



# Untersuchungen zur Entfernung von Uran aus Trinkwasser





# **Untersuchungen zur Entfernung von Uran aus Trinkwasser**

## Impressum

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben: Untersuchungen zur Entfernung von Uran aus Trinkwasser  
(Vorhabenskennzeichen: 77e 040100 20)

### Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)  
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160  
86179 Augsburg  
Tel.: (08 21) 90 71-0  
Fax: (08 21) 90 71-55 56  
E-Mail: [poststelle@lfu.bayern.de](mailto:poststelle@lfu.bayern.de)  
Internet: [www.lfu.bayern.de](http://www.lfu.bayern.de)

### Bearbeitung/Text/Konzept:

LfU, Referate 94, 36, 41

### Redaktion:

LfU, Referat 94 Dr. Stefan Herb

### Bildnachweis:

Bayerisches Landesamt für Umwelt

### Stand:

November 2008

Diese Druckschrift wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Sofern in dieser Druckschrift auf Internetangebote Dritter hingewiesen wird, sind wir für deren Inhalte nicht verantwortlich.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Radioaktivität des Urans	9
2.2	Toxizität des Urans	9
2.3	Chemie des Urans	10
2.3.1	Eigenschaften und Vorkommen	10
2.3.2	Uranverbindungen	10
2.3.2.1	Uran(IV)-Verbindungen	10
2.3.2.2	Uran(VI)-Verbindungen	10
2.3.3	Chemie des Urans in wässrigen Lösungen	11
2.3.3.1	Eigenschaften und Vorkommen	11
2.3.3.2	Uran(IV)-Verbindungen in wässrigen Lösungen	11
2.3.3.3	Uran(VI)-Verbindungen in wässrigen Lösungen	12
<b>3</b>	<b>Verwendete Versuchswässer</b>	<b>14</b>
3.1	Auswahl	14
3.2	Chemische Beschaffenheit des Wassers A	14
3.3	Chemische Beschaffenheit des Wassers B	15
3.4	Chemische Beschaffenheit des Wassers C	15
3.5	Chemische Beschaffenheit des Wassers D	16
<b>4</b>	<b>Orientierende Versuche zur Entfernung von Uran</b>	<b>17</b>
4.1	Grundsätzliche Anmerkungen	17
4.2	Fällung mit Eisen	17
4.3	Entfernung von Uran durch Adsorption an Aktivkohle	18
4.4	Entfernung von Uran durch Adsorption an Zeolithe	21
4.5	Umkomplexierung durch Phosphatdosierung und Fällung des Phosphatkomplexes mit Eisen(III)-Salzen	21
4.6	Uranentfernung durch Hydroxid-Fällung/Enthärtung	22
4.7	Versuche zur Uranentfernung der Firma WISUTEC	23
4.7.1	Vorgehensweise und Materialauswahl	23

4.7.2	Untersuchungsergebnisse mit den Eisenhydroxid-Adsorbentien	25
4.7.3	Untersuchungsergebnisse mit dem Adsorbent „Fedulit®“	25
4.7.4	Untersuchungsergebnisse mit dem Adsorbent „Hedulit®“	26
4.8	Ionenaustausch	28
4.8.1	Vorgehensweise	28
4.8.2	Produktinformation der eingesetzten Austauscherharze	28
4.8.2.1	Stark basisches Anionenaustauscherharz Lewatit S 6368 der Firma Bayer AG	28
4.8.2.2	Schwermetallspezifisches Kationenaustauscherharz Lewatit TP 207 auf Chelatbasis der Firma Bayer AG	29
4.8.3	Vorbehandlung des fabrikneuen Ionenaustauscherharzes	30
4.8.4	Vorversuch mit dem Kationenaustauscherharz Lewatit TP 207	31
4.8.5	Vorversuch mit dem Anionenaustauscher Lewatit S 6368	31
<b>5</b>	<b>Versuche zum Einsatz des stark basischen Anionenaustauschers Lewatit S 6368</b>	<b>33</b>
5.1	Grundsätzliche Anmerkungen	33
5.2	Kinetisches Adsorptionsverhalten des stark basischen Anionenaustauschers	33
5.2.1	Vorgehensweise	33
5.2.2	Kinetikaufnahmen mit neuem Material	34
5.2.3	Kinetikaufnahmen mit teilbeladenem Material	35
5.2.4	Kinetikaufnahmen mit teilbeladenem Material nach Zerstörung der Beladungszone	36
5.2.5	Kinetikaufnahmen nach Regeneration	37
5.2.6	Verfügbare Kapazität des Austauschermaterials	38
5.3	Untersuchungen zur Regeneration der beladenen Anionenaustauscherharze	39
5.3.1	Vorgehensweise	39
5.3.2	Bestimmung der Uran- und TOC-Gehalte	39
5.3.3	Bestimmung der Nuklidzusammensetzung	40
5.4	Halbtechnische Versuche mit dem stark basischen Anionenaustauscherharz Lewatit S 6368	42
5.5	Untersuchungen zur Entfernung von Uran bei geringem Förderdruck nach dem großtechnischen Enteisungsfilter	47
<b>6</b>	<b>Entsorgung des mit Uran beladenen Anionenaustauscherharzes</b>	<b>49</b>
6.1	Strahlenschutzrechtliche und abfallrechtliche Regelungen	49

---

6.1.1	Strahlenschutzrecht	49
6.1.2	Gefahrstoffrecht	49
6.1.3	Abfallrecht	49
6.2	Messergebnisse der Anionenaustauscherproben	49
6.3	Mögliche Entsorgungswege	50
6.3.1	Grundsätzliche Anmerkungen	50
6.3.2	Ablagerung auf einer Deponie der Klasse III	50
6.3.3	Stoffliche Verwertung	51
6.4	Überprüfte, ausgeschlossene Entsorgungswege	51
6.5	Transportregelungen	51
6.6	Zusammenfassung	52
<b>7</b>	<b>Praktische Hinweise</b>	<b>53</b>
7.1	Ergebnisse des Forschungsvorhabens	53
7.2	Weitere Verfahren	55
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>56</b>
	<b>Literatur</b>	<b>57</b>



# 1 Einleitung

Uran gehört zu denjenigen radioaktiven Elementen, die aufgrund ihrer vergleichsweise langen Halbwertszeit seit ihrer Entstehung bei der Nukleosynthese vor Milliarden von Jahren noch nicht zerfallen sind. Uranverbindungen sind natürliche Bestandteile von Gesteinen und Mineralien. In Bayern kommt Uran in erhöhten Konzentrationen vor allem im kristallinen Grundgebirge des Bayerischen Waldes und des Fichtelgebirges weitgehend in Form von wasserunlöslicher Pechblende vor. In sekundären Vererzungen und damit wasserlöslichen Verbindungen ist Uran vor allem im Sandstein- und Gipskeuper sowie im Buntsandstein enthalten, die in Franken weit verbreitet sind. In Südbayern wird Uran auch im tertiären Vollsotter und in anmoorigen Bereichen des Quartärs gefunden. Durch Kontakt mit zirkulierendem Grundwasser kann Uran insbesondere unter hydrogencarbonatischen und oxidativen Bedingungen aus dem Gestein gelöst werden und gelangt als sechswertige Spezies in Grundwasser, Flüsse und Seen. Dagegen liegt Uran unter reduzierenden Bedingungen als vierwertige Verbindung vor und ist damit in Wasser unlöslich.

Die im Grundwasser nachgewiesenen Urankonzentrationen verursachen i. d. R. keine relevanten Strahlenexpositionen und wurden deshalb früher nicht als problematisch angesehen. Dies änderte sich, als in den 1980er und 1990er Jahren vermehrt Studien zur chemischen Toxizität des Urans durchgeführt wurden. Diese Studien deuteten auf Beeinträchtigungen der Nieren hin, weshalb die Weltgesundheitsorganisation (WHO) 1998 zunächst einen gesundheitlichen Leitwert von 2 µg/l Uran für Trinkwasser veröffentlichte. Die Bandbreite entsprechender Grenzwerte in einzelnen Staaten reichte dagegen bis zu 100 µg/l Uran. Diese unterschiedliche Beurteilung hatte vermehrte Literaturrecherchen und Untersuchungen zur Folge, in deren Verlauf die WHO im Jahr 2003 einen korrigierten Leitwert von 15 µg/l Uran im Trinkwasser publizierte.

Das Umweltbundesamt (UBA) hat im Jahre 2005 einen Leitwert von 10 µg/l Uran als gesundheitlich lebenslang duldbar und einen Maßnahmewert von maximal 20 µg/l Uran im Trinkwasser für eine Expositionsdauer von bis zu 10 Jahren vorgeschlagen. In Anlehnung an den Leitwert von 10 µg/l empfiehlt das Bayerische Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz mit Vollzugshinweis vom 13.06.2008, bei Urankonzentrationen über 10 µg/l im Trinkwasser darauf hinzuwirken, dass der Urangehalt des Trinkwassers entsprechend den UBA Empfehlungen gesenkt wird.

In der Stellungnahme vom 05.11.2008 bestätigt die Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt, dass der vom UBA vorgeschlagene Leitwert von 10 µg/l Uran im Trinkwasser als Höchstwert lebenslang duldbar ist. Wenn dieser Leitwert des UBA eingehalten ist, besteht hinsichtlich *aller* Altersgruppen der Bevölkerung, Säuglinge eingeschlossen, zu keinem Zeitpunkt Anlass zu gesundheitlicher Besorgnis (vgl. TrinkwV 2001, § 6 (1)).

Parallel zur Diskussion eines Trinkwassergrenzwertes für Uran begann das ehemalige Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft, jetzt Bayer. Landesamt für Umwelt, im Jahre 2002 mit Unterstützung des Bayerischen Staatsministeriums für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz vorsorglich Verfahren zur Entfernung von Uran aus Trinkwässern zu untersuchen. Ziel war ein kostengünstiges Verfahren zu finden, um Uran effektiv und sicher bis unter 5 µg/l aus dem Trinkwasser entfernen zu können. Die technische Ausstattung der bayerischen Wasserwerke war zu berücksichtigen, um eine möglichst problemlose Einbindung der Uranentfernung bei bestehenden Anlagen erreichen zu können.

Um ein geeignetes Verfahren zu finden, wurde schrittweise vorgegangen:

1. Sichtung von Literatur und Patentschriften zur Identifizierung bzw. Eingrenzung geeigneter Verfahrensvarianten zur Entfernung von Uran.
2. Verfahrenstechnische Untersuchungen im kleinen Maßstab zur Prüfung der Wirksamkeit und Quantifizierung der Leistungsfähigkeit der in Schritt 1 identifizierten Verfahrensvarianten an für Bayern repräsentativen uranbelasteten Grundwässern.
3. Entwicklung der erfolgreichsten Verfahrensvariante nach Schritt 2 zur technischen Reife für den Einsatz in der Praxis unter besonderer Berücksichtigung der Minimierung von Betriebskosten und Produktionsrückständen.

Das Ingenieurbüro Dr. Borho, München, sowie weitere Firmen und Institutionen wurden beauftragt, die genannten Arbeiten durchzuführen. Der vorliegende Bericht beinhaltet im Wesentlichen die Ergebnisse dieser Arbeiten.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Radioaktivität des Urans

Uran (U) ist ein zu den Actinoiden [1] zählendes radioaktives Schwermetall. In der Natur kommen die drei Isotope U-238 (Häufigkeit 99,3 %), U-235 (Häufigkeit 0,7 %) und U-234 (Häufigkeit 0,005 %) vor. Die Aktivität von natürlichem Uran verteilt sich zu je 49 % auf U-238 und U-234 und zu 2 % auf U-235. Die Halbwertszeiten betragen  $4,5 \times 10^9$  Jahre für U-238,  $7,0 \times 10^8$  Jahre für U-235 und  $2,5 \times 10^5$  Jahre für U-234. Beim radioaktiven Zerfall dieser drei Isotope wird Alpha-Strahlung freigesetzt, zusätzlich entsteht in geringem Umfang Gamma-Strahlung. U-238 und U-235 bilden jeweils das Anfangsglied einer radioaktiven Zerfallskette, so dass die relativ kurzlebigen radioaktiven Tochternuklide (z. B. Th-234, Ra-226, Rn-222, Pb-210) ständig durch den radioaktiven Zerfall der sehr langlebigen Uran-Isotope wieder nachgebildet werden und somit ebenfalls in der Erdkruste vorkommen (Abb. 1).

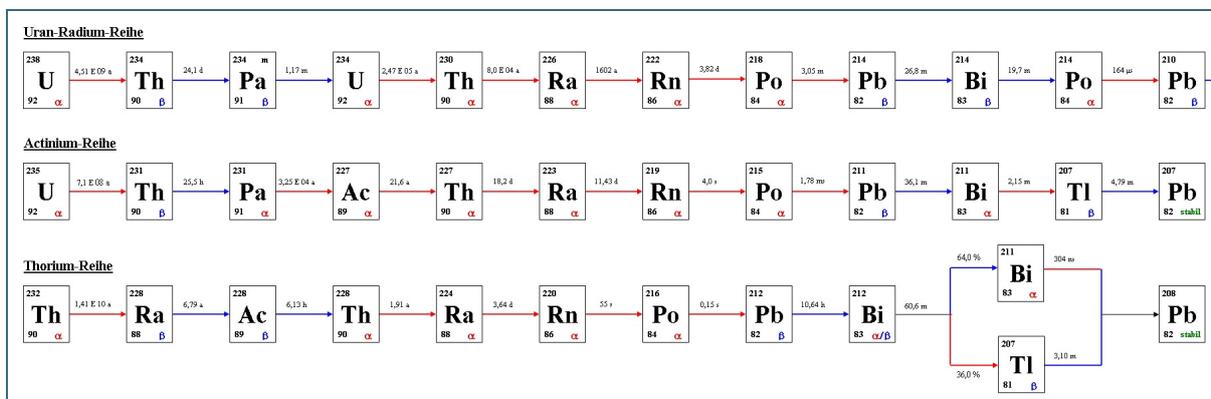


Abb. 1: Natürliche Zerfallsreihen. Entnommen aus: Nuklidkarte, 5. Auflage 1981, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH [2]; bearbeitet von der Fa. B. P. S. (B.P.S. Engineering GmbH, Reinsdorfer Str. 29, 08066 Zwickau)

### 2.2 Toxizität des Urans

Die mögliche Gesundheitsgefährdung durch Uran im Trinkwasser bezieht sich nicht auf die Radioaktivität, sondern auf die chemische Schädigung auf die Niere in hohen Dosen. Die biologische Wirkungsschwelle von Uran, unter der keinerlei Gesundheitsschäden im Tierversuch zu befürchten sind, liegt bei ca. 1.000 - 2.000  $\mu\text{g/l}$  Trinkwasser. Mit einem Sicherheitsabstand werden die gesundheitlichen Vorsorgewerte für Menschen abgeleitet. Je nach Wissenschaftler liegt der Faktor 50 bis 100 bis  $>100$ . Weltweit gibt es für Uran im Trinkwasser keinen gesetzlich festgelegten Grenzwert.

Aufgrund der unterschiedlichen wissenschaftlichen Einschätzungen gibt es unterschiedliche Leit- und Richtwerte (Tab. 1), die aber allesamt der lebenslangen gesundheitlichen Vorsorge dienen und weit entfernt von einer möglichen gesundheitlichen Gefährdung sind:

Tab. 1: Leit- und Richtwerte für Urankonzentrationen im Trinkwasser (Auswahl)

Wert	Vertreter
30 µg/l	Oberste Umweltbehörde der USA
15 µg/l	World Health Organization, evtl. auch bis 30 µg/l
10 µg/l	Leitwert des Umweltbundesamtes, gilt für Menschen aller Altersgruppen, auch Säuglinge, sollte nicht mehr als 10 Jahre überschritten werden „Maßnahmewert“ bei 20 µg/l
2 µg/l	Wert der Mineral- und Tafelwasserverordnung, ein Kriterium für die Auslobung von Mineralwasser „für die Säuglingsernährung geeignet“

## 2.3 Chemie des Urans

### 2.3.1 Eigenschaften und Vorkommen

Uran ist ein auf der Erde weit verbreitetes, radioaktives und reaktionsfreudiges Schwermetall. Wegen seiner Reaktionsfreudigkeit wird es in der Natur nicht als reines Metall angetroffen. Uranverbindungen können natürliche Bestandteile von Gesteinen und Mineralien sowie von Wasser, Boden und Luft sein.

Das wichtigste Uranmineral ist das Uranpecherz (Uranpechblende)  $\text{UO}_2$ . Die größten Pechblendelager befinden sich im Kongo, in Kanada und in Australien. In Bayern kommt Pechblende z. B. im Fichtelgebirge vor. Weitere wichtige Uranerze sind die Uranglimmer wie Torbernit, Zeunerit und Autunit.

Uran ist ein sehr schweres, relativ weiches, silberweißes Metall, das sich an der Luft mit einer Oxidschicht überzieht. In feingepulvertem Zustand ist Uran sehr reaktiv und selbstentzündlich. Von siedendem Wasser wird es angegriffen; in verdünnten Säuren löst es sich auf. Gegenüber Alkalien ist es beständig.

In seinen chemischen Verbindungen tritt Uran drei-, vier-, fünf- und sechswertig auf. Am häufigsten sind die Verbindungen des vier- und sechswertigen Urans, während diejenigen des drei- und fünfwertigen Urans einer schnellen Oxidation an der Luft unterliegen.

### 2.3.2 Uranverbindungen

#### 2.3.2.1 Uran(IV)-Verbindungen

Das metallische Uran läuft an der Luft rasch zum Urandioxid ( $\text{UO}_2$ ) an. Beim Glühen auf ca.  $700^\circ\text{C}$  verbrennt es zum Mischoxid. Bei Reaktionen mit Elementen der 7. Hauptgruppe (Fluor, Chlor, Brom und Iod) entstehen die Verbindungen  $\text{UF}_4$ ,  $\text{UCl}_4$ ,  $\text{UBr}_4$  und  $\text{UI}_4$ . Durch Fluorierung und im Chlorstrom bilden sich die entsprechenden Fluoro- und Chlorokomplexe aus.

#### 2.3.2.2 Uran(VI)-Verbindungen

In Verbindungen mit Halogenen tritt das Uran(VI) nur mit Fluor und Chlor in der sechswertigen Oxidationsstufe auf. Mit Fluor bildet es negativ geladene Fluoro-Komplexe. In Verbindungen mit Sauerstoff sind das Urantrioxid ( $\text{UO}_3$ ) und das Mischoxid  $\text{U}_3\text{O}_8$  bekannt. Das Urantrioxid besitzt sowohl saure wie basische Eigenschaften, so dass in der aquatischen Umwelt sowohl Uranate als auch Uranyl-Verbindungen vorliegen können. Uranate und Uranylsalze gehen leicht ineinander über. In wässriger Lösung bildet sich das linear gebaute Uranylion aus.

## 2.3.3 Chemie des Urans in wässrigen Lösungen

### 2.3.3.1 Eigenschaften und Vorkommen

Die Chemie des Urans in wässrigen Lösungen wird zum einen durch die Existenz zahlreicher schwerlöslicher Mineralien und zum anderen durch eine große Anzahl stabiler wasserlöslicher Komplexe bestimmt. Entscheidend für Freisetzung, Transport und eine mögliche Anreicherung von Uran im Grundwasser sind die lokal vorliegenden geologischen Gegebenheiten. Durch Kontakt des zirkulierenden Grundwassers mit dem Gestein kann Uran gelöst und transportiert werden. Uran kommt daher im Grundwasser weit verbreitet in meist geringen Konzentrationen vor. Da sich jedoch insbesondere pH-Wert- und Temperaturbedingungen sowie das Redoxpotenzial lokal unterscheiden können, werden örtlich auch höhere Konzentrationen beobachtet.

Uran liegt in natürlichen Wässern generell als Komplex vor. Die vorhandenen Grundwasserdaten wurden im Hinblick auf den Gehalt an Liganden ausgewertet, die mit Uran lösliche Komplexe bilden. Hierzu zählen nach Durchsicht der Gleichgewichtskonstanten Hydroxid, Carbonat, Sulfat, Fluorid und Phosphat.

Die Urangelhalte in carbonathaltigen Grundwässern in Bayern liegen im Bereich von 0,05 µg/l bis über 25 µg/l und überschreiten damit teilweise den vom Umweltbundesamt empfohlenen Leitwert für Uran von 10 µg/l.

### 2.3.3.2 Uran(IV)-Verbindungen in wässrigen Lösungen

Uran ist in der vierwertigen Oxidationsstufe in Wasser nahezu unlöslich. Eine Ausnahme stellen anoxische Wässer mit pH-Werten kleiner 4 dar. Hier liegt U(IV) z. B. in Gegenwart von Fluor als löslicher Fluoro-Komplex vor, der in Wasser eine gewisse Mobilität aufweist. Wird der pH-Wert auf über 5 erhöht, liegt das gesamte Uran als schwerlösliches Uranhydroxid vor. In Tabelle 2 sind die Berechnungsergebnisse für ein stark reduziertes Grundwasser, das als Reduktionsmittel Wasserstoff enthält, angegeben.

Tab. 2: Urankonzentration in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur im Grundwasser bei Kontakt mit uranhaltigen Mineralien in stark reduzierendem Milieu (1 mg Wasserstoff/l), Gleichgewichtseinstellung mit amorphem  $\text{UO}_2$

pH	9°C	14,5°C
4,5		0,8 µg U/l; davon ca. 47 % $\text{UF}^{3+}$
5,5		0,2 µg U/l; davon ca. 98 % $\text{U(OH)}_4$
6,5	0,09 µg U/l; davon ca. 99,8 % $\text{U(OH)}_4$	0,2 µg U/l; davon ca. 99,8 % $\text{U(OH)}_4$
7,5	0,09 µg U/l; davon ca. 99,8 % $\text{U(OH)}_4$	0,2 µg U/l; davon ca. 100 % $\text{U(OH)}_4$
8,5		0,2 µg U/l; davon ca. 100 % $\text{U(OH)}_4$

Aus der Tabelle 2 ist zu erkennen, dass bei Anwesenheit von Wasserstoff und bei pH-Werten größer 5,5 nahezu das gesamte gelöste Uran vierwertig vorliegt. Die Konzentration an gelöstem Uran ist sehr gering und liegt im gesamten pH-Bereich von 4,5 bis 8,5 sowie bei höheren Temperaturen selbst mit amorphem Urandioxid deutlich unter 1 µg/l. Bei Verwendung von kristallinem Urandioxid liegen die zu erwartenden Werte noch niedriger.

Wie in Tabelle 3 dargestellt, werden unter diesen Randbedingungen in wässrigen Lösungen nur niedrige Urankonzentrationen beobachtet. Im sauren Bereich unter pH 7 ist die Löslichkeit signifikant erhöht. Neben den Komplexen des vierwertigen Urans treten in diesem weniger stark reduzierenden Milieu bereits Komplexe des sechswertigen Urans auf, die für den Löslichkeitsanstieg verantwortlich sind. Eine teilweise Oxidation des vierwertigen Urans ist demnach in den meisten Grundwässern wahrscheinlich. Uran(IV)-Verbindungen müssen als relativ starke Reduktionsmittel aufgefasst werden.

Tab. 3: Berechnung der zu erwartenden Urankonzentrationen in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur des Grundwassers bei Kontakt mit uranhaltigen Mineralien in nicht mehr so stark reduzierendem Milieu, Gleichgewichtseinstellung mit amorphem  $UO_2$

pH	14,5°C
6,5	3,80 µg U/l; davon ca. 5,5 % $U(OH)_4$ und ca. 93,6 % $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$
6,8	1,9 µg U/l; davon ca. 11,4 % $U(OH)_4$ und ca. 87 % $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$ , ca. 0,8 % $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ und ca. 0,7 % $UO_2(CO_3)_2^{2-}$
7,5	0,35 µg U/l; davon ca. 59 % $U(OH)_4$ , ca. 26,4 % $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$ , ca. 12 % $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ und ca. 2,5 % $UO_2(CO_3)_2^{2-}$
8,5	0,40 µg U/l; davon ca. 52 % $U(OH)_4$ , ca. 47 % $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ und ca. 1 % $UO_2(CO_3)_2^{2-}$

### 2.3.3.3 Uran(VI)-Verbindungen in wässrigen Lösungen

Fehlen starke Reduktionsmittel im Grundwasser, so kann Uran(IV) ungehemmt als Reduktionsmittel wirken, wodurch es selbst oxidiert wird und dann als Uranylion ( $UO_2^{2+}$ ) vorliegt, das mit Vorliebe Komplexe mit anorganischen Liganden bildet. Führt das Grundwasser Spuren von Fe(III) oder Sauerstoff, wird das Redoxpotential deutlich positiver, so dass die Auflösung uranhaltiger Mineralien erfolgt.

Im schwach sauren bis alkalischen pH-Bereich liegt unter oxidierenden Bedingungen bevorzugt das sechswertige Uran vor. In diesem Milieu ist der anionische Phosphat-Komplex bei pH-Werten unter 7,5 dominierend. Unterhalb pH-Wert 5 findet man sowohl den Uranyl-Fluorid-Komplex, das freie Uranyl-Kation als auch das ungeladene Uranylsulfat vor.

Enthält das Wasser kein Phosphat und kein Fluorid, so sind in hydrogencarbonathaltigem Wasser die sehr leicht löslichen und sehr stabilen Uranyl-Carbonato-Komplexe die Träger des Urans. Es werden in Abhängigkeit des pH-Wertes drei verschiedene Komplexe gebildet, die in der Abbildung 2 dargestellt sind [4].

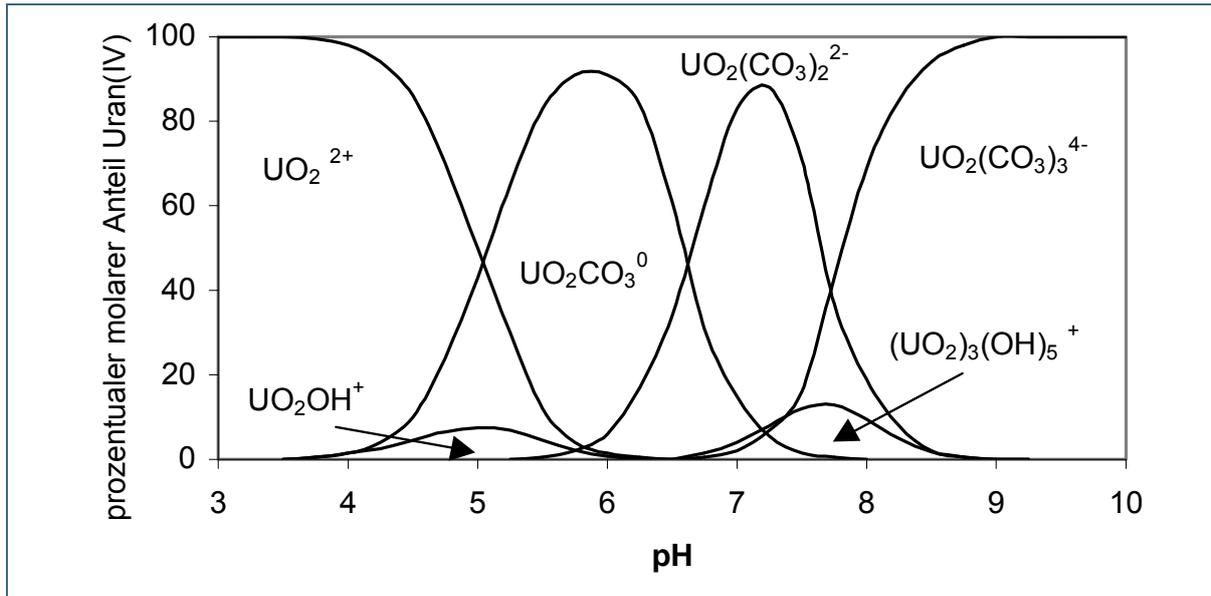


Abb. 2: Vorkommen der Uranyl-Carbonato-Komplexe im Grundwasser in Abhängigkeit vom pH-Wert [4]

Im schwach sauren pH-Bereich zwischen 5 und 6,6 dominiert der ungeladene Uranylmonocarbonato-Komplex mit einem maximalen Anteil am Gesamturan bei ca. pH 5,8. Der zweifach negativ geladene Uranyldicarbonato-Komplex bildet sich ab ca. pH 5,5 und erreicht seinen maximalen Anteil bei ca. pH 7,3. Die dritte Form, der vierfach negativ geladene Uranyltricarbonato-Komplex, bildet sich ab ca. pH 6,7 und stellt ab ca. pH 7,7 den Hauptanteil der Uranverbindungen dar.

### 3 Verwendete Versuchswässer

#### 3.1 Auswahl

Für verfahrenstechnische Untersuchungen wurden vier unterschiedliche Wässer (Tabelle 4) aus vier verschiedenen Wasserwerken ausgewählt, die in der Tabelle 4 und nachfolgend charakterisiert werden.

Tab. 4: Analysenergebnisse der vier eingesetzten Trinkwässer zur Uranentfernung

Parameter	Einheit	Wasser A	Wasser B	Wasser C	Wasser D
Temperatur	°C	11,9	9,0	11,2	12,3
pH-Wert		7,15	7,80	7,39	7,68
Leitfähigkeit	µS/cm	445	461	779	400
Säurekapazität $K_{S_{4,3}}$	mmol/l	4,05	4,64	8,13	2,75
Calcium	mg/l	63,8	67,7	110	60
Magnesium	mg/l	13,4	26,9	36,0	9,2
Natrium	mg/l	3,7	5,2	5,8	3,8
Kalium	mg/l	11,0	6,3	2,1	6,8
Chlorid	mg/l	2,1	13,0	7,9	17,0
Sulfat	mg/l	33	53	17	25
Nitrat	mg/l	< 1	16	4,9	17
Eisen	mg/l	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Mangan	mg/l	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Arsen	mg/l	0,005	< 0,001	0,008	0,004
Uran	µg/l	17	27	15	13
SAK <sub>254 nm</sub>	1/m	-	0,60	3,4	-
SAK <sub>436 nm</sub>	1/m	-	0,02	0,18	-
TOC	mg/l	< 1	< 1	1,6	< 0,5

#### 3.2 Chemische Beschaffenheit des Wassers A

Im Wasserwerk A wird ein reduziertes, arsen-, eisen- und manganhaltiges Tiefenwasser aufbereitet. Das Rohwasser befindet sich nicht im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Der Arsengehalt des Rohwassers liegt im Mittel bei 20 µg/l, der Urangehalt bei 17 µg/l. Das Wasserwerk A umfasst im Wesentlichen folgende Verfahrensstufen:

- Eisendosierung zur Arsenfällung
- Füllkörperoxidator zur Sauerstoffanreicherung
- Mehrschichtfiltration zur Entfernung von Eisen, Mangan und Arsen
- Füllkörperriesler zur mechanischen Entsäuerung
- Saugbehälter.

Das Trinkwasser A (Tab. 4), das bis zur Sättigung mit Sauerstoff angereichert, enteist und entmangant ist, enthält noch Arsen in einer Konzentration von weniger als 5 µg/l. Der Urangehalt nach Aufbereitung beträgt wie im Zulauf ca. 17 µg/l. Das Reinwasser befindet sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, Eisen und Mangan liegen unter der Nachweisgrenze. Aufgrund seiner Hauptinhaltsstoffe handelt es sich um ein „Calcium-Magnesium-Hydrogencarbonatwasser“, das mit einer Härte von ca. 2,1 mmol/l (ca. 12°dH) dem Härtebereich „mittel“ nach Waschmittelgesetz zuzuordnen ist.

### 3.3 Chemische Beschaffenheit des Wassers B

Im Wasserwerk B wird ein teilreduziertes Brunnenwasser mit leicht erhöhten Gehalten an Eisen und Mangan aufbereitet. Arsen wurde nicht nachgewiesen. Das Rohwasser befindet sich nicht im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Das Wasserwerk B umfasst im Wesentlichen folgende Verfahrensstufen:

- Füllkörperoxidator zur Sauerstoffanreicherung
- Filtration über Quarzsand zur Enteisenung und Entmanganung
- Füllkörperriesler zur mechanischen Entsäuerung
- Saugbehälter

Das aufbereitete Wasser des Brunnens, das einen Urangehalt von 30 µg/l aufweist, wurde bislang vor Verteilung mit anderen Brunnenwässern gemischt, um den von der Gesundheitsverwaltung geforderten Maßnahmewert von 20 µg/l Uran zu unterschreiten. Das Trinkwasser B (Tabelle 4) ist mit Sauerstoff bis zur Sättigung angereichert und eisen- und manganfrei. Es befindet sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Das Reinwasser kann aufgrund seiner Hauptinhaltsstoffe als „Calcium-Magnesium-Hydrogencarbonatwasser“ bezeichnet werden. Auffällig ist der erhöhte Sulfatgehalt des Wassers. Die Summe an Erdalkali-Ionen beträgt 2,8 mmol/l (15,7 °dH). Damit ist das Trinkwasser B dem Härtebereich „hart“ zuzuordnen.

### 3.4 Chemische Beschaffenheit des Wassers C

Im Wasserwerk C wird ein reduziertes, eisen-, mangan- und arsenhaltiges Mischwasser aus zwei Brunnen aufbereitet. Die Arsengehalte liegen bei 4 µg/l bzw. 30 µg/l, die Eisengehalte bei 0,35 mg/l bzw. 1,1 mg/l und die Urangehalte bei 22 µg/l bzw. 11 µg/l. Das Rohwasser befindet sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Das Wasserwerk umfasst im Wesentlichen folgende Verfahrensstufen:

- Füllkörperoxidator zur Sauerstoffanreicherung
- Filtration über Quarzsand zur Enteisenung, Entmanganung und Entarsenierung
- Saugbehälter

Das Trinkwasser C (Tab. 4) ist mit Sauerstoff angereichert, eisen- und manganfrei. Arsen ist noch in einer Konzentration von ca. 8 µg/l anzutreffen. Auffällig ist die relativ hohe organische Belastung des Reinwassers, die auf Huminstoffe zurückzuführen ist. Der TOC-Gehalt liegt bei 1,6 mg/l, der spektrale Absorptionskoeffizient bei 254 nm liegt bei 3,4 m<sup>-1</sup>. Es handelt sich ebenfalls um ein „Calcium-Magnesium-Hydrogencarbonatwasser“, das jedoch deutlich höher mineralisiert ist. Mit einer Härte von rd. 4,6 mmol/l (ca. 25 °dH) ist es dem Härtebereich „hart“ zuzuordnen.

### 3.5 Chemische Beschaffenheit des Wassers D

Im Wasserwerk D wird ein reduziertes und manganhaltiges Mischwasser aus vier Brunnen, die in unterschiedlichen Kombinationen betrieben werden, aufbereitet. Die Arsengehalte sind leicht erhöht, der Grenzwert der TrinkwV wird jedoch noch eingehalten. Das Rohwasser befindet sich nicht im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, sondern ist deutlich kalkaggressiv. Das Wasserwerk umfasst im Wesentlichen folgende Verfahrensstufen:

- Verdüsung zur mechanischen Vorentsäuerung und Sauerstoffanreicherung
- Filtration über halbgebrannten Dolomit zur Entmanganung und Restentsäuerung
- Saugbehälter

Das Trinkwasser D befindet sich nach der Aufbereitung im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, ist mit Sauerstoff angereichert und entmangant. Arsen wurde in Konzentrationen von 3 – 5 µg/l nachgewiesen. Aufgrund seiner Hauptinhaltsstoffe handelt es sich um ein „Calcium-Magnesium-Hydrogencarbonatwasser“, das dem Härtebereich „mittel“ nach Waschmittelgesetz zuzuordnen ist. Die Gewinnung wurde aus verschiedenen Brunnen so betrieben, dass sich der Urangehalt vorwiegend im Bereich 10 – 20 µg/l bewegte.

## 4 Orientierende Versuche zur Entfernung von Uran

### 4.1 Grundsätzliche Anmerkungen

Zur Identifizierung geeigneter Verfahren zur Uranentfernung aus bayerischen Grundwässern wurde unter Berücksichtigung der wasserchemischen Eigenschaften des Urans eine umfassende Literatur- und Patentrecherche durchgeführt. Aus ca. 6.000 Fundstellen wurden die trinkwasserrelevanten und praxisverwertbaren Beiträge ausgewählt und ausgewertet. Zusätzlich wurden Grund- und Trinkwasseranalysen aus der Datenbank des Bayer. Landesamtes für Umwelt berücksichtigt.

Die Datenauswertung ergab, dass die Urankonzentrationen der Rohwässer durch die klassischen Aufbereitungsverfahren Entsäuerung, Entarsenierung, Enteisung und Entmanganung nicht signifikant verringert werden. Im Zuge der Literaturrecherche wurden auch aussichtsreiche Aufbereitungsverfahren ermittelt, die zunächst in kleintechnischen Versuchsanlagen und bei unterschiedlichen uranhaltigen Trinkwässern getestet wurden. Die orientierenden Versuche zur Entfernung von Uran wurden in der Zeit vom Juni 2002 bis November 2003 in verschiedenen bayerischen Wasserwerken durchgeführt.

### 4.2 Fällung mit Eisen

Die Entfernung von Eisen aus dem Trinkwasser wird in bayerischen Wasserwerken nach dem Stand der Technik durch Sauerstoffanreicherung in Luftmischern und anschließender Filtration über Quarzsand durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass im Rahmen einer konventionellen Enteisung Uran nicht zurückgehalten wird.

Eine Firma, die in der Fachwelt vor allem durch Verfahren zur Entsäuerung und Aufhärtung sehr weicher Wässer bekannt ist, hat Laboruntersuchungen durchgeführt und untersucht, inwieweit Uran mit pH-Wert-Anpassung und Eisendosierung im Zuge von Fällung - Mitfällung - Filtration entfernt werden kann. Die Konzeption des Verfahrens ist die Absenkung des pH-Wertes und anschließender Dosierung von Eisenchlorid und firmenspezifischen Chemikalien zur Einstellung des optimalen Flockung-pH-Wertes und zur Unterstützung des Flockungsvorganges. Dabei zeigte sich in ersten Versuchen mit verschiedenen Wässern mit je ca. 12 µg/l Uran im Rohwasser, dass eine Eisenmenge von etwa 17 mg/l notwendig ist, um eine sichere Unterschreitung eines Wertes von 5 µg/l Uran gewährleisten zu können.

Die praktische Realisierbarkeit wurde als problematisch angesehen. Derart hohe Eisenkonzentrationen sind mit den üblicherweise in bayerischen Wasserwerken eingesetzten Filtrationsverfahren nicht abzutrennen. Zudem liegen die erforderlichen Einsatzmengen von Eisen derzeit über den nach § 11 TrinkwV erlaubten Grenzen.

Das Verfahren könnte aufgrund der notwendigerweise einzustellenden pH-Werte eventuell für sehr weiche Wässer geeignet sein. In derartigen Wässern wurden bislang jedoch keine erhöhten Uranwerte nachgewiesen. Die Randbedingungen dieses Verfahrens könnten sicher noch optimiert werden. In Anbetracht des hierzu notwendigen Forschungsaufwandes und der vielen Unwägbarkeiten bis zu einer eventuell möglichen praktischen Umsetzung wurde dieser Weg jedoch nicht weiter verfolgt.

Die Schwierigkeit der Uranentfernung mit Eisen wurde auch durch Untersuchungen im Wasserwerk A bestätigt, das eine Eisen(III)-Fällung (mit ca. 0,5 mg/l) zur Entfernung von Arsen (ca. 20 µg/l) betreibt. Arsen war im Spülschlamm mit ca. 25 µg Arsen pro mg Eisenhydroxid angereichert, während Uran nur in etwa ein Tausendstel dieses Wertes aufwies. Dieses Untersuchungsergebnis bestätigt die Annahme, dass unter den vorliegenden Bedingungen (siehe 2.4.3.3) das Uran im vermutlich gebildeten Uranylcarbonatkomplex stärker gebunden ist und es deshalb nur eine geringe Bindung mit den Ober-

flächen-Hydroxylgruppen der Eisenmatrix eingeht (siehe hierzu auch die unter 4.5 und 4.7 beschriebenen Untersuchungen).

### 4.3 Entfernung von Uran durch Adsorption an Aktivkohle

In der Literatur wird Aktivkohle als erfolgreiches Adsorptionsmittel für die Entfernung von Uran und Radium bei der Trinkwasseraufbereitung beschrieben. Insbesondere in dem von der Europäischen Union geförderten Projekt TENAWA [5] wurden gute Adsorptionseigenschaften dokumentiert.

Um zu testen, ob dieses Material auch für den Wasserwerksbetrieb in Bayern geeignet ist, erhielt das ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie, Wiesbaden, das im TENAWA Projekt beteiligt war, den Auftrag, die Entfernung von Uran aus dem Trinkwasser des Wasserwerks D zu untersuchen [6].



Abb. 3:  
Testfilter im Wasserwerk D

Dazu wurde ein Filter (Höhe 2 m, Durchmesser 0,2 m) mit granulierter Aktivkohle vom Typ „F300“ befüllt und mit Trinkwasser des Wasserwerkes D nach Saugbehälter beaufschlagt (Abb. 3). Die Probenahme für die Bestimmung der Urangehalte am Filterzu- und Filterauslauf erfolgte täglich bis zum Ende des zweiwöchigen Versuchsbetriebes. Die Wasserproben wurden von einer akkreditierten Untersuchungsstelle mittels ICP-MS analysiert.

Die Durchflussrate wurde auf 300 - 350 l/h eingestellt und regelmäßig gemessen und dokumentiert. Die Ergebnisse des Filterversuches sind sowohl tabellarisch (Tab. 5) als auch grafisch (Abb. 4) dargestellt.

Die gemessenen Urangehalte am Filterauslauf belegen, dass die eingesetzte Aktivkohle keinen akzeptablen Abtrenneffekt zeigt. Die Abbildung 4 zeigt, dass verschiedentlich sogar negative Wirkungseffekte auftraten, was vermutlich auch mit der besonderen Betriebsweise des Wasserwerkes D zusammenhängt.

Tab. 5: Urankonzentrationen am Ein- und Auslauf des Aktivkohle-Filters

Datum	Förderbrunnen	Durchfluss l/h	Uhrzeit Probenahme	Uran Einlauf $\mu\text{g/l}$	Uhrzeit Probenahme	Uran Auslauf $\mu\text{g/l}$
20.09.2002	2+3	300	10:00	18,8	10:00	3,64
20.09.2002	2+3	340	15:30	16,4	15:35	1,29
21.09.2002	2+3	335	9:25	16,8	9:30	3,59
22.09.2002	3+4	335	9:20	10,7	9:25	13,7
23.09.2002	2+3	335	9:30	14,9	9:35	5,37
24.09.2002	3+4	332	9:25	10,3	9:30	16,4
25.09.2002	1+3	353	9:25	11,9	9:30	7,64
26.09.2002	3+4	351	9:30	11,0	9:35	12,8
27.09.2002	2+4	352	9:30	18,3	9:35	14,9
28.09.2002	2+3	348	9:30	16,7	9:35	7,95
29.09.2002	3+4	348	9:20	12,4	9:25	16,5
30.09.2002	2+3	348	9:10	16,3	9:15	9,63
01.10.2002	2+4	382	9:33	18,9	9:45	19,6
02.10.2002	3+4	338	9:20	14,8	9:25	15,8
03.10.2002	2+3	294	9:40	16,5	9:45	8,37
04.10.2002	2+4	333	9:13	20,0	9:18	20,5

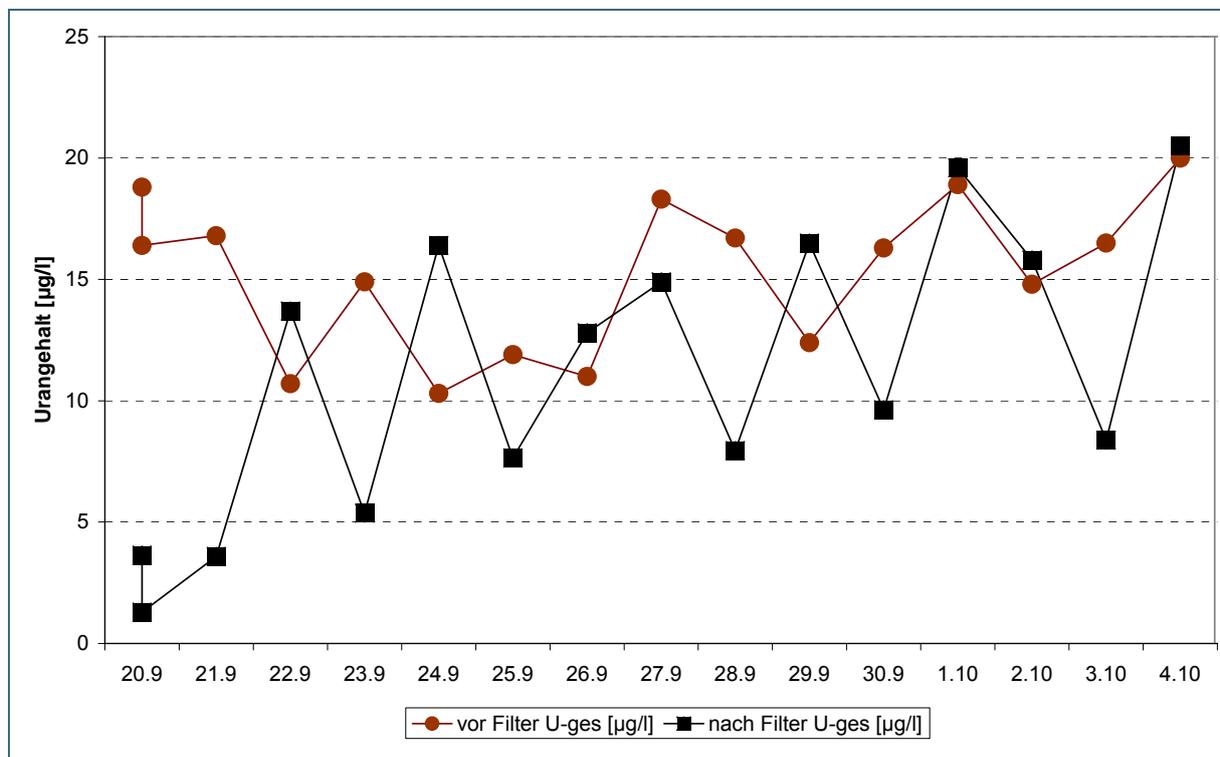


Abb. 4: Uran-Gesamt Gehalte am Ein- und Auslauf des Aktivkohlefilters

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurden im Wasserwerk C vom Ingenieurbüro Dr. Borho, München, weitergehende Versuche mit Aktivkohle durchgeführt. Hier wurde die von der Firma Norit empfohlene Aktivkohle "Row 0,8 Supra" verwendet. Zudem konnte bei dem huminstoffhaltigen Wasser C getestet werden, inwieweit mögliche organische Urankomplexe durch Aktivkohle adsorbiert werden. Dazu wurde ein kleintechnischer Langzeit-Säulenversuch durchgeführt. Bei konstantem Aktivkohlereaktionsvolumen wurden die Durchsätze variiert, um die Auswirkung unterschiedlicher Kontaktzeiten zu überprüfen. Die Durchflüsse wurden täglich kontrolliert und gegebenenfalls nachgeregelt. Die Urankonzentration im Zulauf der Säule (Volumen ca. 150 ml) betrug ca. 15 µg/l.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen ist nach Abbildung 5 festzuhalten, dass sich die Urankonzentrationen im Säulenablauf nicht oder nur geringfügig von den Säulenzulaufwerten unterscheiden. Es zeigt sich somit, dass Aktivkohle Uran bei den gewählten Kontaktzeiten nicht binden kann. Dies lässt den Schluss zu, dass Uran entweder nicht organisch komplexiert ist oder die potenziell vorhandenen organischen Urankomplexe nicht an der Aktivkohlenoberfläche adsorbiert werden können. Unabhängig davon kommt die Aktivkohle aufgrund fehlender Affinität zum zu entfernenden Uran für ein effizientes und kompaktes Verfahren zur Uranentfernung nicht in Frage.

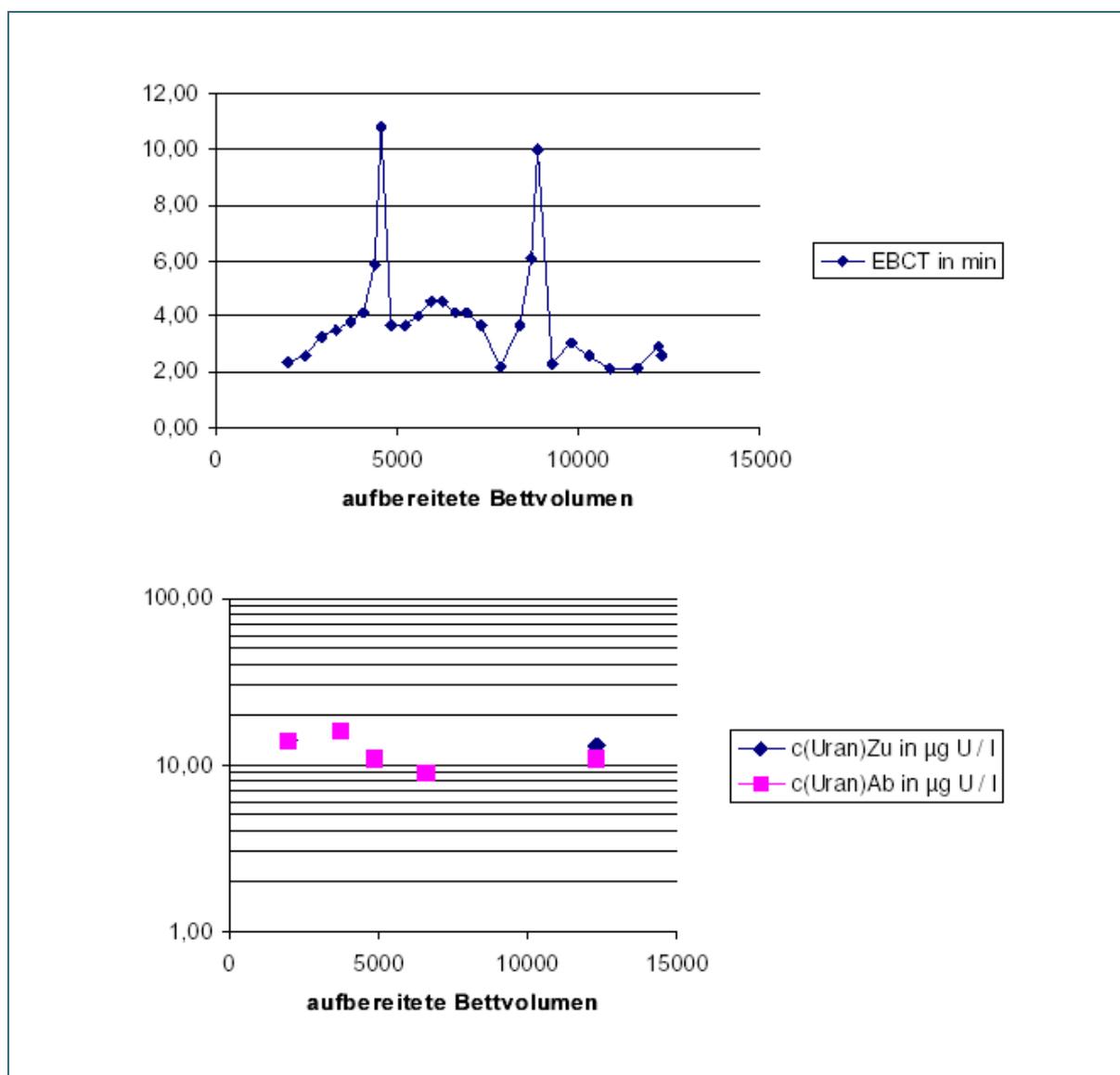


Abb. 5: Darstellung der Ergebnisse zur Adsorption von Uran an Aktivkohle (EBCT = Leerrohrverweilzeit)

#### 4.4 Entfernung von Uran durch Adsorption an Zeolithe

Zeolithe sind natürliche oder künstlich hergestellte kristalline, hydratisierte Alumosilikate mit Gerüststruktur [1]. Zeolithe haben vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, wie zum Beispiel als Ionenaustauscher zur Wasserenthärtung, als Molekularsieb sowie als Trockenmittel und werden großtechnisch zur Verwendung in Waschmitteln hergestellt. Aufgrund dessen wurde von einem Ingenieurbüro vorgeschlagen, im Anschluss an die Aufbereitungsversuche mit Aktivkohle den Testfilter (Abb. 3) im Wasserwerk D mit Zeolithen zu befüllen und zunächst auf eigene Kosten Vorversuche zum Adsorptionsverhalten von Radionukliden durchzuführen. In einem dreiwöchigen Versuch wurden Zu- und Ablauf des Filters mehrmals beprobt. Die Untersuchungen der Urankonzentrationen wurden im Labor des Landesamts für Wasserwirtschaft bestimmt, die Analyse der Radiumkonzentration wurde vom Ingenieurbüro veranlasst.

Die Ergebnisse der Voruntersuchungen zeigten, dass Uran nicht an Zeolithe bindet. Die Zu- und Ablaufwerte waren identisch. Dagegen erfolgte nach Angaben des Ingenieurbüros eine Bindung von Radium an Zeolithe, Aktivitätsmessungen sollen eine Radiumentfernung aus dem Wasser von 70 - 80 % ergeben haben.

Da das gewünschte Ergebnis einer Uranentfernung nicht erreicht wurde, sind die Vorversuche nach 3 Wochen beendet worden. Um umsetzbare Erkenntnisse über die Radiumentfernung mittels Zeolithe im Trinkwasserbereich zu gewinnen, wären weitere und auf dieses Problem ausgerichtete Untersuchungen notwendig, die aus Kostengründen jedoch nicht im Rahmen dieses Forschungsvorhabens durchgeführt werden konnten.

#### 4.5 Umkomplexierung durch Phosphatdosierung und Fällung des Phosphatkomplexes mit Eisen(III)-Salzen

Zur Überprüfung der partikulären Bindung von Uran durch Eisen(III)-Fällung nach erfolgter Umkomplexierung der Urancarbonato- zu Uranphosphatkomplexen wurden mit den Wässern A und C labortechnische Kurzzeitversuche durchgeführt, bei denen sowohl die Agenzienzugaben als auch die jeweiligen Reaktionszeiten zwischen den Agenzienzugaben variiert wurden. Die Versuchsansätze, die in den Tabellen 6 und 7 dargestellt sind, wurden so gewählt, dass möglichst optimale Reaktionsbedingungen für eine Uraneinbindung vorlagen. Beide Wasserproben A und C beinhalteten zum Untersuchungszeitpunkt eine Urankonzentration von ca. 15 µg/l.

Tab. 6: Versuchsansatz und Ergebnis der Umkomplexierung, Wasser A

c(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )-Zugabe mg/l t <sub>r</sub> = 25 min	c(Fe <sup>3+</sup> )-Zugabe mg/l t <sub>r</sub> = 30 min	pH-Wert Filtrat	Calcium Filtrat mg/l	Uran Filtrat µg/l
0	0	6,82	72	14
4,8	2,5	6,67	65	13
0,8	2,5	6,84	65	13
4,8	5	6,55	65	12
0,8	5	6,69	65	13

t<sub>r</sub>: Reaktionszeit

Tab. 7: Versuchsansatz und Ergebnis der Umkomplexierung, Wasser C

c(PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )-Zugabe mg/l t <sub>r</sub> = 30 min	c(Fe <sup>3+</sup> )-Zugabe mg/l t <sub>r</sub> = 30 min	pH-Wert Filtrat	Calcium Filtrat mg/l	Uran Filtrat µg/l
-	10	7,08	116	15
9,6	10	7,00	114	15
9,6	-	7,11	116	14

t<sub>r</sub>: Reaktionszeit

Die Ergebnisse belegen, dass Uran mit diesem Verfahren nicht bzw. nur sehr geringfügig aus dem Trinkwasser entfernt werden kann. Des Weiteren bestätigt sich auch hier, wie bereits unter 4.2 beschrieben, dass Eisen(III) kein geeignetes Uran-Bindungsagens für die Trinkwasseraufbereitung darstellt. Auch durch Zugabe hoher Eisenkonzentrationen bis zu 10 mg/l konnte keine Uranentfernung beobachtet werden. Auf weitergehende Untersuchungen wurde verzichtet, da aufgrund dieser Befunde nicht von einem verfahrenstechnischen Nutzen hinsichtlich einer Uranentfernung durch Fe-Fällung/Umkomplexierung ausgegangen werden kann.

#### 4.6 Uranentfernung durch Hydroxid-Fällung/Enthärtung

Zur Überprüfung der Einbindung von Uran in Calciumcarbonat und/oder Hydroxid-Fällprodukten wurden labortechnische Kurzzeitversuche durchgeführt. Hierbei wurden die Fällungs-pH-Werte systematisch variiert. Die Ergebnisse der Versuche zur Calciumcarbonatfällung mittels Natronlauge mit Wasser A sind in den Tabellen 8 und 9 dargestellt.

Tab. 8: Ausgangswasser: pH-Wert 6,82, Uran 14 µg/l, Calcium 72 mg/l

Reaktionszeit vor Filtration	NaOH-Zugabe mmol/l	pH-Wert Filtrat	Calcium Filtrat mg/l	Uran Filtrat µg/l
15 - 20 min	6	11,01	63	14,0
15 - 20 min	12	11,90	60	8,8
15 - 20 min	16	12,12	60	8,7
35 - 40 min	6	11,01	62	14,0
35 - 40 min	12	11,83	56	8,1
35 - 40 min	16	12,09	57	7,9

Tab.9: Ausgangswasser: pH-Wert 7,07, Uran 19 µg/l, Calcium 62 mg/l

Reaktionszeit vor Filtration	NaOH-Zugabe mmol/l	pH-Wert Filtrat	Calcium Filtrat mg/l	Uran Filtrat µg/l
48 Stunden	10	12,38	1,6	3,0
48 Stunden	15	12,61	0,8	4,5
48 Stunden	20	12,75	0,7	4,7
48 Stunden	40	12,96	1,3	11,0
48 Stunden	60	13,05	1,6	11,0

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass mittels Hydroxid-Fällung Urankonzentrationen von 3 µg/l im Filtrat möglich sind. Allerdings sind hierfür lange Reaktionszeiten und ein hoher pH-Wert erforderlich ist. Der optimale pH-Wert liegt im aufgezeigten Fall etwa zwischen pH 12,3 und 12,7. Bei den in Bayern vorrangig anzutreffenden mittelharten Grundwässern bedeutet die Einstellung eines derart ho-

hen pH-Wertes die Totalenthärtung des Wassers und den Verlust der Pufferkapazität. Demzufolge wären aus korrosionschemischer Sicht weitere verfahrenstechnische Maßnahmen nachzuschalten. Aus diesen Gründen kann eine Hydroxid-Fällung zur Uranentfernung für die Trinkwasseraufbereitung nicht empfohlen werden.

Wirtschaftliche Ausnahmen hiervon können sich lediglich bei Anlagen ergeben, deren primäres Ziel die Enthärtung des Wassers ist und deren Ausstattung ausreichende Reaktionszeiten für die Bildung gut abcheidbarer Uranhydroxid-Partikel garantieren kann. Ob diese Voraussetzungen für den Einzelfall gegeben sind, muss im Vorfeld geprüft werden.

## 4.7 Versuche zur Uranentfernung der Firma WISUTEC

### 4.7.1 Vorgehensweise und Materialauswahl

Die Firma WISUTEC GmbH ist eine Tochtergesellschaft der WISMUT GmbH, die seit 1991 mit der Sanierung der Hinterlassenschaften des ostdeutschen Uranerzbergbaus beauftragt ist. WISUTEC ist als Engineering- und Planungsunternehmen für alle Fragen der Wasserbehandlung und damit zusammenhängenden verfahrenstechnischen Lösungen im Rahmen der WISMUT-Sanierung verantwortlich. Die Firma erarbeitet kosteneffiziente technologische Lösungen zur Uranabtrennung aus Bergbau- und Grundwässern. Diese Kenntnisse und Erfahrungen bilden auch die Grundlage der Arbeiten für die Abtrennung von Uran, Radium, Arsen und anderen Schwermetallen aus Grund- und Trinkwasser. Daher wurde die Firma WISUTEC im Rahmen eines Forschungsvorhabens mit der „Erarbeitung einer technologischen Lösung zur Abtrennung von Uran im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung in ausgewählten Wasserwerken des Freistaates Bayern“ beauftragt. Als Ziel wurde vereinbart, dass Urankonzentrationen von kleiner 5 µg/l im Ablauf der Testsäulen dauerhaft eingehalten werden müssen. Zusätzlich wurden Möglichkeiten der Abtrennung von Arsen und Radium aus Trinkwasser diskutiert, da Uran oftmals mit diesen Elementen aufgrund hydrogeologischer Faktoren gemeinsam im Wasser vorkommt.

Im Vorfeld des Vorhabens wurden u. a. mit Trinkwasserproben aus dem Wasserwerk A Laborversuche mit Kleinkolonnen, die mit jeweils ca. 10 g Adsorbiermaterial gefüllt waren, durchgeführt. Hierdurch wurde die grundsätzliche Eignung der Adsorber für die Abtrennung von Uran im Konzentrationsbereich kleiner 20 µg/l geprüft. Aufgrund von Erfahrungen und Voruntersuchungen erschienen die von der Firma WISUTEC entwickelten und untersuchten reaktiven Adsorbiermaterialien für die Uranabtrennung besonders geeignet. Als Adsorber zur Uranentfernung wurden die Firmenprodukte „FerroSorp<sup>®</sup>“, „FerroSorp<sup>®</sup> plus“, „Hedulit<sup>®</sup>“ sowie „Fedulit<sup>®</sup>“ eingesetzt.

„FerroSorp<sup>®</sup>“ ist ein körniges Produkt auf der Basis von Eisenhydroxid. Durch die Anwendung eines speziellen Granulier- und Trocknungsverfahrens entstehen Körner mit hoher Formbeständigkeit, Abriebfestigkeit und Reaktivität unter langzeitaquatischen Bedingungen. Nach Aussage der Firma WISUTEC ist es zur Abtrennung von Kobalt, Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Zink und evtl. Uran aus Grund-, Oberflächen- und Sickerwasser geeignet. FerroSorp<sup>®</sup> wird von WISUTEC hauptsächlich zur Abtrennung von Arsenat, Phosphat (maximale Kapazität 10.000 mg/kg) und Radium (Kapazität bis ca. 50.000 Bq/kg) eingesetzt. Nach Firmenangaben zeigte es bereits in anderen Fällen auch für Uran eine signifikante Abtrennwirkung (maximale Kapazität bis 800 mg/kg) und wird aufgrund der relativ geringen Urankonzentration im Rohwasser als kostengünstige Alternative zum Hedulit<sup>®</sup> betrachtet.

„FerroSorp<sup>®</sup> plus“ ist wie FerroSorp<sup>®</sup> ein Eisenoxyhydratgranulat, das speziell für die Abtrennung von Arsenat, Phosphat und Radium geeignet ist. Es ist eine neue Produktspezifikation mit etwas feinerer Körnung, jedoch grundsätzlich gleicher chemischer Zusammensetzung wie FerroSorp<sup>®</sup>.

„Fedulit<sup>®</sup>“ ist ein Granulat, das zu 30 % aus Titanoxidhydrat und zu 70 % aus Eisenhydroxid sowie aus auswaschbaren Restanhaftungen von Natriumsulfat aus der Herstellung besteht. Es ist nach Firmenangaben ein Mittel zur Abtrennung von Uran, Radium, Arsen, Molybdän, Nickel und weiterer Metalle aus Grund-, Oberflächen- und Sickerwässern. Verfahren zur Regenerierung dieses Adsorptionsmaterials befinden sich gegenwärtig in der Entwicklung.

„Hedulit<sup>®</sup>“ ist ein Granulat, das zu über 98 % aus Titanoxidhydrat und einem Copolymer aus Vinylacetat und Ethylen besteht. Der Adsorber ist ein reaktives Mittel zur Abtrennung von Uran (auch als Uranylkarbonatkomplex), Radium, Arsen (Arsenat), Molybdän, Nickel und weiterer Metalle aus Grund-, Oberflächen- und Sickerwasser.

Die titanhaltigen Granulate Fedulit<sup>®</sup> und Hedulit<sup>®</sup> sind eine Neuentwicklung der Firma WISUTEC und sind daher nicht in der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung 2001 aufgeführt. Die Fa. WISUTEC hat mittlerweile Unterlagen zur Zulassung des Adsorbermaterials Fedulit<sup>®</sup> zur Uranabtrennung aus dem Trinkwasser beim Umweltbundesamt eingereicht.

Alle Adsorber haben sich nach Firmenangaben insbesondere bei der Aufbereitung von Grund- und Abwässern des ehemaligen Uranbergbaus als grundsätzlich geeignet erwiesen. Sie wurden im Zusammenhang mit der passiven Abtrennung von Uran aus Grundwässern an verschiedenen Standorten entwickelt und eingehend getestet. Sie zeigten eine sehr gute Abtrennwirkung für Uran, Arsen und Radium.

In kleintechnischen Versuchskolonnen mit einem Volumen von ca. 30 l (Abb. 6) wurden die vier reaktiven Adsorber „FerroSorp<sup>®</sup>“, „FerroSorp<sup>®</sup> plus“, „Hedulit<sup>®</sup>“ sowie „Fedulit<sup>®</sup>“ in je eine Säule eingefüllt und mit uranhaltigem Trinkwasser A beaufschlagt.



Abb. 6:  
Versuchsaufbau der  
kleintechnischen Ver-  
suchskolonnen im  
Wasserwerk A

#### 4.7.2 Untersuchungsergebnisse mit den Eisenhydroxid-Adsorbieren

Mit dem Filtermaterial „FerroSorp®“ konnte lediglich innerhalb der ersten Versuchstage die Urankonzentration im Trinkwasser von 17 µg/l im Zulauf auf 3 µg/l im Ablauf der Säule verringert werden (Abb. 7). Bereits nach wenigen Wochen Säulenlaufzeit stieg jedoch der Ablaufwert von Uran auf über 15 µg/l an. Die Neufüllung der Kolonne mit „FerroSorp® plus“ erbrachte die gleichen unbefriedigenden Ergebnisse. Innerhalb von nur wenigen Wochen stieg der Ablaufwert für Uran wieder auf 15 µg/l an. Eine dauerhafte Verminderung der Urankonzentration auf kleiner 5 µg/l im Abfluss der Kolonne konnte nicht erreicht werden. Beide Produkte zeigten im kleintechnischen Versuch keine anhaltende Abtrennwirkung auf Uran. Aufgrund dieses Befundes wurden die beiden Eisenhydroxid-Adsorber „FerroSorp®“ und „FerroSorp® plus“ als ungeeignet für die Abtrennung von Uran im Konzentrationsbereich kleiner 20 µg/l eingeschätzt.

Diese Ergebnisse decken sich mit praktischen Erfahrungen. Bei einer Trinkwasseraufbereitungsanlage in Bayern, bei der zur Arsenreduzierung granuliertes Eisenhydroxid (GEH) eingesetzt wird und das Rohwasser neben erhöhten Arsengehalten auch Urankonzentrationen von etwa 7 µg/l aufweist, findet kein Uranrückhalt im Filterbett statt.

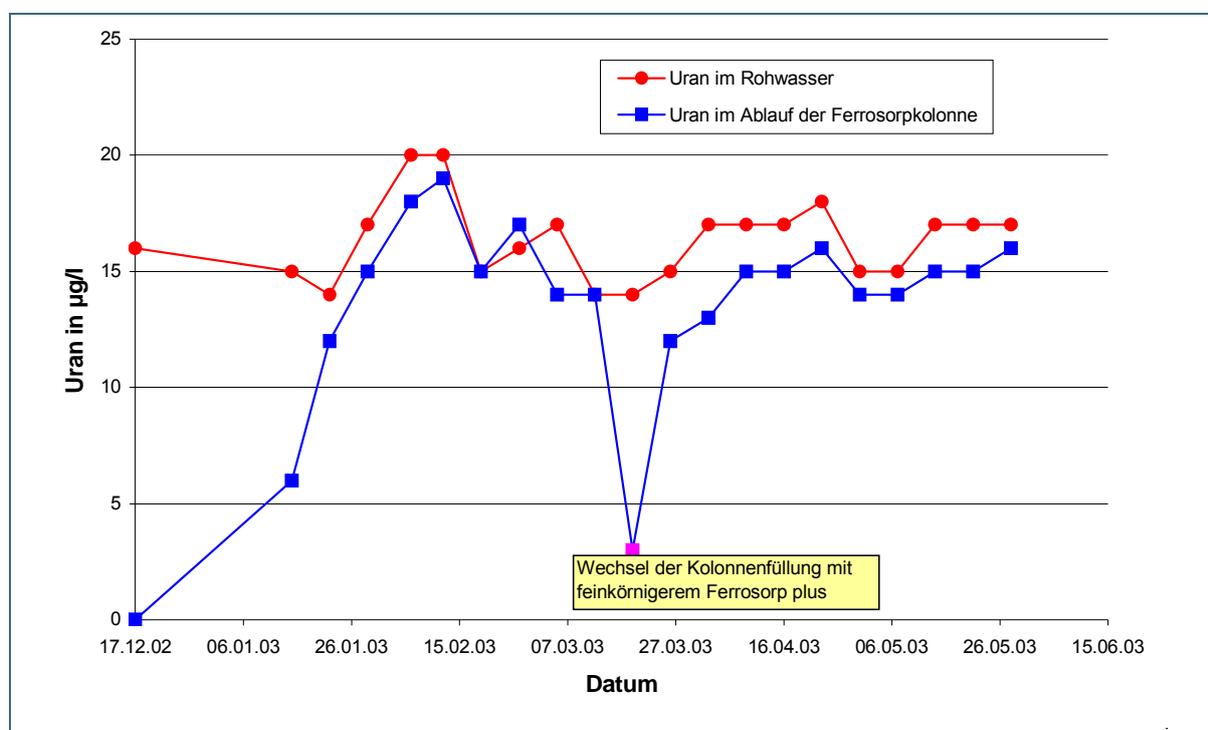


Abb. 7: Uranabtrennung im Zu- und Ablauf der FerroSorp®-Kolonne als Funktion der Zeit

#### 4.7.3 Untersuchungsergebnisse mit dem Adsorber „Fedulit®“

„Fedulit®“ ist eine Neuentwicklung der Firma WISUTEC und besteht aus einer Kombination von Titanhydrat und Eisenoxidhydrat. Zu beachten ist, dass Fedulit® aufgrund des Eisenhydroxids als Trägermaterial annähernd die doppelte Schüttdichte von Hedulit® besitzt. Wie die in Abbildung 8 dargestellten Untersuchungsergebnisse zeigen, kann mit Fedulit® Uran aus dem Trinkwasser entfernt werden. Nach einer 12-wöchigen Versuchszeit, was ca. 2.850 Bettvolumen (BV) entspricht, lag die Urankonzentration im Ablauf der Kolonne ständig unter 1 µg/l. Dabei wurden 85,5 m<sup>3</sup> Trinkwasser behandelt. Der Durchsatz betrug 2 BV/h, die abgetrennte Uranmenge 52,2 mg/kg Adsorbermaterial.

Nach Ende des Forschungsvorhabens wurde der Versuch von der Fa. WISUTEC weitergeführt. Nach deren Angaben wurde nach ca. 13.000 BV im Ablauf der Säule eine Urankonzentration von 6 µg/l gemessen.

Aufgrund der erforderlichen Kontaktzeiten und aufgrund der mittlerweile vorliegenden positiven Versuchsergebnisse mit Anionenaustausch wurden jedoch weitere Untersuchungen zur Optimierung des Verfahrens zurückgestellt.

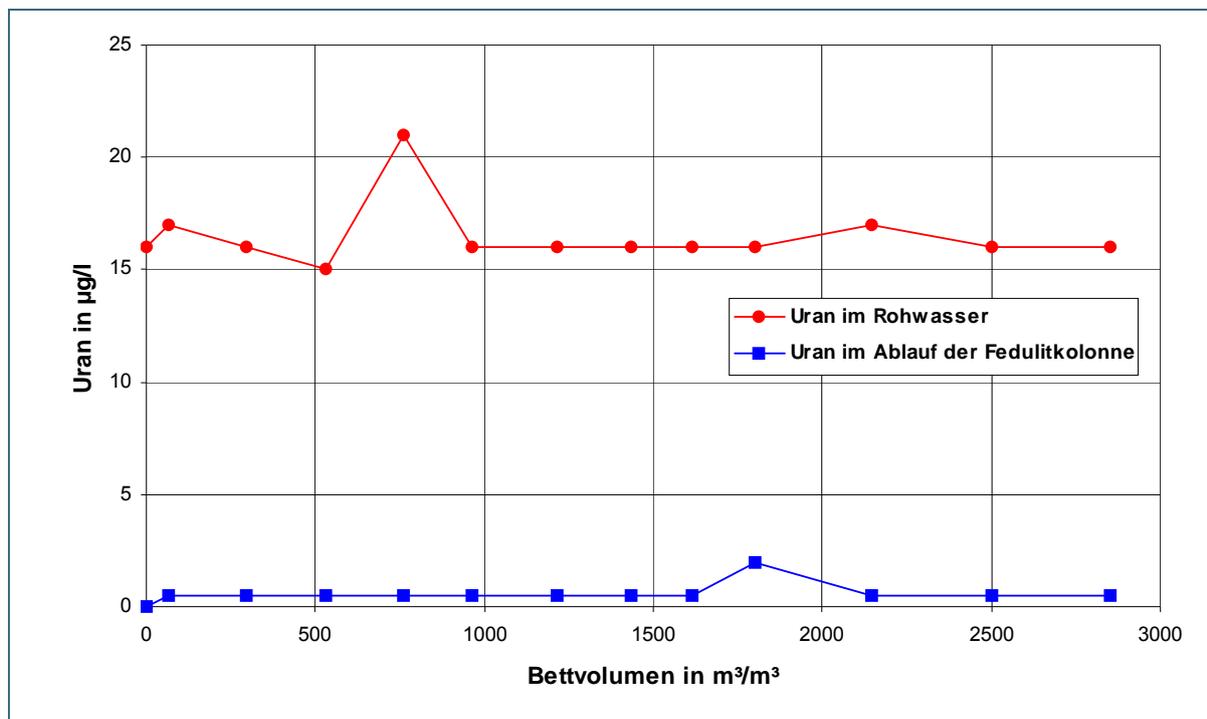


Abb. 8: Urankonzentration im Zu- und Ablauf der Kolonne mit Fedulit®, als Funktion der durchgesetzten Bettvolumina

#### 4.7.4 Untersuchungsergebnisse mit dem Adsorber „Hedulit®“

Die mit „Hedulit®“ befüllte Säule lief über einen Zeitraum von 8 Monaten ohne technische Störungen. Die Ergebnisse des Versuchs mit Hedulit® zeigt die Abbildung 9. In den ersten beiden Monaten (ca. 3.000 BV) lagen die Ablaufkonzentrationen von Uran bei 2 bis 4 µg/l und damit unter dem vereinbarten Zielwert von 5 µg/l. Die theoretische Kontaktzeit betrug ca. 30 Minuten. Nach einer Betriebszeit von ca. 5 Monaten (ca. 6.000 BV) erhöhte sich die Urankonzentration im Auslauf der Kolonne auf etwa 7 µg/l.

Durch Nachfüllen des Adsorbers erniedrigte sich die Urankonzentration wieder auf 2 µg/l. Die Kontaktzeit wurde dabei auf 45 Minuten angehoben. Innerhalb der folgenden zwei Wochen wurde wieder ein Ablaufwert von 5 µg/l erreicht, der noch 11 Wochen lang konstant geblieben ist. Der Versuch wurde nach ca. 10.000 Bettvolumen beendet. Die abgetrennte Uranmenge betrug etwa 2.482 mg, was einer mittleren spezifischen Urankonzentration auf dem Sorbens von ca. 201 mg/kg entspricht. Aufgrund der Verlaufskurve der Uranadsorption bis 6.000 BV stellt auch die Verlängerung der Kontaktzeit keine zuverlässige Garantie für eine zeitlich zufriedenstellende Unterschreitung des 5 µg/l-Zielwertes dar.

Zusätzlich zur Bestimmung der Urankonzentration wurde eine Radionuklidanalyse durchgeführt, um Rückschlüsse und weiterführende Informationen zur radiochemischen Situation des Wassers zu gewinnen. Die Radionuklidzusammensetzung war bis auf die Radiumgehalte unauffällig. Die im Rohwasser gemessenen Radiumgehalte lagen für Ra-226 bei ca. 50 mBq/l und für Ra-228 bei ca. 80 mBq/l. Die Arsenkonzentration lag im Rohwasser bei 5 µg/l. Als weiteres Ergebnis ist dabei festzuhalten, dass mit Hedulit® optimale Abtrennergebnisse für Arsen und für Radium erreicht wurden. Die Arsenabtrennung erfolgte durchgängig auf Werte < 1 µg/l. Die Ra-226-Konzentration lag im aufbereiteten Wasser < 5 mBq/l, die Ra-228-Konzentration < 15 mBq/l.

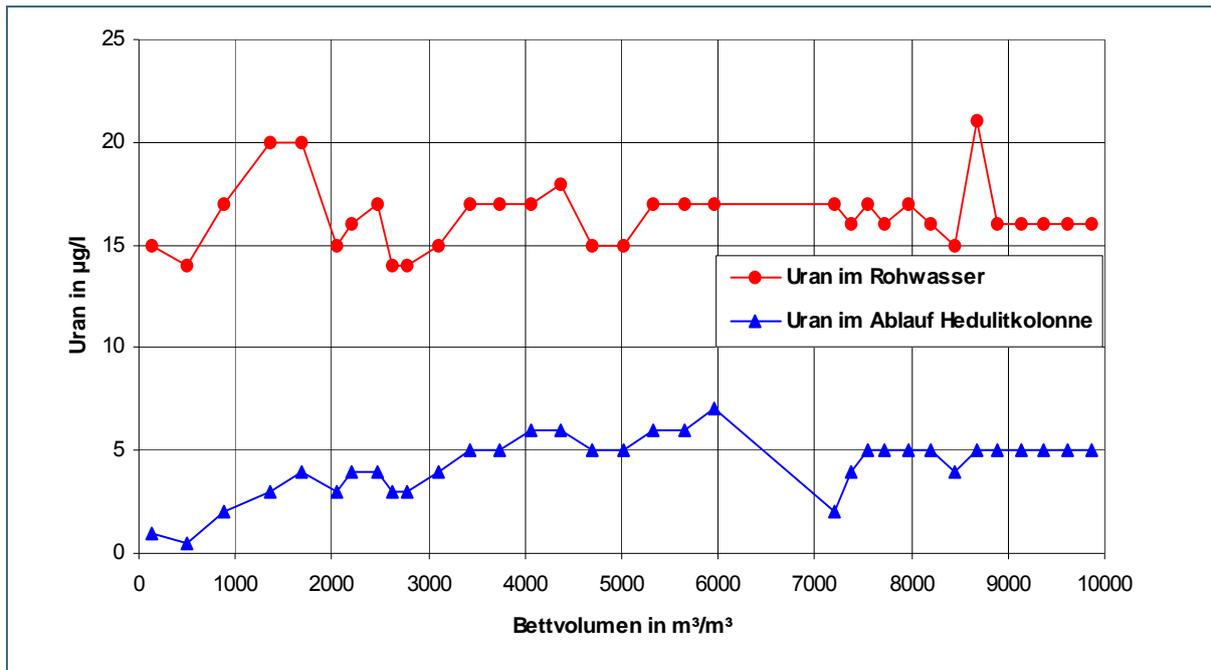


Abb. 9: Urankonzentration im Zu- und Ablauf der Kolonne mit Hedulit®, als Funktion der durchgesetzten Bettvolumina

Für eine sichere Abtrennung von Uran auf Werte unter 10 µg/l ist nach diesen Ergebnissen und nach Angaben der Firma WISUTEC auch aufgrund eigener labortechnischer Untersuchungen eine Kontaktzeit mit diesem Filtermaterial von mindestens 30, besser noch 60 Minuten notwendig.

Die in Bayern eingesetzten Enteisungsanlagen werden in der Regel mit einer Filtergeschwindigkeit von ca. 15 m/h und einer Filtermaterialhöhe von ca. 2 m betrieben. Dies entspricht einer theoretischen Kontaktzeit von ca. 8 Minuten. Damit können die in Bayern oft vorhandenen Filteranlagen nicht durch einen bloßen Austausch des Filtermaterials zur Abtrennung von Uran modifiziert werden. Nach den bislang vorliegenden Ergebnissen sind die notwendigen Dimensionen der Filterkessel für dieses Verfahren eher problematisch. Dort, wo ausreichende Filterkapazitäten vorhanden sind und neben Uran auch Arsen zu entfernen ist, sollte dieses Verfahren jedoch in die Prüfung einbezogen werden.

Die gesamte kleintechnische Anlage lief über die Versuchszeit von acht Monaten ohne technische Störungen. Alle eingesetzten Materialien sind hydraulisch stabil und zeigen keine Veränderungen der hydraulischen Leitfähigkeit über die Versuchsdauer. Als technisches Problem erwies sich die Gasblasenbildung in den Kolonnen durch die Entspannung des unter Netzdruck stehenden Wassers. Hier wurden sehr wahrscheinlich reaktive Oberflächen durch Luftblasen blockiert und das Reaktions- bzw. Kontaktvolumen verringert. Durch den Wechsel zu einer Entnahmestelle aus dem Saugbehälter konnte eine deutliche Verringerung der Entgasung in den Kolonnen erreicht werden.

Aufgrund der erforderlichen Kontaktzeiten und der mittlerweile vorliegenden positiven Versuchsergebnisse mit Anionenaustausch wurden weitere Untersuchungen zur Optimierung des Verfahrens zurückgestellt.

## **4.8 Ionenaustausch**

### **4.8.1 Vorgehensweise**

Mit den Ergebnissen der durchgeführten Vorversuche (4.2 bis 4.7) wurde dargestellt, dass mit herkömmlichen Aufbereitungsverfahren Uran nicht oder nur unter großem Aufwand dauerhaft auf Konzentrationen unter 5 µg/l aus dem Trinkwasser entfernt werden kann. Daher wurde in Vorversuchen der Einsatz von Ionenaustauschern getestet. Literaturangaben zufolge steht mit dem Ionenaustausch bereits ein auf prinzipielle Eignung erfolgreich getestetes Aufbereitungsverfahren zur Verfügung, mit dem negativ geladene Uranylcarbonatkomplexe direkt abgetrennt werden können. In den genannten Untersuchungen wurden stark basische Ionenaustauscherharze zur Aufbereitung von Grundwasser eingesetzt. Nachdem in Deutschland auf der Grundlage der Resolution des Europarates AP (97)1 für den Lebensmittelbereich zugelassene Harze zur Verfügung stehen, wurden zur Beurteilung des Leistungsvermögens des Ionenaustausches hinsichtlich der Bindung von Uran Langzeit-Säulenversuche mit ausgewählten Austauscherharzen der Fa. Bayer AG im kleintechnischen Maßstab durchgeführt. Zum einen kam das stark basische Anionenaustauscherharz „Lewatit S 6368“ zum Einsatz, zum anderen wurde ergänzend und parallel die Trennleistung des schwermetallspezifischen Kationenaustauscherharzes auf Chelatbasis „Lewatit PT 207“ mit dem vorrangigen Ziel getestet, Uran aus dem Trinkwasser auf Werte unter 5 µg/l zu entfernen sowie weitere Informationen hinsichtlich des Chemismus der im Grundwasser vorliegenden Uranspezies zu erhalten. Die in nachfolgenden Vorversuchen verwendeten Austauscherharze wurden von der Fa. Bayer AG kostenlos zur Verfügung gestellt. Diese Materialien werden nach einer Umstrukturierung im Konzern nun von der Fa. Lanxess AG vertrieben.

### **4.8.2 Produktinformation der eingesetzten Austauscherharze**

#### **4.8.2.1 Stark basisches Anionenaustauscherharz Lewatit S 6368 der Firma Bayer AG**

Nach Angaben der Herstellerfirma [7] gehört das Austauscherharz Lewatit S 6368 zur Gruppe der starkbasischen, makroporösen Anionenaustauscher auf Basis vernetzten Polystyrols mit quartären Aminen als funktionelle Gruppen (Styren-Divinylbenzen-Copolymer mit Trialkylammonium-Gruppen) und ist gekennzeichnet durch Kugeln mit gleichem Durchmesser. Das vernetzte Polystyrol-Harz ist chemisch und mechanisch sehr stabil und osmotisch stark belastbar. Die günstige Kinetik führt zu einer deutlich besseren Kapazitätsausnutzung als bei vergleichbaren Ionenaustauschern mit heterodisperser Kornverteilung. Das Austauschermaterial entspricht laut Herstellererklärung der Europarat-Resolution AP (97) 1 zum Einsatz von Ionenaustauschern im Lebensmittelbereich. Einige wesentliche Daten über diesen Ionenaustauscher sind nachfolgender Tabelle 10 zu entnehmen (Auszug aus der Produktinformation der Firma Bayer AG).

Tab. 10: Auszug aus der Produktinformation der Firma Bayer AG [7]

Name	Lewatit S 6368	
Lieferform	Sulfat	
Funktionelle Gruppe	Quartäres Amin, Typ I	
Matrix	Vernetztes Polystyrol	
Mittlerer Korndurchmesser (mm)	0,61 ( $\pm$ 0,06)	
Schüttdichte (kg/m <sup>3</sup> )	680 ( $\pm$ 5 %)	
Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	Ca. 1100	
Wassergehalt (%)	58 – 68	
Beständigkeit im pH-Bereich	0 – 14	
Betriebstemperatur (max. °C)	70 (OH)	85 (Cl)
pH-Arbeitsbereich	0 - 12	
Bettausdehnung %, Cl-Form (20 °C, je m/h)	18	
Waschwasserbedarf (Einfahrempfehlung in Bettvolumen)	20	
Lineare Geschwindigkeit Auswaschen (ca. m/h)	5	
Regeneriermittel	NaOH	NaCl

#### 4.8.2.2 Schwermetallspezifisches Kationenaustauscherharz Lewatit TP 207 auf Chelatbasis der Firma Bayer AG

Nach Firmenangaben [8] ist Lewatit PT 207 ein schwach saurer, makroporöser Kationenaustauscher mit Chelat bildenden Iminodiessigsäure-Gruppen zur selektiven Bindung von Schwermetall-Kationen aus schwach sauren bis schwach basischen Lösungen. Die Bindung der Schwermetallionen aus neutralen Wässern verläuft entsprechend der nachstehend aufgeführten Selektivitätsreihe:

Kupfer > Vanadium (VO) > Uran (UO<sub>2</sub>) > Blei > Nickel > Zink > Kobalt > Cadmium > Eisen (II) > Beryllium > Mangan > Calcium > Magnesium > Strontium > Barium > Natrium.

Aus der Literatur [9] ist bekannt, dass der Chelat-Kationenaustauscher calciumsensitiv ist. Das bedeutet, dass die Bindungsfähigkeit für Schwermetalle mit zunehmender Calciumkonzentration in der Wassermatrix abnimmt. Lewatit TP 207 ist kugelförmig, hat eine Standard-Korngrößenverteilung und eine gute chemische sowie mechanische Stabilität. Nach jeder Regeneration wird es durch Alkalilauge partiell in eine Salzform gebracht. Einige wesentliche Daten über diesen Ionenaustauscher sind nachfolgender Tabelle 11 zu entnehmen (Auszug aus der Produktinformation der Firma Bayer AG).

Tab. 11: Auszug aus der Produktinformation der Firma Bayer AG [8]

Name	Lewatit TP 207
Lieferform	Natrium
Funktionelle Gruppe	Iminodiessigsäure
Matrix	Vernetztes Polystyrol
Korngrößenbereich (mm)	0,4 – 1,25
Schüttdichte (kg/m <sup>3</sup> )	755 ( $\pm$ 5 %)
Dichte (kg/m <sup>3</sup> )	1170
Wassergehalt (%)	53 – 58
Beständigkeit im pH-Bereich	0 – 14
Betriebstemperatur (max. °C)	80
pH-Arbeitsbereich	1,5 – 9
Bettausdehnung % (20 °C, je m/h)	4
Waschwasserbedarf (Einfahrempfehlung in Bettvolumen)	5
Lineare Geschwindigkeit Auswaschen (ca. m/h)	5
Regeneriermittel	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub>

### 4.8.3 Vorbehandlung des fabrikneuen Ionenaustauscherharzes

Nach Firmenangaben [7], [8] sind die fabrikneuen Austauschermaterialien vor einem Einsatz gründlich mit Wasser zu spülen. Dazu wurde jedes Austauscherharz (150 ml Reaktionsvolumen, entspricht 1 Bettvolumen BV) in eine Austauschersäule gefüllt und mit uranhaltigem Trinkwasser beaufschlagt. Beide Materialien wurden vor der Verwendung mit dem gleichen Trinkwasser gespült. Die Herstellerfirma empfiehlt für die Vorbehandlung des Harzes einen Wasserbedarf von ca. 20 BV. Die Spülung ist notwendig, da originalverpacktes frisches Austauscherharz in Folge der Konditionierung bzw. Sicherstellung der Lagerfähigkeit Zusatzstoffe wie z. B. Säuren enthält, die im Trinkwasser unerwünscht sind und daher entfernt werden müssen. Während der Spülung wurden systematische Untersuchungen zur Entfernung von Säure, Chlorid und Sulfat durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 10 dargestellt.

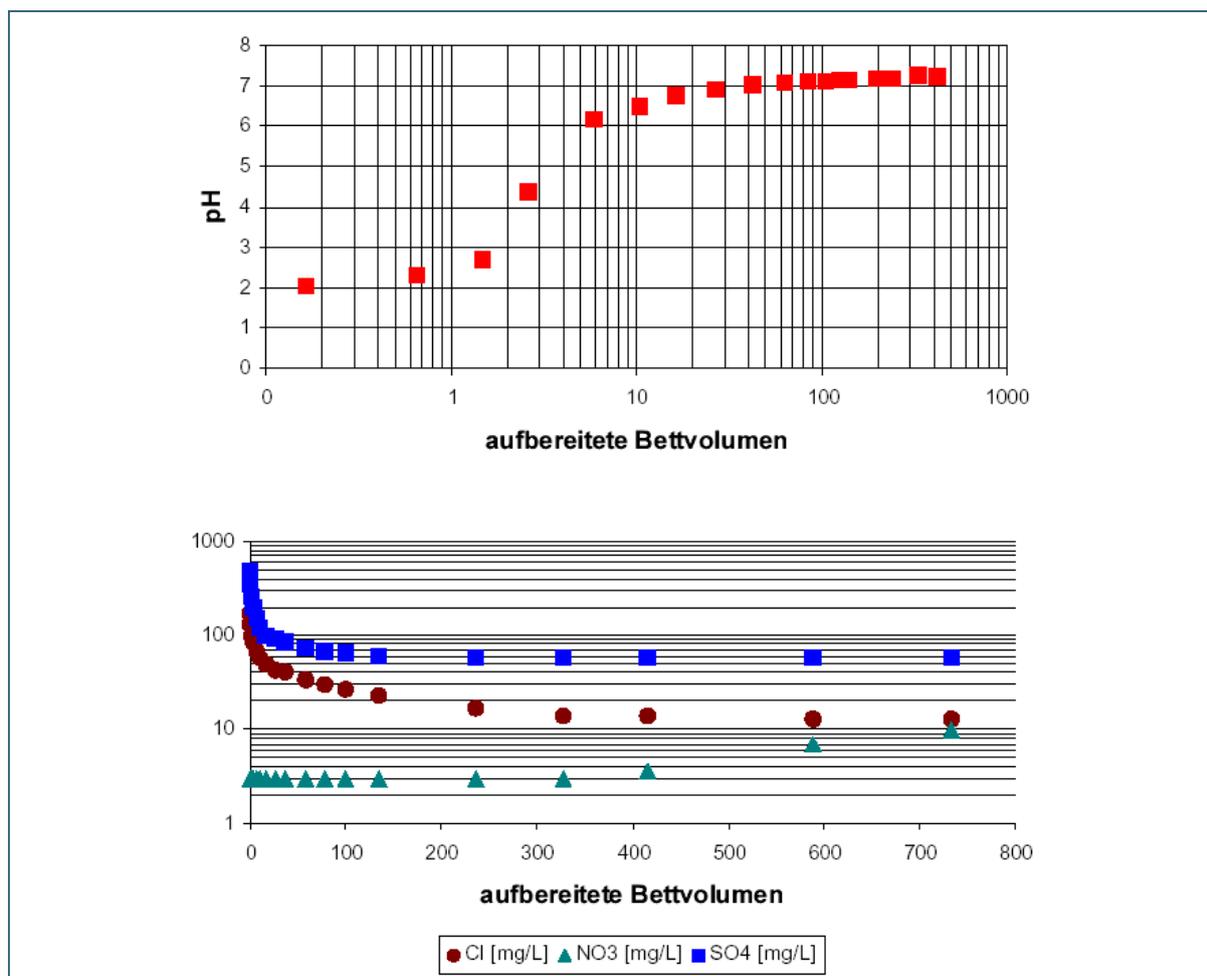


Abb. 10: Einfahren von fabrikneuem Austauschermaterial zur Uran-Adsorption

Die Ergebnisse der Spülung zeigen, dass das Austauschermaterial vor dem Einsatz zur Uranentfernung gründlich mit Wasser gespült werden muss. Durch die Spülung werden insbesondere Säure, Chlorid und Sulfat entfernt. Wie aus Abbildung 10 zu erkennen ist, wurde solange gespült, bis ausreichend konstante pH-Verhältnisse erreicht wurden. Aufgrund der Untersuchungsergebnisse sollte aus Sicherheitsgründen eine Wassermenge von etwa 200 BV zum Waschen des Harzes verwendet werden.

#### 4.8.4 Vorversuch mit dem Kationenaustauscherharz Lewatit TP 207

Das von Säuren befreite Kationenaustauscherharz wurde im ersten kleintechnischen Versuchsansatz mit Trinkwasser A und im zweiten Ansatz mit huminstoffhaltigem Wasser C beaufschlagt. In beiden Fällen wurden die Urankonzentrationen im Ablauf der Säulen gemessen. Die Ergebnisse unter Verwendung des Trinkwassers C sind in der Abbildung 11 zusammengefasst. Die Ergebnisse der beiden Versuchsansätze waren vergleichbar. Der verwendete Kationenaustauscher ist kein effizienter Adsorber für ein betriebssicheres Verfahren zur Uranentfernung, da die Entfernungsraten in beiden Fällen unzureichend sind. Die Urankonzentrationen im Ablauf entsprechen nahezu den Werten im Zulauf der Säule. Ablaufwerte kleiner 5 µg/l sind nicht erreichbar.

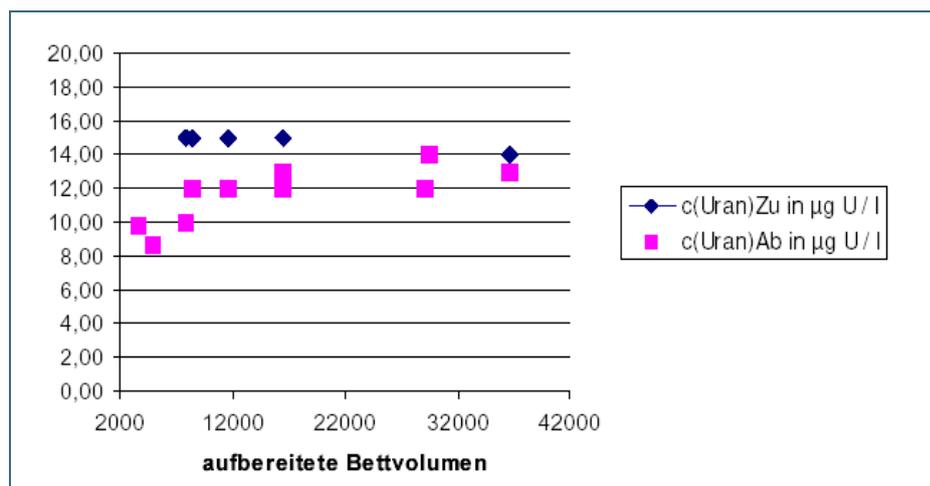


Abb. 11:  
Uran-Adsorption durch  
Kationenaustausch  
(Zu = Zulauf, Ab= Ablauf)

#### 4.8.5 Vorversuch mit dem Anionenaustauscher Lewatit S 6368

In einem weiteren kleintechnischen Versuchsansatz wurde das stark basische Anionenaustauscherharz in Säulen gefüllt und ebenfalls von den Trinkwässern A und C durchströmt. Die Ergebnisse für das Trinkwasser C sind in Abbildung 12 dargestellt.

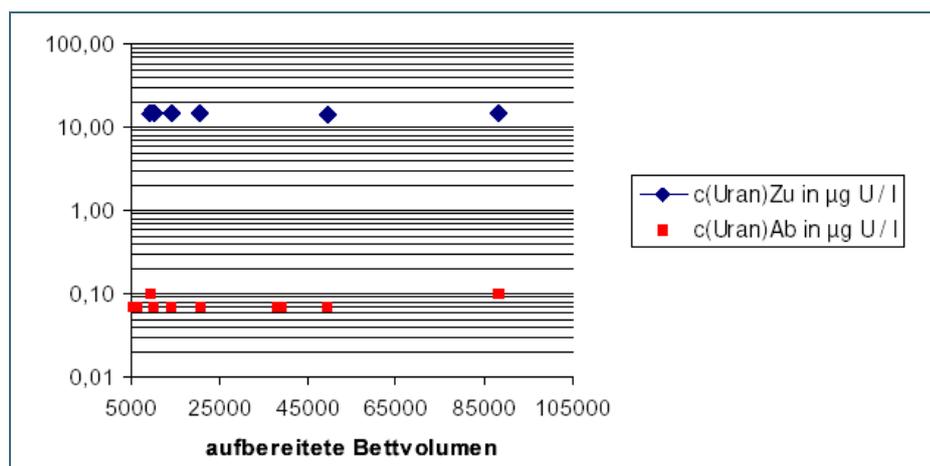


Abb. 12:  
Uran-Adsorption durch  
Anionenaustausch  
(Zu = Zulauf, Ab = Ablauf)

Auch hier waren die Ergebnisse für beide getesteten Trinkwässer vergleichbar. Im Gegensatz zum Kationenaustauscher wurden beim getesteten Anionenaustauscher jedoch sehr gute Entfernungsraten erzielt. In beiden Anwendungsfällen konnten für Uran Ablaufwerte von deutlich unterhalb 1 µg/l auch bei sehr kurzen Kontaktzeiten von kleiner einer Minute eingehalten werden. Neben der festgestellten sehr guten und selektiven Uranbindung steht eine hohe Adsorptionskapazität zur Verfü-

gung, die lange Standzeiten verspricht. In den Anwendungsfällen dieser Untersuchungen ist davon auszugehen, dass deutlich mehr als 100.000 BV Trinkwasser aufbereitet werden können, bevor das Material ausgetauscht werden muss. Nach etwa 90.000 BV wurde immer noch eine Urankonzentration von 0,10 µg/l gemessen. Wie aus den Daten in Tabelle 12 hervorgeht, erfolgt die Uranadsorption hierbei sehr spezifisch.

Tab. 12: Wirkung des Anionenaustauschers auf die Zusammensetzung der wichtigsten Anionen der uranhaltigen Trinkwässer A und C

Parameter	Einheit	Wasser A		Wasser C	
		Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
Chlorid	mg/l	3,0	2,6	7,9	8,0
Sulfat	mg/l	34	33	17	17
Nitrat	mg/l	0,8	0,7	4,9	4,7
Orthophosphat	mg/l	0,021	0,021	0,028	0,025
Ks 4,3	mmol/l	3,85	3,92	8,13	8,17
Uran	µg/l	14	< 0,1	12	0,1
TOC	mg/l	< 1	n. b	1,5	1,3

n. b. nicht bestimmt

Neben der Entfernung von Uran finden sich keine signifikanten Änderungen der anionischen Hauptinhaltsstoffe der untersuchten Trinkwässer. Das aufzubereitende Wasser wird diesen Ergebnissen zufolge in seiner natürlichen Grundzusammensetzung durch die Anwendung des gewählten Anionenaustauschers nicht wesentlich verändert. Aufgrund der sehr guten Wirkung des Austauschers ist das alleinige Vorliegen von negativ geladenen Urankomplexen anzunehmen.

Im Versuchszeitraum konnten Arsenat(V)-Anionen und Radium mittels Anionenaustauscher nicht zurückgehalten werden. Eine gemeinsame Entfernung von Arsen und Uran mittels des stark basischen Anionenaustauscherharzes ist demzufolge nicht erreichbar.

## 5 Versuche zum Einsatz des stark basischen Anionenaustauschers Lewatit S 6368

### 5.1 Grundsätzliche Anmerkungen

Die Versuche zum Ionenaustausch wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens vom Ing.-Büro Dr. Borho, München, in kleintechnischen Versuchen in der Zeit vom Juli 2004 bis November 2004 und in halbertechnischen Versuchen in der Zeit vom Februar 2005 bis September 2005 in verschiedenen bayerischen Wasserwerken durchgeführt.

Das stark basische Anionenaustauschermaterial Lewatit S 6368 der Fa. Lanxess AG hat in den vergleichenden Untersuchungen gezeigt, dass es eine hohe Affinität zu den in bayerischen Trinkwässern vorkommenden Urankomplexen hat und daher zu deren Entfernung eingesetzt werden kann (4.8.5). Damit jedoch eine sichere verfahrenstechnische Auslegung und eine optimale Anwendung insbesondere durch Minimierung von Investitions-, Betriebs- und Entsorgungskosten erreicht werden kann, waren noch weitergehende produktspezifische Eigenschaften im Praxisbetrieb zu ermitteln. Wichtig war in diesem Zusammenhang, Kenntnisse über die Kinetik der Adsorption bei unterschiedlichem Beladungsgrad zu erhalten.

### 5.2 Kinetisches Adsorptionsverhalten des stark basischen Anionenaustauschers

#### 5.2.1 Vorgehensweise

Zur korrekten Auslegung eines Adsorbers ist die Kenntnis des kinetischen Verhaltens von großer Wichtigkeit. Alle nachfolgenden Untersuchungen wurden mit dem stark basischen Anionenaustauschermaterial Lewatit S 6368 der Firma Bayer AG durchgeführt, welches heute von der Fa. Lanxess AG vertrieben wird. Das Reaktionsvolumen der eingesetzten Säule betrug jeweils 150 ml, das damit einem Bettvolumen (BV) entspricht. Die Säulen wurden von oben nach unten mit Wasser B aus dem Reinwasserbehälter des Wasserwerkes durchströmt. Die Durchsätze wurden täglich gemessen, dokumentiert und je nach Bedarf durch Änderung des hydraulischen Vordruckes angepasst. Die Urankonzentration im Zulauf der Säulen lag zwischen 24 und 29 µg/l.

Insgesamt wurden vier verschiedene Kinetikaufnahmen durchgeführt:

1. Mit frischem bzw. gering beladenem Austauschermaterial (Laufzeit < 15.000 BV), s. 5.2.2
2. Mit teilbeladenem Material (Laufzeit ≥ 150.000 BV), s. 5.2.3
3. Mit teilbeladenem Material (Laufzeit > 130.000 BV) nach Zerstörung der Zonierung durch Mischen des beladenen Materials, Simulation einer Wirbelstrom-Spülung des Materials, s. 5.2.4
4. Nach Regeneration und Einfahren eines beladenen Materials, s. 5.2.5

Zur Bestimmung der Kinetiken wurden die Durchsätze schrittweise verändert und somit unterschiedliche Kontaktzeiten realisiert. Bevor die entsprechenden Proben gezogen wurden, wurde jeweils die Einstellung stationärer Reaktionsbedingungen abgewartet. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen 13 bis 17 dargestellt.

### 5.2.2 Kinetikaufnahmen mit neuem Material

Neues Material aus der Originalverpackung wurde nach der Vorbehandlung gemäß 4.8.3 bis zum Erreichen konstanter Verhältnisse (z. B. pH-Wert, Leitfähigkeit) mit uranhaltigem Wasser B aus dem Reinbehälter des Wasserwerks gespült, um Säuren und sonstige bei der Herstellung des Harzes entstehende Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wurde die Säule mit ca. 14.000 BV des Wassers B beaufschlagt. Dabei wurden Durchsätze verändert und somit unterschiedliche Kontaktzeiten hergestellt. Die Ergebnisse der Kinetikaufnahme sind in Abbildung 13 dargestellt.

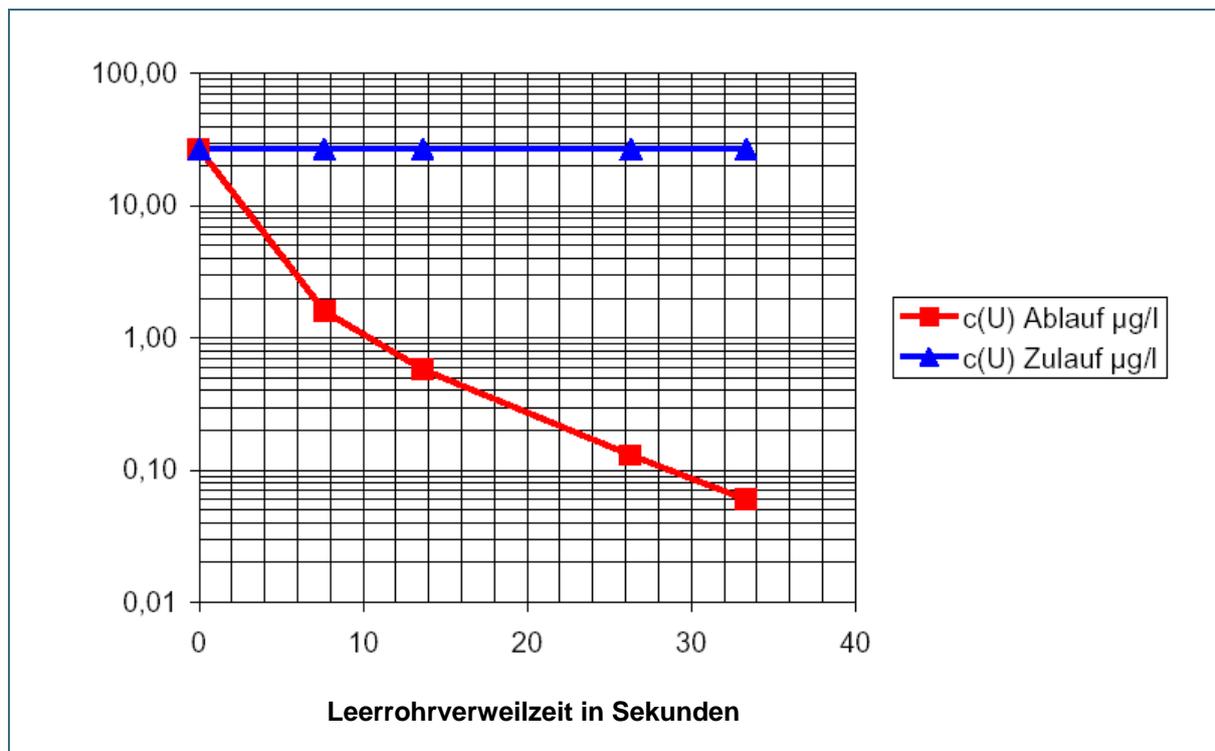


Abb. 13: Uran-Adsorption durch Anionenaustausch mit dem stark basischen Austauscher Lewatit S 6368 in Chloridform

Die Ergebnisse der Kinetikaufnahmen in Abbildung 13 zeigen, dass die Uranadsorption schnell und quantitativ verläuft. Nach einer Kontaktzeit von ca. 34 Sekunden wurde die Urankonzentration im Zulauf von 27 µg/l auf unter 0,1 µg/l im Ablauf vermindert.

### 5.2.3 Kinetikaufnahmen mit teilbeladenem Material

In diesem Versuchsansatz wurden Kinetikaufnahmen mit einem teilbeladenen Anionenaustauschermaterial Lewatit S 6368 durchgeführt. Die Teilbeladung des Harzes mit Uran erfolgte durch einen 4-wöchigen Dauerbetrieb mit uranhaltigem Wasser B aus dem Reinwasserbehälter. Insgesamt wurden ca. 160.000 BV durchgesetzt. Das Ergebnis ist in Abbildung 14 dargestellt.

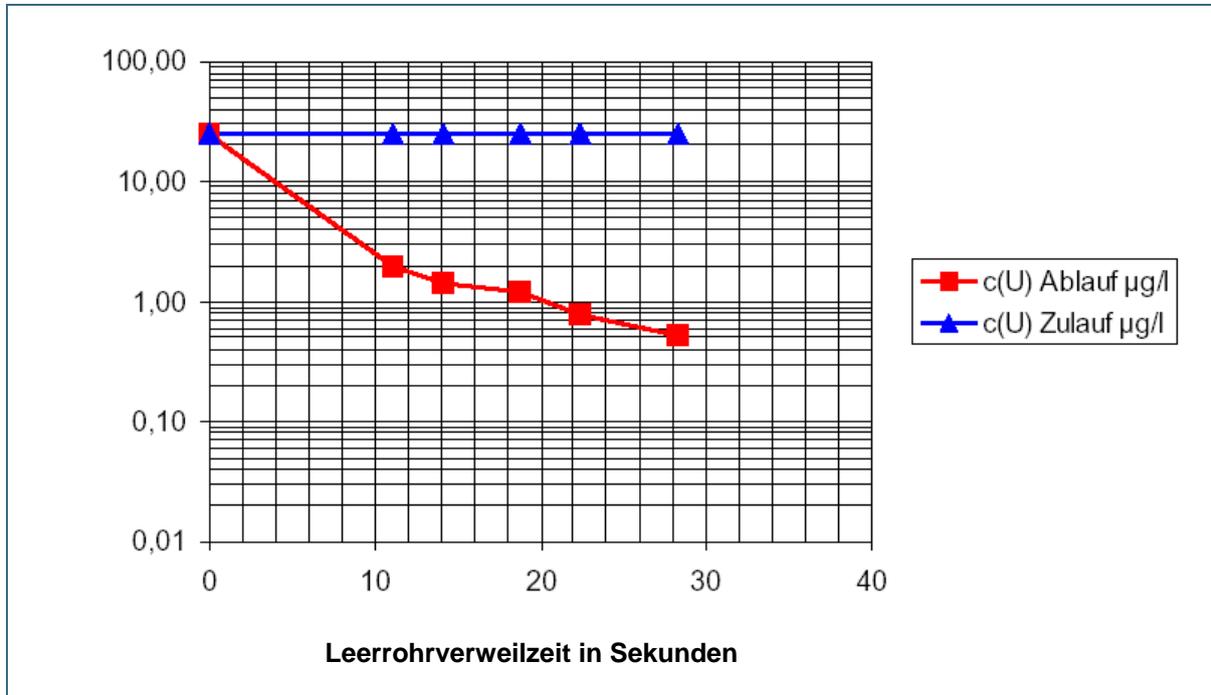


Abb. 14: Uran-Adsorption durch Anionenaustausch mit teilbeladenem Material

Die Uran-Adsorption erfolgt mit bereits teilbeladenem Material ebenfalls schnell und annähernd quantitativ. Danach ist das Harz nach ca. 160.000 BV noch nicht vollständig mit Uran beladen. Die Urankonzentrationen im Ablauf der Säule sind nach einer Kontaktzeit von 23 Sekunden gegenüber den Konzentrationen bei Verwendung von neuem Material (Abb. 13) um das Zehnfache erhöht; sie liegen jedoch immer noch unter 1 µg/l bei Zulaufwerten von ca. 27 µg/l.

### 5.2.4 Kinetikaufnahmen mit teilbeladenem Material nach Zerstörung der Beladungszonierung

In einem weiteren Versuchsansatz wurde der Austauscher Lewatit S 6368 mit uranhaltigem Wasser B aus dem Trinkwasserbehälter beaufschlagt (ca. 130.000 BV). Vor der Kinetikaufnahme wurde das Reaktionsvolumen von 150 ml manuell gemischt und damit die Beladungszonierung zerstört (Simulation einer Wirbelstrom-Spülung des Materials). Nach dem Absetzen des Harzes wurde die Säule wieder mit uranhaltigem Wasser B beschickt und die Urankonzentrationen im Zu- und Ablauf der Säule gemessen (siehe Abb. 15).

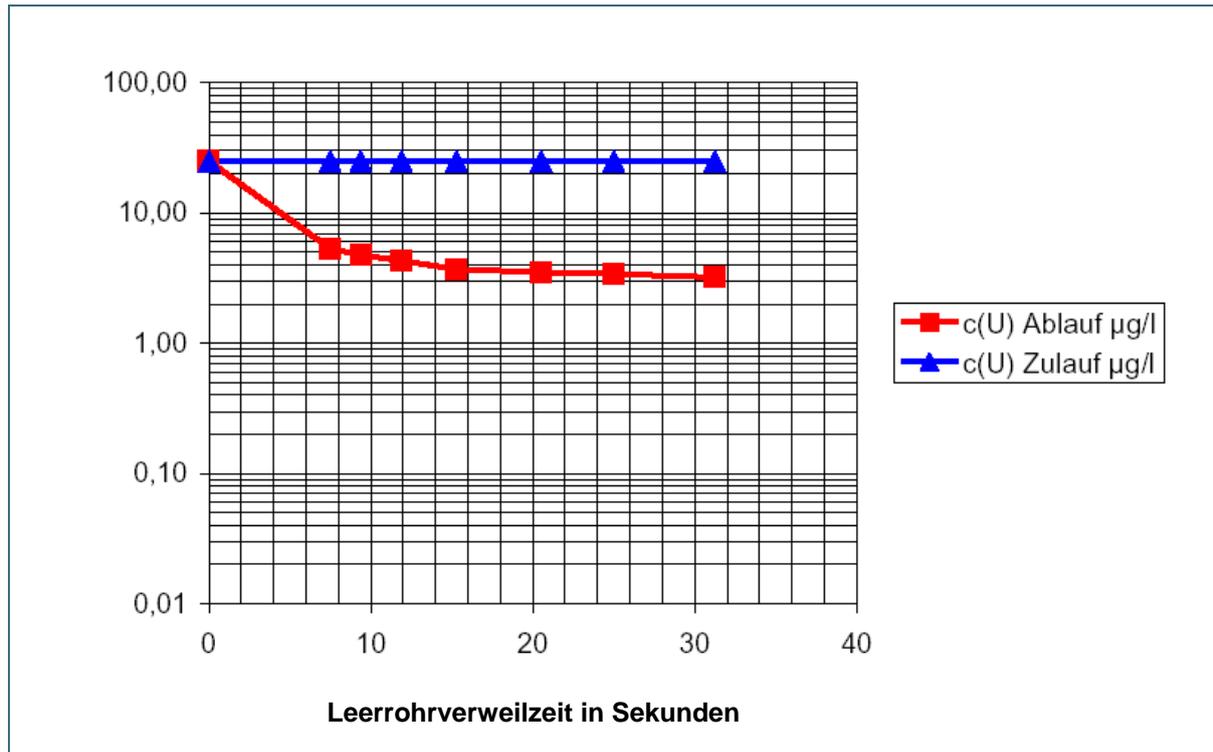


Abb.15: Uran-Adsorption durch Anionenaustausch nach Durchmischung des mit Uran teilbeladenen Harzes

Die Ergebnisse in Abbildung 15 zeigen, dass selbst unter ungünstigen Adsorptionsbedingungen, wie z. B. nach Zerstörung der Beladungszonierung und geringer Kontaktzeit von unter 20 Sekunden, immer noch gute Ablaufwerte von kleiner 5 µg/l erreicht werden können. Offensichtlich bildet sich eine Zonierung in den Austauschersäulen aus mit von oben nach unten abnehmender Beladung der Austauscherflächen, die sich günstig auf die Reinigungsleistung auswirkt. Bei Zerstörung dieser Zonierung leidet – auch bei nur geringer Vorbeladung – die Reinigungsleistung.

### 5.2.5 Kinetikaufnahmen nach Regeneration

Das stark basische Anionenaustauscherharz Lewatit S 6368 (150 ml Reaktionsvolumen) wurde von uranhaltigem Trinkwasser B mit einer Urankonzentration von 24 µg/l durchströmt. Nach Durchsatz von ca. 194.000 BV betrug die Beladung des Materials mit Uran etwa 698 mg. Zur Entfernung des adsorbierten Urans wurde das Harz mit einer 5%-igen Natriumchloridlösung eluiert (s. 5.3). Die Einsatzmenge der Natriumchloridlösung betrug 1.200 ml. Die Elution erfolgte in 100 ml-Fractionen von oben nach unten. Die erhaltenen 100 ml-Fractionen wurden halbiert und je eine 50 ml-Probe analysiert. Anschließend wurde das Harz wieder mit Wasser B versetzt. Die erhaltene Kinetikaufnahme ist in der Abbildung 16 dargestellt.

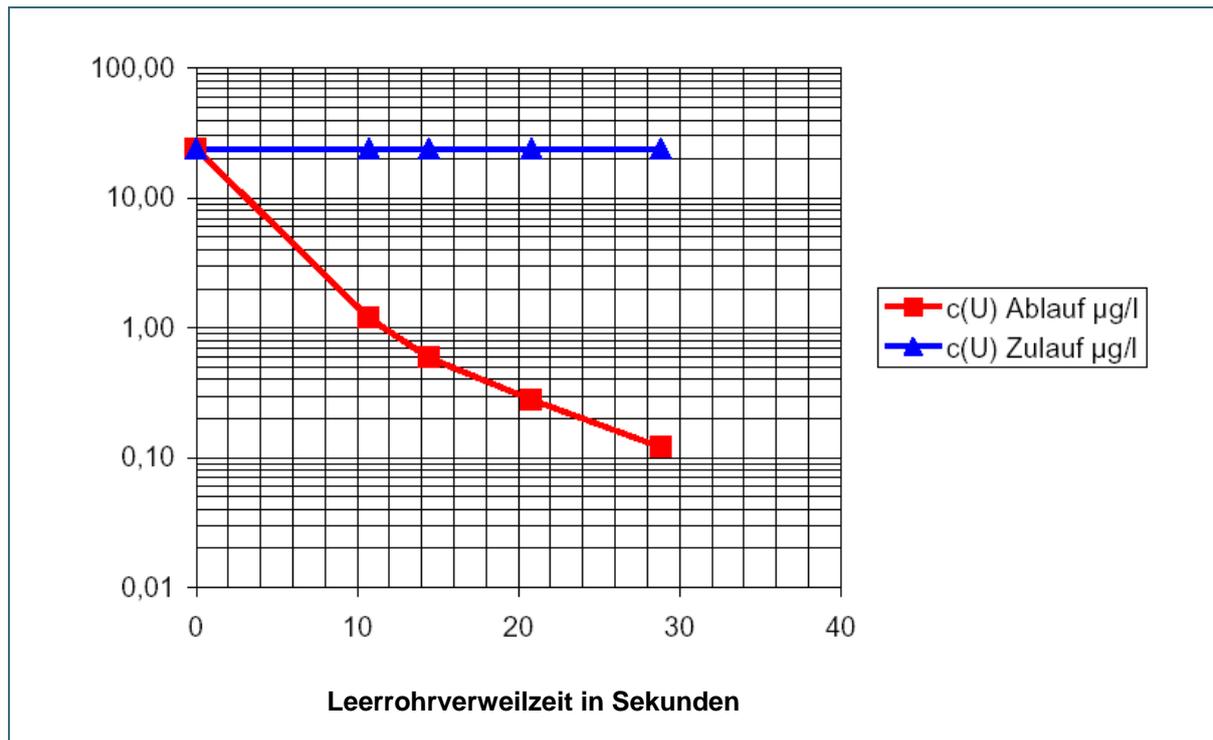


Abb.16: Kinetikaufnahme nach Regeneration des mit Uran beladenen Austauschermaterials

Wie die Abbildung 16 zeigt, hat die Regeneration mit Natriumchloridlösung den gewünschten Erfolg gebracht, da danach wieder die Kinetik eines nahezu unbeladenen Materials erhalten wurde. Die Uranadsorption verlief, wie unter 5.2.2 bereits beschrieben, schnell und quantitativ.

### 5.2.6 Verfügbare Kapazität des Austauschermaterials

Aufgrund der beobachteten guten Adsorption des Austauschermaterials mussten die Säulen wesentlich länger als erwartet mit uranhaltigem Trinkwasser beaufschlagt werden, um einen Durchbruch von Uran aufzeichnen zu können. Zur maximalen Beladung der Säule mit Uran wurde das Austauschermaterial mit ca. 195.000 BV uranhaltigem Trinkwasser B versetzt. Anschließend wurde das Harz in der Säule durchmischt und nochmals mit über 250.000 BV uranhaltigem Trinkwasser B beschickt. In der Abbildung 17 sind die Ergebnisse eines dreimonatigen Versuches dargestellt.

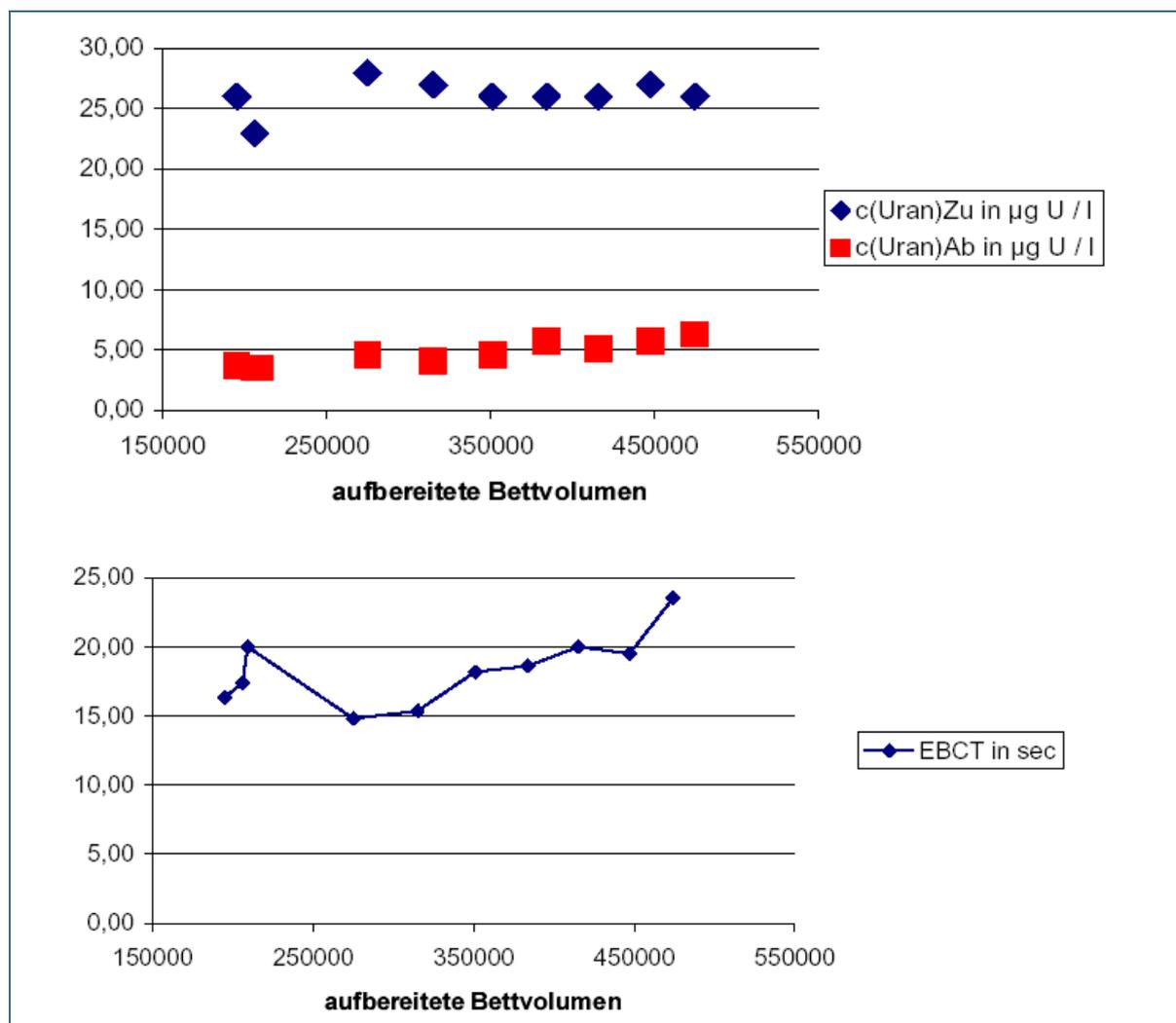


Abb.17: Langzeitversuch zur Uranadsorption durch Anionenaustausch (EBCT = Empty Bed Contact Time, Leerrohrverweilzeit)

Die in der Abbildung 17 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass der Anionenaustauscher nach Durchsatz von über 450.000 BV Trinkwasser B immer noch ausreichend Uran adsorbierte. Die Ablaufwerte lagen knapp über 5 µg/l, obwohl, wie bereits unter 5.2.4 beschrieben, die Beladungszone zerstört wurde. Ein Durchbruch von Uran war damit noch nicht erkennbar.

## 5.3 Untersuchungen zur Regeneration der beladenen Anionenaustauscherharze

### 5.3.1 Vorgehensweise

Die Aufgabe der Regeneration ist die Wiederherstellung der zur Verfügung stehenden Beladungskapazität durch Abreicherung des adsorbierten Urans. Erreicht werden kann dieses Ziel durch Elution der Anionenaustauscher mit relativ hoch konzentrierten Lösungen, welche Anionen enthalten, die wesentlich weniger selektiv adsorbiert werden wie die Urankomplexe selbst. Aufgrund des hohen Anionenangebotes in der Elutionslösung stellen sich jedoch die Gleichgewichte im Anionenaustauscher gemäß dem Massenwirkungsgesetz neu ein, so dass dadurch eine Verdrängung des Urans von der Anionenaustauscheroberfläche resultiert. In allen Untersuchungen wurde Natriumchlorid, gelöst in vollentsalztem Wasser, als Elutionsmittel verwendet. Je nach Anwendungsfall wurden unterschiedlich konzentrierte Lösungen eingesetzt.

Die Elution wurde mit den Anionenaustauschersäulen aus den Beladungsversuchen (siehe 5.2) durchgeführt. Das Elutionsmittel wurde per Schlauchpumpe bei konstantem Durchsatz von unten nach oben durch die Säule geleitet. Die Kontaktzeit des Elutionsmittels mit dem Austauschharz lag zwischen drei und vier Minuten. Das abfließende Elutionsmittel wurde mengenmäßig erfasst, beprobt und analysiert.

### 5.3.2 Bestimmung der Uran- und TOC-Gehalte

Die Bestimmungen der Uran-Konzentrationen in den nach 5.2.5 erhaltenen 50 ml-Proben erfolgten mittels ICP-MS-Messverfahren nach DIN EN ISO 17294-2. Die TOC-Konzentrationen wurden nach DIN EN 1484 bestimmt. Die Ergebnisse der Elutionsversuche sind in der Abbildung 18 dargestellt.

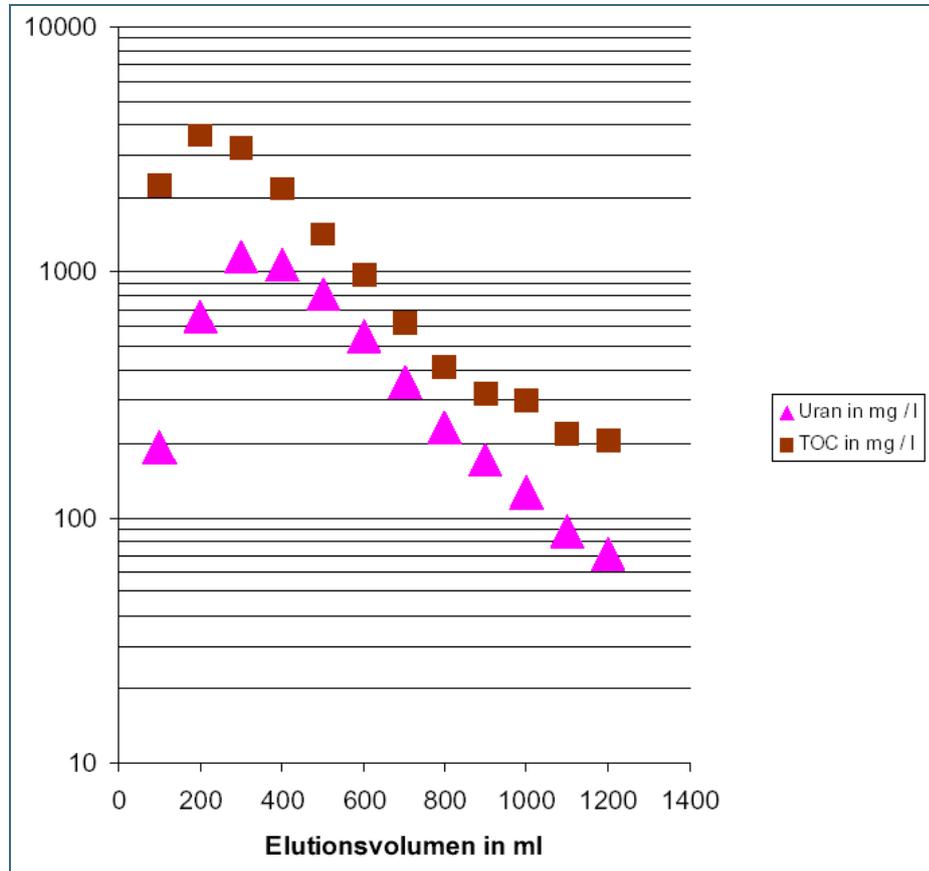


Abb.18:  
Uran- und TOC-  
Konzentrationen nach  
Elution der beladenen  
Austauschersäule mit  
5 %-iger Natriumchlorid-  
Lösung

Die Ergebnisse zeigen, dass der TOC-Gehalt eines Wassers, auch wenn er wie im vorliegenden Fall deutlich unter 1 mg/l liegt, zu Konkurrenzeffekten bei der Regeneration von mit Uran beladenen Ionenaustauschersäulen führt. Dennoch wird für Uran ein hoher Regenerationsgrad auch bei hochbeladenen Säulen erreicht. Für die Auslegung von großtechnischen Säulen ist dies zu berücksichtigen, da die Kinetik der Adsorption entscheidend vom Uranbeladungsgrad abhängt.

Ferner ist zu erkennen, dass die organischen Moleküle offensichtlich schlechter adsorbieren als die Urankomplexe, weshalb sie entsprechend auch leichter entfernt werden können. Erst wenn ein Großteil der organischen Verbindungen desorbiert ist, kann das Uran von der Oberfläche verdrängt werden. Die Einsatzmenge der Natriumchloridlösung betrug 1.200 ml. Zur Verbesserung der Elutionsleistung kann eine höher konzentrierte Natriumchlorid-Lösung verwendet werden. Hier ist jedoch ein Aufschwimmen des Ionenaustauschermaterials im Aufstrombetrieb zu vermeiden.

Der versetzte Kurvenverlauf lässt weiterhin den Schluss zu, dass das Uran nicht in Form von negativ geladenen organischen Komplexen gebunden wird. Damit kann das Vorhandensein von organischen Urankomplexen in toxikologisch signifikanten Konzentrationen auch in huminstoffhaltigen Wässern weitgehend ausgeschlossen werden.

### **5.3.3 Bestimmung der Nuklidzusammensetzung**

Wie unter 5.2.5 beschrieben, wurde die Säule im Rahmen der Regeneration mit ca. 1.200 ml 5%-iger Natriumchlorid-Lösung gespült. In den so erhaltenen Eluatfraktionen wurde die Nuklidzusammensetzung mittels Gammaskpektrometrie bestimmt. Das Ergebnis ist in der Abbildung 19 dargestellt.

Im Eluat waren die natürlichen Radionuklide U-234, U-235, U-238 sowie Th-234, Pa-234m, Th-231, Th-230, Pb-212 und K-40 nachweisbar.

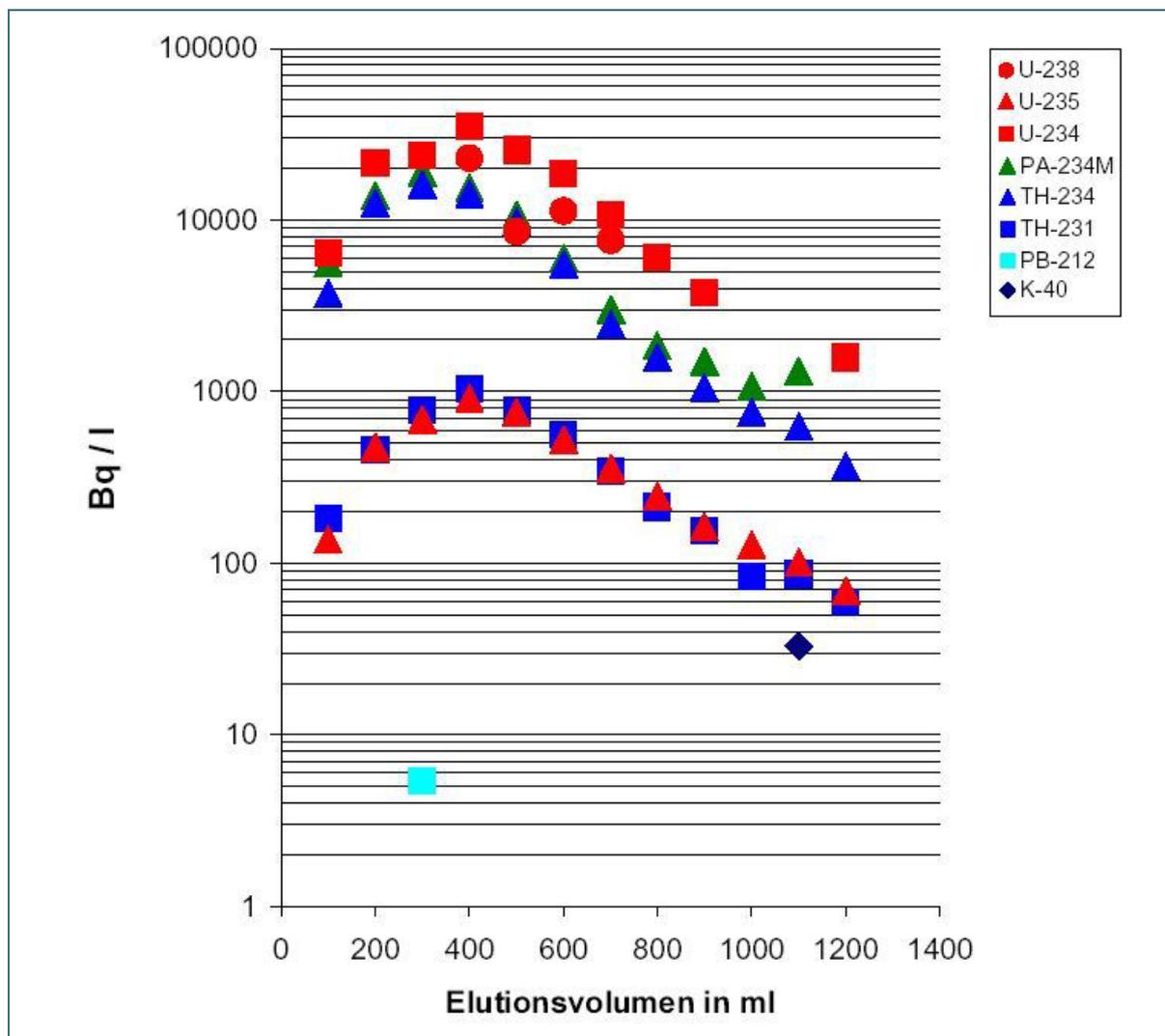


Abb.19: Gammaskpektrometrische Analyse nach Elution des stark basischen Anionenaustauschers mit 5 %-iger Natriumchlorid-Lösung

Bei systematischen Gamma-Ortsdosisleistungsmessungen konnte keine signifikant erhöhte Gammastrahlung festgestellt werden. Die direkt an den geschlossenen Säulen gemessenen Werte bewegten sich im Bereich von 0,05 - 0,12  $\mu\text{Sv/h}$  und lagen somit im Bereich der natürlichen Umgebungsstrahlung, die in der nördlichen Oberpfalz und im angrenzenden Gebiet von Oberfranken zwischen 0,05  $\mu\text{Sv/h}$  und 0,13  $\mu\text{Sv/h}$  schwankt.

Die gammaskpektrometrische Analyse des beladenen Austauschermaterials (Tab. 13) bestätigt, dass auf dem stark basischen Anionenaustauscher keine starken Gammastrahler wie z.B. Radium-226 adsorbiert werden. Strahlenschutzrechtliche Anforderungen an den Arbeitsplatz bzgl. der externen Strahlenexposition sind damit eingehalten.

Für die radiochemische Beurteilung des zu erwartenden Rückstandes und dessen Entsorgung bzw. Weiterverwendung, entweder des Eluats oder des beladenen Austauschermaterials, müssen alle Nuklide berücksichtigt werden. Dazu wird anhand der gemessenen spezifischen Aktivität der Radionuklide (in Bq/g Trockenmasse) eine Dosisabschätzung durchgeführt. Zur Bestimmung der spezifischen Aktivitäten wurde der Inhalt der kleintechnischen Säule, wie unter 5.2.2 beschrieben, einer gammaskpektrometrischen Messung unterzogen.

In der Tabelle 13 sind die Nuklidkonzentrationen der am höchsten beladenen kleintechnischen Austauschersäule dargestellt. Unter bestimmten Randbedingungen sind derartige Nuklid-Konzentrationen in der Praxis zu erwarten und können daher als Eckdaten für den Entsorgungsweg herangezogen werden.

Nuklid	Spezifische Aktivität Bq/g
K-40	$\leq 4,82 \times 10^{-2}$
Cs-137	$\leq 9,04 \times 10^{-3}$
Tl-208	$\leq 9,50 \times 10^{-3}$
Pb-210	$\leq 2,94 \times 10^{-1}$
Pb-211	$\leq 1,70 \times 10^{-1}$
Bi-212	$\leq 1,24 \times 10^{-1}$
Pb-212	$\leq 1,52 \times 10^{-2}$
Bi-214	$\leq 1,73 \times 10^{-2}$
Pb-214	$\leq 1,76 \times 10^{-2}$
Rn-219	$\leq 5,62 \times 10^{-2}$
Ra-223	$\leq 4,39 \times 10^{-2}$
Ra-224	$\leq 1,59 \times 10^{-1}$
Th-227	$\leq 5,15 \times 10^{-2}$
Ac-228	$\leq 2,00 \times 10^{-2}$
Th-230	$\leq 3,42$
Pa-231	$\leq 2,65 \times 10^1$
Th-231	$4,90 \pm 0,30$
Pa-234m	$102 \pm 9$
Th-234	$75,2 \pm 25,8$
U-234	$132 \pm 49$
U-235	$5,04 \pm 0,39$
U-238	$142 \pm 6$

Tab.13: Gammaskopimetrische Rückstandsanalyse eines nach 5.2.2 mit Uran beladenen Anionenaustauscherharzes

#### 5.4 Halbtechnische Versuche mit dem stark basischen Anionenaustauscherharz Lewatit S 6368

Die Ergebnisse der kleintechnischen Untersuchungen zeigen, dass ein kompaktes Verfahren zur Entfernung von Uran aus dem Trinkwasser mit kurzen Reaktionszeiten unter einer Minute bei gleichzeitig langer Laufzeit realisiert werden kann. Das kompakte Verfahren wurde in halbtechnischen Versuchen im Wasserwerk B erprobt. Mit dem für die Versuchsüberwachung zuständigen Gesundheitsamt wurde diesbezüglich eine Anlagenlaufzeit von 6 Monaten vereinbart. Da das Abwasser der Versuchsanlage für ein halbes Jahr kontrolliert aus dem Wasserwerk B abgeleitet werden musste, ergab sich hieraus ein maximaler Aufbereitungsvolumenstrom von 0,3 l/s, der über das vorhandene Abwassersystem im Keller des Wasserwerks B noch abgeführt werden konnte.

Als Material für die halbtechnische Versuchssäule wurde Edelstahl gewählt, welcher ausgezeichnete hygienische Eigenschaften besitzt, so dass eventuell auftretende mikrobiologische Belastungen eindeutig dem Adsorbiermaterial zugeschrieben werden konnten. Die Versuchsanlage wurde so konzipiert, dass selbst nach Ablauf von 6 Monaten ununterbrochenen Betriebes kein Durchbrechen des Urans zu erwarten war. Hierfür wurden 20 Liter Austauscherharz in einer Edelstahldruckpatrone (Maximaldruck 10 bar) mit einem Durchmesser von 240 mm und einer Höhe von 1020 mm eingesetzt. Hieraus ergaben sich eine Materialhöhe von 442 mm und eine Freibordhöhe von 578 mm. Eine mehr als hundertprozentige Betaausdehnung für eine gründliche Materialreinigung im Aufstromverfahren konnte damit realisiert werden.

Für einen ganztägigen Dauerbetrieb wurde die Versuchsanlage über die Druckerhöhungsanlage des Wasserwerks B mit Reinwasser aus den beiden vorhandenen Speicherkammern betrieben. Über die Druckerhöhungsanlage mit Druckwindkessel wurde der Förderdruck bei ca. 4,3 bis 4,6 bar konstant gehalten. In Abbildung 20 ist die Versuchsanlage samt Anbindung an die Druckerhöhungsanlage zu sehen.



Abb. 20: Halbtechnische Versuchsapparatur aus Edelstahl zur Uran-Adsorption durch Ionenaustausch, angeschlossen an die Druckerhöhungsanlage des Wasserwerkes B

Die Edelstahlpatrone wurde unter sterilen Bedingungen mit fabrikneuem Originalaustauschermaterial befüllt. Anschließend erfolgte eine Aufstromspülung bei hundertprozentiger Betaausdehnung. Die Spülung erfolgte nach 4.8.3 mit uranhaltigem Trinkwasser B aus dem Reinwasserbehälter des Wasserwerkes B bis konstante Verhältnisse (Abb. 10) erreicht wurden. Das Spülvolumen entsprach 100 BV.

Während des gesamten Versuchszeitraums wurde die Edelstahlpatrone von oben nach unten betrieben. Die Manometerdrucke wurden periodisch abgelesen und protokolliert. Der zugehörige Durchsatz wurde einmal täglich ermittelt und aufgezeichnet. Eine zusätzliche Kontrolle der durchgesetzten Wassermenge erfolgte über den Wasserzählerstand der Druckerhöhungsanlage.

Mit dem zuständigen Gesundheitsamt wurde eine Beprobung des Zu- und Ablaufs der Anlage im Abstand von ca. 2 Wochen vereinbart (Tab. 14). Die Proben zur Bestimmung der mikrobiologischen Parameter gemäß Trinkwasserverordnung (*E. coli*, coliforme Bakterien, Koloniezahl bei 22°C und 36°C) wurden von der akkreditierten Untersuchungsstelle durchgeführt, die bisher auch alle sonstigen Routineanalysen für das Wasserversorgungsunternehmen erledigte. Zusätzlich wurden weitergehende Beprobungen und Untersuchungen zur Beurteilung der mikrobiologischen Qualität vorgenommen.

Aufgrund der aufwändigen Beprobung und Probenvorbehandlung (Probevolumen 90 Liter) und langwierigen Analytik (3 bis 4 Wochen Analysezeit) konnte die Radionuklidzusammensetzung des uranhaltigen Rohwassers, des Reinwassers nach der bisherigen Aufbereitungsanlage und des Ablaufs der halbtechnischen Versuchsanlage nur mittels einer Stichprobe exemplarisch bestimmt werden.

Der beschriebene Langzeitversuch startete am 03.02.2005 und endete mit dem Einverständnis des zuständigen Gesundheitsamtes am 31.08.2005. Wie aus den Ergebnissen in Abbildung 21 und Tabelle 14 hervorgeht, erfolgte die Uranentfernung unter den gewählten Aufbereitungsbedingungen quantitativ. Bei einer Reaktionszeit von ca. 70 Sekunden wurden Urankonzentrationen im Ablauf erzielt, die unter 0,1 µg/l lagen. Die Kapazität des Ionenaustauschers war nach einem halben Jahr Laufzeit bei einem Durchsatz von ca. 260.000 BV noch nicht erschöpft.

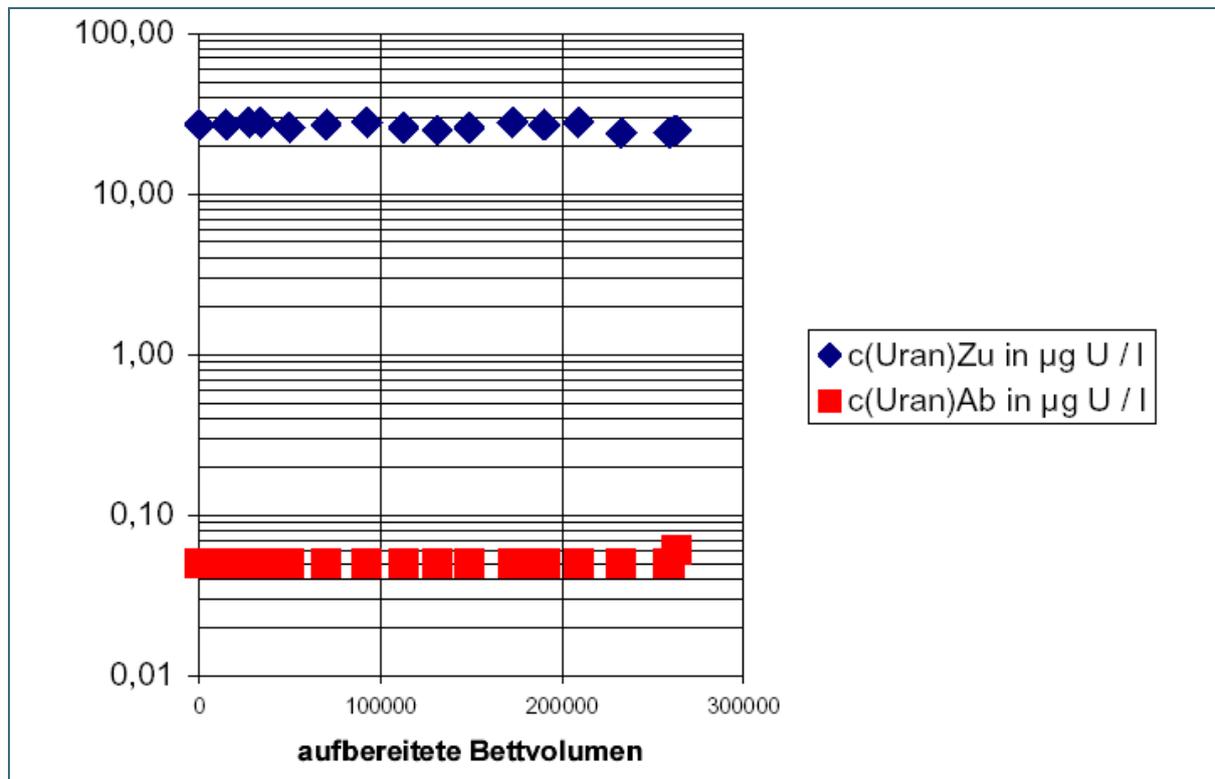


Abb. 21: Uran-Adsorption durch stark basischen Anionenaustauscher im halbtechnischen Maßstab über einen Zeitraum von ca. 6 Monaten (Zu = Zulauf, Ab= Ablauf)

Dieses Ergebnis bestätigt die Resultate der kleintechnischen Untersuchungen, was für deren Übertragbarkeit bei einer Maßstabsvergrößerung spricht.

Bei Versuchen im halbtechnischen Maßstab belief sich die Uranbeladung auf der Ionenaustauschersäule auf 7,35 g U-238/l Austauschermaterial. Bei einer Dichte des Materials von ca. 0,7 kg/l beträgt die Beladung somit 10,5 mg U-238/g Austauscher bzw. umgerechnet als spezifische Aktivität 129 Bq U-238/g Austauschermaterial. In der Praxis können auch Rückstände anfallen, die bei Ausnutzung der vollen Adsorptionskapazität noch über diesem Wert liegen werden. Bei optimalem Betrieb sind nur kleine Mengen an Ionenaustauschermaterial nötig, die jedoch entsprechend hochbeladen entsorgt werden müssen.

Zu keinem Zeitpunkt gab es eine Beanstandung hinsichtlich der hygienischen Parameter gemäß Trinkwasserverordnung. Insgesamt wurde an 14 Tagen beprobt und stets ein einwandfreies Trinkwasser bescheinigt (Tab. 14). Somit kann eine Beeinträchtigung der hygienischen Qualität des Trinkwassers durch die Uranentfernung ausgeschlossen werden, sofern das Austauschermaterial vor Inbetriebnahme ausreichend vorgereinigt und unter hygienisch einwandfreien Bedingungen verwendet wird.

Tab. 14: Bestimmung der Urankonzentrationen sowie mikrobiologische Untersuchungen im Zu- und Ablauf des Anionenaustauschers Lewatit S 6368

Datum	Uran µg/l Zulauf	Uran µg/l Ablauf	Koloniezahl 22°C KBE/ml Zu-/Ablauf	Koloniezahl 36°C KBE/ml Zu-/Ablauf	Coliforme Bakterien KBE/100ml Zu-/Ablauf	<i>E.coli</i> KBE/ml Zu-/Ablauf
03.02.05	27	< 0,05	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
15.02.05	27	< 0,05	0 / 3	1 / 1	0 / 0	0 / 0
25.02.05	28	< 0,05	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
15.03.05	26	< 0,05	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
31.03.05	27	< 0,05	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
18.04.05	28	< 0,05	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
04.05.05	26	< 0,05	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
19.05.05	25	< 0,05	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
02.06.05	26	< 0,05	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
21.06.05	28	< 0,05	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
05.07.05	27	< 0,05	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
20.07.05	28	< 0,05	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
08.08.05	24	< 0,05	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
29.08.05	24	< 0,05	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
01.09.05	25	< 0,05	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0

KBE: Koloniebildende Einheiten

Die weitergehenden Untersuchungen zur Wiederverkeimung nach Werner [10] sowie der R2A-Test [11] brachten keinen Hinweis auf eine hygienisch relevante Abgabe wachstumsfördernder Stoffe durch das Austauschermaterial im Dauerbetrieb. Allerdings war zu Beginn des Versuchslaufs der Vermehrungsfaktor der Wiederverkeimung mit 8 im Zulauf und 13 bis 14 im Ablauf der halbtechnischen Anlage im Vergleich zu den Vermehrungsfaktoren der im Dauerbetrieb genommenen Proben, die beim Zulauf und Ablauf zwischen 1 und 3 lagen, signifikant erhöht. Dies zeigt, dass bei der Inbetriebnahme große Sorgfalt und Reinlichkeit nötig ist. Anstatt der 100 BV Waschwasser sollten daher aus Sicherheitsgründen eher 200 BV zum Waschen des Austauschermaterials verwendet werden (siehe auch 4.8.3). Dies entspricht der zehnfachen vom Hersteller empfohlenen Waschwassermenge, was jedoch in Anbetracht der hohen Adsorptionskapazität wirtschaftlich keine Rolle spielt.

Die Wasserproben zur Nuklidanalyse wurden etwa zur Mitte des Versuchsprogramms genommen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Tabelle 15 dargestellt. Alle gefundenen Nuklide entstammen wiederum den natürlichen Zerfallsreihen (s. 2.2). Sie bestätigten die Ergebnisse des kleintechnischen Versuchsteils. Danach kann eine Radiumakkumulation am Austauscherharz Lewatit S 6368 ausgeschlossen werden (siehe hierzu auch Abb. 19).

Tab.15: Nuklidzusammensetzung in Wasserproben Wasserwerk B und in der halbtechnischen Versuchsanlage (nach Enteisung/Entsäuerung = Zulauf der halbtechnischen Anlage)

	Rohwasser B	nach Enteisung/ Entsäuerung	Ablauf halbtechnische Versuchsanlage
Nuklid	Aktivität Bq/l	Aktivität Bq/l	Aktivität Bq/l
K-40	0,1550	0,1570	0,1630
Tl-208	0,0006	0,0005	0,0004
Pb-210	0,0314	< NWG	< NWG
Bi-212	< NWG	< NWG	< NWG
Pb-212	0,0017	0,0016	0,0014
Bi-214*	0,0700	0,0810	0,1128
Pb-214*	0,0713	0,0847	0,1370
Ra-224	0,0017	0,0016	0,0014
Ra-226	0,2670	0,2820	0,3060
Ra-228	0,0460	0,0452	0,0496
Ac-228	0,0460	0,0452	0,0496
Th-228	0,0017	0,0016	0,0014
Th-234*	0,0970	0,0840	0,0071
U-235	0,0139	0,0136	< NWG

\* nicht im Gleichgewicht

NWG: Nachweisgrenze

Messungen der Gamma-Ortsdosisleistung direkt an der Oberfläche der Edelstahlpatrone ergaben wie zuvor bei den kleintechnischen Untersuchungen wiederum Werte, die sich im Bereich des natürlichen Hintergrundes bewegten, weshalb eine Strahlenbelastung des zukünftigen Bedienungspersonals einer Uranentfernungsanlage, die den Anionenaustausch einsetzt, ausgeschlossen werden kann.

## 5.5 Untersuchungen zur Entfernung von Uran bei geringem Förderdruck nach dem großtechnischen Enteisungsfilter

Bei den bisher gewählten Betriebsbedingungen und den eingestellten Förderdrücken von 4,0 bis 4,3 bar konnte keine Beeinträchtigung des hydraulischen Verhaltens festgestellt werden. Der Durchsatz blieb konstant bei den eingestellten 0,29 l/s. Offensichtlich werden Druckverluste durch Gasansammlung im Austauschermaterial bei diesen Druckverhältnissen vermieden.

Zur Klärung der Frage, ob eine Uranentfernung auch bei geringeren Druckverhältnissen möglich ist oder ob hier mit einer Beeinträchtigung der hydraulischen Permeabilität gerechnet werden muss, wurde die unveränderte halbtechnische Versuchsanlage mit dem bereits stark beladenen Material im Bypass an das Verbindungsrohr zwischen Ablauf des großtechnischen Enteisungsfilters und Einlauf des großtechnischen Rieslers angebunden. Der hier vorgefundene Druck betrug bei laufender großtechnischer Anlage 1,4 bar. Bei Druckabfall auf 0 bar (Atmosphärendruck) am Ablauf der halbtechnischen Anlage (Ablaufhahn voll geöffnet) ergab sich der gewünschte Durchsatz von konstant 0,3 l/s.

Da sich während des gesamten Versuchszeitraumes nichts an den eingestellten Betriebsbedingungen änderte, kann davon ausgegangen werden, dass auch bei 1,4 bar Vordruck Lufteinschlüsse hinsichtlich des Durchsatzes nur eine untergeordnete Rolle spielen dürften. Bei Druckunterschieden von kleiner 0,5 bar, wie sie z. B. in offenen Filteranlagen vorkommen, ist jedoch den Ergebnissen der kleintechnischen Untersuchungen zufolge mit Beeinträchtigungen zu rechnen, so dass von einem Einsatz von Ionenaustauschern in diesen Aggregaten abzuraten ist.

In einem zweimonatigen Kurzprogramm von Anfang September bis Ende Oktober 2005 wurde bei sonst gleichen Bedingungen täglich der Zulauf- und Ablaufdruck abgelesen und der zugehörige Durchsatz ermittelt und protokolliert. Die gesamten Ergebnisse zu diesem Versuchslauf sind in Abbildung 22 dargestellt. Während hinsichtlich des Durchsatzes nichts Negatives festgestellt werden konnte, verschlechterte sich die Ablaufqualität bezüglich des Urans binnen weniger Bettvolumen von kleiner 0,1 µg/l während der ersten 2 Tage nach Versuchsbeginn auf 8,6 µg/l nach ca. 3 Wochen Anlagenlaufzeit.

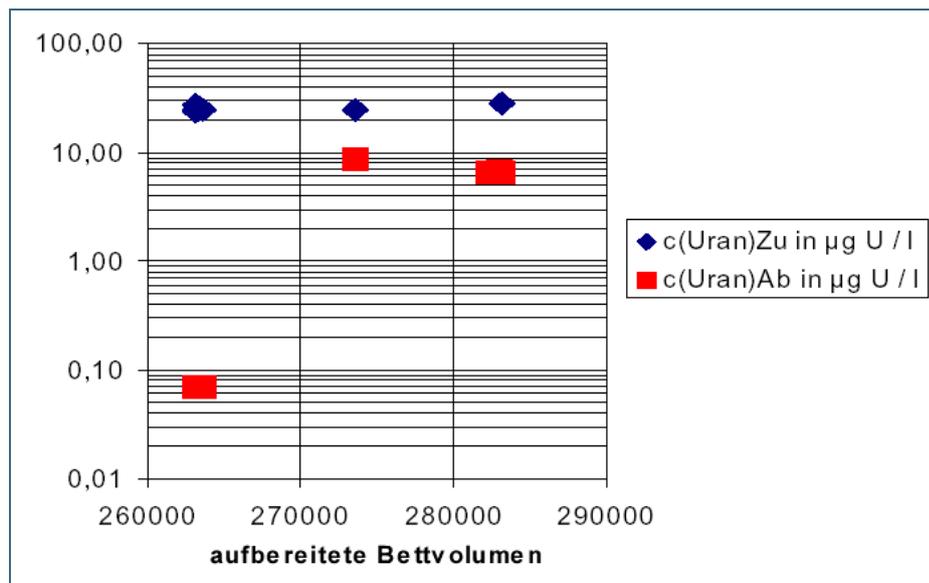


Abb. 22:  
Uran-Adsorption durch Anionenaustausch im halbtechnischen Maßstab nach dem Enteisungsfilter der großtechnischen Wasseraufbereitungsanlage im Wasserwerk B (Zu = Zulauf, Ab= Ablauf)

Da ein deutliches Durchbrechen des Materials, wie in Abbildung 22 beobachtet, erst bei größer 400.000 BV zu erwarten wäre (vgl. hierzu die Ergebnisse in Abbildung 17), musste hier eine Störung vorliegen, die die tatsächliche Kontaktzeit (EBCT) des Wassers mit dem Ionenaustauscher drastisch verkürzt. Dadurch würde die Kinetik und nicht die Beladung des Materials den Gesamtprozess dominieren. Die beobachteten Ablaufwerte entsprechen Kontaktzeiten von weniger als 10 Sekunden. Der Verdacht drängte sich auf, dass sich im Laufe von 3 Wochen Luft in der Säule akkumuliert hat, die den Kontakt des Wassers mit dem Austauscherkorn behindert und somit das verfügbare Reaktionsvolumen signifikant verkleinert.

Die Ionenaustauscherpatrone wurde zur Klärung des Sachverhalts zum ersten Mal seit dem Befüllen mit Material per Ventil entlüftet. Die auf diese Weise entfernte Luft betrug schätzungsweise mehrere Liter. Durch diese über mehrere Tage hinweg ausgeführte Entlüftungsmaßnahme verbesserten sich die Ablaufwerte von 8,6 µg U/l auf 6,5 µg U/l, ohne jedoch die gewohnten Werte kleiner 0,1 µg/l auch nur annähernd wieder erreichen zu können. Offensichtlich haftet die Luft fest an dem Ionenaustauschermaterial, so dass nur eine Wirbelschichtspülung mit den bereits im kleintechnischen Teil erörterten Nachteilen diese entfernen könnte.

Für die praktische Umsetzung einer Uranentfernung in bayerischen Wasserwerken sind diese Ergebnisse wichtig. Sie zeigen nämlich, dass das Filtrat von Enteisenungs- und Entmanganungsfiltern trotz Entlüftung im Filterüberstau noch stark mit Luft übersättigt sein kann und sich diese Übersättigung erst während der relativ langen Aufenthaltszeit in den nachgeschalteten Reinwasserkammern oder eben, wie beim halbtechnischen Versuch gezeigt, unerwünschter Weise im Ionenaustauscherbett abbauen kann (z. B. bei geänderten Druckverhältnissen). Dies würde dann zu signifikanten Störungen führen, die bei einem betriebssicheren Prozess unbedingt zu vermeiden wären. Zudem ist zu beachten, dass konventionelle Filter nach Filterspülungen nicht sofort ihre volle Filtrierleistung erreichen. Zum Schutz der nachfolgenden Austauscheranlage müsste dieses Erstfiltrat eventuell verworfen werden.

Durch Rückspülung wurde versucht, die hydraulische Permeabilität wieder herzustellen. Dabei wurde festgestellt, dass bei Einstellung einer ausreichenden Spülgeschwindigkeit zum Austrag der Eisen(III)-hydroxid-Partikel auch das Austauscherbett vollständig fluidisiert wurde und sich Schmutzpartikel und Austauschermaterial nahezu gleichförmig bewegten. Bei einer Spülung muss also durch geeignete Maßnahmen verhindert werden, dass es zu einem Verlust von Filtermaterial kommt.

## 6 Entsorgung des mit Uran beladenen Anionenaustauscherharzes

### 6.1 Strahlenschutzrechtliche und abfallrechtliche Regelungen

#### 6.1.1 Strahlenschutzrecht

In der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) [12] sind in der Anlage XII Teil A Rückstände aufgelistet, bei welchen die natürliche Radioaktivität zu beachten ist. Für diese Materialien sind Überwachungsgrenzen festgelegt. Rückstände aus der Trinkwasseraufbereitung sind nicht in der oben genannten Positivliste enthalten und unterliegen daher zunächst auch nicht den Regelungen der Strahlenschutzverordnung. Behördliche Maßnahmen nach dem Auffangtatbestand des § 102 StrlSchV wären angezeigt, wenn die zuständige Behörde positiv feststellt, dass beim Anfall oder der Entsorgung dieser Materialien die Strahlenexposition für Einzelpersonen der Bevölkerung so erheblich erhöht ist, dass Strahlenschutzmaßnahmen notwendig werden.

#### 6.1.2 Gefahrstoffrecht

Nach Anhang I (Gefahrstoffliste, Stand 2001/59/EG) der Richtlinie 67/548/EWG (Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe) [13], [14] ist Uran als „sehr giftig“ eingestuft.

#### 6.1.3 Abfallrecht

Anionenaustauscherharz aus der Trinkwasseraufbereitung ist nach der Anlage zu § 2 Abs. 1 der Abfallverzeichnisverordnung (AVV) [15] im Regelfall die Abfallschlüsselnummer 190905 ("gesättigte oder gebrauchte Ionenaustauscherharze" – nicht gefährlicher Abfall) zugeordnet.

Nach § 3 Abs. 2 Nr. 2 der AVV sind Abfälle mit einer Gesamtkonzentration von  $\geq 0,1\%$  an einem oder mehreren als sehr giftig eingestuften Stoffen als gefährlicher Abfall einzustufen. Somit sind Anionenaustauscherharze mit einer Konzentration von  $\geq 1$  mg/g Uran-238 (entsprechend 12,5 Bq/g U-238 und 25 Bq/g  $U_{\text{gesamt}}$ ) gefährlicher Abfall.

Die zuständige Behörde kann gemäß § 3 Abs. 3 Satz 2 der AVV einen im Abfallverzeichnis als nicht gefährlich bezeichneten Abfall im Einzelfall als gefährlich einstufen und mit einem „\*“ kennzeichnen, wenn er eines oder mehrere der vorgenannten Gefährlichkeitskriterien aufweist. Deshalb ist für diese Anionenaustauscherharze die Schlüsselnummer 190905\* zu verwenden.

### 6.2 Messergebnisse der Anionenaustauscherproben

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden die spezifischen Aktivitäten der Radionuklide der natürlichen Zerfallsreihen (siehe 2.1) in mehreren Anionenaustauscherproben untersucht. Für die Dosisabschätzung sind nur die spezifischen Aktivitäten derjenigen Radionuklide von Interesse, die in der Tabelle 16 aufgelistet sind.

Tab. 16: Spezifische Aktivitäten der untersuchten Anionenaustauscherharze

Probenahmedatum/ Probe	spezifische Aktivität Bq/g Austauschermaterial			
	U-238	Th-234	Pa-234m	U-234
02.06.05 / a4	142 ± 5,69	75,2 ± 25,8	102 ± 8,97	132 ± 48,8
02.06.05 / b1	85,7 ± 5,23	51,1 ± 17,6	63,7 ± 5,81	86,9 ± 37,5
02.06.05 / b5	93,6 ± 4,96	49,5 ± 17,0	62,7 ± 5,73	112 ± 43,5
02.06.05 / d3	162 ± 6,80	95,8 ± 32,9	131 ± 14,4	190 ± 68,7

Das untersuchte Material ist aufgrund der hohen Beladung mit bis zu 162 Bq/g U-238 (entsprechend ca. 1,6 % Uran-238) als gefährlicher Abfall einzustufen und müsste in dieser Zusammensetzung nach ADR Klasse 7 bzw. Klasse 6.1 mit ergänzender Beschreibung zur Radioaktivität, siehe 6.5, transportiert werden. Zudem liegen diese spezifischen Aktivitäten so hoch, dass für dieses Material im Rahmen des § 102 StrlSchV zu prüfen ist, ob bei der Entsorgung eine erhöhte Strahlenexposition für Einzelpersonen der Bevölkerung auftritt. Ist durch die Überprüfung sichergestellt, dass der Richtwert für die effektive Dosis für Einzelpersonen der Bevölkerung 1 Millisievert pro Kalenderjahr nicht überschreitet, unterliegt das Austauschermaterial nur den abfallrechtlichen und nicht den strahlenschutzrechtlichen Regelungen.

## 6.3 Mögliche Entsorgungswege

### 6.3.1 Grundsätzliche Anmerkungen

Aus abfallwirtschaftlicher Sicht sind vor der Beseitigung die Möglichkeiten der Verwertung zu prüfen. Erst wenn eine Verwertung der uranbeladenen Anionenaustauscher nicht möglich ist, sind sie als Abfall zur Beseitigung zu behandeln. Im Rahmen des § 102 StrlSchV wurden vorab die Entsorgungsszenarien Deponierung untertage oder auf Deponieklasse III geprüft. Für diese Entsorgungswege wurde keine erhöhte Strahlenexposition über 1 mSv im Kalenderjahr abgeschätzt, Strahlenschutzmaßnahmen bei der Entsorgung sind nicht erforderlich. Damit fällt dieses Material nicht in den Regelungsbe- reich der Strahlenschutzverordnung und ist somit nach Atomgesetz nicht radioaktiv. Die Entsorgung unterliegt damit nur den abfallrechtlichen Bestimmungen. Unabhängig davon sind die Vorschriften des internationalen Gefahrgutrechts (ADR) zu berücksichtigen (siehe 6.5).

Vorteilhaft erscheint eine Lagerung verpackter Einheiten an den jeweiligen Anfallstellen (Wasserwerke), bis logistisch sinnvolle bzw. wirtschaftliche Mengen – d.h. ca. 100 bis 150 Fässer – für einen Lkw-Transport zur Entsorgungsanlage zusammengestellt werden können.

### 6.3.2 Ablagerung auf einer Deponie der Klasse III

Wenn die uranbeladenen Anionenaustauscher als gefährlicher Abfall zur Beseitigung eingestuft sind und wenn sie die örtliche entsorgungspflichtige Körperschaft von ihrer Entsorgung ausgeschlossen hat, unterliegen diese Abfälle nach Art. 10 Abs. 1 BayAbfG i. V. mit dem Abfallwirtschaftsplan als gefährlicher Abfall zur Beseitigung der Überlassungspflicht an die GSB (Sonderabfall-Entsorgung Bayern GmbH) [16]. Nach dem Ausnahmetatbestand in Nr. IV.5.2 des Abfallwirtschaftsplanes gilt diese Überlassungspflicht nicht für Abfälle, für welche die für den Sitz des jeweiligen Abfallerzeugers zuständige Regierung im Einzelfall eine Ausnahme zulässt. Eine Ausnahme kann erteilt werden, wenn dies aus Gründen des Gemeinwohls geboten ist oder wenn die Überlassungspflicht unter Berücksichtigung der Interessen einer geordneten Sonderabfallentsorgung nicht zumutbar ist.

In den Regelwerken zur Ablagerung von Abfällen auf Deponien [17], [18], [19] ist seit 1.2.2007 festgelegt, dass bei abzulagernden Abfällen (mit einem Feststoff-TOC größer 3 Massen-%) ein Brennwert (oberer Heizwert) von 6.000 kJ/kg nicht überschritten sein darf. Damit soll sichergestellt werden, dass brennbare Abfälle und Abfälle mit einem Potential zu biologischer Aktivität (Gasbildung) nicht mehr abgelagert werden.

Der Brennwert des eingesetzten Ionenaustauschermaterials auf Styrolharzbasis soll nach Mitteilung des Herstellers im unbeladenen Neuzustand bei ca. 15-25 MJ/kg liegen. Nach einer vorliegenden Analyse liegt der Brennwert bei etwa 11.500 kJ/kg; ein R11-Test führte zum Ergebnis „nicht leicht entzündlich“. Eine Gasbildung ist bei den IAT nicht zu erwarten.

Eine Überschreitung des Brennwertes bis zum max. dreifachen Wert ist bei der Ablagerung von spezifischen Massenabfällen in Monodeponien oder Monoabschnitten auf Deponien der Deponiekategorie III jedoch möglich. Somit ist zumindest übergangsweise bis Mitte 2009 eine Ablagerung auf Deponien der Kategorie III möglich.

Vorläufige Kostenschätzungen für diesen Entsorgungsweg liegen in einer Größenordnung von etwa 500 bis 1.000 €/t.

Bei einer Ablagerung in einer Untertagedeponie darf die Beladung der Ionenaustauscher eine Gesamtaktivität von 100 Bq/g nicht überschreiten (siehe Kap. 6.5).

### 6.3.3 Stoffliche Verwertung

Die Firma WISUTEC Wismut Umwelttechnik GmbH in Sachsen bietet Entsorgungsdienstleistungen auch für uranbeladene Ionenaustauscher aus der Wasseraufbereitung an. Geplant bzw. im Aufbau ist nach Angaben der Firma die Regenerierung der Anionenaustauscher mit dem Ziel, dass diese wieder eingesetzt werden können. Die dabei entstehende uranhaltige Lösung soll vermarktet werden. Die Firma WISUTEC gibt an, die Aufbereitungsanlage Mitte 2009 in Betrieb zu nehmen, Übergangsweise soll evtl. früher anfallendes Material zwischengelagert werden. Das geplante Verfahren bedarf einer strahlenschutzrechtlichen Prüfung und Bewertung sowie einer Anpassung der Genehmigung. Dieses Genehmigungsverfahren für die Aufbereitungsanlage wird derzeit beantragt. Wird das Material verwertet, besteht keine Überlassungspflicht an die GSB. Die Erteilung einer Ausnahmegenehmigung durch die jeweils zuständige Regierung würde sich in diesem Fall erübrigen.

## 6.4 Überprüfte, ausgeschlossene Entsorgungswege

Die Anionenaustauscher sind nach § 102 StrlSchV nicht überwachungsbedürftig und damit im Sinne des AtG als nicht radioaktiv zu betrachten. Eine Entsorgung bei der GRB – Sammelstelle Bayern für radioaktive Stoffe GmbH – ist damit ausgeschlossen.

Eine thermische Behandlung mit Uran beladener Ionenaustauscher in Abfallverbrennungsanlagen ist nicht sachgerecht. Abfallwirtschaftliche und verfahrenstechnische Gründe sprechen für eine Aufbereitung durch Abtrennung des Urans oder für eine Ablagerung der ungeöffneten Behältnisse.

## 6.5 Transportregelungen

Die beladenen Anionenaustauscher sind nicht als Gefahrgut der Klasse 7 „radioaktive Stoffe“ nach ADR (Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße) [20] einzustufen, wenn die Summe der Aktivitätskonzentrationen von U-234 und U-238 100 Bq/g nicht übersteigt. Die beiden Isotope U-238 und U-234 werden selektiv auf dem stark basischen Anionenaustauscher adsorbiert; die Anwendung der ADR-Freigrenze für natürliches Uran

(U-nat), die auch alle Zerfallsprodukte des U-238 berücksichtigt, ist daher nicht anzuwenden. Sollten noch weitere Radionuklide vorliegen, sind auch diese entsprechend der Summenformel (ADR Nr. 2.2.7.7.2.4) zu berücksichtigen.

Bei höherer Beladung als 100 Bq/g sind die Anionenaustauscher unter ADR Klasse 7 einzustufen, können aber als freigestelltes Versandstück transportiert werden, wenn die Ortsdosisleistung an keiner Stelle der äußeren Oberfläche des Versandstückes den Wert von 5 Mikrosievert pro Stunde ( $\mu\text{Sv/h}$ ) überschreitet. Für radioaktive Stoffe in freigestellten Versandstücken sieht die Sondervorschrift 290 ADR eine Klassifizierung nach der überwiegenden Nebengefahr vor. Im gegebenen Fall überwiegt die chemische Toxizität des Urans, so dass die Giftigkeit zur Hauptgefahr wird (ADR-Klasse 6.1). Das mit Uran beladene Anionenaustauscherharz kann wie folgt eingestuft werden: UN 3288 „GIFTIGER ANORGANISCHER FESTER STOFF N.A.G.“, ergänzt durch die Beschreibung „Natürliches Uran aus der Trinkwasseraufbereitung“ und „Radioaktive Stoffe, freigestelltes Versandstück – begrenzte Stoffmenge“ (basierend auf den Forderungen aus ADR 3.1.2.8.1.2 und Sondervorschrift 290). Das Versandstück muss auf der Innenseite die Aufschrift „RADIOACTIVE“ enthalten. Die vorgeschriebenen Beförderungspapiere müssen mitgeführt werden. Auf die Regelung bezüglich der Haftpflicht beim Transport gefährlicher Güter wird hingewiesen. Für andere Verkehrsträger (Bahn, Schiff) gelten äquivalente Vorschriften.

## 6.6 Zusammenfassung

Für die grundsätzlich möglichen Entsorgungswege wurden Expositionsabschätzungen durchgeführt. Die aus der Entsorgung resultierenden effektiven Dosen unterschreiten den Richtwert der effektiven Dosis von 1 mSv/a deutlich. Daher unterliegen die Anionenaustauscher auf diesen Entsorgungswegen nicht dem Strahlenschutzrecht, sondern nur dem Abfallrecht sowie den Vorschriften nach ADR.

Uranbeladenes Ionenaustauschermaterial ist wegen des Schwermetallgehalts als gefährlicher Abfall einzustufen. Entsprechend den Grundsätzen der Kreislaufwirtschaft (§ 4 KrW-/AbfG) [21] gilt auch für gefährliche Abfälle grundsätzlich der Vorrang der Verwertung vor der Beseitigung. Eine Trennung von Ionenaustauschermaterial und Uran ist somit aus abfallwirtschaftlicher Sicht – sofern technisch und mit vertretbarem Aufwand möglich – anzustreben. Entsprechende Verfahren sind derzeit nach Firmenangaben im Aufbau und stehen voraussichtlich ab Mitte 2009 zur Verfügung.

Aus fachlicher Sicht könnte derzeit – trotz des Organikgehalts der Harze – die Möglichkeit der Ablagerung auf einer Deponie der Deponiekategorie III unter besonderen Randbedingungen genutzt werden.

Bei einer Ablagerung in einer Untertagedeponie darf die Beladung der Ionenaustauscher eine Gesamtaktivität von 100 Bq/g nicht überschreiten (siehe Kap. 6.5).

## 7 Praktische Hinweise

### 7.1 Ergebnisse des Forschungsvorhabens

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens haben gezeigt, dass mit dem stark basischen Anionenaustauscher Lewatit S 6368 der Firma Lanxess AG ein hocheffizientes und hochspezifisches Verfahren zur Entfernung von Uran aus Grundwässern zur Verfügung steht. Der Aufbereitungsstoff ist als Styren-Divinylbenzen-Copolymer mit Trialkylammoniumgruppen in die „Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 TrinkwV 2001“ in der Tabelle IIIa zur allgemeinen Anwendung, vorläufig befristet bis zum 01.01.2009, aufgenommen (Stand Juni 2008, 9. Änderung, [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)). Die Befristung wird aufgehoben, wenn innerhalb dieses Zeitraums keine Tatsachen bekannt werden, die gegen einen Einsatz dieser Stoffe sprechen. Die unbefristete Übernahme wird in der kommenden Überarbeitung der Liste erwartet.

Unter Verwendung dieses Aufbereitungsstoffes lässt sich vermutlich für jeden Einzelfall ein in Abhängigkeit der im Wasserwerk gegebenen Aggregatausstattung angepasstes Hochleistungsverfahren realisieren. Im Folgenden sind wichtige Hinweise zusammengestellt, die bei Realisierung und Betrieb einer derartigen Anlage beachtet werden sollten.

- Zur Zeit kann noch nicht zweifelsfrei davon ausgegangen werden, dass bayernweit eine einheitliche Uranspezies im Grundwasser vorliegt. Deshalb werden derzeit vor der Planung einer großtechnischen Anlage kleintechnische Versuche zur Bestimmung der Adsorptionskinetik noch für notwendig angesehen.
- Bei Wässern mit vergleichsweise hohen TOC-Gehalten sollte im Versuch auch die Adsorptionsleistung des Ionenaustauschers im Hinblick auf eine etwaige Konkurrenz mit Huminstoffkomplexen getestet werden.
- Mit dem Anionenaustauscher „Lewatit S 6368“ ist die Entfernung von Uran bis unter die analytische Nachweisgrenze von ca. 0,05 µg/l möglich. Auch bei Laufzeiten von über 200.000 Bettvolumina können Urankonzentrationen unter 1 µg/l erreicht werden. Dabei wird die sonstige Zusammensetzung des Wassers nicht signifikant verändert. Der Anionenaustauscher zeigt keine Wirksamkeit hinsichtlich der Entfernung von Arsen und Radium.
- Kontaktzeiten unter einer Minute können ausreichen. Dadurch können, falls notwendig, sehr kompakte Anlagen realisiert werden.
- Vor Inbetriebnahme sollte das Ionenaustauschermaterial mit einer Wassermenge von etwa 100 - 200 Bettvolumina zur Reinigung beaufschlagt werden. Das Abwasser aus den ersten 10 Bettvolumina weist i. d. R. niedrige pH-Werte und erhöhte Chlorid- und Sulfatkonzentrationen auf und ist geeignet zu entsorgen.
- Filterstillstandszeiten führen nach den bislang vorliegenden Untersuchungen zu keiner Desorption von Uran.
- Bei fachgerechtem Einfahren und Betrieb von Anlagen, die „Lewatit S 6368“ einsetzen, ist weder eine routinemäßige Spülung noch ein periodische Chlorung notwendig. Es hat sich gezeigt, dass eine Durchmischung des Filterbetts die Reinigungsleistung des Ionenaustauschers signifikant beeinträchtigt.
- Das Material sollte nicht dauerhaft mit chlorhaltigem Wasser beaufschlagt werden. Eine dauerhafte Chlorung im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung muss also nach dem Ionenaustauscher stattfinden. Das Material ist jedoch ausreichend stabil für eine Chlorung im Rahmen einer Notfallmaßnahme.

- Gasabscheidungen im Filterbett führen zu deutlichem Rückgang der Adsorptionskapazität bzw. behindern die Uranadsorption. Falls Gasabscheidungen zu erwarten sind, sollte die Adsorption nur mit ausreichendem Vordruck (z.B. nach Druckerhöhung) durchgeführt werden.
- Trübungen führen ähnlich wie Gasabscheidungen zu stark nachlassender Adsorptionsleistung des Ionenaustauschers.
- Falls bereits eine Trinkwasseraufbereitungsanlage vorhanden ist, sollte die Anordnung der Ionenaustauscheranlage sorgfältig geplant werden. Sie kann rohwasserseitig installiert werden, wenn das Rohwasser keinen nachteiligen Einfluss auf das Ionenaustauschermaterial ausübt, insbesondere durch – auch kurzzeitige – Trübungen. Bei einer Anordnung nach der vorhandenen Aufbereitungsanlage müssen ebenfalls die Eigenschaften des Wassers, insbesondere Trübungen nach Filterspülungen und Gasabscheidungen sowie die steuerungstechnische Einbindung beachtet werden.
- Eine Strahlenbelastung des Wasserwerkspersonals kann im laufenden Betrieb ausgeschlossen werden. Gamma-Ortsdosisleistungsmessungen auch direkt an der Behälteroberfläche zeigten nur Werte im Bereich des natürlichen Hintergrundes.
- Die hohe Adsorptionskapazität und die langen Laufzeiten des Adsorbers führen zu einem konzentrierten Rückstand, der schadlos entsorgt werden muss. Eine Regeneration des Austauschers vor Ort ist sowohl aus verfahrenstechnischen Gründen als auch aus wirtschaftlichen Aspekten nicht sinnvoll. Eine Regeneration in Verbindung mit der Abtrennung und Verwertung des Urans sollte, sofern technisch und mit vertretbarem Aufwand möglich, nur in dafür zugelassenen Anlagen erfolgen.
- Die Behälter sind so zu gestalten, dass das Adsorbermaterial ohne Inkorporationsgefahr ausgetauscht werden kann. Dies kann bei Kleinanlagen z. B. durch Filterkartuschen und bei größeren Anlagen durch Saugwagen und Kupplungsanschlüsse erfolgen. Dabei ist darauf zu achten, dass an der Außenseite der Entsorgungsbehälter keine Kontaminationen entstehen.
- Beim Umgang mit beladenem Material (z. B. Materialaustausch) sind Schutzkleidung und Schutzhandschuhe zu tragen.
- Die beladenen Anionenaustauscher sind unter der Schlüsselnummer „190905\*\*“ (gesättigte oder gebrauchte Ionenaustauscher) als gefährlicher Abfall einzustufen und – sofern eine Verwertung technisch oder mit vertretbarem Aufwand nicht möglich ist – zu beseitigen. Eine stoffliche Verwertung durch Trennung von Ionenaustauschermaterial und Uran ist aus abfallwirtschaftlicher Sicht anzustreben. Entsprechende Verfahren sind im Aufbau und stehen voraussichtlich ab Mitte 2009 zur Verfügung.
- Da eine Entsorgung von Kleinmengen unwirtschaftlich ist, sollten im Bereich des WVU Lagerkapazitäten für ca. 7 - 10 Fässer ausgewiesen oder geschaffen werden, an denen ausgetauschtes Filtermaterial bis zur Entsorgung sicher gelagert werden kann.
- Aus der kompakten Bauweise und den langen Laufzeiten resultieren vergleichsweise geringe Investitionskosten und niedrige Betriebskosten. Bei kleineren Anlagen mit einer Wasserabgabe von 100.000 m<sup>3</sup>/a und einer Urankonzentration von ca. 20 µg/l im Rohwasser muss für die Anlagentechnik je nach Ausführung mit Investitionskosten in der Größenordnung von 30.000 – 60.000 € gerechnet werden, wenn die Anlage in ein bestehendes Gebäude integriert werden kann. Die spezifischen Betriebskosten sind stark von der Materialbeschaffung bzw. Regenerierung und Materialentsorgung beeinflusst. Im Falle einer Regenerierung können die Betriebskosten derzeit nur grob abgeschätzt mit 0,04 bis 0,06 €/m<sup>3</sup> veranschlagt werden.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse können kleine und kompakte Bauweisen erreicht werden, die sich leicht anpassen und in bestehende Anlagen integrieren lassen und damit vergleichsweise kostengünstig sind.

Weitere Informationen sind im Internet unter <http://uran-entfernung.dr-borho.de/> zu finden.

## 7.2 Weitere Verfahren

- Ein weiteres auf Ionenaustausch basierendes Verfahren wurde durch eine Kooperation zwischen dem Forschungszentrum Karlsruhe und der Fa. ATC Dr. Mann e.K. entwickelt. Dieses Verfahren bietet die Fa. Krüger WABAG ([www.krueger-wabag.de](http://www.krueger-wabag.de)) unter dem Namen URANEX® auf dem Markt an [22]. Das hier von Krüger WABAG bevorzugt eingesetzte Austauschermaterial, ein modifiziertes tert.-Amin-Acryl-Copolymer, ist nach Teil Ib der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 TrinkwV 2001 ([www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)) unbefristet zugelassen (9. Änderung, Stand Juni 2008).
- Falls neben Uran auch noch andere Schwermetalle wie z. B. Arsen oder Radium entfernt werden müssen, sollten weitere Verfahren geprüft werden, z. B. das unter 4.7.4 beschriebene Verfahren mit dem Aufbereitungsstoff „Hedulit®“.

## 8 Zusammenfassung

In einigen bayerischen Grund- bzw. Trinkwässern wurden Urankonzentrationen gemessen, die den vom UBA vorgeschlagenen Leit- bzw. Maßnahmewert von 10 bzw. 20 µg/l überschritten. Da auf dem Markt keine Aufbereitungsverfahren zur Uranentfernung vorhanden waren, wurde unter Federführung des Bayer. Landesamtes für Umwelt ein Forschungsvorhaben durchgeführt, an dem verschiedene Firmen und Institutionen beteiligt wurden.

Durch das Forschungsvorhaben konnte nachgewiesen werden, dass mit den herkömmlichen Aufbereitungsverfahren Uran nicht bzw. nicht zuverlässig, dauerhaft und kostengünstig auf Konzentrationen unter 5 µg/l aus dem Trinkwasser entfernt werden kann.

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens haben jedoch gezeigt, dass mit dem stark basischen Anionenaustauscher Lewatit S 6368 der Firma Lanxess AG ein hocheffizientes und hochspezifisches Verfahren zur Entfernung von Uran aus Grundwässern zur Verfügung steht. Relevante Urankonzentrationen wurden mit diesem Austauschermaterial auf deutlich unter 1 µg/l vermindert. Dabei verlief die Uranadsorption schnell und quantitativ. Wird jedoch das Austauschermaterial während des Betriebes z.B. durch Spülungen durchmischt, leidet die Reinigungsleistung deutlich.

Im Rahmen eines sechsmonatigen halbtechnischen Versuches unter realen Bedingungen im Wasserwerk zeigte der Anionenaustauscher große Wirksamkeit im Hinblick auf die Entfernung von Uran. Auch nach einem halben Jahr Laufzeit und einem Durchsatz von über 250.000 Bettvolumina lagen die Uranablaufwerte unter 0,05 µg/l. Die Filter sollten im Routinebetrieb nicht gespült werden, weshalb der Adsorber nur mit einem entsprechend trübstoffarmen Wasser beaufschlagt werden sollte. Gasabscheidungen müssen vermieden werden, da sie ähnlich wie Partikel das Adsorptionsmaterial belegen bzw. sich in der Austauschersäule akkumulieren, was zu einer Verringerung der Uranadsorption führt.

Uranbeladenes Ionenaustauschermaterial ist wegen der Schwermetallgehalte als gefährlicher Abfall einzustufen. Entsprechend den Grundsätzen der Kreislaufwirtschaft (§ 4 KrW-/AbfG) gilt auch für gefährliche Abfälle grundsätzlich der Vorrang der Verwertung vor der Beseitigung. Eine Trennung von Ionenaustauschermaterial und Uran ist somit aus abfallwirtschaftlicher Sicht anzustreben. Entsprechende Verfahren sind derzeit im Aufbau. Die Firma WISUTEC GmbH in Zusammenarbeit mit ihrer Muttergesellschaft, der bundeseigenen Wismut GmbH, gibt an, ein solches Verfahren Mitte 2009 in Betrieb zunehmen.

Bis dahin ist uranbeladenes Ionenaustauschermaterial zwischenzulagern. Aus fachlicher Sicht kann es aber auch – trotz des Organikgehalts der Harze – auf einer Deponie der Deponiekategorie III unter besonderen Randbedingungen abgelagert werden. Für gefährliche Abfälle zur Beseitigung besteht in Bayern grundsätzlich eine Überlassungspflicht an die GSB. Sofern Ionenaustauscherharze in andere Anlagen zur Beseitigung verbracht werden, können die Regierungen auf Antrag eine Ausnahme von der Überlassungspflicht an die GSB erteilen.

Für zwei Entsorgungswege (Untertagedeponie, Deponie der Klasse III) wurden Expositionsabschätzungen durchgeführt. Die aus der Entsorgung resultierenden effektiven Dosen unterschreiten den Richtwert der effektiven Dosis von 1 mSv/a deutlich. Daher unterliegen die Anionenaustauscher auf diesen Entsorgungswegen nicht dem Strahlenschutzrecht, sondern nur dem Abfallrecht sowie den Vorschriften nach ADR (Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße).

## Literatur

- [1] Hollemann F.A., Wiberg E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, de Gruyter.
- [2] Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH: Natürlich radioaktive Familien, Nuklidkarte, 5. Auflage 1981.
- [3] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR): Uran in natürlichen Mineral- und anderen zum Verzehr bestimmten Wässern, 3. März 2004.
- [4] Haberer K., Raff O. (1999): Removal of Naturally Occurring Radionuclides from Drinking Water – An Overview, Vom Wasser, Band 93, 305-324.
- [5] TENAWA-Projekt (1999): FINAL REPORT, Treatment Techniques for Removing Natural Radionuclides from Drinking Water. Contract No FI4POT960054. Im Auftrag der Europäischen Kommission.
- [6] Bott, Wisser, Wilken: Abschlussbericht zum Untersuchungsvorhaben „Filterversuche mit Aktivkohle F300 zur Uranabtrennung aus dem Trinkwasser der Gemeinde Hilpoltstein, Februar 2003.
- [7] Firma Bayer AG: LEWATIT S 6368, Produktinformation.
- [8] Firma Bayer AG: LEWATIT TP 207, Produktinformation.
- [9] Stetter, Dördelmann, Overath (2000): Chelat-Kationenaustauscher entfernen toxische Schwermetalle, bbr 10, 51. Jahrgang.
- [10] Werner P.: Eine Methode zur Bestimmung der Wiederverkeimungsneigung von Trinkwasser, Vom Wasser, 65, 257-270, Weinheim 1985.
- [11] Hobbie F.E., Daley R.S., Jasper S. (1976): Use of Nuclepore Filters for Counting Bacteria by Fluorescence Microscopy, Appl. Environ. Microbiol., 33 (5) 1225-1228.
- [12] Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung - StrlSchV) vom 20. Juli 2001. BGBl. I Nr. 38, 1713-1848.
- [13] Richtlinie 2001/59/EG der Kommission vom 06.08.2001 zur 28. Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedsstaaten für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt RL 2001/59/EG. Abl. L 225 vom 21.08.2001, S. 1-333.
- [14] Richtlinie 67/548/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedsstaaten für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe RL 67/548/EWG. ABI. 196 vom 16.08.1967, S. 1-98.
- [15] Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis AVV. BGBl. I S. 3379ff, zuletzt geändert am 15.07.2006, BGBl. I 2006, S. 1619ff.
- [16] Verordnung über den Abfallwirtschaftsplan Bayern AbfPV. GVBl. 2006, S. 1028ff.
- [17] Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen (Abfallablagerungsverordnung – AbfAbIV) vom 24. Juli 2002. BGBl. I 2820.

- [18] Verordnung über die Verwertung von Abfällen auf Deponien über Tage DepVerwV. BGBl. I 2005, S. 2252, zuletzt geändert am 13.12.2006 BGBl. I 2006, S. 2860ff.
- [19] Verordnung über Deponien und Langzeitlager DepV. BGBl. I 2002, S. 2807, zuletzt geändert am 13.12.2006, BGBl. I 2006, S. 2860ff.
- [20] Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße ADR. BGBl. II 1969, S. 1491ff.
- [21] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung KrW-/AbfG. BGBl. I 1994, S. 2705ff, zuletzt geändert am 19.07.2007, BGBl. I 2007, S. 1462ff.
- [22] Hagen K. (2008): Erste großtechnische Anlage zur Uranentfernung in Deutschland. bbr 04/2008, S. 56-59.
- [23] Konietzka R., Dieter H.H., Voss J.-U. (2005): Vorschlag für einen gesundheitlichen Leitwert für Uran in Trinkwasser. Umweltmed. Forsch. Prax. 10 (2) 133-143.

