrodynamische Verhältnisse (z.B. Filtergeschwindigkeit) einzustellen. In Abb. 35 sind die Versuchsbedingungen für den DKR beschrieben.

Versuchsbedingungen:

- Differentialkreislaufreaktor (DKR)
- Sorbentien in ca. 3 mm dicker Schicht
- Modelllösungen und reale Grundwässer
- Jeweils eine feste Sorbensdosierungen:
- ca. 100 mg/L (TS)
- Konzentrationen: $c_0(\text{Uran})=100$ bis 1000 $\mu\text{g/L}$
- pH-Wert: unverändert (7,5 - 8,5)
- Versuchsdauer: bis zu 800 h
- Temperatur: 22 ± 3 °C

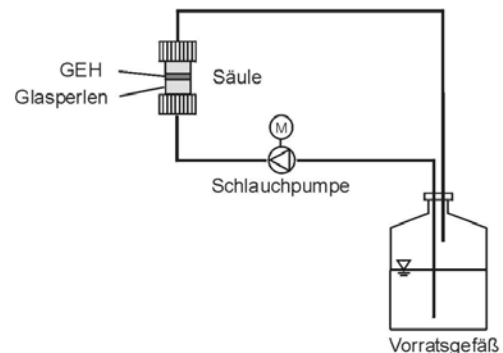


Abb. 35: Versuchsbedingungen für die Experimente im DKR

Im Gegensatz zum KleinfILTER wird der DKR im Kreislauf betrieben. Hierbei wird die Sorptivlösung im Vorratsgefäß mit einem Magnetrührer vollständig durchmischt, so dass sich idealerweise im gesamten System eine einheitliche Urankonzentration einstellt. Die zeitliche Änderung dieser Konzentration führt zu einer charakteristischen Kinetikkurve. Bei halblogarithmischer Darstellung der relativen Ablaufkonzentration, lässt sich der Filmdiffusionskoeffizient aus der Steigung der Kinetikkurve ableiten. Wird die Filtergeschwindigkeit ausreichend hoch gewählt und somit die Filmdiffusion als geschwindigkeitsbestimmender Transportschritt ausgeschlossen, lässt sich der Oberflächendiffusionskoeffizient mit Hilfe von Anpassungsrechnungen abschätzen.



Abb. 36: Versuchsaufbau mit 8 Differentialkreislaufreaktoren

8.4.3 Adsorptionskinetik für Uran an GEH

8.4.3.1 Adsorptionskinetik im Batch-Versuch

In einem Vorversuch wurde die Adsorptionskinetik im Batchversuch untersucht. Hierbei wurden die gleichen Bedingungen eingehalten wie sie in Kapitel 8.3.2 beschrieben sind. Entsprechend den Gleichgewichtsuntersuchungen kam das getrocknete und gemahlene GEH zum Einsatz. In jeweils parallelen Versuchsansätzen wurden unterschiedlich lange Adsorptionszeiten eingehalten und aus den Restkonzentrationen in der Lösung die erzielte Beladung zu dieser Adsorptionsdauer berechnet (Abb. 37).

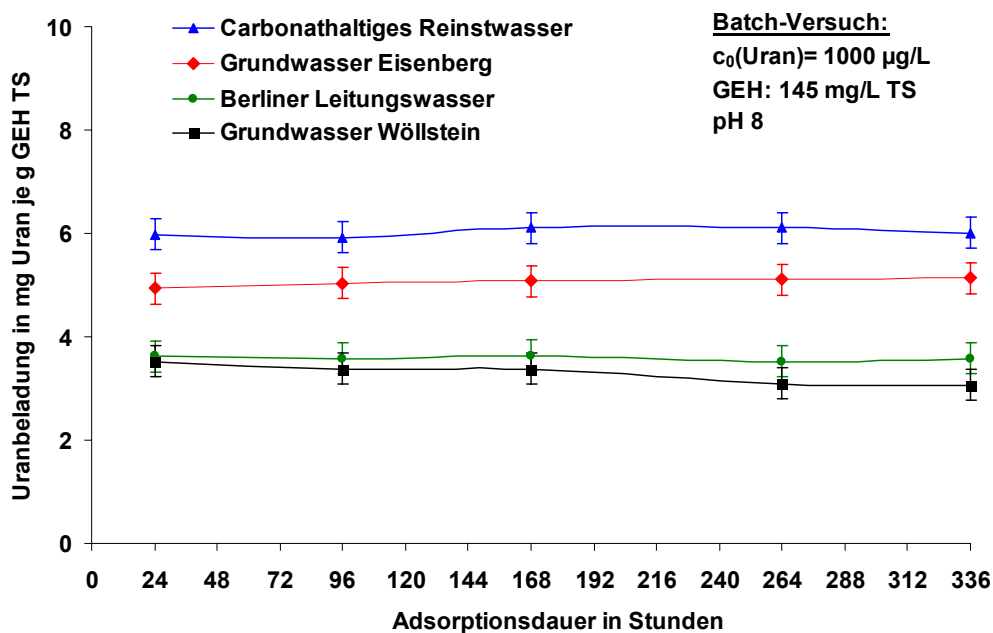


Abb. 37: Adsorptionskinetik im Batchversuch für vier verschiedene Wässer

Der Versuch zeigt, dass für alle vier untersuchten Wässer bereits nach 24 Stunden weitgehend der Gleichgewichtszustand erreicht wurde. In den darauffolgenden 12 Tagen nimmt die Beladung nur noch geringfügig zu, bzw. schwankt im Rahmen der Messwertunsicherheit. Die erzielten Uranbeladungen stimmen mit den Werten der entsprechenden Isothermen (Abb. 17) gut überein. Die Adsorptionskinetik für das gemahlene GEH im Batchreaktor ist somit als verhältnismäßig schnell zu bewerten. Die gewählte Adsorptionsdauer von 7 Tagen für die Isothermenversuche ist dementsprechend mehr als ausreichend und das Ziel, anhand der Batchexperimente schnelle Aussagen zum Adsorptionsgleichgewicht treffen zu können, ist erreicht worden.

8.4.3.2 Bestimmung des Filmdiffusionskoeffizienten über empirische Korrelationen

Die Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten in der Flüssigphase k_L erfolgt unter Verwendung der Sherwood-Zahl Sh , des Diffusionskoeffizienten in der Lösung D_L und des Korndurchmessers d_K .

$$k_L = \frac{Sh \cdot D_L}{d_K}$$

Der unbekannte Diffusionskoeffizient für Uran im Wasser wurde über eine Korrelation mit der Molaren Masse des Uranylcarbonatkomplexes, der dynamischen Viskosität des Wassers und der Temperatur abgeleitet (Worch 1993).

Die dimensionslose Kennzahl Sh beschreibt den äußeren Stofftransport und kann über empirische Korrelationen ermittelt werden. Hierzu wurden exemplarisch zwei Berechnungsmethoden ausgewählt (Gnielinski 1978), (Wilson 1966). Beide Methoden verwenden zur Berechnung die dimensionslosen Kennzahlen Reynolds Re und Schmidt Sc .

Der Filmdiffusionskoeffizient k_L ist maßgeblich von der Filtergeschwindigkeit und dem Kornradius abhängig. In Tab. 12 sind die ermittelten Werte zusammengefasst.

Tab. 12: Empirisch ermittelte k_L -Werte

Versuchstyp	Filter-Geschwindigkeit	Mittlerer Kornradius r_K	Filmdiffusionskoeffizient k_L	
			Empirisch ermittelter Wert nach (Wilson 1966)	Empirisch ermittelter Wert nach (Gnielinski 1978)
Differenti-alkreislaufreaktor, DKR	4,3 m/h	0,45 mm	$2,7 \cdot 10^{-5}$ m/s	$2,0 \cdot 10^{-5}$ m/s
KleinfILTER, SBA	30 m/h	0,15 mm	$1,1 \cdot 10^{-4}$ m/s	$8,8 \cdot 10^{-5}$ m/s

Anhand der Daten wird deutlich, dass die größere Filtergeschwindigkeit im KleinfILTERversuch zu einer Erhöhung des k_L -Wertes führt und somit zu einer Verringerung des geschwindigkeitsbestimmenden Einflusses des äußeren Stofftransports.

8.4.3.3 Ermittlung der Kinetikparameter über KleinfILTERversuche

Es wurden KleinfILTERexperimente mit uranversetztem Leitungswasser und mit Grundwasser vom Standort Eisenberg durchgeführt. Die Korngröße des GEH und die Filtergeschwindigkeit wurden so gewählt, dass die zu bestimmenden Kinetikparameter auf die in Kapitel 8.5 beschriebenen KleinfILTERversuche (RSSCT) übertragbar sind. Die ermittelten Kurven sind in Abb. 38 dargestellt und zeigen den erwarteten sofortigen Filterdurchbruch.

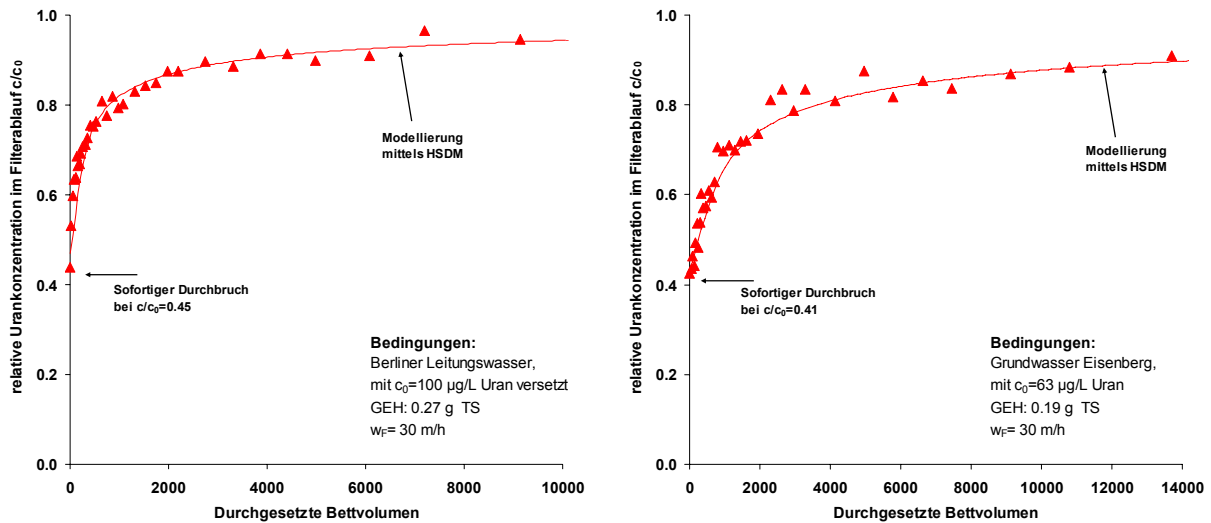


Abb. 38: DBK im Kleinfilter für Leitungswasser (links) / Grundwasser Eisenberg (rechts)

Für die Bestimmung des Filmdiffusionskoeffizienten k_L ist der vordere Bereich der Durchbruchkurve wichtig. Zu Beginn ist das Adsorbens noch unbeladen und es kann angenommen werden, dass der äußere Stofftransport den einzigen Einfluss auf die Kinetik besitzt. Unter der Voraussetzung einer konstanten Filtergeschwindigkeit müsste sich in diesem ersten Zeitraum idealerweise eine konstante Ablaufkonzentration einstellen. Bei den hier durchgeführten Versuchen konnte diese Plateauphase aber nicht beobachtet werden. Laut der Literatur können die Messdaten in diesem Fall aber hinreichend genau ausgewertet werden, wenn das Konzentrationsverhältnis (c/c_0) für $t \rightarrow 0$ über die lineare Extrapolation des Konzentrationsanstieges errechnet wird (Sontheimer 1985). Für die beiden durchgeführten Versuche kann so ein Wert von 0,45 (Leitungswasser), bzw. 0,41 (GW Eisenberg) ermittelt werden. Der Filmdiffusionskoeffizient k_L lässt sich dann mit dem Volumenstrom, der Korndichte und -radius, sowie der Masse des GEH über die folgende Beziehung errechnen:

$$k_L = -\frac{\dot{V} \cdot r_K \cdot \rho_K}{3 \cdot m_{GEH}} \cdot \ln\left(\frac{c}{c_0}\right)$$

Als Ergebnis erhält man die beiden in Tab. 13 berechneten Werte für den Stoffübergangskoeffizienten für die Filmdiffusion. Die ermittelten Werte werden im nächsten Schritt als Eingabeparameter für die Modellierung der Durchbruchkurve verwendet. Da nun die Filmdiffusion quantifiziert ist, kann durch Modellrechnungen (HSDM, Software FAST) und „Best-Fit“-Variation ein passender Wert für den Oberflächendiffusionskoeffizienten D_S abgeleitet werden (Tab. 13). Als zusätzliche Eingabeparameter zur Modellierung wurden die Werte der entsprechenden Freundlich-Isotherme zur Beschreibung der Gleichgewichtslage verwendet (siehe Tab. 10).

Tab. 13: Experimentell ermittelte Kinetikparameter k_L und D_s

Versuchstyp	Filmdiffusionskoeffizient k_L (experimentell ermittelt)		Oberflächendiffusionskoeffizient D_s (durch „Best-Fit“-Rechnung ermittelt)	
	Berliner Leitungswasser	Grundwasser Eisenberg	Berliner Leitungswasser	Grundwasser Eisenberg
Kleinfilter, (Short-bed Adsorber, SBA)	$4,5 \cdot 10^{-5}$ m/s	$6,8 \cdot 10^{-5}$ m/s	$1,5 \cdot 10^{-14}$ m ² /s	$1,0 \cdot 10^{-14}$ m ² /s

Es zeigt sich, dass die modellierten Kurven den Verlauf der experimentell ermittelten Daten sehr gut wiedergeben können (Abb. 38).

8.4.3.4 Ermittlung der Kinetikparameter über DKR-Versuche

Versuche im Differentialkreislaufreaktor (DKR) liefern im Vergleich zum Kleinfilter keine Durchbruchkurven sondern beschreiben die zeitliche Konzentrationsabnahme bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes. Es lassen sich anhand der Kinetikkurven die Stoffübergangparameter ableiten. Im Gegensatz zum Kleinfilterversuch wurde bei den DKR-Experimenten das GEH in der originalen Körnung verwendet (0,3-2,0 mm).

Es wurde für drei verschiedene Wassermatrices eine Kinetikuntersuchung vorgenommen. Die Versuche wurden solange durchgeführt, bis im Rahmen der Messgenauigkeit kein weiteres Absinken der Urankonzentration mehr festgestellt werden konnte. In den folgenden Abbildungen (Abb. 39 bis Abb. 41) ist jeweils auf der linken Seite die gesamte Kinetikkurve dargestellt (t: 0-600 h), während auf der rechten Seite die Anfangsphase (t: 0-4 h) des Versuchs veranschaulicht wird.

Wie beim Kleinfilter (Kapitel 8.4.3.3) gilt, dass zu Beginn des Experiments bei unbeladenem Sorbens die Filmdiffusion den alleinigen Einfluss auf die Kinetik aufweist. Bei halblogarithmischer Darstellung der relativen Ablaufkonzentration über der Adsorptionsdauer ergibt sich für diese Anfangsphase eine Gerade. Bei der Auswertung der experimentellen Daten wird hierzu eine lineare Regression durchgeführt. Im Falle des Reinstwasserversuchs (Abb. 39) und des Leitungswasserversuchs (Abb. 40) ist eine gute Korrelation erkennbar, im Falle des Grundwasserversuchs (Abb. 41) ist die Linearität schlechter, aber ausreichend. Aus der ermittelten Steigung der Ausgleichsgeraden, der Adsorbermasse m , der spezifischen Stoffaustauschfläche a_s und dem Flüssigkeitsvolumen V lässt sich der Filmdiffusionskoeffizient k_L berechnen.

$$k_L = -\frac{V}{m_{GEH} \cdot a_s} \cdot \ln\left(\frac{c}{c_0}\right)$$

Die ermittelten k_L -Werte sind in Tab. 14 zusammengefasst.

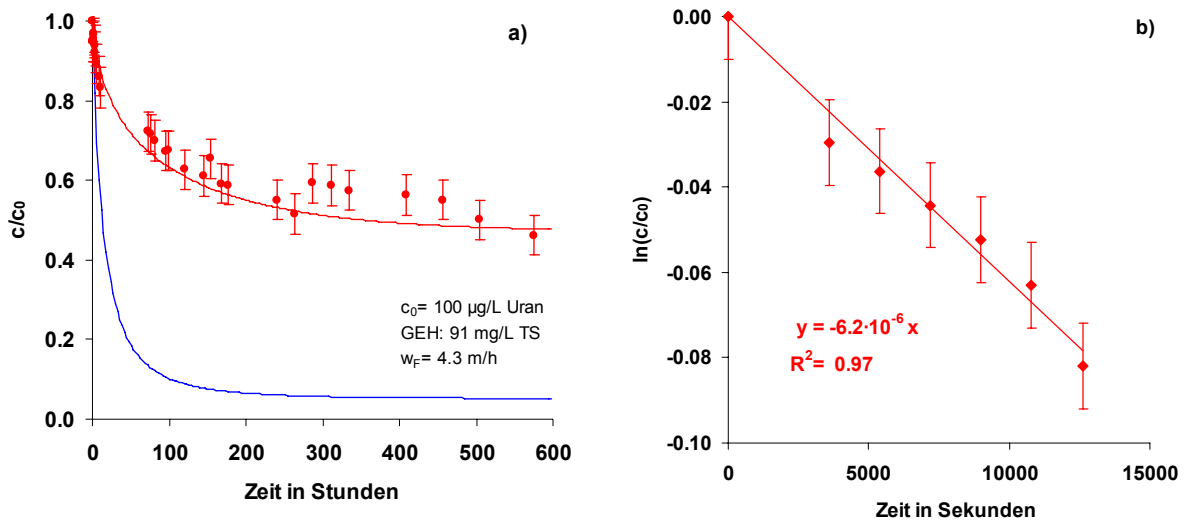


Abb. 39: a) DKR mit Reinstwasser und GEH, b) Ableitung des k_L -Wertes

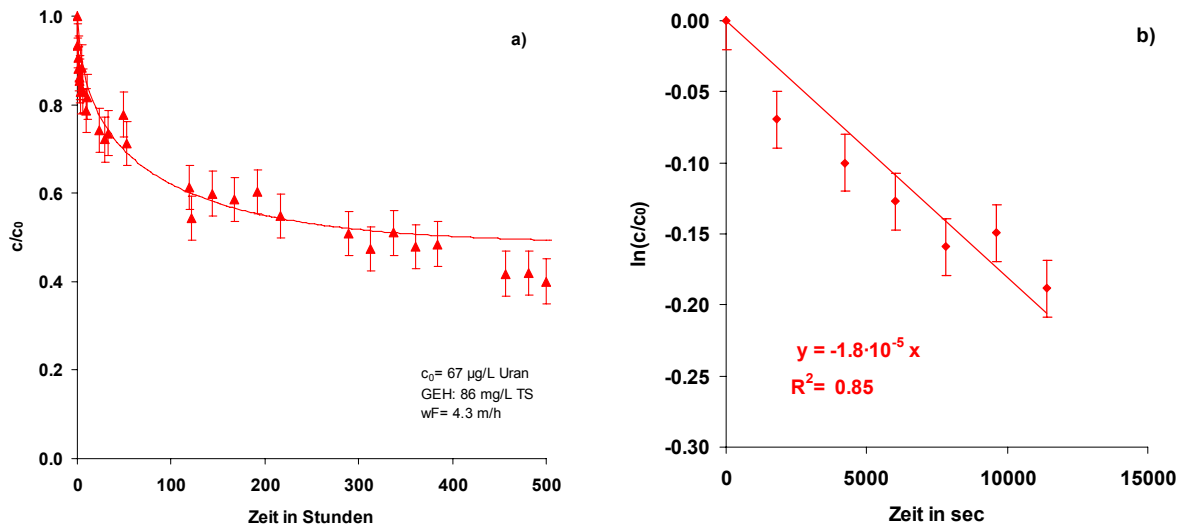


Abb. 40: a) DKR mit Leitungswasser und GEH, b) Ableitung des k_L -Wertes

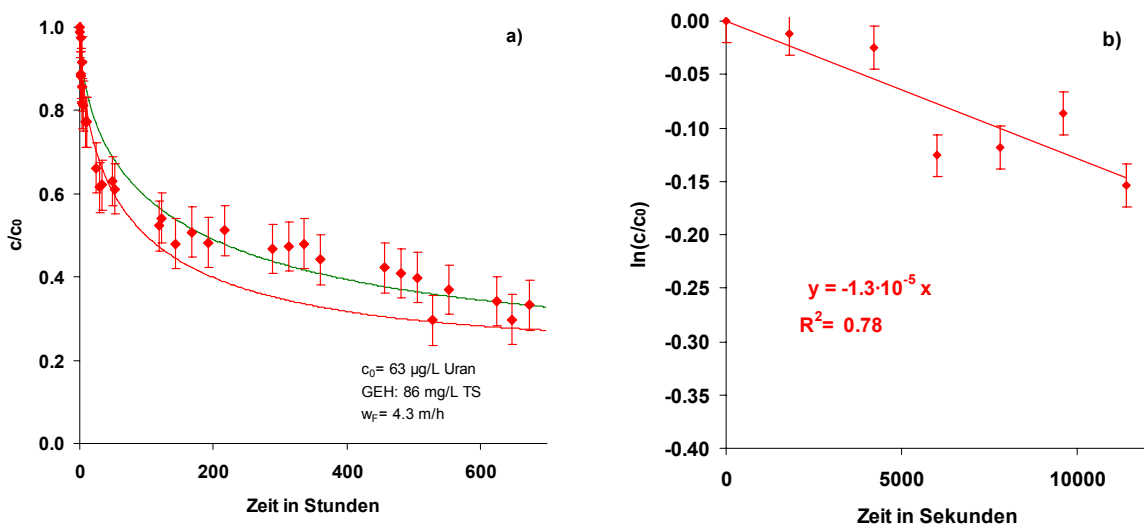


Abb. 41: a) DKR mit Grundwasser Eisenberg und GEH, b) Ableitung des k_L -Wertes

Im nächsten Schritt wurden die ermittelten Filmdiffusionskoeffizienten als Eingabeparameter für die Modellierung der Kinetikkurve mittels HSDM (Software FAST) verwendet. Methodisch wurde wie bei der Auswertung der Kleinfilterdurchbruchskurve vorgegangen: Durch Variation des Oberflächendiffusionskoeffizienten D_S und Vergleich der resultierenden Modellkurve mit den experimentellen Daten konnte ein passender Wert, bzw. Wertebereich für D_S abgeleitet werden (Tab. 14). Es zeigt sich, dass die D_S -Werte in der Größenordnung gut übereinstimmen. Für das Reinstwasser und für das Leitungswasser konnte ein Wert von $3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ ermittelt werden, für das Grundwasser liegt er etwas niedriger.

Versuchstyp	Filmdiffusionskoeffizient k_L (experimentell ermittelt)			Oberflächendiffusionskoeffizient D_S (durch „Best-Fit“-Rechnung ermittelt)		
	Carbonat-haltiges Reinstwasser	Berliner Leitungswasser	Grundwasser Eisenberg	Carbonat-haltiges Reinstwasser	Berliner Leitungswasser	Grundwasser Eisenberg
Differential-kreislauf-reaktor	$0,8 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$	$2,2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$	$1,7 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$	$3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$	$3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$	0,5 bis $1,0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$

Zur Modellierung kommen die in den Isothermenversuchen ermittelten Gleichgewichtsparameter zum Einsatz (siehe Tab. 10). Es ist zu beobachten, dass in den Kinetikversuchen der Gleichgewichtszustand nach etwa 500 Stunden erreicht wird. Die erzielte Gleichgewichtsbeladung für das Grundwasser Eisenberg und für das Leitungswasser entspricht hierbei sehr gut der Isotherme, was dazu führt, dass die Modellierung mit der Software FAST gut übereinstimmt. Für das carbonathaltige Reinstwasser hingegen wird im DKR eine deutlich geringere Gleichgewichtsbeladung als in der Isotherme erzielt. Folglich überschätzt die berechnete Kurve die Konzentrationsabnahme bei Verwendung der Isothermendaten zur Modellierung (blaue Kurve in Abb. 39). Um eine erfolgreiche Modellierung zu erreichen, werden die Gleichgewichtsdaten an die Kinetikkurve angepasst, was z.B. durch eine Verringerung des K_F -Wertes von 0,44 auf $0,08 \text{ (mg/g)} \cdot (\text{L}/\mu\text{g})^n$ möglich ist. Die so abgeleitete Modellkurve bildet die experimentellen Daten gut ab (rote Kurve in Abb. 39).

Die ermittelten Kenngrößen k_L und D_S werden zum Vergleich der beiden Stofftransportschritte herangezogen. Die Bewertung erfolgt unter Verwendung der dimensionslosen Biot-Zahl, die das Verhältnis zwischen Filmdiffusion und Korndiffusion beschreibt. Weitere Eingangsgrößen sind hierbei noch die Sorbenseigenschaften Kornradius r_K und Korndichte ρ_K , sowie die Ausgangskonzentration c_0 und die entsprechende Beladung q_0 :

$$Bi = \frac{k_L \cdot r_K \cdot c_0}{D_S \cdot \rho_K \cdot q_0}$$

Zur Abschätzung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts gilt hierbei, dass eine große Biot-Zahl anzeigt, dass die Kinetik korndiffusionskontrolliert ist, während eine kleine Biot-Zahl auf einen filmdiffusionsbestimmten Stofftransportschritt deutet. Die genaue Abgrenzung der Werte unterscheidet sich je nach Literaturquelle geringfügig (Tab. 15).

Tab. 15: Abschätzung des kinetikbestimmenden Schritts mit Hilfe der Biot-Zahl

Literaturquelle	Filmdiffusionskontrolliert	Korndiffusionskontrolliert
(Hand 1984)	Biot-Zahl < 0,5	Biot-Zahl > 30
(Sontheimer 1985)	Biot-Zahl < 1-5	Biot-Zahl > 50-100

Die aus den Versuchsdaten Tab. 13 und Tab. 14 berechneten Biot-Zahlen liegen für die Experimente im Kleinfiter im Bereich von $Bi=80-100$ und für die Versuche im Differentialkreislaufreaktor im Bereich von $Bi=18-78$. Die Adsorptionskinetik ist also in allen Versuchen im Wesentlichen von der Korndiffusion bestimmt wird. Dies ist in besonderem Maße für die Versuche im Kleinfiter der Fall, da hier die Filtergeschwindigkeit mit $w_F=30$ m/h höher liegt. Im DKR-Versuch ($w_F=4,3$ m/h) liegen die ermittelten Biot-Zahlen zum Teil im Übergangsbereich ($Bi<30$), sodass unter den dort gewählten Bedingungen auch von einem geringen Einfluss der Filmdiffusion ausgegangen werden muss.

8.4.4 Adsorptionskinetik für Uran an Aktivtonerde

Auch für das Adsorptionsmittel Aktivtonerde (ATE) wurden Kinetikuntersuchungen durchgeführt. Das Augenmerk richtete sich auf das Grundwasser aus Eisenberg. Die Ergebnisse für den entsprechenden DKR-Versuch sind in Abb. 44 dargestellt.

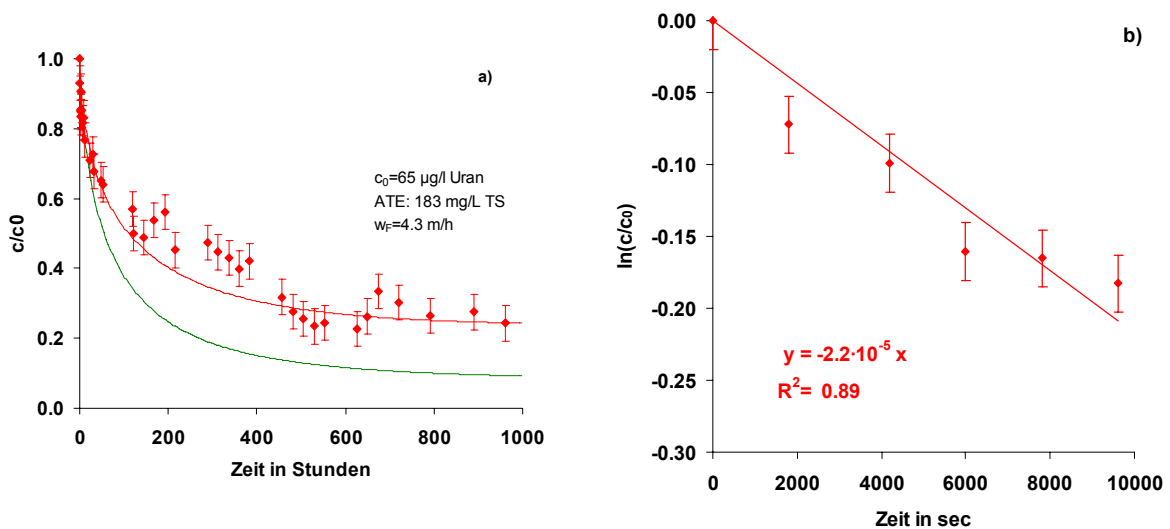


Abb. 42: a) DKR mit Grundwasser Eisenberg und ATE, b) Ableitung des k_L -Wertes

Die ermittelte Kinetikkurve für ATE zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die entsprechenden Versuchsdaten für GEH. Auch für dieses Sorbens schwächt sich die anfänglich starke Konzentrationsabnahme immer weiter ab und erst nach etwa 500 Stunden wird ein Gleichgewichtswert erzielt. Die erreichte Gleichgewichtsbeladung im DKR-Versuch von 0,6 mg/g ist etwas geringer als es durch die Isotherme vorhergesagt wurde (0,8 mg/g, grüne Kurve) (siehe Abb. 32).

Aus dem linearen Verlauf zum Beginn der Kurve (Abb. 42b) wurde für die Filmdiffusion ein k_L -Wert von $1,3 \cdot 10^{-5}$ m/s abgeleitet. Die auf dem Wege der empirischen Korrelation bestimmten Werte für k_L betragen $2,4 \cdot 10^{-5}$ m/s (Gnielinski 1978) bzw. $3,4 \cdot 10^{-5}$ m/s (Wilson 1966).

Zur Modellierung der Kurve wurden die Gleichgewichtsdaten angepasst ($K_F=0,10$ $n=0,37$). Auf diesem Weg konnte der Oberflächendifusionskoeffizient D_S mit einem Wert von $0,8 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ abgeschätzt werden. Die modellierte Kinetikkurve gibt den Anfangsbereich und den Endbereich der experimentellen Daten sehr gut wieder, hingegen liegen die Versuchsdaten im mittleren Abschnitt etwas höher.

8.5 Adsorptionsdynamik

8.5.1 Theorie

Damit eine Vorhersage der Uranentfernung in Festbettadsorbern möglich wird, werden Modelle zur Beschreibung der Adsorptionsdynamik verwendet. Die Adsorptionsdynamik kombiniert hierbei die Lage des Adsorptionsgleichgewichts mit der Adsorptionskinetik. Ziel ist es, den Verlauf der Filterdurchbruchkurve zu prognostizieren und somit durch Kenntnis des Erreichens einer maximal zulässigen Ablaufkonzentration eine optimale Auslegung des Festbettadsorbers zu gestatten. Wie in Abb. 43 dargestellt wird, kann die Durchbruchkurve durch drei wichtige Punkte gekennzeichnet werden.

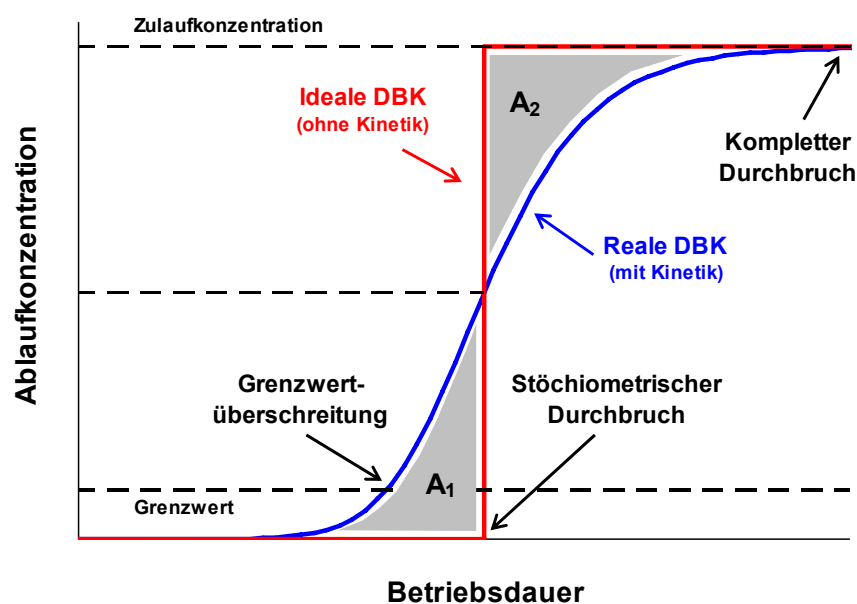


Abb. 43: Exemplarische Durchbruchkurve eines Festbettadsorbers

- **Stöchiometrischer Durchbruch**

Wird auf die Adsorptionskinetik verzichtet und lediglich die Gleichgewichtslage der Sorption betrachtet, verläuft die Durchbruchkurve bis zum Erreichen der maximalen Beladung auf der x-Achse ($c=0$) um dann spontan auf die Zulaufkonzentration zu springen ($c=c_0$) (rote Kurve in Abb. 43). Der Zeitpunkt des stöchiometrischen Durchbruchs lässt sich dann über eine einfache Massenbilanzgleichung bestimmen. In die Berechnung geht die Adsorbermasse m_{Sorbers} und der Volumenstrom, bzw. das Bettvolumen $V_{\text{Filterbett}}$ ein, ebenso die Gleichgewichtsbeladung q^* zur entsprechenden Uran-Zulaufkonzentration c_0 . Die Gleichgewichtsbeladung wird üblicherweise über die Adsorptionsisothermen ermittelt.

$$t_{\text{stochio}} = \frac{q^* \cdot m_{\text{Sorbers}}}{c_0 \cdot \dot{V}} \quad \text{bzw. in Bettvolumen ausgedrückt:} \quad V_{\text{stochio}} = \frac{q^* \cdot m_{\text{Sorbers}}}{c_0 \cdot V_{\text{Filterbett}}}$$

Eine reale Durchbruchkurve zeigt aufgrund der Adsorptionskinetik typischerweise einen S-förmigen Verlauf (blaue Kurve in Abb. 43). Die stöchiometrische Durchbruchzeit kann in diesem Fall grafisch über die Durchbruchkurve ermittelt werden (Abb. 43: Flächengleichheit $A_1=A_2$).

- **Zielwert-Durchbruch**

In der praktischen Anwendung wird der Festbettadsorber so lange betrieben, bis die Ablaufkonzentration einen vorher definierten Zielwert erreicht. Wird also beispielsweise der UBA-Leitwert von 10 µg/L Uran im Ablauf gemessen, ist der Filter für Uran durchgebrochen und muss ausgetauscht werden.

- **Kompletter Durchbruch**

Der komplette Durchbruch des Adsorbers ist dann erreicht, wenn die Ablaufkonzentration gleich der Zulaufkonzentration ist, d.h. die gesamte Beladungskapazität des Adsorbers ausgeschöpft ist.

Mit Hilfe von Pilotversuchen im Wasserwerk kann die Adsorptionsdynamik im Festbettfilter am realitätsnahesten untersucht werden. Um den Aufwand an Material und Zeit zu minimieren, existieren aber auch Konzepte, großtechnische Adsorber durch Kleinfilterversuche im Labormaßstab zu simulieren.

Ziel des RSSCT-Ansatzes (Rapid Small-Scale Column Test) ist es, mit einer kleinen Filtersäule (SC: Small Column) eine Durchbruchkurve aufzunehmen, die identisch ist mit dem Verlauf in einer realen oder geplanten Filtersäule (LC: Large Column), d.h. es wird ein „Down-Scaling“ des großen Adsorbers durchgeführt. Die Übertragbarkeit ist nur gewährleistet wenn bei der Filterauslegung die dimensionslosen Variablen für den Stoffübergang, die Dispersion und für die Verteilung zwischen Fest- und Flüssigphase identisch sind (Crittenden 1986).

Die Auslegung des kleinen Filters wird anhand der Leerbettverweilzeit (EBCT), des Korndurchmessers d , der Filtergeschwindigkeit w und der Laufzeit t vorgenommen. Hierbei wurde der Ansatz der „Constant Diffusivity“ (CD) ausgewählt, der voraussetzt, dass der innere Stoffübergang unabhängig vom Korndurchmesser ist. Die kleine Säule muss so dimensioniert werden, dass die folgenden Bedingungen eingehalten sind:

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left(\frac{d_{SC}}{d_{LC}} \right)^2 = \frac{t_{SC}}{t_{LC}} \quad \text{und} \quad \frac{w_{SC}}{w_{LC}} = \frac{d_{LC}}{d_{SC}}$$

Da im Laborfilter kleinere Korndurchmesser, geringere Leerbettverweilzeiten und höhere Filtergeschwindigkeiten verwendet werden, benötigt der RSSCT-Laborversuch eine kürzere Zeit und kommt mit einem Bruchteil des zu untersuchenden Wassers aus. Die detaillierten Angaben zum Down-Scaling der Laborfiltersäulen sind in Tab. 16 zusammengefasst.

Der Verlauf der experimentell ermittelten Durchbruchkurven wurde im nächsten Schritt mit Hilfe des Oberflächendifusionsmodells (HSDM) simuliert. Hierzu kam wiederum die Software FAST zum Einsatz. Eingangsparameter für die Modellierung sind neben den Gleichgewichtsdaten aus den Isothermen die Parameter der Adsorptionskinetik.

8.5.2 Versuchsdurchführung

Für die RSSCT-Experimente wurde der gleiche Versuchsaufbau verwendet, wie er für den Kinetikversuch entsprechend Kapitel 8.4.2.1 zum Einsatz kam. Unterschiede sind nur in der

Dimensionierung der Säule und des Volumenstroms zu finden. In Abb. 44 sind die Versuchsbedingungen zusammengestellt.



Abb. 44: Bedingungen für die RSSCT-Versuche

Versuchsbedingungen:

- GEH Masse: 8-10 g (TS)
- Grundwasser Eisenberg und Leitungswasser
- $c_0(\text{Uran}) = 63$, bzw. $100 \mu\text{g/L}$
- pH-Wert: unverändert (7,5 - 8,5)
- Versuchsdauer: ca. 8-13 Tage
- Temperatur: $22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$
- Probenahme alle 4 Stunden

Als Vorlage für die RRSCT-Untersuchungen dienten die Pilotfilteranlagen des Teilprojekts III. Ziel war es, Durchbruchkurven im Labormaßstab aufzunehmen, die identisch zu denen im Wasserwerk sind. Die Auslegung der Filtersäulen ist in Tab. 16 zusammengefasst.

Tab. 16: Down-Scaling der Filtersäulen nach dem RSSCT-Konzept

	Pilotfilter im Wasserwerk („Large Column LC“)	Laborfilter („Small Column“ SC)
GEH-Korndurchmesser d	0,9 mm	0,3 mm
Leerbettverweilzeit EBCT	6 min	40 sec
Filtergeschwindigkeit w	10 m/h	30 m/h
Volumenstrom Q	78,5 L/h	25 mL/min
Durchsatz	10 BV/h	90 BV/h
Schütthöhe h	1 m	33,3 cm
Säulendurchmesser $d_{\text{Säule}}$	0,1 m	0,8 cm
GEH-Masse (feucht)	12,1 kg	26 g
Kennwerte des stöchiometrischen Durchbruchs (am Bsp. des GW Eisenberg $c_0=63\mu\text{g/L}$ Uran, Freundlich-Parameter: $K_F=0,08$ / $n=0,66$)		
Durchgesetzte Bettvolumina	13.511 BV	
Durchgesetztes Volumen	106 m ³	226 L
Laufzeit	56,3 d	150 h

Die Auslegung zeigt, dass der Laborversuch im Vergleich zum Pilotfilter mit nur ca. 0,2 % der Wassermenge, bzw. des eingesetzten GEH Materials und mit nur einem Neuntel der Laufzeit auskommt.

8.5.3 Adsorptionsdynamik für Uran in GEH-Festbettadsorbern

Entsprechend den Experimenten zum Adsorptionsgleichgewicht und zur -kinetik wurde auch die Filterdynamik der Uranadsorption an GEH für verschiedene Wassermatrizes untersucht. Zum Einsatz kamen: Carbonathaltiges Reinstwasser, Berliner Leitungswasser und das Grundwasser aus Eisenberg. Auf Untersuchungen mit den Grundwässern der anderen Stan-

dorte des TP III wurde verzichtet, da sich ein zusätzlicher Wassertransport (jeweils 1000 L) als zu aufwändig erwies.

Die ermittelten Durchbruchkurven sind in den folgenden Abbildungen (Abb. 45 bis Abb. 47) dargestellt und durch die entsprechenden Modellierungsansätze (HSDM) ergänzt. Alle drei Durchbruchkurven zeichnen sich durch einen sehr flachen Verlauf aus. Verglichen mit dem steilen, S-förmigen Verlauf einer idealen Durchbruchkurve (Abb. 43) zeigt sich, dass die langsame Kinetik einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorptionsdynamik ausübt.

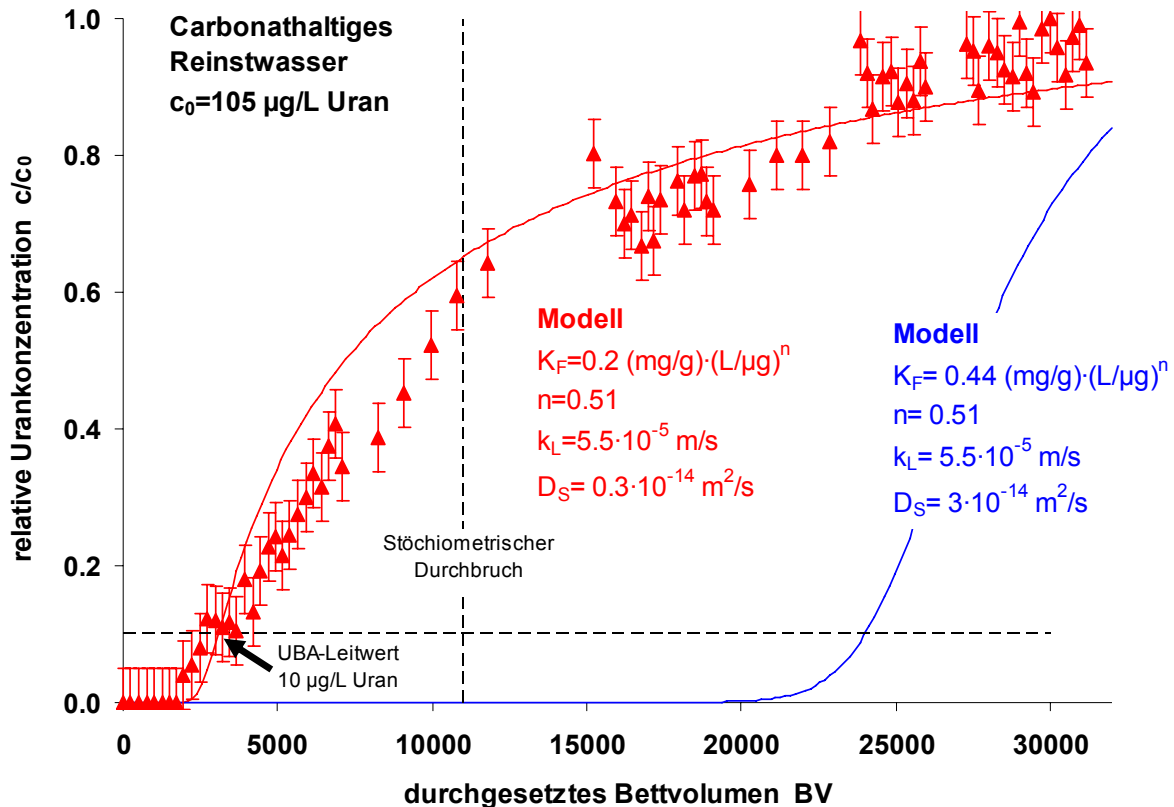


Abb. 45: Uran-Durchbruchskurve für GEH und carbonathaltiges Reinstwasser

Die Messdaten für den Kleinfiltersversuch mit carbonathaltigem Reinstwasser ($c_0=105 \mu\text{g/L}$ Uran) zeigen bereits ab 2000 Bettvolumen einen Anstieg der Durchbruchskurve. Nach 3000 durchgesetzten Bettvolumen wird der UBA-Leitwert von $10 \mu\text{g/L}$ überschritten. Der anfänglich steile Anstieg der Durchbruchkurve flacht zunehmend ab und bei 30.000 BV erreicht die Ablaufkonzentration den Uranwert des Zulaufs ($c/c_0=1$). Der stöchiometrische Durchbruch kann bei etwa 11000 BV festgestellt werden (grafischer Flächenausgleich).

Hervorstechend bei diesem RSSCT-Versuch ist, dass der Filterdurchbruch deutlich früher auftritt als es durch die Gleichgewichtsdaten der entsprechenden Adsorptionsisotherme (vgl. Tab. 9) erwartet wurde (ca. 25.000 BV). Dieses Phänomen wurde auch schon bei der Kinetikuntersuchung festgestellt und kann damit erklärt werden, dass sich im künstlich erzeugten Wasser nicht ausreichend stabile Bedingungen (insb. pH-Wert) eingestellt haben. Die Filterversuche zeigen also, dass die Isothermen die Adsorptionskapazität des GEH gegenüber dem carbonathaltigen Reinstwassersystem überschätzt haben.

Werden die Gleichgewichtsdaten aus der Isotherme zur Modellierung benutzt, passt die berechnete Durchbruchkurve aus diesem Grund nicht zu den experimentellen Daten (blaue Kurve in Abb. 45). Durch eine Anpassung des K_F -Wertes von $0,44$ auf $0,20$ $(\text{mg/g}) \cdot (\text{L}/\mu\text{g})^n$ und unter Beibehaltung aller anderen Eingabeparameter lässt sich aber eine Durchbruchkurve berechnen, die den flachen Verlauf der Messwerte und die frühe Überschreitung des UBA-Leitwertes sehr gut wiedergibt (rote Kurve in Abb. 45).

Im nächsten Versuchsschritt wurde eine Durchbruchkurve für uranversetztes Leitungswasser ($c_0=92$ $\mu\text{g/L}$) ermittelt (Abb. 46).

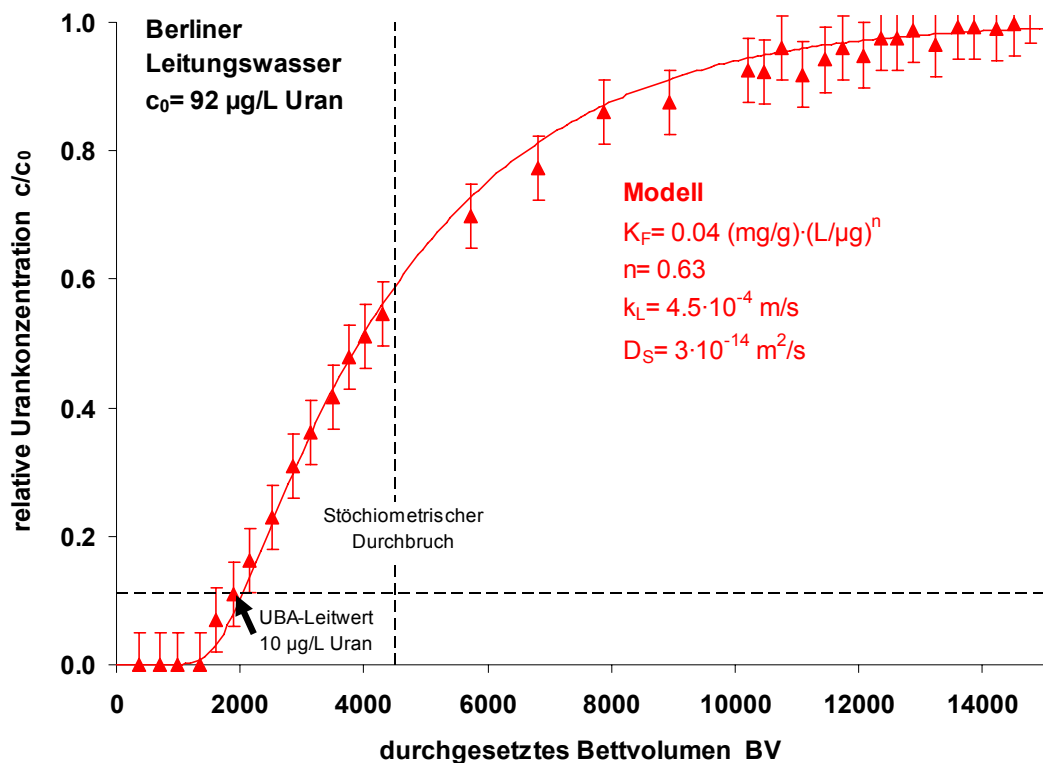


Abb. 46: Uran-Durchbruchskurve für GEH und Leitungswasser

Die Durchbruchkurve für Berliner Leitungswasser lässt einen ähnlichen Verlauf wie den für das Reinstwasser erkennen. Für den Vergleich der beiden Kurven (Abb. 45 und Abb. 46) ist aber zu beachten, dass die Abszissen der Diagramme unterschiedlich stark gestreckt sind und die Leitungswasserdurchbruchskurve nur einen Bereich bis 15.000 BV abdeckt. Die Messdaten zeigen, dass bereits ab einem Durchsatz von 2000 BV der Uran-Leitwert von 10 $\mu\text{g/L}$ überschritten wird. Der stöchiometrische Durchbruch erfolgt bei etwa 4500 BV und nach 14.000 BV erreicht die Ablaufkonzentration den Zulaufwert.

Die Modellierung der experimentellen Daten mit Hilfe des HSDM ist ausgezeichnet möglich. Die berechnete Durchbruchkurve bildet den steilen Anstieg und den flachen Verlauf der Messdaten sehr gut ab. Im Gegensatz zum carbonathaltigen Reinstwasser spiegeln sich somit die Ergebnisse der Gleichgewichts- und der Kinetikversuche für Leitungswasser sehr gut bei den Kleinfilterversuchen wieder und die Übertragbarkeit ist gewährleistet.

Nachdem die beiden uranversetzten Modellwässer untersucht wurden, kam im dritten RSSCT das Grundwasser vom Standort Eisenberg zum Einsatz. Der Versuch wurde mit der

originalen Urankonzentration von $62 \mu\text{g/L}$ durchgeführt. In Abb. 47 ist die entsprechende Durchbruchkurve abgebildet.

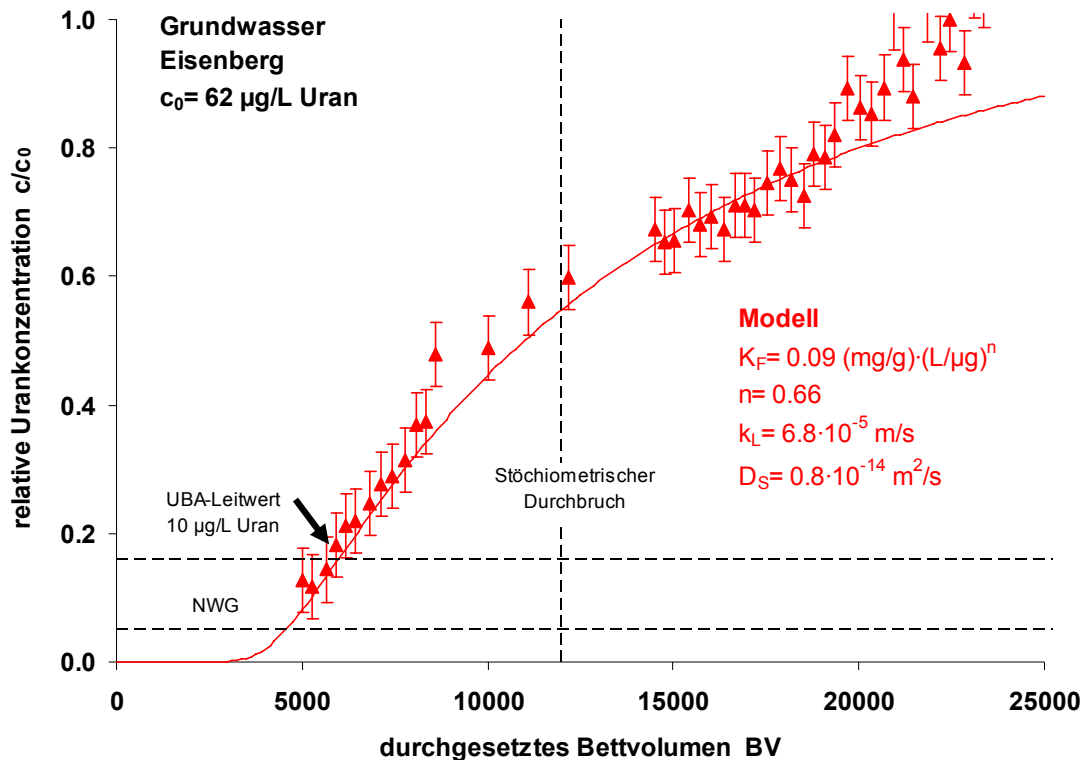


Abb. 47: Uran-Durchbruchskurve für GEH und Grundwasser aus Eisenberg

Die ermittelten Durchbruchdaten zeigen, dass die Urankonzentration im Filterablauf bis 4000 BV geringer als $3 \mu\text{g/L}$ (NWG) ist. Ab einem Durchsatz von 6000 BV wird der UBA-Leitwert überschritten und ab 12.000 BV der stöchiometrische Durchbruch erreicht. Der vollständige Durchbruch des Filters erfolgt nach 25.000 Bettvolumen.

Wie beim RSSCT-Versuch für Leitungswasser sind auch die Filterdaten für das Grundwasser Eisenberg sehr gut mit dem HSDM darstellbar. Die modellierte Durchbruchskurve verläuft weitgehend übereinstimmend mit den Messwerten, nur im letzten Bereich kurz vor dem vollständigen Durchbruch unterschätzt die Modellierung die experimentellen Daten geringfügig.

Ziel des RSSCT war es, Durchbruchkurven im Labor zu ermitteln, mit denen man den Verlauf der Durchbruchskurve im Pilotfilter des Wasserwerks Eisenberg vorhersagen kann. Durch den Vergleich der beiden Filterdurchbrüche kann auf diese Weise eine Überprüfung des RSSCT-Konzepts durchgeführt werden. Deshalb sind in Abb. 48 die beiden Durchbruchskurven übereinandergelegt.

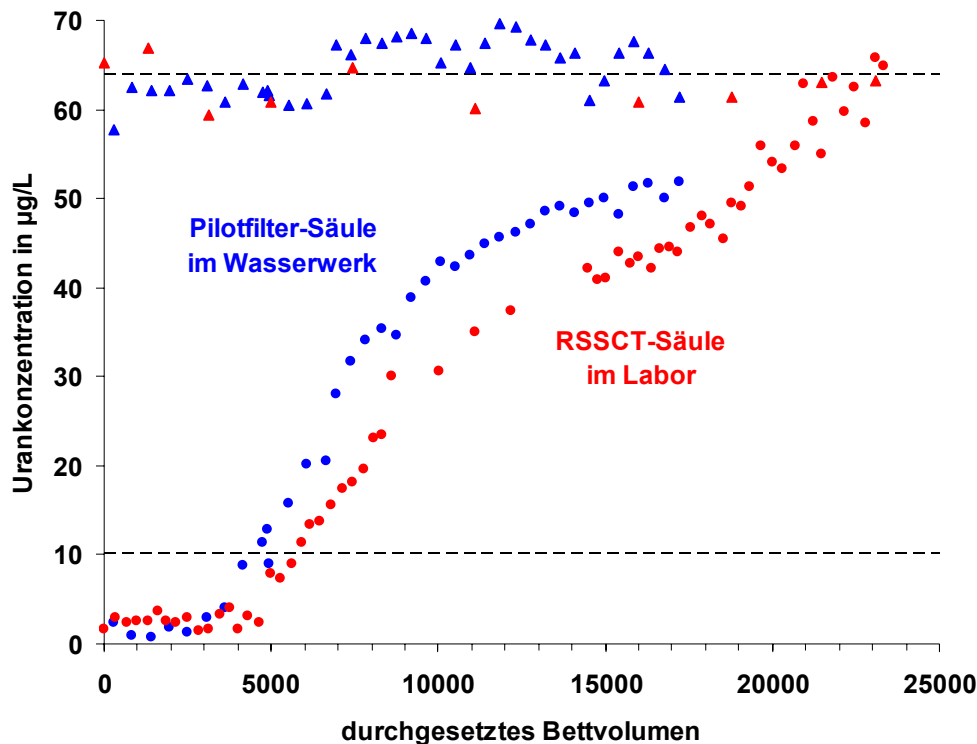


Abb. 48: Vergleich der Durchbruchkurven (Labor vs. Wasserwerk)

Der Vergleich zwischen Labor und Pilotanlage zeigt, dass die Durchbruchkurven gut übereinstimmen. Beide Adsorber überschreiten den UBA-Leitwert von 10 µg/L bei 5000 BV und zeigen einen relativ flachen Verlauf der Kurve. Die experimentellen Daten aus dem Labor (rote Datenreihe) überschätzen geringfügig die Standzeit der Filtersäule, d.h. der Pilotadsorber bricht etwas früher durch als erwartet. Die Unterschiede zwischen den beiden Durchbruchkurven relativieren sich auch, wenn man denn Filterdurchbruch der GEH-Säulen mit dem des schwachbasischen Anionenaustauschers vergleicht. Am Standort Eisenberg wird der UBA-Leitwert für das Material IRA67 erst ab einer Laufzeit von 100.000 BV erreicht. Aus diesem Grund ist die Vorhersage des sehr frühen GEH-Filterdurchbruchs bereits nach 5000 BV durch die RSSCT-Laborversuche sehr zufriedenstellend.

8.5.4 Adsorptionsdynamik für Uran in ATE-Festbettadsorbern

Auch für das aktivierte Aluminiumoxid wurden mit Hilfe der RSSCT-Methode Durchbruchkurven in Laborfiltern aufgenommen. In Abb. 49 und Abb. 50 sind die Durchbruchkurven für Leitungswasser und für Grundwasser Eisenberg sowie die jeweils optimale Modellierung (HSDM) dargestellt. Der Kurvenverlauf für die beiden ATE-Adsorber zeigt starke Ähnlichkeiten zum Verlauf für Granuliertes Eisenhydroxid (GEH). Für ATE besitzt die Durchbruchkurve einen sehr flachen Verlauf und ist somit auch stark durch die langsame Kinetik geprägt. Entsprechend der etwas schlechteren Uran-Adsorptionskapazität im Vergleich zu GEH, erfolgt der Filterdurchbruch für die ATE-Säulen früher.

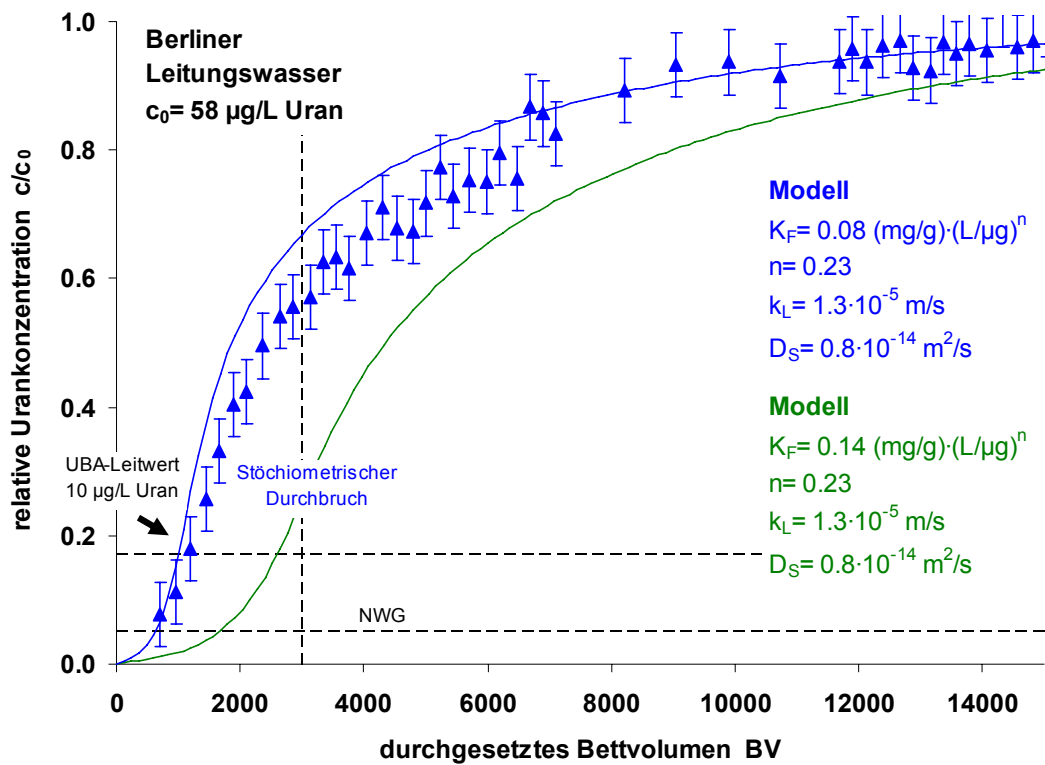


Abb. 49: Uran-Durchbruchskurve für ATE und Leitungswasser

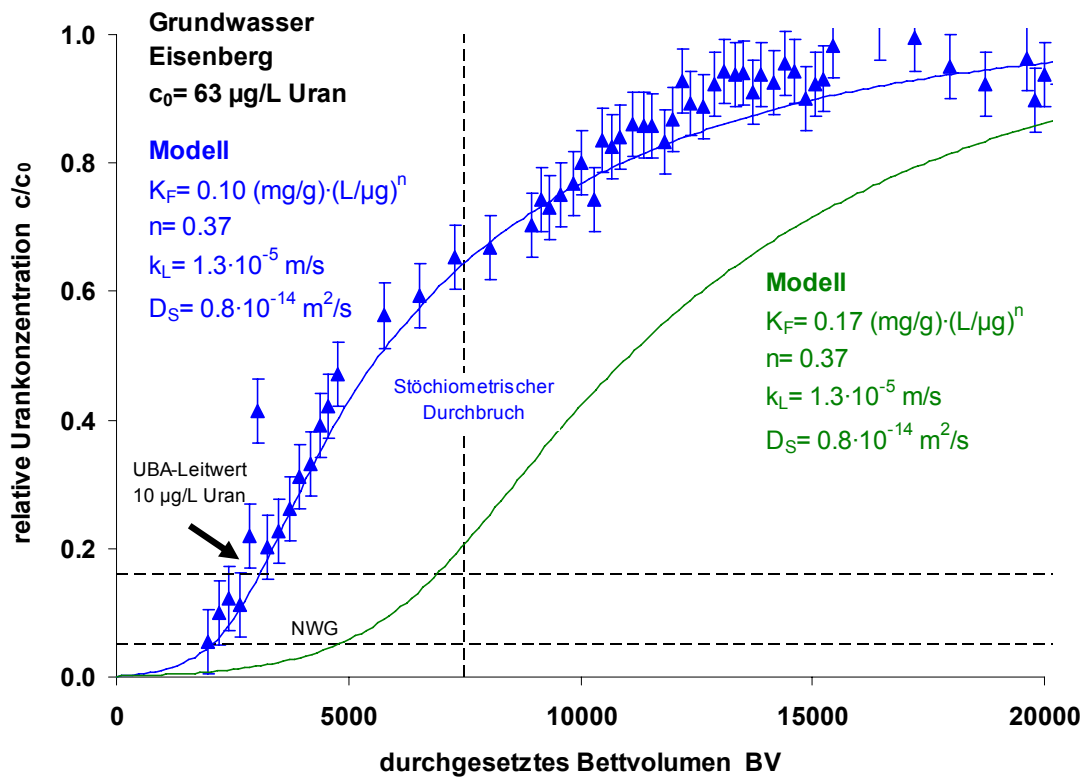


Abb. 50: Uran-Durchbruchskurve für ATE und Grundwasser aus Eisenberg

Anhand der Messdaten lässt sich erkennen, dass es für Leitungswasser zu einer fast sofortigen Überschreitung des UBA-Leitwertes kommt. Nach nur 1000 BV liegt im Filterablauf eine Urankonzentration vor, die größer als 10 µg/L ist. Der stöchiometrische Durchbruch erfolgt nach 3000 BV und der komplette Durchbruch nach 12.000 BV. Für das Grundwasser Eisenberg sind nur geringfügig längere Standzeiten zu beobachten (3000 BV, 7500 BV, bzw. 17.000 BV).

Die Modellierung der mit dem HSDM unter Verwendung der aus den Isothermen erhaltenen Freundlich-Parametern führt in beiden Fällen zu einer Kurve, die den Filterdurchbruch zu einem späteren Zeitpunkt vorhersagt als es die Messdaten anzeigen (grüne Kurven in Abb. 49 und Abb. 50). Die Gleichgewichtslage der Sorption im Festbettadsorber wurde also durch die Isothermendaten überschätzt. Durch eine leichte Anpassung des Freundlichparameters K_F von 0,14 auf 0,08, bzw. von 0,17 auf 0,10 (mg/g)·(L/µg)ⁿ, wie sie auch für die Modellierung der Kinetikkurve erfolgreich war, erhält man eine berechnete Durchbruchskurve, die die experimentellen Daten sehr gut wiedergibt.

8.5.5 Vergleich der Adsorptionsdynamik von GEH und ATE

Um die Leistungsfähigkeit der beiden Adsorbentien miteinander zu vergleichen, sind in der folgenden Tabelle alle wichtigen Eigenschaften des Filterdurchbruchs im RSSCT zusammengefasst (Tab. 17).

Tab. 17: Vergleich der RSSCT-Ergebnisse für GEH und ATE

	Granuliertes Eisenhydroxid (GEH)			Aktiviertes Aluminiumoxid (ATE)	
	Reinstwasser	Leitungswasser	Grundwasser Eisenberg	Leitungswasser	Grundwasser Eisenberg
C_0 (Uran)	105 µg/L	92 µg/L	62 µg/L	58 µg/L	63 µg/L
Standzeit bis zur Leitwert- überschreitung	3000 BV	2000 BV	6000 BV	1000 BV	3000 BV
Standzeit bis zum stöchio- metrischer Durchbruch	11.000 BV	4500 BV	12.000 BV	3000 BV	7500 BV
Erzielte Uranbeladung zum Zeitpunkt des vollständigen Durchbruchs	2,1 mg/g TS	0,8 mg/g TS	1,2 mg/g TS	0,2 mg/g TS	0,4 mg/g TS
Modellierung der DBK mög- lich (HSDM)?	ja, durch ange- passte Gleich- gewichts- parameter	ja	ja	ja, durch angepasste Gleich- gewichts- parameter	ja, durch angepasste Gleich- gewichts- parameter

In Abb. 51 werden die Durchbruchskurve für GEH und ATE gegenübergestellt. In Abwandlung zu den obigen Durchbruchskurven wird der Kurvenverlauf nicht auf das durchgesetzte Bettvolumen bezogen sondern auf das – auf die Adsorbermasse normierte – behandelte Wasservolumen.

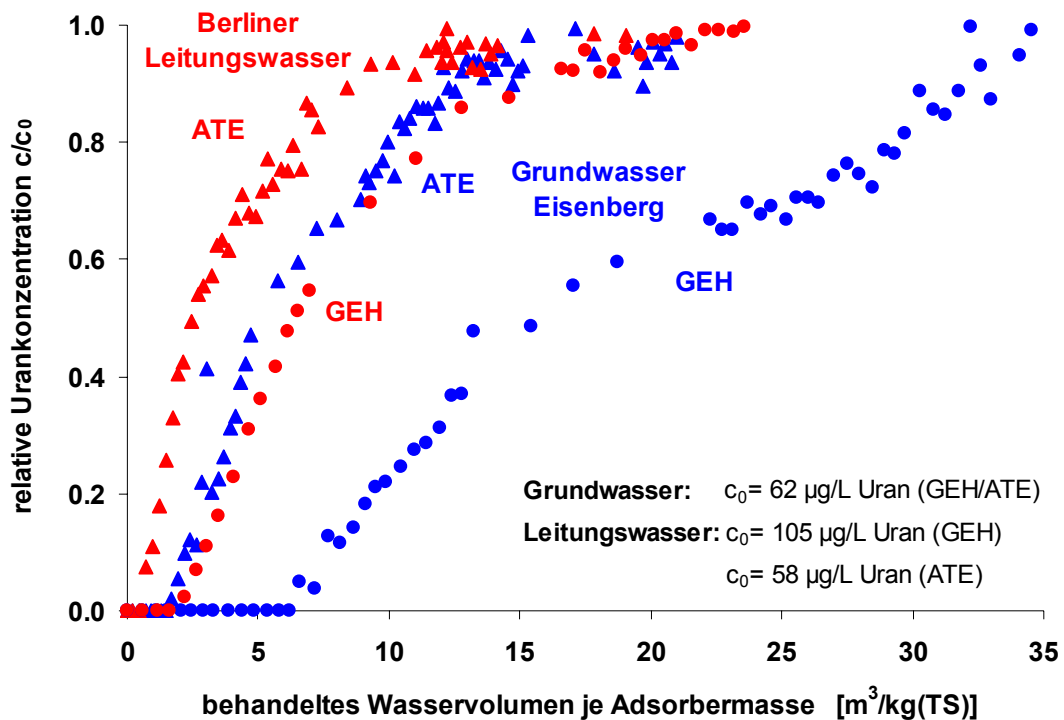


Abb. 51: Vergleich der Durchbruchkurven für GEH und ATE

Die Filterdurchbrüche für das Grundwasser aus Eisenberg (blaue Datenpunkte) und für das Berliner Leitungswasser (rote Datenpunkte) lassen sich auf diese Art gut miteinander vergleichen. Zu beachten ist aber, dass die Wässer nicht einheitliche Ausgangskonzentrationen des Urans aufweisen. Der Vergleich macht deutlich, dass bei der Uranentfernung mit GEH deutlich mehr Wasser je Adsorbermasse behandelt werden kann als beim Einsatz mit ATE. Für das Grundwasser Eisenberg liegt hierbei der Faktor bei etwa 4, für das Leitungswasser bei etwa Faktor 3. Insgesamt relativieren sich aber die Unterschiede zwischen GEH und ATE, wenn man die entsprechenden Berechnungen für die schwach basischen Ionenaustauscher macht. Anhand der Ergebnisse im Pilotfilter Eisenberg lässt sich abschätzen, dass dort eine Wassermenge von bis zu $150 m^3/kg$ TS Ionenaustauschermaterial bis zum Erreichen des $10 \mu g/L$ -Leitwertes behandelt werden kann.

8.6 Regeneration

Die erfolgreiche Regeneration und Wiederbeladung eines Adsorptionsmittels kann dazu beitragen, dass ein Material trotz seiner unter Umständen geringeren Adsorptionskapazität wirtschaftlich eingesetzt werden kann. Hierbei spielen neben der Art und Konzentration des Regenerationsmittels auch dessen Menge und notwendige Einwirkdauer eine entscheidende Rolle. Es muss überprüft werden, ob die Regeneration vollständig verlaufen ist und inwieweit sich die Adsorptionskapazitäten im nächsten Beladungszyklus verringern.

Für den speziellen Fall der Uranentfernung aus Trinkwasser ist von wesentlicher Bedeutung, dass die entstehenden Regeneratlösungen das desorbierte Uran in hoher Konzentration enthalten und somit ein Entsorgungsproblem darstellen. Da dies auch für das erschöpfte und nichtregenerierte Adsorbermaterial gilt, steht die Frage der fachgerechten Entsorgung in jedem Fall an.

Generell erscheint eine in-situ-Regeneration des Adsorptionsfilters vor Ort im Wasserwerk aus den oben genannten Gründen eher unpraktikabel. Es muss im Einzelfall abgewogen werden, ob eine off-site-Regeneration des Materials oder eine direkte Entsorgung ohne Regeneration die wirtschaftlichste und umweltverträglichste Lösung ist.

Die in diesem Projekt durchgeführten Untersuchungen zur Regeneration sollen deshalb nur einen Hinweis geben, ob das Uran erfolgreich desorbiert werden kann, welches die wesentlichen Einflussfaktoren sind und ob eine Wiederbeladung möglich ist.

Wie in Kapitel 8.3.4.4 gezeigt werden konnte, ist die Adsorption von Uran an Metalloxiden stark vom vorherrschenden pH-Wert abhängig. Deshalb wurden Desorptionsversuche mit Elutionslösungen verschiedener pH-Werte durchgeführt und die erzielte Regenerationsrate beobachtet. Wichtig ist hierbei, dass zwar einerseits eine schnelle Desorption des Urans bei der Regeneration erwünscht ist, aber andererseits eine Rücklösung von Uran bei kleinen pH-Schwankungen im normalen Filterbetrieb nicht auftreten sollte.

8.6.1 Versuchsdurchführung

Die Desorptionsversuche wurden in der Regel im Anschluss an die entsprechenden Adsorptionsexperimente durchgeführt. Hierzu wurde der jeweilige Versuchsaufbau genutzt und verschiedene Elutionsmittel und -bedingungen getestet.

Eine Massenbilanzierung zwischen dem im Adsorptionsversuch entfernten Uran ($q \cdot m_{\text{Sorbens}}$) und dem in der Regenerationslösung wiedergefundenen Uran ($c \cdot V_{\text{Eluat}}$) ermöglicht es, den Regenerationserfolg für verschiedene Versuchsbedingungen miteinander zu vergleichen:

$$\text{Erzielte Regeneration } R[\%] = 100 \cdot \frac{m_{\text{Uran,desorb.}}}{m_{\text{Uran,adsorb.}}} = 100 \cdot \frac{c \cdot V_{\text{Eluat}}}{q \cdot m_{\text{Sorbens}}}$$

Mit dem Versuchsaufbau des Differentialkreislaufreaktors (DKR) wurde das beladene Sorbens im Überschuss und im Kreislauf mit Elutionslösung behandelt. Die Regenerationsdauer wurde mit mehreren Stunden so bemessen, dass eine bestmögliche Desorption erzielt werden konnte. Die so gewählten Bedingungen entsprechen zwar nicht den realistischen und

wirtschaftlichen Bedingungen einer großtechnischen Regeneration, verdeutlichen aber inwieweit eine Desorption des Urans prinzipiell möglich ist.

Im Gegensatz hierzu wurde das Elutionsmittel im Kleinfiltersversuch im Durchfluss angewendet und mit kleineren Volumina gearbeitet. Für eine wirtschaftliche Regeneration sollte das Volumen des Elutionsmittel nur wenige Bettvolumen betragen. In Tab. 18 sind die Versuchsbedingungen zusammengefasst.

Tab. 18: Bedingungen der Regenerationsversuche im DKR und im Kleinfilter

Bedingungen	Differential- kreislaufreaktor (DKR)	Kleinfilter (SBA)	Kleinfilter (RSSCT)
Anfangsbeladung	2,1 mg/g Uran	0,2 mg/g Uran	1,7 mg/g Uran
Elutionsvolumen	1 Liter (im Kreislauf)	100 mL (Durchfluss)	180mL (Durchfluss)
Filtergeschwindigkeit	ca. 5 m/h	30 m/h	ca. 17 m/h
Sorbensmasse	0,23 g TS	0,19 g TS	7,8 g TS
Dauer	48 h	3 min	16 min
Art der Probe	Eine Mischprobe (Desorptions- gleichgewicht)	Mehrere Einzelproben (jeweils ca. 10 mL)	Mehrere Einzelproben (jeweils ca. 10 mL)

Die zum Teil stark alkalischen Proben wurden vor der Analytik mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert, wobei die resultierende Verdünnung bei der Auswertung berücksichtigt wurde. Für die Wiederbeladung mit Rohwasser wurde das Adsorptionsmaterial bis zur pH-Neutralität mit Reinstwasser gespült.

8.6.2 Uran-Desorption von beladenem GEH

Eine Desorption des Urans von beladenem GEH ist im sauren wie auch im basischen pH-Bereich möglich (Vgl. pH-Beladungskurve Abb. 24). Ziel der Regeneration soll eine Wiederherstellung der Beladungskapazität des Materials sein, was voraussetzt, dass dieses durch den Elutionsvorgang nicht beeinflusst oder zerstört wird. Da das granuliertes Eisenhydroxid ab einem pH-Wert von 3-4 beginnt sich aufzulösen, erscheint eine saure Regeneration als nur schwer praktikabel. Vielversprechender ist eine basische Elution. Bisherige Untersuchungen zur Regeneration von GEH, das mit Huminstoffen oder mit Phosphat beladen wurde, haben gezeigt, dass sich die Kristallstruktur des Materials im Falle einer basischen Behandlung nicht wesentlich ändert und eine Wiederbeladung mit geringen Kapazitätseinbußen möglich ist (Genz 2008).

Im ersten Arbeitsschritt wurde die prinzipielle Eignung verschiedener Elutionsmittel untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 52 zusammengefasst. In drei parallelen DKR-Ansätzen wurde GEH vorerst mit Uran beladen. Hierzu kam das Grundwasser aus Eisenberg zum Einsatz (aufgestockt, $c_0=1000 \mu\text{g/L}$ Uran). Nach 14 Tagen Adsorptionsdauer wurde für alle drei Versuchsansätze eine Beladung von ca. 2,1 mg/g erzielt. Die anschließende Elution brachte ein eindeutiges Ergebnis: Während mit Natronlauge (pH 14) eine gute Desorption von über 80 % erreicht wird, führte die Behandlung mit Reinstwasser (pH 6), bzw. mit unverändertem Grundwasser (pH 8) zu fast keiner Rücklösung des Urans vom beladenen Material.

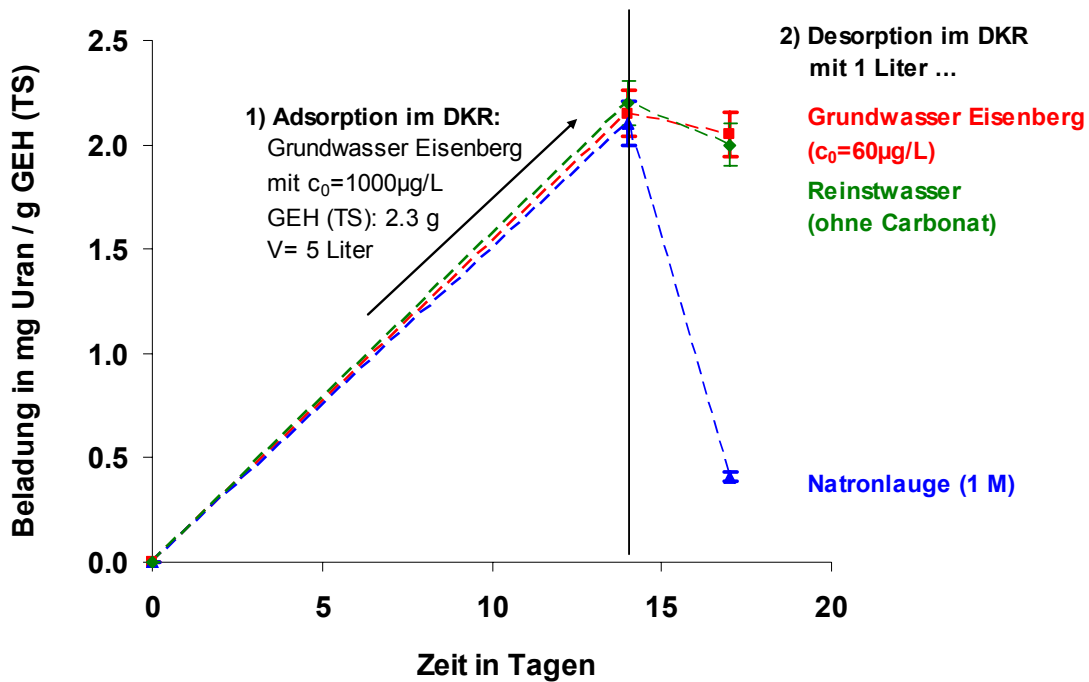


Abb. 52: Einfluss des Elutionsmittels auf die Regeneration (DKR-Versuch)

Durch die starke Erhöhung des pH-Wertes kommt es zu einer Deprotonierung der Oberflächengruppen und somit zu einer vorwiegend negativen Oberflächenladung des GEH. Zusätzlich verschiebt sich die chemische Speziation des Urans und der vierfach negativ geladene Uranylcarbonatokomplex ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) dominiert die Speziesverteilung.

Während der obige Versuch das Desorptionsgleichgewicht veranschaulicht, wird mit Hilfe der Kleinfiltersversuche die Dynamik der Desorption untersucht. In Abb. 53 sind die Ergebnisse der Regeneration eines uranbeladenen SBA-Kleinfilters dargestellt. Der Elutionsvorgang erfolgte so lange mit Natronlauge im Durchfluss bis kein Uran mehr im Filterablauf nachgewiesen werden konnte.

Die Desorptionskurve verdeutlicht, dass im ersten Spülstoß sehr viel Uran enthalten ist (fast 1 mg/L) und dass sich die Urankonzentration im Ablauf kontinuierlich verringert. Erst nach dem 200-fachen des Bettvolumens an durchgesetzter Natronlauge, lässt sich kein weiteres Uran mehr desorbieren. Das Integral der Kurve entspricht der desorbierten Uranmasse (orange Fläche in Abb. 53). Die Massenbilanzierung zeigt, dass das GEH auf diese Weise zu 90 % regeneriert werden konnte, wobei der Großteil des Urans in den ersten 50 BV enthalten ist.

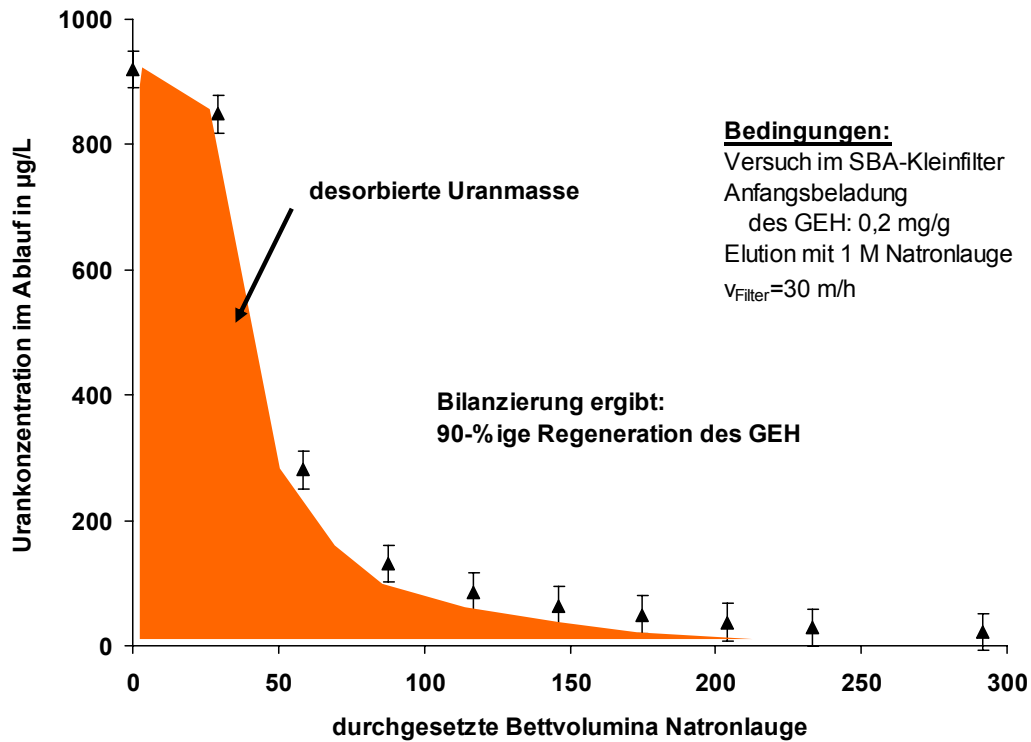


Abb. 53: Kinetik der Desorption im Kleinfilter (SBA-Versuch)

Im nächsten Versuch wurde ein beladener RSSCT-Kleinfilter regeneriert. Dabei wurden nacheinander drei verschiedene Elutionslösungen eingesetzt und das Volumen auf eine realistische Größe (10-12 BV) begrenzt (Abb. 54).

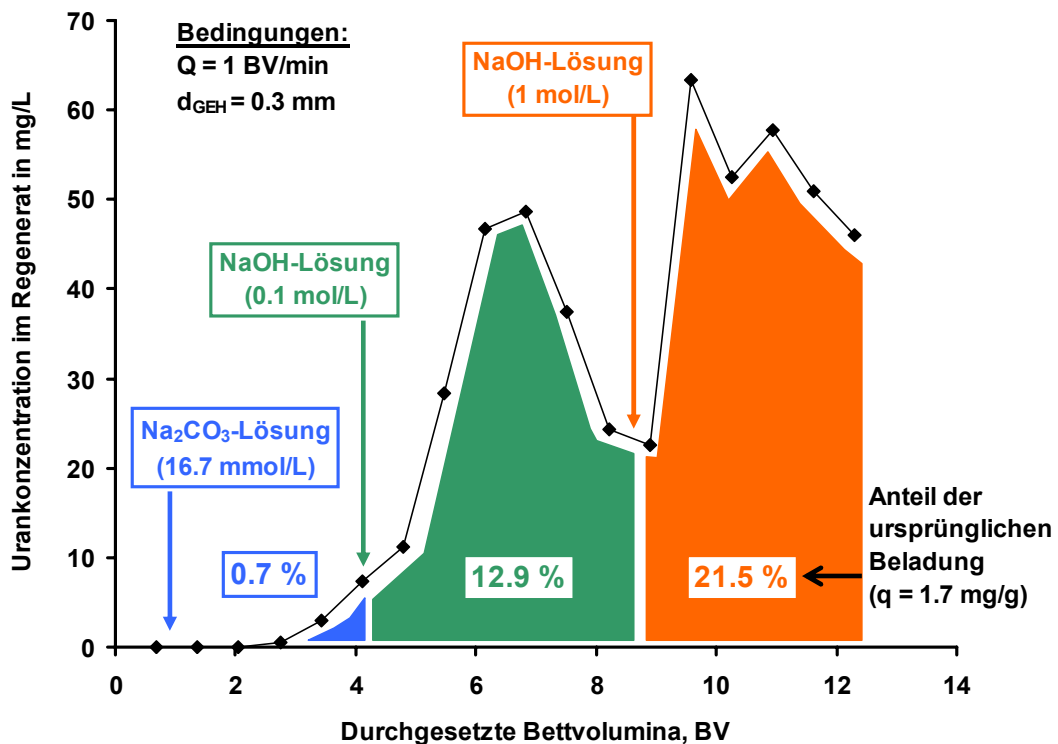


Abb. 54: Kinetik der Desorption im Kleinfilter (RSSCTVersuch)

Als erstes wurden 4 BV einer Sodalösung über den Adsorptionsfilter geleitet. In den Ablaufproben konnten zwar bereits erhöhte Urankonzentrationen festgestellt werden, die Bilanzierung ergab aber, dass in diesem Regenerationsschritt nur 0,7 % des Urans eluiert wurde. Die nachfolgende Natronlauge (0,1 M) erreichte eine verbesserte Desorption des Urans (12,9 %). Im dritten Schritt mit der starken Natronlauge konnten weiter 21,5 % Uran abgetrennt werden. Insgesamt wurde auf diese Weise eine ca. 35 %ige Regeneration des GEH erzielt. Am Kurvenverlauf ist gut zu erkennen, dass die Urankonzentration nach der ersten Natronlaugespülung (pH 13) nach einem Desorptionsmaximum wieder absinkt, um dann bei der zweiten Spülung (pH 14) wieder stark anzusteigen. Dies lässt die Vermutung zu, dass eine alleinige Regeneration mit 0,1 M NaOH nicht zu einer vollständigen Desorption führen würde.

Die Regeneratlösungen weisen mit bis zu 65 mg/L sehr hohe Urankonzentrationen auf. Im Vergleich zum Rohwasser (65 µg/L) entspricht dies einer tausendfachen Aufkonzentrierung des Urans und macht die Entsorgungsproblematik deutlich.

Zum Abschluss wurde das Filtermaterial nochmals mit 1 M Natronlauge regeneriert (Kreislauf und Überschuss), um die immer noch adsorbierten Urananteile abzutrennen. Der Regenerationserfolg erhöhte sich so zwar auf ca. 60 %; eine vollständige Desorption des Urans konnte aber im Gegensatz zu den vorigen Versuchen nicht erreicht werden.

8.6.3 Wiederbeladung von GEH

Die Veränderung der Adsorptionskapazität nach der Regeneration wurde anhand von Wiederbeladungsversuchen untersucht. Es wurden für das GEH insgesamt drei Adsorptions-/Desorptionszyklen realisiert. Zwei verschiedene Versuchsmethoden kamen zum Einsatz:

- Bilanzierung der erzielbaren Wiederbeladung im Differentialkreislaufreaktor (DKR)
- Aufnahme von Durchbruchkurven im Kleinfilter nach erfolgter Regeneration

Die Ergebnisse für den DKR-Versuch sind in Abb. 55 veranschaulicht, auf der linken Seite die Resultate für Leitungswasser und auf der rechten Seite für das Grundwasser aus Eisenberg. Die grauen Säulen entsprechen den im Adsorptionsschritt jeweils erreichten Beladungen, während die orangefarbenen und die blauen Säulen die durch die Elution verringerte Beladung abbilden.

Die anfängliche Beladung von 2 mg/g Uran wird durch die Elution mit Hydrogencarbonatlösung nur geringfügig verringert (ca. -0,2 mg/g). Dies entspricht den Ergebnissen der vorigen Versuchen (Abb. 52, Abb. 54). In den beiden Wiederbeladungsschritten lässt sich erkennen, dass eine Uranbeladung erzielt wird, die der ersten Beladung annähernd entspricht.

Dies deutet darauf hin, dass die Beladungskapazität des GEH durch die Regeneration mit Natronlauge nicht verschlechtert wird und vergleichbare Wiederbeladungen erzielt werden können. Da in diesem Versuchsrahmen nur drei Regenerationszyklen untersucht wurden, kann aber keine generelle Aussage über die Stabilität des Sorbens bei weiterführenden Regenerationen gemacht werden.

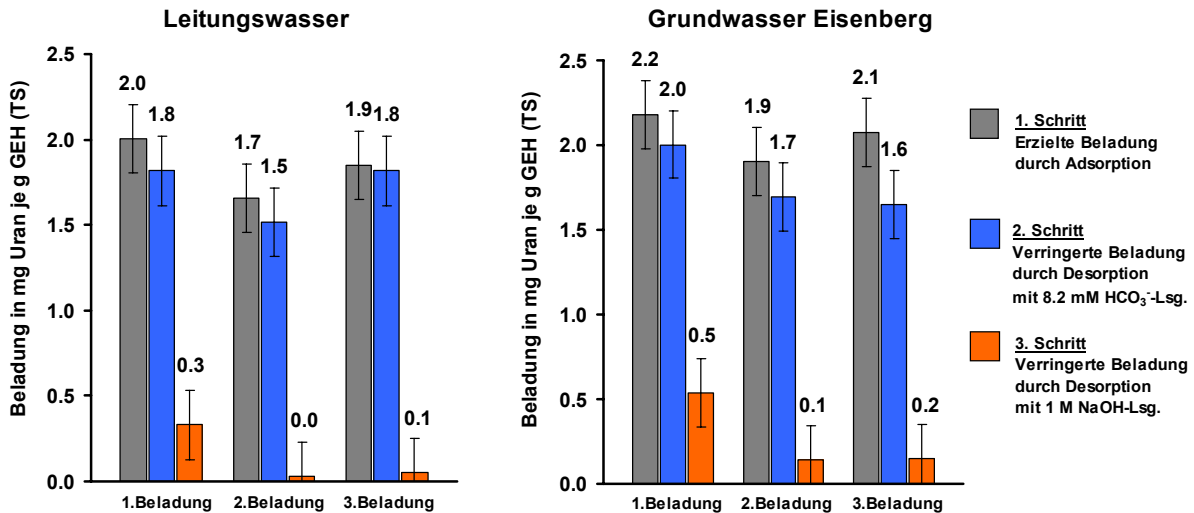


Abb. 55: Untersuchung der Wiederbeladbarkeit von regeneriertem GEH im DKR

Um den Einfluss der Regeneration auf die Adsorptionsdynamik zu zeigen, wurden Durchbruchkurven für regeneriertes GEH in Kleinfiltern (Short-Bed-Adsorber) aufgenommen. Die Kurven der drei Wiederbeladungen sind übereinandergelegt, sodass ein Vergleich gut möglich ist (Abb. 56).

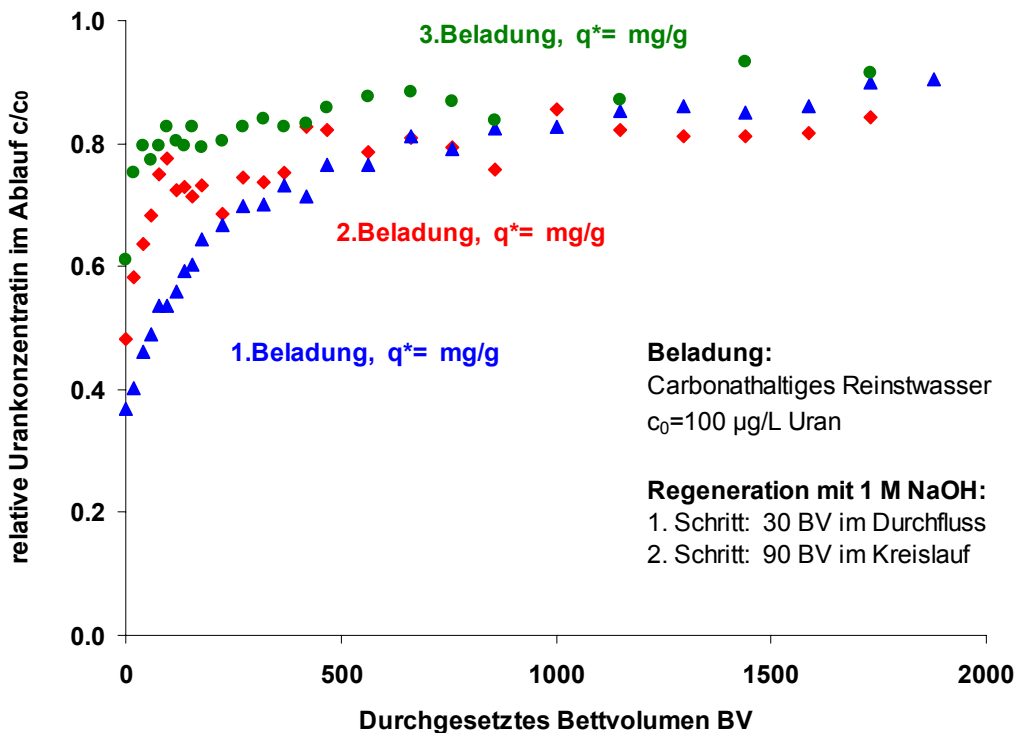


Abb. 56: Durchbruchverhalten von regenerierten GEH-Kleinfiltern (SBA)

Die experimentellen Daten zeigen, dass sich die Adsorptionsdynamik des GEH verschlechtert: Die SBA-Durchbruchkurven für die zweite und dritte Beladung des regenerierten GEH rücken immer weiter hoch und es lässt sich vermuten, dass bei weiteren Wiederholungen die Adsorptionskapazität völlig erschöpft sein wird. Über eine Integration der Kurve kann die je-

weils erzielte Beladung berechnet werden. Diese beträgt bei der ersten Beladung 0,07 mg/g TS und sinkt auf 0,06 mg/g TS bzw. 0,04 mg/g TS ab. Der Regenerationserfolg betrug jeweils ca. 80 %. Im Gegensatz zum Batch-Versuch zeigt sich hier eine deutliche Verringerung der Adsorptionskapazität für das regenerierte Material. Als Grund hierfür ist die nicht vollständige Regeneration anzunehmen, aber auch eine Veränderung der GEH-Struktur und somit eine Verringerung der Adsorptionsplätze ist denkbar.

8.6.4 Uran-Desorption von beladener ATE

Aktiviertes Aluminiumoxid ist im Gegensatz zum GEH im basischen und sauren pH-Bereich stabil. Deshalb konnten für dieses Sorbens Desorptionsuntersuchungen mit Säure als auch mit Lauge durchgeführt werden. Die Ergebnisse der Laborversuche im Differentialkreislaufreaktor sind in Abb. 57 zusammengefasst.

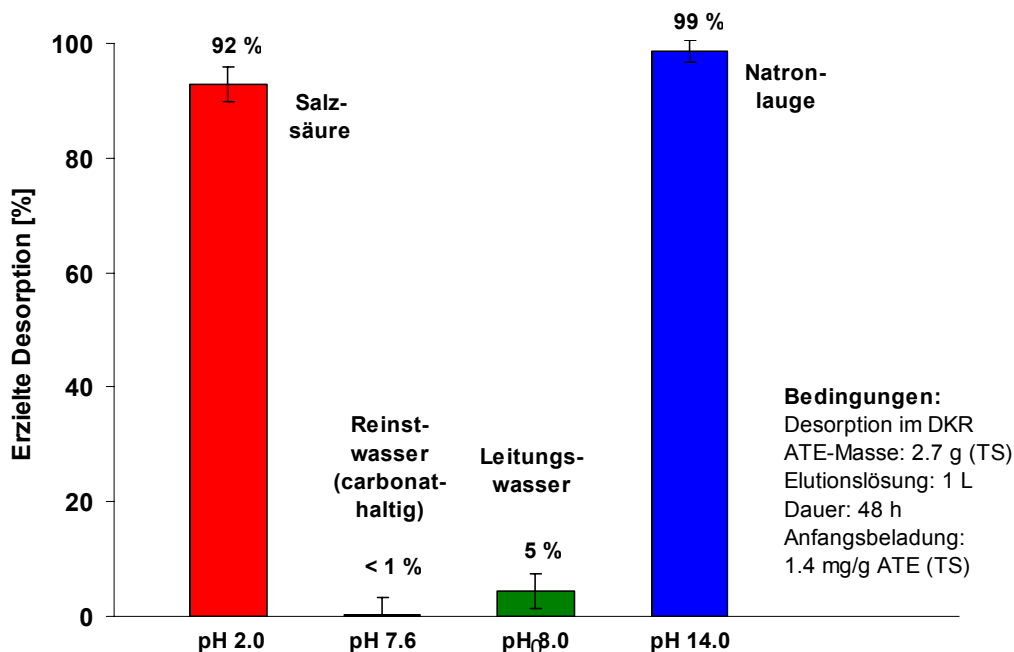


Abb. 57: Regeneration von beladener ATE mit unterschiedlichen Elutionslösungen

Es zeigt sich, dass eine Regeneration der Aktivtonerde im sauren Bereich mit Salzsäure (pH 2) wie auch im basischen Bereich mit Natronlauge (pH 14) zu annähernd 100 % möglich ist. Im Fall von Reinstwasser oder Leitungswasser als Regenerationslösung (beide im neutralen pH-Bereich) konnte keine, bzw. nur eine sehr geringe Rücklösung des Urans festgestellt werden. Der Desorptionsversuch verdeutlicht nochmals, dass das Uran im neutralen pH-Bereich verhältnismäßig fest an die ATE gebunden ist und erst unter ungünstigen pH-Bedingungen eluiert werden kann.

Da die Desorptionsdynamik von beladener ATE weitestgehend den Ergebnissen für die GEH-Regenerierung entspricht, wurde auf die Darstellung der experimentellen Daten verzichtet.

8.7 Ergänzende Untersuchungen

Die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Untersuchungen zielten auf die Eignung der oxidischen Sorbentien als Festbettadsorbermaterialien ab. Der Grund der ergänzenden Untersuchungen war hingegen, zwei Möglichkeiten der Uranentfernung durch Flockung und Fällung abzuschätzen. Als Erstes wurde anhand von Laborversuchen zur Fe(III)-Flockung untersucht, wie gut Uran durch amorphes Eisenhydroxid eliminiert werden kann. Im zweiten Schritt wurde die Uranentfernung durch Dosierung von Phosphat und Fällung von unlöslichen Calciumphosphaten untersucht.

8.7.1 Uranadsorption an amorphen Eisenhydroxid

Amorphes Eisenhydroxid tritt bei der Trinkwasseraufbereitung an mehreren Stellen auf:

- (a) Es bildet sich bei der Aufbereitung von reduzierten, eisenhaltigen Grundwässern als Oxidationsprodukt (Enteisenung).
- (b) Es wird bei der Flockung gezielt durch Zugabe von Eisen(III)salzen gebildet.

Die Flockung dient in der Wasseraufbereitung in erster Linie der Trübungsentfernung, also der Abtrennung suspendierter oder kolloidaler Teilchen. Die Adsorption von gelösten Stoffen (z.B. Huminstoffe, Phosphat, Spurenmetalle) ist ein positiver und gewünschter Nebeneffekt.

Im Vergleich zu den kristallinen Eisen(hydr-)oxiden (z.B. Goethit, Akaganeit etc.) zeichnet sich amorphes Eisenhydroxid durch eine größere spezifische Oberfläche aus und besitzt somit vergleichsweise bessere Adsorptionseigenschaften.

Ziel der Versuche war es deshalb zu untersuchen, inwieweit die konventionelle Eisenflockung zur Uranentfernung beitragen kann und/oder ob eine Anpassung/Optimierung eines bestehenden Flockungsverfahrens eine Verbesserung der Uranentfernung bewirkt.

Die Flockungsversuche erfolgten in miniaturisierter Form in 250 mL-Glasflaschen. Hierzu wurden jeweils Ansätze von 200 mL Wasser mit unterschiedlichen Eisenchloridkonzentrationen versetzt. Das Einmischen des Flockungsmittels wurde mit einem Magnetrührer bzw. durch Schütteln erreicht. Die Rührdauer und die anschließende Sedimentation betragen etwa 20 Minuten. Im nächsten Schritt wurde der Überstand mittels Vakuummembranfiltration über eine Porengröße von 0,45 µm (Cellulosenitratfilter) filtriert und der pH-Wert, die Leitfähigkeit und die Urankonzentration ermittelt.

In der ersten Versuchsreihe wurde die Uranentfernung für zwei uranhaltige Modellwässer untersucht. Zum Einsatz kamen carbonathaltiges Reinstwasser ($c(\text{HCO}_3^-)=300$ mg/L) und Berliner Leitungswasser, beide auf eine Ausgangskonzentration von 100, bzw. 200 µg/L Uran eingestellt. Die Ergebnisse sind in Abb. 58 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Uranentfernung mit steigender Flockungsmittelmenge zunimmt. Das amorphe Eisenhydroxid, das sich bei der Flockung bildet, besitzt eine hohe spezifische Oberfläche und adsorbiert das gelöste Uran. Mit der Abtrennung der Flocken wird somit auch das Uran aus dem Rohwasser entfernt.

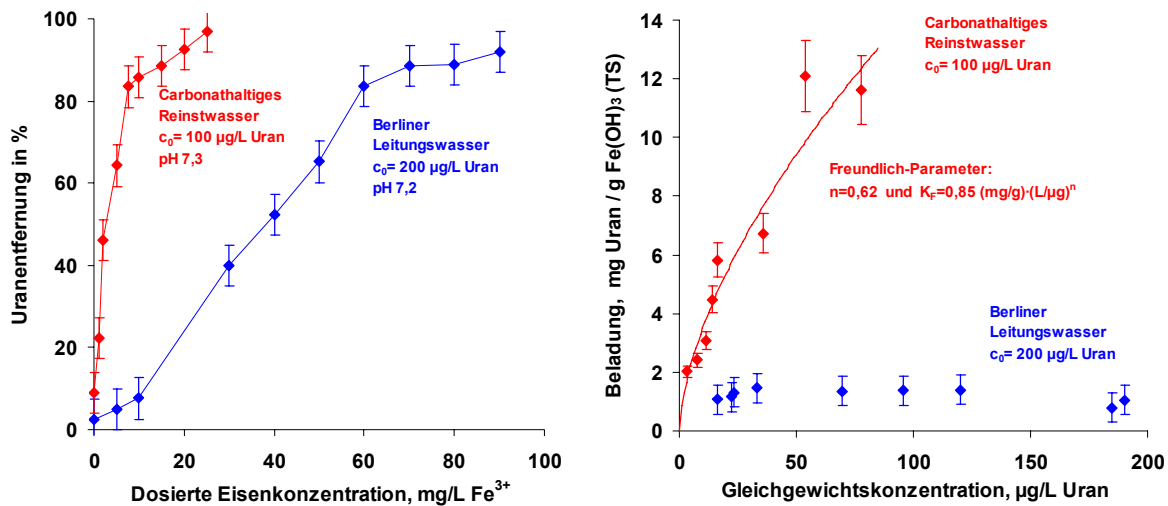


Abb. 58: Uranentfernung durch Eisenflockung für zwei Modellwässer

Die Versuchsergebnisse machen deutlich, dass die Uranentfernung aus Leitungswasser deutlich schlechter erfolgt als aus Reinstwasser, unter der Einschränkung, dass zwei verschiedene c_0 -Konzentrationen verwendet wurden. Während beim Reinstwasser 20 mg/L Fe ausreichen um eine 80%ige Urankonzentration zu erzielen, wird für das Leitungswasser eine fast viermal so hohe Eisendosierung benötigt. Dieser starke Einfluss der Wassermatrix entspricht den Ergebnissen zur Adsorption an GEH und bestätigt die Vermutung, dass es sich um die gleichen Adsorptionsmechanismen handelt.

Die ermittelten Messdaten lassen sich auch in der Form von Adsorptionsisothermen darstellen (Abb. 58, rechts). Zur Berechnung der Uranbeladung wird die Masse der Eisenhydroxidflocken benötigt. Diese wird über die dosierte Eisenmenge abgeleitet: 1 mg/L Fe entspricht 1,9 mg/L Fe(OH)₃ (TS). Für das carbonathaltige Reinstwasser ist ein steiler Verlauf der Isotherme erkennbar und es werden Uranbeladungen von 12 mg/g TS erzielt. Die Modellierung der experimentellen Daten mit der Freundlich-Anpassung ist zufriedenstellend möglich. Die abgeleiteten Freundlich-Parameter ($n=0,62$ und $K_F=0,85$ (mg/g)·(L/µg)ⁿ) zeigen, dass amorphes Eisenhydroxid höhere Beladungen erzielt als granuliertes Eisenhydroxid (vgl. Tab. 10). Die Isotherme für Leitungswasser zeichnet sich hingegen durch einen annähernd waagerechten Verlauf aus. Die Uranadsorption ist sehr gering und es werden Beladungen von maximal 1 mg/g erzielt.

In Abb. 59 sind die Ergebnisse eines Flockungsversuchs mit einem uranhaltigen Grundwasser ($c_0=11$ µg/L) aus Rheinland-Pfalz grafisch dargestellt.

Der Flockungsversuch zeigt, dass mit zunehmender Eisendosierung das Uran aus dem Grundwasser entfernt wird. So halbiert sich die Urankonzentration bei einer Eisenkonzentration von 35 mg/L Fe auf einen Wert von 5,4 µg/L. Der Verlauf der Uranabnahme ist fast linear, aber sehr flach. Ab einer Konzentration von 10 mg/L Fe wird der UBA-Leitwert von 10 µg/L Uran erstmals unterschritten. Das aufbereitete Rohwasser wäre damit in Hinblick auf einen zukünftigen Grenzwert trinkwassergeeignet (TrinkwV, höchstwahrscheinlich auch 10 µg/L). Für die praktische Anwendung wären aber höhere Dosierungen notwendig, um eine deutlichere Unterschreitung des Grenzwertes zu ermöglichen.

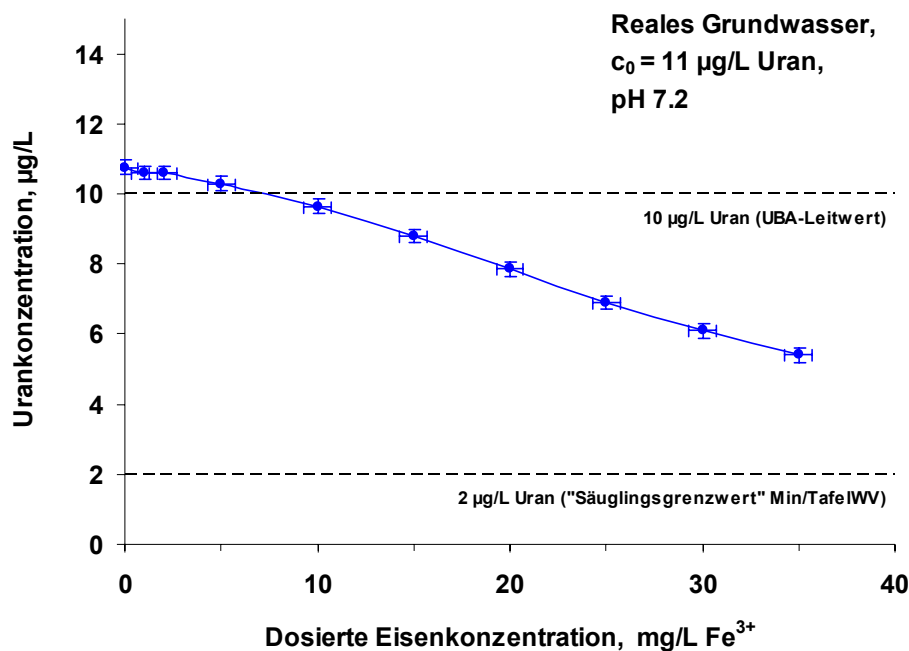


Abb. 59: Uranentfernung durch Eisenflockung am Beispiel eines reales Grundwassers

Mit den hier untersuchten Eisendosierungen konnte hingegen eine Unterschreitung des sog. „Säuglingsgrenzwertes“ der Mineral- und Tafelwasserverordnung von $2 \mu\text{g/L}$ nicht erzielt werden. Unter der Annahme, dass die Uranentfernung ihren linearen Verlauf beibehält, wären zur Erreichung dieses Ziels sehr hohe Eisendosierungen von mindestens 70 mg/L Fe notwendig. Neben der Uranentfernung verursacht die Eisenchloriddosierung erwartungsgemäß eine leichte Absenkung des pH-Werts und eine Erhöhung der Leitfähigkeit, was einer geringen Aufsalzung des Wassers entspricht.

An dieser Stelle sei auch auf die Flockungsversuche des TP III verwiesen, bei denen ebenfalls die Wirkung von Aluminiumchlorid als Flockungsmittel untersucht wurde.

8.7.2 Uranadsorption an in-situ gebildetem Hydroxylapatit

Die für die Sorbentienauswahl ermittelten Adsorptionsisothermen (siehe Kapitel 8.3.3, Abb. 12) zeigen, dass Hydroxylapatit (HAP) im Stande ist, Uran adsorptiv aus dem Wasser zu entfernen. Es konnten Uranbeladungen von ca. 7 mg/g HAP (für $c_0=1000 \mu\text{g/L}$) erzielt werden. Da das kristalline HAP nur eine geringe spezifische Oberfläche besitzt, erscheint eine Steigerung der Uranentfernung durch in-situ gefälltes Hydroxylapatit erfolgversprechend zu sein. Die Idee besteht darin, dass durch eine Dosierung von Phosphat zu calciumreichem Grundwasser eine Fällung von Calciumphosphaten ausgelöst und somit eine simultane Adsorption bzw. Mitfällung von Uran an der reaktiven Oberfläche ermöglicht wird. Auch ist eine direkte Uranausfällung durch Bildung des Calcium-Uranylphosphats Autunit denkbar. Je nach Veränderung des pH-Werts kann auch Calciumcarbonat ausfallen (Abb. 60).

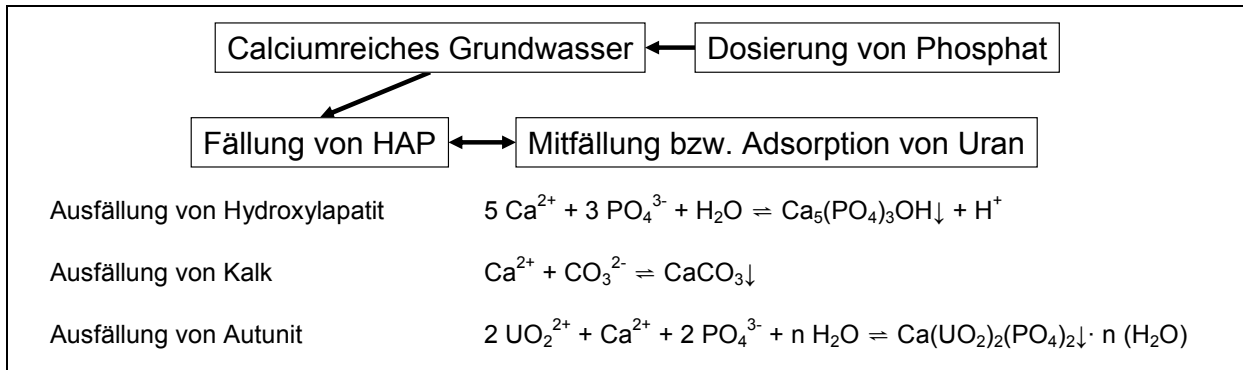


Abb. 60: Verfahrensidee der HAP-Fällung

Es wurden zwei Arten von Laborversuchen durchgeführt:

- Schüttelversuche in Glasflaschen und verschiedene Phosphat-Dosierungen und
- Säulenversuche mit einer Online-Dosierung von Phosphat im Rohwasserstrom.

Für die Batchexperimente wurden jeweils 150 mL-Versuchsansätze (Leitungswasser, bzw. Reinstwasser mit HCO_3^- und Ca^{2+}) verwendet. Das Wasser wurde mit Uran versetzt ($c_0 = 1000 \mu\text{g/L}$) und dann steigende Phosphatkonzentrationen eingestellt (0 bis 2,5 mM $\text{PO}_4\text{-P}$). Um die Fällung zu beeinflussen wurde zusätzlich in parallelen Versuchsreihen etwas Quarzsand, bzw. HAP-Pulver als Kristallisationskeim hinzugefügt. Nach einer Schütteldauer von 7 Tagen wurden die Proben über $0,45 \mu\text{m}$ filtriert (Cellulosenitratfilter) und der chemischen Analytik zugeführt. In Abb. 61 sind die Ergebnisse für den Schüttelversuch mit Berliner Leitungswasser und Sand als Kristallisationskeim dargestellt.

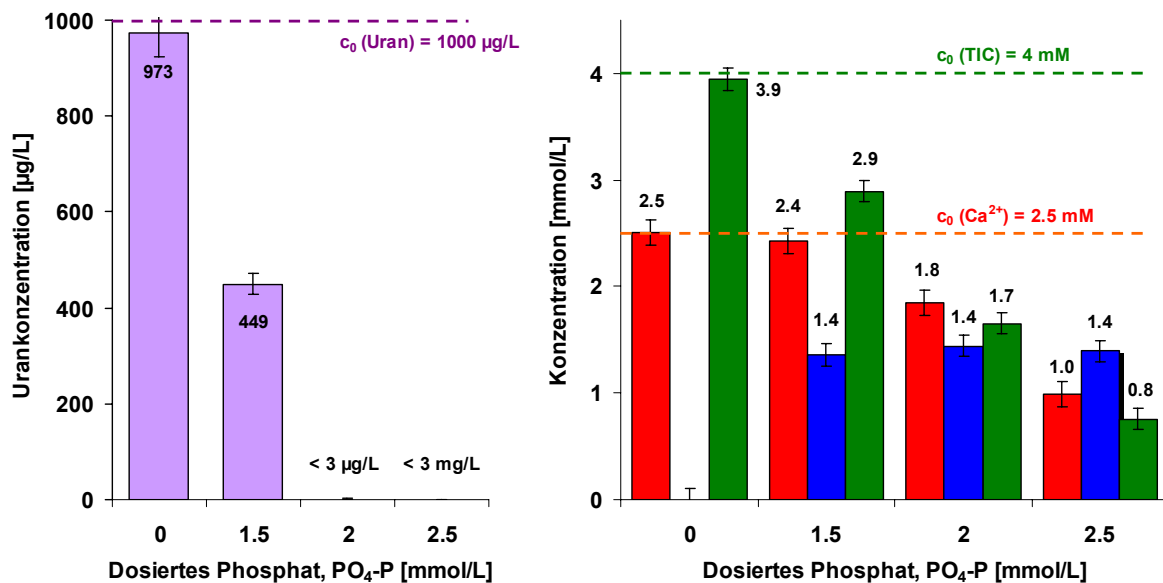


Abb. 61: Uranentfernung durch Dosierung von Phosphat im Batch-Versuch

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sich der Urangehalt des Wassers mit zunehmender Phosphatdosierung verringert: Ab einem Wert von 2 mmol/L $\text{PO}_4\text{-P}$ sinkt die Urankonzentration auf unter $3 \mu\text{g/L}$, was der Nachweisgrenze entspricht. Gleichzeitig ist ein weißer Niederschlag zu erkennen, der auf die Bildung von Calciumphosphaten oder -carbonaten schließen lässt. Die stattgefundenene Fällung kann über die Abnahme der Calciumkonzentration (Abb.

61, rechts, rote Balken) und der Phosphatkonzentration (Abb. 61, rechts, blaue Balken) quantifiziert werden. Im Blindansatz ohne Phosphatdosierung ist keine Veränderung der eingestellten Anfangskonzentrationen zu erkennen, die Lösung bleibt klar und Uran wird nicht entfernt. Ab einer Phosphatdosierung von 2 mM sinkt die Calciumkonzentration von 2,5 mM auf 1,8 bzw. 1,0 mM ab und auch ein Teil des Phosphats wird ausgefällt (0,6 bzw. 1,1 mM). Parallel hierzu ist auch eine deutliche Abnahme des TIC zu beobachten. Das stöchiometrische Verhältnis der Calcium- und Phosphatentfernung entspricht einem Wert von ca. 1,3. Da die Ausfällung von HAP ein Verhältnis von 5:3=1,67 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) hervorrufen würde, kann die Bildung von HAP in diesem Versuchsansatz nicht direkt bewiesen werden. In parallelen Versuchen mit definierten Modellösungen war dies hingegen möglich. Eine wichtige Rolle spielt hierbei wahrscheinlich der unbekannte Einfluss anderer gelöster Stoffe im Leitungswasser.

Anhand der Schüttelversuche konnte veranschaulicht werden, dass die simultane Uranentfernung bei der Fällung von Calciumphosphaten prinzipiell möglich ist, aber keine direkte Unterscheidung zwischen ausgefälltem Hydroxylapatit und Calcit bei Verwendung von Leitungswasser möglich ist. Es konnte ebenso gezeigt werden, dass eine Dosierung eines Kristallisationskeims wie Sand oder HAP-Pulver notwendig ist.

Im nächsten Schritt wurden Säulenexperimente durchgeführt deren Versuchsaufbau in Abb. 62 veranschaulicht ist. Ziel der Versuch, war es, ein Ausfällen und Abscheiden von Hydroxylapatit im Sandfilter und somit eine gleichzeitige Uranentfernung zu erreichen.

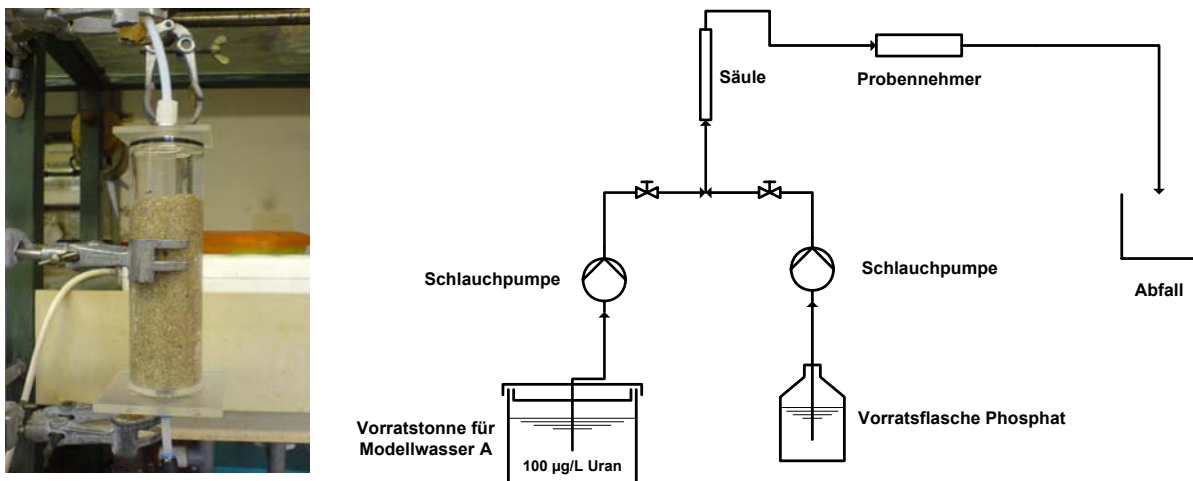


Abb. 62: Versuchsaufbau für das Säulenexperiment mit online-Phosphatdosierung

Aus einem Vorratstank wurde ein Modellgrundwasser (Reinstwasser mit 100 µg/L Uran, 100 mg/L Ca^{2+} und 300 mg/L HCO_3^-) über eine sandgefüllte Säule gepumpt. Hierbei wurden in zwei unterschiedlichen Versuchen jeweils Leerbettverweilzeiten (EBCT) von 1,2 Minuten und 11,2 Minuten eingestellt. Kurz vor der Säule wurde kontinuierlich eine Phosphat-Stammlösung hinzudosiert und somit eine $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration von 2,5 mM im Wasserstrom eingestellt. Während der Versuchsdauer von 5 Tagen wurde der Säulenablauf regelmäßig beprobt. Die Proben wurden vor der Aufbewahrung mit Salzsäure angesäuert um ein nachträgliches Ausfällen von HAP oder Calcit zu verhindern. Die Ergebnisse der beiden Säulenexperimente sind in Abb. 63 zusammengefasst.

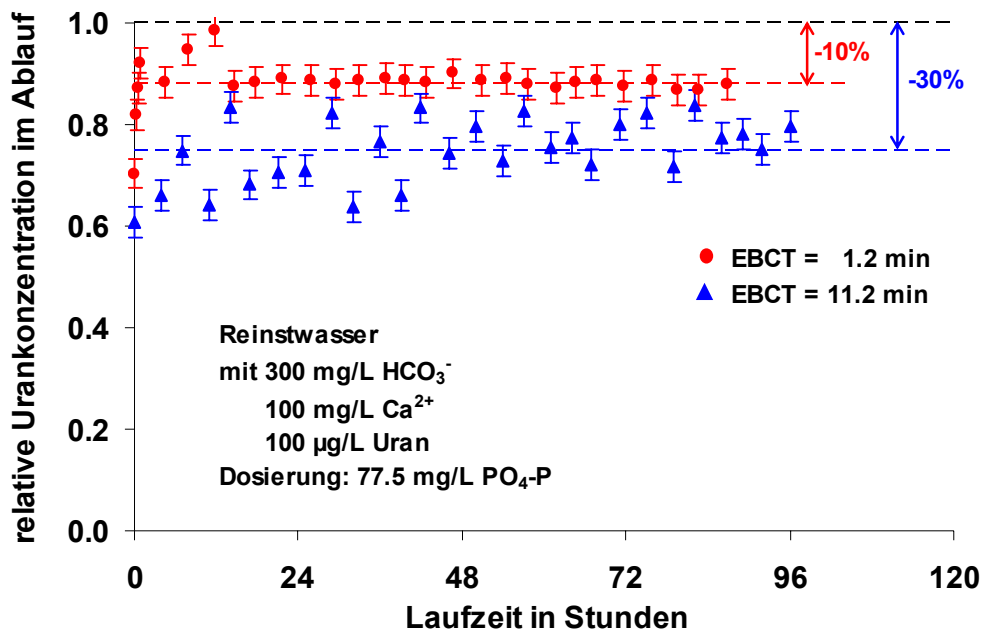


Abb. 63: Uranentfernung durch Phosphatdosierung in Filtersäule

Anhand der Messdaten lässt sich erkennen, dass es in der Sandfiltersäule nur zu einer geringen Uranentfernung kommt. Bei einer Leerbettverweilzeit von 1,2 Minuten wird die Urankonzentration um 10 % abgesenkt. Eine Erhöhung der Leerbettverweilzeit um den Faktor 10 kann die Uranentfernung zwar etwas verbessern (30 %), es zeigt sich aber dass die Ablaufwerte verhältnismäßig stark schwanken. Die Analytik auf PO_4^{3-} bestätigt, dass es zu keiner Ausfällung von Hydroxylapatit gekommen ist. Nur ein leichtes Absinken der Ca^{2+} -Konzentration und des TIC weisen auf das Abscheiden von Calcit hin.

Die Versuche zeigen, dass die Uranentfernung durch Fällung zwar prinzipiell funktioniert, die Fällungsreaktion aber stark kinetisch gehemmt ist. Unter den Bedingungen im Schüttelversuch (mehrere Tage) ist eine gute Uranentfernung zu beobachten, hingegen ist die realitätsnahe Umsetzung in einer Filtersäule (wenige Minuten) nicht möglich. Generell als problematisch zu bewerten ist die Dosierung von Phosphat, insb. in diesen hohen Konzentrationen. Das Verfahren wäre im Trinkwasserbereich nur dann einsetzbar, wenn das stöchiometrisch dosierte Phosphat komplett ausfällt und abgetrennt werden könnte. Dies war weder im Batch-Versuch noch im Säulenexperiment möglich.

8.8 Zusammenfassung der Ergebnisse des TP I

Die Forschungsergebnisse des Teilprojekt I lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die entwickelte Methode der Urananalytik mittels Pb-Reduktion, Farbreaktion mit Arsenazo(III) und photometrischer Detektion im Durchfluss ist geeignet, Uran in Wasserproben bis zu einer Nachweisgrenze von 1 µg/L zu quantifizieren. Die Methode hat sich im Routineeinsatz bewährt und konnte im Rahmen von zwei Ringversuchen zwischen den beteiligten Projektpartnern validiert werden.
- Das Screening von 12 verschiedenen Metalloxiden auf ihre Fähigkeit hin, Uran adsorptiv aus dem Wasser zu entfernen hat gezeigt, dass nur die Materialien Granuliertes Eisenhydroxid (GEH), Bayoxide E33, Aktivtonerde (ATE) und Hydroxylapatit (HAP) ein entsprechendes Adsorptionsvermögen aufweisen. Die beiden Sorbentien GEH und ATE wurden für die nachfolgenden genaueren Untersuchungen ihrer Adsorptionseigenschaften ausgewählt.
- Die Untersuchungen zum Adsorptionsgleichgewicht zeigten, dass eine sehr starke Abhängigkeit vom pH-Wert und der Wassermatrix festzustellen ist und die Adsorption weitgehend unspezifisch erfolgt. Es konnte ein deutlicher Einfluss von Calcium, Phosphat und organischen Wasserinhaltsstoffen (Huminsäuren) auf die Adsorptionskapazität ermittelt werden. Erklärt wurde dies durch Konkurrenzadsorption und eine Veränderung der chemischen Speziation des Urans in Abhängigkeit der Wassermatrix. Die Ergebnisse für ATE entsprachen weitestgehend denen für GEH. Die ermittelten Adsorptionskurven ließen sich gut mit den Ansätzen nach Freundlich und nach Langmuir beschreiben.
- Die Laborversuche zur Adsorptionskinetik erbrachten, dass das Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts verhältnismäßig langsam erfolgt. Anhand von Kinetikexperimenten und empirischen Korrelationen wurden die charakteristischen Transportkoeffizienten für die Film- und die Korndiffusion abgeschätzt und miteinander verglichen. Es konnte festgestellt werden, dass die langsame Kinetik im Wesentlichen von der geschwindkeitsbestimmenden Korndiffusion bestimmt wird. Eine Modellierung der Kinetikkurven (HSDM und Software FAST) war zufriedenstellend möglich.
- Die Filterdynamik wurde mit Hilfe von Kleinfilterexperimenten untersucht. Hierzu wurde nach dem RSSCT-Konzept ein Downscaling der Pilotfilter des TP III durchgeführt. Die ermittelten Durchbruchkurven waren durch einen flachen Verlauf gekennzeichnet und zeigten einen schnellen Durchbruch des Urans nach wenigen Tausend Bettvolumina (bezogen auf UBA-Leitwert 10 µg/L). Der Vergleich der im Labor und in der Pilotanlage ermittelten Durchbruchkurven ergibt eine gute Übereinstimmung und bestätigt die Gültigkeit des RSSCT-Konzepts. Die Beschreibung der experimentellen Durchbruchdaten mit dem HSDM (Software FAST) erfolgte zufriedenstellend und ermöglicht eine Vorhersage des Durchbruchverhaltens im großtechnischen Filter.
- Die prinzipielle Regenerierbarkeit des beladenen Adsorbentmaterial konnte gezeigt werden: Durch eine starke Anhebung des pH-Wertes wurde ein großer Teil des Urans desorbiert und nach einer Neutralspülung konnte das Adsorbens mit vergleich-

barer Kapazität wiederbeladen werden. Eine Rücklösung des Urans im neutralen pH-Bereich konnte hingegen nur in geringem Maße festgestellt werden.

- Ergänzende Flockungsversuche mit Eisen(III)chlorid bestätigten, dass amorphes Eisenhydroxid Uran aus dem Wasser adsorptiv entfernen kann. In Analogie zum granulierten Eisenhydroxid (GEH) konnte aber auch bei der Flockung nur eine unspezifische Adsorption und somit ein starker Einfluss von konkurrierenden Wasserinhalstoffen festgestellt werden.
- Des Weiteren wurde die Uranadsorption an in-situ gefälltem Calciumphosphaten (Hydroxylapatit, HAP) untersucht. In Schüttelversuchen konnte bei einer Phosphatdosierung ab 2 mM eine sehr gute Uranentfernung durch Mitfällung / Adsorption festgestellt werden. Versuche mit Sandfiltersäulen und einer Online-Dosierung von Phosphat in einen Rohwasserstrom verdeutlichten aber eine starke kinetische Hemmung des Fällungsprozesses, so dass bei Leerbettverweilzeiten von bis zu 11 Minuten keine ausreichende HAP-Fällung und somit Uranentfernung stattfindet.

9 Uranentfernung mit Ionenaustauschern (TP II)

9.1 Urananalytik mit ICP-MS

Die Urananalytik wurde mittels ICP-MS in Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 durchgeführt. Die Bestimmungsgrenze dieses Verfahrens beträgt 0,1 µg/L Uran, die obere Arbeitsbereichsgrenze 10 µg/L.

9.2 Ionenaustauscher

Der Ionenaustausch gehört zu den Sorptionsverfahren, ein Sammelbegriff für Verfahren, bei denen Stoffe an oder in einer anderen, gewöhnlich festen Phase angereichert werden. Während bei Adsorption und Absorption in der Regel nur ein Stoffes an bzw. in die andere Phase transportiert wird, ist diese Aufnahme bei Ionenaustausch mit der Abgabe äquivalenter Ionenmengen an die flüssige Phase gekoppelt, um die Bedingung der Elektroneutralität einzuhalten.

Als Ionenaustauscher bezeichnet man Stoffe, die aus einer Elektrolytlösung Ionen aufnehmen können und im Austausch dafür eine äquivalente Menge von gleichgeladenen Ionen an die Lösung abgeben. Die Ionen werden hierbei an fest verankerte, geladene Gruppen des Ionenaustauschers angelagert, den so genannten funktionellen Gruppen. Diese müssen die Fähigkeit zur Dissoziation oder zur Aufnahme von Protonen haben, um Ladungen zu erhalten. Je nach Ladungsvorzeichen der funktionellen Gruppen kann der Ionenaustauscher Kationen oder Anionen aufnehmen. Für die Bindung von Kationen werden saure Gruppen wie Carboxyl- und Sulfonatgruppen verwendet, für die Anlagerung von Anionen, basische Gruppen wie Amino- oder Ammoniumgruppen. Je nach Dissoziations- bzw. Protonierungsstärke der Gruppen, werden die Austauscher weiterhin in stark sauer und schwach sauer bzw. in stark basisch und schwach basisch unterschieden. Obwohl es theoretisch eine große Zahl möglicher funktioneller Gruppen gibt, werden kommerziell erhältliche Austauscher nahezu nur mit den in Tab. 19 aufgelisteten Gruppen hergestellt.

Tab. 19: Funktionelle Gruppen von kommerziell erhältlichen Ionenaustauschern

Austauscher Typ	Funktionelle Gruppe
Stark saurer Kationen-Austauscher	$-\text{SO}_3^-$
Schwach saurer Kationen-Austauscher	$-\text{COO}^-$
Stark basischer Anionen-Austauscher	$-\left[\text{N}(\text{CH}_3)_3\right]^+$ oder $-\left[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\right]^+$
Schwach basischer Anionen-Austauscher	$-\text{NH}_3^+$ oder $-\text{NRH}_2^+$ oder $-\text{NR}_1\text{R}_2\text{H}^+$

Die stark elektrolytischen Austauscher besitzen stark dissoziierende bzw. protonierte Gruppen. Sie behalten ihre Ladung praktisch über den gesamten pH-Bereich. Schwache Austauscher verlieren ihre Ladungen unterhalb bzw. oberhalb bestimmter pH-Werte, da ihre funktionellen Gruppen wie eine schwache Säure bzw. Base reagieren. Daher können schwach saure Austauscher generell nur bei pH-Werten oberhalb 4 – 6 verwendet werden und schwach basische Austauscher nur unterhalb eines pH-Wertes von 5 – 8. Die Grenze des

jeweiligen Arbeitsbereichs wird näherungsweise über den pK-Wert angegeben. Dieser ist definiert als derjenige pH-Wert, bei dem die Hälfte der funktionellen Gruppen dissoziiert bzw. protoniert ist. Die Bestimmung des pK-Wertes ist jedoch abhängig von der experimentellen Methode und ist dadurch nicht eindeutig (Helfferich 1959). Schwach basische Austauscher auf Acrylamidbasis besitzen hierbei die am stärksten basischen Aminogruppen und sind daher auch im neutralen pH-Bereich noch relativ stark protoniert (Kunin 1964).

Die Ladungen der funktionellen Gruppen werden durch mobile Gegenionen mit entgegengesetzten Ladungen kompensiert, welche austauschbar sind. Entsprechend den sorbierten Gegenionen erhalten die Austauscher unterschiedliche Zustandsnamen. Ein Anionenaustauscher, der mit Sulfat-Ionen beladen ist, befindet sich in der Sulfatform. Ein schwach basischer Anionenaustauscher, der mit Hydroxid-Ionen beladen ist, befindet sich in der freien Basenform. Für eine primäre Aminogruppe wird dieser Zustand mit $-NH_2 \cdot H_2O$ formuliert. Der Aufbau von Ionenaustauschern ist schematisch in Abb. 64 dargestellt.

Als Matrices schwach basischer Ionenaustauschern haben sich im Laufe der Entwicklung drei verschiedene Polymerstrukturen herauskristallisiert: die mit Divinylbenzol (DVB) vernetzten Acrylamid- und Styrolcopolymeren sowie das Phenol-Formaldehyd-Polykondensat (Dorfner 1991). Allgemein besitzen Kohlenwasserstoffe, die aromatische Strukturen aufweisen, die höchste Resistenz gegen ionisierende Strahlung radioaktiver Stoffe. Unter den schwach basischen Austauschern sind somit die auf einer Styrol-Matrix basierenden Austauscherharze die stabilsten (Olaj 1967).

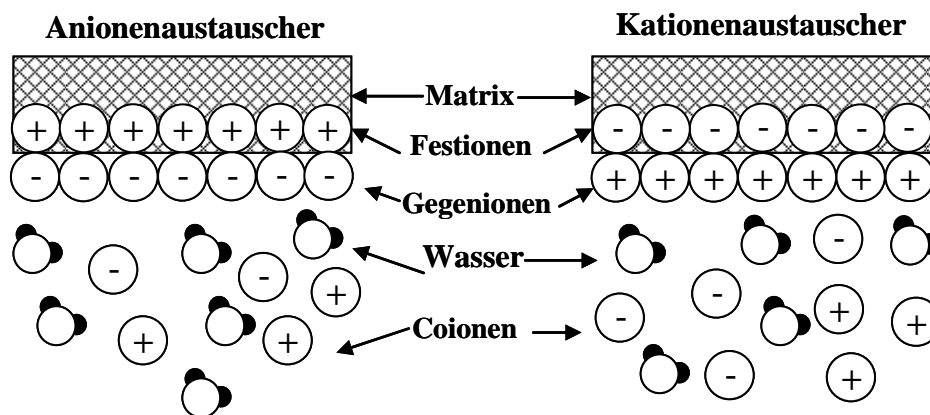
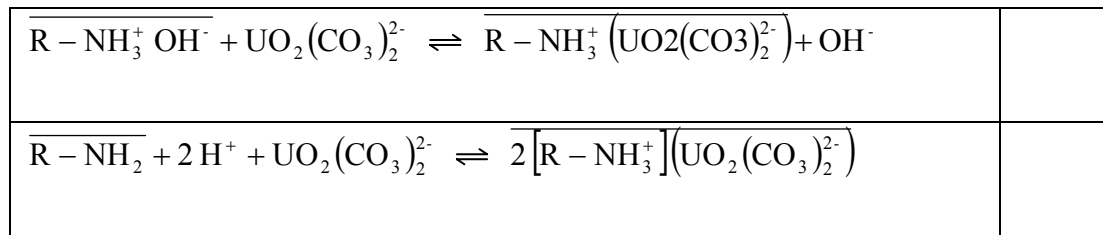


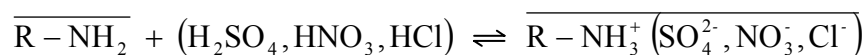
Abb. 64: Schematischer Aufbau von Ionenaustauschern

9.3 Gleichgewichtslage der Sorption

Bei Kontakt zwischen uranhaltigem Wasser und schwach basischen Ionenaustauschern können alle negativ geladenen Uran-Komplexe aufgenommen werden. Im neutralen pH-Bereich von Grundwässern sind dies hauptsächlich die Komplexe $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ und $CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$ (vergleiche Kapitel 6). Für den zweiwertigen Uranylcarbonato-Komplex kann die Aufnahme auf zwei Arten formuliert werden, als Austausch gegen Hydroxyl-Ionen oder als Aufnahme des Komplexes und der entsprechenden Anzahl von Protonen:



In dieser Darstellung bezeichnen überstrichene Größen immer die Austauscherphase. Zusätzlich werden aber auch weitere im Grundwasser vorhandene Anionen aufgenommen, vorwiegend Sulfat und in geringem Maße Chlorid.



Es tritt also eine Vielzahl von Gegenionen auf, die von dem Austauscher sorbiert werden können. Welche Urankomplexspezies in jedem Einzelfall sorbiert werden, hängt vom pH-Wert und der Wasserzusammensetzung ab und kann theoretisch nicht vorausberechnet werden.

Ziel der Gleichgewichtsuntersuchungen ist es, generelle Einflüsse auf die Sorption zu klären und verlässliche Gleichgewichtsparmeter aus uranhaltigen, grundwasserähnlichen Lösungen zu ermitteln, die einerseits in die Modellierung der Vorhersage des Filterverhaltens eingehen und andererseits einen Vergleich der unterschiedlichen Sorbensmaterialien zulassen. Die hierbei verwendeten theoretischen Korrelationen der Gleichgewichtslage der Sorption sind Kapitel 8.3.1 zu entnehmen.

9.3.1 Versuchsdurchführung

Die Gleichgewichtslage der Sorption von Uranspezies an schwach basische Ionenaustauscher wurden in der Form untersucht, dass unterschiedliche Massen an Ionenaustauscher (0,01 bis 1 g) mit einem Volumen von 4 L uranhaltiger Lösung in Kontakt gebracht und für mindestens 60 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt wurden. Die Wassermatrix der Lösung bestand entweder aus Leitungswasser oder aus Reinstwasser. Im letzten Fall wurde zusätzlich Natriumhydrogencarbonat hinzugegeben, um die Bildung der Uranyl-Carbonat-Komplexe zu gewährleisten. Die Anfangskonzentration an Uran wurde in der Regel auf 1000 µg/L eingestellt, um hinsichtlich der Urananalytik in einem gut messbaren Konzentrationsbereich zu liegen. Unterschiedliche pH-Werte wurden durch die Zugabe unterschiedlicher Verhältnisse von Imidazol-Puffer und Salzsäure erreicht, die Konzentration an Imidazol betrug üblicherweise 10 mmol/L. Dieser Puffer wurde gewählt, da er leicht zu dem Imidazoli-umkation umgewandelt wird (Abb. 65) Dies hat zum einen den Vorteil, dass dieses Kation nicht in Konkurrenz um die Sorptionsplätze der Anionentauscher steht; zum anderen ist dieses Kation mesomeriestabilisiert, wodurch es schwer eine chemische Verbindung mit den Uranspezies bilden und somit die Sorption beeinflussen kann. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurden die Konzentration an Uran und der pH-Wert gemessen. Aus der Gleichgewichtskonzentration wurde über eine Massenbilanz die Beladung des Austauschers berechnet und über die Korrelationen von Langmuir und Freundlich die Sorptionsisothermen ermittelt.

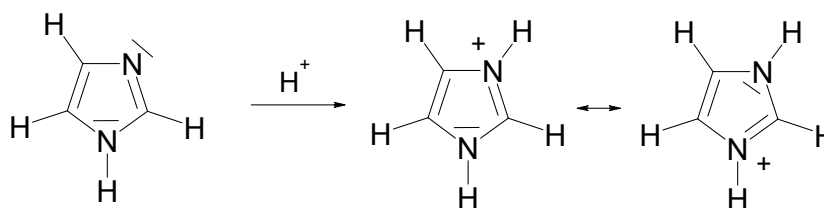


Abb. 65: Imidazol und seine protonierten und mesomeriestabilisierten Kationen

Um den Einfluss des pH-Wertes auf die Kapazität der unterschiedlichen Austauschermiteinander zu vergleichen, wurde die sorbierte Menge an Chlorid in Abhängigkeit des pH-Wertes bestimmt. Hierzu wurden je 2 g Ionenaustauscher mit Chlorid enthaltenden Lösungen mit konstanter Ionenstärke aber unterschiedlichen pH-Werten für mindestens 60 h in Kontakt gebracht. Diese Lösungen wurden hergestellt, indem 100 mL NaCl-Lösung (1 mol/L) und verschiedene Verhältnisse von HCl (0,05 mol/L) und VE-Wasser bzw. NaOH (0,05 mol/L) und VE-Wasser, die in Addition ebenfalls 100 mL ergaben, vermischt wurden. Nach der Kontaktzeit wurde der Gleichgewichts-pH-Wert gemessen, der Ionenaustauscher zentrifugiert (20 min bei 1300 g) und 1,3 g des Austauschers mit 200 mL NaOH (0,5 mol/L) für mindestens 24 h regeneriert. Die Chloridkonzentration im Regenerat wurde anschließend mittels Ionenchromatographie bestimmt; die Chloridkapazität wurde mit Hilfe einer Massenbilanz ermittelt.

9.3.2 Vergleich und Auswahl geeigneter Austauscherharze

Für die Untersuchungen zur Entfernung von Uran aus Grundwässern würden ausschließlich kommerziell erhältliche, schwach basische Anionenaustauscher verwendet. Die Auswahl umfasste Austauscherharze aller drei Matrixtypen (Styrol-, Acrylamid- und Phenolformaldehydbasis). Die verwendeten Austauscher sind in Tab. 20 aufgelistet.

Tab. 20: Verwendete Ionenaustauscherharze inklusive Herstellerangaben und ermittelten Parametern

	Amberlite IRA 67	Amberlite IRA 96	Lewatit MP 62	Lewatit S 4528	Duolite A 7	Purolite A 830
Matrix	Acryl-Amid-DVB	Styrol-DVB	Styrol-DVB	Styrol-DVB	Phenol-Formaldehyd	Acryl-Amid-DVB
Funktionelle Gruppe	Sekundäre, tertiäre und wenige quaternäre Amin.	Tertiäre Amin.	Tertiäre Amin.	Tertiäre und quaternäre Amin.	Sekundäre Amin.	Verschiedene Amin.
d_p , mm	0,5–0,75	0,3–1,18	0,47	0,4–1,25	0,3–1,2	0,6–0,85
q_{max} , eq/L	1,6	1,25	1,7	1,7	2,1	2,75
Partikeldichte, g/L*	1059	1031	1025	1009	1092	1087
Schüttdichte, g/L*	678	650	646	636	666	717
Zwischenkornvolumen*	0,36	0,37	0,37	0,37	0,39	0,34

* experimentell ermittelte Werte

Die Austauscher wurden mit dreimaliger abwechselnder Beaufschlagung mit Salzsäure (1 mol/L) und Natronlauge (1 mol/L) mit zwischenzeitlichem Spülen mit VE-Wasser vorbe-

handelt, um eventuelle Verunreinigungen aus der Produktion zu entfernen. Am Ende dieser Behandlung befanden sich die Austauscher in der freien Basenform und wurden in VE-Wasser gelagert. Durch 20-minütiges Zentrifugieren bei 1300-facher Erdbeschleunigung vor den Experimenten konnten die Austauscher in einen definierten, miteinander vergleichbaren Zustand gebracht werden.

Zunächst wurde die Sorptionskapazität der verwendeten Ionenaustauscher im neutralen pH-Bereich, in dem Grundwasser vorliegt, überprüft. Hierzu wurde die Sorption von Chlorid-Ionen in Abhängigkeit des pH-Werts untersucht. In Abb. 66 ist das Ergebnis dieser Untersuchungen dargestellt. Die Punkte sind hierbei experimentell ermittelte Beladungen mit Chlorid, die Linien Anpassungen an die Messwerte. Von den sechs untersuchten Ionenaustauschern zeigen die beiden Acryl-Amid-Polymere Amberlite IRA 67 und Purolite A 830 und das Styrol-DVB-Copolymer Lewatit MP 62 im pH-Bereich zwischen 7 und 8 die höchste Kapazität. Diese drei Austauscherharze wurden daraufhin für weitere Untersuchungen verwendet

Der auf Styrol basierende Austauscher Lewatit MP 62 wurde trotz geringerer Kapazität weitergehend untersucht, weil diese Austauschertypen eine hohe Resistenz gegen ionisierende Strahlung besitzen (Olaj 1967).

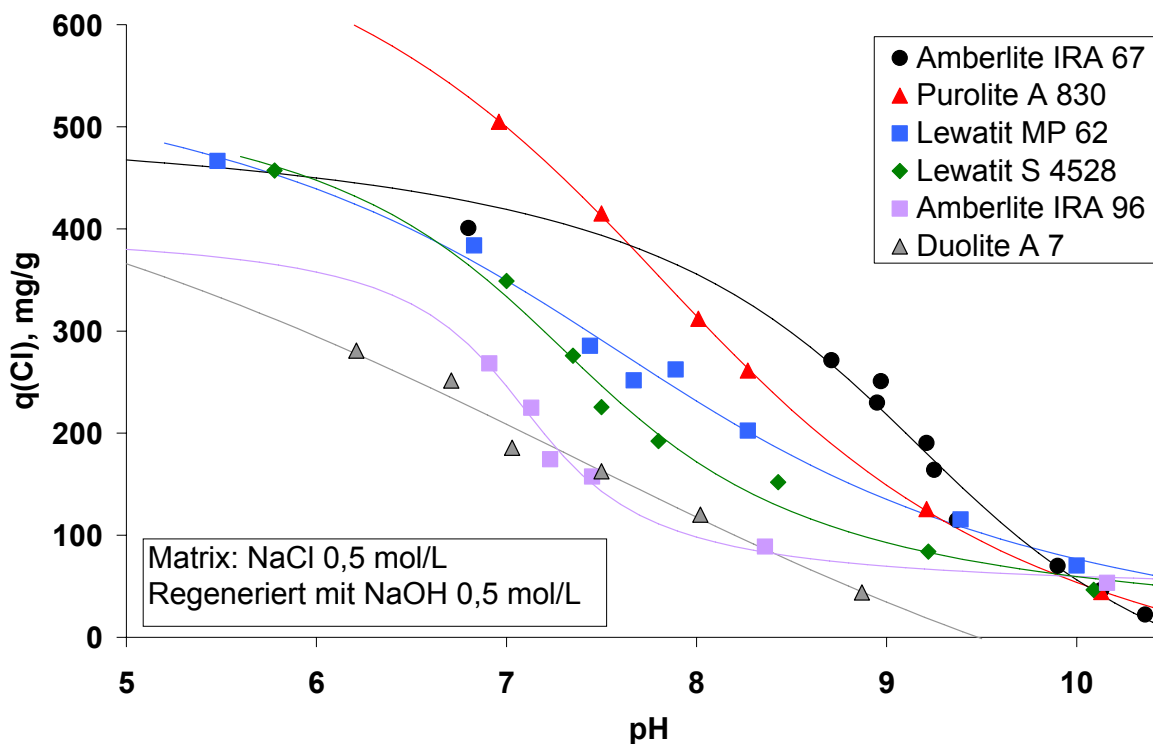


Abb. 66: Beladung mit Chlorid-Ionen als Funktion des pH-Werts

Im nächsten Schritt wurde die Aufnahme von Uranspezies an diese drei Austauscher untersucht: die ermittelten Sorptionsisothermen sind in Abb. 67 dargestellt. Um reale Bedingungen zu simulieren, wurde als Wassermatrix Karlsruher Leitungswasser verwendet, dessen Zusammensetzung in Kapitel 7.2 aufgelistet ist. Der pH-Wert im Gleichgewicht betrug 7,3. Der Austauscher Amberlite IRA 67 zeigt mit Abstand die besten Sorptionseigenschaften: sowohl hinsichtlich der maximalen Kapazität als auch bezüglich der Affinität, die durch die Steigung der Isotherme bei sehr kleinen Konzentrationen ausgedrückt wird. Beide Werte sind erheblich höher als bei den Austauschern Purolite A 830 und Lewatit MP 62. Als maxi-

male Beladung werden hier ca. 50 mg/g gemessen, die zu einer Konzentration von 230 $\mu\text{g/L}$ im Gleichgewicht stehen.

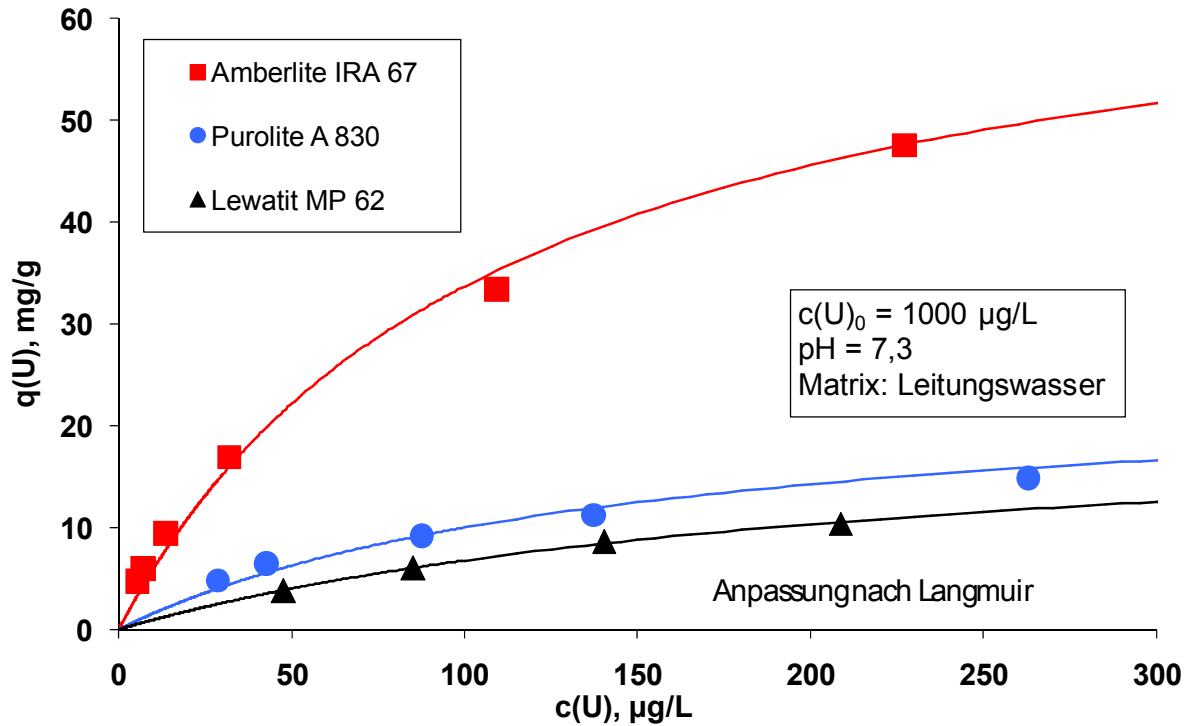


Abb. 67: Isothermen der Sorption von Uranspezies für unterschiedliche Austauscher

9.3.3 Einfluss der Wassermatrix

Die Fähigkeit der schwach basischen Ionenaustauscher Uranspezies zu sorbieren ist abhängig vom Medium, in dem das Uran gelöst ist. Vergleicht man Sorptionsfähigkeit aus VE-Wasser mit derjenigen aus Leitungswasser (Abb. 68) ist ein starker Abfall bei der komplexeren Wassermatrix zu erkennen.

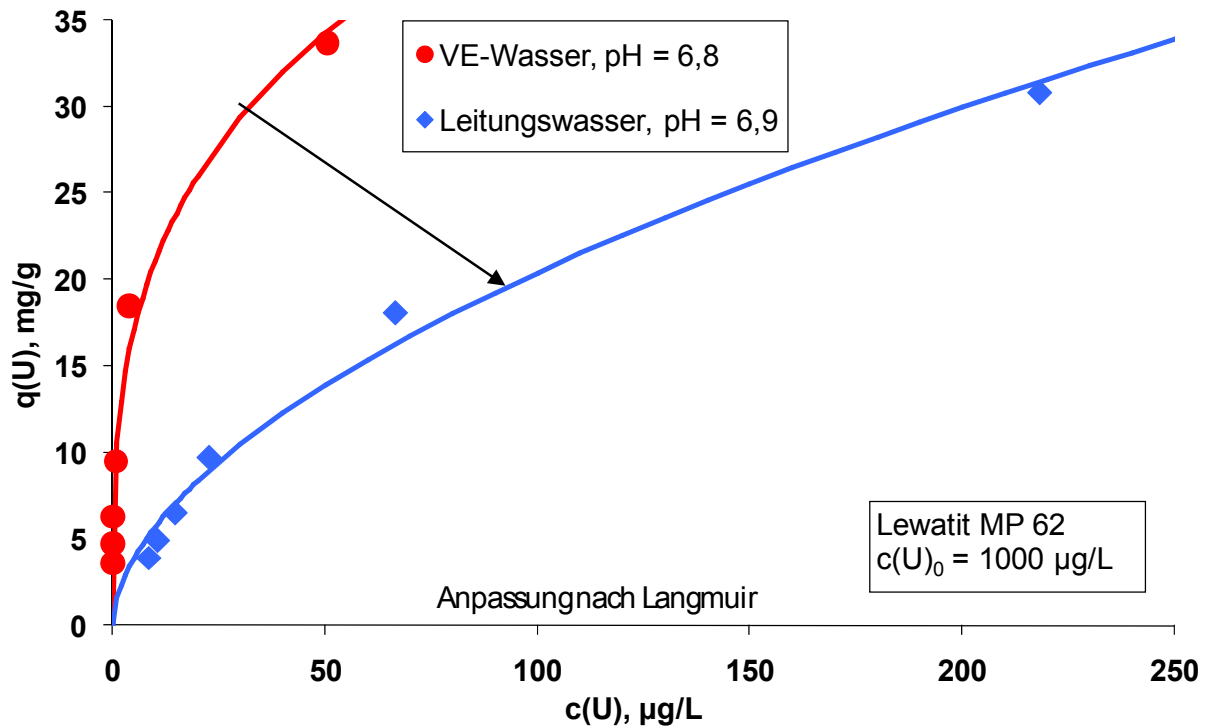


Abb. 68: Isothermen der Sorption von Uranspezies bei unterschiedlichen Wassermatrizes

Bei (nahezu) konstantem pH-Wert kann diese Verschlechterung auf Grund von zwei unterschiedlichen Mechanismen basieren: die Anwesenheit von Anionen, die um die Sorptionsplätze des Austauschers konkurrieren und das Vorhandensein von Spezies, die die Speziation des Urans verändern und dadurch eine Verschlechterung der Sorption verursachen. Diese beiden Einflussfaktoren wurden im Folgenden genauer untersucht

9.3.3.1 Einfluss konkurrierender Anionen

Da schwach basische Ionenaustauscher alle Anionen austauschen können, spielen Konkurrenzeffekte eine wichtige Rolle. Im Wasser anwesende Anionen wie Sulfat, Hydrogencarbonat, Chlorid oder Nitrat konkurrieren um die Plätze auf dem Austauscher. Auf Grund seiner zweifachen Ladung besitzt Sulfat hierbei die größte Affinität zu den Austauschern. Die Mengen aufgenommener Ionen ist aber nicht nur abhängig von der Affinität sondern auch von der Konzentration der jeweiligen Stoffe. Somit beeinflusst eine steigende Konzentration konkurrierender Anionen das Gleichgewicht der Sorption der Uranspezies an die Austauscher in negativer Weise.

Uran kommt im Grundwasser in Spurenkonzentrationen zwischen 10 und 100 $\mu\text{g/L}$ vor. Sulfat liegt dagegen in sehr viel höheren Konzentrationen vor. 10 bis 100 mg/L entsprechen der 1000-fachen Masse bzw. der 2400-fachen Stoffmenge von Uran. Es kann daher erwartet werden, dass die Gegenwart von Sulfat die Uransorption beeinflusst. Dieser negative Einfluss der Sulfat-Anionen wurde auch experimentell bestätigt. In Abb. 69 sind Sorptionsisothermen für unterschiedliche Anfangskonzentrationen an Sulfat in der Lösung bei einem pH-Wert von 7,1 bis 7,2 aufgetragen. Diese Kurven verdeutlichen, dass sich die Sorption von Uran mit steigender Sulfatkonzentration verschlechtert.

Bei einem pH-Wert von 8,5 hat die Sulfatkonzentration sich jedoch keinen Einfluss auf die Sorption der Uranspezies. Bei diesem pH-Wert und der verwendeten Wassermatrix liegt Uran hauptsächlich als vierwertiges $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ vor (siehe Abb. 1). Als vierwertig negatives Anion hat diese Spezies eine stärkere Affinität zu dem Ionenaustauscher und die Gegenwart von Sulfat spielt keine Rolle.

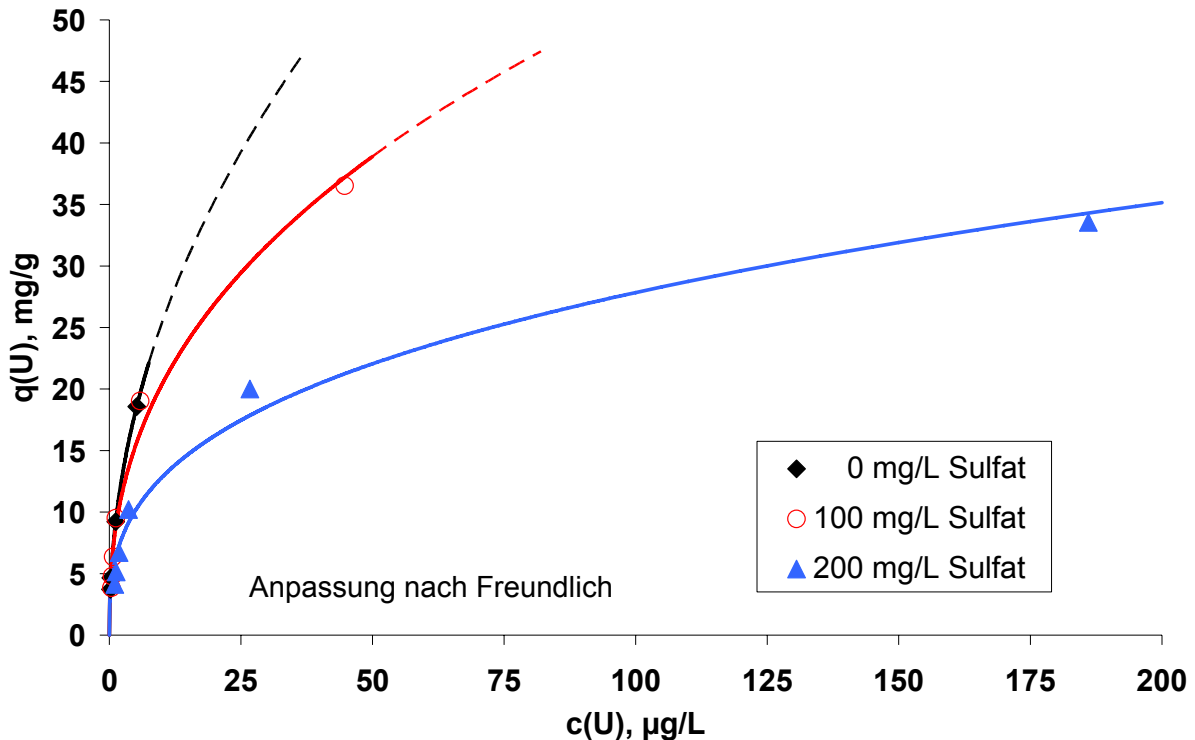


Abb. 69: Isothermen der Sorption von Uranspezies bei unterschiedlichen Sulfatkonzentrationen

9.3.3.2 Einfluss speziationsverändernder Stoffe

Die Berechnungen der Uranspeziation in Kapitel 6 haben gezeigt, dass die Speziation sehr stark von den weiteren Wasserinhaltsstoffen abhängt. Eine Erhöhung der Calciumkonzentration verändert die Speziation von negativ geladenen $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ -Anionen hin zu neutralen $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ -Molekülen. Dieser neutrale Uran-Komplex kann nicht sorbiert werden. Eine erhöhte Konzentration an Calcium-Ionen wird somit die Sorption von Uran verschlechtern.

Kohlensäurespezies bzw. der anorganische Kohlenstoff (TIC) haben ebenfalls speziationsverändernde Wirkungen. Wenn weniger Carbonatspezies vorhanden sind, liegt in calcium- und magnesiumfreiem Wasser Uran vermehrt als einwertiges $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ -Komplex-Anion vor, welches eine geringere Affinität besitzt als das zweiwertige $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$. Die Sorption von Uranspezies wird daher mit steigender Konzentration an Kohlensäurespezies besser werden.

Diese theoretischen Überlegungen werden durch experimentelle Ergebnisse bestätigt. Xxx zeigt Sorptionsisothermen bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen von Calcium. Bei einem Anstieg der Calciumkonzentration von 0 bis 100 mg/L sinkt die sorbierte Menge an Uran erkennbar.

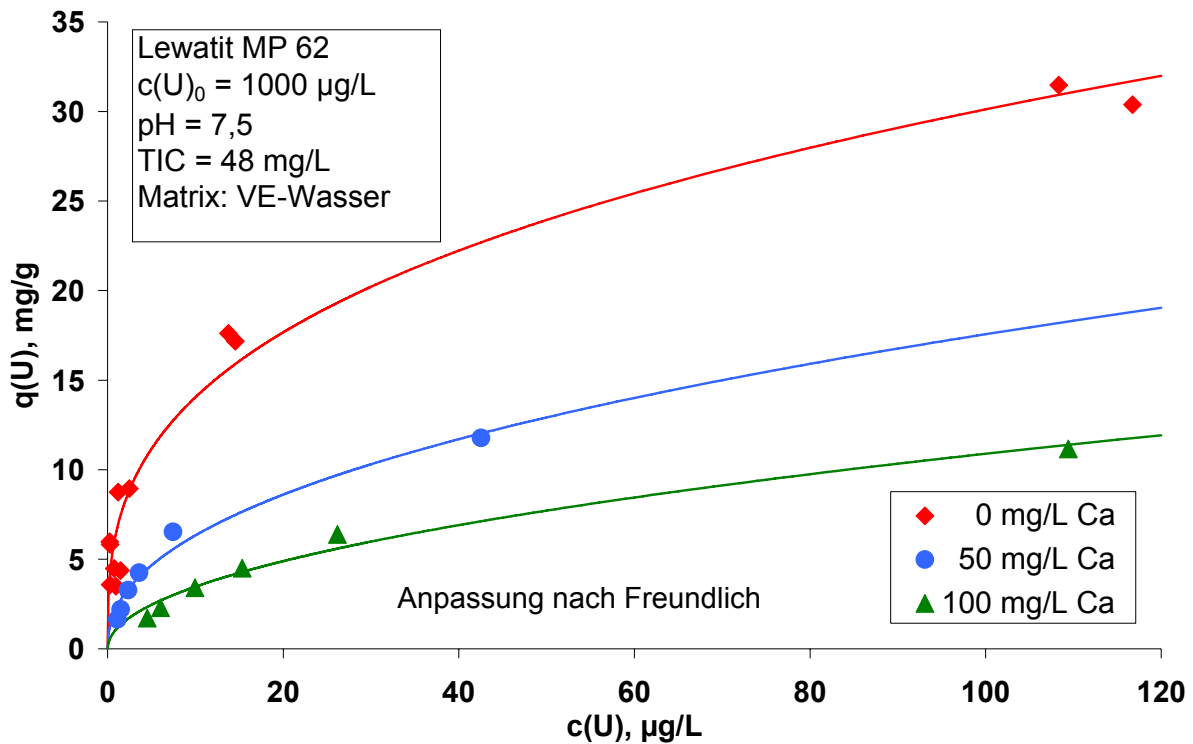


Abb. 70: Sorptionsisothermen von Uranspezies bei unterschiedlichen Calciumkonzentrationen

Die Calciumkonzentration wurde in diesem Experiment mit Calciumchlorid eingestellt, womit ebenfalls die Konzentration an Chlorid erhöht wird. Als einwertiges Ion besitzt Chlorid eine geringere Affinität zum Austauscherharz als die zwei- oder vierwertigen Urankomplexe. Dadurch kann es nicht für diese starke Verminderung der Uranaufnahme verantwortlich sein (bei der Diskussion der Regeneration der beladenen Austauscher (Abschnitt 9.6.2) wird das geringe Konkurrenzpotential von Chlorid gegenüber Uran experimentell nachgewiesen).

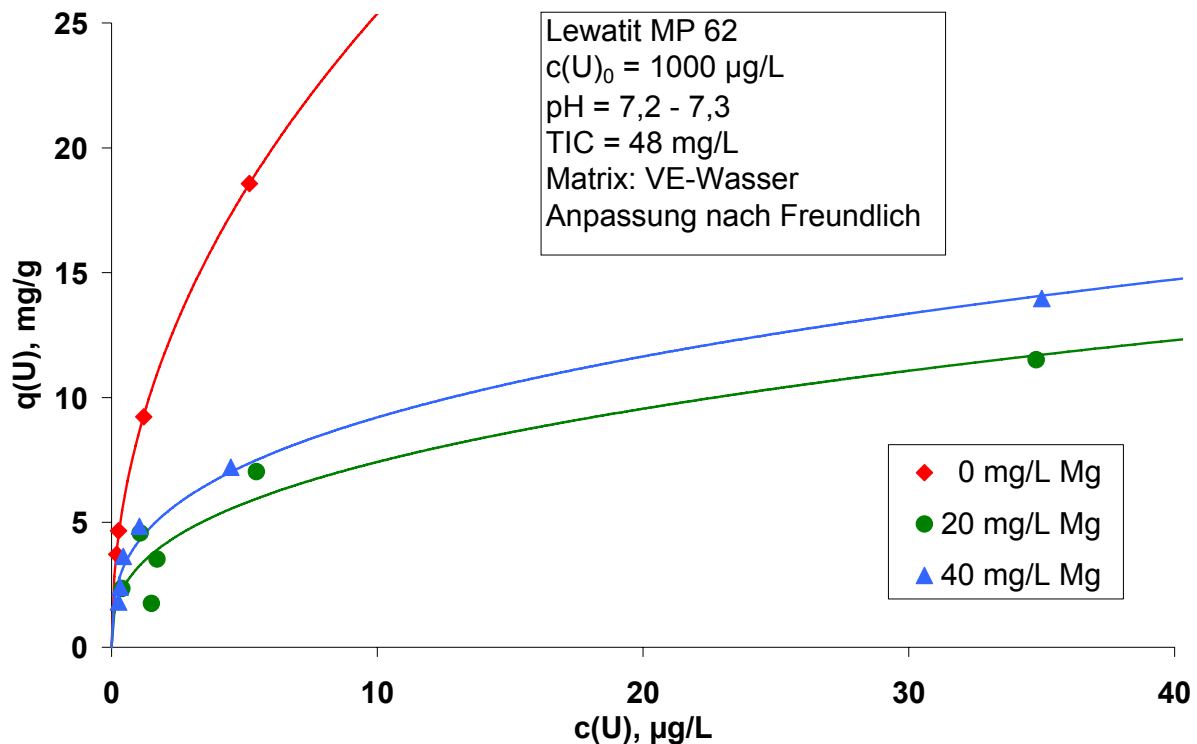


Abb. 71: Sorptionsisothermen von Uranspezies bei unterschiedlichen Magnesiumkonzentrationen

Der Einfluss steigender Magnesiumkonzentration ist in Abb. 71 dargestellt. Bei einem Anstieg der Magnesiumkonzentration von 0 auf 20 mg/L flacht die Sorptionsisotherme erkennbar ab. Bei einem weiteren Anstieg auf 40 mg/L ist dagegen eine Verbesserung zu erkennen, welche theoretisch nicht begründbar ist, aber mit der Messungengenauigkeit erklärt werden kann.

Der Einfluss anorganischer Kohlenstoffspezies ist für den Austauscher Lewatit MP 62 in Abb. 72 dargestellt. Bei einem pH-Wert von 7,3 verschlechtert sich die Sorption leicht, wenn sich der TIC von 48 auf 34 mg/L verringert. Ein weiteres Absinken des TIC auf 20 mg/L führt zu einem starken Abfall der Sorption. Dieser erst langsame und dann sehr starke Abfall der Sorption bei Abnahme der Kohlenstoffkonzentration liegt in der Uranspeziation begründet. Bei einer Verringerung des TIC von 48 auf 34 mg/L verändert sich die Uranspeziation kaum: Bei einem pH-Wert von 7,3 bleibt $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ die dominierende Spezies. Erst bei weiterem Absinken auf $\text{TIC} = 20 \text{ mg/L}$ spielt der Komplex $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ mit einem Anteil von ca. 40% eine entscheidende Rolle und verringert die Sorption der Uranspezies signifikant.

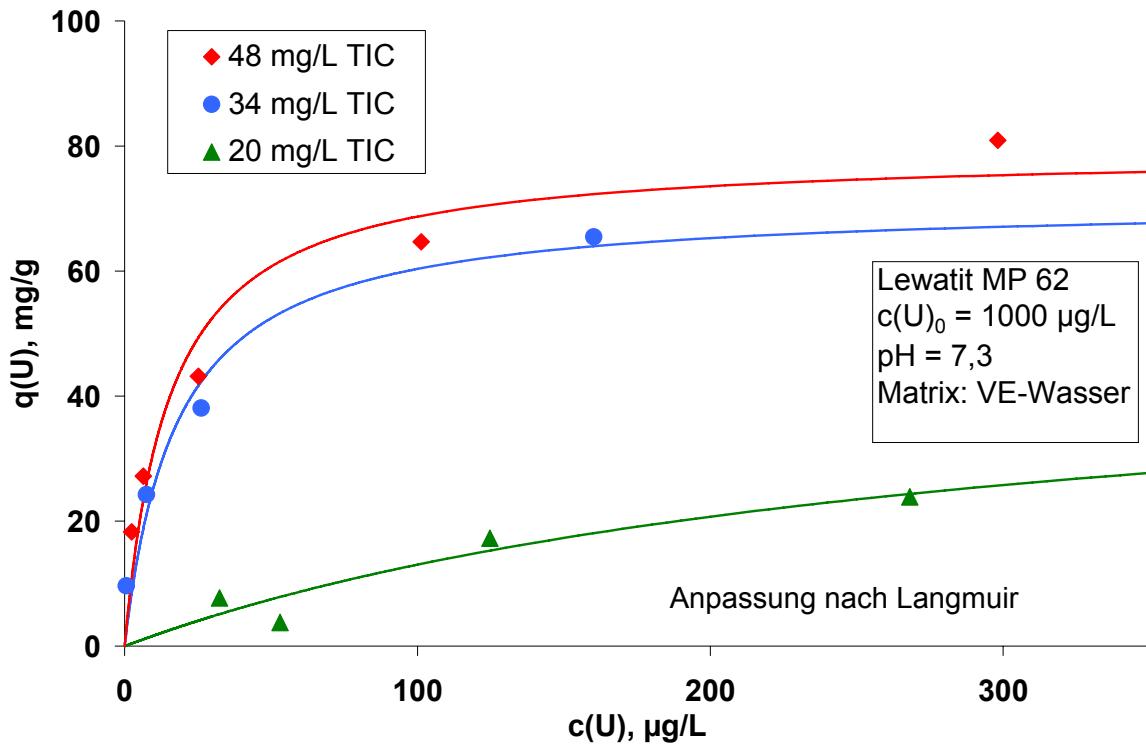


Abb. 72: Sorptionsisothermen von Uranspezies bei unterschiedlichen Carbonatkonzentrationen

9.3.4 Einfluss des pH-Wertes

Schwach basische Ionenaustauscher können Anionen nur an protonierte Stickstoffatome binden. Mit steigendem pH-Wert im neutralen pH-Bereich werden diese zunehmend deprotoniert, was zu einer Minderung der nutzbaren Austauscherkapazität führt. Je nach pK-Wert des Ionenaustauschers ist dies im neutralen Bereich mehr oder weniger stark der Fall.

Diese Minderung der Austauscherkapazität wurde experimentell zunächst am Beispiel der Verwendung von entsalztem Wasser demonstriert. Abb. 73 macht den negativen Einfluss des steigenden pH-Werts auf die Sorption deutlich: Die Sorptionsisothermen werden zunehmend flacher.

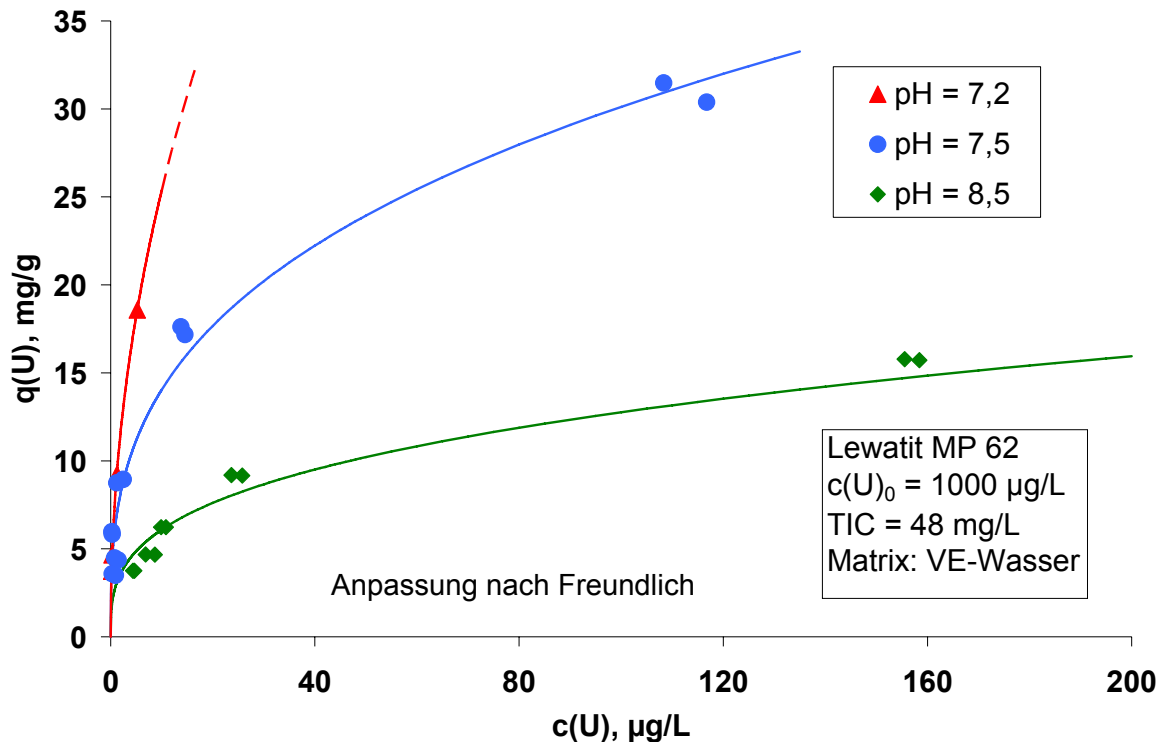


Abb. 73: pH-abhängige Sorptionsisothermen von Uranspezies in vollentsalztem Wasser

Die pH-Abhängigkeit der Sorption aus Uranlösungen wurde mit Hilfe von Leitungswasser untersucht, um eine dem Grundwasser vergleichbare Hintergrundzusammensetzung zu haben. Die ermittelten Sorptionsisothermen für die beiden Austauscher Amberlite IRA 67 und Lewatit MP 62 sind in Abb. 74 dargestellt. Bei dieser Wasserzusammensetzung zeigt der Acrylamid-Austauscher Amberlite IRA 67 ebenfalls eine wesentlich bessere Aufnahmefähigkeit als das Styrol-DVB-Copolymer Lewatit MP 62, was den Ergebnissen der Experimente mit vollentsalztem Wasser entspricht (Abb. 67). Wie erwartet, nimmt bei beiden Harzen die Sorptionsfähigkeit mit steigendem pH-Wert ab. Der Austauscher Lewatit MP 62 zeigt jedoch eine sehr viel stärker ausgeprägte pH-Abhängigkeit: bei einem Gleichgewichts-pH-Wert von 9,6 findet praktisch keine Sorption mehr statt. Die mit Hilfe der Modellvorstellung nach Langmuir ermittelten Gleichgewichtsparameter sind für beide Austauscher in Tab. 21 aufgelistet.

Berechnungen der Speziation der Hintergrundzusammensetzung des Leitungswassers am Forschungszentrum Karlsruhe ergaben, dass es ab pH-Werten von 7 zu Ausfällungen von Calciumcarbonat kommen kann. Bei einem pH-Wert von 8 sind lediglich noch 20% des vorhandenen Calciums gelöst. Bei entsprechenden Experimenten können sich diese Ausfällungen auf der Oberfläche der Austauscher absetzen und somit den Zugang zu den Poren behindern bzw. die Kapazität der Harze herabsetzen. Bei den gewonnenen Ergebnissen (Abb. 74 und Tab. 21) spielen vermutlich beide Phänomene eine Rolle, sowohl die Abnahme der Austauscherkapazität durch die Deprotonierung der Aminogruppen als auch die Blockierung der funktionellen Gruppen durch das ausgefällte Material.

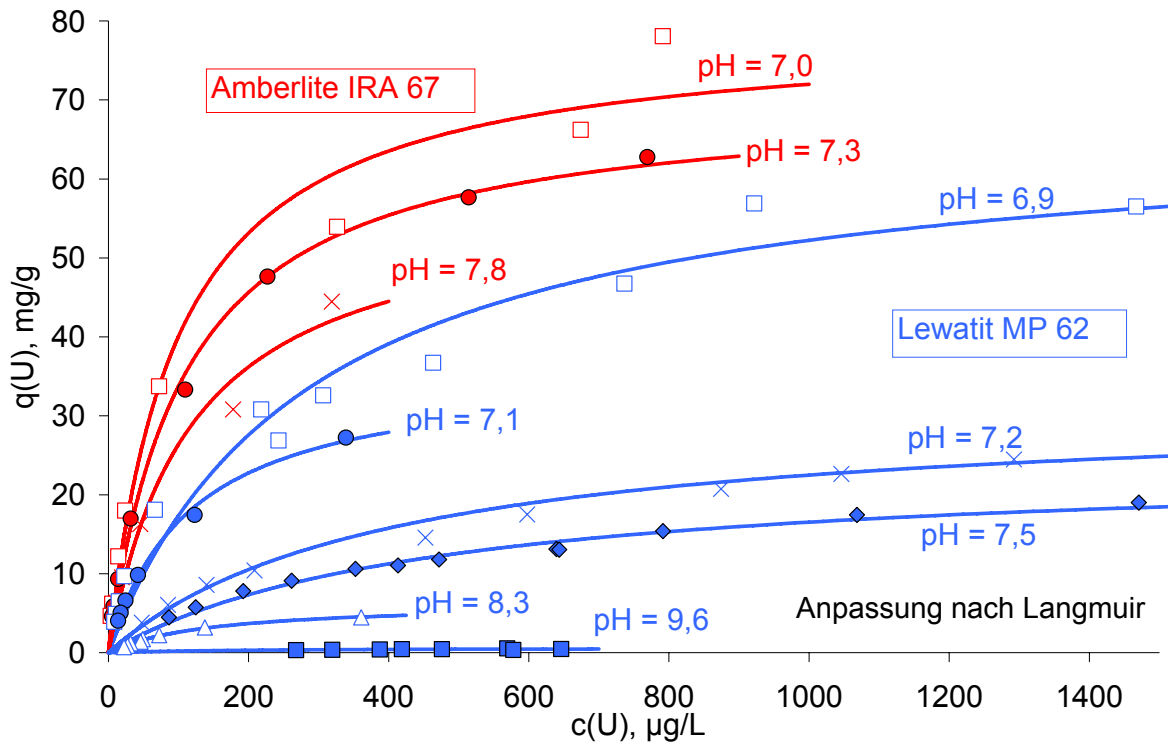


Abb. 74: pH-abhängige Sorptionsisothermen von Uranspezies in Leitungswasser, $c(U)_0 = 1000$ bzw. $2000 \mu\text{g/L}$

Tab. 21: Gleichgewichtsparameter der Uransorption an den Austauschern Amberlite IRA 67 und Lewatit MP 62 bei einer Anfangskonzentration an Uran von $1000 \mu\text{g/L}$

Austauscher	pH	q_{max} mg/g	K_L L/mg	$q_{\text{max}} K_L$ L/g
Amberlite IRA 67	7,0	79,0	10,28	812
	7,3	70,5	9,18	647
	7,8	57,7	8,41	485
Lewatit MP 62	6,9	67,3	3,47	233
	7,1	36,1	8,52	308
	7,2	31,4	2,52	79,2
	7,5	24,1	2,19	52,7
	7,6	15,8	2,88	45,5
	8,1	9,45	3,27	30,9
	8,3	6,33	6,97	44,1
	9,6	0,595	5,05	3,00

Die Gleichgewichtsparameter q_{max} und K_L werden für die Berechnung des Filterverhaltens benötigt (Kapitel 9.5). Um für die Berechnung Gleichgewichtsdaten bei allen pH-Werten zur Verfügung zu haben, wurden aus den experimentell ermittelten Daten geeignete Anpassungsfunktionen ermittelt.

In weiteren Experimenten wurden Gleichgewichtsparameter bei geringeren Anfangskonzentrationen an Uran bzw. aus realen Grundwässern ermittelt, um das Filterverhalten der Ionenaustauscher in realen Wasserwerken (TP III) zu modellieren. Die erhaltenen Daten sind in Tab. 22 aufgelistet.

Tab. 22: Gleichgewichtsparameter der Uransorption an den Austauschern Amberlite IRA 67 und Lewatit MP 62 bei einer Anfangskonzentration an Uran von 100 µg/L

Austauscher	pH	q_{\max} mg/g	K_L L/mg	$q_{\max} K_L$ L/g
Amberlite IRA 67	7,1	28,4	18,8	533
	7,3	27,0	8,83	238
	7,5	41,5	5,30	220
Lewatit MP 62	7,1	28,6	3,2	91,5
	7,4	25,9	2,7	70,0
	7,5	7,4	6,1	45,1

9.4 Sorptionskinetik

Für die Beschreibung und die Auswertung der Kinetik wurde das Modell der kombinierten Film- und homogenen Oberflächendiffusion verwendet (Sontheimer 1985). Hierin unterteilt sich der Gesamttransport in den externen Transport in der Flüssigkeit und in den internen Transport im Partikel. Jeder Teilschritt kann mathematisch mit einem Transportparameter beschrieben werden. Dies sind für den externen Transport der Stoffübergangskoeffizient k_L und für den internen Transport der Diffusionskoeffizient D_S . Durch zwei unterschiedliche Versuchsaufbauten wurden diese beiden Parameter ermittelt, welche im Kapitel 9.5 in die Berechnung des Filterverhaltens eingehen.

Zu Überprüfung der experimentell ermittelten Werte der Stoffübergangskoeffizienten wurden vergleichende Berechnungen nach den Korrelationen von Gnielinski und Wilson durchgeführt, die entsprechende theoretische Beschreibung erfolgte bereits in Kapitel 8.4.3.2.

9.4.1 Versuchsdurchführung

9.4.1.1 Transport in der flüssigen Phase

Der Stoffübergangskoeffizient in der Flüssigkeit K_L wurde mit Hilfe eines Kleinfilters ermittelt (Weber 1980), dessen Aufbau schematisch in Abb. 75 dargestellt ist. Hierbei wird ein kleines in Glasperlen gebettetes Ionenaustauscherbett (Durchmesser 2,5 cm, Höhe 0,6 – 0,8 cm) mit konstanter Geschwindigkeit durchströmt und die Urankonzentration am Austritt des Filterbettes gemessen. Aus Ionenaustauscher wurden gesiebte Fraktionen von 0,5 – 0,7 mm und von 0,7 – 0,9 mm verwendet. Als Lösung wurde mit Uran versetztes Leitungswasser verwendet. Filtergeschwindigkeiten wurden analog zu realen Filtersäulen gewählt und in einem Bereich zwischen 5 und 20 m/h variiert. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

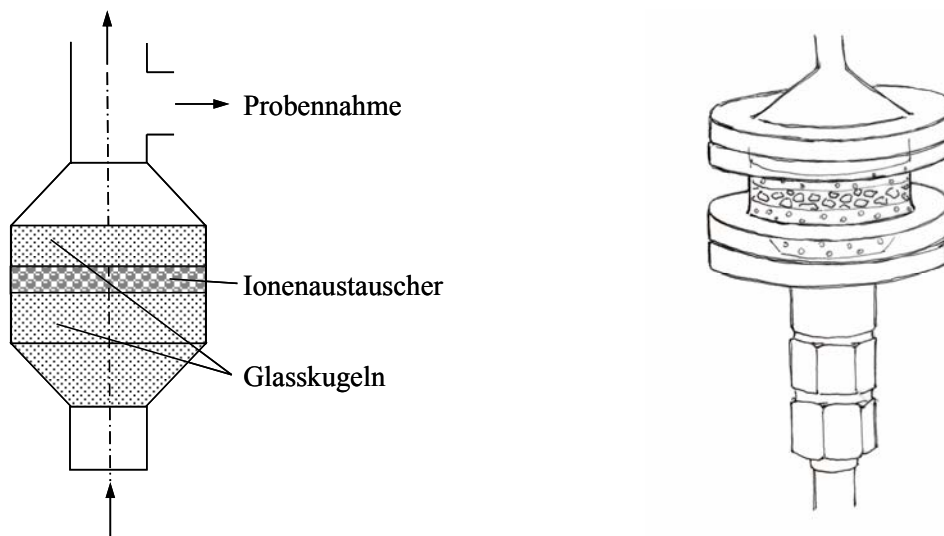


Abb. 75: Schematischer Aufbau eines Kleinfilters

Die Ablaufwerte dieses Kleinfilters bleiben so lange konstant wie die Konzentration an der Partikeloberfläche c^* sehr klein gegenüber der Konzentration in der Lösung c ist. Die sorbierte Menge hängt dann lediglich von der Geschwindigkeit des äußeren Stoffübergangs ab. In diesem Bereich kann der Stoffübergangskoeffizient mit folgender Gleichung bestimmt werden (Fettig 1984), (Sontheimer 1985):

$$k_L = -\frac{\dot{V}}{m \cdot a_s} \ln \frac{c}{c_0}$$

Hierin sind \dot{V} der Volumenstrom, m die Austauschermasse, c_0 ist die Zulaufkonzentration und a_s die spezifische äußere Austauscheroberfläche in g/m^2 , welche über die Kugelgeometrie mit $a_s = 6/(d_P \rho_P)$ berechnet wird.

9.4.1.2 Transport in der festen Phase

Der Diffusionskoeffizient im Partikel wurde mit einem Fliehkraftprüfer ermittelt (Kressman 1949). Hierbei wird eine definierte Menge einer gesiebte Austauscherfraktion (zwischen 0,2 und 0,4 g) in einen Siebkorb eingefüllt, welcher in einer uranhaltigen Lösung (Matrix: Leitungswasser) mit einer Frequenz von 150 U/min rotiert ($V_L = 2,5 \text{ L}$). Durch die dabei auftretende Zentrifugalkraft wird die Lösung aus dem Korb nach außen geschleudert und durch den hierdurch entstehenden Unterdruck neue Lösung von unten axial in den Korb befördert. Die durch die Zentrifugalkraft erzeugte Überströmgeschwindigkeit ist um den Faktor 5 bis 50 größer als in realen Filteranlagen (Ladendorf 1971) verglichen mit den Versuchsbedingungen in dieser Arbeit). Dadurch wird einerseits der Einfluss der Filmdiffusion herabgesetzt und andererseits erfahren die Ionenaustauscherpartikel somit eine sehr gleichmäßige Überströmung der Lösung. Da durch die starke Rührbewegung Kohlendioxid aus dem Wasser ausgasst und der pH-Wert dadurch sinkt, wird die Apparatur zusätzlich mit einer CO_2 -Eindüsung versehen, um den pH-Wert der Lösung konstant zu halten. Der komplette Aufbau befindet sich in einem temperierten Wasserbad, um die Temperatur in der uranhaltigen Lösung kon-

stant auf 20°C zu halten. Die Urankonzentration in der Lösung wird in Abhängigkeit der Zeit gemessen.

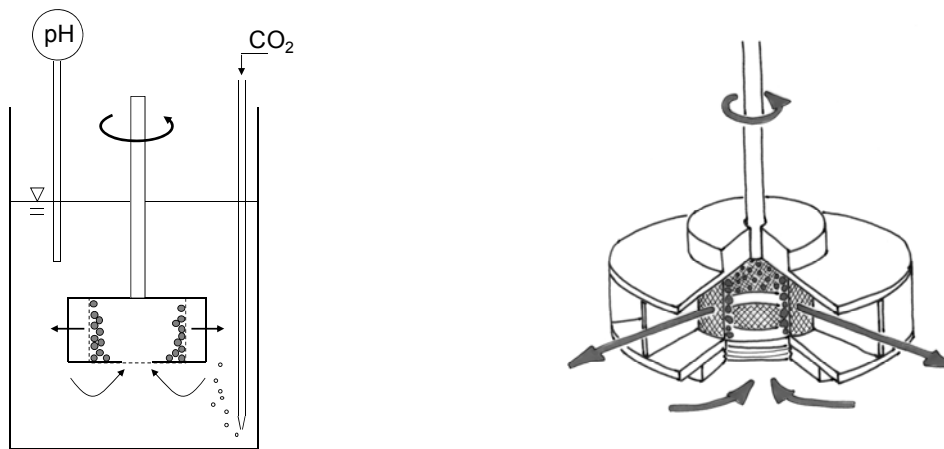


Abb. 76: Schematischer Aufbau eines Fliehkraftrührers

Die zeitliche Abnahme der Uran-Konzentration in der Lösung wird mit dem Modell der kombinierten Film- und homogenen Oberflächendiffusion ausgewertet (Sontheimer 1985). Hierbei wird der feststoffseitige Diffusionskoeffizient D_s so lange variiert, bis die Berechnung eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten ergibt. Der flüssigseitige Stoffübergangskoeffizient k_L für diese sehr schnellen hydrodynamischen Bedingungen, der ebenfalls in das Modell einfließt, wird durch die Steigung des Verlaufs der Urankonzentration zu Beginn des Experiments ermittelt. Zu diesem Zeitpunkt sind die Konzentrationen an der Partikeloberfläche c^* sehr gering und die Diffusion durch den Film kontrolliert den Gesamttransport. Durch diese Annahme lässt sich der Stoffübergangskoeffizient k_L durch folgende Gleichung bestimmen:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k_L \frac{m \cdot a_s}{V} t$$

Trägt man die experimentellen Daten in $\ln(c/c_0)$ über t auf, kann der Stoffübergangskoeffizient k_L durch die Steigung, die durch die ersten Messpunkte definiert wird, und mit Hilfe weiterer experimenteller Größen bestimmt werden: der Ionenaustauschermasse m , der spezifischen äußeren Oberfläche a_s und dem Flüssigkeitsvolumen V .

9.4.2 Versuchsergebnisse der kinetischen Untersuchungen

9.4.2.1 Stoffübergangskoeffizient in der flüssigen Phase k_L

Die Stoffübergangskoeffizienten konnten für verschiedene Filtergeschwindigkeiten in einem Experiment ermittelt werden. Nachdem bei hoher Geschwindigkeit mehrere Proben am Austritt des Filters genommen wurden, wurde der Durchfluss verringert und der Abfluss erneut beprobt. Das Ergebnis eines solchen Experiments für den Austauscher Amberlite IRA 67 ist in Abb. 77 dargestellt, in dem die normierte Ablaufkonzentration an Uran c/c_0 über der Zeit t aufgetragen ist. Die durchschnittliche normierte Urankonzentration dient hierbei zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten (siehe oben). Die so berechneten Werte sind ebenfalls in Abb. 77 aufgezeigt. Der pH-Wert am Filteraustritt lag bei diesem Experiment im Mittel bei

7,5; er variiert jedoch mit der Fließgeschwindigkeit. Bei höheren Geschwindigkeiten an der pH-Sonde zu Beginn des Versuchs betrug der pH-Wert 7,7; nach Verringerung der Geschwindigkeit auf 2 m/h (bezogen auf den freien Filterquerschnitt) sinkt der pH auf 7,4.

Steigt die Urkonzentration an der Partikeloberfläche c^* während des Experimentes an, so ist die Ablaufkonzentration über dem kleinen Filter nicht mehr konstant sondern steigt an. Bedingt durch die niedrige Eingangskonzentration von 1000 $\mu\text{g/L}$ bleibt die Konzentration am Kornrand über die gesamte Versuchsdauer von 17 min so gering, dass kein Ansteigen erkennbar ist.

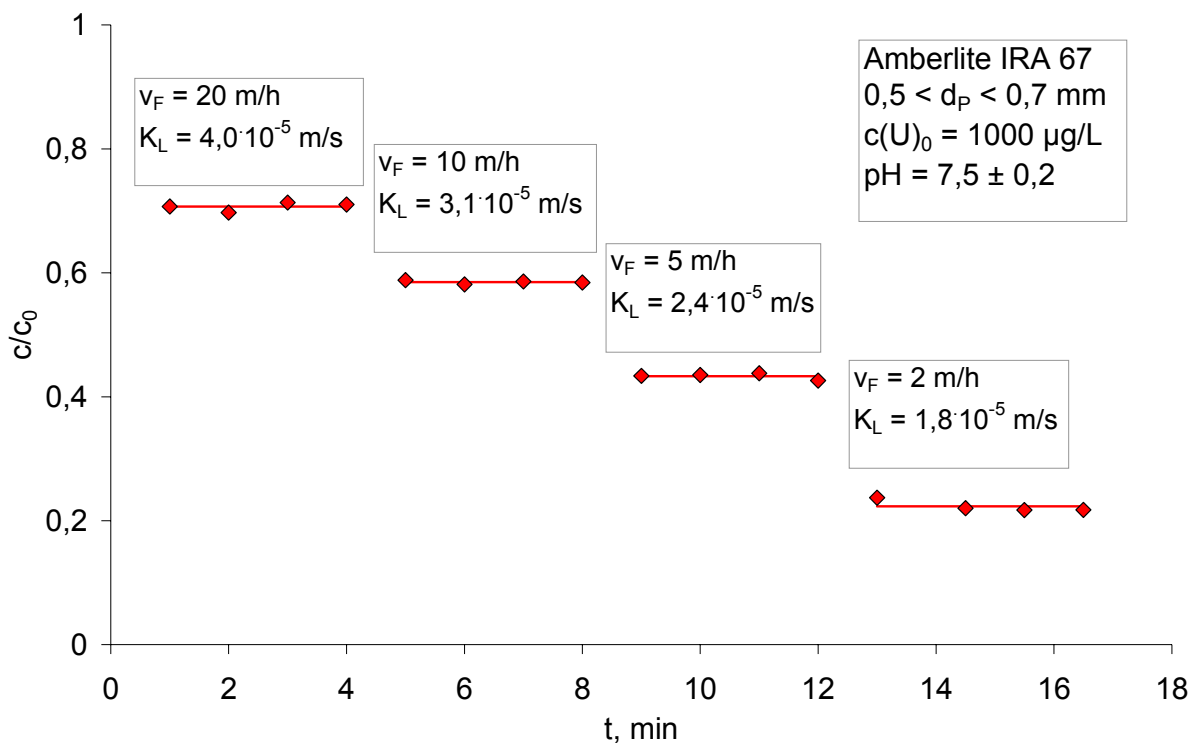


Abb. 77: Ablaufkonzentrationen bei einem Kleinfiltersversuch inklusive Stoffübergangskoeffizienten

In Abb. 78 sind die experimentell ermittelten Werte der Stoffübergangskoeffizienten der beiden Austauscher Amberlite IRA 67 und Lewatit MP 62 und die berechneten Werte in Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit dargestellt. Bei den gesiebten Austauscherfraktionen zwischen 0,5 und 0,7 mm und bei einem mittleren pH-Wert von 7,2 ist kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Ionenaustauschern bemerkbar. Dies erscheint sehr sinnvoll, da der Stoffübergangskoeffizient in der flüssigen Phase lediglich von den hydrodynamischen Bedingungen in der Flüssigkeit abhängt, nicht jedoch von den Abläufen im Partikelinneren. Die Werte aus dem Experiment liegen in derselben Größenordnung wie die berechneten Verläufe; wodurch sich ihre Plausibilität bestärkt.

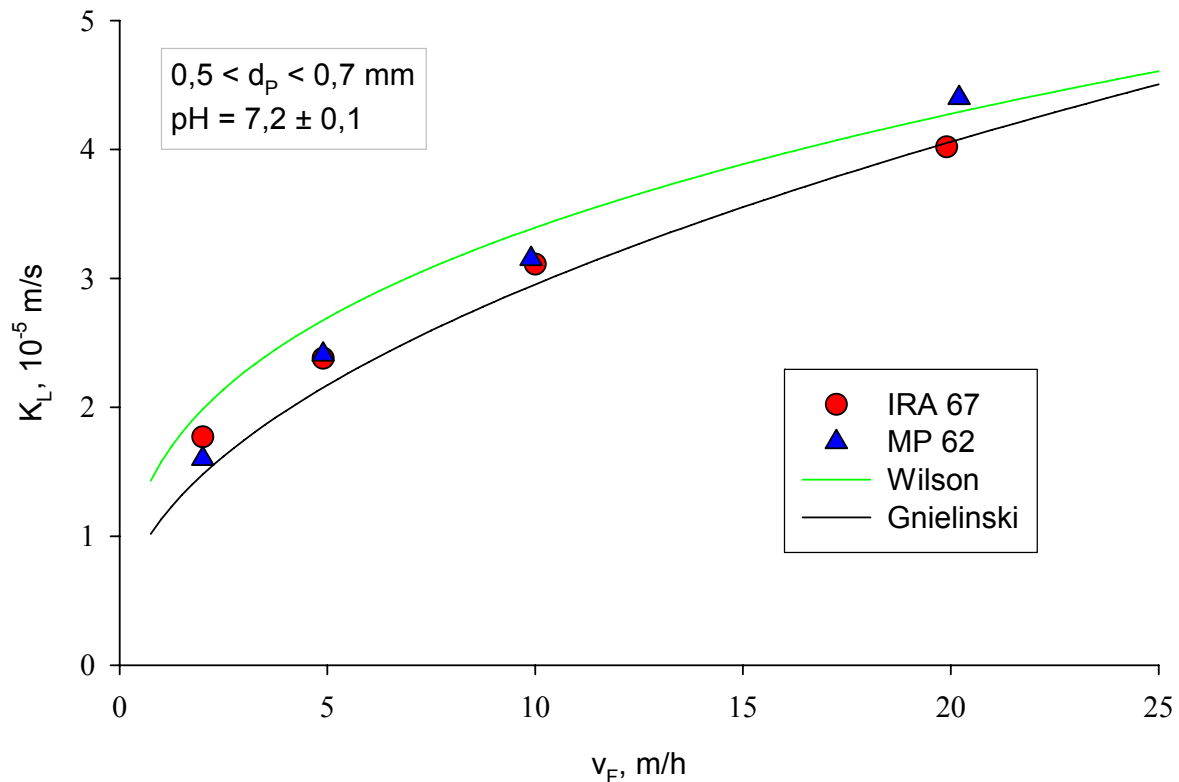


Abb. 78: Experimentell ermittelte und berechnete Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit von zwei unterschiedlichen Austauschern

Der Einfluss der Partikelgröße auf den Transport im Film ist in Abb. 79 gezeigt. Bei einer Vergrößerung des mittleren Partikeldurchmessers von 0,6 auf 0,8 mm sinkt der nach Wilson berechnete Stoffübergangskoeffizient deutlich (blaue und rote Linie). Die experimentell ermittelten Messpunkte folgen dieser Tendenz nicht; für Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 0,6 mm (blaue Quadrate) werden annähernd gleiche Stoffübergangskoeffizienten erhalten wie für Partikel mit einem Durchmesser von 0,8 mm (rote Kreise).

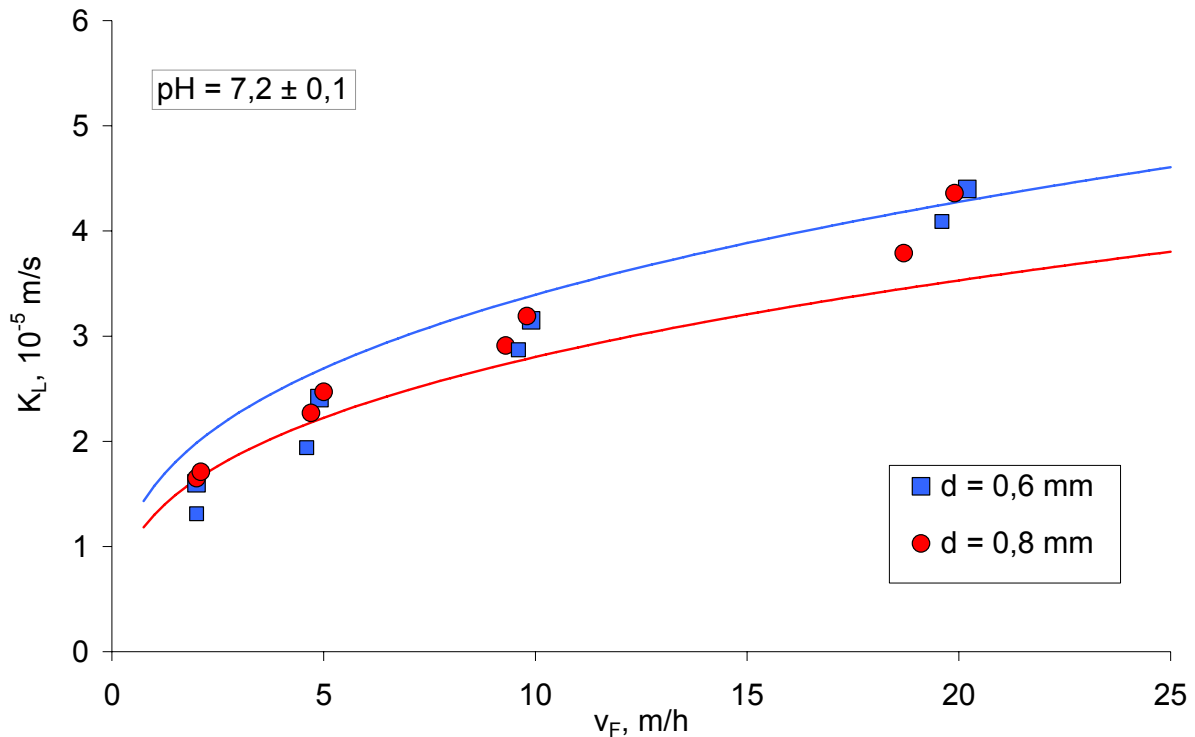


Abb. 79: Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Stoffübergangskoeffizienten; Austauscher: Amberlite IRA 67 und Lewatit MP 62, Berechnung nach Wilson

Im Gegensatz zu der Partikelgröße hat der pH-Wert der Lösung einen deutlichen Einfluss auf den Transport in der Flüssigkeit. In Abb. 80 sind die Stoffübergangskoeffizienten k_L in Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit für unterschiedliche pH-Werte dargestellt. Steigt der mittlere pH-Wert von 7,2 auf 7,5 ist ebenfalls eine deutliche Steigerung von k_L zu erkennen. Bei einer Filtergeschwindigkeit von 10 m/h beispielsweise erhöht sich der Stoffübergangskoeffizient von ca. 3 auf $4 \cdot 10^{-5}$ m/s, was einer Steigerung von 33% entspricht. Diese erhöhten Stoffübergangskoeffizienten werden durch die Korrelation von Wilson nicht mehr wiedergegeben. Grund hierfür ist die veränderte Speziation des Urans durch die Erhöhung des pH-Wertes. Uran liegt dann vermehrt als vierwertiger $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplex im calciumfreien Wasser bzw. vermehrt als zweiwertiger $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ -Komplex im calciumhaltigen Wasser vor und erhöht jeweils seine Ladungszahl (vergleiche Abb. 1 und Abb. 2). Dies wirkt sich beschleunigend auf den Transport in der flüssigen Phase aus.

Die experimentellen Werte in Abb. 80 bei einem pH-Wert von 7,5 wurden mit dem Austauscher Amberlite IRA 67 durchgeführt, die Experimente bei pH = 7,2 hingegen mit dem Harz Lewatit MP 62. Wie oben aber bereits demonstriert wurde, hat die Art des Austauschers keinen Einfluss auf die Diffusion im Film (siehe Abb. 78).

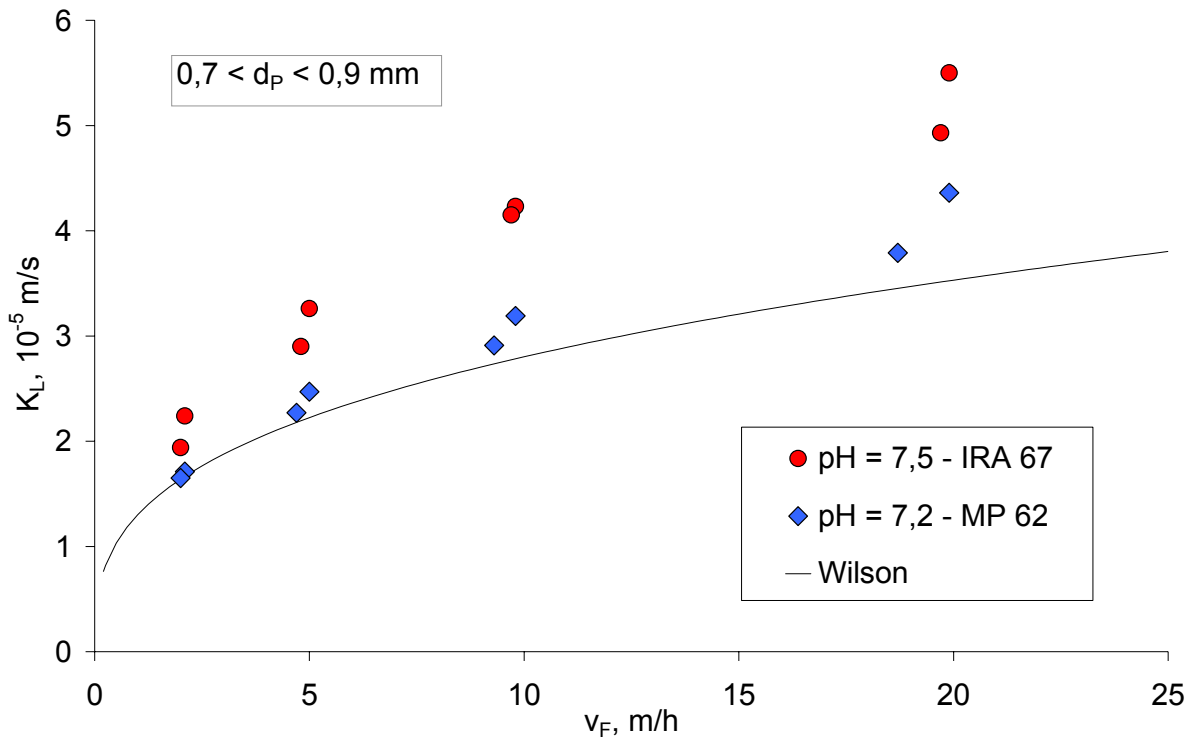


Abb. 80: Experimentell ermittelte Stoffübergangskoeffizienten bei unterschiedlichen pH-Werten

9.4.2.2 Diffusionskoeffizient in der festen Phase D_s

In Abb. 81 sind die gemessenen und berechneten zeitlichen Verläufe der Uran-Konzentration und der pH-Wert während eines Fliehkraftfrüher-Experiments mit dem Austauscher Lewatit MP 62 dargestellt. Der gemessene pH-Wert variiert zwischen 7,2 und 7,35; die Anstiege werden durch rührbedingtes Ausgasen von CO_2 hervorgerufen, die Absenkung wurde durch Eingasen von CO_2 in die Lösung erreicht. Die Berechnungen der Uran-Konzentrationen wurden mit extrapolierten Werten der Gleichgewichtskonstanten bei einem pH-Wert von 7,3 durchgeführt, die aus Tab. 21 entnommen wurden ($q_{\max} = 120 \mu\text{g/L}$, $K_L = 4,295 \text{ L/mg}$). Der ebenfalls in die Berechnung eingehende Stoffübergangskoeffizient bei diesen hydrodynamischen Bedingungen wurde durch die Anfangssteigung der Auftragung von c/c_0 über t der Messwerte zu $1,67 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ bestimmt. Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und dem Modell liefert die Berechnung mit einem Diffusionskoeffizient von $D_s = 2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. Das Modell der kombinierten Film- und Oberflächendiffusion ist demnach gut geeignet, die Kinetik der Sorption der Uranspezies an schwach basische Austauscher zu beschreiben.

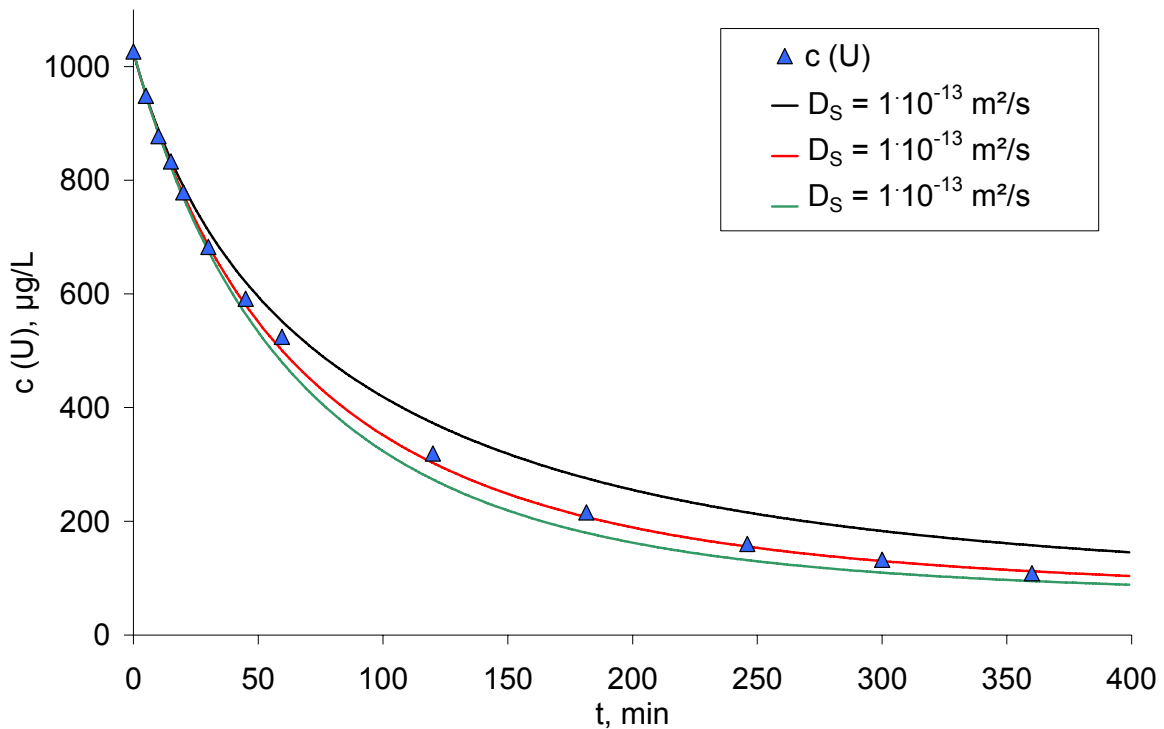


Abb. 81: Experimentell ermittelte Stoffübergangskoeffizienten bei unterschiedlichen pH-Werten

Alle ermittelten Werte für den Diffusionskoeffizienten im Austauscher sind für die beiden untersuchten Austauscher und für die unterschiedlich ausgesiebten Größenfraktionen in Tab. 23 aufgelistet. Das Austauscherharz Amberlite IRA 67 zeigt einen schnelleren internen Transport; der Diffusionskoeffizient liegt um eine Größenordnung über dem des Austauschers Lewatit MP 62. Dieser Unterschied liegt an dem geringen Anteil quarternärer, stark basischer Ammoniumgruppen des Austauschers Amberlite IRA 67. Diese beschleunigen den Austausch deutlich.

Bei den unterschiedlichen Fraktionen mit Partikeldurchmesser von 0,5 bis 0,7 mm und von 0,7 bis 0,9 mm wurden nahezu identische Diffusionskoeffizienten ermittelt. Dies untermauert die Werte der Diffusionskoeffizienten, da die Größe der Partikel in diesem Größenbereich keinen Einfluss auf die intrapartikuläre Diffusion hat.

Tab. 23: Ermittelte Diffusionskoeffizienten im Partikel

Fraktion	$D_S, \text{m}^2/\text{s}$	
	$0,5 < d_p < 0,7 \text{ mm}$	$0,7 < d_p < 0,9 \text{ mm}$
Amberlite IRA 67	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-12}$
Lewatit MP 62	$2 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-13}$

9.5 Sorptionsdynamik im Kleinfilter

Bei der Untersuchung der Sorptionsdynamik wurde die Laufzeit der Ionenaustauschfilter experimentell untersucht und mit berechneten Verläufen verglichen, um die Vorhersage der Modellierung zu überprüfen. Modelliert wurde das Filterverhalten nach dem Ansatz der kombinierten Film- und Oberflächendiffusion (Sontheimer 1985). Eingangsdaten für diese Berechnung sind die in den vorherigen Kapiteln bestimmten Gleichgewichts- und kinetischen Parameter.

9.5.1 Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen zur Filterdynamik wurden in Laborfiltern von 2 cm Durchmesser und mit einem Volumen von 25 mL bei einem Volumenstrom von 20 Bettvolumen/h (BV/h) durchgeführt. Als Rohwasser wurde mit Uran versetztes Leitungswasser verwendet, das aus einem Vorlagentank mit einem Fassungsvermögen von 55 L zunächst in einen Zwischenbehälter gepumpt wurde und von da aus mit einer Präzisionspumpe durch die Filtersäule (siehe Abb. 82). Die zuviel in den Zwischenbehälter gepumpte Lösung wurde über einen Überlauf in den Vorlagenbehälter zurückgeführt. Diese Zirkulation der Lösung führte zu einem Ausgasen von Kohlendioxid aus der Rohlösung und zu einem Anstieg des pH-Wertes. Um dies zu unterbinden, wurde in dem Vorlagentank periodisch wiederkehrend CO_2 eingegast. Neue Rohlösungen nach Erschöpfen des Behälterinhalts wurden in einem gereinigten Vorlagentank angesetzt, um die Bildung von Algen zu unterbinden.

Am Filteraustritt wurde der pH-Wert kontinuierlich gemessen, ferner wurden mittels eines automatischen Probennehmers in vorgegebenen Zeitabständen Proben genommen, um die Urankonzentration im Ablauf zu messen

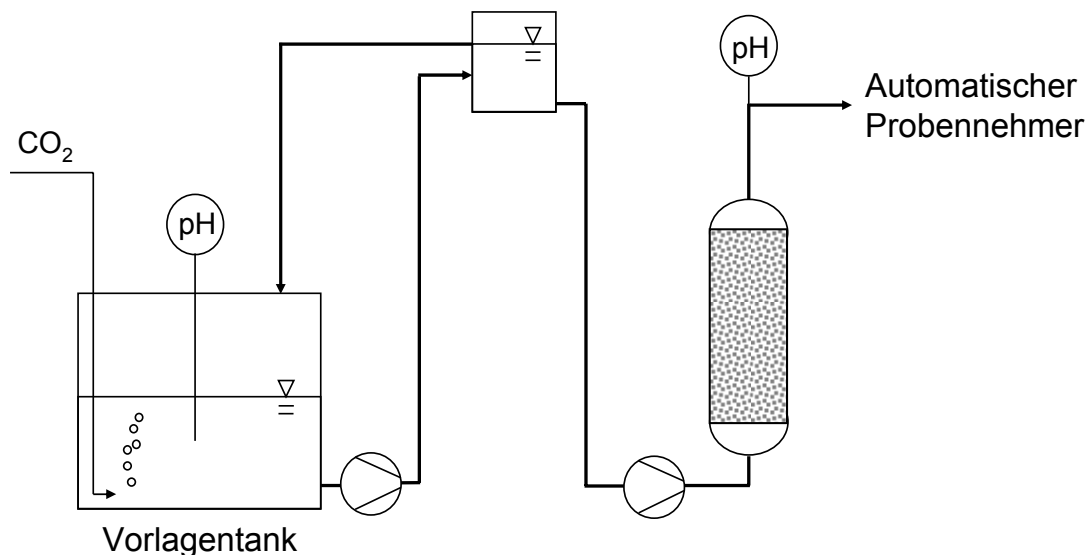


Abb. 82: Schematischer Aufbau der Filteranlage im Labormaßstab

9.5.2 Versuchsergebnisse

Abb. 83 zeigt das Durchbruchverhalten des Austauschers Amberlite IRA 67. Aufgetragen sind die experimentell ermittelten Urankonzentrationen am Filterausgang und die berechneten Konzentrationen nach den Modellen des stöchiometrischen Durchbruchs und der kombinierten Film- und Oberflächendiffusion in Abhängigkeit der durchgesetzten Flüssigkeitsmenge. Zusätzlich ist der Verlauf des pH-Werts der behandelten Lösung abgebildet. Die experimentell bestimmten Konzentrationswerte verdeutlichen, dass bis zu einem Durchsatz von 30.000 BV nahezu kein Uran im Filterausfluss zu finden ist. Danach steigen die Urankonzentrationen an. Nach 42.000 BV erreicht die Urankonzentration einen Wert von 600 $\mu\text{g/L}$ und liegt somit leicht oberhalb der halben Zulaufkonzentration. Dieser Durchsatz entspricht gerade dem stöchiometrischen Durchbruch, der mit Gleichgewichtskonstanten bei einem pH-Wert von 7,3 ermittelt wurde. Die in Batch-Versuchen ermittelten Daten für das Gleichgewicht der Sorption von Uranspezies an diesen schwach basischen Austauscher ermöglichen somit eine sehr gute Beschreibung der Sorptionsvorgänge in einer Filterschüttung. Auch die Modellierung der kombinierten Film- und Oberflächendiffusion liefert Konzentrationswerte, die sehr exakt mit dem Beginn des Durchbruchs bis zu einem Durchsatz von 40.000 BV übereinstimmen. Nach einem Durchsatz von ca. 43.000 BV steigt der pH-Wert für kurze Zeit auf einen Wert von 7,7 an. Hierdurch sinkt der Protonierungsgrad der funktionellen Aminogruppen des Austauschers und bereits sorbierte Uranmoleküle werden von dem Harz in die Lösung abgegeben. Der Filterablauf enthält eine Urankonzentration von 1300 $\mu\text{g/L}$, was deutlich oberhalb der Eingangskonzentration liegt. Nachdem der pH-Wert im weiteren Versuchsverlauf wieder gesunken ist, sind wieder mehr funktionelle Gruppen protoniert und die Kapazität des Austauschers steigt. Dadurch kann in die Schüttung eintretendes Uran von dem Harz aufgenommen werden und die Konzentration am Ausgang des Filters sinkt. Nach ca. 63.000 BV steigt der pH über 8 und aus demselben Grund der pH-abhängigen Protonierung steigt die Urankonzentration über 4000 $\mu\text{g/L}$ an (oberhalb des dargestellten Ordinatenbereichs). Dieser zweite Teil des Durchbruchs, der durch versuchsbedingte pH-Schwankungen stark oszilliert, kann mit dem Modell der kombinierten Film- und Oberflächendiffusion nicht vorhergesagt werden. Reales Grundwasser besitzt jedoch einen sehr konstanten pH-Wert, wodurch ein solches Durchbruchverhalten dort nicht beobachtet werden kann. Bei der Auslegung der Laufzeiten von einzelnen Filtern reicht es zudem aus, den Durchbruch bis zum Überschreiten des Grenzwertes richtig vorherzusagen.

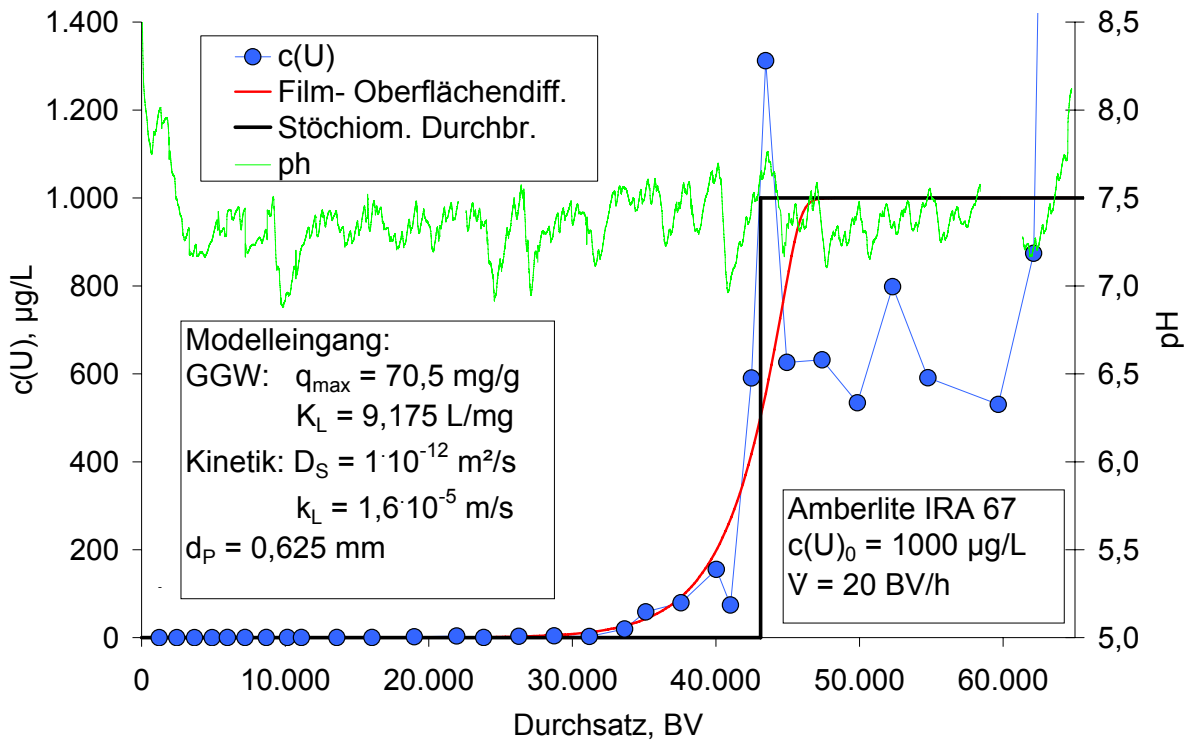


Abb. 83: Experimentell ermittelte und berechnete Durchbruchkurve

Für das Experiment aus Abb. 83 ist in Abb. 84 zusätzlich die mittlere Beladung¹ des Austauschers dargestellt. Bis zum deutlichen Anstieg der Ablaufkonzentration bei 42.000 BV erreicht die mittlere Beladung einen Wert von 60 mg/g; wird die gesamte Versuchsdauer betrachtet, steigt die Beladung auf 69 mg/g. Dies deckt sich wiederum sehr gut mit dem Ergebnis der Gleichgewichtsuntersuchung dieses Austauschers, die eine Beladung von 64 mg/g ergab, die bei einer Konzentration von 1000 $\mu\text{g/L}$ erreicht werden sollte (Extrapolation von Abb. 74).

Bei vergleichbaren Randbedingungen erreichte (Phillips 2008) mit dem stark basischen Austauscher Dowex 21K eine Beladung von 50 mg/g. Der schwach basische Austauscher Amberlite IRA 67 zeigt hier eine höhere Kapazität bezüglich Uran.

¹ Die mittlere Beladung wurde durch Integration der Differenz aus Eingangs- und Ausgangsmenge an Uran berechnet.

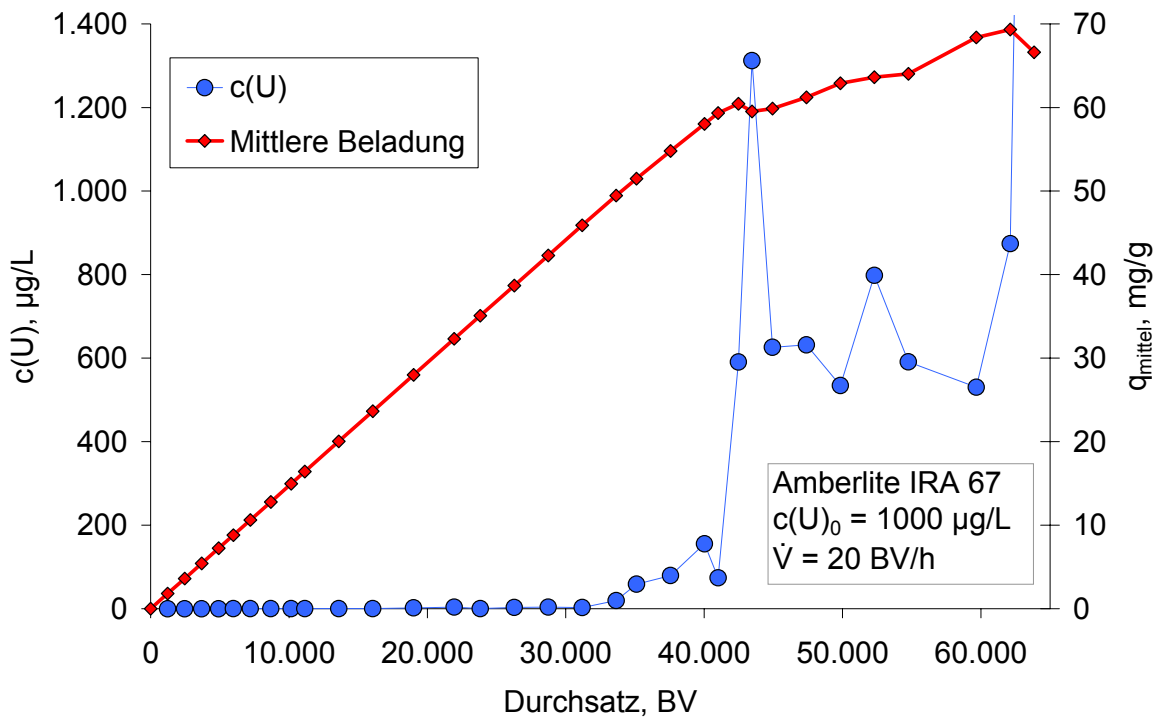


Abb. 84: Beladungsverlauf während eines Filterexperimentes

In Abb. 85 sind Ergebnisse eines weiteren Filterexperimentes dargestellt, das unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurde wie das in Abb. 83 gezeigte. Dieser Versuch wurde jedoch zu einer anderen Jahreszeit durchgeführt, in der sich der Sonnenstand derart verhielt, dass die Austauscherschüttung einige Stunden pro Tag direkt von der Sonne bestrahlt wurde. Hierdurch bildeten sich am Filterein- und Ausgang grüne Algen. Bei diesem Experiment kann eine weitaus längere Laufzeit beobachtet werden. Die Urankonzentration übersteigt 200 µg/L das erste Mal zwischen 52.000 und 56.000 BV. Im Referenzexperiment ohne Algenbildung ist dies bereits nach 42.000 BV zu sehen. Die berechneten Urankonzentrationen in Abb. 85 zeigen dementsprechend ein früheres Ansteigen. Dieser signifikante Unterschied kann mit der Affinität und Aufnahmefähigkeit diverser Algen gegenüber Uran erklärt werden, die seit einiger Zeit in der Literatur beschrieben wird (Yang 1999), (Parsons 2006), (Nancha-raiah 2006), (Haferburg 2007).

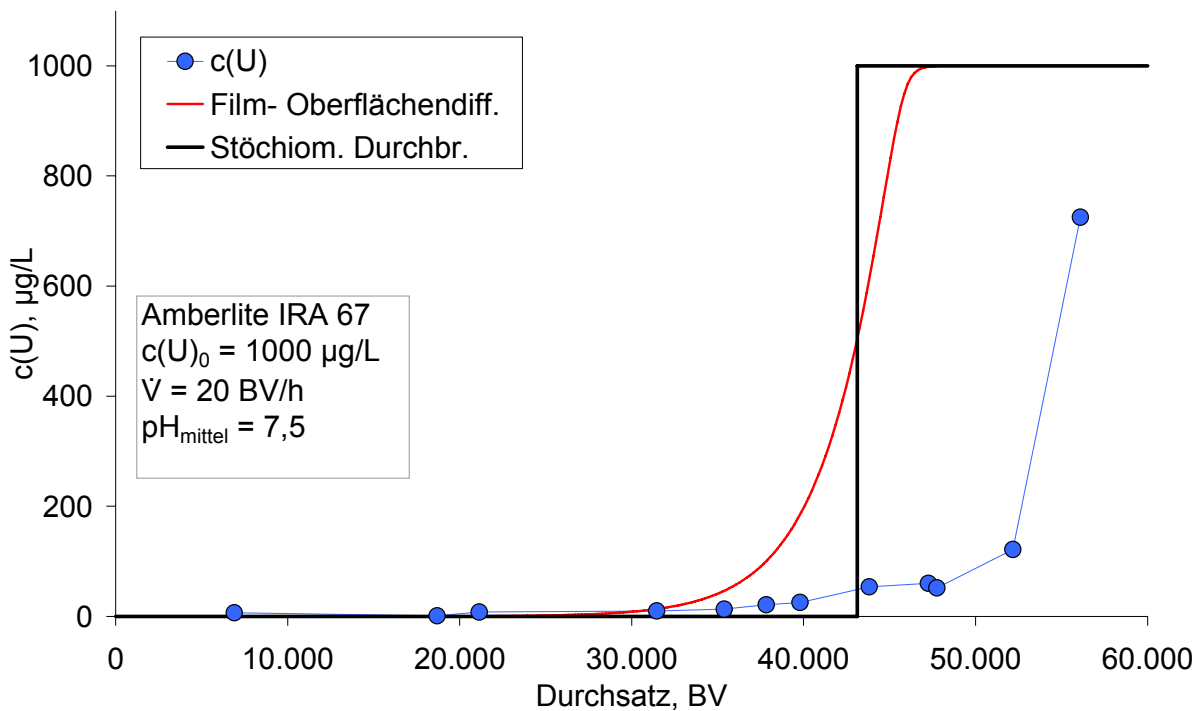


Abb. 85: Beladungsverlauf während eines Filterexperimentes

Das Durchbruchverhalten des Austauschers Lewatit MP 62 ist in Abb. 85 dargestellt. Wiederum sind der pH-Wert (blaue Linie), die experimentell ermittelten (grüne Punkte) und berechneten Urankonzentrationen (rote und schwarze Linien) über dem Durchsatz aufgetragen. Bis zu 7.500 BV wird das Uran fast vollständig aus der Lösung entfernt. Danach ist ein leichter und kontinuierlicher Anstieg zu erkennen, der durch einzelne, extrem hohe Urankonzentrationen unterbrochen wird. Diese Konzentrationsspitzen korrelieren mit dem gemessenen pH-Wert. Bereits nach 9.000 BV wird bei $\text{pH} = 7,7$ eine Konzentration von $130 \mu\text{g/L}$ erreicht, nach 11.500 BV steigt sie sogar auf $750 \mu\text{g/L}$. Weitere Anstiege des pH-Werts und damit verbundene Konzentrationsanstiege finden nach 15.000, 17.000, 18.000 und 21.000 BV statt. Die letzten beiden Anstiege erreichen bei pH-Werte über 7,8 sogar Konzentrationen über $4000 \mu\text{g/L}$. Neben den hohen pH-Werten ist der Filter zu diesen Zeitpunkten schon stark beladen und es kann dadurch mehr Uran abgegeben werden, wenn es von den funktionellen Gruppen nicht mehr fixiert wird.

Im Vergleich zu dem Austauscher Amberlite IRA 67 zeigt dieses Harz eine sehr viel geringere Kapazität gegenüber Uran. Eine Urankonzentration im Ablauf von $40 \mu\text{g/L}$ wird hier schon nach 8000 BV erreicht. Bei dem Acrylamid-Harz IRA 67 wird viermal so viel Lösung (35.000 BV) aufbereitet, bis diese Konzentration erreicht wird.

Die Modellierung spiegelt die Versuchsdaten hier nur sehr beschränkt wider. Im Filterablauf ist Uran früher nachzuweisen, als es das Modell der kombinierten Film- und Oberflächendiffusion vorhersagt. Dies geschieht wahrscheinlich durch Kanalbildung in der Schüttung bzw. durch eine erhöhte Randgängigkeit.

Berechnet man auch hier aus den Konzentrationen am Filteraustritt die mittlere Beladung des Austauschers, so erreicht diese nach 18.000 BV ihren maximalen Wert von 24 mg(U)/g .

Die verwendeten Gleichgewichtsdaten liefern einen leicht niedrigeren Wert von 23 mg/g und bestätigen somit die Gleichgewichtsdaten.

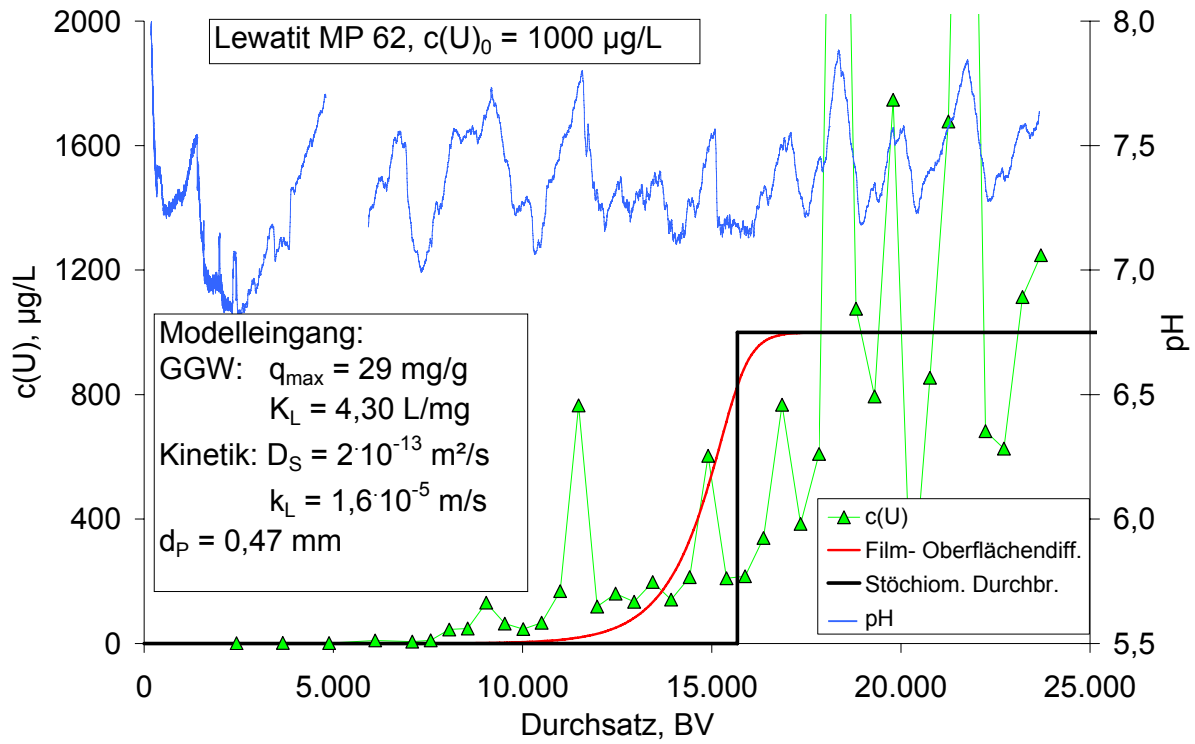


Abb. 86: Experimentell ermittelte und berechnete Durchbruchskurve

9.5.3 Folgerungen für technische Anlagen

Die Ergebnisse der Filterversuche im Labormaßstab können nicht direkt auf reale Anlagen übertragen werden. Durch die unterschiedliche Größe und Geometrie der Filtersäulen und durch die ungleichen Urkonzentrationen können beim „Scale-Up“ auf technische Anlagen unterschiedliche Mechanismen zur Wirkung kommen. Um dies zu überprüfen, wurden für beide Fälle, die Laboranlage mit hoher Urkonzentration und eine technische Anlage mit geringer Urkonzentration, die dimensionslosen Kennzahlen DIFFUSIONSMODUL, mod. STANTON-Zahl und BIOT-Zahl berechnet. Treten hierbei unterschiedliche Werte auf, deutet dies auf unterschiedliche kinetische Bedingungen in den Filtern hin.

Für die Berechnungen wurde von einer technischen Anlage ausgegangen, die mit einem Filterradius von 28,2 cm eine Querschnittsfläche von $\frac{1}{4}$ m² erreicht¹. Die Ergebnisse sind in Tab. 24 aufgelistet. Bei einer realen Filteranlage, die mit dem gleichen spezifischen Durchsatz betrieben wird wie die Laboranlage (typischer Wert: 20 BV/h), wird auf Grund der unterschiedlichen Geometrie eine erhöhte Filtergeschwindigkeit v_F auftreten. In dem berechneten

¹ Prinzipiell empfiehlt es sich kleine Filterquerschnitte zu verwenden. Bei konstantem Durchsatz erhöht sich dadurch die Filtergeschwindigkeit, der Stoffübergangskoeffizient in der Flüssigkeit und die Filterlaufzeit (siehe Kapitel 5.4.2)

Fall ist sie zwölfmal so hoch (20 m/h verglichen mit 1,7 m/h), wodurch auch der Stoffübergangskoeffizient k_L und die BIOT-Zahl steigen. Durch die reine Vergrößerung des Filters wird dadurch das Filterverhalten verbessert: Der Durchbruch findet später statt und verläuft dann steiler. Bei gleichzeitiger Reduzierung der Urankonzentration c_0 sinkt auch das Verhältnis c_0/q_0 . (Dies kann man sich mit Hilfe einer günstigen Sorptionsisotherme verdeutlichen: Sinkt die Konzentration, bewegt man sich in einen Bereich der Isotherme, in dem sie steiler verläuft. Hier stehen zu kleinen Konzentrationen große Beladungen im Gleichgewicht und der Quotient c_0/q_0 sinkt.) Da dieses Verhältnis ebenfalls in die Berechnung der BIOT-Zahl einfließt und dem Anstieg durch die Veränderung der Geometrie entgegenwirkt, bleibt sie nahezu konstant (0,08 bzw. 0,07). In realen Filtersäulen wird die Filmdiffusion also ebenfalls geschwindigkeitsbestimmend sein.

Die modifizierte STANTON-Zahl St^* steigt auf Grund des erhöhten Stoffübergangskoeffizienten k_L von 6 auf 17 auf den 2,9-fachen Wert an. Dadurch erhöht sich der Anteil an Uran, der durch Filmdiffusion an die Ionenaustauscherpartikel transportiert wird im Vergleich zu der Menge, die durch das Durchströmen des Filters mit dem Wasserfluss transportiert wird. Dadurch ist die Sorption von Uran kinetisch weniger gehemmt. Das Durchbruchverhalten nähert sich mehr dem stöchiometrischen Durchbruch an und der Anstieg der Urankonzentration beginnt später.

Das DIFFUSIONSMODUL Ed erhöht sich wegen des gesunkenen Verhältnisses c_0/q_0 um das 2,6-fache von 86 auf 226. Analog zur STANTON-Zahl vergleicht es den Anteil an Uran, der durch Korndiffusion ins Partikel diffundiert, mit dem Anteil, der durch Konvektion durch den Filter transportiert wird. Durch seinen Anstieg wird ebenfalls mehr Uran sorbiert als aus der Filterschüttung transportiert und der Durchbruch nähert sich ebenfalls dem stöchiometrischen Verhalten an. Auch hier kommt es zu einem späteren Anstieg der Urankonzentration am Filterausgang.

Tab. 24: Vergleich zwischen experimentellen und realen Bedingungen

		Labor-Maßstab	Technische Anlage
<i>Geometrie</i>			
Filterradius	r_F	1 cm	28,2 cm
Filterhöhe	h_F	8,5 cm	1 m
<i>Austauscher</i>			
Austauscherdichte	ρ_{IA}	1060 g/L	1060 g/L
Masse	m	18 g	169 kg
Zwischenkornvolumen	ε	0,36	0,36
Partikeldurchmesser	d_P	0,6 mm	0,6 mm
<i>Kinetik</i>			
Diffusionskoeff. Feststoff	D_S	$1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
Stoffübergangskoeff. Flüssigkeit	k_L	$1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$	$4,5 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$
<i>Lösung</i>			
Anfangskonzentration	c_0	1000 $\mu\text{g/L}$	60 $\mu\text{g/L}$
GG-Beladung zu c_0	q_0	267 $\mu\text{mol/g}$	42 $\mu\text{mol/g}$
<i>Filterbeschreibung</i>			
Volumenstrom	\dot{V}	20 BV/h	20 BV/h
Filtergeschwindigkeit	v_F	1,7 m/h	20 m/h
Stöchiometrischer Durchsatz	V_{ST}	43.000 BV	113.000 BV
Stöchiometrische Zeit	t_{ST}	90 d	235 d
Eff. Aufenthaltszeit	τ	65 s	65 s
Kapazitätsfaktor	C_F	120.000	313.000
DIFFUSIONSMODUL	Ed	86	226
mod. STANTON-Zahl	St^*	6	17
BIOT-Zahl	Bi	0,07	0,08

9.6 Regeneration und Wiederbeladung

9.6.1 Gleichgewichtslage der Regeneration

Bei der Untersuchung der Regeneration wurde zunächst überprüft, wie viel Uran mit Hilfe verschiedener Regenerationsmittel maximal vom Austauscher eluiert werden kann, ohne dass kinetische Hemmungen auftreten, was sie im Filterbetrieb üblicherweise tun. Hierzu wurden je 1 g Austauscher mit 200 mL Natronlauge (1 mol/L) bzw. Schwefelsäure (0,5 mol/L) versetzt. Im Batch-Versuch kann bei dem Austauscher Amberlite IRA 67 mit NaOH lediglich 16% des auf dem Austauscher befindlichen Urans eluiert werden. In Kontakt mit

H_2SO_4 werden 89% des sorbierten Urans in die Lösung abgegeben. Bei dem Harz Lewatit MP 62 zeigt sich ein unterschiedliches Bild. Hier entfernt Natronlauge 76% des Urans, Schwefelsäure dagegen nur 59%. Abb. 87 zeigt die eluierten Mengen an Uran für die jeweils einstufige Regeneration. (Die Dosierung von $200 \text{ mL}_{\text{REG-Mittel}}/\text{g}_{\text{IA}}$ entspricht ca. dem 75-fachen Angebot an Protonen bzw. Hydroxid-Ionen im Verhältnis zur Anzahl der funktionellen Gruppen auf dem Austauscher).

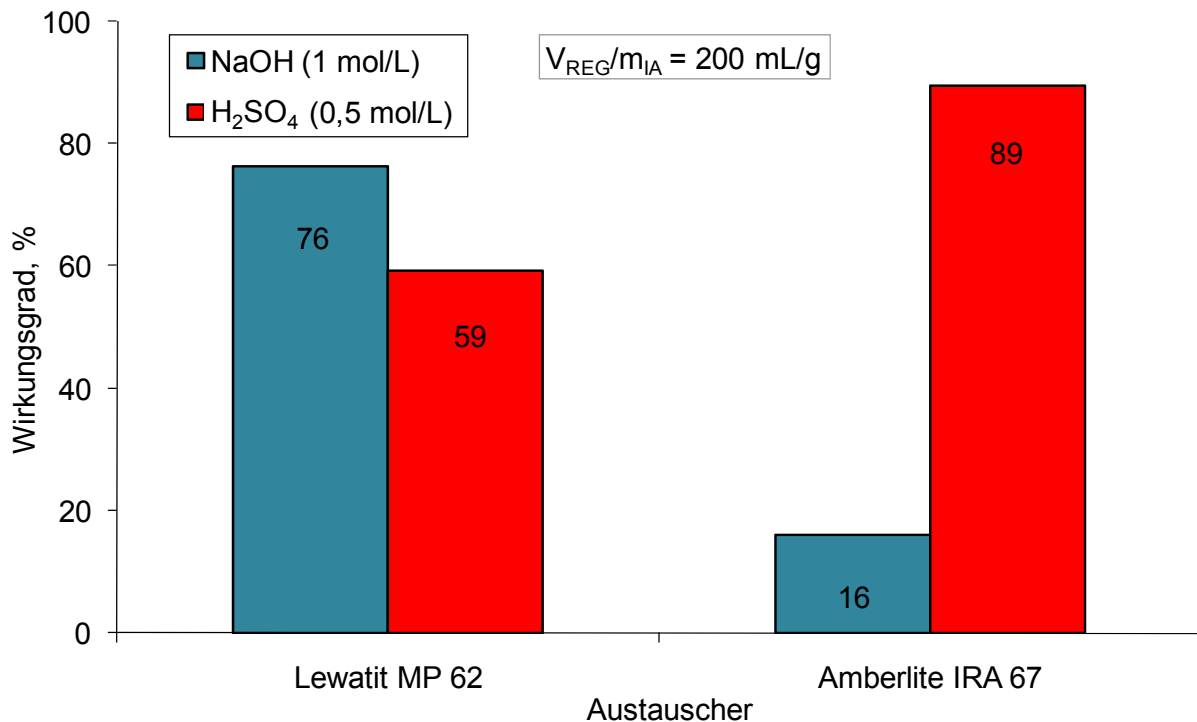


Abb. 87: Regenerierter Anteil des Urans bei unterschiedlichen Regenerationsmitteln

Bei der Steigerung des pH-Wertes durch Natronlauge treten zwei gegenläufige Mechanismen auf: Zum einen werden die funktionellen Austauscherguppen deprotoniert und der Austauscher verliert an Kapazität und gibt gebundene Anionen ab. Zum anderen ändert sich die Speziation des Urans zum vierwertigen $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplex, der sehr viel stärker sorbiert wird. Bei den zwei untersuchten Austauschern kommen diese beiden Mechanismen in sehr unterschiedlichem Ausmaß zur Geltung: Das Acrylamid-Harz Amberlite IRA 67 bindet die vierfach negativ geladenen Urankomplexe so stark, dass die Aminogruppen nur zu einem geringen Teil deprotoniert werden und der größte Teil des Urans bleibt auf dem Austauscher. Bei dem Styrol-Copolymer Lewatit MP 62 werden dagegen die meisten funktionellen Gruppen deprotoniert und 76% des Urans wird eluiert.

Bei der Senkung des pH-Werts durch Schwefelsäure verändert sich die Speziation des Urans und es liegt als UO_2^{2+} -Kation vor. Dieses wird nicht mehr an den Anionenaustauscher gebunden und Uran wird abgegeben. Dieser Mechanismus ist bei den beiden Austauschern wiederum unterschiedlich ausgeprägt: Bei Amberlite IRA 67 desorbiert hierbei deutlich mehr Uran (89%) im Vergleich zu 59% bei Lewatit MP 62.

Zusätzlich wurde eine zweistufige Regeneration mit den gleichen Regenerationsmitteln untersucht, die nacheinander mit dem Austauscher in Kontakt gebracht wurden. Das Ergebnis ist in Abb. 88 dargestellt. Beide Austauscher wurden in der einen Serie zunächst mit NaOH und anschließend mit H₂SO₄ regeneriert (Balken Nr. 1 und 3), in der zweiten mit umgekehrter Reihenfolge der Regenerationsmittel (Nr. 2 und 4). In allen Fällen wurde eine praktisch vollständige Rückgewinnung des Urans erreicht: In Summe der beiden Schritte wurde für Amberlite IRA 67 jeweils eine Effizienz von 100% erreicht, der Austauscher Lewatit MP 62 lässt sich zu 92% bzw. vollständig bezüglich Uran regenerieren.

Im periodischen Arbeitsspiel von Beladung und Regeneration müssen die Austauscher vor der nächsten Beladung mit Uran mit Natronlauge wieder in die freie Basenform überführt werden. Deshalb ist bei dieser Art von Regeneration in der Reihenfolge Schwefelsäure-Natronlauge besser geeignet, da der Austauscher danach sofort in der richtigen Form vorliegt.

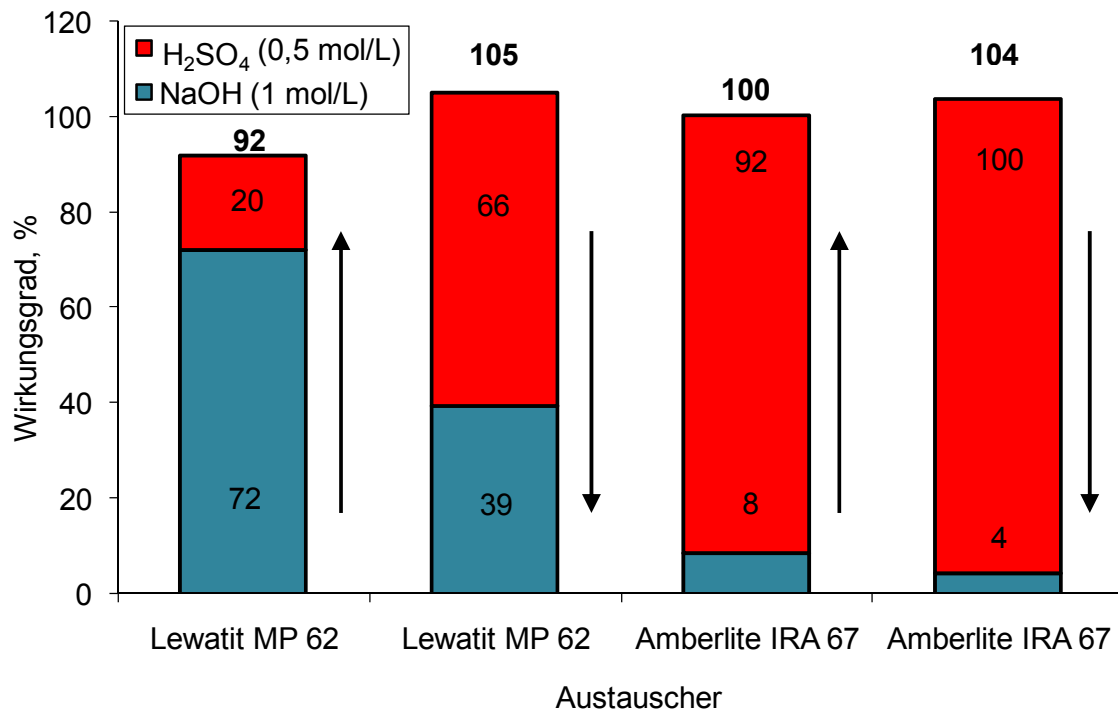


Abb. 88: Wirkungsgrade der Uranrückgewinnung bei der zweistufigen Regeneration, $V_{\text{REG-Mittel}} / m_{\text{IA}} = 200 \text{ mL/g}$ pro Regenerationsschritt

Die experimentellen Ergebnisse sind schwer reproduzierbar und Parallelexperimente zeigen unterschiedliche Ergebnisse. Die erste in Abb. 88 gezeigte Regenerationsstufe sollte an sich mit den Ergebnissen in Abb. 87 übereinstimmen. Tendenziell ist dies der Fall, jedoch sind z.B. Unterschiede von 16 auf 8% bzw. von 89 auf 100% für das Acrylamid-Harz IRA 67 zu erkennen. Zudem sind experimentell erhaltene Wirkungsgrade oberhalb 100% physikalisch unmöglich. Diese beiden Ungenauigkeiten deuten auf eine Schwankung der ursprünglichen Uranbeladung der untersuchten Austauscherproben hin.

Bei der Regeneration wird neben Uran auch NOM abgegeben. In beiden Schritten der zweistufigen Regeneration wurden bei dem Austauscher Amberlite IRA 67 eine Menge an NOM

eluiert, die einer Austauscherbeladung von 51-52 mg/g DOC entspricht. Bei dem Austauscher Lewatit MP 62 betrug dieser Wert 43 mg/g, was vor allem daher rührt, dass dieser Austauscher auf Grund seiner geringeren Uran-Kapazität weniger lang im Einsatz war. Die Reihenfolge der Regeneration spielt für die Freisetzung der organischen Stoffe keine Rolle; es wurden jeweils Werte in gleicher Größenordnung ermittelt.

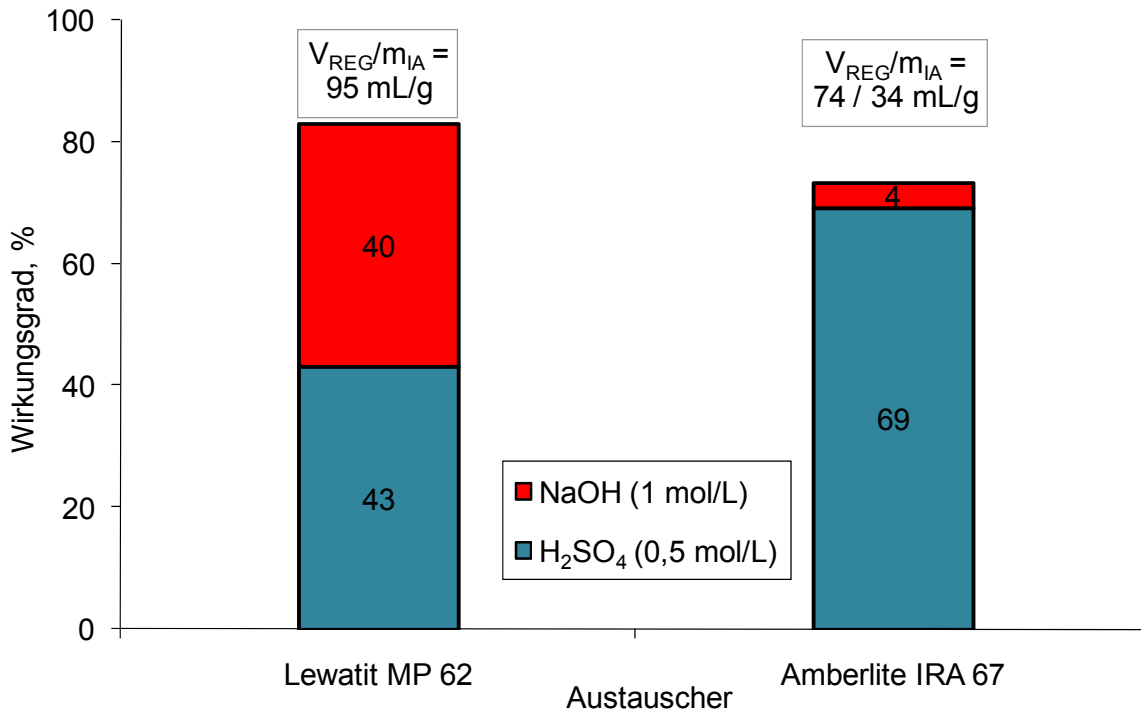


Abb. 89: Regenerationsleistung bei gesenktem Volumen des Regenerationsmittels

In weiteren Versuchen wurde der Wirkungsgrad der Regeneration bei verringertem Volumen der Regenerationsmittel bestimmt. Bei diesen Versuchen wurde zuerst mit Schwefelsäure und anschließend mit Natronlauge regeneriert. Bei einer Halbierung der spezifischen Menge an Regenerationsmittel von 200 auf 95 mL/g ist bei dem Austauscher Lewatit MP 62 eine deutliche Reduzierung der Gesamteffizienz auf 83% zu erkennen (Abb. 89). Der wesentliche Teil dieses Unterschiedes ist in der ersten Stufe, der Regeneration mit Schwefelsäure, auszumachen. Hier sinkt der Wirkungsgrad von 66 auf 43%, die zweite Stufe erbringt gleiche Regenerationsmengen. Die Menge der vom Austauscher abgegebenen NOM verringert sich ebenfalls von 43 auf 35 mg_{DOC}/g_{IA}.

Bei dem Austauscher Amberlite IRA 67 ist bei einer Reduzierung des spezifischen Regenerationsvolumens auf 74 mL/g im ersten Schritt mit Schwefelsäure und auf 34 mL_{NaOH}/g in der zweiten Stufe eine erhebliche Abnahme der regenerierten Uranmenge zu sehen, die Effizienz sinkt auf 73%. Wiederum verschlechtert sich insbesondere die Wirkung der Schwefelsäure. Die Ausbeute sinkt von 100 auf 69%, obwohl bei diesem Verhältnis von Säure zu Austauscher immer noch der 20-fache Überschuss an Protonen gegenüber der Anzahl der funktionellen Gruppen des Austauschers vorliegt. Die Menge freigesetzter organischer Substanzen vermindert sich von 51 auf 43 mg_{DOC}/g_{IA}. Damit verbleibt NOM nach der Regeneration auf dem Austauscher. Dies kann auch durch optische Untersuchung des Austauschers belegt werden. In Abb. 90 sind Photographien des Austauschers im frischen, im beladenen

und im regenerierten Zustand abgebildet. Das frische Harz weißlich durchschimmernd, während des Filterbetriebs färben sich die einzelnen Filterschichten nach und nach tief schwarz, was auf organische Substanzen zurückzuführen ist. Nach der 73%igen Regeneration ist lediglich eine Farbaufhellung zu erkennen: Der Austauscher besitzt eine bräunliche Färbung, der anfängliche farblose Zustand wird nicht wieder erreicht. Die organischen Verbindungen werden offensichtlich nicht vollständig entfernt.

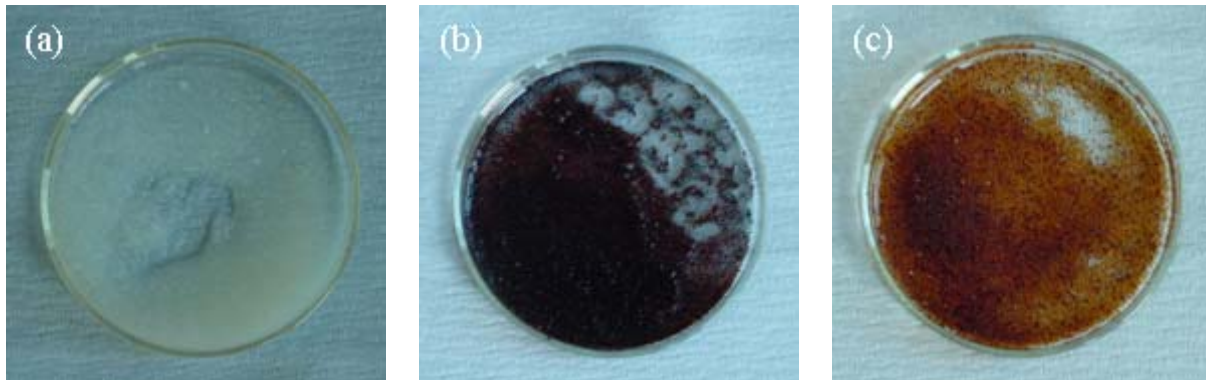


Abb. 90: Fotografien des Austauscher Amberlite IRA 67 im (a) frischen, (b) beladenen und (c) im zu 73% regenerierten Zustand

9.6.2 Regeneration im Filterbetrieb

Wird ein Ionenaustauscher im periodischen Arbeitsspiel von Beladung und Regeneration betrieben, findet die Regeneration im Filterbetrieb statt. Hierbei spielen kinetische Einflüsse eine Rolle und es muss sich nicht unbedingt ein Gleichgewicht einstellen, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt. Das Resultat der Regeneration einer Austauscherschüttung des Austauschers Amberlite IRA 67, der zuvor im Filterbetrieb mit Uran beladen wurde (vergleich Abb. 83), ist in Abb. 91 gezeigt. Die Regeneration mit NaOH (1 mol/L) fand im Gleichstrom von unten nach oben statt. Wegen des geringen Filtervolumens von 25 mL konnte der Durchfluss aus technischen Gründen nicht unter 8 BV/h realisiert werden. Aufgetragen sind die gemessenen Konzentrationen an Uran, weitere Anionen (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-), des DOC sowie der pH-Wert des Regenerats über dem Durchsatz des Regenerationsmittels. Die weitaus größte Menge an Uran und den weiteren anorganischen Komponenten wird innerhalb von 3 BV regeneriert. Hierbei findet eine sehr starke Aufkonzentrierung des Urans auf über 2 g/L statt. Während der Regeneration werden ebenfalls große Menge an Sulfat und DOC abgegeben. Chlorid wird nur geringfügig freigesetzt, Nitrat lediglich marginal. Hierdurch wird deutlich, dass während der Beladung kein Nitrat und kaum Chlorid von dem Austauscher sorbiert werden. Gegenüber Uran ist somit lediglich das zweiwertige Sulfat ein Konkurrent um die Sorptionsplätze auf dem Austauscher.

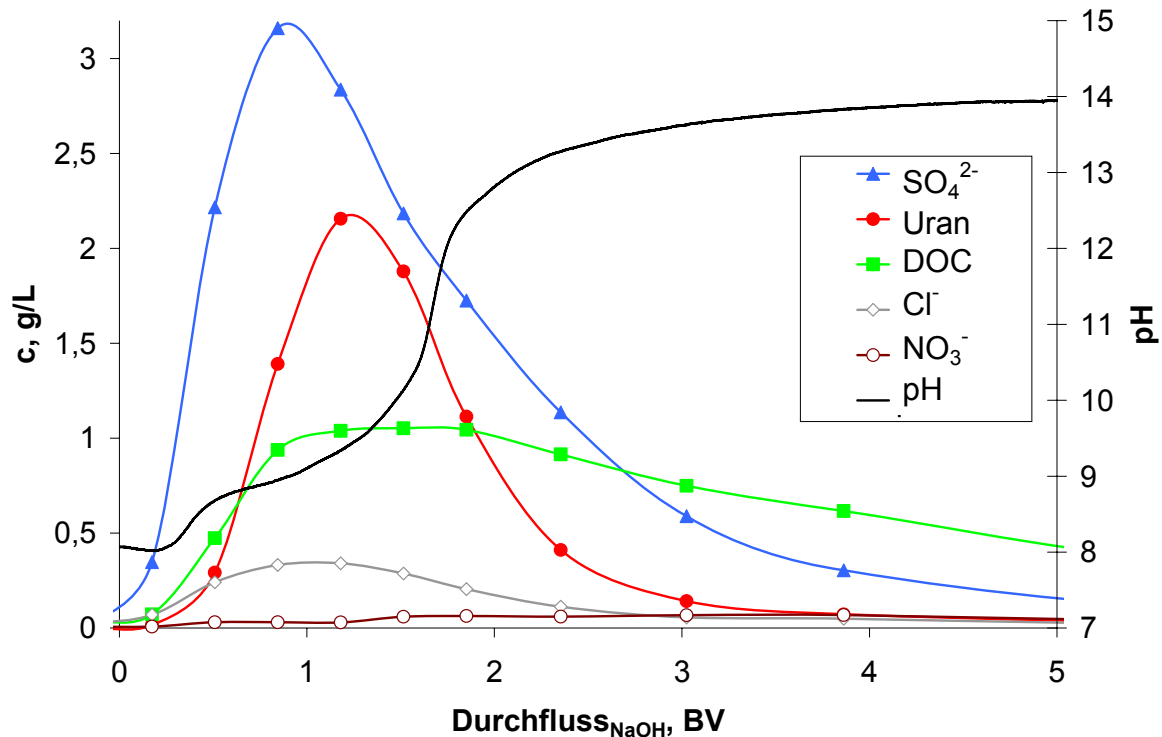


Abb. 91: Konzentrationsverläufe bei der Regeneration im Filter, $\dot{V}_{\text{NaOH}} = 8 \text{ BV/h}$

Bilanziert man die sorbierten und regenerierten Mengen an Uran, so ergibt sich, dass insgesamt nur ca. 10% der auf dem Filter befindlichen Uranmenge eluiert wurde. Der größte Teil des Urans verbleibt somit auf dem Filter.

Zwischen 0,5 und 1,5 BV steigt der pH-Wert nur leicht an, da hier die meisten Hydroxidionen zur Umwandlung der funktionellen Gruppen im Ionenaustauscher benutzt werden und die Menge an freigesetzten Spezies sehr hoch ist.

Die Regeneration der organischen Spezies erfolgt langsamer: Nach einem Durchsatz von ca. 4 BV liegt die Konzentration an DOC noch bei 600 mg/L, was 60% des Maximalwertes entspricht. Obwohl der pH-Wert zu diesem Zeitpunkt bereits einen Wert von 13,8 erreicht hat, werden weiterhin organische Spezies freigesetzt.

Für dasselbe Experiment sind in Abb. 92 die Verläufe der gemessenen Konzentrationen von Calcium und Magnesium dargestellt. Zu Beginn des Versuchs treten die zwei Elemente im Filterabfluss auf, ihre Konzentration nimmt aber ab. Dies rührt aus dem Leitungswasser her, welches sich zu Versuchsbeginn noch im Zwischenvolumen der Filterschüttung befindet. Nach ca. 1 BV steigt die Konzentration von Calcium auf ihren maximalen Wert von 50 mg/L an. Hier wird zusätzlich Calcium vom Ionenaustauscher abgegeben (zu diesem Zeitpunkt werden auch die größten Mengen an Sulfat und Uran freigesetzt). Über die ganze Regeneration betrachtet wird insgesamt maximal 1/9 der molaren Menge an Calcium im Vergleich zu Uran freigesetzt. Daraus kann geschlossen werden, dass nur ein kleiner Teil des sorbierten Urans mit Calcium komplexiert vorliegt¹ (vergleiche Speziationsberechnung in Kapitel 6).

¹ Dies gilt unter der Annahme, dass $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}$ während der Regeneration mit NaOH im Vergleich zu $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ nicht vermehrt auf dem Austauscher zurückbleibt

Uran-Komplexe mit Magnesium scheinen auf Grund der lediglich konstant bleibenden Mg-Konzentration bei 1 BV keine wichtige Rolle zu spielen.

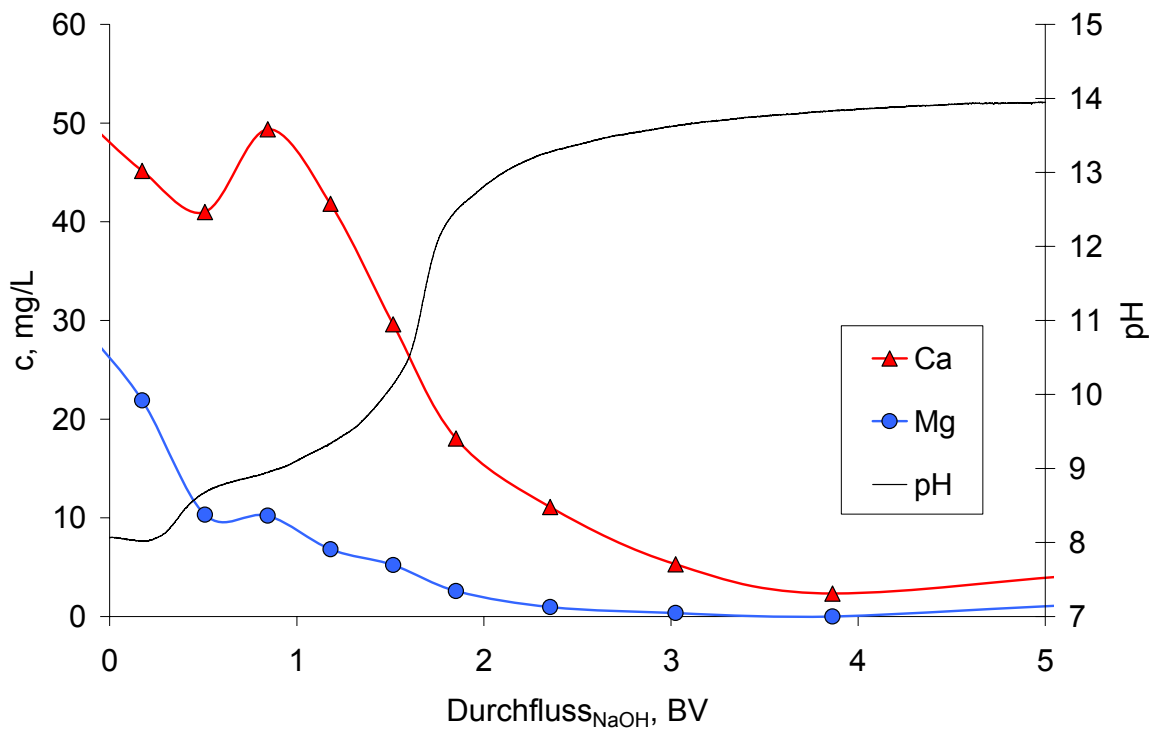


Abb. 92: Konzentrationsverläufe von Calcium und Magnesium während der Regeneration

Das Ergebnis einer Regeneration mit Schwefelsäure und Natronlauge im Gegenstrom ist in Abb. 93 dargestellt. Aufgetragen sind die Konzentrationen an Uran und DOC über dem Durchfluss. Zunächst wurde die Filterschüttung mit H_2SO_4 mit einem Volumenstrom von 17 BV/h beaufschlagt. Dieser hohe Filterdurchfluss wurde während des Experiments gewählt, da in diesem Schritt durch die Senkung des pH-Werts große Mengen an gasförmigen CO_2 freigesetzt wurden und bei (anfänglich) kleinerem Volumenstrom keine Flüssigkeit am Filterende austrat. Anschließend wurde mit höherer Filtergeschwindigkeit mit VE-Wasser gespült. Danach folgten der zweite Regenerationsabschnitt mit NaOH bei einem Volumenstrom von 26 BV/h und ein erneuter Spülschritt mit VE- H_2O . Während der Regeneration mit Schwefelsäure werden Urankonzentrationen von ca. 3 mg/L erreicht. NOM wird in diesem Bereich ebenfalls am stärksten vom Filter eluiert, die Konzentrationen erreichen Werte bis 0,5 g/L. In der zweiten Regenerationsstufe mit NaOH werden nur noch geringe Mengen an Uran und NOM vom Filter entfernt. Insgesamt werden bei der Regeneration 30% des auf dem Filter befindlichen Urans eluiert. Offensichtlich ist bei den gewählten Randbedingungen die mögliche Regeneration mit Schwefelsäure noch nicht abgeschlossen. Nach 8 BV, beim Übergang zur Spülung mit VE- H_2O , ist die Uran-Konzentration noch nicht abgesunken. Weitere Zugabe der Säure hätte zu diesem Zeitpunkt sicherlich noch mehr Uran freigesetzt.

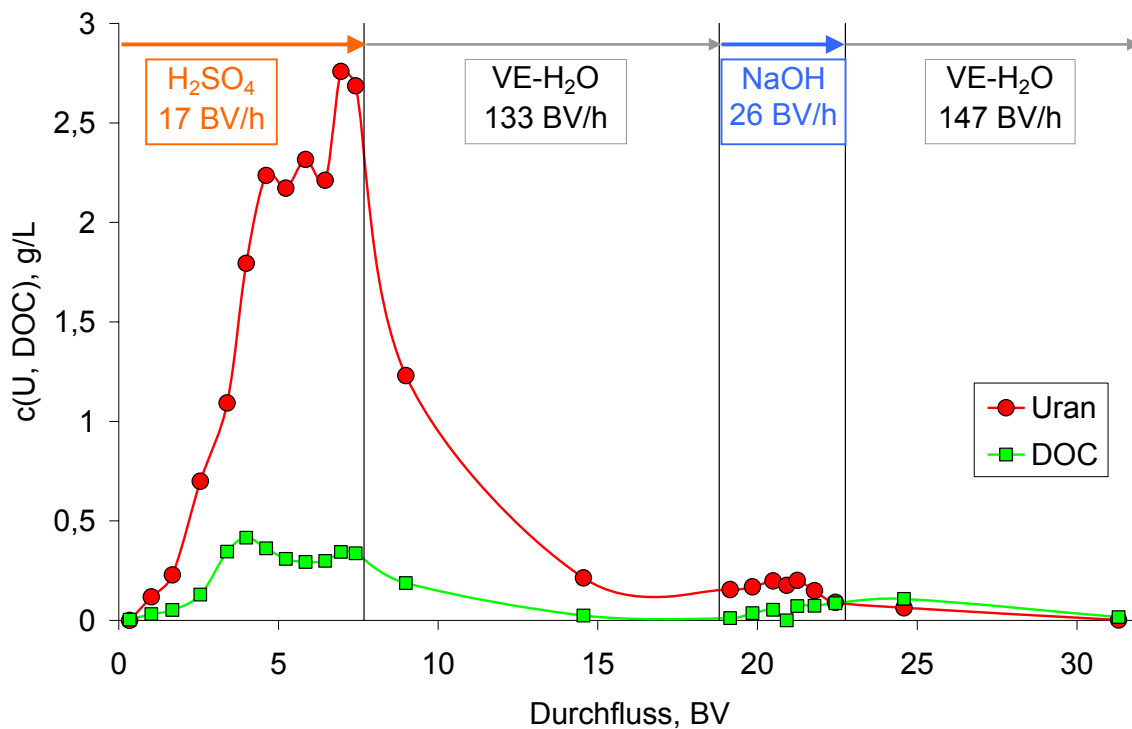


Abb. 93: Konzentrationsverläufe bei der zweistufigen Regeneration

9.6.3 Wiederbeladung regenerierter Austauscher

Um die Entfernung von Uran mittels des Acrylamid-DVB-Copolymers Amberlite IRA 67 im Arbeitsspiel zwischen Beladung und Regeneration zu überprüfen, wurde beladener Austauscher regeneriert und die danach durchgeführte Wiederbeladung untersucht. Bei der Regeneration wurden ca. 73% des sorbierten Urans entfernt (vergleiche Abb. 89). In Batch-Versuchen wurde die Gleichgewichtslage der zweiten Sorption ermittelt. Die Sorptionsisothermen für den frischen Austauscher sowie für den beladenen und regenerierten Austauscher sind in Abb. 94 dargestellt. Zusätzlich ist die Isotherme eingezeichnet, die 73% der Beladung des frischen Austauschers darstellt. Sie zeigt, welche Gleichgewichtslage sich nach der nicht vollständigen Regeneration maximal einstellen kann. Die experimentell ermittelte Gleichgewichtslage der 2. Beladung stimmt relativ gut mit dieser theoretischen Isotherme überein.

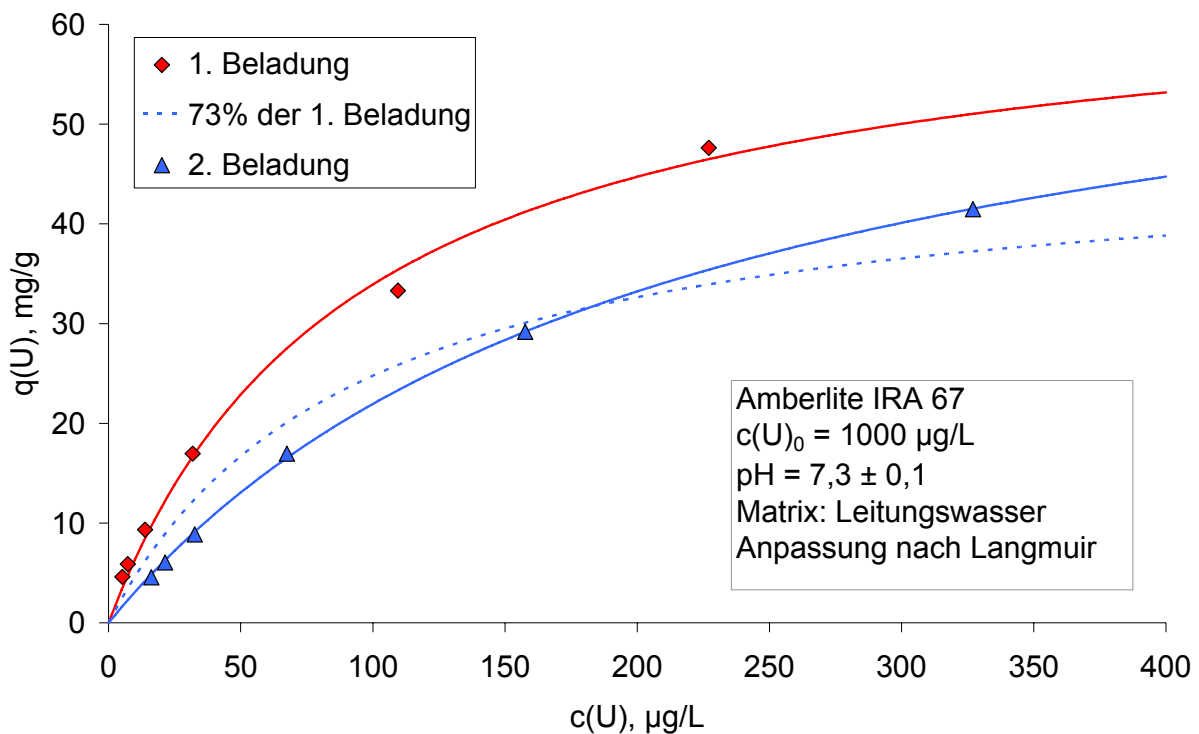


Abb. 94: Sorptionsisothermen bei erster und zweiter Beladung, Wirkungsgrad der Regeneration = 73%

Die Durchbruchskurve in einem Filter im Labormaßstab des gleichen, zu 73% regenerierten Austauschers ist in Abb. 95 dargestellt. Zusätzlich sind die berechneten Ablaufkonzentrationen für den regenerierten Austauscher (2. Beladung) und für den frischen Austauscher (1. Beladung) aufgetragen. Der Unterschied in diesen Berechnungen liegt in den verwendeten Gleichgewichtsparametern, die aus den experimentell ermittelten Isothermen abgeleitet wurden (siehe Abb. 94). Die Ablaufkonzentrationen an Uran sind in den ersten 30.000 BV nahezu null, danach werden steigende Werte gemessen. Die experimentell ermittelten Ablaufkonzentrationen hinter dem wiederbeladenen Filter können aber nur schlecht vorausberechnet werden. Die Berechnung liefert höhere Urankonzentrationen als tatsächlich gemessen. Dies zeigt jedoch, dass der Ionenaustauscher im zweiten Arbeitsspiel offensichtlich nicht weniger Uran sorbiert. Es kann daraus geschlossen werden, dass prinzipiell mehrere Beladungen möglich sind.

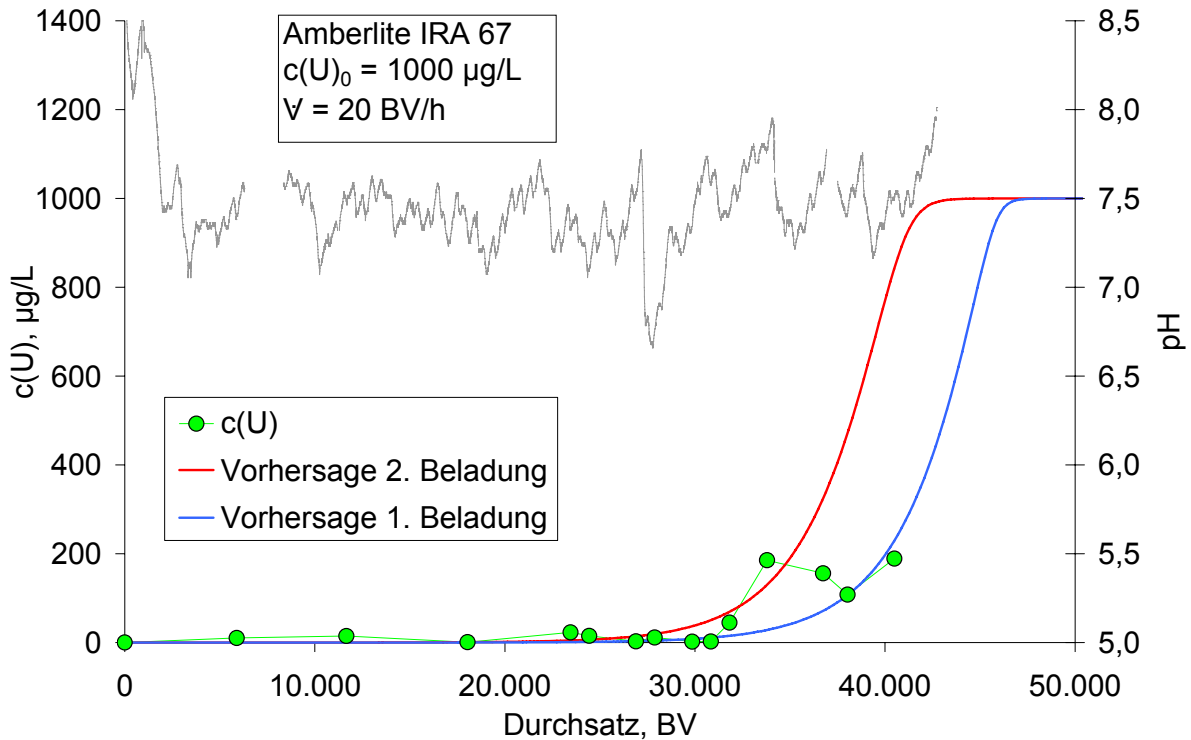


Abb. 95: Experimentell ermittelte Durchbruchskurve der zweiten Beladung und berechnete Vorhersage für die erste und zweite Beladung

9.7 Zusammenfassung der Ergebnisse des TP II

- Bei der Bestimmung der pH-abhängigen maximalen Kapazität bezüglich Chlorid erwies sich ein Ionenaustauscher auf Acrylamid-Basis im neutralen pH-Bereich als am besten geeignet.
- Bei der Untersuchung der Gleichgewichtslage der Sorption der Uranspezies aus Leitungswasser wurde beobachtet, dass schon geringen Urankonzentrationen im Spurenbereich hohe Beladungen gegenüberstanden. Somit kann mit schwach basischen Ionenaustauschern eine selektive und effektive Entfernung des Urans erreicht werden.
- Die Untersuchung der Gleichgewichtslage der Sorption aus Reinstwasserlösungen, die mit Uran und Carbonat versetzt waren, ergab, dass es prinzipiell drei Einflussarten auf die Sorption gibt: (I) Befinden sich neben dem anionischen Urankomplex große Mengen an Sulfat im Wasser, konkurrieren diese um die Sorptionsplätze auf dem Austauscher und die Sorption der Uranspezies wird verringert. (II) In Lösung befindliches Calcium verändert die Speziation des Urans, als Folge liegt es nicht mehr als zweiwertiger, anionischer Komplex vor, sondern teilweise als neutraler Komplex, der nicht an dem Anionenaustauscher sorbieren kann. Daraufhin nimmt die Sorption an Uranspezies deutlich ab. Neben Calcium führen auch Magnesium und Carbonat zu einer Änderung der Uranspeziation; sie beeinflussen die Sorption jedoch geringer. (III) Steigt der pH-Wert im untersuchten, neutralen Bereich an, sinkt der Protonie-

ungsgrad der funktionellen Aminogruppen und die Austauscherkapazität sinkt. Damit verschlechtert sich die Sorption der Uranspezies ebenfalls.

- Aus den experimentellen Untersuchungen der Gleichgewichtslage aus Leitungswasser wurden für verschiedene pH-Werte Gleichgewichtsparameter nach der Korrelation von Langmuir abgeleitet, die für die Bestimmung der feststoffseitigen Diffusionskoeffizienten und die Modellierung des Filterverhaltens benötigt wurden.
- Die Untersuchungen zur Sorptionskinetik konzentrierten sich auf die Bestimmung der beiden Transportparameter Stoffübergangskoeffizienten in der Flüssigkeit und Diffusionskoeffizient im Feststoff, die Eingang in die Berechnung des Filterverhaltens fanden. Der flüssigseitige Stoffübergangskoeffizient wurde durch Kleinfilter-Versuche ermittelt. Wie zu erwarten trat hierbei eine Abhängigkeit von der Filtergeschwindigkeit auf, die mit Hilfe verschiedener empirischer Korrelationen zur dimensionslosen Sherwood-Zahl bestätigt werden konnte. Zusätzlich wurde eine Abhängigkeit vom pH-Wert beobachtet. Diese trat durch die sich verändernde Uran-Speziation auf: Bei einer Erhöhung des pH-Werts im neutralen pH-Bereich liegt Uran nicht mehr als zweiwertiger $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ - sondern hauptsächlich als vierwertiger $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplex vor. Diese Erhöhung der Ladungszahl verbessert den Transport der Uranspezies durch den flüssigen Film und der Stoffübergangskoeffizient steigt.
- Der Diffusionskoeffizient im Ionenaustauscher-Partikel wurde experimentell mit einem Fliehkraftprüfer bestimmt. Der Konzentrationsverlauf von Uran wurde mit unterschiedlichen Werten des Diffusionskoeffizienten und mit Hilfe des Ansatzes der kombinierten Film- und Oberflächendiffusion modelliert. Hierbei wurde eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten erreicht, woraus der Diffusionskoeffizient abgelesen werden konnte. Die so ermittelten Werte sind verglichen mit Diffusionsprozessen in Ionenaustauschern sehr gering, was sowohl auf eine langsame Diffusion im Partikelinneren als auch auf eine hohe Affinität der untersuchten Ionenaustauscher bezüglich der Uranspezies hinweist.
- Bei der Untersuchung des Filterverhaltens wurden sehr lange Filterlaufzeiten beobachtet. Gegen Ende der Laufzeiten, wenn der Ionenaustauscher nahezu voll beladen war, konnte in den Laborfilterversuchen eine starke Abhängigkeit bezüglich des leicht oszillierenden pH-Wertes im neutralen Bereich der Ausgangslösung nachgewiesen werden.
- Bei der Regeneration mit Natronlauge konnten im Filtermodus zwar lediglich 10% des auf dem Filter vorhandenen Urans entfernt werden, dafür konnten bezüglich der Sorption Konkurrenzeffekte durch Sulfat und NOM deutlich gemacht werden. Eine vollständige Regeneration uranbeladener Filter konnte mit hintereinander durchgeführter Behandlung mit Schwefelsäure und Natronlauge im Batch-Versuch erreicht werden. Hierbei wurde jedoch ein großes Überangebot an Regenerationsmittel benutzt.
- Bei der mathematischen Beschreibung des Filterverhaltens mit den Ansätzen des stöchiometrischen Durchbruchs und der kombinierten Film- und Oberflächendiffusion flossen sowohl die ermittelten Gleichgewichtsparameter wie auch die bestimmten kinetischen Parameter ein. Durch die Vergleichbarkeit der experimentellen Daten mit

der Modellierung des stöchiometrischen Durchbruchs konnte die Bestimmung der Gleichgewichtparameter bestätigt werden. Die gute Deckung mit dem Ansatz der kombinierten Film und Oberflächendiffusion bekräftigt zum einen die ermittelten kinetischen Parameter und lässt zum anderen zufriedenstellende Vorhersagen des Filterdurchbruchs zu.

- Mit dieser Arbeit konnte somit gezeigt werden, dass sich das schwach basische Acrylamid-Harz Amberlite IRA 67 sehr gut dazu eignet, natürlich vorkommende Uranspezies aus dem Grundwasser zu entfernen. Die verfahrenstechnischen Grundlagen für die Anwendung sind erarbeitet und es stehen theoretische Ansätze zur Filterauslegung bereit, die eine sehr gute Vorausberechnung ermöglichen.
- Die technische Anwendung des Verfahrens hat im Verlauf der Arbeit bereits begonnen. Im oberfränkischen Hirschaid wurde eine Filteranlage mit einem Volumen von 5 m³ und einem Durchsatz von 32 bis 58 m³/h gebaut (Hagen 2008), im unterfränkischen Maroldsweisach ist eine weitere Anlage im Bau. Eine dritte Anlage ist seit kurzem in der Tschechischen Republik in Betrieb. Alle Anlagen verwenden den in dieser Arbeit erfolgreich getesteten schwach basischen Ionenaustauscher Amberlite IRA 67.

10 Pilotfilteranlagen (TP III)

Den Schwerpunkt des Arbeitsprogramms im Teilprojekt III bildeten die Untersuchungen zur Entfernung von Uran aus natürlichen Grundwässern durch den Einsatz der verschiedenen Adsorptionsmaterialien unter praxisnahen Bedingungen. Im Untersuchungszeitraum September 2006 bis März 2009 wurden an vier Versuchsstandorten Pilotfilteranlagen zur adsorptiven Entfernung von Uran betrieben. Drei der vier eingesetzten Adsorptionsmaterialien wurden auf Grundlage der ersten Untersuchungsergebnisse der Teilprojekte I und II ausgewählt. Das vierte Material wurde aufgrund von praktischen Erfahrungen aus einem vom bayrischen Wasserwirtschaftsamt geförderten Forschungsprojekts eingesetzt.

Nach den ersten Untersuchungen des Teilprojektes I ist von den oxidischen Sorbentien ausschließlich granuliertes Eisenhydroxid (GEH), der Firma GEH Wasserchemie GmbH, Osnabrück geeignet, Uran in nennenswertem Umfang aus Wasser zu entfernen. Im Teilprojekt II erwiesen sich nach der Bestimmung der Gleichgewichtsbeladungen und der kinetischen Parameter für verschiedene schwachbasische Anionenaustauscher die beiden Austauscher Lewatit MP 62 der Firma Lanxess sowie der Amberlite IRA 67 der Firma Rohm & Haas als am besten zur Uranentfernung geeignet. Diese drei Adsorptionsmaterialien wurden in den Pilotfiltern eingesetzt.

Zusätzlich wurde der stark basische Anionenaustauscher Lewatit S 6368 Sulfat der Firma Lanxess verwendet. Dieser Ionenaustauscher wurde zusätzlich in das Untersuchungsprogramm aufgenommen, da er bereits im genannten Forschungsvorhaben und an einer ersten großtechnischen Anlage zur Entfernung von Uran im Konzentrationsbereich von 10 bis 80 µg/L eingesetzt wurde. Es sollte daher geprüft werden, ob dieser Austauschertyp eine Alternative zu den schwachbasischen Anionenaustauschern darstellt.

In Langzeit-Filterversuchen wurden für die drei Ionenaustauschertypen sowie für das GEH-Material die Durchbruchkurven für Uran bestimmt. Darüber hinaus wurden die verfahrenstechnischen Kenngrößen wie Filtergeschwindigkeit und Filterwiderstand ermittelt. Das Einfahrverhalten der Ionenaustauscher bei der Inbetriebnahme sowie die Auswirkungen von Betriebsstörungen auf die Uranentfernung waren ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen. Ziel war es, die für eine Dimensionierung erforderlichen Auslegungsgrößen und Kenndaten zu ermitteln und zusammenzustellen.

Zur umfassenden Betrachtung gehören auch Untersuchungen hinsichtlich einer möglichen gesundheitlichen Belastung von Wasserwerksmitarbeitern durch den Umgang mit Ionenaustauschermaterialien, die mit Uran beladen sind. Hier wurden die Strahlungsanteile der relevanten Radionuklide bestimmt und eine Expositionsabschätzung für das Wasserwerkspersonal beim Umgang mit den uranhaltigen Materialien durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit dem Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V., Dresden durchgeführt.

Neben den Pilotfilteranlagen wurde an zwei Versuchsstandorten eine Membranfiltrationsanlage zur Uranentfernung betrieben. An beiden Standorte wurden jeweils drei unterschiedliche Membrantypen, eine Umkehrosomosemembran und zwei Nanofiltrationsmembranen über einen Zeitraum von jeweils zwei bis drei Monaten getestet. Der Einsatz einer Membranfiltration zur Uranentfernung ist alternativen Verfahrenskombinationen gegenüber konkurrenzfähig, wenn neben der Uranentfernung auch eine Enthärtung des Wassers gewünscht wird.

Nach Literaturangaben ist unter den konventionellen Trinkwasseraufbereitungsverfahren die Flockung auf Basis von Eisensalzen bzw. Polyaluminiumverbindungen am besten zur Uranentfernung geeignet. Sofern die hierfür erforderliche Infrastruktur, eine Flockung mit Sedimentation oder Filtration, bereits im Wasserwerk vorhanden ist, könnte auch dieses Verfahren zur Uranentfernung genutzt werden. Zur experimentellen Überprüfung der Literaturangaben wurden mit den Originalrohwässern entsprechende Laboruntersuchungen durchgeführt. An einem der Versuchsstandorte wurden ergänzende Untersuchungen an einer großtechnischen Filtrationsanlage durchgeführt, die in diesem Wasserwerk zur Enteisung und Entmanganung betrieben wird.

10.1 Versuchstandorte

In einer vom Technologiezentrum Wasser (TZW) durchgeführten Uran Reihenuntersuchung von über 5000 Wässern wurden mehrere Standorte identifiziert, die für die Untersuchungen im Rahmen dieses Forschungsvorhaben geeignet erschienen. Daraufhin wurde zu den entsprechenden Wasserversorgungsunternehmen Kontakt aufgenommen und die Einrichtungen vor Ort besichtigt. Die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Wasserversorgungsunternehmen verfügten über ein entsprechendes Wasservorkommen und eine geeignete Infrastruktur zur Projektdurchführung. Ferner erklärten sie sich bereit, das Forschungsvorhaben zu unterstützen und die erforderlichen Ressourcen, Wasser, Energie und teilweise Personal für den Betrieb der Pilotanlagen zur Verfügung zu stellen.

Die Beschaffenheit der an den vier Standorten zur Verfügung stehenden Grundwässer wurde bereits in Tab. 3 zusammengefasst und diskutiert.

Tab. 25: Versuchsstandorte Teilprojekt III

Standort	Nutzung	Betreiber
Eisenberg	Stillgelegt	Zweckverband Trinkwasserversorgung und Abwasserbeseitigung Eisenberg
Wöllstein	Stillgelegt	Verbandsgemeinde Wöllstein
Villingen-Schwenningen	Mischung des Wassers	Stadtwerke Villingen Schwenningen GmbH
Frei-Laubersheim	Mischung des Wassers; Bau einer Anlage zur Uranentfernung	Stadtwerke GmbH Bad Kreuznach

Wie Tab. 25 zeigt, werden an den beiden Standorten Eisenberg und Wöllstein die betroffenen Tiefbrunnen aufgrund der erhöhten Urankonzentrationen im Grundwasser nicht mehr zur Trinkwassergewinnung genutzt. Diese Brunnen wurden für den Betrieb der Pilotanlagen mit separaten Tiefbrunnenpumpen mit Durchsätzen von 1 bis 3 m³/h ausgerüstet, die das Wasser in einen 600 l fassenden Zwischenbehälter fördern. Dieser dient als Vorlage für die drehzahlgeregelten Förderpumpen zur Beschickung der einzelnen Filter in der Pilotanlage.

Der Tiefbrunnen am Standort Villingen Schwenningen wird weiterhin zur Trinkwassergewinnung genutzt. Die Urankonzentration in dem Grundwasser beträgt maximal 20 µg/L und nach Mischung mit einem weiteren uranfreien Grundwasser wird im abgegebenen Trinkwasser die Konzentration von 10 µg/L stets deutlich unterschritten. Die Förderung aus dem Tiefbrunnen wird nach Bedarf geregelt. Die Anforderung bzw. Inbetriebnahme der Förderpumpe erfolgt

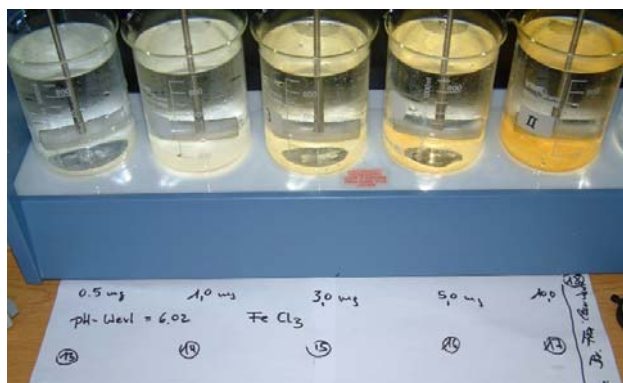
bei Unterschreiten eines gewissen Wassertandes im Trinkwasserbehälter. Da durch diese Fahrweise eine kontinuierliche Rohwasserförderung nicht gewährleistet war, wurde auch in diesen Brunnen eine kleine Unterwasserpumpe zur Speisung des Vorlagebehälters der Pilotfilteranlage installiert.

Im Wasserwerk Frei-Laubersheim laufen Wässer aus drei Wasservorkommen zusammen, wobei ein Wasser frei von Uran ist, die zwei weiteren Wässer jedoch bis zu 40 µg/L Uran sowie Eisen und Mangan enthalten. Diese beiden Wässer werden zunächst im Zulauf zu einem Rohwasserbehälter mittels zwei separaten Strahlapparaten einer Belüftung und Vor-entesäuerung unterzogen. Über eine Druckerhöhung wird das Mischwasser aus dem Rohwasserbehälter über eine zweistufige geschlossene Filteranlage zur Enteisung und Entmanganung gefördert. Das aufbereitete Mischwasser gelangt über einen weiteren Strahlapparat in den Reinwasserbehälter, in den ein weiteres uranfreies Trinkwasser über einen weiteren separaten Strahlapparat eingespeist wird. Durch Einstellung eines entsprechenden Mischungsverhältnisses wird ein Wert von 10 µg/L Uran im Trinkwasser unterschritten. Der Reinwasserbehälter dient als Vorlage für die Netzpumpen. Die Stadtwerke Bad Kreuznach haben im Jahre 2008 eine großtechnische Anlage zur Uranentfernung auf Basis des stark-basischen Anionenaustauschers Lewatit S 6368 errichtet.

Die Pilotfilteranlage im Wasserwerk Frei-Laubersheim wurde sowohl direkt mit einem Brunnenwasser, als auch mit dem Mischwasser nach Belüftung im Ablauf des Rohwasserbehälters beaufschlagt. In einem weiteren Abschnitt der Untersuchungen wurde das Wasser zunächst einer Enteisung und Entmanganung im halbtechnischen Maßstab unterzogen, und anschließend der Pilotfilteranlage zur Uranentfernung zugeleitet.

10.2 Uranentfernung durch Flockung und Filtration

Die Uranentfernung mittels Flockung und Filtration wurde sowohl im Labormaßstab als auch an der Großanlage im Wasserwerk Frei Laubersheim der Stadtwerke Bad Kreuznach untersucht. Im Labor wurden die Untersuchungen mit den Originalgrundwässern aller vier Versuchsstandorte Eisenberg, Wöllstein, Villingen-Schwenningen und Frei-Laubersheim durchgeführt. Als Flockungsmittel kamen sowohl Eisensalze als auch verschiedene Typen an Polyaluminiumlösungen zum Einsatz, wobei für alle Untersuchungen unabhängig von der Art des Flockungsmittels die gleichen Versuchsbedingungen eingestellt wurden. Abb. 96 zeigt die Laborflockungsbank sowie die eingestellten Versuchsbedingungen.



Phase	Dauer sec.	Drehzahl min ⁻¹
Einrührphase	15	250
Flockenausbildung	300	50
Absetzphase	300	0

Abb. 96: Flockungsversuche zur Uranentfernung im Labor

Zur Ermittlung der pH-Wertabhängigkeit der Uranentfernung durch Flockung und Filtration wurde der pH-Wert in einem Bereich von ca. pH 6 bis pH 8 variiert. Die zum Erreichen des jeweiligen Ziel-pH-Wertes erforderliche Menge an Lauge bzw. Säure unter Berücksichtigung der zuzugebenden Flockungsmittelmenge wurde in entsprechenden Vorversuchen ermittelt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte, dann mit der ermittelten Menge verdünnter Natronlauge bzw. Salzsäure vor Beginn der Flockungsversuche. Die Abweichung vom Ziel-pH-Wert betragen bei allen Versuchen maximal $\pm 0,15$ pH-Werteinheiten. Das Flockungsmittel wurde unverdünnt mittels Mikroliterspritze bei eingeschalteter hoher Rührerdrehzahl (250 min^{-1}) ins Becherglas eingerührt. Nach der Flockenausbildung und der angegebenen Absetzzeit wurde ein Teil des Überstandes durch einen $0,45 \mu\text{m}$ Einwegfilter filtriert und die Probe auf Uran bzw. Restgehalte an Flockungsmittel analysiert, wobei jedoch in keiner der filtrierten Proben Restgehalte an Flockungsmittel nachgewiesen werden konnte.

Bei jeder Versuchsreihe wurde ein Blindversuch ohne Zugabe von Flockungsmittel durchgeführt. Die Befunde der Blindversuche zeigen, dass während der Versuche kein Uran an den Gefäßwänden bzw. den Einwegfiltern adsorbiert.

10.2.1 Laboruntersuchungen zur Uranentfernung mittels Flockung auf Basis von Eisensalzen

Die Untersuchungen zur Entfernung von Uran mittels Eisen-III-Flockung wurden mit Originalgrundwässern der vier ausgewählten Versuchsstandorte durchgeführt. Die Flockungsmittelzugabemenge betrug zwischen 0 und ca. 25 mg/L (Eisen). Der pH-Wert war auf Werte zwischen pH 6 und pH 8 eingestellt. Die Laborergebnisse zur Uranentfernung mittels Eisenflockung sind in der Abb. 97 dargestellt.

In allen vier Grundwässern wird der Zusammenhang zwischen pH-Wert und Entfernungsrates deutlich. Eine Absenkung des pH-Wertes führt in allen drei Grundwässern zu einer weitergehenden Entfernung von Uran. Die bessere Bindung der Urankomplexe an bzw. der Einschluss von Uran in die Eisenflocken kann zum einen auf die geänderte Speziesverteilung vom Uran, hin zu positiver geladenen Komplexen (Abb. 1) zum Anderen auf die weniger negativ geladenen Oberflächen der Eisenhydroxidflocken zurückgeführt werden.

Insgesamt gelingt es in keinem der untersuchten Wässern bei einem pH-Wert > 7 mit einer Eisenzugabe von weniger als 10 mg/L die Urankonzentration deutlich zu verringern. Mit einer Eisenzugabe in dieser Größenordnung gelingt es erst durch eine pH-Wertabsenkung auf einen pH-Wert von 6 – 6,5 die Urankonzentrationen auf unter $10 \mu\text{g/L}$ zu vermindern. Dies würde jedoch einen unverhältnismäßigen hohen Einsatz von Säure und Flockungsmittel bedeuten.

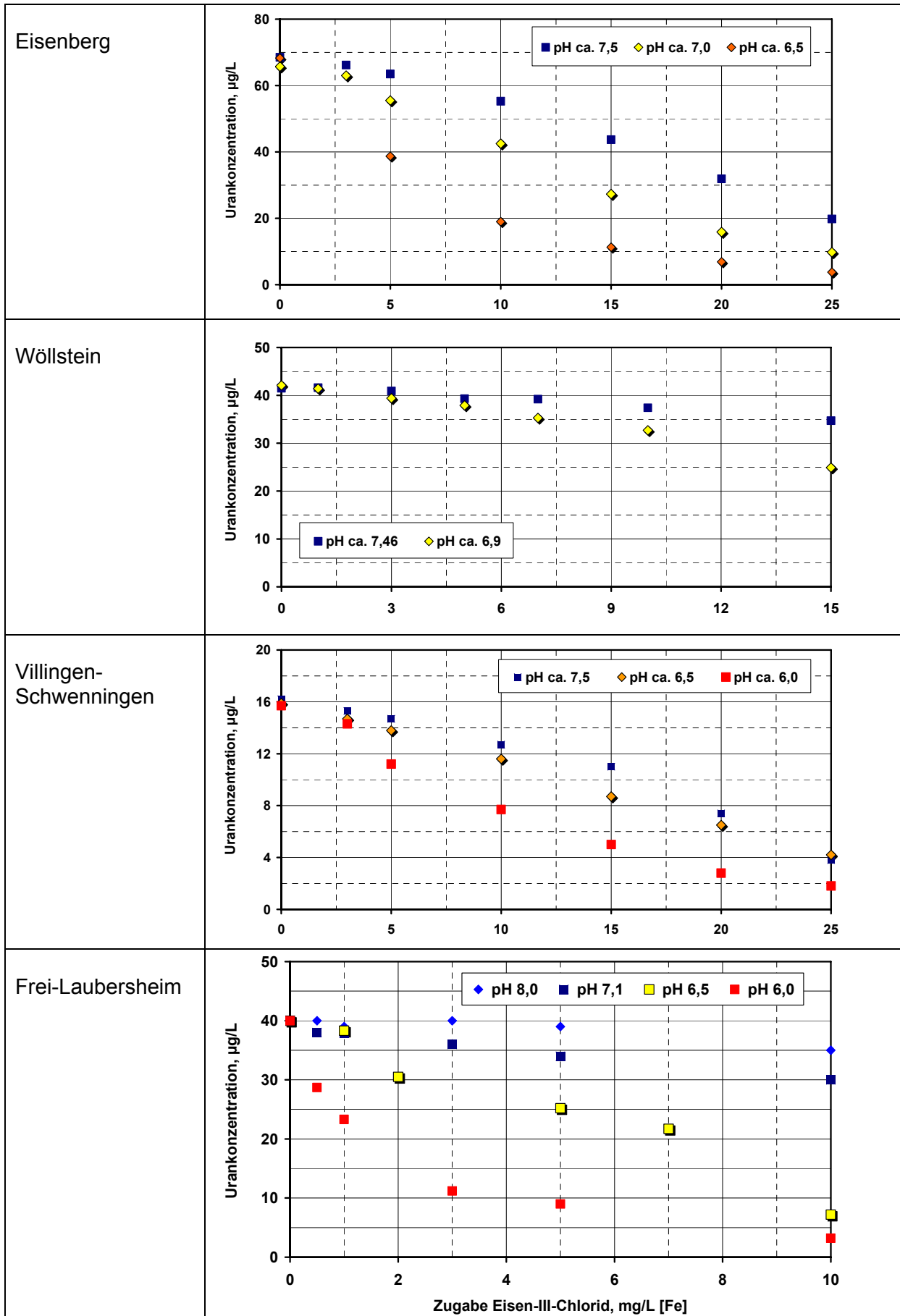


Abb. 97: Uranentfernung mittels Eisenflockung in Abhängigkeit des pH-Wertes

10.2.2 Laboruntersuchungen zur Uranentfernung mittels Flockung auf Basis von Polyaluminiumlösungen

In einer ersten Versuchsreihe sollte zunächst das für die Uranelimination am besten geeignete Flockungsmittel auf Aluminiumbasis ermittelt werden. Diese Untersuchungen wurden mit dem Grundwasser Frei-Laubersheim durchgeführt, da an diesem Standort auch Untersuchungen zur Uranentfernung mittels Flockung an der Großanlage geplant waren.

Es wurden drei Typen an Flockungsmittel getestet, die sich in der Azidität und im Polymerisierungsgrad voneinander unterschieden. In der nachfolgenden Abb. 98 sind die Ergebnisse der Uranelimination unter Verwendung der drei unterschiedlichen Typen an Polyaluminiumlösungen dargestellt. Bei dem angegebenen pH-Wert handelt es sich um den Wert, der sich nach der Flockung und der Absetzphase eingestellt hatte.

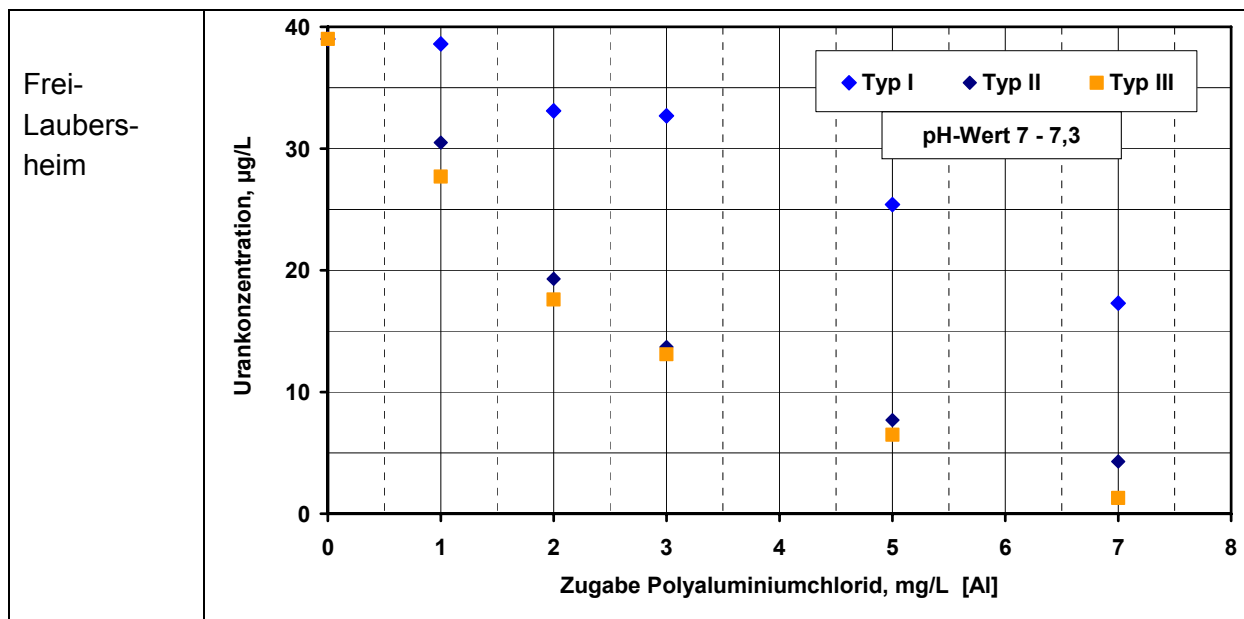


Abb. 98: Uranentfernung durch Flockung mit Polyaluminium, Vorauswahl Flockungsmittel

Aus der Abbildung wird deutlich, dass die Typen II und III besser zur Uranentfernung geeignet sind als der Typ I. Mit diesen beiden Typen gelingt es bereits mit verhältnismäßig geringen Zugabemengen von 5 bis 7 mg/L (Aluminium) Uran so weitgehend aus dem Wasser zu entfernen, dass die im Wasser verbleibende Urankonzentration 10 µg/L deutlich unterschreitet. Die Untersuchungen wurden daher mit dem Polyaluminium des Typs III analog der Eisflockung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abb. 99 dargestellt.

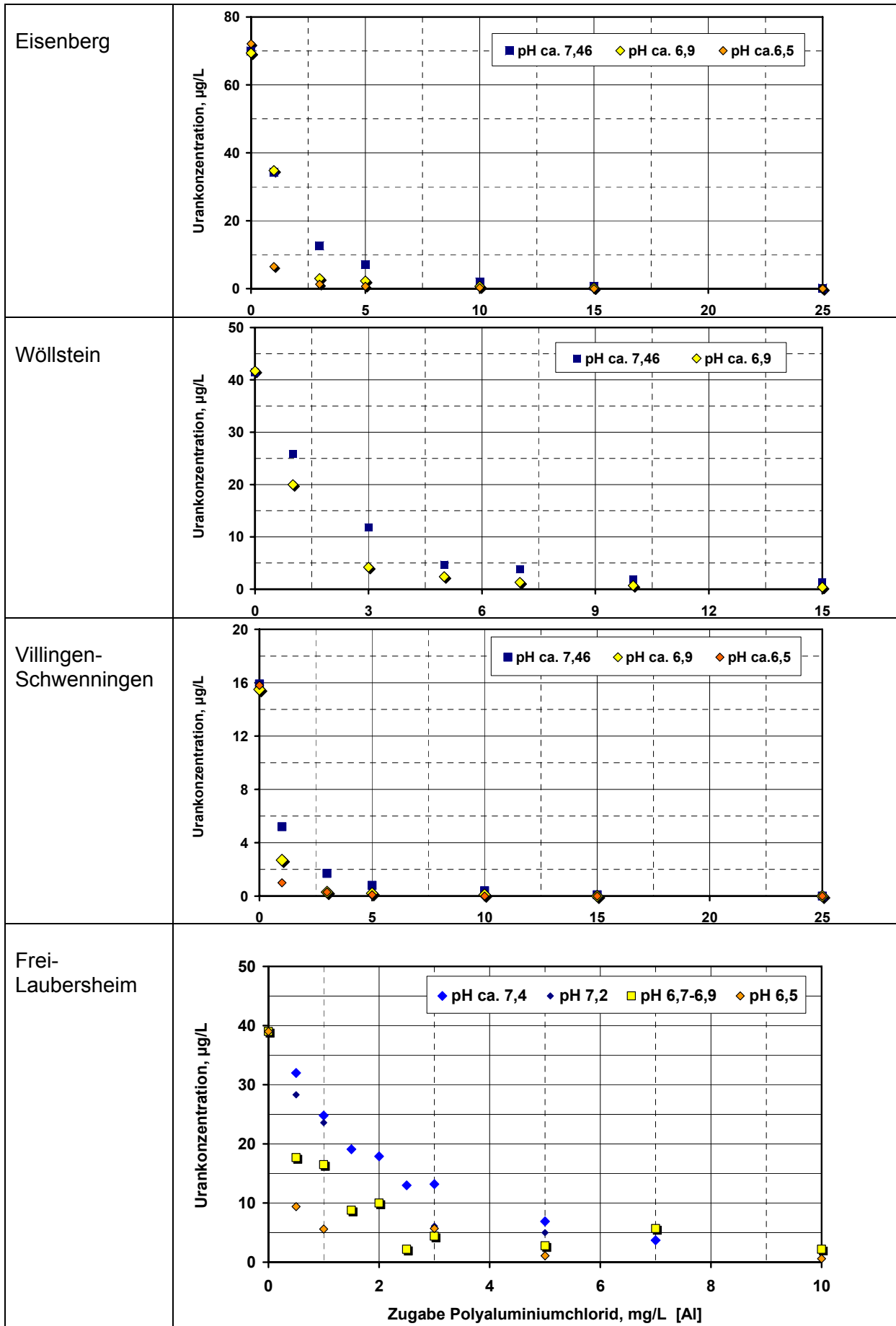


Abb. 99: Uranentfernung durch Flockung mit Polyaluminium bei unterschiedlichen pH-Werten

Die Untersuchungsergebnisse zur Flockung der drei Grundwässer mit Polyaluminium des Typs III zeigen dieselbe Tendenz wie die Befunde bei der Eisenflockung. Je niedriger der pH-Wert ist desto besser gelingt auch unter Verwendung von Polyaluminiumlösungen die Einbindung der Urankomplexe in die Flocken und somit die Entfernung von Uran aus dem Wasser.

Durch die gleichen Zugabemengen an Aluminium (bezogen auf die Gewichtskonzentration) werden wesentlich geringere Urankonzentrationen im Filtrat erzielt als bei der Eisenflockung. Mit Polyaluminium gelingt es auch bei pH-Werten von 7 bis 7,4, die in etwa den Original-pH-Werten der Grundwässer entsprechen, mit vergleichsweise geringeren Zugabemengen von 3 bis 5 mg/L Al Uran weitgehend aus dem Wasser zu entfernen. Es wurden Entfernungsraten zwischen 66 und 94 % erreicht, wie der Tab. 26 zu entnehmen ist. Die Restkonzentrationen an Uran lagen zwischen 1 und 13 µg/L. Durch Absenkung des pH-Wertes durch Säurezugabe vor der Flockung lassen sich in den allen vier Grundwässern bei gleicher Flockungsmittelzugabe Urankonzentrationen von deutlich unter 5 µg/L erzielen.

Tab. 26: Eliminierungsrate von Uran bei der Flockung mit Polyaluminium

Zugabe Aluminium, Al	Urankonzentration, C_0	Entfernungsrate		Urankonzentration im Filtrat	
		3 mg/L	5 mg/L	3 mg/L	5 mg/L
Eisenberg	70 µg/L	81 %	90 %	13 µg/L	7 µg/L
Wöllstein	41 µg/L	71 %	88 %	12 µg/L	5 µg/L
Villingen-Schwenningen	16 µg/L	91 %	94 %	2 µg/L	1 µg/L
Frei-Laubersheim	39 µg/L	66 %	82 %	13 µg/L	7 µg/L

10.2.3 Uranentfernung durch Flockung an der Großanlage Frei Laubersheim

Im Wasserwerk Frei-Laubersheim wird das Rohwasser in einer zweistufigen geschlossenen Filteranlage einer Entmanganung und Enteisenung unterzogen. Das Wasserversorgungsunternehmen war daher daran interessiert zu untersuchen, inwieweit sich diese Anlage auch zur Abtrennung von Uran nutzen lässt. Die Ergebnisse der Flockungsversuche im Labormaßstab zeigten, dass es prinzipiell möglich ist, Uran durch die Zugabe von Flockungsmittel auf Basis von Polyaluminiumlösungen weitgehend aus dem Wasser zu entfernen. Inwieweit diese Ergebnisse auf die Großanlage übertragbar sind, war Gegenstand der entsprechenden Untersuchungen an der großtechnischen Aufbereitungsanlage.

Im Wasserwerk Frei Laubersheim werden die zwei uranhaltige Rohwässer aus zwei Brunnen nach einer Belüftung (Strahlapparat) über eine zweistufige Filteranlage entmangant und enteisen. Eine Skizze des Aufbereitungsgangs im Wasserwerk Frei-Laubersheim ist in Abb. 100 dargestellt.

Das Filter 1 ist als Zweischichtfilter ausgeführt, wobei die Oberschicht bestehend aus Voraktivat eine Mächtigkeit von ca. 1 m aufweist. Die Unterschicht ist ebenfalls ca. 1 m mächtig und besteht aus Quarzsand der Körnung 0,6 bis 1 mm. Beim Filter 2 handelt es sich um einen Einschichtfilter. Die Schütthöhe in diesem Filter beträgt ca. 2 m und das Filtermaterial Quarzsand weist eine Körnung von 0,8 bis 1,2 mm auf.

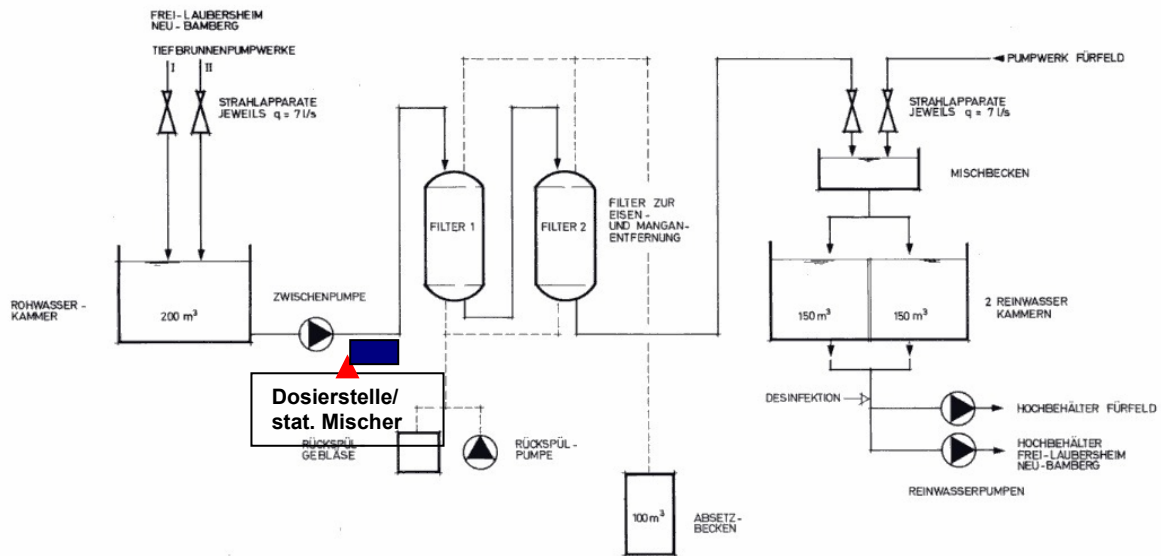


Abb. 100: Aufbereitungsschema Wasserwerk Frei-Laubersheim (Quelle Stadtwerke Bad Kreuznach)

Für die Untersuchungen wurde entsprechend Abb. 100 eine Dosierstelle nach der Zwischenförderpumpe eingerichtet, sowie ein statischer Mischer zur Einmischung des Flockungsmittels eingebaut. Zur Überprüfung des Filterablaufs am Filter 2 wurde darüber hinaus eine online Trübungsmessung installiert.

Die Ergebnisse der Flockungsversuche an der Großanlage sind in der nachfolgenden Tab. 27 zusammengefasst:

Tab. 27: Uranentfernung bei der Flockung an der Großanlage Frei-Laubersheim

Datum	Laufzeit	Säurezugabe (30 %)	Uran	Al- Zugabe	Rest Al
	h	L/m ³	µg/L	mg/L	µg/L
1	04.11. 10:45	0	28,1	5,01	
2	05.11. 11:45	25	15,1		0,06
3	05.11. 20:45	34	11,1		0,18
4	06.11. 10:35	0	26,2	5,34	
5	06.11. 17:35	7	11,4		0,37
6	07.11. 08:15	0	26,1	6,81	
7	07.11. 14:35	6	10,0		0,5
8	08.11. 12:30	0	26,9	5,72	
9	09.11. 10:45	22	12,4		0,05
10	09.11. 17:15	0	27,2	5,69	
11	10.11. 10:00	17	8,7		0,16
12	11.11. 10:00	0	28,2	5,92	
13	11.11. 18:00	8	8,0		0,21
14	12.11. 11:00	0	29,0	6,72	
15	13.11. 14:00	27	7,9		0,34

Die Befunde zeigen, dass eine Uranentfernung durch Flockungsfiltration gelingt, die sehr hohen Entfernungsraten aus den Laboruntersuchungen sich jedoch an der Großanlage nicht ohne Weiteres erzielen lassen.

In der Tabelle sind mehrere Filterläufe dargestellt. Die Laufzeit beschreibt den Zeitraum, den der Filter seit der letzten Filterspülung in Betrieb ist. Eine Laufzeit von 0 h zeigt somit den Zeitpunkt direkt nach der Wiederinbetriebnahme des Filters nach einer Spülung an. Zu die-

sem Zeitpunkt wurde die Probe im Zulauf des Filters genommen, um die Dosiereinstellungen zu überprüfen. Die angegebene Urankonzentration bezieht sich somit ebenso auf das Rohwasser wie die Aluminiumzugabe, die zur Kontrolle des Flockungsmittelgehalts im Zulauf zum Filter bestimmt wurde. Nach unterschiedlichen Laufzeiten wurden der Urangehalt und der Restgehalt an Aluminium im Ablauf des Filters bestimmt. Zum Zeitpunkt der Untersuchungen 1 -9 wurde keine Säure dosiert, bei den weiteren Filterläufen wurde Säure dosiert.

Die pH-Werte in den beiden der Aufbereitungsanlage zulaufenden Brunnenwässern betragen 7,2 bzw. 7,3. Nach der mechanischen Entsäuerung liegt der pH-Wert im Mischwasser, d.h. im Ablauf des Rohwasserbehälters zwischen 7,5 und 7,7. Die Laboruntersuchungen haben gezeigt, dass diese pH-Werterhöhung für die Uranentfernung ungünstig ist. Bei einer Zugabemenge von 5 mg/L Aluminium wurden an der Großanlage Ablaufwerte für Uran von 10 bis 12 µg/L erreicht. Die gleiche Zugabemenge führte bei den Laborversuchen zu Werten von 7 bis 8 µg/L, wobei jedoch der pH-Wert ca. 7,4 betrug.

Zur Verbesserung der Uranentfernung wurde an der Großanlage zusätzlich zum Flockungsmittel Schwefelsäure dosiert und der pH-Wert auf ca. 7,2, dem pH-Wert des Rohwassers, abgesenkt. Dies führte bei gleicher Zugabemenge an Flockungsmittel zu Ablaufwerten von 8 bis 9 µg/L Uran. Nach den Laboruntersuchungen lag der Erwartungswert bei ca. 5 µg/L.

Neben der Urankonzentration wurde im Ablauf des Filters der Restaluminiumgehalt bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass Aluminium vergleichsweise schnell durchbricht, die Restgehalte jedoch auch starken Schwankungen unterworfen sind. Die Untersuchungen 10/11 zeigen, dass nach einer Filterlaufzeit von ca. 17 h der Trinkwassergrenzwert für Aluminium in Höhe von 0,2 mg/L im Ablauf des Filters fast erreicht ist. Diese geringe Filterlaufzeit ist für eine Großanlage unbefriedigend. Allerdings könnte vermutlich durch eine Änderung des Filterschichtaufbaus eine deutliche Verlängerung der Filterlaufzeit erreicht werden. Eine Optimierung des Filterschichtaufbaus wurde jedoch nicht durchgeführt.

Ein Problem bei der Entfernung von Uran durch Flockungsfiltration ist die Entsorgung des uranhaltigen Flockungsschlammes, der bei der Rückspülung anfällt sowie die erhöhten Urankonzentrationen im Klarwasserüberstand des Absetzbeckens. Die zuständigen Behörden signalisierten, dass eine Ableitung des uranhaltigen Flockungsschlammes über das Kanalnetz in die Kläranlage vermutlich nicht genehmigungsfähig sei. Daher wurde eine weitere Optimierung der Flockungsfiltration mit dem Ziel der Uranentfernung nicht mehr durchgeführt.

10.3 Uranentfernung durch Membranfiltration

Die Uranentfernung mittels Membranfiltration (Nanofiltration und Umkehrosiose) wurde an den Versuchsstandorten Wöllstein und Eisenberg untersucht. An beiden Standorten wurde eine Umkehrosiose-Anlage UO RS 400 der Firma ONDEO Industrial Solution GmbH, Hager + Elsässer betrieben. Die wichtigsten technischen Daten der Membranfiltrationsanlage sind in Abb. 101 aufgeführt.

Module		4 Zoll
Anzahl Module		2
max. Permeatleistung	L/h	max. 400
min. Konzentratleistung	L/h	max. 133
Ausbeute	%	75
max. Druck	bar	14
max. Permeatgedruck	bar	0,3



Abb. 101: Membranversuchsanlage und deren technische Daten

Es wurden jeweils drei unterschiedliche Membrantypen eingesetzt. Die Umkehrosiose-Membran RE 4040-BLN der Firma CSM war Bestandteil der Erstausrüstung. Des Weiteren wurden zwei Nanofiltrationsmembranen der Firma General Electric (DESAL DK und DESAL DL) eingesetzt. Die Herstellerdaten zu allen drei Membrantypen sind im Anhang enthalten. Als Antiscalant wurde ausschließlich Aktiphos 600 ein Mittel auf Basis von Phosphat eingesetzt, dessen Datenblatte ebenfalls im Anhang enthalten ist.

Die Steuerung der Niederdruckumkehrosioseanlage ist sehr einfach gestaltet. Der Permeat- und Konzentratstrom und somit die Ausbeute werden mittels Handarmaturen eingestellt. Die Betriebsparameter Vordruck, Betriebsdruck und Durchflüsse für Permeat und Konzentrat sowie die Leitfähigkeit im Permeat werden an der Anlage lediglich angezeigt, aber nicht erfasst. Daher wurden entsprechende Betriebsmessgeräte nachgerüstet und eine automatische Messwerterfassung auf Basis eines Netbooks installiert.

Die hier durchgeführten Untersuchungen zum Einsatz einer Membranfiltrationsanlage dienten dem Nachweis, dass es grundsätzlich möglich ist, Uran mittels Umkehrosmose bzw. Nanofiltration aus dem Wasser zu entfernen. Ferner sollte gezeigt werden, dass bei diesem Verfahren auf die Auswahl einer geeigneten Membran besonderen Wert zu legen ist.

Die Entfernung von Uran muss bei Einsatz einer Umkehrosmose bzw. der Nanofiltration im Vollstrom erfolgen. Bei Errichtung einer Aufbereitungsanlage zur Uranentfernung wird das Aufbereitungsziel zumeist nicht allein in die Einhaltung des Grenzwertes von 10 µg/L bestehen. In den meisten Fällen wird als Aufbereitungsziel eine Urankonzentration von kleiner 2 µg/L angestrebt werden. Dieser Wert ergibt sich aus der Vorgabe der Mineral und Tafelwasserverordnung, das nur Wässer als geeignet für die Zubereitung von Säuglingsnahrung beworben werden dürfen, die eine geringere Urankonzentration (< 2 µg/L Uran) aufweisen. Dieses Aufbereitungsziel erfordert in den meisten Fällen den Betrieb der Membrananlage im Vollstrom. Dadurch muss das Permeat der Membranfiltrationsanlage vor Abgabe als Trinkwassers einer Nachaufbereitung zur Stabilisierung unterzogen werden.

Ferner fallen beim Betrieb von Umkehrosmose- und Nanofiltrationsanlagen Konzentrate an, die nur unter gewissen Auflagen in den Vorfluter bzw. die Kläranlage entsorgt werden können. In vielen Fällen sind der Einsatz von Antiscalant und die Stickstofffracht des Konzentrats hinsichtlich der Entsorgung des Konzentrats problematisch.

Aus den aufgeführten Gründen kommt der Auswahl eines geeigneten Membrantyps besondere Bedeutung zu. Folgende Anforderungen sind an die Auswahl zu stellen:

- möglichst vollständige Entfernung von Uran
- nur mäßige Entfernung von Calcium und Magnesium bzw. Hydrogencarbonat
- Möglichkeit der Stabilisierung des Permeats durch einfache Aufbereitungsverfahren
- geringer Bedarf an Antiscalant
- geringer Nitratrückhalt sofern die Aufkonzentrierung von Nitrat-Stickstoff im Konzentrat die Ableitung des Konzentrats erschwert

10.3.1 Betrieb der Membranfiltrationsanlage am Standort Wöllstein

Die Membranfiltrationsanlage wurde am Standort Wöllstein mit Unterbrechungen über einen Zeitraum von ca. 9 Monaten betrieben, wobei jede der drei Membrantypen zwischen 2 und 3 Monaten im Einsatz war.

Die Membranfiltrationsanlage wurde an diesem Standort ohne Zwischenbehälter betrieben. Die Tiefbrunnenpumpe lieferte direkt den für die Hochdruckpumpe der Membranfiltrationsanlage erforderlichen Vordruck von 2 bar. In die Zulaufleitung wurde über eine Alldos, DD14 Pumpe permanent Antiscalant (Aktiphos600) dosiert. Da bei diesen Untersuchungen nicht die Optimierung der Ausbeute oder der Antiscalantdosierung im Vordergrund standen, wurden die entsprechenden Einstellungen über den gesamten Untersuchungszeitraum nur in geringem Umfang variiert.

In der Tab. 28 sind die Zusammensetzungen der Permeate und Konzentrate für alle drei Membrantypen im Vergleich dargestellt. Die Einstellungen im Betrieb waren hinsichtlich der

Zugabe an Antiscalant und der Ausbeute vergleichbar. Die Phosphatkonzentration im Anlagenzulauf wurde durch die Dosierung von Antiscalant auf Werte von 0,5 – 0,8 mg/L eingestellt und die Ausbeute betrug zwischen 77 und 80 %. Zum Zeitpunkt der Probenahme waren die Membranen bereits 1 Monat in Betrieb.

Tab. 28: Beschaffenheit der Permeate und Konzentrate bei Einsatz der unterschiedlichen Membrantypen am Standort Wöllstein

	Rohwasser	Umkehrosiose		Nanofiltration Membran DL		Nanofiltration Membran DK	
		Permeat	Konzentrat	Permeat	Konzentrat	Permeat	Konzentrat
Fassungstemperatur °C	12	15	15	11	11	11	11
Leitfähigkeit bei 25°C mS/m	90,9	2,41	292	63	173	9,2	179
pH-Wert Fassungstem.	6,92	5,3	7,4	6,83	7,1	6,5	7,2
Säurekapazität pH 4,3 0,01 mmol/L	5,73	0,15	19,4	3,9	9,8	2,2	14,7
Basekapazität pH 8,2 0,005 mmol/L	1,71	1,71	1,97	1,5	1,9	1,5	1,85
Härte ° dH	17,7	0	74,8	9,1	41,5	3,1	61,2
Calcitlösekapazität mg/L	54	150	-	84	-	113	-
Calcitabscheidkapaz. mg/L	-	-	352	-	47	-	182
pH-Wertabweichung GG	-0,23	-2,25	1,06	-0,49	0,23	-0,86	0,43
Calcium 0,5 mg/L	70 - 80	0,0	357	40	168	17	232
Magnesium 0,5 mg/L	30 - 35	0,0	150	15	77	3	123
Natrium 0,3 mg/L	63 - 68	8,0	289	62	91	56	105
Kalium 0,3 mg/L	8-9	1,0	38	8	11	7	14
Chlorid 1 mg/L	65 - 70	5,0	313	61	97	52	75,2
Nitrat 0,5 mg/L	9 - 11	3,0	34	9	10	8	11,4
Sulfat 1 mg/L	90 - 105	1,0	492	26	354	0	400
Uran 0,1 µg/L	49 - 80	0,0	213	9	164	0,3	184
Phosphat, gesamt 0,01 mg/L	0,56	0,0	13,1	0,1	2,3	0,01	2,5
Strontium 0,01 mg/L	1,9	0,0	8,7	1,9	4,5	0,3	6,2
Barium 0,01 mg/L	0,03	0,0	0,14	0,02	0,07	0	0,1

Für die Rohwasserkonzentrationen sind für ausgewählte Parameter Bereiche angegeben, da die Rohwasserbeschaffenheit aufgrund unterschiedlicher Fördermenge und Grundwasserabständen gewissen Schwankungen unterworfen war. Für den folgenden Vergleich der drei Membrantypen spielen diese Schwankungen keine Rolle.

Unter Verwendung der Umkehrosiosemembran, der dichtesten der drei Membrantypen, wird Uran vollständig aus dem Rohwasser entfernt. Im Permeat sind die zweiwertigen Kationen Calcium und Magnesium nicht mehr und das zweiwertige Anion Sulfat praktisch nicht mehr enthalten. Die Rückhalteraten für die einwertigen Ionen liegen ebenfalls mit Ausnahme von Nitrat (91 %) deutlich über 95 %. Die Pufferungskapazität des Permeats ist mit einer Säurekapazität bis pH 4,3 von 0,15 mmol/L sehr gering, worauf auch die hohe Calcitlösekapazität zurückzuführen ist.

Das durch Umkehrosiose gewonnene Permeat kann in dieser Form nicht als Trinkwasser abgegeben werden. Aufgrund gesetzlicher und korrosionschemischer Anforderungen muss der pH-Wert angehoben und das Wasser aufgehärtet werden. Eine Verschneidung des Permeats mit Rohwasser, wie es beim Betrieb von Membrananlagen zur Enthärtung teilweise üblich ist, wäre in diesem Anwendungsfall nicht zielführend. Bei einem Zielwert für Uran im Trinkwasser von weniger als 2 µg/L dürfte der Zumischanteil aufgrund der vergleichsweise hohen Urankonzentration im Rohwasser maximal 2,5 % betragen. Durch diesen geringen Anteil würde sich der technische Aufwand für die Stabilisierung des Wassers kaum verringern.

Vom Datenblatt unterscheiden sich die beiden Nanofiltrationsmembranen DESAL DL und DESAL DK nicht sehr stark voneinander. Unter den Standardversuchsbedingungen der Firma GE wird der Rückhalt für Magnesiumsulfat mit 96 bzw. 98 % angegeben. Im praktischen Betrieb sind die Unterschiede in der Zusammensetzung der jeweiligen Permeate und Konzentrate jedoch deutlich zu erkennen.

Mit der Membran DESAL DL wird ein Uranrückhalt von unter 90 % erzielt während bei der Membran DESAL DK dieser Wert über 99 % beträgt. Bei einer Ausgangskonzentration von 50 bis 80 µg/L Uran kann unter Verwendung der Membran DESAL DL im Permeat lediglich eine Urankonzentration von knapp unter 10 µg/L erreicht werden. Mit der Membran DESAL DK wird Uran bis auf eine Restkonzentration von deutlich unter 1 µg/L vermindert.

Insgesamt ist das Permeat der Membran DESAL DL stärker mineralisiert als das Permeat der Membran DESAL DK. Dies zeigen unter anderem die Härte von 9°dH sowie die höheren Konzentrationen an Natrium, Chlorid und Sulfat bei der Membran DESAL DL. Zum Vergleich beträgt die Härte im Permeat der Membran DESAL DK lediglich 3,1°dH. Der Nitratrückhalt ist bei beiden Membrantypen mit unter 20 % vergleichsweise gering. Nitrat wird im Konzentrat somit nicht sehr stark angereichert ist. Beide Permeate weisen deutlich calcitlösende Eigenschaften auf.

Die Untersuchungen zeigen, dass es mit einer Nanofiltrationsmembran gelingt, Uran weitgehend aus dem Wasser zu entfernen. Ferner kann durch die Auswahl eines geeigneten Membrantyps oder der Zusammenschaltung mehrere Membrantypen die Wasserbeschaffenheit des Permeats in einem gewissen Bereich eingestellt werden. Dies kann für die Stabilisierung des Permeats von Bedeutung sein. Das Permeat der Membran DESAL DK kann durch eine mechanische Entsäuerung, einem vergleichsweise einfachen und kostengünstigen Aufbereitungsverfahren, ausreichend stabilisiert werden.

Die Auswahl des Membrantyps hat ebenfalls direkten Einfluss auf die Beschaffenheit des Konzentrats. So kann durch Einsatz eines geeigneten Membrantyps bspw. vermieden werden, dass die Nitratkonzentration im Konzentrat und somit die Stickstofffracht im Konzentrat zu stark ansteigt.

In Abb. 102 sind die Betriebsdaten für die DESAL DL Membran über einen Zeitraum von ca. 2,5 Monaten wiedergegeben. Wie man aus der Abbildung erkennt wurde die Ausbeute von anfänglich 72 (Abschnitt 1) über 78 (Abschnitt 2) auf 80% (Abschnitt 3) erhöht. Bei einem konstantem Transmembrandruck von ca. 6 bar stellte sich ein Flux zwischen 19 und 20 L/m²/h ein. Die Leitfähigkeit im Permeat stieg im gesamten Untersuchungszeitraum von 63 auf ca. 68 mS/m an.

Insgesamt zeigt sich ein sehr stabiler Betrieb der Membrananlage. Als Antiscalant wurde in dem dargestellten Zeitraum Aktiphos 600 dosiert, so dass die Zulaufkonzentration 0,5 bis 0,65 mg/L Phosphat betrug.

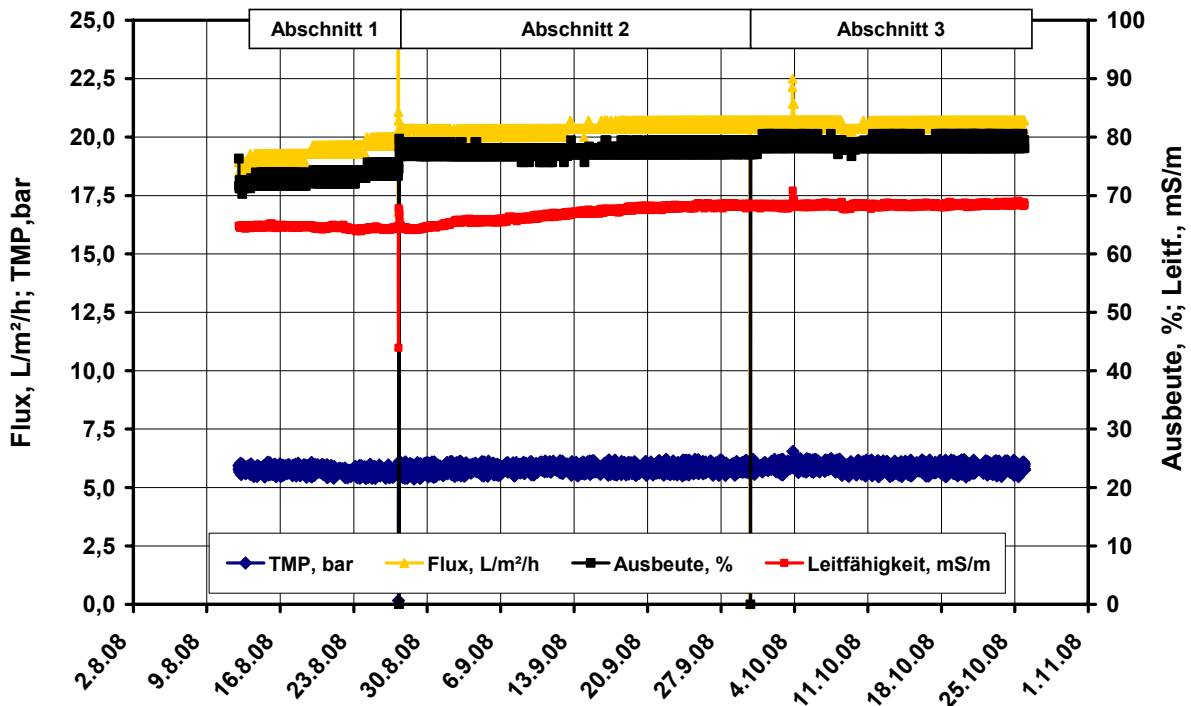


Abb. 102: Betriebsdaten der Membranfiltrationsanlage bei Einsatz der Nanofiltrationsmembran DESAL DL am Standort Wöllstein

Die geringe Zunahme in der Leitfähigkeit des Permeats führt auch zu einer messbaren Erhöhung der Urankonzentration im Permeat, wie die Zusammenstellung der entsprechenden Analysen in Tab. 29 zeigt.

Tab. 29: Beschaffenheit der Permeate bei Einsatz Nanofiltrationsmembran DESAL DL bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen am Standort Wöllstein

	Rohwasser	Membran DL Abschnitt 1		Membran DL Abschnitt 2		Membran DL Abschnitt 3	
		Permeat	Konzentrat	Permeat	Konzentrat	Permeat	Konzentrat
Fassungstemperatur	°C	12	11	11	11	12	12
Leitfähigkeit bei 25°C	mS/m	90,9	63	173	68,6	173	69,8
pH-Wert Fassungstem.	-	6,92	6,82	7,10	6,92	7,23	6,87
Säurekapazität pH 4,3	0,01 mmol/L	5,73	3,9	9,8	4,38	9,63	4,48
Basekapazität pH 8,2	0,005 mmol/L	1,71	1,5	1,9	1,35	1,55	1,53
Härte	° dH	17,7	9,1	41,5	10,7	43,6	10,6
Calcitlösekapazität	mg/L	54	150	-	66	-	74
Calcitabscheidekapaz.	mg/L	-	-	352	-	59	-
pH-Wertabweichung GG		-0,23	-2,25	1,06	-0,39	0,31	-0,39
Calcium	0,5 mg/L	70 - 80	40	168	48	174	47
Magnesium	0,5 mg/L	30 - 35	15	77	18	84	17
Natrium	0,3 mg/L	63 - 68	62	91	62	92	64
Kalium	0,3 mg/L	8-9	8	11	8	11	8
Chlorid	1 mg/L	65 - 70	61	97	66	91	64
Nitrat	0,5 mg/L	9 - 11	9	10	8	9	8
Sulfat	1 mg/L	90 - 105	26	354	31	385	33
Uran	0,1 µg/L	49 - 80	9	164	11	194	12
Phosphat, gesamt	0,01 mg/L	0,56	0,1	2,3	0,11	2,1	0,12
Strontium	0,01 mg/L	1,9	1,9	4,5	1,16	4,58	1,78
Barium	0,01 mg/L	0,03	0,02	0,07	0,02	0,07	0,02

Mit einer Erhöhung der Ausbeute geht insgesamt eine Verminderung des Rückhalts aller Inhaltstoffe einher. Die Urankonzentration im Permeat stieg von 9 auf 12 µg/L an.

10.3.2 Betrieb der Membranfiltrationsanlage am Standort Eisenberg

Am Standort Eisenberg wurde die Membranfiltrationsanlage über einen Zeitraum von 8 Monaten betrieben, wobei ebenfalls alle drei Membrantypen eingesetzt wurden. Der Untersuchungszeitraum für die Umkehrosomosemembran wurde verkürzt und dafür die beiden Nanofiltrationsmembranen über einen längeren Zeitraum betrieben.

Die Untersuchungen mit der Umkehrosomosemembran wurden mit einer Ausbeute von 75 % durchgeführt. Es zeigte sich, dass aufgrund der geringeren Mineralisierung des Grundwassers Eisenberg gegenüber dem Grundwasser Wöllstein bei gleicher Antiscalantdosierung höhere Ausbeuten eingestellt werden können. Daher wurde die Ausbeute beim Einsatz der Nanofiltrationsmembranen zeitweise auf Werte über 90 % erhöht.

Die jeweilige Beschaffenheit der Permeate und Konzentrate bei Betrieb der unterschiedlichen Membrantypen ist in Tab. 30 zusammengefasst.

Tab. 30: Beschaffenheit der Permeate und Konzentrate bei Einsatz der unterschiedlichen Membrantypen am Standort Eisenberg

		Rohwasser	Umkehrosomose		Nanofiltration Membran DL		Nanofiltration Membran DK	
			Permeat	Konzentrat	Permeat	Konzentrat	Permeat	Konzentrat
Fassungstemperatur	°C	11	11	11	12	12	11	11
Leitfähigkeit bei 25°C	mS/m	47,6	1,9	165	22	109	17,9	169
pH-Wert Fassungstem.	-	7,44	5,84	7,82	7,07	7,76	6,96	7,95
Säurekapazität pH 4,3	0,01 mmol/L	3,65	0,15	14,2	1,82	9,41	1,41	15,6
Basekapazität pH 8,2	0,005 mmol/L	0,37 - 0,42	0,43	0,46	0,39	0,38	0,39	0,38
Härte	° dH	12,2	0,1	48,2	5,0	33,5	3,5	58,4
Calcitlösekapazität	mg/L	11,1	47	-	33	-	36	-
Calcitabscheidekapaz.	mg/L	-	-	207	-	89	-	227
pH-Wertabweichung GG		-0,18	-2,68	0,85	-0,81	0,58	-1,00	0,93
Calcium	0,5 mg/L	45 - 49	0,6	188	23	118	20	187
Magnesium	0,5 mg/L	24,3	0	95	8	74	3	140
Natrium	0,3 mg/L	7,5 - 9,6	1,7	33	7	8	8	9
Kalium	0,3 mg/L	4	0,7	14	4	4	4	4
Chlorid	1 mg/L	15 - 21	1,2	83	11	28	12	44
Nitrat	0,5 mg/L	3,1	0,8	10	2	4	2	6
Sulfat	1 mg/L	33 - 37	0	151	5	127	0	220
Uran	0,1 µg/L	57 - 63	0,2	249	9,5	255	0,3	351

Beim Einsatz der Umkehrosomosemembran gelingt eine Abtrennung von Uran bis auf eine Konzentration von 0,2 µg/L. Die Konzentrationen der Mineralsalze und die Härte sind ebenfalls sehr gering. Die Calcitlösekapazität ist aufgrund des geringeren Kohlendioxidgehalts im Rohwasser niedriger als bei den Untersuchungen in Wöllstein. Vor Abgabe dieses Wassers als Trinkwasser müsste dennoch der pH-Wert angehoben und die Pufferung erhöht werden. Daneben wäre auch eine Aufhärtung erforderlich.

Obwohl beim Betrieb der Nanofiltration in Eisenberg höhere Ausbeuten eingestellt waren und die Urankonzentration im Grundwasser Eisenberg im Mittel höher war als in Wöllstein werden vergleichbare bzw. gleiche Urankonzentrationen im Permeat erreicht.

Mit der Membran DESAL DK gelingt praktisch eine vollständige Uranabtrennung. Das Permeat ist calcitlösend und weist mit 3,5°dH eine vergleichsweise geringe Härte auf. Die Säurekapazität im Permeat ist aufgrund des geringen Hydrogencarbonatgehalts im Rohwasser deutlich geringer als dies am Standort Wöllstein der Fall war. Aus korrosionschemischer

Sicht wäre die Konzentration von 1,41 mmol/L jedoch ausreichend. Zur Stabilisierung des Permeats wäre eine mechanische Entsäuerung ausreichend.

Für den praktischen Betrieb kommt von den beiden untersuchten Nanofiltrationsmembranen ausschließlich die Membran DESAL DK in Betracht. Die Betriebsdaten für diesen Membrantyp sind in Abb. 103 wiedergegeben und zeigen, dass auch bei hohen Ausbeuten ein stabiler Betrieb möglich ist. Im Versuchsabschnitt 1 wurde die Ausbeute von ca. 87 auf bis zu 95 % erhöht, wobei der Flux mit 16 bis 16,5 l/m²/h relativ konstant gehalten wurde. Der Transmembrandruck erhöhte sich von ca. 7 auf 7,5 bar.

Im Abschnitt 2 wurde bei einer geringeren Ausbeute ein höherer Flux eingestellt. Hierdurch wurde der Rückhalt der zwei- und auch einwertigen Ionen insgesamt verbessert. Allerdings konnte Uran bereits beim Betrieb gemäß Abschnitt 1 nicht mehr nachgewiesen werden, so dass ein verbesserter Rückhalt von Calcium- und Magnesium nicht zielführend ist. Der Transmembrandruck stieg im Versuchsabschnitt 2 von 7,5 auf 8 bar an.

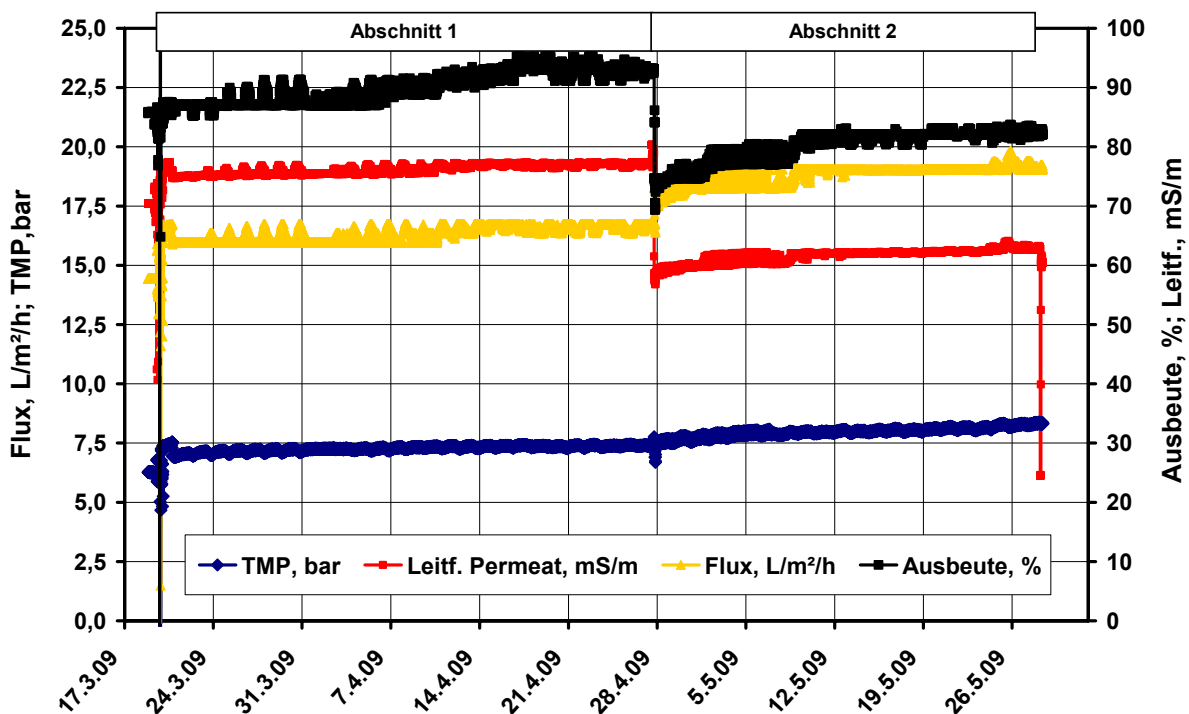


Abb. 103: Betriebsdaten der Membranfiltrationsanlage bei Einsatz der Nanofiltrationsmembran DESAL DK am Standort Eisenberg

In Tab. 31 ist die Beschaffenheit des Permeats zu Beginn und Ende des ersten Versuchsabschnitts dargestellt. Durch die Erhöhung der Ausbeute ergibt sich insgesamt gesehen kaum eine Änderung in der Wasserbeschaffenheit. Der Uranrückhalt bleibt unverändert, die Härte sowie die Säurekapazität steigen in geringem Umfang an. Dies bedeutet, dass auch bei einer Ausbeute von ca. 95 % Uran praktisch vollständig aus dem Wasser entfernt werden kann.

Tab. 31: Beschaffenheit der Permeate bei Einsatz Nanofiltrationsmembran DESAL DK bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen am Standort Eisenberg

		Rohwasser	Membran DK Abschnitt 1 Anfang Permeat Konzentrat		Membran DK Abschnitt 1 Ende Permeat Konzentrat	
Fassungstemperatur	°C	12	11,5	11,5	12,8	12,8
Leitfähigkeit bei 25°C	mS/m	90,9	17,9	169	18,7	156
pH-Wert Fassungstem.	-	6,92	6,96	7,95	6,96	7,95
Säurekapazität pH 4,3	0,01 mmol/L	5,73	1,41	15,6	1,53	14,4
Basekapazität pH 8,2	0,005 mmol/L	1,71	0,39	0,38	0,38	0,37
Härte	° dH	17,7	3,5	43,6	3,9	44,0
Calcitlösekapazität	mg/L	11,1	36	-	33	-
Calcitabscheidekapaz.	mg/L	-	-	227	-	215
pH-Wertabweichung GG		-0,18	-1,00	0,93	-0,9	0,8
Calcium	0,5 mg/L	70 - 80	19,9	187	22,2	169
Magnesium	0,5 mg/L	30 - 35	3	140	3,6	125
Natrium	0,3 mg/L	63 - 68	8,1	8,8	7,2	9,4
Kalium	0,3 mg/L	8-9	3,8	4,4	3,6	5,1
Chlorid	1 mg/L	65 - 70	12,4	43,7	11,3	37,1
Nitrat	0,5 mg/L	9 - 11	2,2	6,2	2,3	3,8
Sulfat	1 mg/L	90 - 105	0	220	0	201
Uran	0,0001 mg/L	49 - 80	0,3	351	0	398

10.4 Uranentfernung durch Adsorption

Der Schwerpunkt des Teilprojekts III lag auf den Untersuchungen zur adsorptiven Entfernung von Uran unter Verwendung unterschiedlicher Sorbentien. Zur Ermittlung der Standzeiten bzw. der Uranaufnahmekapazität der unterschiedlichen Sorbentien unter praxisnahen Bedingungen wurden an vier Versuchsstandorten die Durchbruchskurven für Uran aufgenommen.

10.4.1 Aufbau und Funktion der Pilotfilteranlagen

Für die halbtechnischen Untersuchungen zur Uranentfernung unter praxisrelevanten Bedingungen wurden vier Pilotfilteranlagen konstruiert und gebaut.



Durchmesser	cm	Ca. 9,9
Höhe	cm	245
Durchsatz	L/h	60-720
Filtergeschwindigkeit	m/h	7 – 96

Abb. 104: Aufbau der Pilotfilteranlagen

Wie Abb. 104 zeigt, bestehen die Anlagen im Wesentlichen aus vier Filtersäulen, die parallel betrieben werden können. Die Beaufschlagung der einzelnen Filtersäulen mit Wasser erfolgt jeweils durch eine drehzahlgeregelte Pumpe. Der Durchsatz wird von dieser Pumpe über den gesamten Filterlauf konstant gehalten.

Die Filter wurden von einem Kunststoffbauer, E + N Kunststofftechnik GmbH, Norderstedt unter Verwendung von Standardbauteilen hergestellt. Die Filtersäulen bestehen aus PVC-transparent Rohren mit einem Außendurchmesser von 110 mm und einer Wandstärke von 5,3 mm. Flansche und Abschlusskappen der Dimension DN 110 wurden von GF Fischer

bezogen. Lediglich die Filterböden sowie die Stutzen für die Probeentnahme sind Sonderanfertigungen der Firma E + N Kunststofftechnik GmbH.

Die Steuer- und Regelungs- einschließlich der Pumpentechnik wurden von der Firma WASSING GmbH, Osnabrück bezogen. Mit einem Anlagenrechner, einem Standard LINUX PC, wurde die Anlage überwacht, wurden die Durchsätze geregelt und die Messwerte erfasst. Aufgezeichnet wurden die Werte für Durchsatz, Differenzdruck und Vordruck, wobei der Vordruck gleichzeitig als Überwachungsgröße dient. Bei einem Anstieg des Vordrucks auf über 2 bar wurden die jeweiligen Filter außer Betrieb genommen.

Die Probenahme erfolgte vollautomatisch über einen acht Kanal Probenehmer, der ebenfalls von der Firma WASSING gefertigt wurde. Der Probenehmer wurde ebenfalls vom Anlagen-PC angesteuert.

Sämtliche Bauteile der Pilotanlage sind für den Kontakt mit Trinkwasser zugelassen. Der größte Teil der Verrohrung und Fittings wurde von der Firma John Guest GmbH, Bielefeld bezogen. Ferner wurden noch einzelne Fittings und Minikugelhähne aus Rotguss verbaut.

Die Filter wurden zumeist ohne Stüttschicht betrieben. Um ein Durchschlagen von Filtermaterial insbesondere des sehr "feinkugelligen" Ionenaustauschers zu vermeiden, wurden die Filterdüsen mit einer feinen Gaze umhüllt. Die in das Filterbett ragende Probeentnehmeröhrchen aus PE-Kunststoffrohren wurden ebenfalls mit dieser Gaze überzogen, um ein Verstopfen bzw. ein Verlust von Filtermaterial bei der Probenentnahme zu vermeiden.

10.4.2 Uranadsorption an granuliertem Eisenhydroxid GEH

Im Teilprojekt I wurden nach einer umfangreichen Vorauswahl die weiterführenden Untersuchungen mit den zwei oxidischen Sorbentien Aktivtonerde und granuliertem Eisenhydroxid (GEH) der Firma GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG, Osnabrück durchgeführt. Nach den ersten Untersuchungsreihen wurde die Empfehlung ausgesprochen, für die Untersuchungen in den Pilotfiltern im Rahmen des Teilprojektes III ausschließlich granuliertes Eisenhydroxid (GEH) einzusetzen. GEH weist von den oxidischen Sorbentien die höchste Aufnahmekapazität für Uran auf.

Granuliertes Eisenhydroxid wird in der Trinkwasseraufbereitung bereits zur Entfernung von Arsen eingesetzt. In den Vorversuchen zeigte sich jedoch, dass die Aufnahmekapazität für Uran wesentlich geringer ist als die entsprechenden Kapazität für Arsen. Daher war bereits bei Beginn der Untersuchungen davon auszugehen, dass für die vollständige Uranentfernung lediglich sehr kurze Filterlaufzeiten erzielt werden können.

In Abb. 105 sind die Urandurchbruchskurven für granuliertes Eisenhydroxid dargestellt. Die Filterschichthöhe lag in den vier Filtern zwischen 98 und 105 cm. Das Material wurde mit Rohwasser in das jeweilige Filter eingespült und beim Klarspülen mit Rohwasser wurde der Feinkornanteil bei einem Durchsatz von 700 L/h entsprechend einer Filtergeschwindigkeit von 90 m/h ausgetragen. Nach der 10 bis 15 Minuten dauernden Klarspülphase wurden die Filter mit Durchsätzen zwischen 75 und 81 L/min entsprechend Filtergeschwindigkeiten von 9,5 bis 10,5 m/h in Betrieb genommen. Die Probenahme in unterschiedlichen Filterbettstiefen erfolgte alle 2 Tage über den automatischen Probenehmer.

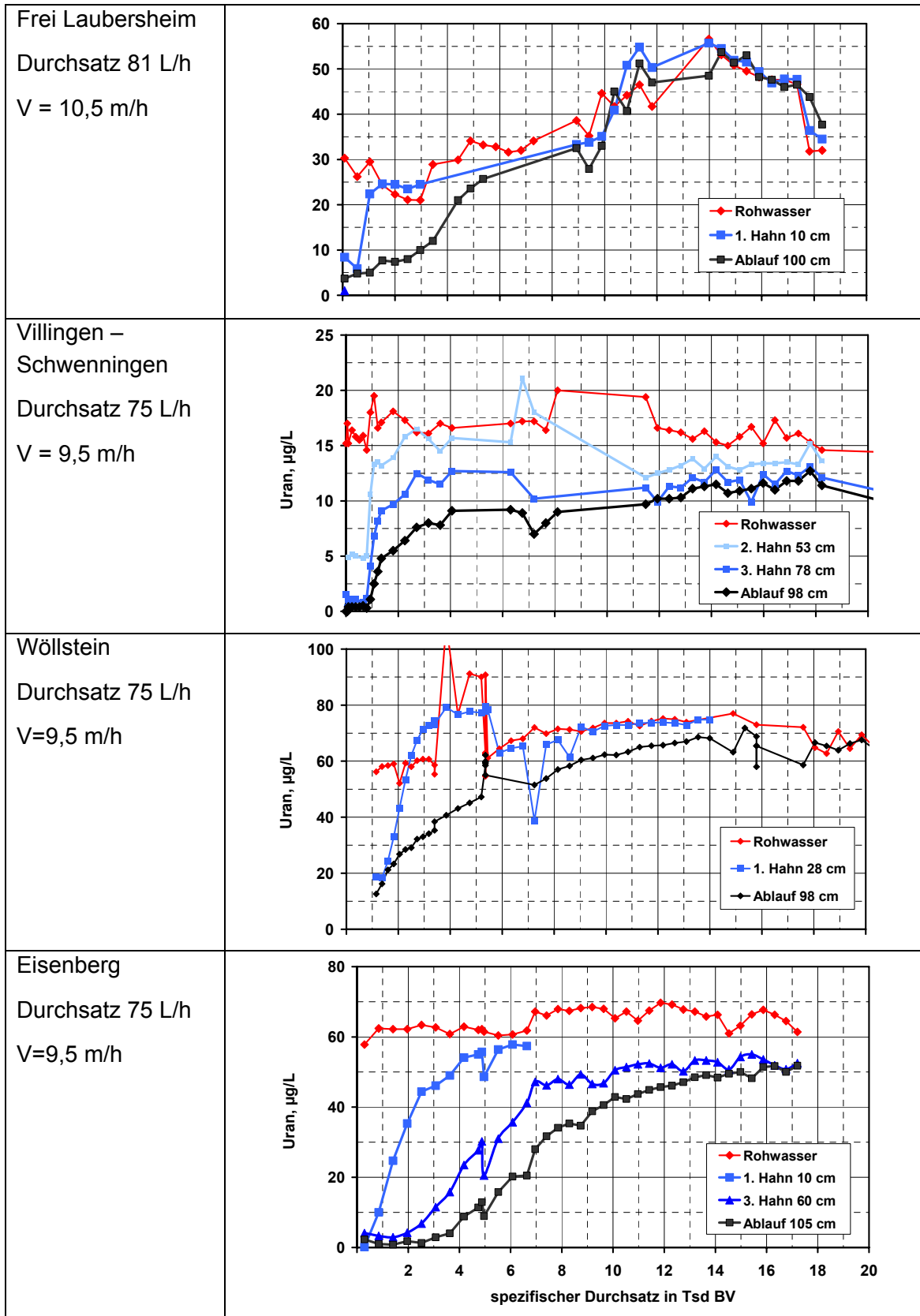


Abb. 105: Durchbruchkurven für Uran unter Verwendung von GEH Material an allen vier Versuchsstandorten

In den einzelnen Diagrammen ist die Konzentrationsverlauf für Uran in unterschiedlichen Filterbettiefen über den spezifischen Durchsatz aufgetragen. Der spezifische Durchsatz wird dabei in Tausend Bettvolumina angegeben und das Bezugsvolumen ist das Leerbettvolumen der gesamten Filterschüttung.

Die Durchbruchkurven zeigen, dass es an keinem Versuchstandort gelingt, Uran über einen längeren Zeitraum, d.h. bis zu einer höheren spezifischen Durchsatz vollständig aus dem Rohwasser zu entfernen. Eine vollständige Entfernung gelingt ausschließlich bei einer vergleichsweise geringen Zulaufkonzentration und unmittelbar nach Inbetriebnahme des Filters am Standort Villingen-Schwenningen. In den drei weiteren Filtern ist Uran bereits direkt nach Inbetriebnahme im Filterablauf nachweisbar.

Der Wert von 10 µg/L Uran im Filterablauf bleibt an den Standorten Frei-Laubersheim und Eisenberg bei Zulaufkonzentrationen von ca. 30 bzw. 60 µg/L Uran bis zu einer spezifischen Beaufschlagung von ca. 4000 BV unterschritten. Am Standort Wöllstein hingegen wird dieser Wert bei vergleichbarer Zulaufkonzentration bereits nach ca. 1000 BV überschritten.

Aufgrund der geringen Zulaufkonzentration von ca. 15 µg/L am Standort Villingen-Schwenningen bleibt hier der Ablaufwert von 10 µg/L bis zu einem spezifischen Durchsatz von ca. 12.000 BV unterschritten. Hiefür ist jedoch lediglich ein Uranrückhalt von ca. 35 % entsprechend 5 bis 6 µg/L Uran erforderlich.

Am Standort Eisenberg werden mit 0,35 g Uran/kg GEH die höchsten Uranbeladungen erreicht. An den drei weiteren Standorten betragen die Beladungen weniger als 0,2 g/kg.

Nach den hier vorliegenden Untersuchungsergebnissen ist granuliertes Eisenhydroxid nicht zur Uranentfernung in der Trinkwasseraufbereitung geeignet.

10.4.3 Uranadsorption an schwachbasischen Anionenaustauschern

In den Pilotfilteranlagen wurden nach Vorgaben aus dem Teilprojekt II die beiden schwachbasischen Anionenaustauscher Lewatit MP 62 der Firma Lanxess und Amberlite IRA 67 der Firma Rohm & Haas eingesetzt.

10.4.3.1 Lewatit MP 62

Die Untersuchungen im Teilprojekt II haben gezeigt, dass der auf Styrol basierende Austauscher Lewatit MP 62 gegenüber dem Amberlite IRA 67 die geringere Austauschkapazität aufweist. Daher wurden die Untersuchungen zum Einfluss der Filtergeschwindigkeit auf die Uranabtrennung mit dem Lewatit MP 62 durchgeführt. Aufgrund der geringeren Austauschkapazität mit diesem Ionenaustauschertyp resultieren kürzere die Filterlaufzeiten bzw. Versuchszeiträume. Am Standort Wöllstein wurden die Durchbruchkurven für drei unterschiedlichen Filtergeschwindigkeiten von 27, 38 und 62 m/h entsprechend einer spezifischen Beaufschlagung von 27 bis 57 BV pro Stunde aufgenommen.

In Abb. 106 sind die Durchbruchkurven für die drei unterschiedlichen Filtergeschwindigkeiten sowie die Betriebsbedingungen wiedergegeben. Ferner ist die Uranbeladung des Ionenaustauschers zum Zeitpunkt des Urandurchbruchs in Höhe von 10 µg/L im Filterablauf angegeben.

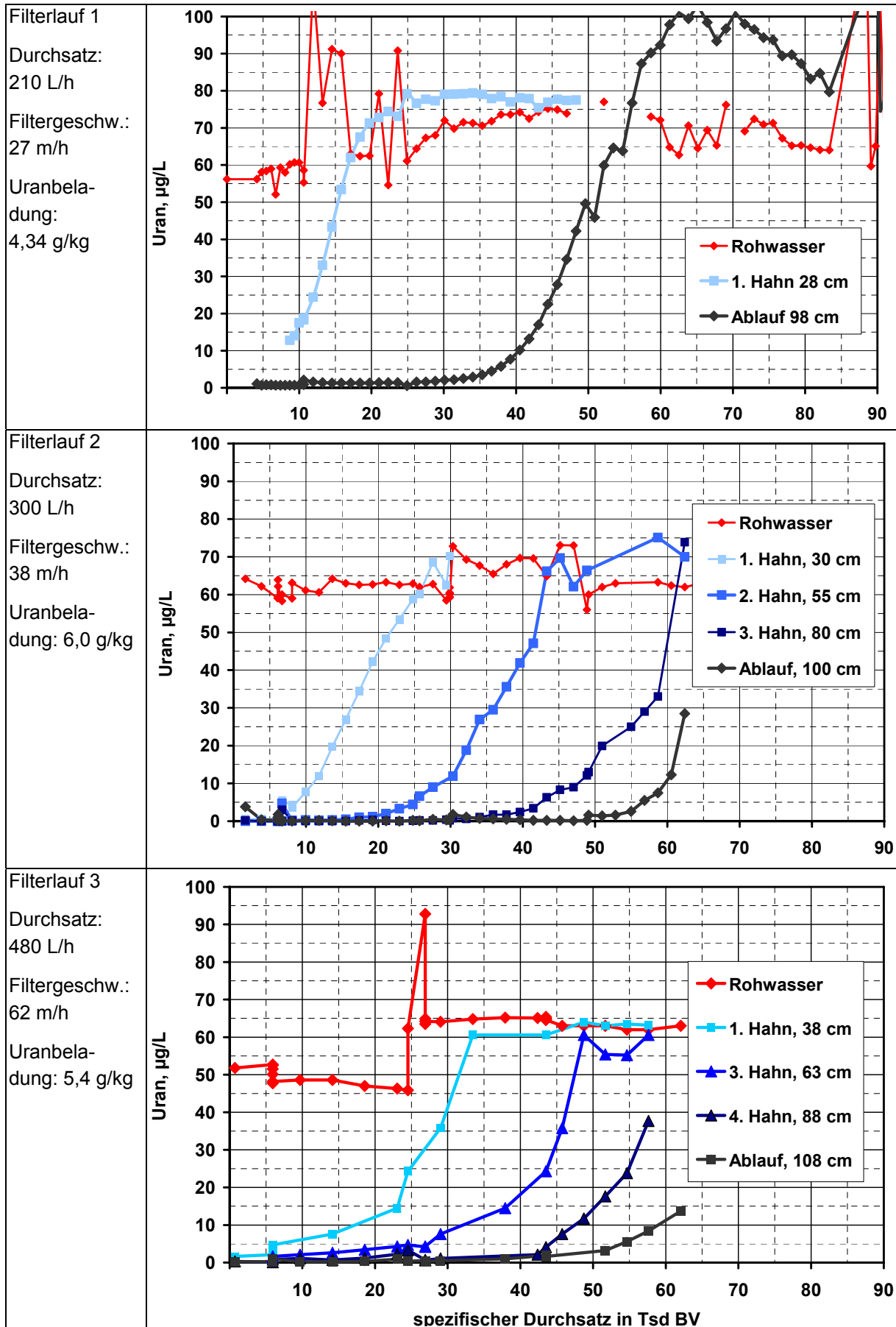


Abb. 106: Durchbruchkurven für unterschiedliche Filtergeschwindigkeiten und Uranbeladung zum Zeitpunkt des Urandurchbruchs von 10 µg/L- Lewatit MP 62

Der Vergleich der Durchbruchskurven der drei Filterläufe zeigt, dass die Uranentfernung weitgehend unabhängig von der Filtergeschwindigkeit ist. Höhere Filtergeschwindigkeiten führen nicht zu einer Verminderung der maximalen Beladung des Ionenaustauschers.

Die niedrigere Filtergeschwindigkeit beim Filterlauf 1 scheint einen Chromatographie-Effekt zu begünstigen, der zu einer Überhöhung der Urankonzentration im Filterablauf nach vollständigem Durchbruch führt. Zurückzuführen ist dieser Chromatographie-Effekt vermutlich auf bestimmte Fraktionen der natürlichen, organischen Wasserinhaltsstoffe (TOC). Das Rohwasser Wöllstein weist mit 1,8 mg/L den höchsten TOC Gehalt aller vier Rohwässer auf. Ein solcher Effekt konnte bei höheren Filtergeschwindigkeiten nicht beobachtet werden, da die Filter nicht bis zum vollständigen Urandurchbruch betrieben wurden. Der Verlauf der Durchbruchskurven in den einzelnen Filterbettiefen deutet jedoch nicht auf eine so ausgeprägte Überhöhung der Urankonzentration im Ablauf des jeweiligen Filters hin.

Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen lassen sich die Ionenaustauscherfilter ohne Einbußen hinsichtlich der Uranbeladung der Ionenaustauscher in einem sehr weiten Geschwindigkeitsbereich von zumindest 27 bis 62 m/h betreiben.

Die Durchbruchskurven für den schwachbasischen Anionenaustauscher Lewatit MP 62 an den vier Versuchsstandorte sind in Abb. 107 dargestellt. An den Standorten Frei-Laubersheim und Villingen-Schwenningen wurden die Uranbeladungen nicht für das jeweilige Gesamtfilter berechnet. Die Uranbeladungen beziehen sich auf einen Urandurchbruch in Höhe von ca. 10 µg/L in der jeweils angegebenen Filterschichthöhe. An den Standorten Wöllstein und Eisenberg beziehen sich die Uranbeladungen auf das Gesamtfilter und ebenfalls auf einen Urandurchbruch von 10 µg/L.

Die geringste Uranbeladung wurde am Standort Frei-Laubersheim, die Höchste in Villingen-Schwenningen erreicht.

Am Standort Frei-Laubersheim wurden die ersten Untersuchungen mit dem nicht aufbereiteten, eisen- und manganhaltigen Brunnenwasser durchgeführt. Das Rohwasser wies Eisengehalte in Höhe von 0,16 mg/L und Mangankonzentrationen von ca. 0,1 mg/L auf. Mit diesem Rohwasser konnte das Ionenaustauscherfilter nicht stabil betrieben werden. Der Druckverlust stieg nach wenigen 10.000 BV über 2 bar an und im weiteren Verlauf kam es zu einer Verblockung des Filterbetts. Daraufhin wurde das Brunnenwasser einer Voraufbereitung durch mechanische Entsäuerung und Quarzsandfiltration zur Enteisung und Entmanganung unterzogen. Die Ionenaustauscher wurden dann mit einem eisen- und manganfreiem Wasser beschickt.

Durch die Vorentsäuerung des Wassers wurde der pH-Wert von ca. 7,3 auf ca. 7,65 angehoben. Wie die Untersuchungen in Teilprojekt II zeigen, nimmt die Uran-Gleichgewichtsbeladung für den Ionenaustauscher Lewatit MP 62 mit steigendem pH-Wert insbesondere bei pH-Werten oberhalb von 7,4 sehr stark ab (Tab. 22). Ferner weist das Rohwasser Frei-Laubersheim die höchste Calciumkonzentration und vergleichsweise hohe Konzentrationen an Sulfat auf. Nach den Ergebnissen aus Teilprojekt II verringern diese Faktoren die Gleichgewichtsbeladung für den Ionenaustauscher Lewatit MP 62. Die geringe Uranbeladung am Standort Frei-Laubersheim ist somit auf den vergleichsweise hohen Rohwasser-pH-Wert sowie die vergleichsweise hohen Gehalte an Calcium und Sulfat im Rohwassers zurückzuführen.

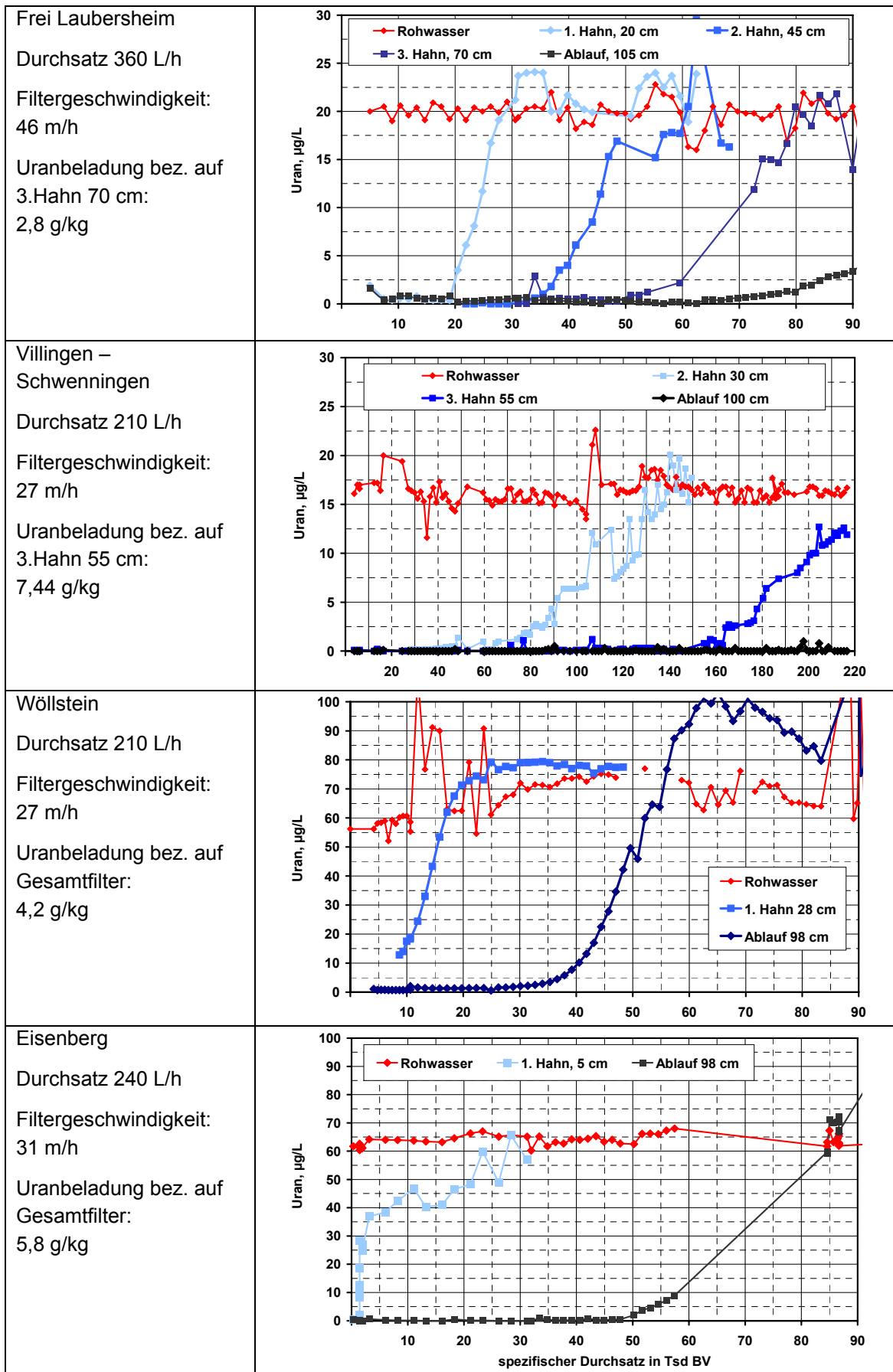
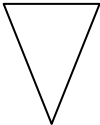


Abb. 107: Durchbruchkurven für Lewatit MP 62 an allen vier Versuchsstandorten

Im Gegensatz hierzu wird am Standort Villingen-Schwenningen trotz der vergleichsweise geringen Urankonzentration im Rohwasser eine sehr hohe Beladung des Ionenaustauschers erreicht. Hinsichtlich der Uranaufnahmekapazität weist das Rohwasser an diesem Standort die günstigsten Eigenschaften von allen hier untersuchten Wässern auf. Wie die Leitfähigkeit zeigt, ist das Wasser vergleichsweise gering mineralisiert und weist die geringste Sulfatkonzentration und vergleichsweise geringe Gehalte an Calcium auf. Die TOC Konzentration ist mit weniger als 0,3 mg/L ebenfalls als sehr niedrig einzustufen. Diese Eigenschaften führen zu der vergleichsweise hohen Uranaufnahmekapazität des Lewatit MP 62 am Standort Villingen Schwenningen.

Die Durchbruchkurven an den Standorten Wöllstein und Eisenberg lassen sich aufgrund ähnlicher Urankonzentrationen im Rohwasser direkt miteinander vergleichen. Die längere Laufzeit und somit höhere Beladung des Ionenaustauschers Lewatit MP 62 am Standort Eisenberg ist auf die für die Uranadsorption günstigere Beschaffenheit des Rohwassers Eisenberg zurückzuführen. Es ist geringer mineralisiert und weist insbesondere geringere Konzentrationen an Sulfat und Calcium auf. Der Gehalt an möglicherweise störenden, gelösten, organischen Wasserinhaltsstoffen ist ebenfalls deutlich niedriger als im Rohwasser Wöllstein. Ein höherer Gehalt an Hydrogencarbonat im Rohwasser Wöllstein sollte die Adsorption der anionischen Urankomplexe begünstigen, da der höhere Hydrogencarbonatgehalt zu einer Verschiebung der Uranspezies hin zu negativer geladenen Urankomplexen führt. Dieser Effekt kann jedoch die negativen Einflussfaktoren offensichtlich nicht kompensieren.

Aufgrund der hier gewonnenen Ergebnisse wurden die Tab. 32 erstellt, in der ausgewählte chemisch-physikalische Analysendaten der vier Rohwässer dargestellt sind. Die Farbgebung hat dabei folgende Bedeutung.

		negativ für Uranadsorption
		günstig für Uranadsorption

Tab. 32: Ausgewählte chemisch-physikalischer Parameter der Rohwässer der vier Versuchsstandorte

	BG	Einheit	Villingen - Schwenningen	Frei-Laubersheim	Wöllstein	Eisenberg
Elektr. Leitf. bei 20°C		mS/m	35,7	58,1	81,5	41,6
pH-Wert bei Fassungstemp.		-	7,3	7,65	6,94	7,4
Säurekapazität bis pH = 4,3	0,01	mmol/L	3,87	4,63	5,75	3,63
Härte		° dH	10,9	17,5	18	12,3
Calcium	0,5	mg/L	49,2	90,8	78,5	48
Eisen	0,01	mg/L	0,01	0,16	0,01	< BG
Mangan	0,005	mg/L	< BG	0,107	0,03	< BG
Sulfat	1	mg/L	10,6	60,7	91,6	37,6
TOC	0,3	mg/L	< BG	0,92	1,8	0,57
SAK bei 254 nm	0,1	1/m	< BG	1,3	3	0,7

10.4.3.2 Amberlite IRA 67

Als weiterer schwachbasischer Ionenaustauscher wurde der Amberlite IRA 67 der Firma Rohm & Haas in den Pilotfiltern eingesetzt. Nach den Voruntersuchungen des Teilprojektes II weist dieser Ionenaustauscher eine wesentlich höhere Aufnahmekapazität für Uran auf als der Lewatit MP 62. Dies konnte auch in den halbtechnischen Untersuchungen bestätigt werden.

Die Abb. 108 zeigt die Durchbruchkurve für den Ionenaustauscher Amberlite IRA 67 am Standort Wöllstein. Das Filter wurde über den gesamten Zeitraum mit einem Durchsatz 210 L/h entsprechend einer Filtergeschwindigkeit von 27 m/h betrieben.

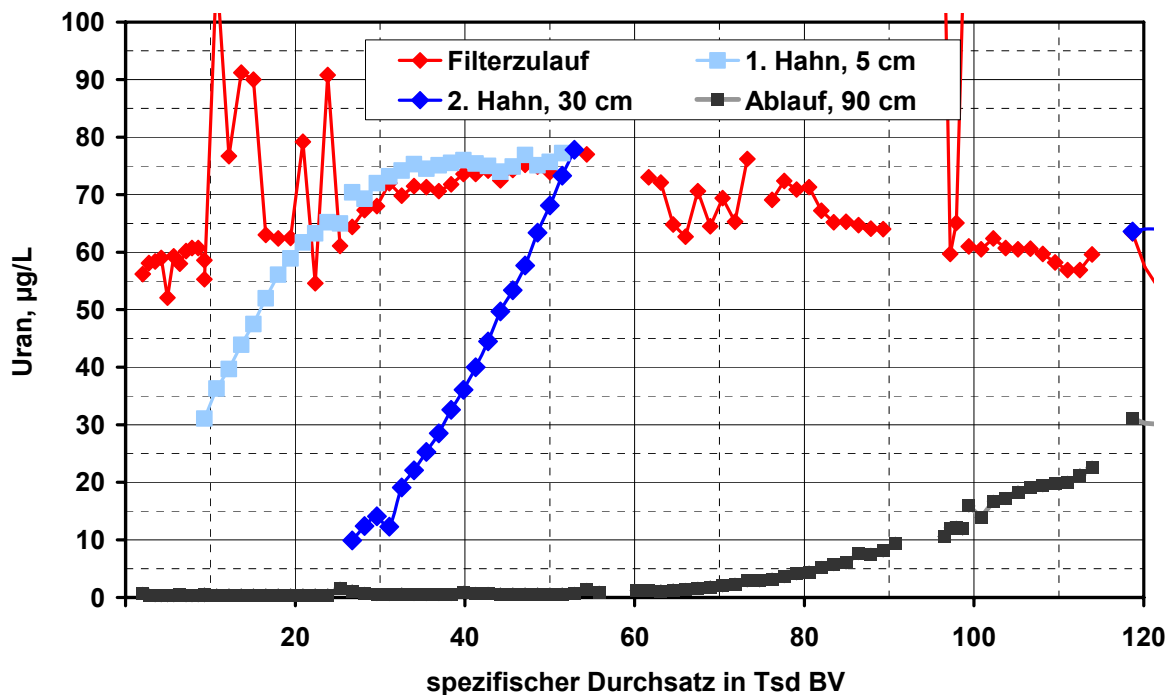


Abb. 108: Durchbruchkurve für den schwach basischen Anionenaustauschers Amberlite IRA 67 am Standort Wöllstein

Der Urandurchbruch in einer Konzentration von 10 µg/L kann nach ca. 90.000 Bettvolumina im Filterablauf beobachtet werden. Im Vergleich zum Ionenaustauscher Lewatit MP 62 bedeutet dies mehr als eine Verdoppelung der Standzeit des Filters bzw. der Aufnahmekapazität des Ionenaustauschers. Zum Zeitpunkt des Durchbruchs von 10 µg/L beträgt die Durchschnittliche Beladung des Ionenaustauschers ca. 9,1 g Uran/kg Ionenaustauscher.

Aus dem Verlauf der Durchbruchkurven in den unterschiedlichen Filterhöhen bzw. dem Filterablauf wird deutlich, dass die Durchbruchkurven mit zunehmender Filterschicht flacher verlaufen. Ein flacherer Verlauf der Durchbruchkurven deutet auf eine zunehmende kinetische Hemmung der Adsorption hin. Dies bedeutet, dass der Ionenaustauscher in tieferen Schichten mit Stoffen beladen wird, die die Anlagerung von Uran an den Ionenaustauscher erschweren bzw. verlangsamen. Dabei handelt es sich vermutlich um einzelne Fraktionen des TOC.

In Abb. 109 ist die Durchbruchkurven für den Ionenaustauscher Amberlite IRA 67 am Versuchsstandort Eisenberg dargestellt. Der Filter wurde zunächst mit einem Durchsatz von

420 L/h entsprechend einer Filtergeschwindigkeit von 54 m/h in Betrieb genommen. Aufgrund des zunehmenden Druckverlustes über 2 bar und der daraus resultierenden automatischen Abschaltung des Filters musste der Durchsatz sukzessive auf 360, 320 und 300 L/h gedrosselt werden. Die entsprechenden Filtergeschwindigkeiten sind der Abb. 109 aufgeführt.

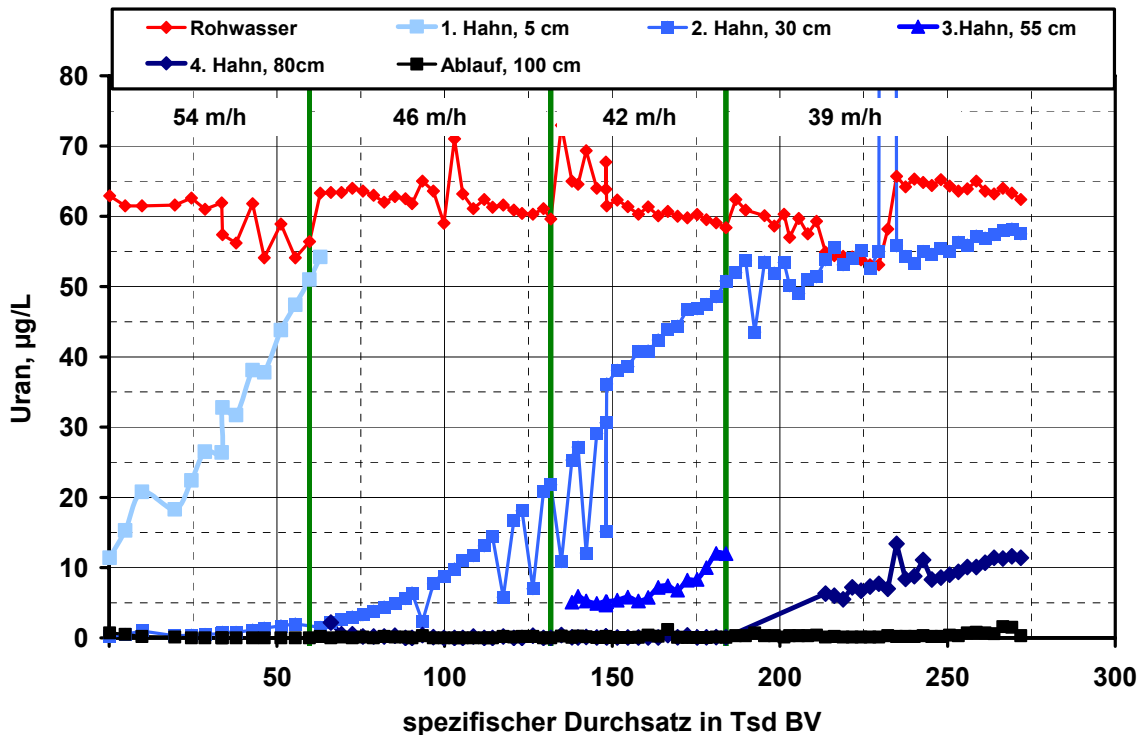


Abb. 109: Durchbruchkurve für den schwach basischen Anionenaustauschers Amberlite IRA 67 am Standort Eisenberg

Die stark schwankenden Urankonzentrationen in einer Filterschichttiefe von 30 cm bei einem spezifischen Durchsatz von ca. 80.000 bis 150.000 Bettvolumina sind auf die wiederholte Inbetriebnahme des Filters nach automatischen Abschaltung aufgrund des zu hohen Druckverlustes zurückzuführen.

Um eine sichere Prognose über den Durchbruch im Filterablauf zu erhalten wurden in Abb. 110 die Durchbruchkurven auf die entsprechende Filterschichttiefen normiert, d.h. die Durchbruchkurven sind nicht auf das Bettvolumen des Gesamtfilters bezogen sondern auf die jeweilige Bettvolumen in den unterschiedlichen Filterbettiefen. Das heißt, 1 BV nach 100 cm im Ablauf des Filters entspricht ca. 3,3 BV (100cm / 30 cm) in einer Filterbetttiefe von 30 cm. Dieser Darstellung ist zu entnehmen, dass der Durchbruch in Höhe von 10 µg/L im Filterablauf nach ca. 350.000 Bettvolumina zu erwarten ist. Nach dieser Laufzeit würde die Beladung des Ionenaustauschers ca. 32 g Uran/kg Ionenaustauschermaterial betragen.

Dies bedeutet im Vergleich zum Standort Wöllstein eine Zunahme der Austauschkapazität um mehr als einen Faktor 3. Diese Zunahme ist auf die für die Uranadsorption günstigeren Rohwasserbeschaffenheit am Standort Eisenberg zurückzuführen.

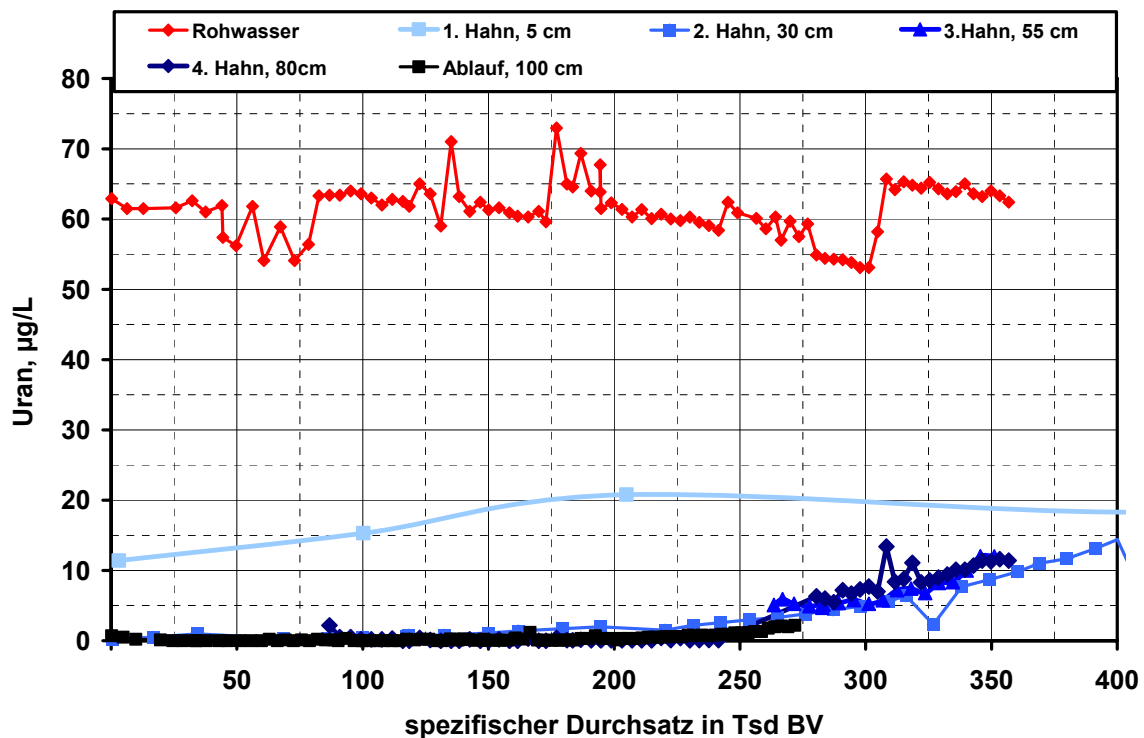


Abb. 110: Normierte Durchbruchkurve für den schwach basischen Anionenaustauschers Amberlite IRA 67 am Standort Eisenberg

10.4.4 Uranadsorption am starkbasischen Anionenaustauschern Lewatit S 6368

Für den starkbasischen Anionenaustauscher Lewatit S 6368 werden im Folgenden die Durchbruchkurven für die beiden Standorte Wöllstein und Eisenberg diskutiert. Die höhere Aufnahmekapazität des starkbasischen Anionenaustauscher Lewatit S 6368 im Vergleich zu den beiden schwachbasischen Anionenaustauscher ließen spezifische Beaufschlagungen bis zum vollständigen Durchbruch von mindestens 200- bis 300.000 BV erwarten, was abhängig von der Filterschwindigkeit einen Untersuchungszeitraum von 6 bis 12 Monaten erwarten ließ.

Die Durchbruchkurve für den Standort Wöllstein ist in Abb. 111 dargestellt. Die Filteranlage wurde zur Aufnahme der Durchbruchkurven über einen Zeitraum von ca. 6 Monaten mit einem konstanten Durchsatz von 480 L/h entsprechend einer Filtergeschwindigkeit von ca. 62 m/h betrieben. Das Filter wurde mit Ausnahme von zwei Unterbrechungen nach ca. 37.000 und 52.000 BV permanent mit Wasser beaufschlagt. Die Stillstandszeiten betragen 14 bzw. 10 Tage und sind im Diagramm an den Konzentrationsrückgängen der Durchbruchkurve am 2. Hahn in einer Filterbetttiefe von 28 cm zu erkennen.

Nach dem vollständigen Urandurchbruch zeigen die Durchbruchkurven in den unterschiedlichen Filterbettiefen lediglich eine geringe Konzentrationsüberhöhung im Ablauf.

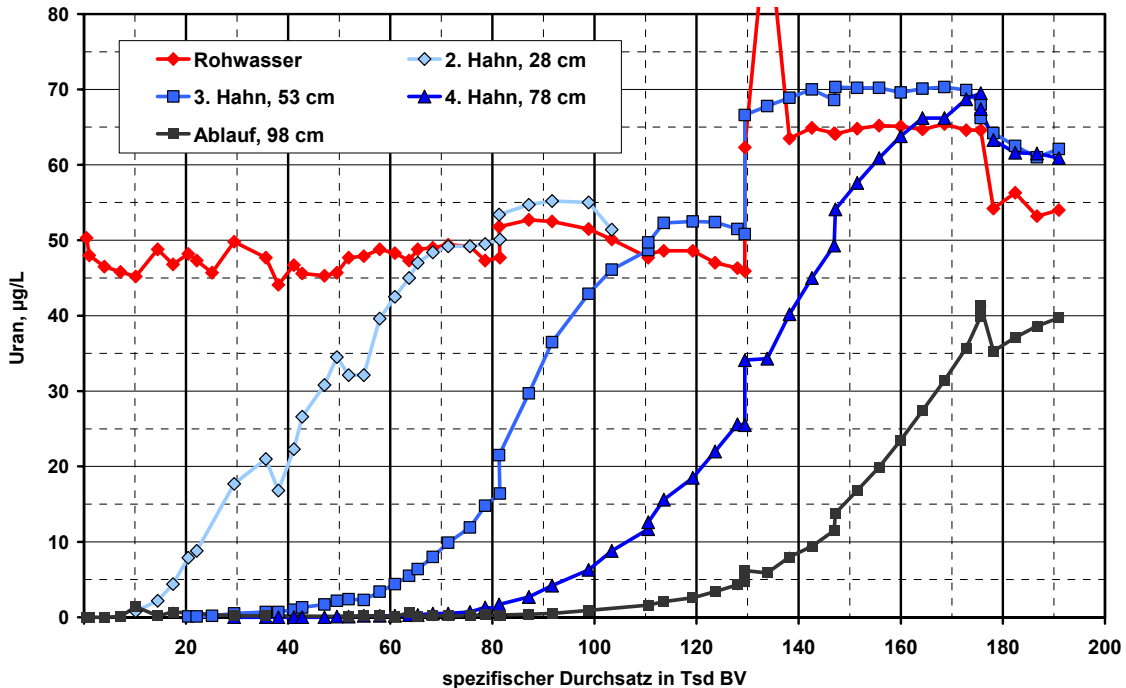


Abb. 111: Durchbruchkurve des stark basischen Anionenaustauschers S6368 am Standort Wöllstein

Zum Zeitpunkt der Beaufschlagung mit 133.000 BV wurde am Standort Wöllstein die Membranfiltrationsanlage in Betrieb genommen und der Durchsatz der Förderpumpe erhöht. Der Urangehalt im Rohwasser stieg daraufhin kurzzeitig auf ca. 100 µg/L und verblieb auf einem Niveau von 65 µg/L gegenüber 45 bis 52 µg/L vor Inbetriebnahme der Membrananlage. Zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme der Membranfiltrationsanlage war im Ablauf des Filters der Urandurchbruch bereits festzustellen. Die Ablaufkonzentration betrug ca. 5 µg/L. Der kurzzeitige Anstieg der Urankonzentration im Rohwasser um ca. 50 µg/L wirkte sich im Ablauf des Filters durch eine Erhöhung des Urangehaltes um lediglich 2 µg/L aus

Durch die dauerhafte Erhöhung der Rohwasserkonzentration auf 65 µg/L Uran erfolgte eine Verschiebung der Durchbruchkurven. In Filterbettiefen, in denen bereits ein vollständiger Durchbruch vorlag, wie in einer Tiefe von 53 cm (Hahn 3) erfolgt ein Konzentrationsprung um 15 µg/L. In der Filterbetttiefe von 78 cm (Hahn 4), in der noch kein vollständiger Durchbruch vorlag, wurde lediglich eine Erhöhung um ca. 10 µg/L Uran beobachtet. Im Filterablauf wird der Anstieg Rohwasserkonzentration noch weitergehender gedämpft.

Der Ablaufwert von ca. 2 µg/L Uran wird nach ca. 120.000, der Wert von 10 µg/L nach ca. 142.000 BV erreicht. Dies entspricht einer Beladung von ca. 12,9 g Uran/kg Ionenaustauscher. Dies bedeutet gegenüber dem schwachbasischen Anionenaustauscher IRA 67 eine Steigerung von ca. 40 %.

Die Prognose des Gesamtdurchbruchs wird durch die Verringerung der Uranzulaufkonzentration nach einer Beaufschlagung von ca. 170.000 BV erschwert. Sofern man ohne einen Rückgang der Urankonzentration im Filterzulauf von einer gleich bleibenden Steigung der Durchbruchkurve ausgeht, wäre die Rohwasserkonzentration nach ca. 185.000 BV im Filterablauf erreicht. Durch die geringere Rohwasserkonzentration verringert sich die Ablaufkonzentration und die Steigung der Durchbruchkurve nimmt deutlich ab. Aufgrund der ge-

ringeren Steigung würde der Gesamtdurchbruch erst nach einem spezifischen Durchsatz von über 200.000 BV erfolgen.

In Abb. 112 sind die normierten Durchbruchkurven wiedergegeben. Die einzelnen Durchbruchkurven stimmen bis zu einer spezifischen Beaufschlagung von ca. 170.000 BV sehr gut überein. Lediglich die Durchbruchkurve der ersten Filterschicht nach 28 cm weicht geringfügig vom Muster ab. Dennoch schneiden sich alle Durchbruchkurven praktisch in einem Punkt bei 170.000 BV und einer Konzentration von 35 µg/L Uran. Danach weichen die Verläufe der einzelnen Durchbruchkurven voneinander ab. Die unterschiedlichen Steigungen der Kurven nach einem spezifischen Durchsatz von 170.000 BV sind vermutlich auf die stark ansteigende und dann wieder abnehmende Uran-Zulaufkonzentration zurückzuführen. Ohne diesen Schwankungen sollten die Durchbruchkurven in etwa den Verlauf der hellblauen Kurve (2. Hahn) aufweisen.

Die roten Kreise in Abb. 112 kennzeichnen den vollständigen Urandurchbruch in der jeweiligen Betthöhe, der aufgrund der schwankenden Uranzulaufkonzentration auf jeweils unterschiedlichen Konzentrationsniveaus nach ca. 195.000 bis 220.000 BV zu beobachten ist. In diesem Bereich ist auch der vollständige Urandurchbruch im Ablauf des Filters zu erwarten.

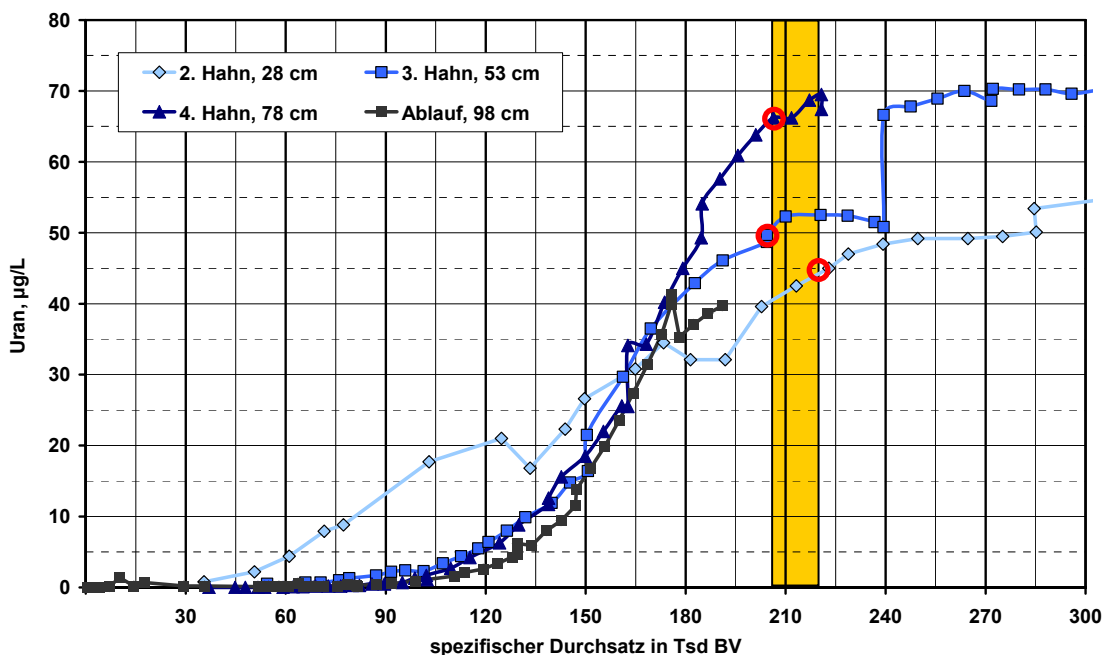


Abb. 112: Normierte Durchbruchkurven für den stark basischen Anionenaustauschers Lewatit S6368 am Standort Wöllstein

In Abb. 113 sind die Durchbruchkurven für den starkbasischen Anionenaustauschers Lewatit S 6368 für den Standort Eisenberg wiedergegeben. Aufgrund der Erfahrungen mit den schwachbasischen Anionenaustauschern Lewatit MP 62 und Amberlite IRA 67 wurde am Standort Eisenberg eine längere Standzeit erwartet als in Wöllstein. Der Durchsatz wurde auf 420 L/h entsprechend einer Filtergeschwindigkeit von 54 m/h begrenzt, um ein vorzeitigen Druckverlustanstieg zu vermeiden. Trotz dieser Maßnahme wurde ein Druckverlust von 2 bar nach 275.000 BV überschritten.

Zu diesem Zeitpunkt wurde dieses Filter für Untersuchungen zum Einfluss der Rohwasserbeschaffenheit auf die Uranabtrennung verwendet. Hierzu wurden die Konzentrationen an Sulfat und Chlorid, sowie der pH-Wert im Zulauf des Filters zeitweise erhöht. Bei Konzentrationserhöhungen an Sulfat und Chlorid um jeweils mehr als 200 mg/L kam es zu einem nicht unerheblichen Austrag von Uran aus dem Filterbett, so dass praktisch eine Teilregenerierung des Ionenaustauschers erfolgte. Dies wird an den Ablaufwerten am „3. Hahn“ deutlich, die trotz ansteigender Urankonzentration im Filterzulauf auf ein niedrigeres Niveau verschoben sind. Ferner verlaufen die Durchbruchkurven in den Filterbettstiefen 50 und 75 cm („3.“ und „4. Hahn“) nach dieser Teilregenerierung deutlich flacher.

Die experimentellen Daten können daher lediglich bis zu einer spezifischen Beaufschlagung von ca. 275.000 BV verwendet werden. Analog zum Standort Wöllstein kann der vollständige Durchbruch mit den vorhandenen Daten extrapoliert werden. Danach ist der Uran-Durchbruch in einer Konzentration von 10 µg/L nach einem spezifischen Durchsatz von ca. 400.000 BV zu erwarten. Dies ist mehr als eine Verdopplung der Standzeit und damit der Uranaufnahmekapazität im Vergleich zum Standort Wöllstein, an dem dieser Durchbruch nach ca. 150.000 BV zu beobachten ist.

Nach einer Beaufschlagung mit 400.000 BV würde die Uranbeladung des Ionenaustauschers ca. 36 g Uran/kg Ionenaustauscher entsprechend ca. 3,6 Gewichtsprozent.

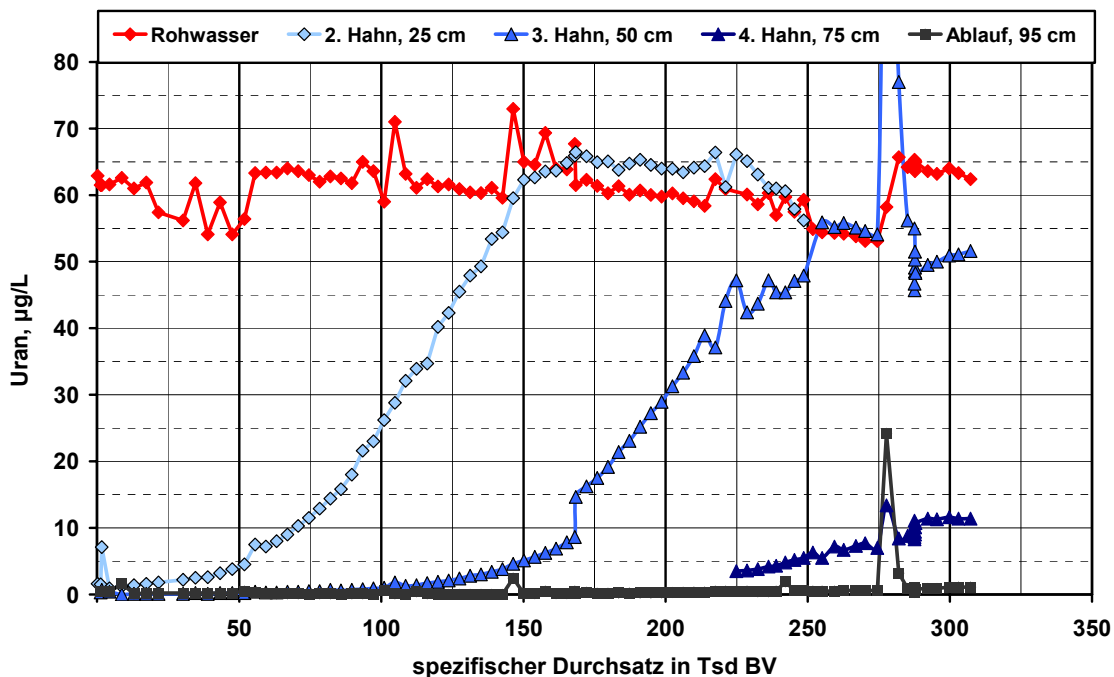


Abb. 113: Experimentell ermittelte und extrapolierte Durchbruchkurve für den stark basischen Anionenaustauscher Lewatit S6368 am Standort Eisenberg

Im Teilprojekt II wurde der stark basische Anionenaustauscher Lewatit S 6368 nicht untersucht. Daher liegen für diesen Ionenaustauscher keine Gleichgewichtsdaten bzw. deren Abhängigkeit von einzelnen Wasserinhaltsstoffen vor. Starkbasische Anionenaustauscher weisen im Gegensatz zu den schwachbasischen Anionenaustauschern keine pH-Wert Abhängigkeit hinsichtlich der Aufnahmekapazität auf.

Die deutlich höhere Uranaufnahmekapazität des Ionenaustauschers Lewatit S 638 am Standort Eisenberg im Vergleich zum Standort Wöllstein kann daher ausschließlich auf die in Tab. 33 aufgeführten Parameter zurückzuführen sein. Eine abschließende Wichtung der einzelnen Parameter hinsichtlich der Beeinflussung der Uranaufnahmekapazität kann nicht vorgenommen werden. Nach den vorliegenden Ergebnissen sind die Haupteinflussgrößen jedoch die Gehalte an Calcium, Sulfat und Chlorid und weniger der Hydrogencarbonatgehalt. Eine wichtige Rolle spielt auch der TOC-Gehalt.

Tab. 33: Ausgewählte chem.-phys. Analysendaten der beiden Rohwässer Wöllstein und Eisenberg

	BG	Einheit	Wöllstein	Eisenberg
Elektr. Leitf. bei 20°C		mS/m	81,5	41,6
Säurekapazität bis pH = 4,3	0,01	mmol/L	5,75	3,63
Calcium	0,5	mg/L	78,5	48
Chlorid	1	mg/L	64,8	18,6
Sulfat	1	mg/L	91,6	37,6
TOC	0,3	mg/L	1,8	0,57
SAK bei 254 nm	0,1	1/m	3	0,7

10.5 Ergänzende Untersuchungen zur Adsorption

Die Untersuchungen zur Ermittlung der Durchbruchkurven haben gezeigt, dass in Abhängigkeit des eingesetzten Ionenaustauschertyps Uran bis zu spezifischen Durchsätzen von bis zur 400.000 Bettvolumina aus dem Wasser entfernt werden kann. Die Uranaufnahmekapazität bzw. Filterlaufzeiten sind abhängig von der Rohwassermatrix und vom Urangehalt im Rohwasser, jedoch praktisch nicht von der Filtergeschwindigkeit. Wichtige Kenngrößen für die Auslegung und Abschätzung der Betriebs- bzw. Investitionskosten für eine Aufbereitungsanlage zur Uranentfernung auf Basis von Ionenaustauschern wurden somit ermittelt.

Weitere hydraulische Größen wie bspw. der Druckverlust, die Zunahme des Druckverlustes mit der Filterlaufzeit oder -geschwindigkeit sollten für die optimale Auslegung einer Ionenaustauscheranlage ebenfalls bekannt sein. Für eine zweckmäßige Einbindung der Aufbereitungsstufe in ein Gesamtkonzept kann es erforderlich sein, die Anlage mit unterschiedlichen Rohwässern bzw. Mischwässern zu beaufschlagen. Daher wurde geprüft, wie robust dieses Verfahren gegenüber einer sich ändernden Rohwasserbeschaffenheit ist und welche Voraussetzungen das Rohwasser für den Betrieb der Ionenaustauscher erfüllen muss. Ferner wurde das Inbetriebnahmeverhalten der Ionenaustauscheranlagen untersucht, da hier ggf. besondere Vorkehrungen getroffen werden müssen, die bereits bei der Planung zu berücksichtigen sind.

10.5.1 Betrieb der Ionenaustauscher mit eisen- und manganhaltigen Rohwasser

Am Standort Frei-Laubersheim stand ein Rohwasser zur Verfügung, das neben Uran auch Eisen und Mangan enthielt. Solch ein Rohwasser stellt insofern ein Sonderfall dar, als eisen- und manganhaltige Grundwässer in der Regel frei von Sauerstoff sind, Uran jedoch im sauerstofffreien Milieu nicht mobil ist. Aus dem betreffenden Brunnen am Standort Frei-Laubersheim wird ein Grundwasser aus zwei unterschiedlichen Grundwasserstockwerken gefördert, wobei das Wasser aus dem einen Grundwasserleiter Eisen und Mangan, das Wasser aus dem anderen Grundwasserleiter jedoch Uran enthält.

In einer ersten Untersuchungsreihe wurden die Ionenaustauscherfilter direkt mit dem unbehandelten, sauerstoffarmen und eisen-, mangan- und uranhaltigem Grundwasser beaufschlagt. Es zeigte sich, dass unabhängig von dem Ionenaustauschertyp im Filterbett eine Enteisung und Entmanganung erfolgte. Dadurch stieg der Druckverlust in den Filtern sehr schnell an, so dass die Filter gespült werden mussten. Die Ionenaustauscher ließen sich nicht vollständig frei spülen, so dass der Druckverlust in immer kürzeren Zeiträumen anstieg. Somit ließ sich trotz Spülung, die die Uranabtrennung ohnehin beeinträchtigt, kein stabiler Betrieb der Filter erreichen.

Diese Untersuchungen zeigen, dass für den Betrieb von Ionenaustauscher sollten die Rohwässer frei von Eisen und Mangan sein müssen.

10.5.2 Inbetriebnahme von Ionenaustauschern

Der schwachbasische Anionenaustauscher IRA 67 wird üblicherweise in der OH-Form ausgeliefert, der starkbasische Anionenaustauscher S6368 in der Sulfatform. Die Wassermatrix

wird bei der Inbetriebnahme dieser beiden Ionenaustauschertypen auf unterschiedliche Weise stark verändert, so dass das Wasser ggf. über einen entsprechenden Zeitraum abgeschlagen werden muss. Sofern ein Abschlagen des Wassers aufgrund der örtlichen Gegebenheiten oder behördlicher Auflagen nicht möglich ist, muss es aufgefangen und gesondert entsorgt werden. Die Planung der Aufbereitungs- und Nebenanlagen erfordert zumindest eine grobe Abschätzung der bei der Inbetriebnahme anfallenden Wassermenge.

10.5.2.1 Änderung der Wasserbeschaffenheit bei Inbetriebnahme des Ionenaustauschers IRA 67

Bei der Inbetriebnahme des schwachbasischen Anionenaustauschers IRA 67 werden die OH-Gruppen des Ionenaustauschers gegen Sulfationen des Wassers ausgetauscht. In Abb. 114 ist der pH-Wertverlauf im Ablauf der jeweils mit IRA 67 befüllten Filtersäulen bei Inbetriebnahme dargestellt.

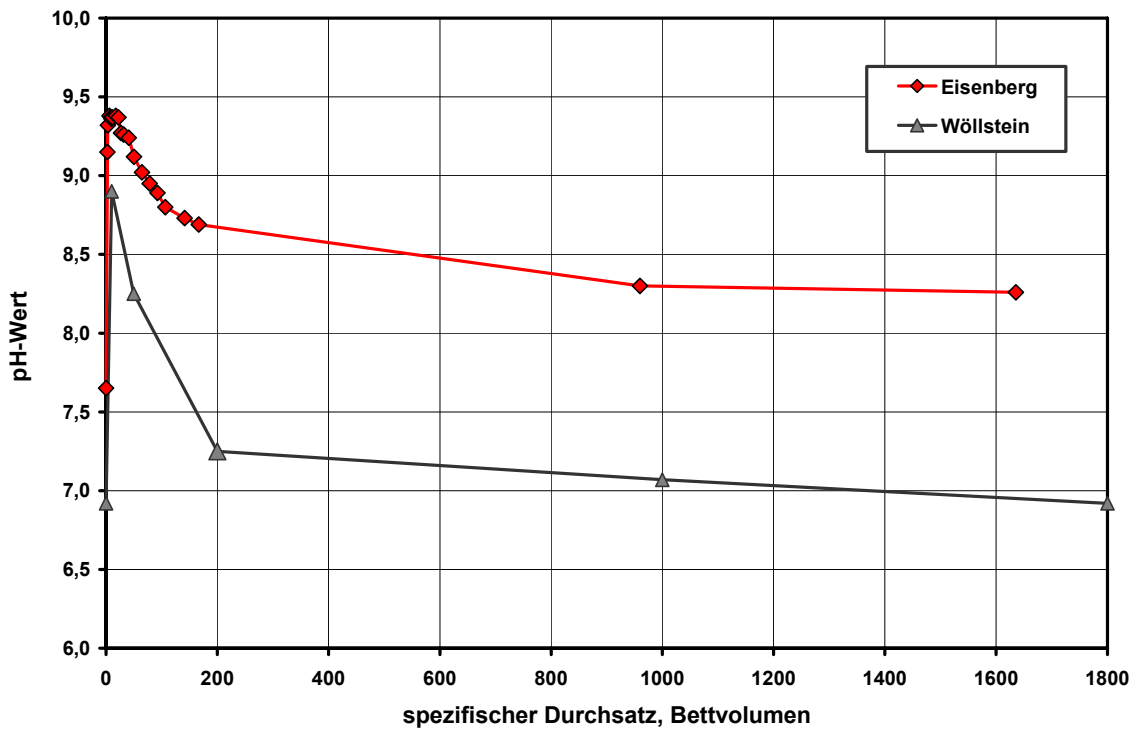


Abb. 114: IRA bei der Inbetriebnahmen, pH-Wert im Ablauf des Filters in Abhängigkeit des spezifischen Durchsatzes

Für diese Untersuchungen wurden die Standorte Eisenberg und Wöllstein ausgewählt, da das Wasser Eisenberg mit einem Wert für die Säurekapazität bis pH 4,3 von 5,75 mmol/L die höchste, das Wasser Wöllstein mit 3,63 mmol/L die niedrigste Pufferkapazität aufweist. Der hohe Kohlendioxidgehalt (ca. 1,65 mmol/L) des Wassers Wöllstein und die daraus resultierende hohe Calcitlösekapazität stellt ebenfalls eine Besonderheit dar (Tab. 34).

Tab. 34: Ausgewählte chemisch-physikalische Parameter der Rohwässer Wöllstein und Eisenberg

	Einheit	Wöllstein	Eisenberg
pH-Wert bei Fassungstemp.	-	6,94	7,5
Säurekapazität bis pH = 4,3	mmol/L	5,75	3,63
Basekapazität bis pH = 8,2	mmol/L	1,65	0,32
Calcitlösekapazität	mg/L	46	7

Der pH-Wert im Ablauf der Filter ist direkt nach der Inbetriebnahme mit Werten von 8,9 bzw. 9,4 gegenüber den pH-Werten im Rohwasser stark erhöht. Mit zunehmender Beaufschlagung wird die pH-Wertüberhöhung im Filterablauf geringer.

Am Standort Wöllstein ist nach einem Durchsatz von 200 BV der pH-Wert des Rohwassers im Ablauf des Filters noch um ca. 0,3 pH-Werteinheiten überschritten und nach weiteren 1000 BV entspricht der pH-Wert im Ablauf des Filters praktisch dem des Rohwassers.

Am Standort Eisenberg ist die pH-Wertüberhöhung im Filterablauf wesentlich ausgeprägter. Der pH-Wert steigt unmittelbar nach der Inbetriebnahme auf einen Wert von ca. 9,4 und nach einem Durchsatz von 1500 BV beträgt die Überhöhung noch immer ca. 0,7 pH-Werteinheiten. Die schnellere Angleichung des pH-Wertes am Standort Wöllstein ist auf den hohen Kohlendioxidgehalt und die hohe Pufferkapazität (Säurekapazität bis pH 4,3) im Wasser Wöllstein zurückzuführen.

Durch die starke pH-Werterhöhung wird das Wasser während der Filterpassage stark calcitabscheidend. Wie der Verlauf der Calciumkonzentration im Ablauf der Filter in Abb. 115 zeigt, findet im Filterbett eine Enthärtung statt, das heißt im Filterbett fällt Calciumcarbonat aus. Bei einer anfänglichen Differenz der Calciumkonzentration (Zulauf-Ablauf) von im Mittel 20 mg/L sind dies 50 mg/L Calciumcarbonat. In der gesamten Inbetriebnahmephase fallen am Standort Wöllstein somit ca. 20 bis 35 g Calciumcarbonat pro kg Ionenaustauschermaterial aus.

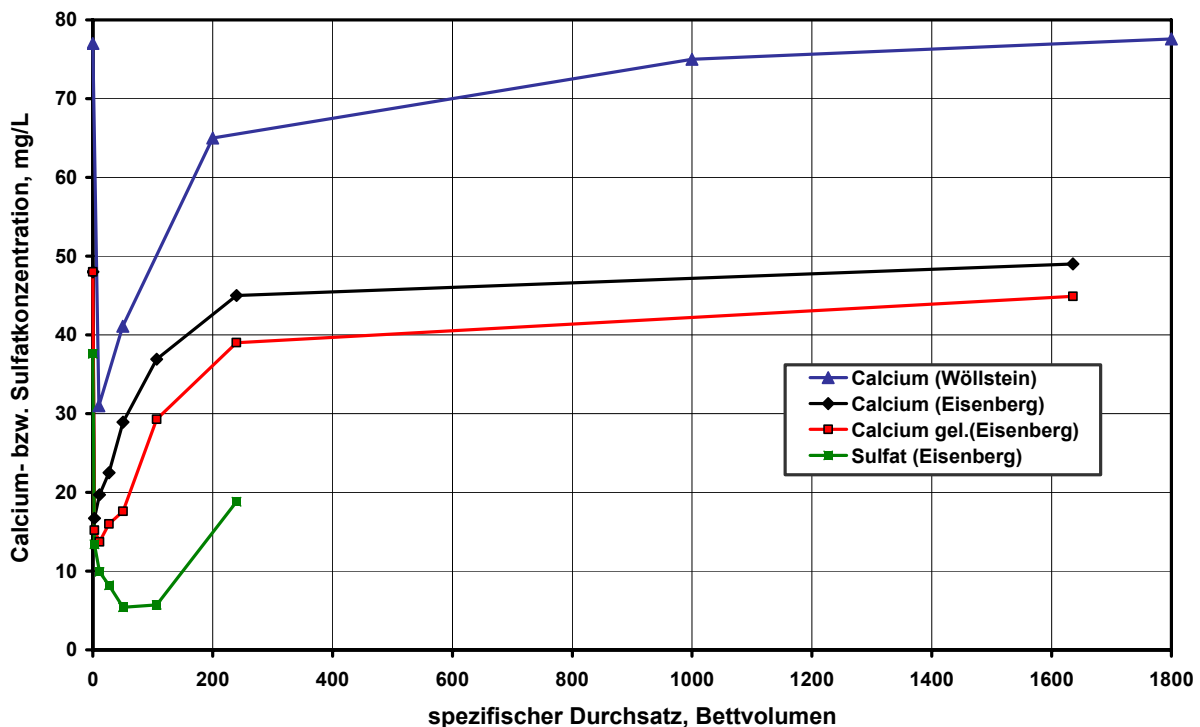


Abb. 115: IRA bei der Inbetriebnahmen, Calcium und Sulfatkonzentration im Ablauf des Filters in Abhängigkeit des spezifischen Durchsatzes

Am Standort Eisenberg wurde der Calciumgehalt in der filtrierten und unfiltrierten Probe bestimmt. Die Differenz dieser beiden Calciumkonzentrationen zeigt, dass sich ein Teil des im Wasser ausgefallenen Calciumcarbonats nicht am Ionenaustauschermaterial ablagert, sondern als Feststoff bzw. Trübstoffe aus dem Filter ausgetragen wird.

Die Analysen zeigen ferner, dass neben Calcium auch Sulfat in erheblicher Menge aus dem Wasser entfernt wird (Abb. 115, grüne Kurve). Die Sulfatkonzentration im Rohwasser von 48 mg/L wird bis zu einem spezifischen Durchsatz von 50 bis 100 BV auf Werte von 5 bis 6 mg/L verringert. Dies zeigt, dass bei der Inbetriebnahme die OH-Gruppen gegen Sulfat ausgetauscht werden. Im Regelbetrieb wird dann Uran gegen Sulfat ausgetauscht.

Aus gesundheitlicher Sicht ist die pH-Wertüberhöhung bei der Inbetriebnahme unkritisch zu bewerten. Aus praktischen Gründen sollten ca. 50 bis 100 BV abgeschlagen werden. Danach wird ein pH-Wert von 9 sicher unterschritten.

Die Ausfällungen von Calciumcarbonat im Filterbett können im späteren Betrieb zu Problemen führen, insbesondere bei harten oder calcitabscheidenden Wässern mit einem geringen Kohlendioxidgehalt. Unter ungünstigen Umständen können diese Ausfällungen Verbackungen und somit hohe Druckverlusten hervorrufen. Sofern mit verstärkten Calciumcarbonatausfällungen bei der Inbetriebnahme zu rechnen ist und das Filter im Normalbetrieb nicht mit einem calcitlösenden Wasser beaufschlagt wird, sollte der Ionenaustauscher IRA 67 daher zunächst mit einer calciumfreien Salzlösung von der OH-Form in die Sulfat- bzw. Chloridform überführt werden. Alternativ kann dem Wasser bei der Inbetriebnahme auch Kohlendioxid oder Säure zudosiert werden.

Weiterhin wurde untersucht ob der Ionenaustauscher bei der Inbetriebnahme organisch gebunden Kohlenstoff an das Wasser abgibt. Zu verschiedenen Zeitpunkten der Inbetriebnahme wurde der gesamte organisch gebundene Kohlenstoff (TOC) im Filterablauf bestimmt. Die Befunde zeigen, dass der TOC nur in dem Wasser erhöht ist, das zum Einfüllen des Ionenaustauschers genutzt wurde. Die hier bestimmten Werte von bis über 50 mg/L sind vermutlich auf einen feinen Abrieb des Ionenaustauschers aus der Produktion zurückzuführen. Bereits nach einem einmaligen Wasseraustausch des Filterbettvolumens ist der TOC im Ablauf des Filters geringer als im Zulauf. Dies bedeutet, dass der Ionenaustauscher zumindest eine Zeit lang, organische Wasserinhaltsstoffe zunächst aus dem Wasser entfernt und diese Stoffe am Ionenaustauscher adsorbieren.

10.5.2.2 Änderung der Wasserbeschaffenheit bei Inbetriebnahme des Ionenaustauschers Lewatit S 6368

Bei Inbetriebnahme des starkbasischen Anionenaustauschers Lewatit S 6368 wurden die Sulfat- und Chloridkonzentrationen nach unterschiedlichen spezifischen Durchsätzen bestimmt. Die entsprechenden Konzentrationsverläufe sind in Abb. 116 dargestellt. Im Gegensatz zum schwachbasischen Anionenaustauscher Amberlite IRA 67 gibt dieser Anionenaustauscher bei der Inbetriebnahme Sulfat und Chlorid an das Wasser ab.

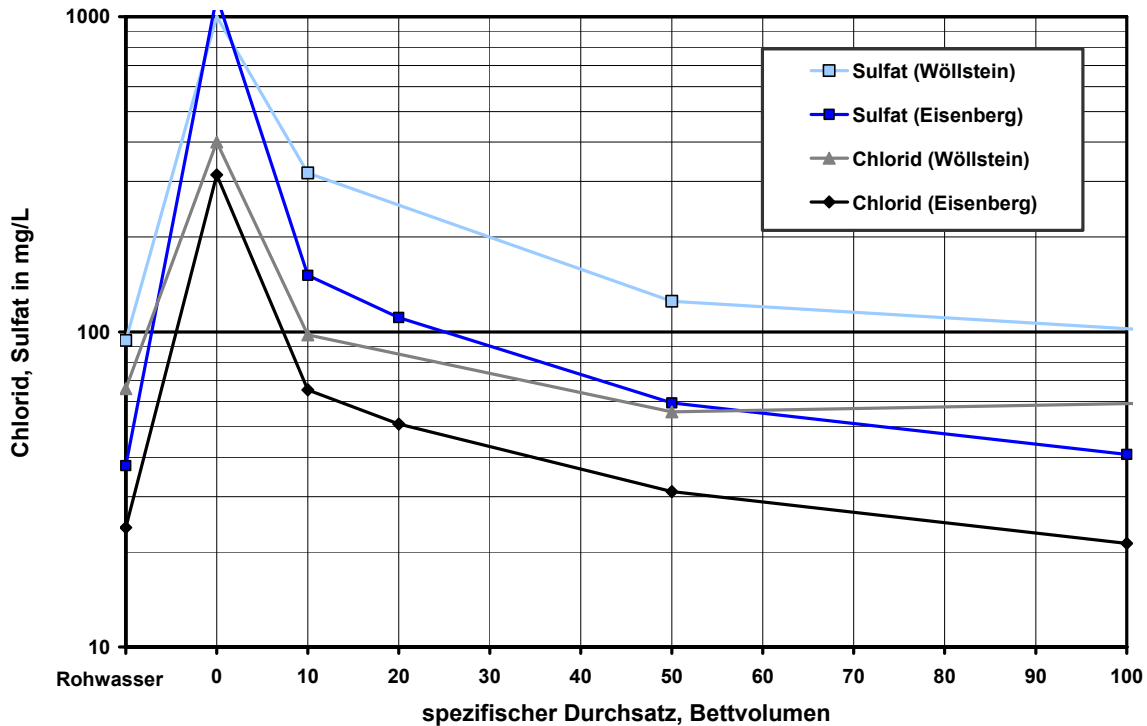


Abb. 116: Ionenaustauscher S6368 bei der Inbetriebnahmen, Chlorid- und Sulfatkonzentration im Ablauf des Filters in Abhängigkeit des spezifischen Durchsatzes

Bei den hier vorliegenden pH-Werten und Betriebsbedingungen ist die Abgabe von Sulfat und Chlorid nicht oder nur in sehr geringem Umfang auf Austauschreaktionen zurückzuführen. Es ist davon auszugehen, dass der Hauptanteil der stark erhöhten Sulfat- und Chloridkonzentrationen auf "Rückstände" aus der Konditionierung des Ionenaustauschers bei der Herstellung resultieren. Dies bedeutet, dass das der Ionenaustauscher im Filter quasi noch gewaschen wird. Aus den Konzentrationsverläufen wird deutlich, dass dieser Austausch nach 100 BV praktisch vollkommen abgeschlossen ist und nach 50 BV die Konzentrationsüberhöhungen im Ablauf des Filters lediglich noch 10 bis 20 mg/L Chlorid bzw. Sulfat betragen.

Aus der Konditionierung des Ionenaustauschers mit Schwefelsäure verbleiben auch noch Säurereste am Ionenaustauschermaterial, die bei der Inbetriebnahme ebenfalls mit ausgespült werden. Im Wasser, das zur Einspülung des Materials verwendet wurde, beträgt der pH-Wert zwischen 2 und 4 wie es in der Abb. 117 bei 0 BV zu erkennen ist. Die Höhe der pH-Wertabsenkung ist dabei ausschließlich von der Pufferung des Rohwassers abhängig. Daher sinkt der pH-Wert im Filterablauf am Standort Eisenberg weiter ab als am Standort Wöllstein.

Im Gegensatz zum Amberlite IRA 67 gibt der Lewatit S 6368 in geringem Umfang organische Substanzen an das Wasser ab. Es kann eine deutliche Überhöhung des TOC-Gehaltes verfolgt werden. Nach einem Austausch von 100 BV werden jedoch keine organischen Substanzen mehr an das Wasser abgegeben, der TOC-Gehalt im Filterablauf ist gleich der Rohwasserkonzentrationen.

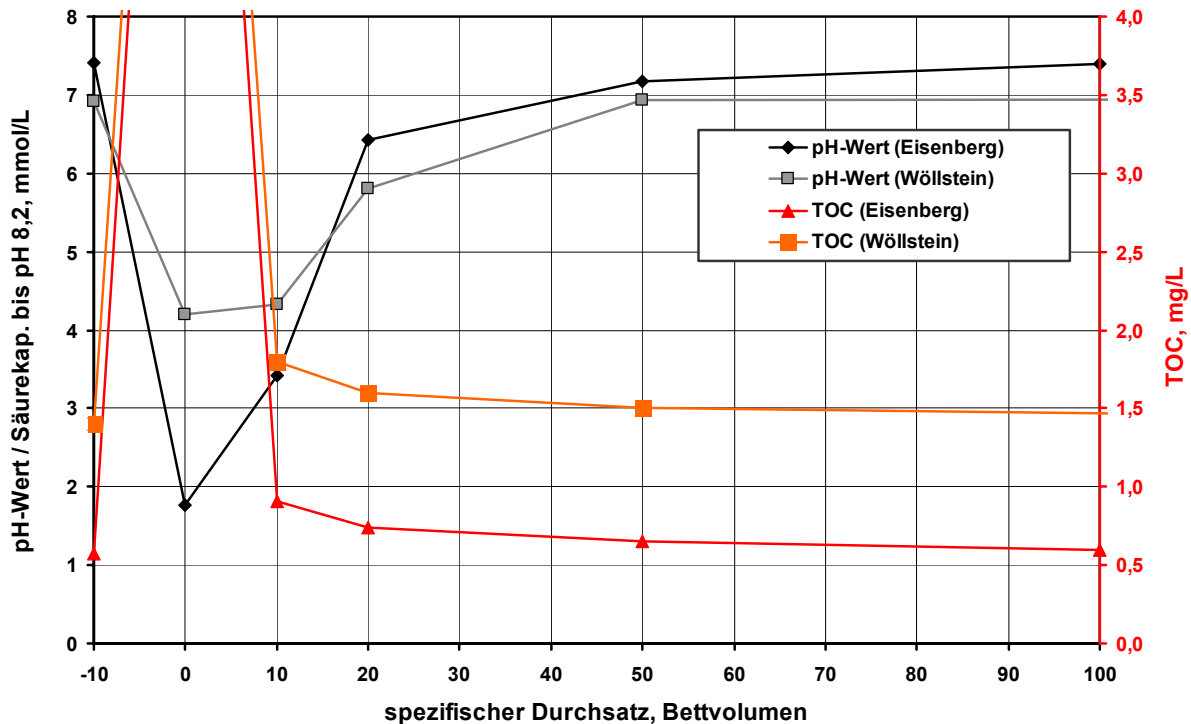


Abb. 117: Ionenaustauscher S6368 bei der Inbetriebnahmen, pH-Wert und TOC-Konzentration im Ablauf des Filters in Abhängigkeit des spezifischen Durchsatzes

Bei Inbetriebnahme eines Filters, der mit dem Ionenaustauscher Lewatit S 6368-Sulfat befüllt ist, sollten bei der Inbetriebnahme mindestens 100 BV abgeschlagen werden. Nur so kann sichergestellt werden, dass keine organischen Substanzen vom Ionenaustauscher in das Trinkwasser übergehen.

10.5.3 Druckverlust beim Betrieb der Ionenaustauscherfilter

Der Druckverlust über die Ionenaustauscherschicht steigt im Betrieb kontinuierlich an. Dieser Anstieg wurde an den Pilotfilteranlagen kontinuierlich aufgezeichnet. Da jedoch der Messbereich der Differenzdruckmessgeräte auf 2 bar begrenzt war, konnten höheren Differenzdrücke nicht aufgezeichnet werden. Die Druckverluste stiegen bei hohen Filtergeschwindigkeiten und Beladungen über 150.000 bis 250.000 BV teilweise auf Werte über 2 bar an.

Beim Betrieb der Pilotfilteranlagen zeigte sich ferner, dass der Druckverlust im Filtrationsverlauf bei hohen Beladungen zum Teil sehr schnell ansteigt. Sowohl die Betriebsbedingungen als auch die Rohwasserbeschaffenheit beeinflussen den Verlauf des Druckverlustanstiegs. Hierzu wurden jedoch keine systematischen Untersuchungen durchgeführt. Im Folgenden wird daher lediglich eine Abschätzung hinsichtlich des zu erwartenden Druckverlustes bei Einsatz der Ionenaustauscher gegeben.

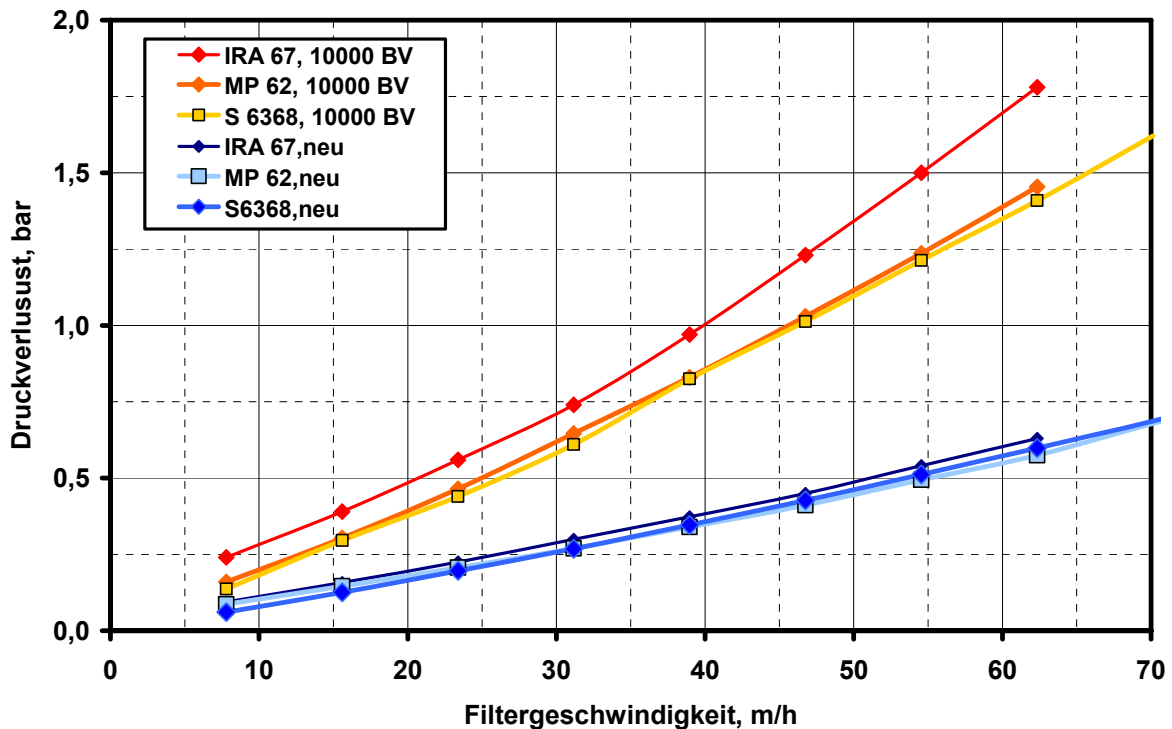


Abb. 118: Druckverlustanstieg beim in Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit und des Beladungsstatus (Standort Wöllstein)

Der Verlauf der Druckverlustkurve über der Filtergeschwindigkeit direkt nach der Inbetriebnahme Abb. 118 zeigt, dass die Druckverluste der drei Ionenaustauschertypen direkt nach einer Neubefüllung praktisch identisch sind. Bei einer Filtergeschwindigkeit von weniger als 10 m/h beträgt der Druckverlust lediglich 100 mbar und steigt für eine Filtergeschwindigkeit von 55 m/h auf ca. 500 mbar an.

Nach einer kontinuierlichen Beladung des Filters mit einer Filtergeschwindigkeit von ca. 27 m/h entsprechend 27 bis 28 BV/h am Standort Wöllstein wurden die Druckverlustkurven für die unterschiedlichen Filtergeschwindigkeiten erneut bestimmt. Der höchste Druckverlustanstieg wies der Ionenaustauscher IRA 67 auf, während die beiden weiteren Ionenaustauschertypen MP 62 und S6368 praktisch dieselbe Druckverlustkurve zeigen. Bezogen auf die Filtergeschwindigkeit von 55 m/h ist der Druckverlust um ca. 750 mbar auf 1250 mbar angestiegen, für den Ionenaustauscher IRA 67 beträgt der Anstieg hingegen ca. 1000 mbar.

Bei den Langzeituntersuchungen konnte ferner beobachtet werden, dass ein häufiges An- und Abschalten der Filter insgesamt zu einem geringeren Druckverlustanstieg führt als der Dauerbetrieb. Allerdings hat ist hier die Art der Wiederinbetriebnahme nach einer Stillstandszeit für den Verlauf des Druckverlustanstiegs von Bedeutung. Ein langsames Anfahren mit einer mäßigen Durchsatzsteigerung wirkt sich günstig auf den Druckverlust auf, während ein "stoßweises" Anfahren zu einem höheren Druckverlust führt. Dieser Effekt wird auf die Kompressibilität des Ionenaustauschermaterials zurückgeführt. Durch einen Druckstoß wird der Ionenaustauscher vermutlich stärker komprimiert als bei einem langsamen Druckanstieg, was so zu einem höheren Druckverlust führt.

10.5.4 Einfluss von Schwankungen der Rohwasserbeschaffenheit auf die Uranabtrennung im Filter

Für die Einbindung einer Aufbereitungsstufe in eine mehrstufige Aufbereitungsanlage ist es von Vorteil, wenn die Aufbereitungswirksamkeit in einem gewissen Bereich unabhängig von der Rohwasserbeschaffenheit bzw. von Schwankungen in der Rohwasserbeschaffenheit ist. Dies ist auch der Fall, wenn Wässer aus mehreren Fassungen zusammengeführt und als Mischwasser aufbereitet werden müssen. Aus diesem Grunde wurde untersucht, inwieweit sich Änderungen des Urangehaltes, des pH-Wertes, sowie der Konzentrationen an Chlorid und Sulfat im Rohwasser auf die Abtrennung von Uran auswirken.

In einer ersten Versuchsreihe wurde untersucht, ob es zu einer Rücklösung von Uran kommt, wenn beladene Ionenaustauscher mit uranfreiem Wasser beaufschlagt werden. Für diese Untersuchungen wurden zwei Ionenaustauschersäulen in Reihe geschaltet. Im ersten Filter wurde das Uran vollständig aus den Rohwässern entfernt. Somit war sicher gestellt, dass die Wässer bis auf ihren Urangehalt dieselbe Matrix aufwiesen. Mit diesem uranfreien Wasser das Ionenaustauscherfilter beschickt, in dessen Ablauf Uran bereits nachweisbar war, d.h. ein Urandurchbruch vorlag. Es zeigte sich, dass es in keinem Beladungszustand der Ionenaustauscher zu einer messbaren Rücklösung von Uran kommt.

Die Ionenaustauscher wurden an den Standorten Wöllstein und Eisenberg kurzzeitig auch mit Permeat aus der Umkehrosmoseanlage beaufschlagt, wobei jedoch der pH-Wert auf den ursprünglichen pH-Wert des Rohwassers eingestellt wurde. Bei diesen Untersuchungen konnte ebenfalls keine Uranabgabe festgestellt.

Aufstockungsversuche mit Erhöhungen der Urankonzentration im Filterzulauf wurden nicht durchgeführt. Bei den Versuchsreihen zur Ermittlung der Durchbruchkurven kam es aufgrund geänderter Fördermengen jedoch zu einer zeitweisen Erhöhung der Urankonzentrationen im Filterzulauf um ca. 50 µg/L. Die Ablaufkonzentration erhöhte sich bei den beiden Ionenaustauschertypen IRA 67 und S6368 jedoch lediglich um ca. 2 µg/L. (Abb. 111).

Neben den Auswirkungen von Schwankung der Urankonzentration im Rohwasser auf die Uran Ablaufkonzentration wurde auch untersucht, wie sich eine pH-Wertänderung im Rohwasser auf die Urankonzentration im Ablauf auswirkt. Der pH-Wert des Rohwassers wurde durch die Dosierung von Säure bzw. Lauge in den Filterzulauf in einem Bereich von ca. 1,3 pH-Werteinheiten variiert. Für diese Untersuchungen wurden Filter ausgewählt, die bereits weitgehend mit Uran vorbeladen waren. Im Ablauf dieser Filter konnte Uran bereits nachgewiesen werden bzw. der Durchbruch stand wie im Falle des Ionenaustauschers Amberlite IRA 67 kurz bevor.

Aus den Werten in Tab. 35 wird ersichtlich, dass der stark basischen Anionenaustauscher Lewatit S 6368 und der schwachbasische Anionenaustauscher Amberlite IRA 67 wesentlich unempfindlicher auf pH-Wertschwankungen im Zulauf reagieren, als der schwachbasische Anionenaustauscher Lewatit MP 62. Eine pH-Werterhöhung um bis zu 0,8 pH-Werteinheiten führt beim Ionenaustauscher Lewatit MP 62 zu einem deutlichen Anstieg der Urankonzentration im Filterablauf. Die gleiche pH-Werterhöhung im Filterzulauf führt bei den beiden anderen Ionenaustauschern praktisch zu keiner Änderung der Urankonzentration im Filterablauf

Tab. 35: Einfluss von pH-Wertschwankungen auf die Rücklösung von Uran von vorbeladenen Ionenaustauschern

pH	6,5	7,00	7,40	7,8
Ablauf Amberlite IRA 67	< BG	0,1	0,2	< BG
Ablauf Lewatit S 6368	1,5	2,1	2,4	2,1
Ablauf Lewatit MP 62	0,2	0,5	5,6	21,5

An zwei Ionenaustauscherfiltern wurde untersucht, wie sich eine stoßartige Erhöhung der Chlorid- bzw. Sulfatkonzentration auf die Uranablaufwerte auswirkt. Diese Aufstockungsversuche wurden mit den beiden Ionenaustauschertypen Amberlite IRA 67 und Lewatit S 6368 durchgeführt. Die Untersuchungsergebnisse sind Tab. 36 zu entnehmen.

Die Chlorid- bzw. Sulfatkonzentration im Rohwasser wurde durch die Zugabe von Natriumchlorid bzw. -sulfat in den jeweiligen Vorlagebehälter eingestellt, wobei die Konzentrationen in einem Bereich um 50 bis 500 mg/L erhöht werden sollten (Tab. 36).

Tab. 36: Aufstockungsversuche mit Chlorid und Sulfat

	Aufstockung			Ablaufwerte		
	Chlorid mg/L	Chlorid mg/L	Uran µg/L	Sulfat mg/L	Sulfat mg/L	Uran µg/L
IRA 67	0	21,1	1,6	0	37,2	1,6
	50	42,6	1,6	50	140	13,6
	100	65,9	4,4	100	176	18,9
	250	149	26,2	250	307	20,1
	500	435	278	500	424	36,1
S6368	0	21	80	0	37,2	80
	50	76,1	79,3	50	193	101
	100	134	294	100	204	143
	250	260	1190	250	242	235
	500	176	3890	500	267	398

Die unterschiedlichen Konzentrationen wurden im laufenden Betrieb durch Zugabe der entsprechenden Salze in den Vorlagebehälter realisiert. In der ersten Spalte der Tabelle ist der Wert für die „Aufstockung“ angegeben, um den die Zulaufkonzentration erhöht wurde. Der Wert in der zweiten Spalte „Ablaufwert“ gibt die Konzentration an Chlorid und Sulfat wieder, die im Ablauf des Filters bestimmt wurde. Sofern keine Austauschreaktionen am Ionenaustauscher stattfinden, entspricht die Ablaufkonzentration der Summe der Rohwasserkonzentration (Zugabe „0 mg/L“) und dem Wert der Aufstockung.

Zum Zeitpunkt der Untersuchungen war in den Abläufen beider Filter Uran bereits nachweisbar, wie die entsprechenden Werte bei 0 mg/L Zugabe zeigen. Im Ablauf des mit dem Ionenaustauscher Amberlite IRA 67 befüllten Filters wurden zu Versuchbeginn 1,6 µg/L Uran bestimmt. Der Betriebszustand des Filters kann somit als Beginn des Urandurchbruchs bezeichnet werden. Beim Ionenaustauscher Lewatit S 6368 entsprach die Ablaufkonzentration mit 80 µg/L Uran in etwa der Zulaufkonzentration, wie es für einen vollständigen Durchbruch kennzeichnend ist. Die Betriebszustände sind worst-Case Szenarien, da davon ausgegangen werden kann, dass jede für die Uranadsorption nachteilige Veränderung in der Wassermatrix sich direkt zu einer Erhöhung der Urankonzentration im Filterablauf führt.

Die Auswertung der Untersuchungen zeigt, dass die beiden Ionenaustauscher vergleichsweise robust gegen zumindest kurzzeitige Konzentrationserhöhungen von Chlorid oder Sulfat sind.

Die Aufstockungen um 50 -100 mg/L Chlorid führt beim Ionenaustauschertyp IRA 67 lediglich zu einer geringen Erhöhung der Urankonzentration im Ablauf um maximal 4,4 µg/L. Bei einer Aufstockung um 500 mg/L resultiert einer Ablaufkonzentration von 278 µg/L. Eine solch hohe Chloridkonzentration im Filterzulauf führt beim Ionenaustauscher Lewatit S 6368 bereits zu einer Regeneration, wie die Ablaufwerte von fast 4 mg/L Uran im Ablauf zeigen. Bei einer Aufstockung um 50 mg/L bleibt die Ablaufkonzentration an Uran hingegen quasi unverändert.

Die Aufstockungsversuche mit Natriumchlorid haben gezeigt, dass eine in der Praxis kurzzeitig auftretende Konzentrationserhöhung um bis zu 50 mg/L Chlorid nicht zu einer Erhöhung der Urankonzentration im Filterablauf führt, selbst wenn im Filter bereits ein Urandurchbruch vorliegt. Bei sehr großen Schwankungen der Chloridkonzentration im Filterzulauf sind hingegen deutliche Einbußen in der Aufnahmekapazität der Ionenaustauscher für Uran festzustellen. Dies gilt insbesondere für den Ionenaustauschertyp Lewatit S 6368. Betriebszustände mit stark schwankenden Chloridkonzentrationen über 50 g/L sollten vermieden werden.

Wie die Ablaufwerte für Sulfat zeigen, gelang bei diesen Untersuchungen die Aufstockung um 50 mg/L Sulfat nicht optimal. Bei diesen Versuchsreihen waren die Ablaufwerte für Sulfat um ca. 100 bis 150 mg/L überhöht. Daher ist davon auszugehen, dass hier bereits eine Aufstockung um ca. 100 bis 150 mg/L erfolgte. Für diese Aufstockungen sind die Erhöhungen der Urankonzentration im Filterablauf vergleichsweise gering. Insgesamt zeigt sich hinsichtlich der Sulfatkonzentration im Vergleich zu Chlorid eine geringere Erhöhung der Urankonzentrationen in den Filterabläufen.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Verfahren des Ionenaustausches zur Uranentfernung robust auf kurzzeitige Änderungen in der Rohwasserbeschaffenheit reagiert. Die Untersuchungen in Teilprojekt II haben bereits gezeigt, dass die Austauschkapazität der schwachbasischen Anionenaustauscher mit höheren Chlorid- und Sulfatgehalten sowie steigendem pH-Wert im Rohwasser abnimmt. Dies bedeutet, dass bei einem voll beladenem Ionenaustauscher eine Erhöhung dieser Konzentration bzw. des pH-Wertes im Zulauf zu einer Rücklösung von Uran aus dem Filter führt. Dies konnte durch die Versuche bestätigt werden.

10.6 Umgang mit uranhaltigen Ionenaustauschern und deren Entsorgung

Die Entfernung von Uran aus dem Rohwasser bedingt eine Anreicherung dieses Elements auf dem Ionenaustauschermaterial, wobei die Beladung über die Filterlaufzeit linear ansteigt. Nach dem Durchbruch von Uran werden die Filter mit neuem Ionenaustauschermaterial befüllt und der mit Uran beladene Ionenaustauscher muss entsorgt werden.

Aufgrund der Radioaktivität und Toxizität von Uran sind beim Umgang mit den beladenen Ionenaustauschern im normalen Wasserwerksbetrieb und bei der Entsorgung besondere rechtliche Vorgaben, unter Anderem hinsichtlich der Arbeitssicherheit bzw. des Strahlenschutzes zu berücksichtigen. Daher wurden die im Versuchsbetrieb erreichten Uranbeladungen bestimmt und auf dieser Grundlage eine Abschätzung der Strahlenexposition von Per-

sonal im Wasserwerk beim Betrieb einer Anlage zur Uranentfernung durch Ionenaustausch durchgeführt. Die Abschätzung der Strahlenexposition wurde im Wesentlichen von dem Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Dresden durchgeführt. Diese Abschätzung wird im Folgenden zusammenfassend wiedergegeben.

Ferner werden weitere rechtliche Aspekte des Abfallrechtes, der Strahlenschutzverordnung und weiterer Rechtsfelder aufgezeigt, die zum Teil noch der Klärung bedürfen. Eine abschließende Bewertung zu diesen Sachverhalten kann an dieser Stelle nicht stattfinden, sondern bedarf beim Betrieb einer solchen Anlage einer Einzelfallprüfung.

10.6.1 Uranbeladung der Ionenaustauscher

Während des Betriebs der Filteranlagen werden die Ionenaustauschermaterialien kontinuierlich mit Uran beladen. Am Ende der Filterlaufzeit können dabei Gewichtsanteile von über 3 % Uran erreicht werden.

In Tab. 37 sind die Uranbeladungen der drei eingesetzten Ionenaustauschermaterialien am Standort Eisenberg dargestellt. Zum Zeitpunkt der Probenahme war Uran im Ablauf der Filter bereits nachweisbar, wobei die Rohwasserkonzentration von ca. 60 µg/L im Ablauf jedoch noch nicht erreicht wurde. Für diese Untersuchungen wurde Ionenaustauschermaterial vom Standort Eisenberg ausgewählt, da an diesem Standort insgesamt gesehen die höchsten Rohwasserkonzentrationen vorlagen.

Tab. 37: Beladung von Ionenaustauschern mit Uran bei beginnendem Durchbruch (γ-Spektrometrie durch Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik, Dresden)

Uran 238			
	Bq/kg	Bq/g	g/kg
MP 62 oben	214.000	214	17,1
MP 62 Mischprobe	91.000	91	7,3
IRA 67 oben	322.000	322	25,8
IRA 67 Mischprobe	265.000	265	21,2
S6368 oben	410.000	410	32,8
S6368 Mischprobe	328.000	328	26,2

Für die Untersuchungen wurde Ionenaustauschermaterial aus unterschiedlichen Filterbettstiefen entnommen analysiert. Ferner wurde beim Ausbau des Filtermaterials auch eine Mischprobe entnommen, die jedoch unter Wasserwerksbedingungen genommen wurde da eine möglichst geringe Belastung der Probenehmer im Vordergrund stand. Diese Mischproben können daher nur als Anhaltspunkt dienen, aber für die beiden Ionenaustauscher IRA 67 und S6368 liegen die Beladungen in einer durchaus realistischen Größenordnung.

Die höchsten Beladungen werden erwartungsgemäß an Ionenaustauschermaterial aus den oberen Lagen der Filterschicht am Ende der Filterlaufzeit festgestellt. Die Beladung einer Probe des Ionenaustauschers S6368 aus der oberen Schicht eines erschöpften Filters am Standort Eisenberg betrug 410 Bq ²³⁸Uran pro Gramm Ionenaustauscher, was einer Gewichtskonzentration von 33 g Uran_{nat.} pro kg Ionenaustauscher entspricht. Bei vollständiger Ausnutzung der Absorptionskapazität aller untersuchten Ionenaustauscher werden Beladungen von 100 Bq/g deutlich überschritten.

Den folgenden Ausführungen zur Strahlenexposition von Wasserwerkspersonal im Umgang mit uranbeladenen Ionenaustauschermaterial wurde ein Worst-Case Szenarium zugrunde gelegt, d. h. es wurde von einer sehr hohen Uranbeladung über den gesamten Filterlauf ausgegangen.

Neben Uran wurden die langlebigen Radionuklide der ^{238}U - (^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Pb), der ^{235}U - (^{227}Ac , ^{235}U) und der ^{232}Th -Zerfallsreihe (^{228}Ra , ^{228}Th) mittels γ -Spektrometrie der Nuklide ^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$, ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{210}Pb , ^{227}Th , ^{223}Ra , ^{228}Ac , ^{212}Pb und ^{208}Tl bestimmt, wobei in Tab. 38 nur die Nuklide aufgeführt sind, deren Gehalt zumindest bei einer Messung über der Bestimmungsgrenze lag. Unter Einbeziehung von plausiblen Annahmen zum radioaktiven Gleichgewicht in den genannten Zerfallsreihen kann davon ausgegangen werden, dass auch die nicht direkt analysierten Radionuklide (^{234}U , ^{218}Po , ^{214}Po , ^{210}Bi , ^{210}Po , ^{215}Po , ^{211}Pb , ^{211}Bi , ^{211}Po , ^{232}Th , ^{224}Ra , ^{216}Po , ^{212}Bi , ^{212}Po) keine höhere spezifische Aktivität als die angegebenen langlebigen Mutternuklide besitzen. Zusätzlich wurden die Radionuklide ^{40}K und ^{137}Cs angegeben.

Tab. 38: Strahlung Ionenaustauschern mit Uran bei beginnendem Durchbruch (γ -Spektrometrie durch Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik, Dresden)

Probe	^{238}U	^{230}Th	^{226}Ra	^{210}Pb	^{235}U	^{227}Ac	^{228}Ra	^{228}Th	40K	^{137}Cs
[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	Masse
GEH unten	3.500	<940	67	<80	160	<40	120	35	73	< 8,6
GEH mitte	7.100	<1260	67	<100	330	<50	150	46	<54	<10
GEH oben	5.600	<860	85	<180	260	<40	160	56	<34	<7,4
S6368 unten	1.100	<480	15	<43	51	<28	<12	9	150	<4,5
S6368 mitte	4.500	<1140	<15	<114	210	<38	<27	<9,7	<69	<11
S6368 oben	375.000	<8600	<90	<860	17.300	<220	<200	<60	<180	<60
MP62 unten	950	<440	12	<44	44	<27	28	14	380	<4
MP62 mitte	44.600	<2400	<30	<238	2.060	<60	<60	<18	<100	<20
Mp62 oben	214.000	<9000	<110	<900	9.900	<220	<260	<63	<320	<80
IRA 67 Misch	265.000	<9200	520	<900	12.200	<180	802	76	<279	<65

Oberhalb der analytischen Nachweisgrenzen konnten ausschließlich die Radionuklide ^{238}U (^{235}U), ^{226}Ra , ^{228}Ra und ^{228}Th nachgewiesen werden (Tab. 38). ^{238}U und ^{235}U stehen dabei im natürlichen Aktivitätsverhältnis von 21,7. Der Nachweis der Radionuklide ^{226}Ra und ^{228}Ra war überraschen und wurde so nicht erwartet, da Ra nicht als Anion im Wasser vorliegt. Die spezifische Aktivitäten dieser Nuklide ist jedoch wesentlich geringer als die Vergleichswerte für ^{238}U . Das ^{228}Th bildet sich während der Standzeit aus dem radioaktiven Zerfall des Mutternuklides ^{228}Ra .

Für das Nuklid ^{234}U liegen keine Messergebnisse aus der γ -Spektrometrie vor, das dieses Nuklid schwierig zu analysieren ist. Da sich ^{234}U als Ion wie ^{238}U verhält wurde für die weitere Berechnung angenommen, dass in erster Näherung gilt $^{238}\text{U} = ^{234}\text{U}$. Dies führt u keiner signifikanten Änderung in der Bewertung, da der Beitrag von ^{238}U aufgrund der niederenergetischen γ -Strahlung dieses zur gesamt Umgebungs-Äquivalentsdosisleistung eher zu vernachlässigen ist.

10.6.2 Abschätzung der Strahlenexposition des Wasserwerkspersonals im Wasserwerk

Der Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik, Dresden führte neben der γ -Spektroskopie auch eine Expositionsabschätzung für das Wasserwerkspersonal beim Umgang mit uranhaltigem Ionenaustauschermaterial durch. Die in Tab. 39 aufgeführten spezifischen Aktivitäten des Ionenaustauschermaterials wurden für die Abschätzung zu Grunde gelegt.

Tab. 39: Basiswerte der spezifischen Aktivität einzelner Radionuklide

Nuklid	Spezifische Aktivität [Bq g ⁻¹]
U-238+	320
U-234	320
Th-230	< 6,8
Ra-226	0,50
Pb-210++	< 0,56
U-235+	14
Ac-227++	< 0,22
Ra-228+	1,0
Th-228+	0,40

Diese Annahme ist vergleichsweise konservativ, da hier Aktivitäten für die gesamte Filterlaufzeit eingesetzt wurden, die erst am Ende eines Filterlaufs erreicht werden. Die weiteren erforderlichen Annahmen sind in Tab. 40 zusammengefasst.

Tab. 40: Geometrie der angenommenen Ionenaustauscher 1 und 2

Eigenschaft	Ionenaustauscher 1 Durchmesser 3 m	Ionenaustauscher 2 Durchmesser 1 m
Form	Zylinder	Zylinder
Durchmesser d in cm	300	100
Volumen V in m ³	7,1	0,79
Masse m in kg	7420	825
Dicke der Behälterwand in cm	0,5	0,5
Material der Behälterwand	Stahl / GFK	Stahl / GFK

Für die Geometrie der Filter wurden zwei Ansätze gewählt, um Aufbereitungsanlagen mit Durchsätzen von 7 bis ca. 250 m³/h berücksichtigen zu können. Als Filtermaterial wurde Stahl und GFK angenommen, um eine Abschätzung für unterschiedliche Materialien zu ermöglichen.

Für die weiteren Randbedingungen wurde ebenfalls ein sehr konservatives Szenarium zugrunde gelegt. Als Bezugspunkt für die Exposition wurde ein Abstand vom Filtermantel von 0,5 m in einer Höhe von 1 m über dem Boden gewählt. Die Aufenthaltszeit in dieser Entfernung wurde mit 1 h/d an 250 Tagen im Jahr angenommen. Ferner wurden besondere Vorkommnisse berücksichtigt, wie Reparaturarbeiten in unmittelbarer Nähe des Filters, der Umgang mit offenem Ionenaustauschermaterial beim Ausbau des Material nach der Erschöpfung der Ionenaustauscher sowie ein Abwaschen von angetrocknetem Material, dass beim Ausbau „daneben“ gefallen ist bzw. aus Armaturen herausgewaschen werden muss. In Tab. 41 sind die 5 verschiedenen Expositionsszenarien mit der jeweiligen Dauer und dem Expositionspfad aufgeführt.

Tab. 41: Expositionsszenarien beim Umgang mit uranbeladenen Ionenaustauscher im Wasserwerk

Pos.	Expositionsszenario	Stunden	Exposition
1	Allgemeine Arbeiten in der Nähe der Ionenaustauscher	(1 h/d) 250	Γ-Strahlung
2	Mitarbeit bei der Entsorgung beladener Ionenaustauscher	(5 x 8 h im Kalenderjahr) 40	Γ Strahlung
3	Aufenthalt in der Nähe der Ionenaustauscher bei besonderen Vorkommnissen	(1 x 4 h im Kalenderjahr) 4	γ, Inhalation, Ingestion
4	Abspülen uranhaltigen Materials von Fußböden oder Behälterwänden	(1 x 4 h im Kalenderjahr) 10	γ, Inhalation, Ingestion
5	Sonstige Arbeiten	1690	keine
	Summe	2000	

Die Annahmen sind sehr konservativ getroffen worden. Zum einen wurde mit der Maximalbeladung der Ionenaustauscher über den gesamten Filterlauf gerechnet, ferner sind die Aufenthaltszeiten und Entfernungen sehr großzügig abgeschätzt und treten in der Praxis in der Form kaum auf.

Die Basis für der Dosisabschätzung für den Pfad „äußere Strahlenexposition durch γ-Strahlung“ ist die mit Hilfe von Monte-Carlo-Methoden (Programm AMOS der AG Strahlungsphysik der TU Dresden) berechnete Umgebungs-Äquivalentdosisleistung unter Verwendung der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Grundlagen (spezifische Aktivität des beladenen Ionenaustauschers, Materialeigenschaften, geometrische Anordnung).

Die Berechnungen zeigen, dass Stahl gegenüber GFK eine deutlich abschirmende Wirkung hinsichtlich der γ-Strahlung aufweist und zu einer ca. 30%igen Reduktion des Strahlungsfeldes führt. Für die weiteren Abschätzungen wurden daher im Sinne einer Worst-Case-Betrachtung ausschließlich die Zahlenwerte für einen GFK-Behälter in einem Abstand von 0,5 m verwendet. Die Berechnung zeigen ferner, dass die Strahlung direkt an der Oberfläche des Behälters etwa doppelt so hoch ist wie in der Referenzentfernung von 0,5 m. In 2 m Abstand beträgt sie hingegen nur noch ein Viertel.

Für die Äquivalenzdosisleistung wurden Werte von 700 nSv h⁻¹ für das Umfeld des Ionenaustauschers 1 mit einem Durchmesser von 1m und 300 nSv h⁻¹ für das Umfeld des Ionenaustauschers 2 mit einem Durchmesser von 3 m berechnet. Diese Äquivalenzdosisleistungen sind gegenüber Äquivalenzdosisleistungen durch die mittlere natürliche Strahlenexposition durch terrestrische γ -Strahlung von durchschnittlich 57 nSv h⁻¹ [5] um den Faktor 6 bis 12 erhöht.

Die Umgebungs-Äquivalentdosisleistung in 50 cm Abstand wird zu ca. 60% von den Uran-Isotopen hervorgerufen, 6% entstehen durch die spezifische Aktivität des Ra-226+. Die restlichen Anteile stammen von Ra-228+ und von Th-228++.

Die zusätzlichen effektiven Jahresdosen für einen GFK Behälters mit einem Durchmesser von 1 bzw. 3 sind Tab. 42 dargestellt.

Tab. 42: Abschätzung der effektiven Jahresdosis durch den Umgang mit uranbeladenen Ionenaustauscher im Wasserwerk

Pos.	Effektiver Jahresdosis durch	externe γ -Strahlung		Inhalation	Ingestion
		3 m mSv	1 m mSv	1 / 3 m mSv	1 / 3 m mSv
1	Allgemeine Arbeiten in der Nähe der Ionenaustauscher	0,163	0,075	-	-
2	Mitarbeit bei der Entsorgung beladener Ionenaustauscher	0,026	0,012	-	-
3	Aufenthalt in der Nähe der Ionenaustauscher bei besonderen Vorkommnissen	0,007	0,003		
4	Abspülen uranhaltigen Materials von Fußböden oder Behälterwänden	0,007	0,003	0,017	0,008
5	Sonstige Arbeiten	0	0	-	-
	Summe	0,20	0,093	0,017	0,008
	Gesamtsumme externe γ -Strahlung + Inhalation + Ingestion	0,23	0,12		

Die gesamte effektive Jahresdosis durch die externe γ -Strahlung ist für den größeren Behälter in etwa doppelt so hoch wie für den kleineren. Die Dosis für Inhalation und Ingestion ist hingegen unabhängig von der Größe des Behälters.

Somit ergibt sich unter den beschriebenen Annahmen und dem derzeitigen Kenntnisstand eine maximale zusätzliche effektive Jahresdosis von 0,23 bzw. 0,12 mSv für den Umgang mit beladenem Ionenaustauscher im Wasserwerk.

Hauptexpositionspfad dabei ist die γ -Strahlung, die nahezu 100% der abgeschätzten Strahlenexposition hervorruft. Die beruflich bedingte und hier abgeschätzte Strahlenexposition ist um eine Größenordnung niedriger als die mittlere Strahlenexposition der (beruflich nicht strahlenexponierten) Bevölkerung durch natürliche Quellen von 2,4 mSv [8].

Ferner ist diese effektive Dosis im Kalenderjahr kleiner als 6 mSv, so dass die beschriebenen Arbeiten damit nach StrlSchV § 95 Absatz 2 gegenüber der Behörde nicht anzeigepflichtig sind.

Trotz dieser vergleichsweise geringen zusätzlichen effektiven Jahresdosis, die für das Wasserwerkspersonal aus dem Umgang mit dem beladenen Ionenaustauscher resultiert, sollte selbstverständlich das im Strahlenschutz bestehende Paradigma des Minimierungsgebotes für die Strahlenexposition auch im Wasserwerk beachtet bzw. berücksichtigt werden. Die wichtigsten Punkte in diesem Zusammenhang sind:

- Die Aufenthaltsdauer von Beschäftigten in der Umgebung der Ionenaustauscher sollte beschränkt werden.
- Bei Arbeiten an offenen Anlageteilen wie z. B. Austausch und Entsorgung des Ionenaustauschermaterials, Arbeiten an Rohrleitungen am Behälter, Reinigungsarbeiten, besteht die Gefahr, dass Radioaktivität durch Staubinhalation, Aufnahme von Partikeln über Hand-Mund- bzw. Hand-Nase-Kontakt in den Körper gelangt und einen Beitrag zur Strahlenexposition der Beschäftigten liefert. Deshalb ist bei diesen Arbeiten eine Staubeentwicklung unbedingt zu vermeiden. Es wird weiterhin gefordert, Handschuhe und Mundschutz sowie ferner

Einweg-Overall zu tragen, da eine Verschmutzung der Arbeitskleidung nicht ausgeschlossen werden kann.

- Es ist zu verhindern, dass sich beladenes Ionenaustauschermaterial unkontrolliert und unbemerkt im Wasserwerk ausbreiten kann (z. B. durch Verschleppung mit dem Schuhwerk). Eventuell anfallende Verschmutzungen des Arbeitsumfeldes sind zu beseitigen und die Materialien in einer Tonne zu sammeln.

- Mitarbeiter mit offenen Wunden (z. B. Verletzungen, Ekzem, Sonnenbrand) dürfen keine Arbeiten an geöffneten Anlagenteilen und Reinigungsarbeiten durchführen, wenn eine entsprechende Abdeckung der beeinträchtigten Hautoberfläche nicht gewährleistet werden kann.

10.6.3 Entsorgung von uranhaltigen Ionenaustauschern

Grundsätzlich sind drei Entsorgungswege für uranbeladene Ionenaustauscher aus der Trinkwasseraufbereitung denkbar:

- Deponierung
- Verbrennung
- Regenerierung und Wiederverwendung

Die Vorgaben des Strahlenschutzes, des Abfallrechts, des Transportrechts, der Gefahrstoffverordnung und ggf. des Kreislaufwirtschaftsgesetzes sind beim Transport und der Entsorgung Uran beladenen Ionenaustauscher zu beachten.

10.6.3.1 Beladener Ionenaustauscher im Strahlenschutzgesetz

Die in der Trinkwasseraufbereitung anfallenden uranbeladenen Ionenaustauscher unterliegen formal betrachtet nicht dem Strahlenschutzrecht, da sie in der Anlage XII, Teil A der StrlSchV [i] nicht aufgeführt sind.

Im Rahmen des Auffangparagraphen § 102 der StrlSchV kann jedoch die zuständige Behörde bei den hier vorliegenden maximalen spezifischen Aktivitäten von über 400 Bq/g, eine erhöhte Strahlenbelastung vermuten und die Materialien als überwachungsbedürftige sonstige Materialien im Sinne der StrlSchV einstufen. Es ist davon auszugehen, dass auf Grund der vergleichsweise hohen Aktivitäten, die Behörden diese Vermutung stets aussprechen werden.

In diesem Fall muss eine Entlassung aus der Überwachung beantragt werden. Zuständige Behörde ist die jeweilige Behörde des Bundeslandes, in dem die überwachungsbedürftigen Rückstände anfallen. Voraussetzung für eine Entlassung ist der Nachweis der Einhaltung einer Strahlenexposition von maximal 1 mSv im Kalenderjahr für Einzelpersonen der Bevölkerung entsprechend StrlSchV, Anlage XII, Teil D. Dieser Nachweis ist unter Umständen auf den gewählten Beseitigungsweg zu beziehen. Nach der vorliegenden Berechnung für die zusätzliche Jahresdosis für das Wasserwerkpersonal ist davon auszugehen, dass dieser Nachweis für den Transportweg und den Beseitigungsweg geführt werden kann.

10.6.3.2 Beladener Ionenaustauscher im Abfallrecht

Es wird davon ausgegangen, dass die abfallrechtlichen Aspekte der Beseitigung, unter der Voraussetzung diskutiert werden, dass die Uran beladenen Ionenaustauscher nach der behördlichen Entlassung aus der Überwachung keine radioaktiven Stoffe im Sinne der StrlSchV mehr sind. Diese Abfälle können formal folglich als nicht radioaktiv betrachtet und entsprechend behandelt werden.

Eine direkte Deponierung der Ionenaustauscher ist auf Grund des Heizwertes der Ionenaustauscher von über 6000 kJ/kg nach geltendem Abfallrecht nicht möglich. Der beladene Ionenaustauscher darf somit nicht auf einer deutschen Deponie abgelagert werden. Die einfachste und sicherlich auch preisgünstigste Entsorgungsmöglichkeit scheidet somit aus.

Nach dem Kreislaufwirtschaftsgesetz ist eine stoffliche Verwertung des Abfalls einer energetischen Verwertung vorzuziehen. Damit sollte der Ionenaustauscher nach dem Kreislaufwirtschaftsgesetz regeneriert und dann wieder verwendet werden. Das bei der Regeneration anfallende Uran sollte ebenfalls stofflich verwertet werden. Ist diese stoffliche Verwertung des Urans nicht möglich, muss es entsorgt werden.

Einige Fragen sind bei diesem Entsorgungsweg noch nicht beantwortet. Die Regeneration der uranhaltigen Ionenaustauscher ist zwar prinzipiell möglich, doch nach dem derzeitigen Kenntnisstand ist es sehr stark von der Wassermatrix und dem gewählten Ionenaustauscher wie hoch die Kapazität des Ionenaustauschers nach der Regeneration ist. Ob eine ausreichende Kapazität auch nach mehreren Regenerationszyklen erreicht werden kann, ist ebenfalls noch nicht geklärt. Unter diesen Umständen erscheint es für die Wasserversorgungsunternehmen vorteilhaft, stets neuen Ionenaustauscher einzusetzen. Inwieweit das Uran einer stofflichen Verwertung zugeführt werden kann, ist nachzeitigem Kenntnisstand ebenfalls noch offen. Sofern eine stoffliche Verwertung nicht möglich ist, bleibt nur die entsprechende Ablagerung.

Der dritte denkbare Entsorgungsweg stellt die Verbrennung des beladenen Ionenaustauschers in Sondermüllverbrennungsanlagen dar. Dieser Weg wäre für die Wasserversorgungsunternehmen hinsichtlich der Kosten sicherlich der günstigste Entsorgungsweg.

Eine vergleichende Bewertung hinsichtlich der Kosten und Umweltbelastungen sowie der rechtlichen Implikationen wurde für diese beiden Entsorgungswege wurde nach unserem Kenntnisstand in Deutschland noch nicht durchgeführt.

10.6.3.3 Transport von Uran beladenen Ionenaustauscher

Uranhaltige Materialien sind nach der Gefahrstoffverordnung bei Gehalten zwischen 1 bis 7% als „giftig“ einzustufen. Bezogen auf die Abfallverzeichnisverordnung erfolgt eine Einstufung der Ionenaustauscher als „Gefährlicher Abfall“ unter der Nummer AVV 190806*: Gesättigte oder verbrauchte Ionenaustauscherharze.

Der Transport von Ionenaustauschern, die mit einer spezifischen Aktivität von bis zu 410 Bq $^{238}\text{U/g}$ beaufschlagt wurden, muss nach geltenden Transportrecht in der Kategorie „Klasse 7 radioaktive Stoffe“ erfolgen, obwohl die zu transportierenden Materialien mit der Entlassung aus der Überwachung im Sinne der StrlSchV keine radioaktiven Stoffe mehr sind. Dies gilt unabhängig von der Transportmenge. Dies bedeutet, dass der Transport von maximal bela-

denem Ionenaustauscher nach dem europäischen Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR) Klasse 7 erfolgen muss. Dies führt zu vergleichsweise hohen Transportkosten.

Der Transport wird einfacher und kostengünstiger, sofern die Einteilung nach „Klasse 7 radioaktive Stoffe“ unterbleiben kann. Dies ist bei einer Maximalbeladung von $50 \text{ Bq}_{238}\text{U/g}$ der Fall. Der Ionenaustauscher wird dann jedoch um einen Faktor 5 bis 8 schlechter ausgenutzt als es technisch möglich wäre.

10.7 Zusammenfassung Teilprojekt III

Flockung und Filtration:

- Prinzipiell ist das konventionelle Verfahren der Flockung und Filtration und/oder Sedimentation geeignet zur Uranentfernung aus natürlichen Grundwässern geeignet. Flockungsmittel auf Basis von Polyaluminiumlösungen sind besser geeignet als solche auf Basis von Eisensalzen. Ein niedriger pH-Wert im Rohwasser begünstigt die Abtrennung von Uran. Es werden bei geringeren Flockungsmittelzugaben niedrigerer Urankonzentrationen erzielt. Diese Verfahren wird jedoch nur zur Uranabtrennung eingesetzt werden, sofern die entsprechenden Einrichtungen (Filter, Sedimentationsanlage, Absetzbecken etc.) bereits vorhanden sind. Die sichere Entsorgung des mit Uran angereicherten Flockungsschlammes muss gewährleistet sein.

Membranfiltrationsverfahren:

- Die Membranfiltrationsverfahren Umkehrosmose und Nanofiltration sind ebenfalls zur Abtrennung von Uran aus natürlichen Grundwässern geeignet. Diese Verfahren sind jedoch nicht selektiv für Uran. Durch geeignete Auswahl des Membrantyps lässt sich die Beschaffenheit des Permeats in einem gewissen Bereich einstellen, was im Hinblick auf die Entsorgung des Konzentrats und der Stabilisierung des Wassers von besonderer Bedeutung sein kann.

Membranfiltrationsverfahren werden gegenüber selektiven Verfahren zur Uranentfernung nur konkurrenzfähig sein, sofern das Aufbereitungsziel nicht ausschließlich in der Entfernung von Uran besteht, sondern auch eine Enthärtung des Trinkwassers gewünscht wird.

Oxidische Sorbentien:

- Oxidische Sorbentien sind zur Abtrennung von Uran aus natürlichen Grundwässern zur Trinkwasseraufbereitung nicht geeignet. Ihre Aufnahmekapazität für Uran ist hierfür zu gering.

Ionenaustauschverfahren:

- Der schwachbasische Anionenaustauscher Amberlite IRA 67 der Firma Rohm & Haas und der starkbasischen Anionenaustauscher Lewatit S6368 der Firma Lanxess sind von den untersuchten Ionenaustauschertypen am besten geeignet, Uran selektiv aus natürlichen Grundwässern zu entfernen. Es werden zum Teil sehr hohe Filterstandzeiten bis zu mehreren 100.000 Bettvolumen erreicht, woraus hohe Uranbeladungen der Ionenaustauscher von bis zu 30 g Uran pro kg Ionenaustauscher resultieren.
- Die untersuchten Ionenaustauschertypen erwiesen sich im Betrieb als robust. Schwankungen der Filtergeschwindigkeit, der Urankonzentration im Rohwasser führen nicht zu einer wesentlichen Beeinträchtigung der Aufbereitungswirksamkeit. Die Ionenaustauscher sollten dennoch mit einem trübstoff- sowie eisen- und manganfreiem Rohwasser betrieben werden
- Die Aufnahmekapazität und somit die Standzeiten der Ionenaustauscher sind sehr stark von der Wassermatrix abhängig. Insbesondere hohe Calcium- und Sulfatkonzentrationen sowie hohe Gehalte an natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen

vermindern die Aufnahmekapazität der Ionenaustauscher deutlich. Der Einfluss des Hydrogencarbonatgehalts ist wesentlich geringer. Für die schwachbasischen Anionenaustauscher ist auch der pH-Wert des Rohwassers von Bedeutung. Hohe pH-Wert über 7,5 verringern die Aufnahmekapazität. Eine Prognose der zu erwartenden Aufnahmekapazität auf Grundlage der Rohwasserbeschaffenheit und der Betriebsbedingungen ist derzeit nicht möglich. Hier besteht noch Forschungsbedarf.

Ergänzende Untersuchungsergebnisse

- Die Exposition für Wasserwerkspersonal aufgrund der beladenen Ionenaustauscher liegt bei sehr konservativen Annahmen zwischen 0,12 und 0,23 mSv/a. Diese beruflich bedingte und hier abgeschätzte Strahlenexposition ist somit um circa eine Größenordnung niedriger als die mittlere Strahlenexposition der Bevölkerung durch natürliche Quellen von 2,4 mSv [8].
- Als Entsorgungswege für mit Uran beladene Ionenaustauscher stehen nach den geltenden gesetzlichen Regelungen lediglich die Regeneration mit anschließender Wiederverwendung oder die Verbrennung zur Verfügung. Auf dem Gebiet der Entsorgung besteht jedoch große Unsicherheiten, sowohl auf Seiten der Behörden als auch auf Seiten der Wasserwerksbetreiber. Hier besteht ebenfalls noch Forschungsbedarf.

11 Gesamtzusammenfassung

Teilprojekt I, oxidische Sorbentien:

- Die entwickelte Methode der Urananalytik mittels Pb-Reduktion, Farbreaktion mit Arsenazo(III) und photometrischer Detektion im Durchfluss ist geeignet, Uran in Wasserproben bis zu einer Nachweisgrenze von 1 µg/L zu quantifizieren. Die Methode hat sich im Routineeinsatz bewährt und konnte im Rahmen von zwei Ringversuchen zwischen den beteiligten Projektpartnern validiert werden.
- Das Screening von 12 verschiedenen Metalloxiden auf ihre Fähigkeit hin, Uran adsorptiv aus dem Wasser zu entfernen, hat gezeigt, dass nur die Materialien Granuliertes Eisenhydroxid (GEH), Bayoxide E33, Aktivtonerde (ATE) und Hydroxylapatit (HAP) ein entsprechendes Adsorptionsvermögen aufweisen. Die beiden Sorbentien GEH und ATE wurden für die nachfolgenden genaueren Untersuchungen ihrer Adsorptionseigenschaften ausgewählt.
- Die Untersuchungen zum Adsorptionsgleichgewicht zeigten, dass eine sehr starke Abhängigkeit vom pH-Wert und der Wassermatrix festzustellen ist und die Adsorption weitgehend unspezifisch erfolgt. Es konnte ein deutlicher Einfluss von Calcium, Phosphat und organischen Wasserinhaltsstoffen (Huminsäuren) auf die Adsorptionskapazität ermittelt werden. Erklärt wurde dies durch Konkurrenzadsorption und eine Veränderung der chemischen Speziation des Urans in Abhängigkeit der Wassermatrix. Die Ergebnisse für ATE entsprachen weitestgehend denen für GEH. Die ermittelten Adsorptionskurven ließen sich gut mit den Ansätzen nach Freundlich und nach Langmuir beschreiben.
- Die Laborversuche zur Adsorptionskinetik erbrachten, dass das Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts verhältnismäßig langsam erfolgt. Anhand von Kinetikexperimenten und empirischen Korrelationen wurden die charakteristischen Transportkoeffizienten für die Film- und die Korndiffusion abgeschätzt und miteinander verglichen. Es konnte festgestellt werden, dass die langsame Kinetik im Wesentlichen von der geschwindkeitsbestimmenden Korndiffusion bestimmt wird. Eine Modellierung der Kinetikkurven (HSDM und Software FAST) war zufriedenstellend möglich.
- Die Filterdynamik wurde mit Hilfe von Kleinfliterexperimenten untersucht. Hierzu wurde nach dem RSSCT-Konzept ein Downscaling der Pilotfilter des TP III durchgeführt. Die ermittelten Durchbruchkurven waren durch einen flachen Verlauf gekennzeichnet und zeigten einen schnellen Durchbruch des Urans nach wenigen Tausend Bettvolumina (bezogen auf UBA-Leitwert 10 µg/L). Der Vergleich der im Labor und in der Pilotanlage ermittelten Durchbruchkurven ergibt eine gute Übereinstimmung und bestätigt die Gültigkeit des RSSCT-Konzepts. Die Beschreibung der experimentellen Durchbruchdaten mit dem HSDM (Software FAST) erfolgte zufriedenstellend und ermöglicht eine Vorhersage des Durchbruchsverhaltens im großtechnischen Filter.
- Die prinzipielle Regenerierbarkeit des beladenen Adsorbentmaterial konnte gezeigt werden: Durch eine starke Anhebung des pH-Wertes wurde ein großer Teil des Urans desorbiert und nach einer Neutralspülung konnte das Adsorbens mit vergleich-

barer Kapazität wiederbeladen werden. Eine Rücklösung des Urans im neutralen pH-Bereich konnte hingegen nur in geringem Maße festgestellt werden.

- Ergänzende Flockungsversuche mit Eisen(III)chlorid bestätigten, dass amorphes Eisenhydroxid Uran aus dem Wasser adsorptiv entfernen kann. In Analogie zum granulierten Eisenhydroxid (GEH) konnte aber auch bei der Flockung nur eine unspezifische Adsorption und somit ein starker Einfluss von konkurrierenden Wasserinhaltsstoffen festgestellt werden.

Teilprojekt II, schwachbasische Anionenaustauscher:

- Bei der Bestimmung der pH-abhängigen maximalen Kapazität bezüglich Chlorid erwies sich ein Ionenaustauscher auf Acrylamid-Basis im neutralen pH-Bereich als am besten geeignet.
- Bei der Untersuchung der Gleichgewichtslage der Sorption der Uranspezies aus Leitungswasser wurde beobachtet, dass schon geringen Urankonzentrationen im Spurenbereich hohe Beladungen gegenüberstanden. Somit kann mit schwach basischen Ionenaustauschern eine selektive und effektive Entfernung des Urans erreicht werden.
- Die Untersuchung der Gleichgewichtslage der Sorption aus Reinstwasserlösungen, die mit Uran und Carbonat versetzt waren, ergab, dass es prinzipiell drei Einflussarten auf die Sorption gibt: (I) Befinden sich neben dem anionischen Urankomplex große Mengen an Sulfat im Wasser, konkurrieren diese um die Sorptionsplätze auf dem Austauscher und die Sorption der Uranspezies wird verringert. (II) In Lösung befindliches Calcium verändert die Speziation des Urans, als Folge liegt es nicht mehr als zweiwertiger, anionischer Komplex vor, sondern teilweise als neutraler Komplex, der nicht an dem Anionenaustauscher sorbieren kann. Daraufhin nimmt die Sorption an Uranspezies deutlich ab. Neben Calcium führen auch Magnesium und Carbonat zu einer Änderung der Uranspeziation; sie beeinflussen die Sorption jedoch geringer. (III) Steigt der pH-Wert im untersuchten, neutralen Bereich an, sinkt der Protonierungsgrad der funktionellen Aminogruppen und die Austauscherkapazität sinkt. Damit verschlechtert sich die Sorption der Uranspezies ebenfalls.
- Aus den experimentellen Untersuchungen der Gleichgewichtslage aus Leitungswasser wurden für verschiedene pH-Werte Gleichgewichtsparameter nach der Korrelation von Langmuir abgeleitet, die für die Bestimmung der feststoffseitigen Diffusionskoeffizienten und die Modellierung des Filterverhaltens benötigt wurden.
- Die Untersuchungen zur Sorptionskinetik konzentrierten sich auf die Bestimmung der beiden Transportparameter Stoffübergangskoeffizienten in der Flüssigkeit und Diffusionskoeffizient im Feststoff, die Eingang in die Berechnung des Filterverhaltens fanden. Der flüssigseitige Stoffübergangskoeffizient wurde durch KleinfILTER-Versuche ermittelt. Wie zu erwarten trat hierbei eine Abhängigkeit von der Filtergeschwindigkeit auf, die mit Hilfe verschiedener empirischer Korrelationen zur dimensionslosen Sherwood-Zahl bestätigt werden konnte. Zusätzlich wurde eine Abhängigkeit vom pH-Wert beobachtet. Diese trat durch die sich verändernde Uran-Speziation auf: Bei einer Erhöhung des pH-Werts im neutralen pH-Bereich liegt Uran nicht mehr als zwei-

wertiger $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ - sondern hauptsächlich als vierwertiger $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ -Komplex vor. Diese Erhöhung der Ladungszahl verbessert den Transport der Uranspezies durch den flüssigen Film und der Stoffübergangskoeffizient steigt.

- Der Diffusionskoeffizient im Ionenaustauscher-Partikel wurde experimentell mit einem Fließkraftrührer bestimmt. Der Konzentrationsverlauf von Uran wurde mit unterschiedlichen Werten des Diffusionskoeffizienten und mit Hilfe des Ansatzes der kombinierten Film- und Oberflächendiffusion modelliert. Hierbei wurde eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten erreicht, woraus der Diffusionskoeffizient abgelesen werden konnte. Die so ermittelten Werte sind verglichen mit Diffusionsprozessen in Ionenaustauschern sehr gering, was sowohl auf eine langsame Diffusion im Partikelinneren als auch auf eine hohe Affinität der untersuchten Ionenaustauscher bezüglich der Uranspezies hinweist.
- Bei der Untersuchung des Filterverhaltens wurden sehr lange Filterlaufzeiten beobachtet. Gegen Ende der Laufzeiten, wenn der Ionenaustauscher nahezu voll beladen war, konnte in den Laborfilterversuchen eine starke Abhängigkeit bezüglich des leicht oszillierenden pH-Wertes im neutralen Bereich der Ausgangslösung nachgewiesen werden.
- Bei der Regeneration mit Natronlauge konnten im Filtermodus zwar lediglich 10% des auf dem Filter vorhandenen Urans entfernt werden, dafür konnten bezüglich der Sorption Konkurrenzeffekte durch Sulfat und NOM deutlich gemacht werden. Eine vollständige Regeneration uranbeladener Filter konnte mit hintereinander durchgeführter Behandlung mit Schwefelsäure und Natronlauge im Batch-Versuch erreicht werden. Hierbei wurde jedoch ein großes Überangebot an Regenerationsmittel benutzt.
- Bei der mathematischen Beschreibung des Filterverhaltens mit den Ansätzen des stöchiometrischen Durchbruchs und der kombinierten Film- und Oberflächendiffusion flossen sowohl die ermittelten Gleichgewichtsparameter wie auch die bestimmten kinetischen Parameter ein. Durch die Vergleichbarkeit der experimentellen Daten mit der Modellierung des stöchiometrischen Durchbruchs konnte die Bestimmung der Gleichgewichtsparameter bestätigt werden. Die gute Deckung mit dem Ansatz der kombinierten Film und Oberflächendiffusion bekräftigt zum einen die ermittelten kinetischen Parameter und lässt zum anderen zufriedenstellende Vorhersagen des Filterdurchbruchs zu.
- Mit dieser Arbeit konnte somit gezeigt werden, dass sich das schwach basische Acrylamid-Harz Amberlite IRA 67 sehr gut dazu eignet, natürlich vorkommende Uranspezies aus dem Grundwasser zu entfernen. Die verfahrenstechnischen Grundlagen für die Anwendung sind erarbeitet und es stehen theoretische Ansätze zur Filterauslegung bereit, die eine sehr gute Vorausberechnung ermöglichen.
- Die technische Anwendung des Verfahrens hat im Verlauf der Arbeit bereits begonnen. Im oberfränkischen Hirschaid wurde eine Filteranlage mit einem Volumen von 5 m^3 und einem Durchsatz von 32 bis $58 \text{ m}^3/\text{h}$ gebaut (Hagen 2008), im unterfränkischen Maroldsweisach ist eine weitere Anlage im Bau. Eine dritte Anlage ist seit kur-

zem in der Tschechischen Republik in Betrieb. Alle Anlagen verwenden den in dieser Arbeit erfolgreich getesteten schwach basischen Ionenaustauscher Amberlite IRA 67.

Teilprojekt III, Piltfilteranlagen:

- Prinzipiell ist das konventionelle Verfahren der Flockung und Filtration und/oder Sedimentation geeignet zur Uranentfernung aus natürlichen Grundwässern geeignet. Flockungsmittel auf Basis von Polyaluminiumlösungen sind besser geeignet als solche auf Basis von Eisensalzen. Ein niedriger pH-Wert im Rohwasser begünstigt die Abtrennung von Uran. Es werden bei geringeren Flockungsmittelzugaben niedrigerer Urankonzentrationen erzielt. Diese Verfahren wird jedoch nur zur Uranabtrennung eingesetzt werden, sofern die entsprechenden Einrichtungen (Filter, Sedimentationsanlage, Absetzbecken etc.) bereits vorhanden sind. Die sichere Entsorgung des mit Uran angereicherten Flockungsschlammes muss gewährleistet sein.
- Die Membranfiltrationsverfahren Umkehrosmose und Nanofiltration sind ebenfalls zur Abtrennung von Uran aus natürlichen Grundwässern geeignet. Diese Verfahren sind jedoch nicht selektiv für Uran. Durch geeignete Auswahl des Membrantyps lässt sich die Beschaffenheit des Permeats in einem gewissen Bereich einstellen, was im Hinblick auf die Entsorgung des Konzentrats und der Stabilisierung des Wassers von besonderer Bedeutung sein kann.
Membranfiltrationsverfahren werden gegenüber selektiven Verfahren zur Uranentfernung nur konkurrenzfähig sein, sofern das Aufbereitungsziel nicht ausschließlich in der Entfernung von Uran besteht, sondern auch eine Enthärtung des Trinkwassers gewünscht wird.
- Oxidische Sorbentien sind zur Abtrennung von Uran aus natürlichen Grundwässern zur Trinkwasseraufbereitung nicht geeignet. Ihre Aufnahmekapazität für Uran ist hierfür zu gering.
- Der schwachbasische Anionenaustauscher Amberlite IRA 67 der Firma Rohm & Haas und der starkbasischen Anionenaustauscher Lewatit S6368 der Firma Lanxess sind von den untersuchten Ionenaustauschertypen am besten geeignet, Uran selektiv aus natürlichen Grundwässern zu entfernen. Es werden zum Teil sehr hohe Filterstandzeiten bis zu mehreren 100.000 Bettvolumen erreicht, woraus hohe Uranbelastungen der Ionenaustauscher von bis zu 30 g Uran pro kg Ionenaustauscher resultieren.
- Die untersuchten Ionenaustauschertypen erwiesen sich im Betrieb als robust. Schwankungen der Filtergeschwindigkeit, der Urankonzentration im Rohwasser führen nicht zu einer wesentlichen Beeinträchtigung der Aufbereitungswirksamkeit. Die Ionenaustauscher sollten dennoch mit einem trübstoff- sowie eisen- und manganfreiem Rohwasser betrieben werden
- Die Aufnahmekapazität und somit die Standzeiten der Ionenaustauscher sind sehr stark von der Wassermatrix abhängig. Insbesondere hohe Calcium- und Sulfatkonzentrationen sowie hohe Gehalte an natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen vermindern die Aufnahmekapazität der Ionenaustauscher deutlich. Der Einfluss des Hydrogencarbonatgehalts ist wesentlich geringer. Für die schwachbasischen Anionenaustauscher ist auch der pH-Wert des Rohwassers von Bedeutung. Hohe pH-

Wert über 7,5 verringern die Aufnahmekapazität. Eine Prognose der zu erwartenden Aufnahmekapazität auf Grundlage der Rohwasserbeschaffenheit und der Betriebsbedingungen ist derzeit nicht möglich. Hier besteht noch Forschungsbedarf.

- Die Exposition für Wasserwerkspersonal aufgrund der beladenen Ionenaustauscher liegt bei sehr konservativen Annahmen zwischen 0,12 und 0,23 mSv/a. Diese beruflich bedingte und hier abgeschätzte Strahlenexposition ist somit um circa eine Größenordnung niedriger als die mittlere Strahlenexposition der Bevölkerung durch natürliche Quellen von 2,4 mSv [8].
- Als Entsorgungswege für mit Uran beladene Ionenaustauscher stehen nach den geltenden gesetzlichen Regelungen lediglich die Regeneration mit anschließender Wiederverwendung oder die Verbrennung zur Verfügung. Auf dem Gebiet der Entsorgung besteht jedoch große Unsicherheiten, sowohl auf Seiten der Behörden als auch auf Seiten der Wasserwerksbetreiber. Hier besteht ebenfalls noch Forschungsbedarf.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden unterschiedliche Verfahren zur Uranentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung untersucht. Die Adsorptionsverfahren und hier insbesondere die Verwendung bzw. Untersuchung unterschiedlichen Adsorptionsmaterialien bildeten den Schwerpunkt der Arbeiten.

Folgende 5 Verfahren bzw. Verfahrensvarianten werden auf Grundlage der durchgeführten Arbeiten miteinander verglichen:

- Adsorption an oxidischen Sorbentien
- Adsorption an schwachbasischen Anionenaustauschern
- Adsorption an starkbasischen Anionenaustauschern
- Membranfiltration: Nanofiltration bzw. Umkehrosmose
- Flockung und Sedimentation / Filtration

Sofern die Aufbereitungsziele und Randbedingungen klar definiert sind, lassen sich eindeutige Empfehlungen hinsichtlich des Auswahl eines der aufgeführten Verfahren geben.

In der Trinkwasseraufbereitung sind Oxidische Sorbentien aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Aufnahmekapazität nicht geeignet, Uran aus Rohwässern zu entfernen. Die Kosten und der betriebliche Aufwand für den Einsatz dieser Materialien sind für die Trinkwasseraufbereitung zu hoch. Da nach der Mineral- und Tafelwasserverordnung Ionenaustauschverfahren nicht für die von Mineralwässern zugelassen sind, werden bei der Aufbereitung von Mineralwasser granuliert Eisenoxide wie GEH zwischenzeitlich zur Uranentfernung eingesetzt. Bei dieser Anwendung spielen die Aufbereitungskosten von bis zu 5 €/m³ eine untergeordnete Rolle.

Die selektive Entfernung von Uran im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung ist wirtschaftlich nur mit Adsorptionsverfahren unter Einsatz spezieller stark- und schwachbasischer Anionenaustauscher möglich. Die Untersuchungen im Rahmen dieses Forschungsvorhabens zeigen, dass die Ionenaustauscher Amberlite IRA 67 der Firma Rohm & Haas als Repräsentant eines schwachbasischen Anionenaustauschers und der Lewatit S 6368 der Firma Lanxess als starkbasischer Anionenaustauscher für diese Anwendung am besten geeignet sind. Besteht

das Aufbereitungsziel allein in der Uranentfernung stellt die Behandlung des Wassers mit diesen Anionenaustauschern das Verfahren der Wahl dar, da es folgende Eigenschaften aufweist:

- es ist hochselektiv für Uran, die sonstige Wassermatrix wird nicht verändert,
- es ist sehr robust und sicher im Betrieb, größere Schwankungen im Durchsatz und in gewissem Umfang in der Wasserbeschaffenheit führen nicht zu einer Beeinträchtigung des Aufbereitungsziels,
- es ist vergleichsweise preiswert, die Kosten liegen abhängig von der Rohwasserkonzentration und den Kosten für die Entsorgung bei ca. 8 bis 25 Cent/m³
- es erlaubt unter technischen Gesichtspunkten ein vergleichsweise einfaches Handling und eine einfache Entsorgung der uranbelasteten Reststoffe

Ist neben der Entfernung von Uran auch eine Enthärtung bzw. Härteverminderung im Rohwasser erwünscht, kann der Einsatz einer Nanofiltrationsanlage zielführend sein. Hinsichtlich der Kosten ist dieses Verfahren dann einem kombinierten Verfahren bestehend aus einer Enthärtung, einer Adsorption zur Uranentfernung und einer abschließenden Stabilisierung zumindest gleichwertig, wenn nicht sogar überlegen. Entscheidend bei diesem Verfahren ist die Auswahl des geeigneten Membrantyps. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Wahl eines geeigneten Membrantyps die weitgehende Entfernung von Uran (Ablaufwerte < 2 µg/L) gelingt und die Stabilisierung des Wassers durch eine einfach mechanische Entsäuerung erfolgen kann.

Wenn bereits die entsprechende Infrastruktur im Wasserwerk vorhanden wird die Uranentfernung auf Basis der Flockung des Wassers mit Polyaluminiumlösungen in Einzelfällen, zur Anwendung kommen können. Voraussetzung ist in diesem Fall jedoch, dass die Entsorgung des uran-haltigen Flockungsschlammes gesichert ist.

12 Schlussfolgerungen und Fazit

Es gibt mehrere technisch erprobte Verfahren zur Uranentfernung in der Trinkwasseraufbereitung. In den meisten Anwendungsfällen wird das Verfahren der Adsorption an stark- bzw. schwachbasische Anionenaustauscher eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich um ein einfaches, robustes und preiswertes Verfahren.

Weitere prinzipiell einsetzbare Verfahren, wie die Membranfiltration (Nanofiltration/Umkehrosmose) oder Flockung, werden in Einzelfällen unter besonderen Randbedingungen oder Zielstellungen zur Anwendung kommen.

Oxidische Sorbentien werden aus wirtschaftlichen Gründen nicht zur Uranentfernung in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden. Aufgrund der gesetzlichen Bestimmungen werden sie jedoch zukünftig zur Uranentfernung aus Mineralwässern genutzt werden.

Die Adsorptionsverfahren unter Verwendung von schwach- oder starkbasischen Anionenaustauschern sind vergleichsweise einfach in die Praxis umsetzbar und einfach zu betreiben. Die Standzeiten der Ionenaustauscher sind jedoch stark abhängig von der Rohwasserbeschaffenheit und können derzeit im Vorfeld noch nicht exakt vorhergesagt werden.

Unsicherheiten bestehen auch hinsichtlich der Entsorgung der mit Uran beladenen Ionenaustauscher. Sie können im Gegensatz zu den oxidischen Sorbentien nicht deponiert werden. Ob die Ionenaustauscher regeneriert werden und das anfallende Uran weiterverarbeitet wird, oder die Ionenaustauscher in die Sondermüllverbrennung gelangen sind derzeit noch offene Fragen. Hier besteht Forschungsbedarf und eine abschließende Bewertung ist noch nicht möglich.

13 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Derzeit ist davon auszugehen, dass mit der Novellierung der Trinkwasserverordnung im Jahr 2010/2011 ein Grenzwert für Uran in Höhe von maximal 10 µg/L festgeschrieben wird. Nach einer Veröffentlichung des Umweltbundesamtes aus dem Jahre 2005 [] kann, wenn man weiß, dass die Urankonzentration über 10 µg/L beträgt, für eine Übergangszeit von 10 Jahren die Abgabe eines Trinkwassers mit einer Urankonzentration von maximal 20 µg/L toleriert werden. Mit der Aufnahme eines Grenzwertes für Uran in die TrinkwV sind die betroffenen deutschen Wasserversorger in den nächsten Jahren gezwungen, geeignete Maßnahmen zu ergreifen. Bisher gab es keine erprobten Verfahren zur Entfernung von Uran aus Trinkwässern. Die wissenschaftlichen Grundlagen für ein solches Verfahren waren ebenfalls noch nicht erarbeitet. Dies führte unter den betroffenen Unternehmen, aber auch bei den zuständigen Behörden zu einer großen Unsicherheit hinsichtlich der Bewertung und der möglichen Behandlung uranhaltiger Wässer.

Zur Unterstützung der deutschen Wasserversorgungsunternehmen, aber auch von Ingenieurbüros, Anlagenplanern und Anlagenbauern war es unumgänglich, die wissenschaftlichen Grundlagen für ein Verfahren zur Uranentfernung zu ermitteln. Zur Einhaltung der Vorgaben der TrinkwV musste darüber hinaus ein einfaches und robustes Verfahren zur Uranentfernung entwickelt und in der Wasserversorgungspraxis erprobt werden. Nur so konnte für die betroffenen Unternehmen Planungssicherheit erreicht werden.

14 Nutzen und Verwertbarkeit

Im Rahmen des Forschungsvorhabens erfolgten weder Erfindungen noch Schutzrechtsanmeldungen.

Die Forschungsergebnisse aus dem Forschungsvorhaben und der Wissensstand der Projektpartner sind bereits während der Laufzeit des Projektes über die entsprechenden Gremien des DVGW direkt in das DVGW-Regelwerk integriert worden. Die Projektpartner aus den Teilprojekten I und II arbeiteten aktiv in dem DVGW Projektkreis "Entfernung anorganischer Spurenstoffe" mit. Dieser Projektkreis ist mit der Erstellung des DVGW-Arbeitsblattes W 294 befasst, das unter anderem explizit die Auslegung und den Betrieb von Verfahren zur Uranentfernung in der Trinkwasseraufbereitung zum Inhalt hat.

Von den Projektpartnern wurden das Wissen und die Erfahrungen bereits während des Vorhabens an betroffene Wasserversorgungsunternehmen weitergegeben. Das TZW war bei zwei Versorgungsunternehmen, die zwischenzeitlich eine entsprechende Anlage zur Uranentfernung errichtet haben, beratend tätig.

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens wurden von allen Projektpartnern bereits während der Laufzeit des Vorhabens auf mehreren Fachtagungen und Fortbildungsveranstaltungen in Form von Vorträgen und Postern vorgestellt. Die Präsentationen wurden den jeweiligen Veranstaltern zur Veröffentlichung im Internet überlassen. Die ausformulierten Beiträge wurden in den jeweiligen Schriftenreihen veröffentlicht (siehe Liste der Veröffentlichungen Kapitel 17).

Das TZW als technisch-wissenschaftliche Forschungs- und Untersuchungsstelle des DVGW nutzt die Erkenntnisse aus dem Forschungsvorhaben, um entsprechend den satzungsgemäßen Aufgaben des DVGW zur Verbreitung von technischen und technisch-wissenschaftlichen Kenntnissen beizutragen. Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens wurden und werden der Fachöffentlichkeit im Rahmen von Präsentationen (Workshop, Vorträge, Publikationen) ausführlich vorgestellt (DVGW Forum Wasser, Fachvorträge im Rahmen von Weiterbildungsveranstaltungen der DVGW Bezirksgruppen etc.)

Während des Forschungsvorhabens wurde „Uran im Trinkwasser“ auch in den Medien mehrfach thematisiert. Daraufhin mussten viele Wasserversorgungsunternehmen Bürgeranfragen beantworten und entsprechende Stellungnahmen veröffentlichen. Das TZW hat einen Teil der betroffenen Unternehmen aktiv unterstützt und hierfür die entsprechenden Ergebnisse aus dem Forschungsvorhaben genutzt. Ferner wurden über die DVGW und TZW Homepage den Wasserversorgungsunternehmen Stellungnahmen zur Urandiskussion zur Verfügung gestellt.

15 Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Parallel zum Verbundvorhaben "Uranentfernung in der Trinkwasseraufbereitung" wurde das Projekt "Biocere als hochaktive Filter zur Reinigung von Trinkwasser von überkritischer Uran-komplexbelastung entsprechend neuer EU-Normen" (BIOFUN) durchgeführt. Dieses Projekt führte nicht zu einem technisch umsetzbaren und in der Praxis der Trinkwasseraufbereitung einsetzbaren Verfahrens zur Uranabtrennung.

Von anderen Arbeitsgruppen die speziell auf diesem Gebiet arbeiten, ist den Projektpartnern nichts bekannt.

16 Liste der Veröffentlichungen

16.1 Zeitschriften

Riegel, M.; Tokmachev, M.; Höll, W. H. (2008). Kinetics of uranium sorption onto weakly basic anion exchangers. *Reactive and Functional Polymers*. Vol. 68 Nr. 6, S. 1072-1079.

Bahr, C.; Jekel, M. (2007) Dem Element auf der Spur. *Der Gemeinderat – Das unabhängige Magazin für die kommunale Praxis*. Band 50, Heft 9, Seiten 40-42. Eppinger-Verlag OHG.

16.2 Beiträge auf Fachtagungen

Riegel, M. Höll, W. (2006) Removal of uranium from groundwater with weakly basic anion exchangers. Third Late Summer Workshop "Basics in water treatment processes" 04.-06. Oktober 2006, Maurach. (*Poster*)

Bahr, C.; Stieber, M. Jekel, M. (2006) Uranium removal during drinking water treatment. Results of lab-scale adsorption experiments with metal oxides. Third Late Summer Workshop "Basics in water treatment processes" 04.-06. Oktober 2006, Maurach. (*Vortrag*)

Riegel, M.; Höll, W. (2007) Entfernung von Natururan aus Grundwässern mittels schwach basischer Ionenaustauscher - Gleichgewicht und Kinetik. *Wasser 2007 – Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft*. 14.-16. Mai 2007, Passau. (*Vortrag*)

Bahr, C.; Stieber, M.; Jekel, M. (2007) Uranentfernung in der Trinkwasseraufbereitung: Laboruntersuchungen zur U(VI)-Adsorption an granuliertem Eisenhydroxid. *Wasser 2007 - Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft*. 14.-16. Mai 2007, Passau. (*Poster*)

Jekel, M. (2007) Uran im Wasser. Vorkommen, Relevanz, Entfernung. *DVGW-Forum Wasseraufbereitung 2007*. 23.10.2007, Mülheim an der Ruhr. (*Vortrag*)

Riegel, M.; Höll, W. (2008) Entfernung von Natururan aus Grundwässern mittels schwach basischer Ionenaustauscher - Filterdynamik und Regeneration. *Wasser 2008 - Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft*. 28.-30. April 2008, Trier (*Vortrag*)

Bahr, C.; Jekel, M. (2008) Aufbereitung von uranhaltigem Grundwasser mit granuliertem Eisenhydroxid: Untersuchungen zur Adsorptionsdynamik und zur Regeneration mit Natronlauge. *Wasser 2008 - Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft*. 28.-30. April 2008, Trier (*Poster*)

Bahr, C.; Jekel, M. (2008) Uranium removal from groundwater by adsorption onto Granular Ferric Hydroxide (GFH). *IWA World Water Congress*. Wien, Österreich. 07-12 September 2008 (*Poster*)

Schlitt, Volker: Uran - Vorkommen - Relevanz - Entfernung. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser, Band 38: *Wassertechnologische Möglichkeiten zur Lösung aktueller Fragestellungen*. (ISSN 1434-5765), Seite 119-135 (2008)

Schlitt, Volker: Uran in Trinkwasser. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 196: Von der Ressource bis zum Lebensmittel höchster Qualität. (ISBN 978-3-8356-3174-8), Seite 77-98 (2009)

Schlitt, Volker: Uranentfernung in der Trinkwasseraufbereitung. Gewässerschutz - Wasser - Abwasser, Band 217: 42. ESSENER TAGUNG für Wasser- und Abfallwirtschaft. (ISSN 0342-6068), Seite 36/1-36/17 (2009)

17 Zitierte Literatur

- Bednar, A. J., V. F. Medina, et al. (2007). Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices. *Chemosphere* 70(2): 237-247.
- Bernhard, G., G. Geipel, et al. (1996). Speciation of Uranium in Seepage Waters of a Mine Tailing Pile Studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS). *Radiochimica Acta* 74: 87-91.
- Bernhard, G., G. Geipel, et al. (2001). Uranyl(VI) carbonate complex formation: Validation of the $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq.})$ species. *Radiochim. Acta* 89: 511-518.
- Cornel, P. und J. Fettig (1982). Bestimmung des äußeren Stoffübergangskoeffizienten in durchströmten Sorbensschüttungen und Aussagen zum kinetischen Verhalten unbekannter Sorptivgemische. in: Veröffentlichungen des Bereichs für Wasserchemie, Universität Karlsruhe. 20: 63-106.
- Cornell, R. M. und U. Schwertmann (1996). The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Use Weinheim, VCH.
- Crittenden, J. C., J. K. Berrigan, et al. (1986). Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity. *Journal WPCF* 58(4): 312-319.
- Dong, W. M. und S. C. Brooks (2006). Determination of the formation constants of ternary complexes of uranyl and carbonate with alkaline earth metals (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}) using anion exchange method. *Environmental Science & Technology* 40(15): 4689-4695.
- Dong, W. M. und S. C. Brooks (2008). Formation of aqueous $\text{MgUO}_2(\text{CO}_3)_3(2-)$ complex and uranium anion exchange mechanism onto an exchange resin. *Environmental Science & Technology* 42(6): 1979-1983.
- Dorfner, K. (1991). Introduction to Ion Exchange and Ion Exchangers. in: Ion Exchanges. K. Dorfner. Berlin, Walter de Gruyter: 7-187.
- Driehaus, W. (1994). Arsenentfernung mit Mangandioxid und Eisenhydroxid in der Trinkwasseraufbereitung. Dissertation, Technische Universität Berlin, VDI Fortschrittsberichte Reihe 15 Nr. 133.
- Driehaus, W. (2002). Arsenic removal - Experience with the GEH process in Germany. *Water Supply* 2(2): 275-280.
- Ernst, M., A. Sperlich, et al. (2007). An integrated wastewater treatment and reuse concept for the Olympic Park 2008, Beijing. *Desalination* 202(1-3): 293.
- Evans, R. D. (1955). The Atomic Nucleus. New York, McGraw-Hill.
- Fettig, J. und H. Sontheimer (1984). Effektive Transportkoeffizienten bei der Adsorption natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe an Aktivkohle. *Vom Wasser* 63: 199-211.
- Genz, A., B. Baumgarten, et al. (2008). NOM removal by adsorption onto granular ferric hydroxide: Equilibrium, kinetics, filter and regeneration studies. *Water Research* 42(1-2): 238-248.
- Genz, A., A. Kornmüller, et al. (2004). Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide. *Water Research*. 38(16): 3523-3530.
- Gnielinski, V. (1978). Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten ruhenden Kugelschüttungen bei mittleren und großen Pecletzahlen. *Verfahrenstechnik* 12(6): 363-367.
- Goodman, D. R. (1985). Nephrotoxicity. Toxic effects in the kidneys. in: Industrial toxicology safety and health applications in the workplace. P. L. Williams and J. L. Burson. New York, Van Nostrand Reinhold Company.

- Grenthe, I., J. Fuger, et al. (1992). Chemical Thermodynamics of Uranium. Amsterdam, Elsevier.
- Guillaumont, R. (2003). Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. F. J. Mompean, M. Illemassene, C. Domeznech-Orti and K. Ben Said. Amsterdam, Elsevier.
- Haferburg, G., D. Merten, et al. (2007). Biosorption of metal and salt tolerant microbial isolates from a former uranium mining area. Their impact on changes in rare earth element patterns in acid mine drainage. *Journal of Basic Microbiology* 47(6): 474-484.
- Hagen, K. (2008). Erste großtechnische Anlage zur Uranentfernung aus Trinkwasser in Deutschland. *bbr Fachmagazin für Brunnen- und Leitungsbau* 4: 56-59.
- Hand, D., J. C. Crittenden, et al. (1984). Simplified models for design of fixed-bed adsorption systems. *Journal of Environmental Engineering* 110(2): 440-456.
- Helferich, F. (1959). Ionenaustauscher Grundlagen. Weinheim/Bergstraße, Verlag Chemie.
- Kalmykov, S. N. und G. R. Choppin (2000). Mixed $\text{Ca}^{2+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ complex formation at different ionic strengths. *Radiochimica Acta* 88: 603-606.
- Kelly, S. D., K. M. Kemner, et al. (2005). Ca-UO₂-CO₃ complexation - Implications for bioremediation of U(VI). *Physica Scripta* T115: 915-917.
- Kelly, S. D., K. M. Kemner, et al. (2007). X-ray absorption spectroscopy identifies calcium-uranyl-carbonate complexes at environmental concentrations. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 71(4): 821-834.
- Kornmüller, A., S. Karcher, et al. (2002). Adsorption of reactive dyes to granulated iron hydroxide and its oxidative regeneration. *Wat. Sci. Tech.* 46(4-5): 43-51.
- Kressman, T. R. E. und J. A. Kitchener (1949). Cation exchange with a synthetic phenolsulphonate resin. Part V. Kinetics. *Discussions of the Faraday Society* 7: 90-104.
- Kunin, R. und B. Vassiliou (1964). New deionization techniques based upon weak electrolyte ion exchange resins. *Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development* 3(4): 404-409.
- Ladendorf, K.-F. (1971). Untersuchungen über die Austauschkinetik organischer Anionen an makroporösen Anionenaustauscherharzen. Fakultät für Chemieingenieurwesen. Karlsruhe, Universität Karlsruhe (TH): 121.
- Nancharaiyah, Y. V., H. M. Joshi, et al. (2006). Aerobic granular biomass: a novel biomaterial for efficient uranium removal. *Current Science* 91(4): 503-509.
- Olaj, O. F. (1967). Strahlenwirkung auf feste Polymere. in: Strahlenchemie, Grundlagen-Technik-Anwendung. K. Kaindl and E. H. Graul. Heidelberg, Dr. Alfred Hüthig Verlag: 425-451.
- Parsons, J. G., K. J. Tiemann, et al. (2006). Sorption of Uranyl Cations onto Inactivated Cells of Alfalfa Biomass Investigated Using Chemical Modification, ICP-OES, and XAS. *Environmental Science & Technology* 40: 4181-4188.
- Pashalidis, I. und G. Buckau (2007). U(VI) mono-hydroxo humate complexation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 273(2): 315-322.
- Phillips, D. H., B. Gu, et al. (2008). Uranium removal from contaminated groundwater by synthetic resins. *Water Research* 42(1-2): 260-268.
- Schwertmann, U. und R. Cornell (1991). Iron oxides in the laboratory. Weinheim, VCH.
- Sontheimer, H., B. Frick, et al. (1985). Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. Karlsruhe, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH).
- Sontheimer, H., B. F. Frick, J., et al. (1985). Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. Karlsruhe, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH).
- Sperlich, A., S. Schimmelpfennig, et al. (2008). Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters. *Water Research* 42(8-9): 2073.

- Teermann, I. und M. Jekel (1999). Adsorption of humic substances onto β -FeOOH and its chemical regeneration. *Water, Science & Technology* 40(9): 199-206.
- Teermann, I. und M. Jekel (2000). Abschlußbericht zum DVGW-Forschungsvorhaben: Adsorption von organischen Stoffen an aktivem Eisenhydroxid und dessen oxidativ-chemische Regeneration, TU Berlin; FG Wasserreinigung.
- Weber, W. J. und K. T. Lui (1980). Determination of mass transport parameters for fixed bed adsorbers. *Chemical Engineering Communications* 6(1-3): 49-80.
- Wilson, E. J. und C. J. Geankoplis (1966). Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* 5: 126-129.
- Worch, E. (1993). Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe. *Vom Wasser* 81: 289-297.
- Yang, J. und B. Volesky (1999). Biosorption of Uranium on Saragassum Biomass. *Water Research* 33(15): 3357-3363.

18 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Uranspeziation in einer (Natrium-) Hydrogencarbonat-Sulfat-Chlorid-Nitrat-Uran-Lösung	7
Abb. 2: Uranspeziation in calcium- und magnesiumhaltiger Lösung, Anionenkonz. wie in Abb. 1	8
Abb. 3: Vorgehensweise bei der Untersuchung des Uran-Adsorptionsverhaltens	13
Abb. 4: Schematische Darstellung der Arsenazo(III)-Methode zur Urananalytik	14
Abb. 5: Beschreibung der Urananalytik	14
Abb. 6: Zeitlicher Ablauf der Analyse und typischer Signalverlauf	15
Abb. 7: Urananalytik im Routineeinsatz: (a) Kalibrierbereiche (b) Ermittelte VVK (n=70) ..	16
Abb. 8: Reproduzierbarkeit der Urananalytik	16
Abb. 9: Auswertung des Ringversuches am Beispiel der Mineralwasserproben	17
Abb. 10: Schematische Darstellung der Arbeitsgeraden bei den Isothermenversuchen	19
Abb. 11: Versuchsbedingungen für die Schüttelexperimente	20
Abb. 12: Vergleich der Sorbentien: Adsorptionsisothermen für Reinstwasser	23
Abb. 13: Vergleich der Sorbentien: Adsorptionsisothermen für Leitungswasser	24
Abb. 14: Hollanditstruktur des Akaganeits (Cornell 1996)	26
Abb. 15: Granuliertes Eisenhydroxid GEH®, Herstellerangaben	26
Abb. 16: Uran-Adsorptionsisothermen für GEH und im carbonathaltigen Reinstwasser	27
Abb. 17: Einfluss der verwendeten Wassermatrix auf die Uranadsorption ($c_0=1000 \mu\text{g/L}$) ..	29
Abb. 18: Einfluss der verwendeten Wassermatrix auf die Uranadsorption ($c_0=200 \mu\text{g/L}$) ..	29
Abb. 19: Einfluss der verwendeten Wassermatrix auf die Uranadsorption ($c_0=100 \mu\text{g/L}$) ..	30
Abb. 20: Vergleich der Isothermen: Reinstwasser (links) / Leitungswasser (rechts)	31
Abb. 21: Effekt der Verdünnung der Wassermatrix	32
Abb. 22: Versuchsbedingungen für die Versuche im pH-Rührreaktor	33
Abb. 23: Uranadsorption in Abhängigkeit vom pH-Wert (Batch-Versuche)	34
Abb. 24: Uranadsorption in Abhängigkeit vom pH-Wert (im Rührreaktor)	35
Abb. 25: Uranadsorption in Abhängigkeit vom pH-Wert (Rührreaktor)	35
Abb. 26: Einfluss der Calciumkonzentration auf die Uranadsorption	37
Abb. 27: Einfluss der Calciumkonzentration auf die Uranadsorption (Enthärtung)	38
Abb. 28: Einfluss der Huminstoffkonzentration auf die Uranadsorption	39
Abb. 29: Einfluss der Phosphatkonzentration auf die Uranadsorption	40
Abb. 30: Einfluss der Sulfatkonzentration auf die Uranadsorption	41
Abb. 31: Eigenschaften der Aktivtonerde Compalox® AN/V-801, Herstellerangaben	42
Abb. 32: Isothermen für die Uranadsorption an ATE	42
Abb. 33: Screenshot der Software FAST 2.0	45
Abb. 34: Versuchsbedingungen für die Kleinfilterexperimente	45
Abb. 35: Versuchsbedingungen für die Experimente im DKR	46
Abb. 36: Versuchsaufbau mit 8 Differentialkreislaufreaktoren	46
Abb. 37: Adsorptionskinetik im Batchversuch für vier verschiedene Wässer	47
Abb. 38: DBK im Kleinfilter für Leitungswasser (links) / Grundwasser Eisenberg (rechts) ..	49
Abb. 39: a) DKR mit Reinstwasser und GEH, b) Ableitung des k_L -Wertes	51
Abb. 40: a) DKR mit Leitungswasser und GEH, b) Ableitung des k_L -Wertes	51
Abb. 41: a) DKR mit Grundwasser Eisenberg und GEH, b) Ableitung des k_L -Wertes	51
Abb. 42: a) DKR mit Grundwasser Eisenberg und ATE, b) Ableitung des k_L -Wertes	53
Abb. 43: Exemplarische Durchbruchskurve eines Festbettadsorbers	55
Abb. 44: Bedingungen für die RSSCT-Versuche	57
Abb. 45: Uran-Durchbruchskurve für GEH und carbonathaltiges Reinstwasser	58
Abb. 46: Uran-Durchbruchskurve für GEH und Leitungswasser	59

Abb. 47: Uran-Durchbruchskurve für GEH und Grundwasser aus Eisenberg	60
Abb. 48: Vergleich der Durchbruchskurven (Labor vs. Wasserwerk).....	61
Abb. 49: Uran-Durchbruchskurve für ATE und Leitungswasser	62
Abb. 50: Uran-Durchbruchskurve für ATE und Grundwasser aus Eisenberg	62
Abb. 51: Vergleich der Durchbruchskurven für GEH und ATE.....	64
Abb. 52: Einfluss des Elutionsmittels auf die Regeneration (DKR-Versuch)	67
Abb. 53: Kinetik der Desorption im Kleinfilter (SBA-Versuch)	68
Abb. 54: Kinetik der Desorption im Kleinfilter (RSSCTVersuch).....	68
Abb. 55: Untersuchung der Wiederbeladbarkeit von regeneriertem GEH im DKR.....	70
Abb. 56: Durchbruchverhalten von regenerierten GEH-Kleinfiltern (SBA).....	70
Abb. 57: Regeneration von beladener ATE mit unterschiedlichen Elutionslösungen.....	71
Abb. 58: Uranentfernung durch Eisenflockung für zwei Modellwässer.....	73
Abb. 59: Uranentfernung durch Eisenflockung am Beispiel eines reales Grundwassers	74
Abb. 60: Verfahrensidee der HAP-Fällung.....	75
Abb. 61: Uranentfernung durch Dosierung von Phosphat im Batch-Versuch.....	75
Abb. 62: Versuchsaufbau für das Säulenexperiment mit online-Phosphatdosierung	76
Abb. 63: Uranentfernung durch Phosphatdosierung in Filtersäule	77
Abb. 64: Schematischer Aufbau von Ionenaustauschern.....	81
Abb. 65: Imidazol und seine protonierten und mesomeriestabilisierten Kationen	83
Abb. 66: Beladung mit Chlorid-Ionen als Funktion des pH-Werts.....	84
Abb. 67: Isothermen der Sorption von Uranspezies für unterschiedliche Austauschere.....	85
Abb. 68: Isothermen der Sorption von Uranspezies bei unterschiedlichen Wassermatrizes ...	86
Abb. 69: Isothermen der Sorption von Uranspezies bei unterschiedlichen Sulfatkonzentrationen.....	87
Abb. 70: Sorptionsisothermen von Uranspezies bei unterschiedlichen Calciumkonzentrationen	88
Abb. 71: Sorptionsisothermen von Uranspezies bei unterschiedlichen Magnesiumkonzentrationen	89
Abb. 72: Sorptionsisothermen von Uranspezies bei unterschiedlichen Carbonatkonzentrationen	90
Abb. 73: pH-abhängige Sorptionsisothermen von Uranspezies in vollentsalztem Wasser	91
Abb. 74: pH-abhängige Sorptionsisothermen von Uranspezies in Leitungswasser, $c(U)_0 =$ 1000 bzw. $2000 \mu\text{g/L}$	92
Abb. 75: Schematischer Aufbau eines Kleinfilters	94
Abb. 76: Schematischer Aufbau eines Fliehkraftührers	95
Abb. 77 Ablaufkonzentrationen bei einem Kleinfilterversuch inklusive Stoffübergangskoeffizienten	96
Abb. 78: Experimentell ermittelte und berechnete Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit von zwei unterschiedlichen Austauschern	97
Abb. 79: Einfluss des Partikeldurchmessers auf den Stoffübergangskoeffizienten; Austauscher: Amberlite IRA 67 und Lewatit MP 62, Berechnung nach Wilson	98
Abb. 80: Experimentell ermittelte Stoffübergangskoeffizienten bei unterschiedlichen pH- Werten	99
Abb. 81: Experimentell ermittelte Stoffübergangskoeffizienten bei unterschiedlichen pH- Werten	100
Abb. 82: Schematischer Aufbau der Filteranlage im Labormaßstab	101
Abb. 83: Experimentell ermittelte und berechnete Durchbruchskurve.....	103
Abb. 84: Beladungsverlauf während eines Filterexperimentes.....	104
Abb. 85: Beladungsverlauf während eines Filterexperimentes.....	105
Abb. 86: Experimentell ermittelte und berechnete Durchbruchskurve.....	106
Abb. 87: Regenerierter Anteil des Urans bei unterschiedlichen Regenerationsmitteln.....	109

Abb. 88: Wirkungsgrade der Uranrückgewinnung bei der zweistufigen Regeneration, VREG-Mittel / mL/g = 200 mL/g pro Regenerationsschritt.....	110
Abb. 89: Regenerationsleistung bei gesenktem Volumen des Regenerationsmittels	111
Abb. 90: Fotografien des Austauscher Amberlite IRA 67 im (a) frischen, (b) beladenen und (c) im zu 73% regenerierten Zustand	112
Abb. 91: Konzentrationsverläufe bei der Regeneration im Filter, $\dot{V}_{\text{NaOH}} = 8 \text{ BV/h}$	113
Abb. 92: Konzentrationsverläufe von Calcium und Magnesium während der Regeneration	114
Abb. 93: Konzentrationsverläufe bei der zweistufigen Regeneration.....	115
Abb. 94: Sorptionsisothermen bei erster und zweiter Beladung, Wirkungsgrad der Regeneration = 73%	116
Abb. 95: Experimentell ermittelte Durchbruchkurve der zweiten Beladung und berechnete Vorhersage für die erste und zweite Beladung.....	117
Abb. 96: Flockungsversuche zur Uranentfernung im Labor.....	122
Abb. 97: Uranentfernung mittels Eisenflockung in Abhängigkeit des pH-Wertes.....	124
Abb. 98: Uranentfernung durch Flockung mit Polyaluminium, Vorauswahl Flockungsmittel	125
Abb. 99: Uranentfernung durch Flockung mit Polyaluminium bei unterschiedlichen pH-Werten	126
Abb. 100: Aufbereitungsschema Wasserwerk Frei-Laubersheim (Quelle Stadtwerke Bad Kreuznach)	128
Abb. 101: Membranversuchsanlage und deren technische Daten.....	130
Abb. 102: Betriebsdaten der Membranfiltrationsanlage bei Einsatz der Nanofiltrationsmembran DESAL DL am Standort Wöllstein	134
Abb. 103: Betriebsdaten der Membranfiltrationsanlage bei Einsatz der Nanofiltrationsmembran DESAL DK am Standort Eisenberg	136
Abb. 104: Aufbau der Pilotfilteranlagen	138
Abb. 105: Durchbruchkurven für Uran unter Verwendung von GEH Material an allen vier Versuchsstandorten.....	140
Abb. 106: Durchbruchkurven für unterschiedliche Filtergeschwindigkeiten und Uranbeladung zum Zeitpunkt des Urandurchbruchs von 10 $\mu\text{g/L}$ - Lewatit MP 62	142
Abb. 107: Durchbruchkurven für Lewatit MP 62 an allen vier Versuchsstandorten.....	144
Abb. 108:.. Durchbruchkurve für den schwach basischen Anionenaustauschers Amberlite IRA 67 am Standort Wöllstein	146
Abb. 109:.. Durchbruchkurve für den schwach basischen Anionenaustauschers Amberlite IRA 67 am Standort Eisenberg	147
Abb. 110:.....Normierte Durchbruchkurve für den schwach basischen Anionenaustauschers Amberlite IRA 67 am Standort Eisenberg	148
Abb. 111:Durchbruchkurve des stark basischen Anionenaustauschers S6368 am Standort Wöllstein	149
Abb. 112: Normierte Durchbruchkurven für den stark basischen Anionenaustauschers Lewatit S6368 am Standort Wöllstein.....	150
Abb. 113: Experimentell ermittelte und extrapolierte Durchbruchkurve für den stark basischen Anionenaustauschers Lewatit S6368 am Standort Eisenberg	151
Abb. 114: IRA bei der Inbetriebnahmen, pH-Wert im Ablauf des Filters in Abhängigkeit des spezifischen Durchsatzes.....	154
Abb. 115: IRA bei der Inbetriebnahmen, Calcium und Sulfatkonzentration im Ablauf des Filters in Abhängigkeit des spezifischen Durchsatzes	155
Abb. 116: Ionenaustauscher S6368 bei der Inbetriebnahmen, Chlorid- und Sulfatkonzentration im Ablauf des Filters in Abhängigkeit des spezifischen Durchsatzes	157

Abb. 117: Ionenaustauscher S6368 bei der Inbetriebnahmen, pH-Wert und TOC-Konzentration im Ablauf des Filters in Abhängigkeit des spezifischen Durchsatzes	158
Abb. 118: Druckverlustanstieg beim in Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit und des Beladungszustandes (Standort Wöllstein).....	159

19 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Gleichgewichtskonstanten	6
Tab. 2: Wasserbeschaffenheit der in den Teilprojekten I und II verwendeten Trinkwässer.....	9
Tab. 3: Wasserbeschaffenheit der Grundwässer an den Standorten der Versuchsanlagen in Teilprojekt III	10
Tab. 4: Zusammensetzung der Ringversuchproben	17
Tab. 5: Vor- und Nachteil der Arsenazo(III)-methode in der Praxisanwendung.....	18
Tab. 6: Zusammenfassung der verwendeten Isothermenmodelle	20
Tab. 7: Untersuchte Sorbentien (getrocknet und gemahlen).....	22
Tab. 8: Freundlichparameter n und KF für die untersuchten Sorbentien.....	25
Tab. 9: Anpassungsparameter und Korrelationskoeffizienten der Linearisierung.....	27
Tab. 10: Ermittelte Freundlich-Parameter für die verschiedenen Wassermatrices.....	31
Tab. 11: Ermittelte Freundlich-Parameter für die Uranadsorption an ATE.....	43
Tab. 12: Empirisch ermittelte kL-Werte	48
Tab. 13: Experimentell ermittelte Kinetikparameter kL und Ds.....	50
Tab. 14: Experimentell ermittelte Kinetikparameter kL und Ds.....	52
Tab. 15: Abschätzung des kinetikbestimmenden Schritts mit Hilfe der Biot-Zahl	53
Tab. 16: Down-Scaling der Filtersäulen nach dem RSSCT-Konzept.....	57
Tab. 17: Vergleich der RSSCT-Ergebnisse für GEH und ATE	63
Tab. 18: Bedingungen der Regenerationsversuche im DKR und im KleinfILTER	66
Tab. 19: Funktionelle Gruppen von kommerziell erhältlichen Ionenaustauschern	80
Tab. 20: Verwendete Ionenaustauscherharze inklusive Herstellerangaben und ermittelten Parametern.....	83
Tab. 21: Gleichgewichtparameter der Uransorption an den Austauschern Amberlite IRA 67 und Lewatit MP 62 bei einer Anfangskonzentration an Uran von 1000 µg/L.....	92
Tab. 22: Gleichgewichtparameter der Uransorption an den Austauschern Amberlite IRA 67 und Lewatit MP 62 bei einer Anfangskonzentration an Uran von 100 µg/L.....	93
Tab. 23: Ermittelte Diffusionskoeffizienten im Partikel.....	100
Tab. 24: Vergleich zwischen experimentellen und realen Bedingungen	108
Tab. 25: Versuchsstandorte Teilprojekt III	121
Tab. 26: Eliminierungsrate von Uran bei der Flockung mit Polyaluminium.....	127
Tab. 27: Uranentfernung bei der Flockung an der Großanlage Frei-Laubersheim.....	128
Tab. 28: Beschaffenheit der Permeate und Konzentrate bei Einsatz der unterschiedlichen Membrantypen am Standort Wöllstein	132
Tab. 29: Beschaffenheit der Permeate bei Einsatz Nanofiltrationsmembran DESAL DL bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen am Standort Wöllstein.....	134
Tab. 30: Beschaffenheit der Permeate und Konzentrate bei Einsatz der unterschiedlichen Membrantypen am Standort Eisenberg	135
Tab. 31: Beschaffenheit der Permeate bei Einsatz Nanofiltrationsmembran DESAL DK bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen am Standort Eisenberg	137
Tab. 32: Ausgewählte chemisch-physikalischer Parameter der Rohwässer der vier Versuchsstandorte	145
Tab. 33: Ausgewählte chem.-phys. Analysendaten der beiden Rohwässer Wöllstein und Eisenberg.....	152
Tab. 34: Ausgewählte chemisch-physikalische Parameter der Rohwässer Wöllstein und Eisenberg.....	154
Tab. 35: Einfluss von pH-Wertschwankungen auf die Rücklösung von Uran von vorbeladenen Ionenaustauschern	161
Tab. 36: Aufstockungsversuche mit Chlorid und Sulfat.....	161

Tab. 37: Beladung von Ionenaustauschern mit Uran bei beginnendem Durchbruch (γ -Spektrometrie durch Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik, Dresden) ..	163
Tab. 38: Strahlung Ionenaustauschern mit Uran bei beginnendem Durchbruch (γ -Spektrometrie durch Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik, Dresden) ..	164
Tab. 39: Basiswerte der spezifischen Aktivität einzelner Radionuklide.....	165
Tab. 40: Geometrie der angenommenen Ionenaustauscher 1 und 2	165
Tab. 41: Expositionsszenarien beim Umgang mit uranbeladenen Ionenaustauscher im Wasserwerk	166
Tab. 42: Abschätzung der effektiven Jahresdosis durch den Umgang mit uranbeladenen Ionenaustauscher im Wasserwerk	167

III. ANHANG



AMBERLITE® IRA67

schwach basischer Anionenaustauscher für technische Anwendungen

PRODUKTDATENBLATT

AMBERLITE IRA67 ist ein schwach basischer Acrylaustauscher des Gelytys. Er hat eine hohe Kapazität, hervorragende physikalische Stabilität, schnelle Kinetik, eine besonders hohe Beständigkeit gegen organisches Fouling und ist stärker basisch als schwach basische Austauscher auf Polystyrolbasis. Aufgrund seiner hervorragenden reversiblen Aufnahme von Organika wird AMBERLITE IRA67 erfolgreich

in der Demineralisierung von Oberflächenwasser mit hohem Organikaanteil eingesetzt. Er findet ebenso in vielen anderen Bereichen Anwendung, wie Entsalzung von Zitronensäure, Molke und Gelatine, Säureentfernung aus Formaldehyd, Reinigung von Antibiotika etc.

EIGENSCHAFTEN

Matrix	vernetztes Acryl
Funktionelle Gruppen	tertiäres Amin
Aussehen	klare weiße Kugeln
Lieferform	Freie Base (FB)
Totale Kapazität ⁽¹⁾	≥ 1,6 mol/L (FB Form)
Feuchtigkeitsgehalt ⁽¹⁾	56 bis 64 % (FB Form)
Dichte	1,030 bis 1,090 (FB Form)
Schüttgewicht	700 g/L
Korngröße	
Harmonische Mittel	500 - 750 mm
Gleichheitskoeffizient	≤ 1,8
Feinpartikel-Anteil ⁽¹⁾	< 0,300 mm : 3,0 % max
große Kugeln	> 1,180 mm : 5,0 % max
Volumenveränderung	FB → Cl ⁻ : 30 %

⁽¹⁾ Toleranzwert.

Testmethoden sind auf Anfrage erhältlich.

EMPFOHLENE BETRIEBSBEDINGUNGEN (Wasseraufbereitung)

Mindestschichthöhe	700 mm
Spezifische Belastung	5 bis 40 BV*/h
Regeneriermittel	NaOH
Spezifische Belastung	2 bis 8 BV/h
Konzentration	2 bis 4 %
Menge	130 % der ionischen Beladung
Mindestkontaktzeit	30 Minuten
Verdrängen	2 BV unter Regenerierbedingungen
Rückspülen	8 bis 16 BV bei 10 BV/h

* 1 BV (Bettvolumen) = 1 m³ Lösung pro m³ Harz

LEISTUNGSDATEN FÜR DIE WASSERAUFBEREITUNG

Nutzbare Volumenkapazität

Die tatsächliche Kapazität von AMBERLITE IRA67 hängt von mehreren Faktoren ab:

- Zusammensetzung des zu behandelnden Wassers (insbesondere CO₂ und SO₄ Gehalt),
- Spezifische Belastung,
- Beladung.

AMBERLITE IRA67 liefert eine 15 bis 30 % höhere Kapazität als herkömmliche Polystyrolaustauscher. Nähere Informationen zur Berechnung der tatsächlichen Kapazität von AMBERLITE IRA67 finden Sie im Auslegungsdatenblatt EDS 0254 A.

Regeneration

Die optimalen Regenerationsbedingungen liegen bei einer Natronlauge von ca. 120 bis 140 % der theoretisch erforderlichen Menge. Ein höherer Überschuß wird nicht empfohlen, da er zu einer Erhöhung der Waschwassermenge führen kann. Diese kann verringert werden, indem man das Waschwasser über den Kationenaustauscher im Kreislauf führt.

Organika

Die aliphatische Struktur von AMBERLITE IRA67 hat eine geringere Affinität gegenüber aromatischen organischen Verbindungen wie sie in Oberflächenwasser vorkommen als Polystyrolaustauscher. Diese geringere Affinität wird jedoch durch die schnelle Austauschkinetik wettgemacht und garantiert eine vollständige Eluierung der an das Harz gebundenen Organika. AMBERLITE IRA67 bietet eine hohe reversible Kapazität für die Entfernung von Organika.

HYDRAULISCHE EIGENSCHAFTEN

AMBERLITE IRA67 zeigt einen Druckverlust von ca. 18 kPa/m Schichthöhe pro 10 m/h bei 15°C. Eine lineare Geschwindigkeit von 4 m/h führt zu einer Volumenveränderung von ca. 65 % bei 15°C. Die Druckverlustdaten gelten für die Wasseraufbereitung und müssen an die jeweilig zu behandelnde Lösung angepaßt werden.

ANWENDUNG IM LEBENSMITTELBEREICH

Rohm and Haas stellt spezielle Ionenaustauscher für die Anwendung im Lebensmittel- und Trinkwasserbereich her. Da die gesetzlichen Vorschriften von Land zu Land unterschiedlich sind, empfehlen wir dem Anwender, bei der Wahl des Harzes und der Betriebsbedingungen sein zuständiges Rohm and Haas Verkaufsbüro zu Rate zu ziehen.

Alle unseren Produktionsstätten sind nach DIN ISO 9002 zertifiziert.

Rohm and Haas Deutschland GmbH - Ionenaustauscher, Postfach 94 03 22, D- 60461 Frankfurt/Main,
Tel.: (49) 69 / 789 96 (0) - 176, Fax: (49) 69 / 789 53 56

<http://www.rohmhaas.com/ionexchange>



AMBERLITE ist ein Handelsmark der Rohm and Haas Company, Philadelphia, U.S.A.

Ionenaustauscherharze und polymere Adsorber enthalten Nebenprodukte, die während der Herstellung entstehen. Der Benutzer muss entscheiden, in welchem Umfang organische Nebenprodukte für den jeweiligen Verwendungszweck entfernt werden müssen; der Benutzer muss Techniken anwenden, durch die der entsprechende Reinheitsgrad für die jeweilige Anwendung garantiert wird. Der Benutzer muss die Einhaltung sämtlicher angemessener Sicherheitsstandards und der aufsichtsbehördlichen Bestimmungen, denen diese Anwendung unterliegt, sicherstellen.

Vorbehaltlich anderslautender Festlegungen erklärt die Rohm and Haas Company nicht, dass ihre Ionenaustauscherharze oder polymeren Adsorptionsmittel in der von der Rohm and Haas Company gelieferten Form für irgendeinen Verwendungszweck geeignet oder ausreichend rein sind. Wegen weiterer technischer Informationen setzen Sie sich bitte mit Ihrem technischen Berater von Rohm and Haas in Verbindung. Saure und alkalische Regenerierlösungen sind korrosiv; beim Umgang müssen die entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen zum Schutz von Augen und Haut eingesetzt werden. Salpetersäure und andere starke Oxidationsmittel können bei Mischung mit Ionenaustauschern explosionsartige Reaktionen auslösen. Eine sachgerechte Konstruktion der Anlagen ist notwendig, um schnellen Druckaufbau zu vermeiden, wenn die Verwendung eines starken Oxidationsmittels wie Salpetersäure zu erwarten ist. Vor der Verwendung starker Oxidationsmittel in Kontakt mit Ionenaustauschern sollten fachkundige Experten konsultiert werden.

Die Rohm and Haas Company übernimmt keinerlei ausdrückliche oder stillschweigende Gewährleistung hinsichtlich der Richtigkeit oder Eignung dieser Daten und schließt ausdrücklich jegliche Haftung aus, die Rohm and Haas aus der Benutzung dieser Daten entstehen könnte. Wir empfehlen interessierten Kunden, die Eignung der Rohm and Haas-Materialien und -Vorschläge vor deren Benutzung selbst zu prüfen. Vorschläge zur Benutzung unserer Produkte oder die Aufnahme darstellender Materialien aus Patenten oder die Anführung bestimmter Patente in dieser Veröffentlichung dürfen nicht als Empfehlung zur dahingehenden Verwendung unserer Patente angesehen werden, dass diese Verwendung eine Patentverletzung darstellen würde, oder als Genehmigung oder Lizenz zur Verwendung jeglicher Patente der Rohm and Haas Company. Material Sicherheits-Datenblätter, in denen die Gefahren und die Methoden für die Handhabung unserer Produkte beschrieben sind, können angefordert werden.

LEWATIT[®] MP 62

Produktinformation

Lewatit MP 62 gehört zur Gruppe der rein schwachbasischen, makroporösen Anionenaustauscher mit besonders geringer Basizität (einheitlich nur tertiäre Aminogruppen). Es ist kugelförmig und hat eine Standard-Korngrößenverteilung. Wegen seiner hohen Totalen Kapazität, seiner guten chemischen Beständigkeit und osmotischen Belastbarkeit eignet sich **Lewatit MP 62** im Verbund mit einem starkbasischen Anionenaustauscher, z.B. **Lewatit MonoPlus MP 500**, in mehrstufigen Anlagen besonders gut zur

Entsalzung von Wässern für die industrielle Dampferzeugung

- bei hoher Belastung der Austauscher mit Huminsäuren und anderen Organica
- ohne vorgeschalteten Kohlensäure-Rieseler
- bei Sulfat-Anteilen von über 25 %, bezogen auf die Summe der starken Anionen
- bei Betriebstemperaturen von mindestens 15 °C

Lewatit MP 62 ist in allen üblichen Verfahren der Wasseraufbereitung mit Ionenaustauschern einsetzbar. Ausführliche Informationen über deren Eigenschaften und Hinweise für den Filterbetrieb sind in den entsprechenden Produktinformationen zusammengestellt.

Die besonderen Eigenschaften dieses Produktes lassen sich nur dann optimal nutzen, wenn Verfahren und Filterkonstruktion dem Stand der Technik entsprechen. Zur weiteren Beratung steht Ihnen bei der Bayer AG im Geschäftsbereich Spezialprodukte, Geschäftsfeld Ionenaustauscher und Wasserchemie, ein Team zur Verfügung

LEWATIT^â MP 62

Produktbeschreibung

Lieferform	freie Base
Funktionelle Gruppe	tertiäres Amin
Matrix	vernetztes Polystyrol
Struktur	makroporös
Aussehen	beige, opak

Produktdaten

Korngrößenbereich*	> 90%	mm	0,315 - 1,25
Effektive Korngröße*		mm	0,47 (+/- 0,06)
Uniformitätskoeffizient*		max.	1,8
Schüttdichte	(+/- 5%)	g/l	670
Dichte		ca. g/ml	1,02
Wassergehalt		%	50 - 55
Totale Kapazität*		min. eq/l	1,7
Volumenänderung	freie Base -> Cl-	max. %	45
Beständigkeit	im pH-Bereich		0 - 14
Lagerfähigkeit	des Produktes	min. Jahre	2
Lagerfähigkeit	bei Temperaturen	°C	-20 - 40

Die mit Stern (*) versehenen Produktdaten sind Spezifikationswerte. Ihre Einhaltung unterliegt der ständigen Kontrolle.

LEWATIT[®] MP 62

Empfohlene Betriebsbedingungen*

Betriebstemperatur		max. °C	70
pH-Arbeitsbereich			0 - 8
Schichthöhe		min. mm	800
Druckverlustfaktor	(15°C)	ca. kPa*h/m ²	1,5
Druckverlust, zulässig		kPa	250
Lineare Geschwindigkeit	Beladung	max. m/h	40
Lineare Geschwindigkeit	Rückspülung (20 °C)	ca. m/h	3
Bettausdehnung	(20 °C, je m/h)	ca. %	30
Rückspülraum	bez. auf Austauschervol.	%	100 - 120
Regeneriermittel			NaOH
Gleichstromregeneration	Menge	ca. g/l	80
Gleichstromregeneration	Konzentration	ca. %	3 - 5
Lineare Geschwindigkeit	Regeneration	ca. m/h	5
Lineare Geschwindigkeit	Auswaschen	ca. m/h	5
Waschwasserbedarf		ca. BV	8
Konditionierung			HCl
Konditionierung	Menge	g/l	33
Konditionierung	Konzentration	ca. %	3,7
Lineare Geschwindigkeit	Konditionierung	ca. m/h	5

* Die empfohlenen Betriebsbedingungen sind Angaben, die den Einsatz des Produktes betreffen; sie basieren auf Technikumsversuchen und Messungen an Betriebsanlagen. Für die Berechnung von Ionenaustauscheranlagen sind jedoch zusätzliche Daten erforderlich.

** progressive Regeneration

*** bzw. 100 m/h bei der Feinreinigung

LEWATIT^â MP 62

Vorsichtsmaßnahmen

Starke Oxidationsmittel, z.B. Salpetersäure, können im Kontakt mit Ionenaustauschern heftige Reaktionen verursachen.

Toxizität

Das Sicherheitsdatenblatt ist zu beachten. Es enthält weitere Angaben zu Kennzeichnung, Transport und Lagerung sowie Informationen zu Handhabung, Produktsicherheit und Ökologie.

Entsorgung

Ein geeignetes technisches Verfahren zur Verwertung gebrauchter Ionenaustauscher ist uns nicht bekannt. In der Europäischen Gemeinschaft ergeben sich für die Entsorgung gebrauchter Ionenaustauscher nachstehende Möglichkeiten:

Harze aus der Wasseraufbereitung und Zuckerindustrie sind unter dem Abfallschlüssel 190 905 zu entsorgen; wir empfehlen bevorzugt die Verbrennung durch eine Hausmüllverbrennung.

Ionenaustauscher mit einsatzspezifischen Verunreinigungen aus der Abwasserreinigung, z.B. der Galvanotechnik sowie der Fotoindustrie und der chemischen Industrie, fallen unter den Abfallschlüssel 190 806. Ein Entsorgungsnachweis wird verlangt. Als Entsorgungshinweis führt die Länderarbeitsgemeinschaft Abfall die Entsorgung durch eine Sonderabfallverbrennungsanlage oder oberirdische Sonderabfalldeponie an.

Bayer AG
GB Spezialprodukte
GF Ionenaustauscher und Wasserchemie
D-51368 Leverkusen

Internet: <http://www.lewatit.de>

Lewatit^â ist eine eingetragene Marke der Bayer AG, Leverkusen

Internet: <http://www.bayer.com>

Die vorstehenden Informationen und unsere anwendungstechnische Beratung in Wort, Schrift oder durch Versuche erfolgen nach bestem Wissen, gelten jedoch nur als unverbindliche Hinweise, auch in Bezug auf etwaige Schutzrechte Dritter. Die Beratung befreit Sie nicht von einer eigenen Prüfung unserer Beratungshinweise und unserer Produkte im Hinblick auf Ihre Eignung für die beabsichtigten Verfahren und Zwecke. Anwendung, Verwendung und Verarbeitung unserer Produkte und der aufgrund unserer anwendungstechnischen Beratung von Ihnen hergestellte Produkte erfolgen außerhalb unserer Kontrollmöglichkeiten und liegen daher ausschließlich in Ihrem Verantwortungsbereich. Der Verkauf unserer Produkte erfolgt nach Maßgabe unserer allgemeinen Verkaufs- und Lieferbedingungen.



1. Stoff-/Zubereitungs- und Firmenbezeichnung

Bezeichnung des Stoffes oder der Zubereitung

Produktname : LEWATIT S 6368

Verwendung des Stoffes/der Zubereitung : Ionenaustauscher, Harze und Katalysatoren

Lieferant/Hersteller : LANXESS Deutschland GmbH, Industrial & Environmental Affairs
51369 Leverkusen, Deutschland, Telefon: +49 214 30 65109
E-mail: infosds@lanxess.com

Notfall-Tel.Nr. : +49 214 30 99300 (Sicherheitszentrale Chemiepark Leverkusen)

2. Mögliche Gefahren

Die Zubereitung ist gemäß Richtlinie 1999/45/EG und ihren Änderungen nicht als gefährlich eingestuft.
Weitere Informationen über gesundheitliche Auswirkungen und Symptome siehe Abschnitt 11.

3. Zusammensetzung / Angaben zu Bestandteilen

Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit Trialkylammonium-Gruppen in Chlorid-Form

Stoff/Zubereitung : Zubereitung

Nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand des Lieferanten enthält dieses Produkt keine gefährlichen Inhaltsstoffe in Mengen, die laut geltenden EU- oder nationalen Verordnungen in diesem Abschnitt genannt werden müssen.

4. Erste-Hilfe-Maßnahmen

Erste-Hilfe-Maßnahmen

Einatmen : Betroffene Person an die frische Luft bringen. Person warm und ruhig halten. Bei nicht vorhandener oder unregelmäßiger Atmung oder beim Auftreten eines Atemstillstands ist durch ausgebildetes Personal eine künstliche Beatmung oder Sauerstoffgabe einzuleiten. Beim Auftreten von Symptomen einen Arzt aufsuchen. Bei Bewusstlosigkeit in stabile Seitenlage bringen und sofort ärztliche Hilfe hinzuziehen. Atemwege offen halten. Eng anliegende Kleidungsstücke (z. B. Kragen, Krawatte, Gürtel oder Bund) lockern.

Verschlucken : Den Mund mit Wasser ausspülen. Gebißprothese falls vorhanden entfernen. Betroffene Person an die frische Luft bringen. Person warm und ruhig halten. Wurde der Stoff verschluckt und ist die betroffene Person bei Bewusstsein, kleine Mengen Wasser zu trinken geben. Bei Übelkeit nicht weiter trinken lassen, da Erbrechen gefährlich sein kann. Kein Erbrechen herbeiführen außer bei ausdrücklicher Anweisung durch medizinisches Personal. Sollte Erbrechen eintreten, den Kopf tief halten, damit das Erbrochene nicht in die Lungen eindringt. Beim Auftreten von Symptomen einen Arzt aufsuchen. Niemals einer bewußtlosen

Ausgabedatum : 04.05.2007

Seite: 1/7

Person etwas durch den Mund verabreichen. Bei Bewusstlosigkeit in stabile Seitenlage bringen und sofort ärztliche Hilfe hinzuziehen. Atemwege offen halten. Eng anliegende Kleidungsstücke (z. B. Kragen, Krawatte, Gürtel oder Bund) lockern.

- Hautkontakt** : Kontaminierte Haut mit reichlich Wasser abspülen. Verschmutzte Kleidung und Schuhe ausziehen. Beim Auftreten von Symptomen einen Arzt aufsuchen. Kleidung vor erneutem Tragen waschen. Schuhe vor der Wiederverwendung gründlich reinigen.
- Augenkontakt** : Augen sofort mit reichlich Wasser spülen und gelegentlich die oberen und unteren Augenlider anheben. Auf Kontaktlinsen prüfen und falls vorhanden entfernen. Mindestens 10 Minuten lang ständig spülen. Bei Reizung einen Arzt hinzuziehen.

Weitere Informationen über gesundheitliche Auswirkungen und Symptome siehe Abschnitt 11.

5. Maßnahmen zur Brandbekämpfung

Löschmittel

Geeignet : Ein Löschmittel verwenden, welches auch für angrenzende Feuer geeignet ist.

Ungeeignet : Keine bekannt.

Besondere Expositionsgefahren : Keine besondere Feuer- oder Explosionsgefahr.

Im Brandfall den Ort des Geschehens umgehend abriegeln und alle Personen aus dem Gefahrenbereich evakuieren. Es sollen keine Maßnahmen ergriffen werden, die mit persönlichem Risiko einhergehen oder nicht ausreichend trainiert wurden.

Besondere Schutzausrüstung bei der Brandbekämpfung : Feuerwehrleute sollten angemessene Schutzkleidung und umluftunabhängige Atemgeräte mit vollem Gesichtsschutz tragen, die im Überdruckmodus betrieben werden.

6. Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung

Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen : Es sollen keine Maßnahmen ergriffen werden, die mit persönlichem Risiko einhergehen oder nicht ausreichend trainiert wurden. Nicht benötigtem und ungeschütztem Personal den Zugang verwehren. Verschüttete Substanz nicht berühren oder betreten. Für ausreichende Lüftung sorgen. Geeignete Schutzausrüstung anlegen (siehe Abschnitt 8).

Umweltschutzmaßnahmen : Vermeiden Sie die Verbreitung und Abfließen von verschüttetem Material sowie Kontakt mit Erde, Wasserstraßen, Abflüssen und Abwasserleitungen. Die zuständigen Stellen benachrichtigen, wenn durch das Produkt Umweltbelastung verursacht wurde (Abwassersysteme, Oberflächengewässer, Boden oder Luft).

Grosse freigesetzte Menge : Behälter aus dem Austrittsbereich entfernen. Eintritt in Kanalisation, Gewässer, Keller oder geschlossene Bereiche vermeiden. Material aufsaugen oder zusammenkehren und in entsprechend beschrifteten Abfallbehälter geben. Über ein anerkanntes Abfallbeseitigungsunternehmen entsorgen. Hinweis: Siehe Abschnitt 1 für Ansprechpartner in Notfällen und Abschnitt 13 für Angaben zur Entsorgung.

Kleine freigesetzte Menge : Behälter aus dem Austrittsbereich entfernen. Material aufsaugen oder zusammenkehren und in entsprechend beschrifteten Abfallbehälter geben. Über ein anerkanntes Abfallbeseitigungsunternehmen entsorgen.

7. Handhabung und Lagerung

Handhabung : Geeignete Schutzausrüstung anlegen (siehe Abschnitt 8). Das Essen, Trinken und Rauchen ist in Bereichen, in denen diese Substanz verwendet, gelagert oder verarbeitet wird, zu verbieten. Die mit der Substanz umgehenden Personen müssen sich vor dem Essen, Trinken oder Rauchen die Hände und das Gesicht waschen. Nicht einnehmen. Kontakt mit Augen, Haut und Kleidung vermeiden. Im Originalbehälter oder einem zugelassenen Ersatzbehälter aufbewahren, der aus einem kompatiblen Material gefertigt wurde. Bei Nichtgebrauch fest geschlossen halten. Leere Behälter enthalten Produktrückstände und können gefährlich sein. Behälter nicht wiederverwenden.

Lagerung : Zwischen den folgenden Temperaturen lagern: -20 bis 40°C. Entsprechend den örtlichen Vorschriften lagern. Nur im Originalbehälter aufbewahren. Vor direktem Sonnenlicht schützen. Nur in trockenen, kühlen und gut belüfteten Bereichen aufbewahren. Nicht zusammen mit unverträglichen Stoffen (vergleiche Sektion 10) und nicht mit Nahrungsmitteln und Getränken lagern. Behälter bis zur Verwendung dicht verschlossen und versiegelt halten. Behälter, welche geöffnet wurden, sorgfältig verschließen und aufrecht lagern, um das Auslaufen zu verhindern. Nicht in unbeschrifteten Behältern aufbewahren. Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.

Verpackungsmaterialien

Empfohlen : Originalbehälter verwenden.

Deutschland - Lagerklasse : 11

Bemerkungen : Vorsichtsmaßnahmen zur Vermeidung elektrostatischer Entladungen treffen. Nicht austrocknen lassen.

8. Expositionsbegrenzung und persönliche Schutzausrüstungen

Expositionsgrenzwerte : Nicht verfügbar.

Empfohlene Überwachungsverfahren : Falls dieses Produkt Inhaltsstoffe mit Expositionsgrenzen enthält, ist möglicherweise eine persönliche, atmosphärische (bezogen auf den Arbeitsplatz) oder biologische Überwachung erforderlich, um die Wirksamkeit der Belüftung oder anderer Kontrollmaßnahmen und/oder die Notwendigkeit der Verwendung von Atemschutzgeräten zu ermitteln. Es ist auf die Europäische Norm EN 689 für Methoden zur Ermittlung der inhalativen Exposition gegenüber chemischen Stoffen und auf nationale Wegleitungen für Methoden zur Ermittlung gefährlicher Stoffe zu verweisen.

Begrenzung und Überwachung der Exposition

- Begrenzung und Überwachung der Exposition am Arbeitsplatz** : Keine besonderen Lüftungsvorschriften. Gute übliche Raumlüftung sollte zur Begrenzung der Exposition der Arbeiter gegenüber Luftschadstoffen ausreichen. Wenn dieses Produkt Inhaltsstoffe mit Expositionsgrenzwerten enthält, verwenden Sie geschlossene Prozessapparaturen, örtliche Abluftanlagen oder andere technische Einrichtungen, um die Exposition der Arbeiter unterhalb empfohlener oder gesetzlich vorgeschriebener Grenzwerte zu halten.
- Hygienische Maßnahmen** : Waschen Sie nach dem Umgang mit chemischen Produkten und am Ende des Arbeitstages ebenso wie vor dem Essen, Rauchen und einem Toilettenbesuch gründlich Hände, Unterarme und Gesicht. Geeignete Methoden zur Beseitigung kontaminierter Kleidung wählen. Kontaminierte Kleidung vor der erneuten Verwendung waschen. Stellen Sie sicher, dass in der Nähe des Arbeitsbereichs Augenspülstationen und Sicherheitsduschen vorhanden sind.
- Atemschutz** : Verwenden Sie ein ordnungsgemäß angepaßtes, luftreinigendes oder luftgespeistes und einer anerkannten Norm entsprechendes Atemgerät, wenn die Risikobeurteilung dies erfordert. Die Auswahl von Atemschutzmasken muß sich nach den bekannten oder anzunehmenden einwirkenden Konzentrationen, den Gefahren des Produkts und den Arbeitsschutzgrenzwerten der jeweiligen Atemschutzmaske richten.
- Handschutz** : Beim Umgang mit chemischen Produkten müssen immer chemikalienbeständige, undurchlässige und einer anerkannten Norm entsprechende Handschuhe oder Schutzhandschuhe getragen werden, wenn die Risikobeurteilung dies erfordert.
<1 Stunden (Durchdringungszeit): PVC , Nitrilkautschuk , Polychloropren
- Augenschutz** : Wenn die Risikobeurteilung dies erfordert, sollten Schutzbrillen getragen werden, die einer anerkannten Norm entsprechen, um die Exposition gegenüber Flüssigkeitsspritzern, Nebeln, Gasen oder Stäuben zu vermeiden.
Empfohlen: Schutzbrille mit Seitenblenden
- Hautschutz** : Vor dem Umgang mit diesem Produkt sollte die persönliche Schutzausrüstung auf der Basis der durchzuführenden Aufgabe und den damit verbundenen Risiken ausgewählt und von einem Spezialisten genehmigt werden.
- Begrenzung und Überwachung der Umweltexposition** : Emissionen von Belüftungs- und Prozessgeräten sollten überprüft werden, um sicherzugehen, dass sie den Anforderungen der Umweltschutzgesetze genügen. In einigen Fällen werden Abluftwäscher, Filter oder technische Änderungen an den Prozessanlagen erforderlich sein, um die Emissionen auf akzeptable Werte herabzusetzen.

9. Physikalische und chemische Eigenschaften

Allgemeine Angaben

Aussehen

- Physikalischer Zustand** : Feststoff. [Perlen]
Farbe : Beige. [Hell]
Geruch : Aminartig. [Schwach]

Wichtige Angaben zum Gesundheits- und Umweltschutz sowie zur Sicherheit

Ausgabedatum : 04.05.2007

Seite: 4/7

pH	<9 [Konz. (% w/w): 10%]
Dichte	: 1.1 kg/L
Schüttdichte:	: 650 bis 710 kg/m ³
Löslichkeit	: In den folgenden Materialien unlöslich: kaltes Wasser
Zündtemperatur:	: >250°C

10. Stabilität und Reaktivität

Stabilität	: Das Produkt ist stabil.
Zu vermeidende Bedingungen	: Mit starken Oxidationsmitteln sind gefährliche Reaktionen möglich.
Gefährliche Zersetzungsprodukte	: Unter normalen Lagerungs- und Gebrauchsbedingungen sollten keine gefährlichen Zerfallsprodukte gebildet werden.

11. Angaben zur Toxikologie

Akute Toxizität

Name des Produkts / Inhaltsstoffs	Resultat	Spezies	Dosis	Exposition	Test
LEWATIT S 6368	LD50 Oral	* Ratte	>5000 mg/kg	-	-

*Prüfergebnisse eines analogen Produktes

Haut- und Schleimhautverträglichkeit / Sensibilisierung

	<u>Name des Inhaltsstoffs</u>	<u>Resultat</u>
Hautkontakt	: LEWATIT S 6368	Nicht reizend*
Augenkontakt	: LEWATIT S 6368	Nicht reizend*

12. Angaben zur Ökologie

Bemerkungen	: Da das Produkt wasserunlöslich ist, wurden keine ökologischen Untersuchungen durchgeführt.
-------------	--

13. Hinweise zur Entsorgung

Entsorgungsmethoden	: Wiederverwendbarkeit überprüfen. Produktabfälle und ungereinigte Leergebinde verpacken bzw. verschließen, kennzeichnen und unter Beachtung der nationalen behördlichen Vorschriften einer geeigneten Entsorgung bzw. Wiederverwendung zuführen. Bei größeren Mengen Rücksprache mit dem Lieferanten. Bei Weitergabe ungereinigter Leergebinde ist der Abnehmer auf die mögliche Gefährdung durch Produktreste hinzuweisen. Bei der Entsorgung innerhalb der EU ist der jeweils gültige Abfallschlüssel
---------------------	--

Ausgabedatum : 04.05.2007

Seite: 5/7

nach dem Europäischen Abfallverzeichnis (EAV) zu verwenden. Unter anderem ist es Aufgabe des Abfallerzeugers, seinen Abfällen branchen- und prozeßartspezifische Abfallschlüssel nach dem Europäischen Abfallverzeichnis (EAV) zuzuordnen.

Gefährliche Abfälle : Nach gegenwärtigem Kenntnisstand des Lieferanten ist dieses Produkt nicht als gefährlicher Abfall im Sinne der EU-Richtlinie 91/689/EWG zu betrachten.

14. Angaben zum Transport

Vorschrift	UN - Nummer	Versandbezeichnung	Klasse	PG	Label	Zusätzliche Informationen
ADR/RID	-	-	-	-	-	Nicht unterstellt.
GGVSE	-	-	-	-	-	Nicht unterstellt.
ADNR	-	-	-	-	-	Nicht unterstellt.
IMDG	-	-	-	-	-	Nicht unterstellt.
IATA	-	-	-	-	-	Nicht unterstellt.

PG: Verpackungsgruppe

Kein gefährliches Transportgut.
Frostempfindlich ab -20 °C.
Getrennt von Nahrungs- und Genußmitteln halten.

15. Vorschriften

EU-Verordnungen

Die Klassifizierung und Kennzeichnung wurden gemäß der EU-Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG (einschließlich Änderungen) festgelegt und berücksichtigen den Verwendungszweck des Produkts.

Industrielle Verwendungen.

R-Sätze : Dieses Produkt ist gemäss EU-Gesetzgebung nicht eingestuft.

Wassergefährdungsklasse : 1

16. Sonstige Angaben

Historie

Druckdatum : 04.05.2007
Ausgabedatum : 04.05.2007
Datum der letzten Ausgabe : 04.05.2007
Version : 2

Hinweis für den Leser

Die Angaben stützen sich auf den heutigen Stand der Kenntnisse und Erfahrungen. Das Sicherheitsdatenblatt beschreibt Produkte im Hinblick auf Sicherheitserfordernisse. Die Angaben haben nicht die Bedeutung von Beschaffenheitsangaben, Eigenschaftszusicherungen oder Garantien.

RE4040-BLN

Low pressure grade RO element with extended area for brackish water

CSM®

SPECIFICATIONS:

General Features	Permeate flow rate:	2,600 GPD (9.8 m ³ /day)
	Nominal salt rejection:	99.2%
	Effective membrane area:	85 ft ² (7.9 m ²)

1. The stated product performance is based on data taken after 30 minutes of operation at the following test conditions:

- **1,500 mg/L NaCl solution at 150 psig (1.0 MPa) applied pressure**
- **15% recovery**
- **77 °F (25 °C)**
- **pH 6.5–7.0**

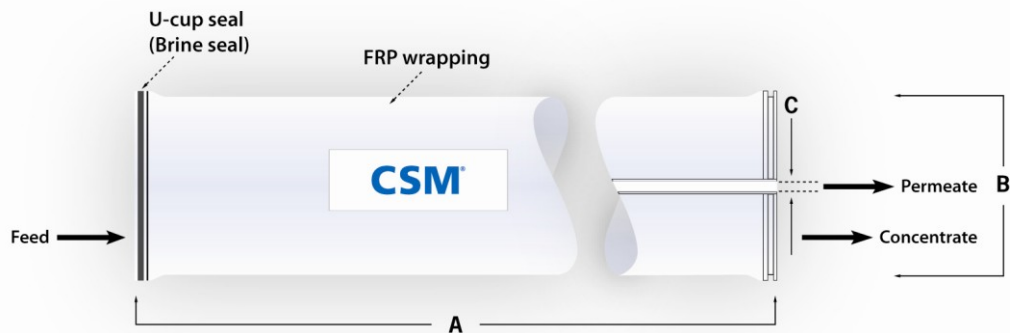
2. Permeate flow rate for each element may vary but will be no more than 10% below the value shown.

3. All elements are vacuum sealed in a polyethylene bag containing 1.0% SBS (sodium bisulfite) solution and individually packaged in a cardboard box.

Membrane type:	Thin-Film Composite
Membrane material:	Polyamide (PA)
Element configuration:	Spiral-Wound, FRP Wrapping

Dimensions

A = 40.0 inch (1,016 mm) **B** = 4.0 inch (102 mm) **C** = 0.75 inch (19.1 mm)



1. Each membrane element comes with one brine seal, one interconnector (coupler) and two o-rings.
2. All RE4040 elements fit nominal 4.0 inch (102 mm) I.D. pressure vessels.

The information provided in this document is solely for informative purposes. It is the user's responsibility to ensure the appropriate usage of this product. Woongjin Chemical assumes no obligation, liability or damages incurred for the misuse of the product or for the information provided in this document. This document does not express or imply any warranty as to the merchantability or fitness of the product.



This product is certified by NSF to NSF/ANSI standard 61

Woongjin Chemical Co., Ltd.

For more information on our products, company and regional contacts, please visit our website at www.csmfilter.com.

Product Specification Sheet / Model RE 4040-BLN

Page 1 of 2

RE4040-BLN

Low pressure grade RO element with extended area for brackish water



APPLICATION DATA:

Operating Limits

· Max. Pressure Drop / Element	15 psi (0.1 MPa)
· Max. Pressure Drop / 240" Vessel	60 psi (0.41 MPa)
· Max. Operating Pressure	600 psi (4.14 MPa)
· Max. Feed Flow Rate	18 gpm (4.09 m ³ /hr)
· Min. Concentrate Flow Rate	4 gpm (0.91 m ³ /hr)
· Max. Operating Temperature	113 °F (45 °C)
· Operating pH Range	3.0–10.0
· CIP pH Range	2.0–11.0
· Max. Turbidity	1.0 NTU
· Max. SDI (15 min)	5.0
· Max. Chlorine Concentration	< 0.1 mg/L

Design Guidelines for Various Water Sources

· Wastewater Conventional (SDI < 5)	8–12 gfd
· Wastewater Pretreated by UF/MF (SDI < 3)	10–14 gfd
· Seawater, Open Intake (SDI < 5)	7–10 gfd
· Seawater, Beach Well (SDI < 3)	8–12 gfd
· Surface Water (SDI < 5)	12–16 gfd
· Surface Water (SDI < 3)	13–17 gfd
· Well water (SDI < 3)	13–17 gfd
· RO permeate (SDI < 1)	21–30 gfd

Saturation Limits (Using Antiscalants)[†]

· Langelier Saturation Index (LSI)	<+1.5
· Stiff and Davis Saturation Index (SDSI)	<+0.5
· CaSO ₄	230% saturation
· SrSO ₄	800% saturation
· BaSO ₄	6,000% saturation
· SiO ₂	100% saturation

[†]The above saturation limits are typically accepted by proprietary antiscalant manufacturers. It is the user's responsibility to ensure proper chemical(s) and concentration are dosed ahead of the membrane system to prevent scale formation anywhere within the membrane system. Membrane elements fouled or damaged due to scale formation are not covered by the limited warranty.

GENERAL HANDLING PROCEDURES

- Elements contained in the boxes must be kept dry at room temperature (7–32°C; 40–95°F) and should not be stored in direct sunlight. If the polyethylene bag is damaged, a new preservative solution (sodium bisulfite) must be added and air-tight sealed to prevent drying and biological growth.
- Permeate from the first hour of operation should be discarded to flush out the preservative solution.
- Elements should be immersed in a preservative solution during storage, shipping and system shutdowns to prevent biological growth and freezing. The standard storage solution contains 1% by weight sodium bisulfite or sodium metabisulfite (food grade). For short term storage (i.e. one week or less) 1% by weight sodium metabisulfite solution is adequate for preventing biological growth.
- Keep elements moist at all times after initial wetting.
- Avoid excessive pressure and flow spikes.
- Only use chemicals compatible with the membrane elements and components. Use of such chemicals may void the element limited warranty.
- Permeate pressure must always be equal or less than the feed/concentrate pressure. Damage caused by permeate back pressure voids the element limited warranty.

Woongjin Chemical Co., Ltd.

For more information on our products, company and regional contacts, please visit our website at www.csmfilter.com.

Product Specification Sheet / Model RE 4040-BLN

Page 2 of 2

DK4040-F30D

Element Specification

Model	Active Area		Spacer		Flux*		Part Number
DK4040-F30D	90	ft ²	30	mil	7 - 14	GFD	1206959
(F1020)	8,4	m ²	0,76	mm	12 - 24	l/m ² h	

*Typical operating process flux at 225 psi (1.55 kPa)s

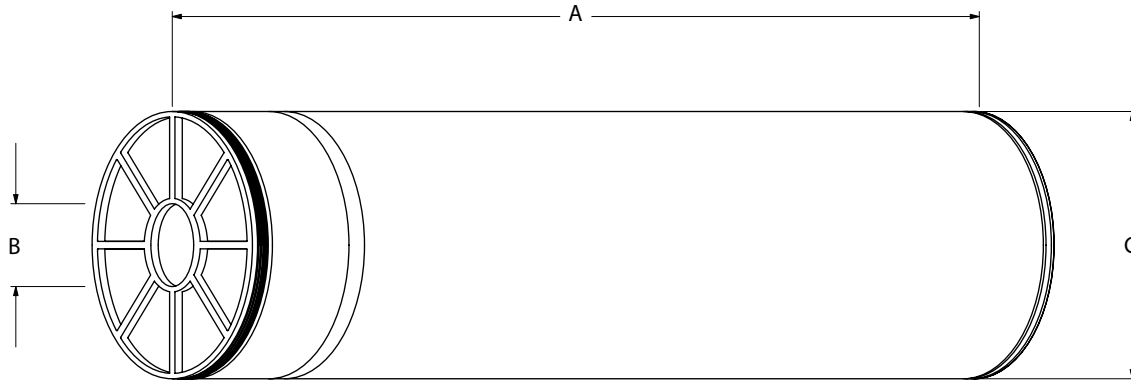
Operating and Design Parameters

- Membrane:** D-series thin-film membrane (TFM)
- Typical operating pressure:** 70-400 psig (483 - 2,758 kPa)
- Typical operating process flux:** 7-14 GFD (12-24 LMH)
- Clean Water Flux (CFW):**
 - Maximum pressure:** 600 psi (4,137 kPa)
 - Maximum operating temperature:** 122°F (50°C)
 - Recommended pH:**
 - operating range 1.0 - 11.0
 - cleaning range 1.0 - 11.5
 - Chlorine tolerance:** 1000 ppm-hours, dechlorination recommended
 - Max feed at 0.7 bar Δp:**
 - Minimal acceptable feed:**

Maximum Pressure Drop		Elements per pressure vessel				
		1	2	3	4	5
ΔP	psig	10	20	30	40	50
	kPa	69	138	207	276	345

DK4040-F30D

Element Dimensions and Weight



Model		Dimensions				Weight	
		A	B	C			
DK4040-F30D (F1020)	in	40	0,625	3,88	lbs	12	
	mm	1.016,0	15,9	98,6	kg	5,4	

* **Clean Water Flux (CWF)** is the rate of water permeability through the membrane after cleaning (CIP) at reproducible temperature and pressure. It is important to monitor CWF after each cleaning cycle to determine if the system is being cleaned effectively.

CWF can vary $\pm 25\%$.

DL4040-F30D

Element Specification

Model	Active Area		Spacer		Flux*		Part Number
	90	ft ²	30	mil	-	GFD	
DL4040-F30D (F1020)	8,4	m ²	0,76	mm	0 - 0	l/m ² h	1207033

*Typical operating process flux at 225 psi (1.55 kPa)s

Operating and Design Parameters

Membrane: D-series thin-film membrane (TFM)

Typical operating pressure: 70-400 psig (483 - 2,758 kPa)

Typical operating process flux: 7-14 GFD (12-24 LMH)

Clean Water Flux (CFW):

Maximum pressure: 600 psi (4,137 kPa)

Maximum operating temperature: 122°F (50°C)

Recommended pH: operating range 1.0 - 11.0
cleaning range 1.0 - 11.5

Chlorine tolerance: 1000 ppm-hours, dechlorination recommended

Max feed at 0.7 bar Δp :

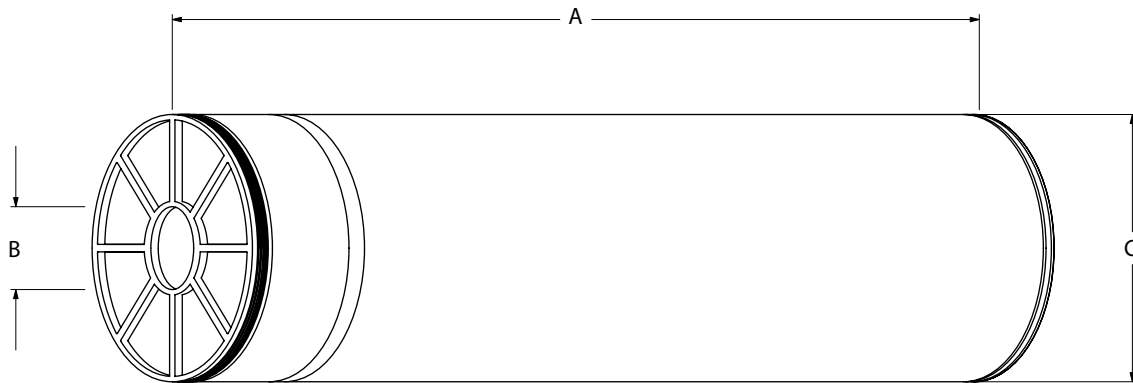
Minimal acceptable feed:

Maximum Pressure Drop		Elements per pressure vessel				
		1	2	3	4	5
ΔP	psig	10	20	30	40	50
	kPa	69	138	207	276	345



DL4040-F30D

Element Dimensions and Weight



Model		Dimensions				Weight	
		A	B	C			
DL4040-F30D (F1020)	in	40	0,625	3,88	lbs	12	
	mm	1.016,0	15,9	98,6	kg	5,4	

* **Clean Water Flux (CWF)** is the rate of water permeability through the membrane after cleaning (CIP) at reproducible temperature and pressure. It is important to monitor CWF after each cleaning cycle to determine if the system is being cleaned effectively.

CWF can vary $\pm 25\%$.



Härtestabilisator für Umkehrosmoseanlagen

Anwendungsbereich

AKTIPHOS 660 ist ein Spezialprodukt zur Vermeidung von Härteablagerungen auf Umkehrosmose- und Nanofiltrations-Membranen. AKTIPHOS 660 ist mit allen Membrantypen kompatibel.

AKTIPHOS 660 kann in Membrananlagen eingesetzt werden, die der Trinkwasseraufbereitung dienen. Der Wirkstoff von AKTIPHOS 660 ist in der vom Umweltbundesamt geführten „Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß §11 TrinkwV 2001“ enthalten.

Kenndaten

Stoffgruppe:	Phosphonsäure
P-Gehalt:	ca. 15-16% (= ca. 36% P ₂ O ₅ = ca. 48% PO ₄)
Dichte (20 °C):	ca. 1,3 g/cm ³
Viskosität (20 °C):	ca. 13 mPas
pH (1 %ig):	ca. 1,5
Stockpunkt:	ca. - 25 °C
Toxizität:	LD ₅₀ : ca. 3000 mg/kg (Ratte, oral) LC ₅₀ : > 1000 mg/l (Forelle)

AKTIPHOS 660 kann praktisch als nicht giftig betrachtet werden. Die Anforderungen des Anhang 31 der Abwasserverordnung gemäß § 7a WHG werden durch AKTIPHOS 660 erfüllt.

Wirkung

Bezüglich der Stabilisierung von Calciumkarbonat ist AKTIPHOS 660 bis zu einem LSI von +3,0 wirksam. AKTIPHOS 660 verhindert sicher Beläge durch Calcium-, Barium oder Strontiumsulfat sowie Calciumfluorid. Auch Eisen-, Silikat- und Aluminium-Fouling werden durch AKTIPHOS 660 sicher inhibiert. Dadurch wird eine gleich bleibende Anlageneffizienz und Wasserproduktion sichergestellt.

Dosierung

Die Dosierhöhe von AKTIPHOS 660 ist abhängig von der Wasserqualität und der Vorbehandlung des verwendeten Wassers. AKTIPHOS 660 wird konzentriert oder verdünnt direkt in die Zusatzwasserleitung dosiert. Typische Dosieraten liegen zwischen 1 und 3 g/m³.

Analytik

Die Konzentration an AKTIPHOS 660 wird über den org. P-Gehalt der Wasserprobe ermittelt. Die Analytensvorschrift steht auf Anforderung zur Verfügung

1 g/m³ (mg/l) P = 6,5 g/m³ (mg/l) AKTIPHOS 660
1 g/m³ (mg/l) PO₄ = 2,1 g/m³ (mg/l) AKTIPHOS 660
1 g/m³ (mg/l) P₂O₅ = 2,8 g/m³ (mg/l) AKTIPHOS 660

Verfahrenskontrolle

Die verfahrenstechnische Kontrolle erstreckt sich auf die Überprüfung der technologischen Wirkung der Konditionierung sowie auf die analytische Überwachung des Kühlwassers.

Daneben stehen unser technischer Außendienst und unsere anwendungstechnische Abteilung (AWETA-WA) für Beratung und Kontrollanalysen zur Verfügung. Service wird entweder im Rahmen eines vereinbarten Kundendienstes oder gegen Berechnung der Selbstkosten erbracht.

Verpackung

40 kg Kanister, 270 kg PE-Fässer, 1,2 t-Container- und Tankwagenlieferung

ISO 9001

Unser Qualitätssicherungssystem ist seit 1992 auf der Grundlage der ISO 9001 durch die DQS zertifiziert

Hinweis

Die vorstehenden Angaben beruhen auf praktischen Erfahrungen und entsprechen dem heutigen Stand der Technik. Die Gewährleistung erstreckt sich auf gleichbleibende und einwandfreie Qualität der Lieferungen. Sie befreien den Verarbeiter wegen der Fülle möglicher Einflüsse bei Verarbeitung und Anwendung unserer Produkte nicht von eigenen Prüfungen und Versuchen. Eine rechtsverbindliche Zusicherung bestimmter Eigenschaften oder der Eignung für einen konkreten Einsatzzweck kann aus unseren Angaben nicht abgeleitet werden. Etwaige Schutzrechte sowie bestehende Gesetze und Bestimmungen sind vom Empfänger unserer Produkte in eigener Verantwortung zu beachten.

BK Giulini GmbH

Geschäftsbereich APW

Postfach 21 72 51 D-67072 Ludwigshafen

Tel.: (0621) 5709-01 Telefax: (0621) 5709 237